

引用格式:张琰,肖杰.工业氢气管道材料的选材策略研究[J].有色设备,2025,39(4):36-41,68.

ZHANG Yan, XIAO Jie. Research on material selection strategies for industrial hydrogen pipelines[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2025, 39(4): 36-41, 68.

工业氢气管道材料的选材策略研究

张琰¹, 肖杰²

(1. 中石化上海工程有限公司, 上海 200127; 2. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘要] 工业氢气管道在氢能产业链中承担关键输送职能,但其材料在氢气环境下的氢致失效问题严重威胁系统安全性。本文系统分析了氢气对管道材料的损伤机理,重点阐释氢脆(低温氢损伤)与氢腐蚀(高温化学反应)的微观作用机制及影响因素;基于国内外标准对比,评述碳钢、奥氏体不锈钢等常用材料的氢相容性差异,指出低碳钢适用于中低压工况和奥氏体不锈钢适用于高压高纯氢环境最优选;结合化石能源制氢、工业副产氢及可再生能源制氢三类装置的工程案例,提出材料选型策略与防护建议。研究结果为氢气管道材料的标准化设计及安全运维提供理论依据,对推动氢能基础设施的轻量化与可靠性提升具有重要参考价值。

[关键词] 工业氢气管道; 材料应用; 氢脆; 氢腐蚀; 材料选用; 低碳钢; 奥氏体不锈钢

[中图分类号] TK91; TG14

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2025)04-0036-05

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2025.04.004

0 前言

氢能,是公认的清洁能源,被誉为 21 世纪最具发展前景的二次能源^[1],在全球能源结构转型和“双碳”目标的推动下,氢能正迎来快速发展。然而,氢气在输送过程中易与管道材料发生相互作用,导致氢脆和氢腐蚀等失效问题,严重影响管道系统的安全性和服役寿命。特别是在高纯氢、高压或高温工况下,传统碳钢和低合金钢的氢损伤风险显著增加,而奥氏体不锈钢等高性能材料的成本较高,限制了其大规模应用。因此,如何科学选材并优化管道设计,成为氢能基础设施建设的核心挑战之一^[2]。

目前,国内外针对氢气管道材料的研究主要集中在抗氢脆性能评估和高温氢腐蚀防护两个方面。例如,美国 ASME B31.12 标准通过降低许用应力来缓解氢脆风险,而我国国内规范则倾向于提高材料本身的抗氢脆性能以提高安全性。然而,现有研究仍存在以下不足:①对氢损伤的微观机制(如氢原子在晶界/位错的扩散行为)缺乏系统性分析;②不

同制氢工艺(如化石能源制氢、电解水制氢)对材料性能的影响尚未充分对比;③工程实践中仍依赖经验选材,缺乏基于多因素耦合的定量评估方法。

针对上述问题,本文结合材料科学与工程力学,系统研究氢气对管道材料的损伤机理,重点分析氢脆(低温氢致开裂)和氢腐蚀(高温脱碳反应)的临界条件及影响因素。基于国内外标准对比,提出适用于不同工况(压力、温度、氢气纯度)的选材策略,并结合典型工业制氢装置案例(如煤制氢、电解水制氢等),探讨碳钢、低合金钢、奥氏体不锈钢等材料的适用性边界。

1 氢气对管道材料的影响机理

氢气管道在运行时产生的失效风险主要为氢致失效,可分为氢脆和氢腐蚀。其中,在常温及较低温度(通常为室温至 100 °C 左右)下,氢脆较易发生,当温度高于 200 °C 时^[3],以高温脱碳为主,称为氢腐蚀。针对工业氢气管道,主要的失效模式有泄漏(密封失效)、内部的氢致失效(氢脆、氢腐蚀)、外部环境腐蚀及结构件的破坏,其中以氢脆和氢腐蚀危

[收稿日期] 2025-02-06

[第一作者] 张琰(1989—),女,山东济宁人,硕士研究生,工程师,主要从事化工项目管理工作。

[基金项目] 国家自然科学基金项目(52262034)。

害性最大。

1.1 氢脆

氢脆是指金属材料在氢的作用下,氢原子会渗透到钢材内部,使得钢材晶粒间原子的结合力降低,从而导致其力学性能(如韧性、强度)显著下降,甚至发生脆性断裂的现象。这种现象广泛存在于接触氢气的金属构件(如管道、容器、阀门等)中,是氢气工业应用中需重点防控的风险之一。目前得到普遍认可的氢脆机理有4种(图1)^[4]:①弱键理论(图1(a)):氢原子溶入金属材料晶格中导致原子结合力下降,导致脆性断裂产生;②氢压理论(图1(b)):

