

氢渗透传感器及其在海洋腐蚀环境中的应用

许勇^{1,2,3,4}, 黄彦良^{1,2,4}, 路东柱^{1,2,4}, 王秀通^{1,2,4}

(1.中国科学院海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2.青岛海洋科学与技术国家实验室
海洋腐蚀与防护开放工作室, 山东 青岛, 266237; 3.中国科学院大学, 北京 100049;
4.中国科学院海洋大科学研究中心, 山东 青岛 266071)

摘要: **目的** 探究电化学氢渗透传感器在海洋腐蚀环境中的适用性以及相应腐蚀环境下高强度钢的氢渗透行为。**方法** 设计和制作系列氢渗透传感器, 将氢渗透传感器置于海洋大气腐蚀环境、模拟浪花飞溅区腐蚀环境和模拟海洋潮差区腐蚀环境, 通过电化学氢渗透技术反映自然腐蚀条件下由腐蚀导致的氢向 AISI 4135 高强钢材料的渗透情况。结合各腐蚀环境下影响材料腐蚀速率的因素, 分析各腐蚀环境下氢产生的机理。

结果 海洋大气腐蚀环境下由腐蚀引起的材料的氢渗透电流密度处在一个较小的数量级, 氢渗透电流的大小与大气的绝对湿度呈正比例关系; 模拟浪花飞溅区腐蚀环境下, 氢渗透电流的大小与模拟浪花飞溅效应的海水喷淋间隔时间相关, 相较于海水喷淋间隔为 1 min 条件下的氢渗透电流密度, 喷淋间隔为 10 min 条件下的氢渗透电流密度的最大值更大。处于模拟海洋潮差区腐蚀的材料的氢渗透电流呈现周期性波动, 并且前期氢渗透电流的波动幅值较大, 而后趋于稳定。**结论** 电化学氢渗透传感器在检测大气腐蚀环境和模拟浪花飞溅、模拟海洋潮差环境下由腐蚀引起的氢渗透电流的应用中, 展现了良好的稳定性和可靠性, 表明了相应试验海洋腐蚀环境下氢渗透电流的特点, 不同腐蚀环境下材料的氢渗透行为差异较大。

关键词: 氢渗透传感器; 氢渗透电流; 海洋大气腐蚀; 海洋浪花飞溅区腐蚀; 海洋潮差区腐蚀; 高强度钢
中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)08-0022-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.08.003

Hydrogen Permeation Sensors and Their Application in the Marine Corrosive Environment

XU Yong^{1,2,3,4}, HUANG Yan-liang^{1,2,4}, LU Dong-zhu^{1,2,4}, WANG Xiu-tong^{1,2,4}

(1.Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2.Open Studio for Marine Corrosion and Protection, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China;
3.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4.Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the applicability of the electrochemical hydrogen permeation sensors in marine

收稿日期: 2020-06-08; 修订日期: 2020-07-10

Received: 2020-06-08; Revised: 2020-07-10

基金项目: 国家自然科学基金 (41976033)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (41976033)

作者简介: 许勇 (1995—), 男, 硕士, 主要研究方向为腐蚀过程氢渗透。

Biography: XU Yong (1995—), Male, Master, Research focus: hydrogen permeation during corrosion process.

通讯作者: 黄彦良 (1966—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为腐蚀过程氢渗透。邮箱: hyl@qdio.ac.cn

Corresponding author: HUANG Yan-liang (1966—), Male, Doctor, Professor, Research focus: hydrogen permeation during corrosion process.
E-mail: hyl@qdio.ac.cn

引文格式: 许勇, 黄彦良, 路东柱, 等. 氢渗透传感器及其在海洋腐蚀环境中的应用[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 22-28.

XU Yong, HUANG Yan-liang, LU Dong-zhu, et al. Hydrogen permeation sensors and their application in the marine corrosive environment[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 22-28.

corrosive environment and the hydrogen permeation behavior of high strength steel. Hydrogen permeation sensors were designed and fabricated and then placed in the corrosive environment of marine atmosphere, simulated marine splash zone and simulated tidal zone, respectively. Electrochemical hydrogen permeation technology was used to show the permeation of hydrogen into the AISI 4135 high strength steel due to corrosion in natural corrosion environment. Combined with the factors influencing the corrosion rate of material, the generation mechanism of hydrogen was investigated. The hydrogen permeation current density of material caused by corrosion in marine atmospheric corrosion environment was in a small magnitude, and the magnitude of it was proportional to the absolute humidity of atmosphere. In the simulated marine splash zone, the magnitude of hydrogen permeation current density was related to the spraying interval of sea water simulating the splash effect, and the maximum value of current density was larger under the condition of spraying interval of 10 min than that under the condition of spraying interval of 1 min. The hydrogen permeation current density exhibited periodic fluctuations in the simulated marine tidal zone, and the fluctuation was larger in the early age, but turned to be stable later. The application of hydrogen permeation current of electrochemical hydrogen permeation sensors caused by corrosion in the marine atmospheric corrosion environment, marine splash zone and marine tidal zone shows good stability and reliability and reflects the characteristics of hydrogen permeation current in different corrosion environments. The hydrogen permeation behavior of materials under different environments is quite different.

