

输氢管道钢管研究进展

韩秀林, 孙 宏, 李建一, 宗秋丽

(华油钢管有限公司·河北省高压管线螺旋焊管技术创新中心, 河北 青县 062658)

摘要: 简述了国内外纯氢及掺氢输送管道的建设现状、输氢管道技术规范的发展现状以及国内外氢气系统的储存、输送、管道设计、临氢材料的试验和评价等。指出随着材料的强度、易于形成偏析的化学元素含量、夹杂物的尺寸和数量、氢气的压力和纯度等的提高, 材料的氢脆敏感度增大。焊接钢管的焊接接头等薄弱部位会提高管道的氢脆敏感性; 输氢管道的选材应关注钢材纯净化, 化学成分设计, 非金属夹杂物形态、组织偏析和带状组织控制, 涂层方式等。

关键词: 钢管; 输氢; 管道; 氢损伤; 氢脆敏感度

DOI:10.19938/j.steelpipe.1001-2311.2023.1.01.07

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Progress of Research on Steel Pipe for Hydrogen Transmission Pipeline

HAN Xiulin, SUN Hong, LI Jianyi, ZONG Qiuli

(North China Petroleum Steel Pipe Co., Ltd., Hebei High Pressure Pipeline-serviced
Spiral Welded Pipe Technology Innovation Center, Qingxian 062658, China)

Abstract: Briefed in the paper are the current statuses of the constructions of the linepipes for pure hydrogen and hydrogen mixed gas transmission at home and abroad, the current development situation of the technical specifications for hydrogen transport pipelines as well as storage, transport, pipeline design, testing and evaluation of pro-hydrogen materials for domestic and foreign hydrogen systems. Accordingly it is regarded that along with the increases of the strength of the material, the content of the chemical elements that easily form segregation, the size and quantity of the inclusions, and the pressure and purity of hydrogen, etc., the sensitivity of hydrogen embrittlement increases; and the weak parts such as the weld joint of the welded pipe also increases the sensitivity of hydrogen embrittlement of the pipeline. Furthermore it is recommended that the selection of the materials for the hydrogen transmission pipeline should focus on factors concerning the steel goods, including the cleanness, the chemical composition design, controls of the non-metallic inclusion morphology, the microstructure segregation and the banded microstructure, and the coating method, etc.

Key words: steel pipe; hydrogen transmission; pipeline; hydrogen damage; hydrogen embrittlement sensitivity

作为一种具有绿色、高效且可持续发展特点的二次能源, 氢能是理想的新能源之一^[1], 国家发展和改革委员会明确将氢能纳入新型储能方式^[2]。钢铁、烧碱等行业每年排放的副产氢气超过 $500 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[3]。对于副产氢气, 途径一是将氢气纯化后使用, 用于燃料电池等; 途径二是掺入已经建成的天然气管网系统, 用于燃气。因此, 应用现有的天然气管道进行天然气和氢气的混合输送是未来天然气管道

发展的一个趋势^[3]。

1 输氢管道建设及技术规范发展现状

1.1 输氢管道建设现状

目前, 欧洲地区已建成的氢气输送管道长度约为 1 770 km, 美国建设了长度 2 720 km 的氢气输送管道, 加拿大的氢气输送管道长度约 150 km。天然气掺氢方面进展情况, 2014 年, 法国开始实施混氢天然气 GRHYD 项目, 将氢气以不高于 20% 的比例注入到当地的天然气管网中, 天然气动力客车的掺氢比为 6%~20%; 2019 年, 意大利国家天

韩秀林(1971-), 男, 高级工程师, 总经理, 从事油气输送焊接钢管产品、技术、工艺的研发和管理工作。

然气管网公司的掺氢比例为 5%~10%；2019 年，英国开展了 20% 氢气掺氢比例的掺氢天然气研究；2020 年，澳大利亚启动了天然气掺氢示范项目，掺氢比例为 10%^[4]；2022 年，英国能源网络协会 ENA 宣布，2023 年要实现在天然气管道中掺氢 20% 的目标^[5]。

我国已经建成了约 400 km 的氢气输送管道。天然气掺氢管道建设方面，也已经有广东海底掺氢管道项目、朝阳天然气掺氢示范项目、张家口掺氢天然气管道示范项目、宁夏天然气掺氢降碳示范化工项目中试项目展开先行探索。国内已建和拟建的主要中长距离输氢管道见表 1^[6]。

