

# 预充氢金属疲劳损伤研究进展

贺鹏飞, 赵晟炜, 李文晓

(同济大学航空航天与力学学院, 上海 200092)

**摘要:** 在高压氢环境和疲劳荷载作用下, 金属承载件会出现材料疲劳性能减损, 甚至失效。对临氢构件开展原位氢疲劳损伤研究存在氢安全方面的困难, 因此近年来多采用对预充氢金属进行疲劳性能研究的替代方式。简要概述了氢损伤机理, 介绍了金属预充氢试验方法, 总结了预充氢情况下氢对金属高、低周疲劳性能影响的实验结果; 归纳了建立预充氢金属的疲劳寿命模型, 对金属氢损伤开展定量分析的研究现状; 最后讨论了通过改变临氢材料内氢的渗入量和存在形式来抑制氢对金属的影响来提高临氢材料疲劳寿命的几种方法。

**关键词:** 金属疲劳; 预充氢; 氢损伤; 疲劳寿命模型

**中图分类号:** TG146. 21

**文献标志码:** A

## A Review of Fatigue Damage in Pre-Charging Hydrogen Metal

HE Pengfei, ZHAO Shengwei, LI Wenxiao

(School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Under high-pressure hydrogen environment and fatigue load, metal load-bearing components will experience degradation or even failure in material fatigue performance. There are difficulties in hydrogen safety in conducting in-situ hydrogen fatigue damage research on hydrogen components. Therefore, in recent years, alternative methods have been adopted to study fatigue performance of pre-charged hydrogen metals. This paper briefly outlines the hydrogen damage mechanism, introduces the test method for pre-charged hydrogen metals, summarizes the experimental results of the impact of hydrogen on high-cycle and low-cycle fatigue performance under pre-charged hydrogen conditions, and the current research status of establishing a fatigue life model for pre-charged hydrogen metals and conducting quantitative analysis of metal hydrogen damage. Finally, it

discusses several methods for improving the fatigue life of hydrogen components by suppressing the effect of hydrogen on metals by changing the infiltration amount and form of hydrogen in the material.

**Keywords:** metal fatigue; pre-charging hydrogen; hydrogen damage; fatigue life model

氢能是清洁的二次能源, 其具有来源广泛、利用充分、环保清洁等特点。近年来, 随着氢能技术的发展与成熟, 以及全球气候变暖所带来的恶劣影响, 氢能相关产业的发展已被许多发达国家列入首要战略目标。“十四五”时期, 随着“双碳政策”和绿色经济的不断深入, 氢能源行业将会有更大的发展空间<sup>[1]</sup>。

输氢、储氢是制氢和用氢中的重要环节, 而加氢站是承载这几个环节的枢纽。在加氢站中的关键设备, 如氢气隔膜压缩机、加氢机中, 金属部件须长期在高压氢环境下服役。在循环载荷作用下, 临氢部件易出现材料性能减损, 甚至疲劳失效, 严重威胁整体系统的运行安全<sup>[2]</sup>。虽然目前已经用具有良好的抗氢脆以及疲劳性能的奥氏体不锈钢来制造膜片、阀头、加氢枪等临氢承压件, 但是在运行过程中还是有失效的案例。研究高压氢环境对金属疲劳损伤的影响尤为重要。

对金属疲劳性能产生影响的氢可分为内部氢以及外部氢, 其在金属材料中的存在模式有所不同。内部氢指的是在冶炼、酸洗、焊接等加工过程中, 溶解进入金属晶格内的氢原子。外部氢也称为环境氢, 指的是高压氢环境中的金属材料受到外加应力与氢气的协同作用, 环境中的氢通过气态运输、物理吸附、氢分子解离、化学吸附、金属中扩散和溶解过程侵入材料, 并到达疲劳裂纹处。由于内部氢溶解进入金属晶格内, 其大部分氢的存在形式是非扩

收稿日期: 2022-11-18

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFB1505200)

第一作者: 贺鹏飞, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为复合材料力学与计算力学。

E-mail: ph232@tongji.edu.cn

通信作者: 李文晓, 副教授, 硕士生导师, 工学博士, 主要研究方向为聚合物基复合材料成型工艺。

E-mail: wenxiaoli@tongji.edu.cn



论文  
拓展  
介绍

散氢;而外部氢多聚集于裂纹处或者金属表面,因此其大部分氢的存在形式是可扩散氢。

两种氢对金属力学性能影响机理也略有不同。内部氢主要是通过氢的吸附和扩散进入晶粒中,导致晶粒内部氢原子的积聚。这种积聚会导致晶界处的氢应力集中,从而导致晶界的脆性断裂和裂纹扩展。外部氢主要是通过表面吸附或者从外部环境吸收进入金属中,并与金属中的其他元素发生反应,形成氢化物,导致晶界的强度降低,材料的延展性能下降。虽然两种氢对金属力学性能影响机理不同,但是从金属宏观力学性能上来说,两种氢均降低金属的塑性和韧性,并且使金属材料的疲劳寿命下降。

对于含氢试件疲劳试验来说,内部氢实验的方式是先进行预充氢,然后在疲劳试验机上进行实验;外部氢实验方式是将试件放入原位氢实验装置<sup>[3]</sup>中,在氢环境下进行疲劳试验。外部氢试验存在泄露风险、难控制的缺点,并且在有限的试验时间内氢

