

材料与氢的“不解之缘”

陶轶琦

(上海大学材料科学与工程学院材料研究所, 上海 200072)

现代工业的发展离不开能源,石油、天然气等传统能源在地球上的储量有限,且资源分布不均,而我国需求量较大,是化石燃料的进口大国。但化石燃料在使用过程中对环境造成的空气污染不符合我国的可持续发展的理念,更是与“双碳目标”背道而驰。因此,我们迫切地需要寻找一种储量丰富的新能源。氢能正是我们解决能源危机和环境污染两大问题时所期待的新能源之一^[1]。

氢与金属材料联系紧密。氢原子十分活泼,在氢气在制造、运输以及使用过程中可能与金属反应生成氢化物或氢化合物,对材料会产生一定的负面影响,严重的甚至会导致事故发生。因此,我们在利用氢能的同时,要防止或减轻氢对材料造成的腐蚀或者损伤,重视与氢接触的材料安全性的问题。

1. 氢的基本性质

在整个宇宙中,氢是最常见的元素,氢元素占据了太阳质量的75%左右,科学家推测在太阳刚形成的时候其主要成分也是氢元素,如此丰富的氢含量能够确保太阳持续进行热核反应,并释放出地球所需要的光和热。

在地球上,氢元素含量占比仅为0.76%左右,且大部分都是水的形式存在的,例如海洋中的水,因此,海洋中富含氢元素。自然界中,氢原子是最小的原子,因此有很多独特的性质,氢得到一个电子成为氢阴离子可构成氢化物,氢失去一个电子成为氢离子,可构成各种化合物,实际上,氢除了与稀有气体元素之外的其他所有元素都可以构成化合物,是自然界的“社交达人”。在工业中,氢气也有相当广泛的应用,在化学工业中氢气是合成氨、甲醇的主要原料,也是石油的脱硫剂;在电子工业中,氢气的作用是保护气体;在冶金工业中,氢气被用作还原气体和保护性气体;在油脂工业中,氢气用于制造人造奶油。

氢元素的发现历经波折,早在17世纪,就有科学家发现铁屑与酸接触时会产生一种气体,但最早把氢气收集起来的是在1766年,卡文迪许通过排水集气法收集到的气体,他发现这种气体与空气混合在一定比例范围内时,点火会发生爆炸,紧接着他还发现这种气体与氧气反应生成的产物是水,但当时还是燃素说

统治科学界的时候，卡文迪许最终并没有认为自己发现了一种新元素。直到 1787 年，拉瓦锡在重复了卡文迪许的实验的基础上，正式提出了氢元素。

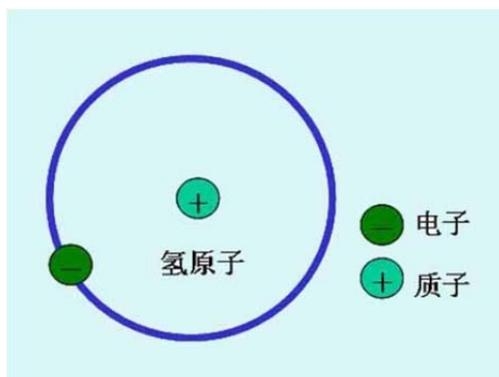


图 1 氢原子结构示意图

(<https://baike.baidu.com/pic/%E6%B0%A2%E5%8E%9F%E5%AD%90/4977951/1/a8ec8a13632762d064ab1e29aaec08fa503dc68b?fr=lemma#a id=1&pic=a8ec8a13632762d064ab1e29aaec08fa503dc68b>)

如图 1 所示，为氢的原子结构示意图，氢原子含有一个正价的质子与一个负价的电子，他们被库仑定律束缚于原子内。氢有三种同位素，分别是氕、氘、氚，如图 2 所示。氕的原子核内只有一个质子，质量数为 1，其天然丰度为 99.985%，它是宇宙中含量最多的元素；氘的原子核内有一个质子和一个中子，在大自然中的含量约为一般氢原子的 1/7000，氘用于核聚变反应，只有在极高温和高压的条件下才能让核外电子摆脱原子核的束缚，让两个原子核能够相互碰撞发生聚合作用，在此过程中有巨大的能量释放出来，不受控制的核聚变已经有了广泛的应用，比如核聚变；氚是氢的放射性同位素，质量数为普通氢原子的三倍，自然界中极少存在，主要从核聚变反应制得。

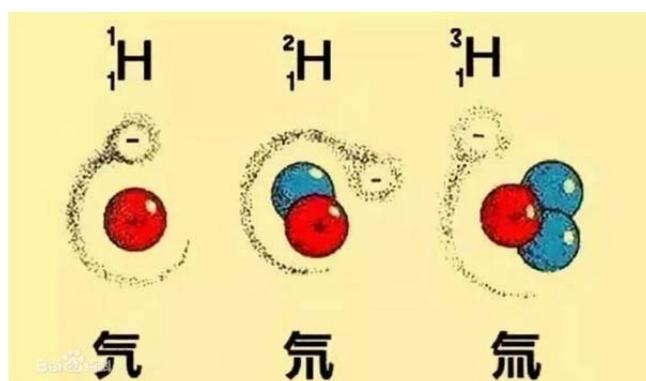


图 2 氕氘氚的原子结构示意图

(<https://baike.baidu.com/pic/%E6%B0%95%E6%B0%98%E6%B0%9A/8757957/1/8b13632762d0f703918fd396a9b6463d269759ee6f6e?fr=lemma#aid=1&pic=8b13632762d0f703918fd396a9b6463d269759ee6f6e>)

氢原子在核聚变反应中起着极为关键的作用，氢的同位素氘、氚作为核聚变反应的原料在一定条件下发生原子核互相聚合作用，生成新的质量更重的原子核，并伴随着巨大的能量释放。

