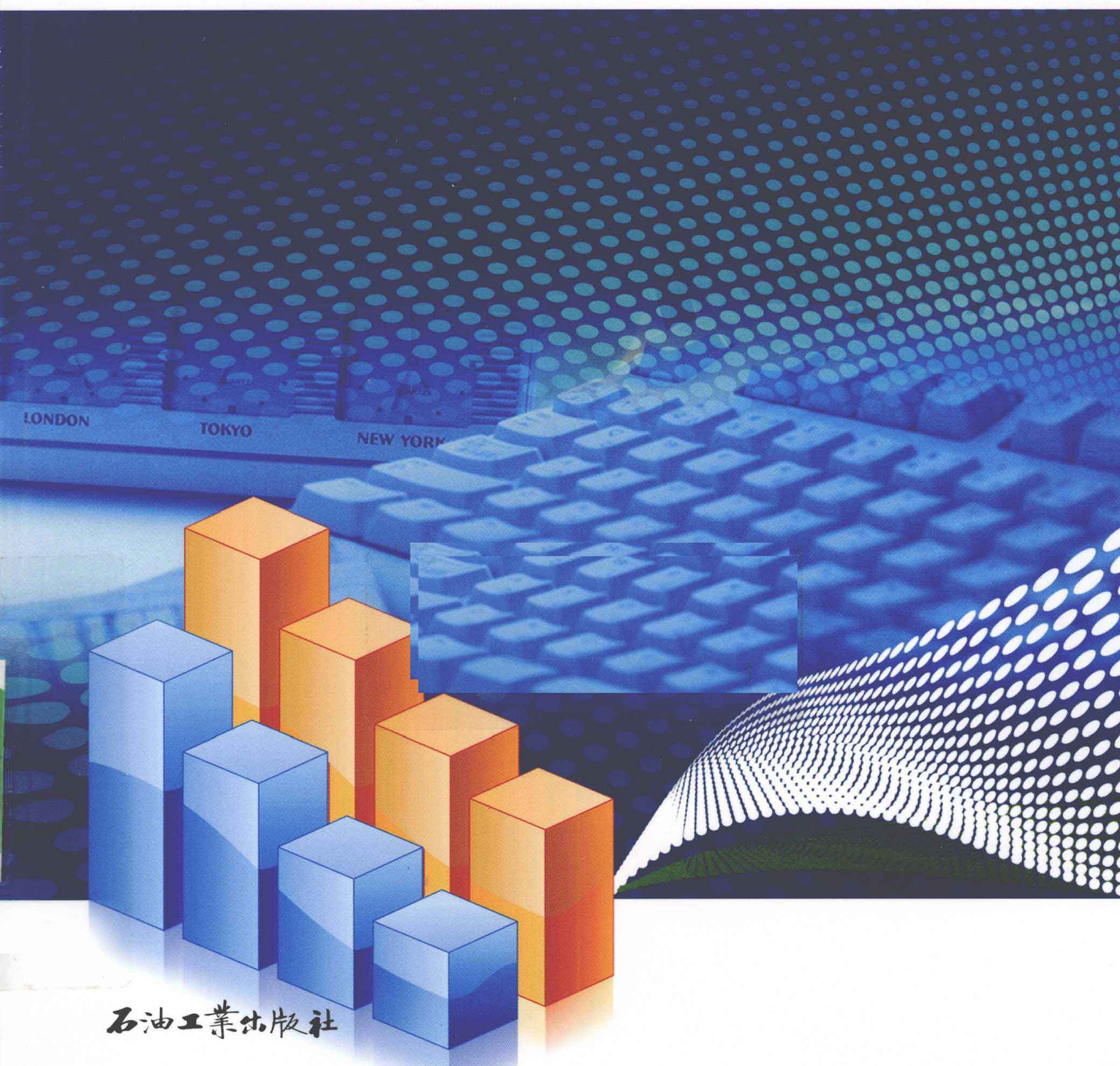


Corrosion Prediction and Basic Chemometrics
From Experiments to Data Analysis, Modeling and Prediction

腐蚀预测和计量学基础

—— 从试验到数据分析，建模与预测

翁永基 李相怡 编著



石油工业出版社

Corrosion Prediction and Basic Chemometrics
From Experiments to Data Analysis, Modeling and Prediction

腐蚀预测和计量学基础

——从试验到数据分析,建模与预测

翁永基 李相怡 编著

石油工业出版社

内 容 提 要

本书为国内首部论述腐蚀预测的专著。全书共分 11 章,内容包括腐蚀现象量化、试验方法设计、腐蚀数据获得和处理、腐蚀模型分类和建立、腐蚀预测理论和方法,以及腐蚀预测与检验等。全书以对腐蚀本质的确定论、概率论及分形理论认识为主线,研究腐蚀—时间模型、腐蚀—因素模型及模拟加速试验模型的设计及建模;讨论了建模和预测的误差分析及检验;介绍了非线性映照、主分量分析、聚类分析、神经网络、灰色理论及分形混沌理论等非线性技术作为贫信息体系(复杂随机腐蚀数据)的数据处理工具;提出了统计预测和信息预测的思路,并介绍了以分形动力学模型为基础的虚拟腐蚀试验预测方法等。

本书内容丰富、结构简明、语言通俗、观点新颖,同时配有大量的计算实例,以及计算机程序和相关基础知识介绍,是腐蚀预测入门的基础教材,可读性强。

本书可作为高等学校腐蚀学科的研究生教材,内容适当筛选后也可作为腐蚀培训班教材,供生产单位的工程技术人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

腐蚀预测和计量学基础/翁永基等编著.

