

引文: 宋雨霖, 李玉星. 氢气在管线钢表面的解离吸附机制及影响因素研究进展[J]. 油气储运, 2024, 43(11): 1212-1223.

SONG Yulin, LI Yuxing. Research review of the mechanism and influencing factors in dissociative adsorption of hydrogen on pipeline steel surface[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2024, 43(11): 1212-1223.

## 氢气在管线钢表面的解离吸附机制及影响因素研究进展

宋雨霖 李玉星

中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院

**摘要:**【目的】在能源转型大背景下,氢能备受关注,建立可靠的氢气输送系统必不可少,而临氢管道建设需要对氢环境下管材氢脆导致材料失效的风险进行评价。氢进入管线钢引发氢脆需要 6 个步骤,其中对于氢产生、氢吸附步骤的相关研究尚不成熟,学者对氢吸附的机理认识存在分歧,因此研究氢气在管线钢表面的解离吸附机制尤为重要。【方法】聚焦于氢产生、氢吸附步骤,系统综述了氢气在管线钢上的解离吸附机制,通过 Lennard-Jones 势能曲线描述氢在金属铁表面相互作用过程,基于热力学与密度泛函理论模拟计算氢在铁表面上的解离吸附方式,并通过分析轨道成键、电荷转移得到氢在铁表面的解离吸附机理,提出氢解离吸附的环境、金属表面、氢自身 3 种影响因素,并总结得出相应的抑制氢解离吸附方法。【结果】氢气可通过活化解离为氢原子的方式吸附于金属铁表面并进入管材内部,其机理主要为  $H_2$  与 Fe 发生轨道杂化作用使得 H—H 键断裂形成 H—Fe 键。氢质量分数、氢流动状态、杂质气体、温度、铁表面状态等因素均会对氢解离吸附产生不同程度的影响,基于此提出涂层、腐蚀膜、保护气 3 种阻氢方法,从表面吸附过程抑制氢进入管线钢引发氢脆,其中保护气方法最为经济便捷。【结论】该研究明确了  $H_2$  在管线钢表面解离吸附的具体实现过程,未来需对多因素耦合条件下的氢解离吸附进行研究并提出经济有效的阻氢方案,为临氢管道完整性管理打下基础,为临氢管材安全性提供保障。(图 3,表 1,参 52)

**关键词:** 氢气; 管线钢; 掺氢天然气; 解离吸附; 表面作用; 氢脆; 保护气

中图分类号: TE832

文献标识码: A

文章编号: 1000-8241(2024)11-1212-12

DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2024.11.002

## Research review of the mechanism and influencing factors in dissociative adsorption of hydrogen on pipeline steel surface

SONG Yulin, LI Yuxing

College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum (East China)

**Abstract:** 【Objective】Hydrogen energy has drawn significant attention as the strategy of energy transition pushing forward, making it essential to establish reliable hydrogen transmission systems. For the construction of hydrogen service pipelines, it is vital to evaluate the risk of material failure due to hydrogen embrittlement in pipes. Hydrogen embrittlement occurs when hydrogen comes into contact with pipeline steel through a process consisting of six steps, among which hydrogen generation and adsorption lack of well-developed theories, leading to disparities among scholars in their understanding of the hydrogen adsorption mechanism. Therefore, studying the dissociative adsorption mechanism of hydrogen on pipeline steel is particularly crucial. 【Methods】Focusing on hydrogen generation and adsorption, this paper presents a systematic review of the dissociative adsorption mechanism of hydrogen on pipeline steel. Lennard-Jones potential curves are incorporated to illustrate the interaction process between hydrogen and the iron surface. The dissociative adsorption modes of hydrogen on the iron surface were simulated and calculated leveraging thermodynamics and density functional theory. By analyzing orbital bonding and charge transfer, the dissociative adsorption mechanism of hydrogen on the iron surface was identified. This paper summarizes three influencing factors in the dissociative adsorption of hydrogen: the environment, the surface, and the hydrogen itself, while proposing corresponding methods to inhibit the dissociative adsorption of hydrogen. 【Results】Hydrogen was found to be adsorbed on the surface of pipeline steel through activated dissociation into hydrogen atoms, which then enter the pipes. This process follows the primary mechanism in which orbital hybridization between  $H_2$  and Fe leads to the rupture of the H-H bonds and the subsequent formation of H-Fe bonds. Several

factors were observed to influence the dissociative adsorption of hydrogen to varying degrees, including hydrogen concentration, hydrogen flow state, gas impurities, temperature, and the condition of the iron surface. Based on these findings, three methods were proposed to enhance hydrogen resistance: coating, corrosion films, and protective gas. All these methods aim to prevent hydrogen from coming into contact with pipeline steel and causing embrittlement from the perspective of surface adsorption, with the protective gas method identified as the most economical and convenient option. **[Conclusion]** This research clarifies the specific process of  $H_2$  dissociative adsorption on the surface of pipeline steel. Future research is recommended to explore the dissociative adsorption of hydrogen under multi-factor coupling conditions, to identify economical and effective hydrogen resistance options. These outcomes will establish a foundation for the integrity management of hydrogen service pipelines and ensure the safety of pipes in contact with hydrogen. (3 Figures, 1 Table, 52 References)

**Key words:** hydrogen, pipeline steel, hydrogen-doped natural gas, dissociative adsorption, surface interaction, hydrogen embrittlement, protective gas

由于全球气候变暖,温室气体效应已经严重威胁到地球环境,各国需大幅减少化石能源的消耗并探寻可替代的清洁能源,中国为此提出在 2030 年实现碳达峰、2060 年实现碳中和的目标<sup>[1]</sup>。氢气作为一种新兴清洁能源,目前备受关注。预计到 2030 年,中国氢能总需求将达到  $3.715 \times 10^4 \text{ t}$ <sup>[2]</sup>,中国的氢气生产能力将达到  $1.000 \times 10^8 \text{ m}^3/\text{a}$ <sup>[3]</sup>;到 2060 年,中国氢能需求将突破  $1.3 \times 10^8 \text{ t}$ ,在终端能源消费占比 20%<sup>[4]</sup>。为实现大规模氢气生产运输与氢经济发展,开发经济安全的氢气输送系统必不可少。

纯氢、掺氢、在役天然气改输氢气管道都需考虑氢气给管道材料带来的潜在危害。与一般管道的腐蚀风险不同,由于氢气的物理化学性质特殊,其分子量较小,容易进入管线钢使得管材力学性能发生变化,其中由氢气所导致的氢脆现象最具威胁性。氢脆是指氢进入材料内部,导致材料力学性能失效的特殊现象,而氢进入管线钢引发氢脆一般需要氢原子产生、氢原子吸附、氢原子吸收、氢原子扩散、氢原子局部聚集、氢致裂纹引发 6 个步骤<sup>[5]</sup>,目前相关研究主要集中于氢扩散、氢局部聚集以及氢致裂纹引发这 3 个步骤讨论抑制氢脆的方法,忽略了氢产生、氢吸附的重要性。目前,氢气在钢材表面吸附机理解释并不成熟,学者们对氢在管线钢表面吸附过程及表面吸附定义尚无统一认识,对吸附机理存在分歧,各类抑制表面吸附的方法也存在多种不确定性。

在此,重点围绕氢原子产生、氢原子吸附步骤,通过 Lennard-Jones 势能图阐述  $H_2$  在材料表面的吸附过程,介绍表面吸附相关基本定义,结合热力学方法揭示氢原子在铁表面解离吸附的热运动规律,通过密度泛函理论计算方法对氢原子在 Fe 表面化学吸附的轨道

成键机理进行解释。基于所得到的表面吸附过程与机理,从氢本身、管线钢表面、环境 3 方面对氢吸附影响因素进行总结,并对涂层、腐蚀膜、保护气等抑制氢吸附方法做出评价。

## 1 氢气在管线钢表面的吸附过程

### 1.1 氢与铁表面的相互作用

在不考虑金属铁表面不规则性的条件下,一个基态氢分子接近金属表面过程可使用一维 Lennard-Jones 势能图<sup>[6-7]</sup>表示(图 1)。该图描述了氢与金属铁表面的相互作用,即分子氢或原子氢的势能随氢原子/分子与金属表面距离的变化。假设氢分子在距离金属无穷远处势能为 0,在逐渐向金属表面靠近时,弱范德华力首先发挥作用,产生引力促使  $H_2$  接近金属表面,此时  $H_2$  位于  $Z_p$  位置并达到一个势能极小值  $Q_p$ 。若

