

N80 钢点蚀实验数据的统计分析

王萍, 马群

西安工业学院 材料与化工学院, 西安 710032

摘要: N80 钢在特定的腐蚀介质和腐蚀条件下, 试样表面出现大量蚀孔. 为了得到蚀孔的统计规律, 本文用柏松概率分布函数求得腐蚀活性点出现个数的规律, 再用古比极值统计第一类近似函数求得最深腐蚀孔深度的概率分布, 以此来评价材料的耐点蚀性能. 结果表明, 对于大量的点蚀数据均可以按此理论进行统计分析.

关键词: 点蚀; 统计分析; 概率分布函数

中图分类号: TG172.9 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2006)03-0233-03

A STATISTICO-ANALYSIS FOR PIT TESTING DATA OF N80 CARBON STEEL

WANG Ping, MA Qun

Department of Materials and Chemical Science, Xi'an Institute of Technology, Xi'an 710032

ABSTRACT: A great number of pits was induced on N80 steel by special corrosion condition and medium. The distribution function of the average density of the pits and the deepest pits may be set up by the statistico analysis.

KEY WORDS: pits; statistico-analysis; distribution function

在石油化工行业中, 长期暴露在外的管道通常会发生腐蚀. 由于点蚀的随机性, 目前还没有统一的评价标准^[1]. 而点蚀试验结果不能用试样的平均减薄或试样的失重来表示, 通常是通过计算点蚀孔的数量或部分最深孔深度的平均值等指标. 这些指标是否具有代表性, 能否准确反映整体材料的实际情况, 怎样才能将试验室检验结果推广到大面积材料上去, 用来评价整体材料的耐点蚀特性, 这是急需解决的问题. 实际上, 要测量蚀坑的最大值有很大的偶然性, 而且测量的实际点数不可能包揽蚀坑的全部, 不能保证有限的测量点中包括其最深的腐蚀凹坑, 所以只能进行取样分析, 要使部分检验结果能够代表整个点蚀概况, 就必须对检验的结果进行数据统计分析, 使它们成为能够评价整体材料耐点蚀特性的可靠性、科学性的依据. 本论文就是以 N80 钢点蚀试验为例, 验证了运用统计分析理论和方法, 可以用来正确评价材料耐点蚀的性能, 并给出判断的可靠性.

2 实验方法与结果

2.1 实验材料和实验方法

①实验仪器: 采用实验室自行研制的 CO₂ 腐蚀高温高压釜, 可同时控制压力、温度、流速; ②实验材料采用普通 N80 钢; ③实验溶液见表 1; ④实验条件: 65 ℃, 1 MPa, 0.5

m/s, 腐蚀时间为 6 天.

2.2 实验结果

将实验过的试样 No.1~No.6 的 3.85 cm² 表面分为 4 个区, 随机读出 1/4 表面上的蚀孔数目, 再从 1/2 表面上测出最深孔深度, 所以试验数据个数 N=12, 记录在表 2.

Table 1 Composition of solution for experiment

	NaCl	CaCl ₂	MgCl·6 H ₂ O	NaSO ₄	NaHCO ₃
mol/L	0.1008	0.0016	0.0034	0.0005	0.0141

Table 2 Numbers of pits and depth of the deepest corrosion pit

sample No.	1	2	3	4	5	6
corrosion pits No. (k)	36	28	29	24	22	20
depth of the	I 23.7	22.2	9.5	27.6	21.3	26
deepest pit d _m , μm	II 20.6	18	17	29.3	18.8	24.5

Table 3 Range of pitting corrosion numbers on sample surface

sample No.	1	2	3	4	5	6
pitting corrosion	x ₂ 47.37	38.2	39.36	33.75	31.42	29.06
No. in practice (x)	x ₁ 27.63	20.8	21.64	17.38	15.72	14.07

收稿日期: 2004-11-22 初稿; 2005-03-12 修改稿

作者简介: 王萍(1979-), 女, 硕士, 助教, 主要从事腐蚀与防护研究.

Tel: 029-83208080 E-mail: wangping0402@sina.com

Table 4 Range of average density of active corrosion spot per m²

sample No.	1	2	3	4	5	6	
probability of average density of corrosion active dot ($\alpha=0.1$) $\times 10^4$ (entries/m ²)	\bar{n} upper limit	49.34	39.79	41	35.16	32.73	30.27
	\bar{n} lower limit	28.78	21.67	22.54	18.1	16.38	14.66

2 实验数据统计分析

2.1 各试样平均腐蚀活性点上、下限

将试样分为 2 组: 第一组 $k \leq 24$, 有 No.4、5、6; 第二组 $k > 24$ 有 No.1、2、3. 当 $\alpha = 0.1$, 第一组利用 $x = \bar{n} \cdot A_s$ 的置信范围表, 第二组利用公式 $x_2 = k + 1.5 + u_\alpha \sqrt{k}$ 计算出腐蚀活性点个数^[2], 结果列入表 3.

