文章编号：1004-0609(2010)03-0476-07

湿度对热镀锌钢材在海洋大气环境中氢脆敏感性的影响

张大磊[1,2]，李　焰[1]

(1. 中国科学院 海洋研究所，青岛 266071；
2. 中国科学院 研究生院，北京 100039)

摘　要：采用改进的双面电解池检测热镀锌钢材在恒温 30 ℃、不同湿度条件下的氢渗透电流，并结合慢应变速率拉伸和断口形貌分析，研究其在海洋大气环境中的氢脆敏感性。结果表明：在相对湿度小于 70%时，热镀锌钢材未检测到明显的氢渗透电流，但随着湿度的增加，氢渗透电流密度逐渐增大；当镀层存在缺陷时，镀锌层在为钢材基体提供阴极保护的同时也会促进氢向钢材基体中渗透，且氢渗透电流密度的最大值随镀层缺陷面积的增加而降低；氢吸收和氢渗透降低了热镀锌钢材的断后伸长率，导致其断口切边处出现少量撕裂棱，表明热镀锌钢材在高温、潮湿的海洋大气中使用时，其氢脆敏感性将有所提高。

关键词：热浸镀锌层；氢渗透；大气腐蚀；氢脆
中图分类号：TG 174.41　　**文献标识码**：A

Effect of humidity on hydrogen embrittlement susceptivity of hot-dip galvanized steel exposed to simulated marine atmosphere

ZHANG Da-lei[1,2], LI Yan[1]

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China;
2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The hydrogen permeation and embrittlement behavior of hot-dip galvanized steels exposed to stimulated marine atmospheric environments with different relative humidities(RH) at 30 ℃ were investigated by hydrogen permeation current measurement with modified Devanathan-Stachurski cell, slow strain rate tensile test and scanning electron microscopy technique. The results indicate that hydrogen permeation can be negligible if RH is less than 70%. With RH rising, the permeation curves increase gradually. The hydrogen absorption is accelerated by the cathodic protection of scratched steel surface afforded by zinc coating, and hydrogen permeation flux decreases with the exposed area of steel substrate increasing. Hydrogen absorption and permeation reduce the elongation after fracture of galvanized steel specimens; some lacerated phenomena occur in the fracture fringe, indicating that galvanized steels show higher hydrogen embrittlement susceptivity when being exposed to marine atmospheric environment.

Key words: hot-dip galvanized coating; hydrogen permeation; atmospheric corrosion; hydrogen embrittlement

化石能源的日益枯竭迫使汽车的节能化成为目前汽车业发展的热点。由于具有质轻、美观和耐蚀等优点使得热镀锌钢材成为汽车制造的首选材料之一。在我国东南沿海地区，得益于经济的快速发展，汽车业迅速发展，汽车保有量增大。由于地处高温、潮湿的海洋大气环境中，镀锌层的腐蚀问题需引起足够重视。

目前，有关镀锌层在大气环境中腐蚀行为的研究

基金项目：国家自然科学基金资助项目(40576038)；山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目(2006BS07008)
收稿日期：2009-04-27；**修订日期**：2009-09-10
通信作者：李　焰，研究员，博士；电话：0532-82898832；E-mail: yanlee@ms.qdio.ac.cn

报道较多[1−4]。但是，研究工作主要集中在镀层的耐蚀性能以及对钢材提供阴极保护等方面[5−6]，而由镀层阴极保护可能引发的氢析出、氢渗透以及氢致开裂等问题的研究被忽视。实际上，在我国出现过热镀锌钢索在大气环境中使用不长时间就发生脆性断裂的事故[7]。本文作者的相关研究表明，热浸镀锌层在海水中对钢材的阴极保护会显著提高钢材的氢致开裂敏感性。考虑到具有高温、高湿以及高含盐量等特点，海洋大气可能是热镀锌钢材发生氢脆的敏感介质，本文作者在前期工作的基础上，通过氢渗透电流检测，结合慢应变速率拉伸试验(SSRT)及断口形貌分析，对热镀锌钢材在不同湿度的海洋大气环境中的氢渗透和脆性行为进行研究。

