

# 基于机器学习分类算法解析 EIS 数据的 有机涂层性能评价方法

纪皓迪, 马小兵\*

(北京航空航天大学 可靠性与系统工程学院, 北京 100191)

**摘要:** **目的** 基于机器学习分类算法快速评估有机涂层的防腐性能。**方法** 通过实验室加速试验模拟涂层真实的退化过程, 并根据测得的电化学数据, 分析不同退化阶段的等效电路元件参数。随后, 采用随机抽样方法获取大量数据, 用于机器学习模型训练。通过对比支持向量机 (SVM)、 $k$  最近邻 ( $k$ -NN) 和随机森林 (RF) 3 种不同的机器学习算法, 以及多种输入特征集训练的涂层性能分类器模型的准确率, 分析最适合用于涂层性能快速评估的机器学习算法和电化学特征。**结果** 根据不同输入特征训练的  $k$ -NN 和 RF 模型均表现出良好的预测效果, 而 SVM 模型的预测效果相对较差。根据不同频率范围训练的分类器模型中, 在低频区表现最佳, 而在高频区表现较差。**结论** 基于阻抗虚部、虚部+实部和阻抗模值 3 种输入特征训练的 RF 分类器模型的预测效果最准确。不同频率区间内, 低频区的阻抗特征更能准确表征涂层性能。

**关键词:** 有机涂层; 分类算法; 机器学习; 电化学阻抗谱; 支持向量机;  $k$  最近邻; 随机森林

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 1672-9242(2024)05-0142-08

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.05.016

## An Organic Coating Performance Assessment Method Based on Machine Learning Classification Algorithms and EIS Data

Ji Haodi, Ma Xiaobing\*

(School of Reliability and Systems Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

**ABSTRACT:** The work aims to rapidly evaluate the corrosion resistance performance of organic coatings using machine learning classification algorithms. Laboratory accelerated tests were conducted to simulate the actual degradation process of coatings. The equivalent circuit parameters at different degradation stages were analyzed based on measured electrochemical data. Subsequently, a large amount of data were obtained for machine learning through random sampling. By comparing Support Vector Machine (SVM),  $k$ -Nearest Neighbors ( $k$ -NN), and Random Forest (RF) algorithms, as well as the accuracy of coating performance classifier models trained with various input feature sets, the most suitable machine learning algorithms and electrochemical features for rapid coating performance evaluation were analyzed. Classifier models trained with  $k$ -NN and RF models, demonstrated good predictive performance, while the SVM model showed relatively poorer predictive performance. Among the models trained with different frequency ranges, those trained with low-frequency data performed the best, whereas those trained with

收稿日期: 2024-03-22; 修订日期: 2024-04-23

Received: 2024-03-22; Revised: 2024-04-23

引文格式: 纪皓迪, 马小兵. 基于机器学习分类算法解析 EIS 数据的有机涂层性能评价方法[J]. 装备环境工程, 2024, 21(5): 142-149.

Ji Haodi, Ma Xiaobing. An Organic Coating Performance Assessment Method Based on Machine Learning Classification Algorithms and EIS Data[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(5): 142-149.

\*通信作者 (Corresponding author)

high-frequency data performed relatively worse. The RF classifier model trained with impedance imaginary part, imaginary part & real part, and impedance modulus as input features demonstrates the most accurate predictive performance. Within different frequency ranges, impedance features from the low-frequency range are more effective in accurately characterizing coating performance.

**KEY WORDS:** organic coating; classification algorithm; machine learning; electrochemical impedance spectroscopy; Support Vector Machine; k-Nearest Neighbor; Random Forest

有机防腐涂层作为一种常用的防腐措施,对于减少金属材料的腐蚀损失,延长金属结构的使用寿命有着至关重要的作用<sup>[1-2]</sup>。然而有机涂层在恶劣的服役环境下会发生劣化,出现粉化、失光、起泡、脱落等现象,导致失去对基体金属的保护作用<sup>[3]</sup>。因此,研究涂层服役过程中的性能评估方法,对涂层防护性能进行实时无损监测、避免基体金属腐蚀损失带来的经济损失和严重事故具有重大意义。

