

# 基于仿真模型的固态储氢材料腐蚀 可靠性评估方法

张浩<sup>1</sup>, 谢朝阳<sup>2\*</sup>

(1.西南科技大学 土木工程与建筑学院, 四川 绵阳 621010; 2.工程材料与结构  
冲击振动四川省重点实验室, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** **目的** 对含涂层金属氢化物储氢结构的腐蚀可靠性进行建模和评估, 支撑固态储氢结构的可靠性设计与预防性维修。**方法** 通过分析含涂层金属氢化物基体结构腐蚀的物理化学过程, 建立腐蚀失效的多物理仿真模型, 并进行影响因素分析。基于仿真模型产生的数据, 将含涂层金属氢化物结构的潮解性能退化离散化为若干状态, 并建立多状态退化的马尔可夫模型, 进行腐蚀可靠性评估。**结果** 获得了涂层孔隙率、涂层厚度、相对湿度、环境温度对固态储氢结构腐蚀可靠性影响重要度分析结果, 利用提出的方法可以对含有机涂层氢化物结构在不同温度、湿度和保护材料参数下的腐蚀可靠性进行评估。**结论** 涂层孔隙率的变化对固态储氢材料腐蚀可靠性的影响最为关键。基于失效物理模型和多状态可靠性理论建立的固态储氢材料腐蚀可靠性评估方法, 可以实现储氢材料长期腐蚀可靠性的评估, 对于金属氢化物等类似产品的腐蚀可靠性具有较好的适用性。

**关键词:** 有机涂层; 氢化物; 腐蚀; 耦合模拟; 多物理场建模; 可靠性评估

中图分类号: TG172 文献标志码: A 文章编号: 1672-9242(2024)06-0127-09

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2024.06.017

## Corrosion Reliability Assessment Method of Solid Hydrogen Storage Materials Based on Simulation Model

ZHANG Hao<sup>1</sup>, XIE Chaoyang<sup>2\*</sup>

(1. School of Civil Engineering, Southwest University of Science and Technology, Sichuan Mianyang 621010, China; 2. Shock and Vibration of Engineering Materials and Structures Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan Mianyang 621999, China)

**ABSTRACT:** The work aims to model and evaluate the corrosion reliability of coating-containing metal hydride hydrogen storage structures to support the reliability design and preventive maintenance of solid-state hydrogen storage structures. A multi-physics simulation model of corrosion failure was established by analyzing the physicochemical process of corrosion of coating-containing metal hydride substrate structures and the affecting factors were analyzed. Based on the data generated by the simulation model, the deliquescent property degradation of the coating-containing metal hydride structure was discretized into

收稿日期: 2024-01-30; 修订日期: 2024-03-26

Received: 2024-01-30; Revised: 2024-03-26

基金项目: 国家自然科学基金 (51975548)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51975548)

引文格式: 张浩, 谢朝阳. 基于仿真模型的固态储氢材料腐蚀可靠性评估方法[J]. 装备环境工程, 2024, 21(6): 127-135.

ZHANG Hao, XIE Chaoyang. Corrosion Reliability Assessment Method of Solid Hydrogen Storage Materials Based on Simulation Model[J]. Equipment Environmental Engineering, 2024, 21(6): 127-135.

\*通信作者 (Corresponding author)

several states, and a Markov model of multi-state degradation was established for corrosion reliability assessment. The results of the significance analysis of the effects of coating porosity, coating thickness, relative humidity, and ambient temperature on the corrosion reliability of solid-state hydrogen storage structures were obtained, and the corrosion reliability of organic coating-containing hydride structures was evaluated at different temperature, humidity, and parameter of the protective materials by the proposed method. The change of coating porosity has the most critical effect on the corrosion reliability of solid-state hydrogen storage materials, and the corrosion reliability assessment method of solid-state hydrogen storage materials established based on the failure physical model and multi-state reliability theory in this work can realize the assessment of long-term corrosion reliability of hydrogen storage materials, and it has good applicability to the corrosion reliability of metal hydrides, etc.

**KEY WORDS:** organic coatings; hydrides; corrosion; coupled simulation; multi-physics modeling; reliability assessment

含涂层金属氢化物基体结构是新能源储氢材料中的功能结构,也是储氢能源设备中金属氢化物贮存的常见结构单元<sup>[1]</sup>。基体部分为金属氢化物,是储氢功能元件<sup>[2]</sup>。有机涂层是防护元件,包括聚酯涂层、聚氨酯涂层等<sup>[3]</sup>。在贮存阶段,其重要结构和元件在复杂环境应力的作用下发生材料老化、表面腐蚀、结构松弛、疲劳损伤等物理和化学退化行为,产生微细观损伤,并不断累积,导致设备性能和状态退化,最终失效<sup>[4]</sup>。其中,基体腐蚀潮解作为主要的失效模式,是工程中长期关注的问题之一<sup>[5]</sup>。

含涂层金属氢化物结构的腐蚀潮解程度直接受环境条件和涂层保护能力的影响<sup>[6]</sup>,而有机涂层的保护能力又取决于涂层与基材界面的结合强度,以及涂层对水分子等环境中侵蚀性微粒渗入的抵抗能力<sup>[7]</sup>。受储氢能源设备样本数量有限、制造周期漫长、测试手段少等诸多因素制约,传统的可靠性评估手段和加速寿命试验难以获得足量且呈现明显分散性的失效数据。而可靠性是产品的核心指标之一<sup>[8-10]</sup>,因此研究含涂层金属氢化物结构腐蚀潮解的多物理仿真方法,为基于失效物理的可靠性仿真与分析提供数据和技术支撑,在工程上具有重要的研究意义。

现有的含涂层金属氢化物结构可靠性分析主要集中在涂层、基体以及涂层-基体结构的失效机理建模方面<sup>[11]</sup>。关于有机涂层失效物理建模,相关研究主要集中在探索有机涂层在不同环境应力下的老化失效模式。Jacques<sup>[12]</sup>研究了干湿交替后有机涂层内部产生的应力循环,这种应力循环最终会导致疲劳,为进一步的化学和机械变化或退化奠定了基础。Yin等<sup>[13]</sup>讨论了理论研究的最新进展,以及纳米材料改性在水泥基保护涂层中的应用,深入分析了纳米材料对涂层基材影响的内在机理。Kada等<sup>[14]</sup>研究了铝环氧涂层的物理老化、吸水性和附着力之间的相关性。物理老化是通过冷却过程来调节的,而吸水率则是通过电化学阻抗谱(EIS)和布拉舍与金斯伯里关系来测量的,附着力通过水泡测试法进行评估。Gislon等<sup>[15]</sup>对硼氢化钠(NaBH<sub>4</sub>)和氢化锂(LiH)的水解反应进行了研究,研究结果验证了这种方法的可行性、简便性和安全性,因为它不需要高压或极端温度。Guichard等<sup>[16]</sup>