氢原子是体积最小的原子，因此很容易在晶格间隙中移动，像一个活泼的小朋友在人群间自由穿梭。氢离子是氢原子失去一个电子得到的，仅有一个带正电荷的原子核，因而比氢原子的体积更小，氢离子是体积最小的离子，如图 3 所示。氢离子浓度与溶液的 pH 值有着紧密的联系，取氢离子浓度的负对数来表示溶液的酸碱度，即 pH 值，而 pH 值与材料的腐蚀又密切相关。



图 3 氢离子结构示意图

(<https://iknow-pic.cdn.bcebos.com/908fa0ec08fa513d678cb9a32d6d55fbb2fbd9ad>)

氢气是地球上已知的密度最小的气体，可以作为飞艇和氢气球的填充气体。氢气同时作为一种清洁能源，易燃，燃点为 574°C，氢气燃烧时热值很大，既可以作为燃料产生热能，又可以用于燃料电池产生电能。氢气在燃烧过程中不排放污染物颗粒及有害气体，是理想的清洁能源，但氢气被直接排入大气会与大气中的羟基自由基发生反应，反应后会增加甲醛的浓度，延长大气中甲烷的停留时间，产生更为严重的温室效应。因此应避免氢气泄露直接排入大气中。

氢气很容易从任何电网电源、石油、天然气、核能和许多可再生能源中获得，主要制氢途径有以下四种：(1) 基于煤、天然气等化石燃料的重整制氢；(2) 以焦炉煤气、氯碱尾气、丙烷脱氢等为代表的工业副产氢；(3) 基于新型清洁能源的电解水制氢；(4) 基于清洁能源的太阳能光解水制氢、生物质制氢、热化学循环制氢等制氢新技术。其中工业副产氢，煤制氢，天然气制氢等技术都很成熟，特

别是工业副产氢，如焦炉煤气里的氢，作为副产品不能直接利用，一般都是直接当做燃料燃烧，如果能把这部分氢气利用起来将会提高它的利用价值。另外，基于清洁能源制氢将成为未来制氢技术的一个重要发展方向。

图 4 为利用不同能源发电，电解水制造氢气的方法，并列出了各种对氢气进行合理利用的途径。如氢能汽车、精炼石油、金属提纯、直接加热等用途。

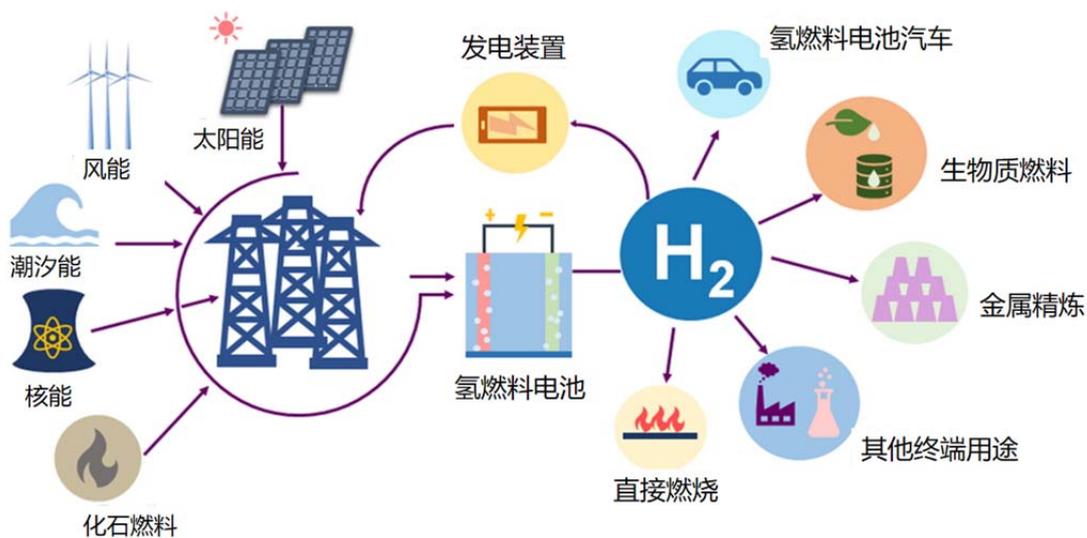


图 4 清洁能源制氢以及氢能的利用途径^[2]

作为目前世界上密度最小的气体，氢气每天都在从管道、阀门和压缩气瓶中泄露。并且氢气在生产制造和运输使用的过程中，其中排放到大气中的氢气约有 1%~10%。

研究人员称，大气中蕴含一吨的氢气温度将会比同等量二氧化碳的温度高约 11 倍。要知道，氢气在大气中的寿命为 2 年左右，因此它不仅会影响平流层中的臭氧层还会严重影响大气中的甲烷产生较大影响的温室效应。

氢与材料有着相互依存的关系，上述这些特性决定了氢的特殊地位与作用，也决定了氢与材料的“不解之缘”。

2. 不同环境条件下氢与材料的相互作用

氢与材料不仅交集面广泛，其交互作用也很强烈，且不同条件下交互作用各异。氢能应用的几种工作条件主要有高温高压、高温常压、常温高压以及常温常压，接下来我们将从这四个不同的工作条件来讨论氢与材料的相互作用。

2.1 高温高压条件下氢与材料的相互作用

核聚变，又称热核反应，是典型的高温高压条件。核聚变听上去离我们很遥远，其实我们生活中离不开的太阳每时每刻都在进行核聚变，我们所感受到的阳光的温暖其源头来自于太阳中心的核反应区，该区域内无时无刻在进行着四个氢核聚变成一个氦核的热核反应。根据爱因斯坦的质能转换关系式 $E=mc^2$ ，每秒钟有质量为 6 亿吨的氢经过热核聚变反应为 5.96 亿吨的氦，并释放出相当于 400 万吨氢的能量。