目前,涂层失效分析技术主要包括常规物理分析方法(附着力测试)<sup>[4-5]</sup>、红外光谱分析<sup>[6]</sup>、表面分析<sup>[7]</sup>和电化学分析方法<sup>[8]</sup>等。由于涂层下基体金属的腐蚀是一种电化学反应,可直接影响涂层/金属体系的电化学参数,因此很多研究者基于涂层的电化学测试研究涂层的失效过程。在众多电化学方法中,电化学阻抗谱(EIS)是目前应用最为广泛的无损分析技术<sup>[9]</sup>。对于 EIS 数据的解析方法主要有 2 种:一种是根据涂层体系建立合理的等效电路模型,通过数值方法解析出涂层的等效元件参数,从而得到涂层的性能信息;第二种是根据 EIS 中的电化学特征来快速评估涂层的性能,比如特征频率<sup>[8]</sup>、中频相位角<sup>[10]</sup>和低频阻抗<sup>[11]</sup>等。然而,上述 2 种 EIS 解析方法存在着一些限制:利用等效电路的解析方法需要借助数学计算软件进行迭代拟合,虽然结果精确,但相对费时,并且无法用于外场自动监测;利用 EIS 数据特征值来快速评价涂层性能的方法虽然简单便捷,但针对不同类型的涂层,每种特征值的普适性和有效性尚未得到证明。

近年来,随着人工智能的不断发展,机器学习方法越来越受到欢迎。目前已有学者将机器学习方法扩展到 EIS 分析中,并取得了不错的效果<sup>[11-12]</sup>。在机器学习领域,分类算法通过学习数据的特征和属性来建立模型,该模型能够将新的数据实例分配到预定义的类别中。因此,利用相对少量的等效电路解析结果训练具有泛化能力的分类器模型,可在无需精确解析等效电路模型的情况下快速评估涂层的性能。针对不同

类型的涂层和涂覆工艺,还可借助分类器模型的预测精度来验证评价指标的有效性。

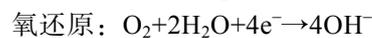
本文针对有机防腐涂层的性能评估,通过加速试验和 EIS 测试得到了不同涂层退化阶段的 EIS 数据。根据实测 EIS 数据,解析得到等效电路元件参数进行数值仿真,并基于机器学习方法进行了比较系统的研究。通过对比不同电化学特征以及支持向量机(SVM)<sup>[13]</sup>、 $k$ 最近邻( $k$ -NN)<sup>[14]</sup>和随机森林(RF)<sup>[15]</sup>3种不同机器学习算法训练得到的分类器模型的预测准确率,选取适合有机防腐涂层性能快速评估的分类器模型和特征集,可为现场有机涂层性能评估和预测提供一定的参考。

## 1 有机涂层退化机理

### 1.1 机理分析

在恶劣的服役环境中,防腐涂层体系在多种环境因素的耦合作用下不断劣化。有机涂层的劣化机理十分复杂,尚无统一结论。目前研究人员已提出 4 种被广泛认可的有机涂层失效机理,如表 1 所示。

涂层固化过程中,产生的微观缺陷是涂层老化的重要因素。有机溶剂蒸发后,涂层中会形成微孔、空隙、空腔等,体积较小的水分子和氧分子会通过这些微观缺陷扩散到有机涂层与基体之间的界面。因此,在涂层缺陷区域内,涂层/基体界面处通常会发生水还原/析氢和氧还原 2 种阴极反应<sup>[23]</sup>。



一般认为,通过以上 2 种阴极反应生成羟基离子形成高碱性环境会溶解金属氧化层,从而导致涂层脱落。阴极反应产生的氢气和金属基体阳极反应产生的不溶性腐蚀产物,也会加速涂层的剥离和起泡。此外,对于长期暴露于大气中的有机涂层,在紫外线的照射

表 1 有机涂层失效机理  
Tab.1 Summary of failure mechanism of organic coatings

失效原因	失效机理	参考文献
水分子扩散	水分子会在涂层和金属之间的界面处形成连续的水膜,使涂层和金属逐渐剥离	[16-17]
金属氧化层溶解/还原	金属氧化物层在碱性环境中的溶解/还原导致了涂层附着力的丧失	[18-19]
涂层聚合物降解	在紫外线的作用下,涂层聚合物高分子链断裂,产生游离基	[20-22]
腐蚀产物剥离	涂层金属发生腐蚀反应产生的气体或固体产物将涂层从基体上剥离	[23-24]

下还会发生光降解,导致涂层表面脆化和开裂。

## 1.2 EIS 与等效电路模型

电化学阻抗谱方法是研究涂层性能与涂层破坏过程的一种主要的电化学方法。由于 EIS 方法采用小振幅的正弦波扰动信号,不会在测量过程改变涂层体

系,因此适用于研究涂层破坏的动力学过程。在测得 EIS 数据后,通常使用等效电路模型对测得的数据进行解析,推知涂层体系的结构与性能变化,并根据求得的相关参数对涂层性能进行定量评价。目前大多数研究将涂层失效过程分为早期、中期和后期 3 个阶段,其等效电路模型如图 1 所示<sup>[24]</sup>。