进行了一项研究,调查了氢化锂(LiH)在室温、低相对湿度条件下水解的2个阶段。初始阶段涉及水在氢化锂表面的吸附,随后发生反应。研究表明,在实际应用中,当LiH的存储湿度低于0.04%时,形成大量LiOH的可能性极小。Perer<sup>[17]</sup>研究了有机涂层在热和吸湿循环作用下的物理老化行为,发现由于物理老化引起的性能变化(焓松弛、热应力)的速率和幅度受到有机涂层的热历史和吸湿历史的影响。当温度和/或相对湿度顺序降低而不是增加时,有机涂层的物理老化程度更大。Guseva等<sup>[18]</sup>在飞机的逃生舱上进行了航空有机涂层的自然暴露试验,结合户内加速试验结果,通过统计和可靠性理论对温度-紫外线-气雾作用下的涂层寿命进行了预测。Oury等<sup>[19]</sup>研究了金属氢化物在潮湿环境下潮解过程的反应机制,并通过多物理场仿真软件建立了氢化物颗粒在大气环境中潮解过程的仿真模型。吴俊杰<sup>[20]</sup>结合随机场理论和卷积神经网络模型,对考虑涂层性能参数空间变异性的含涂层金属氢化物结构进行了可靠性评估。研究表明,考虑涂层性能参数空间变异性下,结构的可靠度远不比不考虑该特性下结构的可靠度低。

由于影响含涂层金属氢化物基体结构潮解过程的因素众多,涂层的防护作用导致短时间内获得长期腐蚀潮解试验数据进行可靠性评估在工程上难以实现。为此本文以含涂层氢化钠结构为对象,提出通过腐蚀失效物理仿真与结构多状态可靠性理论相结合,利用多物理场仿真方法的仿真数据来估算马尔可夫模型的转换强度,建立面向长期贮存金属氢化物腐蚀的可靠性评估方法,可为长贮结构腐蚀老化的可靠性评估提供参考。

## 1 含涂层氢化钠结构的腐蚀机理

### 1.1 氢化钠基体腐蚀机理

氢化钠(NaH)是一类具有独特化学特性的金属氢化物<sup>[21]</sup>,是钠离子电池的重要组成部分,用于储存和释放电能。钠离子电池广泛应用于移动电子设备、电动汽车和储能系统等领域<sup>[22-23]</sup>。此外,氢化钠还可用作催化剂,促进氢化、水解和还原等各种化学反应。

氢化钠是重要的氢能源储存材料, 通过将氢化钠与水反应, 可以产生氢气, 用作燃料或供给燃料电池<sup>[24]</sup>。此外, 氢化钠还是金属提炼过程中的还原剂, 可提取铝和镁等金属。随着可再生能源和电动汽车的不断发展, 对氢化钠的需求持续增长<sup>[25]</sup>。由于氢化钠具有高化学反应性, 在大气条件下很容易受到水解腐蚀, 导致设备故障<sup>[26]</sup>。因此, 必须在氢化钠表面涂上涂层材料, 形成含涂层金属氢化物结构。这种涂层可减轻基体腐蚀, 从而延长设备的储存寿命。具体来说, 氢化钠很容易与空气中的水分子发生水解反应, 生成氢氧化钠、氢气和水合物, 如图 1 所示。氢化钠的水解腐蚀会使其失去原有的化学特性, 导致基体腐蚀失效。

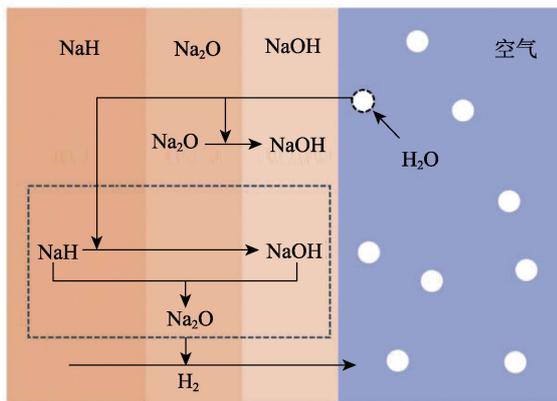
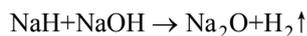
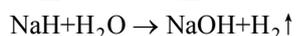


图 1 基体潮解腐蚀示意图

Fig.1 Schematic diagram of deliquescent corrosion of substrate

相应的潮解反应方程式<sup>[27]</sup>为:



腐蚀过程受温度和湿度等多种物理特性的影响, 涉及多种相互关联的物理现象, 如水分子扩散和基体腐蚀。研究将基于利用扩散方程和腐蚀方程, 为含涂层的氢化钠腐蚀过程进行物理建模。

## 1.2 含涂层金属氢化物结构腐蚀控制方程

含涂层金属氢化物结构的腐蚀过程可分为 2 个阶段: 水分子渗入, 基体腐蚀。水渗透是典型的扩散行为, 针对水分子在有机涂层中的扩散可利用菲克第二扩散定律进行描述<sup>[28]</sup>:

$$\frac{\partial[\text{H}_2\text{O}]_t}{\partial t} = D_{\text{H}_2\text{O}} \nabla \frac{\varepsilon}{\tau} \nabla^2 [\text{H}_2\text{O}]_t \quad (1)$$

式中:  $[\text{H}_2\text{O}]_t = C_{\text{H}_2\text{O}}(\gamma, t)$  表示  $t$  时刻  $\gamma = (x, y, z)$  处的水分子浓度;  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  是扩散系数;  $\nabla^2 [\text{H}_2\text{O}]_t$  表示  $[\text{H}_2\text{O}]_t$  的非混合二阶偏导数;  $\varepsilon$  和  $\tau$  分别是涂层孔隙率和曲率, 用 Millington-Quirk 模型表示<sup>[29]</sup>,  $\tau = \varepsilon^{-1/3}$ 。对于水分子在基体中的扩散, 可假设基体孔隙率为常数  $\varepsilon_{\text{NaH}}$ , 则水分子在基体中的扩散机理可改写为:

$$\frac{\partial[\text{H}_2\text{O}]_t}{\partial t} = D_{\text{H}_2\text{O}} \varepsilon_{\text{NaH}}^{4/3} \times \nabla^2 [\text{H}_2\text{O}]_t \quad (2)$$

