

·成果简介·

“稀土离子和配体在钢、铝表面的吸附及其缓蚀协同机理研究”项目取得创新性进展

李向红 屈庆 江书安 周俊

(云南大学化学系,昆明 650091)

[关键词] 稀土, 吸附, 缓蚀协同效应, 机理, 进展

1 立项背景

金属腐蚀遍及国民经济和国防建设各个领域,危害十分严重。据估计,全世界每年因腐蚀而报废的钢铁量相当于年产量的 1/4—1/3,发达国家每年为解决腐蚀问题所花费用占国民经济的 2%—4%,且呈逐年增长趋势。因此,研究金属的腐蚀与防护具有重要的意义,它已不是单纯的技术问题,而是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境等问题。国内外已经采用不同方法对金属材料进行了防护,如:采用电化学保护法、表面处理方法、在腐蚀介质中添加缓蚀剂等方法。

缓蚀剂是添加于腐蚀介质中可使金属腐蚀速度显著降低的物质,因具有用量小(千万分之几到千分之几)、价格低、来源广、效果好和通用性强等优点,在各种金属防护方法中占据了重要的地位。缓蚀剂研究是一门新兴交叉科学,即研究各类缓蚀剂对金属在各种介质中的缓蚀规律及其机理,在国际上发展很快,尤其是 20 世纪 60 年代以来,随着石油化工的发展,化学清洗的突进,大大促进了缓蚀剂学科的形成和发展。从我国工业现状和发展看,当前乃至将来我国缓蚀剂发展的主要任务是开发高效、价廉、使用安全、对环境友好的缓蚀剂,这也是解决人类 21 世纪所面临的材料与环保问题的重要需求。要解决上述问题,需要加强有关缓蚀剂的基础理论研究,尤其迫切需要系统深入地研究缓蚀剂的缓蚀机理,以指导其工业应用实践。

缓蚀协同效应就是两种缓蚀剂混合使用后所表现出的缓蚀率远远大于各种缓蚀剂单独使用时所表

现的缓蚀率的简单加和,即通常所说的“1+1>2”效应。当前乃至将来在工业过程中使用成功的缓蚀剂均由多种缓蚀剂复配而成,故其缓蚀协同机理已成为各国研究的重点和难点。

选择金属材料钢和铝是由于钢和铝的产量大,而且应用性强。我国稀土资源丰富,而且由于稀土盐无毒或低毒,且用于缓蚀剂具有经济优势,但稀土作为缓蚀剂的研究目前还处于初始阶段。为此,我们课题组把研究稀土离子和配体复配的缓蚀剂作为研究目标,开展前期实验工作,发现稀土离子和配体存在缓蚀协同效应的实例,并于 2002 年正式向国家自然科学基金委员会提交了“稀土离子和配体在钢、铝表面的吸附及其缓蚀协同机理研究”项目的申请书。

2003 年 1 月基金项目(编号:50261004)正式启动,由云南大学木冠南教授主持,集中力量重点研究稀土离子和配体对钢、铝的缓蚀协同效应及其机理。为开发低毒、高效复合缓蚀剂提供理论依据,并试图寻求有毒无机缓蚀剂的替代品。

2 该项目取得的创新性进展

2.1 钢、铝在无机酸介质中的腐蚀规律

无机酸在化工中广泛应用于酸浸、酸沾、酸洗、油井酸化等操作,因此研究金属在酸中的腐蚀规律对化工操作及金属的防护有重大的理论和应用价值。本项目课题组对钢、铝在 3 种常用的无机酸(盐酸、硫酸、磷酸)中开展了各种因素(温度,酸浓度,腐蚀时间)下较为系统的研究,得出了其腐蚀规律,并进一步进行定量化,求出了腐蚀动力学公式,得到了物理化学参数活化能、指前因子、速度常数、动力学

本文于 2005 年 10 月 24 日收到。

参数。研究成果相对前人工作较为系统,在理论上有所创新,在工程上有重要的应用参考价值。

2.2 稀土离子在酸介质中对钢、铝的缓蚀作用

较以往稀土离子作为缓蚀剂的研究相比,本课题组主要集中研究了各种稀土镧(La)、铈(Ce)、钕(Nd)盐和钇(Y)盐在酸介质中对钢、铝的缓蚀作用。对各种稀土氯化物、硝酸盐、硫酸盐、硫酸复盐在各种温度、酸浓度下对钢、铝的缓蚀做了大量较为系统的研究。发现各种稀土盐在酸中对钢的缓蚀作用较弱,而对铝,稀土硫酸盐和稀土硝酸盐在酸中表现出良好的缓蚀作用,并根据大量实验结果,提出其缓蚀效果好的原因在于稀土硫酸盐和稀土硝酸盐中的稀土离子及其阴离子存在缓蚀协同效应。

2.3 配体在钢、铝表面的吸附及缓蚀作用

目前,缓蚀机理处在探索阶段,但已取得较大的进展,其中关于缓蚀剂在金属表面的吸附理论研究对揭开其缓蚀机理有举足轻重的作用。本课题组在过去两年中研究了无机配体、含O, N, P, S有机配体在钢、铝表面的吸附和缓蚀作用。对各种配体在金属表面的吸附建立了吸附模型,并系统地求出了吸附热力学和动力学参数。建立了在Langmuir理想吸附模型基础上引入校正因子H的校正模型,并对其引入的校正因子H合理地阐述了其物理意义。该成果具有理论上的创新,更能解释许多实验过程中大量配体在金属表面的缓蚀规律,已在国内外核心期刊*Corrosion Science*和《化学学报》上发表,引起国内外同行热烈反响。另外,对缓蚀剂配体在钢、铝表面的吸附方式(水平、直立、侧立、卧式)做了探讨,该方面的研究较以往吸附规律的研究更系统、更深入,其主要特色为应用热力学、动力学、过渡状态理论等探讨了配体在金属表面的吸附模型,并据各种理论计算得到的参数探讨了体系的缓蚀机理,对缓蚀剂的基础理论研究有重大的学术价值。

