

文章编号: 1005—8893 (2002) 02—0030—03

氮荒酸盐类缓蚀剂抑制碳钢在 酸中腐蚀的灰关联分析^{*}

范洪波

(江苏石油化工学院 环境与安全工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 灰关联分析可以利用较少的数据和简单的数学处理, 揭示出复杂系统中的相互关系。运用灰关联分析方法研究了氮荒酸盐系列缓蚀剂的结构与缓蚀性能间的相互关系。结果表明: 最低未占据分子轨道 (LUMO) 是影响其缓蚀性能的主要因素。

关键词: 灰色理论; 氮荒酸盐; 腐蚀

中图分类号: TG 17

文献标识码: A

灰色理论是我国学者邓聚龙教授于 1982 年提出的^[1], 这一理论一诞生就受到国内外学术界的极大关注, 解决了许多利用传统数学方法无法解决的实际问题。其中对工业水腐蚀系统和输油管道腐蚀进行灰关联分析, 便是利用灰色理论预测复杂体系的典型实例^[2-3]。目前, 缓蚀剂在金属防护领域已获得广泛的应用, 缓蚀剂理论自 20 世纪 50 年代以来, 虽然已有很大的发展, 但与实际应用相比则有很大的差距, 更谈不上“理论指导实践”。利用灰色理论对腐蚀问题的预测取得了较好的效果。而如何运用灰色理论去探讨缓蚀剂的结构参数与缓蚀性能却很少有人涉及^[4]。20 世纪 50 年代和 60 年代初, Hackerman 等提出了有机化合物及其金属缓蚀剂相互关系的论题, 形成了有机缓蚀剂吸收理论的基础。Ken Nobe 等学者在此基础上, 较深入地讨论了有机结构—吸附现象—缓蚀作用之间可能存在的相互关系, 首次提出了缓蚀剂效率与线形自由能之间的关系, 但是这种关系的存在是有条件的, 受到较多的限制^[5]。软硬酸碱 (HSAB) 理论、量子化学计算方法在说明结果与性能关系方面已有不少报道, 并取得了一定成绩。但是, 由于前者缺乏

与软硬酸碱度有关的参数, 后者需要建立模型分子, 其计算是复杂的。本文运用灰色理论分析氮荒酸盐类缓蚀剂结构因素对其缓蚀性能的影响。

1 灰关联分析原理

灰关联分析的基本思想是根据各参数几何曲线的相似程度来判断其联系是否密切, 曲线的形状越接近, 相应序列之间的关联度就越大, 反之就越小。相似程度应用关联系数和关联度描述, 关联度描述了各个因素对结果的影响程度。关联度越大, 影响程度越大。

2 关联度的计算

作关联分析先要指定参考的数据列, 设一组离散序列:

$$x_j = \{x_j(k)\} = \{x_j(1), x_j(2), x_j(3), \dots, x_j(m)\} \quad (1)$$

$$x_i = \{x_i(k)\} = \{x_i(1), x_i(2), x_i(3), \dots, x_i(m)\} \quad (2)$$

* 收稿日期: 2002—04—18

基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金资助 (01KJD610009); 江苏石油化工学院科研基金资助

作者简介: 范洪波 (1964—), 男, 河南南阳人, 华中科技大学博士生, 主要从事精细化工、金属腐蚀与防护的研究工作。

$x_j(k)$ 是母因素序列, $x_i(k)$ 是子因素序列。

2.1 均值化处理

在计算关联系数和关联度之前, 应将数据做无量纲化处理, 这在集合上的解释是量纲不同, 有可能使一些数值小的项目失去作用, 而数值大的项目又被夸大而没有公共交点。作无量纲化处理常有均值化等方法。

均值化处理:

$$y_j = \frac{x_j(k)}{x_j(1)}, \quad y_i = \frac{x_i(k)}{x_i(1)} \quad (3)$$

$$y_j = \frac{x_j}{\frac{1}{m} \sum x_j(k)}, \quad y_i = \frac{x_i(k)}{\frac{1}{m} \sum x_i(k)} \quad (4)$$

