

金属氢渗透研究综述

徐政一¹, 张鹏远¹, 孟国哲^{1,2}

(1. 哈尔滨工程大学 超轻材料与表面技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150001;
2. 南方海洋科学与工程广东省实验室, 广东 珠海 519000)

摘 要: 综述了氢渗透的研究方法和研究历史, 总结了当前对氢损伤机理的研究, 以及在易发生氢脆环境下的氢渗透行为规律和影响氢行为的因素。在这些研究的基础上, 国内外先后开发了许多氢渗透防护技术, 如: 阻碍氢原子渗入基体, 在材料表面制备涂镀层; 消除钢中有害元素的方式, 改变中氢原子陷阱的数目; 从组织入手, 开发高纯度、高抗氢钢, 包括一些系列铁素体合金钢等。综述了从传统的电沉积阻氢合金镀层, 到新工艺制备阻氢陶瓷层的发展。阻氢涂层具有阻氢性能极佳, 兼具保护作用的优点, 但容易失效, 破损后会加快基体的局部腐蚀; 而通过冶金、热处理来净化钢材, 改变组织成分开发的纯净钢, 其实际抗氢脆性能并不理想, 仍然会出现氢引起的力学性能下降, 并且具有控制工艺复杂、能耗大的缺点。由此认为, 氢一旦进入金属材料内部, 造成材料的性能损伤不可避免, 防止氢进入金属材料是该领域的关键科学问题。氢渗透过程是氢损伤发生的关键步骤, 那么阻碍氢渗透过程的进行就成了氢损伤防护措施的重中之重。抑制氢渗透过程的发生需要从降低氢原子浓度梯度、降低材料内部氢陷阱密度和结合能两方面入手, 开发有效的抑氢手段, 抑制氢渗透过程, 使材料内部的氢原子浓度小于临界氢原子浓度。

关键词: 氢损伤; 氢渗透; 阻氢涂层; 电沉积; 阴极保护; 氢脆敏感性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0045-14

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.005

Review of Studies on Metal Hydrogen Permeation

XU Zheng-yi¹, ZHANG Peng-yuan¹, MENG Guo-zhe^{1,2}

(1. Key Laboratory of Superlight Materials and Surface Technology, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;
2. Guangdong Laboratory for Southern Marine Science and Engineering, Zhuhai 519000, China)

ABSTRACT: The research methods and progress of hydrogen permeation were reviewed. The current research on hydrogen damage mechanism and the hydrogen permeation behavior in harsh environment as well as the factors affecting hydrogen behavior were summarized. On the basis of these studies, many hydrogen permeation protection technologies were developed at home and abroad, such as hindering the infiltration of hydrogen atoms into the matrix, preparing coatings on the surface of the

收稿日期: 2019-07-08; 修订日期: 2019-08-28

Received: 2019-07-08; Revised: 2019-08-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51771061, 51571067); 黑龙江省自然科学基金 (E2016022)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51771061, 51571067) and Natural Science Foundation of Heilongjiang Province, China (E2016022)

作者简介: 徐政一 (1996—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为材料腐蚀与防护。

Biography: XU Zheng-yi (1996—), Male, Ph. D. student, Research focus: materials corrosion and protection.

通讯作者: 孟国哲 (1974—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料的腐蚀与防护。邮箱: menggz3@mail.sysu.edu.cn

Corresponding author: MENG Guo-zhe (1974—), Male, Doctor, Professor, Research focus: materials corrosion and protection. E-mail: menggz3@mail.sysu.edu.cn.

material; eliminating the harmful elements in the steel, decreasing the quantity of hydrogen traps; and develop high-purity, anti-hydrogen embrittlement steels like ferrite alloy steel by changing microstructure. The development from the traditional electrodeposited hydrogen-barrier alloy coating to the new process of hydrogen-blocking ceramic layer was summarized. The hydrogen-blocking coating had the advantages of excellent hydrogen barrier performance and excellent matrix protection, but it was also easy to fail and accelerate corrosion after damage. The ultra-high clean steel purified by metallurgical and heat treatment method and developed by changing microstructure has either poor anti-hydrogen embrittlement performance or unsatisfied mechanical property, and the control process was complex with huge energy consumption. Therefore, once hydrogen enters the metal material, the performance damage of the material is inevitable, and preventing hydrogen from entering the metal material is a key scientific problem in this field. Hydrogen permeation process is a key step in the occurrence of hydrogen damage, so hindering the hydrogen permeation process has become the most important protection measure for hydrogen damage. To suppress the hydrogen permeation process, effective hydrogen suppression methods should be developed from two aspects: reducing the concentration gradient of hydrogen atoms and the density of hydrogen traps and binding energy inside the material, so as to suppress the hydrogen permeation process and make the hydrogen atom concentration inside the material less than the critical hydrogen atom concentration.

KEY WORDS: hydrogen damage; hydrogen permeation; hydrogen resistance coating; electrodeposition; cathodic protection; hydrogen embrittlement sensitivity

氢是缩短金属零部件服役周期,危害服役安全的主要因素之一,容易造成钢材的氢脆。氢脆是一种氢元素进入金属基体,导致材料的塑韧性降低,从而失效的现象,常常表现为应力作用下的延迟断裂,造成安全问题和经济损失^[1]。氢元素的来源极其广泛,从金属材料的冶炼到加工、热处理都会涉及氢元素的吸收,酸洗、电镀等步骤更是直接引入大量的氢元素。这一类氢的来源被称之为“内源氢”。与之相对的“外源氢”一般指在材料的服役过程中,金属从服役环境中吸收的氢原子^[2]。例如管线钢所服役的酸性油井环境,或在中碱性缺氧环境中,由于电化学腐蚀阴极析氢所产生的氢元素。

值得一提的是,氢脆只能预防而不可治,而氢与金属间的相互作用涉及到氢的吸附、脱附、吸收、扩散及捕获等过程。为了得到有关上述过程的可靠信息,1962年,M. A. V. Devanathan 和 Z. Stachurski 开发了双电解池装置^[3],通过电化学渗透技术探究金属中的氢渗透行为。在此基础上,L. Nanis 等人^[4]提出傅里叶和拉普拉斯法来计算渗透过程中氢的渗透速率和扩散系数。后人根据不同环境差异,根据菲克第二定律的推导,提出许多不同数学物理模型来拟合相关参数^[5-6]:恒浓度(Constant concentration)模型、恒通量(Constant flux)模型、连续通量(Continuous flux)模型等。基于这些物理模型的约束条件,可通过数学方法(时间滞后法、突破时间法^[7]等)拟合计算出氢在金属中的扩散系数和氢原子在金属亚表面的浓度。F. M. Al-Faqeer 和 H. W. Pickering 等人^[8-10]开发了IPZ模型,并根据Frumkin吸附模型对IPZ Model进行了修正,用来测定薄片试样表面析氢反应动力学参数。如图1所示,T. Zakroczymski^[11]对渗氢双电解

池入口侧和出口侧实际电流与理论模型进行了数学曲线拟合,计算出试样内部可逆与不可逆氢原子(捕获氢)的含量。Q. Liu 等人^[12]利用渗透暂态模型以及 Oriani-Dong 模型计算了中强钢中可逆氢陷阱的密度。除 D-S 双电解池体系之外,其他电化学测试技术也应用在阴极氢行为上。A. Lasia^[13]使用 EIS 和 CV 技术研究了氢在欠电位下,多种金属表面上的吸附、析出和吸收等行为的规律。W. M. Zhao 等人^[13]通过有限元模拟,得到 X80 焊接管线钢中动态氢扩散和氢浓度分布的信息,并根据 Sievert 定律,提出了等效氢分压的概念,用于实际安全评估。这些研究人员为金属电化学氢渗透研究方法铺平了道路。

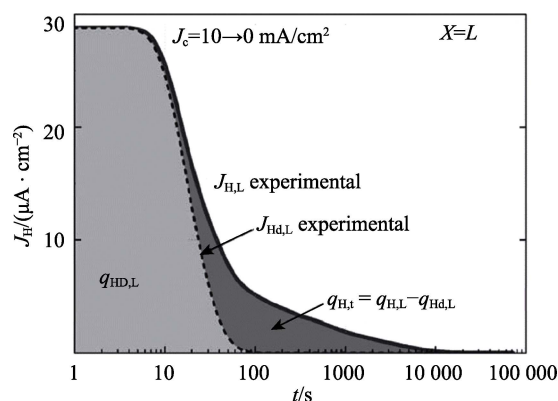


图1 氧化室氢解吸的拟合分析
Fig.1 Fitting analysis of the desorption of hydrogen from the oxygen chamber

1 氢元素的危害

由于氢原子、分子尺寸很小,当其吸附在大多数

金属表面时,在浓度差的驱动力下,扩散进金属基体^[14]。当氢原子渗入到钢内部晶格中,致使空位浓度升高,进而形成空位团的微孔洞,成为微裂纹的萌发点^[15],从而导致氢损伤^[16],大幅度弱化材料的力学性能,造成突发性脆性断裂^[17-20]。根据研究表明,钢的强度越高,越容易受到氢脆的影响,敏感性越大^[17,21-22]。由于大多强化机制都旨在提高第二相、位错等的密度和弥散程度,基于氢钉扎位错理论,这些缺陷在提高钢材强度的同时,也会提供更多的可逆与不可逆氢陷阱。高的应力集中,造成氢原子的聚集,抑制位错运动,加快裂纹扩展,因此即使钢中仅有少量的氢进入,也会造成高强度钢的氢致开裂^[23-27]。由于氢元素尺寸小、活性大的特点,大部分的金属晶格间隙都可被氢原子占据,形成 M—H 键,降低金属键强度。同时,氢原子的质量小,易受环境因素的影响,在金属中的扩散远比其他粒子迅速。当钢中有 IVB 族 (Ti、Zr) 和 VB 族 (V、Nb、Ta) 金属时,易和氢元素形成金属氢化物,是典型的脆性相。这些脆性相的塑韧性与基体差异较大,与基体的结合力同样较差,即使服役应力远低于屈服强度,也会导致结构的失效^[28]。如图 2 所示,Jun Song 通过模拟探究了不同氢原子浓度下金属裂纹的扩展机理,氢原子量较多时,裂纹尖端附近会由于氢原子的积聚形成富 H 的楔形区域,诱导金属晶格发生相变,阻挡位错发射,并导致脆性解理。应力的存在会使富 H 区域的进一步生长,富 H 区域与裂纹前沿相互作用,导致氢原子从原本的富 H 区扩散到新的应力集中处,氢原子的重新排列导致裂纹缓慢扩展^[29]。

