

Al 合金海水腐蚀与环境因素的灰关联分析

朱相荣 郁春娟 张 晶

(钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所 青岛 266071)

摘 要 应用灰关联分析法解析海水环境因素与海水腐蚀性,找出影响 Al 合金在海水中平均腐蚀率和局部腐蚀深度的主要因素,分别为溶氧量、pH 值与盐度和海生物附着面积、溶氧量与海水流速。分析结果与现场试验结果比较吻合。

关键词 Al 合金 海水腐蚀 环境因素 灰关联分析

中图分类号 TG172.5 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)01-0009-03

CREY RELATIONSHIP SPACE ANALYSIS ON MAIN ENVIRONMENTAL FACTORS FOR SEA-WATER CORROSION OF ALUMINIUM ALLOYS

ZHU Xiangrong, YU Chunjuan, ZHANG Jing

(Central Iron and Steel Research Institute, Qingdao Research Institute for Marine Corrosion, Qingdao 266071)

ABSTRACT The relationship between corrosion of aluminium alloys and environment factors in sea water have been studied by grey relationship analysis methods. The main factors in influencing average corrosion rates of aluminium alloys have been found in four China seas in accordance with grey relationship grade, which are dissolved oxygen, pH, and salinity in sea water. The main factors influencing localized corrosion depth of aluminium alloys are adhesion area of marine animals and plants, dissolved oxygen and flow velocity in sea water. The analysis conclusions are in line with actual situation. The grey relationship analysis affords new idea and mathematics basis for the evaluation of sea water corrosivity.

KEY WORDS Aluminium alloys, seawater corrosion, environmental factors, grey relational space analysis

近年来,人们在环境因素对土壤腐蚀性^[1,2]和大气腐蚀性^[3,4]影响的研究取得了成效。由于海水环境的复杂性、海水腐蚀状况的不稳定性,使得环境因素对海水腐蚀性影响的研究尚处于探索阶段。在众多的海水环境因素中,主要的影响因素成为海洋腐蚀工作者探究的课题,近年,国内研究者报导过海水环境因素对钢铁材料腐蚀的影响^[5-7]用人工神经网络技术,灰色理论探讨海水环境因素与钢铁腐蚀的关系^[8,9]。Pull, Bopinder^[10]曾报导 5086Al 合金、90/10 铜镍合金和含 Cu 低合金在 14 个实验点 5 年的试验结果,阐述了不同试验点海洋环境因素对腐蚀的影响,但未对海水环境因素作统计分析和解

析来开展研究工作,未能提出主要的影响因素,也未能对海水腐蚀性作出评价。至于对有色金属海水腐蚀与环境因素关系的研究不同于钢铁材料,也就更少见报导,由于灰色理论^[11]是指用于信息不完全、不太明朗的体系(grey system),因此与海水腐蚀体系的特征相符合。本工作拟应用灰色理论中的分析方法研究 Al 合金海水腐蚀与环境因素的关系,拟取有代表性的 3 种 Al 合金,探讨它们在我国 4 个海区的环境因素与全浸腐蚀率及局部腐蚀深度的关系。即用灰关联分析法在众多环境中找出影响 Al 合金全面腐蚀和局部腐蚀的主要海水环境因素,从而为全面评价海水腐蚀性奠定基础。

1 灰关联分析法

灰关联分析法是灰色预测中处理数据的一种方法,目的是使那些视明未明的事件,通过灰关联分析

国家自然科学基金资助项目(No59899140-02)

收到初稿:2000-06-02;收到修改稿:2000-07-18

作者简介:朱相荣,男,1938年生,大学本科,教授级高工

得到一个比较清晰的结论,要求的样本数据相对较少,可对有限的,表面无规律的数据进行处理,从而找到系统本身具有的特征.而数理统计方法却需要大样本(数据量大)、数据必须具有较好的分布规律.因此用于处理海水腐蚀问题有较大困难.

灰关联分析的工作程序:

①对有限数据进行累加“生成处理”以获得较有规律的数据列.本文的做法是先将数据进行无量纲化处理.因为各数据的量纲不同,有可能使一些数值小的因素失去作用,而数值大的因素有被夸大而无法相比较.均值化处理方法常被用作无量纲化处理.均值化处理式子,如式(1)、(2)所示:

$$Y_i = \frac{X_i(k)}{\frac{1}{m} \sum_1^m X_i(k)} \quad i = 1, 2, 3 \dots n \quad k = 1, 2, 3 \dots m \quad (1)$$

式中 Y_i 为各子因素的均值化数列, $X_i(k)$ 为子因素序列.

$$Y_o = \frac{X_o(k)}{\frac{1}{m} \sum_1^m X_o(k)} \quad k = 1, 2, 3 \dots m \quad (2)$$

式中 Y_o 为各母因素的均值化数列, $X_o(k)$ 为母因素序列.

