

# 加氢站用高压储氢容器

郑津洋<sup>1</sup>，马凯<sup>1</sup>，周伟明<sup>2</sup>，胡军<sup>3</sup>，顾超华<sup>1</sup>，花争立<sup>1</sup>

(1.浙江大学化工机械研究所，浙江杭州310027；2.移动式压力容器分技术委员会，上海200062；3.大连锅炉压力容器检验研究院，辽宁大连116006)

**摘要：**加氢站用储氢容器的储存压力高，介质易燃易爆，且容器材料有可能发生氢脆，具有潜在的泄漏和爆炸危险。总结了加氢站用储氢容器的基本特点，介绍了铬钼钢的高压氢环境氢脆特性，以及美国、日本对储氢容器的安全技术要求，并针对我国加氢站用高压储氢容器存在的安全隐患，提出了相关建议。

## 0引言

氢能具有来源广泛、储运便捷、利用高效、清洁环保等特点，既是清洁能源，又是支撑化石能源清洁化、可再生能源规模化的重要手段。“十三五”国家科技创新规划(2016~2020)指出，氢能是新一代引领产业变革的颠覆性能源技术。氢燃料电池汽车是氢能利用的重要产业之一，加氢站是为氢燃料电池汽车及其他氢能利用装置提供氢气的核心基础设施。中央和地方政府(广东省、上海市、苏州市等)相继出台了加氢站补助政策(最高补贴600万元)，国家能源集团、中石化及中石油等企业也纷纷布局氢能产业链。随着氢燃料电池公交车、物流车、邮政车等开始商业化运营，我国加氢站(含油、天然气、氢气合建站)建设显著提速。目前，我国正在运营的加氢站有10多座，在建或已获批准建设的加氢站超过30座。到2020年，我国加氢站数量将超过100座。

目前，高压储氢是加氢站的主流储氢方式<sup>[1-2]</sup>

。根据氢气加注压力，加氢站分为35MPa和70MPa两类。我国绝大多数在用或在建的是35MPa加氢站。为了适应燃料电池汽车供氢系统压力逐渐从35MPa增加到70MPa的需求，加氢站的加注压力提高到70MPa已到了十分紧迫的地步。

由于加氢站主要利用储氢容器和车载供氢系统间的压力差进行加氢，因此储氢容器的压力应当高于供氢系统，其设计压力往往超过40MPa，比石油加氢反应器、煤加氢反应器、普通氢气的压力都要高。由于储存压力高，储存介质

易

燃易

爆，且容

器材料有发生氢脆

的倾向，加氢站用高压储氢容器(以

下简称储氢容器)具有潜在的泄漏和爆炸危险<sup>[3]</sup>

。在加氢站建设初期，研究储氢容器的特点、风险及其建造和使用管理基本安全技术要求，对保障储氢容器安全、促进氢能健康发展具有重要意义。

在充分查阅国内外文献资料、调研分析和试验研究基础上，本文总结储氢容器的基本特点，归纳Cr-Mo钢高压氢环境氢脆特性，介绍美国、日本对储氢容器的特殊技术要求，并针对我国储氢容器存在的安全隐患，提出相关建议。

## 1储氢容器基本特点

### 1.1基本特点

通过对国内外典型加氢站调研发现，与石油加氢反应器、煤加氢反应器等高压高温临氢容器和传统氢气瓶式容器相比，储氢容器具有以下4个基本特点。

(1)高压常温且氢气纯度高，具有高压氢环境氢脆的危险。

35MPa加氢站储氢容器的设计压力一般取45，47，50MPa；70MPa加氢站储氢容器的设计压力通常取82，87.5，98，103MPa。在正常工作条件下，储氢容器壳体金属温度主要取决于大气环境温度。为满足氢燃料电池汽车用氢气的高纯度要求，储氢容器中氢气的纯度在99.999%以上<sup>[4]</sup>

。长期在高压和常温氢气环境中工作，储氢容器材料可能会产生高压氢环境氢脆，导致塑性损减、疲劳裂纹扩展速率加快和耐久性下降，严重威胁储氢容器的安全使用。

(2)压力波动频繁且范围大，具有低周疲劳破坏危险(商用站尤为如此)。

目前，在设计寿命期限内加氢站用储氢容器的压力波动次数通常为103~105次，属于低周疲劳范畴。其中移动(示范)站储氢容器的压力波动次数较少，而固定(商用)站的波动次数较多。此外，站用储氢容器的压力波动范围较大，通常为20%~80%的设计压力(或者对应气瓶公称工作压力)。因此，加氢站用储氢容器的疲劳失效问题非常突出，设计时必须考虑疲劳失效。与加氢站用储氢容器相似，压缩天然气加气站用储罐也储存有大量易燃易爆介质，且压力也有波动，但其压力波动范围小，疲劳失效问题并不突出。