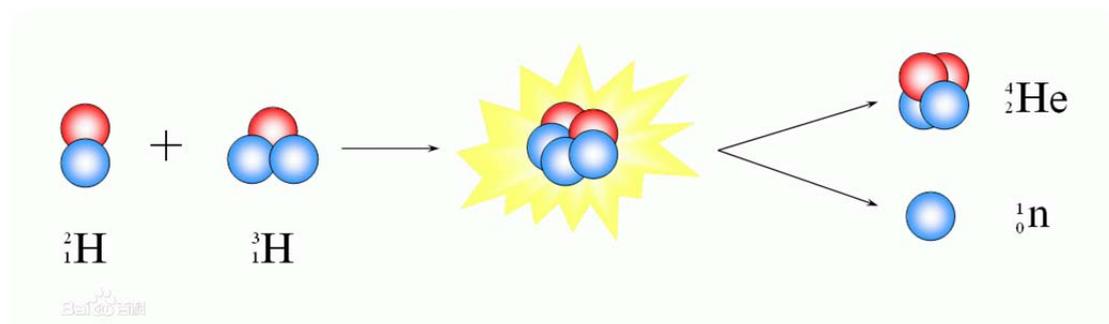


图 5 核聚变反应示意图

(<https://baike.baidu.com/pic/%E6%A0%B8%E8%81%9A%E5%8F%98/426375/0/21e558232ee7907d9822ede4?fr=lemma&ct=single#aid=0&pic=21e558232ee7907d9822ede4>)

如图 5 所示为核聚变反应示意图，氘和氚两种氢原子在超高温和高压的条件下，核外电子摆脱原子核的束缚作用，此过程释放出巨大能量；原子核发生聚合作用，生成氦原子核，中子由于其本身不带电，且质量较大，因此在核聚变过程中逃脱原子核的束缚作用，而单独出来，此过程中释放大量的能量。电子与中子脱离原子核的束缚都释放出了巨大的能量，因此核聚变反应能够释放出原子内部以及原子核内部所蕴藏的巨大能量。

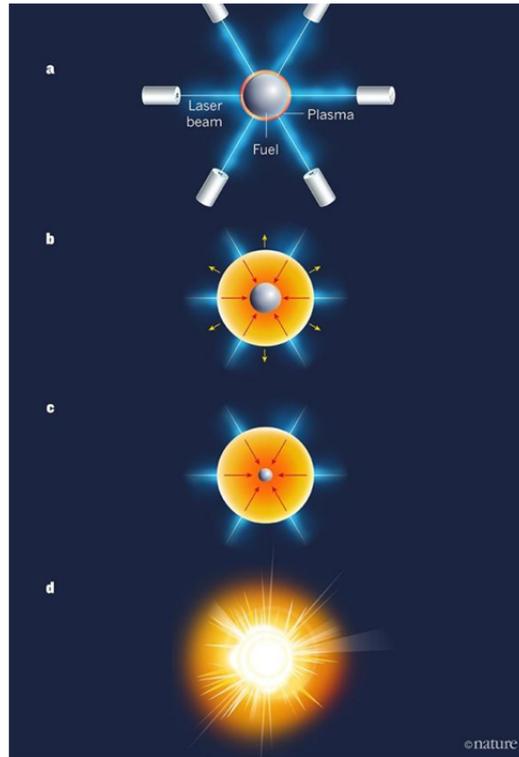


图 6 惯性约束聚变实验示意图^[3]

图 6 为实验室惯性约束聚变实验示意图,使用激光器来内爆核聚变燃料产生等离子体。图中 60 束高功率激光束被引导到一个内含有聚变燃料的毫米大小的胶囊上,胶囊受到很大的压力后爆炸,当爆炸的动能转化为温度和压力,会产生受自身惯性约束的聚变等离子体。等离子体向外喷射,与此同时产生巨大的压缩燃料的力,持续压缩到临界压力后,加热燃料,就会发生核聚变。

目前所实现的大型可控核聚变反应是氢弹的爆炸,我国在上世纪 60 年代已成功研制出第一枚氢弹,并空投爆炸成功。现今研究核武器的趋势是小型化,在战时能够有效可靠地摧毁敌方军事基地^[4]。

核聚变第一壁与氢的同位素氘和氚也有着相关性,第一壁是核聚变中等离子体外的一层固体结构,即真空室壁,它能够封闭等离子体并吸收等离子体 20% 左右的能量。但等离子体中逸出的氢离子对真空室壁会造成严重的腐蚀,因此必须选用合适的材料涂覆在其表面防止该腐蚀进行。

航天器液态氢燃料也是高温高压条件下利用氢能的一个重要方面^[5],液态氢具有较高的热值,即与其他燃料相比,燃烧相同质量的液态氢可以释放更多的热量。

2.2 高温常压条件下氢与材料的相互作用

氢燃料燃气轮机是氢能在高温常压条件下的应用之一^[6]，在现有的燃气轮机的基础上做一些改进就可以满足天然气与氢气混合气体作为燃料运行，甚至纯氢气作为燃料，与天然气、煤气等燃料相比，氢能的利用形式更为多样，且具有丰富的储量、高热值、无污染等优点，用纯氢气作为燃料取代天然气，由于氢气燃烧不排放微粒物以及碳氧化物，每年将减少巨量的碳排放^[7]。

但是氢气燃烧时可以产生氮氧化物的排放，这是因为当空气被加热到足够高的温度时，空气中的 N_2 和 O_2 开始发生反应产生 NO_x ，氮氧化物的污染性极强，直接吸入会对人的身体健康会造成危害，并且它还是导致酸雨的元凶。

