



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0059

WS₂/Ni 复合涂层对海洋临氢管道的阻氢与防腐双重防护机制

薛金鑫¹, 王海翔², 陈俊仰³, 林俊⁴, 周池楼¹¹华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510641; ²上海空间推进研究所, 上海 201112;³广东省特种设备检测研究院, 广东 佛山 528251; ⁴恩耐捷(广东)机电工程有限公司, 广东 东莞 523073)

摘要: 为了提升海上天然气掺氢输运管道的抗氢脆与耐腐蚀性能, 本文通过X射线衍射仪、扫描电子显微镜、氢渗透测试以及电化学分析, 系统探究了沉积电流参数对X70管线钢表面WS₂/Ni复合涂层阻氢渗透性能与耐腐蚀性能的影响机制。结果表明, 沉积电流参数显著影响涂层的微观结构及其防护性能; 150mA的优化沉积电流能使WS₂颗粒均匀分布, 通过迷宫效应延长氢扩散路径, 通过WS₂自身的氢吸附位点吸附可扩散氢, 有效增强了涂层的阻氢渗透性能, 并抑制氢致失效的产生; 同时, 该条件下涂层展现出最佳的耐腐蚀性能, 电荷转移电阻(R_{ct})和涂层电阻(R_c)均达到最大; 而过高的沉积电流会导致WS₂团聚及孔洞缺陷, 削弱涂层性能。本研究为海洋临氢管道的阻氢与防腐双重防护提供了依据。

关键词: 氢; 氢渗透; 阻氢涂层; 输氢管道; 氢脆

中图分类号: TK91; TQ153

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2026) 01-0062-09

Investigation of dual mechanisms for hydrogen embrittlement resistance and corrosion protection of WS₂/Ni composite coatings in marine hydrogen pipelines

XUE Jinxin¹, WANG Haixiang², CHEN Junyang³, LIN Jun⁴, ZHOU Chilou¹

¹ School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong, China; ² Shanghai Institute of Space Propulsion, Shanghai 201112, China; ³ Guangdong Institute of Special Equipment Inspection and Research, Foshan 528251, Guangdong, China; ⁴ Energy (Guangdong) Electromechanical Engineering Co., Ltd., Dongguan 523073, Guangdong, China)

Abstract: To enhance the hydrogen-embrittlement resistance and corrosion resistance of offshore natural-gas pipelines transporting hydrogen blends, this study systematically investigated the effect of electrodeposition current on the hydrogen-barrier and anticorrosion performance of WS₂/Ni composite coatings on X70 pipeline steel. Phase identification by X-ray diffraction (XRD), microstructure observation *via* scanning electron microscopy (SEM), hydrogen-permeation measurements, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were employed to elucidate the coating's protective mechanisms. The results demonstrated that deposition current critically governed coating morphology and functional performance. At an optimized current of 150mA, WS₂ platelets were homogeneously dispersed

收稿日期: 2025-01-10; 修改稿日期: 2025-05-28。

基金项目: 广东省重点研发计划 (2024B1111080002); 国家自然科学基金 (52075183, 51705157); 广东省基础与应用基础研究基金 (2023A1515010692); 国家外专项目 (G2022163005L)。

第一作者: 薛金鑫 (1995—), 男, 博士研究生, 研究方向为阻氢涂层制备及氢脆机理。E-mail: mexuejinxin@mail.scut.edu.cn。

通信作者: 周池楼, 副教授, 博士生导师, 研究方向为先进储能及氢能安全技术。E-mail: mezc@scut.edu.cn。

引用本文: 薛金鑫, 王海翔, 陈俊仰, 等. WS₂/Ni复合涂层对海洋临氢管道的阻氢与防腐双重防护机制[J]. 化工进展, 2026, 45(1): 62-70.

Citation: XUE Jinxin, WANG Haixiang, CHEN Junyang, et al. Investigation of dual mechanisms for hydrogen embrittlement resistance and corrosion protection of WS₂/Ni composite coatings in marine hydrogen pipelines[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2026, 45(1): 62-70.

within the Ni matrix, forming a tortuous pathway that prolonged hydrogen diffusion and providing abundant adsorption sites to trap diffusible hydrogen thereby significantly enhancing the hydrogen-barrier property and suppressing hydrogen-induced failure. Under this condition, the coating also exhibited its highest corrosion resistance, as evidenced by maximal charge-transfer resistance (R_{ct}) and coating resistance (R_c). Conversely, excessively high currents led to WS₂ agglomeration and pore defects, which compromised both the hydrogen-barrier and anticorrosion capabilities. These findings offered a design basis for dual hydrogen-barrier and corrosion-protection strategies in offshore hydrogen-blended natural-gas pipelines.

Keywords: hydrogen; hydrogen permeation; hydrogen barrier coating; hydrogen pipeline; hydrogen embrittlement

氢能源被广泛认为是当今推动人类可持续发展的最具潜力的二次清洁能源之一^[1]。其独特优势在于能够与多种能源形式衔接,形成氢-电-化石燃料耦合发展的能源体系^[2]。因此,氢能源被视为满足国家能源需求、推动能源新体系构建以及保障能源安全的关键能源之一^[3-6]。

利用现有的海上天然气管道进行天然气掺氢混合运输,是目前实现氢气远距离、大规模输送的最有效技术之一^[7]。然而,金属输氢管道在海洋环境中服役时,面临着复杂的腐蚀问题。管道材料长期暴露在恶劣条件下,海水腐蚀的同时,氢原子由于其极小的体积,极易渗入金属材料的内部,导致氢损伤^[8]。这种损伤一旦引发管道破裂,可能会带来氢气泄漏、燃烧甚至爆炸等重大安全隐患,造成不可估量的人员伤亡和财产损失^[9]。现有研究指出,在材料表面制备阻氢涂层,可阻止或减缓氢原子渗入管道材料。这类涂层不仅不会对材料的固有性能产生负面影响,还可以从根本上提升其耐腐蚀性和抗氢损伤的能力。这种技术方案已成为氢能领域研究的热点,并在氢输运管道领域显示出巨大的应用前景^[10-12]。