1　实验

1.1　实验材料

实验采用市售的厚为 1.5 mm 的热镀锌钢板。钢材基体为低碳钢，镀锌层厚度为 10 μm。实验所用试剂均为分析纯。海水取自青岛汇泉湾，经净化、过滤处理。

1.2　氢渗透电流检测

将热镀锌钢板加工成直径为 40 mm 的圆片，作为氢渗透检测用试样。试样的 2 个工作面需经不同处理。其中一面作为充氢工作面，按以下 4 种方式进行样品制备：1) A40，镀层完全去除；2) A00，镀层保持完整；3) A04，将试样中心处直径为 4 mm 的镀层去除，模拟镀层缺陷；4) A10，将试样中心处直径为 10 mm 的镀层去除，模拟更大的镀层缺陷。试样的另一面作为氢渗透检测工作面，需先将镀层完全去除，然后经水砂纸逐级打磨，最后进行镀镍处理。镀镍液为瓦特浴(250 g/L 硫酸镍($NiSO_4·6H_2O$)，45 g/L 氯化镍($NiCl_2·6H_2O$)，40 g/L 硼酸(H_3BO_3))，电流密度为 3.0 mA/cm^2，镀镍时间为 3 min，镀镍层厚度约为 180 nm。

实验所用装置为改进的 Devanathan-Stachurski 双面电解池。该电解池由水平安装的热镀锌钢板试样分隔成的上、下 2 个工作室构成。其中，试样充氢工作面的上方为阴极室，供试样在模拟海洋大气条件下自腐蚀充氢用；试样检测工作面的下方为阳极室，供氢渗透电流检测用，阳极室中的参比电极为汞/氧化汞电极，对电极为铂电极。对氢渗透电流进行检测和记录的恒电位仪为 CHI 730B 电化学工作站。

在双面电解池安装完毕后，在阴极室的充氢工作面上滴加 0.36 mL 海水，待其铺展开后烘干，在试样表面形成一层较为完整、均匀的盐膜。在阳极室内注入 0.20 mol/L NaOH 溶液并确认溶液与检测面保持充分接触后，将电解池置于 RXZ−128 型智能人工气候箱中，并将电极引线连接至恒电位仪。在恒温 30 ℃、恒湿 45%(Relative humidity, RH)RH 条件下对试样检测面进行恒电位钝化，控制电位为 150 mV(Hg/HgO)，至电流密度低于 0.20 μA/cm^2 后，调节人工气候箱的湿度，分别于恒湿 70% RH，80% RH 和 90% RH 条件下进行氢渗透电流检测和记录，将检测数据扣除背景电流值即可获得试样的氢渗透电流曲线。

1.3　慢应变速率拉伸试验

慢应变速率拉伸试验按照国家标准[8]执行。所用试样为标距为 50 mm 的薄板拉伸试样，切边处暴露出钢材基体。实验温度为(30±2)℃，应变速率为 1.0×10^{-6} s^{-1}。试样按以下 4 种条件进行实验：B1，在空气中进行拉伸；B2 和 B3，在海水中预浸泡 6 h，分别于恒温 30 ℃、恒湿 90% RH 条件下暴露 20 d 和 40 d，再在空气中进行拉伸试验；B4，在海水中预浸泡 6 h，于恒温 30 ℃、恒湿 90% RH 条件下暴露 40 d，再在恒湿 100% RH 条件下进行拉伸。试样拉断后，用 KYKY 2800B 型扫描电子显微镜进行断口形貌观察，加速电压为 25 kV。

2　结果与讨论

2.1　环境湿度对热镀锌钢材氢渗透行为的影响

图 1 所示为完整镀层试样(A00)在恒温 30 ℃、不同湿度下的氢渗透电流曲线。由图 1 可看出，在恒湿 70%(Relative humidity, RH)的条件下，在整个测试过程中都未测得明显的氢渗透电流，说明在此条件下热镀锌钢材表面的析氢反应十分微弱。而在恒湿 80% RH 的大气环境中，试样在测试开始后很长一段时间内的氢渗透电流都接近于背景电流，直到 1.2×10^5 s 后氢渗透电流才开始逐渐增大，并于 1.8×10^5 s 达到最大值(0.32 μA/cm^2)，随后一段时间电流密度维持在这一水平，并在 2.2×10^5 s 后开始逐渐减小，在测试结束时(7.0×10^5 s)电流密度降至 0.10 μA/cm^2。在恒湿 90% RH 的大气环境中，试样的氢渗透电流曲线的变化趋势与 80% RH 时的情况相似，在测试开始后的一段时间内氢渗透电流与背景电流接近，1.3×10^5 s 后氢渗透电流开始较快增大，于 2.3×10^5 s 达到最大值，0.88 μA/cm^2，并维持一段时间，在 2.6×10^5 s 后氢渗透电流开始逐渐减小，于 8.0×10^5 s 后降至 0.20 μA/cm^2。与