北京:石油工业出版社,2011.3

ISBN 978-7-5021-8082-9

I. 腐…

II. 翁…

III. 腐蚀-预测技术

IV. TB304

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 202496 号

腐蚀预测和计量学基础

翁永基 李相怡 编著

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.com.cn

编辑部:(010)64523536 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2011 年 3 月第 1 版 2011 年 3 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:25

字数:640 千字

定价:90.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

材料腐蚀对工农业生产安全、环境生态平衡、资源和经济等各方面造成的恶劣影响在世界各国受到越来越多的重视。由于腐蚀是材料和环境作用造成的缓慢变化过程,其变化速度往往需以年,甚至更长时间单位来表示,再加上腐蚀现象的随机性,致使基于试验观察的腐蚀研究需要花费很长时间和大量的重复劳动。

材料腐蚀预测技术是以短期腐蚀数据推测长期腐蚀行为、以小样本腐蚀数据推测大样本腐蚀规律、以简单条件的室内腐蚀数据推测实际环境的材料腐蚀。它和腐蚀试验一起构成腐蚀研究的两大支柱。目前腐蚀预测技术还不够完善,对腐蚀研究的贡献尚不足以和腐蚀试验的贡献相比。

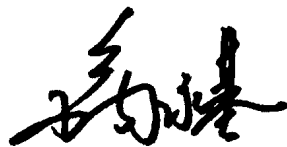
我赞同“预测是科学加技巧的艺术”的说法。换句话说,预测技术不存在唯一方法,需要经验和灵感。至少根据目前研究水平,不能规定对什么体系或问题必须采取什么方法,或用什么方法必能获得成功等。上述说法的另一层意思是预测是一种科学推测,它不同于确定性结论,也不同于科学假设或猜想,当然更不是算命先生那一套。预测需要有充分的科学基础,包括:对研究问题的本质了解,足够的数据库,合理的预测方法和对预测结论的严格检验等。在数学工作者介入腐蚀预测和腐蚀工作者学习预测技术这二者之间,我更提倡后者。

本书用全新观念和体系介绍腐蚀预测及其相关学科基础,涉及对腐蚀理解、腐蚀特征量化、腐蚀试验设计优化、腐蚀数据处理分析、腐蚀建模和预测等许多领域。仿照化学计量学概念,将它们通称为腐蚀计量学。由于计量学内容广泛,本书重点介绍与腐蚀预测较密切的基础知识。其中,分形理论在腐蚀研究中的应用和腐蚀图像处理技术等虽还不很成熟,但考虑它们可能代表一种新潮流方向,所以也将这些内容归纳进来。本书引用的实例是帮助读者体会预测技巧,多数是作者长期腐蚀研究中经历的,得到过一定程度的实践检验。案例没有强调系统性,不代表腐蚀预测的全部,因个人经历局限,多数预测以钢铁与土壤腐蚀为背景,这不代表其他领域的预测不重要或无成功案例。正如前面强调的,这些例子只表明成功应用过的方法,并不排除其他,甚至有更好的方法在同样情况下应用,也不保证这些方法用于其他情况也一定成功。

本书写作断断续续近 10 年,最大困难来自作者能力。动笔方恨见识浅、写书才知学海深,几次几乎打退堂鼓,最终鼓足勇气坚持下来。成稿后承蒙柯伟院士、李鹤林院士热情推荐,石油工业出版社的鼎力相助。我们的学生及参与过我们合作课题的许多技术人员为本书提供了丰富案例。本书多数程序都是作者结合研究课题需要自己编制的。此外,写作中也参考或引用了一些基础教材,特此向他们一并表示感谢。目前书海如潮,但这个题材的书籍几乎没有,

本书虽尚浅薄总还聊胜于无。书中不足和错误之处难免,望读者不吝来信赐教(联系方式: weng_yj@139.com 或 wengyj@cup.edu.cn)。

正如读几本美术书不能当画家、读几本写作书不能成作家一样,不能指望只靠书本掌握腐蚀预测技术,须依靠实践,在实际中积累技巧。我提倡腐蚀工作者学一点试验设计、数据分析和模型预测方面的知识来提高他们的工作质量,更希望本书能成为“引玉之砖”和“铺路之砖”,促使更多腐蚀工作者应用预测技术来解决实际生产难题。



2007 年 4 月于北京昌平

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 腐蚀预测意义	(1)
第二节 化学计量学简介	(2)
第三节 基于计量学的腐蚀预测	(2)
第四节 本书内容和结构	(3)
第二章 腐蚀本质和量化指标	(6)
第一节 腐蚀现象	(6)
第二节 对腐蚀的三种认识	(6)
第三节 腐蚀的描述	(11)
第四节 质量流失指标	(13)
第五节 强度损失指标	(14)
第六节 不均匀腐蚀指标	(16)
第七节 腐蚀统计指标	(18)
第八节 腐蚀分形特征	(24)
第三章 腐蚀试验设计及优化	(25)
第一节 目的和原则	(25)
第二节 试验方法分类	(25)
第三节 试验研究模式	(26)
第四节 腐蚀—时间试验设计	(27)
第五节 腐蚀—因素试验设计	(30)
第六节 模拟加速试验设计	(41)
第七节 采样技术	(44)
第八节 试验精度控制	(46)
第四章 随机体系的数据处理	(51)
第一节 两类不同的腐蚀数据	(51)
第二节 误差理论及正态数据运算规则	(52)
第三节 任意分布数据的运算规则	(62)
第四节 正态分布数据的比较	(63)
第五节 任意分布数据的比较	(68)
第六节 数据分布特性检验	(71)
第七节 数据坏值剔除	(83)
第五章 贫信息体系的数据处理	(86)
第一节 腐蚀数据矩阵	(86)
第二节 贫信息体系和模式识别	(96)