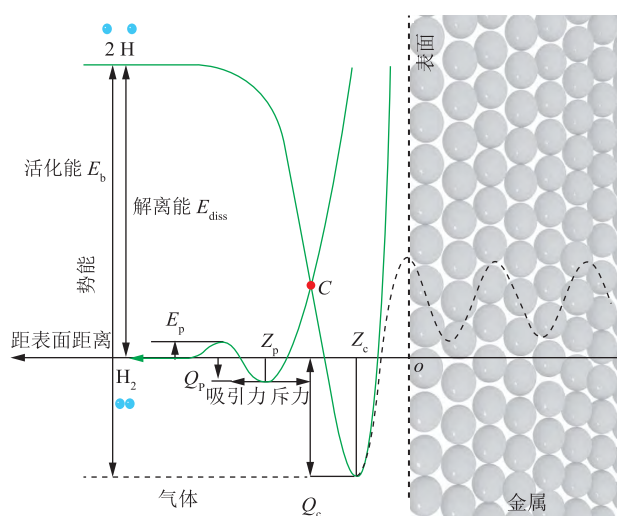
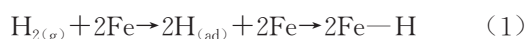


图 1 氢与金属铁表面相互作用的 Lennard-Jones 势能图  
Fig. 1 Lennard-Jones potential curves for the interaction of hydrogen with iron surface

$H_2$  继续靠近金属表面, 氢分子将受到巨大排斥力, 即此时氢分子势能为较大的正势能值, 因此,  $Z_p$  作为平衡位置, 该处氢分子所受的吸引力与斥力相同, 其势能  $Q_p$  称为“物理吸附能量”, 也称为“氢气分子吸附热”。当  $H_2$  分子在金属铁表面发生物理吸附时, 也需要克服一定的能量障碍, 即活化能  $E_p$ , 由于  $E_p$  较低, 在较低温度下  $H_2$  分子即可在金属铁表面上产生物理吸附。在物理吸附状态下,  $H_2$  以分子形式存在于金属铁表面。

此时, 若向氢分子提供 432 kJ/mol 的能量,  $H_2$  分子即可解离为 H 原子。由于氢与金属铁表面的电子存在较强的相互作用, 因此 H 原子在接近表面时会获得较大势能  $Q_c$ ,  $Q_c$  称为“氢原子吸附热”, 大小为 500~600 kJ/mol。势能函数曲线在空间的某一有限范围内会产生形如陷阱的势能最小值, 即势能阱, H 原子的势能阱较物理吸附势能阱更深, 平衡位置  $Z_c$  更接近表面, 表明 H 原子与铁表面的相互作用更强, 该反应为化学吸附。发生化学吸附时,  $H_2$  以 2 个 H 原子的形式分别吸附在表面。

对于实际的氢吸附过程, 可视为物理吸附与化学吸附过程的叠加。两条势能曲线的交点 C 是氢分子与氢原子所处的平衡状态(图 1), 即氢分子解离与铁表面发生相互作用的位置, 此时  $H_2$  分子裂解为 2 个 H 原子, 产生能量释放, 并可自由地与金属表面建立化学键, 该反应为解离吸附。解离吸附过程可用式(1)<sup>[7]</sup>表示:



当  $H-Fe$  结合能大于解离能, 则氢会发生化学吸附<sup>[6]</sup>,  $H-Fe$  结合能<sup>[7]</sup>可用式(2)表示:

$$Q_c + E_{diss} = 2E_{b, Fe-H} = E_b \quad (2)$$

式中:  $E_{diss}$  为解离能, kJ/mol;  $E_{b, Fe-H}$  为一个 H 原子与 Fe 成键产生的结合能, kJ/mol;  $E_b$  为一个  $H_2$  分子与 Fe 成键产生的结合能, kJ/mol。

当氢发生化学吸附后, 其在金属表面的位置相对固定, 很难再重新脱附进入气相中, 而是围绕一个平衡位置振动, 进而进入管线钢内表面进行氢吸收过程。

使用 Lennard-Jones 势能图描述气体与金属表面吸附的相互作用有一定局限性。Lennard-Jones 曲线仅考虑了粒子势能与表面距离之间的单一关系, 未考虑表面平行方向对分子势能的作用。此外, 若  $H_2$  气体分子中含有其他杂质, 其吸附热会发生巨大改变,

Lennard-Jones 势能图并不能反映气体杂质对氢表面吸附的影响。同时, Lennard-Jones 势能图将金属表面设定为理想光滑均质表面, 不能完全表达一个准确的吸附过程, 因此对于氢吸附实际过程的全面定量描述及其对金属表面的细化影响(粗糙度、缺陷、腐蚀膜等)有待进一步研究。

## 1.2 氢在铁表面自发解离与活化解离

物理吸附与化学吸附的 Lennard-Jones 势能曲线交点位置存在 2 种情况(图 2), 当交点处势能低于 0, 则  $H_2$  在此处发生自发解离, 产生的 H 原子容易进入化学吸附状态; 若交点处势能高于 0, 则需要向系统提供额外的活化能  $E_{ad}^*$ , 使得  $H_2$  分子发生解离。当  $H_2$  需要向系统提供活化能时, 若氢分子自身具有较高的动能, 则该动能可用于抵消所需的活化能, 使得  $H_2$  发生解离; 此外, 若氢气分子先以物理吸附方式存在, 由

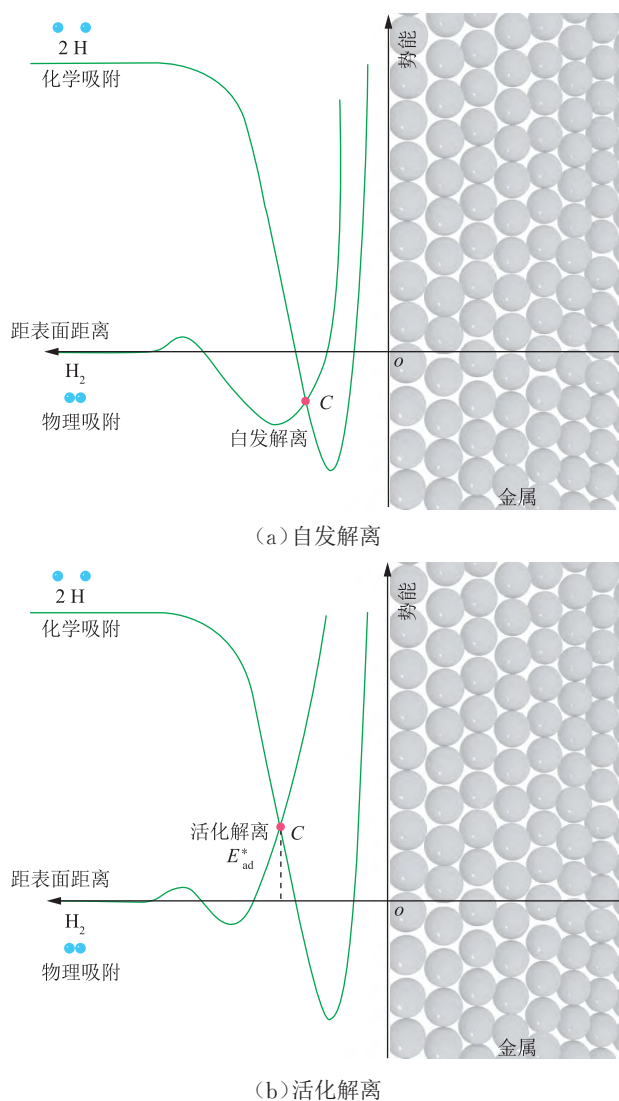


图 2 氢气在金属铁表面的解离吸附方式示意图  
Fig. 2 Dissociative adsorption modes of hydrogen on iron surface