2.2 腐蚀活性点平均密度 n 及置信范围

利用公式 $x_1/A_s \leq n \leq x_2/A_s$ (x_2, x_1 为显著水准为 α 时 x 的置信上限和下限) 及 $A_s = 0.96 \text{ cm}^2$ 求出 N80 钢大面积时的平均腐蚀活性点的置信范围, 计算结果见表 4.

2.3 腐蚀孔深度的概率分布

将孔蚀深度测量值 d_i , 按公式 $P_i = i/(N + 1)$ 计算得到

统计概率 P_i .

将极值统计 Gumbel 第一类近似函数改写为直线方程:

$$\ln[\ln(1/p)] = -(d_m/\bar{t}) + (t_m/\bar{t}) \tag{1}$$

令 $\ln[\ln(1/p)] = Y; d_m = X$, 则公式(1)可写成

$$Y = -(X/\bar{t}) + (t_m/\bar{t}) = bX + a \tag{2}$$

其中: $b = -1/\bar{t}; a = t_m/\bar{t}$ (3)

利用最小二乘法, 求出回应关系式 $Y = a + bX$ 中的参数 a 和 b :

$$a = \bar{Y} - b\bar{X} = 5.336; b = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2} = -0.261$$

将 a, b 代入公式(3)、(2)、(1)得到 $\bar{t} = -1/b = 3.831 (\mu\text{m}); t_m = -a/b = 20.444 (\mu\text{m})$.

代入公式(2)得 $Y = 5.336 - 0.261X$; 代入公式(1)得

$$\ln[\ln(1/P)] = 5.336 - 0.261X \tag{4}$$

从 Gumbel 第一近似分布函数得到的结果:(1)从极值近似函数得出所有试样上腐蚀活性点的平均深度为 3.831 μm ;(2)腐蚀活性点深度为 20.444 时概率密度最大;(3)这些试样中最深孔深度不超过 d_m (即 d_i)数值时的概率分布公式(5)为:

$$P(t \leq d_m) = \exp[-\exp(-(d_m - 20.444)/3.831)] \tag{5}$$

(4)将 d_i 数据代入公式(5)计算结果列在表 5 第 10 列, P_i 中可以看出, 它们与用统计概率计算分式 $P_i = i/(N + 1)$

Table 5 Table of statistic analysis data

row	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N = 18	X_i	P_i	Y_i	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$	$(Y_i - \bar{Y})$	$(Y_i - \bar{Y})^2$	$(X_i - \bar{X}) \cdot (Y_i - \bar{Y})$	Y'_i	P'_i
i	$d_i (10^{-2} \text{ mm})$		$\ln[\ln(1/P_i)]$					$(Y_i - \bar{Y})$		
1	17	0.079	0.937	-5.375	28.891	1.441	2.076	-7.745	0.899	0.086
2	18	0.154	0.626	-4.375	19.141	1.13	1.277	-4.944	0.638	0.151
3	18.8	0.231	0.382	-3.575	12.781	0.886	0.785	-3.167	0.429	0.215
4	19.5	0.308	0.164	-2.875	8.266	0.668	0.446	-1.921	0.246	0.278
5	20.6	0.385	-0.047	-1.775	3.151	0.457	0.209	-0.811	-0.041	0.383
6	21.3	0.462	-0.259	-1.075	1.156	0.245	0.06	-0.263	-0.223	0.449
7	22.2	0.538	-0.478	-0.175	0.031	0.026	0.001	-0.005	-0.458	0.531
8	23.7	0.615	-0.721	1.325	1.756	-0.217	0.047	-0.288	-0.85	0.652
9	24.5	0.692	-0.999	2.125	4.516	-0.495	0.245	-1.052	-1.059	0.707
10	26	0.769	-1.337	3.625	13.141	-0.833	0.694	-3.02	-1.45	0.791
11	27.6	0.846	-1.788	5.225	27.301	-1.284	1.649	-6.709	-1.868	0.857
12	29.3	0.923	-2.542	6.925	47.956	-2.02	4.08	-13.989	-2.311	0.906
Σ	268.5		-6.044		168.087		11.569	-43.913		
average value	22.375		-0.504							

