

腐蚀过程电化学动力学参数的估算

Estimation of Parameters of Electrochemical Dynamics in the Corrosion Process by Simplex Gauss-Newton Method

易忠胜

王卫民

刘战胜

Yi Zhongsheng

Wang Weimin

Liu Zhansheng

(桂林工学院材料工程系 桂林市建干路12号 541004)

(Department of Material Engineering, Guilin Institute of Technology,
12 Jianganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 利用单纯形推移法,对三参数和四参数极化方程式求取电化学动力学参数拟合,然后将拟合结果作为高斯-牛顿法的初值,解决了后者初值选择限制问题,将其应用于实测数据与模拟数据的拟合,取得比较好的效果。

关键词 腐蚀过程 弱极化曲线 电化学动力学参数 单纯形法 高斯-牛顿法

中图分类号 TG 171

Abstract The simplex method is firstly applied to fit the data which derive from the three- and four-parameter weak polarization curve equation of electrochemical dynamics in the corrosion process. Then the above results are used as initial value of Gauss-Newton to calculate parameters. This simplex Gauss-Newton method breaks the initial value limit of Gauss-Newton and obtains better fitness between calculations and measurements of parameters.

Key words corrosion process, weak polarization curve equation, parameters of electrochemical dynamics, simplex method, Gauss-Newton

单纯形法是一种优化方法,其应用已经非常广泛^[1,2],在处理非线性方程参数求解上有非常强大的能力,理论上可以处理任意多个参数,且它在推移过程中不会出现不收敛的情况,在很大程度上已经接近实际的参数;用单纯形法得到的结果作为高斯-牛顿法^[3]的初始值,大大减少高斯-牛顿迭代的次数,提高了计算精度,并对后者的收敛性有极大的提高,解决了非线性拟合时出现的实际上没有意义的结果,在这方面文献[4,5]没有提到如何解决此问题,本文利用单纯形优化法对一组实验数据进行三参数拟合并以此作为高斯-牛顿法的初始值进行拟合;用模拟数据加上 $> \pm 5\%$ 的随机误差进行检验,取得满意的效果。

1 弱极化区极化曲线方程式

在一般情况,腐蚀金属电极在弱极化的极化曲线方程式可描述为:

$$I = I_{\text{corr}} \left\{ \exp\left(\frac{\Delta E}{U_d}\right) - \frac{\exp\left(-\frac{\Delta E}{U_c}\right)}{1 - \frac{I_{\text{corr}}}{I_L} [1 - \exp\left(\frac{\Delta E}{U_c}\right)]} \right\}, \quad (1)$$

式中 I 为外测极化电流密度, $\Delta E = E - E_{\text{corr}}$, 为极化过电位, I_{corr} 为腐蚀电流密度, U_d 和 U_c 分别为塔菲尔常数, I_L 表示阴极反应式的极限扩散电流密度。式(1)被称为“四参数 ($I_{\text{corr}}, U_d, U_c, I_L$) 极化曲线方程式”。当腐蚀过程中阴极反应的浓度极化可以忽略时 ($I_{\text{corr}} \ll I_L$), (1) 式转变为“三参数 ($I_{\text{corr}}, U_d, U_c$) 极化曲线方程式”, 即:

$$I = I_{\text{corr}} \left\{ \exp\left(\frac{\Delta E}{U_d}\right) - \exp\left(\frac{\Delta E}{U_c}\right) \right\}, \quad (2)$$

当 $I_{\text{corr}} = I_L$ 时, (1) 式转化为“二参数 (I_{corr}, U_d) 极化曲线方程式”:

$$I = I_{\text{corr}} \left\{ \exp\left(\frac{\Delta E}{U_d}\right) - 1 \right\}. \quad (3)$$

当采用高斯-牛顿法及其改进方法,单纯形优化进行参数拟合时,不需要进行方程变换,文献[4,5]分别利用上述方法进行参数拟合;在精度方面,单纯形优化相对来说与高斯-牛顿法差不多,而高斯-牛顿法初值选择不当可能会导致得不到真值即其收敛性不好^[3],改进的高斯-牛顿法有所改变,但对初值的选择问题同样存在,因此,本文利用单纯形推移与高斯-牛顿法结合起来,以提高收敛性与拟合精度。至于在实际过程中是选用三参数还是四参数,文献[4]已经作了详细的说明。

2 结果与讨论

2.1 单纯形优化拟合

先用模拟数据进行拟合即令 $I_{corr} = 0.25 \text{ mA}$, $U_a = 50 \text{ mV}$, $U_c = 100 \text{ mV}$, $I_L = 1 \text{ mA}$, ΔE 从 -50 mV 到 50 mV 等距离产生两组 20 个数据 (一组为不加误差, 另一组加上小于 5% 的随机误差), 然后拟合分别得到 $I_{corr} = 0.3161 \text{ mA}$, $U_a = 57.1303 \text{ mV}$, $U_c = 133.4479 \text{ mV}$, $I_L = 1.6938 \text{ mA}$; $I_{corr} = 0.2376 \text{ mA}$, $U_a = 48.3943 \text{ mV}$, $U_c = 93.1115 \text{ mV}$, $I_L = 1.0215 \text{ mA}$, 模拟数据 (5% 的随机误差) 与拟合后得到的结果如图 1 所示. 对一组数据进行三参数拟合得到 $I_{corr} = 0.2166 \text{ mA}$, $U_a = 57.4447 \text{ mV}$, $U_c = 82.0789 \text{ mV}$, 原始数据与拟合效果如图 2 所示