于弱相互作用,氢气分子可在金属表面快速移动,这种瞬时分子状态称为“前体”,由于分子前体具有高流动性,氢可以在金属表面迁移并搜寻较小活化能的表面位置进行解离。因此,对于氢在 Fe 表面上的解离吸附存在自发解离与活化解离 2 种可能性。

为了验证  $H_2$  在 Fe 表面的解离吸附方式,Shanabarger<sup>[8]</sup>发现  $H_2$  在 Fe 表面的化学吸附过程是通过氢分子的前体状态形成,进入前体状态所需能量较低,为自发的物理吸附状态,而从前体状态到化学吸附过程则需要被活化方可进行,这表明  $H_2$  在 Fe 表面可能属于活化解离。由于气体与固体表面的复杂相互作用,纯微观探究方式极为困难,可采用将大量微观粒子系统的宏观热现象与热运动规律相结合的统计热力学方法进行研究,采用统计热力学评估氢自发解离的热力学相关性成为验证氢吸附方式的方法之一。

吉布斯自由能可用于判断热力学过程进行的方向与限度。当吉布斯自由能大于 0 时,表明该反应在热力学条件下不可发生;当吉布斯自由能小于 0 时,表明该反应在热力学条件下可以发生。因此,通过吉布斯自由能大小可判断氢气解离吸附方式的热力学可行性。基于统计热力学的吉布斯自由能公式<sup>[9-10]</sup>,学者将理论计算公式与气相氢实际工况结合来判断氢的解离吸附方式。Li 等<sup>[10]</sup>通过计算气相氢与超临界氢吉布斯自由能得到  $H_2$  在 Fe 表面解离吸附的可能性,且氢分压越高氢吉布斯自由能越负,氢活化解离越易发生。Sun 等<sup>[11]</sup>通过热力学模拟计算验证实际管道工况下氢气自发解离的可能性,分别建立氢自发解离与基于铁表面活化解离的热力学模型,将管道实际压力与温度代入模型计算得到吉布斯自由能。结果表明,在管道运行条件下,氢的自发解离难以进行,而  $H_2$  在 Fe 表面的活化解离在热力学上可行,因此应当通过各种措施避免产生有利于氢活化解离的条件。

### 1.3 氢气解离吸附理论模拟方法

由于普通的实验手段不能得到解离的准确微观特征,如计算吉布斯自由能所需的体系能量、化学势、热力学校正量等参数无法通过实验测得,需依靠计算机模拟计算才能得到,因此,探究氢在铁表面的活化解离机理更倾向于理论计算。氢解离吸附机理研究目前主要有分子动力学(Molecular Dynamics, MD)方法与量子力学(Quantum Mechanics, QM)方法,分子动力学方法是基于不同力场求解分子间相互作用关系,但其计算

精度较差,无法精确描述粒子的基本性质;量子力学方法可以更好地刻画粒子的微观状态。在微观领域中,粒子的性质用电子运动波函数表示,电子以电子波的形式存在,微观粒子具有波粒二象性,电子运动波函数是量子力学领域中用于定量描述微观粒子状态的函数。电子运动波函数可以通过薛定谔方程来求解,但求解过程极为复杂,其中密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)是较为流行的求解薛定谔方程的研究方法。DFT 基于 Hohenberg-Kohn 定理与 Kohn-Sham 方程,考虑电子之间的关联能,将多电子体系简化为单电子体系,降低了计算复杂程度,计算精度大幅提高<sup>[12]</sup>。DFT 计算可以近似求解薛定谔方程,获得多电子体系的电子运动波函数信息,通过电子运动波函数求得体系能量,进而分析相关体系的吉布斯自由能、轨道分布与成键特征,得到氢在铁表面吸附的微观机理。

目前,氢在 Fe 表面的解离吸附 DFT 研究众多。Staykov 等<sup>[13]</sup>通过  $H_2$  分子在 Fe(100) 上的模拟得出  $H_2$  在特定位置点发生解离吸附的结论,其中分子的取向特征对  $H_2$  在铁表面上的吸附强度影响较小,  $H_2$  分子在距离 Fe 表面 1.4 Å (1 Å =  $10^{-10}$  m) 时 H—H 键发生断裂。Li 等<sup>[10]</sup>通过 DFT 计算了  $H_2$  在 Fe(100) 表面上的吸附,发现 Fe(100) 表面的四面体位点(TS)与八面体位点(OS)可以潜在容纳来自  $H_2$  解离的 H 原子,通过分析 H 与 Fe 的轨道作用与电荷转移,Fe 的  $d_z$  轨道向 H 的反键  $\sigma^*$  轨道转移电子,  $\sigma^*$  轨道吸收电子后不稳定使得 H—H 键断裂解离。Sun 等<sup>[11]</sup>对 Fe(100) 上氢解离吸附模拟发现,当  $H_2$  与 Fe 表面发生吸附时,  $H_2$  的 s 轨道也会与 Fe 的 s 轨道发生电子转移,  $H_2$  中的 s 轨道与 Fe 的 s 轨道发生轨道杂化作用。因此,  $H_2$  仅在 Fe 表面特定吸附位点上吸附,其断键解离主要是由于  $H_2$  与 Fe 之间存在电子转移,发生轨道杂化相互作用,使得 H—H 键不稳定而断键。由于 DFT 方法仅为近似计算方法,近似方法的选择与迭代参数设置不同会使得求解结果有所差异,未来需要对理论方法的计算精度进一步改善。若考虑在 Fe 表面抑制氢气分子断键的发生,应从分子轨道分布、分子成键、电子转移等方面来讨论抑制方法的可能性。

## 2 氢气在铁表面解离吸附的影响因素

$H_2$  在 Fe 表面的解离吸附存在多方面因素的影响,

且各类因素也会发生关联,影响因素主要分为氢气自身、铁表面特性以及环境影响 3 个方面(图 3),其中氢

气质量分数与流动状态,铁表面微观结构状态及环境温度、气质组分等变化均会改变氢气解离吸附的能力。

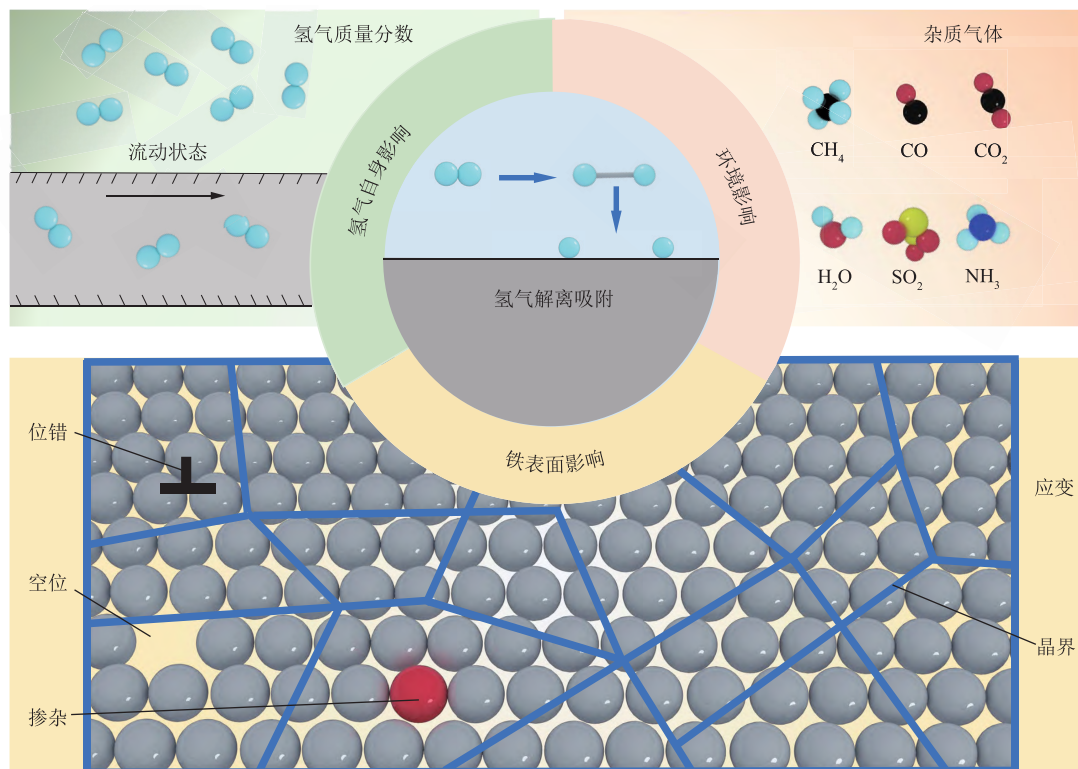


图 3 氢气在铁表面解离吸附影响因素示意图  
Fig. 3 Influencing factors of dissociative adsorption of hydrogen on iron surface

