

## 氫能應用中金屬設備氫脆破壞問題解決的回顧與發展 A review of methods for solving hydrogen embrittlement issues in metal equipment for hydrogen applications

陳鴻文<sup>1</sup>、邱松茂<sup>2</sup>  
Hong-Wen Chen<sup>1</sup>, Sung-Mao Chiu<sup>2</sup>

### 中文摘要

全球各國致力實現能源轉型目標，如歐盟最近宣布「碳邊境調整機制」(CBAM)以期達到全球碳中和目標。相關要求對台灣的高碳排產業，尤其是鋼鐵、水泥、石化和台電等，形成了新的巨大貿易壁壘，可能導致競爭力下降和訂單流失。為因應此挑戰，氫能被視為潔淨、可再生的能源，但在各工業領域廣泛應用材料中，因氫脆所造成不可預測破壞金屬結構的極大風險，直接間接地引起相關設備效益不足和成本提高。因此，為實現達到更高壓力氫氣輸送的經濟效益目標並解決高強度鋼材的氫脆問題，本文回顧各先進團隊研發趨勢，尤其在產業可實際應用上的方法，探討防氫氣滲透阻隔層的相關技術，為設備應用上解決管件氫脆問題，提供氫能產業體系建構安全的關鍵基礎。

**關鍵詞：**氫脆、防氫滲透、阻氫滲透塗層、氫滲透檢測。

### Abstract

As the world strives to achieve energy transition goals, recent initiatives such as the CBAM aim to facilitate global carbon neutrality objectives. However, these requirements pose significant challenges for Taiwan industries, and create substantial trade barriers that may result in decreased competitiveness and potential order losses. In response to this challenge, hydrogen energy is recognized as a clean and renewable energy source. However, the substantial risk of hydrogen embrittlement presents unpredictable damage to metal structures, directly or indirectly impacting equipment performance, leading to inadequate efficiency and increased costs. To achieve economic goals by high-pressure hydrogen transportation methods, this paper reviews trends in related

收到日期：112 年 10 月 04 日

修訂日期：112 年 11 月 01 日

接受日期：112 年 11 月 30 日

<sup>1</sup> 日高工程實業股份有限公司

<sup>1</sup> RU-KAO Industrial Co., Ltd.,

<sup>2</sup> 金屬工業研究發展中心

<sup>2</sup> Metal Industries Research & Development Centre

\*聯絡作者：jameschw@hotmail.com

research. This review focuses on practical applications within industries and explores technologies related to preventing hydrogen permeation through barrier layers in pipeline components for the secure construction of hydrogen energy systems.

**Keywords:** Hydrogen Embrittlement; Hydrogen Permeation Resistance; Anti-Hydrogen Embrittlement Coating; Hydrogen Permeation Testing.

## 1. 前言

在全球各國紛紛致力於實現能源轉型目標，尋求可替代傳統化石能源的潔淨能源。為達到全球碳中和目標，最近歐盟公布「碳邊境調整機制」(CBAM，又稱碳關稅)，法案於 2023 年 5 月 17 日生效，2023 年 10 月 1 日至 2025 年 12 月 31 日為引入 CBAM 的過渡期。對台灣形成新的「貿易壁壘」，鋼鐵、水泥、石化、台電等產業首當其衝。台灣的高碳排產業若不減碳，將喪失競爭力與面臨訂單流失狀態。氫能作為一種可再生、無碳排放、高能量密度的能源，被視為實現能源轉型和減少溫室氣體排放的重要解決方案。根據世界氫能委員會的預測，到 2050 年，氫能的需求將占全球總能源消耗約兩成。

儘管氫能應用具有巨大的減碳策略優勢，但金屬結構材料暴露於含氫環境時，可能會出現氫脆(Hydrogen Embrittlement, HE)現象造成材料性能退化。通常強度愈高的材料對氫脆愈敏感，使氫脆現象更顯著的發生，一般而言材料強度與其氫脆敏感性呈正相關，對於高強度及超高強度麻田散鐵鋼而言，約 0.5 ~ 1 ppm 氫滲入量就會有破壞風險<sup>[1]</sup>。考慮到氫氣的易燃性，任何氫氣管道故障都可能導致嚴重事故且鋼鐵之延遲破壞常與氫滲透有關，材料在含氫環境暴露下，同時長時間受到低於其降伏強度之應力即可能在發生肉眼可辨識之變形前發生脆斷。這些現象導致結構部件不可預測的破壞狀態，使相關設備提高成本及風險，是急需關鍵解決的基礎問題。

氫氣在各種工程和工業中都有很重要應用，包括化學加工、煉鋼重工業、氫燃料電池、石油

產業、航空業、發電廠等，甚至於作為微量元素載氣使用於半導體製程。以低壓或高壓使用於各種金屬設備、管件、儲槽等，這些材料會從進料中吸收氫氣並造成腐蝕損壞，受到氫效應的高度影響其使用壽命期間。在高溫高壓氫氣環境，以不銹鋼 300 系列材料為例，雖具有良好的抗腐蝕性，不銹鋼在氫高壓環境中也會有沿晶應力腐蝕龜裂(Intergranular Stress Corrosion Cracking)及聚硫酸應力腐蝕龜裂(Polythionic Acid Stress Corrosion Cracking)等嚴重狀態。

目前先進國家所使用的氫氣管道可分為兩類材料：用於短程運輸或輸送管道

系統的奧氏體不銹鋼，和用於長途運輸的低合金管線鋼。目前長距離氫氣管道以歐洲與美國數量最多，以美國石油協會(API)建議在高達 13 MPa 的壓力運作下使用的中等強度管道鋼，使用 5 L X42、X46 和 X52 材料。未來為了使用更高壓力氫氣輸送以滿足工業效益需求，關於使用更高等級管道鋼(如 API 5 L X60、X70 和 X80)有其必要的狀態，必須解決中高強度鋼容易發生氫脆(HE)的問題，以達到高經濟效益及兼顧使用安全性的最重要目標。