对于氢元素进入金属内部导致其力学性能降低的现象,目前的研究中,大部分以五类理论来解释其原因。

1) 氢压理论^[30]: 白点和氢鼓泡等现象的发生,证明了在金属内部氢气泡的存在。该理论认为,这种氢气泡是氢原子在某些位置聚集并复合产生的氢气分子,在高的气压下挤压金属原子产生的。当氢气泡内的压力到达临界值时,气泡爆开,产生大量微裂纹。

2) 弱键理论^[31]: 对于大部分过渡金属而言,原子的 d 层电子处于未填满状态,给氢原子的 1s 电子提供大量活动的空间,氢原子的电子活动会提高金属原子的活性,降低金属键的强度^[32]。

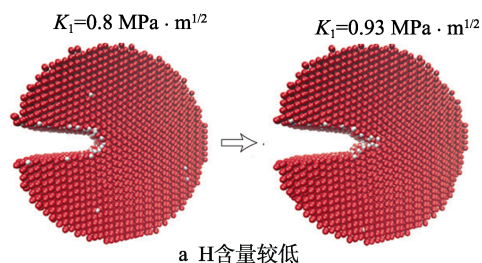
3) 吸附降低表面能理论^[33-34]: 该理论认为小原子如氢原子的吸附,可以舒缓位错、裂纹处的应力集中,表面能下降,原子间结合力降低,裂纹失稳扩展时所需的临界应力值降低。

4) 氢钉扎位错理论^[35]: H 原子和 C、N 等原子都为尺寸较小的原子,这些小原子扩散进金属后会吸附在位错周围,形成柯氏气团,降低位错处晶格畸变程度的同时,钉扎位错,阻碍其运动。

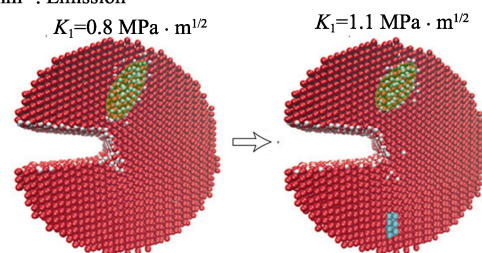
5) 氢促进局域塑性变形理论^[36]: 该理论认为,

氢气团可以随着位错一起运动,促进位错增殖,并促进螺型位错运动,处于同个滑移面的刃型位错可发生 Cottrell 位错反应,形成小裂纹,位错的塞积群前端应力集中也会导致裂纹形核。

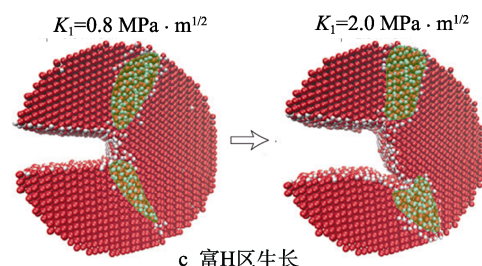
$N_H=0$: Cleavage



$N_H/L_2=79 \text{ nm}^{-1}$: Emission



$N_H/L_2=410 \text{ nm}^{-1}$: Cleavage



$N_H/L_2=410 \text{ nm}^{-1}$: Slow crack growth

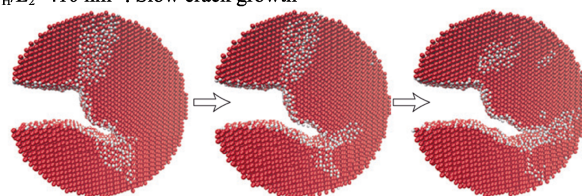


图 2 氢原子和力的交互下近裂纹尖端区域原子模拟构型
Fig.2 Atomic simulation configuration of the near-crack tip region under the interaction of hydrogen atoms and forces: a) lower H content; b) higher H concentration; c) H-rich region growth; d) rapid expansion of H-rich region

金属内部的缺陷,如空位、位错等,捕捉氢原子,使得氢钉扎在其周围不再扩散,称之为氢陷阱。根据缺陷捕获能的大小,将氢陷阱分为可逆与不可逆氢陷阱,缺陷捕获能 (ΔH) 被定义为捕获氢反应平衡的活化能。其中,捕获能大于 60 kJ/mol 的称为不可逆氢陷阱,反之称为可逆氢陷阱^[37]。常见的氢陷阱见表 1、表 2^[38]。

表 1 金属中氢的物理和化学陷阱
Tab.1 Physical and chemical traps of hydrogen in metals

Physical traps	Chemical traps
Vacancy	Dual site occupations of octahedral and tetrahedral sites
Interstitial and substitutional impurity atoms	Lattice dilatation due to thermal expansion and vacancy formation
Dislocations	Hydride formation
Grain boundaries	Diffusion mechanisms for deviation from Arrhenius relation
Particles and inclusions in matrix	
Cleavage and crack	
Strain and stress field	

表 2 常见氢陷阱的活化能

Tab.2 Activation energy for different types of hydrogen traps

Type of trap*	Activation energy/(kJ·mol ⁻¹)
Grain boundary (Rev)	18.20~19.68
Cementite interlace (Rev)	18.35
Dislocation (Rev)	26.04
Titanium substitutional atom (Rev)	26.05
Microvoids in cold worked Iron	35.15~40.31
Interface of Fe-oxide	47.2
Interface of MnS	72.3
Interface of Al ₂ O ₃	78.96
Interface of TiC (Irr)	86.98

Note: *Reversible (Rev) or irreversible (Irr).

2 服役环境下的氢渗透

2.1 电镀

在材料加工成零件过程中,常常需要表面电镀来满足各种性能要求。在电镀过程中,由于镀液中大多添加了酸作为促进剂,且多为大电流加载在金属表面,导致大量的氢产生。一部分吸附的氢原子通过扩散渗透到镀层和基底钢中,剩余部分重新组合成氢分子,并以气体形式离开金属表面^[39]。这些扩散的氢原子在典型的缺陷处(相界面、夹杂物等)处富集,造成镀层的剥离等危害^[40-44]。当氢气分子离开镀层表面时,会使得镀层蓬松不致密。郭丽华^[45]等将镀层的不同孔隙率和氢覆盖率对应的渗氢图像作了比较,将镀层的孔隙率利用渗氢上升期曲线的斜率 K 关联,得到镀层孔隙率的信息,但没有对渗氢曲线进行拟合,以得到其氢扩散系数等参数,渗氢电流上升期的斜率并不能良好地反映镀层对氢原子的阻隔效应。现有的研究而言,电镀过程中的氢元素对镀层和基体都有较大的危害,且没有较好的方法去除^[46-47]。

吴欣欣等人^[48]采用不同的电镀参数电镀 Cr-Ti 和 Cr 镀层,探究电镀过程中氢行为规律。研究发现,渗氢电流达到最大值时,出现下降过程并慢慢接近稳态,此原因可能是镀层对氢原子的阻挡效应。相对电镀 Cr 层而言,镀 Cr-Ti 层时得到的稳态电流略小,同时 Cr-Ti 镀层达到电流峰值的时间也小于 Cr 镀层。电

镀环境中, pH 值越低,电镀电流越大,环境中产生的氢原子的量更多,其直接结果就是渗氢电流越大,高的氢原子浓度导致扩散驱动力也更强,扩散系数越大。惠百平等^[49]对电镀体系的研究发现, Zn-Ni 合金电镀过程中,使用氯化物体系比硫酸盐-氯化物混合体系的渗氢电流小,稳态电流降低了 3/4 左右。结合镀层的形貌和孔隙率等特征,得出氯化物体系镀层抑制渗氢的能力比硫酸盐-氯化物混合体系要强的结论。镀层生成后,由于氢原子在 Ni 中的扩散系数极低,镀层对氢原子的阻隔效应比较明显。此时,就需要考虑不同体系下制备出的镀层的状态对渗氢曲线的影响。

为了研究电镀过程中氢的产生规律,孙飞龙等人^[30]分别通过直流(DC)、脉冲(PC)和反向脉冲(PRC)三种电沉积技术,并改变电沉积过程中的参数(电流密度、脉冲频率和占空比),在 27SiMn 钢上制备 Cu-Sn 合金镀层。如图 3 所示,结果表明,脉冲和反向脉冲电沉积技术可以有效地减少电镀过程中产生的氢,并且脉冲电沉积过程中,脉冲频率和占空比是影响渗氢量的主要因素。这对防止或大大减少工业电沉积过程中氢鼓泡的发生具有重要意义。

电镀之后获得的合金镀层是否可以影响钢的氢渗透特性也引起了人们的兴趣。Tz. Boiadjeva^[50]在工业生产线试验的条件下制备了厚度为 2.5 和 5.0 μm 的 Zn 和 Zn-Cr 合金镀层,研究两个电流密度(30、300 mA/cm^2)下镀层的氢扩散行为。研究表明,在低电流密度下, Zn 和 Zn-Cr 镀层几乎没有发现氢原子渗透。当施加高充电电流密度时,会渗透少量的氢,但与基体相比,渗透到镀层中的氢要低几个数量级。这意味着电镀出 Zn 和 Zn-Cr 镀层可以有效地保护钢材。在以 300 mA/cm^2 的高电流密度充氢时,发现 Zn、Zn-Cr 镀层发生永久性结构变化: Zn 镀层发生一定程度上的氧化,且在 Zn-Cr 合金镀层中观察到微裂缝。这对工业电镀有着较大的指导意义。

A. El hajjami^[51]使用电渗透技术研究通过 XC68 钢上的 Zn-Ni (12%~15%) 镀层抑制氢渗透和阻挡效应。将 XC68 钢上 Zn-Ni 镀层的氢扩散与锌和镍进行比较,结果显示, Zn-Ni 镀层的阻挡效应介于锌和镍之间。GDOES 结果如图 4 所示,这种抑制效应是由