目前,阻氢涂层大致分为三类:氧化物涂层、非氧化物涂层和复合涂层。氧化物涂层通常通过直接氧化材料表面或在材料表面添加氧化涂层来制备,常见的氧化物涂层包括 Al₂O₃、Cr₂O₃、Er₂O₃、Y₂O₃ 和 ZrO₂ 等^[13-17]。Wang 等^[15]采用溶胶-凝胶法结合高温煅烧工艺,在钢材基体表面成功制备了 Al₂O₃ 涂层。尽管该涂层表现出表面光滑、均匀且与基体材料结合良好的特点,但形成 α -Al₂O₃ 相所需的高温会导致基材的微观结构发生转变,从而破坏金属基体的机械性能。此外,高温还容易引发涂层中的热应力,进而导致气孔缺陷等问题,极大地限制了 α -Al₂O₃ 涂层的实际应用。

非氧化物涂层则主要包括钛基涂层(如 TiC、TiN 等)、硅化物涂层(如 SiC、SiN 等)以及硼化物涂层(如 BN 等)^[18-19]。Tolstolutska 等^[20]采用化学气相沉积工艺,在金属材料表面制备了 TiC 涂层。尽管该涂层在特定温度范围内表现出一定的氢渗透抑制效果,但其整体阻氢性能并不显著,仍待进一步提升。

近年来,新型纳米二维材料(如石墨烯、MXene 和 WS₂)凭借其独特的理化性质,显示出优异的结构稳定性,在阻氢涂层领域具有广阔的应用前景^[21-23]。然而,关于这些二维纳米材料的阻氢复合涂层的研究仍然较为有限。尤其是 WS₂,作为一种极具潜力的二维纳米材料,其在阻氢材料领域的应用前景备受关注,但尚缺乏系统性的机理研究。

本研究采用电化学沉积法,在 X70 管线钢表面制备了 WS₂/Ni 复合涂层,并进一步探讨了电流参数对涂层性能的影响。由于海水的主要成分与 3.5% 的 NaCl 溶液相似^[24],因此本文采用质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液模拟海洋环境;通过氢渗透测试、电化学测试以及慢应变速率拉伸实验,系统研究了复合涂层的阻氢与耐腐蚀性能。基于研究结果,构建了电沉积参数与涂层微观结构、阻氢性能及抗氢脆性能之间的关联机制,阐明了氢在不同电沉积参数下,二硫化钨/镍复合涂层中的渗透行为。最后,提出了进一步优化材料抗氢损伤性能的电沉积工艺建议。

1 研究方法

1.1 材料与试样制备

本研究采用的基体材料为 X70 管线钢,其化学组成见表 1。通过线切割将 X70 管线钢基材切割为 50mm×30mm×1mm 的矩形片。首先用 SiC 砂纸将样品抛光至 2000#。然后用金刚石研磨膏将试样表面

抛光至镜面 (约 10000[#])。最后采用丙酮和乙醇进行超声清洗并干燥处理。进行电沉积工艺制备前, 采用绝缘胶将基材的一侧进行绝缘密封, 以实现涂层的单面沉积。

表1 X70管线钢化学组成 (质量分数, %)

C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	Cu	Cr	Ni
0.06	0.05	1.46	0.014	0.002	0.048	0.13	0.028	0.04	0.05	0.03

1.2 WS₂/Ni 复合涂层制备

首先在 100mL 去离子水中加入 WS₂, 25℃磁力搅拌 30min 配制 WS₂ 悬浊液。为了增强 WS₂ 的分散性, 提升电镀效果, 在悬浊液中加入阳离子活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 对 WS₂ 进行改性处理。32℃磁力搅拌 20min 获得分散性优异的二硫化钨悬浊液。随后在改性好的 WS₂ 悬浊液中加入镍基化合物 (250g/L 的 NiSO₄·6H₂O、45g/L 的 NiCl₂·6H₂O 以及 40g/L 的 H₃BO₃), 32℃磁力搅拌 30min 形成 WS₂/Ni 复合电镀液。采用双电极体系开展基材表面的涂层制备, 以基材作为阴极、铂片作为阳极, 具体沉积参数见表 2。

表2 涂层试样制备工艺参数

试样编号	WS ₂ 浓度/g·L ⁻¹	沉积时间/min	沉积电流/mA
Ni	0	15	150
C1	5	15	100
C2	5	15	150
C3	5	15	200
C4	5	15	250

1.3 电化学测试

氢渗透测试采用 Devanathan–Stachurski (D–S) 双电解池对复合涂层试样的阻氢渗透性能进行评估。涂层试样作为工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 铂箔作为辅助电极。以 0.2mol/L NaOH 作为电解质。在阴极电解池中加入 3g/L NH₄SCN 作为毒化剂, 抑制氢气的生成。测试前, 在试样无涂层的一面沉积一层镍, 防止试样表面发生电化学腐蚀。在阳极池加载 200mV (*vs.* SCE) 的恒定电位, 将背景电流密度降至 0.1μA/cm²。最后, 在阴极池侧加载 -20mA/cm² 的恒定电流开始电化学氢渗透测试。涂层试样的表观扩散系数 D_{app} 与氢渗透率 J 由式(1)与式(2)计算。

$$D_{app} = L_2 / 15.3t_b \quad (1)$$

$$J = i_p^z \frac{L}{F} \quad (2)$$

式中, L 为涂层试样的厚度, cm; t_b 为渗透电流开始迅速上升时对应的的时间值, s; i_p^z 为氢渗透测试达到稳定状态时的渗透电流密度, μA/cm²; F 为法拉第常数, 一般为 96485mol/C。

为评价涂层的电化学性能, 利用电化学工作站对样品进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 采用饱和甘汞电极 (SCE) 的三电极体系, 电解质为质量分数 3.5% 的 NaCl 溶液, 样品仅露出涂覆有涂层的工作面 (面积为 1cm²)。测试前, 需要在电解液中浸泡 30min。测试时, 当样品的开路电位 (OCP) 达到稳定后, 再进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试。EIS 测试的交流阻抗激励信号幅值为 20mV, 测试频率为 10⁵~0.01Hz, 测试结果利用 Zview 软件进行 EIS 数据拟合。