(3)容积大，压缩能量多，氢气易燃易爆，失效危害严重。

根据GB50516—2010《加氢站技术规范》规定，一级、二级、三级加氢站的最大储氢量分别为8000，4000，1000kg。对于三级站，按储存压力45MPa、温度20

计算，储氢容器的容积约为35m<sup>3</sup>，即需用900L的高压容器至少39台。每台容器的物理爆炸能量相当于18.4kgTNT炸药，一旦发生爆炸，产生的冲击波、碎片、高温危害严重。

(4)面向公众，涉及公共安全。

加氢站(特别是城市建成区加氢站)一般靠近道路，其附近往往人流较密集、车流量较大，因此面向公众，涉及公共安全，一旦发生爆炸，将会危及人民生命和财产安全，造成巨大损失，引起恐慌，社会影响恶劣。

## 1.2常用材料

储氢容器常用材料为Cr-Mo钢、6061铝合金、316L等。对于Cr-Mo钢，我国常用材料为ASTMA5194130X(相当于我国材料30CrMo)，日本为SCM435和SNCM439、美国为SA372Gr.J。4130X和日本SCM430、美国SA372Gr.E具有相近的化学成分和力学性能。

## 2Cr-Mo钢高压氢环境氢脆

### 2.1高压氢环境氢脆

氢脆可大致分为氢反应氢脆、内部可逆氢脆和高压氢环境氢脆。氢反应氢脆是指溶解在金属晶格中的原子氢与自身结合成氢分子H<sub>2</sub>

或与基体中的其他化学元素(如碳等)反应生成气体，或者自发地、或在应变诱导下与基体中的合金元素产生氢化物MH<sub>x</sub>，从而引起材料的不可逆损伤。内部可逆氢脆是指金属材料在冶炼或加工过程(如电镀、酸洗)中吸收了过量氢并溶解到金属晶格内，在应力作用下，晶格内的氢扩散、偏聚在裂纹尖端等应力三轴度较大的局部区域并达到饱和，进而引起的塑性损减和氢致开裂。高压氢环境氢脆是指高压氢气环境中的氢进入金属后，在应力及氢的联合作用下，局部氢浓度达到临界值时，发生金属延性和韧性损减或氢致滞后断裂的现象<sup>[5-6]</sup>。

高压氢环境氢脆与内部可逆氢脆都存在氢的溶解、扩散和偏聚过程，都会引起氢致开裂失效，但由于氢的来源不同，二者的失效机理和主导控制因素并不相同。显然，储氢容器面临的氢脆为高压氢环境氢脆，氢的来源为高压氢气，其特点为氢的侵入传输与受力(变形)同时发生。

### 2.2氢脆试验方法

金属材料氢脆试验方法大致可分为两类：一类用于材料初步筛选，快速评价材料是否可用于制造临氢零部件，如圆片试验、氢致开裂应力强度因子门槛值试验等；另一类用于材料力学性能原位测试，为临氢零部件设计或者材料适用性评估提供性能数据，如慢应变速率拉伸试验、疲劳裂纹扩展速率试验、疲劳寿命试验等，详见表1<sup>[7-13]</sup>。

表1 金属材料氢脆试验方法

试验目的	试验名称	测试方法概述	测试标准
材料初步筛选	圆片试验	分别在高压氢气和氮气环境下对圆片试样进行爆破试验,以氢气和氮气环境下的爆破压力之比作为氢脆系数,用于评定材料的氢脆敏感度	ISO 11114-4 ASTM F1459 GB/T 34542.3
	氢致开裂应力强度因子门槛值试验	在高压氢环境下,对CT或WOL等试样进行单调加载,获得材料的氢致开裂应力强度因子门槛值。该试验可根据不同标准采用不同的方法	ISO 11114-4 ASME BPVC VII-3 KD-10 ANSI/CSA CHMC 1 ASTM F1624 GB/T 34542.2
性能原位测试	慢应变速率拉伸试验	在高压氢环境下,对光滑圆棒试样或带缺口试样进行拉伸试验,获得材料的屈服强度、抗拉强度、断后伸长率、断面收缩率等力学性能	ANSI/CSA CHMC 1 ASTM G142 GB/T 34542.2
	疲劳裂纹扩展速率试验	在高压氢环境下,对CT试样循环加载,获得材料的疲劳裂纹扩展速率 $da/dN$ 与应力强度因子范围 $\Delta K$ 的关系曲线	ASME BPVC VII-3 KD-10 ANSI/CSA CHMC 1 GB/T 34542.2
	疲劳寿命试验	在高压氢环境下,对光滑圆棒试样或带缺口试样循环加载,获得材料的应力/应变-寿命曲线	ANSI/CSA CHMC 1 GB/T 34542.2