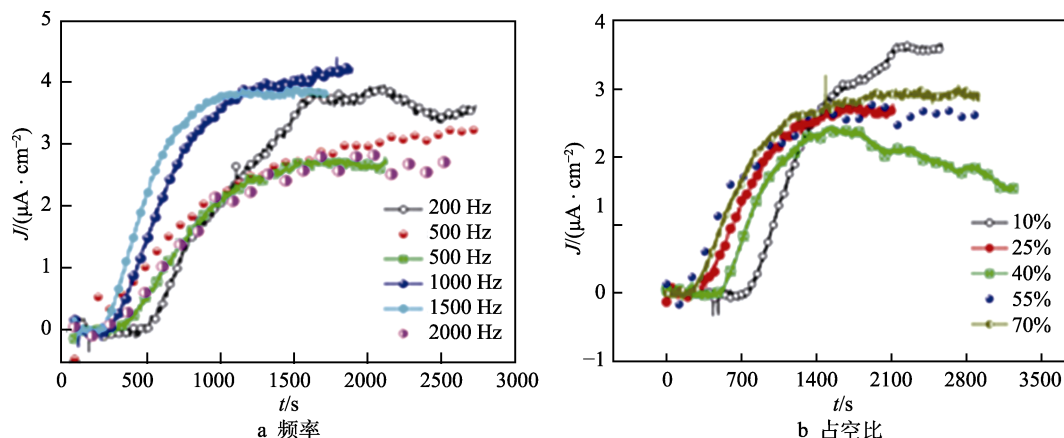
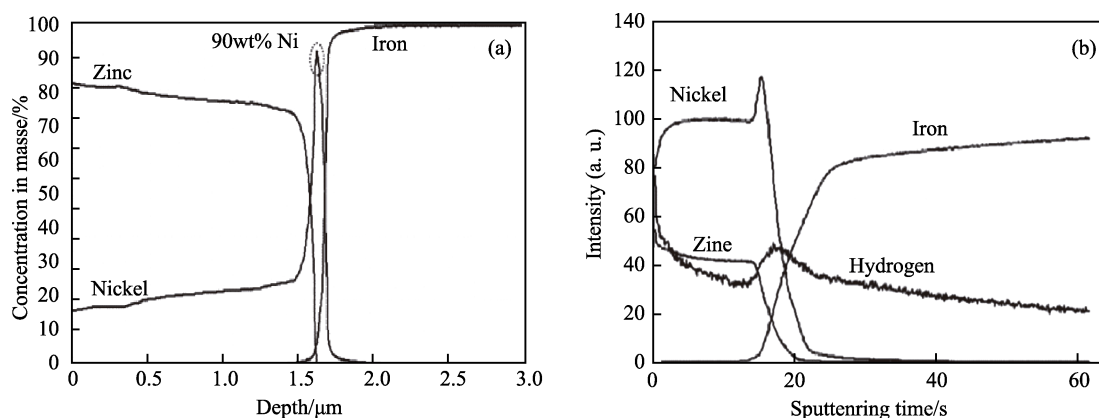


图 3 脉冲 (PC) 电沉积参数频率和占空比对渗氢的影响

Fig.3 Effects of pulse (PC) electrodeposition parameters (a) frequency (b) duty of cycle on hydrogen permeation

图 4 在 -20 mA/cm^2 下 Zn-Ni 的深度-GDOES 元素浓度分布和深度剖面Fig.4 Depth of Zn-Ni at -20 mA/cm^2 -GDOES element concentration distribution and depth profile

于在 Zn-Ni 合金的基底/界面处的富镍层效应。与锌相比, 锌镍镀层抑制了氢扩散。这种扩散阻力是由于镍存在于界面处, 并将氢原子转化为 Ni_2H 化合物所引起的阻挡效应。

合金镀层由于其氢扩散系数极低, 可以很好地阻碍氢原子向金属基体的扩散, 但大多都是作为氢原子的屏障存在, 在阻碍氢原子渗入基体的同时, 也阻止了氢原子向外渗出。在工业电镀中, 需要电镀多层合金时, 易出现合金镀层的氢致开裂问题。尽量减少电镀过程中产生、渗入金属的氢元素, 成了目前研究重点之一。

2.2 阴极保护与应力耦合

阴极保护能够直接抑制金属自身的电化学腐蚀过程, 是国际上公认的一种非常有效的持续防腐技术。根据保护方式的不同^[8], 大类上分为牺牲阳极和外加电流阴极保护。使用外加电流保护时, 需要考虑欠保护与过保护的问题。当钢材表面电流过大, 处于过保护的状态时, 基体表面析氢反应剧烈, 产生的氢原子吸附在金属表面, 并在浓度梯度的作用下向金属内部

渗透, 诱发氢脆失效^[52-54]。同时, 材料在服役过程中, 难免会受到较为复杂应力的影响, 引起滞后断裂^[9]。

阴极保护一般应用于油田、海洋或土壤等潮湿环境中, 为金属提供更好的保护, 并尽可能延长使用寿命。许多学者^[55-61]在对阴极保护下氢渗透的行为规律进行了研究, 除了随着阴保电位的升高, 渗氢电流增大, 氢扩散系数升高的普遍规律之外, 还发现阴极电位能够改变析氢反应机制^[62]。欠保护(外加电位较正)时, 钢材处于欠保护状态, 外加的电位并不能给氢离子提供额外的电子。在酸性溶液中, 氢复合反应往往通过化学脱附(Tafel 反应)进行; 而在中碱性环境中, 电化学脱附(Heyrovesky 反应)和化学脱附耦合发生; 过保护(外加电位较负)时, 由于充足的电子供给, 无论溶液呈酸性, 电化学反应都是氢原子复合成氢分子的主要途径。如图 5 所示, 氢通量与电位有着正向关系, 然而随着电位越负, 斜率也发生改变, 证明了析氢机理的变化。

Liu^[12]发现, 由于析氢反应机理的改变, 可逆氢陷阱密度与过电势的曲线上存在转折点。Zhang^[63]等人研究了钙离子存在的环境下阴极保护对氢行为的

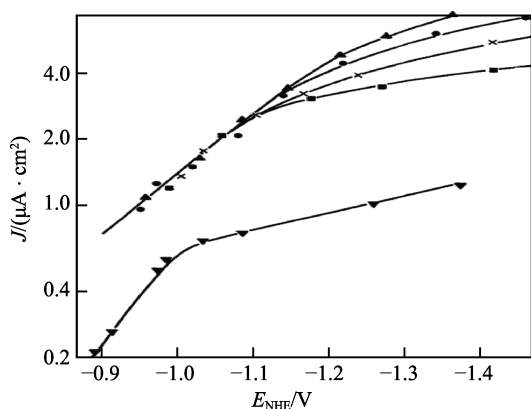


图5 稳态渗氢电流与阴极保护电位的关系
Fig.5 Relationship between steady-state current and cathodic protection potential

影响,实验表明,一般情况下,随着阴极保护电流密度的增加,氢原子进入基体金属的量增加,然而溶液中存在钙离子时表现出更高的渗透速率。这可能是由于钙离子促进了氢原子的渗入过程,抑制了氢原子的逸出,并促进了氢的吸附过程。从图6来看,在高的阴极保护电位(图6c)下,由于析氢量较大,冲散了钙质沉积层的结构,沉积层比较松散。当保护电位比较合理(图6a、b)时,沉积层较为完整,且致密,对氢原子有着阻碍效应。阴极保护电位和稳态渗氢电流之间,当有较为明显的转折点。钙质沉积层形成的机理如图7所示,沉积层的完整性和致密性受到析氢反应活性的影响,阴极析氢活性较大时,氢分子的逸出会破坏氢氧化钙膜。

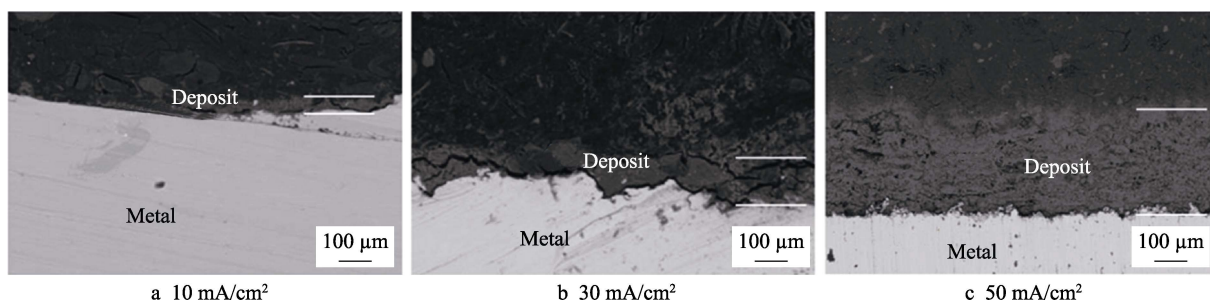


图6 不同电流密度下在 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 中充电一段时间的 SEM 截面图像
Fig.6 SEM images of cross section after charging in 0.1 mol/L $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ for a period at different current densities

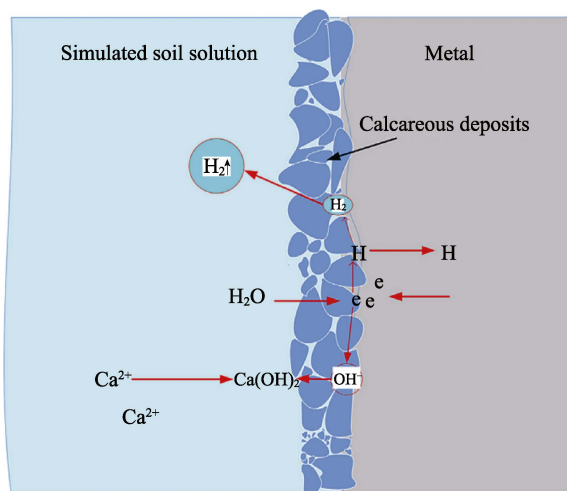
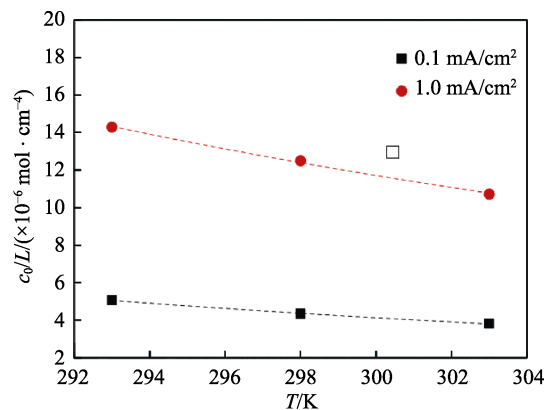
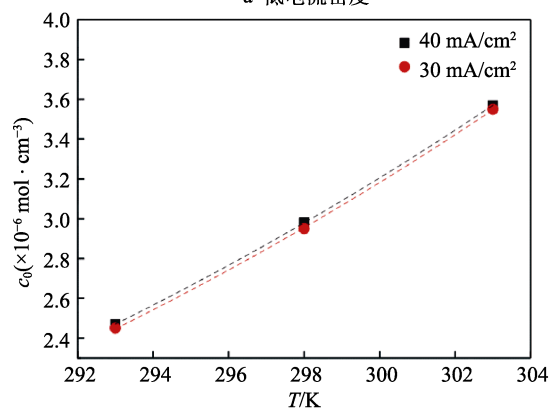


