

基于射流漩涡空化技术的金属阻氢特性研究

张俊 张苏桐 王朋 宋辰辰 王旭迪 黄瑞*

(合肥工业大学 机械工程学院 合肥 230009)

Investigation on the Hydrogen Permeation Barrier of Metallic Materials Based on Water-Jet Cavitation Peening Technique

ZHANG Jun, ZHANG Sutong, WANG Peng, SONG Chenchen, WANG Xudi, HUANG Rui*

(School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract The hydrogen barrier property of metallic material is the key factor of hydrogen permeation rate, outgassing rate, and hydrogen embrittlement. It is essential for hydrogen storage, nuclear fusion, accelerator, and other fields. Currently, the mainstream hydrogen barrier method is the coating. Its performance in suppressing hydrogen permeation is considerable. However, the efficiency is low for large-area batch treatment and complex-shaped surface treatment. As a result, it's necessary to explore more hydrogen barrier techniques. This article uses a high-pressure jet to generate vortex cavitation bubbles. Then, the collapse of the cavitation bubbles generates GPa-level impacts on the surface of the materials. The impacts introduce plastic deformation and residual compressive stress into the surface layer, thus achieving a superficially hardened layer of hydrogen barrier. The results show that the jet vortex cavitation modification reduces hydrogen permeation by 65%, and its hydrogen barrier effect is about 30% better than ball blasting. It has the advantages of green environmental protection, low equipment cost, high processing rate, and good applicability to complex shaped parts. It provides a reliable technical means for hydrogen barrier technology for metal materials.

Keywords Hydrogen barrier, Metallic materials, Jet vortex cavitation, Hydrogen permeation, Experimental testing

摘要 真空金属材料的阻氢性能是决定其氢渗透率、放气率以及氢脆的关键因素,对储氢、核聚变、加速器等领域至关重要。目前,主流的阻氢手段为涂层法,其阻氢效果较好,然而对于大面积批量处理以及复杂异形表面的处理效率偏低,需要拓展新型阻氢技术。该研究利用高压射流产生漩涡空化气泡,并通过空化泡的溃灭作用在材料表层产生 GPa 量级的微射流与冲击波作用,引入塑性变形和残余压应力,实现表层硬化层阻氢。实验测试结果表明,射流漩涡空化改性使氢渗透率下降了 65%,其阻氢效果优于弹丸喷丸约 30%。射流漩涡空化改性技术具有绿色环保、设备成本低、处理速率高、对复杂异型零部件适用性好等优点,为金属材料阻氢技术提供了可靠的技术手段。

关键词 阻氢 金属材料 射流漩涡空化 氢渗透 实验测试

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202308016

材料的阻氢性能是决定其氢渗透率^[1]、放气率^[2]以及氢脆^[3]的关键因素。氢能领域中,储氢容器的内表面会被氢原子入侵,并聚集在静水应力较大的裂纹尖端,导致氢脆和裂纹扩展^[4]。托卡马克装置中,氢的同位素向第一壁材料钨中渗透并滞留,

会破坏材料的机械性能以及氙的损失^[5]。在粒子加速器的重离子储存环中,铀离子的寿命主要取决于氢含量,而器壁释放的氢气占据了总气载的 90% 以上^[2]。因此,如何提高材料的阻氢性能是真空技术、氢能领域亟待解决的问题^[6-8]。

收稿日期: 2023-08-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (62201188)

* 联系人: E-mail: 18018594984@163.com

目前,阻氢的主要方法是在材料表面引入氢渗透屏障(HPB, Hydrogen permeation barrier)。例如,通过气相沉积法^[9]、磁控溅射法^[10]、等离子喷涂法^[11]、熔融铝热浸法^[12]等手段将氢扩散活化能较高的涂层材料引入至基体表面,或者通过弹丸轰击^[13]将材料表层改性为致密硬化层。