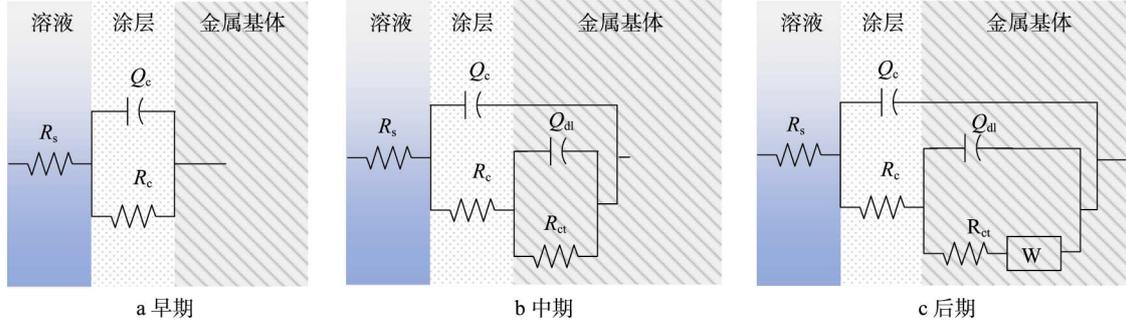


图 1 各退化阶段的涂层等效电路模型

Fig.1 Coating equivalent circuit models at each degradation stage: a) early stages; b) middle stages; c) late stages

有机涂层在退化初期被认为是一种隔绝层,此时水溶液和腐蚀介质还未渗入涂层/基体界面,基体金属不会发生腐蚀。因此,涂层退化初期的等效电路模型阻抗通常表示为:

$$Z = R_s + \frac{1}{Q_1(j\omega)^{\alpha_1} + \frac{1}{R_c}} \quad (1)$$

式中:  $Z$  为涂层体系总阻抗,  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ;  $R_s$  为溶液电阻,  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ;  $R_c$  为涂层孔隙电阻,  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ;  $j$  为虚数单位;  $\omega$  为施加的正弦波电信号的角频率,  $\text{rad/s}$ ;  $Q_1$  和  $\alpha_1$  是常相位角元件  $Q_c$  的参数,  $Q_1$  的量纲为  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$ ,  $0 < \alpha_1 < 1$ 。

在水溶液和腐蚀介质到达涂层/金属界面后,通常认为涂层已进入中期退化阶段。此时,涂层/金属的界面区形成腐蚀反应微电池,等效电路模型可表示为:

$$Z = R_s + \frac{1}{Q_1(j\omega)^{\alpha_1} + \frac{1}{R_c + \frac{1}{Q_2(j\omega)^{\alpha_2} + \frac{1}{R_{ct}}}}} \quad (2)$$

式中:  $R_{ct}$  为电荷转移电阻,  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ;  $Q_2$  和  $\alpha_2$  是双电层电容  $Q_{dl}$  的参数。

在涂层退化后期,由于腐蚀产物的堆积阻碍了反应粒子的传质过程,阻抗谱往往会出现由扩散过程引起的 Warburg 阻抗特征。此时,涂层等效电路模型可表示为<sup>[25]</sup>:

$$Z = R_s + \frac{1}{Q_1(j\omega)^{\alpha_1} + \frac{1}{R_c + \frac{1}{Q_2(j\omega)^{\alpha_2} + \frac{1}{R_{ct} + Z_w}}}}} \quad (3)$$

$$Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1-j) \quad (4)$$

式中:  $Z_w$  为 Warburg 阻抗,  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ;  $\sigma$  为 Warburg 系数,  $\Omega \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot \text{cm}^2$ 。

## 1.3 等效电路解析原理

在确定阻抗谱所对应的等效电路后,估计等效电路中有关元件的参数值是推测涂层/金属界面动力学过程的关键步骤。一方面,若估计的参数值按等效电路的计算结果与实测的 EIS 数据吻合,则说明所建立的等效电路合。另一方面,也可根据不同等效电路的拟合结果来进行模型选择。

由公式 (1) ~ (3) 可知,阻抗是频率的非线性函数,因此一般采用复变非线性最小二乘法进行曲线拟合。已知电化学阻抗由复数形式表示:

$$G(\omega_i) = G'(\omega_i) + jG''(\omega_i), \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (5)$$

式中:  $G'(\omega_i)$  为阻抗的实部,  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ;  $G''(\omega_i)$  为阻抗的虚部,  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ;  $i$  表示第  $i$  个电信号频率;  $n$  为电信号频率的数量。