氫能在工業、交通、儲能三大產業的製氫、輸送儲存、應用上，都需克服氫脆造成金屬儲槽體與管件腐蝕損壞的嚴重問題，因此新式阻隔氫氣穿透滲漏耐蝕性能的大小尺寸規格管件，可提供氫能減碳基礎設備的安全關鍵技術，做為推動相關產業的基礎優勢，對國家氫能產業體系建構完整供應鏈的貢獻。

## 2. 氫脆問題之先前研究

因為氫原子是半徑最小的原子，在物質中的運動具有極高擴散係數特點，因密度最低和非常高的擴散率。使氫原子易進入相關材料中導致管件材料氫脆化(HE)和腐蝕現象，使運輸和儲存氫氣儲槽與管件面臨極大的安全挑戰。

為降低氫原子進入材料危害的氫脆問題，已有數十年的大量研究，以我國政府研究資訊 GRB 系統為例，顯示國內自 1993 年來各實驗室的发展也有近百件補助計畫，主要著重於氫滲透影響的研究、核能設備防護、氫脆防治之金屬鍍層、合金的開發應用研究、鐵基不銹鋼氫脆性研究、不銹鋼板材料件氫脆敏感性影響研究等項目。比對在國際發表相當多的研究，如使用防氫氣滲透阻隔層主題的研究上相對較少。在考慮風險管理、工業生產成本與實用因素，本文著重探討防氫氣滲透應用阻隔層議題的解決方案。

## 3. 發生氫脆問題的緣由

隨著氫能源的發展，許多設備面臨強酸鹼性、高溫、高強度和腐蝕性的使用環境，仍須保持安全狀態。綜合各種實際發生案例的研究，氫滲透是由於表面上的吸附、解離、重組和吸收基本物理現象，氫滲透機制現象可區分為：擴散限制機制 Diffusion-Limited Regime (DLR)，及表面限制機制(SLR)，兩種表面反應控制過程<sup>[2]</sup>。

因此在材料中氫所造成的損傷，通常可分為三種形式：1.內部產生缺陷；2.氫化物形成；3.材料脆裂。其中氫所造成的材料脆裂(HE)被認為受微觀結構、應力集中、應力梯度和應變速率影響最大的一種，導致金屬在斷裂過程中能量吸收能力的降低或金屬拉伸延展性的降低。

氫脆效應在大多數情況下發生，金屬中的氫即使濃度非常低，也會在許多鋼和各種合金中引起破壞案例。氫脆化起始因素是通過表面吸收氫

與陷阱點的相互作用造成，陷阱點如表面、裂紋尖端、點缺陷、空位、溶質原子、位錯/差排、晶粒和相邊界等。這些節點相互作用造成多方面金屬機構行為的影響改變，例如延展性、強度以及最終的抗斷裂性。近幾十年來應用微結構分析技術研究，提出幾種導致材料失效的氫脆機制，以綜合材料結構的具體特徵、氫負載條件、和應力狀態共同造成的現象，對缺陷機制導致的失效狀態，提出幾種氫脆機制，包括：氫增強脫聚(HEDE)、氫增強局部塑性(HELP)、氫增強應變誘導空位(HESIV)、吸附誘導差排發射(AIDE)、氫化物形成和裂解、高壓氣泡形成和疲勞裂紋擴展(FCG)等模式<sup>[3]</sup>。

以 HEDE 模式來推斷晶格降低內聚力的因素，因晶格中擴散氫原子會降低存在高應變場特定原子平面或界面的表面能，進一步增加其溶解度，一旦微裂紋成核，因局部應力場較高，氫原子被認為會被吸引到裂紋尖端，從而降低斷裂強度造成斷裂。HELP 模型指出氫與差排的相互作用，氫會積聚在高應力場的區域，並且通過相互屏蔽差排的應力場來增加差排運動，提供塑性增加於局部塑性斷裂的小區域。在 AIDE 模型指出氫的吸附促進施加應力下裂紋尖端差排的成核和傳播，吸附的氫將削弱原子間鍵結強度，促使裂紋尖端的差排發射，導致裂紋擴展和張開。除以上模式外還有相關的各種機制，會相互作用造成氫脆化的原因。

以氫對碳鋼造成氫脆現象為例，例如氫原子溶解在  $\alpha$ -Fe 的間隙固溶肥粒鐵(Ferrite)、麻田散鐵(Martensite)、變韌鐵(Bainite)等成分組成中，特別具有明確的極大負面因子，且高強度鋼的氫擴散更容易造成氫脆化的傾向，更有許多 X65 和 X80 鋼因氫滲透引起各種的起泡和裂紋的損壞案例。

以 J. S. Kim 團隊對 FP 鋼(Ferrite-Pearlite)及

TM (Tempered Martensitic) 碳鋼的 2009 年研究案例<sup>[4]</sup>。在慢應變速率試驗中，臨界氫含量定義為相當於最大斷裂應力  $0.9 \sigma_{TS}$  的氫含量 ( $\sigma_{TS}$  是無缺口試樣的拉伸強度，單位為 MPa)。根據臨界氫含量的定義，以擴散氫含量達到 TM 鋼和 FP 鋼的臨界氫量分別為 0.20 (mass ppm) 和 0.41 (mass ppm) 的參考值。慢應變速率測試結果如圖 1、2 所示，兩種鋼的最大斷裂應力隨著擴散氫含量的增加而降低，這表明氫導致機械性能下降。上述研究可作為評估氫造成降解能力標準之一的參考方式，該研究也認為在臨界氫含量考量，低於該含量將不會發生 HDF<sup>[4]</sup>。

