

低碳钢人工神经网络腐蚀模型构建和改进

向 斌, 闫 华, 胡 舸
(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘 要: 为构建碳钢的酸雨腐蚀模型, 用 Autolab 电化学工作站测定了低碳钢 Q235 和 35 钢在模拟酸雨溶液中的腐蚀数据, 使用该数据建立了 3 层 BP 神经网络模型, 并使用交互检验方法对模型进行分析和改进。结果表明, NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 pH 值为影响酸雨腐蚀行为的主要因素; 改进后的模型预测精度更高, 可用作酸雨腐蚀研究的数值模拟。

关键词: 神经网络; 腐蚀速率; 酸雨; 碳钢

中图分类号: TG172.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-748X(2010)11-0837-03

Development and Improvement of Artificial Neural Network Corrosion Model for Low Carbon Steels

XIANG Bin, YAN Hua, HU Ge
(Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: In order to develop the corrosion model of low carbon steels in acid rain, corrosion data of low carbon steels Q235 and 35 in simulated acid rain were obtained by electrochemical work station with the brand of Auto-lab. Based on the data, a three-layer BP neural network model was built and used to forecast the corrosion rate. The cross-verification method was used to analyze and improve the model. The results indicated that the model prediction precision was higher than before, and the model could be used to simulate the corrosion experiment in acid rain.

Key words: neural network; corrosion rate; acid rain; carbon steel

0 引言

随着工业化进程, 化石能源大量消耗所带来的环境问题日益突出, 其中酸雨就是世界面临最重要的环境问题之一, 它影响着生态系统, 危害建筑及加速材料尤其是金属材料的腐蚀。金属的腐蚀行为受金属本身化学组成、表面状态及环境因素等各方面的影响, 而腐蚀速率与各影响因素之间是非线性关系, 很难得到准确的数学模型。迄今为止得到金属在某种条件下的腐蚀速率基本依靠试验手段。而随着计算机技术的发展, 应用特定的模型进行预测已成为可能。

将人工神经网络技术应用于腐蚀研究领域, 对于金属材料的腐蚀速率预测和研究有重要的现实意义。近年来不少研究者运用神经网络技术研究金属

的腐蚀, 如邓春龙等人用 BP 神经网络研究铜及其合金的海水腐蚀, 其模型平均精度为 10.16%, 并利用该模型分析环境因素对腐蚀的影响^[1]。谭晓明等用神经网络研究铝合金的腐蚀^[2]。国外如 Thirumalai Parthiban 等运用神经网络模拟混凝土中钢筋的腐蚀^[3]。Elaine D Kenny 等构建金属在赤道气候下的腐蚀模型^[4], 都取得了良好的成果。但由于条件的局限及神经网络算法本身有待进一步完善, 其精度难以稳定在 10% 以下。本工作建立并改进碳钢酸雨腐蚀模型, 并借助该模型了解碳钢腐蚀情况, 进一步分析酸雨溶液中各成分在腐蚀中的作用。

1 BP 网络的构建和改进

神经网络根据连接方式的不同, 可分为前向网络、反馈前向网络、相互连接型网络几大类。其中 BP 神经网络(即误差反向传播网络)属于前向网络, 由一个输入层、一个输出层及若干个隐层组成^[5], 具有较强的学习和记忆能力, 是迄今应用得最广泛的神经网络, 特别是近年来的腐蚀领域研究大多是运用

收稿日期: 2010-01-29; 修订日期: 2010-02-15

基金项目: 国家“863”计划资助项目(2004A A 602210-2)

联系人: 闫华, yanh911@163.com

BP 网络, 本工作也采用这一网络。

1.1 试验样本

根据重庆及周边地区酸雨年平均化学成分配置模拟酸雨溶液 30 组。低碳钢材质选用 Q235 和 35 钢, 用环氧树脂固封制成工作电极, 工作面积为 1 cm²。试验采用传统三电极体系, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极。试验前工作电极表

面经 300 #~1000 #砂纸逐级打磨至光滑, 依次用蒸馏水冲洗、无水乙醇去脂。电解质溶液为按表 1 配置的模拟酸雨。试样浸泡在溶液中, 当开路电位稳定后, 使用 Autolab 电化学工作站(PGSTAT30 荷兰 Eco Chemie 公司)进行极化曲线测量。使用 GPES 软件进行极化曲线的测量和分析, 扫描速度为 2 mV/s, 扫描范围为 ±150 mV (相对开路电位)。