对于氢化钠基体, 腐蚀过程涉及 3 个反应方程式。要计算水分子浓度随时间的变化, 则  $t$  时刻任意组分 B 在  $\gamma$  位置的反应速率为:

$$r_{\text{B}}(\gamma, t) = \frac{\partial[\text{B}]_t}{\partial t} = \sum_n \left( x_{\text{B},n} j_{\text{B},n} k_n \prod_i [i]_t^{j_{i,n}} \right) \quad (3)$$

式中:  $[i]_t$  为  $t$  时刻在  $\gamma$  位置组分  $i$  的浓度;  $k_n$  表示第  $n$  个方程的反应速率常数;  $j_{i,n}$  为第  $i$  个反应物在第  $n$  个方程中的化学计量数;  $j_{\text{B},n}$  为组分 B 在第  $n$  个方程中的化学计量数 (若无该组分, 值为 0);  $x_{\text{B},n}$  为符号函数, 作用是判断物质 B 在第  $n$  个方程中是反应物还是反应产物。  $x_{\text{B},n}$  可表示为:

$$x_{\text{B},n} = \begin{cases} 1 & \text{B 是产物} \\ -1 & \text{B 是反应物} \end{cases} \quad (4)$$

则  $t$  时刻在  $\gamma$  位置不同组分的反应速率分别为:

$$r_{\text{NaH}}(\gamma, t) = -k_1 [\text{H}_2\text{O}]_t [\text{NaH}]_t - k_2 [\text{NaOH}]_t [\text{NaH}]_t \quad (5)$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}}(\gamma, t) = -k_1 [\text{NaH}]_t [\text{H}_2\text{O}]_t - k_3 [\text{Na}_2\text{O}]_t [\text{H}_2\text{O}]_t \quad (6)$$

$$r_{\text{Na}_2\text{O}}(\gamma, t) = k_2 [\text{NaH}]_t [\text{NaOH}]_t - k_3 [\text{H}_2\text{O}]_t [\text{Na}_2\text{O}]_t \quad (7)$$

$$r_{\text{H}_2}(\gamma, t) = k_1 [\text{NaH}]_t [\text{H}_2\text{O}]_t + k_2 [\text{NaH}]_t [\text{NaOH}]_t \quad (8)$$

$$r_{\text{NaOH}}(\gamma, t) = k_1 [\text{NaH}]_t [\text{H}_2\text{O}]_t - k_2 [\text{NaH}]_t [\text{NaOH}]_t + 2k_3 [\text{H}_2\text{O}]_t [\text{Na}_2\text{O}]_t \quad (9)$$

其中, 水分子和基体材料的初始浓度为:

$$[\text{H}_2\text{O}]_{t=0} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{RT} HR \quad (10)$$

$$[\text{NaH}]_{t=0} = \frac{\rho_{\text{NaH}}}{M_{\text{NaH}}} \quad (11)$$

式中:  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  是标准大气压下湿度为 100% 时的水蒸气分压, 约为 23.37 KPa;  $R$  是理想气体常数;  $T$  是环境温度;  $HR$  是相对湿度;  $\rho_{\text{NaH}}$  是基体材料的密度;  $M_{\text{NaH}}$  是基体材料的摩尔质量。

含涂层金属氢化物结构的腐蚀控制方程将为多物理仿真平台对氢化钠基体腐蚀过程提供理论依据。

## 2 多物理场模拟模型

### 2.1 建模和边界条件

所研究的氢化钠 (NaH) 基体为圆柱形, 由于其结构特点, 模型呈现圆柱对称性。因此, 通过中心轴向截面上的腐蚀变化可以有效地代表整体腐蚀变化。此外, 由于该部分具有对称性, 因此可以使用二维轴对称空间维度对氢化钠基体进行几何建模。这种简化模型大大提高了仿真求解速度, 缩短了仿真时间。本研究采用了文献[20]的物理模型和几何模型, 并将它们结合起来构建了如图 2 所示的模型, 其中虚线代表对称轴。该模型利用多孔介质稀释物质传递方

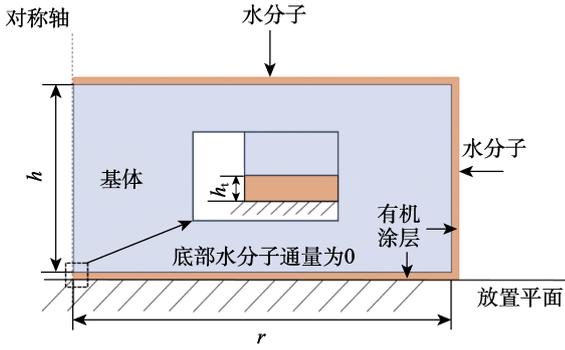


图2 含涂层金属氢化物结构模型

Fig.2 Model of organic coating-containing substrate structure

法模拟有机涂层内水分子的扩散,同时采用化学腐蚀模块模拟氢化钠基体的潮解过程。目前在模拟过程中并没有考虑 H<sub>2</sub> 产生的腐蚀及其对水分子扩散的影响。

式(10)表示有机涂层外部边界的水分子初始浓度值,而基体的初始浓度值可通过式(11)确定。其余控制方程设置见第1.2节。

### 2.2 模拟参数和结果

模拟所需的参数值见表2。一旦确定了含涂层金属氢化物结构的物理场,就有必要为模型生成网格。涂层性能参数在整个模型中保持一致,但要确保水分子在相对较薄的有机涂层中均匀扩散,需要单独划分

表2 数值计算参数  
Tab.2 Numerical calculation parameters

参数	值
涂层厚度 $h_c/mm$	0.15
基体半径 $r/mm$	10
基体高度 $h/mm$	5
温度 $t/^\circ C$	20
涂层孔隙率 $\epsilon$	$1 \times 10^{-6}$
相对湿度/%	65
基体密度 $\rho/(kg \cdot m^{-3})$	720
气体常数 $(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	8.314 5
摩尔质量 $M_{NaH}/(kg \cdot mol^{-1})$	$7.95 \times 10^{-3}$
水蒸气分压 $P_{H_2O}/kPa$	23.37