表 1 国内已建和拟建的主要中长距离氢气输送管道

管道名称	输送介质	设计压力/ MPa	钢管				备注
			规格/mm	长度/km	材质	类型	
金陵-扬子氢气管道	纯氢 99.5%	4	D325	32	20	无缝钢管	已建/炼油化工用氢
巴陵-长岭氢气管道	纯氢 99.5%	5	D457	42	20	无缝钢管	已建/炼油化工用氢
济源-洛阳氢气管道	纯氢	4	D508	25	L245NS	无缝钢管	已建/炼油化工用氢
乌海-银川焦炉煤气输气管道	掺氢，氢气 68%	3	D610	217.5	L245NB	直缝埋弧焊钢管	已建
河北定州-高碑店氢气长输管道	纯氢 99.999%	4	D508	145	L245N		拟建，燃料电池级
玉门油田氢气管道	纯氢	2.5	DN200	5.77	-		已建

国内已建氢气输送管道基本为中国石化集团公司投资建设运营，与炼化企业相关联。已建的纯氢气输送管道最大输送压力为 5 MPa，基本采用了低强度的无缝钢管，只有乌海-银川的掺氢管道采用了直缝埋弧焊钢管，强度与 20 钢水平相当。

受成本和管材氢损伤方面的因素影响，无论是里程还是输送压力、输送量等，与石油天然气管道相比，氢气管道占比非常少。有数据显示，美国氢气管道的造价是天然气管道造价的两倍以上^[7]。未来随着管道输送氢气压力等级的提高和建设规模的增加，氢能输送成本可接近天然气。

1.2 输氢管道标准现状

1.2.1 国内氢气系统相关标准

国内氢气系统相关标准主要包括：① 氢系统安全方面标准，如 GB/T 29729—2013《氢系统安全的基本要求》和 GB 4962—2008《氢气使用安全技术规程》；② 氢气站和加氢站方面标准，如 GB 50177—2005《氢气站设计规范》和 GB 50516—2010(2021 年版)《加氢站技术规范》，以上标准均不适用于埋地氢气长输管道；③ 氢气储存输送系统方面的标准，如 GB/T 34542《氢气储存输送系统》。

GB/T 34542《氢气储存输送系统》包括 8 部分，其中 GB/T 34542.4~GB/T 34542.8 尚未发布。GB/T 34542.1—2017《氢气储存输送系统 第 1 部分：通用要求》规定了氢气储存输送系统总体设计、安全附件、安装调试、运行管理和风险评估的通用要求，适用于工作压力不大于 140 MPa，环境温度为

-40~65 °C 的氢气储存系统、输送系统、压缩系统、充装系统及其组合系统。GB/T 34542.2—2018《氢气储存输送系统 第 2 部分：金属材料与氢环境相容性试验方法》与 GB/T 34542.3—2018《氢气储存输送系统 第 3 部分：金属材料氢脆敏感度试验方法》为临氢材料的试验方法和/或评价标准。

1.2.2 国外氢气管道标准

(1) ASME B 31.12—2019《氢用管道系统和管道》适用于将氢气和液态氢从制造厂输送到使用地的长输管道、分输管道和服务管线，适用范围涵盖工业管道和长输管道，不适用于按照 ASME 锅炉和压力容器准则设计和制造的压力容器、温度高于 232 °C 或低于 -62 °C 的管道系统、压力超过 21 MPa 的管道系统、水汽含量大于 20 mg/L 的管道系统以及氢的体积分数小于 10% 的管道系统^[6]。ASME B 31.12 要求应用表 Table GR-2.1.1-2 中所有材料的最大操作压力不能超过 21 MPa，除非材料在氢气条件下的性能指标满足 ASME B&PVC VIII.3。ASME B 31.12—2019 的钢级包括 ASTM 和 API Spec 5L 两种标准体系。一般来讲，材料的断裂韧性随着强度的提高而降低，也越容易产生氢脆。ASME B 31.12—2019 推荐采用 API Spec 5L 标准 PSL2 X42/X52 钢管。输氢管材涵盖了电阻焊管、无缝钢管及埋弧焊管等 3 种类型的钢管。该标准相比天然气管道标准增加了材料性能系数，相应地增大了钢管设计壁厚^[8-9]。

(2) CGA G-5.6—2005(R2013)《氢气管道系统》

由欧洲压缩气体协会制定,适用于气态纯氢及气态氢混合物的输送和配送系统,温度范围 $-40\sim 175\text{ }^{\circ}\text{C}$,总压力为 $1\sim 21\text{ MPa}$,对于不锈钢, H_2 分压高于 0.2 MPa 。该标准还规定了对纯度至少为 99.995% 超高纯度氢气管道的特殊要求。

