



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2025-0115

基于离子液体改性的掺氢管道抗氢脆复合涂层

杨宏伟^{1,3}, 朱赞^{2,4}, 王佳晨^{1,2}, 刘方^{1,3}, 陈雷^{1,2}, 刘刚^{1,2}

(¹ 中国海洋石油集团有限公司液化天然气及低碳技术重点实验室, 北京 100028; ² 中国石油大学(华东)山东省油气与新能源储运安全重点实验室, 山东 青岛 266580; ³ 中海石油气电集团有限责任公司技术研发中心, 北京 100028; ⁴ 南京金陵石化烷基苯厂, 江苏 南京 210046)

摘要: 利用现有的天然气管道进行掺氢输送是一种经济高效的氢气运输方式。然而, H₂易引发管道钢氢脆问题。现有的阻氢涂层如氧化物、陶瓷和复合涂层, 由于结构复杂、制备工艺烦琐, 难以应用于工业天然气管道。本文提出了一种离子液体-聚合物的复合涂层: 该涂层以易涂覆、韧性佳的环氧树脂作为基底, 基于CH₄与H₂在管道钢表面的竞争吸附机制, 采用COSMO-RS方法筛选出具有较高CH₄和H₂溶解能力比的离子液体作为功能成分。通过在高压掺氢甲烷环境下的原位拉伸实验, 对涂层的抗氢脆性能进行了评估。结果表明, 离子液体改性复合涂层显著增强了钢材表面CH₄对H₂的竞争吸附, 有效提升了涂层的抗氢脆性能, 在H₂分压3MPa、4MPa条件下, 改性涂层的氢脆系数均低于25%, 较未改性环氧涂层的氢脆系数降低至少32%。特别是基于高CH₄和H₂溶解能力比筛选的[EMIM][BF₄]和[BMIM][Ac]改性涂层在5MPa H₂分压时仍保持氢脆系数低于25%, 而仅具有高CH₄溶解能力的[P₁₄₆₆₆][TMPP]涂层氢脆系数则达到25.76%, 说明基于较高CH₄和H₂溶解能力比筛选的离子液体能更显著降低氢脆风险。

关键词: 离子液体; 复合涂层; 氢; 氢脆; 安全; X80 管线钢

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2026) 01-0410-10

Hydrogen embrittlement-resistant composite coating for hydrogen blended pipeline based on ionic liquid modification

YANG Hongwei^{1,3}, ZHU Yun^{2,4}, WANG Jiachen^{1,2}, LIU Fang^{1,3}, CHEN Lei^{1,2}, LIU Gang^{1,2}

(¹ China National Offshore Oil Corporation Key Laboratory of Liquefied Natural Gas and Low-Carbon Technology, Beijing 100028, China; ² Shandong Provincial Key Laboratory of Oil, Gas and New Energy Storage and Transportation Safety, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China; ³ Technology R&D Center of China National Offshore Oil Corporation Gas & Power Group Company Limited, Beijing 100028, China; ⁴ Nanjing Jinling Petrochemical Alkyl Benzene Plant, Nanjing 210046, Jiangsu, China)

Abstract: Using existing natural gas pipelines for hydrogen blending transport is a cost-effective approach for hydrogen transportation. However, H₂ can lead to hydrogen embrittlement failure of pipeline steel. Current hydrogen barrier coating materials, such as oxides, ceramics and composite coatings, are challenging to apply on a large scale for the inner walls of long-distance pipelines due to their complex structures and cumbersome preparation processes. To address this issue, this study proposed an ionic

收稿日期: 2025-01-20; 修改稿日期: 2025-03-28。

基金项目: 中国海洋石油集团有限公司液化天然气及低碳技术重点实验室开放基金 (KJQZ-2024-1105)。

第一作者: 杨宏伟 (1987—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为天然气管道工艺。E-mail: yanghw14@cnoc.com.cn。

通信作者: 陈雷, 教授, 研究方向为油气长距离管输技术。E-mail: leo@upc.edu.cn。

引用本文: 杨宏伟, 朱赞, 王佳晨, 等. 基于离子液体改性的掺氢管道抗氢脆复合涂层[J]. 化工进展, 2026, 45(1): 410-419.

Citation: YANG Hongwei, ZHU Yun, WANG Jiachen, et al. Hydrogen embrittlement-resistant composite coating for hydrogen blended pipeline based on ionic liquid modification[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2026, 45(1): 410-419.

liquid-polymer composite coating. The coating used easily applicable and highly ductile epoxy resin as the base material. Based on the competitive adsorption mechanism of CH_4 and H_2 on the pipeline steel surface, ionic liquids with high CH_4/H_2 solubility ratio were selected as functional components using COSMO-RS method. The hydrogen embrittlement-resistant performance of the coating was evaluated through *in-situ* tensile test in a high-pressure hydrogen-methane environment. Experimental results demonstrated that the ionic liquid-modified coating significantly enhanced the competitive adsorption of CH_4 over H_2 on the steel surface, thereby effectively improving the hydrogen embrittlement-resistant performance of the coating. Under the conditions of H_2 partial pressure 3MPa and 4MPa, the hydrogen embrittlement coefficient of the modified coating was less than 25%, which was relatively lower than the hydrogen embrittlement coefficient of the unmodified epoxy coating by at least 32%. In particular, the [EMIM][BF₄] and [BMIM][Ac] modified coatings screened based on the high CH_4/H_2 dissolution capacity ratio remained below 25% hydrogen embrittlement coefficient at 5MPa H_2 partial pressure. In contrast, the [P₍₁₄₎₆₆₆][TMPP] coating, which only exhibited high CH_4 solubility, reached 25.76%. This indicated that ionic liquids selected based on a higher CH_4/H_2 solubility ratio can more significantly reduce the risk of hydrogen embrittlement.