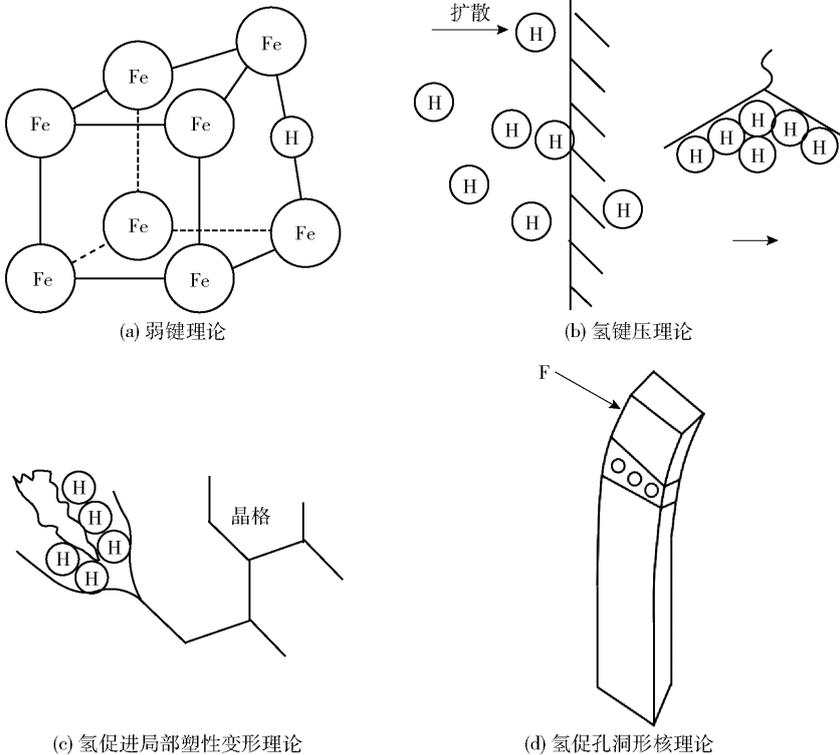


图1 氢脆机理示意

Fig.1 Schematic diagram of hydrogen embrittlement mechanisms

氢脆发生的主要影响因素如下。①敏感材料。一般为较高强度的碳钢或低合金钢。②氢含量。金属中氢含量越高,氢脆越易发生。③应力强度。该应力既可以是材料在操作运行时承受的应力,也可以是制造过程中产生的残余应力,应力越高,氢原子向缺陷聚集的驱动力越大,裂纹扩展速度越快。④温度条件。低温下氢原子扩散较慢,氢脆风险较低,中温时氢扩散活跃,氢脆最严重。只要排除这4个因素中的任何一个,就能够在一定程度上预防氢脆

氢原子渗透至材料内部后,并非均匀分布,而是倾向于在应力集中区域或微观缺陷处(如晶界、夹杂物、位错堆积处)聚集,聚集的氢原子导致材料脆化微裂;③氢促进局部塑性变形理论(图1(c)):在应力作用下,氢在裂纹尖端聚集,降低微裂纹的表面能,使得微裂纹扩展所需消耗的形变功下降,导致材料韧性降低,从而产生断裂;④氢促空洞形核理论(图1(d)):金属材料在塑性变形过程中应变累积会产生空位或纳米孔洞,氢原子进入材料后会促使空位及纳米孔萌生及变大,这些空位及纳米洞聚集后在氢原子作用下形成裂纹并导致材料断裂^[5]。

的发生。

1.2 氢腐蚀

高温氢腐蚀是氢气对工业管道材料的另一种损伤方式。当金属材料长期与高温、高压的氢气接触时,氢原子或氢分子会与钢中的碳化物(渗碳体)发生化学反应,生成甲烷气体。这一反应会导致钢材表面出现脱碳现象,而在钢材内部反应生成的甲烷气体聚集在晶界或钢材内部的缺陷处无法从钢中扩散出去,造成很高的压力,使钢材产生微裂纹或鼓