为解决氢气燃烧时会产生氮氧化物的问题，采用预混合燃烧器来代替传统燃烧器，如图 7 所示，为氢燃气轮机中的非预混合燃烧器和预混合燃烧器产生的氮氧化物含量对比图，从图中可知，采用非预混合燃烧器时空气通过管道某处时的温度较高，在此位置区间内会产生氮氧化物产物，直接排放会对环境造成污染，处理氮氧化物又要增加额外的成本。而选用预混合燃烧器时的温度曲线没有到达产生氮氧化物的高温区域，因此避免了污染性气体的产生，可以达到接近零氮氧化物排放。

天然气制氢是目前条件下可行性最高的方案，主要由天然气和水蒸汽催化转化、氢气吸附提纯两部分组成。但即使是有天然气制氢的方法，通过天然气管道

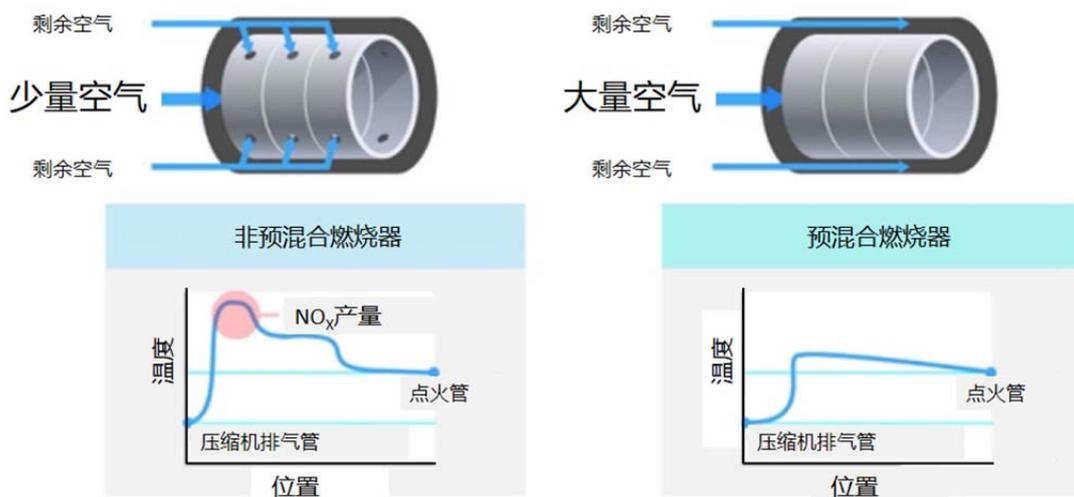


图 7 氢燃气轮机的非预混合燃烧器与预混合燃烧器 NO_x 产量对比

(<https://pics1.baidu.com/feed/b999a9014c086e069dcd09ff70e751fe0bd1cb12.png?token=6f5e550ec8bde4f464c4eae04f263fb6>)

大规模不间断地运输氢气被认为是最方便有效的运输方法。但需要考虑氢气经管道运输时的安全性问题。

目前运用的最多的气体燃料还是天然气与氢气混合作为燃料，纯氢作为燃料的燃气轮机系统较少，未来的发展趋势是研发出氮氧化物产出较少、可操作范围广、燃料配比灵活，并且可以支持纯氢作为燃料的燃烧系统。

2.3 常温高压条件下氢与材料的相互作用

在现有的储氢技术中，常温高压储氢是一种常用的储氢技术^[8]，可以作为氢气运输的一种方法，是将氢能的利用逐渐推广的关键。高压充氢的速度很快，对于加氢站而言，高压储氢具有成本低、储存规模大的优点。对于车用燃料电池而言，采用高压储氢技术可以提高单位体积储氢密度^[9]。

2.4 常温常压条件下氢与材料的相互作用

氢能在常温常压下的应用之一是新能源汽车领域的氢燃料电池。氢燃料电池是将氢气和氧气的化学能直接转换为电能的装置，不仅避免了传统电池充电耗时的问题，且完全无污染，是目前最具有发展前景的新能源方式^[10]。



图 8 新能源汽车

(<https://pic.sogou.com/d?query=%E6%96%B0%E8%83%BD%E6%BA%90%E6%B1%BD%E8%BD%A6&forbidqc=&entityid=&preQuery=&rawQuery=&queryList=&st=&did=2>)

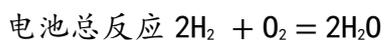
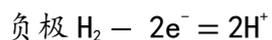


图9 新能源汽车中的“强心脏”——氢燃料电池外形示意图

(<https://mr.baidu.com/r/CxLk9v5udW?f=cp&u=cf31ff9241a07191>)

氢燃料电池比内燃机效率高、无污染、能量密度高，那么它用来替代内燃机做车用发动机是很适合的。但是在产氢、储氢、输氢的等用氢的各个环节中，由于材料与氢发生相互作用引发的服役可靠性问题引起了公众及工业界和学术界的关注^[11]。

氢燃料电池主要是利用电解水的逆反应，即氢气和氧气生成水。在负极上，氢在催化剂的作用下分解成氢离子 H^+ 和电子 e^- 。氢离子进入质子交换膜中并向着正极方向移动，而电子则沿外部电路移向正极。在正极上，氧得电子与氢离子反应生成水。电极反应方程式为



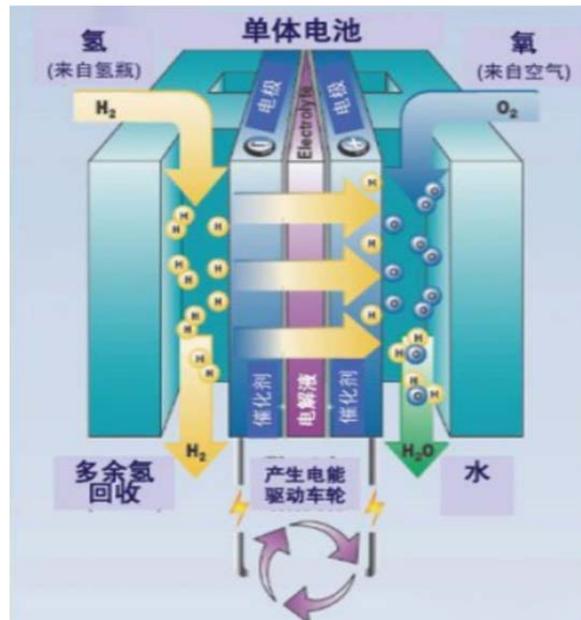


图 10 氢燃料电池原理示意图

(<https://baike.baidu.com/pic/%E6%B0%A2%E7%87%83%E6%96%99%E7%94%B5%E6%B1%A0/10964013/0/034965f4df3a589cf3d38516?fr=lemma&ct=single#aid=0&pic=034965f4df3a589cf3d38516>)