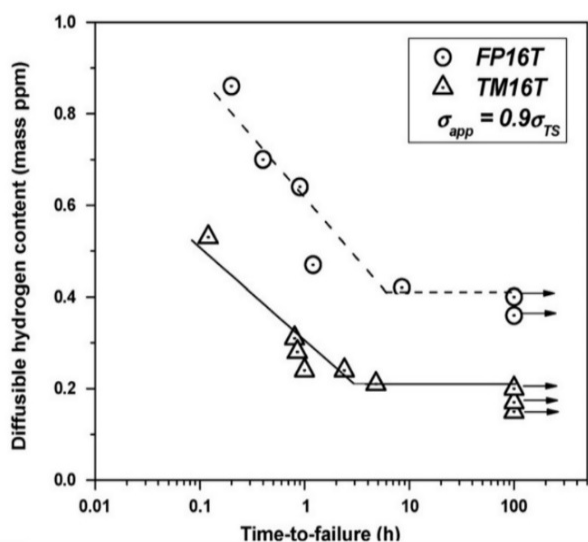


圖 1 FP 和 TM 鋼的失效時間與擴散氫量的關係圖(資料來源<sup>[4]</sup>)。  
Figure 1 A plot showing time-to-failure vs. the amount of diffusible hydrogen for the TM and FP steels. It is noted that the FP steel shows the lower susceptibility to hydrogen delayed fracture than the TM steel (Ref. <sup>[4]</sup>).

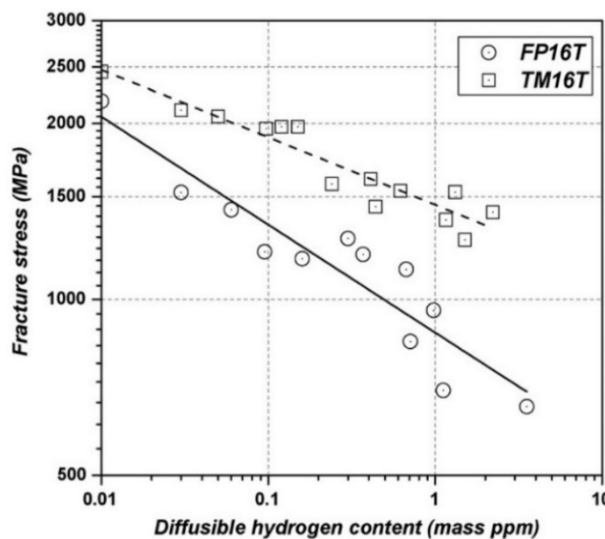


圖 2 TM 和 FP 鋼缺口拉伸破壞強度與擴散氫含量的雙對數關係圖(資料來源<sup>[4]</sup>)。  
Figure 2 A log-log plot showing the dependence of notch tensile strength on the diffusible hydrogen content for the TM and FP steels (Ref. <sup>[4]</sup>).

對於氫含量飽和平衡狀態的因素研究，為了估計 TM 和 FP 兩種鋼對環境平衡氫含量所進行的循環腐蝕試驗。圖 3 說明了擴散氫含量隨循環次數的變化。對於 TM 鋼，120 次循環後，從環境流入的氫含量達到飽和點。而 FP 鋼需要 210 個循環才能達到飽和點。TM 鋼和 FP 鋼的飽和氫含量分別為 0.095 質量 ppm 和 0.12 質量 ppm。很明顯，FP 鋼比 TM 鋼達到飽和氫平衡含量需要更長的時間。FP 鋼的飽和氫含量高於 TM 鋼<sup>[4]</sup>。肥粒鐵/波來鐵界面干擾氫的擴散，導致達到飽和點所需的時間更長。此外，肥粒鐵/波來鐵界面作為氫捕獲位點，FP 鋼的微觀結構可提供大面積的捕獲位點，導致與 TM 鋼相比更高的平衡氫含量。

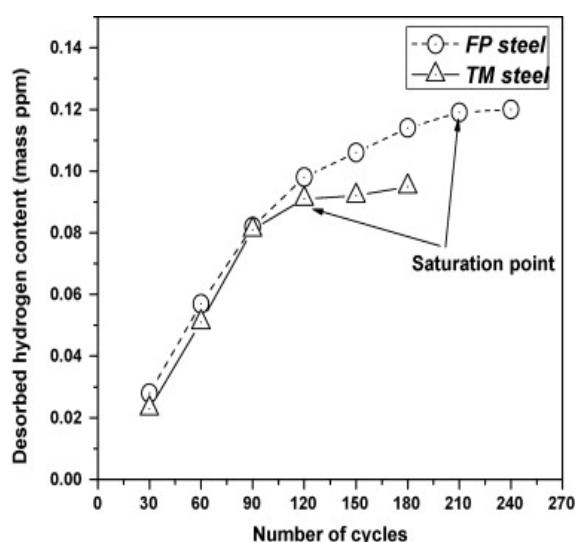


圖 3 TM 和 FP 鋼的循環次數與解吸氫含量的關係(資料來源<sup>[4]</sup>)。

Figure 3 A plot showing the number of cycles vs. the desorbed hydrogen content for the TM and FP steels (Ref. <sup>[4]</sup>).