泡,进而造成钢材的强度、塑性和韧性显著下降,最终导致管道失效。氢腐蚀一般发生在 200 °C 以上的

操作工况条件下,本质是高温高压下的化学反应与扩散共同作用,氢腐蚀机理示意如图 2 所示^[4,6]。

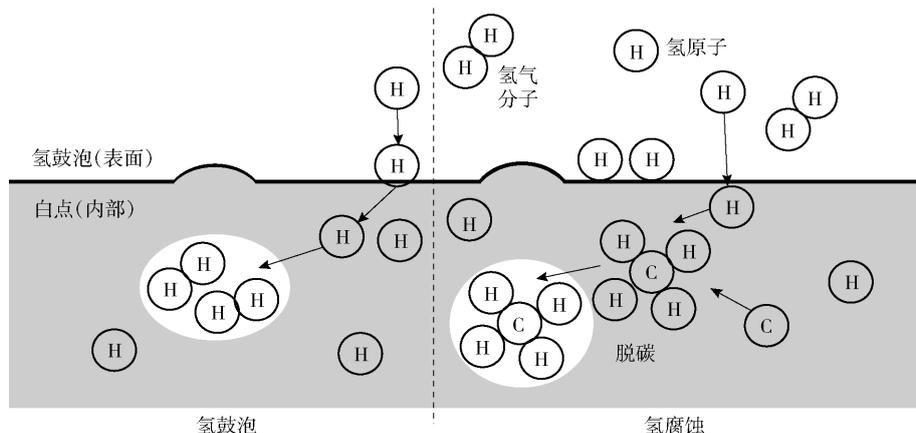


图 2 氢腐蚀机理示意

Fig. 2 Schematic diagram of hydrogen corrosion mechanisms

2 工业氢气管道常用材料及适用性分析

氢气对管道产生的失效,受氢气的压力、纯度、环境温度、管道强度、变形速率及钢材的微观组织等影响。由于氢气极易泄漏和最小点火能低,发生重大事故的概率大,亟需在氢气管道材料的安全性方面开展更多研究。对于工业装置来说,由于工艺反应需在特定的流程和温压条件下进行,这些条件是保证反应效率和产物纯度的核心要素,一般不能通过改变工艺反应条件来防止氢脆及氢腐蚀,工程上一般通过提高材料本身的抗氢脆性能和降低管道系统应力两个方面采取措施^[7]。国内的规范主要侧重于提高材料本身的抗氢脆性能来防止氢脆^[8]。而美国标准 ASME B31.12 则通过管道系统的材料和应力 2 方面来防止氢致失效^[9],一方面要求管道系统采用与氢气相容的材料,另一方面又通过增加材料性能系数来降低管道系统内的应力水平。

2.1 碳钢和低合金碳钢

根据氢脆原理,如材料的微观组织含有较多的非金属夹杂物和疏松结构(如气孔、偏析等),会成为氢原子聚集的优先位置,氢原子在应力作用下易在这些区域富集,导致材料韧性下降和脆性断裂,显著增加氢脆风险。根据氢腐蚀原理,碳含量较高,在高温(>200 °C)高压氢气环境中易发生氢腐蚀。国内外标准(如 ASME B31.12、GB 50177)明确要求氢气管道材料需具备低氢脆敏感性和稳定的微观组

织。沸腾钢、半镇静钢及 A 级镇静钢等材料因无法满足抗氢脆性能要求而被禁用。

在工业氢气管道中,低碳钢有着广泛的应用。对于最小屈服强度小于 350 MPa、最小抗拉强度小于 550 MPa 的低碳钢(如 20#、A106、16Mn 等),微观组织相对稳定,氢原子在材料中的扩散和聚集倾向较弱,显著降低了氢脆风险,中低压工况(≤ 21 MPa)下应力水平较低,进一步减少了氢脆发生的条件。当管道系统在低应力水平下运行时,几乎没有出现过管道失效的重大案例。根据《石油化工管道设计器材选用规范》(SH/T 3059),低碳钢适用于设计压力 ≤ 21 MPa 且温度 ≤ 200 °C 的输氢管道系统。在 21 MPa 以上高压工况下,氢原子扩散速率和富集程度显著增加,碳钢在高压下需通过增加壁厚来维持强度,但厚壁结构会引入更高的残余应力,与氢原子协同作用将加速裂纹扩展,可能引发突发性脆性断裂;若温度升高,碳钢管材则存在氢腐蚀的风险,所以高温高压下需要采取相应的防护措施。