则不同等效电路的通用阻抗表达式为:

$$G(\omega_i) = G'(\omega_i, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_m) + jG''(\omega_i, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_m) \quad (6)$$

式中:  $m$  为等效电路模型中的参数数量;  $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_m$  为等效电路模型中的参数。

通过电化学测试测得的测量值为  $Z(\omega_i)$ , 则在非线性最小二乘拟合中的目标函数为<sup>[26]</sup>:

$$S = \sum_{i=1}^n W_i [G'(\omega_i) - Z'(\omega_i)]^2 + \sum_{i=1}^n W_i [G''(\omega_i) - Z''(\omega_i)]^2 \quad (7)$$

$$W_i = \frac{1}{Z'^2(\omega_i) + Z''^2(\omega_i)} \quad (8)$$

式中:  $W_i$  为加权因子。由于等效电路阻抗模型十分复杂, 需要通过数值方法寻找到使目标函数最小的参数组合。对于多个备选的等效电路, 可以通过 AIC 或 BIC 统计量进行模型选择<sup>[27]</sup>。

目前有多款基于以上解析方法的软件或 Python 模块可用于等效电路分析, 但大多是通过数值迭代方法不断逼近最优解。若无需得到等效电路中元件的具体参数, 只通过等效电路的类型判断涂层状态, 则可以实现涂层退化阶段的快速诊断。机器学习分类算法可以从数据中发现规律, 并将数据分成不同的类别, 显然有利于有机涂层性能的快速评估或实时监测。

## 2 基于 EIS 的机器学习分类器

### 2.1 仿真 EIS 数据

机器学习分类算法是一类用于将数据点分配到不同类别或标签的技术。这些算法通过分析训练数据集中的特征和标签之间的关系来学习模式, 并根据这

些模式对新数据进行分类。在分类器训练过程中, 数据集的规模应该足够大, 以确保算法能够学习到有效的模式, 并减少过拟合的风险。但是对有机涂层进行全频率阻抗测量是一件十分耗时的工作, 很难在短时间内获取大量高质量 EIS 数据。因此, 本研究对试验获得的涂层 EIS 数据进行详细解析, 随后根据解析得到的等效电路参数进行均匀抽样, 并将其代入式 (1)~(3) 中, 以获取大量用于分类模型训练的 EIS 数据, 其流程如图 2 所示。具体而言, 首先对浸泡不同时间的有机涂层进行 EIS 测试。接下来根据 Schönleber 提出的 lin-KK 方法, 验证 EIS 数据的有效性<sup>[28]</sup>, 并用最小二乘法解出不同等效电路的元件参数。之后, 根据电路元件求解结果计算 3 种退化阶段等效电路的 AIC 和 BIC 统计量, 进行等效电路模型选择。针对每种等效电路模型, 采用均匀采样方法在每种元件参数的最大值和最小值范围内进行均匀采样。将采样得到的伪参数代入各自的等效电路阻抗模型中, 即可得到仿真所需的 EIS 数据。

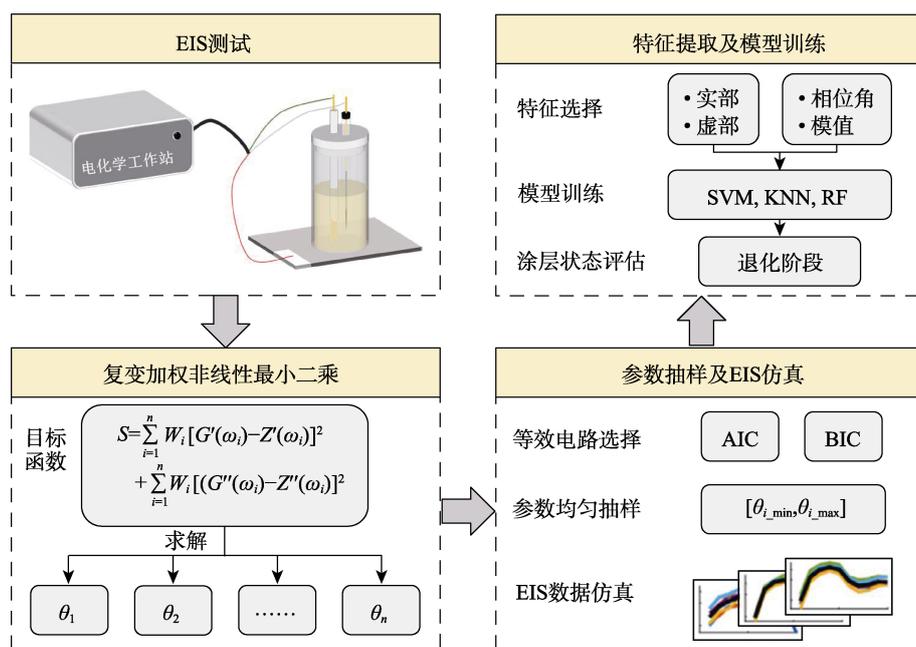


图 2 基于分类算法的有机涂层性能评估框架

Fig.2 Evaluation framework of organic coating performance based on classification algorithm