### 3.1 防止氫脆問題的方法

目前防止氫脆效應方法，一般研究有下列幾種方式：使用特殊合金鋼材料為管件材料的應用、使用低強度鋼材、採用電鍍 Zn 等低氫溶解度的表面金屬層保護、鍍前去應力和鍍後去氫回火處理、有機高分子材料塗層、陶瓷材料保護塗層等多種作法。因應用在氫氣特殊使用嚴苛需求的環境特性，相關方式顯現不同的優缺狀態討論如下。

### 3.2 防止氫脆的發展

全球多年來有許多研究單位對防止氫滲透材料的發展，做了下列材料的大範圍研究貢獻，包括：金屬及合金、陶瓷質材料、聚合物、二維材料等，相關回顧如下。

#### 3.2.1 金屬及合金

在實際工程中，常因投資預算考量，氫氣管道用鋼管仍優先選擇低合金鋼管。ASME B31.12-2014 中推薦採用 X42, X52 鋼管，但也必須考慮氫脆、低溫性能轉變、超低溫性能轉變等問

題，因此在應用現有天然氣管網設施輸送氫氣及天然氣管道轉變為氫氣管道時需要多方面深入考慮。

#### 3.2.2 陶瓷材料

對於產業用大尺寸器物施工可行性，及成本合理性因素考量的防氫滲透方案。探討目前較多研究單位認為可行且性能較佳的陶瓷材料及複合塗層技術項目，及其應用於防氫滲入管件及應用設備基材的相關技術與驗證方式。

參考相關研究報告，顯示陶瓷層及片狀奈米複合材料為基底的複合塗層的製備方法，在克服氫滲透特性上具有良好效率。以在鋼基材上處理防氫滲透層的研究表明，低氫擴散率和溶解度的材料組成的保護層，具有延遲、減少或阻礙氫滲透的能力，及低成本意義。

其中陶瓷塗層防氫滲透研究的最新技術中，以  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、TiAlN、TiC 等阻氫陶瓷層具有良好特性表現，其中又以氧化鋁( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )的滲透折減係數最高，且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有很強的自癒能力和化學穩定性特別受到重視。特別是， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  具有密集的八面體結構，具有優異的抗氫滲透性。氫滲透屏障的薄膜結構與未塗覆的基材相比，在基材上披覆  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜，可將氫滲透量減少 2 ~ 4 個數量級，在測試樣品上提供優異的氫滲透屏障及良好的耐熱性能表現，成為薄陶瓷塗層研究的主要候選材料<sup>[5]</sup>。

在製備  $\text{Al}_2\text{O}_3$  塗層屏障的效率一般以滲透折減係數(PRF)表示，PRF 是在沒有屏障和有屏障的情況下測量的滲透通量的比率。在實驗測試中發現 PRF 的範圍已經滿足氣相  $\text{PRF} \geq 1000$  的要求。然而，表面保護層的結構缺陷，如裂紋和孔隙率，會降低保護層的質量。會將 PRF 降至 10。不幸的是，這些缺陷在製造塗層中很常見，因此需要多層或複合層彌補相互間的缺點，以達

成整體防滲透屏障的要求。

在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  隔離膜的不同研究報告顯示，不同製程隔離膜的氫滲透濾差異很大，形成高達到 10 至 10000 之間的差異。因此接續進行的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  隔離膜研究，對於產業技術落實、實用性等具有重要意義。

### 3.2.3 聚合物

當聚合物材料具有非常緊湊的結構時，它們會嚴重限制氫的擴散。據報導，聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚酯、聚醯胺 (PA) 和乙烯乙醇 (EVOH) 的共聚物是合適的耐氫材料。聚乙烯醇 (PVA) 等富含羥基的材料具有良好的耐氫性，因為聚乙烯醇分子鏈之間的鍵結使聚合物非常緻密，使氫通過的通道非常少<sup>[6]</sup>。

然而，此類聚合物的使用有一些限制。聚酯和聚醯胺有潛在的安全和環境風險。然而，它們只能在低濕度條件下使用，因為高分子材料的親水特性源自於羥基、胺基、羧基等親水基團，濕度會導致材料膨脹，從而增加氫滲透性，同時聚合物也有無法應用於高溫狀態的缺點。

據報道，乙烯具有良好的不透水性，但不具阻氣性，而乙醇則相反。當乙烯-乙醇共聚物中的乙烯含量為 32 和 44 wt% 時，氫滲透率分別為 600 和 4000  $\text{cm}^2 \mu\text{m}/(\text{m}^2 \text{day atm})$ 。添加石墨烯等其他材料可以降低水的溶解度，形成複合塗層可能是另一種解決方案<sup>[7]</sup>。

### 3.2.4 二維材料

用於屏蔽氫的二維奈米材料，主要有石墨烯、剝層黏土、h-BN 等奈米片材，與相關高分子材料或溶膠-凝膠等材料複合塗層被廣泛研究，用於預防、減少和控制外部環境對金屬和非金屬基材的腐蝕影響。在金屬母體和外部環境之間形成一層屏障膜塗層，大數量二維奈米片狀材料，減少氫滲透行徑方式提高防止氫擴散效果，

可以保護部件免受直接暴露，但這可能會產生額外的成本。

二維奈米片狀材料中，又以石墨烯材料等二維材料，因具有輕質、化學和熱穩定性高以及機械強度高的優點。從微觀結構觀察石墨烯，其平面上具有  $\text{sp}^2$  鍵， $\pi$  軌道垂直於表面，在二維細胞晶格中相互連接。芳香環上的電子密度很高，可排斥氫分子<sup>[8]</sup>。以功能密度理論分析了單層石墨烯表面氫原子和分子解吸過程中可能的氫原子遷移和能障。相關研究顯示，在穩定的氫吸附位點，氫原子脫附的最低能障為 149.3 kJ/mol，氫原子遷移能障高於 191.0 kJ/mol。高能障有效限制了氫原子的遷移。而且，氫分子只能從氫原子吸附的邊緣脫附。測量的電流密度比未塗覆材料低一半，證明了石墨烯具有很強阻擋性能的抗氫滲透能力，如圖 4，是有作為防氫擴散塗層的良好潛力應用材料<sup>[9]</sup>。