第三节	非线性映照(NLM)技术	(100)
第四节	主分量分析法(PCA)	(104)
第五节	灰色理论及方法	(108)
第六节	人工神经网络	(117)
第七节	谱系聚类分析	(124)
第八节	因子分析(FA)	(127)
第六章	分形体系的数据处理	(135)
第一节	分形基础知识	(135)
第二节	分维计算方法	(139)
第三节	分维的应用	(145)
第四节	腐蚀图像的灰度指标	(148)
第五节	腐蚀图像的分维指标	(155)
第六节	多重分形谱和腐蚀量的关系	(163)
第七节	曲线分维研究管地电位时间序列	(171)
第七章	腐蚀模型和建模过程	(178)
第一节	实验数据预处理	(178)
第二节	试验数据拟合技术	(182)
第三节	腐蚀模型的类型	(193)
第四节	幂函数模型	(196)
第五节	极值统计模型	(203)
第六节	主分量分析建模	(214)
第七节	灰色建模	(222)
第八节	腐蚀的分形动力学模型	(233)
第八章	腐蚀预测理论和方法	(243)
第一节	预测理论初步	(243)
第二节	统计预测	(247)
第三节	信息预测	(262)
第四节	虚拟腐蚀试验	(274)
第九章	实例分析	(282)
第一节	华东输油管道沿线土壤腐蚀调查	(282)
第二节	大港油田土壤腐蚀模型	(287)
第三节	塔里木地区环境腐蚀试验	(297)
第十章	概率论和数理统计基础	(312)
第十一章	分形和混沌的应用	(337)
附录	概率论中常用数值表和优化设计试验表	(371)
一、	概率论和数理统计用表	(371)
二、	试验设计用表	(386)

第一章 绪 论

第一节 腐蚀预测意义

腐蚀是环境作用下材料逐渐丧失使用功能的现象,主要由化学和电化学作用等因素造成。腐蚀给国民经济带来巨大损失,早在 1975 年,据美国 Battele 研究所调查,美国的年腐蚀损失为 825 亿美元,其中包括了直接损失和间接损失,相当于国家 GNP (Gross National Product, 国民生产总值) 的 4.9%;1995 年重新调查,表明美国年腐蚀损失为 3000 亿美元,相当于国家 GNP 的 4.2%。20 年来,美国国民经济总值增长约 4 倍,但腐蚀损失同样随之增加,只是由于腐蚀科学技术的发展,使腐蚀所占比例略有降低。我国曾在全国范围内开展过多次腐蚀损失调查,但数据覆盖面不够广泛,调查方法也不够规范。仅仅从个别部门、个别时段的统计数据看,也是十分惊人的。如:1986 年由武汉材料保护研究所调查我国机械行业腐蚀损失为 116 亿元;1999 年化工防腐蚀协会统计,我国石化和化工行业腐蚀损失达 400 亿元;1998 年仅中原油田一个单位,因腐蚀造成设备报废和改换费用就达 4000 万元/年,加上间接费用超过 1 亿元/年。腐蚀发展过程比较隐蔽,容易引发突发性事故,如果造成人员伤亡和环境破坏,其损失更是无法用金钱能够衡量。

腐蚀科学和技术发展为控制腐蚀提供了强有力手段,但并不是所有腐蚀都可以被完全控制或消除的。前面介绍的美国 20 年来腐蚀损失统计数字告诉我们,相当一部分腐蚀现象目前还难以完全控制,原因包括技术、经济和管理等多方面因素。当腐蚀成为一种难以完全消除的破坏现象时,能够提供腐蚀发展程度的预测技术就显得十分有用,至少它为我们提供了采取预防措施和避免突发事件发生的机会,具有极大的现实意义。

从腐蚀学科本身来说,腐蚀试验和腐蚀预测是腐蚀科学研究的两大支柱,前者提供腐蚀现象的科学描述、数据积累和规律研究;后者则提供数据解析、建模和预测及检验,例如包括预测方法、信息反馈和模型修正等,它们为腐蚀理论应用开辟了广阔前景。尽管从目前的研究发展来看,这两个领域的发展很不平衡,较多人关心和从事腐蚀测试及试验等新技术研究而对腐蚀预测技术还不够重视。所以目前腐蚀预测技术对腐蚀研究贡献尚不足和腐蚀试验研究相比,但这并不能说明,腐蚀预测的重要性不及腐蚀测试和实验技术。

材料腐蚀预测是以短期腐蚀数据推测长期腐蚀行为,以小样本腐蚀数据推测大样本腐蚀规律,以简单条件室内腐蚀数据推测实际环境材料腐蚀。它们以腐蚀规律为基础,以科学推理等为手段。鉴于腐蚀科学是一门实验科学,腐蚀规律的建立不是主要靠理论,而更多依赖计量学范畴的工作,如:腐蚀特征量化、腐蚀数据获取、腐蚀试验设计和优化、腐蚀数据处理和分析、腐蚀建模和规律验证等内容。通俗地说,计量学是实验结果和理论规律之间的联系桥梁。仿照化学计量学概念,不妨将它们称为腐蚀计量学。换句话说,腐蚀计量学是腐蚀预测的科学基础,腐蚀预测是腐蚀计量学的重要组成部分。

第二节 化学计量学简介

计量学是研究各种学科中“量”的科学,包括“量”的获取、“量”的特性和“量”的变化规律等。化学计量学(Chemometrics)一词是由瑞典化学家 Wold S. 仿照经济计量学(Econometrics)一词在 1971 年提出的,是数学和统计学、化学及计算机科学三者交叉的边缘学科。1974 年,在美国西雅图成立国际化学计量学学会(International Chemometrics Society,简称 ICS),并对化学计量学做了如下定义:化学计量学是化学的一门分支学科,它应用数学和统计学方法,设计或选择最优量测程序和实验方法,并通过解析化学量测数据而获得最大限度信息。这门崭新化学分支学科有其自身的学科体系,是化学量测的基础理论和方法学;同时它还起着和统计学及包括逻辑学、拓扑学、图论等诸多数学方法以及计算机科学的接口和桥梁作用。计算机技术是这门学科基本和必需的工具。化学计量学研究范围极广,包括实验设计与优化、定量校正理论、信号分析处理、化学模式识别、模型参数估计、数据解析、过程模拟、人工智能、情报检索、实验室自动化等。较通俗地说,化学计量学是采用一种工具(计算机),应用两种方法(数学和统计学),开展三方面研究(试验设计、数据处理及解析、模型及预测)的一门学科。从 1982 年起,美国分析化学杂志(Anal. Chem.)两年一度的基础评论中开辟了化学计量专题;相继创刊了一系列和化学计量学密切相关的杂志,如:Chemometrics Intelligent Laboratory System, Journal of Chemometrics, Chemometric Window 等。在我国,从 20 世纪 80 年代起,每隔 3 年召开一次全国计算机化学会议,并于 1987 年在北京成功召开了第八届国际计算化学会议。我国科学家在化学模式识别等领域的创造性工作得到国际同行的好评。