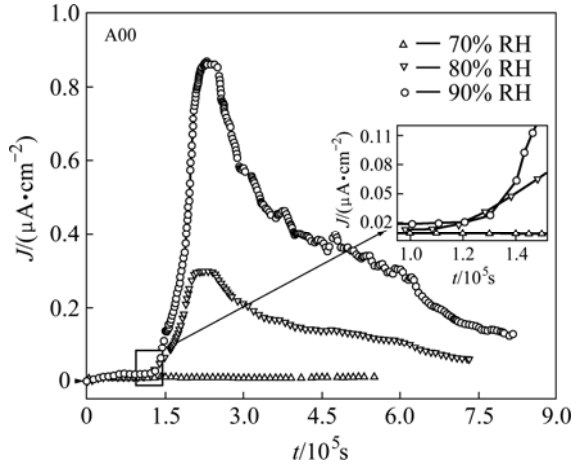

图 1 镀锌层完整试样在不同湿度的海洋大气中的氢渗透电流密度随时间的变化

Fig.1 Hydrogen permeation current density as function of time for galvanized steels with perfect zinc coatings exposed to simulated marine atmospheres with different relative humidities

恒湿 80% RH 的情况相比，恒湿 90% RH 时出现的明显氢渗透电流的时间基本相同，但电流增大速度明显高于前者，且在随后的检测过程中其电流一直大于前者。比较两者的 最大氢渗透电流可以发现，90% RH 环境中最大电流密度出现的时间有所延迟，但数值接近前者的 3 倍 (见表 1)。

表 1 热镀锌钢材在不同湿度条件下的氢渗透电流密度最大值

Table 1 Maximum hydrogen permeation current density of galvanized steel with perfect zinc coatings exposed to simulated marine atmospheres with different relative humidities ($\mu A/cm^2$)

70%RH	80%RH	90%RH
0.02	0.32	0.88

研究表明，海盐粒子沉积在暴露的金属表面上，具有很强的吸湿性，能够促进金属表面微液滴和液膜的形成，进而促进其大气腐蚀过程[9]，而空气的相对湿度既能决定液膜在金属表面的铺展速度[10]，又能影响金属表面薄液膜的厚度，因此，成为影响材料大气腐蚀的一个非常重要的因素[11]。本文作者在实验过程中也观察到，试样表面在 70% RH 条件下并无肉眼可见液膜的形成，表面的盐膜仍处于较干燥的状态；当湿度保持在 80% RH 时，试样表面有明显的较为完整的薄液膜形成；而当湿度为 90% RH 时，试样表面除了有更完整的液膜形成以外，在局部还出现直径较大的液滴。当试样表面形成液膜后，氧供应比较充分，镀锌层在液膜中氯离子的作用下发生溶解，由于此时镀层比较完整，而锌表面发生析氢反应所需的过电位较大[12]，因此，在镀锌层表面主要发生以下反应：

$$Zn \rightarrow Zn^{2+}+2e \quad (1)$$

$$O_2+2H_2O+4e \rightarrow 4OH^- \quad (2)$$

由于镀锌层表面几乎没有氢原子析出，因此，在很长一段时间内氢渗透电流维持在较低水平，这说明镀锌层完整时氢的析出受到较强抑制。然而，随着镀层的不断腐蚀，试样的部分表面会有钢材基体暴露出来，从而形成由镀锌层和钢材基体构成的 Zn/Fe 电偶，暴露的钢材基体的表面电位可以达到−1 020～−1 040 mV[13]，比钢材基体的析氢电位更负[14]，因此，在钢材基体表面除了发生反应(2)之外，还会发生水去极化反应：

$$H_2O+e \rightarrow H+OH^- \quad (3)$$

反应(3)生成原子态氢并吸附在铁阴极表面，其中一部分会复合成氢分子，离开电极表面，但仍将有一部分氢不可避免地扩散进钢材基体的晶格内[15]，其中可移动的氢原子在扩散到试样检测面时即被检测出来[16]：

