

碳钢、低合金钢大气腐蚀的 灰色模型预测及灰色关联分析

王海涛, 韩恩厚, 柯伟

中国科学院金属研究所, 材料环境腐蚀中心, 沈阳 110016

摘要:用灰色模型 GM(1, 1)对碳钢、低合金钢的大气腐蚀速率建立了预测模型, 结果显示, 该模型具有较高的精度, 同时用灰色关联分析方法研究了环境因素对大气腐蚀影响的程度, 表明 RH>80%的年时数、相对湿度 RH、温度是影响大气腐蚀的主要因素。

关键词:灰色模型; 大气腐蚀; 灰色关联分析

中图分类号: TG172.3 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2006)04-0278-03

GRAY MODEL AND GRAY RELATION ANALYSIS FOR ATMOSPHERIC CORROSION OF CARBON STEEL AND LOW ALLOY STEEL

WANG Hai-tao, HAN En-hou, KE Wei

Environmental Corrosion Center, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

ABSTRACT: Atmospheric corrosion rate of carbon steel and low alloy steel was modeled by gray model, the model has very good precision. By using gray relation analysis, the relation between environmental factors and corrosion rate was examined, the result shows that relative humidity, the time of relative humidity > 80% and temperature are the main influence factors for atmospheric corrosion of carbon-and low alloy-steels.

KEY WORDS: gray model; atmospheric corrosion; gray relation analysis

由于大气腐蚀的长期性及其影响因素复杂^[1,2], 对于建立大气腐蚀模型和研究环境和大气腐蚀的相关性显得极为重要, 本文通过灰色模型 GM(1, 1)建立了大气腐蚀速率预测模型, 并用灰色关联分析方法研究了大气腐蚀环境因素的相关性, 将结果预测和影响因素分析结合, 此外, 影响因素分析时也考虑了时间作用. 在进行灰色计算时, 采用了矩阵为基本计算单元, 可进行大规律灰色数据的运算.

1 灰色模型原理

灰色模型 GM(1, 1)是一种对含有不确定因素的系统进行预测的方法^[3], 通过对原始数据进行生成处理来寻找系统变动的规律, 弱化数据的随机因素, 生成较强规律性的数据, 建立相应的微分方程, 从而预测事物未来的发展趋势.

原始数据: $X^0(i) = \{X^0(1), X^0(2), \dots, X^0(n)\} (i = 1, 2, \dots, n)$

经过累加 $X^1(i) = \sum_{j=1}^i X^0(j)$ 生成新的序列 $X^1(i) = \{X^1(1), X^1(2), \dots, X^1(n)\}$, 则 $X^1(i)$ 相应的微分方程为:

$$\frac{dX^{(1)}}{dt} + \alpha X^{(1)} = \mu$$

其中 α 和 μ 为模型参数, 可用最小二乘法估算出:

$$\hat{U} = \begin{bmatrix} \alpha \\ \mu \end{bmatrix} = (B^T B)^{-1} B^T Y$$

$$\text{其中: } B = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}(X^{(1)}(2) + X^{(1)}(1)) & 1 \\ -\frac{1}{2}(X^{(1)}(3) + X^{(1)}(2)) & 1 \\ \vdots & \vdots \\ -\frac{1}{2}(X^{(1)}(n) + X^{(1)}(n-1)) & 1 \end{bmatrix}$$

$$Y = \begin{bmatrix} X^{(0)}(2) \\ X^{(0)}(3) \\ \vdots \\ X^{(0)}(n) \end{bmatrix}$$

最终得到了微分响应方程:

$$\hat{X}^{(1)}(k) = (X^{(0)}(1) - \frac{\mu}{\alpha})e^{-\alpha(k-1)} + \frac{\mu}{\alpha} \quad (k = 2, 3, 4, \dots, n)$$

收稿日期: 2005-01-11 初稿; 2005-05-24 修改稿

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G19990650)

作者简介: 王海涛(1975-), 男, 博士, 主要从事腐蚀方面的计算机计算与模拟

Tel: 024-23990892 E-mail: htwang@imr.ac.cn

还原为原始数据序列:

$$\hat{X}^{(0)}(k) = \hat{X}^{(1)}(k) - \hat{X}^{(1)}(k-1) \quad (k = 2, 3, 4, \dots, n)$$

可用后验差比和小误差概率检验模型的精度

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X^{(0)}(i) - \bar{X}^{(0)})^2}{n}} \quad S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\varepsilon^{(0)}(i) - \bar{\varepsilon}^{(0)})^2}{n}}$$

后验差比 $C = \frac{S_2}{S_1}$, 小误差概率 $P = p \{ |\varepsilon^{(0)}(i) - \bar{\varepsilon}^{(0)}| < 0.6745 S_1 \}$