从古代炼金术、炼丹术算起,化学已有上千年历史,但以定量研究为特征的近代化学直到 200 多年前才形成,这主要归功于天平等多种工具的使用。现代化学,尤其是物理化学、量子化学等学科的发展使人们对不少化学问题可以进行理论分析或计算。然而,化学理论的发展是相当滞后的,至今化学还未能形成物理学那样的系统化理论,多数情况下,理论仅起说明和解释作用,大量化学问题主要还是靠实验解决、靠实验数据说话。20 世纪 70 年代出现的化学计量学是理论和实验这两种极端方法之间的桥梁,既可弥补理论的滞后和不足,又可避免实验的盲目和低效。它作为化学和计算机等许多科学领域的接口,近年来发展迅速,受到越来越多的重视。

第三节 基于计量学的腐蚀预测

现代文明的三大支柱是:材料、能源和信息。其中,腐蚀现象是材料失效的重要原因,材料腐蚀从本质上说,多数属于化学、电化学过程。18 世纪,英国科学家伊文思等人通过对电极极化等问题的卓有成效研究,使腐蚀研究工作纳入定量的、科学的轨道。19 世纪初,初步形成了以腐蚀反应热力学和电极动力学等为基础的近代腐蚀理论。此外,针对腐蚀现象随机特性,建立了以数理统计、概率论为基础的研究方法。尽管如此,和化学学科一样,腐蚀科学在本质上依然是一门以实验为主的科学,腐蚀理论并没有起关键性或控制性作用。

本书按照化学计量学的概念,将腐蚀计量学研究内容规定为:采用计算机等工具,应用数学方法(函数、统计学,或更新的非线性方法),开展三方面研究(试验设计、数据处理及解析、

模型及预测)。具体包括4部分内容:(1)腐蚀测量技术;(2)腐蚀试验设计与优化;(3)腐蚀数据解析和处理;(4)腐蚀建模及预测。考虑到第一部分腐蚀测量已经有许多书籍介绍过,所以本书重点介绍后三部分内容。这些领域中有些尚属空白,多数刚在起步或探索阶段,至少可以说,目前还没有形成系统的,或缺乏可借鉴的成熟经验。

本书介绍的三部分内容中,腐蚀建模及预测是“重”中之“重”。从本质上看,腐蚀模型只是描述腐蚀规律的数学形式,但建模过程却包含“质”的飞跃:需要依据大量和完整的数据基础,通过正确和合理的解析方法来获得。所谓“正确和合理”的解析方法是来自对腐蚀问题的本质了解,并需要接受腐蚀预测的检验。腐蚀预测是腐蚀模型的延伸和应用,是又一次“质”的飞跃:从数学模型到预测模型、根据预测结果检验模型的合理性、获得反馈信息,以便不断修正模型。所以有人说“预测是一门艺术,需要科学加技巧”。换句话说,预测不存在唯一方法,需要经验和灵感。预测是一种科学推测,它既不同于确定性结论,也不同于科学假设或猜想,当然更不是算命先生那一套。预测本身包括方法和推论,以及预测结果应用等也都需要遵循一定规则。本书希望通过尽可能系统地揭示腐蚀预测领域的相关科学基础,给读者一个完整的知识体系。既希望破除腐蚀预测虚无缥缈的神秘感,也避免将预测只看作按公式外推计算的简单方法,使之成为更多人手中的研究工具。当然本书许多内容应看做是阶段研究成果,需要不断补充、更新和改进。

第四节 本书内容和结构

本书共有11章,包括:正文9章,资料汇编两章和附录。

正文共9章,大致分为三大块:第一章至第三章是腐蚀基础知识;第四章至第六章是腐蚀数据解析(处理)技术;第七章至第九章是腐蚀建模、腐蚀预测和实例分析等。具体内容如下所述。

第一章绪论介绍腐蚀预测的相关基础和背景,并提供全书内容导读。

第二章介绍腐蚀本质和量化指标,即讨论对腐蚀本质认识和腐蚀定量表征方法。随着腐蚀研究的深入,本书提出一个全新观点,认为腐蚀现象从本质上可以分别看作确定现象、随机现象,或更复杂的,即所谓“分形”或“混沌”现象。不同观点来自对腐蚀本质不同层次的认识,也导致腐蚀描述方法、描述指标的不同。例如:对随机体系,采用传统概率论的分布函数及特征参数来表示。但对于分形体系,则需要用完全不同的另一套参数,如分维等指标来描述。本章也介绍了腐蚀指标的表示方法和获取途径。

第三章介绍腐蚀试验设计及优化,包括腐蚀试验类型、设计和优化原则等内容。因为腐蚀特征和腐蚀规律往往并不是通过简单测试能直接得到,更多的需要通过腐蚀试验获得,例如:通过合理安排的腐蚀试验获得某个因素或某些因素对腐蚀量的影响规律。本章重点讨论了时间序列和多因素腐蚀试验的优化方法。