### 2.3Cr-Mo钢氢脆特性

美国圣地亚国家实验室(SNL)、日本产业技术综合研究所(AIST)、九州大学和浙江大学等科研机构对Cr-Mo钢的高压氢环境氢脆开展了较为系统和深入的研究。研究表明,Cr-Mo钢高压氢环境氢脆具有以下特点。

(1)对拉伸性能的影响。当热处理后材料抗拉强度不超过950MPa时,在颈缩之前,高压氢气对材料的拉伸性能几乎没有影响,氢气的影 响主要发生在颈缩后,屈服强度和抗拉强度变化很小,但断面收缩率降低。例如,在92MPa高纯氢气中,4130X的抗拉强度和屈服强度比氮气中分别减小2.1%和2.3%,而断面收缩率减小24.0%<sup>[14]</sup> ;在115MPa氢气中,SCM435的抗拉强度比氮气中减小了1%~3%,而断面收缩率减小了36%~49%<sup>[15]</sup>。

(2)对疲劳性能的影响。在高压氢气环境下,材料的疲劳裂纹扩展速率明显加快,通常是惰性气体环境下的10倍以上,但高压氢气对裂纹萌生阶段的加速作用相对较小<sup>[16-18]</sup>。例如,在92MPa高纯氢气中,4130X的疲劳裂纹扩展速率是空气环境下的30~50倍<sup>[14]</sup> ;在100MPa氢气中,SA-372 GradeJ钢的疲劳裂纹扩展速率约为在惰性气体环境下的100倍<sup>[19]</sup>。容积为35,198L、初始裂纹深度约为1.3mm的小型储氢容器的疲劳试验表明,氢气循环疲劳寿命往往不到油循环疲劳寿命的10%<sup>[20]</sup>。

(3)对裂纹开裂的影响。在高压氢气环境下,材料的氢致开裂应力强度因子门槛值( $K_{IH}$ )明显降低,且压力越高,降幅越大。例如,在45,70MPa高压氢气中,4130X的 $K_{IH}$ 分别为52,32MPa·m<sup>1/2</sup>,与空气中的值(125MPa·m<sup>1/2</sup>)相比,下降幅度达58.4%和74.4%<sup>[21]</sup> ;在45,115MPa高压氢气中,SCM435的 $K_{IH}$ 值相较于空气中分别下降了10.2%和72.1%<sup>[22]</sup>。

### 2.4氢脆影响因素

Cr-Mo钢储氢容器的服役性能受到材料、制造、环境、应力等因素的综合影响,机理极为复杂,至今仍未完全探明。

#### 2.4.1材料

[15, 19]

。Cr, Mo, V, Nb, W, Ti等元素, 在钢中能形成比Fe<sub>3</sub>C更稳定的微细碳化物, 可提高材料的抗氢脆性能; P, S, Si, Mn等元素, 在钢的冶炼和轧制过程中易形成夹杂或偏聚, 破坏了基体的连续性, 在拉应力作用下易在界面处形成微孔隙和应力集中, 促进钢的氢脆[23]。

#### 2.4.2制造

材料表面越粗糙, 疲劳寿命越低, 这在高压氢气环境中尤为明显<sup>[24]</sup>。热处理工艺、成形方式也会影响材料的组织、强度和抗氢脆性能<sup>[14, 19]</sup>。

#### 2.4.3环境

O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, CS<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

O等

杂质在钢表面的吸附能力较强, 能够阻碍氢侵入材料内部, 降低材料对氢脆的敏感程度, 对氢脆起抑制作用<sup>[25-26]</sup>。

H<sub>2</sub>

S等杂质能够破坏材料表面的氧化膜, 并使得材料表面变得粗糙, 增强材料对氢脆的敏感程度, 因此对氢脆有促进作用<sup>[27-28]</sup>。水蒸气的作用较为复杂, 在一些情况下起抑制作用, 在另一些情况下起促进作用<sup>[29]</sup>。