表 1 模拟酸雨溶液成分及试验钢 CO₂ 腐蚀电流密度

序号	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L	K ⁺ mg/L	Na ⁺ mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	Cl ⁻ mg/L	F ⁻ mg/L	pH	腐蚀电流密度	
											Q235 μA/cm ²	35 钢 μA/cm ²
1	2.82	0.31	0.48	0.32	2.89	15.42	1.43	0.87	0.34	7.67	14.44	13.63
2	1.07	0.71	1.14	1.00	3.13	24.17	3.76	1.9	0.46	4.14	15.76	14.90
3	0.66	0.39	0.92	0.60	4.94	24.41	3.94	1.16	0.41	4.09	15.23	12.26
4	0.84	0.42	0.36	0.38	2.74	24.48	3.48	1.49	0.33	3.84	17.60	18.65
5	1.17	0.44	0.49	0.57	3.61	23.18	2.29	2.07	0.31	4.04	12.44	11.90
6	7.56	0.93	0.81	0.88	4.25	20.64	3.91	3.61	0.36	7.11	13.39	12.85
7	0.80	0.77	1.02	0.67	3.54	21.22	3.68	1.41	0.44	3.95	13.35	12.61
8	1.05	3.02	1.75	1.27	3.81	26.29	6.13	1.86	0.40	4.17	14.12	12.64
9	0.88	0.81	1.07	0.7	3.95	20.81	4.36	1.55	0.32	4.03	14.95	14.12
10	1.01	0.56	0.93	0.66	3.72	27.47	3.13	1.79	0.57	3.48	20.78	25.68
11	1.13	1.05	1.10	1.11	3.27	29.05	3.54	2.00	0.42	3.69	26.08	24.76
12	0.82	0.57	0.79	0.47	2.43	16.83	2.22	1.45	0.24	3.91	17.42	17.62
13	1.46	0.42	0.75	0.6	3.15	20.57	2.76	2.59	0.31	4.00	14.96	14.79
14	0.89	0.43	0.75	0.36	2.83	21.09	2.72	1.57	0.36	3.75	17.77	18.18
15	10.41	0.52	0.98	0.56	4.34	29.14	4.35	3.25	0.40	3.77	15.72	16.69
16	5.80	0.28	0.70	0.36	2.49	16.56	2.59	1.07	0.28	6.24	12.84	11.43
17	4.86	0.22	0.94	0.32	2.73	18.01	3.26	1.42	0.25	5.65	13.26	15.15
18	4.58	0.26	1.05	0.39	3.13	19.50	3.54	1.31	0.29	4.76	13.54	14.39
19	5.66	0.35	1.03	0.54	3.10	21.94	4.85	1.68	0.48	4.91	16.47	14.94
20	3.43	0.33	1.54	0.83	4.66	19.82	4.13	1.95	0.53	6.37	8.55	10.97
21	2.74	0.30	1.35	1.30	3.24	17.40	5.75	2.35	0.47	4.16	11.96	13.22
22	2.39	0.23	0.51	1.25	2.29	10.58	4.65	2.98	0.50	5.63	21.29	21.26
23	3.48	0.25	1.42	1.27	2.56	15.23	1.74	3.76	0.26	5.26	11.99	10.73
24	2.50	0.17	0.55	0.71	1.88	16.13	1.98	1.74	0.50	4.14	16.51	13.55
25	2.85	0.26	1.05	0.29	1.53	12.51	1.87	0.45	0.23	6.21	7.81	8.87
26	2.73	0.22	0.78	0.58	4.46	11.17	2.30	0.62	0.35	6.47	9.69	9.05
27	4.74	0.74	0.80	0.99	2.86	27.25	1.08	1.25	0.54	4.28	13.14	13.89
28	4.92	0.21	0.52	1.28	6.04	20.98	0.83	4.46	0.42	4.54	14.17	13.66
29	4.38	1.56	0.39	0.57	2.07	18.29	1.63	1.40	0.37	5.52	15.34	14.72
30	2.78	0.30	0.50	1.01	5.74	21.27	1.07	3.96	0.47	4.09	16.31	15.89

1.2 BP 网络的建立

以试验数据作为原始样本进行网络训练和仿真, 模拟酸雨溶液中各种离子的浓度及 pH 值作为输入变量, 共计 10 个变量。输出变量为腐蚀电流密度。通过对不同中间层神经元数的网络进行训练对比, 从而选出最佳的神经元数。本工作通过对比最

终确定 19 个节点数的模型预测结果最理想, 因此综上所述该模型结构为 10-19-1 三层结构。中间层传递函数为 logsig, 输出层传递函数为 purelin。