1.4 慢应变速率拉伸测试

通过慢应变速率拉伸实验 (SSRT) 测定涂层试样充氢前后的机械性能, 并对涂层试样的氢脆敏感性进行评估。应变速率为 5×10⁻⁵/s。拉伸试样的尺寸规格见图 1, 平行段长度为 15mm, 标距段宽度为 2mm, 厚度为 1mm。

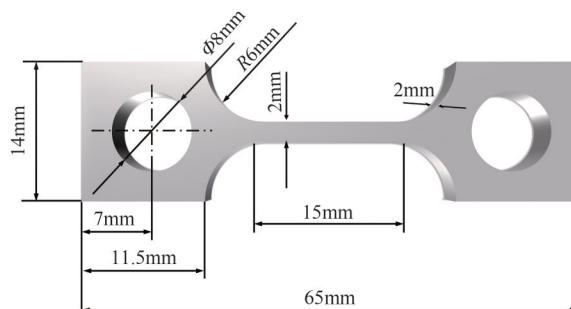


图1 拉伸试样的尺寸

充氢试样在 0.2mol/L H₂SO₄+3g/L NH₄SCN 溶液中进行电化学预充氢, 充氢电流密度为 50mA/cm², 充氢时间为 24h。充氢处理前, 将除涂层侧标距段以外的试样表面通过真空密封泥进行密封处理, 保证充氢过程只在涂层面标距段的位置进行。用涂层试样的相对断后伸长率 (REL) 和相对断面收缩率 (RRA) 作为量化氢脆敏感性的依据, 具体计算见式(3)、式(4)。

$$REL = \frac{\delta_H}{\delta_A} \quad (3)$$

$$RRA = \frac{\psi_H}{\psi_A} \quad (4)$$

式中, REL 为相对断后伸长率; δ_H 为充氢后的伸长率; δ_A 为未充氢时的断后伸长率; RRA 为相对

断面收缩率; ψ_H 为充氢后的断面收缩率; ψ_A 为未充氢时的断面收缩率。

1.5 微观表征

涂层试样的微观形貌通过扫描电子显微镜 (SEM) 进行分析, 设备仪器采用德国 Carl Zeiss 公司生产的 Crossbeam 350 扫描电子显微镜, 加速电压为 2kV, 放大倍数为 200~20000 倍。涂层试样的物相成分通过 X 射线衍射 (XRD) 进行研究, 设备仪器采用日本 Rigaku 公司生产的 Smart Lab 多功能 X 射线衍射仪, 测试功能选用薄膜掠入射光路 (GI-XRD), 扫描速度为 2°/min, 扫描步长为 0.03°, 固定入射角为 1°, 扫描角度范围为 10°~90°。

2 结果与讨论

2.1 涂层形貌表征

图 2 为 WS₂/Ni 复合涂层的表面形貌。沉积参数为 C1 时, WS₂ 颗粒在镍基层上的分布较为分散, 镍基层呈块状镶嵌的致密结构。当参数变为 C2 时, WS₂ 颗粒分布更为均匀, 但 WS₂ 颗粒出现了轻微的团聚现象。然而, 当沉积参数进一步提高至 C3 与 C4 时, WS₂ 颗粒团聚现象加剧, 且复合涂层表面观察到明显的孔洞特征。造成这种孔洞特征的原因一般有两种: 首先, 随着 WS₂ 颗粒团聚程度的加重, 且团聚颗粒高度远高于镍基表面, 容易造成 WS₂ 团

聚颗粒剥落, 形成孔洞缺陷; 其次, 较高的沉积电流促进了 WS₂ 颗粒的催化活性, 进而导致在沉积过程中出现催化析氢反应。这一反应产生的气体分子在压力驱动下逸出并破坏了镍基层, 产生微小气孔。随着微孔的不断聚合, 最终涂层表面形成孔洞缺陷。

2.2 涂层物相结构

通过对图 3 中 WS₂/Ni 复合涂层的 XRD 表征结果进一步分析可以发现, 复合涂层试样的衍射峰主要出现在 14.1°、44.5°、51.9° 以及 76.4° 等位置, 分别对应晶面指数 (002) 的二硫化钨衍射特征峰与晶面指数 (111)、(200) 以及 (220) 的镍基衍射特征峰。通过 Jade 软件的简易计算功能进一步对不同沉积电流下复合涂层相成分进行计算。计算结果表明, 沉积参数为 C1、C2、C3、C4 的复合涂层中, WS₂ 相的占比为 9.8%、9.7%、9.4%、9.3%。结果表明, 随着沉积电流的增大, 复合涂层中的 WS₂ 含量呈现轻微下降趋势。WS₂ 含量降低的原因与涂层出现缺陷的原因一致。进一步通过 Jade 软件对不同沉积电流下镍基主衍射特征峰 [(111) 峰] 的半宽高进行了测量, 测量结果表明沉积参数为 C1、C2、C3、C4 中镍基 (111) 峰的半宽分别为 0.468、0.466、0.468、0.467。表明沉积电流的变化并没有影响复合涂层中镍基的晶粒尺寸。