涂层是目前最为有效的阻氢方法^[14-15],但是对于大型真空系统如托卡马克、空间环境模拟装置,其超高温条件下涂层阻氢效果有限,仍不能满足需求。此外,真空系统中的复杂异形表面,如螺纹连接处、引线管内表面,涂层均匀性不足。因此,必须发展新型高效阻氢技术,以满足日益发展的真空技术装备需求。刊载基于真空科学与技术的科研论文,具体包括真空技术与标准、薄膜物理与工艺、表面与界面物理、应用表面科学、物理电子学、电子材料与处理、纳米科学与技术、真空冶金、电真空技术、核真空技术、宇宙真空学等研究方向。

本研究采用射流漩涡空化改性技术^[16],实现金属材料高效阻氢。搭建高压水射流漩涡空化实验台,实现靶材表层改性。搭建高真空高温气相氢渗透实验台,评估其阻氢性能。研究成果可以为新型高效阻氢技术提供可靠的方法和实验数据。

1 实验台搭建

1.1 射流漩涡空化改性原理与优点

射流漩涡空化改性技术(WCP)利用高压射流产生漩涡空化^[16],利用空泡溃灭产生的微射流和冲击波使材料表层发生塑性变形,其空化原理如图1(a)所示。射流漩涡空化改性能产生直径小于100 μm ,冲击密度约10万个/ cm^2 气泡,高速射流裹挟气泡以70 m/s速度冲击材料表面,气泡溃灭后产生垂直于表面、强度可达2 GPa的微射流和冲击波,并在材料表层产生200~500 μm 致密硬化层。相对于传统弹丸喷丸,射流漩涡空化的空泡溃灭方向始终与表面垂直,可以实现复杂异型表层改性,表面粗糙度小,并且无热效应,绿色环保。

弹丸喷丸技术(SP)利用0.5~2.5 mm直径^[13]的弹丸轰击材料表层产生塑性变形,原理如图1(b)所示。该技术利用毫米量级的钢珠进行处理,不仅降低了表面粗糙度,还会在表层引入大量数百微米的储气单元,并产生粉尘污染和不利的热效应。

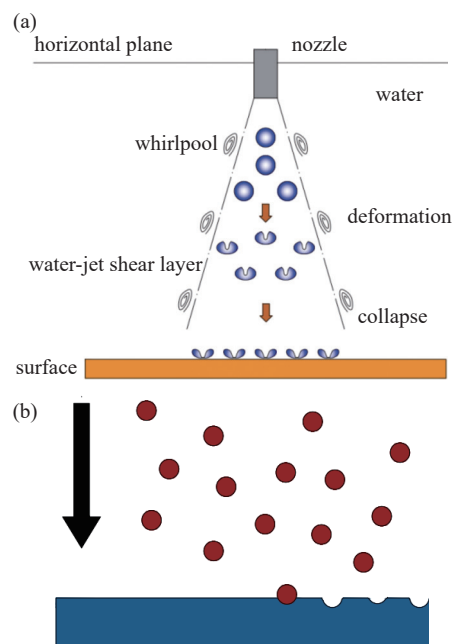


图1 水射流漩涡空化喷丸(WCP)与弹丸喷丸(SP)技术原理图。(a)WCP, (b)SP

Fig. 1 Principles of water-jet vortex cavitation peening (WCP) and shot peening (SP) techniques. (a) WCP, (b) SP

1.2 高压射流漩涡空化改性试验台

本研究设计并搭建了高压射流漩涡空化改性实验台,主要包含高压水泵、空化喷嘴、水箱、夹具等部件,实物图如图2所示。图中,(a)为三轴龙门滑台,用于调节靶距、喷丸区域,其行程为100 cm×100 cm×30 cm。(b)为PLC控制柜,用于控制喷嘴的循环往复运动以及路线扫描功能,扫描速率范围为1~150 cm/min。(c)为高压柱塞水泵,用于控制喷嘴的入口压力,工作压力范围为0~50 MPa。(d)为水箱,用于实现湮没环境,水箱尺寸为100 cm×