(3) AIGA 033/14《氢气管道系统》由亚洲工业气体协会发布。AIGA 033/14 转载于 CGA G-5.6。

(4) 临氢材料试验方法标准有:①ISO 11114-4:2017《移动气瓶-气瓶及瓶阀材料与盛装气体的相容性 第4部分:选择抗氢脆钢的试验方法》;②ASME B&PVC VIII.3-2019 ARTICLE KD10《氢服役用容器的特殊要求》;③ANSI/CSA CHMC 1-2014《用于评估压缩氢应用中材料相容性的试验方法-金属》;④ASTM G 142-1998(2016)《测定高压、高温或者两者条件下含氢环境中金属脆化敏感性的标准试验方法》;⑤ASTM G 129-2021《用于缓慢应变速率测试以评估金属材料对环境辅助开裂的敏感性的标准做法》;⑥ASTM F 1459-2006(2017)《测定金属材料对氢气氢脆(HGE)敏感度的试验方法》。

2 氢对材料的影响研究进展

输氢管材研发的技术挑战主要包括氢脆和氢渗透,前者主要涉及金属材料,后者则主要涉及聚乙烯等非金属材料。金属材料的氢脆通常表现为应力作用下的延迟断裂现象。钢管的氢脆涉及环境、材料和应力条件等因素。环境因素包括:外部和/或内部氢、高/低氢逸度、氢来源等;材料因素包括:晶体结构、亚结构情况、第二相、相稳定性、单晶/多晶/纳米晶、氢溶解度、氢扩散、氢化物形成等;力学因素包括:不同尺度的整体和局部因素、单调/循环加载、机械衍生力、负荷和应力状态、残余应力等^[10]。产生氢脆断裂必须具备3个基本条件:①有足够的氢含量;②有对氢敏感的金相组织;③有足够的三向应力存在^[11]。根据氢的来源,氢脆分为内部氢脆和环境氢脆。金属材料长期工作在氢环境下会造成性能的劣化,称为环境氢脆^[12]。

2.1 材料的氢相容性研究

国内外已经开展了4130 铬钼低合金钢、300 系列奥氏体不锈钢、6061 铝合金、API Spec 5L 标准 X42~X80 管线钢等材料的高压氢环境相容性试验。浙江大学建立了我国首个国产金属材料与高压氢环境相容性数据库^[13]。

Briottet 等开展了 X80 管线钢在高压氢环境下

的慢应变速率拉伸试验、断裂韧性试验、圆片试验、疲劳裂纹扩展试验和楔形张开加载试验,发现氢环境下材料的弹性模量、屈服强度及抗拉强度均未发生明显变化,但材料塑性、断裂韧性显著降低,疲劳裂纹扩展速率明显加快^[14]。对 X52 管线钢的研究发现,断面收缩率最大降幅为 80.4% ,而延伸率最大降幅为 52.3% ^[15]。Hardie 等通过电化学充氢的方法,研究了 X60、X80 和 X100 管线钢的氢脆敏感度,结果表明,充氢电流密度达到某一限度时,随着材料强度的增大,材料氢脆的敏感度显著增大,故对埋地管道采用阴极电保护时,应重点关注电流密度^[14]。文献^[16]表明:至少对于 X52,这种合金/显微组织设计在纯度为 99.999% 的气态氢条件下,在高达 20.7 MPa 的压力下不会对断裂韧性产生不利影响。对于 X80 管线钢,充氢后单边缺口拉伸试样的断裂韧性和承载力显著下降,氢的存在会降低裂纹起裂和扩展所需的能量,促进韧性撕裂过程向脆性断裂转化^[17]。静态、动态充氢都在一定程度上降低了材料的断裂韧性,相同充氢电流密度下,动态充氢对材料的损伤程度更为明显^[18]。