$$Fe+H \rightarrow FeH(ads) \quad (4)$$

$$2FeH(ads) \rightarrow 2Fe+H_2 \quad (5)$$

$$FeH(ads) \rightleftharpoons FeH(abs) \rightarrow Fe+[H](ads) \quad (6)$$

因此，试样的氢渗透电流密度开始逐渐增大。

研究表明，液膜厚度对金属腐蚀速度有显著的影响，液膜下氧还原反应速度随液层减薄先增快后减慢，在 15~25 μm 的范围内存在一个极值平台[17]。在 80% RH 和 90% RH 的环境中几乎同时观察到较为明显的渗氢电流，说明在反应的初期，2 种环境下镀层的腐蚀速度基本一致，镀层出现破损的时间也比较接近。然而，随着反应的进行，液膜厚度对氢渗透电流的影响开始显现，由于 80% RH 下试样表面的液膜较薄，氧供应比较充足，更容易发生氧去极化反应。同时，在此条件下，反应(1)生成的 Zn^{2+}浓度增加较快，使得锌的阳极溶解过程受到更大抑制，因此，氢渗透电流增长较为缓慢；而在 90% RH 的环境中，由于液膜较厚，吸附在试样表面的水分子相对较多，水去极化反应对阴极过程的贡献也较大，同时，由于 Zn^{2+}浓度相对较低，阳极极化较小，因此，Zn/Fe 电偶对的腐蚀较快，氢渗透电流也增长较快，电流密度明显高于前者的。

随着氧去极化反应(2)以及水去极化反应(3)生成

的 OH^-浓度不断增加，镀锌层表面会有腐蚀产物生成，其阳极溶解受到阻滞：

$$Zn^{2+}+2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \quad (7)$$

$$5Zn^{2+}+8OH^-+2Cl^- \rightarrow Zn_5(OH)_8Cl_2 \quad (8)$$

同时，由于试样表面的液膜中含有 Mg^{2+}和 Ca^{2+}，随着暴露的钢材基体表面 pH 值的升高[18]，会有其他次生反应发生，抑制其表面的阴极过程：

$$Mg^{2+}+2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \quad (9)$$

$$HCO_3^-+OH^- \rightarrow CO_3^{2-}+H_2O \quad (10)$$

$$Ca^{2+}+CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \quad (11)$$

由于反应的阳极和阴极过程同时受到抑制，氢的析出反应开始变得更加困难，而腐蚀产物的阻挡层作用也使得析出的氢很难再进入钢材基体。因此，在 80% RH 和 90% RH 环境中，氢渗透电流密度在达到最大值后都呈现逐渐减小的变化趋势。

2.2　镀层缺陷比例对热镀锌钢材氢渗透行为的影响

图 2 所示为具有不同比例的镀层缺陷的热镀锌钢材试样暴露在恒温 30 ℃、恒湿 90% RH 大气条件下的氢渗透电流曲线。相对于其他试样，无镀层保护的钢材基体(A40)的氢渗透电流值较小，略高于背景电流值，且在试验过程中，试样表面有大量红锈附着，表现为典型的碳钢在海洋大气中的腐蚀行为；完整镀层试样(A00)在恒湿 90% RH 的大气环境中的氢渗透行为如前面所述；而镀层存在破损的试样(A04，A10)的氢渗透电流曲线的变化趋势与镀层完整的试样(A00)

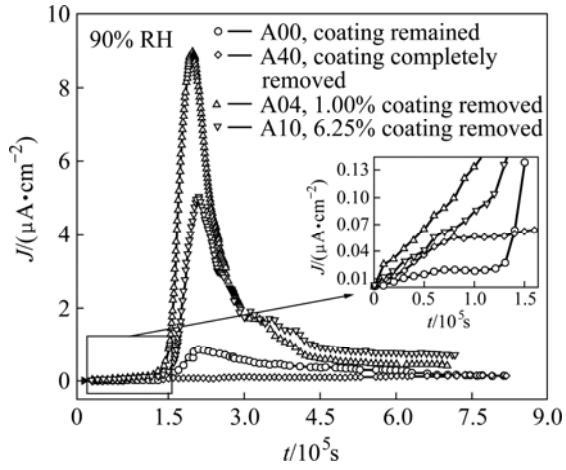

图 2　不同比例镀层缺陷试样在恒湿 90%RH 的模拟的海洋大气中的氢渗透电流曲线

Fig.2　Hydrogen permeation current density as function of time for galvanized steel with different ratio coating defects exposed to simulated marine atmosphere with 90% RH

