

ACQ 各组分对金属腐蚀性的影响

高巍, 曹金珍

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 测定 ACQ 各组分对 4 种金属的腐蚀性。结果表明,除 304 不锈钢以外,ACQ 对其余 3 种金属均有较强的腐蚀性;二甲基双癸基氯化铵(DDAC)中的氯离子,是影响 ACQ 对 Q235A 钢腐蚀性的主要因素;CuO 质量分数和 CuO 与 DDAC 的质量比,是影响 ACQ 对 Q235A 钢腐蚀性的显著因素。

关键词: ACQ; 木材防腐剂; 防腐剂组分; 金属腐蚀性; pH 值

中图分类号: TS6; S782.33 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654(2010)03-0041-03

Influence of Different Ammoniacal Copper Quaternary(ACQ) Formulations on Metal Corrosion

GAO Wei, CAO Jin-zhen

(College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 10083, China)

Abstract: In this study, the effects of different ammoniacal copper quaternary (ACQ) preservative formulations on metal corrosion were investigated through designing an orthogonal experiment. The results showed that ACQ preservative had little corrosion effect on 304 stainless steel. The chloride ion in was identified as the principal factor that accelerated Q235A steel corrosion. Copper oxide concentration and the mass ratio of copper oxide to monoethanolamine had a remarkable influence on red brass corrosion. It was also found that all copper oxide concentrations, the mass ratio of copper oxide to monoethanolamine, and the mass ratio of copper oxide to DDAC contributed to hot-dipped galvanized steel corrosion.

Key words: ACQ; wood preservative; preservative formulations; metal corrosion; pH value

胺/氨溶铜季铵盐(ACQ)木材防腐剂,因其良好的防腐、防虫性能,且不含砷、铬、酚等有害物质^[1],可用于处理大规格材、难处理材,综合性能可与铬酸铜(CCA)木材防腐剂媲美,因而被工业界广泛使用。

CCA 木材防腐剂中,砷酸盐离子和铬酸盐离子能保护铁^[2],故 CCA 的金属腐蚀性较小。但其替代者,ACQ 对金属的腐蚀性则较大^[3-4],尤其是对金属罐体。这是因为水载型木材防腐剂中的金属离子充当氧化剂,可加速金属的腐蚀^[5-6]。国外对各类型木

材防腐剂及其防腐处理材的金属腐蚀性开展了多年研究,而国内相关报道较少。为此,笔者考察了 ACQ 各组分对金属腐蚀性的影响,旨在为相关生产企业提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 金属材料 ①Q235A 钢;②红铜;③热镀锌钢;④304 不锈钢钢板。规格(长×宽)50 mm×25 mm,厚度:Q235A 钢为 1.8 mm,其余为 1.0 mm,市售。各组 3 个重复试样。

2) 试剂 碱式碳酸铜($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),ACQ 溶液的铜源;单乙醇胺(MEA),溶剂,分析纯;二甲基双癸基氯化铵(DDAC),70%,ACQ 溶

收稿日期: 2009-09-25; 修改日期: 2009-11-06

基金项目: 全国博士学位论文作者专项资金资助项目(200352)

作者简介: 高巍(1985—),女,北京林业大学材料科学与技术学院硕士研究生。

通讯作者: 曹金珍,女,北京林业大学材料科学与技术学院教授。

液的主要成分,市售。

3) 防腐剂 为 ACQ-D,将碱式碳酸铜粉末溶于 MEA 溶液中,加入 DDAC,搅拌均匀后,用去离子水稀释,备用。

4) 仪器 PHB-5 微机笔型酸度计,磁力搅拌器,X 射线荧光光谱仪,摇床。

1.2 方法与检测

1.2.1 试验设计

参照美国 AWWA P5-08《Standard for waterborne preservatives》及我国 LY/T 1636-2005《防腐木材的使用分类和要求》,选取 3 个因素与水平(见表 3)。

选择:①质量分数为 0.53% 的 CuO; CuO 和 MEA 的质量比为 1 : 2.7 的乙醇胺铜(CuEA)溶液;②质量分数为 1.43% 的 MEA 溶液;③质量分数为 0.27% 的 DDAC 溶液,为单因素对照组。

1.2.2 性能检测

1) pH 值 将接触点置于 pH 值为 4.0 的邻苯二甲酸氢钾及 pH 值为 9.18 的四硼酸钠标准缓冲溶液中,二点按键自动校准后测定。

2) 金属腐蚀性 参照 AWWA E17-99《Standard method for determining corrosion rates of metals in contact with treating solution》进行。