随着氢气压力增加, 材料对氢脆的敏感性增加<sup>[30-31]</sup>

。例如, 当氢气压力从1MPa增加至90MPa, SCM435的疲劳裂纹扩展速率增加约30倍<sup>[32]</sup>

。氢气压力对材料力学性能的影响在低压时比在高压时更明显, 但当压力增大至某一阈值时, 材料力学性能不再发生明显变化<sup>[33]</sup>。

温度也是金属

材料氢脆的重要影响因素, 通常

在某一温度或温度范围时, 金属材料的氢脆更为严重<sup>[34-35]</sup>。4130X钢在室温下的疲劳裂纹扩展速率最大<sup>[36]</sup>。

#### 2.4.4应力

加载速率越小, 材料的氢脆敏感程度越高, 但在一定的条件下, 当加载速率降低至一定值时, 材料的氢脆敏感程度反而突然间降低<sup>[37]</sup>。疲劳裂纹扩展速率随应力强度因子增大而加快<sup>[38]</sup>。

### 3储氢容器失效预防

#### 3.1失效模式

储氢容器的失效模式主要包括塑性垮塌、脆性断裂、疲劳、局部过度应变和泄漏等5种。

(1)塑性垮塌。储氢容器的压力源是压缩机, 储氢容器设计压力通常取压缩机的最高排气压力。容器因物理超压发生塑性垮塌的可能性不大, 但因置换不当等原因, 有可能引起化学爆炸, 导致储氢容器失效。

(2)脆性断裂。储氢容器往往存在制造缺陷或者使用中产生的缺陷。在高压氢气环境下, 材料的氢致开裂应力强度因子门槛值降低, 这有可能导致缺陷快速扩展, 使储氢容器发生脆性断裂。

(3)疲劳。在频繁的压力波动作用下, 储氢容器会在应力集中部位产生局部的永久损伤, 并在一定压力波动次数后形成裂纹或者裂纹进一步扩展造成断裂。高压氢气会加速疲劳裂纹扩展速率, 降低应力强度因子门槛值, 疲劳是储氢容器的主导失效模式。

(4)局部过度应变。在储氢容器结构不连续区, 如螺纹根部, 有可能在储氢容器塑性垮塌之前, 就因韧性耗尽产生

裂纹而失效。

(5)泄漏。与金属相比，高压氢气更容易侵入非金属材料，导致材料物理性能和化学性能劣化。高压储氢容器通常采用O形密封圈，材料为非金属材料，有可能在高压氢气作用下失效。

### 3.2失效预防

#### 3.2.1美国ASMEBPVC -3KD-10

2007年，美国机械工程师学会锅炉压力容器规范第 一篇第3分篇KD-10对储氢容器提出了专项技术要求(ASME BPVC - 3 KD - 10 Special Requirements for Vessels in Hydrogen Service)。

KD-10的适用范围为：氢气分压大于41MPa或者材料抗拉强度大于945MPa且氢气分压大于5.2MPa的无焊缝容器；氢气分压大于17MPa或者材料抗拉强度大于620MPa且氢气分压大于5.2MPa的焊接容器。41MPa压力下限依据的是气瓶的成功使用经验。

KD-10要求测量材料的平面应变断裂韧度、氢致开裂应力强度因子门槛值和疲劳裂纹扩展速率，并采用断裂力学方法对储氢容器进行疲劳评定。

#### 3.2.2日本JPEC-TD-003

在日本新能源产业技术综合开发机构(NEDO)的资助下，经过日本石油能源中心(JPEC)、高压气体安全协会(KHK)、九州大学等单位专家两年多时间的共同努力，日本近日颁布了JPEC-TD-003《加氢站用低合金钢制储氢容器专项技术要求》。其目的主要有两个：一是提供最佳实践，预防储氢容器失效；二是指导企业获得KHK的特别许可。

JPEC-TD-003适用于工作压力超过40MPa、工作温度不低于-30 且不高于85 、设计压力不超过氢气环境中材料试验压力的非焊接容器。

JPEC-TD-003重点关注储氢容器材料的氢相容性和力学性能一致性，以及容器的强度、寿命和失效模式(要求为未爆先漏)，并从材料、设计、制造和检验等方面提出技术要求。

(1)材料。从储氢容器内表面环向取拉伸试样，先以高纯氢气为介质，在设计压力和最低设计金属温度下进行慢应变速率拉伸试验，再以空气或惰性气体为介质，在设计压力和最低设计金属温度下进行慢应变速率拉伸试验，比较两种试验的应力-位移曲线。如果氢气环境中曲线最高点的位移超过空气或者惰性气体中曲线最高点的位移，则材料与氢相容，否则不相容。