的变化趋势基本一致，但出现明显的氢渗透电流的时间有所提前，氢渗透电流密度最大值也显著增大(见表 2)。其中，存在 1.00%镀层缺陷的试样(A04)在测试进行 1.0×10^5 s 后氢渗透电流密度就开始逐渐增大，并于 2.0×10^5 s 后达到最大值(9.52 μA/m^2)，最大电流密度为镀层完整试样的 10 倍左右；存在 6.25%镀层缺陷的试样(A10)在测试进行 1.2×10^5 s 后，氢渗透电流密度开始逐渐增大，并于 2.1×10^5 s 时达到最大值(5.04 μA/cm^2)，约为镀层完整试样的 6 倍。

表 2　不同比例镀层缺陷试样的氢渗透电流密度的最大值

Table 2　Maximum hydrogen permeation current densities of galvanized steel with different ratio coating defects (μA/cm^2)

A00	A40	A04	A10
0.88	0.15	9.52	5.04

2 类镀层被部分去除的试样均能很快检测到较大的氢渗透电流，这是由于试样表面形成了镀层/钢材基体电偶对，发生反应(1)~(6)，镀层附近暴露的钢材基体很快有原子态的氢生成并进入钢材基体造成的。而比较无镀层保护的裸钢试样(A40)与镀层完整试样(A00)的氢渗透电流曲线可以发现，前者的氢渗透电流在测试初期甚至还略高于后者的(图 2)，这是因为有如下反应发生[19]：

$$3Fe^{2+}+4H_2O \rightarrow Fe_3O_4+6H^++H(ads) \quad (12)$$

但由于在碳钢表面阴极反应中氧去极化占主导地位，析氢反应很微弱，且反应过程中生成的Fe_3O_4等腐蚀产物能有效地阻碍氢进入钢材基体，因此，检测到的氢渗透电流很小。但是相对于锌，碳钢表面析氢反应的过电位较小，反应相对容易进行，因此，在测试初期，无镀层保护的裸钢(A40)的氢渗透电流相对于镀层完整试样(A00)的略大。这也说明镀锌层在完整时可以在一定程度上抑制氢向钢材基体渗透。与本文作者关于热浸镀钢材在海水中的氢渗透行为的研究结果对比，可以发现：热镀锌钢材在2种介质中的氢渗透电流变化趋势基本一致，但在海洋大气中测得的氢渗透电流值明显小于在海水中的数值，而且在海洋大气中的氢渗透电流达到最大值后迅速减小，最大电流的持续时间明显短于在海水介质中最大电流的持续时间。这是由于在大气环境中，供氧更加充分，更易发生氧还原反应，而且在薄液膜的状态下，表面生成的Zn^{2+}扩散困难，强烈抑制反应的阳极过程；随着pH值的升高，Zn^{2+}、Mg^{2+}和Ca^{2+}更容易达到饱和发生反应(7)~(11)，生成的腐蚀产物附着在试样表面，使得反应的阴、阳

极过程同时受到抑制，从而抑制氢析出以及析出的氢向钢材基体渗透造成的。

2.3 热镀锌钢材在海洋大气中的氢脆敏感性

图 3 所示为 30 ℃时 SSRT 试验所获热镀锌钢材试样在 4 种条件下的应力—应变曲线。由图 3 可看出，试样在空气中拉伸的应力—应变曲线(B_1)为典型的低碳钢室温拉伸曲线。试样在海水中浸泡 6 h、恒湿 90% RH 环境中暴露 20 d、再在空气中拉伸所得的应力—应变曲线(B_2)与对照实验(B_1)相比，弹性阶段基本重合，上屈服强度有所增加，但断后伸长率基本一致；试样在海水中浸泡 6 h、恒湿 90% RH 中暴露 40 d、再在空气中进行拉伸的应力—应变曲线(B3)与暴露 20 d 情况(B2)相比，弹性阶段和均匀塑性变形阶段基本重合，局部塑性变形阶段也部分重合，但断后伸长率下降；而试样在海水中浸泡 6 h、恒湿 90% RH 条件下暴露 40 d，再在恒湿 100% RH 条件下进行拉伸的应力—应变曲线(B4)与在空气中拉伸的情况(B3)相比，弹性阶段基本重合，均匀塑性变形和局部塑性变形阶段也部分重合，但断后伸长率进一步下降，在 4 组实验中显示出最小的断后伸长率(见表 3)。