2.2 氢气压力和纯度对管材抗氢损伤性能的影响

氢浓度越高材料越容易失效。氢气浓度低于 50% 时,管道不易发生严重断裂;管输压力低于 2 MPa 时,管道不易在缺陷处发生氢致裂纹扩展^[19]。随着氢气压力增加,材料对氢脆的敏感性增加^[11,20-21]。文献^[22]的研究认为,高压含氢天然气环境中管道钢的疲劳裂纹扩展速率比不含氢环境中的约提高一个数量级,掺氢后 X80 管道疲劳寿命显著降低,不掺氢管道的疲劳寿命是掺氢比为 50% 管道的 22.8 倍。张一苇等的研究表明:氢含量 5% 以下时,煤制天然气对国产 X80 管线钢强度性能影响很小,但对塑性有一定影响,对疲劳裂纹扩展性能影响很大,煤制天然气中氢对母材的疲劳裂纹扩展性能劣化影响比焊缝严重^[23]。史昊等的研究表明,氢分压高于 0.36 MPa 时,随氢含量的升高, X80 管线钢的塑性损失增加,断口表现出脆化特征,氢脆敏感性增加^[24]。对于掺氢管道,如果管道钢级为 X52 及以下,可直接用于输送氢气浓度小于 10% 的混合天然气^[3]。氢气的纯度和杂相气体会对氢脆现象造成影响。例如 O_2 、 CO_2 、 SO_2 会阻碍氢进入金属,降低氢脆的程度; H_2S 则会通过促进氢的渗入而加剧氢脆现象^[25]。研究表明,CO 通过降低试样表面吸附氢的浓度减小 X80 钢的氢脆敏感性^[26]。对于掺氢

输气管道,在天然气注氢的同时加入 CO 能够降低管线钢发生氢脆失效的风险。王琴等通过研究获得了不同气体环境下的氢脆指数,并建立了不同掺氢比下的“氢脆指数-掺 CO 比例”数学关系曲线^[27]。

2.3 材料的成分和组织对管材抗氢损伤性能的影响

对于常用的管线材质高强度低合金钢, S、P、Al、Si、Mn 等元素在炼钢或轧钢过程中容易形成偏析或夹杂,均会提高氢脆敏感性,一般地,钢中 S 和 P 元素的质量分数应严格控制^[28]。Cr 和 Mo 属于强碳化物元素,有利于降低材料的氢脆敏感性。各种高强度低合金钢中,铬钼钢和铬镍钼钢的抗氢脆性能优于碳锰钢^[28]。V、Ti 或稀土等活性元素一般可以降低钢对氢脆的敏感性^[29]。

钢的氢脆与组织密切相关,不同金相组织的氢脆倾向是不同的。一般地,显微组织的氢脆倾向性按如下顺序增加:铁素体或珠光体、贝氏体、低碳马氏体、马氏体和贝氏体的混合物、孪晶马氏体^[11]。Ramírez 等人的研究发现,铁素体的氢脆敏感性最低,贝氏体次之,马氏体最高,主要是由于马氏体中存在较多的氢陷阱,容易捕获氢原子,使材料更容易产生氢损伤^[30]。文献^[31]认为针状铁素体比超细针状铁素体具有更好的抗氢致开裂(Hydrogen-Induced Cracking, HIC)性能,并认为针状铁素体管线钢是最理想的油气输送管道用钢。刘斌等采用慢拉伸试验研究发现,对于 X80 钢级直缝埋弧焊管,针状铁素体组织的钢管抗氢脆性能好于多边形铁素体+贝氏体组织的钢管,主要是断面收缩率和拉伸位移的损失率^[32]。Rogerio Augusto Carneiro 等认为经过均匀淬火和回火处理的贝氏体/马氏体具有很强的抗 HIC 性能^[33]。蒋庆梅等指出,选用 X52 以下的无缝钢管时,组织以铁素体和珠光体为主,会产生一定的珠光体条带,建议采用形变正火态,进一步消除带状组织,提高抗 HIC 性能;选用 X52 及以上钢级的无缝钢管时,建议采用淬火+回火态,可得到细小弥散的球状碳化物组织^[34]。大量研究表明 Cr-Mo 钢中的夹杂物不利于其抗氢脆性,氧化铝夹杂物会促进 Cr-Mo 钢中氢致裂纹的萌生和扩展, MnS 夹杂物会成为氢致裂纹形核位置^[35]。Yukitaka Murakami 等通过预充氢试验发现,拉伸断裂是由试样中最大的非金属夹杂物引发的;典型的非金属夹杂物是 $Al_2O_3 \cdot (CaO)_x$ 和 TiN;失效可以通过沿基体/夹杂物界面剥离而在非金属夹杂物处成核^[36]。文献^[37]指出, X52 钢的 HIC 敏感性远