②关联系数 ξ_i 的计算用下式:

$$\xi_i(k) = \frac{\min_k \min_i |Y_o(k) - Y_i(k)| + \alpha \max_k \max_i |Y_o(k) - Y_i(k)|}{|Y_o(k) - Y_i(k)| + \alpha \max_k \max_i |Y_o(k) - Y_i(k)|} \quad (3)$$

式中 α 为分辨系数,一般在 0~1 之间,大多数情况下取 0.5.

③灰关联度的计算公式:

$$f_i = \frac{1}{m} \sum_1^m \xi_i(k) \quad i = 1, 2, 3 \dots n \quad k = 1, 2, 3 \dots m \quad (4)$$

式中 f_i 为子因素曲线 Y_i 对母因素曲线 Y_o 的关联度,构成的序列: $f_1 < f_2 < f_3 \dots$

描述子因素对某因素的影响情况, f 大的环境因素对海水腐蚀的影响力度就大.

2 海水腐蚀的环境因素灰关联分析

灰关联分析所用的我国 4 个海区的海水环境因素数据列于表 1. 试验用 3 种 Al 合金的化学成分及在 4 个海区全浸带中平均腐蚀率和局部腐蚀深度数据列于表 2.

按照灰关联分析的工作程序对表 1 和表 2 的数据进行均值化处理,结果示于表 3.

根据灰关联系数计算式(3)和灰关联度的计算式(4)由计算机计算得到表 4 的结果.

从表 4 所得关联度的结果表明,影响 Al 合金在海水中平均腐蚀率的环境因素由大到小的顺序为: $O > S > pH > T > F > A$; 而影响 Al 合金在海水中局部腐蚀深度的环境因素由大到小顺序为: $A > O > F > T > pH > S$; 因而, Al 合金在全浸海水中对平均腐蚀率影响较大的海水环境因素应为:溶解氧量、盐度和 pH. 对局部腐蚀深度影响较大的海水环境因素为海生物附着面积、溶解氧量和流速.

Table 1 Environmental factors at four sea areas(annual average)

Stations	Seawater Temp. °C	Dissoved Oxygen ml/L	Salinity ‰	pH	Flow Velocity m/s	Adhesion area of marine animals and plants %
	$X_1(k)$	$X_2(k)$	$X_3(k)$	$X_4(k)$	$X_5(k)$	$X_6(k)$
Qingdao $X_1(1)$	13.6	5.6	32	8.16	0.1	50
Zhoushan $X_1(2)$	17.4	5.62	24.5	8.14	0.2	65
Xiamen $X_1(3)$	20.9	5.3	27	8.17	0.405	100
Yulin $X_1(4)$	26.7	4.5	34	8.30	0.014	100

$k = 1, 2, 3, 4, t = 1, 2, 3, 4, 5, 6$

Table 2 Compositions and corrosion dates of aluminum alloys in four sea areas(submerged 2a)

Test site	Ly11CZ		Ly11M		L3M		Main compositions of alloys		
	mm/a	mm	mm/a	mm	mm/a	mm	LY11CZ	LF11M	L3M
Qingdao	24	0.25	8.7	0	9.9	0.25	Al remainder	Al remainder	Al remainder
Zhoushan	15	0.14	8.6	0	12	0.63	Cu 3.57	Mg 5.56	Fe 0.22
Xiamen	11	0.08	6.8	0.69	9.0	0.74	Mg 0.49	Mn 0.38	Si 0.17
Yulin	3.4	0.11	2.6	0.40	9.0	0.15	Si 0.74	Si 0.49	

mm/a 是平均腐蚀率数据, mm 是局部腐蚀深度数据.

Table 3 Homogenized results

Test site	Environmental factors array (son factors) Y_i						Corrosion datas (mothers factors) Y_o					
	T	O	S	pH	F	A	LY11CZ	CF11M	L3M			
Qingdao $X_1(1)$	0.692	1.065	1.089	0.996	0.556	0.665	1.797	1.724	1.303	0	0.922	0.565
Zhoushan $X_1(2)$	0.885	1.069	0.834	0.993	1.112	0.721	1.123	0.965	1.288	0	1.203	1.423
Xiamen $X_1(3)$	1.063	1.008	0.919	0.997	2.252	1.311	0.824	0.551	1.018	2.532	0.902	1.672
Yulin $X_1(4)$	1.358	0.856	1.157	1.013	0.077	1.311	0.254	0.758	0.389	1.467	0.902	0.339