KEY WORDS: hydrogen permeation sensor; hydrogen permeation current; marine atmospheric corrosion; marine splash zone corrosion; marine tidal corrosion; high strength steel

近年来由于高强度钢的强度高、轻量化等特点, 其在各项经济领域中的应用越来越广泛^[1-5], 但由于其伴随的延迟断裂敏感性的增加引起了学者的广泛关注^[6-7]。其中, 由于氢的进入导致的氢脆是高强度钢延迟断裂的主要表现形式之一^[8-11], 而伴随腐蚀过程进入材料的氢是一个重要的氢来源^[12]。因此, 在评估材料对氢的敏感性、预防材料失效等研究中, 如何表现和量化进入材料的氢是一个关键性问题。目前, 国内外研究中对材料中氢的测定主要有三种方法——甘油法^[13]、热脱附谱^[14]和电化学氢渗透技术^[15], 其中电化学氢渗透技术由于其普适性好、氢浓度检测范围宽等特点而得到广泛应用^[16-17]。在电化学氢渗透传感器发展过程中, 根据氢检测原理, 其主要发展为电导型^[18]、电势型^[19]和电流型^[20]三个类别。对于电流型氢渗透传感器, 根据测试环境要求而设计制造的氢渗透传感器, 已经成功应用于高压腐蚀性气体环境、强腐蚀性液体等环境中^[21-22]。在海洋工程领域, 长期服役于严苛海洋环境中的高强度钢容易遭受严重的腐蚀^[23], 目前对处于海洋环境中的高强度钢受氢渗透影响的评估主要采用室内双腔氢渗透实验^[24]和慢应变速率应力腐蚀实验^[25], 能够总体反映材料中氢的含量及其对材料强度、韧性等的影响。然而, 由于海洋腐蚀环境复杂多变, 对于由复杂环境因素变化引起的材料氢渗透行为的变化和差异, 仍有待进一步研究。根据海工设施所处腐蚀环境的划分^[26-27], 由于不同腐蚀区带中材料的腐蚀速率不同, 因此推断处于不同区带的钢材的氢渗透行为也将有明显的差异。

本文依据海洋环境中不同腐蚀区带的腐蚀环境特点, 设计制作了适用于不同腐蚀区带的电流型氢渗

透传感器, 通过模拟浪花飞溅区和海洋潮差区的腐蚀环境, 系统性地测试了处于大气腐蚀区、浪花飞溅区和海洋潮差区的高强度钢的氢渗透行为。根据电化学氢渗透传感器对氢渗透电流的实时检测和对可能的腐蚀因素的实时记录, 分析了处于三种腐蚀环境下的高强度钢的氢渗透行为的差异和机理, 从而为长期在海洋腐蚀环境中服役的高强度钢发生氢致延迟断裂的危险性提供参考。

1 试验

1.1 材料和方法

本试验中的系列氢渗透传感器均以 AISI 4135 高强度钢为金属基体制作, 所用 AISI 4135 高强度钢由北京钢铁研究总院生产, 该金属材料的化学元素组成如表 1 所示。图 1 为 AISI 4135 高强度钢的典型金相显微组织, 可以看出该金属材料主要由板条状马氏体和少量的珠光体、铁素体组成, 整体的组成分布比较均一。AISI 4135 高强度钢试样采取双面抛磨处理, 平均粗糙度为 $0.4\ \mu\text{m}$ 。同时, 通过阴极电沉积方式对试样进行单面镀钯处理, 采用的镀钯液的组成为 $0.8\ \text{g/L}\ \text{PdCl}_2$ 和 $60\ \text{g/L}\ \text{NaOH}$, 通过向试样施加 $12\ \text{mA/cm}^2$ 的阴极极化电流密度并持续作用 $2\ \text{min}$, 在试样表面形成约为 $0.6\ \mu\text{m}$ 的钯膜。有关钯膜在氢渗透电流检测中的作用已经在相关研究中阐明^[28-30]。通过不同形式的氢渗透传感器, 分别在海洋大气腐蚀环境、模拟浪花飞溅腐蚀环境和模拟海洋潮差腐蚀环境中, 进行电化学氢渗透试验。试验所用海水均取自青岛汇泉湾, 经过滤处理。

表1 AISI 4135 钢化学成分
Tab.1 Chemical composition of AISI 4135 steel

									wt%
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe	
0.399	0.293	0.509	0.0146	0.0144	0.0804	0.903	0.204	Bal.	