图7 水的还原和氢氧化钙膜的形成机理
Fig.7 Reduction of water and formation mechanism of calcium hydroxide film

Lei Zhang 等人^[64]在研究阴保电流对氢渗透影响的同时,加入了温度作为环境参数。如图8所示,在低的电流密度下,温度的升高会引起亚表面氢原子浓度与稳态渗氢电流值得降低;而高电流密度下,温度的升高会导致稳态电流和氢原子浓度的升高。他们认为,温度会同时降低氢原子复合和扩散的能垒。如图9所示,氢渗透的动态过程简单分为6个步骤,其中,步骤3(氢渗透入亚表面)和5(氢原子的复合及脱附)是影响氢渗透的主要步骤。在研究电流密度对氢



a 低电流密度



b 高电流密度

图8 c_0/L 与温度的函数关系
Fig.8 c_0/L as a function of temperature: a) low current density; b) high current density

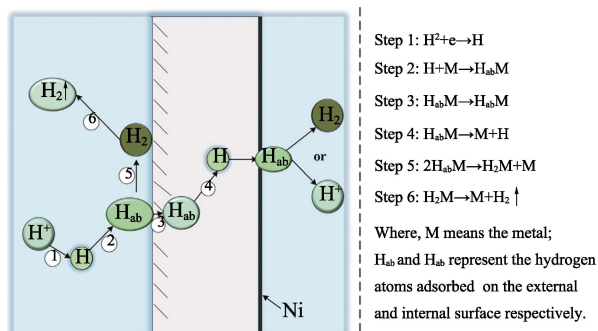


图 9 溶液中氢渗透动态过程的步骤
 Fig.9 Steps dynamic process of hydrogen permeation in the solution

渗透的影响的试验中发现, 在低的电流密度下, 产生的氢原子量较少, 氢原子复合和氢气分子的脱附就对渗透过程的影响较大; 而高电流下, 产生的氢原子量足够多, 扩散速率就成了影响渗透过程的主要因素。若将此实验与氢原子覆盖率相联系, 高低电流充氢对氢原子覆盖率有较大的影响, 而氢原子覆盖率下不同温度对渗透作用的影响机理不同。

应力对氢脆的影响极为重要。早在 1966 年, Beck 等人^[65]就对工业纯铁服役过程中, 应力、温度和氢含量等因素如何影响氢行为做了研究。实验结果表明, 应力只会改变氢原子在工业纯铁晶格点阵中的溶解度, 并没有改变氢扩散系数的大小。Anna Smirnova 等人^[66]模拟深海条件下, 使用 D-S 双电解池研究有静水压力 (10 MPa) 情况下含 Cr 量 13% (质量分数) 的马氏体不锈钢在不同应力下的氢扩散行为。他们觉得应力会诱导马氏体转变, 使氢扩散系数随着应力的升高而升高, 但亚表面氢原子浓度 c_0 却并没有变化, 并且高强钢在高的静水压力下氢渗透速率远远高于常压^[67]。Mouanga^[68]等也发现类似的结果, 他们对铁箔片选用不同热处理工艺得到不同的残余应力, 以此研究残余应力对氢渗行为的影响。研究表明, 氢渗透速率会随着残余应力的增大而增大。何知容、郭望等人^[57,61,69]研究了 X80 钢在不同变形阶段下氢行为的变化规律, 发现电流密度均随阴极极化电位的负移而升高, 析氢敏感电位随着加载应力的升高而升高。

2.3 含硫环境

目前, 我国中性油井的石油含量临近枯竭, 同时油价上涨, 使得全球范围内的酸性油田的开发比例逐年增加。酸性油田的开发过程中会产生一定量酸性气体 (CO_2 、 H_2S)^[70], 这就对石油行业管线钢提出了新的挑战。 H_2S 的存在会使得钢材遭受 SSCC (硫化物应力腐蚀开裂) 的影响, 而酸性的环境更是加剧了这一可能性, 同时钢铁材料的局部腐蚀破坏也相对突出^[71-74]。

原子氢扩散进金属内部不仅仅是 HIC 的第一个步骤, 也是 H_2S 和 HS^- 、 S^{2-} 等粒子存在引发 SSC 的

第一步。当硫化氢气体存在时, H_2S 溶于水, 使得环境 pH 降低, pH 较低时, 钢的阴极会从吸氧反应变为析氢反应作为主导, 引入“外源氢”。同时, H_2S 水解产生的 HS^- 、 S^{2-} 对环境中氢原子的电化学脱附过程有着竞争关系, 导致氢原子脱附效率降低, 更多的氢原子吸附在基体表面, 进而扩散入基体^[75]。

H_2S 对氢渗透的作用体现在两方面: 不同 H_2S 含量下形成的腐蚀产物膜不同, 在氢渗透的初始阶段, 腐蚀产物膜非常薄, 电化学反应成为氢渗的主要影响因素, 随着时间的增加, 腐蚀产物膜的作用越发重要; 同时, H_2S 的存在加速了电化学反应进程, 金属亚表面氢原子的浓度增大, 氢复合步骤受抑制, 大大促进氢的渗透过程^[76]。

如图 10 所示, 高的硫化氢浓度会提高钢的渗氢电流。随着时间的推移, 低浓度的 H_2S 组在稳态 200 h 后突然升高, 高浓度的 H_2S 组电流持续下降至低的稳态水平。低浓度的 H_2S 环境下, 生成的腐蚀产物膜并不致密, 在长时间的充氢条件下, 膜结构破坏, 导致电流的极速增大; 而高 H_2S 浓度环境下的钢表面产物膜相对稳定, 随着时间的推移, 隔绝离子的作用越来越强, 电流密度稳步下降。

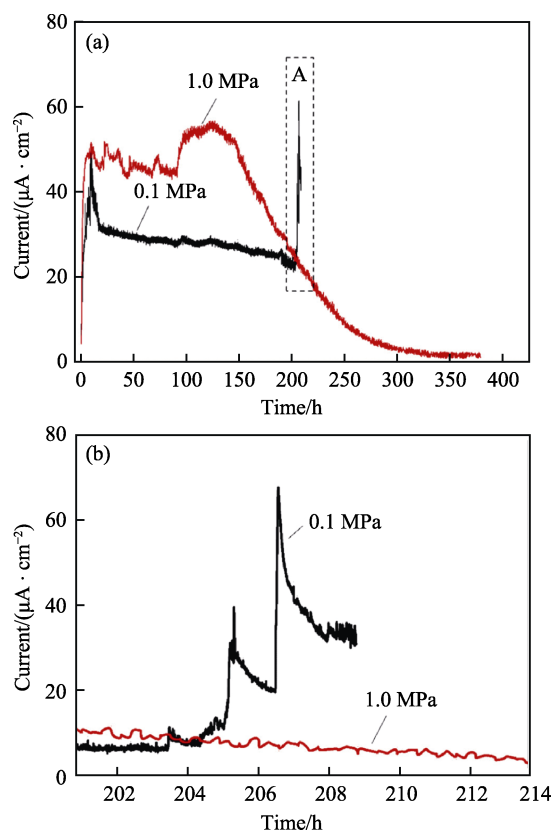


图 10 在不同硫化氢分压的酸性溶液环境下 API-X52 钢的氢渗透电流

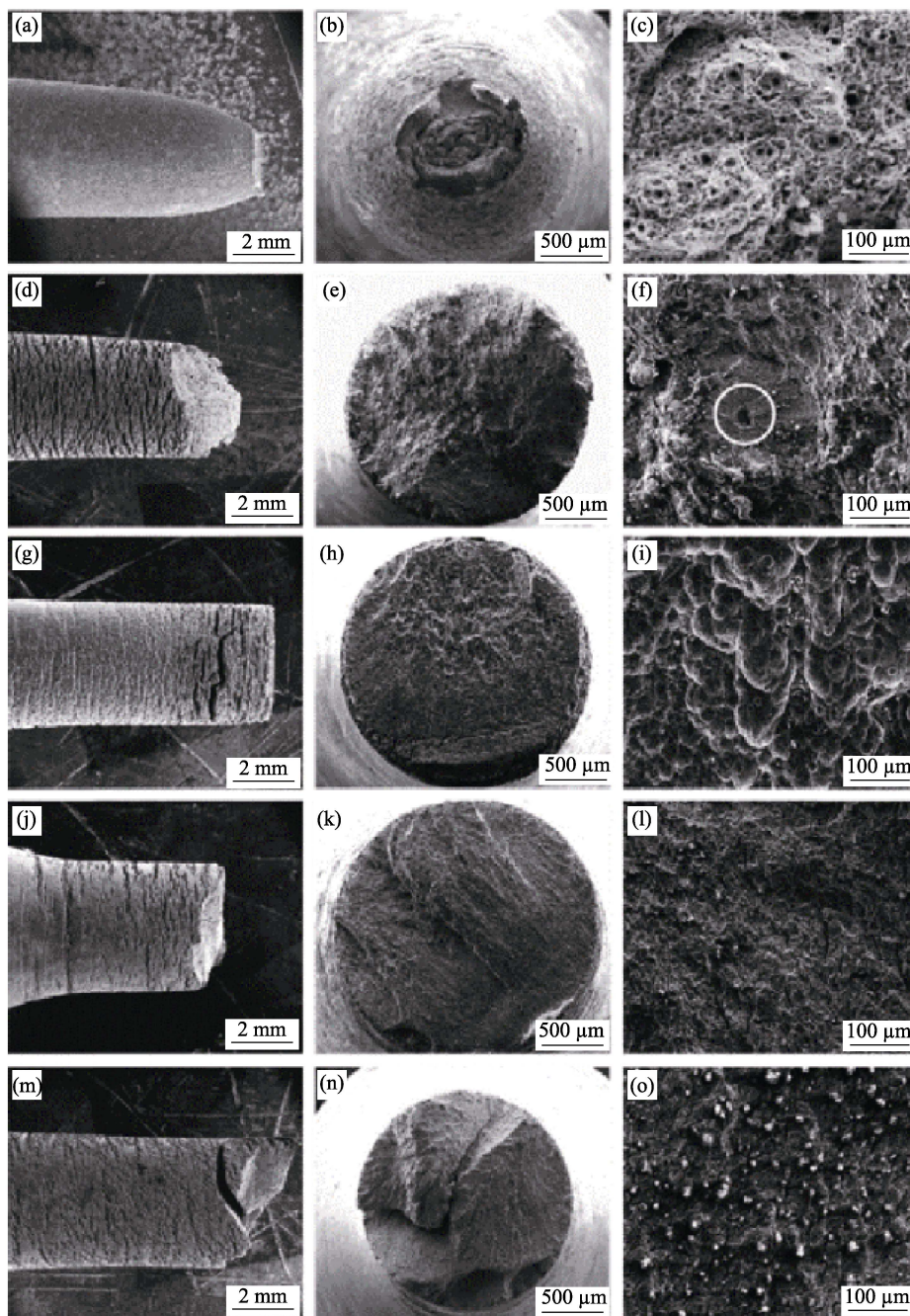
Fig.10 Hydrogen permeation currents for API-X52 steel membranes exposed to the acidic solution under different P_{H_2S}