Keywords: ionic liquid; composite coating; hydrogen; hydrogen embrittlement; safety; X80 pipeline steel

高效、低成本的氢气运输是氢能产业发展的关键，将氢气掺入天然气管道混输是加快氢能经济发展的重要途径^[1]。截至2020年，中国天然气管道总里程达 $1.1 \times 10^5 \text{ km}^2$ ^[2]，使氢气大规模远距离输送成为可能。然而，氢脆问题^[3]随着管材钢级提升愈发严重^[4-6]，高强度管线钢X80在氢气环境中韧性显著降低^[7-9]，甚至可能引发管道开裂^[10-11]。

现有的氧化物、陶瓷及复合涂层等阻氢涂层^[12-16]制备复杂、热膨胀系数与管道差异较大，现有的多层和逐层组装聚合物阻氢涂层较薄且工艺复杂^[17-19]，均难以应用于长距离天然气管道。环氧树脂是管道内涂层的常用材料，具有良好涂覆性和较低成本，可减少动力消耗并减缓腐蚀^[20]，但其较高的氢渗透率限制了阻氢效果^[21]，需要通过改性提升抗氢脆性能。离子液体-聚合物复合涂层具有高渗透性与高选择性，展现出优异的稳定性和气体分离能力^[22-23]。此外，研究表明，离子液体在环氧网络中的作用不仅体现在结构调控上，还能够改善其力学性能和界面相容性^[24]，有助于减少界面缺陷，提高涂层均匀性^[25]。此外，即使在[EMIM][B(CN)₄]和聚偏氟乙烯(PVDF)复合体系中发生相分离，整体复合膜仍保持完整性，且未影响其气体分离性能^[26]。Zhu等^[27]开展了离子液体改性复合涂层涂覆的管道钢试样预充氢实验及空气环境下的恒应变拉伸试验，证实了离子液体改性复合涂层可有效提高管道钢抗氢脆性能，但拉伸实验过程为无氢环境。

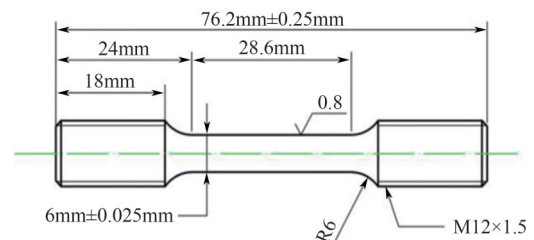
本文将筛选 CH_4 和 H_2 溶解能力比较高的离子液

体对环氧树脂进行改性，利用高压掺氢甲烷环境下的原位拉伸实验，测试涂覆离子液体改性涂层的X80管线钢抗氢脆性能，从更接近实际管道氢环境的角度优选离子液体功能成分，获得有效改善管道钢抗氢脆性能的复合环氧树脂涂层。

1 材料和方法

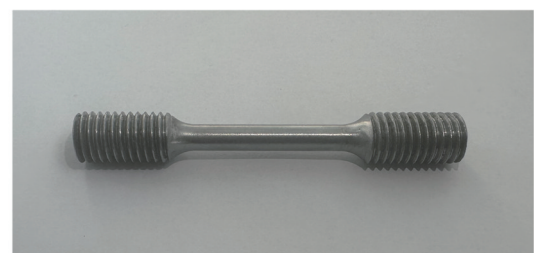
1.1 实验材料

本研究使用的试样从X80钢母材上切割轧制而成。拉伸试样加工后的详细规格如图1所示，试样



(a) 拉伸试样尺寸

(0.8表示表面粗糙度为 $0.8 \mu\text{m}$ ，R6表示倒角半径为6mm，M12×1.5表示螺纹直径为12mm、螺距1.5mm)



(b) 拉伸试样

图1 光滑圆棒拉伸试样尺寸与实物图^[28]

尺寸符合管线钢拉伸标准^[28]。光谱分析仪测定的X80钢母材的化学成分见表1。

表1 X80管线钢试验材料化学成分

化学成分	质量分数/%	标准/%	化学成分	质量分数/%	标准/%
Fe	96.7	—	Cr	0.24	≤0.50
Mn	1.70	≤1.85	Mo	0.24	≤0.50
C	0.09	≤0.12	Si	0.31	≤0.45
P	0.004	≤0.025	Cu	0.19	≤0.50
Bi	0.005	—	Al	0.036	—
Nb	0.11	—	Sb	0.011	—
Ti	0.016	—	Co	0.008	—
Ni	0.26	≤1.00	Se	0.002	—
V	0.005	—	As	0.006	—
Pb	0.005	—	Ta	0.021	—

本研究使用的环氧树脂材料、离子液体、实验试剂、气体均购于国内专业科研试剂生产商。相关信息见表2。

表2 实验材料

名称	分子式	规格	厂家
氢气	H ₂	≥99.99%	青岛信科远科技有限公司
甲烷	CH ₄	≥99.999%	青岛信科远科技有限公司
氮气	N ₂	≥99.999%	青岛信科远科技有限公司
环氧树脂E-44	C ₂₁ H ₂₄ O ₄	≥85%	上海麦克林生化科技有限公司
苯甲醇	C ₇ H ₈ O	AR, ≥99%	上海阿拉丁生化科技有限公司
聚醚胺D230	CH ₃ CH(NH ₂) CH ₂ [OCH ₂ CH (CH ₂) _n NH ₂	—	上海阿拉丁生化科技有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₆ O	AR	天津富宇精细化工有限公司
[Bmim][Ac]	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	≥95%	上海阿拉丁生化科技有限公司
[Emim][BF ₄]	C ₆ H ₁₁ BF ₄ N ₂	≥97%	上海麦克林生化科技有限公司
[P ₍₁₄₆₆₆₎][TMPP]	C ₄₈ H ₁₀₂ O ₂ P ₂	≥90%	上海麦克林生化科技有限公司

注: AR为分析纯试剂, 纯度大于99%, 干扰杂质很少, 适用于工业分析及化学实验。

1.2 实验环境

气体总压力保持在10MPa, 测试温度为(25±1)°C。为模拟掺氢天然气管道内的气体环境, H₂分压分别为3MPa、4MPa、5MPa, 剩余组分为CH₄。在本研究中, 最小掺氢比例为30% (体积分数), 超过了现有掺氢天然气管道中H₂的典型比例 (通常低于20%)^[29-30]。

1.3 实验设备

本研究中所有X80管线钢试样的力学性能测试均采用高压掺氢甲烷环境下原位拉伸的实验方法, 设备由15MPa H₂增压系统与高压气相拉伸试验机组成, 如图2所示。试验机包括316L不锈钢材质