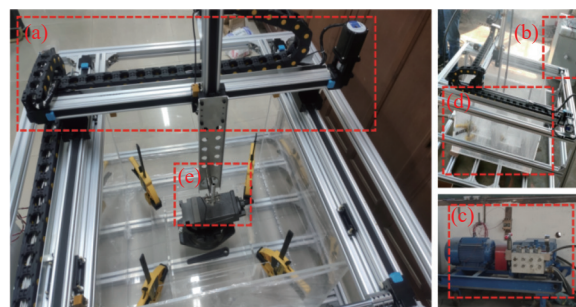


图2 高压射流漩涡空化改性实验台。(a)三轴龙门滑台, (b) PLC控制柜, (c)高压柱塞水泵, (d)水箱, (e)空化喷嘴

Fig. 2 High pressure jet vortex cavitation modification test rig. (a) Three-axis gantry slide, (b) PLC control cabinet, (c) high pressure plunger pump, (d) water tank, (e) cavitation nozzle

100 cm×80 cm。(e)为空化喷嘴,用于产生空化气泡。

1.3 高真空高温气相氢渗透测试实验台

本研究设计并搭建了高真空高温气相氢渗透实验台,主要包含真空泵组、四极质谱计、全量程真空计、VCR 卡套等部件,实物图如图 3 所示,图中红色虚线框内为充气端,蓝色虚线框内为渗透端。试验台的仪器设备型号与主要技术参数如表 1 所示。

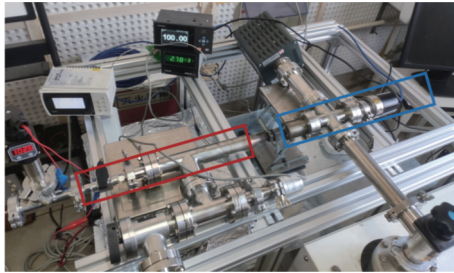


图3 高真空高温气相氢渗透实验台

Fig. 3 High vacuum high temperature vapor phase hydrogen permeation test rig

表 1 测量仪器型号及主要技术参数

Tab. 1 Measuring instrument type and main technical parameters

测量仪器	型号	量程	精度
电容式薄膜规(充气端)	MKS	0~13.3 kPa	0.15%
压力变送器(稳压室)	PAA-23SY	0~300 kPa	1%
全量程真空计	PTR90	0~1 bar	30%
四极质谱计	莱宝 LEYSPEC View 100	$10^{-8} \sim 10^{-2}$ Pa	7.2%
热电偶	虹润 OHR	0~823 K	0.3%

1.4 实验步骤

选用纯铁(19.8 mm×19.8 mm×0.3 mm)为实验材料,具体实验步骤如下所示。

(1)抛光:采用 320~1200 #的水砂纸打磨纯铁表面,采用 1.5 μm 粒度的金刚石抛磨膏抛光纯铁直至镜面。

(2)去应力退火:开启涡旋泵将管式加热炉抽至 5 Pa 以下,以 4℃/min 的速率升温直至 500℃,保温 4 h,最后炉冷至室温取出。

(3)射流漩涡空化改性参数:选取湮没深度为 10 cm,无量纲靶距为 40,分别以 5 min、10 min、20 min、30 min 的喷丸时间和 18 MPa、25 MPa、30 MPa 的工作压力。

(4)加热:将本底抽至 5×10^{-5} Pa 以下,开启管式

加热炉加热 VCR 卡套至 200℃,控制加热速度小于 2℃/min 避免产生热应力。

(5)氢渗透:向系统中通入压力 p_h 高于 0.1 atm 的高纯氢气,待渗透端氢分压信号 p_l 稳定后记录数值。

(6)排气:开启角阀抽出氢气,继续提升温度进行下一组实验。

1.5 数据处理

氢渗透的实际通量可由渗透端分子泵抽气量表示:

$$J = \frac{S_e p}{RT} \quad (1)$$

式中, S_e 为分子泵有效抽速, R 为通用气体常数, T 为绝对温度, p 为渗透端压力。

实际渗透通量还可以通过 Fick 第一定律表示:

$$J = \frac{DSA}{d} (\sqrt{p_h} - \sqrt{p_l}) = \frac{\varphi A}{d} (\sqrt{p_h} - \sqrt{p_l}) \quad (2)$$