小于 20 钢和 X70 钢, Al_2O_3 、铁的碳化物及硅夹杂物等的氢致开裂危害最为显著, MnS 夹杂物的 HIC 敏感性不显著。

2.4 服役条件对管材抗氢损伤性能的影响

输氢管道除了在服役的过程中承受了复杂的工作应力外,还有可能要承受在制造或安装过程中产生的残余应力。这些应力对材料的氢脆敏感性的影响非常显著。通常认为拉应力会导致氢在应力集中处聚集。对于长期处于高压氢环境的管线,氢分子容易在金属表面吸附后分解成氢原子,渗透进入金属内部的氢原子逐步扩散并聚集至某个区域,造成局部的氢富集。整条管线中最薄弱的环节是焊接接头区域。受焊接不均匀加热的影响,焊接接头处存在明显的组织不均匀、残余应力,以及可能出现的焊接缺陷,这些都会严重影响到氢脆敏感性。因此,研究临氢管线特别是接头区域的氢致脆化问题对于进行高压临氢管道安全设计以及将来的安全运行显得非常重要^[38]。氢脆通常在 95 °C 以下发生^[9],不同合金氢脆最严重的温度范围不同。许多研究者认为,室温附近的氢致塑性损失最为严重^[39]。

3 输氢用钢管的评价与试验方法

3.1 氢环境相容性试验

氢环境相容性试验包括:预充氢试验和高压氢气环境试验。相比预充氢试验,高压氢气环境试验能更为接近地再现真实临氢环境中氢气与构件所受应力、变形等实际相互作用关系^[23,40]。日本产业技术综合研究所采用的最高试验压力 210 MPa,最高试验温度 190 °C。浙江大学自主研发了我国首套 140 MPa 高压氢环境耐久性试验装置^[13]。GB/T 34542.2—2018 中规定的金属材料与氢环境相容性试验方法主要包括以下 4 种试验项目。

(1) 慢应变速率拉伸试验,主要试验指标包括应力-应变曲线,屈服强度、抗拉强度、断后伸长率和断面收缩率。该试验采用恒位移速率加载,光滑圆棒试样标距段的应变速率应不超过 $2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$;对于带缺口圆棒试样,以缺口为中心,长度为 25.4 mm 的试样段的应变速率应不超过 $2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$,与 ANSI/CSA CHMC 1—2014 的规定相同。

(2) 疲劳寿命试验。试验设备采用力控制时,应满足 GB/T 3075《金属材料疲劳试验轴向力控制方法》的要求;采用应变控制时,应满足 GB/T 15248《金属材料轴向等幅低循环疲劳试验方法》或 GB/T

26077《金属材料疲劳试验轴向应变控制方法》的相关要求。主要试验指标为应力/应变-寿命曲线。

(3) 断裂韧度试验, 试验程序参照 GB/T 21143—2014《金属材料 准静态断裂韧度的统一试验方法》, 断裂韧度指标包括应力强度因子 K 、裂纹尖端张开位移 δ 及 J 等。

(4) 疲劳裂纹扩展速率试验, 试验设备参照 GB/T 6398—2017《金属材料 疲劳试验 疲劳裂纹扩展方法》, 试验指标包括疲劳裂纹扩展速率 da/dN 与应力强度因子范围 ΔK 的关系曲线; ASTM G 142—1998(2016)《测定高压、高温或者两者条件下含氢环境中金属脆化敏感性的标准试验方法》规定了慢应变速率拉伸试验; ISO 11114-4: 2017 标准 5.2 节(方法 2)规定了气态氢环境下的断裂韧度

试验, 采用紧凑拉伸(Compact Tension, CT)试样, 断裂韧度指标为应力强度因子阈值 K_{IH} 。ISO 11114-4: 2017 标准 5.3 节(方法 3)规定了气态氢环境下的氢致开裂试验。

3.2 材料氢脆敏感度试验

材料氢脆敏感度试验也称圆片压力试验, 适用于金属材料氢脆敏感度的评价, 在纯氢环境下试验, 试验方法包括 GB/T 34542.3—2018、ISO 11114-4: 2017 标准 5.1(方法 1)以及 ASTM F 1459—2006(2017)等。通过氢脆敏感度系数来评价氢脆敏感度, 氢脆敏感度系数为修正爆破压力比 p'_{H_2}/p'_{H_2} (氢气环境试验修正爆破压力/氢气环境试验修正爆破压力)的最大值。3 项标准中关于材料的氢脆敏感度评价的规定见表 2。

表 2 3 项标准中关于材料的氢脆敏感度评价的规定

序号	标准	氢脆敏感度系数 F_H	评价标准
1	GB/T 34542.3—2018	$F_H \leq 1$	氢脆不敏感
		$1 < F_H < 2$	长期在氢气环境中使用有可能发生氢脆
		$F_H \geq 2$	氢脆敏感, 不得用于制造临氢零部件
2	ISO 11114-4: 2017	$F_H \leq 2$	应考虑适用于压缩氢气/脆化气瓶
		$F_H = 1$	不易发生氢脆
3	ASTM F 1459—2006(2017)	$1 < F_H \leq 2$	在长时间暴露于任何形式的氢后可能会发生脆化
		$F_H > 2$	对氢敏感, 必须采取措施避免接触氢