(a) 15MPa H₂增压系统 (b) 高压气相恒应变速率拉伸试验机

图2 高压与动态加载条件下材料试验机

的釜体, 具备良好的抗氢脆性能, 能够承受最高30MPa H₂压力。拉伸杆可在含氢高压条件下对金属材料进行原位拉伸, 实时测量并上传拉伸过程中的实验数据。

制备离子液体/聚合物膜和拉伸实验所需的主要实验设备详见表3。

表3 主要仪器设备

设备名称	型号	生产厂家
电子分析天平	BS600-600g/0.01g	上海友声衡器有限公司
恒温磁力搅拌器	81-2型	上海司乐仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6021	上海齐欣科学仪器有限公司
自制圆棒涂机	ES250	—
15MPa H ₂ 增压系统	YYF-50	江苏百若试验仪器有限公司
高压气相拉伸试验机	YYF-50	江苏百若试验仪器有限公司

1.4 实验方法

(1) 裸钢试样在高压氢环境下的力学拉伸测试遵循ASTM G142-98标准^[28], 试样先用400#、800#、1200#、2000#砂纸在晶相抛光机上打磨去除氧化层, 显微镜检查确保表面光洁无划痕, 标距段用螺旋测微器测量直径并取三点平均值。打磨后试样用无水乙醇清洗, 室温干燥并保存于真空干燥箱中待用。

(2) 采用亨利系数表征离子液体中CH₄与H₂的溶解能力, 采用基于COSMO-RS方法的COSMOtherm软件进行计算。该方法采用量子化学方法计算分子电荷密度, 推导热力学性质, 最终计算出表征气体在离子液体中溶解能力的亨利系数。

(3) 涂层制备方法: 第一步, 考虑到环氧树脂

E-44在室温下的黏度过高,流动性较差,将4g环氧树脂E-44与1.2g苯甲醇混合,并以2000r/min搅拌20min至完全溶解,若添加离子液体,则将固定质量分数的离子液体加入并以2000r/min搅拌20min;第二步,加入1.14g聚醚胺D230进行固化,搅拌20min后于空气中静置30min去除气泡,并在真空干燥箱中去除微小气泡;最后一步,将试样固定在旋涂机上,以80r/min速度旋转,用玻璃棒均匀涂覆涂层溶液,室温下旋转固化24h。试样表面涂层制备的具体操作流程见图3。

(4)力学性能测试:为模拟掺氢天然气环境,采用增压系统控制反应釜内总压为10MPa, H₂分压分别为0、3MPa、4MPa、5MPa,其余气体为CH₄。裸露或涂覆不同涂层的X80管线钢试样在高压掺氢甲烷环境中力学拉伸测试严格按照ASTM G142—98^[28]的要求进行,测试步骤如下。

①用蘸有酒精的棉球擦拭反应釜的底部与橡胶密封圈连接处,清除表面可能存在的杂质。随后,将预处理好的试样的螺纹部分固定在拉伸杆上,合上釜盖并旋紧所有六角螺丝,严格保证反应釜的气密性。

②为了减轻釜内O₂对实验的影响,在充入掺氢甲烷之前,首先需要对反应釜内部抽真空直至釜内压力小于100Pa。随后用0.5MPa的N₂反复吹扫直至釜内的氧体积分数低于0.5%,再用0.5MPa的H₂置换掉釜中剩余的N₂。

③充入CH₄与H₂组成的混合气体,随后将试样在高压掺氢甲烷环境中静置24h,确保试样内部的氢原子含量达到稳定^[4,31]。充氢阶段结束后,以恒

定的拉伸速率0.0333mm/s将试样在高压掺氢甲烷环境中拉断,拉伸速率较高但仍能有效表征材料的氢脆敏感性^[32-33],加载的同时实时记录试样的力学性能,生成应力-应变曲线。

④试样拉断后,缓慢排出釜内的气体并取出试样,通过游标卡尺测量后计算试样的标距段伸长量及断口处横截面积,从而计算试样的断后伸长率、断面收缩率等力学参数。

为了提高实验结果的再现性与准确性,每组试样进行3次重复实验,结果取平均值。

1.5 评价参数

采用断后伸长率和断面收缩率对X80管线钢在不同H₂分压环境下的韧性变化进行了表征。断后伸长率(δ)和断面收缩率(ψ)用式(1)、式(2)计算。

$$\delta = \frac{l_1 - l}{l} \times 100\% \quad (1)$$

$$\psi = \frac{A - A_1}{A} \times 100\% \quad (2)$$

式中, l 和 l_1 分别为试验前和断裂后测得的标距段长度,mm; A 和 A_1 分别为试验前和断裂后测得的具体试件横截面积,mm²。

采用氢脆系数(F)评价材料的氢脆敏感性,用式(3)计算。

$$F = \frac{(\psi_{\text{air}} - \psi_{\text{H}_2})}{\psi_{\text{air}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中, ψ_{H_2} 和 ψ_{air} 分别为氢气环境和空气中拉伸实验断裂试样的断面收缩率。

2 离子液体筛选

首选CH₄和H₂分子在气体分离的聚合物改性相

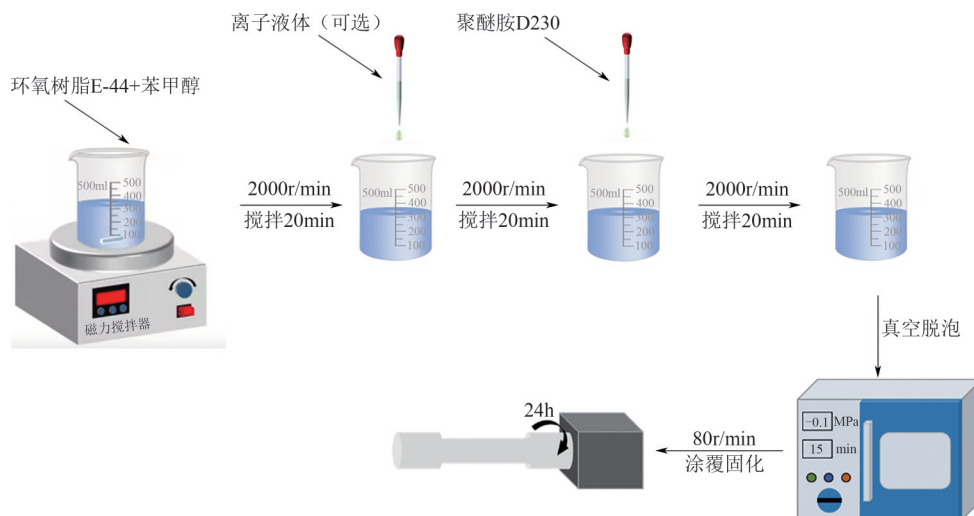


图3 试样表面涂层的制备过程

关研究中常用的离子液体^[34], 同时考虑制备工艺成熟、成本低廉的离子液体。针对目前常见的30种阳离子、12种阴离子所组成的360种离子液体, 通过COSMOtherm软件计算298.15K的温度下CH₄与H₂在这360种不同离子液体中的亨利系数, 如图4