由氢渗透电流检测实验结果可知，将热镀锌钢材暴露于潮湿的海洋大气环境中，暴露的钢材基体表面有析氢反应发生，氢原子通过吸附–吸收过程进入钢材基体。进入钢材基体的氢原子，在钢材基体的晶界、夹杂物、空位等微观缺陷处聚集，并在应力的作用下向缺陷或裂纹前沿的应力集中区扩散，阻碍该区的位错运动，从而造成局部加工硬化变脆，因此，在外力作用下，能量只能通过裂纹扩展来释放，而氢的存在提高热镀锌钢材的脆性，使其断后伸长率降低[20]。在潮湿的大气环境中暴露的时间越长，吸收的氢越多，因此，在海水中浸泡 6 h、恒湿 90% RH 环境中暴露 40 d 的试样(B_3)与暴露 20 d 的试样(B_2)相比，其断后伸长率会有所下降；而在海水中浸泡 6 h、恒湿 90%RH 环境中暴露 40 d、在恒湿 100% RH 环境中进行拉伸的试样(B_4)，由于在拉伸的过程中会有新的微裂纹和基体暴露，有利于反应(3)~(6)发生，促进氢的进入，因此，断后伸长率下降最多。

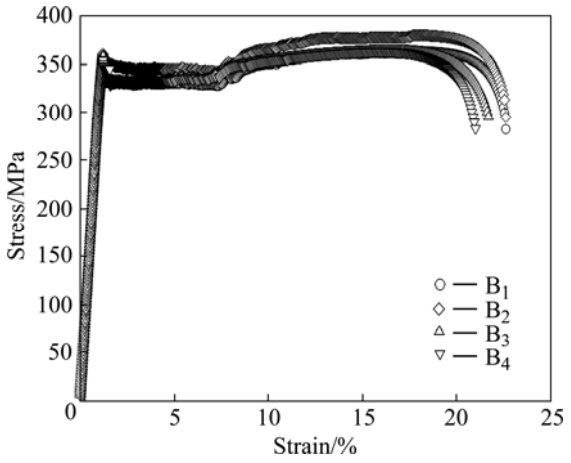

图 3 热镀锌钢材的应力—应变曲线

Fig.3 Stress—strain curves of galvanized steel at 303 K: B_1—Tested in ambient atmosphere (blank); B_2—Immersed in seawater for 6 h, exposed to wet air with 90%RH for 20 d and tested in ambient atmosphere; B_3—Immersed in seawater for 6 h, exposed to wet air with 90%RH for 40 d and tested in ambient atmosphere; B_4—Immersed in seawater for 6 h, exposed to wet air with 90%RH for 40 d and tested in wet air with 100%RH

表 3 热镀锌钢材的力学性能

Table 3 Mechanical properties of galvanized steel

Specimen	Tensile strength/MPa	Elongation after fracture/%
B_1	363.6	23.13
B_2	379.9	23.11
B_3	364.1	22.02
B_4	361.3	21.52

对照试样(B_1)和预处理后在恒湿 100%RH 环境中拉伸试样(B_4)的断口形貌分别如图 4 和 5 所示。空气中拉伸试样的断口中心处(图 4(a))显示出直径不一的等轴韧窝，韧窝方向垂直于断面，显示为典型的韧性断裂形貌；断口侧面的切边基体暴露处(图 4(b))也显出为韧性断裂形貌。预处理后在恒湿 100% RH 环境中拉伸试样的断口中心处(图 5(a))显示出韧性断裂形貌；而在断口侧面的切边基体暴露处，局部有少量的撕裂棱，存在脆性断裂的迹象(图 5(b))。