研究表明^[77-79], 金属材料服役环境中含有 H_2S 气体时, 金属腐蚀产物膜的主要成分发生变化, 材料

的腐蚀速度和渗透氢的量主要取决于 FeS_x 膜的结构和厚度。Zhou^[76]的研究结果表明, 高压硫化氢环境下, 渗氢电流峰值较高, 然而高浓度下腐蚀产物膜的状态变化影响了渗氢电流的平稳性。李鹤林、王达成、Pengyan、Huang X 等人^[76,80-83]对含 S 元素腐蚀产物膜的结构进行了研究, 结果发现, 不同条件下产生的不同腐蚀产物膜对材料抗氢损伤性能有很大的影响。酸性化境下, 含硫不足的硫化铁 (如 Fe_9S_8) 为主的腐蚀产物膜结构疏松, 保护性较差; 碱性环境下,

致密的 FeS 腐蚀产物膜阻碍阴极析氢反应, 具有保护作用, 这个结果也符合 Zhou 等人发现的实验规律。

CO_2 对 H_2S 环境下氢稳态扩散电流的影响并不单一, 而是取决于环境的 pH 值^[54]: pH 值较低时, CO_2 会溶解表面, 形成 FeS_x 膜, 此时稳态电流的大小随着 CO_2 的量是正比变化; 而在较高的 pH 值下, CO_2 不但对硫化膜没有影响, 而且直接参与腐蚀产物膜的形成。 FeCO_3 膜较为致密, 对基体的保护作用较好, 稳态电流和 CO_2 的量反比相关。图 11 显示的微



a—c 无腐蚀时; d—f $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 分压比为 0.5 : 1; g—i $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 分压比为 1 : 1;
j—l 裂缝的横向形态与 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 分压比为 2 : 1; m—o $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 分压比为 3 : 1

图 11 X80 钢在不同 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 环境下的 SEM 断口形貌

Fig.11 SEM fracture morphologies of X80 steel subjected to different $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ environments: (a-c) no corrosion; (d-f) $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ partial pressure ratio of 0.5 : 1; (g-i) $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ partial pressure ratio of 1 : 1; (j-l) horizontal morphologies of fracture with $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ partial pressure ratio of 2 : 1; (m-o) $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ partial pressure ratio of 3 : 1

观形貌也证明了这一点。J. Kittel 等人^[84]对 H_2S 环境下 CO_2 影响氢行为的研究中发现, 由于 CO_2 的弱酸效应, 会在钢的表面形成一层额外的质子层, 促进 H 原子的渗透。在图 12 中, 与对照组相比, 加入 CO_2

的实验组表现出较大的渗氢稳态电流, 且随着电位的负移, 没有明显变化, 表明腐蚀产物膜的相对稳定状态。由此可见, 相对 CO_2 溶解硫化膜来说, 这个解释更为合理。

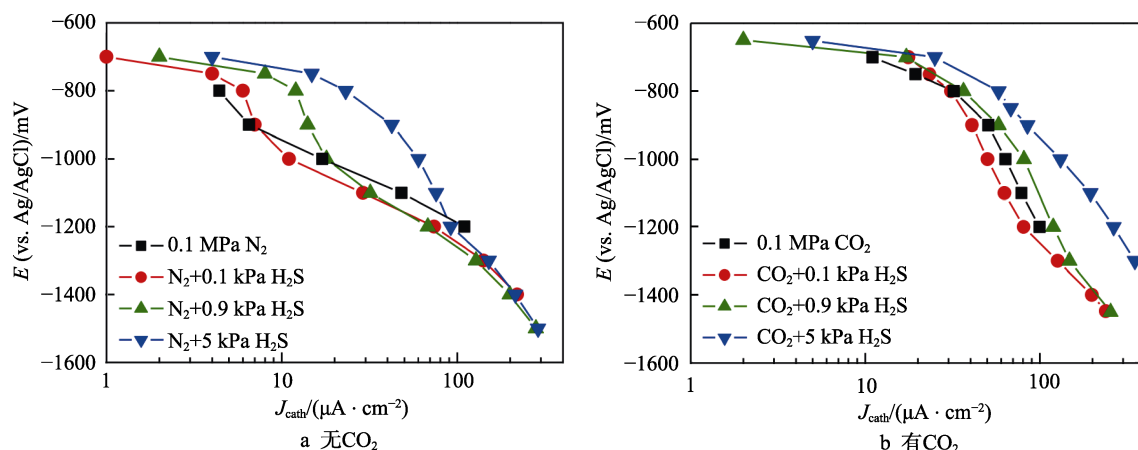


图 12 有无 CO_2 时不同 H_2S 浓度下氢渗透电流密度的变化

Fig.12 Evolution of the hydrogen permeation current density for various H_2S concentrations without CO_2 (a) and with CO_2 (b)

3 阻氢工艺

3.1 阻氢涂层

通过物理或化学沉积技术, 在基体表面沉积涂层, 可使得氢原子扩散过程受阻。“阻氢涂层”的概念是由 Fowler 等^[85]在核工业研究中提出的。由于核工业对零件安全性的要求, 氢和氢同位素原子引起的氢脆是不被允许的。通过阻氢涂层来降低氢原子的活性, 以及作为氢扩散进基体的屏障, 可保护零件避免氢脆失效^[86-88]。

氢原子在一些钝性金属 (如 Cu、Ni 等) 和非金属中扩散较为困难, 其氢溶解度比铁要低得多。以此为基础, 在金属表面形成此类涂层时, 由于微小的氢溶解度, 在涂层/基体界面处的氢原子浓度要低得多, 氢原子扩散的驱动力也随之降低。Deventer 等人^[89]研究铝化物涂层时发现, 金属表面涂覆铝化物涂层时, 氢扩散系数降低了几个数量级。Gilbert^[90]在研究铝化物涂层的发现, 涂层的阻氢能力与涂层的厚度成两种关系: 当铝的含量比较低时, 阻氢能力与涂层厚度成正比; 铝含量比较高时, 氢渗透参数和涂层厚度并无直接联系。Kim 等人^[91]制备的 Zn 合金层中, 氢原子的渗透速率和扩散系数大幅度降低, 多组分的合金镀层 (Zn-Ni-Cd) 也表现了对氢原子良好的扩散阻碍效率。相似的研究^[92]也发现, Bi 涂层可以有效阻碍氢原子的生成和渗透。R. E. White 等人^[93]制备的 Pb 镀层, 大幅降低了氢扩散速率和通量。同时, 合金镀层不仅作为阻氢屏障, 也具有一定的催化活性, 改变氢原子生成、脱附的化学活性。

近年来, 新的表面成膜技术, 如物理/化学气相沉积^[94]、等离子喷涂^[95]、磁控溅射^[96]等工艺的发展,

将无机非金属材料纳入阻氢涂层的组成部分当中。与电沉积工艺相比, 新工艺制备的无机涂层不仅强度高, 丰富了成膜的种类, 也以另一种方式解决了电镀工艺某些无机元素降低镀层性能的问题。同时在保护气的作用下, 没有与传统的电镀焊接过程一样引入大量内源氢。

以陶瓷涂层为例, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ^[94]复合涂层、TiC 涂层、TiC/TiN 复合涂层^[97]、SiC 涂层^[98], 由于稳定的晶体结构, 涂层致密, 且有着较高的热稳定, 作为氢渗透屏障的同时, 也隔绝了基体与腐蚀环境的接触, 抑制析氢反应。此外, 许多新型工艺的涂层沉积技术研究^[86,99-100]制备了 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 和 BeO 等新型氧化物涂层, 同样有着高的热稳定性, 可承受较强的热冲击, 结构致密, 同时与基体的结合力进一步提高。陶瓷阻氢涂层受到经济条件的影响、某些精密零部件的尺寸、形状的制约, 以及某些材料特殊的表面条件要求, 并不能得到大范围的应用。一旦涂层在服役过程中破损, 将会导致更严重的腐蚀和氢损伤问题, 因此需要按照实际服役环境来科学合理地选取阻氢工艺。

3.2 组织改良

由于氢原子往往在位错、晶界等缺陷处富集, 很多研究人员基于金属的微观结构对氢渗透的影响做了许多研究。Hirth 等人^[101-104]的研究表明, 材料的不同微观组织表现出了截然不同的氢扩散性。顾宝兰等人^[101]通过处理得到不同微观组织的钢材, 并比较他们的氢脆敏感性, 强度最小的铁素体表现出最低的敏感性。Seong Ung Koh 等人^[105]的发现也与上述研究人员的结果相同, 并提出具有针状铁素体组织的钢材的氢扩散率最低。Barnoush 等^[106-108]在研究中提出, 钢

中某些金属/非金属元素的偏析会造成氢扩散率的大幅度提高,降低此类合金元素的含量可以有效避免氢损伤行为的发生。这些研究的发现都侧面证明了氢陷阱密度对氢脆的影响是不可忽视的。N. Yazdipour 等人^[109-111]提出了晶粒大小对氢扩散速率的双重性,由于晶界既作为氢扩散的通道,也作为氢陷阱捕获位点,随着晶粒的增大,氢扩散率呈先增大后减小的变化趋势。