所示。

根据亨利定律, 气体的亨利系数越低, 气体在该液体中的溶解能力越高。根据图4的结果, 季磷类中的[P₄₄₄₄]⁺、[P₍₁₄₎₆₆₆]⁺、[P₍₁₄₎₄₄₄]⁺, 季胺类中的[N₈₈₈₈]⁺、[N₁₈₈₈]⁺普遍具有较高的CH₄溶解能力。在阴

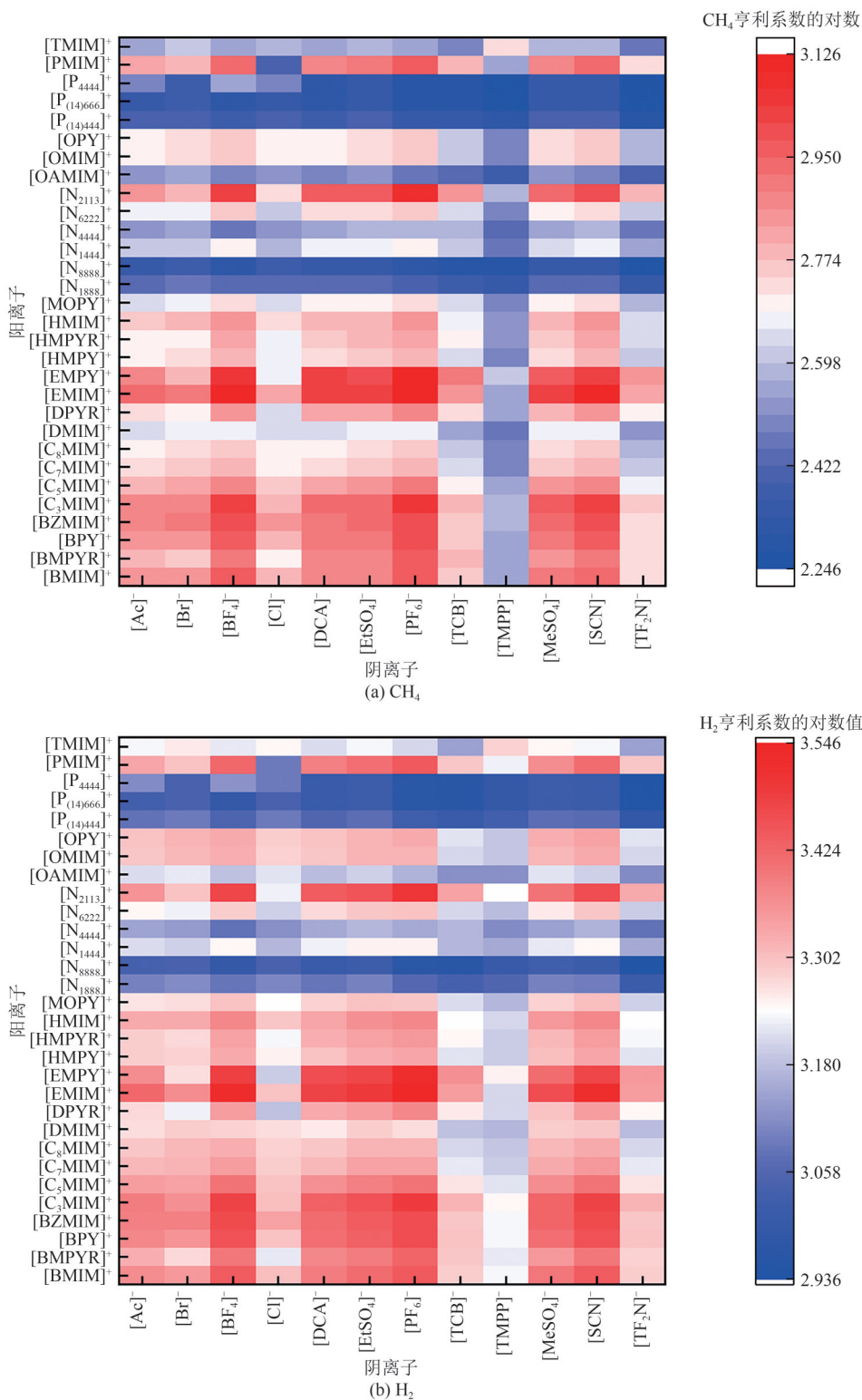


图4 298.15K下CH₄与H₂在不同离子液体中的亨利系数

离子中，由[TMPP]⁺、[Ac]⁻、[Cl]⁻、[TF₂N]⁻形成的离子液体具有较高的CH₄溶解能力。咪唑类的离子液体对H₂的溶解能力比季磷类低；季胺类中除了[N₂₁₁₃]⁺外，其余阳离子所构成的离子液体对H₂的溶解能力普遍较高。而这12种阴离子对H₂的溶解能力没有明显的规律。

然而，图4中总结的对CH₄具有较高溶解能力的阳离子，如季磷类中的[P₄₄₄₄]⁺、[P₍₁₄₎₆₆₆]⁺、[P₍₁₄₎₄₄₄]⁺，季胺类中的[N₈₈₈₈]⁺、[N₁₈₈₈]⁺，这些阳离子对H₂的溶解能力也较高。为了筛选出“亲CH₄疏H₂”的离子液体，本文采用代表离子液体中CH₄和H₂溶解能力比的 S_{ij} 表征两种气体在离子液体中溶解能力的差异性[式(4)]。

$$S_{ij} = \frac{H_j}{H_i} \quad (4)$$

式中， H_i 、 H_j 为组分*i*和组分*j*在离子液体中的亨利系数。

其中， S_{ij} 越大，代表组分*i*相比组分*j*在离子液体中的溶解能力差异越大。

据此，通过COSMOtherm计算在298.15K的温度下CH₄与H₂在360种不同离子液体中的亨利系数，得到两种气体在离子液体中溶解能力比 S_{ij} 如图5所示。