与热浸镀钢材在海水中进行 SSRT 试验获得的断口[8]相比，可以发现，拉伸试样均是首先在切边处观察到脆性断裂的迹象，这一方面是由于切边是钢材基体与镀层的交汇处，镀锌层与钢材基体的电偶腐蚀作用促进了氢原子的析出；另一方面，是由于试样板材薄、宽厚比大，当其拉伸至发生塑性变形时在此处易产生三向应力集中[21]，促进析出的氢进入钢材基体，因此，此处脆性断裂最为明显。此外，虽然热镀锌钢材在潮湿的海洋大气中氢脆敏感性增加，但与海水中的情况相比，其氢脆敏感性并不高，这也是由于在恒湿的海洋大气环境中，随着电偶腐蚀的进行，阴、阳极反应更容易受到抑制而使得析氢反应难以进行，同

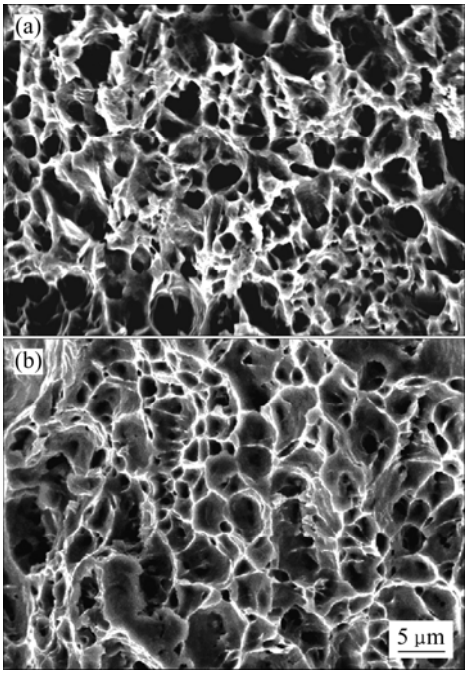

图 4　热镀锌钢材在空气中拉伸后试样断口中央和边缘的 SEM 照片

Fig.4　SEM images of fracture surface for center (a) and fringe (b) of untreated galvanized steel sample

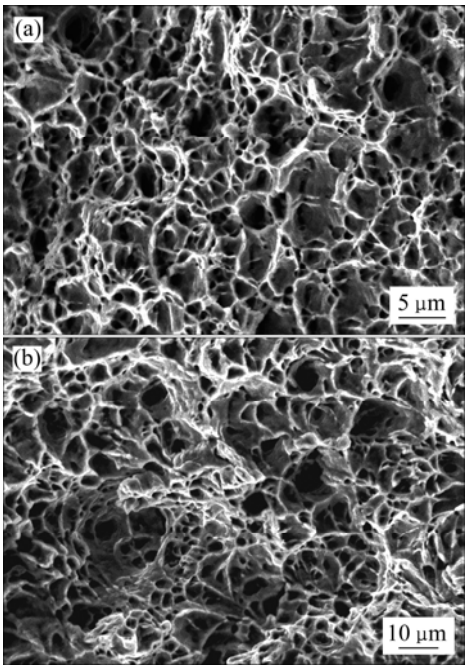

图 5　热镀锌钢材在恒湿 100%RH 中拉伸试样断口的中央和边缘的 SEM 照片

Fig.5　SEM images of fracture surface for center (a) and fringe (b) of galvanized steel sample tested in wet air with 100%RH

时，生成的腐蚀产物在一定程度上阻止氢进入钢材基体造成的。

3　结论

1) 将热镀锌钢材暴露在湿度高于 80%RH 的海洋大气环境中会造成氢进入钢材基体；氢渗透电流先增大后逐渐减小，其最大值随着湿度的增加而逐渐增大。

2) 镀层出现缺陷能显著加快对氢的吸收，且氢渗透电流的最大值随镀层缺陷的面积增加而降低。

3) 热镀锌钢材对氢的吸收会降低其断后伸长率，在一定程度上增强其在海洋大气中的氢脆敏感性。

REFERENCES

[1] YADAV P, NISHIKATA A, TSURU T. Degradation mechanism of galvanized steel in wet-dry cyclic environment containing chloride ions[J]. Corrosion Science, 2004, 46(2): 361−376.

[2] GRAEDEL T E. Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmosphere[J]. Journal of Electrochemical Society, 1989, 136(4): C193−C203.