1.3 网络训练和验证

试验数据中第 4、8、15 和 20 组样本作为验证数据不参与网络构建。将其余样本数据输入网络进行

训练, 经过 40 次训练后达到 0.001 的精度要求, 随后将 4 组验证数据输入网络进行腐蚀预测, 结果见表 2, 各组结果的平均相对误差较大。

表 2 预测结果

材质	序号	预测结果	试验结果	相对误差
Q235	4	16.42	17.60	-6.70%
	8	12.11	14.12	-14.23%
	15	17.66	15.72	12.34%
	20	7.14	8.55	-16.49%
35 钢	4	18.02	18.65	-3.78%
	8	13.97	12.64	13.3%
	15	18.37	16.69	10.07%
	20	8.83	10.97	-19.51%

1.4 腐蚀模型的改进

根据安百钢和黄文章等人的研究, 酸雨中

SO_4^{2-} 、 Cl^- 等阴离子为影响腐蚀的主要因素, 而如 Na^+ 、 K^+ 等离子对于腐蚀的影响微小, 但在上述模型中, 酸雨各成分无论其对腐蚀速率的影响大小皆处于同一权重等级, 因此这种结构会影响模型的精度。为提高预测的准确性, 需对冗余信息及非重要因素进行排除从而改进模型结构。

交互检验分析是一种常用的分析因素间相互作用的数据处理和分析方法。本工作使用该方法分析酸雨的各组成成分对于模型的贡献, 并以预测值和试验值的相关系数和交互检验误差数值表征。交互检验步骤为: 依次排除酸雨组成中的某成分, 对剩下成分进行建模型。每次取三个样本作预测, 其余样本训练网络, 直至每个样本皆被预测, 计算相关系数和残差平方和(即交互检验误差), 结果见表 3。

表 3 中第 1 组为排除 K^+ 、 Na^+ 离子建模(因为

表 3 各离子交互检验误差和相关系数

序号	中间层节点数	建模参数	排除因素	交互检验误差	相关系数
1	21	Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、pH	K^+ 、 Na^+	25.91	0.9071
2	17	Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、pH	Mg^{2+}	26.64	0.8845
3	14	Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、pH	Ca^{2+}	26.26	0.8914
4	24	Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、pH	NH_4^+	28.15	0.8279
5	28	Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、pH	SO_4^{2-}	34.33	0.5943
6	19	Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、pH	NO_3^-	30.92	0.7168
7	17	Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 F^- 、pH	Cl^-	33.70	0.6043

二者在溶液中性质类似, 为减少计算量而同时排除), 其余依次为排除 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 离子建模。某离子对腐蚀模型的贡献越大, 则相应交互检验误差越大而相关系数越小。从表中可以看出, 腐蚀模型的主要影响因素为 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 及 pH 值。阳离子 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 在酸雨溶液中主要起中和酸性的作用, 其影响可以通过 pH 值体现。

利用上述分析结果, 对模型进行改进, 采用 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 及 pH 作为输入变量, 相应腐蚀电流密度为输出变量建立腐蚀模型, 中间层节点为 24。模型结构为 6-24-1。第 4、8、15 和 20 组样本依然作为验证数据使用, 结果见表 4。

平均预测误差略高于 6%, 改进后模型结构较合理, 预测结果理想。

2 结论

人工神经网络由于其非线性的数据拟合及学习能力, 能够较好地处理及预测复杂过程。本工作采

表 4 改进模型后预测结果比对

材质	序号	预测结果	实验结果	相对误差
Q235	4	17.22	17.60	-2.16%
	8	14.86	14.12	5.24%
	15	16.37	15.72	4.13%
	20	9.31	8.55	8.89%
35 钢	4	18.92	18.65	1.45%
	8	13.86	12.64	9.65%
	15	17.41	16.69	4.30%
	20	9.89	10.97	-9.85%

用 3 层 BP 网络, 建立了酸雨溶液中各离子组分与腐蚀电流密度间关系的人工网络模型, 对于给定组成的酸雨, 该网络能够预测 Q235 和 35 钢低碳钢的腐蚀电流密度。并利用交互检验方法测分析了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 等酸雨主要成分对腐蚀模型的贡献, 结果表明, NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 是酸雨中影响腐蚀的主要离子成分, 而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子的作用主要表现在对酸雨中酸

(下转第 855 页)

高。不同恒电位极化过程中, 亚稳孔的形核数目和峰值电流也均随着电位的升高而增加。

(3) 随着温度的升高, 镍钛合金的 E_{corr} 、 E_m 、 E_b 均线性降低; 同时在钝化区内形成的亚稳孔的数目也随着温度的升高呈现减少的趋势。

(4) 镍钛合金在 PBS 中形成的钝化膜在发生腐蚀前后阻抗变化明显。随着电位的升高, 在低于稳态点蚀电位 E_b 的电位区间, 钝化膜阻抗并不发生明显变化; 而当高于 E_b 后, 钝化膜阻抗显著降低。