为了从微观层面降低氢脆的发生,国内外提出许多思路。其中,超纯净钢的提出,就是通过冶金方法,去除金属中有害元素,并严格控制夹杂物的含量、尺寸、类型和分布,从而达到降低钢中氢陷阱含量的目的。从实际情况超纯净钢服役结果来看,其抗氢脆性能并不理想。任学冲^[112]等发现,在服役过程中,轮箍用钢依然出现白点。Liu 等人^[113]也在研究中发现,即使将 4340 钢的杂质去除到<0.001%的程度,氢脆敏感性相较未纯净化之前并无明显降低。上述研究表明,只将钢中有害元素含量降低,并不能防止氢脆的发生。

超纯净钢的效果不甚理想,人们开始考虑在钢中添加有利于减少氢脆发生的元素。早在 1989 年,就有人发现向钢中加入少量的铜元素后,合金对氢致开裂的敏感性有着较大的降低^[114]。Otsuka^[115]等人发现,钢中含有镍、铜元素时,氢扩散行为受到抑制。他们认为镍元素会均匀化钢的组织结构,降低不可逆氢陷阱的含量,而铜元素的添加能够使钢在含 H₂S 环境中有着较好的 CuS 腐蚀产物膜层,对基体进行保护。添加合金元素时,要考虑到偏析等造成晶粒粗化、塑韧性降低等问题。

除此之外,借鉴不同组织氢脆敏感性的不同,提出通过热处理等工艺制备以氢脆敏感低的组织为主体的钢材。现在 X 系列管线钢中就借鉴了这个理论,针状铁素体组织为主的 X70、X80 钢,由于其出色的力学性能和较为优异的抗氢脆性,解决石油运输问题的同时更延长了服役时间,在全世界得到大量应用^[116]。但这种方法会导致部分材料力学性能下降,且控制工艺复杂,能耗很大,不利于环保。

4 总结与展望

在许多金属材料服役的环境中都可能发生氢损伤等问题,而氢脆一旦发生,就会对材料的力学性能造成很大的损害,甚至直接失效,而氢损伤的不可治性导致我们需要将目光重点放在预防氢脆上。除了环境中氢元素的富集外,更需要将研究重点转向材料的氢渗透过程上。防止氢原子渗透进金属基体的方式有很多:从渗透驱动力角度,减少氢原子浓度梯度,即降低基体亚表面吸附氢原子浓度;从增加氢原子扩散激活能角度,利用各种条件,增加氢原子渗入的难度;从材料内部氢陷阱角度,改良基体内部氢陷阱,减少

可逆与不可逆陷阱的数量;从服役环境角度,减少腐蚀环境中酸性物质的存在等。目前的阻氢工艺都有不可忽视的缺点,提出一种环境友好、成本低廉的阻氢工艺,就具有十分重要的工程意义。

参考文献:

- [1] OZDIRIK B, BAERT K, DEPOVER T, et al. development of an electrochemical procedure for monitoring hydrogen sorption/desorption in steel[J]. Journal of the electrochemical society, 2017, 164(13): 747-57.
- [2] 解德刚, 李蒙, 单智伟. 氢与金属的微观交互作用研究进展[J]. 中国材料进展, 2018, 435(3): 59-67.
XIE De-gang, LI Meng, SHAN Zhi-wei. Research progress on microscopic interaction between hydrogen and metal[J]. Progress in Chinese materials, 2018, 435(3): 59-67.
- [3] DEVANATHAN M A V, STACHURSKI Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium[J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1962, 270(1340): 90-102.
- [4] NANIS L, GOVINDAN N T K. Mathematics of the electrochemical extraction of hydrogen from iron[J]. Journal of the electrochemical society, 1972, 119(6): 691.
- [5] ZHENG Y P, ZHANG T Y. Effects of absorption and desorption on hydrogen permeation—II. experimental measurements of activation energies[J]. Acta materialia, 1998, 46(14): 5035-5043.
- [6] ZHANG T Y, ZHENG Y P. Effects of absorption and desorption on hydrogen permeation—I. theoretical modeling and room temperature verification[J]. Acta materialia, 1998, 46(14): 5023-5033.
- [7] JEBARAJ J J M, MORRISON D J, SUNI I I. Hydrogen diffusion coefficients through Inconel 718 in different metallurgical conditions[J]. Corrosion science, 2014, 80: 517-522.
- [8] AND R N I, PICKERING H W. Mechanism and kinetics of electrochemical hydrogen entry and degradation of metallic systems[J]. Annual review of materials research, 1990, 20: 299-338.
- [9] OZDIRIK B, DEPOVER T, VECCHI L, et al. Comparison of electrochemical and thermal evaluation of hydrogen uptake in steel alloys having different microstructures[J]. Journal of the electrochemical society, 2018, 165(11): 787-793.
- [10] OZDIRIK B, BAERT K, DEPOVER T, et al. Development of an electrochemical procedure for monitoring hydrogen sorption/desorption in steel[J]. Journal of the electrochemical society, 2017, 164(13): 747-757.
- [11] ZAKROCZYMSKI T. Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals[J]. Electrochimica acta, 2006, 51(11): 2261-2266.
- [12] QIAN L, ATRENS A D, SHI Z, et al. Determination of the hydrogen fugacity during electrolytic charging of steel[J]. Corrosion science, 2014, 87(5): 239-258.
- [13] BORODZIŃSKI J J, LASIA A. Study of hydrogen evolution on selected PTFE-bonded porous electrodes[J]. Inte-

- rnational journal of hydrogen energy, 1993, 18(12): 985-994.
- [14] 郑文龙. 钢的环境敏感断裂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.
ZHENG Wenlong. Environmentally sensitive fracture of steel[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988.
- [15] KITTEL J, SMANIO V, FREGONESE M, et al. Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment: Impact of time of exposure on the extent of damage[J]. Corrosion science, 2010, 52(4): 1386-1392.
- [16] ZHANG L, LI Z, ZHENG J, et al. Effect of strain-induced martensite on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steels investigated by combined tension and hydrogen release methods[J]. International journal of hydrogen energy, 2013, 38(19): 8208-8214.
- [17] SANDOZ G. A unified theory for some effects of hydrogen source, alloying elements, and potential on crack growth in martensitic AISI 4340 steel[J]. Metallurgical transactions, 1972, 3(5): 1169-1176.
- [18] YANG Y, ZHANG T, SHAO Y, et al. Effect of hydrostatic pressure on the corrosion behaviour of Ni-Cr-Mo-V high strength steel[J]. Corrosion science, 2010, 52(8): 2697-2706.
- [19] TRADIA A, ALFANO M, LUBINEAU G, et al. An effective finite element model for the prediction of hydrogen induced cracking in steel pipelines[J]. International journal of hydrogen energy, 2012, 37(21): 16214-16230.
- [20] QI Y, LUO H, ZHENG S, et al. Effect of immersion time on the hydrogen content and tensile properties of A350LF2 steel exposed to hydrogen sulphide environments[J]. Corrosion science, 2013, 69(2): 164-174.
- [21] ZHANG T, ZHAO W, LI T, et al. Comparison of hydrogen embrittlement susceptibility of three cathodic protected subsea pipeline steels from a point of view of hydrogen permeation[J]. Corrosion Science, 2017, 131: 104-115.
- [22] 王洪海, 陈俊德, 陈冬, 等. 影响高强度低合金钢氢脆的因素[J]. 石油化工设备, 2018, 47(4): 44-53.
WANG Honghai, CHEN Junde, CHEN Dong, et al. Factors affecting hydrogen embrittlement of high strength low alloy steels[J]. Petrochemical equipment, 2018, 47(4): 44-53.
- [23] ZHONG W, CAI Y, TOM N D. Computer simulation of hydrogen embrittlement in metals[J]. Nature, 1993, 362(6419): 435-437.
- [24] SCOTT T E, TROIANO A R. Interstitials and fracture of metals[J]. Nature, 1960, 185(4710): 372-373.
- [25] ROGERS H C. Hydrogen embrittlement of metals: Atomic hydrogen from a variety of sources reduces the ductility of many metals[J]. Science, 1968, 159(3819): 1057-1064.
- [26] HARDIE D, CHARLES E A, LOPEZ A H. Hydrogen embrittlement of high strength pipeline steels[J]. Corrosion science, 2006, 48(12): 4378-4385.
- [27] CHATTORAJ I, TIWARI S B, RAY A K, et al. Investigation on the mechanical degradation of a steel line pipe due to hydrogen ingress during exposure to a simulated sour environment[J]. Corrosion science, 1995, 37(6): 885-896.
- [28] ADDACH H, BEROT P, REZRAZI M, et al. Study of the electrochemical permeation of hydrogen in iron[J]. Corrosion science, 2009, 51(2): 263-267.
- [29] JUN S, CURTIN W A. Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron[J]. Nature materials, 2013, 12(2): 145-151.
- [30] MENG G, SUN F, WANG S, et al. Effect of electro-deposition parameters on the hydrogen permeation during Cu-Sn alloy electrodeposition[J]. Electrochimica acta, 2010, 55(7): 2238-2245.
- [31] TROIANO A R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals[J]. Metallography microstructure & analysis, 2016, 5(6): 557-569.
- [32] 赵小宇, 黄峰, 甘丽君, 等. MS X70 酸性环境用管线钢焊接接头氢致开裂敏感性及其氢捕获效率研究[J]. 金属学报, 2017, 53(12): 1579-1587.
ZHAO Xiao-yu, HUANG Feng, GAN Li-jun, et al. Hydrogen-induced cracking sensitivity and hydrogen capture efficiency of MS X70 pipeline welded joints in acid environment[J]. Acta metall sin, 2017, 53(12): 1579-1587.
- [33] PETCH N J, STABLES P. Delayed fracture of metals under static load[J]. Nature, 1952, 169(4307): 842-843.
- [34] PETCH N J. XXX. the lowering of fracture-stress due to surface adsorption[J]. Philosophical magazine, 1956, 1(4): 331-337.
- [35] COTTERILL P. The hydrogen embrittlement of metals[J]. Progress in materials science, 1961, 9(4): 205-301.
- [36] 褚武扬. 氢脆和应力腐蚀[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
CHU Wu-yang. Hydrogen embrittlement and stress corrosion[M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [37] SILVERSTEIN R, ELIEZER D, TAL-GUTELMACHER E. Hydrogen trapping in alloys studied by thermal desorption spectrometry[J]. Journal of alloys & compounds, 2018, 747: 511-522.
- [38] YAZDIPOUR N, HAQ A J, MUZAKA K, et al. 2D modelling of the effect of grain size on hydrogen diffusion in X70 steel[J]. Computational materials science, 2012, 56: 49-57.
- [39] MENG G Z, ZHANG C, CHENG Y F. Effects of corrosion product deposit on the subsequent cathodic and anodic reactions of X-70 steel in near-neutral pH solution[J]. Corrosion science, 2008, 50(11): 3116-3122.
- [40] ZHOU H, LIANG M, DONGSHENG L, et al. Electrochemical behaviors of zinc-indium alloy electroplating in alkaline solutions[J]. Acta metallurgica sinica, 2011, 47(8): 1055-1060.
- [41] MONEV M, MIRKOVA L, KRASTEV I, et al. Effect of brighteners on hydrogen evolution during zinc electroplating from zincate electrolytes[J]. Journal of applied electrochemistry, 1998, 28(10): 1107-1112.
- [42] MIRKOVA L, MAURIN G, KRASTEV I, et al. Hydrogen evolution and permeation into steel during zinc electroplating; effect of organic additives[J]. Journal of applied electrochemistry, 2001, 31(6): 647-654.
- [43] GOMMLICH T. Atomic hydrogen from electroplating of high strength steels-how much is trapped in the coating[C]// NACE International Corrosion Conference Proceedings. 2016: 1-10.
- [44] CARR M J, ROBINSON M J. The Effects of Zinc alloy electroplating on the hydrogen embrittlement of high strength steels[J]. Transactions of the IMF, 1995, 73(2):