### 2.2 电化学特征

由于根据等效电路模型解析 EIS 数据十分费时, 许多研究者选择从 EIS 中提取其他电化学特征, 以快速评估涂层的性能。常见的电化学特征包括低频阻抗、特征频率、中频相位角、最小相位角和阻抗变化率等。为了探究这些特征与涂层退化状态的相关性, 本研究考虑使用阻抗、阻抗模值和相位角作为输入特征来训练分类器模型, 通过比较不同输入特征训练得到的分类器的准确率, 评估电化学特征的有效性。

一般认为, 高频区 EIS 数据由电极反应动力学过程主导, 低频区 EIS 数据由扩散过程控制。为充分利用 EIS 数据, 本研究将全频率下的电化学特征作为分类器模型的输入参数, 并以涂层退化的 3 个阶段作为数据集的标签, 分别用标签 1、2 和 3 表示涂层退化的初期、中期和后期阶段。

综上所述, 本研究分别将全频率下阻抗实部、阻抗虚部、阻抗实部+虚部、阻抗模值以及相位角等 5 组特征作为分类器模型的输入参数, 如表 2 所示。EIS 测试频率范围为  $10^5 \sim 10^{-2}$  Hz, 每十进制 5 个测试频率

点,共36个测试频率点。使用Min-Max方法对输入特征进行归一化处理,将电化学特征数据按照最大值和最小值进行线性变换,使其落入[0,1]区间内。该方法的主要目的是消除不同特征间的量纲差异,使数据具有统一尺度,便于模型的训练和优化。

表2 分类器模型中使用的特征集

Tab.2 Sets of features considered in the classifier model

缩写	描述	特征个数
Real	阻抗的实部	36
Imag	阻抗的虚部	36
Real+Imag	阻抗的实部及虚部	72
Abs	阻抗的模值	36
Phase	相位角	36

### 2.3 分类器模型

通过电化学特征来预测有机涂层的退化状态实际上是一个多分类问题,即需要将数据样本分为3个或3个以上的类别或标签的问题。在这种问题中,每个数据样本都被分配到一个唯一的类别中。常见的多分类算法包括支持向量机(SVM)、 $k$ 最近邻( $k$ -NN)和随机森林(RF)等。这些算法各有优缺点,适用于不同类型的数据和问题。因此,本研究采用上述3种多分类算法分别训练涂层性能预测模型,对比分析它们的准确性。这种综合比较可以帮助确定哪种算法在给定数据集和问题下的表现最佳,从而指导实际应用中的选择和优化。

为了准确评估分类器模型的性能,避免由数据划分引入的偏差,本研究采用了十折交叉验证法来综合评价模型的准确率<sup>[29]</sup>。首先,将EIS数据集分成10个相等大小的子集。然后,依次将其中一个子集作为测试集,剩下的9个子集作为训练集。接着,利用训练集来训练模型,并利用测试集来评估模型的性能。重复以上步骤,直到每个子集都被用作一次验证集。最后,计算模型在10次验证集上性能指标的平均值,作为最终的评估结果。通过这种方法能够充分利用数据,并且准确地评估模型的性能,确保评估结果的可靠性和稳健性。

## 3 有机涂层加速退化试验

为获取反映涂层退化过程的实测EIS数据,本研究针对环氧涂层/7B04铝合金体系开展了周期浸润试验,以在较短时间内模拟涂层在自然环境下的劣化过程。周期浸润试验参照GB/T 19746—2018《金属和合金的腐蚀 盐溶液周浸试验》设计。试验环境气氛温度为 $(50\pm 1)$ ℃,气氛环境相对湿度为 $(95\pm 1)\%$ 。将样品悬挂于轮辐式的试验架上,循环浸泡在模拟海水溶液中15 min后,暴露在气氛环境中45 min。模拟

海水参照GB/T 19746—2018《金属和合金的腐蚀 盐溶液周浸试验》中的人工海水盐浓度比例进行配制。每4 d进行1次取样,在进行EIS测试后,放回周期浸润试验箱,共进行6次取样。涂层试样、周期浸润试验箱和EIS测试体系如图3~5所示。