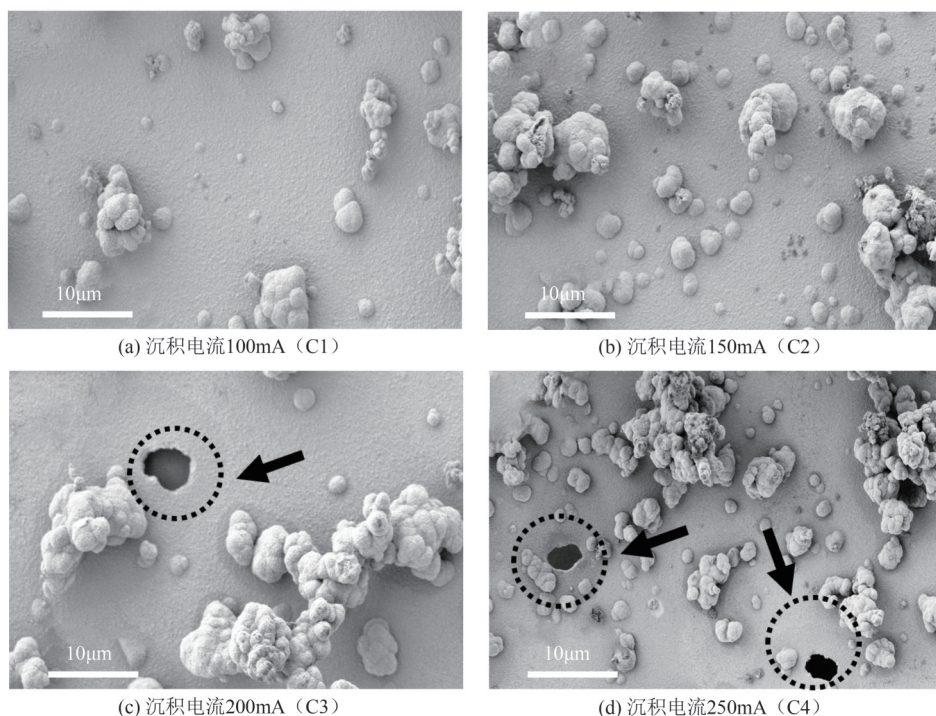


图 2 WS₂/Ni 复合涂层的表面形貌

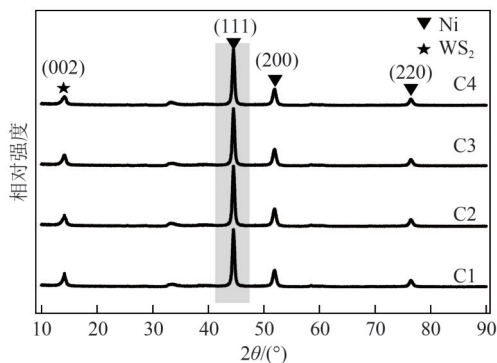


图3 WS₂/Ni复合涂层的XRD图谱

2.3 氢渗透性能

氢渗透结果如图4所示, 其中 t_b 可以反映氢气穿过试样所需的时间, 稳定后的电流密度 i 可以反映氢的渗透速率。因此 t_b 越长、 i 越低, 说明阻氢渗透性能越好。从图中可以发现, 氢可以迅速穿过基材, 而制备了复合涂层后, 可以延长氢穿透的时间, 且明显降低平衡电流。说明复合涂层试样与基材相比, 具有一定的阻氢渗透性能。不同沉积电流下复合涂层试样展现出了不同的渗透特性, 尤其表现在平衡电流密度的变化上, 这表明涂层制备过程中的沉积电流因素的变化会对复合涂层的阻氢渗透性能造成影响。

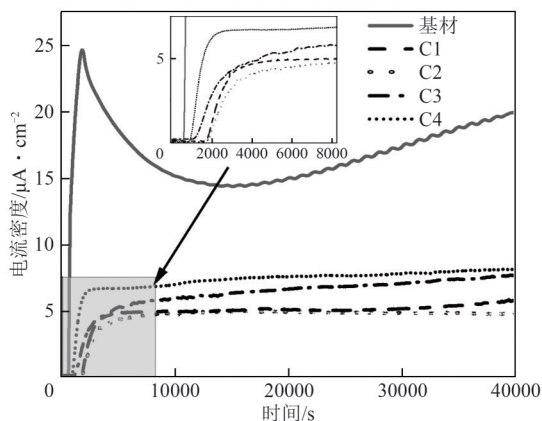
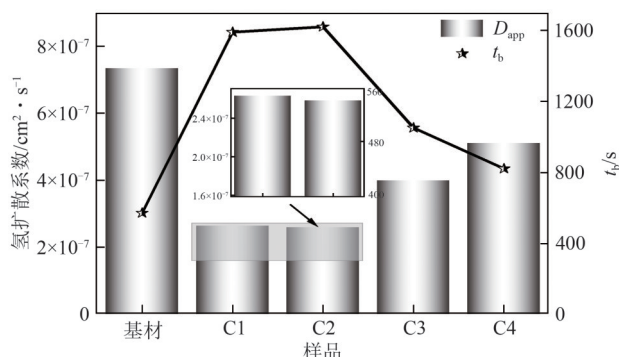


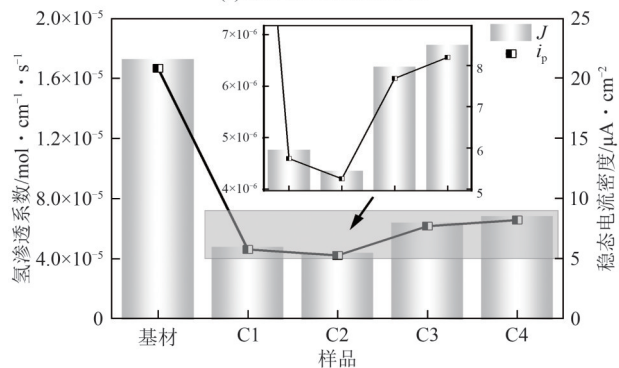
图4 WS₂/Ni复合涂层的电化学氢渗透曲线

结合式(1)、式(2)分别计算不同沉积参数下WS₂/Ni复合涂层试样的氢扩散系数 D_{app} 与氢渗透率 J , 结果如图5所示。当沉积参数为C1时, 氢扩散系数达到 $2.63 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$, 氢渗透系数达到 $4.36 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{cm} \cdot \text{s})$, 与基材相比出现了明显的下降。当沉积参数为C2时, 复合涂层的阻氢渗透性能最优, 其氢扩散系数达到 $2.58 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$, 氢渗透系数达到 $4.77 \times 10^{-6} \text{mol}/(\text{cm} \cdot \text{s})$ 。当沉积参数进一