的扩散距离短,扩散总量小。通过研究发现,奥氏体不锈钢其具有极低的氢扩散系数和较高的氢固溶度,充入的氢很难扩散<sup>[4]</sup>,因此通过预充氢的方式将氢短时间内引入到材料内部是较为普遍的方法。

本文简要概述了主流的氢损伤机理,对金属预充氢试验方法进行了介绍;然后,讨论了预充氢条件对金属疲劳寿命的影响,归纳了预充氢金属的疲劳寿命模型;最后讨论了提高临氢材料疲劳寿命的几种方法。

## 1 含氢金属的氢损伤机理

### 1.1 氢气压力理论

20世纪40年代Zappfe等<sup>[5]</sup>首先提出了氢气压力理论。如图1所示,他们假设氢损伤是由原子状氢聚集到金属内部的一些缺陷处,形成氢分子,在某些缺陷处集中的氢浓度超过金属的溶解度极限时,形成较高的内部压力,当压力超过临界值便会引起微裂纹产生。

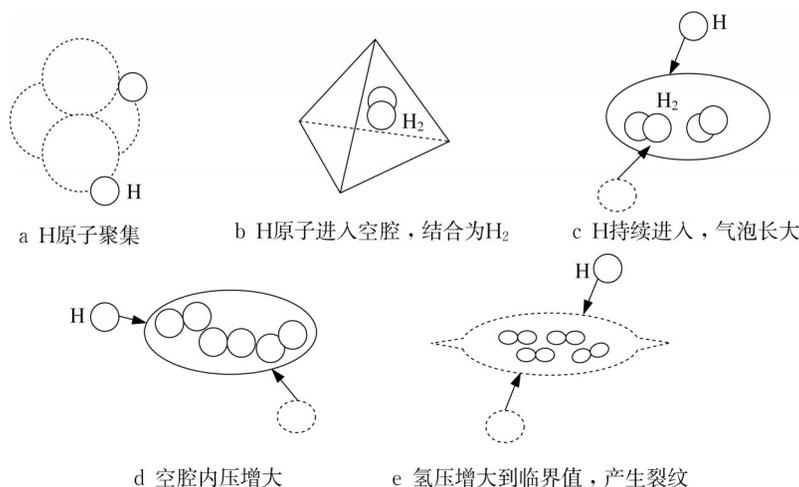


图1 氢气压力理论

Fig. 1 Hydrogen pressure theory

Schober等<sup>[6]</sup>经过研究发现在析出氢化物时,金属会产生较大的晶格畸变,导致金属材料内部产生内应力,从而导致金属的塑性、韧性降低。张恒华等<sup>[7]</sup>通过对304L不锈钢脆断的观察,发现氢原子富集在不锈钢中的缺陷处,形成氢分子。在此氢压的作用下,304L不锈钢产生不可逆的应变诱发马氏体相,导致不锈钢的脆断。

氢气压力理论中内压导致材料性能折减存在两种机理:氢化物的析出以及马氏体相变的诱发。

### 1.2 氢致弱键理论(晶格脆化理论)

Troiano<sup>[8]</sup>首先提出了弱键理论,如图2所示,他假设钢受拉应力时在空洞尖端塑性变形区形成三向应力

场,氢在该场中扩散,一旦达到某一临界浓度,金属晶格原子间结合力降低而脆化。随后,Oriani对该理论进行了修正和细化,他认为局部高浓度的氢削弱了裂纹尖端或附近的金属键,当裂纹尖端上应力大于或等于晶格原子间结合力时,发生脆性裂纹扩展。

谭思治等<sup>[9]</sup>在研究7N01铝合金应力腐蚀时发现,在给铝合金电化学充氢后,试样的腐蚀电流密度均较充氢之前升高一个或两个数量级。根据弱键理论分析,氢元素会降低材料的原子间结合力,化学键更加容易断裂,这导致参与铝合金腐蚀反应的合金元素或基体原子更多,因此腐蚀速率明显提高。

Kim等<sup>[10]</sup>通过研究发现,相比单一合金化奥氏

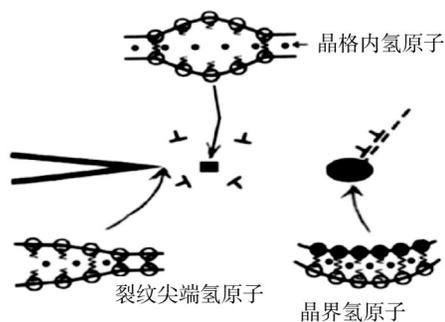


图2 氢致弱键理论

Fig. 2 Hydrogen induced weak bond theory

体不锈钢,碳和氮同时合金化的奥氏体不锈钢抗氢脆能力明显提高。样品表面晶界是裂纹的起始点,当晶界上是化学键更强的C-N键时,可有效地阻止裂纹的扩展。

### 1.3 位错输送理论

氢可以通过在晶格内扩散来迁移,氢随着位错运动是一种重要的传输过程。Bastien首先提出了氢可以在移动的位错上以Cottrell气团(图3)形式进行传输,在外力作用下,当氢运动到各晶界或缺陷时,将会发生位错堆积以及氢在晶界处浓度增加,当应力达到临界值,微裂纹产生<sup>[11]</sup>。