T-温度, O-溶解氧, S-盐度, F-流速, A-海生物附着面积

Table 4 Grey relational grade of environmental factors in seawater (f_i)

Factors	Temp		Oxygen		Salinity		pH		Flow velocity		Adhesion	
	f_i	f_i'	f_i	f_i'	f_i	f_i'	f_i	f_i'	f_i	f_i'	f_i	f_i'
Grey relational grade												
LY11CZ	0.587	0.657	0.700	0.871	0.644	0.728	0.556	0.756	0.63	0.558	0.513	0.612
LF11M	0.616	0.653	0.765	0.504	0.663	0.56	0.702	0.543	0.595	0.603	0.526	0.667
L3M	0.711	0.527	0.906	0.514	0.818	0.443	0.795	0.494	0.58	0.694	0.64	0.633
Total relational grade f_i and f_i' (average)	0.648	0.613	0.79	0.629	0.708	0.577	0.684	0.597	0.602	0.618	0.559	0.637

f_i, f_i' 分别为环境因素对全面腐蚀和局部腐蚀的关联度

3 讨论

(1) 关联度是分析系统中各因素关联的程度, 它将连续的概念用离散的数据列取代, 其物理意义是根据曲线间相似程度来判断关联度的。海水的环境因素较多, 而本文就已知 6 个主要因素, 应用灰色理论中的灰关联分析法分别找出影响 Al 合金在海水中平均腐蚀率(全面腐蚀)和局部腐蚀深度(局部腐蚀)的主要环境因素。所得到关联度的大小表明这些因素对腐蚀影响的大小。

若以 Al 合金在海水中全面腐蚀为参考依据, 那么, 灰关联分析结果表明, 海水中溶氧量、盐度和 pH 是影响较大的因素, 这一结果与钢铁材料的情况相似^[7]。这是因为海水腐蚀是氧扩散控制的腐蚀, 就全面腐蚀而言, 海水中溶氧量高, 腐蚀率就大, 我国从北到南的海区温度渐升, 溶氧量渐少, 平均腐蚀率也就降低, 从北到南的海区中 Al 合金上(钢铁也同样)海生物附着越多, 平均腐蚀率将越小。

若以 Al 合金在海水中局部腐蚀情况作参考, 是海生物附着面积、海水中溶氧量和海水流速成为较大的影响因素, 只是这 3 个因素的灰关联度值较接近, 可能是综合的影响在起作用。这结果与钢铁的情况^[9]有所不同。一般情况下, 流速高会使有钝化能力合金的局部腐蚀减轻, 可是, 对有的 Al 合金而言, 在厦门海域及舟山海域(流速相对较高)反而会出现

一些异常现象, 文献[12]对此作了解释。

(2) 在实海条件下, 海生物附着多, 海水温度低或 pH 高(易在试样上形成钙镁沉淀物)都会影响海水中溶解氧向金属表面的扩散, 使全面腐蚀减少。可是海生物附着部位易产生局部闭塞区, 它与敞开部分之间(尤其当海生物死亡时)会产生氧浓差、盐浓度差、金属离子浓差及 pH 差异。在海水温度升高时(温度升高 1℃, 扩散速度增加 1.5 倍)加剧氧向试样表面扩散, 因而促进了附着部位的局部腐蚀。可见, 海水的 pH, 海生物的附着, 对全面腐蚀和局部腐蚀的作用有着不同的机制和效果。

另外, 我们从长期的实海试验的实践中发现, 环境因素对整个海水腐蚀过程的影响, 可能还会与金属材料置于海水中的时间长短有关。当金属材料浸入海水短时间内, 可能以生物膜的影响为主; 当海生物开始附着, 生成薄锈层期间, 则以海水温度、溶解氧的影响为主; 当有大量海生物附着在金属表面时, 附着面积和海水温度就成为主要影响因素。至于盐度的影响, 也与温度、溶解氧有关。温度升高, 溶氧量减少, 盐度增加, 它的影响也是与温度、溶解氧的综合作用的结果。

本文根据灰关联计算所得, 初步结果基本吻合实海实验情况, 更准确地了解环境因素的影响, 还要结合收集实地其他环境因素内容来作分析为好。

(下转第 28 页)

立是 N-H 键中的 H 原子和金属表面的 O 原子形成的. 缓蚀性能取决于氨和金属吸附的强度. 为了提高作用力, 要成比例地提高 N 原子数, 以及氨分子中的 N-H 键数量.

