海水中钢铁腐蚀与环境因素的灰关联分析*

朱相荣¹ 张启富²¹ 钢铁研究总院青岛海洋腐蚀研究所 青岛 266071)² 钢铁研究总院表面技术与腐蚀工程研究室 北京 100081)

提要 应用灰关联分析方法解析了海水环境因素与钢铁腐蚀的关系。根据灰关联度的计算,在诸海水环境因素中找出影响碳钢、低合金钢在海水中局部腐蚀深度及平均腐蚀率的主要影响因素,分析结果与现场试验结果较为吻合。

关键词 钢铁,海水腐蚀,灰关联分析,环境因素

近年来,有人应用人工神经网络法、模式识别法等研究了钢铁材料在土壤环境^[1,2]和大气环境^[3,4]的腐蚀预测和分类的工作取得了有效的结果。本文拟用邓聚龙提出的灰色理论^[5]来探究影响海水腐蚀的主要环境因素。灰色理论适用于信息不完全、不太明朗的体系,也称“灰箱”系统。海水腐蚀体系也是一种“灰箱”系统,探讨用灰系统处理方法可望在多因素情况下找出几个主因素。罗逸等^[6]曾对工业水腐蚀因素进行了灰关联分析,取得了较好的效果。

本文首次采用灰关联分析法来解析海水环境因素与钢铁在海水中腐蚀的关系,也即对碳钢、低合金钢(以 Q235 钢和 16 Mn 钢为代表)在海水全浸条件下,在多个环境因素中找出影响局部腐蚀深度和平均腐蚀率的主要环境因素,从而为用海洋环境因素评价海域的腐蚀性的研究奠定基础。

1 灰关联分析法的特点及其工作程序

灰关联分析法是灰色预测中一种处理数据的方法,其目的是使那些似明未明的情况,通过灰关联分析得到一个比较清晰的概念,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,在处理海水腐蚀问题上存在较大困难。

灰关联分析法的工作程序是:

(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:

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

式中, Y_i 为各子因素的均值化数列, $X_i(k)$ 为子因素序列。

$$Y_0 = \frac{X_0(k)}{\frac{1}{m} \sum_{k=1}^m X_0(k)} ; k = 1, 2, 3, \dots, m \quad (2)$$

式中, Y_0 为各母因素的均值化数列, $X_0(k)$ 为母因素序列。

(2)关联系数 ξ 的计算用下式:

$$\xi(k) = \frac{\min_i \min_k |Y_0(k) - Y_i(k)| + \alpha \max_i \max_k |Y_0(k) - Y_i(k)|}{|Y_0(k) - Y_i(k)| + \alpha \max_i \max_k |Y_0(k) - Y_i(k)|} \quad (3)$$

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:

$$r_i = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \xi(k) ; i = 1, 2, 3, \dots, n ; k = 1, 2, 3, \dots, m \quad (4)$$

式中, r_i 为子因素曲线, Y 对母因素曲线, r_i 的关联度,关联度 r_i 构成的序列: $r_1 < r_2 < r_3 \dots$ 描述

* 国家自然科学基金资助项目 59899142 号。
收稿日期:1999-03-09;修回日期:1999-06-21

子因素对结果的影响情况, r 大的影响就大。 金钢 (16 Mn) 在我国 4 个海域中局部腐蚀数据列于表

2 环境因素影响海水腐蚀的灰关联分析 2。

已知的环境因素如表 1 所列。碳钢 (Q235) 和低合

表 1 我国 4 个试验站海区的环境因素 (年平均值)

Tab.1 Environmental factors at four sea areas (annual mean)

试验站	海水温度(°C)	溶氧量($\times 10^{-3}$)	盐度	pH	流速(m/s)	海生物附着面积(%)
	$X_1(k)$	$X_2(k)$	$X_3(k)$	$X_4(k)$	$X_5(k)$	$X_6(k)$
青岛 $X_i(1)$	13.6	5.6	32	8.16	0.1	50
舟山 $X_i(2)$	17.4	5.62	24.5	8.14	0.2	65
厦门 $X_i(3)$	20.9	5.3	27	8.17	0.405	100
榆林 $X_i(4)$	26.7	4.5	34	8.30	0.014	100

取 $k=1, 2, 3, 4; i=1, 2, 3, 4, 5, 6$

表 2 碳钢(Q235)和低合金钢(16 Mn)在四个试验站海区中局部腐蚀深度数据(mm)