边界层。使用默认网格设置会导致扩散不均匀。由于水分子对涂层的渗透过程和基体的腐蚀过程具有瞬态特征,因此本次模拟采用了瞬态研究类型。

采用多物理场仿真平台<sup>[30]</sup>构建了该结构的多物理场仿真模型。该模型综合了温度、湿度和大气压力等多种环境因素,并通过阿伦尼乌斯方程和反应速率方程等方程式考虑了这些因素对模型的影响。模拟描述了水分子的转移过程以及随后在基体中发生的腐蚀潮解反应。通过模拟10a的储存期,确定了基体材料的腐蚀反应物和产物。其浓度分布见图3。

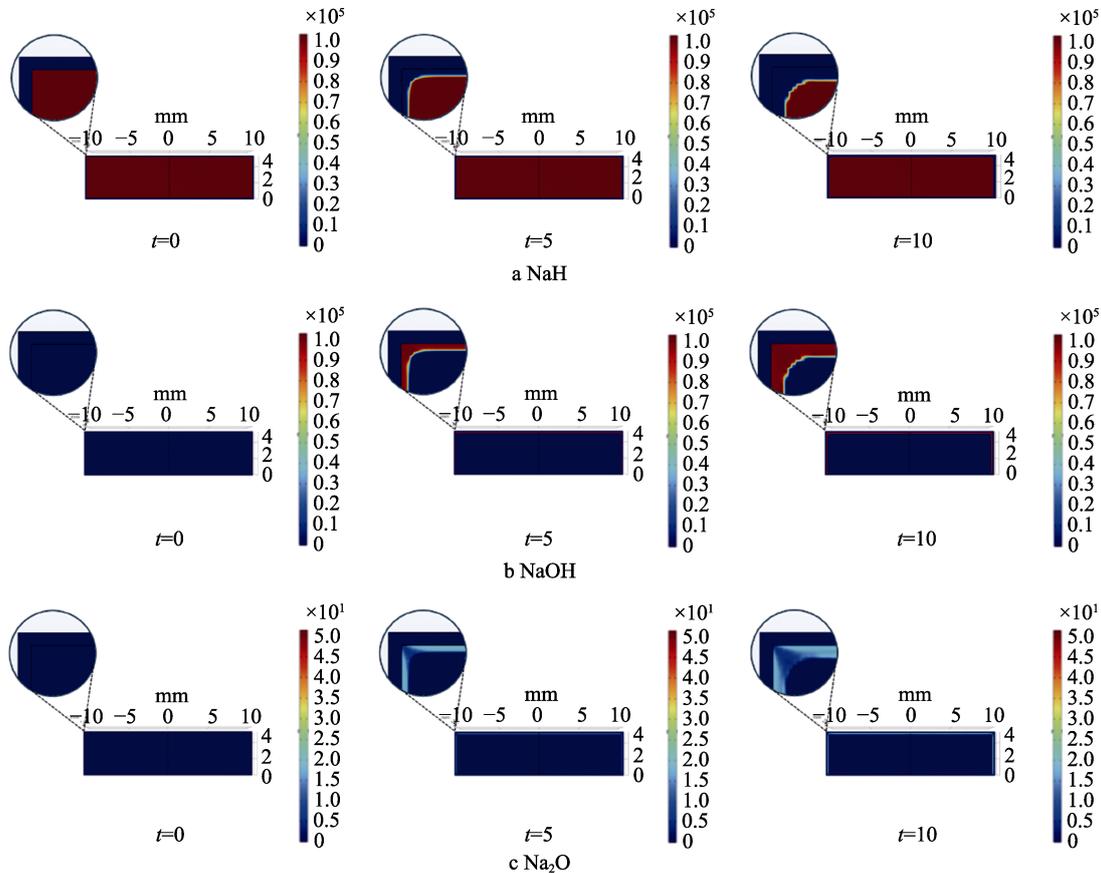


图3 NaH、NaOH 和 Na<sub>2</sub>O 的浓度分布

Fig.3 Distribution of NaH, NaOH, and Na<sub>2</sub>O concentration

观察图 3 可以发现, 在长期储存环境中, 基体材料的外部 and 内部都出现了逐渐腐蚀的过程。腐蚀结果呈现出明显的分层结构。更具体地说, 氢化钠基体材料主要分布在最内层, 远离水分子的扩散边界。相比之下, 外层主要由 NaOH 组成, 在 NaH 和 NaOH 之间的中间区域形成了少量的  $\text{Na}_2\text{O}$ 。

## 2.3 影响因素分析

根据含涂层金属氢化物结构的失效机理分析和模拟结果, 可以看出, 影响其腐蚀的因素包括涂层厚

度、涂层孔隙率、环境温度、相对湿度、基体厚度和基体密度。为了确定主要因素, 使用多物理场仿真模型进行了正交试验, 该模型考虑了上述 6 个因素。表 3 列出了正交设计的水平和因素。

对于有 6 个因素和 3 个水平的正交试验, 可以使用  $L_{27}(3^{13})$  表来考察因素之间的交互作用。将正交试验设计表的每组试验参数独立地随机输入模拟测试模型, 以获得反应物和生成物在 NaH 基体内不同位置的浓度。由于浓度不能直接代表腐蚀程度, 因此需要对这些结果进行以下额外处理。

表 3 腐蚀因素及其水平  
Tab.3 Corrosion factors and their levels

水平	涂层厚度(A)/mm	涂层孔隙率(B)	环境温度(C)/ $^{\circ}\text{C}$	相对湿度(D)/%	基体厚度(E)/mm	基体密度(F)/( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
1	0.12	$5.0\times 10^{-7}$	0	65	4.6	800
2	0.15	$1.0\times 10^{-6}$	20	75	5.0	820
3	0.18	$1.5\times 10^{-6}$	40	85	5.4	840

氢化钠基体的平均浓度可通过对其体积进行积分并除以基质体积来确定<sup>[20]</sup>:

$$\overline{[\text{NaH}]_t} = \frac{\int_z [\text{NaH}]_t d_z}{\int_z d_z} \quad (12)$$

此外, 基体平均浓度的减少量与基体腐蚀深度成正比。因此, 模拟后的基体腐蚀深度可用比例性质求解, 如<sup>[20]</sup>:

$$d_{\text{corr},t} = d_0 - \frac{\overline{[\text{NaH}]_t}}{\overline{[\text{NaH}]_{t=0}}} d_0 \quad (13)$$