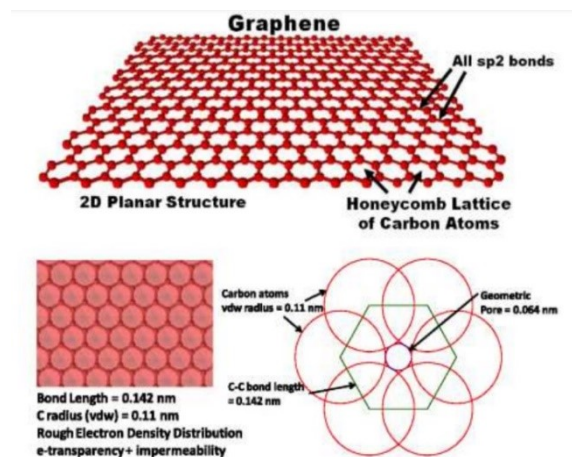


圖 4 石墨烯晶格結構： $\text{sp}^2$  雜化碳原子排列成二維蜂巢晶格。在室溫下它實際上對所有分子都是不可滲透的。幾何孔 (0.064 nm) 是小到不允許氫原子通過(資料來源<sup>[10]</sup>)。

Figure 4 Graphene lattice structure:  $\text{sp}^2$  hybridized carbon atoms arranged in a 2D honeycomb lattice. It is practically impermeable to all molecules at room temperature. Geometric pore (0.064 nm) is also small enough not to allow molecules to pass through (Ref. <sup>[10]</sup>).

### 3.2.5 複合塗層材料

奈米片狀粒子與許多其他材料結合形成保護性複合塗層，這些組合包括各種有機或無機塗層，例如環氧樹脂、溶膠-凝膠等聚合物。由於片狀奈米粒子具有非常好的防滲透性能，可以抑制氫腐蝕離子的擴散。通過將奈米片狀粒子、功能化奈米片狀粒子或金屬奈米顆粒修飾的奈米片狀粒子與聚合物相結合以得到複合或混合塗層，特別是功能化奈米片狀粒子奈米填料與溶膠烷基體具有非常好的相容性，從而降低孔隙率<sup>[11]</sup>，增強抗腐蝕能力，從而取得了更大的成功。

目前複合塗層在實際工業應用，需長期防腐性能和附着力水平的實際評估。因此，如何選擇合適的組合，對於平衡材料特性、施做工法、成本、環境變化的氫氣阻隔層發展等至關重要。透過開發合適的多層複合材料，也可同時實現上述提高黏合性、防止氫滲透和增強耐氫性的優點。

目前一般研究建議提出三層或多層複合塗層：增加塗層在基材表面附着力的黏合層、捕獲穿過阻氫層的少量氫氣的儲氫層、緻密阻氫塗層。複合塗層的製備，可使用屏障奈米片層分散於聚合物塗料中，將含有塗層材料的溶液噴塗到基底上，以形成聚合物屏障奈米片保護層<sup>[12, 13]</sup>。

### 3.3 防止氫滲透材料製作的發展

#### 3.3.1 常用塗層工法

目前，由發表常用的塗層有下列工法：物理氣相沉積、化學氣相沉積、電漿噴塗、鍍鈍性金屬、溶膠凝膠、微弧氧化等。這些方法對不同狀態有不同的要求，需要考慮問題為：設備費用、操作精密要求，製作成本，產物件尺寸等問題。以氧化鋁保護層製作為例，製作方法有：物理氣相沉積(PVD)、熱浸鍍、化學氣相沉積(CVD)、溶膠凝膠塗層、電漿噴塗等方法，條件比較如下表 1。

分析上述比較相關條件，其中溶膠凝膠塗層方式，可處理大件物體、材料具可調整性高、處理費用相對較低、耐高溫特性，以及成膜速率快等優點。

由於低碳鋼是一種廉價且在多種工程應用中廣泛使用的結構材料。特別需採取有效措施提高其耐腐蝕和耐磨性能，否則其使用壽命有限。因此，本文以陶瓷基塗層提供耐磨性和耐腐蝕性、腐蝕防護和隔熱性為保護塗層的理想選擇為討論案例。

表 1 氧化鋁層製作方式比較分析表。

Table 1 Comparative analysis of aluminum oxide layer fabrication methods.

	方式	優點	缺點	平均厚度
1	溶膠凝膠塗層	成膜速率快；材料可調整；可處理大件物體；處理費用低	材料結構中等，可進一步開發複合層調高物性	5 ~ 30 μm
2	物理氣相沉積 (PVD)	技術成熟；材料結構緻密	沉積速率慢；處理費用中等；無法處理形體變化的大件物體	0.5 ~ 2 μm
3	化學氣相沉積 (CVD)	技術成熟；材料結構緻密；結晶完整	沉積速率慢；處理費用高；無法處理大件物體	0.5 ~ 2 μm
4	陽極氧化法	技術成熟；處理費用中等；可處理中大尺寸物體	汙染物須處理；材料結構至密度中等	1 ~ 10 μm
5	電漿噴塗	技術成熟；材料結構中等；可處理中大件物體	沉積速率慢；材料結構中等；處理費用中等	1 ~ 10 μm

陶瓷基塗層中本文僅討論氧化鋁塗層為例，因  $\text{Al}_2\text{O}_3$  塗層可以通過多種技術製備，例如物理氣相沉積(PVD)、化學氣相沉積(CVD)、電漿噴塗、離子輔助沉積和溶膠-凝膠製作。其中又以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  塗層溶膠-凝膠方法成本相對較低，通過化學鍵合對金屬表面具有良好的附着力，具有較高在產業中應用機會<sup>[14]</sup>。

溶膠-凝膠法的氧化鋁製備方式已被廣泛研究，用於不銹鋼和其他在其表面形成鈍化層金屬的腐蝕防護。通過應用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶膠-凝膠塗層，觀察到不銹鋼的耐點蝕性能得到改善。相關研究顯示，改變 316L 不銹鋼上氧化鋁層的數量，發現擊穿電位和陰極電流隨著燒結溫度在 500 ~ 850 °C 範圍內的溫度增加而降低。這歸因於抗性較低的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  轉化為抗性較高的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  在溫度升高的情況下。對於鐵/低碳鋼等活躍腐蝕的金屬，在溶膠-凝膠塗層過程中，在金屬/塗層界面處會形成鬆散且無保護性的氧化物，隨後在較高溫度下進行熱處理會導致塗層性能較差<sup>[9]</sup>。