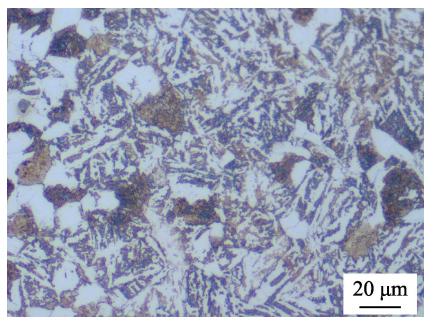


图1 AISI 4135 钢典型的金相显微组织
Fig.1 Optical metallographic structure of AISI 4135 steel

以 AISI 4135 高强度钢试样为界, 将氢渗透传感器的内部空间和外部环境分别作为氢渗透检测单元和氢渗透发生单元。其中, 在氢渗透检测单元中填充 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液, 并与以表层镀钯侧的 AISI 4135 高强度钢工作电极、汞-氧化汞 (Hg/HgO) 参比电极、铂丝辅助电极构成的三电极体系形成氢检测体系, 腐蚀环境对非镀钯侧的 AISI 4135 高强度钢的腐蚀作用构成氢发生体系。将氢渗透传感器置于试验腐蚀环境之前, 首先测定氢渗透传感器的背景电流, 对工作电极施加 0 mV (vs. Hg/HgO) 的极化电位, 待背景电流密度下降至 $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 并达到稳定状态后, 即完成氢渗透背景电流检测 (此过程一般持续 24 h), 以此消除非氢扩散引起的电流变化对氢渗透电流测量的干扰。此后向氢渗透传感器施加模拟的腐蚀条件, 并保持对氢渗透电流的持续记录。试验均在室温

下进行, 试验中采用日本东方技研生产的 PS-8 多通道恒电位仪/恒电流仪提供极化电位, 并测定氢渗透电流变化, 其电流测定精度可至 nA 级别。通过在 $-350 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 恒电流极化条件下于自然海水介质中进行的电化学氢渗透实验的氢渗透电流数据 (如图 2 所示), 采用突破时间法^[31]测得本研究中采用的 AISI 4135 高强度钢的氢扩散系数约为 $5.31 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

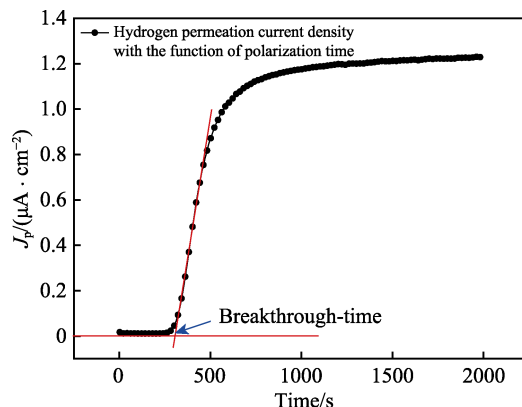


图2 海水介质中 $-350 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 恒电流极化条件下 AISI 4135 钢氢渗透电流密度随时间的变化

Fig.2 Hydrogen permeation current density of AISI 4135 steel with the function of polarization time under the constant current of $-350 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ in natural seawater

1.2 实验条件及氢渗透传感器设计

1.2.1 大气腐蚀氢渗透试验

本试验中采用的氢渗透传感器如图 3a 所示, 其中试样的厚度为 0.5 mm, 其工作面为直径 4 cm 的圆形区域。实验前在室内进行背景电流的稳定测试, 测试后将氢渗透传感器放置于距离海岸 50 m 的大气环境中, 同时记录传感器的氢渗透电流和大气相对湿度、温度的变化情况。

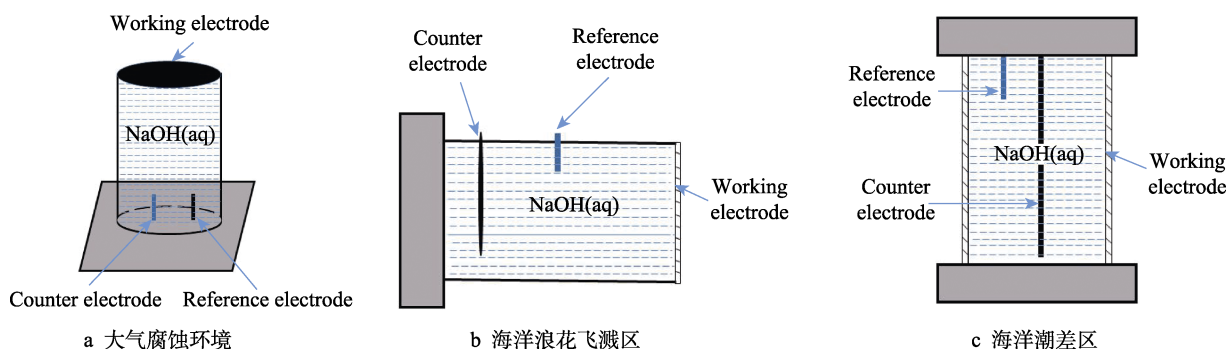


图3 应用于不同腐蚀环境中的氢渗透传感器

Fig.3 Hydrogen permeation sensors used in different corrosion environments: a) atmospheric corrosion environment; b) marine splash zone; c) marine tidal zone