这里, $i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, p$ 。

本研究采用均值化处理, $\{x_i(k)\}$ 为子因素序列, $\{x_j(k)\}$ 为母因素序列。

2.2 关联系数计算

$$\hat{\delta}_j(k) = \frac{\min_i \left[\min_k |y_j(k) - y_i(k)| \right] + \alpha \max_i \left[\max_k |y_j(k) - y_i(k)| \right]}{|y_j(k) - y_i(k)| + \alpha \max_i \left[\max_k |y_j(k) - y_i(k)| \right]} \quad (5)$$

α 为分辨系数, 一般在 0~1 之间选择, 大多数情况下取 0.5, 关联系数 $\hat{\delta}_i(k)$ 是第 j 个因素在第 k 个点的比较曲线 $y_j(k)$ 的相对差值, 这种形式的相对差值称为 y_j 对 y_i 在 k 个点的关联系数。直接引用关联系数, 数据较多, 信息过于分散, 不便于比较, 为此有必要将各个系数集中为一个值, 求平均值便是作这种信息集中处理的一种方法。

2.3 灰关联度的计算

灰关联度的计算公式为:

$$r_{ij} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \hat{\delta}_i(k) \quad (6)$$

$k=1, 2, \dots, m; i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, p$ 。

即曲线 y_i 对 y_j 的关联度。

关联度 r_i 构成的序列 $r_i < r_j < r_s < \dots$ 描述了各因素对结果的影响。一般 $r > 0.6$, 即认为该因素具有一定的影响。

根据上述原理, 编制计算程序, 其程序框图见图 1。

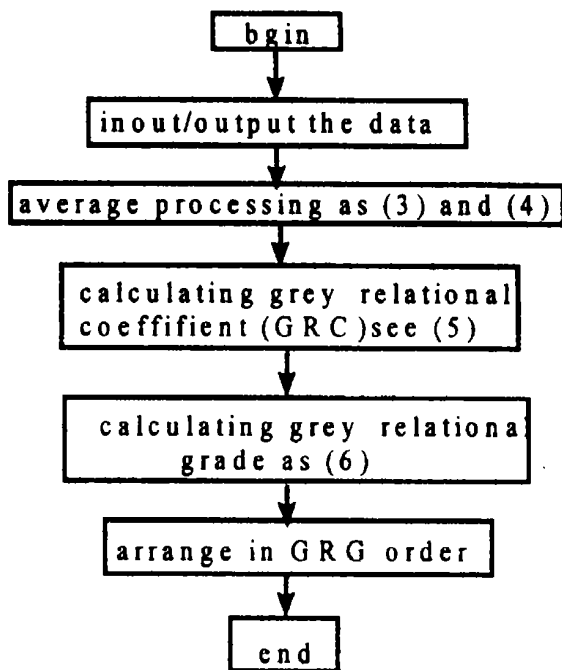
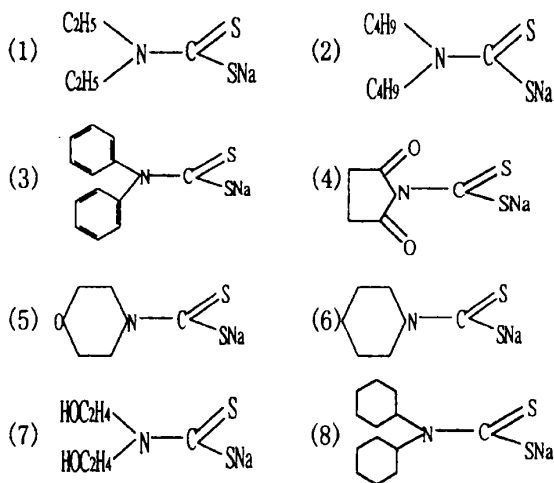


图 1 灰关联度计算程序框图

3 实验

试验材质为 Q235 钢 (40×10×4 mm), 将试片打磨, 经丙酮、无水乙醇擦洗、干燥后, 称重。试验介质为 0.5 mol/L HCl, 温度 (40±1)℃, 时间 4 h。缓蚀剂分别是:



4 结果与讨论

由量子力学计算出的有关结构参数及各体系中碳钢的腐蚀速率一并列于表 1 中。

表1 (1) ~ (8) 化合物的有关结构参数和相应体系中金属的腐蚀速率 (缓蚀剂质量分数均为 0.1%)

缓蚀剂	腐蚀速率/ (g/m ² ·h)	HOMO	LUMO	氮原子的形式电荷	硫原子的形式电荷	分子量 (MW)
(1)	47.98	-8.374	-0.280	0.236	-0.650	171
(2)	2.43	-8.379	-0.295	0.241	-0.649	227
(3)	3.30	-8.303	-0.271	0.353	-0.641	267
(4)	24.54	-8.867	-1.342	-0.057	-0.481	197
(5)	2.12	-8.521	-0.377	0.253	-0.641	167
(6)	0.88	-8.376	-0.208	0.256	-0.653	183
(7)	0.42	-6.525	-3.031	0.228	-0.662	279
(8)	0.80	-8.618	-0.557	0.250	-0.639	203

设定腐蚀速度为参考数据列, 即母因素。有:
 $x_j(k) = x_j(1), x_j(2), \dots, x_j = 47.98, 2.43, \dots, 0.80$

各影响因子为比较数据列, 即子因素。于是有数据列:

$x_{\text{HOMO}} = -8.374, -8.379, \dots, -8.618$

$x_{\text{LUMO}} = -0.280, -0.295, \dots, -0.557$

$x_{\text{N}} = 0.236, 0.241, \dots, 0.250$

$x_{\text{S}} = -0.650, -0.649, \dots, -0.629$

参照上述灰关联计算方法, 得到结果如下:

$r_{\text{LUMO}} = 0.7466; r_{\text{HOMO}} = 0.6671; r_{\text{MW}} = 0.6537; r_{\text{S}} = 0.6524; r_{\text{N}} = 0.6278$

由于各因素的关联度 r 值均大于 0.6, 说明这些因素均有影响。根据上述计算结果, 各因素对碳钢在盐酸中的腐蚀速度的影响作用大小顺序为:

$\text{LUMO} > \text{HOMO} > \text{MW} > \text{S} > \text{N}$ 。

5 结 论

通过灰关联分析, 可以很清楚地看出, LUMO

是缓蚀剂分子结构中影响碳钢在盐酸中腐蚀速度的主要因素, 因此, 在设计缓蚀剂分子时, 应首先关注最低未占据分子轨道 (LUMO), 通过改变它的大小, 将对氨基羧酸盐类缓蚀剂的缓蚀行为产生明显的改变。

参考文献:

- [1] Deng Julong. Grey Relational Analysis [J]. Systems and Control Letters, 1982, 11 (5): 288-291.
- [2] 罗逸, 李平, 许立铭, 等. 工业水腐蚀因素的灰关联分析方法 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1997, 9 (1): 70-74.
- [3] 罗逸, 邓聚龙, 郑家荣, 等. 腐蚀评估中的灰靶方法 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21 (6): 374-377.
- [4] Li P, Tan T C, Lee J Y. Grey Relational Analysis of Amine Inhibition Mild Steel Corrosion Acids [J]. Corrosion, 1997, 53 (3): 186-194.
- [5] 李可彬, 郑家荣. Hammett 方程及其在缓蚀剂中的应用 [J]. 石油与天然气化工, 1992, 21 (2): 117-120.

Grey Relational Analysis of Dithiocarbamate Inhibition of Mild Steel Corrosion in Acids

FAN Hong-bo

(Department of Environment and Safety Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

Abstract: Grey Relational Analysis makes use of relatively simple mathematical procedures to arrive at salient relationships in a complex system. It uses a relatively small amount of data and works with great variability in factors. Grey relational analysis was used to investigate the relationship between inhibitor structure and inhibitor performance for a series of Dithiocarbamate of different structures in the corrosion of mild steel in acids. Results showed that lowest unoccupied molecular orbital, highest occupied molecular orbital, molecular weight and charge had an impact on corrosion rate, but the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) was the main factor affecting corrosion rate.

Key words: grey relational analysis; dithiocarbamate; corrosion