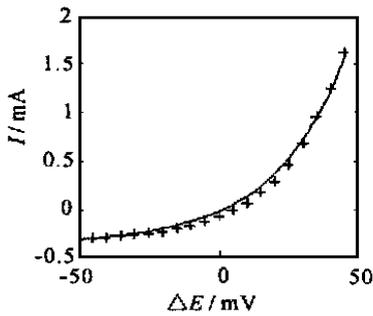


图 1 有 5% 误差的模拟数据四参数单纯形模拟效果

Fig. 1 The fitness of theoretical polarization data by the simplex method with four-parameter weak polarization curve equation at 5% error

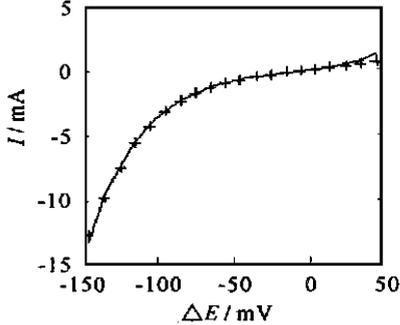


图 2 实测数据三参数单纯形模拟效果

Fig. 2 The fitness of experimental polarization data by the simplex method with three-parameter weak polarization curve equation

2.2 单纯形与高斯-牛顿法联用拟合

利用上述模拟数据单纯形拟合的参数作为高斯-牛顿法的初始值, 进行拟合, 两组数据的拟合结果为 $I_{corr} = 0.2500 \text{ mA}$, $U_a = 50.0000 \text{ mV}$, $U_c = 98.3253 \text{ mV}$, $I_L = 0.9719 \text{ mA}$; $I_{corr} = 0.2392 \text{ mA}$, $U_a = 48.4978 \text{ mV}$, $U_c = 93.8486 \text{ mV}$, $I_L = 0.9367 \text{ mA}$, 模拟数据与拟合后得到的结果如图 3 所示. 实测数据进行三参数拟合得到 $I_{corr} = 0.2690 \text{ mA}$, $U_a = 109.7619$

mV , $U_c = 87.0405 \text{ mV}$, 原始数据与拟合效果见图 4

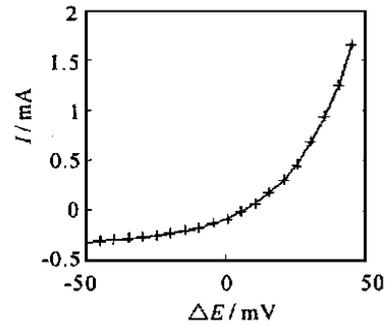


图 3 有 5% 的误差数据四参数两种方法联用模拟效果

Fig. 3 The fitness of theoretical polarization data by the simplex Gauss-Newton method with four-parameter weak polarization curve equation at 5% error

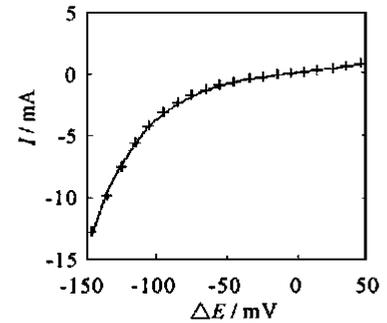


图 4 实测数据三参数两种方法联用模拟效果

Fig. 4 The fitness of experimental polarization data by the simplex Gauss-Newton method with three-parameter weak polarization curve equation

3 结论

(1) 单纯形作为一种非线性优化方法, 进行曲线拟合时可以大范围进行搜索, 最后达到最优点; 虽然存在精度不很高的缺点, 但其初值的影响不大, 这正是我们可以利用的; (2) 高斯-牛顿法的精度与单纯形差不多, 但受初值的影响较大, 有时会出现数学上有解而在实际中没有任何意义的结果; (3) 我们把二者联用, 解决了高斯-牛顿法的初值选择的问题, 取得了较好的效果, 为非线性拟合问题提供了一种方法; (4) 高斯-牛顿法的一种改进算法 Levenberg-Marquardt 在精度上有一定的提高, 这一点在文献 [5] 中有讨论, 本文没有进行讨论。

参考文献

- 1 许 禄. 化学计量学方法. 北京: 科学出版社, 1995. 102.
- 2 刘树深, 易忠胜. 基础化学计量学. 北京: 科学出版社, 1999. 23.
- 3 袁亚湘, 孙文瑜. 最优化理论与方法. 北京: 科学出版社, 1997. 154.
- 4 曹楚南. 由弱极化曲线拟合估算腐蚀过程的电化学动力学参数. 中国腐蚀与防护学报, 1985, 5 (8): 155.
- 5 张洪斌, 黄永昌. 腐蚀过程电化学动力学参数的计算机估算方法. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17 (3): 227.

(责任编辑: 蒋汉明)