式中, D 为扩散系数, A 为渗透面积, S 为 Sievet 常数, d 为材料厚度, φ 为渗透率, p_h 为充气端氢压力, p_l 为渗透端氢压力。

渗透率由式(2)代入式(1),得到:

$$\varphi = \frac{d}{A(\sqrt{p_h} - \sqrt{p_l})} \frac{S_e p}{RT} \quad (3)$$

因此,通过记录不同温度下充气端、渗透端的氢分压,即可获得氢在纯铁中的渗透率。

2 数据分析与结果

2.1 实验测试方法有效性验证

图 4 为氢渗透率测试结果的对比图。图中红

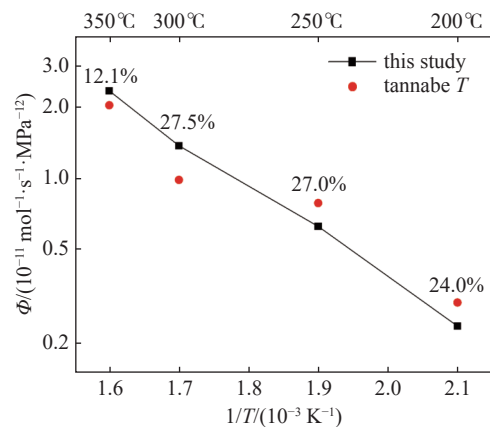


图4 实测阻氢效果与 tanabe T^[17] 结果对比

Fig. 4 Comparison of the measured hydrogen barrier effect with the results of tanabe T^[17]

色圆点为 tanabe T^[17] 测得的渗透率, 黑色折线为本文测试结果, 在 200℃~350℃ 范围内, 两者偏差不得超过 27.5%, 因此, 本文的实验测试手段具有可信性。

图5为射流漩涡空化改性与弹丸喷丸后的氢渗透率对比图。图中红色折线为本文 30 MPa, 30 min 射流漩涡空化改性测试结果, 粉色折线为 otsuka T 等^[18] 的弹丸喷丸测试结果。由图可得, 弹丸喷丸只在 $T < 200^\circ\text{C}$ 时降低了纯铁中氢渗透率, 而在 200℃~350℃ 范围内, 射流漩涡空化改性后氢在纯铁中的渗透率降低约 56%, 阻氢效果始终优于弹丸喷丸。

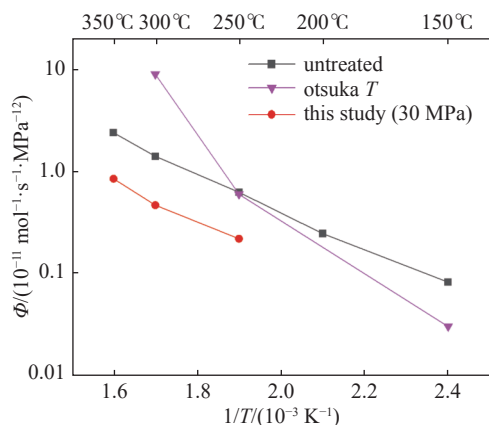


图5 WCP 改性与弹丸喷丸阻氢效果对比

Fig. 5 Comparison of the hydrogen barrier effect between WCP modification and projectile blasting