氢燃料电池最大的特点就是反应物不用储存在电池内，氧气和氢气都可以由电池外供给。氢可以通过电解制氢、天然气制氢等方法制得，氧的获得更为容易，由于空气中含有大量氧气也可以直接用作氧化剂^[12]。此外，氢作为可再生能源，同时也是一种通用的能量载体，是储存能量的有效手段，氢燃料电池产生的余电可以用来电解水，生成氢气与氧气，把能量以这种形式储存起来，等待下一次的燃料电池能量转换。氢燃料电池的出现解决了现存的燃料电池中的一大痛点问题：可以利用谷电和废电制氢，达到储能的目的。

我国氢燃料电池为动力的新能源汽车起步较晚，2016年中国扬子江汽车集团首次生产一台常温常压氢能储存公车泰歌号，2018年武汉首批氢燃料电池动力公交车试运行，首座加氢站同步启用。2021年12月，上海将陆续上线31辆氢燃料公交车，覆盖嘉定、奉贤、金山、临港4个区域，目前已配套八座加氢站。

3. 氢对材料的腐蚀

我们在利用氢能的同时要防止或者减缓氢对材料表面的损伤。

在制氢环节，可能发生高温氢腐蚀^[13]，在高温下氢入侵管道设备内部，持续向内部扩散，由于氢原子与氢离子的体积很小，可以很轻松地挤入原子的晶格间隙中对材料造成入侵。氢与设备内部的不稳定碳发生化学反应，形成甲烷气泡。一方面，甲烷气泡挤压周围的金属原子结构，金属原子间距增加，这进一步破坏了设备金属的内部结构；另一方面，甲烷产生显著的内部空隙，该部分中的空隙直接导致金属设备的材料的松散。两者的结合降低了设备的延展性和强度，并导致严重的生产事故，例如部分泄漏和爆裂。

在输氢的环节中，输氢管道、储氢装置外壳长期处于富氢的环境中，能够从环境中吸收氢。氢分子通过吸附分解出原子氢，然后进入金属，其过程可以表示为



一部分氢原子通过吸附扩散进入试样，另一部分复合成氢分子逸出。氢在金属中的溶解度取决于温度和压力，在气体氢与溶解金属中的氢达到平衡时，若氢压越大则金属中的氢浓度越高，氢气在运输过程中及储存过程中需要加压成为液态氢，因此容易对容器材料造成“入侵”。

在用氢的环节，如氢燃料电池的正极上有大量的吸附氢，能够进入电极内部，降低腐蚀反应的阻力。氢原子固溶在金属中占据着晶格最大间隙的位置，如体心立方金属的四面体间隙和面心立方金属的八面体间隙。除了一小部分氢位于间隙位置，大多数氢则位于晶体缺陷处，如晶界、位错、孔隙、共格沉淀、非共格沉淀等处，缺陷处又叫作“陷阱”，能够捕获在晶格间隙中的氢原子，氢原子也可能脱离“陷阱”，进入晶格间隙。溶解的氢与“陷阱”中的氢能够达到平衡，且平衡常数与陷阱的结合能有关，若陷阱结合能较小则平衡常数也较小，氢原子容易从“陷阱”逃出，若缺陷能较大则平衡常数略大，氢原子就难以逃出，而“陷阱”中的氢原子富集会导导致氢致开裂等负面影响^[14]。

氢的有害作用主要是由氢渗透所带来的氢损伤，包括氢脆、氢蚀、氢鼓包、氢致脱碳、氢致微裂纹等。其中氢脆作为脆性断裂，一旦发生会带来较为严重的后果。氢脆是材料内部的显微结构发生了变化而导致的脆性断裂，断裂时像人稍加用力地掰断苏打饼干一样，只要达到断裂条件，材料是能够突然被“掰断”的。

在输氢运氢的过程中由于使用高压液化氢气，导致容器受到长时间的应力应变共同作用下，氢在金属中的扩散和聚集，形成氢脆^[15]。

材料在含氢环境中的时间越长，氢越容易向材料内部渗透扩散，进入试样中的氢含量就越多，但到达一定程度时会达到饱和状态，此后钢中可扩散氢含量不再增加，进入钢中的大量氢原子在夹杂等缺陷处聚集成氢分子，随着氢浓度的增大，钢材会产生不可逆氢损伤的程度增大。高强钢的氢致开裂就是典型的例子^[16]。

4. 材料的析氢腐蚀

水是环境中最常见的物质之一，氢气和氧气反应生成水。工业界常用水作为冷却介质，水与金属材料相接触，在一定的条件下，容易发生腐蚀。

如图 11 所示，为 25° C 下 Fe-H₂O 系统的 E-pH 图，从图 4 中可知，在 H⁺/H₂ 线以下发生腐蚀时会析出氢气，即析氢反应，当环境的 pH 值与材料的腐蚀电位落在该区域内时会发生析氢反应，并且对材料造成了腐蚀，氢气的产生也会进一步的加重材料的腐蚀。