## 2.1 氢气自身影响

当氢气质量分数增大,氢对管线钢机械性能的影响将增大<sup>[14]</sup>。氢气质量分数与氢分压成正比,更高的氢气压力会增加氢气的化学活性,促进氢气在钢材表面吸附,使得吸附氢质量分数增加<sup>[15]</sup>。因此,氢质量分数与氢在铁表面解离吸附的能力相关性极大,其中覆盖度作为气体在金属表面吸附的重要指标,覆盖度与气体压力的关系可由 Langmuir 吸附等温公式表示。由于氢的吸附在铁表面特定位点处发生,因此表面覆盖度  $\theta$  等于占据吸附位点数与表面所有吸附位点数之比:

$$\theta = \frac{\alpha p}{1 + \alpha p} \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{k_a}{k_d} \quad (4)$$

式中:  $\theta$  为覆盖度;  $\alpha$  为速率常数;  $p$  为气体压力, MPa;  $k_a$ 、 $k_d$  分别为吸附速率、脱附速率的平衡常数。

Sun 等<sup>[11]</sup>对不同覆盖度的氢吸附在 Fe(100) 上的吸附能进行对比发现,当氢覆盖度在 0.25~1.00 时,表

面吸附趋于不稳定,表明杂化氢原子之间存在相互排斥作用;当覆盖度大于 1.00 时,吸附能稳定在 0.3 eV。Wang 等<sup>[16]</sup>在 Fe(110) 上的 DFT 计算也得出相同结论。Xie 等<sup>[17]</sup>对顶位(OT)、短位(SB)、长桥位(LB)以及三重空位(TF)的氢气分子在 Fe(110) 上的解离吸附进行 DFT 研究,结果表明  $H_2$  在 Fe(110) 表面上最稳定吸附位点为 OT 位;当氢气覆盖度不同时,最稳定吸附位点更换为 LB 位;在相同覆盖率下,各吸附位点的吸附能差异较小。Huo 等<sup>[18]</sup>对氢气在 Fe(111) 上的顶位、顶浅桥位(TSB)以及准四重位(QFF)3 个吸附位点进行 DFT 模拟,发现最稳定吸附位为顶-次顶桥位,在准四重位点上  $H_2$  分子发生解离吸附,其余位点的氢气分子则处于高度活化状态;当  $H_2$  分子覆盖度发生变化时,如  $H_2$  覆盖度为 2/3~1 时,TSB/TSB 位的吸附能变化较小,但在 QFF/QFF 位时,  $H_2$  覆盖度为 1 时的吸附能大于 2/3 时的吸附能,在覆盖度达到 2 时吸附能又大幅降低。可见,在不同覆盖度下,氢在 Fe 表面吸附的最稳定位点不同。氢覆盖度对氢吸附的影响仅在低覆盖度下产生,而高覆盖度下氢表面

吸附能力变化不大,因此,存在一个临界氢质量分数使得氢在 Fe 表面的吸附能力趋于稳定。

在实际管道运输中,氢气并非静止在铁表面进行吸附,而是以流动状态在铁表面移动,这种流动状态也会影响氢的表面吸附能力,增加氢在铁表面碰撞的概率。在流动条件下,与停滞条件相比,氢分子的活化能与迁移率增加,导致氢分子结合到铁表面特定位点的可能性增高<sup>[19-20]</sup>,这可以促进氢分子的解离吸附。若撞击的氢分子具有足够的动能克服解离过程的活化势垒即可直接进行解离吸附,能否直接进行解离吸附的决定参数为入射氢分子的平动能,而流动状态下大部分氢会沿管壁内部平动,这也表明 H<sub>2</sub> 在管线钢内流动时所产生动能的大小会影响 H<sub>2</sub> 在 Fe 表面解离吸附的能力。此外,目前大部分渗氢测试在静止氢气环境下进行,有关环境对流动气体表面吸附的影响研究较少。

## 2.2 铁表面影响

在解释氢与金属铁表面相互作用中, Lennard-Jones 势能图并未考虑表面实际情况,然而真实的表面状态与氢气的解离吸附存在强烈影响。氢在不同晶面上产生的吸附有所差异。在(100)、(111)、(110)面等低指数晶面上,氢吸附具有较高的解离势垒;在(211)、(331)、(332)面等高指数晶面上则具有较低的解离势垒。这是由于高指数晶面上的台阶数远大于低指数晶面,表面的台阶会促进氢解离<sup>[21]</sup>。

表面缺陷与吸附原子也会产生相互作用。金属表面的基本缺陷如空位(点缺陷)、位错(线缺陷)、晶界(面缺陷)、夹杂物(体积缺陷)等可能会改变氢在表面的吸附状态。Matsumoto 等<sup>[22]</sup>采用 DFT 计算探讨晶界能量、晶界体积与晶界处氢浓度之间的相关性,由于高能晶界存在较大的能隙,且氢的存在降低了体心立方 Fe 中晶界的结合能,氢原子更容易在晶界处吸附。Sun 等<sup>[14,23]</sup>对刃位错与大角度晶界上的氢吸附进一步开展研究,基于 DFT 得到吸附能,发现氢在位错与晶界上的吸附比晶格面更加稳定,并通过热力学计算证明了实际管道工况下氢在位错与晶界上解离吸附的热力学可能性。因此当氢气接近表面时,氢可能会优先在表面缺陷处聚集。输气管道通常通过焊接组装,而表面的焊接残余应力可能会改变管线钢的表面结构,因此,金属铁表面的应力应变状态也可能对氢吸附带来一定影响。李守英等<sup>[24]</sup>对双轴应

变上 Fe(110)氢吸附进行 DFT 计算,得到在压缩与拉伸表面三重空位为最稳定吸附位点, H 原子不能吸附在应变表面的顶位。当压缩应变作用于 Fe(110)表面时, H 原子的吸附能力减弱;拉伸应变的存在使吸附氢原子更接近表面,提高了氢与表面的结合强度,为减少氢在应力表面的吸附,应采取降低表面拉应力或施加表面压应力的措施。Sun 等<sup>[23]</sup>研究了由刃位错而产生的局部应变对氢解离吸附的影响,发现拉伸应变下的氢吸附较压缩位置更加稳定,因此 H 原子进入管线钢时,拉应变处的氢浓度大于压应变处的氢浓度。

对于金属表面状态的影响,大部分研究中微观表面状态对氢吸附的结论均为定性研究,如何定量解释表面状态对氢吸附的作用,厘清金属表面对氢吸附的相互作用机理,将微观表面与实际宏观工况联系仍是一大难题。

## 2.3 环境影响

在化学工程中,改变温度是调整气体分子在吸附表面催化活性的常用方法,而表面解离吸附实际上也是一个催化过程,因此温度不可避免地会对氢在铁表面的解离吸附产生影响。氢在铁表面的解离吸附对温度十分敏感,由于解离吸附需要一定的活化作用,较高的温度会为吸附体系活化提供能量协助,当温度升高时,氢的解离吸附会成指数性增大<sup>[21]</sup>。Xu 等<sup>[25]</sup>开展原位气相氢渗透实验分析温度对 X52 管线钢渗氢扩散的影响,氢渗透实验包含氢解离吸附、氢吸收与氢扩散过程,实验表明温度升高会使氢渗透电流增大,即进入管线钢的氢浓度增加;此外,温度是钢表面氢解离吸附的热力学条件,温度升高有利于氢原子的产生。在管道运输过程中温度需要控制在一定范围内,因此未来如何确定一个合理安全的温度阈值来控制氢表面解离吸附还需进一步研究。