4 输氢管道用管材的选材

4.1 依靠管材本身防止氢脆

对于金属管材, GB/T 29729—2013 规定, 为降低金属材料的氢脆敏感性, 应采取以下措施: ①将材料硬度和强度控制在适当的水平; ②降低残余应力; ③避免或减少材料冷塑性变形; ④避免承受交变载荷的部件发生疲劳破坏; ⑤使用奥氏体不锈钢、铝合金等氢脆敏感性低的材料。

氢输送管道的选材路线类似酸性服役管材, 包括钢材的纯净化, 低强度; 成分设计方面低的 C、P 及 S 等, 较高的 Cr、Mo 等强 C 化合物元素, 较高的 Cu、Ni 抗腐蚀元素; 尽可能减小夹杂物尺寸及数量, 并严格控制非金属夹杂物的形态、成分和组织的偏析及带状组织; 性能方面要求具有高的断裂韧性、低的残余应力, 避免结构造成的应力集中。CGAG-5.6—2005 指出, 碳钢是氢气输送管道中最常用的合金系列。常见的碳钢管道等级, 如 API Spec 5L 标准 X52 及以下钢级和 ASTM A 106 标准 B 级钢已广泛用于氢输送管道, 问题很少^[12]。

从管材类型方面看, 抗酸无缝钢管在现有输氢长输管道中应用较多。GB/T 29729—2013 规定氢气、液氢和氢浆管道(工业管道)应采用无缝钢管。无缝钢管由于没有焊缝, 没有应力集中问题。HFW 焊管没有明显的焊缝余高(去除毛刺后), 并且可以整管热处理以降低或消除残余应力。埋弧焊管存在焊缝余高, 其中直缝埋弧焊管可以通过冷扩径消减残余应力, 螺旋缝埋弧焊管可以通过水压试验或水压扩径消减残余应力。研究表明, 去除焊缝余高后, 试样的疲劳裂纹萌生寿命和疲劳寿命都得到大幅延长, 试样的疲劳裂纹萌生寿命和疲劳寿命增大倍数分别约为 1.32, 1.09^[41]。因此, 对于埋弧焊管, 降低或去除焊缝余高可降低应力集中, 从而提高材料的疲劳寿命。对于非金属管材方面的研究主要是聚乙烯材料, 虽然聚乙烯管存在氢气渗透问题, 但该渗透率相对于年输送量可不予考虑^[42]。

4.2 依靠内涂层防止氢损伤/氢脆

使用涂层沉积的表面功能化是最有效的渗透屏障。陶瓷材料具有低渗透性和良好的热力学性能^[43]。

目前主流的防氢渗透涂层材料主要为陶瓷类, 包括 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、 Er_2O_3 、 ZrO_2 、 TiN 和 TiC 、 Si_3N_4 和 SiC 以及 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 等复合涂层^[44-46]。环氧树脂涂层方面, 冯旻祎等研究发现, 在电化学充氢时, 氢原子会渗透到环氧树脂涂层的钢试样, 聚集到涂层/金属界面; 氢压力大于涂层的附着力时, 涂层局部起泡; 随着充氢电流密度的增大, 剥离程度加剧^[47]。这揭示了环氧树脂涂层的氢渗透水平与氢的浓度呈正相关关系。

目前主要的表面涂层制备方法有: 电化学法(电镀)、物理或化学气相沉积法、磁控溅射法、离子喷涂法及熔融铝浸涂法等。每种制备方法都有其适用性和局限性, 例如, 电镀工艺会促进材料吸收氢^[45]。潘晓霞等研究了采用离子束辅助沉积技术制备 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 复合阻氢涂层^[48]。张建荣等提出了热喷涂复合涂层(阳极金属涂层+底层封孔涂料+面层耐蚀涂料)预防氢鼓包腐蚀破坏的方法^[49]。张万里等采用射频磁控溅射制备 Al 薄膜并在一定条件下进行氧化处理, 得到 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层^[50]。郜健等采用磁控溅射法制备了阻氢 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 双层复合涂层^[51]。

对于输气管道用钢管, 当采用内涂层时, 主要用于减阻目的, 主要考察指标为钢管内表面的粗糙度。通常采用双组液体环氧涂料反应固化形成的单层涂层, 包括溶剂型和无溶剂型。油井管(包括钻杆)产品为了防止或降低作业时的腐蚀, 通常也采用内涂层。以 SY/T 0544—2016《石油钻杆内涂层技术条件》为例, 该标准规定的涂层为底层加面层的两层结构, 包括液体涂层和粉末涂层, 石油钻杆内涂层的干膜厚度要求明显大于常见输气减阻内涂层干膜厚度要求。对于输氢管道钢管, 建议开展内覆 PE 或两层环氧涂层的阻氢研究工作。