(2)设计。规定许用应力确定方法和疲劳寿命评估方法。

1)许用应力。根据ASME BPVC

-1：1998确定许用应力，即抗拉强度安全系数 $n_b = 4.0$ 、屈服强度安全系数 $n_s = 1.5$ 。

2)疲劳分析。先在空气中进行疲劳试验，通过应力幅(S)-循环次数(N)曲线获得疲劳极限，再对储氢容器进行详细的应力分析，计算最大等效应力幅 $Seq$ ，然后以高纯氢气为介质，在设计压力下按应力幅 $Seq_2$ (取 $Seq_2 = 2Seq$ ，且不得超过疲劳极限)进行疲劳试验，试样不得在储氢容器设计寿命(循环次数)前失效。

3)疲劳裂纹扩展分析。假设初始允许裂纹尺寸(深度 长度=1/3，磁粉检测、渗透检测和自动涡流检测时，裂纹长度1.6mm；超声检测时，如果壁厚在16~51mm之间，裂纹深度为1.1mm，壁厚 $\geq 51$ mm时，裂纹深度为1.6mm)，根据高压氢气环境中的疲劳裂纹扩展速率上限，计算裂纹扩展至临界裂纹深度 $a_c$ 的总循环次数 $N_c$ 和裂纹扩展至 $1/4a_c$ 的总循环次数 $N_p$ ，取 $N_p$ 和 $1/2N_c$ 中的较小值为允许压力波动次数。在检验周期内，压力波动次数不得超过允许值。

(3)制造。规定了材料强度、硬度、冲击吸收能量和未爆先漏要求。

1)强度。材料制造单位应当向储氢容器制造单位提供与氢气相容时材料的最大抗拉强度，以及设计温度下材料的屈服强度和抗拉强度；储氢容器制造单位应当对屈服强度和抗拉强度进行复验。

2)硬度。为判断材料性能的均匀性，沿厚度方向在容器近内表面、1/4壁厚、1/2壁厚、3/4壁厚和近外表面处，测量维氏硬度或者洛氏硬度。根据硬度和抗拉强度的关系，估算最小抗拉强度和近内表面处的抗拉强度。近内表面的抗拉强度不得超过材料制造单位提供的最大抗拉强度，最小抗拉强度不得低于设计温度下材料的抗拉强度下限值。

3)冲击吸收能量。为判断材料在设计温度下的韧性，在储氢容器近内表面C-R方向(载荷方向为环向、缺口方向为径向)取3个夏比冲击试样，3个试样冲击吸收能量平均值不得低于40J，单个试样冲击吸收能量不得低于32J。

4)未爆先漏。为验证未爆先漏，在储氢容器近内表面C-R方向取紧凑拉伸试样，在最低设计金属温度下测量平面应变断裂韧性K<sub>IC</sub>，取两者的最小值，根据KHKs0220进行未爆先漏分析。

(4)无损检测。对储氢容器内表面进行无损检测，证实缺陷尺寸小于允许值。锻件采用超声检测、磁粉检测和渗透检测；无缝管采用超声检测、磁粉检测、渗透检测和自动涡流检测。

#### 4我国储氢容器安全隐患

储氢容器属于特殊用途的高压容器，是随着氢能发展而出现的新事物。我国对Cr-Mo钢瓶式储氢容器至今仍缺乏系统深入的研究，在技术规范、设计计算等方面存在安全隐患。

##### 4.1技术规范风险

TSG21《固定式压力容器安全技术监察规程》规定了非焊接瓶式储氢容器材料的化学成分和力学性能，TSGR0006《气瓶安全技术监察规程》对盛装氢气的长管拖车、管式集装箱提出了材料力学性能要求。但这些要求主要针对的是公称工作压力(设计压力)35MPa以内的氢气瓶(容器)。对于压力更高的储氢容器，其服役性能不仅仅取决于材料化学成分和力学性能，而且与应力(应力比、加载频率等)、环境(氢气压力、温度、纯度等)和制造(热处理、无损检测等)密切相关，需要提出进一步的安全技术要求。

然而，从压力、容积和介质三个方面来看，储氢容器仍在TSG21和JB/T4732《钢制压力容器——分析设计标准》的适用范围内。有的企业就依据这两部规范标准设计、制造和使用储氢容器，而没有考虑这类容器的特殊性。

此外，国质检锅[2003]94号《锅炉压力容器制造许可条件》也没有对各种用途的储氢容器提出专项要求。

##### 4.2设计计算风险

目前，瓶式容器企业标准均按JB/T4732《钢制压力容器——分析设计标准》进行疲劳设计。这存在两个问题：一是没有考虑高压氢气对疲劳的损减(随着设计压力的增高，这一问题更为突出)；二是4130X尚未列入JB/T4732，即使不考虑氢气影响，设计疲劳曲线是否适用也有待验证。