2 灰色模型构建

灰色建模的数据是选取国家大气腐蚀站中 17 种碳钢、低合金钢在北京、青岛、武汉、江津、广州、琼海和万宁七个地方的一、二、四、八年的腐蚀数据(选自 1996 年的材料自然环境腐蚀“八五”数据汇编)。由于灰色理论预测要求原始数据是等时间间隔的,因此在建模前将时间进行变换 $t = 2^{k-1}$, 其中 t 是大气腐蚀时间, k 是灰色模型的序列号。

表 1 和表 2 是 20# 钢和 12CrMnCu 在各地的大气腐蚀速率的原始数据和用灰色模型计算的结果。大约 90% 的大气腐蚀速率的计算值误差在 10% 以内,并且 20# 钢除了琼海、12CrMnCu 除了万宁以外,其它地区灰色模型的后验差比 $C < 0.35$ 和小误差概率 $P > 0.95$,模型的精度等级为 1 级(好)。但也应意识到大气环境非常的复杂,气象因素,大气腐蚀成分,尘埃等多种因素处于瞬时变化的,各因素之间又相互影响,而且材料性质不同,配比不同,腐蚀锈层形成的结构也各异。在这种环境和材料综合的作用下,使大气腐蚀动力学也呈现不稳定的倾向,在大气腐蚀的发展趋势中,腐蚀随时间可能会出现加速的正激励或减速的负激励状况,这种激励的出现,会导致腐蚀的行为模式改变,轨道发生偏移,使得发展趋势波动,使按稳定序列建立的灰色建模失去功效,因此模型还应根据实测值深入验证其预测合理性。

Table 1 Atmospheric corrosion rate primary data and calculated data of 20

zone	atmospheric corrosion rate, mm/a				LER	LPE	
	1a	2a	4a	8a			
Beijing	PD	0.0358	0.0207	0.0133	0.0106	0.0609	1
	CD	0.0358	0.0202	0.0142	0.0099		
Qingdao	PD	0.0715	0.0483	0.0368	0.0295	0.0243	1
	CD	0.0715	0.0478	0.0373	0.0290		
Wuhan	PD	0.0494	0.0278	0.0188	0.0109	0.0384	1
	CD	0.0494	0.0277	0.0179	0.0115		
Jiangjin	PD	0.0806	0.0644	0.0385	0.0253	0.0375	1
	CD	0.0806	0.0631	0.0393	0.0245		
Guangzhou	PD	0.0562	0.0394	0.0267	0.0174	0.0183	1
	CD	0.0562	0.0391	0.0262	0.0176		
Qonghai	PD	0.0322	0.0235	0.0226	0.0398	0.4525	0.75
	CD	0.0322	0.0198	0.0271	0.0371		
Wanning	PD	0.0453	0.0355	0.0553	0.1251	0.2156	1
	CD	0.0453	0.0273	0.0538	0.1058		

PD = Primary data, CD = Calculated data, LER = Late Error Ratio, LPE = Little Probability of Error

Table 2 Atmospheric corrosion rate primary data and calculated data of 12CrMnCu

zone	atmospheric corrosion rate, mm/a				LER	LPE	
	1a	2a	4a	8a			
Beijing	PD	0.0327	0.0199	0.0128	0.0097	0.0488	1
	CD	0.0327	0.0195	0.0134	0.0092		
Qingdao	PD	0.0594	0.0321	0.0251	0.0196	0.0035	1
	CD	0.0594	0.0320	0.0250	0.0196		
Wuhan	PD	0.0455	0.0257	0.0190	0.0093	0.1018	1
	CD	0.0455	0.0261	0.0168	0.0109		
Jiangjin	PD	0.0585	0.0510	0.0303	0.0210	0.0639	1
	CD	0.0585	0.0498	0.0315	0.0199		
Guangzhou	PD	0.0525	0.0377	0.0282	0.0181	0.0650	1
	CD	0.0525	0.0378	0.0268	0.0190		
Qonghai	PD	0.0257	0.0203	0.0180	0.0178	0.1291	1
	CD	0.0257	0.0200	0.0187	0.0174		
Wanning	PD	0.0321	0.0251	0.0233	0.0325	0.5203	0.75
	CD	0.0321	0.0230	0.0267	0.0309		

3 灰色关联分析原理

灰色关联分析是根据因素之间发展态势的相似或是异程度来衡量因素间接近的程度^[3],其实质是一种曲线几何形状的分析比较,几何形状越接近,则发展的趋势越接近。

设参考序列 $X_0(k)$ 和比较序列 $X_i(k)$:

$$X_0(k) = \{X_0(1), X_0(2), \dots, X_0(n)\} \quad k = 1, 2, \dots, n$$

$$X_i(k) = \{X_i(1), X_i(2), \dots, X_i(n)\} \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$\Delta_{\min} = \min_i \min_k |X_0(k) - X_i(k)| \quad \Delta_{\max} = \max_i \max_k |X_0(k) - X_i(k)| \quad \Delta_{0i}(k) = |X_0(k) - X_i(k)|$$

$$\text{则关联系数 } \xi_{0i}(k) = \frac{\Delta_{\min} + \delta \Delta_{\max}}{\Delta_{0i}(k) + \delta \Delta_{\max}} \quad \delta \text{ 是分辨系数}$$

$$\text{关联度 } r_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \xi_{0i}(k)$$