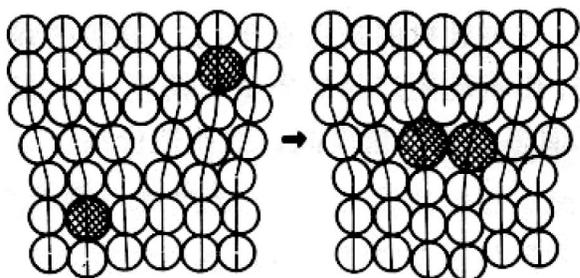


图3 Cottrell气团形成

Fig. 3 Cottrell air mass formation

安旭东等<sup>[12]</sup>发现在奥氏体316不锈钢中,氢原子有可能在位错附近聚集形成大量空位形缺陷,并且随着温度的升高,氢脱附率越高,越容易形成Cottrell气团,导致金属塑性降低。还有一些学者<sup>[13]</sup>发现应变速率同样对Cottrell气团的形成有影响,随着应变速率的降低,位错可携带氢原子长距离运输,进而导致大量氢原子被运输至晶界处,晶界处应力达到阈值时,晶界开裂。许多学者通过实验都表明了氢与位错交互作用是影响材料性能的重要因素,支持了位错传输理论。

### 1.4 氢吸附降低表面能理论

系统单位面积自由能变化值称为表面能。表面

能与晶体类型、晶体取向以及表面吸附物有关。1952年,Petch<sup>[14]</sup>提出由于氢扩散到金属空洞或裂纹处,在裂纹表面吸附了氢而引起裂纹表面能降低,从而降低裂纹扩散所需能量,以致较早的造成裂纹扩展。对氢来说,吸附降低表面能一定会降低原子间结合力,因此,氢致弱键和氢吸附降低表面能往往会同时作用于金属。

### 1.5 氢促进局部塑性变形理论

1972年,Beachem<sup>[15]</sup>在观察钢在氢气中滞后断裂试样的微观形貌时,发现在开裂的断口处有明显的局部塑性变形的痕迹,通过进一步分析,他提出了氢促进局部塑性变形理论(图4)。Birnbbaum对该理论做了更全面的陈述和解释,他认为由于溶质氢以氢气氛形式存在于非固定位错和滑移障碍周围,会使裂纹前端大量的位错发生局部软化,即产生了局部塑性<sup>[16]</sup>。在2009年,他又从氢的渗入和浓度、应变速率、环境温度等角度分析了氢对金属塑性的影响,至此,氢促进局部塑性变形理论已经相对完整。Vucko<sup>[17]</sup>以及Wan<sup>[18]</sup>的研究中,均通过该理论解释其实验中出现的金属的软化效应。

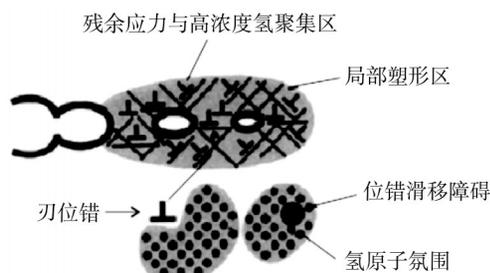


图4 氢促进局部塑性变形理论

Fig. 4 Theory of local plastic deformation induced by hydrogen

现在对材料的氢损伤机理的研究大多针对内部氢,内部氢会在晶格内扩散并富集于应力集中区域直至达到临界浓度,同时材料内部的氢含量影响了塑性损减程度,裂纹萌生一般发生在金属材料内部,且主导因素为晶格内氢原子的移动。由于外部氢易扩散,对材料影响往往是瞬时的,因此对外部氢的氢损伤机理研究相对较少,只能通过表面能的降低以及键能的损失来对外部氢损伤机理定性分析。

## 2 预充氢方法

### 2.1 电化学充氢

电化学渗氢方法每次所需试样较少,实验条件相

对容易满足,操作也比较简单,是试验研究中常用的渗氢方法,适用于低含量渗氢<sup>[19]</sup>。其步骤一般是先对渗氢金属进行表面处理,然后将铂电极作为阳极,金属试样作为阴极,试样渗氢部位正对阳极,以 $H_2SO_4$ 和硫脲去离子水溶液作为电解液,其中,硫脲的作用是抑制电解出的氢原子复合成氢分子溢出,从而提升溶液中的氢浓度。电化学渗氢两个重要参数是电流密度以及通电时间。研究表明,在一定范围内,氢含量与电流密度呈线性关系,而与通电时间呈抛物线关系。该方法采用电化学充氢的方法进入材料中的氢主要为可扩散氢,通过进行氢脱附试验可发现在常温常压下,材料中的氢浓度逐渐降低<sup>[20]</sup>。

## 2.2 高压气相热充氢

高压气相热充氢的步骤<sup>[21]</sup>是将处理好的金属试样放入充氢釜中,并根据需求对釜中的压力以及温度进行调控,在充氢釜中进行充氢。通过高压气相充氢后,钢中的氢主要是非扩散氢。研究表明<sup>[21]</sup>,将高压气相热充氢后的样品静置150 d后,样品中氢浓度几乎没有变化。

赵明久等<sup>[22]</sup>提出了一种面向奥氏体合金的高压气相热充氢方法。相比电化学渗氢,该方法避免了电流对材料带来不必要的损伤,但是操作相对复杂。两种预充氢方法都是基于大量实验结果来标定不同充氢量对应的充氢参数。