步增大至C3时, 复合涂层的阻氢渗透性能开始劣化, 其氢穿透时间相比C2试样提前了近600s, 稳态电流密度也出现了增加, 说明此时的复合涂层试样更容易被氢扩散穿透, 且增大了氢原子的渗透通量。当沉积参数继续增大至C4时, 复合涂层阻氢渗透性能劣化现象进一步加剧, 涂层试样稳态电流密度持续增加, 且其氢穿透时间缩短至820s, 相较于C2缩短了近一半, 计算所得氢扩散系数提高至 $5.10 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$, 与基材的氢扩散系数相近, 说明此时氢原子能够快速穿透复合涂层。结合涂层形貌分析发现, 沉积电流过大会造成WS₂的严重团聚与涂层形貌的孔洞缺陷, 进而直接影响复合涂层的阻氢渗透性能。



(a) 氢扩散系数变化特征



(b) 氢渗透系数变化特征

图5 阻氢渗透性能与沉积电流的关系

沉积电流因素能够显著影响WS₂/Ni复合涂层的氢穿透时间, 复合涂层的氢扩散系数会随着沉积电流的增加明显升高(C2除外)。此外, 复合涂层的氢渗透率同样会随着沉积电流的不断增大而提高, 但相较于氢扩散系数而言提高的幅度较小。这意味着复合涂层更容易被氢原子穿透。整体而言, 二硫化钨/镍复合涂层试样的阻氢渗透性能会随着沉积电流的增大而下降。

2.4 氢脆敏感性

图6为WS₂/Ni复合涂层试样充氢前后的应力-应变曲线。由图可知,复合涂层试样相较于基体的抗氢脆特性均得到提升。应力-应变曲线呈不同的变化趋势,表明沉积电流的变化会对复合涂层试样的抗氢脆性能造成影响。从图6(a)中可以明显发现,随着沉积电流的增大,复合涂层对试样的抗氢

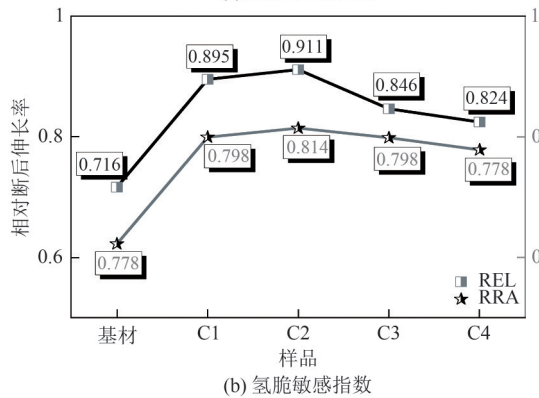
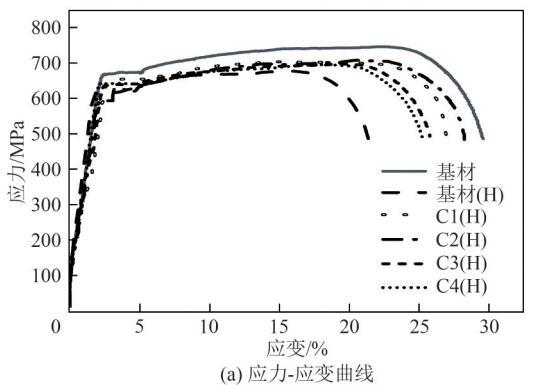


图6 沉积电流参数对试样抗氢脆性能的影响

脆能力先上升后下降。从图6(b)中可以看出,在一定范围内,随着沉积电流的增大,复合涂层试样的REL和RRA均出现先上升后下降趋势。C2处,REL与RRA均取得极大值,此时REL为0.911,RRA为0.804。

拉伸试样的断口形貌如图7所示。基材的断口形貌呈现较为明显的脆性断裂特征,伴随比较明显的二次裂纹与沿晶断裂特征。相比之下,复合涂层试样断口的塑性断裂特征区域明显增大,韧窝明显增多。不难发现,随着沉积电流的增大,表面的韧窝形貌会逐渐转化为解理特征。C1与C3、C4均出现了细小的二次裂纹,但造成二次裂纹的原因并不相同。结合前面的研究进一步分析可以发现,C1是由于涂层阻氢能力不足,导致氢大量进入。而C3与C4是因为涂层表面的孔洞成为氢进入材料的快速通道,所以C3、C4的裂纹会更加明显。因此,不同沉积电流下制备的复合涂层试样的抗氢脆性能与其氢渗透特性存在密切关联。

2.5 耐蚀性

塔菲尔极化曲线作为一种快速便捷的瞬时腐蚀速率评价方法,广泛应用于材料领域的耐蚀性评估。如图8所示,C2的腐蚀电位为-0.38V,明显高于基材,表明其耐腐蚀性能更好。阻抗谱中的容抗弧半径可以反映涂层的防腐性能,阻抗谱中的容抗弧半径越大,涂层的耐腐蚀性越佳。所以从图中可以发现,C2的容抗弧半径远大于其他试样。为进一步量化涂层的耐腐蚀性能,采用等效电路对EIS结果进行了拟合分析。电解液通过复合涂层或涂层

