# 氢在钢铁表面吸附以及扩散的研究现状

李守英[1,2]，胡瑞松[3]，赵卫民[1]，李贝贝[1]，王勇[1]

（1.中国石油大学（华东）材料科学与工程学院，山东 青岛 266580；2.青岛滨海学院 机电工程学院，山东 青岛 266555；3.海信视像科技股份有限公司，山东 青岛 266555）

**摘 要：**氢进入钢铁内部是其发生氢脆的前提，而氢在管线钢表面经历物理吸附、解离、化学吸附、扩散一系列过程才能进入管线钢内部，其中氢原子的化学吸附以及氢扩散是关键步骤。综述了氢在钢铁表面吸附、扩散的研究方法、成果，展望了氢吸附以及氢扩散的研究方向。目前研究氢吸附的主流方法是第一性原理计算。在氢扩散研究方面，试验研究能够分析钢铁组织、相、宏观尺度因素变化对氢扩散的影响；有限元、分子力学、第一性原理多种尺度模拟计算可以分析微区结构变化对扩散的影响。氢在表面的吸附以及表层原子的扩散对氢脆有重要影响，但氢原子在钢铁表面的吸附以及表层扩散主要集中在无缺陷的 αFe 表面。氢与缺陷的相互作用研究主要集中在体相内部，钢铁表面状态的变化对氢吸附以及表层扩散的影响相关报道较少。需进一步开展在含缺陷钢铁表面的氢吸附研究，阐释表面应力、位错、晶界、相界、合金元素等因素对氢吸附、表层区域氢扩散的影响机理。

**关键词：**氢吸附；氢扩散；钢铁；氢脆

**中图分类号：**TG172.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2020)08-0015-07

**DOI：**10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.08.002

# Hydrogen Adsorption and Diffusion on Steel Surface

***LI Shou-ying*[1,2], *HU Rui-song*[3], *ZHAO Wei-min*[1], *LI Bei-bei*[1], *WANG Yong*[1]**

(1.School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;
2.School of Electrochemical Engineering, Qingdao Binhai University, Qingdao 266555, China;
3.Hisense Visual Technology Co., Ltd, Qingdao 266555, China)

**ABSTRACT:** Hydrogen entering steel results in hydrogen embrittlement of steel. Hydrogen penetrates the pipeline steel through a series of processes of physical adsorption, dissociation, chemical adsorption and diffusion, of which hydrogen adsorption and diffusion are the key steps. The research methods and results of hydrogen adsorption and diffusion were summarized and the future research direction was prospected. The current main method for studying hydrogen adsorption was first-principle calculation. The effects of steel microstructure, phase, and other macro-scale factors on hydrogen diffusion could

**收稿日期：**2020-03-21；**修订日期：**2020-04-15

**Received：**2020-03-21；**Revised：**2020-04-15

**基金项目：**山东省自然科学基金（ZR2017MEE005）

**Fund：**Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2017MEE005)

**作者简介：**李守英（1980—），女，博士，副教授，主要研究方向为表面工程。

**Biography：**LI Shou-ying(1980—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering.

**通讯作者：**赵卫民（1970—），女，博士，副教授，主要研究方向为材料失效与表面改性。邮箱：zhaowm@upc.edu.cn

**Corresponding author：**ZHAO Wei-min(1970—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: material failure and surface modification. E-mail: zhaowm@upc.edu.cn

**引文格式：**李守英，胡瑞松，赵卫民，等. 氢在钢铁表面吸附以及扩散的研究现状[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 15-21.

LI Shou-ying, HU Rui-song, ZHAO Wei-min, et al. Hydrogen adsorption and diffusion on steel surface[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 15-21.

be analyzed by experiment. The influence of crystal structure on hydrogen diffusion could be simulated by multi-scale simulation calculations, such as finite element numerical simulation, molecular simulation and first-principles. Hydrogen adsorption and diffusion on surface were mainly responsible for hydrogen embrittlement. However, the adsorption and diffusion of hydrogen atoms on steel surface were mainly concentrated on the defect-free αFe surface. The research on the interaction between hydrogen and defects mainly focuses on the bulk phase. There are few reports about the influence of the change of steel surface state on hydrogen adsorption and diffusion. Hydrogen adsorption on the surface with defects requires further research. The effects of surface stress, dislocations, grain boundaries, phase boundaries, alloying elements, and other factors on hydrogen adsorption and diffusion in surface area are needed to be studied in future.