## 3 预充氢金属疲劳性能研究

高压氢系统内的金属承载件在高压纯氢气环境中以及疲劳荷载条件下,会出现疲劳裂纹扩展以及材料性能减损,甚至导致承载件失效,为了避免因承压件失效而导致整个构件的失效,对其进行寿命设计时要充分考虑材料在氢气环境下的疲劳性能。目前大部分都是对于预充氢处理后材料的低周以及高周疲劳性能进行的研究。

### 3.1 低周疲劳

氢对金属低周疲劳寿命的影响不是独立的,氢会加速疲劳作用对材料的损伤,疲劳循环会加速氢在裂纹中扩散,可见氢与疲劳存在协同作用。

氢与疲劳两者的协同作用改变了材料断面形貌。腾越等<sup>[23]</sup>研究了电解预充氢与低周疲劳共同作用下6061Al合金的性能变化,在两者作用下合金试样的拉伸强度小幅度增大,塑性持续降低,低周疲劳寿命相比未电解充氢有明显降低。并且随着最大应力增大,同样循环周数下的电解渗氢的合金试样疲

劳损伤程度较大,塑性消减更为明显。通过对试样拉伸断面的微观形貌观察,发现未渗氢试样的断面上韧窝聚集,大小均匀,而渗氢后试样韧窝尺寸小而浅。Gao等<sup>[24]</sup>对断面形貌做出了补充,对于未充氢试样的断裂面是典型的韧窝韧性断口,而对于预充氢试样的断裂面是局部准解理和浅韧窝韧性断裂的混合断口。这是由于氢原子进入金属后,被位错捕获,在局部区域内形成氢偏聚。

应力集中会加速氢和疲劳循环对材料损伤。安腾<sup>[25]</sup>和Zhao<sup>[26]</sup>研究了X80管线钢在氢气中的低周疲劳性能损伤行为。他们发现在裂纹萌生之前,氢对试样的疲劳性能没有影响,增长预疲劳时间,使试样产生微裂纹,在临氢环境下继续进行疲劳试验,钢的疲劳寿命会严重降低。并且随着充氢电流的增大,应力集中处的裂纹源也随之增多,同样会降低疲劳寿命。

对于奥氏体不锈钢<sup>[27]</sup>和马氏体钢<sup>[28]</sup>的研究给出了如下结论:在较高应力幅下,氢显著降低了试样的疲劳寿命;在较低应力幅下,充氢试样与未充氢试样的疲劳寿命没有明显的差异。原因是预充氢试样在高应力状态下早期形成了丰富的微表面裂纹,导致了材料塑性的显著降低。

在不同的振幅下,氢对材料的疲劳寿命影响也不同。比如Oliveira等<sup>[29]</sup>研究了应变硬化316L不锈钢在塑性应变控制下的低周疲劳行为,发现在所有测试振幅下,预充氢条件下试样的总寿命显著降低,这种效应在低振幅处比在高振幅处更为显著。扫描电镜观察表明,平面滑移是材料的重要变形形式。在较低的塑性应变振幅下,内部氢促进滑移平面多次滑移,累积塑性应变较低,导致疲劳寿命降低。

### 3.2 (超)高周疲劳

高周疲劳是指材料在低于其屈服强度的循环应力作用下,经 $10^4 \sim 10^5$ 以上循环次数而产生的疲劳;超高周疲劳是指疲劳周次达到 $10^8$ 次及其以上时材料的疲劳行为,超高周疲劳发生在传统疲劳极限以下。

靳晓坤<sup>[30]</sup>研究了预充氢对含(Ti,Mo)C析出相的调制钢的超高周疲劳性能的影响,他发现细小的回火析出相中捕获的氢解吸附激活能较小,扩散系数小,在循环载荷下会有少量解吸附,并且向应力集中处扩散,一定程度上降低了钢的疲劳极限。

奥氏体不锈钢材料的微观变形特征是决定其预充氢后性能受影响程度的主要因素。Gibbs<sup>[31]</sup>以及Nygren等<sup>[32]</sup>对高压气相热充氢后的304以及316L不锈钢的超高周疲劳性能进行研究,发现金属充氢后,其屈服应力增加,进而影响循环加载期间的塑性

应变累积,改变了奥氏体钢微观结构的特征,该变化会加速循环中的损伤,从而降低总疲劳寿命。

金属超高周疲劳的裂纹萌生主要源于内部的非金属夹杂物,在扫描电镜(SEM)下的疲劳断口区域处可以观察到典型的“鱼眼”(Fish-eye)形貌,这也是金属超高周疲劳裂纹由内部缺陷处萌生的典型特征。图5是“鱼眼”形貌示意图,主要包括裂纹源处夹杂物、颗粒亮区(granular bright facet, GBF)、“鱼眼”等特征区域。其中GBF区域具有粒状亮面特征,其中有90%~99%的疲劳寿命消耗在这个区域, Murakami等<sup>[33]</sup>认为GBF区是在循环应力和由夹杂物所捕获氢的协同作用下形成的。当疲劳裂纹尺寸超过临界尺寸之后,会产生典型的马氏体结构的疲劳表面,随后疲劳裂纹将在没有氢的作用下继续扩展,因此GBF区尺寸一定程度上可以表征氢对金属疲劳寿命影响。