目前，我国在役加氢站大多数属于示范站，加氢量不大，储氢容器的氢气充放次数少，均在几十到几百次之间，最多也不到800次，不能作为储氢容器对比经验设计的依据，也不能据此证明此类容器不会发生疲劳失效。值得特别关注的是，国内外加氢站已发生多起疲劳引起的筒体、气缸、隔膜、弹簧等零部件开裂/断裂事故。

有的瓶式容器端塞材料为35CrMo锻件。按NB/T47008规定，35CrMo锻件的使用温度下限为-20℃，难以满足储氢容器最低工作温度-40℃的要求。

##### 4.3瓶式容器风险

按气瓶标准设计制造的钢质气瓶直接用作加氢站用储氢气瓶，需要考虑风险，制订专项技术要求。气瓶寿命一般不超过15000次，通常是通过液压疲劳试验验证的，循环压力上限为水压试验压力、下限不超过上限的10%，没有考虑氢气的影响。储氢容器的压力波动次数取决于加氢站规模、加注工艺和设计使用年限。对于商用站或者加注频繁的示范站，储氢容器的压力波动次数有可能超过10万次，气瓶寿命难以满足要求。据报道，日本已开发成功疲劳寿命达12万次的储氢容器。ISO/TS19880-1《Gaseous Hydrogen Fuelling Station, General Requirements》规定：气瓶、长管拖车用于加氢站储氢时，应充分考虑气瓶和容器的差异，特别是压力波动的影响。

##### 4.4标准解读风险

与2005年版相比，2017年颁布的国际标准ISO11114-4取消了工作压力上限30MPa的限制，规定经淬火+回火处理的Cr-Mo钢，如果实际抗拉强度不超过950MPa，不经氢脆试验，就可用于制造移动式气瓶。但若据此认为热处理后抗拉强度不超过950MPa的Cr-Mo钢制气瓶可不经氢脆试验直接用作储氢容器，则未免对移动式气瓶和站用固定式气瓶的差别缺少考虑。

如前所述，当热处理后抗拉强度不超过950MPa时，高压氢气对Cr-Mo钢的抗拉强度几乎没有影响。对于主导失效模式为塑性垮塌的气瓶，这意味着设计制造时不必考虑高压氢气的影响。但是，高压氢气环境会显著加速疲劳裂纹扩展速率，明显降低氢致开裂应力强度因子门槛值，增大对裂纹的敏感性。对于疲劳为主导失效模式的储氢容器，应当考虑高压氢气的影响。正因为考虑到这点，美国、日本等国家均对储氢容器提出了专项技术要求。

此外，ISO11114-4前言指出：氢脆与以下5个因素有关：微观组织、力学性能、应力、导致应力集中的缺陷、环境(成分、纯度、压力等)；ISO11114仅考虑了微观组织、力学性能和环境3个因素，应力和缺陷控制应满足ISO9809的要求。

## 5 若干建议

### 5.1 加强Cr-Mo钢氢脆机理和性能研究

对于储氢容器常用材料SA372Gr.J和SCM435、SNCM439，美国、日本对其高压氢环境氢脆特性进行了系统深入地研究，积累大量的试验数据。美国正在制订储氢容器疲劳裂纹评估方法。

我国瓶式容器的材料为4130X，由于化学成分、力学性能不同，不能照搬美国、日本的专项技术要求。在高压氢气环境下，4130X力学性能数据极度匮乏，亟待加强氢脆机理和抗氢性能研究。

### 5.2 制订专项安全技术要求

为保障储氢容器安全使用，预防和减少事故，促进氢能产业健康发展，需结合我国储氢容器技术发展现状，借鉴JP EC-TD-003和ASMEBPVC -3KD-10，对设计压力40MPa及以上的储氢容器，尽快制订专项安全技术要求。

(1)设计条件。设计条件不应简单地只对储氢容器压力和容积提出要求，而应当至少包括以下内容：安装地点和安装方式(卧式、立式)；最高工作压力、压力波动范围和预计波动次数；内直径、容积、进气口和排气口的尺寸；氢气成分；露点检测方法和合格要求；泄漏检测方法和合格要求。

(2)材料。材料制造单位应当进行原位力学性能测试，证明材料与高压氢气相容，并提供设计压力和设计温度下氢气环境中的力学性能，包括屈服强度、抗拉强度、断后伸长率、断面收缩率、疲劳裂纹扩展速率、氢致开裂应力强度因子门槛值，空气中的材料断裂韧度(KIC)，以及厚度方向的硬度和冲击韧性。