[3] TOMASHOV N D. Mechanism of electrochemical corrosion of metals under insulating coating. 2. Kinetics of cathodic processes on insulated metals in electrolytes [J]. Corrosion, 1964, 20(7): T218−T222.

[4] NEUFELD A K, COLE L S, BOND A M, FURMAN S A. The initiation mechanism of corrosion of zinc by sodium chloride particle deposition[J]. Corrosion Science, 2002, 44(3): 555−572.

[5] YADAV A P, NISHIKATA A, TSURU T. Electrochemical impedance study on galvanized steel corrosion under cyclic wet-dry conditions—Influence of time of wetness[J]. Corrosion Science, 2004, 46(1): 169−181.

[6] LIN K L, YANG C F, LEE J T. Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behavior of batch-type hot-dip Al-Zn coatings: Part I. Zn and 5%Al-Zn coatings[J]. Corrosion, 1991, 47(1): 9−17.

[7] 廖景娱. 金属构件失效分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 211−212.
LIAO Jing-yu. Analysis on the invalidation of metal[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 211−212.

[8] GB/T 228—2002. 金属材料—室温拉伸试验方法[S]. 2002−07−01.
GB/T 228—2002. Metallic materials—Tensile testing at ambient temperature[S]. 2002−07−01.

[9] 王　佳. 无机盐微粒沉积和大气腐蚀的发生和发展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(3): 155−158
WANG Jia. Role of salt particle deposition in the initiation and

propagation of atmospheric corrosion[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2004, 24(3): 155−158.

[10] 张际标, 王 佳, 王艳华. 海盐粒子沉积下碳钢的大气腐蚀初期行为[J]. 海洋科学, 2005, 29(7): 17−20.
ZHANG Ji-biao, WANG Jia, WANG Yan-hua. The deliquescence and spreading of sea salt particles on carbon steel and atmospheric corrosion[J]. Marine Sciences, 2005, 29(7): 17−20.

[11] DEHRI I, ERBIL M. The effect of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: An EIS study with a new approach[J]. Corrosion Science, 2000, 42(6): 969−978.

[12] COLEMN D H, POPOV B V, WHITE R E. Hydrogen permeation inhibition by thin layer Zn-Ni alloy electrodeposition [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1998, 28(9): 889−894.

[13] YADAV A P, KATAYAMA H, NODA K, MASUDA H, NISHIKATA A, TSURU T. Surface potential distribution over a zinc/steel galvanic couple corroding under thin layer of electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(9): 3121−3129.

[14] HACK H P. Corrosion testing made easy: Galvanic corrosion test methods[C]// WAGNER J. Cathodic Protection Design I. Houston: NACE International, 1993.

[15] KIM H, POPOV B N, CHEN K S. Comparison of corrosion-resistance and hydrogen permeation properties of Zn-Ni, Zn-Ni-Cd and Cd coatings on low-carbon steel[J]. Corrosion Science, 2003, 45(7): 1505−1521.

[16] REUMONT G, VOGT J B, IOST A, FOCT J. The effects of an Fe-Zn intermetallic-containing coating on the stress corrosion cracking behavior of a hot-dip galvanized steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 139(6): 265−271.

[17] 王 佳. 使用 Kelvin 探头参比电极技术进行薄液层下电化学测量[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(3): 173−179.
WANG Jia. Electrochemical measurements under thin electrolyte layer using Kelvin probe reference electrode[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1995, 15(3): 173−179.

[18] TADA E, SATOH S, KANEKO H. The spatial distribution of Zn^{2+} during galvanic corrosion of a Zn/steel couple[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(14): 2279−2285.

[19] ZHENG Chuan-bo, HUANG Yan-liang, YU Qing. Hydrogen permeation behavior and corrosion monitoring atmospheric of steel in cyclic wet-dry environment[J]. Materials and Corrosion, 2007, 58(9): 696−700.

[20] 刘 白. 氢对位错运动的影响[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(1): 63−66.
LIU Bai. The effects of hydrogen on dislocation motion[J]. Materials Science & Engineering, 2001, 19(1): 63−66.

[21] LIANG Y, AHN D C, SOFRONIS P, DODDS R H Jr, BAMMANN D. Effect of hydrogen trapping on void growth and coalescence in metals and alloys[J]. Mechanics of Materials, 2008, 40(3): 115−132.

(编辑 杨 华)