第四章至第六章介绍腐蚀数据处理技术,这是腐蚀计量学的基础,也是本书重点内容。根据对腐蚀认识的不同层次,将随机统计体系数据处理、贫信息体系数据处理和分形体系数据处理各列一章介绍。其中第四章归纳传统概率统计方法,第五章总结自20世纪80年代以来,在腐蚀研究中被广泛采用的模式识别及灰色理论、神经网络等非线性方法。虽有观点认为分形也属于贫信息体系,可看作特殊的模式识别技术,但本书将它和模式识别等技术分开,单列为一章,理由之一是考虑这种技术近年应用广泛,今后可能发展迅速;理由之二是这种技术和模

式识别等存在某些本质性差异,它不仅是一种数据处理或拟合技术,而且还可以揭示随机现象的某些深层内涵。如本书介绍的依据分形过程建立的腐蚀发展预测模型,可以将宏观腐蚀规律和腐蚀表面微观机制联系起来,这些目标是模式识别技术难以达到的。这三章内容反映了腐蚀研究的深入过程:早期采用概率统计方法来处理腐蚀数据,包括对两类不同腐蚀数据的处理、数据比较、分布类型检验和数据坏值剔除等;20世纪80年代后,在我国开展了模式识别等方法处理腐蚀数据,最初限于土壤腐蚀研究,后来在许多腐蚀领域取得应用,采用技术也从最初的非线性映照、主分量分析、聚类分析等扩展到因子分析、灰色理论、神经网络和模糊数学等方法。这些方法更多在我国化学界,尤其分析化学领域大量应用,取得的成绩在国际化学界十分瞩目。腐蚀领域的研究也构成我国化学计量学的特色之一。分形理论被誉为物理学上继相对论、量子力学之后的第三次革命。分形方法以全新观念来处理复杂随机现象,通过其杂乱无章现象的表面来揭示其内在深层规律性。虽然它在腐蚀研究中应用还只是近几年的事情,还没有形成完整系统的体系,但本书介绍的有限事例,如:在研究腐蚀随机波动性及研究腐蚀图像特征等领域所取得的成功,足以证明它们作为一种全新观点和研究方法,在腐蚀研究中具有重要的开创性意义。

第七章介绍腐蚀数据建模,第八章介绍腐蚀预测技术。它们建立在前几章腐蚀计量学研究基础上。建模和预测是人们认识自然现象的完整全过程,前者是以客观世界为对象,通过一次“映照”获得映象(数学模型);后者则是以数学模型为对象,通过又一次“映照”获得预测模型,根据预测模型预测结果和客观世界的对照,来检验这二次“映照”的“失真”程度,获取修正模型的反馈信息。本书对模型建立、检验、修正原则作一般性讨论,并具体介绍建模中的关键技术。在腐蚀预测技术章节,主要介绍预测理论、预测过程的误差分析、预测检验等基本知识,并重点讨论两类预测基础(统计和信息)、三种预测目标(腐蚀分布、腐蚀发展和环境腐蚀)和各种情况下的实际应用等。

第九章介绍部分实例,以作者经历的三次较大规模的系统腐蚀调查为蓝本,综合演示了如同本书副标题所述“从试验到数据分析,建模与预测”的全过程。实例按时间次序排列,介绍中又各有侧重,避免重复。例如:第一个实例是1978—1982年在华东输油管线沿线的调查,这是我国首次采用模式识别技术分析土壤腐蚀,并取得成功的例子,所以重点介绍传统方法的无能为力和模式识别方法的效果,并讨论应用模式识别方法的关键技术,如:关键参数选择、不同方法预测结果对照等。第二个实例是1991—1994年在我国大港油田的土壤调查,当时模式识别等新技术在腐蚀中应用已经比较广泛,所以介绍中突出了应用领域,例如:不仅用模式识别来预测土壤腐蚀等级,还用于腐蚀试验前的埋点分布等;此外,重点讨论了各种腐蚀指标的预测模型、不同关键参数对预测模型精度的影响等。第三个实例是1992—1995年在塔里木地区的环境腐蚀调查,这是塔里木油田开发前期组织的一次大规模区域环境腐蚀调查,在近20000平方千米区域,通过埋片试验和环境调查,研究各类钢铁、水泥混凝土等材料的腐蚀规律。此时,模式识别等技术应用已经趋于成熟,介绍中突出应用中的范围“大”和“广”。由于区域面积大,地区差异明显,所以采用分南北两个区域分别建模。此外,模式识别技术也被用在更广的研究对象上,如:二类碳钢腐蚀行为差异的比较、土壤垂直方向宏电池腐蚀性的预测、土壤理化性质对腐蚀影响的分类关系等。近年来,我们采用分形理论和方法对塔里木现场腐蚀试片图像进行了新的研究,挖掘出不少新的有价值规律,但由于分形理论在腐蚀中应用还不够单列一节来系统介绍。大量分形方法的应用分散放在本书各部分,尤其是第六章中介绍。

为避免正文过于臃肿,使本书结构更简洁、内容更清晰,摘编了第十章及第十一章。这两

章是本书预测采用的主要分析基础。这些领域目前书籍不少,但没有大量阅读很难掌握其精髓。作者精心摘编力求内容少而精、结构体系完整、文字通俗易懂,为没有学过这些内容的读者提供自学指导,也可为学过的读者提供复习提纲。本书将概率论中常用数值表和优化设计的试验表汇集成“附录”内容,以方便读者使用时查阅。

本书涉及大量的计算机程序,它们是完成腐蚀模型和预测过程所必需的。书中介绍的多数程序是自编的,虽不敢说是最优的,但都经过实际运算检验。由于历史原因,早期(20 世纪 80 年代)编制的程序(如主分量分析、非线性映照、聚类分析等)多采用 Basic、QB 等语言,这次也没有更新,所以不提供原程序,只给出程序框图和运算结果,读者可按其思路用新语言重新编写。后期程序都采用 MatLab 语言,它们构成本书的重要技术组成。本书在介绍计算方法时一般先用相当篇幅叙述其数学原理和计算过程,然后再用 MatLab 程序告诉读者如何简化实际计算。这样做是为了避免给读者造成只懂方法、不会计算或者只会计算、不知原理这两种极端的影响。