目前,大部分氢气利用原有天然气管道进行输送,而原有天然气中不仅存在甲烷等烷烃类气体,还存在其他杂质气体,如 SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 等。与氢气吸附类似,杂质气体也可在金属表面发生物理或化学吸附,因此当氢气与杂质气体同时存在时,杂质气体势必会对氢的表面吸附产生影响。由于各类气体化学性质不同,对氢吸附作用可能会产生截然不同的效应,其中部分气体可对氢吸附产生抑制作用进而控制氢脆发生,这类气体被称为保护气。



### 3 氢气解离吸附的抑制方法

氢气解离吸附是氢脆发生的前置过程,若能采取适宜的方法抑制氢气在管线钢表面的解离吸附,后续进入管线钢的氢原子浓度也将大幅降低。目前,抑制氢气在管线钢表面解离吸附的方法主要集中于人为控制表面结构的涂层、腐蚀膜方法、直接控制氢气浓度的保护气方法。

#### 3.1 涂层

阻氢涂层是为减缓材料渗透扩散性能提出的概念<sup>[26]</sup>,在管道表面制备涂层会对氢的表面吸附与扩散产生抑制作用。常见的涂层主要为氧化物涂层,包括  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  等<sup>[27]</sup>,此外非金属氧化物也可对氢进入管线钢产生抑制现象。杨远航<sup>[28]</sup>通过不同方法制备氧化铬涂层,通过测试得到氧化铬的存在对氢气有阻碍作用,但制备方法的不同使得涂层阻氢效果存在差异。Xin 等<sup>[29]</sup>对阻氢涂层进行优化,采用  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合涂层进行阻氢电化学研究,结果表明  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合涂层具有良好的热稳定性与抗氢渗透性。Zhang 等<sup>[30]</sup>采用高温氧化、发黑处理、浓硫酸钝化 3 种方法于 X80 钢上原位制备氧化铁膜,通过高压氢渗透试验验证了氧化铁膜对氢脆有延缓作用。在实际应用中,涂层仍存在许多问题,阻氢涂层不仅需拥有良好的阻氢效果,还需要具有一定机械强度、耐腐蚀、耐膨胀、耐脆化等特点,且目前的涂层制备均在实验室进行,其制造可行性在工程上仍有待商榷。

#### 3.2 腐蚀膜

管道运行过程中通常会受到环境中腐蚀性物质(水、氧气、硫化物等)的侵蚀,从而形成腐蚀产物膜<sup>[31-32]</sup>。腐蚀产物膜的存在可能会严重影响管道性能,因此,氢与腐蚀产物膜之间的相互作用对在役管道输氢的安全性有重要影响。腐蚀产物膜自身可能对氢吸附扩散起阻碍作用,限制氢气的渗透能力,可以防止氢原子与材料表面接触进而降低材料发生氢脆的风险<sup>[30-34]</sup>。Zhang 等<sup>[30]</sup>采用慢应变速率拉伸试验与氢渗透测试分别对裸露与覆盖氧化膜的 X80 钢进行试验,分析腐蚀产物膜对 X80 钢氢渗透与氢脆敏感性的影响,结果表明,腐蚀产物膜阻碍了氢的渗透,降低了 X80 钢的氢渗透率,提高了 X80 钢的抗氢脆性能。Xu 等<sup>[33]</sup>采用气相渗透实验、表面分析与分子动力学结合的方法研究了  $\text{FeCO}_3$  腐蚀产物膜对 X52 钢

氢吸附与扩散特性的影响,研究表明  $\text{FeCO}_3$  膜的存在对 X52 钢的氢渗透与氢脆敏感性有抑制效果,模拟结果证明了氢在  $\text{FeCO}_3$  (104) 面上的吸附不稳定性,即  $\text{FeCO}_3$  膜可作为阻氢表面屏障。Yang 等<sup>[34]</sup>采用电化学试验研究含有  $\text{CO}_2$  的测试溶液在 X65 钢表面形成的腐蚀产物膜对氢渗透行为的影响,与不含腐蚀层的试样相比,含有腐蚀产物膜的试样能够更快达到氢稳态电流密度,这表明  $\text{FeCO}_3$  腐蚀层加速了氢渗透过程,增加了吸附氢原子的量,与腐蚀产物膜会阻碍氢渗透的结论相悖,其可能是由于腐蚀产物膜特性、状态、密度对氢渗透性能的影响不同而造成的。

现有针对腐蚀产物膜对气相氢渗透的影响研究尚未成熟,且腐蚀产物膜的性质差异会对氢吸附扩散造成不同的影响。因此,目前已有的腐蚀产物膜研究结论对氢吸附的抑制作用并不具普适性,应从产物膜的完整性、厚度、种类,以及管道运行温度、压力、掺氢比等因素来考虑腐蚀产物膜的阻氢可行性。

#### 3.3 保护气

采用气相阻断氢解离吸附是一种经济便捷的阻氢方法,这类气体称为保护气<sup>[35]</sup>。在 20 世纪 50 年代,气体杂质被发现具有阻氢效果。与改变管线钢表面的阻氢方法相比,保护气可以直接控制进入管线钢的氢气质量分数,不受管线钢表面状态影响,当管道表面产生新缺陷时,含有保护气的氢气也可能被抑制吸附。理论上,若保护气可实现完全抑制,则管道的机械性能不会因为氢的存在受到影响,即天然气管道输送的完整性管理在氢气输送中仍适用<sup>[35]</sup>,因此有必要系统研究保护气对氢气解离吸附的作用机理。

##### 3.3.1 保护气抑制机理

气体的吸附热越高,气体吸附到管线钢表面的可能性越大<sup>[36]</sup>。当氢气中混有保护气时,由于气体吸附特性,保护气可通过与氢争夺表面吸附位点来阻止氢解离,降低氢化学吸附速率,从而改变氢与铁表面相互作用条件,即氢吸附体系的活化能与吸附热均发生变化,两种气体夺取位点的现象称为竞争吸附。使用 Langmuir 竞争吸附模型<sup>[37]</sup>可计算得到两种气体 A、B 的表面覆盖率:

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = K \frac{p_A}{p_B} \exp \left( - \frac{\Delta H_{a,A} - \Delta H_{a,B}}{RT} \right) \quad (5)$$

式中:  $\theta_A$ 、 $\theta_B$  分别为气体 A、B 的覆盖度;  $K$  为平衡参数;  $p_A$ 、 $p_B$  分别为气体 A、B 的分压, MPa;  $\Delta H_{a,A}$ 、 $\Delta H_{a,B}$

分别为气体 A、B 的吸附热容, kJ;  $R$  为理想气体常数, 取  $8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $T$  为热力学温度, K。

根据该模型, 保护气体在与氢混合时可优先吸附在 Fe 表面<sup>[38]</sup>。然而, Langmuir 模型仅在理想假设条件下建立, 在解释竞争吸附机理时仍有一定局限性, 采用 DFT 模拟计算方法可从微观层面证明竞争吸附的存在。保护气如  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$  均会与  $\text{H}_2$  产生竞争吸附<sup>[13,39]</sup>。与氢气相似, 竞争的保护气通常具有较强的电负性, 其 s、p 轨道与 Fe 的 s、p 发生轨道杂化作用, Fe 表面的电子密度转移至保护气的反键轨道上, 使得气体断键解离, 且保护气的吸附能更大, 即在 Fe 表面的吸附更加稳定。Holbrook 等<sup>[40]</sup>采用热脱附谱 (Thermal Desorption Spectroscopy, TDS) 探究不同气体杂质的阻氢作用, 结果测得在 TDS 加热过程中,  $\text{O}_2$  解离并在 Fe 表面形成氧化物,  $\text{CO}$  也存在部分解离, 其认为保护气化学吸附释放的能量可能激活氢的脱附现象, 以此达到阻氢目的。Wang 等<sup>[41]</sup>采用 DFT 计算

方法研究  $\text{CO}$  保护气机理, 发现当  $\text{CO}$  保护气预吸附在  $\text{Fe}(100)$  表面时,  $\text{CO}$  对  $\text{H}_2$  产生排斥作用, 使得  $\text{H}_2$  解离吸附的活化势垒增高, 降低了  $\text{H}_2$  的吸附强度。综上, 目前的保护气抑制机理并未得到统一, 其主要抑制机理总结为以下 3 点<sup>[6]</sup>: ①保护气与氢气争夺表面吸附位点发生竞争吸附, 一般为强电负性气体; ②保护气与氢气发生反应使得氢脱附; ③保护气预吸附在表面上, 排斥氢气, 增高氢气化学吸附的势垒。