5 结 语

国内外从氢脆的机理、氢对材料的影响、输氢管道的相关标准制定以及阻氢材料的开发等方面开展了大量研究, 并取得了大量研究成果。同时, 国内外也进行了一定规模的输氢管道建设, 但是与天然气管道相比, 规模或占比很小, 发展空间巨大。

6 参考文献

[1] 赵永志, 蒙波, 陈霖新, 等. 氢能源的利用现状分析[J]. 化工进展, 2015, 34(9): 3248-3255.

- [2] 徐硕, 余碧莹. 中国氢能技术发展现状与未来展望[J]. 北京理工大学学报(社会科学版), 2021, 23(6): 1-12.
- [3] 张小强, 蒋庆梅. 在已建天然气管道中添加氢气管材适应性分析[J]. 压力容器, 2015, 32(10): 17-22.
- [4] 仲冰, 张学秀, 张博, 等. 我国天然气掺氢产业发展研究[J]. 中国工程科学, 2022, 24(3): 100-107.
- [5] 李丽旻. 多国“试水”天然气掺氢[N]. 中国能源报, 2022-5-16(6).
- [6] 蒋庆梅, 王琴, 谢萍, 等. 国内外氢气长输管道发展现状及分析[J]. 油气田地面工程, 2019, 38(12): 6-8, 64.
- [7] 毛宗强. 氢能知识系列讲座(4) 将氢气输送给用户[J]. 太阳能, 2007(4): 18-20.
- [8] 张小强, 蒋庆梅. ASME B 31.12 标准在国内氢气长输管道工程上的应用[J]. 压力容器, 2015, 32(11): 47-51.
- [9] 师俊, 邵汉增, 李广忠, 等. ASME B 31.12 氢气管道标准简介[C]//中国动力工程学会工业气体专业委员会 2009 年技术论坛论文集, 2010: 108-113.
- [10] BARNOUSH A, VEHOFF H. Recent developments in the study of hydrogen embrittlement: hydrogen effect on dislocation nucleation[J]. Acta Mater ialia, 2010, 58(16): 5274-5285.
- [11] 王荣. 失效机理分析与对策[M]. 北京: 机械工业出版社, 2020.
- [12] 李妍, 张国庆, 阳利军, 等. 输氢海底管道选材探讨[J]. 腐蚀与防护, 2022, 43(9): 99-102.
- [13] 郑津洋, 刘自亮, 花争立, 等. 氢安全研究现状及面临的挑战[J]. 安全与环境学报, 2020, 20(1): 106-115.
- [14] 刘自亮, 熊思江, 郑津洋, 等. 氢气管道与天然气管道的对比分析[J]. 压力容器, 2020, 37(2): 56-63.
- [15] 王猛. 输氢海底管道材料选择研究[J]. 天然气与石油, 2022, 40(5): 108-115.
- [16] STALHEIM D G, BOGGESS Todd, BROMLEY Darren, et al. Continued microstructure and mechanical property performance evaluation of commercial grade API pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen[C]//Proceedings of IPC 2012 9th International Pipeline Conference, 2012: 1-9.
- [17] 李一哲. X80 管线钢的氢脆性能[J]. 腐蚀与防护, 2021, 42(1): 25-29.
- [18] 张士欢, 王荣, 雒设计. X80 管线钢不同电化学充氢状态下的断裂特性[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(3): 172-173, 177.
- [19] 任若轩, 游双娇, 朱新宇, 等. 天然气掺氢输送技术发展现状及前景[J]. 油气与新能源, 2021, 33(4): 26-32.
- [20] 郑津洋, 马凯, 周伟明, 等. 加氢站用高压储氢容器