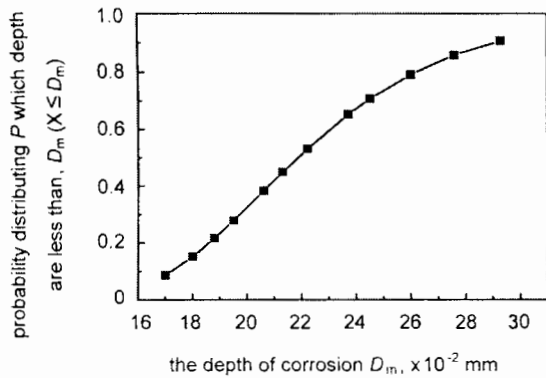


Fig. 1 Probability distributin of corrosion depth for N80 steel

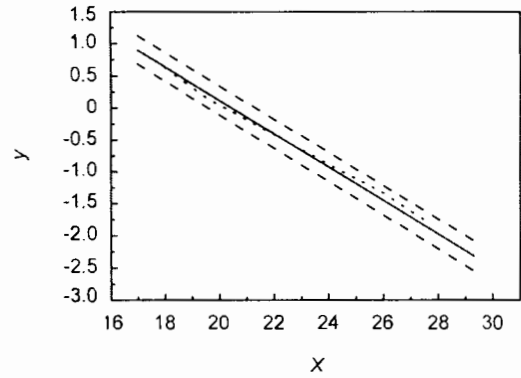


Fig. 2 Fiducial limits of the responses line

得到的 P_i 列中的数据很近似,可见用 Gumbel 第一近似函数分布来表示最深腐蚀孔的深度不超过某一定 d_m 的概率分布是正确的,试验结果也证明了该理论的正确如图 1^[3].

3 讨论

3.1 回应线的标准偏差 S 和方差估计值 S^2

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 - b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 2} = 0.012$$

$$S = \sqrt{0.012} = 0.109$$

3.2 参数 b 的置信范围

$$S_b = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} = 0.0084$$

S_b^2 的自由度同 S^2 的自由度一样,为 $N - 2$.因此 b 的置信范围为:

$$b = \hat{b} \pm s_b \cdot t_{\alpha, \varphi} = -0.261 \pm 0.015$$

式中 \hat{b} —参量 b 的估计值; $t_{\alpha, \varphi}$ —双尾 t 值表中显著水准为 α ,自由度为 φ 的 t 值.

再由 $b = -1/\hat{i}$ 的关系得出, b 的置信度范围即蚀孔深度的置信范围: $3.623 \leq \hat{i} \leq 4.065 (\mu\text{m})$.

3.3 Y 、 X 的相关性

当回应关系中的自变量 X 和随机变量 Y 的线性相关性很显著时该回应线才有意义.可以通过对参量 b 的估计值的 t 检定来评价.若 $b = 0$,则 y 与 x 变量不相关;若 $b \neq 0$,则 y 与 x 变量相关.

判断 b 的估计值是否与 0 显著差别,应按下式计算:

$$t_b = \left| \frac{\hat{b}}{S_b} \right|$$

若 $t_b > t_{\alpha, \varphi}$ 则变量彼此相关,否则不相关.

本实验 $t_b = 31.071 > t_{\alpha, \varphi} = 1.81$,所以 y 与 x 变量相关.

3.4 回应线的置信范围

由于公式(4)中 X 和 Y 都是随机变量,其回应线的标准

偏差估计值可用 $S_y = s \left[\frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \right]^{1/2}$ 计算.

图 2 即根据不同 X 值绘制的回应线 Y 的置信范围,虚线表示近似于直线;...表示用统计计算的 P_i 所换算的 Y_i 值.直线表示用极值近似函数得到的 Y_i ,二者基本一致.

4 结论

1. 按柏松分布公式得到试验的 N80 钢其腐蚀活性点平均密度 \bar{n} 为 $20.36 \leq \bar{n} \leq 38.048 (10^4 \text{ 个}/\text{m}^2)$.
2. N80 钢试样的最深腐蚀孔深度不超过 d_m 的概率服从 Gumbel 第一类近似函数.
3. 对于点蚀实验数据,均可按此理论统计分析.

参考文献:

[1]肖珩,李久青.铝镁合金点蚀试验数据的统计分析[J].北京科技大学学报,1994,16:97.
 [2]曹楚南.腐蚀试验数据的统计分析[M].北京:化学工业出版社,1988.82.
 [3]蒋小东,黄雪坤.概率统计在压力管道腐蚀剩余寿命评估中的应用[J].石油化工设备,1996,25(3):20.