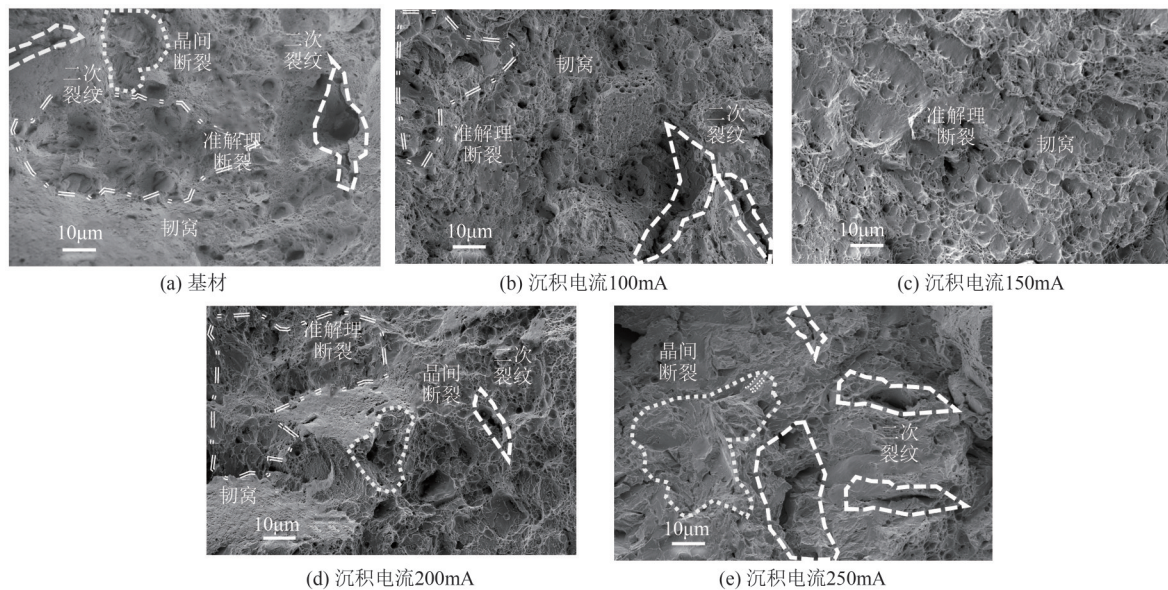


图7 试样充氢后断口形貌

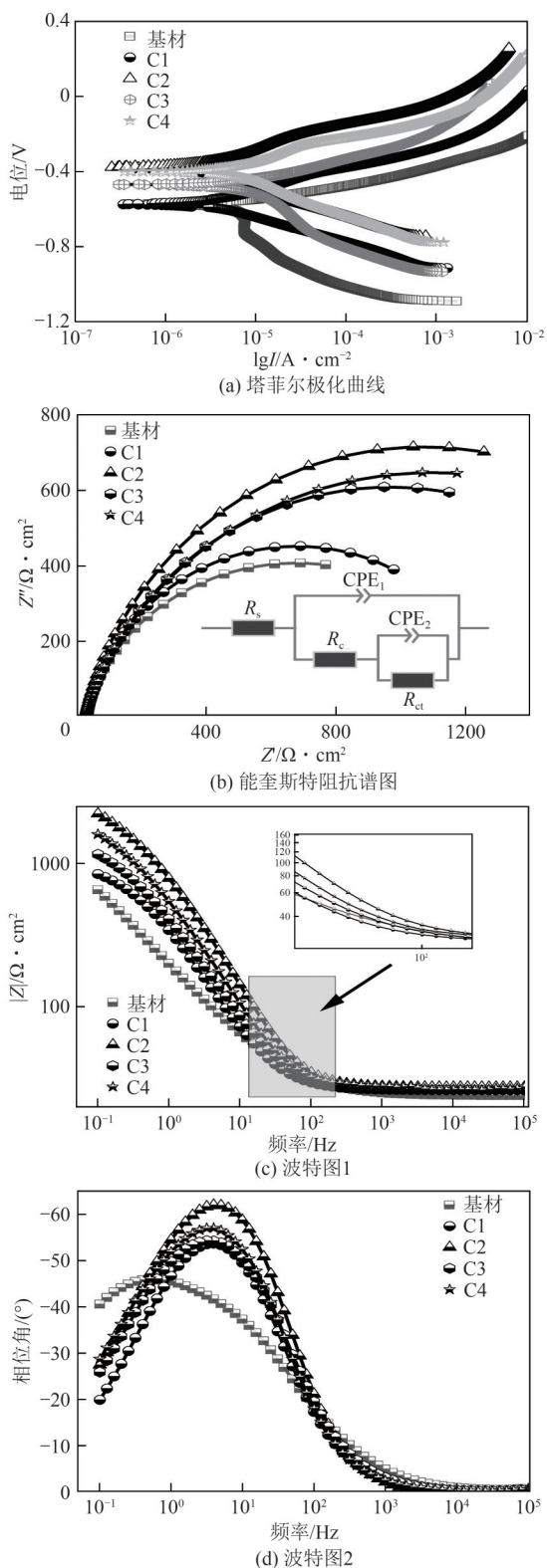


图8 耐蚀性测试结果

缺陷渗透到基底, 在涂层表面与基材表面均发生电化学腐蚀, 因此构成如图所示的等效电路。拟合结果如表3所示, 其中涂层电阻 R_c 反映了涂层对腐蚀介质的屏蔽能力, R_c 值越大, 涂层的保护能力越

强。可以发现, C2的 R_c 值最大, 为 $1384\Omega\cdot\text{cm}^2$, 表明此时涂层的防护作用最强电荷转移电阻。 R_{ct} 反映了金属基体表面的电子转移的阻力, 与腐蚀速率成反比。C2的 R_{ct} 值同样最大 ($9991\Omega\cdot\text{cm}^2$), 表明此样品涂层的腐蚀反应速率最慢, 抗腐蚀性能最好。综上, WS_2/Ni 复合涂层的缓蚀作用有效抑制了基体金属的腐蚀, 且在C2条件下涂层耐腐蚀性能达到最佳。

表3 等效电路拟合结果

样品	$R_s/\Omega\cdot\text{cm}^2$	$R_c/\Omega\cdot\text{cm}^2$	CPE ₁		$R_{ct}/\Omega\cdot\text{cm}^2$	CPE ₂	
			CPE ₁ -T	CPE ₁ -P		CPE ₂ -T	CPE ₂ -P
基材	27.6	711	1.13×10^{-3}	0.64691	4638	1.52×10^{-3}	0.58037
C1	27.86	1157	4.53×10^{-4}	0.82378	6206	4.71×10^{-4}	0.80734
C2	32.9	1384	3.29×10^{-4}	0.83546	9991	5.17×10^{-5}	0.71793
C3	28.77	1194	4.11×10^{-4}	0.81474	7855	4.07×10^{-4}	0.73672
C4	28.79	1197	3.78×10^{-4}	0.85325	7954	4.01×10^{-4}	0.73383