3.3.2 保护气抑制作用影响

值得注意的是, 并非所有气体杂质均会产生阻氢作用, 部分气体可能会促进氢进入管线钢。气体杂质一般分为 3 种<sup>[42]</sup>: ①对氢吸附有抑制作用的保护气体, 如  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_2$  等; ②对氢吸附有促进作用的气体, 如  $\text{H}_2\text{S}$  等; ③与氢吸附无关的中性气体, 如  $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  等。由于氢气的进入会导致材料力学性能失效, 探究保护气对渗氢材料的力学性能影响尤为关键。不同类型气体对临氢钢材力学性能影响效果不同 (表 1)。

表 1 不同气体杂质对临氢钢铁材料力学性能的影响统计表  
Table 1 Influence of different gas impurities on mechanical properties of steel in hydrogen environment

气体	气体类型	材料类型	研究方式	对材料影响	抑制/促进作用强度	研究者
$\text{O}_2$	保护气体	A333 钢	断裂韧性试验	材料断裂韧性有一定恢复	强抑制	Komoda 等 <sup>[43]</sup>
$\text{CO}$	保护气体	X80 钢	慢应变速率拉伸试验	材料塑性强度有一定恢复	中等抑制	Liu 等 <sup>[44]</sup>
$\text{CO}$	保护气体	X52 钢	原位氢渗透试验、慢应变速率拉伸试验	降低内部氢质量分数/材料塑性强度恢复	中等抑制	Wang 等 <sup>[41]</sup>
$\text{CO}$	保护气体	A333 钢	疲劳裂纹扩展试验	减缓疲劳裂纹扩展	中等抑制	Komoda 等 <sup>[45]</sup>
$\text{CO}_2$	促进气体	退火纯铁	疲劳裂纹扩展试验	加速疲劳裂纹扩展		Zhou 等 <sup>[46]</sup>
$\text{CO}_2$	保护气体	X52 钢	原位氢渗透试验、慢应变速率拉伸试验	降低内部氢质量分数/材料塑性强度有一定恢复	弱抑制	Zhang 等 <sup>[47]</sup>
$\text{CH}_4$	保护气体	X80 钢	慢应变速率拉伸试验	材料塑性强度有一定恢复	微弱抑制	Liu 等 <sup>[44]</sup>
$\text{NH}_3$	保护气体	SCM440 低合金钢	断裂韧性试验	材料断裂韧性有一定恢复	中等抑制	Zhang 等 <sup>[48]</sup>
$\text{H}_2\text{O}$	促进气体	2.25Cr-1Mo 合金钢	疲劳裂纹扩展试验	加速疲劳裂纹扩展	弱促进	San Marchi 等 <sup>[49]</sup>
$\text{H}_2\text{S}$	促进气体	2.25Cr-1Mo 合金钢	疲劳裂纹扩展试验	加速疲劳裂纹扩展	强促进	San Marchi 等 <sup>[49]</sup>

Komoda 等<sup>[43]</sup>采用断裂韧性试验研究氢气环境中  $\text{O}_2$  对 A333 钢氢脆的影响, 结果显示在含有体积分数为 0.000 1% 氧气的氢气中, 管线钢断裂韧性显著降低; 当氧气体积分数为 0.001% 时, 初期阶段钢的断裂韧性有所恢复, 但随着裂纹扩展, 氧对氢脆的抑制作用减弱; 添加体积分数 0.01% 的氧气, 则可完全抑制氢致断裂韧性的退化。

Liu 等<sup>[44]</sup>向氢气中添加  $\text{CO}$  与  $\text{CH}_4$  测试 X80 钢的力学性能, 通过慢应变速率拉伸试验得到体积分数为 0.1% 的  $\text{CO}$  即可给予 X80 钢一定保护, 而  $\text{CO}$  的抑

制效果在体积分数为 5% 时达到峰值;  $\text{CH}_4$  对 X80 钢的氢脆具有一定抑制作用。Wang 等<sup>[41]</sup>开展 X52 钢上  $\text{CO}$  的阻氢研究也得到类似结论。Komoda 等<sup>[45]</sup>研究  $\text{CO}$  对 A333 钢氢加速疲劳裂纹扩展的影响, 发现  $\text{CO}$  阻碍了氢气加速疲劳裂纹的扩展, 其中新的裂纹表面生成速率、 $\text{CO}$  在钢表面的覆盖速率、氢在裂纹尖端扩散与聚集的时间对  $\text{CO}$  抑制氢疲劳裂纹扩展的能力有一定影响。

Zhang 等<sup>[48]</sup>对含氢环境下 SCM440 低合金钢进行断裂韧性测试, 当加入体积分数超过 0.1% 的  $\text{NH}_3$  时,



氢脆得到完全缓解,但 $\text{NH}_3$ 也可通过分解诱导氢脆发生。在 $\text{NH}_3$ 与 $\text{H}_2$ 混合的情况下, $\text{NH}_3$ 同时产生阻氢作用与诱导作用,其强度取决于两者作用的竞争结果。

San Marchi 等<sup>[49]</sup>测试了不同杂质气体对 2.25Cr-1Mo 合金钢疲劳裂纹扩展速率的影响,与纯氢环境相比, $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  均降低了裂纹扩展速率,而 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CH}_3\text{SH}$  等气体会加速裂纹扩展速率。

Zhou 等<sup>[46]</sup>对 $\text{CO}_2$ 与 $\text{H}_2$ 在纯 Fe 表面的共吸附开展研究,通过疲劳裂纹扩展试验发现 $\text{CO}_2$ 具有加速疲劳裂纹扩展的效果,而 $\text{CO}_2/\text{H}_2$ 环境中裂纹周围的氢质量分数高于纯氢环境,导致裂纹周围的塑性变形更小。基于疲劳裂纹扩展试验结果,认为在较小应力强度因子下, $\text{CO}_2$ 的存在可以增加裂纹尖端的氢浓度,减少裂纹周围的塑性变形。通过加入 $\text{CO}_2$ 的氢渗透试验可知, $\text{CO}_2$ 的存在会缩短渗氢时间,即 $\text{CO}_2$ 通过加快氢与金属表面相互作用的速度进而促进氢脆发生。根据模拟结果<sup>[50-52]</sup>可知, $\text{CO}_2$ 可降低氢从表面到亚表面的扩散势垒。Zhang 等<sup>[47]</sup>通过对含氢 X52 钢加入 $\text{CO}_2$ 的力学性能与氢渗透试验得到不同的结论, $\text{CO}_2$ 使得氢渗透电流降低,即 $\text{CO}_2$ 的存在可降低钢内部氢含量,对 X52 管线钢氢脆敏感性有抑制作用。

综上,保护气对管线钢的抑氢作用规律尚不相同,其中部分保护气的加入还具有不确定性,如 $\text{O}_2$ 的加入可能导致 $\text{H}_2$ 燃烧爆炸, $\text{CO}_2$ 作为保护气的结论也未统一。此外,保护气的掺入还需考虑水露点、温度、压力等影响,且保护气的阻氢作用具有时效性,阻氢作用会随保护气掺入时间而削弱。因此,对于不同保护气的最佳掺比、最优保护气的选择、保护气抑制作用的时间效应、保护气在掺氢纯氢管道完整性管理的可行性等问题仍有待进一步研究。

## 4 结论

结合 Lennard-Jones 吸附势能图描述氢气与金属表面的相互作用过程,对物理吸附、化学吸附等定义做出解释,对氢在管线钢表面可能存在的两种吸附方式加以讨论,并基于热力学与 DFT 计算详细阐述了氢气的解离吸附机制,总结得到氢气解离吸附的各类影响因素,最后介绍抑制氢气解离吸附从而控制氢脆的 3 种方法。