因此，對塗層和轉化後進行  $\text{Al}_2\text{O}_3$  塗層低碳鋼進行調整與比較研究顯示。經進行表面改性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  塗層轉化後，通過 X 射線繞射、拉曼和 X 射線光電子能譜、SEM 和 AFM 進行觀察。通過 NaCl 溶液開路電位測量、直流極化和電化學阻抗譜測定，塗層將基材的腐蝕電流密度降低了 5 個數量級，並對基材表現出阻隔型保護，高達 1.0 V SCE 以上，顯示經由調整具有相對意義。

### 3.3.2 電漿噴塗的氧化鋁製備方式

電漿噴塗是利用電漿體弧作為熱源，將陶瓷、金屬及其合金加熱至熔融或半熔融狀態，然後將熔融或半熔融材料高速噴射到基體表面。熱處理後形成塗層。

電漿噴塗法沉積速率高，適用範圍廣。但電漿噴塗製備的塗層普遍品質較低、密度低、基體

結合力差等狀態。若透過在塗層與基體之間添加中間結合層或過渡層以有效克服此缺點，因此可考慮電漿噴塗與其他方法結合以改善效果。

但，電漿噴塗不適合異型件及其內表面塗層的製備。更值得注意的是，電漿噴塗沉積製程會導致基材表面溫度顯著升高，進而影響基材的原有性能。

### 3.3.3 阻氫滲透複合材料製作

奈米片狀粒子與許多其他材料結合形成保護性複合塗層，這些組合包括各種有機或無機塗層，例如環氧樹脂、溶膠-凝膠等聚合物。由於具有含 OH 基團，很容易用各種化學基團進行功能化或接枝，層狀奈米粒子具有非常好的防滲透性能，可以抑制促進腐蝕離子的擴散。通過將奈米片狀粒子、功能化奈米片狀粒子或金屬奈米顆粒修飾的奈米片狀粒子與聚合物相結合以得到複合或混合塗層，增強抗腐蝕能力，從而取得更好的效果<sup>[15]</sup>。

## 4. 阻氫滲透檢測

### 4.1 氫滲透率的計算

考慮阻氫滲透塗層的工作原理，氫滲透大量金屬基材通常是透過氫原子的擴散而非以氫分子的狀態發生。如 PdCu 膜氫滲透相關的研究，因表面上的吸附、解離、重組和吸收過程很快，氫穿過平面膜各層的遷移速率受到基底主體中氫原子擴散的限制。阻氫滲透的機制可以從限制氫原子在基底主體中的擴散來考慮。因此，限制氫原子在基底中的擴散可以被認為是阻止氫滲透的一種可能機制<sup>[16]</sup>。

金屬材料長期工作在氫環境下會造成力學性能的劣化，稱為環境氫脆。金屬材料的高壓氫脆性能的主要研究方法是進行氫環境原位試驗，即將材料直接置於氫環境中進行試驗，試驗類型主



要包括慢應變速率拉伸試驗、斷裂韌性試驗、裂紋擴展速率試驗、疲勞壽命試驗和圓盤壓力試驗等。金屬材料氫脆的程度可以依據美國 NASA8-30744 提出的判斷氫脆程度的標準進行判斷，也可以依據 ASTM G142-98 (Reapproved, 2011) 標準，將氫脆敏感度試驗結果與對照性材料進行對比，以評價材料對氫脆的抵抗力。

世界各國眾多學者針對管線鋼與高壓氫環境的相容性展開的研究。針對 X80 管線鋼材料，開展不同壓力、應變速率下的拉伸試驗，並通過微觀觀測結果，推論出材料近表面處擴散氫的存在是氫脆發生的主要原因。同樣針對 X80 管線鋼，材料在高壓氫環境下的慢應變速率拉伸試驗、斷裂韌度試驗、圓片試驗、疲勞裂紋擴展試驗和 WOL 試驗，結果表明，氫環境下材料的彈性模量、屈服強度及抗拉強度均未發生明顯變化，但材料塑性、斷裂韌性顯著降低，疲勞裂紋擴展速率明顯加快。也通過電化學充氫的方法，研究了 X60，X80 和 X100 管線鋼的氫脆敏感度，結果表明，當充氫電流密度達到某一限度時，隨著材料強度的增大，材料氫脆的敏感度顯著增大，故對埋地管道採用陰極電保護時，應重點關注充氫電流密度因素。

由於環境氫脆的影響，氫氣管道用材在合金元素、鋼級、管型、操作壓力等方面與天然氣管道相比存在一定限制範圍。ASME B31.8-2018 中規定的天然氣管道可用材料包括 APISPEC 5L 中所有鋼管，但在實際工程中，為減小管道壁厚，一般優先選擇高強度鋼管，常用管型有直縫埋弧焊管(SAWL)、螺旋縫埋弧焊管(SAWH)、高頻電阻焊管(HFW)及無縫鋼管(SMLS)。在氫氣管道中，由於氫環境的存在會誘導管道發生氫脆，進而有可能引發管道失效，而鋼管成型工藝、焊縫品質、缺陷大小、鋼材強度等因素都會影響其失效概率，所以 ASME B31.12-2014 在 APISPEC

5L 中，限定幾種可用於氫氣管道的鋼材類型，並指明禁止使用爐焊管，標準中明確規定可用於氫氣管道的管線鋼材料及最大容許壓力。

## 4.2 檢測

氫滲透狀態量測方面工作，需對塗層鋼料基材樣品進行氫滲透測試。這些測試將基於 ISO 15105-1:2007 (確定氣體傳輸率的國際標準)的壓差方法。該標準規定了使用壓力傳感器或氣相色譜儀測定單層薄膜或多層結構在壓差下的氣體透過率。