本书涉及知识范围极其广泛,除了腐蚀基础专业知识外,还包括科学实验、函数分析、数学建模、预测理论、概率论、模式识别、分形理论等众多学科的基础知识。作者写作中参考了大量、各领域的基础教材和书籍,限于篇幅难以一一列出致谢,只对书内引用的数据、图表、重要示例等内容在章末列出了参考文献。

这个领域的书籍,无论内容范围及编写体系等均缺乏成熟模式,本书权当一次试验,效果如何还需读者评价。

第二章 腐蚀本质和量化指标

本章讨论腐蚀现象本质、对腐蚀认识的3种层次及相应的量化描述指标。内容包括确定论指标(质量流失、强度损失和不均匀性),概率论指标(腐蚀基本分布类型、极值分布类型以及相关分布函数、数字特征等介绍)和腐蚀分形指标等。

第一节 腐蚀现象

腐蚀是一种材料因环境作用逐渐失效的现象,其本质是材料表面与环境介质之间发生化学或电化学多相反应,其结果是导致材料破坏或侵蚀。腐蚀在微观上,是材料相态或价态发生变化;在宏观上,是材料质量、强度等性能损失。

近代腐蚀研究范围已不仅仅局限于金属,还包括非金属、高分子材料及复合材料等所有材料。所以,除了金属腐蚀以外,岩石风化、木材腐朽、塑料老化、橡胶发黏变硬、高分子材料降价分解、混凝土开裂及中性化等,一切因环境化学作用导致的材料逐渐失效现象都可归纳到腐蚀研究领域。当然,金属腐蚀最重要,也研究得最详细。从热力学观点看,除极少数贵金属(金、铂)外,各种金属都有与周围环境介质发生作用而转变成离子的倾向,或者说,金属腐蚀是从矿石提炼金属过程的逆向过程。所以金属腐蚀一般是自发的、放出能量的过程。除了利用干电池中外壳锌金属的腐蚀来得到电能外,多数腐蚀过程释放的能量都转化为环境热能,没有被利用,白白浪费。

腐蚀和磨损及断裂构成材料失效的三大形式。许多实际失效事例中,磨损及断裂也往往和腐蚀过程有密切联系,形成某种协同作用关系。前面已经说过,按世界各国的统计资料,腐蚀造成直接经济损失一般占各国民生产值 GNP 的 2%~4%。此外,腐蚀对地球上本已十分紧缺的资源造成极大浪费、破坏或污染自然环境。因腐蚀而导致的材料及设备事故更有可能对人员生命构成威胁。所以腐蚀研究日益受到重视。

许多腐蚀书籍根据环境特征对腐蚀现象分为自然环境腐蚀和工业环境腐蚀等类型;或者根据腐蚀原因来分类为:细菌腐蚀、应力腐蚀、氢腐蚀、腐蚀疲劳、冲蚀、气蚀、磨蚀等类型。从计量学角度,主要考虑腐蚀形貌和腐蚀失效形式,例如可分为全面腐蚀(包括均匀和不均匀腐蚀)和局部腐蚀。局部腐蚀形式更多,大致可分为点蚀或溃疡型和裂纹型。根据失效形式可区分为:以质量损失为主(材料表面物质流失)和以强度损失为主(失去机械性能等)两类。讨论材料腐蚀表征时,它们会有所不同。材料和环境种类千变万化,腐蚀类型和形态也是千差万别,本书主要从计量学角度来考虑腐蚀的表征方法。

第二节 对腐蚀的三种认识

腐蚀定量描述是建立在对腐蚀本质认识的基础上。如果把英国科学家伊文思建立极化理论作为腐蚀科学起始,最初是采用数学方程、公式等来描述腐蚀规律,例如:描述活化极化 Tafel 公式、描述直流杂散电流腐蚀的法拉第定律等。此时将腐蚀看作具有确定量的过程。随着

对腐蚀定量描述精度提高,发现腐蚀是围绕某个确定值作上下波动的随机现象,采用概率论和统计方法能更好描述,从而大大提高了对腐蚀现象的理解和描述精度。但是后来许多实践表明,统计方法在腐蚀研究中也有限性,对复杂腐蚀现象研究常力不从心,无法获得有效结果。有某种迹象表明,腐蚀很可能像布朗运动或流体湍流那样,是一种无序性很强的复杂随机现象。根据近年发展的混沌理论,这类体系应看作分形体系,采用分形方法来研究。

综上所述,本书对腐蚀现象的认识和描述归纳为 3 个层次,并提出相应处理方法。

一、确定论方法

多数腐蚀是自发产生的,所以最初把腐蚀看做是在某些环境下必然发生的现象,用绝对的、确定论的方法来描述腐蚀过程。这种研究方法在 20 世纪科学研究中曾风靡一时,例如:著名的牛顿力学三大定律全部采用严格的数学公式,完美无缺地描述当时已知的全部力学规律。同样在腐蚀描述上也倾向这类方法。例如:美国 ASTM 总结得到金属大气腐蚀量和时间成双对数关系,即幂函数方程:

$$W = At^n \quad (2-1)$$

式中 W ——腐蚀量或深度;

t ——腐蚀发生时间;

A, n ——在一定条件下均为常数。

这种公式形式在许多场合被验证正确。例如:在我国自然大气环境下,17 种低碳钢及耐候钢的腐蚀深度和暴露年份就符合上述关系,尽管其拟合方程参数差别很大,见表 2-1。

表 2-1 17 种低碳钢及耐候钢在我国自然大气环境下的拟合方程参数^[1]