1) 氢气在钢材表面的解离吸附机制仍不明晰,

Lennard-Jones 势能图、热力学方法、DFT 方法均在一定理想条件下探究氢气解离吸附机理,对于实际工况的吸附需要进行深层次的针对性研究。

2) 影响氢气表面吸附的因素存在耦合性,多种因素对气体吸附的影响仍不确定,因此需要考虑多因素耦合条件下气体表面吸附研究,从而对敏感性因素加以控制。此外,在进行相关实验时也需考虑环境因素与氢气实际状态对表面吸附的影响。

3) 抑制氢气解离吸附方法的有效性仍待商榷,其中涂层在实际工程中的制备、腐蚀膜机理还需进一步研究,保护气作为较为理想的方法需开展系统性研究,进一步量化阻氢效果作为测试参数,确定不同保护气的阻氢强度、最优保护气掺比、全方面评价保护气的适用性。保护气的抑制效果会随时间而削弱,目前实验仅分析保护气的短期效应,保护气的长期阻氢效果还需进一步讨论。

## 参考文献:

- [1] YANG Y, TONG L G, YIN S W, LIU Y X, WANG L, QIU Y N, et al. Status and challenges of applications and industry chain technologies of hydrogen in the context of carbon neutrality[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 376: 134347. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.134347.
- [2] 李玉星,刘翠伟,彭浩平,韩辉,朱建鲁,宋光春,等.氢能运输方式与技术发展现状及挑战[J]. 前瞻科技, 2024, 3(2): 81-93. DOI: 10.3981/j.issn.2097-0781.2024.02.008.
- LI Y X, LIU C W, PENG H P, HAN H, ZHU J L, SONG G C, et al. Current status and challenges of hydrogen energy transportation methods and technological development[J]. Science and Technology Foresight, 2024, 3(2): 81-93.
- [3] WU X, ZHANG H F, YANG M, JIA W L, QIU Y Z, LAN L. From the perspective of new technology of blending hydrogen into natural gas pipelines transmission: mechanism, experimental study, and suggestions for further work of hydrogen embrittlement in high-strength pipeline steels[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(12): 8071-8090. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.108.
- [4] 匡立春,邹才能,黄维和,于建宁,黄海霞.碳达峰碳中和愿景下中国能源需求预测与转型发展趋势[J]. 石油科技论坛, 2022, 41(1): 9-17. DOI: 10.3969/j.issn.1002-302x.2022.01.002.
- KUANG L C, ZOU C N, HUANG W H, YU J N, HUANG H

- X. China's energy demand projection and energy transition trends under carbon peak and carbon neutrality situation[J]. *Petroleum Science and Technology Forum*, 2022, 41(1): 9–17.
- [5] 程玉峰. 高压氢气管道氢脆问题明晰[J]. *油气储运*, 2023, 42(1): 1–8. DOI: 10.6047/j.issn.1000-8241.2023.01.001.
- CHENG Y F. Essence and gap analysis for hydrogen embrittlement of pipelines in high-pressure hydrogen environments[J]. *Oil & Gas Storage and Transportation*, 2023, 42(1): 1–8.
- [6] RÖTHIG M, HOSCHKE J, TAPIA C, VENEZUELA J, ATRENS A. A review of gas phase inhibition of gaseous hydrogen embrittlement in pipeline steels[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 60: 1239–1265. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.02.245.
- [7] CHRISTMANN K. Interaction of hydrogen with solid surfaces[J]. *Surface Science Reports*, 1988, 9(1/213): 1–163. DOI: 10.1016/0167-5729(88)90009-X.
- [8] SHANABARGER M R. Chemisorption kinetics of hydrogen on evaporated iron films: NASA-TM-X-62458[R]. Washington, D.C.: National Aeronautics and Space Administration, 1975: 1–4.
- [9] HENSLEY A J R, COLLINGE G, WANG Y, MCEWEN J S. Coverage-dependent adsorption of hydrogen on Fe(100): determining catalytically relevant surface structures via lattice gas models[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(13): 7254–7266. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b11945.
- [10] LI M F, ZHANG H, ZENG Y M, LIU J. Adsorption and dissociation of high-pressure hydrogen on Fe(100) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (001) surfaces: combining DFT calculation and statistical thermodynamics[J]. *Acta Materialia*, 2022, 239: 118267. DOI: 10.1016/j.actamat.2022.118267.
- [11] SUN Y H, CHENG Y F. Thermodynamics of spontaneous dissociation and dissociative adsorption of hydrogen molecules and hydrogen atom adsorption and absorption on steel under pipelining conditions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(69): 34469–34486. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.07.217.
- [12] SHOLL D S, STECKEL J A. Density functional theory: a practical introduction[M]. Hoboken, N.J.: Wiley, 2009: 1–12.
- [13] STAYKOV A, YAMABE J, SOMERDAY B P. Effect of hydrogen gas impurities on the hydrogen dissociation on iron surface[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2014, 114(10): 626–635. DOI: 10.1002/qua.24633.
- [14] SUN Y H, REN Y N, CHENG Y F. Dissociative adsorption of hydrogen and methane molecules at high-angle grain boundaries of pipeline steel studied by density functional theory modeling[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(97): 41069–41086. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.173.
- [15] MICHLER T, WACKERMANN K, SCHWEIZER F. Review and assessment of the effect of hydrogen gas pressure on the embrittlement of steels in gaseous hydrogen environment[J]. *Metals*, 2021, 11(4): 637. DOI: 10.3390/met11040637.
- [16] WANG T, TIAN X X, YANG Y, LI Y W, WANG J G, BELLER M, et al. Co-adsorption and mutual interaction of  $n\text{CO}+m\text{H}_2$  on the Fe(110) and Fe(111) surfaces[J]. *Catalysis Today*, 2016, 261: 82–92. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.07.030.
- [17] XIE W W, PENG L, PENG D L, GU F L, LIU J. Processes of H<sub>2</sub> adsorption on Fe(110) surface: a density functional theory study[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 296: 47–52. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.01.028.
- [18] HUO C F, LI Y W, WANG J G, JIAO H J. Surface structure and energetics of hydrogen adsorption on the Fe(111) surface[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(29): 14160–14167. DOI: 10.1021/jp051907s.
- [19] ZHAO W M, ZHANG T M, ZHAO Y J, SUN J B, WANG Y. Hydrogen permeation and embrittlement susceptibility of X80 welded joint under high-pressure coal gas environment[J]. *Corrosion Science*, 2016, 111: 84–97. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.04.029.
- [20] KOREN E, HAGEN C M H, WANG D, LU X, JOHNSEN R, YAMABE J. Experimental comparison of gaseous and electrochemical hydrogen charging in X65 pipeline steel using the permeation technique[J]. *Corrosion Science*, 2023, 215: 111025. DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111025.
- [21] PISAREV A A. 1-Hydrogen adsorption on the surface of metals[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012: 3–26.
- [22] MATSUMOTO R, RIKU M, TAKETOMI S, MIYAZAKI N. Hydrogen-grain boundary interaction in Fe, Fe-C, and Fe-N systems[J]. *Progress in Nuclear Science and Technology*, 2011, 2: 9–15. DOI: 10.15669/pnst.2.9.
- [23] SUN Y H, REN Y N, CHENG Y F. Dissociative adsorption of hydrogen at edge dislocation emergence on  $\alpha$ -Fe studied by density functional theory[J]. *International Journal of*