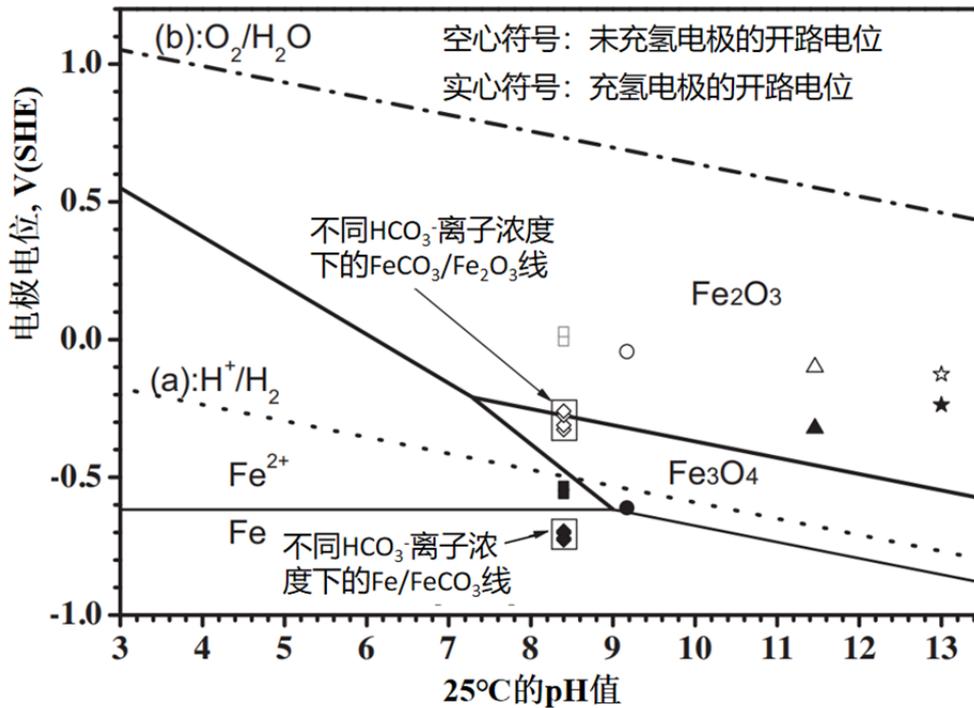


图 11 25° C 时 Fe-H₂O 系统的 E-pH 图^[17]

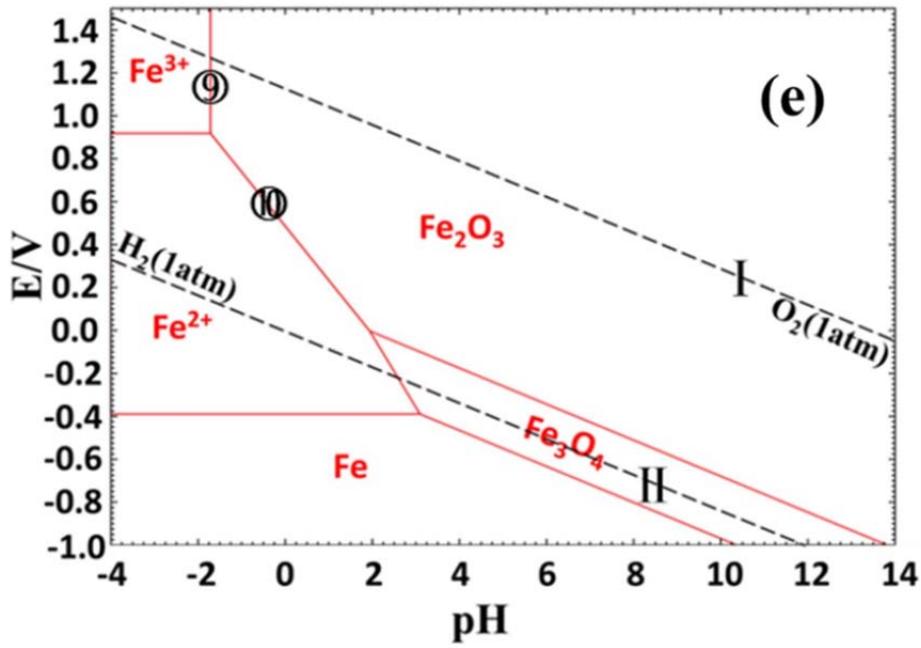


图 12 150°C时 Fe-H₂O 系统的 E-pH 图^[18]

如图 12 所示，为 150 °C 时 Fe-H₂O 系统的 E-pH 图，Fe₂O₃、Fe²⁺、Fe³⁺ 和 Fe₃O₄ 是水优势区的主要相。对比图 4，随温度的上升，H⁺/H₂ 线发生上移，能够发生析氢腐蚀的区域扩大，对材料的腐蚀防护不利，因此，在氢燃料电池工作时应尽量保持较低的温度进行。