- [J]. 压力容器, 2018, 35(9): 35-42, 54.
- [21] MORADI R, GROTH K M. Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(23): 12254-12269.
- [22] MENG B, GU C, ZHANG L, et al. Hydrogen effects on X80 pipeline steel in high-pressure natural gas/hydrogen mixtures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(11): 7404-7412.
- [23] 张一苇, 顾超华, 李炎华, 等. 煤制天然气中氢对X80钢螺旋焊管力学性能的影响[J]. 压力容器, 2020, 37(3): 1-8.
- [24] 史昊, 邢云颖, 王修云. 煤制气环境中氢含量对X80管线钢氢脆敏感性的影响规律[J]. 腐蚀与防护, 2018, 39(5): 336-339, 343.
- [25] 周杰. 低合金钢在涉氢环境中的力学损伤机制的研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2017.
- [26] 李婷婷. CO抑制高压临氢管线氢致脆化机理的研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018.
- [27] 王琴, 李文昊, 伍奕, 等. 抑制混氢输送管道氢脆的最低CO含量研究[J]. 天然气与石油, 2022, 40(2): 79-86, 143.
- [28] 王洪海, 陈俊德, 陈冬, 等. 高强度低合金钢氢脆预防措施[J]. 石油化工设备, 2018, 47(5): 48-55.
- [29] 万晓景, 杨柯, 张文龙, 等. 在低合金钢中氢与钒钛的交互作用[J]. 钢铁钒钛, 1990, 11(1): 22-27, 40.
- [30] RAMIREZ E, GONZALEZ-Rodriguez J G, TORRES-Islas A, et al. Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel[J]. Corrosion Science, 2008, 50(12): 3534-3541.
- [31] ZHAO M C, SHAN Y Y, FU R X, et al. Investigation on the H₂S-resistant behaviors of acicular ferrite and ultra-fine ferrite[J]. Materials Letters, 2002, 57(1): 141-145.
- [32] 刘斌, 韦奉, 牛辉, 等. 微观组织对X80直缝焊管与高压氢相容性影响研究[J]. 焊管, 2022, 45(11): 1-9.
- [33] CARNEIRO R A, RATNAPULI R C, LINS V. The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking[J]. Materials Science & Engineering: A, 2003, 357(1-2): 104-110.
- [34] 蒋庆梅, 张小强. 氢气长输管道钢管选材研究[J]. 油气田地面工程, 2016, 35(9): 1-3.
- [35] 陈林, 董绍华, 李凤, 等. 氢环境下压力容器及管道材料相容性研究进展[J]. 力学与实践, 2022, 44(3): 503-518.
- [36] MURAKAMI Y, KANEZAKI T, SOFRONIS P. Hydrogen embrittlement of high strength steels: Determination of the threshold stress intensity for small cracks nucleating at nonmetallic inclusions[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2013, 97: 227-243.
- [37] 胡亮, 陈健, 汪兵, 等. 电化学充氢条件下夹杂物对管线钢氢致开裂敏感性的影响[J]. 机械工程材料, 2015, 39(9): 25-31.
- [38] 蒋伟. 焊接工艺对X80钢临氢管线环焊接头残余应力与氢富集的影响[D]. 青岛: 中国石油大学, 2019.
- [39] 陈瑞, 郑津洋, 徐平, 等. 金属材料常温高压氢脆研究进展[J]. 太阳能学报, 2008, 29(4): 502-508.
- [40] 郑津洋, 周池楼, 徐平, 等. 高压氢环境材料耐久性测试装置的研究进展[J]. 太阳能学报, 2013, 34(8): 1477-1483.
- [41] 白永芳. X80直缝埋弧焊管焊接接头的疲劳性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2018.
- [42] 谢萍, 伍奕, 李长俊, 等. 混氢天然气管道输送技术研究进展[J]. 油气储运, 2021, 40(4): 361-370.
- [43] NOUR-Eddine Laadel, MOHAMED El Mansori, NAN Kang, et al. Permeation barriers for hydrogen embrittlement prevention in metals—A review on mechanisms, materials suitability and efficiency[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(76): 32707-32731.
- [44] 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.
- [45] 周池楼, 何默涵, 肖舒, 等. 不锈钢表面阻氢涂层研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(9): 3458-3468.
- [46] 戴佳敏. Al₂O₃-TiO₂复合涂层的制备及其阻氢性能的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2020.
- [47] 冯旻祎, 扈俊颖, 钟显康. 氢渗透对L360QS钢表面涂层剥离的影响[J]. 腐蚀与防护, 2021, 42(5): 13-17, 81.
- [48] 潘晓霞, 谭云, 丰杰, 等. Al+Al₂O₃复合阻氢涂层的研究[J]. 材料保护, 2000, 33(9): 46-47.
- [49] 张建荣, 高继轩, 吴燕, 等. 热喷涂复合涂层是预防氢鼓包腐蚀破坏的有效手段[J]. 中国锅炉压力容器安全, 2001, 17(2): 14-17.
- [50] 张万里, 彭斌, 蒋洪川, 等. Nd-Fe-B永磁材料氢脆过程及Al+Al₂O₃阻氢涂层研究[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(4): 380-383.
- [51] 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.

(收稿日期: 2022-10-21)