- Hydrogen Energy, 2023, 48(98): 38821–38841. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.198.
- [24] 李守英, 赵卫民, 王勇. The first-principles study of hydrogen adsorption and diffusion on the biaxial strained Fe(110) surface[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2020, 39(3): 443–451. DOI: 10.14102/j.cnki.0254-5861.2011-2499.
- [25] XU X S, ZHANG R, WANG C L, LIU C W, ZHANG J, LI Y X. Experimental study on the temperature dependence of gaseous hydrogen permeation and hydrogen embrittlement susceptibility of X52 pipeline steel[J]. Engineering Failure Analysis, 2024, 155: 107746. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2023.107746.
- [26] 蔡丽安, 刘红先, 张文静. 阻氢渗透涂层的研究现状及进展[J]. 热加工工艺, 2014, 43(22): 10–13. DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.2014.22.003.
- CAI L A, LIU H X, ZHANG W J. An overview on hydrogen permeation barrier development[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(22): 10–13.
- [27] RÖNNBRO E C E, OELRICH R L, GATES R O. Recent advances and prospects in design of hydrogen permeation barrier materials for energy applications—a review[J]. Molecules, 2022, 27(19): 6528. DOI: 10.3390/molecules27196528.
- [28] 杨远航. 氧化铬阻氢渗透涂层的制备及其性能研究[D]. 北京: 北京石油化工学院, 2019.
- YANG Y H. Opreparation of chromium oxide hydrogen permeation penetration coating and its properties[D]. Beijing: Beijing Institute of Petrochemical Technology, 2019.
- [29] XIN Z Y, YIN X R, LING Y H, ZHANG Z J, LIU X, LIANG H, et al. Hydrogen permeation behavior and mechanism of  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  bipolar oxide film under plasma discharging environment[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(32): 20869–20878. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.03.228.
- [30] ZHANG T M, ZHAO W M, ZHAO Y J, OUYANG K, DENG Q S, WANG Y L, et al. Effects of surface oxide films on hydrogen permeation and susceptibility to embrittlement of X80 steel under hydrogen atmosphere[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(6): 3353–3365. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.12.170.
- [31] 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. DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00228-7.
- [32] KRSTAJIĆ N V, JOVIĆ V D, GAJIĆ-KRSTAJIĆ L, JOVIĆ B M, ANTOZZI A L, MARTELLI G N. Electrodeposition of Ni-Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(14): 3676–3687. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.04.039.
- [33] XU X S, ZHU M Z, WANG C L, ZHANG J, LIU C W, SONG Y L, et al. Effect of  $\text{FeCO}_3$  corrosion product scale on hydrogen adsorption and permeation of pipeline steel in gaseous hydrogen-blended natural gas transportation[J]. Corrosion Science, 2024, 229: 111880. DOI: 10.1016/j.corsci.2024.111880.
- [34] YANG J W, ZHANG L, XU L N, LU M X. Influence of  $\text{H}_2\text{S}$  and  $\text{CO}_2$  corrosion scales on hydrogen permeation in X65 steel[semantic scholar[C]. New Orleans: Corrosion 2008, 2008: NACE-08412.
- [35] EWING V C, UBBELOHDE A R J P. Hydrogenation through metal septa[J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1955, 230(1182): 301–311. DOI: 10.1098/rspa.1955.0133.
- [36] ATRENS A, GRAY E, VENEZUELA J, HOSCHKE J, ROETHIG M. Feasibility of the use of gas phase inhibition of hydrogen embrittlement in gas transmission pipelines carrying hydrogen: a review[J]. JOM, 2023, 75(1): 232–238. DOI: 10.1007/s11837-022-05559-8.
- [37] SRIKRISHNAN V, FICALORA P J. Role of gaseous impurities in the hydrogen-embrittlement of steel[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 1977, 14(1): 588–592. DOI: 10.1116/1.569155.
- [38] BOZSO F, ERTL G, GRUNZE M, WEISS M. Chemisorption of hydrogen on iron surfaces[J]. Applications of Surface Science, 1977, 1(1): 103–119. DOI: 10.1016/0378-5963(77)90009-5.
- [39] STAYKOV A, KOMODA R, KUBOTA M, GINET P, BARBIER F, FURTADO J. Coadsorption of CO and  $\text{H}_2$  on an iron surface and its implication on the hydrogen embrittlement of iron[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(50): 30265–30273. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06927.
- [40] HOLBROOK J H, COLLINGS E W, CIALONE H J, DRAUGLIS E J. Hydrogen degradation of pipeline steels: Final report: BNL-52049[R]. Upton, NY: Brookhaven National Laboratory, 1986: 1–15.



- [41] WANG C L, XU X S, HUA Y, ZHANG R, LIU C W, LUO X M, et al. Inhibiting effect of carbon monoxide on gaseous hydrogen embrittlement of pipelines transporting hydrogen[J]. Corrosion Science, 2024, 227: 111789. DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111789.
- [42] KOTU S P, KAGARISE C, TAYLOR C D, FINNERAN S. Internal corrosion considerations for hydrogen embrittlement inhibitors[C]. Calgary: 2022 14th International Pipeline Conference, 2022: V001T08A014.
- [43] KOMODA R, KUBOTA M, STAYKOV A, GINET P, BARBIER F, FURTADO J. Inhibitory effect of oxygen on hydrogen-induced fracture of A333 pipe steel[J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2019, 42(6): 1387–1401. DOI: 10.1111/ffe.12994.
- [44] LIU C W, YANG H C, WANG C L, ZHANG H M, DING R, AI L N, et al. Effects of CH<sub>4</sub> and CO on hydrogen embrittlement susceptibility of X80 pipeline steel in hydrogen blended natural gas[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(71): 27766–27777. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.03.443.
- [45] KOMODA R, YAMADA K, KUBOTA M, GINET P, BARBIER F, FURTADO J, et al. The inhibitory effect of carbon monoxide contained in hydrogen gas environment on hydrogen-accelerated fatigue crack growth and its loading frequency dependency[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(54): 29007–29016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.146.
- [46] ZHOU C S, HE Y M, JIANG J H, ZHANG K Y, TANG D, ZHU H H, et al. Hydrogen uptake induced by CO<sub>2</sub> enhances hydrogen embrittlement of iron in hydrogen blended natural gas[J]. Corrosion Science, 2022, 207: 110594. DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110594.
- [47] ZHANG R, YUAN C, LIU C W, WANG C L, XU X S, ZHANG J X, et al. Effects of natural gas impurities on hydrogen embrittlement susceptibility and hydrogen permeation of X52 pipeline steel[J]. Engineering Failure Analysis, 2024, 159: 108111. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2024.108111.
- [48] ZHANG N, KOMODA R, YAMADA K, KUBOTA M, STAYKOV A. Ammonia mitigation and induction effects on hydrogen environment embrittlement of SCM440 low-alloy steel[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(33): 15084–15093. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.006.
- [49] SAN MARCHI C, SOMERDAY B P. Effects of high-pressure gaseous hydrogen on structural metals: SAE technical paper 2007-01-0433[R]. Warrendale, PA: SAE International, 2007: 99–108.
- [50] WANG A L, TIAN X R, WANG S H, XING X, LIU J G, CUI G, et al. Study of the nickel concentration effect on toughness and hydrogen embrittlement resistance of pipeline steel[J]. Journal of Pipeline Science and Engineering, 2024, 4(2): 100176. DOI: 10.1016/j.jpse.2024.100176.
- [51] KAPPES M A, PEREZ T E. Blending hydrogen in existing natural gas pipelines: integrity consequences from a fitness for service perspective[J]. Journal of Pipeline Science and Engineering, 2023, 3(4): 100141. DOI: 10.1016/j.jpse.2023.100141.
- [52] XU Z Y, ZHANG P Y, ZHANG B, LEI B, FENG Z Y, WANG J Y, SHAO Y W, MENG G Z, WANG Y Q, WANG F H. Effects of La<sup>3+</sup> on the hydrogen permeation and evolution kinetics in X70 pipeline steel[J]. Journal of Pipeline Science and Engineering, 2023, 3(2): 100107. DOI: 10.1016/j.jpse.2022.100107.

(编辑:刘朝阳)

**基金项目:** 国家重点研发计划“氢能技术”重点专项“中低压纯氢与掺氢燃气管道输送及其应用关键技术”, 2021YFB4001601。

**作者简介:** 宋雨霖,女,2001年生,在读硕士生,2023年毕业于中国石油大学(华东)油气储运工程专业,现主要从事临氢管材氢脆方向的研究工作。地址:山东省青岛市黄岛区长江西路66号,266580。电话:13608093084。Email:1050268518@qq.com

**通信作者:** 李玉星,男,1970年生,教授,博士生导师,1997年博士毕业于中国石油大学(北京)油气储运工程专业,现主要从事天然气、氢气、二氧化碳管道输送理论与安全保障方向的研究工作。地址:山东省青岛市黄岛区长江西路66号,266580。电话:13370809333。Email:liyxx@upc.edu.cn

• Received: 2024-07-06

• Revised: 2024-08-26

• Online: 2024-09-23