Tab.2 Localized corrosion depth data of carbon steels and low alloy steels at four sea areas

钢种	时间(a)	局部腐蚀深度(mm)			
		青岛	舟山	厦门	榆林
Q235	1	0.41	0.59	0.65	0.70
	2	1.02	0.92	1.21	1.24
16 Mn	1	0.34	0.37	0.74	1.10
	2	0.76	0.91	1.25	1.05

根据公式(1),(2)的均值化处理结果如表 3 所示。

表 3 均值化处理结果

Tab.3 Homogeneous treatment result

试验站	环境因素(子因素)数列 Y_i						局部腐蚀深度(母因素)数列 Y_0			
	温度	溶氧	盐度	pH	流速	附着	Q235	Q235	16 Mn	16 Mn
	(°C)						1a	2a	1a	2a
青岛	0.692	1.065	1.008	0.996	0.558	0.633	0.697	0.929	0.533	0.766
舟山	0.890	1.068	0.833	0.994	1.117	0.823	1.003	0.838	0.580	0.917
厦门	1.064	1.008	0.918	0.997	2.262	1.266	1.105	1.102	1.160	1.26
榆林	1.359	0.856	1.156	1.013	0.078	1.266	1.191	1.129	1.724	1.058

根据 Q235 的 1 a 局部腐蚀结果,按公式(3)及表 3 的数列求子因素与母因素的两级差为:

$$\begin{array}{l}
 Y_0(1) - Y_i(1) \\
 Y_0(2) - Y_i(2) \\
 Y_0(3) - Y_i(3) \\
 Y_0(4) - Y_i(4)
 \end{array}
 \left| \begin{array}{cccccc}
 0.005 & -0.368 & -0.311 & -0.299 & 0.139 & 0.064 \\
 0.113 & -0.065 & 0.170 & 0.009 & -0.114 & 0.180 \\
 0.041 & 0.097 & 0.187 & -0.893 & -1.157 & -0.161 \\
 -0.168 & 0.335 & 0.035 & 0.178 & 1.113 & -0.075
 \end{array} \right.$$

按 $\xi(k) = \frac{0.005 + 0.5 \times 1.157}{|Y_0(k) - Y_i(k)| + 0.58}$ 得出,子因素对母因素的关联系数数列为:

$\xi(1)$	1	0.617	0.656	0.665	0.813	0.908
$\xi(2)$	0.844	0.906	0.780	0.993	0.842	0.770
$\xi(3)$	0.942	0.839	0.762	0.850	0.336	0.789
$\xi(4)$	0.782	0.639	0.951	0.771	0.345	0.893

按公式(4)求关联度:

$$r_i = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \xi(k)$$

$$= \frac{1}{4} [\xi(1) + \xi(2) + \xi(3) + \xi(4)],$$

得出 r_1 0.893, r_2 0.750, r_3 0.787, r_4 0.820, r_5 0.584, r_6 0.840

则 $r_1 > r_6 > r_4 > r_3 > r_2 > r_5$

即影响 Q235 钢(1a)局部腐蚀深度的环境因素由大到小顺序为:

海水温度 > 海生物附着 > pH > 盐度 > 溶氧 > 流速。

同理,以 Q235 钢(2a)和对 16 Mn 钢(1a, 2a)的局部腐蚀深度的结果,也可得到几组关联度。因此,对 Q235 钢和 16 Mn 钢在 4 个海域中局部腐蚀深度而言,它们关联度平均值为:

$$r_1 = 0.834, r_2 = 0.721, r_3 = 0.777, r_4 = 0.785,$$

$$r_5 = 0.553, r_6 = 0.830$$

由于关联度大表明影响腐蚀的程度也大,综上所述可得出,影响碳钢、低合金钢在全浸区局部腐蚀的主要环境因素应为:海水温度、海生物附着及 pH。

另外,表 4 列出了碳钢(Q235)和低合金钢(16 Mn)在 4 个海区中平均腐蚀率。

表 4 碳钢(Q235)和低合金钢(16 Mn)在 4 个试验海区中平均腐蚀率(mm/a)

Tab.4 Average corrosion rate (mm/a) data of carbon steels and low alloy steels at four sea areas

钢种	时间(a)	青岛	舟山	厦门	榆林
Q235	1	0.19	0.19	0.20	0.10
	2	0.16	0.19	0.15	0.087
16 Mn	1	0.18	0.15	0.17	0.11
	2	0.16	0.15	0.14	0.09