在钝化区域, 缓蚀剂中 N-H 键的数量是最有影响力的. 氢键的数量可能随着 N-H 键数量的增长而增加, 在活化区域, 氢键是在氨基与腐蚀产物之间形成的. 例如, 吸附在 $(\text{Fe}[\text{OH}]_{\text{ads}})$ 上, 因为 $(\text{Fe}[\text{OH}]_{\text{ads}})$ 只是轻微地附着在金属的表面, 与 $(\text{Fe}[\text{OH}]_{\text{ads}})$ 形成氢键产生的缓蚀剂吸附作用对缓蚀作用效果没有什么影响. 在钝化区域, 金属的表面则完全不同, 金属表面覆盖一层氧化膜, 吸附作用很强, 氢键与胺保护层具有缓蚀作用^[9].

3 结论

缓蚀剂结构参数对缓蚀性能具有重要性. 任何缓蚀剂的缓蚀作用都与吸附作用有关. 缓蚀性能取决于缓蚀剂与界面的吸附作用的强度, 一个好的胺类缓蚀剂必须具有大的分子量和易溶性, 包含大量的 N 原子和 N-H 键, 并具有大的 pKa 值. 六胺是

满足以上要求的一个例子, 其 MW 为 140, 数个 NH 键, pKa 值较高, 为 10.35.

神经网络隐含层节点数对系统学习误差很大, 不同系统有不同最佳隐含层节点数, 神经网络学习速率和动量项决定了误差的形状, 学习速率过大或过小都不利于获得很好的学习效果, 本模型采用结构形式为 7-20-1 的网络结构, 与试验结果相符. 神经网络方法在缓蚀剂分子结构研究与新型缓蚀剂的开发方面显示了良好的应用前景.

参考文献:

- [1] 罗明道, 毕刚等. 活性学报, 1994, 52: 620
- [2] 唐子龙, 宋诗哲等. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(3): 229
- [3] 顾立群等. 科学通报, 1994, 39(10): 5
- [4] 刘振宇, 王昭东等. 钢铁研究学报, 1995, 7(4): 61
- [5] 郭稚弧, 金明惠等. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 7(3): 258
- [6] 郭稚弧, 邢政良等. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 6(4): 307
- [7] 李质良, 曾鹤鸣等. 科学通报, 1995, 40: 1632
- [8] Hechi-Nielsetn R. Proc of IJCNN, 1, 593
- [9] Simon V, Gasteiger J, Zupan J. J. Am. Chem. Soc., 1993, 115: 9148

(上接第 11 页)

4 结论

通过用灰关联分析法探讨 Al 合金的海水腐蚀与环境因素的关系表明, 灰关联分析法适于海水腐蚀体系的数据处理, 用此方法能找出影响 Al 合金海水腐蚀主要环境因素. 可以解析海水环境因素对 Al 合金在全浸区全面腐蚀和局部腐蚀的影响, 这将为用海水环境因素评价海水腐蚀性打下良好基础. 根据关联度的计算结果表明, 影响 Al 合金在海水中全面腐蚀的主要环境因素为海水中溶氧量、盐度和 pH; 而对 Al 合金在海水中局部腐蚀影响的主要环境因素是: 海生物附着面积, 溶氧量和海水流速.

参考文献:

- [1] 王昌祥, 张翔, 周馨等. 生物及环境材料. 中国材料研究学会

- C-MRS 论文集. 北京: 化学工业出版社, 1996. III-2, 531
- [2] 郭稚弧, 邢政良, 金名惠等. 中国腐蚀与防护学报, 1996, 16(4): 307
- [3] 蔡建平, 柯伟等. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(4): 303
- [4] 汪轩义, 王光雍, 屈祖玉等. 腐蚀科学与防护学报, 1998, 10(3): 171
- [5] 王相润, 周玲玲, 陈毓进等. 海洋科学, 1988, 1: 31
- [6] 侯保荣等. 海洋腐蚀环境理论及其应用. 北京: 科学出版社, 1999. 47
- [7] 朱相荣, 张启富. 海洋科学, 2000, 5.
- [8] 孔德英, 宋诗哲. 中国腐蚀与防护学报, 1998, 18(4): 70
- [9] 朱相荣, 张启富. 中国腐蚀与防护学报, 2000, 20(1): 29
- [10] Phull Bopinder S, Pileul Stanley J, Kain Robert M. ASTM Spec Tech publ., STP1300, 1997. 34
- [11] 邓聚龙. 灰色预测与决策. 湖北: 华中理工大学出版社, 1992. 105
- [12] 严宇民, 林乐耘, 王晓华等. 腐蚀科学与防护技术, 1995, 3: 225