注: R_s —电解质电阻; CPE—恒相位元件; CPE-T—恒相位元件的时间常数部分; CPE-P—恒相位元件的相位角指数部分。

2.6 讨论

经过上述研究, 发现涂层的沉积电流对X70管线钢表面 WS_2/Ni 复合涂层的阻氢渗透性能以及耐腐蚀性能均有显著影响。通过建立涂层微观形貌特征-阻氢和耐腐蚀性能-抗氢脆力学测试三者之间的关系, 进一步揭示了沉积电流如何通过调控 WS_2 颗粒的分布状态来影响涂层性能。当沉积电流较合适时 (如C2条件下), 涂层中 WS_2 颗粒分布均匀, 团聚现象较少, 且涂层整体结构致密。这一状态下 WS_2/Ni 复合涂层展现了良好的阻氢和耐腐蚀性能, 氢扩散系数达到 $2.58\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$, 与Shi等^[25]制备的MXene阻氢涂层 (氢扩散系数为 $4.91\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$)、Liu等^[26]制备的陶瓷复合涂层 (氢扩散系数为 $5.64\times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$) 相比均显示出更优异的阻氢性能。结合微观形貌分析可以推断出, 这一优异性能与纳米 WS_2 颗粒在涂层中的合理分布直接相关。

WS_2 作为纳米材料, 其阻氢性能主要依赖迷宫效应, 纳米 WS_2 颗粒均匀分布在镍基涂层中, 能够形成复杂的扩散路径, 延长氢原子从涂层表面扩散至基体的路径, 从而显著降低氢原子的扩散速率。这种迷宫效应通过增加氢扩散的难度有效阻止氢进入基材内部, 减轻氢脆发生^[27-28]。此外, WS_2 颗粒表面含有大量的氢吸附位点, 氢原子在扩散过程中能够优先吸附在这些位点上, 减少其向基体内部的渗透。通过吸附氢原子, WS_2 能够在一定程度上

减缓氢对材料的渗透速率,从而提高抗氢脆性能^[22,29-30]。

然而,当沉积电流过大时(如C3、C4),WS₂颗粒的团聚现象明显加剧,且容易形成孔洞缺陷。这种团聚现象导致当WS₂颗粒发生团聚时,涂层中的纳米颗粒分布不均匀,氢原子的扩散路径变得更加简单,失去了复杂的“迷宫”结构,氢原子更容易快速穿透涂层进入基体材料,进而大幅降低阻氢效果。另外,团聚的WS₂颗粒会使其比表面积显著减少,导致氢吸附位点大幅减少。因此,WS₂对氢的吸附能力下降,氢原子能够更多地渗透至涂层内,导致氢扩散通量增加,抗氢脆性能下降。

此外,从腐蚀防护角度来看,致密且均匀分布的WS₂颗粒不仅能够增强涂层的物理屏障作用,还能有效阻止腐蚀介质的渗透,延缓电化学反应的发生。C2条件下的涂层因其结构致密、缺陷较少,具有最大的电荷转移电阻(R_{ct})和涂层电阻(R_c),表现出最好的耐腐蚀性能。而当电流增大至200mA和250mA时,WS₂的团聚和孔洞缺陷的增加,使得腐蚀介质更容易渗透到基体表面,进而加速了腐蚀反应。

结合前述的研究结果和机理分析,C2沉积条件下涂层表现出最优的阻氢和抗腐蚀性能,而在更高沉积电流(200mA、250mA)下,团聚现象和孔洞缺陷的出现削弱了涂层的整体性能。这表明控制沉积电流对WS₂的均匀分布和涂层的致密性至关重要。

3 结论

针对海洋临氢管道面临的海水腐蚀与氢致损伤等多重损伤难题,本研究构建了海洋临氢管道阻氢与防腐的双重防护涂层工艺及防护机制,探究了涂层沉积电流对X70表面WS₂/Ni复合涂层阻氢、耐腐蚀性能的影响规律,得到以下结论。

(1) 沉积电流显著影响WS₂/Ni复合涂层的阻氢渗透与耐腐蚀性能,过高的沉积电流会导致WS₂颗粒团聚与孔洞缺陷,从而削弱涂层性能。

(2) WS₂颗粒的分布状态决定了复合涂层的阻氢效果,均匀分布的WS₂颗粒通过迷宫效应延长了氢原子的扩散路径,同时提供了大量氢吸附位点,有效抑制了氢向基材的渗透。而颗粒团聚现象破坏了迷宫效应,显著降低了涂层的阻氢能力。

(3) 复合涂层在适当沉积电流下展现了优异的耐腐蚀性能,通过电化学阻抗谱(EIS)和等效电

路分析,发现沉积电流为150mA的复合涂层电荷转移电阻(R_{ct})和涂层电阻(R_c)最大,表明此条件下涂层的腐蚀反应速率最低,防护性能最佳。

(4) 合理控制沉积电流是优化WS₂/Ni复合涂层双重防护的关键,适当的沉积电流能够平衡涂层的阻氢渗透和耐腐蚀性能,有助于提高材料在海洋临氢环境中的使用寿命与可靠性。