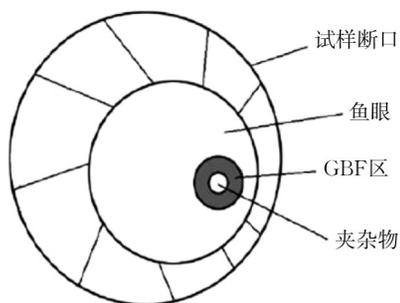


图5 鱼眼示意图

Fig. 5 Diagram of fisheye

朱士鹏<sup>[34]</sup>对45CrNiMoVA钢的超高周疲劳性能研究结果表明氢使断口处GBF区的颗粒亮面特征变浅,并且大致可以通过相对GBF区尺寸判断金属的疲劳寿命。经过实验,在同一应力水平下形成相同面积的GBF区,预充氢试样所需要的循环周次远小于未充氢试样所需要的循环周次,也验证了预充氢后的试样超高周疲劳寿命要低于未充氢试样。对同一应力幅不同氢含量下疲劳寿命的实验结果<sup>[35]</sup>表明:氢含量小幅度增加时,钢的疲劳寿命迅速减小,随着氢含量的进一步增加,钢的疲劳寿命趋于平稳。

## 4 预充氢金属疲劳寿命模型

在预充氢情况下氢对金属高、低周疲劳性能影响的实验结果分析的基础上,一些学者通过拟合函数曲线以及数值模拟的方式量化氢和疲劳作用对材料的损伤,对预充氢金属材料的疲劳寿命进行预测。下述疲劳寿命模型通过考虑氢含量、氢分布以及氢

存在状态对金属的高、低周疲劳寿命进行预测。

### 4.1 宏观模型

不考虑材料的成分和微观组织结构,可建立宏观的疲劳寿命预测唯象模型。刘根<sup>[36]</sup>提出疲劳寿命随着预充氢电流密度以及预充氢时间变化的模型。他通过对试样进行不同条件下的预充氢试验,分别得出氢浓度与充氢电流密度和氢浓度与充氢时间的关系曲线,均为非线性关系,并且在氢含量到达一定程度时不再上升。对预充氢后试样进行疲劳试验,并将实验结果以对数函数关系进行拟合,得出疲劳寿命与预充氢电流密度以及预充氢时间的函数关系模型。

龚园军等<sup>[37]</sup>也提出了相似的模型。他首先探究了预充氢电流密度与试件内氢含量的关系,其拟合关系为线性关系,然后对不同充氢条件的试样进行低周疲劳试验,并利用对数函数进行曲线拟合,得出试件疲劳寿命与氢含量的关系模型。

对比上述两种模型,他们分别以非线性和线性的关系得出了充氢条件与氢含量的关系,并且均发现试样内氢含量随着预充氢电流增大而增多,前者更进一步发现了氢在一定的充氢电流和时间点上有饱和的现象。在拟合充氢量和疲劳寿命的关系时,他们选择了不同的基本函数进行充氢量和疲劳寿命的关系拟合。而下面的模型则包含了氢在材料中的存在状态对疲劳寿命的影响。

周超<sup>[38]</sup>进行了氢对60Si2CrVA弹簧钢超高周疲劳性能影响研究,他首先采用TDS测得样品的氢逸出曲线,并定义350℃以下的逸出的氢为可扩散氢,350℃以上的逸出的氢为非扩散氢,并通过疲劳试验得出材料的S-N曲线以及疲劳强度,基于Murakami<sup>[33]</sup>提出的疲劳强度和GBF区尺寸关系的模型,作者通过数据拟合得到了疲劳强度与预充氢含量的函数关系。

在非扩散氢范围内,随氢含量的增加疲劳强度快速下降,而在可扩散区域范围内随氢含量的增加疲劳强度下降的越来越慢。这说明非扩散氢与可扩散氢都会使疲劳强度下降但非扩散氢的影响似乎更大。这是因为富集在试样内强陷进中的氢在室温环境下不易逸出,在受外部加载应力时,非扩散氢从夹杂物向外扩散,并在裂纹处聚集,导致位错更容易移动,此过程可进一步导致疲劳强度的降低。

### 4.2 微观模型

考虑金属微观结构,可建立微观的疲劳寿命预测模型。

Arnaudov等<sup>[39]</sup>学者基于有关金属塑性的疲劳寿命模型提出了一种考虑金属微观组织内氢扩散的疲

疲劳寿命计算模型。他们采用了晶体塑性—氢气扩散耦合有限元方法,该方法通常采用代表性体积单元(representative volume element, RVE)模型进行分析,RVE单元为从整体试样上截取能够反映材料宏观和微观力学的一小部分,一般是通过Voronoi方法构造多晶聚合模型,结合材料本构关系以及氢扩散本构关系对材料微结构进行数值模拟<sup>[40]</sup>。该学者将修正后的累积塑性应变作为疲劳损伤参数,该参数也将局部氢浓度的影响考虑在内,提出了预充氢金属疲劳寿命模型。经过与实验结果的对比,证实了该模型预测氢环境下裂纹萌生寿命较为准确。

陆大敏等<sup>[41]</sup>基于Nikolai的研究,在预测预充氢金属疲劳寿命模型中进一步对损伤参数进行修正,修正后的损伤参数将充氢时间与应变幅值考虑在内,经测试该模型能够描述氢致疲劳寿命的变化规律。

上述两种细观模型都可预测氢环境下疲劳寿命,他们的模型中都考虑了金属的微观结构、氢运输以及弹塑性相应的影响因素,相比前者,后者在模型中引入了应变幅值以及氢的不均匀分布对材料疲劳寿命的影响,能够更加精确地反映氢致疲劳寿命的变化规律。