图3 涂层试样  
Fig.3 Coating samples



图4 周期浸润试验箱  
Fig.4 Periodic immersion test chamber



图5 EIS测试体系  
Fig.5 EIS test system

EIS测试开始前,将电化学测试试样浸泡在3.5%的NaCl溶液中直到开路电位稳定。采用三电极体系开展EIS测试,以涂层试样为工作电极,铂片为辅助电极,饱和Ag/AgCl/KCl电极为参比电极。激励信号采用振幅为10 mV的正弦波,频率范围为 $10^5\sim 10^{-2}$  Hz。

根据不同等效电路模型的拟合效果,将所测得的

EIS 数据分为 3 类, 标签 1、2 和 3 分别对应涂层退化的初期、中期和后期的等效电路模型。随后统计分析不同类别中等效电路模型的元件参数数值区间, 如表 3 所示。根据表 3 中的元件参数数值范围, 分别针对 3 个等效电路模型进行 500 次均匀抽样, 共得到 1 500 组仿真 EIS 数据。从仿真 EIS 数据中提取表 2 中的 5 种输入特征集, 归一化后分别作为 SVM、*k*-NN 和 RF 分类器模型的输入参数, 进而采用十折交叉验证法评估模型的预测性能。

表 3 等效电路元件参数区间

Tab.3 Parameter ranges of equivalent circuit element

标签	元件参数	最小值	最大值
1	$Q_1/(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	$1.48\times 10^{-9}$	$1.25\times 10^{-8}$
	$\alpha_1$	0.69	0.95
	$R_c/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$4.73\times 10^8$	$1.37\times 10^{11}$
2	$Q_1/(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	$8.32\times 10^{-9}$	$1.92\times 10^{-8}$
	$\alpha_1$	0.74	0.84
	$R_c/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$1.39\times 10^6$	$6.14\times 10^7$
	$Q_2/(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	$9.93\times 10^{-8}$	$4.07\times 10^{-7}$
	$A_2$	0.31	0.80
3	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$2.67\times 10^6$	$2.54\times 10^8$
	$Q_1/(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	$3.74\times 10^{-9}$	$3.22\times 10^{-8}$
	$\alpha_1$	0.74	0.91
	$R_c/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$1.36\times 10^4$	$1.82\times 10^6$
	$Q_2/(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-n})$	$3.22\times 10^{-6}$	$1.29\times 10^{-5}$
	$A_2$	0.28	0.66
	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$5.15\times 10^4$	$1.07\times 10^6$
	$\sigma/(\Omega\cdot\text{s}^{-1/2}\cdot\text{cm}^2)$	$1.92\times 10^3$	$2.37\times 10^4$

## 4 结果及分析

### 4.1 输入特征的影响

基于 5 种不同输入特征进行涂层性能评估分类器的预测结果如图 6 所示。总体而言, 在 SVM、*k*-NN、RF 分类器模型中, 根据不同输入特征训练的 *k*-NN 和 RF 模型均表现出良好的预测效果, 而 SVM 模型的预测效果相对较差。就不同输入特征而言, 基于阻抗虚部、虚部+实部和阻抗模值的 3 种输入特征所训练的分类器模型表现最佳, 尤其配合 RF 模型可实现 100% 的预测准确率, 这突显了机器学习分类算法在快速预测涂层性能方面的适用性。

本研究用于训练机器学习分类器模型的数据来源于实验室条件下的实测数据, 然而不同涂层退化阶段的 EIS 数据受取样时间的影响较大。由于有机涂层加速退化试验中的取样时间间隔为 4 d, 因此每次测量得到的 EIS 数据存在较大的差异, 导致不同退化阶段的等效电路元件参数差异较大。这也意味着不同退化阶段涂层的电化学特征差异较为显著, 从而使得分类器模型的训练结果相对较好。在实际应用中, 涂层 EIS 数据则可训练出更贴近外场实际环境条件的涂