按照上述同样工作程序,可得出各子因素影响母因素(碳钢、低合金钢的平均腐蚀率)的关联度—— $r_1, r_2, \dots, r_6$,按大小排序的结果为:

Q235(1a) 溶氧 > pH > 盐度 > 温度 > 海生物附着 > 流速;

Q235(2a) 溶氧 > 盐度 > pH > 温度 > 海生物附着 > 流速;

16 Mn(1a) 溶氧 > pH > 盐度 > 温度 > 海生物附着 > 流速;

16 Mn(2a) 溶氧 > pH > 盐度 > 温度 > 海生物附着 > 流速。

综上所述可知:影响碳钢、低合金钢在海水全浸区平均腐蚀率的海洋环境因素主要为:溶氧量、pH 和盐度。

3 讨论

海水环境因素较多,除了上列 6 个以外尚有细菌种类和数量,生物耗氧量,化学耗氧量,波浪冲击情况等等,而本文就已知 6 个因素,应用灰色理论的灰关联分析法,求出影响碳钢、低合金钢海水腐蚀的主要环境因素。

在现场试验条件下,海生物附着部位与未附着部位间形成氧浓差电池(当海生物死亡之后更为明显)。加之海水温度高,盐度高,加剧氧向钢表面扩散速度,因而,海生物附着部位 pH 也有变化,促进了附着部位的局部腐蚀。对钢铁在海水中的局部腐蚀而言,尽管温度的影响较大,但其他影响因素交互作用,可能在不同试验海区有所不同。

对全面腐蚀来说,前人的结果已表明,由于海生物附着和海水温度影响了海水中溶解氧向钢表面的扩散,使钢材的全面腐蚀量减小,因而海生物附着对全面腐蚀起到一定防护作用。因为海水腐蚀是氧去极化过程,溶解氧向钢表面的扩散控制着海水腐蚀程度。而 pH 的高低,影响着钙镁沉淀物的多寡,在钙镁沉淀物少的海区全面腐蚀就大。因此上述结果从局部腐蚀机理,全面腐蚀机理和现场试验结果都基本吻合。

4 结论

(1) 应用灰关联分析法,解析了海水环境因素对碳钢、低合金钢在全浸区局部腐蚀深度的影响,根据关联度的计算结果表明,主要环境因素为海水温度、海生物附着程度和海水盐度。

(2) 关于海水环境因素对碳钢、低合金钢在海水全浸区全面腐蚀的影响(按平均腐蚀率计),根据关联度的计算结果,海水中溶氧量、pH 和盐度成为影响碳钢、低合金钢全面腐蚀的主要环境因素。

参考文献

- 1 王昌祥,张翔等。人工神经网络在土壤腐蚀评价中的应用。见:中国材料研究会编。生物及环境材料。北京:化学工业出版社,1996,531~534
- 2 郭稚弧,邢政良等。中国腐蚀与防护学报,1996,16(4):307~310

- 3 蔡建平,柯伟等。中国腐蚀与防护学报,1997,17(4): 303 ~ 306
- 4 王轩义,王光雍等。腐蚀科学与防护技术,1998,10(3): 171 ~ 173
- 5 邓聚龙著。灰色预测与决策。武汉:华中理工大学出版社,1992。105 ~ 108
- 6 罗逸,李平等。腐蚀科学与防护技术,1997,9(1): 70 ~ 74

GREY RELATIONSHIP ANALYSIS FOR MAIN ENVIRONMENT FACTORS OF STEEL CORROSION IN SEA WATER

ZHU Xiang rong¹ ZHANG Qi-fu²

(¹ Center Iron and Steel Research Institute, Qingdao Research Institute for Marine Corrosion, 266071)

(² Center Iron and Steel Research Institute, Laboratory of Surface Technology and Corrosion Engineering, Beijing, 100081)

Received: Mar. 9, 1999

Key Words: Iron and Steel, Sea water corrosion, Grey relationship analysis, Environment factors

Abstract

The relationships between corrosion of steel and environment factors in sea water have been studied by grey relationship analysis methods. The main environment factors of localized corrosion depth of carbon steel and alloy steel and average corrosion rate in sea water have been found in accordance with grey relationship grade. The analysis conclusion are in line with the actual situation. Grey relationship analysis affords new idea and mathematics basis evaluation of sea water corrosivity.

(本文编辑:张培新)