式中:  $d_0 = \int_z d_z$ 。根据上述数据处理方法, 得到的正交试验腐蚀深度见表 4。

## 2.4 极差分析

在正交试验设计中, 极差是指在不同因素水平下, 平均试验结果的最大值和最小值之差。极差的大小反映了试验中各种因素影响的大小, 极差越大, 说明该因素对试验指标的影响越大。根据表 4 中列出的腐蚀深度, 确定的极差分析结果见表 5, 6 个因素在不同水平下的影响如图 4 所示。

可以看出, 随着涂层厚度和基体密度的增加, 腐蚀深度逐渐减小。涂层孔隙率对腐蚀深度的影响正好相反, 涂层孔隙率越大, 腐蚀深度越深。环境温度与腐蚀深度之间的关系并不是同增同减。20  $^{\circ}\text{C}$  时的腐蚀深度低于 0  $^{\circ}\text{C}$  和 40  $^{\circ}\text{C}$  时的腐蚀深度。随着相对湿度的增加, 腐蚀深度增加, 但增加幅度逐渐减小。例如, 当相对湿度从 65% 增加到 75% 时, 腐蚀深度增加了 0.079 4 mm, 而相对湿度从 75% 增加到 85% 时, 腐蚀深度加深了 0.020 5 mm。从腐蚀深度的结果来看, 基体厚度的影响并不显著。

从表 5 和图 4 中可以看出, 涂层孔隙率的变化对腐蚀深度极差的影响最大, 其次是涂层厚度、相对湿

度、环境温度、基体密度和基体厚度。此外, 通过极差分析可以得出, 最佳组合为  $A_3$ 、 $B_1$ 、 $C_2$ 、 $D_1$ 、 $E_1$  和  $F_3$ , 最小腐蚀深度为 0.086 0 mm。

## 3 结构的可靠性建模和评估

本文采用结构多状态可靠性理论对含涂层金属氢化物结构腐蚀可靠性进行建模与评估, 利用连续时间离散状态马尔可夫模型来模拟含涂层金属氢化物结构的退化曲线, 并评估其可靠性。首先根据含涂层金属氢化物结构的腐蚀过程将腐蚀深度作为性能退化状态划分的特征参数。在本研究中, 根据腐蚀深度的不同, 将含涂层金属氢化物结构腐蚀过程分为 4 种状态, 即状态 3: 结构的腐蚀深度在 0~0.12 mm; 状态 2: 结构的腐蚀深度在 0.12~0.34 mm; 状态 1: 结构的腐蚀深度在 0.34~0.7 mm; 状态 0: 结构的腐蚀深度在 0.7~1.5 mm。在这些状态中, 状态 3 被认为是工作状态, 状态 2 被认为是轻微退化状态, 状态 1 被认为是严重退化状态, 而状态 0 则是完全失效状态。因此, 假定结构在未来时间的状态分布与结构之前的状态无关, 结构的腐蚀随机行为可以用马尔可夫模型来表征<sup>[31-32]</sup>。根据上述定义与工程假设, 构建均匀连续时间离散状态马尔可夫模型 (HCTDSMM) 如图 5 所示, 其中转移强度  $\lambda_{ij}$  ( $j \leq i$ ,  $i, j=1, 2, 3, 4$ ) 都是常数, 但它们都是未知参数, 需要通过多物理场仿真方法的数据进行估计。由于腐蚀深度不断增加, 研究中不考虑状态跳跃, 因此  $\lambda_{3,1}$ ,  $\lambda_{3,0}$  和  $\lambda_{2,0}$  在文中不存在。

根据结构的转移强度, 可以通过相应的柯尔莫哥洛夫微分方程组计算出结构在任意时间瞬间  $t$  停留在每个状态的概率  $p_i(t)$  ( $i=0, 1, 2, 3$ ):

$$\frac{dp_i(t)}{dt} = \sum_{k=i+1}^3 \lambda_{k,i} p_k(t) - p_i(t) \sum_{k=0}^{i-1} \lambda_{i,k} \quad (14)$$

表 4 正交试验的腐蚀深度  
Tab.4 Corrosion depth of the orthogonal experiment

编号	A	B	C	D	E	F	腐蚀深度/mm
1	0.12	$5.0 \times 10^{-7}$	0	65	4.6	800	0.135 9
2	0.12	$5.0 \times 10^{-7}$	0	65	5.0	820	0.138 2
3	0.12	$5.0 \times 10^{-7}$	0	65	5.4	840	0.140 0
4	0.12	$1.0 \times 10^{-6}$	20	75	4.6	800	0.360 3
5	0.12	$1.0 \times 10^{-6}$	20	75	5.0	820	0.366 8
6	0.12	$1.0 \times 10^{-6}$	20	75	5.4	840	0.372 6
7	0.12	$1.5 \times 10^{-6}$	40	85	4.6	800	0.643 1
8	0.12	$1.5 \times 10^{-6}$	40	85	5.0	820	0.657 5
9	0.12	$1.5 \times 10^{-6}$	40	85	5.4	840	0.571 4
10	0.15	$5.0 \times 10^{-7}$	20	85	4.6	820	0.134 7
11	0.15	$5.0 \times 10^{-7}$	20	85	5.0	840	0.136 8
12	0.15	$5.0 \times 10^{-7}$	20	85	5.4	800	0.148 9
13	0.15	$1.0 \times 10^{-6}$	40	65	4.6	820	0.261 4
14	0.15	$1.0 \times 10^{-6}$	40	65	5.0	840	0.266 4
15	0.15	$1.0 \times 10^{-6}$	40	65	5.4	800	0.288 9
16	0.15	$1.5 \times 10^{-6}$	0	75	4.6	820	0.493 4
17	0.15	$1.5 \times 10^{-6}$	0	75	5.0	840	0.502 3
18	0.15	$1.5 \times 10^{-6}$	0	75	5.4	800	0.546 4
19	0.18	$5.0 \times 10^{-7}$	40	75	4.6	840	0.107 5
20	0.18	$5.0 \times 10^{-7}$	40	75	5.0	800	0.116 5
21	0.18	$5.0 \times 10^{-7}$	40	75	5.4	820	0.118 8
22	0.18	$1.0 \times 10^{-6}$	0	85	4.6	840	0.281 6
23	0.18	$1.0 \times 10^{-6}$	0	85	5.0	800	0.282 8
24	0.18	$1.0 \times 10^{-6}$	0	85	5.4	820	0.312 2
25	0.18	$1.5 \times 10^{-6}$	20	65	4.6	840	0.342 6
26	0.18	$1.5 \times 10^{-6}$	20	65	5.0	800	0.373 2
27	0.18	$1.5 \times 10^{-6}$	20	65	5.4	820	0.323 1