其他標準滲透測試，也有根據 ASTM G142-98、ASTM G129-00、ASTM G148 的 Devanathan-Stahurski 電化學滲透方法，可提供有關擴散常數的資料參考方式。另外，發展較新的開爾文探針 (Kelvin probe force microscope, KPFM) 測量方法，由氫引起的功函數的變化可用於非常高的空間分辨率進行氫滲透的測量，開爾文探針模式的原子力顯微鏡，對於具有肥粒鐵和沃斯田鐵晶粒的雙相鋼，可以觀察到不同相的氫滲透率的差異信息，測量低至幾十奈米的高橫向分辨率局部檢測氫分布差異<sup>[17]</sup>。

### 4.2.1 滲氫處理程序

氫滲透實驗允許以時間解析度定性測量有多少氫氣穿透金屬試樣。Devanathan-Stachurski 氫滲透實驗室目前被廣泛接受的方法，其中使用電解槽將氫氣充入金屬樣品中，與氧化池結合以去除和檢測氫氣(Devanathan, Stachurski, 1964)。在測試中，將表面拋光后的金屬薄片試樣放置在兩個電池的中間，氫氣進出試樣。在充電電池中，樣品用作陰極，在控制電流密度的情況下產生氫氣，可用於估計進入氫氣的逸度(Liu 和 Atrens, 2013)。在出口側，可以在連續氧化反應中精確測量氫還原的電信號<sup>[18]</sup>。

因氫脆牽涉氫原子在鋼材中的擴散，而擴散作用與時間有關，因此常以慢速拉伸試驗進行氫致破壞之評估，通常氫脆效應會較一般拉伸速率明顯。實驗條件可參考 ASTM G129 規範以選定應變速率，並採用 ASTM E8 所規範之試片尺寸。拉伸過程中 load cell 量測受力，伸長計量測伸長量，繪製工程應力-應變曲線，藉此比較各種參數之不同條件製作的樣品，判斷對於暴露於同一氫環境後鋼材機械性質之影響差異。

## 4.2.2 基材氫脆影響測試

### 4.2.2.1 SEM 破斷型態分析

ASTM G129 建議應檢視試片之破斷面以判斷破壞模式，因此慢速拉伸試驗中試片破斷後立即對破斷面噴保護漆以防止與空氣直接接觸發生氧化、腐蝕，改變破斷面形貌。將試片置於乙醇、丙酮等可溶解保護漆之有機溶劑中，以超音波清洗機將保護漆移除。再以 SEM 進行觀察並比較各種參數之不同條件製作樣品，對於暴露於同一氫環境後鋼材破斷模式之差異作分析判斷。

### 4.2.2.2 熱脫附分析

ISO 16573-2 建議採用熱脫附分析法(TDS)量測試片中氫含量，並探討可擴散氫含量與機械性質受氫影響之降低量的關係，且可運用預充氫(pre-charged)但未受應力變形之試片，量測變形前之初始氫含量。以(Escobar, 2012)發表的研究案例，指出變韌鐵、麻田散鐵與波來鐵之熱脫附分析(TDS)文獻中熱脫附分析結果之範例<sup>[19]</sup>。熱脫附分析試片在吸氫後應移除塗層，避免塗層阻礙試片放氫影響量測。移除塗層之試片放入管型爐後抽真空，並以氫氣清理管路，減少管內之雜質氣體。根據材料種類選擇適當之升溫方法加熱試片，同時以氫氣作為載流氣體，將試片在加熱過程中脫附釋放出的氫氣帶入氣相層析儀中，以偵測器量測脫附速率，並藉此計算試片中的氫濃度。該方式對於 TDS 光譜的研究結果可以看出，樣品中存在的氫量隨著材料碳含量的增加而顯著增加如圖 5，同預期的狀態一致，顯示 TDS 是可執行的方法。

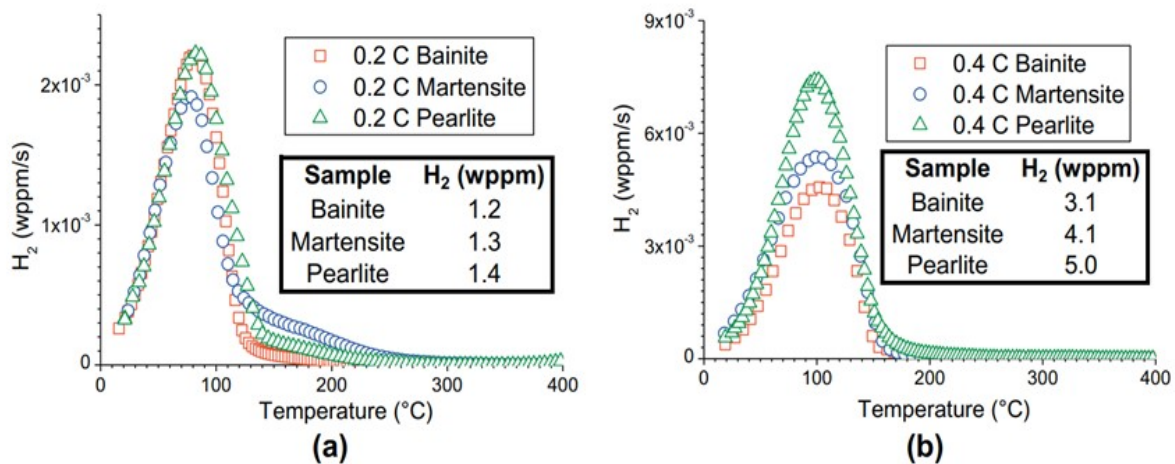


圖 5 (a) 0.2% C 變韌鐵、麻田散鐵與波來鐵之熱脫附分析(TDS)結果；(b) 0.4% C 變韌鐵、麻田散鐵與波來鐵之(TDS)結果(資料來源<sup>[19]</sup>)。

Figure 5 TDS results for (a) 0.2% C bainite, martensite and pearlite (b) 0.4% C bainite, martensite and pearlite. Heating rate of 6.66  $^{\circ}C/min$  (Ref. <sup>[19]</sup>).