低合金碳钢是在碳钢的基础上添加了锰、铬、钼等合金元素,从而提高了管材的耐腐蚀性和耐高温性能,主要用于防止钢材在高温氢介质中发生氢腐蚀,因此一些高压高温氢气输送管道中被广泛应用。然而,随着材料抗拉强度和屈服强度的增加,钢材发生氢脆的情况会更加明显。同时,由于合金元素的存在,这类材料的焊接难度较大,而且焊缝可能具有较高的硬度,可能会导致亚临界裂纹的扩展,因

此在氢脆温度范围内应谨慎使用。

在高温情况下, Nelson 曲线界定了碳钢和低合金钢在高温高压氢气环境中的安全使用边界。该曲线通过试验数据绘制,明确不同材料在特定温度-压力组合下发生氢腐蚀的临界条件。碳钢和低合金钢可依据此曲线规避高温氢腐蚀^[10]。

2.2 奥氏体不锈钢

奥氏体不锈钢具有稳定的面心立方晶体结构,氢原子在其中扩散速率极低,且不易与碳化物反应生成甲烷,是不锈钢中抗氢脆性能最强的一种。氢气介质对稳定的奥氏体不锈钢的机械性能几乎没有任何影响,即使在高温高压氢气中也不会发生脱碳反应,是高温高压下氢气管道用材的最佳选择。但是,亚稳定的奥氏体不锈钢(如 S30403、S31603、S32168 等)在受到冷弯、机加工等影响时,材料可能会经历从奥氏体向马氏体的微观结构变化,从而使材料发生氢脆,因此在加工过程中需要采取相应的材料热处理等措施。而马氏体、铁素体和双相不锈钢由于极易受到氢脆的影响,应避免在氢气工况中使用。

2.3 铝及铝合金

铝合金在干燥氢气中对氢脆的敏感性非常低,具有良好的抗氢脆性,使其成为某些氢气管道的合适材料。但由于铝具有很低的氢溶解度,当处于潮湿氢气环境时,铝及铝合金表面会形成水膜,氢气溶解于水膜后,在金属表面发生电化学反应产生氢原子,这些活性氢原子通过吸附作用进入铝合金基体,铝合金中的晶界、位错和析出相会成为氢陷阱,导致局部氢浓度升高,极易发生氢脆^[11],应尽量避免使用。另外,与钢相比,铝的强度较低,当用于氢气管道时,应谨慎使用,并控制管道系统内的应力水平,一般不能应用于高压氢气管道。

2.4 其他金属材料

研究表明,无氧铜耐氢脆性优异,可用于氢气工况。但当铜及铜合金含有氧元素时,溶解的氢和氧会发生反应生成水,有可能引起氢脆,导致管道失效。因此,需要通过控制铜和铜合金的含氧量及氢气的湿度来提高其耐腐蚀性能。镍及镍合金对氢脆十分敏感,不应在氢气介质的管道中使用。钛及钛合金在氢气环境中会严重脆化,不应在氢气介质中使用。铸铁类材料,包括灰铸铁、可锻铸铁和球墨铸铁等,不可用于氢气介质管道。

工业氢气管道材料应用中还存在很多问题,如材料与工况适配性有待提升、材料防护技术不够完善、新型材料研发应用滞后等,在未来的发展过程中要优化现有材料性能,强化材料应用监测与评估、加大新型材料研发力度等助力氢气管道材料的应用。

3 工业制氢装置中氢气管道材料应用案例

工业氢气的制取方式可分为化石能源制氢、工业副产氢及可再生能源制氢三大类,从目前情况来看,我国氢气的制取仍以化石能源制氢为主,以工业副产品作为补充,分别占比约 77.3% 和 21.2%,可再生能源制氢主要为电解水制氢为主,约占 1.5%。后期可再生能源制氢的占比将逐年提高,到 2050 年,预计约 70% 的氢由可再生能源制取,20% 由化石能源制取,10% 由生物制氢等其他技术供给^[12]。常见的工业制氢装置如表 1 所示。