## 5 提高临氢材料疲劳寿命的方法

由于氢对金属疲劳寿命的不利影响,需要通过改变临氢材料内氢的渗入量和存在形式,抑制氢的影响,延长临氢材料的材料疲劳寿命。

首先是通过元素比对材料晶态结构的调整。金属材料中,晶粒尺寸不同会影响晶界的复杂性。晶粒尺寸越大,晶界分布越稀疏,相应的氢在晶界中的扩散更加的容易;晶粒尺寸越小,晶界分布越密集,氢在晶界中的扩散会受到阻碍。李婷婷等<sup>[42]</sup>研究了氢对不同Ni含量奥氏体不锈钢S-N曲线的影响,发现随着Ni含量增加,氢对奥氏体不锈钢疲劳寿命影响逐渐减小,这种效应可能的解释是:随着晶粒尺寸的减小,氢的传输缓慢和堆积断层能量的增加,这两者都会降低氢对疲劳性能的影响。

还可以通过主动调控手段对材料晶态结构调整。黄舒等<sup>[19]</sup>发现激光喷丸后316L不锈钢充氢试样的振动疲劳寿命相比前者有大幅提高,约为79.36%。这可能是由于激光喷丸可使316L不锈钢试样的晶粒尺寸减小,晶界变得更加复杂,阻碍了氢在材料中的扩散和聚集。并且随着激光功率密度增加,试样振动疲劳寿命也有一定提升。

通过异种基团占位法可以有效的阻碍氢从金属

表面进入。Komoda等<sup>[43]</sup>依据氢吸附降低表面能理论,提出了抑制氢吸附在金属表面的方法。他们发现CO在金属表面吸附位的吸附能均明显大于H最稳定吸附位的吸附能,会优先于氢吸附在金属表面吸附位,金属表面微裂纹处表面能不会迅速降低,延缓了其扩展。因此对临氢金属进行预充CO是延长其疲劳寿命的方法之一。

改变氢在材料中的存在形式,将可扩散氢变为非扩散氢,可以降低氢对疲劳寿命影响。周超等<sup>[44]</sup>对不同回火温度下42CrMoVNb钢进行预充氢疲劳试验,发现预充氢后,600℃回火试样的疲劳寿命均高于500℃回火试样的疲劳寿命,经过扫描电镜分析600℃回火试样内析出了大量与基体保持共格关系的(V,X)C析出物,正是析出相的氢陷阱作用,疲劳试样内的氢扩散被限制,进而降低氢对试样高周疲劳寿命影响。

## 6 结语

(1)存在多种氢对金属的损伤机理,对金属的损伤常无法用单一机理解释,往往需要根据实验结果以及现象来组合多种机理解释。

(2)原位氢实验可以更好地表征高压临氢部件在实际工况下的疲劳性能。由于其实验的危险性,常用电化学充氢以及高压气相热充氢等预充氢方法引入内部氢进行进一步实验。

(3)改变疲劳载荷、应力幅等因素对预充氢金属材料的低周与(超)高周疲劳性能进行研究,S-N曲线和断口形貌等试验结果均证实了氢对材料疲劳极限和疲劳寿命的不利影响。

(4)预充氢金属的疲劳寿命预测模型可分为两大类:宏观模型直接建立了疲劳寿命与预充氢浓度以及其他参量的关系;细观模型则考虑了氢对材料微观结构的影响。

(5)通过对金属进行激光喷丸、回火处理以及加入特殊金属元素,均可有效抑制氢的影响,提高临氢材料疲劳寿命。其原理是对材料晶态结构的调整以及改变氢在材料中的存在形式使得氢在材料中的扩散被抑制。

## 7 展望

充氢金属疲劳损伤是一个复杂的研究领域,尽管在过去几十年中已经取得了一定的进展,但仍然

存在一些需要解决的问题,比如氢在金属中的分布和浓度会随着疲劳循环次数的增加而变化,因此需要研究氢在金属疲劳过程中的动态行为,以了解氢对金属疲劳寿命的影响。并且在未来的研究中还需要开发新的实验方法和技术,来测量氢在金属中的分布和浓度。除了实验研究外,还需要开发新的模拟方法和技术,以模拟氢在金属中的行为以及对金属造成的影响,这有助于预测材料的疲劳寿命,并提供设计新材料的指导。