2.2 改性压力与时间对氢渗透率的影响

图6展示了氢渗透率与射流漩涡空化改性压力的关系。可以看到, 在 18~30 MPa 的范围内, 随着工作压力的上升, 氢渗透下降, 并且当工作压力

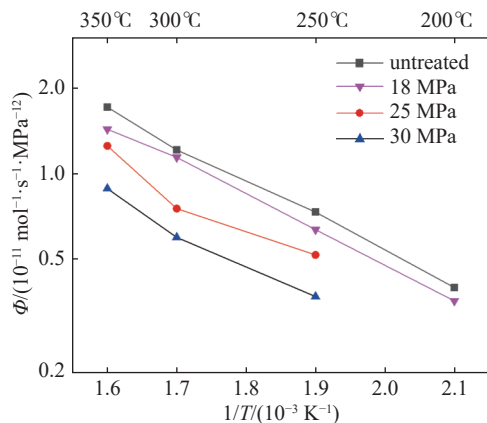


图6 高压压力对 WCP 阻氢性能影响

Fig. 6 Effect of high pressure on the hydrogen barrier performance of WCP

增大到 30 MPa 时, 氢的渗透率降低了 50% 以上。

图7展示了氢渗透率与射流漩涡空化改性处理时间的关系。随着处理时间的增加, 试件的氢渗透率减小后增大, 并且在 $t=30\text{ min}$ 产生最小值。在 $t=30\text{ min}$ 之前, 射流漩涡空化改性的强化效果能有效抑制氢扩散, 而随着处理时间的继续增加, 强化效果不断减小直至 50 min 时消失, 即射流漩涡空化改性存在饱和时间。

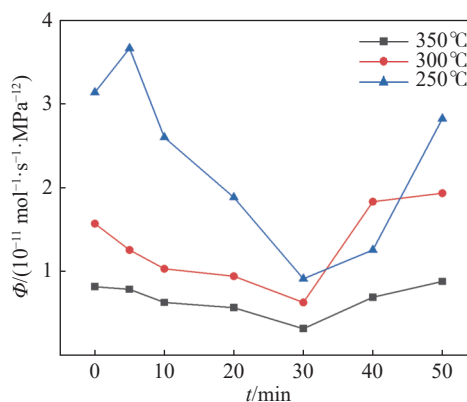


图7 改性时间对 WCP 阻氢性能影响

Fig. 7 Effect of modification time on the hydrogen barrier properties of WCP

3 结论

本研究利用射流漩涡产生了空化气泡, 通过空泡高速冲击壁面发生溃灭, 在材料表层引入了硬化层, 实现阻氢。搭建高温高真空气相氢渗透实验台, 测试了改性后靶材在 200℃~350℃ 的氢渗透率, 以及不同压力(18~30 MPa)和时间(5~50 min)下的氢渗透率, 验证了射流漩涡空化改性技术的高效阻氢效果。结论如下所示:

(1) 射流漩涡空化改性的阻氢效果优于弹丸喷丸。单面 WCP 改性后, 其渗透率相比原靶材降低了 65%。相对于弹丸喷丸, 射流漩涡空化改性的氢渗透率降低约 30%。

(2) 实验参数范围内, 30 MPa 的阻氢性能最优, 且存在最佳 WCP 处理时间 30 min, 使得靶材单面处理后渗透率达到 $2.17 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-0.5}$ 。

参考文献

- [1] Huang H T, Liu Y, Wang W. Complete review and prospects of hydrogen/deuterium/tritium permeation barrier coatings for nuclear reactor components[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(7): 43–49 (黄洪涛, 刘阳, 王旺. 反应