表 5 极差分析结果  
Tab.5 Results of the analysis of extreme variance

因素	A	B	C	D	E	F
水平 1	0.376 2	0.130 8	0.314 8	0.252 2	0.306 7	0.321 8
水平 2	0.308 8	0.310 3	0.284 3	0.331 6	0.315 6	0.311 8
水平 3	0.250 9	0.494 8	0.336 8	0.352 1	0.313 6	0.302 4
极差	0.125 3	0.364 0	0.052 5	0.099 9	0.008 9	0.019 4
等级	2	1	4	3	6	5

初始条件为  $p_3(0)=1$  和  $p_i(0)=0 (i=0,1,2)$ ，解析后的状态概率为：

$$\begin{cases}
 p_3(t) = e^{-\lambda_{3,2}t} \\
 p_2(t) = \frac{(\lambda_{3,2} - \lambda_{3,2}e^{\lambda_{2,1}t - \lambda_{3,2}t})e^{-\lambda_{2,1}t}}{\lambda_{2,1} - \lambda_{3,2}} \\
 p_1(t) = \frac{\lambda_{2,1}\lambda_{3,2}e^{-\lambda_{1,0}t}}{(\lambda_{1,0} - \lambda_{2,1})(\lambda_{1,0} - \lambda_{3,2})} - \frac{\lambda_{2,1}\lambda_{3,2}e^{-\lambda_{1,0}t} \left( \frac{e^{\lambda_{1,0}t - \lambda_{2,1}t}}{\lambda_{1,0} - \lambda_{2,1}} - \frac{e^{\lambda_{1,0}t - \lambda_{3,2}t}}{\lambda_{1,0} - \lambda_{3,2}} \right)}{\lambda_{2,1} - \lambda_{3,2}} \\
 p_0(t) = 1 - p_3(t) - p_2(t) - p_1(t)
 \end{cases} \tag{15}$$

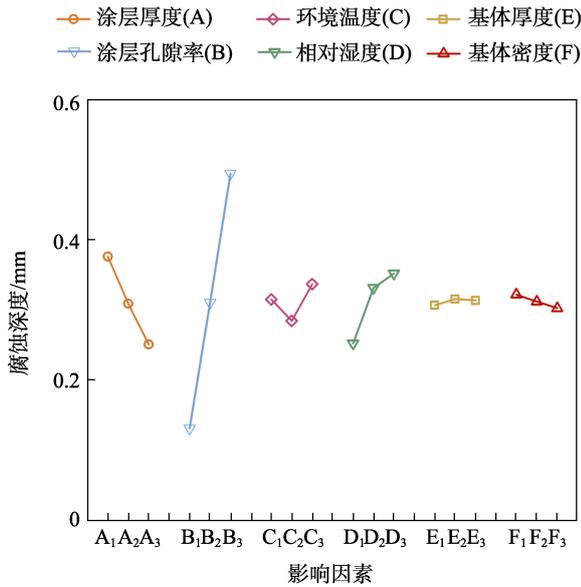


图 4 影响因素水平与指标的关系趋势

Fig.4 Trend chart of the level of impact factors in relation to the indicator

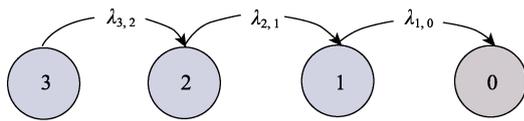


图 5 含涂层金属氢化物结构的 HCTDSMM

Fig.5 HCTDSMM of the organic coating-containing substrate structure

根据结构的状态概率, 可以计算出任意时间瞬间  $t$  的结构可靠性, 记为  $R_S(t)$  :

$$R_S(t) = 1 - F_S(t) = 1 - \sum_{i \in D} p_i(t) \tag{16}$$

$$= p_3(t) + p_2(t) + p_1(t)$$

式中:  $D$  是结构的不可接受集, 在本研究中,  $D=0$ ;  $F_S(t)$  是结构在任意时间瞬间  $t$  的失效概率。

为了评估含涂层金属氢化物结构的可靠性, 根据多物理场模拟方法的数据估算转移强度  $\lambda_{i,j}$ 。如第 3 节所述, 涂层孔隙率是对结构腐蚀深度影响最大的因

素。由于涂层孔隙率单调增加, 因此利用伽马过程来描述涂层孔隙率的随机退化。具体来说, 假设  $Y(t)$  代表涂层孔隙率的退化过程, 如果  $Y(t)$  遵循伽马过程, 则有:

$$Y(t) \sim \text{Gamma}(\alpha(t), \beta) \tag{17}$$

式中:  $\alpha(t)$  是形状参数;  $\beta$  是比例参数。根据伽马过程的定义, 这 2 个特性是成立的:

1) 涂层孔隙率的初始退化为 0, 即  $Y(0)=0$ 。

2) 任何时间区间  $[t, t+\Delta t]$  的退化增量都服从伽马分布, 即  $\Delta Y(t) \sim \text{Gamma}(\Delta\alpha(t), \beta)$ , 其中  $\Delta\alpha(t) = \alpha(t+\Delta t) - \alpha(t)$ 。

为了深入研究不同涂层孔隙率等级对结构腐蚀深度的影响, 假设 Gamma 过程的平均值有 3 个等级, 即  $m(t) = \alpha(t)\beta t = [0.8, 1, 1.21] \times 10^{-5} \cdot t$ , 其中形状参数有 3 个等级, 即  $\alpha(t) = [0.9, 1, 1.1] \times 25$ , 尺度参数  $\beta$  有 3 个等级, 即  $\beta = [0.9, 1, 1.1] \times 4 \times 10^{-7}$ 。以下将平均值为  $m(t) = 0.8 \times 10^{-5} \cdot t$  的结构腐蚀深度命名为情况 1。

同样, 情况 2 的平均值为  $m(t) = 10^{-5} \cdot t$ , 情况 3 的平均值为  $m(t) = 1.21 \times 10^{-5} \cdot t$ 。根据 3 种情况下涂层孔隙率的 Gamma 过程参数, 可以模拟出一组涂层孔隙率的退化数据。涂层孔隙率退化的典型数据示例如图 6a 所示。将涂层孔隙率的退化数据分别输入多物理场仿真方法, 以获得整个结构的随机腐蚀速度, 结果如图 6b 所示。由图 6 可以看出, 结构的腐蚀速度与涂层孔隙率的退化模式相同。因此, 可以通过结构腐蚀速度的积分来评估腐蚀深度。