参考文献:

- [1] 冯昭伟, 千东范, 高宝东. Ti-Ni-Zr 形状记忆合金的性能研究[J]. 稀有金属, 2001, 25(51): 256—262.
- [2] Rondelli G, Vicentini B, Cigada A. The corrosion behavior of nickel titanium shape memory alloy[J]. Corrosion Science, 1990, 30(8/9): 805—812.
- [3] 张文娟, 朱明, 冯景苏. NiTi 合金腐蚀性能研究[J]. 稀有金属, 2003, 6(27): 714—717.
- [4] Shi P, Cheng F T, Man H C. Improvement in corrosion resistance of NiTi by anodization in acetic acid[J]. Materials Letters, 2007, 61: 2385—2388.
- [5] 崔振铎, 杨贤金, 朱胜利, 等. 激光表面重熔 NiTi 形状记忆合金组织及腐蚀性能[J]. 材料热处理学报, 2003, 3(24): 66—69.
- [6] Meiton K N, Harrison J D. Corrosion of NiTi based shape memory alloys[J] // Proceedings of the first international conference on shape memory and superelastic technologies. Monterey: CA, 2004, 187.
- [7] 苏向东, 郝维昌, 王天民. 医用 NiTi 形状记忆合金的腐蚀特性[J]. 材料研究学报, 2007, 5(21): 454—458.
- [8] Tang Y M, Zuo Y, Zhao X H. The metastable pitting behaviors of mild steel in bicarbonate and nitrite solutions containing Cl^- [J]. Corrosion Science, 2008, 50(4): 989—994.
- [9] Keddam M, Karti M, Pallatta C. Some aspects of the fluctuations of the passive current on stainless steel in presence of chlorides—their relation to the probabilistic approach of pitting corrosion[J]. Corrosion Science, 1997, 39(3): 454—458.
- [10] Carranza R M, Alvarez M G. The effect of temperature on the passive film property and pitting behavior of a Fe-Cr-Ni alloy[J]. Corrosion Science, 1996, 38(6): 909—925.
- [11] 胡丽华, 杜楠. 电化学噪声和电化学阻抗谱检测 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的初期点蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(4): 233—237.
- [12] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 5.
- [13] Wang H, Xie J, Yan K P, et al. The nucleation and growth of metastable pitting on pure iron[J]. Corrosion Science, 2009, 51(1): 181—185.

(上接第 839 页)

性的中和上, 对腐蚀有一定抑制作用, 在模型中其功效可由 pH 的变化来体现。改进后的腐蚀模型平均误差为 6%, 精度较理想。

参考文献:

- [1] 邓春龙, 李文军, 孙明先, 等. BP 神经网络在铜及铜合金海水腐蚀预测中的应用[J]. 海洋科学, 2006, 30(3): 16—20.
- [2] 谭晓明, 陈跃良, 穆志韬, 等. 基于人工神经网络的铝合金腐蚀预测及其精度分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(4): 218—221.
- [3] Thirumalai Parthiban, Ravi R, Parthiban G T, et al. Neural network analysis for corrosion of steel in concrete[J]. Corrosion Science, 2005, 47(7): 1625—1642.
- [4] Elaine D Kenny, Ramón S C Paredes, Luiz A de Lacerda, et al. Artificial neural network corrosion modeling for metals in an equatorial climate[J]. Corrosion Science, 2009, 51(10): 2266—2278.
- [5] 郭晶, 孙伟娟. 神经网络理论与 matlab 实现[M]. 北京: 电子工业出版社, 2005.

(上接第 850 页)

- [4] Christopher N S. Closed cycle vapour turbogenerator—a reliable remote prime power source[J]. Telecommunication Journal, 1983, 21(4): 283—285.
- [5] Amaya K, Aoki S. Optimum design of cathodic[M]. London, England: Computation Mechanics Publications, 1992.
- [6] Brichau F, Deconinck J. A numerical model for cathodic protection of buried pipes[J]. Corrosion, 1994, 50(1): 12—18.
- [7] 王朝晖, 李旭光. 管道阴极保护的探讨[J]. 管道技术与设备, 2004(1): 35—38.
- [8] David H, Kroon. Cathodic protection anodes underground[J]. Materials Performance, 1993, 11(1): 829.
- [9] 胡士信主编. 阴极保护工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.