1.2.2 模拟浪花飞溅区氢渗透试验

通过间歇性喷淋系统模拟涨潮时浪花飞溅对钢铁材料的作用效果, 设定涨潮时间为 6 h, 模拟全日潮, 每次喷淋时间设定为 2 s, 喷淋间隔选取为 1 min

和 10 min, 喷淋时即为模拟浪花飞溅区海水对试样的润湿作用。采用如图 3b 所示的氢渗透传感器进行试验, 其中, 传感器中圆形试样的厚度为 0.5 mm, 工作面直径为 4 cm。实验过程中连续记录传感器氢渗透电

流的变化。

1.2.3 模拟海洋潮差区氢渗透试验

通过潮差发生装置实现模拟半日潮效果, 潮差高度为 2 m, 采用图 3c 所示的氢渗透传感器检测处于潮差环境中的 AISI 4135 钢材的氢渗透电流, 氢渗透传感器置于中潮位处, 距离最低潮位为 1.1 m。此氢渗透传感器的工作面为圆筒状侧壁, 工作面积为 53.41 cm², 作为工作电极处的试样的厚度为 0.5 mm。实验前预先进行氢渗透背景电流的测量以稳定背景电流, 待背景电流稳定后再置于潮差区预定位置, 实验过程中同时记录潮差高度的变化和氢渗透电流的变化。

2 结果与分析

2.1 电化学氢渗透技术测氢原理

当材料外表面伴随腐蚀反应产生的氢原子转变为钢铁表面的吸附态氢原子后, 其中相当部分吸附氢原子会再次复合成为氢气分子而从材料表面脱附逃逸, 同时, 部分吸附态氢原子会进入材料本体并扩散到材料的内表面, 由于内表面受到人为施加的阳极极化作用, 到达材料内表面的氢原子即刻得电子而被氧化成氢离子, 宏观表现为氢被氧化而产生的阳极电流, 过程中相关反应见式(1)~(4)。



其中, H^0 代表游离态氢原子, H_{ads} 表示吸附态氢原子, H_{abs} 代表次表面下扩散的氢原子。

2.2 不同腐蚀条件下氢渗透结果及分析

2.2.1 大气腐蚀氢渗透

在大气腐蚀实验数据记录中, 依据公式(5)将温度和湿度传感器记录的温度数据、相对湿度数据转换为绝对湿度数据。

$$\rho_v = \text{RH} \cdot E_{T,P} \quad (5)$$

其中, ρ_v 为绝对湿度 (hPa), RH 代表相对湿度 (%), $E_{T,P}$ 代表标准大气压下某一温度对应的饱和水蒸汽压 (hPa)。经计算得到的测试环境下大气的绝对湿度及氢渗透电流密度随时间的变化情况如图 4 所示, 此处氢渗透电流密度值为扣除背景电流密度值后的数值。图 4 中氢渗透电流密度的变化趋势与大气绝对湿度的变化趋势基本一致, 二者之间呈正相关, 氢从发生侧扩散至检测侧所带来的时间滞后基本可以忽略, 这与本试验所采用的钢材具有较高的氢扩散系数是一致的。同时可以观察到大气腐蚀条件下得到的氢渗透电流密度整体处在一个较小的数量级, 但基于

电流测定仪器优良的精密性, 相对应的电流值清晰可辨。此外, 图 4 中箭头处标记显示, 因降雨使氢渗透传感器表面完全润湿, 导致氢渗透电流密度迅速攀升, 而后在干燥过程中氢渗透电流密度下降至较低水平。

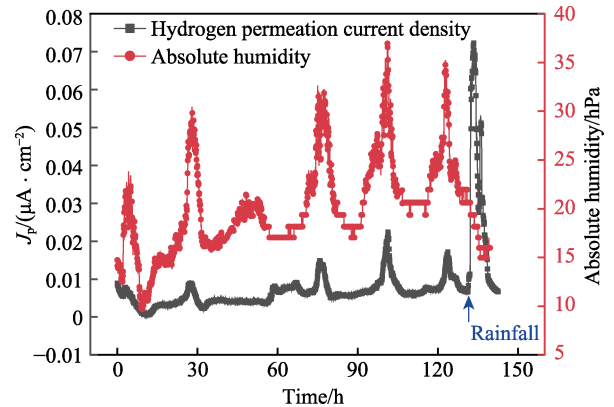
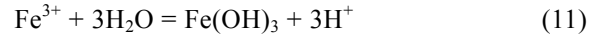
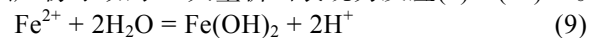