根据腐蚀深度数据, 可以收集到基于腐蚀深度离散化定义的马尔可夫模型的状态序列和相应的驻留时间。因此, 利用马尔可夫模型与腐蚀深度状态序列的最大似然估计马尔可夫模型的转移强度。根据转移强度和式 (16), 得到结构的状态概率评估结果, 如图 7 所示。当涂层孔隙率退化的平均值增加时, 最佳状态 (状态 3) 的概率较小, 而最差状态 (状态 0)

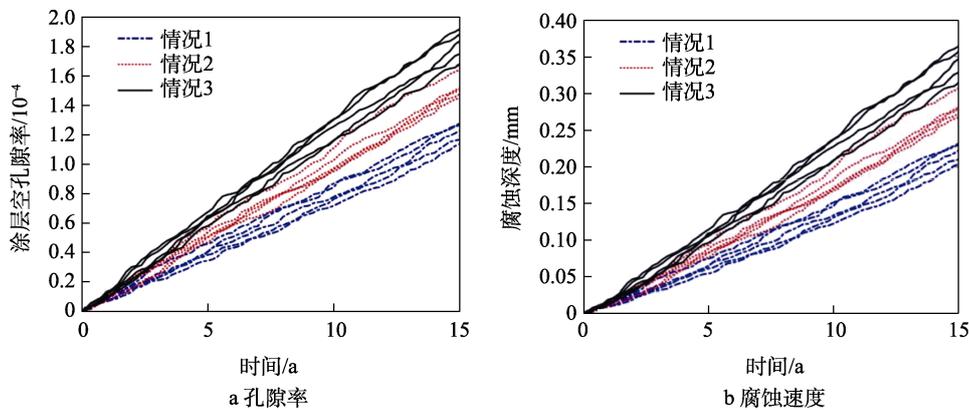


图 6 涂层孔隙率模拟数据和 多物理场模拟法计算的腐蚀速度

Fig.6 Simulation data of the coating porosity and corrosion velocity calculated from the multi-physics simulation method: a) porosity; b) corrosion velocity

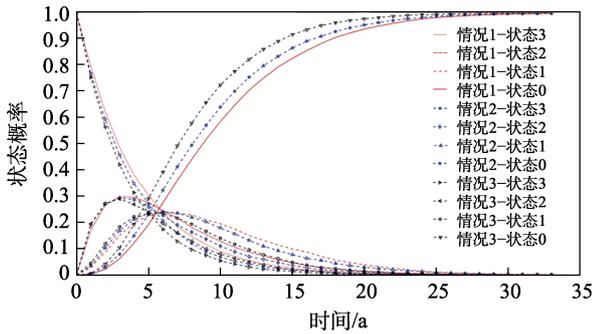


图7 3种退化平均值情况下的结构状态概率  
Fig.7 State probabilities of the structure under three cases of degradation mean values

与状态3的趋势相反。

根据得到结构的状态概率，通过式(17)评估计算的结构可靠性结果，如图8所示。可以看出，含涂层金属氢化物结构的可靠性随着涂层孔隙率均值的增加而降低。这表明涂层孔隙率对结构的腐蚀有积极影响。这为含涂层金属氢化物结构的设计和维护计划提供了支撑。

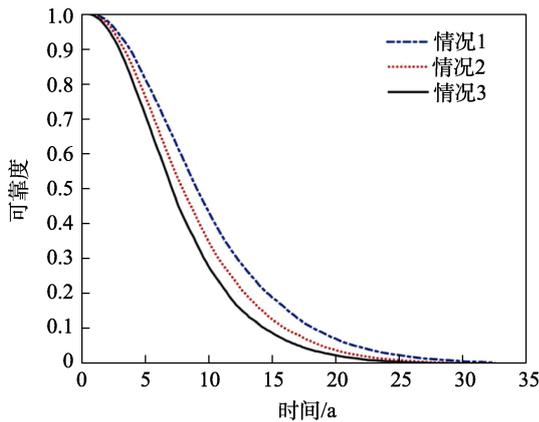


图8 有机涂层-基体结构的可靠性结果  
Fig.8 Reliability results of the organic coating-containing substrate structure.

## 4 结论

1) 提出了基于含涂层金属氢化物结构腐蚀仿真模型和多状态可靠性理论建立的结构腐蚀可靠性评估方法，实现了失效物理确定性模型与马尔可夫模型标准不确定性的有机结合，可应用于工程中类似长贮结构的可靠性评估与寿命预测。

2) 基于多物理场仿真模型，对影响含涂层金属氢化物结构腐蚀的因素通过正交仿真试验进行了灵敏度分析，识别了主要因素，可为产品的可靠性设计与评估提供数值支撑。

3) 提出的方法对仿真模型的保真度具有较高要求，仿真模型中忽略了腐蚀气体产物对整个扩散-腐蚀过程的影响，在后续研究中需进一步发展仿真模型与方法，实际工程中需要根据试验累积数据对模型及