表 1 常见的工业制氢装置

Table 1 Common industrial hydrogen production units

| 制取方式 | 工艺路线 | 技术成熟度 |
|---------|-------------|-------|
| 化石能源制氢 | 煤制氢 | 成熟 |
| | 天然气制氢 | 成熟 |
| | 煤制氢 + CCS | 示范 |
| | 天然气制氢 + CCS | 示范 |
| 工业副产氢 | 甲醇裂解制氢 | 成熟 |
| | 芳烃重整副产氢 | 成熟 |
| | 焦炉煤气副产氢 | 成熟 |
| 可再生能源制氢 | 水电解制氢 | 初步成熟 |
| | 生物质制氢 | 基础研究 |
| | 风力发电制氢 | 基础研究 |

3.1 化石能源制氢装置

在化石能源制氢装置中,低碳钢是常用的管道材料。例如,煤制氢装置中,变压吸附后的工业氢气管道(一般温度在 120 °C 以下)基本以低碳钢如 20#、A106、16Mn 的无缝钢管为主;对于在介质温度高于 200 °C 的氢气部分,由于存在高温氢腐蚀,一般按 Nelson 曲线选用相应的铬钼合金钢材料如 1Cr5Mo 等无缝钢管为主;有酸性气体介质如 CO₂ 存在的管道以不锈钢管道为主。天然气制氢、煤制氢 + CCS、天然气制氢 + CCS、甲醇裂解制氢等其他化石能源

制氢装置的管道材料选用情况与煤制氢装置类似,根据不同的工况条件选用合适的材料^[13]。

3.2 工业副产氢装置

工业副产氢气是指现有工业在生产目标产品的过程中生成的氢气,目前主要形式有烧碱(氢氧化钠)行业副产氢气、钢铁高炉煤气可分离回收副产氢气、焦炭生产过程中的焦炉煤气可分离回收氢气、石化工业中的乙烯和丙烯生产装置可回收氢气^[14]。其中的氢气管道,在中低压、温度不高且无特殊腐蚀介质的工况下,多采用低碳钢材料;当存在高温、腐蚀等特殊工况时,则选用铬钼合金钢或不锈钢等材料。

3.3 可再生能源制氢装置

可再生能源制氢技术是将可再生能源通过风机、太阳能电池、水泵等发电机组转换成电能,电能通过电解水制氢设备转换成氢气,对于以上可再生能源制氢装置,由于目前装置处于试验阶段,规模普遍较小,一般均采用 06Cr19Ni10 不锈钢作为管道主要材料,以应对可能的复杂工况和较高的氢气纯度要求,降低氢脆等风险^[15]。

4 结论

本文系统分析了氢气对管道材料的损伤机理及工业应用中的选材策略。

1) 氢脆主要表现为氢原子渗透至钢材内部导致力学性能下降,尤其在应力集中区域更为显著;而氢腐蚀则发生在 200 ℃ 以上高温环境,氢气与钢中碳化物反应生成甲烷造成材料脱碳和微裂纹。

2) 通过对常用管道材料的评估发现,低碳钢适用于中低压工况,奥氏体不锈钢因其优异的抗氢性能成为高压高纯氢环境的首选,但需注意加工过程中的相变问题。工程应用方面,我国当前以化石能源制氢为主,多采用低碳钢和低合金钢管道;而新兴的可再生能源制氢装置由于工况复杂,建议采用不锈钢管道以降低风险。

本文为氢气管道材料的选择提供了理论依据,通过对比分析国内外标准规范,提出了针对不同制氢工艺(化石能源制氢、工业副产氢、可再生能源制

氢)的管道材料选型策略,为氢能基础设施的安全设计和运维提供了实践指导。

未来需进一步加强材料性能监测和新型抗氢材料的研发,建立多因素耦合的定量评估体系,结合数字孪生技术实现材料失效的实时预测,以推动氢能基础设施的安全可靠发展。

[参考文献]