#### 作者贡献声明:

贺鹏飞:研究思路指导及修改。

赵晟炜:文章撰写。

李文晓:论文框架指导。

#### 参考文献:

- [1] 王赓,郑津洋,蒋利军,等.中国氢能发展的思考[J].科技导报,2017,35(22):105.  
WANG Geng, ZHENG Jinyang, JIANG Lijun, *et al.* The development of hydrogen energy in China [J]. Science and Technology Review, 2017, 35(22): 105.
- [2] 郑津洋,胡军,韩武林,等.中国氢能承压设备风险分析和对策的几点思考[J].压力容器,2020,37(6):39.  
ZHENG Jinyang, HU Jun, HAN Wulin, *et al.* Risk analysis and some countermeasures of pressure equipment for hydrogen energy in China [J]. Pressure Vessel, 2020, 37(6): 39.
- [3] 周池楼,何默涵,郭晋,等.高压氢环境奥氏体不锈钢焊件氢脆研究进展[J].化工进展,2022,41(2):519.  
ZHOU Chilou, HE Mohan, GUO Jin, *et al.* Review on hydrogen embrittlement of austenitic stainless steel weldments in high pressure hydrogen atmosphere [J]. Chemical Industry Progress, 2022, 41(2): 519.
- [4] 陈明,谢道原,任晓虎,等.316L不锈钢抗氢性能研究现状[J].中国特种设备安全,2022,38(2):9.  
CHEN Ming, XIE Xiaoyuan, REN Xiaohu, *et al.* Research status of hydrogen resistance of 316L stainless steel [J]. China Special Equipment Safety, 2022, 38(2): 9.
- [5] ZAPPE C A, SIMS C E. Hydrogen, flakes and shatter cracks [J]. Metals and Alloys, 1941, 12(1): 145.
- [6] SCHÖBER T, SCHAFER W. Transmission electron microscopy and neutron diffraction studies of Feti-H(D)[J]. Journal of the Less Common Metals, 1980, 74(1):23.
- [7] 张恒华,魏绍琴,姚玉琴,等.氢致304L奥氏体不锈钢脆断机理的研究[J].材料科学与工艺,1993(2):15.  
ZHANG Henghua, WEI Shaoqin, YAO Yuqin, *et al.* Study on brittleness breaking mechanism of 304L austenitic stainless steel induced by hydrogen [J]. Materials Science and Technology, 1993(2):15.
- [8] TROIANO, ALEXANDER R. The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals[J]. Metallography Microstructure & Analysis, 2016, 5(6): 557.
- [9] 谭思治,罗兵辉.7N01铝合金应力腐蚀行为研究[J].稀有金属,2021,45(10):1162.  
TAN Sizhi, LUO Binghui. Stress corrosion behavior of 7N01 Aluminum alloy [J]. Rare Metals, 2021, 45(10): 1162.
- [10] KIM K S, KANG J H, KIM S J. Effect of C - N interaction on hydrogen embrittlement of 15Cr - 15Mn - 4Ni-Based austenitic stainless steels[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2021, 52(9): 4161.
- [11] PHELPS E H. Stress-corrosion behavior of high yield-strength steels[C/CD]// Proceedings of the World Petroleum Congress. Mexico City: [s.n.], 1967.
- [12] 安旭东,朱特,王茜茜,等.奥氏体316不锈钢中位错与氢的相互作用机理[J].金属学报,2021,57(7):913.  
AN Xudong, ZHU Te, WANG Qianqian, *et al.* Interaction mechanism of dislocation and hydrogen in austenitic 316 stainless steel [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2021, 57(7): 913.
- [13] 胡红磊.铁镍基合金中特殊晶界及其对抗氢性能影响的研究[D].合肥:中国科学技术大学,2020.  
HU Honglei. Research on special grain boundaries and their effects on hydrogen resistance of Fe-Ni base alloys [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [14] PETCH N J, STABLES P. Delayed fracture of metals under static load[J]. Nature, 1952, 169(4307):842.
- [15] BEACHEM, CEDRIC D. A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen "embrittlement") [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1972, B(3): 441.
- [16] ROBERTSON I M, BIRNBAUM H K, SOFRONIS P. Hydrogen effects on plasticity[J]. Dislocations in Solids, 2009, 15(1): 249.
- [17] VUCKO F, RINGOT G, THIERRY D, *et al.* Fatigue behavior of super duplex stainless steel exposed in natural seawater under cathodic protection[J]. Frontiers in Materials, 2022, 9(1): 26.
- [18] WAN D. An In-situ electrochemical nanoindentation (ECNI) study on the effect of hydrogen on the mechanical properties of 316L austenitic stainless steel[J]. Materials, 2021, 14(21): 642.
- [19] 黄舒,胡磊,盛杰,等.激光喷丸强化对电化学充氢316L奥氏体不锈钢振动疲劳性能的影响[J].稀有金属材料与工程,2022,51(2):579.  
HUANG Shu, HU Lei, SHENG Jie, *et al.* Effect of laser shot peening on vibration fatigue properties of electrochemical hydrogen-filled 316L austenitic stainless steel [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(2): 579.
- [20] THOMAS P, VARUGHESE K T, DWARAKANATH K, *et al.* Dielectric properties of Poly (vinylidene fluoride) / CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> composites [J]. Composites Science & Technology, 2010, 70(3):539.
- [21] 李永德,徐娜,郭卫民,等.高压气相热充氢对SUJ2轴承钢超高周疲劳行为的影响[J].材料工程,2014(2):87.  
LI Yongde, XU Na, GUO Weimin, *et al.* Influence of high pressure gas phase hot hydrogen charging on ultra-high cycle fatigue behavior of SUJ2 bearing steel [J]. Journal of Materials Engineering, 2014 (2): 87.
- [22] 赵明久,戎利建.一种面向奥氏体合金的高压气相热充氢方法[P].中国专利:CN113758858A,2022.