参数进行验证与确认。

## 参考文献:

- [1] MIRZAEI M, ABADCHI M R, FATEH A, et al. Investigation of Corrosion Properties of Modified Epoxy and Polyurethane Organic Coating on Steel Substrate[J]. Progress in Color, Colorants and Coatings, 2022, 15(1): 25-36.
- [2] ZHANG H, HUANG X M, TAO J, et al. Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Coating/Steel Substrate System in Acid Rain Environment[J]. Journal of Constructional Steel Research, 2023, 201: 107740.
- [3] 霍俊芳, 李海青, 郝贡洪, 等. 钢结构聚氨酯涂层力学性能及抗冲击性能的有限元分析[J]. 腐蚀与防护, 2022, 43(8): 80-85.
- [4] HUO J F, LI H Q, HAO Y H, et al. Finite Element Analysis of Mechanical Properties and Impact Resistance of Polyurethane Coatings on Steel Structures[J]. Corrosion & Protection, 2022, 43(8): 80-85.
- [5] WANG H, XU J H, DU X S, et al. Stretchable and Self-Healing Polyurethane Coating with Synergistic Anti-corrosion Effect for the Corrosion Protection of Stainless Steels[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 164: 106672.
- [6] LIU Z C, GUEDES SOARES C. Sensitivity Analysis of the Cage Volume and Mooring Forces for a Gravity Cage Subjected to Current and Waves[J]. Ocean Engineering, 2023, 287: 115715.
- [7] ZHANG B B, YAN J Y, XU W C, et al. Robust, Scalable and Fluorine-Free Superhydrophobic Anti-Corrosion Coating with Shielding Functions in Marine Submerged and Atmospheric Zones[J]. Materials & Design, 2022, 223: 111246.
- [8] LI X W, YAN J Y, YU T, et al. Versatile Nonfluorinated Superhydrophobic Coating with Self-Cleaning, Anti-Fouling, Anti-Corrosion and Mechanical Stability[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 642: 128701.
- [9] HUANG T D, SHAO Z D, XIAHOU T F, et al. An Evidential Network Approach to Reliability Assessment by Aggregating System-Level Imprecise Knowledge[J]. Quality and Reliability Engineering International, 2023, 39(5): 1863-1877.
- [10] LI H, GUEDES SOARES C. Assessment of Failure Rates and Reliability of Floating Offshore Wind Turbines[J]. Reliability Engineering & System Safety, 2022, 228: 108777.
- [10] 钱华明, 黄土地, 黄洪钟, 等. 小失效概率和多失效模式相关的结构可靠性分析方法[J]. 中国科学: 物理学力学天文学, 2022, 52(2): 58-68.
- QIAN H M, HUANG T D, HUANG H Z, et al. Structural Reliability Analysis for a Small Failure Probability Problem under Multiple Failure Modes[J]. Scientia Sinica (Physica, Mechanica & Astronomica), 2022, 52(2): 58-68.

- [11] 贵宾华, 周晖, 郑军, 等. 偏压对 MPP 制备 AlTiSiN 纳米复合涂层结构及性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(1): 228-236.  
GUI B H, ZHOU H, ZHENG J, et al. Influence of Bias Voltage on Microstructure and Properties of AlTiSiN Nanocomposite Coatings Prepared by MPP[J]. Surface Technology, 2020, 49(1): 228-236.
- [12] JACQUES L F E. Accelerated and Outdoor/Natural Exposure Testing of Coatings[J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25(9): 1337-1362.
- [13] YIN B, WU C, HOU D S, et al. Research and Application Progress of Nano-Modified Coating in Improving the Durability of Cement-Based Materials[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 161: 106529.
- [14] KADA I, TRINH D, MALLARINO S, et al. Physical Ageing Effect on Water Uptake and Adhesion of Epoxy Coatings by EIS and the Blister Test[J]. Electrochimica Acta, 2023, 454: 142381.
- [15] GISLON P, PROSINI P P. Devices for Producing Hydrogen via  $\text{NaBH}_4$  and LiH Hydrolysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(1): 240-246.
- [16] GUICHARD J, BOUYER F, SCIORA E, et al. Hydrolysis of Lithium Hydride under Low Relative Humidity[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(37): 12736-12744.
- [17] PERERA D Y. Effect of Thermal and Hygroscopic History on Physical Ageing of Organic Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2002, 44(1): 55-62.
- [18] BAUER D R. Global Exposure Models for Automotive Coating Photo-Oxidation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 69(3): 297-306.
- [19] OURY A, NAMY P, BELLAT J P, et al. Modeling of the Lithium Hydride Hydrolysis under Low Relative Humidity[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(33): 21105-21113.
- [20] 吴俊杰. 基于失效机理的有机涂层-基体结构退化建模与可靠性评估[D]. 成都: 电子科技大学, 2021.  
WU J J. Reliability Assessment for Organic Coating-Substrate with Failure Mechanism[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2021.
- [21] 王同海, 张翠美, 赵季若, 等. 氯化钠/马来酸酐体系改性天然橡胶的制备及性能[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40(2): 94-98.  
WANG T H, ZHANG C M, ZHAO J R, et al. Preparation and Properties of Natural Rubber Modified with Sodium Hydride/Maleic Anhydride System[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2017, 40(2): 94-98.
- [22] 黄洋洋, 方淳, 黄云辉. 高性能低成本钠离子电池电极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(2): 256-271.  
HUANG Y Y, FANG C, HUANG Y H. Recent Development on Electrode Materials with High Performance and Low Cost for Sodium-Ion Batteries[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(2): 256-271.
- [23] 朱晟, 彭怡婷, 闵宇霖, 等. 电化学储能材料及储能技术研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(9): 4837-4852.  
ZHU S, PENG Y T, MIN Y L, et al. Research Progress on Materials and Technologies for Electrochemical Energy Storage[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(9): 4837-4852.
- [24] MASIAS A, MARCICKI J, PAXTON W A. Opportunities and Challenges of Lithium Ion Batteries in Automotive Applications[J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(2): 621-630.
- [25] BAE H, KIM Y. Technologies of Lithium Recycling from Waste Lithium Ion Batteries: A Review[J]. Materials Advances, 2021, 2(10): 3234-3250.
- [26] ZHU J G, WANG Y X, HUANG Y, et al. Data-Driven Capacity Estimation of Commercial Lithium-Ion Batteries from Voltage Relaxation[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 2261.
- [27] SINGH S, DASH P, SILWAL S, et al. Influence of Land Use and Land Cover on the Spatial Variability of Dissolved Organic Matter in Multiple Aquatic Environments[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2017, 24(16): 14124-14141.
- [28] HAAS C, PAULUS S, MAIER M, et al. Approach for Using Measured Soil Gas Diffusion Coefficients in Hydrus 1D with Examples from Forest Soils[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2020, 183(5): 562-566.
- [29] WANG L, LIU F, CHENG J J, et al. Arrhenius-Type Constitutive Model for High Temperature Flow Stress in a Nickel-Based Corrosion-Resistant Alloy[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2016, 25(4): 1394-1406.
- [30] YASSIN K M, HASSAN M H, GHONEIM M M, et al. Multiphysics Simulation of VVER-1200 Fuel Performance during Normal Operating Conditions[J]. Nuclear Science and Techniques, 2023, 34(2): 28.
- [31] XIAHOU T F, LIU Y. Reliability Bounds for Multi-State Systems by Fusing Multiple Sources of Imprecise Information[J]. IISE Transactions, 2020, 52(9): 1014-1031.
- [32] XIAHOU T F, ZENG Z G, LIU Y, et al. Measuring Conflicts of Multisource Imprecise Information in Multistate System Reliability Assessment[J]. IEEE Transactions on Reliability, 2022, 71(4): 1417-1434.