**KEY WORDS:** hydrogen adsorption; hydrogen diffusion; steel; hydrogen embrittlement

环境保护、地球温室效应以及石油、天然气、煤炭等传统能源的枯竭已经成为世界各国研究的重要课题，科学家开发新型能源以代替传统燃料能源。氢能是一种洁净、可再生能源，燃烧或催化氧化后的产物是液态水或水蒸气，无环境污染[1-2]。并且氢能来源广泛，转化效率高，单位质量能量密度高，可广泛应用于石油化工、汽车、航空航天等诸多领域[3-4]。有学者预测到 2050 年，氢能将占人类消耗总能源的 50%[5]。

此外，太阳能、风能因具有丰富、清洁、可再生的优点，受到广泛关注，但是这类可再生能源具有间歇性、地域性、不易储存和运输的特点[6-7]。相对而言，氢具有高效、可存储和运输的优点，被视为最理想的能源载体[8]。太阳能、风能产生的电力通常转换为氢能进行输送[9]。

氢能的输送分为气态、液态和固态的方式。氢在长距离输送时可采用地下管道，与输送天然气相同的方式输送。有研究表明，管线长度超过 1000 km 后，输氢成本比输电成本更低[10]。对于大量、长距离气态氢输送，管道是最高效、低成本的方式。对现有的天然气管道做较小的改动就能用来输送氢，可降低能源输送成本。利用天然气管道进行混氢输送是减少碳排放和输送氢的重要方法，荷兰成功向天然气中添加体积分数 20%的氢气，英国成功向天然气中加注 18%~50%的氢气[5]。

管道运输氢气最重要的是安全问题[11]。输送氢气的过程中，管道内的高压氢会引起氢的吸附、渗透，使得氢进入管线钢内部，进而导致管线钢的氢脆。氢脆是指氢会显著降低管线钢的塑性和断裂韧性，提高裂纹扩展速率，在低于钢的强度极限的应力作用下，经过一定时间，钢突然断裂。该断裂经常无预兆，不易观察，危害很大，是影响输氢管线工作性能最突出的因素。Nanninga[12]研究发现，X100 管线钢在 13.5 MPa 氢环境中，氢致裂纹萌生于试样表面。Zhou[13]的试验结果表明，相对于内部溶解氢，X80 钢的氢致塑性损失主要由表面吸附高浓度氢导致。表面吸附氢对氢致裂纹萌生起重要作用，氢进入钢铁内部是其发生氢脆的前提，研究氢在钢铁表面的吸附以及扩散对于理解氢脆以及氢脆的防控有重要意义。

## 1　氢扩散进入材料内部的过程

输氢管线中的氢分子做无规则、无间歇的布朗运动。氢不能以分子形态进入金属内部，当氢分子与管线钢内表面接触时，氢分子被吸附到管线钢的表面，然后在表面进一步解离成为原子氢[14]。气态氢分子进入管线钢的过程如图 1 所示。氢分子通过以下步骤进入管线钢：1）氢分子做无规则的布朗运动，和管线钢接触，并通过范德华力物理吸附在金属表面，即 $H_2+M\rightarrow H_2\cdot M$；2）氢分子解离成为氢原子，并通过化学吸附形成吸附氢原子，即 $H_2\cdot M+M\rightarrow 2H_{共}\cdot M$；3）吸附的共价原子氢通过溶解，变成溶解氢原子，即 $H_{共}\cdot M\rightarrow M\cdot H_{溶解}$；4）溶解氢原子通过扩散进入管道内部，成为扩散氢原子，即 $M\cdot H_{溶}\rightarrow M+H$。

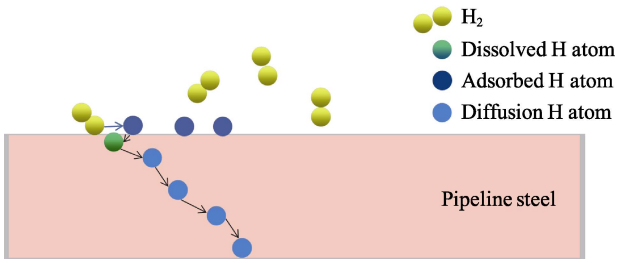



图 1　氢分子扩散进入管线钢示意图

Fig.1 Scheme for hydrogen molecule permeating pipeline steel

表面吸附的氢原子以及扩散进入内部的氢原子易于引起钢的氢致脆化。

## 2　氢吸附的研究现状

表面吸附主要研究分子、原子等微观粒子与表面的相互作用。常见的表面吸附分析技术有低能电子衍射（LEED）、电子能量损失谱（EELS）、X 射线光电子能谱（XPS）、俄歇电子能谱（AES）、扫描隧道显微镜（STM）、二级离子质谱（SIMS）、场离子显微镜（FIM）、紫外光电子能谱（UPS）[15-17]。这些表面分析技术为表面能量、结构的分析提供了参考，但不