- [1] Ghosh T K, Prelas M A. Energy resources and systems: renewable resources (volume 2) [M]. Columbia; Springer, 2011: 495 - 629.
- [2] Yilmaz Fatih, Murat Ozturk, Resat Selbas. Design and thermodynamic modeling of a renewable energy based plant for hydrogen production and compression [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45 (49): 26126 - 26137.
- [3] 压力管道规范 工业管道: GB/T 20801 [S].
- [4] 李希龙, 谭应军, 胡元旭, 等. 氢气长输管道的设计与应用 [J], 大氮肥, 2024, 47 (4): 263 - 267
- [5] 董绍华. 油气管道氢损伤失效行为研究进展 [J]. 油气储运, 2000, 19 (4): 1 - 6.
- [6] Steels for hydrogen service at elevated temperatures and pressures in petroleum refineries and petrochemical plants: API RP 941—2008 [S].
- [7] 张小强, 蒋庆梅. 在已建天然气管道中添加氢气管材适用性分析 [J]. 压力容器, 2015, 32 (10): 17 - 22.
- [8] 氢气站设计规范: GB50177 [S].
- [9] Hydrogen piping and pipelines: ASME B31. 12—2014 [S].
- [10] 石油化工管道设计器材选用规范: SH/T 3059 [S].
- [11] 樊志彬, 高智悦, 宗立君, 等. 1050A 铝合金在山东不同典型环境中的大气腐蚀行为特征研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2024, 44: 1055 - 1063.
- [12] 韩红梅, 杨铮, 王敏, 等. 我国氢气生产和利用现状及展望 [J]. 中国煤炭, 2021, 47 (5): 59 - 63
- [13] 王金富. 制氢装置管道材料的选用 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2004, 21 (3): 19 - 22.
- [14] 许毛, 张贤, 樊静丽, 等. 我国煤制氢与 CCUS 技术集成应用的现状、机遇与挑战 [J]. 矿业科学学报, 2021, 6 (6): 659 - 666.
- [15] 张丽, 陈硕翼. 风电制氢技术国内外发展现状及对策建议 [J]. 科技中国, 2020 (1): 13 - 16.

(下转第 68 页)

intensity distribution became more dispersed, indicating that the basal texture of the sheet weakened. The tensile strength of the asynchronous warm rolled sheet was up to 253.9 MPa, and the maximum elongation was 10.9%. In a room-temperature environment, the deformation amplitude of the sheet was relatively small, and the maximum cupping depth could reach 2.7 mm. The forming limit diagram (FLD) of the warm rolled sheet was drawn through the rigid die bulging experiment. The rigid die bulging experiment was simulated by the finite element analysis method, and the simulation data were compared with the numerical simulation FLD. The results showed that the two were highly consistent in the forming limit. Asynchronous warm rolling weakens the texture by the rotation and recrystallization of grains during sheet deformation, thereby improving the formability of the sheet, providing a possibility for the development of high-performance magnesium alloy thin sheets and even foils.

Keywords: magnesium-manganese alloy; asynchronous warm rolling; formability; numerical simulation; deformed alloy; high strength; corrosion resistance ▲

(上接第 40 页)

Research on material selection strategies for industrial hydrogen pipelines

ZHANG Yan¹, XIAO Jie²

(1. SINOPEC Shanghai Engineering Co., Ltd., Shanghai 200127, China;

2. School of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Industrial hydrogen pipelines serve a crucial function in the hydrogen energy supply chain, while hydrogen-induced material failures present substantial safety concerns. The study conducts a systematic analysis of hydrogen-induced damage mechanisms in pipeline materials, with particular emphasis on elucidating the microscopic processes and influencing factors of both hydrogen embrittlement (low-temperature hydrogen damage) and hydrogen corrosion (high-temperature chemical reactions). Through comparative evaluation of domestic and international standards, hydrogen compatibility differences among common materials including carbon steel and austenitic stainless steel are assessed. The analysis demonstrates that low-carbon steel is appropriate for medium- and low-pressure applications, whereas austenitic stainless steel represents the optimal solution for high-pressure and high-purity hydrogen environments. By incorporating engineering case studies from fossil fuel-based hydrogen production, industrial by-product hydrogen, and renewable energy-based hydrogen production systems, comprehensive material selection strategies and protective measures are developed. The research findings establish a theoretical framework for standardized design and safe operation of hydrogen pipeline materials, while providing valuable insights for improving the lightweight characteristics and reliability of hydrogen infrastructure.

Keywords: industrial hydrogen pipelines; material application; hydrogen embrittlement; hydrogen corrosion; material selection; low-carbon steel; austenitic stainless steel ▲