材 料	A							n						
	北京	青岛	武汉	江津	广州	琼海	万宁	北京	青岛	武汉	江津	广州	琼海	万宁
06CuPCrNiMo	26	48	34	52	42	19	29	0.34	0.40	0.31	0.41	0.43	0.72	0.64
09CuPNi	27	48	34	56	40	21	27	0.34	0.41	0.28	0.41	0.49	0.73	0.64
10CrCuSiV	27	51	40	53	43	20	26	0.34	0.38	0.21	0.50	0.49	0.75	0.63
09CuPTiXt	27	51	36	53	39	18	26	0.42	0.48	0.33	0.40	0.50	0.88	0.77
09CuPCrNiA	27	53	32	56	42	18	30	0.33	0.42	0.36	0.41	0.43	0.87	0.74
10CrMoAl	29	49	44	62	47	19	27	0.32	0.31	0.20	0.54	0.55	0.82	0.70
15MnMoVNi	27	46	37	55	45	18	26	0.42	0.46	0.34	0.44	0.50	0.93	0.87
14MnMoNbB	31	49	47	66	51	22	27	0.41	0.49	0.28	0.43	0.50	0.84	0.76
12CrMnCu	31	53	46	63	53	25	28	0.41	0.49	0.26	0.49	0.50	0.82	1.00
D36	29	52	43	63	52	21	25	0.46	0.58	0.31	0.42	0.48	1.04	1.22
16MnQ	28	52	45	61	46	20	29	0.47	0.58	0.31	0.43	0.56	1.03	1.22
3C	29	57	42	63	51	24	26	0.54	0.56	0.38	0.43	0.47	0.98	1.44
Q235(A3)	30	59	47	72	56	23	33	0.44	0.55	0.31	0.43	0.42	0.98	1.40
09MnNb	28	59	43	69	52	22	27	0.54	0.57	0.37	0.42	0.51	1.14	1.53
16Mn	31	58	47	83	60	24	33	0.46	0.58	0.39	0.45	0.48	1.03	1.61
20	33	68	49	85	57	27	34	0.42	0.58	0.29	0.44	0.44	1.08	1.51
08Al	34	120	56	126	65	29	55	0.48	0.66	0.42	0.61	0.59	1.58	1.90

幂函数方程在其他材料的环境腐蚀模型中也常采用。

用确定论方法研究腐蚀现象的其他例子还有:1975年,De Waard 和 Milliams 在大量实验数据基础上建立用温度、CO₂ 分压预测裸钢腐蚀速度的若模图(DWM 模型):

$$\lg(v) = 8.63 - \frac{2320}{T + 273} - 5.55 \times 10^{-3}T + 0.671\lg p_{\text{CO}_2}$$

或:

$$\lg(v) = 6.47 - \frac{1710}{T + 273} + 0.671\lg p_{\text{CO}_2}$$

式中 v ——腐蚀速度,mm/a;

T ——温度,℃;

p_{CO_2} ——CO₂ 分压,MPa。

基于 API-14E 的磨损公式,Salama 等人提出了多相流体的磨损腐蚀评价公式^[2]:

$$E = 5 \times 10^{-4} W v^2 d / (D^2 \times \rho)$$

式中 E ——磨损速度,mm/a;

v ——流体速度,m/s;

D ——管内径,mm;

W ——沙产出量,kg/d;

d ——沙尺寸,μm;

ρ ——混合物密度,kg/m³。

基于工程应用,还发展了许多估算复杂多相流体对材料的腐蚀模型^[3]。

20 世纪 80 年代,基于腐蚀单电极动力学方程,我们编制了计算混合电极腐蚀特性的微机程序^[4],可快速判定腐蚀体系类型、腐蚀电位、腐蚀电流等参数。将在第七章详细介绍。

确定论方法建立过程发展规律和参数模型。采用算术、代数和传统高等数学分析等研究对象的变化,是最简单和直观的一种研究方法。对不确定对象,如随机变量、分形体系等,往往也先从中寻找相对确定的参数,然后再按确定论方法处理。例如,含试验误差的腐蚀数据,其本质是正态分布的随机量,但习惯上可看作具有两个确定值(平均值和标准误差)的分布函数,用确定论方法处理。更复杂的非线性体系,只要能找到合适参数,仍可用确定论方法研究。如金属土壤腐蚀受众多环境参数影响,极其复杂。用模式识别方法(如主分量分析)建立腐蚀和众多环境参数间多元线性函数[式(2-2)],再按确定论方法处理:

$$v = \sum_{i=1}^n (a_i \times x_i) \quad (2-2)$$

式中 v ——腐蚀速度;

x ——影响土壤腐蚀性关键因素;

a ——相应的系数(具体条件下为常数);

i ——关键参数种类编号;

n ——关键参数数量,一般取为 3~5 个就足以获得相关性良好的函数方程。

近年来,作者按分形方法处理腐蚀现象的重要途径是找到合适的腐蚀分形表征参数,用这

些参数建立确定论的,或者近似确定论的模型。所以确定论方法是研究腐蚀现象的基础,只是所采用的表征参数不一定是确定论方法中规定的腐蚀量、腐蚀速度等这些含义明确的简单物理量,而改为相应的统计参数或分形特征参数等。

二、概率论方法

取一组塔里木地区碳钢与土壤两年腐蚀的实验数据来分析腐蚀现象本质(表2-2)。

表2-2 相同条件下得到的碳钢与土壤腐蚀速度数据

序 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
腐蚀速度, mm/a	0.1108	0.1056	0.1007	0.1032	0.0970	0.1051	0.1035	0.0939	0.0961	0.0989

显然,同样钢试片、同样环境、同样暴露时间下得到的腐蚀速度并不完全相同。按确定论观点看,可以说全部试片发生了腐蚀(定性研究),或者说,腐蚀速度都为0.1mm/a左右。假如当时称量的精度只有如此的话,只能认为全部腐蚀试片的腐蚀速度“相同”。所以在定性和低精度研究中,腐蚀现象可以看作符合确定论的。