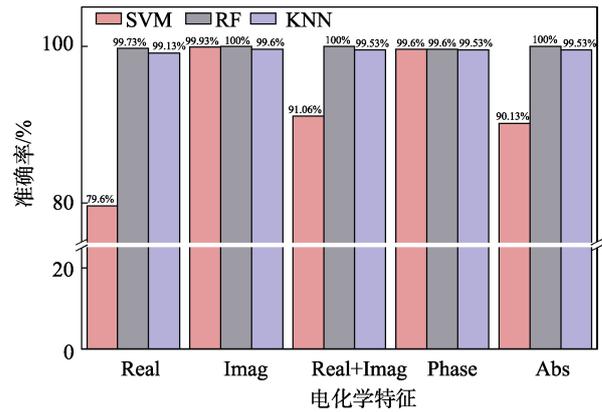


图 6 不同输入特征的分类器准确率  
Fig.6 Classifier accuracy for different input features

层性能分类器模型。

### 4.2 频率范围的影响

为研究不同频率范围内的电化学特征与涂层性能之间的相关性, 本研究将涂层 EIS 数据按照高频区 ( $10^5\sim 10^3$  Hz)、中频区 ( $10^2\sim 10^0$  Hz) 和低频区 ( $10^0\sim 10^{-2}$  Hz) 划分为 3 个数据集。选择了效果较好的阻抗虚部和模值作为输入特征, 并采用 RF 算法进行机器学习, 具体的特征集划分如表 4 所示。

表 4 不同频率范围对应的特征集

Tab.4 Feature sets corresponding to different frequency ranges

频率范围/Hz	输入特征	特征个数
$10^5\sim 10^3$	Imag	11
$10^2\sim 10^0$	Imag	11
$10^0\sim 10^{-2}$	Imag	11
$10^5\sim 10^3$	Abs	11
$10^2\sim 10^0$	Abs	11
$10^0\sim 10^{-2}$	Abs	11

根据表 4 中划分的特征集所得到的分类器模型预测准确率如图 7 所示。低频区的阻抗虚部和模值训练得到的分类器模型表现佳, 而高频区模型的准确性较低。因此, 采用低频阻抗来快速评价涂层性能具有较强的合理性。

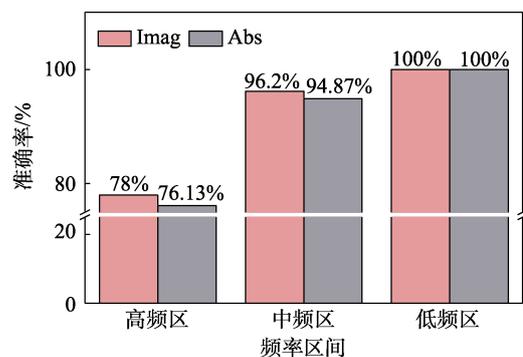


图 7 不同激励信号频率区间的 RF 模型准确率  
Fig.7 RF model accuracy of different stimulus signal frequency ranges

## 5 结论

1) 通过采用机器学习分类算法, 结合有效的特征集划分, 研究了机器学习算法在涂层性能评估中的有效性, 展现了机器学习方法在涂层性能预测和评估方面的可行性, 为涂层研究提供了新的思路和方法。

2) 在多种特征集划分方法中, 基于阻抗虚部、虚部+实部和阻抗模值的 3 种输入特征, 结合实验室实测 EIS 数据训练的分类器模型表现最佳, 特别是结合 RF 模型, 其在实验室数据条件下的预测准确率可接近 100%。