4 灰色关联分析构建

灰色关联分析的数据也是选取国家大气腐蚀站数据,在计算关联度时,采用均值化处理消除原始数据的差异,分辨率数采用 0.5。

表 3 和表 4 分别是 20# 钢和 12CrMnCu 环境因素和大气腐蚀速率的关联度。从关联度角度出发,对于 20# 钢大气影响因素大小的顺序为: $RH > 80\% \rightarrow RH \rightarrow T \rightarrow P \rightarrow SO_2 \rightarrow Cl^-$, 对于 12CrMnCu 钢大气影响因素大小的顺序为: $RH \rightarrow RH > 80\% \rightarrow T \rightarrow P \rightarrow SO_2 \rightarrow Cl^-$, $RH > 80\%$ 年时数,相对湿度 RH, 温度是影响大气腐蚀的主要因素,其次是降雨量, Cl^- 浓度, SO_2 浓度,表 3 显示,对于 20# 钢的短期大气腐蚀,影响因素的大小是相对湿度 RH, $RH > 80\%$ 年时数,温度,对于长期的大气腐蚀, $RH > 80\%$ 年时数逐渐超过相对湿度 RH, 而且 Cl^- 浓度的影响也逐渐超过了 SO_2 浓度。12CrMnCu 和 20# 钢类似,长期大气腐蚀时, $RH > 80\%$ 年时数影响逐渐超过相对湿度 RH, 不同的是 SO_2 浓度的影响始终高于 Cl^- 浓度。

Table 3 Conjunction degree of environmental factor and atmospheric corrosion rate of 20

time		T, °C	RH, %	RH>80% (h/a)	P, mm/a	Cl ⁻ , mg/m ³	SO ₂ , mg/m ³
1a	CC	0.8065	0.8532	0.8295	0.7738	0.7045	0.7518
	SN	3	1	2	4	6	5
2a	CC	0.7858	0.8223	0.8278	0.7631	0.7199	0.7711
	SN	3	2	1	5	6	4
4a	CC	0.8038	0.8337	0.8658	0.7909	0.7328	0.7328
	SN	3	2	1	4	5	5
8a	CC	0.7660	0.7711	0.7789	0.7405	0.7296	0.6859
	SN	3	2	1	4	5	6
	CD	0.7824	0.8201	0.8255	0.7608	0.7217	0.7354
	SN	3	2	1	4	6	5

CC = Conjunction Coefficient, SN = Serial Number, SD = Conjunction Degree

Table 4 Conjunction degree of environmental factor and Atmospheric corrosion rate of 12CrMnCu

time		T, °C	RH, %	RH>80% (h/a)	P, mm/a	Cl ⁻ , mg/m ³	SO ₂ , mg/m ³
1a	CC	0.7982	0.8457	0.8003	0.7708	0.6831	0.7309
	SN	3	1	2	4	6	5
2a	CC	0.8390	0.8501	0.8382	0.8006	0.7016	0.7595
	SN	2	1	3	4	6	5
4a	CC	0.8734	0.8869	0.8895	0.8484	0.7187	0.7294
	SN	3	2	1	4	6	5
8a	CC	0.8262	0.8632	0.8806	0.8034	0.7060	0.7067
	SN	3	2	1	4	6	5
	CD	0.8342	0.8615	0.8522	0.8058	0.7024	0.7316
	SN	3	1	2	4	6	5

这是由于大气腐蚀是一种水膜下的电化学反应^[4],而相对湿度 RH, RH>80% 年时数直接影响碳钢、低合金钢表面潮湿的程度,以形成水膜,同时随时间增加,湿度的累积效应也增加,因此 RH>80% 年时数逐渐超过相对湿度 RH,而成为主导作用。

5 结论

1. 建立了碳钢、低合金钢大气腐蚀灰色模型,并用后验差比和小误差概率检验了模型的精度。

2. 用灰色关联分析方法建立碳钢、低合金钢的环境因素和大气腐蚀速率的关联度,显示了 RH>80% 的年时数、相对湿度 RH、温度是影响大气腐蚀的主要因素。

参考文献:

- [1] P R Roberge, R D Klassen, P W Haberecht. Atmospheric corrosivity modeling - a review[J]. *Materials & Design*, 2002, 23(3):321.
- [2] S Feliu, M Morcillo, J Feliu. The prediction of atmospheric corrosion from meteorological and pollution parameters[J]. *Corrosion Science*, 1993, 34(3):403.
- [3] 邓聚龙. 灰色系统基本方法[M]. 武汉:华中理工大学出版社, 1987.
- [5] F Mansfeld, J V Kenkel. Electrochemical monitoring of atmospheric corrosion phenomena[J]. *Corrosion Science*, 1976, 16(3):111.