如果研究精度提高到0.01mm/a,那么数据之间差异不能忽略。实际上,无论如何严格控制试片表面状况一致、控制实验环境条件相同,这种差异只可能减小,绝不会消除。换句话说,实验得到的腐蚀速度是一种随机量,而不是确定量。其中个别的数据值不能代表随机量的整体,但可以以此推测这些数据的分布规律。举个类似例子,同时扔100个硬币,如果只扔少数几次,出现正、反面的概率不见得正好是1比1。理论上扔了足够多次数后,出现正、反面的概率必定相同,从有限次结果可以推断扔硬币结果的分布规律。

用坐标图表示,确定量和随机量区别在于前者代表坐标上一个点,而后者代表一群按一定规律分布(出现概率)的点或图形。

随机现象采用数理统计和概率论方法研究时,需要有一定数量的数据样本,确定它们的分布类型、分布函数形式和分布参数。例如,根据许多学者研究和观察结果表明:金属表面点蚀的发生数量服从泊松分布;304钢在氯化钠溶液中的点蚀诱导期服从指数分布;许多金属应力腐蚀寿命服从对数正态分布,而多数金属均匀腐蚀速度符合正态分布规律。

在处理类似表2-2数据时,习惯采用将全部数据累加后取平均值的方法,用其平均值0.1015mm/a来代表表2-2随机数据的最可能取值。这种做法有两点必须注意:

(1)只有经过统计验证后属于正态分布的随机量,其平均值才可在今后算术、代数和高等数学分析中当作确定量。其他类型分布的随机量,虽然也可按数据累加后取平均来计算平均值,但平均值所含信息有限,意义不大。

(2)对于正态分布随机量,只用平均值并不能完整描述,还必须同时采用代表波动幅度的标准偏差参数作补充。表2-2数据的标准偏差估计值为0.00514mm/a。对简单分布类型的随机量,一般也都需要两个参数来描述。例如,位置参数代表其最可能数值大小;形状参数代表数据波动幅度。更复杂分布需要两个以上,更多的参数描述,取决分布类型不同而不同。

总而言之,随机量腐蚀数据不是一个固定值,它可能取许多值中一个,甚至无限个,它以一定可能性(概率)取这些值。用统计方法可以确定它们的统计特征,这些特征包括:分布函数、概率密度函数、各种特征参数等。它们含义和确定方法详见本书第四章。

三、分形方法

统计方法比确定论方法更接近腐蚀本质的描述。但随着腐蚀研究深入和对定量要求不断

提高,发现统计方法在处理复杂腐蚀问题上能力有限。例如,研究金属土壤腐蚀时,一直试图用数理统计方法总结金属土壤腐蚀规律、寻找腐蚀和土壤理化性质相关性。但这些研究并没有获得真正意义的成功,以至有学者断言:金属腐蚀和土壤理化性质之间不存在简单的相关性。这个结论和常规认识相左,因为腐蚀和环境参数之间肯定应当存在某种联系。问题不是这种关系存在不存在,而是现有研究方法能不能找到和揭示这类复杂关系。

近年来,在非线性研究中异军突起的混沌理论给了某种启迪。混沌理论认为:自然界存在大量的无序体系或非平衡体系,例如流体湍流、布朗运动、远离平衡态的物态变化等过程。传统数学(包括数理统计和概率论)将它们看作对有序系统的摄动,并加以解释和处理,正是这种根本性缺陷,导致它们在研究无序性极强现象时显得软弱无力。分形方法提出了研究这种本质无序体系的新观念和新方法,是处理混沌现象的重要工具。混沌理论的出现许多领域引发了一场观念革命,在地形地貌几何学、分子生物学、计算机科学、材料科学,甚至在经济学、管理科学等人文学科领域均已取得极大成功,被有些学者称为继相对论、量子力学之后的第三次观念革命。

仍用前面例子说明,平行或重复试验得到的腐蚀数据属正态分布,可用平均值 μ 和标准偏差 σ 这两个统计特征描述。作者在徐州地区低、中、高腐蚀性土壤地点进行了同材料、同暴露时间、不同平行样本数量的腐蚀试验。表2-3给出数据统计特征。

表 2-3 碳钢土壤腐蚀统计特征

土壤 腐蚀性	腐蚀统计特征 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$	平行试片数量 n				
		3	6	12	15	18
低	平均值 μ	5.25	6.29	6.47	6.82	6.95
	标准偏差 σ	1.97	1.70	1.21	1.38	1.30
中	平均值 μ	33.55	33.88	34.07	34.34	33.94
	标准偏差 σ	4.11	2.71	4.80	4.54	4.32
高	平均值 μ	114.91	116.90	114.68	113.82	113.88
	标准偏差 σ	10.96	10.47	10.44	10.76	10.42

由表2-3可见,数据符合正态分布,特征参数有标准偏差和平均值。两个参数之间呈正相关,但并不严格对应,换句话说,它们的比值(变异系数)并非恒定。曾统计过全国土壤腐蚀网站49组和华东输油管道沿线36组钢试片的土壤腐蚀数据,标准偏差和平均值的比值有99%概率位于0.203~0.331。现再用分形理论来处理,假设传统统计得到的标准偏差 σ 不足以反映腐蚀数据随机性,需用分维修正为 σ^D (理由将在以后章节中说明)。结果发现,不管何种土壤,分维修正后的标准偏差和平均值之间呈现很好线性^[7]。用 $\lg(\mu)$ 和 $\lg(\sigma)$ 作图得到一条直线,直线斜率恰好相当于修正用的分维值。即:

$$\lg(\mu) \propto \lg(\sigma)$$

也可写成:

$$\mu \propto \sigma^D \text{ 或 } \mu/\sigma^D = \text{常数} \tag{2-3}$$

图2-1给出 $n=18$ 时 $\lg(\mu)$ 和 $\lg(\sigma)$ 的曲线,呈极好线性^[4]。分维 D 为1.34,该值超过1,表明腐蚀数据实际波动幅度要比统计方法得到的标准偏差更大一些。