- 58-64.
- [45] GUO L, FENG L U, ZHAO J, et al. Co-deposition of hydrogen in zinc-nickel alloy electroplating[J]. *Materials protection*, 2002, 35(10): 1-3.
- [46] 商红武, 安茂忠, 杨培霞. 电镀过程中氢脆的产生及其抑制措施[J]. *电镀与涂饰*, 2008, 27(12): 4-7.
SHANG Hong-wu, AN Mao-zhong, YANG Pei-xia. Hydrogen embrittlement in electroplating process and its inhibition measures[J]. *Electroplating & finishing*, 2008, 27(12): 4-7.
- [47] 柳斌. 镀后除氢是电镀产品防氢脆的最好办法[J]. *表面工程与再制造*, 2009, 9(1): 13.
LIU Bin. Hydrogen removal after plating is the best way to prevent hydrogen embrittlement of electroplating products[J]. *Surface engineering and remanufacturing*, 2009, 9(1): 13.
- [48] 吴欣欣. 高强度钢电镀镉过程中渗氢机理研究[D]. 天津: 中国民航大学, 2018.
WU Xinxin. Study on mechanism of hydrogen permeation in cadmium plating process of high strength steel[D]. Tianjin: Civil Aviation University of China, 2018.
- [49] 惠百平. Zn-Ni 合金电沉积过程中的渗氢行为及其耐腐蚀性[D]. 西安: 西北工业大学, 2005.
HUI Baiping. Hydrogen permeation behavior and corrosion resistance of Zn-Ni alloy during electrodeposition[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2005.
- [50] BOIADJIEVA T, MIRKOVA L, KRONBERGER H, et al. Hydrogen permeation through steel electroplated with Zn or Zn-Cr coatings[J]. *Electrochimica acta*, 2013, 114: 790-798.
- [51] EL H A, GIGANDET M P, DE P M, et al. Hydrogen permeation inhibition by zinc-nickel alloy plating on steel XC68[J]. *Applied surface science*, 2008, 255(5): 1654-1660.
- [52] HAN Y D, JING H Y, XU L Y. Welding heat input effect on the hydrogen permeation in the X80 steel welded joints[J]. *Materials chemistry & physics*, 2012, 132(1): 216-222.
- [53] YAN M, WENG Y. Study on hydrogen absorption of pipeline steel under cathodic charging[J]. *Corrosion science*, 2006, 48(2): 432-444.
- [54] 吴辉. H₂S/CO₂ 环境中 X52 钢氢渗透分析及对氢致开裂的影响[D]. 成都: 西南石油大学, 2014.
WU Hui. Hydrogen permeation analysis of X52 steel in H₂S/CO₂ environment and its effect on hydrogen induced cracking[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2014.
- [55] 鲜宁, 刘道新, 白真权, 等. 富锌涂层、阴极极化对管线钢应力腐蚀开裂敏感性的影响[J]. *材料保护*, 2008, 41(8): 54-57.
XIAN Ning, LIU Daoxin, BAI Zhenquan, et al. Effect of zinc-rich coating and cathodic polarization on stress corrosion cracking sensitivity of pipeline steel[J]. *Materials protection*, 2008, 41(8): 54-57.
- [56] 刘洋. 阴极极化和 Zn-Al 合金涂层对海水中 16Mn 钢环境敏感断裂的影响[D]. 青岛: 中国科学院海洋研究所, 2000.
LIU Yang. Effect of cathodic polarization and Zn-Al alloy coating on environmentally sensitive fracture of 16Mn steel in seawater[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2000.
- [57] 郭望, 赵卫民, 张体明, 等. 阴极极化和应力耦合作用下 X80 钢氢渗透行为研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2015, 35(4): 353-358.
GUO Wang, ZHAO Wei-min, ZHANG Ti-ming, et al. Hydrogen permeation behavior of X80 steel under cathodic polarization and stress coupling[J]. *Journal of Chinese society for corrosion and protection*, 2015, 35(4): 353-358.
- [58] 程远, 俞宏英, 王莹, 等. 外加电位对 X80 钢在玉门土壤模拟溶液中应力腐蚀的影响[J]. *材料工程*, 2014(8): 55-60.
CHENG Yuan, YU Hong-ying, WANG Ying, et al. Effect of external potential on stress corrosion of X80 steel in yumen soil simulated solution[J]. *Journal of materials engineering*, 2014(8): 55-60.
- [59] 程远, 俞宏英, 王莹, 等. 外加电位对 X80 钢在南雄土壤模拟溶液中应力腐蚀行为的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2013, 34(1): 13-7.
CHENG Yuan, YU Hong-ying, WANG Ying, et al. Effect of external potential on stress corrosion behavior of X80 steel in Nanxiong soil simulated solution[J]. *Corrosion and protection*, 2013, 34(1): 13-7.
- [60] 陈旭, 何川, 张威, 等. 阴极极化条件下 X80 钢及其焊缝的氢渗透行为[J]. *科技导报*, 2013, 31(30): 28-33.
CHEN Xu, HE Chuan, ZHANG Wei, et al. Hydrogen permeation behavior of X80 steel and its welds under cathodic polarization conditions[J]. *Science & technology review*, 2013, 31(30): 28-33.
- [61] 何知容. X80 钢在阴极保护和应力耦合条件下的氢渗透行为研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2014.
HE Zhi-rong. Hydrogen permeation behavior of X80 steel under cathodic protection and stress coupling[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2014.
- [62] BOCKRIS J O, MCBREEN J, NANIS L. The hydrogen evolution kinetics and hydrogen entry into-iron[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1965, 112(10): 1025-1031.
- [63] ZHANG L, SHEN H J, SUN J Y, et al. Effect of calcareous deposits on hydrogen permeation in X80 steel under cathodic protection[J]. *Materials chemistry & physics*, 2018, 207: 123-129.
- [64] LEI Z, CAO W, LU K, et al. Effect of the cathodic current density on the sub-surface concentration of hydrogen in X80 pipeline steels under cathodic protection[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2017, 42(5): 3389-3398.
- [65] BECK W, BOCKRIS J O M, MCBREEN J, et al. Hydrogen permeation in metals as a function of stress, temperature and dissolved hydrogen concentration[J]. *Proceedings of the royal society A*, 1966, 290(1421): 220-235.
- [66] ANNA S R J, KEMAL N. Effect of tensile stress on hydrogen permeation in 13% Cr super martensitic stainless steel[C]//*Proceedings of the European Corrosion Congress 2010*. Moscow: [s. n.], 2010.
- [67] ANNA S R J. Influence of temperature and hydrostatic pressure on hydrogen diffusivity and permeability in 13%Cr super martensitic stainless steel under cathodic protection[C]//*Proceedings of the European Corrosion Congress 2010*. Moscow: [s. n.], 2010.
- [68] MOUANGA M, BER O P, TAKADOUM J. Effect of