(3)设计。对塑性垮塌、脆性断裂、疲劳、局部过度应变、泄漏等失效模式进行评定。

(4)制造。对成形工艺、热处理工艺、无损检测和内表面粗糙度等提出要求。

(5)检验。规定定期检验时间、方法和安全等级判定方法。

(6)使用。对储氢容器的压力、温度等运行参数，以及压力循环、泄漏等提出实时监控要求。

### 5.3 研究加氢站用气瓶附加技术要求

气瓶和容器的用途、设计理念和壁厚计算公式均不相同，直接将气瓶用于加氢站高压储氢，仍面临诸多挑战。ISO/DIS19884给出了储氢容器浅疲劳转化为气瓶深疲劳的公式和氢敏感放大系数。

考虑高压氢环境氢脆的影响因素多，我国是否引入其理念和方法，还需认真研究。为综合考虑材料、应力、制造和环境对寿命的影响，应尽早开展4130X疲劳试验研究，获得高压氢气环境中的疲劳设计曲线，建立气瓶寿命评估方法。同时，应进一步探讨站用储氢气瓶氢脆风险的控制方法。

### 5.4 研制瓶式容器技术标准

我国现有JB/T4732和GB/T150均不包括瓶式容器。目前正在开展JB/T4732修订工作。但由于修订时间紧，要求今年推出征求意见稿、明年完成报批，此次修订仍未纳入瓶式容器。建议结合国内外储氢容器研究成果和使用经验，适时启动我国加氢站瓶式储氢容器标准制订工作，以更好地推动加氢站储氢容器和氢能的产业发展。

致谢：

向对本文提出过建设性修改意见或者提供过资料的全国氢能标准化技术委员会陈霖新、北京海德利森科技有限公司韩武林、美国圣地亚国家实验室ChristopherWSanMarchi、中国特种设备检测研究院薄柯、全国气瓶标准化技术委员会张保国、佛山(云浮)氢能标准创新研发中心赵吉诗、上海舜华新能源系统有限公司潘相敏等专家表示谢意。

## 参考文献：

- [1] 郑津洋, 刘贤信, 徐平, 等. 高压储氢技术研究进展 [C] //中国动力工程学会工业气体专业委员会 2009 年技术论坛论文集. 浙江杭州, 2010:43 - 50.
- [2] Zheng J, Liu X, Xu P, et al. Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37 (1) : 1048 - 1057.
- [3] Xu P, Zheng J, Liu P, et al. Risk identification and

- control of stationary high-pressure hydrogen storage vessels [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2009, 22 (6) :950 - 953.
- [4] T/CECA - G 0015—2017, 质子交换膜燃料电池汽车用燃料 氢气 [S].
- [5] 褚武扬, 乔利杰, 李金许, 等. 氢脆和应力腐蚀——基础部分 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [6] Hirth J P. Effects of hydrogen on the properties of iron and steel [J]. Metallurgical Transactions A, 1980, 11 (6) :861 - 890.
- [7] GB/T 34542. 3—2018, 氢气储存输送系统 第 3 部分: 金属材料氢脆敏感度试验方法 [S].
- [8] GB/T 34542. 2—2018, 氢气储存输送系统 第 2 部分: 金属材料与氢环境相容性试验方法 [S].
- [9] ASME VIII Div. 3 - KD - 10, Special Requirements for Vessels in Hydrogen Service [S]. 2017.
- [10] ASTM F1459, Standard Test Method for Determination of the Susceptibility of Metallic Materials to Gaseous Hydrogen Embrittlement [S]. 2017.
- [11] ISO 11114 - 4—2017, Transportable Gas Cylinders—compatibility of Cylinder and Valve Materials with Gas Contents [S].
- [12] ANSI/CSA CHMC 1, Test Methods for Evaluating Material Compatibility in Compressed Hydrogen Applications—Metals [S]. 2014.
- [13] ASTM F1624, Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique [S]. 2012.
- [14] Hua Z, Zhang X, Zheng J, et al. Hydrogen-enhanced fatigue life analysis of Cr-Mo steel high-pressure vessels [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42 (16) :12005 - 12014.
- [15] Matsunaga H, Yoshikawa M, Kondo R, et al. Hydrogen-assisted cracking of Cr-Mo steel in slow strain rate tensile test with high-pressure gaseous hydrogen [C] //Proceedings of the ASME 2015 Pressure Vessels and Piping Conference. Boston, 2015.
- [16] Solin J, Briottet L, Acosta B, et al. Fatigue crack initiation and propagation in Cr-Mo steel hydrogen storage vessels: Research on design for safe life [C] //Proceedings of the ASME 2016 Pressure Vessels and Piping Conference. Vancouver, British Columbia, 2016.
- [17] Briottet L, Escot M, Moro I, et al. Crack initiation and propagation under hydrogen-enhanced fatigue of a Cr-Mo steel for gaseous hydrogen storage [C] //Proceedings of the ASME 2014 Pressure Vessels & Piping Conference. Anaheim, California, 2014.