根据图5的结果可知，[BMIM][Ac]、[EMIM]

[BF₄]⁻、[EMIM][PF₆]⁻、[EMIM][SCN]⁻、[EMPY][BF₄]⁻、[EMPY][PF₆]⁻等离子液体均具有较高的CH₄和H₂溶解能力比。

综合分析COSMO-RS对CH₄与H₂在离子液体中溶解能力与其溶解能力比的结果，同时考虑离子液体的成本，选出具有较高CH₄和H₂溶解能力比的咪唑类离子液体[BMIM][Ac]、[EMIM][BF₄]⁻开展后续实验。作为对照，同时选择具有较低CH₄和H₂溶解能力比但具有最高的CH₄溶解能力的[P₍₁₄₎₆₆₆]⁺[TMPP]⁺开展实验。基于上述离子液体筛选结果，为验证其在环氧树脂改性体系中的工程应用潜力，本研究围绕离子液体在环氧树脂改性中的适用性开展了实验验证。通过对比分析改性前后环氧树脂涂层的热稳定性(图6)、电导率及附着力(表4)等关键性能参数，涂层改性前后数据未呈现显著差异，表明所选离子液体[BMIM][Ac]、[EMIM][BF₄]⁻与环氧树脂基体具有良好的相容性，其引入未破坏树脂固有物理性质。

3 结果与讨论

3.1 离子液体改性复合涂层包覆下X80管线钢的氢脆行为

从图7可以看出，在低应变阶段应力-应变曲

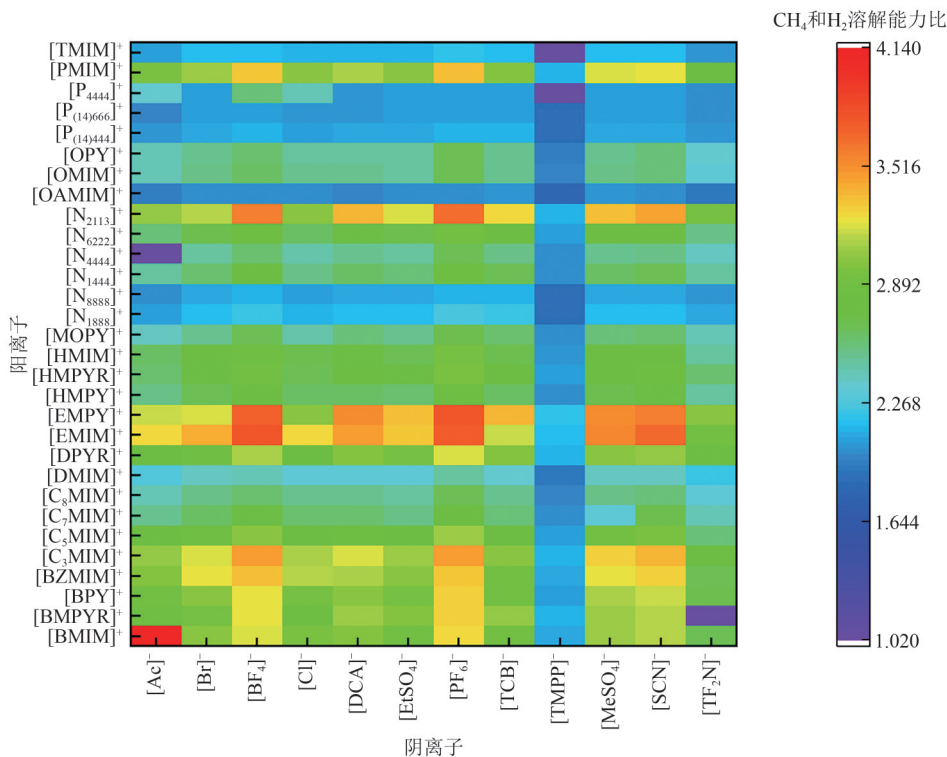


图5 CH₄和H₂在离子液体中溶解能力比

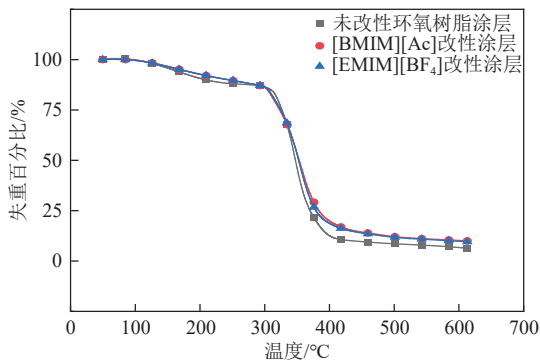


图6 3种涂层热重分析

表4 3种涂层电导率与附着力

涂层类型	电导率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	附着力/MPa
未改性环氧树脂涂层	$>10^{14}$	5.19
[BMIM][Ac]改性涂层	$10^{13} \sim 10^{14}$	4.98
[EMIM][BF ₄]改性涂层	$10^{13} \sim 10^{14}$	5.12

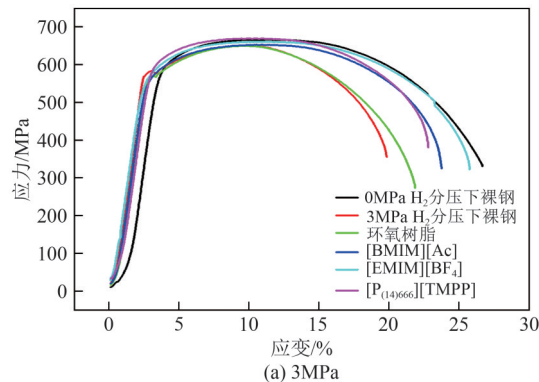
线保持一致。在屈服阶段，在相同的H₂分压环境下，涂覆不同涂层试样的韧性变化明显。随着H₂分压的增大，带有3种离子液体改性复合涂层试样的应力-应变曲线的最大应变值均逐渐减小。