图 4 氢渗透电流密度和大气绝对湿度随时间的变化
Fig.4 Change of hydrogen permeation current density and atmospheric absolute humidity with time

在大气腐蚀环境中, 当环境湿度维持在一个相对较高的水平时会在金属材料表面形成一层薄液膜, 从而为金属材料表面腐蚀反应的发生提供条件, 这种由大气腐蚀引起的氢渗透已经得到前人的研究证实^[17, 32-33]。由自然腐蚀引起的氢渗透中氢的来源主要有两个方面: 一方面是水分子自身的水解反应(6), 特别是在中性水溶液中^[33]; 另一方面涉及到水分子直接获取电子生成氢原子的电化学反应(7)~(8)^[34]。



同时, 腐蚀产物的存在进一步促进了 H^+ 析出, 宏观表现为腐蚀产物层下溶液的 pH 值明显下降, 由腐蚀产物导致的 H^+ 大量析出表现为反应(9)~(11)^[33]。



H^+ 的大量存在为氢的快速还原提供了物质基础, 因而进一步促进了氢渗透电流的增加。大气腐蚀环境中的绝对湿度一定程度上决定了金属表面薄液膜的分布, 当湿度较大时, 水汽凝结作用加强, 金属表面的薄液膜的分布趋向均匀, 覆盖面积扩大, 因此当腐蚀产物初始显现后会迅速拓展, 进而间接加速氢还原反应, 宏观表现为较大的氢渗透电流密度。同样, 这也解释了为什么在降雨过程中会出现大于平时数倍的氢渗透电流密度。

2.2.2 模拟浪花飞溅区氢渗透

模拟浪花飞溅区氢渗透电流密度变化情况如图 5 所示, 图示数据已做扣除背景电流密度处理, 在连续两个喷淋和干燥循环过程中, 可以观察到氢渗透电流

密度表现出相似的变化特征,即氢渗透电流密度呈现先增大后减小的趋势。当喷淋开始后,氢渗透电流密度迅速增大并在模拟涨潮的6 h内整体处于增长态势,随后在干燥过程中表现为初始阶段氢渗透电流密度持续增大至峰值,然后在中后期阶段逐渐降低至一个较小值。

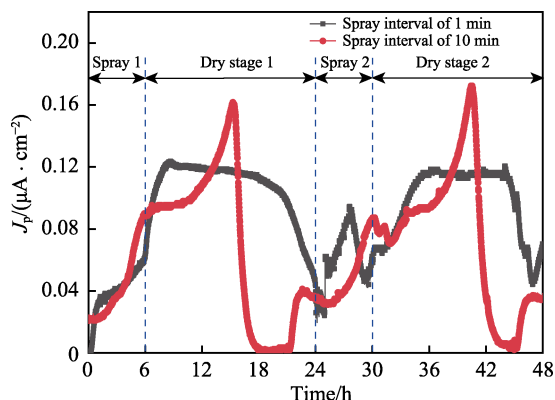
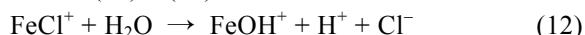


图5 模拟海洋浪花飞溅区腐蚀环境下的氢渗透电流密度
Fig.5 Hydrogen permeation current density under corrosive environment of simulated marine splash zone

在模拟海洋浪花飞溅腐蚀环境中的氢渗透电流产生的机理基本与大气腐蚀环境中氢渗透电流产生的机理相同,当材料表面覆盖水膜后,材料表面发生腐蚀,进而引起材料自腐蚀电位和腐蚀产物下溶液pH值的降低,从而促进氢的析出^[32]。不同的是海水溶液盐度较高,特别是Cl⁻浓度大,且Cl⁻的高穿透性和对腐蚀反应的促进作用,为H⁺析出提供了更多的途径,见式(12)—(13)^[33]。



当结束6 h的间接喷淋后,在干燥过程的初期阶段,材料表面液膜由于蒸发作用而导致水分减少,但同时进一步提高了液膜中Cl⁻的浓度,由于反应(12)—(13)的作用进一步增强,使得锈层下的pH大幅降低,pH甚至可能达到1.5^[35],因此在停止喷淋的一段时间后,氢渗透电流密度会继续增加,直至由于液膜减薄效应导致氢渗透电流密度开始下降。

通过比较在模拟海洋浪花飞溅腐蚀导致的氢渗透电流密度的变化中同时注意到喷淋间隔对氢渗透电流密度变化的影响是比较明显的,表现在二者在氢渗透电流密度的峰值大小和氢渗透电流密度随时间变化上的差异。在较高的喷淋频率下,由于溶液更新的速度较快,腐蚀产物下溶液的pH值变化不大,削弱了上述由于pH值降低而促进H⁺析出的效应,导致较高喷淋频率下氢渗透电流密度的最大值反而较小。