- 堆结构部件表面阻氢/氦/氚涂层的研究现状及展望[J]. [材料导报](#), 2023, 37(7): 43–49 (in Chinese))
- [2] Yang X T, Dong H Y, Jiang D K, et al. Vacuum systems of large particle accelerators in China[C]//Chinese Nuclear Society. Progress Report on China Nuclear Science & Technology—Proceedings of the 2009 Annual Conference of the Chinese Nuclear Society, 2009, 1(6): 372–379 (杨晓天, 董海义, 蒋迪奎, 等. 国内大型粒子加速器储存环真空系统[C]//中国核学会. 中国核科学技术进展报告—中国核学会 2009 年学术年会论文集, 2009, 1(6): 372–379 (in Chinese))
- [3] Xie D. Simulation study on residual stress and hydrogen diffusion of pipeline welded joints[D]. China University of Petroleum(Beijing), 2021 (谢丹. 管道焊接接头残余应力及氢扩散模拟研究[D]. 中国石油大学(北京), 2021 (in Chinese))
- [4] Chen X Y, Ma L L, Zhao F T, et al. Hydrogen-induced cracking of 2205 duplex stainless steel in hydrogen environment[J]. *Materials Protection*, 2023, 56(3): 35–40 (陈兴阳, 马琳琳, 赵峰霆, 等. 氢气环境下 2205 双相不锈钢的氢致开裂研究[J]. *材料保护*, 2023, 56(3): 35–40 (in Chinese))
- [5] Xie Y D. Research on erosion and hydrogen isotope retention of marked tungsten samples in tokamaks[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020 (解玉栋. 标记钨块在托卡马克装置中的刻蚀及氢同位素滞留研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020 (in Chinese))
- [6] Sun D X. Investigation on the stress corrosion behaviors and mechanisms of X70 pipeline steel influenced by sulfate-reducing bacteria[D]. China University of Petroleum (East China), 2020 (孙东旭. 硫酸盐还原菌作用下 X70 管线钢应力腐蚀行为与机理研究[D]. 中国石油大学(华东), 2020 (in Chinese))
- [7] Lin Z L, Chen T, Zeng Z H. Hydrogen and its diffusion coefficient in stainless steels during electrochemically induced annealing[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology(Natural Science Edition)*, 2005, 32(5): 60–63 (李志林, 陈涛, 曾致羣. 不锈钢电化学诱导退火过程中的氢及其扩散系数测定[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2005, 32(5): 60–63 (in Chinese))
- [8] Teng Y, Zhou Y W, Guo Y Y, et al. Diffusion and precipitation mechanism of nitrogen in austenitic stainless steel during hot-wire enhanced plasma-assisted nitriding[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(9): 113–120 (滕越, 周艳文, 郭媛媛, 等. 热丝增强等离子体辅助渗氮中氮在不锈钢中的扩散与析出机制[J]. *表面技术*, 2019, 48(9): 113–120 (in Chinese))
- [9] He D, Li S, Liu X, et al. Preparation of Cr_2O_3 film by MOCVD as hydrogen permeation barrier[J]. *Fusion engineering and design*, 2014, 89(1): 35–39
- [10] Zhang H, Li S, He D, et al. Influence of thickness on hydrogen permeation properties of alumina coating[J]. *Journal of Functional Materials*, 2016, 47(11): 11141–11144+11150 (张华, 李帅, 何迪, 等. 厚度对氧化铝涂层氢渗透性能的影响[J]. *功能材料*, 2016, 47(11): 11141–11144+11150 (in Chinese))
- [11] Zheng G, Carpenter D, Dolan K, et al. Experimental investigation of alumina coating as tritium permeation barrier for molten salt nuclear reactors[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2019, 353(Nov.): 110232.1–110232.8
- [12] Cao W, Ge S, Song J F, et al. A deuterium permeation barrier by hot-dipping aluminizing on AISI321 steel[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(48): 23125–23131
- [13] Lin Q J. Simulation and experimental research on the effect of shot peening on the surface integrity of gear steel[D]. Chongqing University, 2021 (林勤杰. 喷丸对齿轮钢表面完整性影响的仿真与试验研究[D]. 重庆大学, 2021 (in Chinese))
- [14] Tamura M, Eguchi T. Nanostructured thin films for hydrogen-permeation barrier[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology, A. Vacuum Surfaces and Films*, 2015, 33(4): 041503
- [15] Levchuk D, Koch F, Maier H, et al. Deuterium permeation through Eurofer and α -alumina coated Eurofer[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 328(2-3): 103–106
- [16] Ming T, Xue H, Zhang T, et al. Improving the corrosion and stress corrosion cracking resistance of 316 L stainless steel in high temperature water by water jet cavitation peening[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2022, 438: 128420
- [17] Tanabe T. Hydrogen transport through highly purified iron[J]. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1984, 25: 1–10
- [18] Otsuka T, Goto K, Yamamoto A, et al. Effects of shot-peening on permeation and retention behaviors of hydrogen in alpha iron[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2018, 136(PT.A): 509–512