进一步分析不同试验工况下的试样断后伸长率与断面收缩率，如图8所示，在3MPa、4MPa和5MPa压力条件下涂覆了离子液体改性复合涂层的X80钢的断后伸长率与断面收缩率均大于裸钢试样和传统的环氧树脂涂层涂覆试样。说明3种离子液体作为改性成分都能够一定程度上提升复合涂层的抗氢脆性能。在H₂分压为3MPa、4MPa和5MPa时，[EMIM][BF₄]离子液体改性的复合涂层均表现出最好的抗氢脆性能。3种离子液体改性复合涂层的抗氢脆性能排序为：[EMIM][BF₄] > [BMIM][Ac] > [P₍₁₄₎₆₆₆][TMPP]。这也证明，相对对CH₄的溶解能力，离子液体的CH₄和H₂溶解能力比是影响其抗氢脆性能的更重要参数。

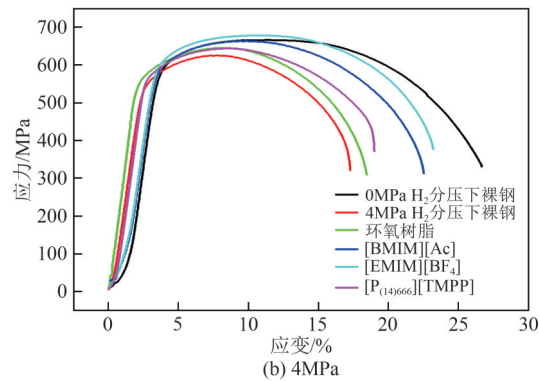
3.2 不同离子液体改性对X80管线钢复合涂层抗氢脆性能的影响

学者们根据氢脆系数对管道钢在氢环境下的安全性进行了分类^[35]：氢脆系数低于25%时，材料不会发生氢致失效；氢脆系数在25%~35%之间时，存在氢致失效风险；氢脆系数超过35%时，会发生氢致失效。

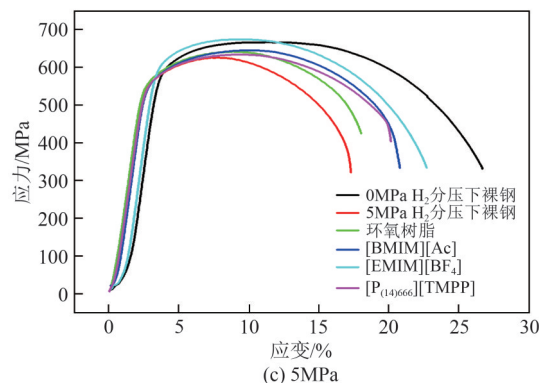
图9对比了不同H₂分压条件下改性复合涂层试样与裸钢试样的氢脆系数。随着H₂分压的上升，涂覆不同涂层的X80钢试样的氢脆系数均呈上升趋势。



(a) 3MPa



(b) 4MPa



(c) 5MPa

图7 涂覆离子液体改性复合涂层的X80钢试样在不同H₂分压下的应力-应变曲线

离子液体改性复合涂层可以显著影响试样的氢脆系数，在H₂分压3MPa、4MPa条件下，氢脆系数均小于25%，在“不会发生氢致失效”范围内。当H₂分压上升至5MPa时，涂覆离子液体[P₍₁₄₎₆₆₆][TMPP]改性复合涂层的试样氢脆系数已经达到25.76%，处于“存在氢致失效风险”的范围内。涂覆离子液体[EMIM][BF₄]和[BMIM][Ac]改性复合涂层试样在3MPa、4MPa、5MPa H₂分压条件下氢脆系数均低于25%。

分析认为，不同CH₄和H₂溶解能力比的离子液体对环氧树脂的改性影响了复合涂层中H₂和CH₄分子的渗透能力，[EMIM][BF₄]和[BMIM][Ac]作为功能成分强化了涂层对CH₄和H₂分子的选择渗透性，使

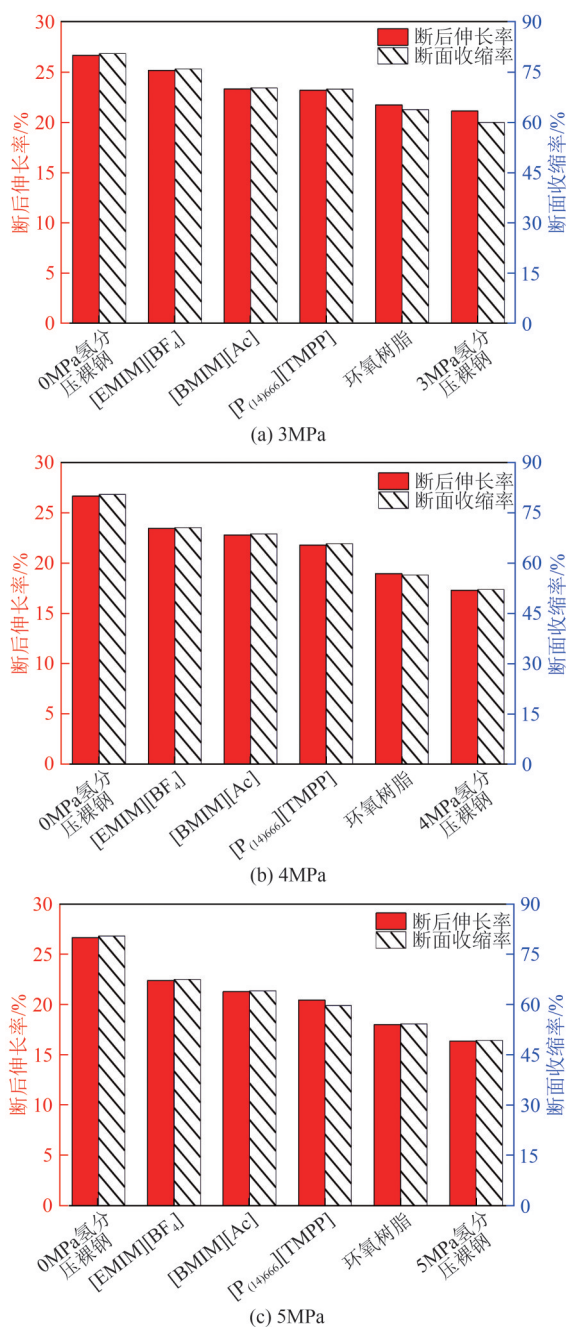


图8 不同 H_2 分压条件下涂覆离子液体改性复合涂层X80钢的力学性能参数

得 CH_4 分子更容易在钢表面聚集和吸附,进而增强了相同掺氢天然气环境下 CH_4 和 H_2 分子在管道钢表面竞争吸附的强度^[36-37],最终提高了X80管线钢的抗氢脆性能。