- ZHAO Mingjiu, RONG Lijian. A high pressure gas phase thermal charging method for austenitic alloys [P]. China Patent: CN113758858A, 2022.
- [23] 滕越, 陈国宏, 魏金韬, 等. III型储氢气瓶内胆6061-T6铝合金的氢致损伤研究进展[J]. 装备环境工程, 2021, 18(4): 103. TENG Yue, CHEN Guohong, WEI Jintao, *et al.* Research progress of hydrogen-induced damage of 6061-T6 aluminum alloy in type III hydrogen storage cylinder [J]. Equipment Environmental Engineering, 2021, 18(4): 103.
- [24] GAO Z, GONG B, WANG B, *et al.* Effect of fatigue damage on the hydrogen embrittlement sensitivity of X80 steel welded joints [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(77): 38535.
- [25] 安腾. 氢气环境X80管线钢疲劳损伤行为研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2018. AN Teng. Research on fatigue damage behavior of X80 pipeline steel in hydrogen environment [D]. Beijing: China University of Petroleum, 2018.
- [26] ZHAO X, WANG H, LIU G, *et al.* Research on the hydrogen assisted fatigue damage in X80 pipeline steel welded joint [J]. Materials Today Communications, 2022, 31(1): 103524.
- [27] NGUYEN T T, PARK J, NAHM S H, *et al.* Ductility and fatigue properties of low nickel content type 316L austenitic stainless steel after gaseous thermal pre-charging with hydrogen[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(51): 28031.
- [28] MATSUMIYA H, SHIBATA A, OKADA K, *et al.* Characteristics of hydrogen-related fatigue fracture in 2Mn-0.1C martensitic steel[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(75): 37509.
- [29] OLIVEIRA D M, SAN C W, MEDLIN D L, *et al.* The influence of hydrogen on the low cycle fatigue behavior of strain-hardened 316L stainless steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 849(8): 143477.
- [30] 靳晓坤, 徐乐, 尉文超, 等. 氢对含(Ti, Mo)C析出相的调质钢的超高周疲劳性能的影响(英文)[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(02): 458. JIN Xiaokun, XU Le, WEI Wenchao, *et al.* Effect of hydrogen on ultrahigh cycle fatigue properties of tempered steel containing (Ti, Mo)C precipitates [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(2): 458.
- [31] GIBBS P J, SAN MARCHI C, NIBUR K A, *et al.* Comparison of internal and external hydrogen on fatigue-life of austenitic stainless steels[C/CD]//ASME 2016 Pressure Vessels and Piping Conference. [S.l.]: American Society of Mechanical Engineers, 2016, 50435: V06BT06A033.
- [32] NYGREN K E, NAGAO A, SOFRONIS P, *et al.* The role of microstructure in hydrogen-induced fatigue failure of 304 austenitic stainless steel [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2020, 51(11): 5704.
- [33] MURAKAMI Y, NOMOTO T, UEDA T. On the mechanism of fatigue failure in the superlong life regime ( $N > 10^7$  cycles). Part II: A fractographic investigation [J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2000, 23(11): 903.
- [34] 朱士鹏. 扭杆弹簧用高强度钢的超高周疲劳性能研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2019. ZHU Shipeng. Study on ultrahigh cycle fatigue performance of high strength steel for torsion bar spring [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2019.
- [35] LI H, DONG F, ZHOU Q, *et al.* Influence of hydrogen on the S - N fatigue of DP1180 advanced high-strength steel [J]. Corrosion Science, 2022, 205(8): 110465.
- [36] 刘根. X80管线钢焊接接头环境辅助疲劳失效研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021. LIU Gen. Study on environment-assisted fatigue failure of X80 pipeline steel welded joints [D]. Changchun: Jilin University, 2021.
- [37] 龚国军, 张军, 毛江鸿, 等. 电化学修复后不同含氢钢筋的低周疲劳性能试验研究[J]. 材料导报, 2021, 35(6): 6146. GONG Yuanjun, ZHANG Jun, MAO Jianghong, *et al.* Experimental study on low cycle fatigue properties of different hydrogen containing steel bars after electrochemical repair [J]. Material Guide, 2021, 35(6): 6146.
- [38] 周超, 张永健, 惠卫军, 等. 氢对60Si2CrVA弹簧钢超高周疲劳性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(9): 45. ZHOU Chao, ZHANG Yongjian, HUI Weijun, *et al.* Effect of hydrogen on ultrahigh cycle fatigue performance of 60Si2CrVA spring steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2013, 25(9): 45.
- [39] ARNAUDOV N, KOLYSHKIN A, WEIHE S. Micromechanical modeling of fatigue crack initiation in hydrogen atmosphere [J]. Mechanics of Materials, 2020, 149(10): 103557.
- [40] ZIRKLE T, COSTELLO L, ZHU T, *et al.* Modeling D-Mediated hydrogen transport and trapping in face-centered cubic metals [J]. Journal of Engineering Materials and Technology, 2022, 144(1): 1.
- [41] 陆大敏. 氢致金属疲劳的失效分析与细观模型预测方法研究[D]. 南宁: 广西大学, 2021. LU Damin. Study on failure analysis and mesoscopic model prediction method of hydrogen-induced metal fatigue [D]. Nanning: Guangxi University, 2021.
- [42] 李婷婷. CO抑制高压临氢管线氢致脆化机理的研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2018. LI Tingting. Study on mechanism of hydrogen embrittlement induced by CO in high pressure hydrogen-facing Pipelines [D]. Beijing: China University of Petroleum, 2018.
- [43] KOMODA R, YAMADA K, KUBOTA M, *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.
- [44] 周超, 张永健, 惠卫军, 等. 氢对42CrMoVNb钢超高周疲劳性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(12): 6. ZHOU Chao, ZHANG Yongjian, HUI Weijun, *et al.* Influence of hydrogen on ultrahigh cycle fatigue performance of 42CrMoVNb steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2013, 25(12): 6.