2.2.3 模拟海洋潮差区氢渗透

图6为潮差作用下AISI 4135钢氢渗透电流密度以及潮位高度随时间的变化曲线,其中黑色虚线为氢

渗透传感器试样所在位置,图示数据已做背景电流密度扣除处理。从图6可以看出,氢渗透电流密度随潮差周期变化表现出明显的规律性波动,二者之间具有良好的关联性。在模拟涨潮阶段,自潮水接触氢渗透传感器工作面开始,氢渗透电流持续增大,并且在潮水退至氢渗透传感器工作面之前达到氢渗透电流密度的最大值;在模拟落潮阶段,自潮水完全浸没氢渗透传感器工作面开始至下一次潮水涨至接触氢渗透传感器工作面过程中,氢渗透电流密度持续下降。在起始潮差周期中,传感器的腐蚀处于诱发阶段,在该阶段腐蚀速率较小,因而在氢发生侧的氢有限,进而通过扩散到达阳极侧的氢相对较少,不足以产生明显的氢的氧化电流,因而此时的氢渗透电流表现出一定的滞后性。经过几次由潮差作用带来的干湿循环效应后,氢渗透电流密度逐渐增大并与潮差周期性变化表现出良好的相关性,同时氢渗透电流密度的变化幅值逐渐减小并趋于一种相对稳定状态。

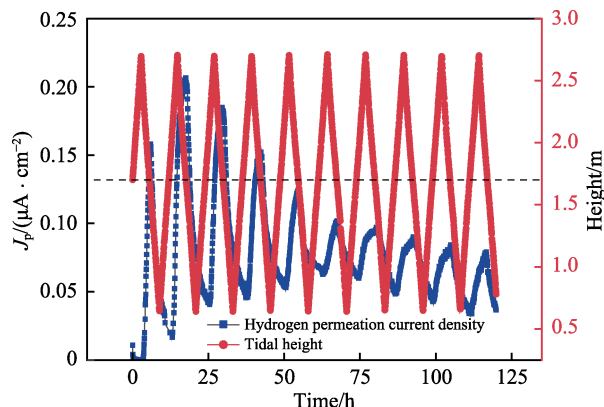


图6 模拟海洋潮差区环境下氢渗透电流密度随潮位波动的变化

Fig.6 Change of hydrogen permeation current density with the tidal fluctuation under simulated marine tidal zone

当潮水开始接触传感器工作面时,受到潮水覆盖的材料表面即发生腐蚀效应,氢渗透电流密度开始增加,随着潮水的上涨,被海水覆盖的材料表面的面积不断扩大直至完全被覆盖,由于腐蚀面积的扩大从而导致氢渗透电流密度不断地增大;当氢渗透传感器工作面被海水完全覆盖后,腐蚀作用继续发生并拓展至整个工作面,因此可观察到被海水完全覆盖的氢渗透传感器,在落潮至工作面裸露之前,氢渗透电流密度持续增大至最大值。当氢渗透传感器不再受潮水覆盖后,由于其表面液膜不断蒸发而导致氢渗透电流密度持续下降。由图6可以观察到,伴随每个潮差周期形成的氢渗透电流密度的最大值和最小值,均随潮差周期的增加而呈现出先增大后减小的趋势;同时,由表2可知,相较于前几个潮差周期导致的氢渗透电流密度的变化幅值,后期潮差作用下的氢渗透电流密度的变化幅值(ΔJ)明显减小,并逐渐趋于稳定。随着腐蚀过程的进行腐蚀产物不断产生,初始阶段由于氢渗

表 2 潮差周期和对应的氢渗透电流密度幅值的变化
Tab.2 Change of tidal range cycle and amplitude of hydrogen permeation current density

Tidal range cycle	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\frac{\Delta J}{/(\mu A \cdot cm^{-2})}$	0.14	0.17	0.14	0.10	0.06	0.04	0.05	0.05	0.05

透传感器的工作面接触富氧和高浓度腐蚀介质（Cl⁻）的海水，腐蚀速率较大，此时潮差作用下的氢渗透电流密度较高；后期随干湿交替周期增多，总体腐蚀时间增加，表面腐蚀产物会逐渐发展和积累，腐蚀产物有逐渐增厚的趋势。腐蚀产物逐渐增厚对水和氧向金属表面的扩散均有一定的阻碍作用，因而对腐蚀的阴极过程会有一定的抑制作用，从而导致腐蚀速率下降，这符合腐蚀过程的一般规律^[36]。同时，由于腐蚀产物的阻碍作用，水扩散进入内锈层到达金属表面的量减少，腐蚀产物的水解作用有所减弱，水解出的氢离子减少，因此腐蚀阴极过程中的氢离子还原反应亦减弱，表现出氢渗透电流周期的最值随时间的延长而逐渐下降。