- residual stresses on hydrogen permeation in iron[J]. Corrosion science, 2010, 52(6): 2010-4.
- [69] 郭望. 阴极保护和应力耦合作用下 X80 钢及焊接热影响区的氢渗透研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2015.
- GUO Wang. Hydrogen permeation of X80 steel and welding heat affected zone under cathodic protection and stress coupling[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2015.
- [70] ZHENG S, ZHOU C, CHEN X, et al. Dependence of the abnormal protective property on the corrosion product film formed on H₂S-adjacent API-X52 pipeline steel[J]. International Journal of hydrogen energy, 2014, 39(25): 13919-13925.
- [71] LOPEZ D, PEREZ A, SIMISON S N. The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal[J]. Materials & design, 2003, 24(8): 561-575.
- [72] KERMANI M B, MORSHED A B. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production a compendium[J]. Corrosion-houston Tx-, 2003, 59(8): 659-683.
- [73] GUO S, XU L, LEI Z, et al. Corrosion of alloy steels containing 2% chromium in CO₂ environments[J]. Corrosion science, 2012, 63: 246-258.
- [74] CHOI Y S, NESIC S, LING S. Effect of HS on the CO corrosion of carbon steel in acidic solutions[J]. Electrochimica acta, 2011, 56(4): 1752-1760.
- [75] HAQ A J, MUZAKA K, DUNNE D P, et al. Effect of microstructure and composition on hydrogen permeation in X70 pipeline steels[J]. International journal of hydrogen energy, 2013, 38(5): 2544-2556.
- [76] ZHOU C, ZHENG S, CHEN C, et al. The effect of the partial pressure of H₂S on the permeation of hydrogen in low carbon pipeline steel[J]. Corrosion science, 2013, 67(1): 184-192.
- [77] 谢飞, 吴明, 陈旭, 等. 高强度管线钢在含 H₂S/CO₂ 的 NaCl 环境中氢渗透行为[C]//第十三届全国青年腐蚀与防护科技论文讲评会暨第十一届中国青年腐蚀与防护研讨会论文集. 武汉: 中国腐蚀与防护学会, 2012.
- XIE Fei, WU Ming, CHEN Xu, et al. Hydrogen permeation behavior of high strength pipeline steel in NaCl environment containing H₂S/CO₂[C]//The 13th National Youth Corrosion and Protection Science and Technology Papers Conference and the Proceedings of the 11th China Youth Corrosion and Protection Symposium. Wuhan: China Society for Corrosion and Protection, 2012.
- [78] 吴辉, 任呈强, 刘丽, 等. 不同因素对 X52 管线钢氢渗透行为的影响[J]. 机械工程材料, 2015, 39(5): 23-26.
- WU Hui, REN Cheng-qiang, LIU Li, et al. Effects of different factors on hydrogen permeation behavior of X52 pipeline steel[J]. Journal of mechanical engineering, 2015, 39(5): 23-26.
- [79] 邓洪达, 李春福, 曹献龙. 高含 H₂S 环境中 CO₂ 对 P110 套管钢氢脆腐蚀行为的影响[J]. 石油与天然气化工, 2011, 40(3): 275-279.
- DENG Hong-da, LI Chun-fu, CAO Xian-long. Effect of CO₂ on hydrogen embrittlement corrosion behavior of P110 casing steel in high H₂S environment[J]. Petroleum and natural gas chemical industry, 2011, 40(3): 275-279.
- [80] 文鸿基, 刘军, 高元军, 等. 模拟油田 H₂S/CO₂ 环境中油管钢的动态腐蚀行为研究[J]. 全面腐蚀控制, 2010, 24(10): 34-36.
- WEN Hong-ji, LIU Jun, GAO Yuan-jun, et al. Dynamic corrosion behavior of tubing steel in simulated oilfield H₂S/CO₂ environment[J]. General corrosion control, 2010, 24(10): 34-36.
- [81] 白真权, 李鹤林, 刘道新, 等. 模拟油田 H₂S/CO₂ 环境中 N80 钢的腐蚀及影响因素研究[J]. 材料保护, 2003, 36(4): 32-34.
- BAI Zhen-quan, LI Helin, LIU Dao-xin, et al. Corrosion and influencing factors of N80 steel in simulated Oilfield H₂S/CO₂ environment[J]. Materials protection, 2003, 36(4): 32-34.
- [82] WANG P, JIAN W, ZHENG S, et al. Effect of H₂S/CO₂ partial pressure ratio on the tensile properties of X80 pipeline steel[J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40(35): 11925-11930.
- [83] HUANG X, QI Y, CHEN C, et al. Effect of environmental factors on corrosion behaviour of L360QCS pipeline steel in H₂S/CO₂ environments[J]. British corrosion journal, 2015, 50(3): 169-177.
- [84] PLENNEVAUX C, KITTEL J, FR G S M, et al. Contribution of CO₂ on hydrogen evolution and hydrogen permeation in low alloy steels exposed to H₂S environment[J]. Electrochemistry communications, 2013, 26(1): 17-20.
- [85] FOWLER J D, CHANDRA D, ELLEMAN T S, et al. Tritium diffusion in Al₂O₃ and BeO[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 60(3-4): 155-161.
- [86] 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(22): 10-13.
- CAI Li-an, LIU Hong-xian, ZHANG Wen-jing. Research status and development of hydrogen permeation penetration coatings[J]. Thermal processing technology, 2014(22): 10-13.
- [87] YAO Z, SUZUKI A, LEVCHUK D, et al. Hydrogen permeation through steel coated with erbium oxide by sol-gel method[J]. Journal of nuclear materials, 2009, 386-388: 700-702.
- [88] 李勇峰. 氢在钢中的渗透特性及镀层阻氢渗透机理的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- LI Yong-feng. Study on the permeability of hydrogen in steel and the mechanism of hydrogen permeation of coating[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.
- [89] MCGUIRE J C. Hydrogen permeation resistant layers for liquid metal reactors[J]. International journal of applied radiation & isotopes, 1980, 31(8): 465.
- [90] GILBERT E R, ALLEN R P, BALDWIN D L, et al. Tritium permeation and related studies on barrier treated 316 stainless steel[J]. Fusion technology, 1991, 21(2): 739-744.
- [91] 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.
- [92] POPOV B N, ZHENG G, WHITE R E. Electroplating of thin films of bismuth onto type 4340 steel and alloy 718 to prevent hydrogen embrittlement[J]. Corrosion, 1995,

- 51(6): 429-435.
- [93] ZHENG G, POPOV B N, WHITE R E. Surface treatment for mitigation of hydrogen absorption and penetration into AISI 4340 steel and inconel 718 alloy[J]. *Journal of Applied electrochemistry*, 1995, 25(3): 212-218.
- [94] 何迪. $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 阻氢渗透涂层制备与性能研究[M]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2014.
HE Di. Preparation and properties of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ hydrogen barrier coating[M]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2014.
- [95] 谭云, 丰杰, 周燕良, 等. Fe-Ni-Cr 合金表面等离子喷涂氧化铝陶瓷涂层的阻氢性能[J]. *材料保护*, 1998(10): 1-2.
TAN Yun, FENG Jie, ZHOU Yan-liang, et al. Hydrogen resistance of plasma sprayed alumina ceramic coating on Fe-Ni-Cr alloy surface[J]. *Material protection*, 1998(10): 1-2.
- [96] 郜健, 何迪, 刘晓鹏, 等. 磁控溅射法制备氧化铝/氧化锆双层复合涂层的氢渗透性能研究[J]. *稀有金属*, 2015, 39(10): 896-901.
GAO Jian, HE Di, LIU Xiao-peng, et al. Hydrogen permeability of alumina/zirconium oxide double composite coating prepared by magnetron sputtering[J]. *Rare metals*, 2015, 39(10): 896-901.
- [97] 姚振宇. 聚变堆包层材料不同涂层的防氦渗透性能研究[D]. 北京: 中国原子能科学研究院, 2001.
YAO Zhenyu. Study on the anti-mite penetration performance of different coatings of fusion reactor cladding materials[D]. Beijing: China Institute of Atomic Energy, 2001.
- [98] 王佩璇, 王宇, 史宝贵. 不锈钢表面沉积 SiC 作为氢渗透阻挡层的研究[J]. *金属学报*, 1999, 35(6): 654-658.
WANG Pei-yu, WANG Yu, SHI Bao-gui. A Study on the deposition of SiC as a hydrogen permeation barrier on stainless steel surface[J]. *Acta metallurgica sinica*, 1999, 35(6): 654-658.
- [99] 张桂凯. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 阻氦涂层材料中氢行为的理论研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
ZHANG Guikai. Theoretical study on hydrogen behavior in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ barrier coating materials[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014.
- [100] MAO W, CHIKADA T, SHIMURA K, et al. Energetics and diffusion of hydrogen in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Er_2O_3 [J]. *Fusion engineering and design*, 2013, 88(9-10): 2646-2649.
- [101] 顾宝兰, 徐学东, 周莉. 管线用钢显微组织对氢致裂纹影响的研究[J]. *理化检验-物理分册*, 2006, 42(1): 8-11.
GU Bao-lan, XU Xue-dong, ZHOU Li. Study on the effect of microstructure of pipeline steel on hydrogen induced cracking[J]. *Physical chemistry and testing—physics*, 2006, 42(1): 8-11.
- [102] HIRTH J P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel[J]. *Metallurgical transactions A*, 1980, 11(6): 861-890.
- [103] HEJAZI D, HAQ A J, YAZDIPOUR N, et al. Effect of manganese content and microstructure on the susceptibility of X70 pipeline steel to hydrogen cracking[J]. *Materials science & engineering A*, 2012, 551: 40-49.
- [104] GHOSH K S, MONDAL D K. Effect of grain size on mechanical electrochemical and hydrogen embrittlement behaviour of a micro-alloy steel[J]. *Materials science & engineering A*, 2013, 559: 693-705.
- [105] WAN K K, KOH S U, YANG B Y, et al. Effect of environmental and metallurgical factors on hydrogen induced cracking of HSLA steels[J]. *Corrosion science*, 2008, 50(12): 3342.
- [106] 周琦, 季根顺, 杨瑞成, 等. 管线钢中带状组织与氢致开裂[J]. *兰州理工大学学报*, 2002, 28(2): 30-33.
ZHOU Qi, JI Gen-shun, YANG Rui-cheng, et al. Banded structure and hydrogen induced cracking in pipeline steel[J]. *Journal of Lanzhou University of Technology*, 2002, 28(2): 30-33.
- [107] 王飞飞. 碳、硅和铬含量对重载车轮钢氢渗透特性的影响[D]. 马鞍山: 安徽工业大学 2013.
WANG Fei-fei. Effect of carbon, silicon and chromium content on hydrogen permeation characteristics of heavy-duty wheel steel[D]. Ma'an-shan: Anhui University of Technology, 2013.
- [108] BARNOUSH A, VEHOFF H. Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: Hydrogen effect on dislocation nucleation[J]. *Acta materialia*, 2010, 58(16): 5274-5285.
- [109] MA Z X, XIONG X L, ZHANG L N, et al. Experimental study on the diffusion of hydrogen along individual grain boundaries in nickel[J]. *Electrochemistry communications*, 2018, 92: 24-28.
- [110] LAN L, KONG X, HU Z, et al. Hydrogen permeation behavior in relation to microstructural evolution of low carbon bainitic steel weldments[J]. *Corrosion science*, 2016, 112: 180-193.
- [111] YAZDIPOUR N, DUNNE D P, PERELOMA E V. Effect of grain size on the hydrogen diffusion process in steel using cellular automaton approach[J]. *Materials science forum*, 2012, 706-709: 1568-1573.
- [112] 任学冲, 殷艳君, 褚武扬, 等. 轮箍氢致裂纹的形成、扩展及预防[J]. *中国铁道科学*, 2014, 35(3): 70-77.
REN Xue-chong, YIN Yan-jun, CHU Wu-yang, et al. Formation, extension and prevention of hydrogen induced cracks in wheels[J]. *China railway science*, 2014, 35(3): 70-77.
- [113] LIU X Y, KAMEDA J, ANDEREGG W J, et al. Hydrogen-induced cracking in a very-high-purity high-strength steel[J]. *Materials science & engineering A*, 2008, 492(1): 218-220.
- [114] GALIS M F, PETELOT D. International conference on interaction of steel with hydrogen in petroleum industry pressure vessel service [J]. *MPC*, 1989, 3: 28-30.
- [115] OTSUKA T, SHINOHARA M, HORINOCHI H, et al. Hydrogen permeation in iron and nickel alloys around room temperature[J]. *Journal of nuclear materials*, 2013, 442(1-3): 726-729.
- [116] SUZUKI S. Case study on tritium inventory in the fusion DEMO plant at JAERI[J]. *Fusion engineering & design*, 2006, 81(8): 1339-1345.