2 结果与分析

2.1 目测结果与 pH 值测定结果

试验完成后,观察金属片表面发现,Q235A 钢、红铜和热镀锌钢表面均有红色物质生成,可能是含铜离子的沉积物;Q235A 钢和热镀锌钢表面的腐蚀为点腐蚀,具有较大的隐患性及破坏性,易造成管壁穿

孔;铜为全面腐蚀;而 304 不锈钢基本未被腐蚀。各种 ACQ 溶液的 pH 值,如表 1 所示。

表 1 不同组分配比 ACQ 的 pH 值

Tab. 1 pH of ACQ preservatives												
组别	1	2	3	4	5	6	7	8	9	CuEA	DDAC	MEA
pH 值	10.1	9.9	10	10	10.1	9.9	10.1	9.9	9.8	10	9	11.2

注:组别所对应的组分配比,参见表 3。

表 1 显示,各组 ACQ 溶液的 pH 值相近,故认为 pH 值对试验结果的影响可忽略不计。

2.2 单组分溶液的金属腐蚀率

4 种金属片在单组分对照溶液中的腐蚀率,如表 2 所示。

表 2 单组分对照组溶液的金属腐蚀率

对照液	金属腐蚀率/(mm · a ⁻¹)			
	Q235A 钢	红铜	热镀锌钢	304 不锈钢
CuEA	-0.05	1.27	0.05	0
DDAC	0.86	0.04	0.82	0
MEA	-0.01	1.76	0.09	0

由表 2 可知,单组分对照溶液对 304 不锈钢几乎无腐蚀性。CuEA、MEA 对 Q235A 钢、热镀锌钢的腐蚀性较小,但其可溶解红铜,对红铜的腐蚀性很大。DDAC 虽对红铜的腐蚀性很小,但 DDAC 中的氯离子可以破坏金属的氧化膜,是促进 Q235A 钢腐蚀的主要因素,因此,对 Q235A 钢和热镀锌钢腐蚀性较大。

2.3 ACQ 各组分对金属腐蚀率的影响

ACQ 溶液对金属的腐蚀性影响的正交极差、方差分析,见表 3、4。

表 3 不同配比 ACQ 的金属腐蚀率

Tab. 3 Metal corrosion of different ACQ preservatives							
序号	w(CuO)/%	m(CuO) : m(DDAC)	m(CuO) : m(MEA)	腐蚀率/(mm · a ⁻¹)			
				Q235A 钢(S1)	红铜(S2)	热镀锌钢(S3)	不锈钢(S4)
1	0.34	1.5 : 1	1 : 2.5	0.86	0.50	0.95	0
2	0.34	2.0 : 1	1 : 2.7	0.80	0.64	1.02	0
3	0.34	2.5 : 1	1 : 3.0	0.74	0.91	1.00	0
4	0.53	1.5 : 1	1 : 2.7	1.26	1.00	1.78	0
5	0.53	2.0 : 1	1 : 3.0	1.18	1.21	0.88	0
6	0.53	2.5 : 1	1 : 2.5	0.77	0.73	1.13	0
7	0.79	1.5 : 1	1 : 3.0	1.75	1.33	0.90	0
8	0.79	2.0 : 1	1 : 2.5	1.12	1.12	1.36	0
9	0.79	2.5 : 1	1 : 2.7	1.09	1.38	0.48	0
R _{S1}	0.520	0.423	0.306				
R _{S2}	0.594	0.064	0.367				
R _{S3}	0.350	0.340	0.220				

表 4 ACQ 各组分对 Q235A 钢、红铜腐蚀影响的方差分析
Tab. 4 Influence of different ACQ preservative on Q235A steel and red brass

材料	变异因素	平方和	自由度	均方差	F 值	F _α	显著水平
Q235A 钢	$w(\text{CuO})$	0.406	2	0.203	50.750	$F_{0.05}=19.00$	*
	$m(\text{CuO}):m(\text{DDAC})$	0.273	2	0.137	34.125	$F_{0.01}=99.01$	*
	$m(\text{CuO}):m(\text{MEA})$	0.142	2	0.071	17.750		
红铜	$w(\text{CuO})$	0.528	2	0.264	30.171	$F_{0.05}=6.94$	**
	$m(\text{CuO}):m(\text{MEA})$	0.006	2	0.003	11.714	$F_{0.01}=18.00$	*
	$m(\text{CuO}):m(\text{DDAC})$	0.205	2	0.103	0.343		