3 结论

- 1) 电化学氢渗透传感器在检测大气腐蚀环境和模拟浪花飞溅、模拟海洋潮差环境下由腐蚀引起的氢渗透电流的应用中，展示了良好的稳定性和可靠性。
- 2) 在大气腐蚀环境中，氢渗透电流密度的大小和大气的绝对湿度呈正比例关系，由大气腐蚀引起的氢渗透电流密度较小，基本处于 30 nA 以下。
- 3) 由模拟海洋浪花飞溅腐蚀引起的氢渗透电流密度的变化与喷淋间隔时间有关，喷淋间隔较大时，氢渗透电流密度较大，但在干燥过程中引起的氢渗透电流密度的下降速率较快。
- 4) 在模拟半日潮的潮差腐蚀环境中，由周期性潮涨潮落引起的氢渗透电流密度的变化也呈现周期性，腐蚀前期氢渗透电流密度的变化幅值较大，后期其变化幅值较小且趋于稳定。

参考文献：

[1]

ALLEN Q S, NELSON T W. Microstructural evaluation of hydrogen embrittlement and successive recovery in advanced high strength steel[J]. Journal of materials processing technology, 2019, 265: 12-19.

[2]

KHARE A, DWIVEDI S K, VISHWAKARMA M, et al. Experimental investigation of hydrogen embrittlement during coating process and effect on mechanical properties of high strength steel used for fasteners[J]. Materials today: Proceedings, 2018, 5(9): 18707-18715.

[3]

HU Ya-bo, DONG Chao-fang, LUO Hong, et al. Study on the hydrogen embrittlement of Aermet100 using hydrogen permeation and SSRT techniques[J]. Metallurgical and materials transactions, 2017, 48(9): 4046-4059.

[4]

MOHTADI-BONAB M A, SZPUNAR J A, RAZAVI-TOUSI S S. A comparative study of hydrogen induced cracking behavior in API 5L X60 and X70 pipeline steels[J]. Engineering failure analysis, 2013, 33: 163-175.

[5]

陈亚军, 卞霜, 赵征志. 先进高强度汽车用钢氢致延迟断裂研究进展[J]. 钢铁研究学报, 2020, 32(4): 265-272.

CHEN Ya-jun, KUANG Shuang, ZHAO Zheng-zhi. Study status of hydrogen induced delayed fracture of advanced high strength automotive steel[J]. Journal of iron and steel research, 2020, 32(4): 265-272.

[6]

WEI He, CHEN Yin-li, YU Wei, et al. Study on corrosion resistance of high-strength medium-carbon spring steel and its hydrogen-induced delayed fracture[J]. Construction and building materials, 2020, 239: 548.

[7]

顾晓勇, 魏云祥, 刘洪武, 等. 耐候钢高强度螺栓在中俄边境黑河大桥上的应用[J]. 铁道建筑, 2019, 59(11): 51-54.

GU Xiao-yong, WEI Yun-xiang, LIU Hong-wu, et al. Application of high strength bolts of weathering steel in Heihe Bridge on Sino Russian Border[J]. Railway engineering, 2019, 59(11): 51-54.

[8]

RECIO F J, ALONSO M C, GAILLET L, et al. Hydrogen embrittlement risk of high strength galvanized steel in contact with alkaline media[J]. Corrosion science, 2011, 53(9): 2853-2860.

[9]

KIMURA Y, SAKAI Y, HARA T, et al. Hydrogen induced delayed fracture of ultrafine grained 0.6% O steel with dispersed oxide particles[J]. Scripta materialia, 2003, 49(11): 1111-1116.

[10]

WANG M, AKIYAMA E, TSUZAKI K. Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test[J]. Corrosion science, 2007, 49(11): 4081-4097.

[11]

尹航, 李倩, 李金许, 等. 预充氢马氏体时效钢的氢脆性能研究[J]. 表面技术, 2016, 45(7): 22-29.

YIN Hang, LI Qian, LI Jin-xu, et al. Study on hydrogen embrittlement for pre-charged maraging steel[J]. Surface technology, 2016, 45(7): 22-29.

[12]

林轻, 杨兴林. 某型高强度螺栓断裂失效分析[J]. 热加工工艺, 2009, 38(2): 128-130.

LIN Qing, YANG Xing-lin. Fracture analysis of a high strength bolt[J]. Material & heat treatment, 2009, 38(2): 128-130.

[13]

KOTECKI D J, LAFAVE R A. AWS A5 committee studies of weld metal diffusible hydrogen[J]. Welding journal, 1985, 64(3): 31-37.