2.4 稀土离子和配体对钢、铝的缓蚀协同效应

目前只有美国的Mansfeld教授、日本的Aramiki教授和本课题组,在进行关于稀土离子和配体对金属的缓蚀协同效应的相关研究,特别是酸介质中的研究只有本课题组涉及,即酸中的稀土离子和配体对金属的缓蚀协同效应已成为本课题组的研究特色,在缓蚀剂的基础理论研究中具有科学创新的优势。但由于其选择性强,理论研究不成熟,致使研究具有很大的难度,国内外相关文献也较少。课题组成员迎难而上,通过大量的实验,目前取得了具有重大创新性的进展,对于常用金属钢、铝已找到了稀土

离子和大量无机配体、有机配体存在缓蚀协同效应的体系,其协同效应显著,而且协同体系无毒、对环境无污染、缓蚀率高,具有广泛的开发应用前景。

在研究其协同效应过程中,我们在研究缓蚀协同效应测试技术方面对于微观形貌做了分辨率高的原子力显微镜,并对其吸附在金属电极表面的膜进行了直接观察,对研究缓蚀机理及其协同效应机理取得了创新性的进展。另外,借助现代大型精密仪器——红外光谱仪、紫外光谱仪、光电子能谱仪、石英晶体电子微天平等大大促进了缓蚀机理研究的可靠性,该项研究对于国内外同行的相关研究具有较大的参考价值。

通过大量的缓蚀协同效应体系的研究,我们认真总结和系统处理了实验数据,得出其协同效应机理为“架桥”机理,即稀土离子和配体在介质中形成了新的络合物,这种新的络合物吸附在金属电极表面,从而大大提高了金属的耐蚀性。借助现代大型精密仪器,我们对新的络合物在金属表面的吸附方式和吸附顺序(相对于配体和稀土离子)做了深入的探讨,提供了清晰的缓蚀协同机理图像,取得了重大的突破,引起了国内外同行学者的广泛重视。所发表论文被多次引用。

3 主要研究成果

前后历经5年时间,项目组做了大量的实验、数据分析整理和文献资料查阅等工作,至今已基本完成项目计划书的全部任务。该项目在国内外重要学术刊物或学术会议上发表论文30篇,其中SCI收录12篇,EI收录2篇(含立项前期工作发表的论文),提交国际学术会议报告3篇,并在第16届世界腐蚀大会上宣读了部分论文,受到各国与会者的重视。培养了6名硕士研究生。课题组所开展的稀土离子和配体的缓蚀协同效应研究形成了自己的特色,一定程度上填补了国内外相关研究领域的空缺。

4 结 语

“稀土离子和配体在钢、铝表面的吸附及其缓蚀协同机理研究”项目选择了国内外的缓蚀研究中的“空白”领域,结合我国稀土资源的优势,形成了自己的特色,经过不懈的努力取得了较为理想的成果。这表明科学研究必须在原有文献的基础上选准课题,力争站在领域前沿,再加上辛勤的工作,就一定会取得成果。我们非常感谢国家自然科学基金委员会给我们提供了宝贵的研究经费和工作指导。

(下转 103 页)

消费偏好下,当转基因水稻的采用率分别由 50%, 提高到 70% 和 85% 时,我国总福利增加值由 19.8 亿美元,增长到 26.5 亿和 31.1 亿美元;在 70% 的转基因水稻采用率下,当消费者在转基因和非转基因大米间替代弹性从 1 提高到 10 时,我国社会福利增加值由 25.4 亿美元增加到 27.6 美元,增加约 2.2 亿美元。

(4) 转基因产品的强制标签制及其影响。实行转基因产品的强制标签制度将显著减少其商业化所带来的利益。如果转基因水稻标志使转基因水稻的生产成本增加 3%,那么在 70% 的采用率下,相对于

基准方案我国福利增加 21.8 亿美元。当标志成本增加到 6% 时,我国的福利增加 12.6 亿美元,相对于中位方案,福利增加值降低 13.9 亿美元。

以上研究成果对国家制定农业生物技术发展战略和政策方面产生了积极的影响。在今后两年,课题组还将进一步深入研究如下内容:转基因农作物虫害的抗性及其经济影响;主要虫害与次要虫害的动态关系和田间管理优化问题;知识产权与生物技术的发展;消费者的接受程度、决定因素及其对农业生物技术发展的影响;转基因农作物发展与国家贸易关系;生物安全管理与政策等。

ACHIEVEMENTS OF MAJOR PROJECT—ECONOMIC IMPACTS & DEVELOPMENT STRATEGY OF TRANSGENIC CROP

Yang Liexun¹ Li Gousheng²

(1 *National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085;*

2 *Institute of Geographic Science and Natural Resource Research, Beijing 100101*)

Key words transgenic crop, economic impacts, development strategy

(上接 100 页)

ORIGINAL ACHIEVEMENTS OF THE PROJECT "THE ADSORPTION OF RARE EARTH METAL ION AND LIGAND ON STEEL, ALUMINUM AND ITS SYNERGISTIC MECHANISM"

Li Xianghong Qu Qing Jiang Shu'an Zhou Jun

(*Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming 650091*)

Key words rare earth, adsorption, synergism, mechanism, achievements