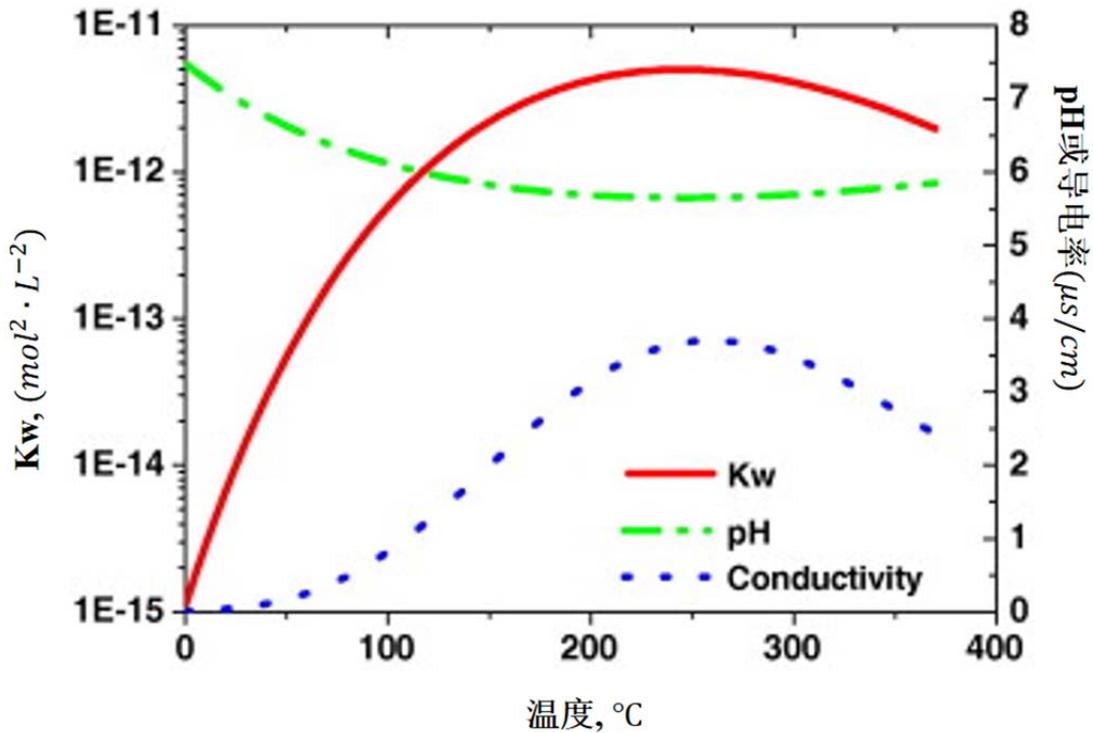


图 13 纯水在不同温度下的 Kw 值、pH 值和电导率值^[19]

如图 13 所示为纯水随温度的增加, Kw 值呈现先增加至 250 °C 左右达到顶峰而后逐渐降低; pH 值随温度的增加, 下降幅度越来越小, 最后趋于平缓。pH 值随温度上升而变小, 逐渐移向析氢腐蚀的区域。图 6 与图 7 都说明了当温度升高时, 材料更有可能发生析氢腐蚀。

5. 氢对材料性能的影响

5.1 氢对材料表面性能的影响

氢对钝化膜的形成也有一定的影响, 渗透氢后, 铁基体上的钝化膜变得不稳定, 氢气降低了钝化膜的开路电位、还原的阴极电荷和电子转移电阻以及氯化物溶液中的耐点蚀性^[20]。氢气还能延迟钝化膜的形成并降低材料在钝化电位范围内的稳定性, 降低了对电荷转移和离子扩散的阻力, 增加了钝化膜的电容和施主密度, 降低了钝化膜的平带电位和空间电荷层厚度^[21, 22, 23]。氢气和应力能够协同作用, 增强阳极溶解^[24, 25, 26, 27]。氢在间隙位置引发电荷转移并延长金属原子键并使金属表面更具化学活性^[28]。

5.2 氢对材料力学性能的影响

由电解充氢实验可知, 充氢后, 对存在应力梯度的无裂纹弯曲试样以及预裂纹试样, 当进入的氢超过临界值后, 屈服强度明显降低, 从而引起氢致滞后塑性变形, 最终导致氢致滞后裂纹的产生和扩展^[29]。若环境中同时有磁场的作用, 磁场对充氢电极的阳极溶解过程加速明显, 加速腐蚀进程^[30]。同时充氢电流密度增大可使得可扩散氢含量增加, 造成伸长率、断面收缩率和冲击吸收能量不断减少, 拉伸断口的韧窝变小、变浅, 而空洞会增大、增多, 空洞边缘出现准解理形貌^[31], 充氢后拉伸试样断口表层由充氢前的韧性断裂逐渐向由氢导致的脆性断裂转变, 材料的强度、塑性及韧性均有一定程度的下降^[32]。

对比无氢气存在时的环境下的结果, 在氢气体积分数较低环境下, 疲劳裂纹扩展速率明显增加, 随氢气体积分数的进一步增加, 疲劳裂纹扩展速率少量增加, 总体呈上升趋势^[33]。

综上所述, 氢进入材料后对材料的力学性能影响主要有: 降低极限抗拉强度、弹性模量、冲击韧性、断裂延伸率、断面收缩率, 减少疲劳寿命, 能使材料的疲劳裂纹扩展速率提高, 疲劳寿命降低, 特别是在低周疲劳的情况下, 这种影响更为明显。

对燃料电池中的电极进行腐蚀行为分析^[12]，在阳极一侧，气体环境为氢气，316 不锈钢在 0.01M HCl 介质中处于活化腐蚀状态。并且在阴极产生的氢离子在阳极得电子后成为吸附氢，进入 316 不锈钢并促进腐蚀反应。316, 316Ti, 304, 1Cr18Ni9Ti, 310, 904 和 SAF2205 不锈钢在氧气环境中均能自钝化，但在氢气环境中均不能自钝化，容易腐蚀。

而双极板腐蚀失效对氢燃料电池的影响主要表现为：(1) 腐蚀形成针孔，导致氧化剂和燃料的混合；(2) 腐蚀产物离子污染催化剂；(3) 腐蚀产物离子进入膜电极并与质子交换膜上质子发生交换；(4) 形成钝化膜使接触电阻增大，降低导电性。

5.3 氢对材料其他性能的影响

大量氢元素的入侵必然会导致氢脆，降低金属的力学性能，甚至引发开裂^[14]，然而如果控制金属和合金中的氢含量，适量的氢原子会对合金微观组织与力学性能产生一些积极的影响^[15]：降低高温流变应力、细化合金组织^[16]，进而改善其加工切削性能和高温塑性^[15]。此外，材料中氢固溶含量的增加，会使得大部分材料的屈服极限提高^[29]。

6. 结束语

材料与氢有着“不解之缘”，氢在不同环境下的应用都体现了材料对其的影响。临氢材料的可靠性是实现其经济与安全运行的基础，需要腐蚀与防护科技工作者的倾情奉献，以及与相关领域的密切协作。

致谢：感谢导师吕战鹏研究员的指导。

参考文献

- [1] 姚若军, 高啸天. 氢能产业链及氢能发电利用技术现状及展望[J]. 南方能源建设, 2021, 8(04):9-15.
- [2] Gong Y, Yao J, Wang P, et al. Perspective of hydrogen energy and recent progress in electrocatalytic water splitting[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2022.
- [3] Herrmann M C. Experimentally trained statistical models boost nuclear-fusion performance[J]. 2019.
- [4] 冯开明. 可控核聚变与国际热核实验堆(ITER)计划[J]. 中国核电, 2009, 2(03):212-219.