由表 3 可知,ACQ 对 Q235A 钢、红铜、热镀锌钢的腐蚀性均较大,而对 304 不锈钢基本无腐蚀性。因此,304 不锈钢连接件适用于与 ACQ 接触的场所,但由于其价格昂贵,应用场合受到限制。

ACQ 各组分对 3 种金属腐蚀性的影响因素排序为:①Q235A 钢: $w(\text{CuO})$ 、CuO 与 DDAC 质量比、CuO 与 MEA 质量比;②红铜: $w(\text{CuO})$ 、CuO 与 MEA 质量比、CuO 与 DDAC 质量比;③热镀锌钢: $w(\text{CuO})$ 、CuO 与 DDAC 质量比、CuO 与 MEA 质量比。

由表 4 可知, $w(\text{CuO})$ 、CuO 与 DDAC 的质量比是影响 ACQ 对 Q235A 钢腐蚀性的显著因素。DDAC 中的氯离子是促进 Q235A 钢腐蚀的主要因素。当 CuO 与 DDAC 质量比一定时,CuO 的质量分数较高,DDAC 的含量也较高。

$w(\text{CuO})$ 是影响 ACQ 对红铜腐蚀性的非常显著因素,CuO 与 MEA 的质量比为显著因素。当 CuO 与 MEA 的质量比一定时,CuO 的质量分数高,MEA 的质量分数也相对较高。经方差分析,在本试验设定范围内,各因素对热镀锌钢的腐蚀均无显著影响。

3 结论

1) ACQ 对 304 不锈钢不具有腐蚀性,但均可腐蚀 Q235A 钢、红铜和热镀锌钢。

2) CuEA、MEA 对红铜的腐蚀性很大;DDAC 对 Q235A 钢和热镀锌钢的腐蚀性较大。影响 ACQ

性能的三个因素中, $w(\text{CuO})$ 、CuO 与 DDAC 的质量比对 Q235A 钢腐蚀性影响显著, $w(\text{CuO})$ 、CuO 与 MEA 的质量比明显影响对红铜的腐蚀性。

3) 氯离子是影响 ACQ 金属腐蚀性的主要因素,可考虑用其他试剂优化 ACQ 配方。此外,由于防腐剂和防腐处理材对金属的腐蚀性不同,今后还将开展防腐处理材对金属腐蚀性的研究。

参考文献:

[1] 钟杰. CCA、ACQ 防腐木材苯酚液化的初步研究[D]. 北京林业大学, 2007.

[2] S L Zelinka, D R Rammer, D S Stone, et al. Direct current testing to measure corrosiveness of wood preservatives [J]. Corrosion Science, 2007, 49(3): 1673-1685.

[3] A J Baker. Corrosion of nails in CCA-and ACA-treated wood in two environments[J]. Forest Products Journal, 1992, 42(9): 39-41.

[4] S L Zelinka, D R Rammer, D S Stone. Electrochemical corrosion testing of fasteners in extracts of treated wood[J]. Corrosion science, 2008, 50(5): 1251-1257.

[5] 曹金珍. 国外木材防腐技术和研究现状[J]. 林业科学, 2006, 42(7): 120-126.

[6] R H Baechler. Corrosion of metal fastenings in zinc-chloride treated wood after 20 years[C]. Bethesda, MD: Proceedings of the 45th Annual Meeting of the American Wood Preservers' Association, American Wood Preservers' Association, 1949: 381-397.

(责任编辑 姜 征、张一萍)

(上接第 37 页)

3 结语

1) 设计原则和方法,与零件制造的装备条件,加工工艺等密切相关。设计的合理性与否,直接影响生产效率。面向装配的产品设计原则与方法,主要解决生产中与装配有关的问题。

2) 装配工序的可靠性是最重要的指标,生产企业在实施装配施工管理时,在保证可靠性的前提下,可按其产品、市场定位、企业实际,对上述基本原则与方法给予不同的理解与演绎。

3) 产品设计与艺术的有机结合,不可片面地强调艺术或技术。涉及制造环节的问题,还应依据制造工艺和条件另作分析。

参考文献:

[1] 刘文金,唐立华. 当代家具设计理论研究[M]. 北京:中国林业出版社, 2007.

[2] Wakil S. Processes and design for manufacturing[M]. Boston: PWS publishing, 1998.

(责任编辑 姜 征、张一萍)