基于气体溶解选择性差异与竞争吸附理论,离子液体改性环氧树脂涂层的抗氢脆性能强化机制可分为以下三个部分。

(1) 分子筛分。在气体渗透过程中, CH_4 与 H_2 分子经历选择性溶解扩散。[BMIM][Ac]与[EMIM]

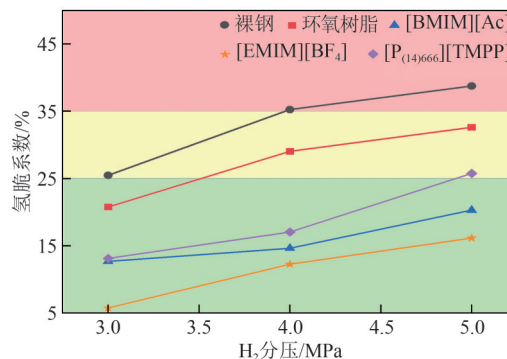


图9 不同 H_2 分压下涂覆离子液体改性复合涂层X80钢的氢脆系数

[BF_4]因较高的 CH_4 和 H_2 溶解能力比,显著增大了两种气体的渗透差异,而[$P_{(14666)}$][TMPP]因较低的溶解选择性导致两种气体的渗透差异缩小。

(2) 表面竞争吸附。 CH_4 分子由于优先渗透的优势,更容易在X80钢表面形成吸附层,占据 H_2 解离的活性位点,抑制氢在管道钢表面的解离性吸附^[38]。

(3) 氢脆抑制。改性涂层减少了管道钢内扩散的氢原子数量,有效延缓了氢致裂纹形核及位错运动^[39],最终提高了改性涂层的抗氢脆性能。

值得注意的是,[EMIM][BF_4]相较于[BMIM][Ac]展现出更优的防护效能,这可能与更高的 CH_4/H_2 溶解选择性引起的吸附位点占据效率提升相关。这一发现表明,溶解热力学参数可能与抗氢脆动力学性能存在一定关联,未来可进一步深入研究,为涂层材料的设计提供理论指导。

4 结论

通过高压掺氢甲烷环境下的原位拉伸实验,研究了不同 CH_4 和 H_2 溶解能力比离子液体改性复合涂层的抗氢脆性能,并给出了最佳的环氧树脂涂层改性建议,结论如下。

(1) 以离子液体为功能成分、环氧树脂为基底材料研发的复合涂层相比传统的环氧树脂涂层具有更好的抗氢脆性能。

(2) 采用[EMIM][BF_4]和[BMIM][Ac]对环氧树脂改性的复合涂层性能优于用[$P_{(14666)}$][TMPP]改性的复合涂层,且在高 H_2 分压条件下能够有效降低氢脆系数,表现出优异的抗氢脆性能和稳定性,适用于高掺氢比天然气输送环境。