- [8] Zhou C, Li Z, Zhao Y, et al. Effect of inside diameter on design fatigue life of stationary hydrogen storage vessel based on fracture mechanics [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39 (25) :13634 – 13642.
- [9] Somerday B P, Nibur K A, San Marchi C. Measurement of fatigue crack growth rates for steels in hydrogen containment components [C] //Proc. of the 3rd International Conference on Hydrogen Safety. Ajaccio, France, 2009.
- [20] de Miguel N, Acosta B, Moretto P, et al. Hydrogen enhanced fatigue in full scale metallic vessel tests—Results from the MATHRYCE project [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42 (19) :13777 – 13788.
- [21] Loginow A, Phelps E. Steels for seamless hydrogen pressure vessels [J]. Corrosion, 1975, 31 (11) :404 – 412.
- [22] Iijima T, Itoga H, An B, et al. Fracture properties of a Cr–Mo ferritic steel in high–pressure gaseous hydrogen [C] //Proceedings of the ASME 2015 Pressure Vessels and Piping Conference. Boston, 2015.
- [23] 尹谢平, 吴传潇, 蒋锡军, 等. 高压气瓶用 34CrMo4 钢的抗氢脆性能及影响因素 [J]. 机械工程材料, 2018, 42 (1) :23 – 27.
- [24] Wada Y, Ishigaki R, Tanaka Y, et al. Effect of surface machining on the fatigue life of low alloy steel for hydrogen pressure vessels [C] //2007 ASME Pressure Vessels and Piping Division Conference. San Antonio, Texas, 2007.
- [25] Staykov A, Yamabe J, Somerday B P. Effect of hydrogen gas impurities on the hydrogen dissociation on iron surface [J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2014, 114 (10) :626 – 635.
- [26] Frandsen J, Marcus H. Environmentally assisted fatigue crack propagation in steel [J]. Metallurgical Transactions A, 1977, 8 (2) :265 – 272.
- [27] Berkowitz B J. The role of H<sub>2</sub>S in the corrosion and hydrogen embrittlement of steel [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1982, 129 (3) :468 – 474.
- [28] Srikrishnan V, Liu H W, Ficalora P J. Selective chemisorption and hydrogen embrittlement [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1976, 7 (11) :1669 – 1675.
- [29] Gangloff R P, Somerday B P. Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies Volume 1: The problem, its characterisation and effects on particular alloy classes [M]. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012:195 – 230.

- [30] Yamabe J, Itoga H, Awane T, et al. Fatigue-life and leak-before-break assessments of Cr-Mo steel pressure vessels with high-pressure gaseous hydrogen [C] // Proceedings of the ASME 2014 Pressure Vessels & Piping Conference. Anaheim, 2014.
- [31] Iijima T, Itoga H, An B, et al. Measurement of fracture properties for ferritic steel in high-pressure hydrogen gas [C] // Proceedings of the ASME 2014 Pressure Vessels & Piping Conference. Anaheim, California, USA, 2014.
- [32] Wada Y, Takasawa K, Ishigaki R, et al. Measurement of fatigue crack growth rates for steels in hydrogen storage [C] // Proceedings of the ASME 2009 Pressure Vessels and Piping Division Conference. Prague, Czech Republic, 2009.
- [33] Barthélémy H. Effects of pressure and purity on the hydrogen embrittlement of steels [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36 ( 3 ) : 2750 - 2758.
- [34] Zhang L, Wen M, Fukuyama S, et al. Effect of temperature on hydrogen environment embrittlement of carbon steels at low temperatures [J]. Journal of the

- Japan Institute of Metals, 2003, 67 (9) :460 – 463.
- [35] Clark W G. Effect of temperature and pressure on hydrogen cracking in high strength type 4340 steel [J] . Journal of Materials for Energy Systems, 1979, 1 (1) : 33 – 40.
- [36] Williams D P, Nelson H G. Embrittlement of 4130 steel by low-pressure gaseous hydrogen [J] . Metallurgical Transactions, 1970, 1 (1) :63 – 68.
- [37] Somerday B P, Sofronis P, Nibur K A, et al. Elucidating the variables affecting accelerated fatigue crack growth of steels in hydrogen gas with low oxygen concentrations [J] . Acta Materialia, 2013, 61 ( 16 ) : 6153 – 6170.
- [38] Anderson T L. Fracture Mechanics Fundamentals and Applications [M] . Abingdon: Taylor & Francis Group, 2005.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/148731.html>