[14]

MAROEI I, OLSON D L, EBERHART M, et al. Hydrogen

- trapping in ferritic steel weld metal[J]. International materials reviews, 2002, 47(4): 191-223.
- [15] DEVANATHAN M A V, STACHURSKI Z. Adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium[J]. Proceedings of the Royal Society of London series A: Mathematical and physical sciences, 1962, 270(1340): 90-102.
- [16] LIU Xiang-ju, HUANG Yan-liang, LI Jian-zheng, et al. Effect of microbial hydrogen consumption on the hydrogen permeation behaviour of AISI 4135 steel under cathodic protection[J]. International journal of hydrogen energy, 2020, 45(7): 785.
- [17] OOTSUKA S, FUJITA S, TADA E, et al. Evaluation of hydrogen absorption into steel in automobile moving environments[J]. Corrosion science, 2015, 98: 430-437.
- [18] INABA T, SAJI K, TAKAHASHI H. Limiting current-type gas sensor using a high temperature-type proton conductor thin film[J]. Electrochemistry, 1999, 67(5): 458-462.
- [19] OPEKAR F, STULIK K. Amperometric solid-state gas sensors: Materials for their active components[J]. Critical reviews in analytical chemistry, 2002, 32(3): 253-259.
- [20] KNAKE R, JACQUINOT P, HODGSON A W E, et al. Amperometric sensing in the gas-phase[J]. Analytica chimica acta, 2005, 549(1): 1-9.
- [21] ZHOU Cheng-shuang, ZHENG Shu-qi, CHEN Chang-feng, et al. The effect of the partial pressure of H_2S on the permeation of hydrogen in low carbon pipeline steel[J]. Corrosion science, 2013, 67: 184-192.
- [22] HUANG F, CHENG P, ZHAO X Y, et al. Effect of sulfide films formed on X65 steel surface on hydrogen permeation in H_2S environments[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42(7): 4561-4570.
- [23] 吴佳佳, 王鹏, 张盾. 海洋环境低水位加速腐蚀研究进展[J]. 装备环境工程, 2018, 15(10): 27-32.
WU Jia-jia, WANG Peng, ZHANG Dun. Research progress on accelerated low water corrosion in marine environments[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(10): 27-32.
- [24] SMITH W R, PAUL S. Natural deposit coatings on steel during cathodic protection and hydrogen ingress[J]. Coatings, 2015, 5: 816-829.
- [25] SIMONI L, CASELANI J Q, RAMOS L B, et al. The influence of calcareous deposits on hydrogen uptake and embrittlement of API 5CT P110 steel[J]. Corrosion science, 2017, 118: 178-189.
- [26] 侯保荣. 海洋腐蚀环境理论及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
HOU Bao-rong. Theory and application of marine corrosive environment[M]. Beijing: Science Press, 1999.
- [27] 侯保荣. 海洋腐蚀与防护[M]. 北京: 科学出版社, 1997.
HOU Bao-rong. Marine corrosion and protection[M]. Beijing: Science Press, 1997.
- [28] MANOLATOS P, JEROME M, DURET-THUAL C, et al. The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part I: Interpretation difficulties[J]. Corrosion science, 1995, 37(11): 1773-1783.
- [29] MANOLATOS P, DURET-THUAL C, COZE J L, et al. The electrochemical permeation of hydrogen in palladium: Boundary conditions during a galvanostatic charging under low charging current densities[J]. Corrosion science, 1995, 37(11): 1797-1807.
- [30] MANOLATOS P, DURET-THUAL C, COZE J L, et al. The electrochemical permeation of hydrogen in steels without palladium coating. Part II: Study of the influence of microstructure on hydrogen diffusion[J]. Corrosion science, 1995, 37(11): 1785-1796.
- [31] KAZUM O, KANNAN M B. Effect of cathodic hydrogen-charging current density on the hydrogen diffusivity in nanostructured bainitic steels[J]. Mater sci technol, 2017, 33: 1548-1552.
- [32] TSURU T, HUANG Yan-liang, ALI M R, et al. Hydrogen entry into steel during atmospheric corrosion process[J]. Corrosion science, 2004, 47(10): 2431-2440.
- [33] HUANG Yan-liang, ZHU Yong-yan. Hydrogen ion reduction in the process of iron rusting[J]. Corrosion science, 2004, 47(6): 1545-1554.
- [34] CHAUDHARI B S, RADHAKRISHNAN T P. The uptake of cathodic hydrogen by shim steel[J]. Corrosion science, 1985, 25(11): 1077-1088.
- [35] KAMIMURA T, KASHIMA K, SUGAE K, et al. The role of chloride ion on the atmospheric corrosion of steel and corrosion resistance of Sn-bearing steel[J]. Corrosion science, 2012, 62: 34-41.
- [36] 赵丹, 李玲, 李子潇, 等. Q235 钢在模拟海水全浸区腐蚀行为的研究[J]. 热加工工艺, 2015, 44(12): 108-111.
ZHAO Dan, LI Ling, LI Zi-xiao, et al. Research on corrosion behavior of Q235 steel in simulated seawater immersion zone[J]. Hot working technology, 2015, 44(12): 108-111.