## 5. 結論

回顧各先進團隊在防氫氣滲透阻隔層相關技術方面的研發趨勢，對於氫能減碳產業應用發展中，金屬設備管件面臨氫脆破壞急需要克服的基本問題，特別在氫氣傳輸效益、降低設備成本、及安全性等基礎上仍有許多不足及發展空間。因此本文研究盤點，其討論意義和結論說明如下。

1. 透過回顧世界各先進團隊在防氫氣滲透阻隔層相關技術的研發，提供趨勢資訊，幫助產業了解目前技術水平，並引導未來的研究和開發方向。
2. 聚焦於防氫氣滲透阻隔層相關技術的瞭解，提高對設備氫脆風險在安全性和可靠性的確認。
3. 提供防氫氣滲透阻隔層氫滲透率量測的相關資訊與方法。
4. 提供建構氫能產業體系安全基礎的關鍵基礎了解，提升整體產業的可持續性。
5. 介紹氫能產業設備材料在防氫氣滲透阻隔層技術的發展，有助於提升相關產業的發展競爭力，對未來的技術創新提供了參考和技術創新方向。

## 參考文獻

- [1] “Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms”, S. Lynch, Corrosion reviews, 30 (2012) pp. 105-123.
- [2] “Hydrogen Permeation Barriers: Basic Requirements, Materials Selection, Deposition Methods, and Quality Evaluation”, V. Nemanić, Nuclear Materials and Energy, 19 (2019) pp. 451-457.
- [3] “Discussion of some recent literature on hydrogen-embrittlement mechanisms: addressing common misunderstandings”, S. Lynch, Corrosion Reviews, 37 (2019) pp. 377-395.
- [4] “Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steels”, J. S. Kim, Y. H. Lee, D. L. Lee, K. T. Park, and C. S. Lee, Materials Science and Engineering A, 505 (2009) pp. 105-110.
- [5] “Nanostructured thin films for hydrogen-permeation barrier”, M. Tamura and T. Eguchi, Journal of Vacuum Science & Technology A, 33 (2015).
- [6] “Development of Hydrogen Barrier Polymers Used In ICF”, X. Chen, Y. Fu, and B. Li, Materials Reports (Chinese), 15 (2001) pp. 44-45.
- [7] “Recent Updates on the Barrier Properties of EthyleneVinyl Alcohol Copolymer (EVOH): A Review”, C. Maes, W. Luyten, G. Herremans, R. Peeters, R. Carleer, and M. Buntinx, Polymer Reviews, 58 (2018) pp. 209-246.
- [8] “Progress of hydrogen permeation barrier adjusted by two-dimensional materials”, M. Wang, D. Niu, Q. Hu, Y. Xin, H. Shi, and A. Huang, CIESC Journal, 68 (2017) pp. 9-17.
- [9] “Migration and Desorption of Hydrogen Atom and Molecule on/from Graphene”, T. H. Nguyen, L. K. Huynh, and T. N. Truong, Carbon, 121 (2017) pp. 248-256.
- [10] “Combating hydrogen embrittlement with graphene based coatings”, A. Khare, M. Vishwakarma, and S. Ahmed, International Journal of Advanced Research in Engineering & Technology, 10 (2019) pp. 234-251.
- [11] “Facile Surface Modification of Polyethylene Film via Spray-assisted Layer-by-layer Self-

- assembly of Graphene Oxide for Oxygen Barrier Properties”, J. Heo, M. Choi, and J. Hong, *scientific reports*, 9 (2019) p. 2754.
- [12] “Humidity-responsive Gas Barrier of Hydrogen-bonded Polymer-clay Multilayer Thin Films”, K. M. Holder, M. A. Priolo, K. E. Secrist, S. M. Greenlee, A. J. Nolte, and J. C. Grunlan, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) pp. 19851-19856.
- [13] “Development of Clay-based Film and its Application to Gas Barrier Layers of Composite Tanks”, T. Ebina, R. Ishii, T. Aizawa, and H. Yoshida, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 60 (2017) 121-126.
- [14] “Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating for enhancement of corrosion resistance”, S. K. Tiwari, R. K. Sahu, A. K. Pramanick, and R. Singh, *Surface & Coatings Technology*, 205 (2011) pp. 4960-4967.
- [15] “Graphene coating as a protective barrier against hydrogen embrittlement”, T. H. Nam, J. H. Lee, S. R. Choi, J. B. Yoo, and J. G. Kim, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) pp. 11810-11817.
- [16] “Mechanism and Evaluation of Hydrogen Permeation Barriers: A Critical Review”, Y. Li, F. Barzagli, P. Liu, X. Zhang, Z. Yang, M. Xiao, Y. Huang, X. Luo, C. Li, H. Luo, and R. Zhang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62 (2023) pp. 15752-15773.
- [17] “Scanning Kelvin Probe as a highly sensitive tool for detecting hydrogen permeation with high local resolution”, C. Senöz, S. Evers, M. Stratmann, and M. Rohwerder, *Electrochemistry Communications*, 13 (2011) pp. 1542-1545.
- [18] “Preventing Hydrogen Embrittlement: The Role of Barrier Coatings for the Hydrogen Economy”, M. Wetegrove, M. J. Duarte, K. Taube, M. Rohloff, H. Gopalan, C. Scheu, G. Dehm, and A. Kruth, *Hydrogen*, 4 (2023) pp. 307-322.
- [19] “Thermal desorption spectroscopy study of the interaction between hydrogen and different microstructural constituents in lab cast Fe-C alloys”, D. P. Escobar, T. Depover, E. Wallaert, L. Duprez, M. Verhaege, and K. Verbeken, *Corrosion Science*, 65 (2012) pp. 199-208.