(3) 相比对 CH_4 的溶解能力,离子液体的 CH_4 和 H_2 溶解能力比应该是影响改性复合涂层抗氢脆性能更重要的参数。

参考文献

- [1] 黄晟, 杨振丽, 李振宇. 氢产业链发展的路径分析[J]. 化工进展, 2024, 43(2): 882-893.
HUANG Sheng, YANG Zhenli, LI Zhenyu. Analysis of optimization path of developing China's hydrogen industry[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(2): 882-893.
- [2] 丁怡婷. 全国长输天然气管道总里程 11.8 万公里[N]. 人民日报, 2023-07-25(7).
DING Yiting. National long distance natural gas pipeline total mileage of 118000 kilometers[N]. People's Daily, 2023-07-25(7).
- [3] 程玉峰. 高压氢气管道氢脆问题明晰[J]. 油气储运, 2023, 42(1): 1-8.
CHENG Yufeng. Essence and gap analysis for hydrogen embrittlement of pipelines in high-pressure hydrogen environments[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2023, 42(1): 1-8.
- [4] 李玉星, 张睿, 刘翠伟, 等. 掺氢天然气管道典型管线钢氢脆行为[J]. 油气储运, 2022, 41(6): 732-742.
LI Yuxing, ZHANG Rui, LIU Cuiwei, et al. Hydrogen embrittlement behavior of typical hydrogen-blended natural gas pipeline steel[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2022, 41(6): 732-742.
- [5] SHANG Juan, ZHENG Jinyang, HUA Zhengli, et al. Effects of stress concentration on the mechanical properties of X70 in high-pressure hydrogen-containing gas mixtures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(52): 28204-28215.
- [6] ZHOU Dengji, LI Taotao, HUANG Dawen, et al. The experiment study to assess the impact of hydrogen blended natural gas on the tensile properties and damage mechanism of X80 pipeline steel[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(10): 7402-7414.
- [7] MENG Bo, GU Chaohua, ZHANG Lin, 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.
- [8] MORO I, BRIOTTET L, LEMOINE P, et al. Hydrogen embrittlement susceptibility of a high strength steel X80[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(27/28): 7252-7260.
- [9] WANG Cailin, ZHANG Jiaxuan, LIU Cuiwei, et al. Study on hydrogen embrittlement susceptibility of X80 steel through *in-situ* gaseous hydrogen permeation and slow strain rate tensile tests[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(1): 243-256.
- [10] 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.
- [11] 赵茜, 邢云颖, 王修云, 等. 天然气管道掺氢输送相容性研究现状[J]. 材料导报, 2024, 38(12): 132-138.
ZHAO Qian, XING Yunying, WANG Xiuyun, et al. Research status of compatibility of hydrogen-blended natural gas pipeline[J]. Materials Reports, 2024, 38(12): 132-138.
- [12] SHEN Sicong, SONG Xiaolong, LI Qizhen, et al. Effect of Cr_xC_y-NiCr coating on the hydrogen embrittlement of 17-4 PH stainless steel using the smooth bar tensile test[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(9): 7356-7368.
- [13] 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.
ZHOU Chilou, HE Mohan, XIAO Shu, et al. Review on hydrogen permeation barrier coatings on stainless steels[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(9): 3458-3468.
- [14] 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.
- [15] 王维静. 复合陶瓷涂层界面结构研究及阻氢性能评价[D]. 西安: 西安石油大学, 2019.
WANG Weijing. Study on interface structure of composite ceramic coatings and assessment of hydrogen resistance performance[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2019.
- [16] WANG L, WU Y Y, LUO X F, et al. Effects of Ar/O₂ ratio on preparation and properties of multilayer Cr₂O₃/α-Al₂O₃ tritium permeation barrier[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 339: 132-138.
- [17] LEI Yidi, LIU Liang, SCHOLLES Colin A, et al. Crosslinked PVA based polymer coatings with shear-thinning behaviour and ultralow hydrogen permeability to prevent hydrogen embrittlement[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 54: 947-954.
- [18] YANG Youhao, HAILE Merid, PARK Yong Tae, et al. Super gas barrier of all-polymer multilayer thin films[J]. Macromolecules, 2011, 44(6): 1450-1459.
- [19] LI Peng, CHEN Kuo, ZHAO Lili, et al. Preparation of modified graphene oxide/polyethyleneimine film with enhanced hydrogen barrier properties by reactive layer-by-layer self-assembly[J]. Composites B: Engineering, 2019, 166: 663-672.
- [20] 李宁. 天然气管道内涂层的应用[J]. 化工生产与技术, 2021, 27(2): 31-34, 9.
LI Ning. Application research on inner coating of natural gas pipeline[J]. Chemical Production and Technology, 2021, 27(2): 31-34, 9.
- [21] LEI Y, HOSSEINI E, LIU L, et al. Internal polymeric coating materials for preventing pipeline hydrogen embrittlement and a theoretical model of hydrogen diffusion through coated steel[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(73): 31409-31419.
- [22] 赵薇, 贺高红, 刘红晶, 等. 离子液体二氧化碳分离膜研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(12): 3292-3298, 3308.
ZHAO Wei, HE Gaohong, LIU Hongjing, et al. Developments in ionic liquid membranes for CO₂ separation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(12): 3292-3298, 3308.
- [23] LIANG Lizhe, GAN Quan, NANCARROW Paul. Composite ionic liquid and polymer membranes for gas separation at elevated temperatures[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 450: 407-417.
- [24] LIVI Sébastien, BAUDOIX Jérôme, GÉRARD Jean-François, et al. Ionic liquids: A versatile platform for the design of a multifunctional epoxy networks 2.0 generation[J]. Progress in Polymer Science, 2022, 132: 101581.
- [25] KERCHE Eduardo Fischer, FONSECA Eduardo, SCHREKKER Henri Stephan, et al. Ionic liquid-functionalized reinforcements in epoxy-based composites: A systematic review[J]. Polymer Composites, 2022, 43(9): 5783-5801.
- [26] CHEN Hangzheng, LI Pei, CHUNG Tai-Shung. PVDF/ionic liquid polymer blends with superior separation performance for removing CO₂ from hydrogen and flue gas[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(16): 11796-11804.
- [27] ZHU Yuanchen, LIU Gang, CUI Zhenying, et al. Effect and mechanism of ionic liquid-polymer composite coating on enhancing hydrogen embrittlement resistance of X80 pipeline steel for hydrogen blended natural gas transportation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 80: 1305-1316.
- [28] Standard test method for determination of susceptibility of metals to embrittlement in hydrogen containing environments at high pressure, high temperature, or both: ASTM G142-98(2022)[S]. ASTM International, 2022.

- [29] 陈伟锋, 尚娟, 邢百汇, 等. 关于天然气管网安全掺氢比10%的商榷[J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1487-1493.
CHEN Weifeng, SHANG Juan, XING Baihui, et al. Discussion on 10% as a safe ratio of hydrogen mixing into natural gas grids[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(3): 1487-1493.
- [30] 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.
- [31] 张体明, 王勇, 赵卫民, 等. 模拟煤制气环境下X80管线钢及HAZ的氢脆敏感性[J]. 焊接学报, 2015, 36(9): 43-46, 115.
ZHANG Timing, WANG Yong, ZHAO Weimin, et al. Hydrogen embrittlement susceptibility of X80 steel substrate and HAZ in simulated coal gas environment[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(9): 43-46, 115.
- [32] REHRL Johannes, MRACZEK Klemens, PICHLER Andreas, et al. Mechanical properties and fracture behavior of hydrogen charged AHSS/UHSS grades at high- and low strain rate tests[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 590: 360-367.
- [33] MOMOTANI Yuji, SHIBATA Akinobu, TERADA Daisuke, et al. Effect of strain rate on hydrogen embrittlement in low-carbon martensitic steel[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(5): 3371-3379.
- [34] FRIESS Karel, IZÁK Pavel, KÁRÁSZOVÁ Magda, et al. A review on ionic liquid gas separation membranes[J]. Membranes, 2021, 11(2): 97.
- [35] KONG Dejun, WU Yongzhong, LONG Dan. Stress corrosion of X80 pipeline steel welded joints by slow strain test in NACE H₂S solutions[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2013, 20(1): 40-46.
- [36] 魏甲强. H₂与CH₄在 α -Fe不同低指数表面的竞争吸附研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2021.
WEI Jiaqiang. Study on the competitive adsorption of H₂ and CH₄ on α -Fe low-index surfaces[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2021.
- [37] 刘刚, 崔振莹, 魏甲强, 等. 掺氢天然气环境CH₄对管线钢氢脆的抑制行为[J]. 油气储运, 2023, 42(1): 16-23.
LIU Gang, CUI Zhenying, WEI Jiaqiang, et al. Inhibition of hydrogen embrittlement induced by CH₄ in pipeline transportation of hydrogen-natural gas mixtures[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2023, 42(1): 16-23.
- [38] SUN Yinghao, REN Yine, CHENG Y Frank. Dissociative adsorption of hydrogen and methane molecules at high-angle grain boundaries of pipeline steel studied by density functional theory modeling[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(97): 41069-41086.
- [39] 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): 519-536.
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 and Engineering Progress, 2022, 41(2): 519-536.