3) 根据机器学习分类器模型的预测结果可见, 低频区的阻抗特征集表现出最佳的分类效果, 表明采用低频阻抗进行涂层性能快速评估具有较强合理性和有效性。

### 参考文献:

- [1] 骆晨, 孙志华, 汤智慧, 等. 防护性有机涂层失效研究的发展趋势[J]. 装备环境工程, 2017, 14(8): 50-54.
- [2] LUO C, SUN Z H, TANG Z H, et al. Development Trend of the Research on Failure Analysis of Protective Organic Coatings[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(8): 50-54.
- [3] GAO J, HU W, WANG R, et al. Study on a Multifactor Coupling Accelerated Test Method for Anticorrosive Coatings in Marine Atmospheric Environments[J]. Polymer Testing, 2021, 100: 107259.
- [4] MENG F D, LIU L, LIU E H, et al. Synergistic Effects of Fluid Flow and Hydrostatic Pressure on the Degradation of Epoxy Coating in the Simulated Deep-Sea Environment[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 159: 106449.
- [5] MENG F D, LIU Y, LIU L, et al. Studies on Mathematical Models of Wet Adhesion and Lifetime Prediction of Organic Coating/Steel by Grey System Theory[J]. Materials, 2017, 10(7): 715.
- [6] ZHANG Z H, WU J, ZHAO X, et al. Life Evaluation of Organic Coatings on Hydraulic Metal Structures[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 148: 105848.
- [7] HONG Y L, DUAN Y Y, MEEKER W Q, et al. Statistical Methods for Degradation Data with Dynamic Covariates Information and Application to Outdoor Weathering Data[J]. Technometrics, 2015, 57(2): 180-193.
- [8] GAO J, LI C, FENG H X, et al. In Situ and Dynamic Observation of Coating Failure Behavior[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 138: 105387.
- [9] LIU X W, XIONG J P, LV Y W, et al. Study on Corrosion Electrochemical Behavior of Several Different Coating Systems by EIS[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 64(4): 497-503.
- [10] 徐安桃, 李锡栋, 周慧. EIS 评价有机涂层防腐性能的应用研究进展[J]. 装备环境工程, 2018, 15(6): 48-52.
- [11] XU A T, LI X D, ZHOU H. Research Progress on the Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Performance Evaluation of Organic Coating[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(6): 48-52.
- [12] ZUO Y, PANG R, LI W, et al. The Evaluation of Coating Performance by the Variations of Phase Angles in Middle and High Frequency Domains of EIS[J]. Corrosion Science, 2008, 50(12): 3322-3328.
- [13] XU Y M, RAN J S, DAI W, et al. Investigation of Service Life Prediction Models for Metallic Organic Coatings Using Full-Range Frequency EIS Data[J]. Metals, 2017, 7(7): 274.
- [14] BUCHICCHIO E, DE ANGELIS A, SANTONI F, et al. Battery SOC Estimation from EIS Data Based on Machine Learning and Equivalent Circuit Model[J]. Energy, 2023, 283: 128461.
- [15] ZHU S, SUN X Y, GAO X Y, et al. Equivalent Circuit Model Recognition of Electrochemical Impedance Spectroscopy via Machine Learning[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2019, 855: 113627.
- [16] XIAO F, CHEN T, PENG Y L, et al. Fault Diagnosis Method for Proton Exchange Membrane Fuel Cells Based on EIS Measurement Optimization[J]. Fuel Cells, 2022, 22(4): 140-152.
- [17] JI H D, MA X B, CAI Y K, et al. Degradation Modeling and Lifetime Evaluation for Organic Anti-Corrosion Coatings Using a Three-Stage Electrochemical Statistical Model[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2024, 32(3): 1046-1064.
- [18] ZHANG T Y, ZHANG T, HE Y T, et al. Corrosion and Aging of Organic Aviation Coatings: A Review[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2023, 36(4): 1-35.
- [19] PARK J H, LEE G D, OOSHIGE H, et al. Monitoring of Water Uptake in Organic Coatings under Cyclic Wet-Dry Condition[J]. Corrosion Science, 2003, 45(8): 1881-1894.
- [20] LOVE C T, XIAN G J, KARBHARI V M. Cathodic Disbondment Resistance with Reactive Ethylene Terpolymer Blends[J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 60(4): 287-296.
- [21] HARUN M K, MARSH J, LYON S B. The Effect of Surface Modification on the Cathodic Disbondment Rate of Epoxy and Alkyd Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 54(4): 317-321.
- [22] EVANS M. A Statistical Degradation Model for the Service Life Prediction of Aircraft Coatings: With a Comparison to an Existing Methodology[J]. Polymer Testing, 2012, 31(1): 46-55.
- [23] GUSEVA O, BRUNNER S, RICHNER P. Service Life Prediction for Aircraft Coatings[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 82(1): 1-13.
- [24] SØRENSEN P A, WEINELL C E, DAM-JOHANSEN K, et al. Reduction of Cathodic Delamination Rates of Anti-

- corrosive Coatings Using Free Radical Scavengers[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2010, 7(6): 773-786.
- [23] XU M, CATHERINE LAM C N, WONG D, et al. Evaluation of the Cathodic Disbondment Resistance of Pipeline Coatings-A Review[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 146: 105728.
- [24] JI H D, MA X B, CAI Y K, et al. Electrochemical Study on Corrosion Damage of 7B04 Aluminum Alloy/Anodic Film/Epoxy Coating System in a Simulated Marine Atmospheric Environment[J]. *Corrosion*, 2023, 79(9): 1079-1091.
- [25] 侯保荣. 腐蚀电化学及其测量方法[M]. 北京: 科学出版社, 2018.  
HOU B R. Corrosion Electrochemistry and Its Measurement Method[M]. Beijing: Science Press, 2018.
- [26] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2016.  
CAO C N, ZHANG J Q. Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2016.
- [27] 雍兴跃, 张学元. 电化学阻抗谱[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.  
YONG X, ZHANG X. Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [28] SCHÖNLEBER M, KLOTZ D, IVERS-TIFFÉE E. A Method for Improving the Robustness of Linear Kramers-Kronig Validity Tests[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 131: 20-27.
- [29] XU Y C, KONG X P, CAI Z M. Cross-Validation Strategy for Performance Evaluation of Machine Learning Algorithms in Underwater Acoustic Target Recognition[J]. *Ocean Engineering*, 2024, 299: 117236.