- [5] Frischauf N. Hydrogen-fueled spacecraft and other space applications of hydrogen[M]. Compendium of Hydrogen Energy. Woodhead Publishing, 2016: 87-107.
- [6] 李海波, 潘志明, 黄耀文. 浅析氢燃料燃气轮机发电的应用前景[J]. 电力设备管理, 2020, (08): 94-96.
- [7] 王阳燊旭, 陈洁, 马榕谷等. 燃氢燃气轮机燃烧室结构改进[J]. 热力发电, 2016, 45(08): 53-57.
- [8] 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, (04): 502-508.
- [9] 陈瑞. 高压储氢风险控制技术研究[D]. 浙江大学, 2008.
- [10] 朱明原, 刘文博, 刘杨等. 氢能与燃料电池关键科学技术: 挑战与前景[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2021, 27(03): 411-443.
- [11] 姜勇, 巩建鸣, 周荣荣等. 氢对 304L 奥氏体不锈钢力学性能的影响[J]. 机械工程材料, 2009, 33(11): 15-18.
- [12] 于广欣, 纪钦洪, 刘强肖等. 氢能及燃料电池产业瓶颈分析与思考[J]. 现代化工, 2021, 41(04): 1-4.
- [13] 姚卫学. 制氢装置腐蚀分析及应对措施[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(09): 71+124.
- [14] 杨德钧. 金属腐蚀学[M]. 冶金工业出版社, 1999.
- [15] 苏彦庆, 颜卉, 王亮等. 氢对金属有何作用[J]. 自然杂志, 2018, 40(05): 323-342.
- [16] 李光福, 吴忍畔, 雷廷权. 高强钢海洋环境应力腐蚀破裂敏感性的控制因素[J]. 装备环境工程. 2004, 1(02): 26-30.
- [17] Ejaz A, Lu Z, Chen J, et al. The effects of hydrogen on anodic dissolution and passivation of iron in alkaline solutions[J]. Corros. Sci., 2015, 101:165-181.
- [18] Cao Z, Ma B, Wang C, et al. E-pH diagrams for the metal-water system at 150 °C: Thermodynamic analysis and application for extraction and separation of target metals from saprolitic laterite[J]. Minerals Engineering, 2020, 152:106365.
- [19] Lu Z, Shoji T, Takeda Y, et al. Transient and steady state crack growth kinetics for stress corrosion cracking of a cold worked 316L stainless steel in oxygenated pure water at different temperatures[J]. Corrosion Science, 2008, 50(2): 561-575.
- [20] Yu J G, Luo J L, Norton P R. Electrochemical investigation of the effects of hydrogen on the stability of the passive film on iron[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(10): 1527-1536.
- [21] Zeng Y M, Luo J L, Norton P R. A study of semiconducting properties of hydrogen containing passive films[J]. Thin solid films, 2004, 460(1-2): 116-124.
- [22] Zeng Y M, Luo J L, Norton P R. New interpretation of the effect of hydrogen on the ion distributions and structure of passive films on microalloyed steel[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(6): B291.

- [23] Zeng Y M, Luo J L, Norton P R. Initiation and propagation of pitting and crevice corrosion of hydrogen-containing passive films on X70 micro-alloyed steel[J]. *Electrochimica acta*, 2004, 49(5): 703-714.
- [24] Gu B, Luo J, Mao X. Hydrogen-facilitated anodic dissolution-type stress corrosion cracking of pipeline steels in near-neutral pH solution[J]. *Corrosion*, 1999, 55(01).
- [25] Gu B, Yu W Z, Luo J L, et al. Transgranular stress corrosion cracking of X-80 and X-52 pipeline steels in dilute aqueous solution with near-neutral pH[J]. *Corrosion*, 1999, 55(3): 312-318.
- [26] Mao S X, Gu B, Wu N Q, et al. The mechanism of hydrogen-facilitated anodic-dissolution-type stress corrosion cracking: theories and experiments[J]. *Philosophical Magazine A*, 2001, 81(7): 1813-1831.
- [27] Lu B T, Luo J L, Norton P R, et al. Effects of dissolved hydrogen and elastic and plastic deformation on active dissolution of pipeline steel in anaerobic groundwater of near-neutral pH[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(1): 41-49.
- [28] Kumar Das N, Shoji T, An atomic study of hydrogen effect on the early stage oxidation of transition metal surfaces [J], *Inter. J. Hydrogen Energy*, 2013, 38(3): 1644-1656.
- [29] 褚武扬, 乔利杰, 李金许等. 氢脆与应力腐蚀基础部分[M]. 科学出版社: 北京, 2013: 360-472
- [30] 宁飞. 车轴钢在弱碱性溶液中的阳极过程和点蚀行为[D]. 上海大学, 2020.
- [31] 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(03): 1-8.
- [32] 王荣. 氢对 X70 管线钢预裂纹试样断裂性能的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2008, 28(2): 81-85.
- [33] Yoshi S, 李雅范. 氢气环境下的疲劳裂纹扩展性[J]. *国外大电机*, 1996(3): 7