参考文献

- [1] 封德彬, 王文, 马凡华. 掺氢天然气的管道运输特性仿真与分析[J]. 化工进展, 2024, 43(1): 390-399.
FENG Debin, WANG Wen, MA Fanhua. Simulation and analysis for pipeline transportation characteristics of hydrogen-enriched compressed natural gas[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(1): 390-399.
- [2] 周池楼, 刘先晖, 张永君, 等. 钢中夹杂物对氢扩散行为的影响规律[J]. 天然气工业, 2022, 42(9): 135-144.
ZHOU Chitou, LIU Xianhui, ZHANG Yongjun, et al. Influence of inclusions in steel on hydrogen diffusion behavior[J]. Natural Gas Industry, 2022, 42(9): 135-144.
- [3] YASMIN Roksana, RUHUL AMIN B M, SHAH Rakibuzzaman, et al. A survey of commercial and industrial demand response flexibility with energy storage systems and renewable energy[J]. Sustainability, 2024, 16(2): 731.
- [4] CHAE Min Ju, KIM Ju Hyun, MOON Bryan, et al. The present condition and outlook for hydrogen-natural gas blending technology[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2022, 39(2): 251-262.
- [5] SUN Binhan, ZHAO Huan, DONG Xizhen, et al. Current challenges in the utilization of hydrogen energy—a focused review on the issue of hydrogen-induced damage and embrittlement[J]. Advances in Applied Energy, 2024, 14: 100168.
- [6] CUI Wenjing, WEI Yuan, JI Ningning. Global trends of waste-to-energy (WtE) technologies in carbon neutral perspective: Bibliometric analysis[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2024, 270: 115913.
- [7] CHOWDHURY Md Fahdul Wahab, TAPIA-BASTIDAS Clotario V, HOSCHKE Joshua, et al. A review of influence of hydrogen on fracture toughness and mechanical properties of gas transmission pipeline steels[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 102: 181-221.
- [8] 李敬法, 苏越, 张衡, 等. 掺氢天然气管道输送研究进展[J]. 天然气工业, 2021, 41(4): 137-152.
LI Jingfa, SU Yue, ZHANG Heng, et al. Research progresses on pipeline transportation of hydrogen-blended natural gas[J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(4): 137-152.
- [9] 张家俊, 国丽萍. 氢能管道输送技术最新进展[J]. 化工进展, 2024, 43(12): 6692-6699.
ZHANG Jiajun, GUO Liping. Latest progress in hydrogen pipeline transportation technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(12): 6692-6699.
- [10] FAYE Omar, SZPUNAR Jerzy, EDUOK Ubong. A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(29): 13771-13802.
- [11] SADEQ Abdellatif M, HOMOD Raad Z, HUSSEIN Ahmed Kadhim, et al. Hydrogen energy systems: Technologies, trends, and future

- prospects[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 939: 173622.
- [12] LAADEL Nour-Eddine, EL MANSORI Mohamed, KANG Nan, 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.
- [13] LIU Yulan, YANG Tingting, ZHU Liu, et al. Preparation and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composite tritium permeation barrier and its effects on the inner walls of pipelines[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2022, 179: 113134.
- [14] WANG Tianshi, PU Jian, BO Chi, et al. Sol-gel prepared Al_2O_3 coatings for the application as tritium permeation barrier[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2010, 85(7/8/9): 1068–1072.
- [15] WANG Jipeng, LING Yunhan, LU Zhaoxia, et al. Hydrogen interaction characteristics of a $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ coating formed on stainless steel in an ultra-low oxygen environment[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(16): 8669–8679.
- [16] LI Qun, WANG Jie, XIANG Qingyun, et al. Thickness impacts on permeation reduction factor of Er_2O_3 hydrogen isotopes permeation barriers prepared by magnetron sputtering[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(4): 3299–3306.
- [17] LEVCHUK Denis, BOLT Harald, DÖBELI Max, et al. Al-Cr-O thin films as an efficient hydrogen barrier[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(20): 5043–5047.
- [18] TAMURA Motonori, NOMA Masao, YAMASHITA Michiru. Characteristic change of hydrogen permeation in stainless steel plate by BN coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 260: 148–154.
- [19] FAN Xiaoqiang, YAN Han, CAI Meng, et al. Achieving parallelly-arranged $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ in epoxy coating for *anti*-corrosive/wear high-efficiency protection[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 231: 109581.
- [20] TOLSTOLUTSKA G D, AZARENKOV M O, BILOUS V A, et al. Hydrogen barrier coatings and their permeation resistance[J]. *Problems of Atomic Science and Technology*, 2024: 100–117.
- [21] SAHA Subhabrata, SON Wansu, KIM Nam Hoon, et al. Fabrication of impermeable dense architecture containing covalently stitched graphene oxide/boron nitride hybrid nanofiller reinforced *semi*-interpenetrating network for hydrogen gas barrier applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(8): 4376–4391.
- [22] RASOOL Faisal, PIRZADA Bilal Masood, TALIB Shamraiz Hussain, et al. *In situ* growth of interfacially nanoengineered 2D–2D $\text{WS}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for the enhanced performance of hydrogen evolution reactions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(11): 14229–14242.
- [23] YAO Chao, WANG Qiang, PENG Chunyi, et al. MOF-derived CoS_2/WS_2 electrocatalysts with sulfurized interface for high-efficiency hydrogen evolution reaction: Synthesis, characterization and DFT calculations[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479: 147924.
- [24] WANG Haixin, YE Yuwei, WANG Yongxin. Structure, corrosion, and tribological properties of CrSiN coatings with various Si contents in 3.5% NaCl solution[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2018, 50(4): 471–479.
- [25] SHI Kejun, MENG Xinyu, XIAO Shu, et al. MXene coatings: Novel hydrogen permeation barriers for pipe steels[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(10): 2737.
- [26] LIU Jianguo, BI Haisheng, ZHANG Qiaosheng, et al. Design, fabrication, and hydrogen blocking performance of alumina/zirconia functional gradient coatings[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(22): 45723–45738.
- [27] DING Xiaoya, YANG Nan, YUAN Saifei, et al. A ‘hexagonal warrior’ multifunctional coating with active attack and passive defense: Synergy between sulfur vacancy and Schottky junction into MXene/ MoS_2 photocatalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505: 159150.
- [28] HE Xiaoling, CUI Chengqiang, CHEN Ying, et al. MXene and polymer collision: Sparking the future of high-performance multifunctional coatings[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(51): 2409675.
- [29] VERMA Satish Kumar, ABU SHAZ Mohammad, YADAV Thakur Prasad. Introducing 2D layered WS_2 and MoS_2 as an active catalyst to enhance the hydrogen storage properties of MgH_2 [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 87: 1035–1046.
- [30] SHARMA Durgesh Kumar, KUMAR Sudhir, AULUCK Sushil. Electronic structure, defect properties, and hydrogen storage capacity of $2H\text{-WS}_2$: A first-principles study[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(52): 23126–23134.