能真正达到原子尺度的观察，且在实验过程容易破坏表面结构，使得表面结构分析的不确定因素增加。

理论计算可以弥补试验分析中的不足，是当前研究表面吸附的主流方法。分子或原子在金属表面的吸附经常具有选择性，一般在金属表面高对称位的吸附强度较高。吸附能是描述吸附原子或分子与表面基底结合强度的物理量，吸附能数值越大，表示吸附物和基底的作用越强。

管线钢的主要相结构是体心立方结构的 αFe。低指数表面具有较低的表面能，Fe(110)面是 αFe 的密排面，具有最低的表面能[18-20]，是平衡凝固过程中最容易暴露的表面。管线钢在轧制过程中，晶粒择优取向，大量晶粒的(110)晶面平行于轧制表面[21]。在 αFe 表面吸附的研究主要集中在 Fe(110)面的高对称点的吸附，Fe(110)面的结构以及高对称点如图 2 所示，图中 ot、sb、lb、3f 分别对应顶位、短桥位、长桥位、三重空位。

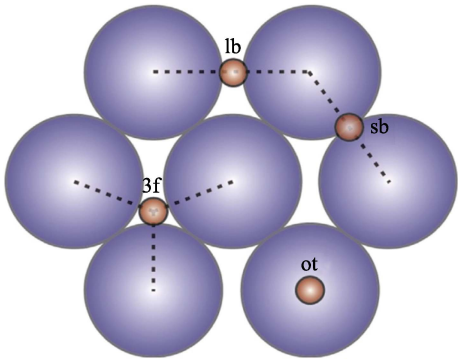



图 2　Fe(110)面原子排列及表面高对称点[22]
Fig.2 Atom arrangement and symmetry sites on Fe(110)[22]

$H_2$ 分子在钢铁表面的吸附为物理吸附，物理吸附的 $H_2$ 与钢铁表面的吸附能小。王春璐[23]利用分子力学研究发现，$H_2$ 分子垂直吸附在 Fe(110)面。Xie[24]研究了平行的 $H_2$ 靠近 Fe(110)面 ot、sb、lb、3f 的过程，研究发现与表面平行的 $H_2$ 分子在 Fe(110)面没有稳定的吸附结构。物理吸附态 H—H 键长与孤立氢分子键长（0.75 Å）基本相同，进一步说明 $H_2$ 与 Fe(110)表面之间的相互作用为弱的物理吸附。吸附的 $H_2$ 在靠近表面的过程中，键长增长，距离表面 2.3~2.5 Å 时，越过较低的能垒 0.08 eV，解离成为 H 原子，化学吸附在表面[25]。Staykov[26]研究发现，$H_2$ 分子靠近铁表面时，Fe 原子的 d 轨道和 $H_2$ 分子之间的反键轨道 $\sigma^*$相互作用，使得 $H_2$ 分子和铁表面之间的电子密度升高。Fe 原子的 d 轨道电子向 $H_2$ 分子反键轨道 $\sigma^*$ 转移电子，弱化了氢原子之间的结合强度，是 $H_2$ 分子易在铁表面解离的原因。

无论是实验上，还是理论上，关于 H 原子在 Fe(110)表面的吸附问题都进行了大量的研究，研究内容主要集中在表面覆盖度、吸附能、吸附位置，并解释了氢和铁之间的相互作用机理。早期的研究人员采用热脱附（TDS）、LEED、UPS、高分辨电子能量损失谱（HREELS）试验研究了 Fe(110)面的氢吸附，研究了其吸附能、吸附构型[27-29]。吸附强度的主要影响因素是金属表面的电子结构，第二因素是表面结构的几何因素。研究发现，H 原子主要吸附在 Fe(110)长桥位或三重空位[30]。分子力学计算结果表明，H 原子在短桥位、长桥位与三重空位的吸附能相差很小，这主要与分子力学的计算精度有关。Jiang[31]应用密度泛函理论（DFT）研究发现，氢原子在 tf、lb、sb 三个位置的吸附能分别为−3.00、−2.95、−2.81 eV，tf、lb 的吸附能相差很小，与试验结论一致。氢原子优先吸附在 Fe(110)三重空位，长桥位与短桥位是氢在 Fe(110)面扩散的过渡态。然而 Shen[32]的研究结果表明，H 原子优先吸附在邻近三重空位的位置，而不是三重空位。不过，Urslaan[33]通过声子谱振动频率分析进一步确认氢原子优先吸附在三重空位，还发现吸附氢原子后，铁表面的第一层间距与第二层间距增大，体积膨胀有利于氢原子向内层扩散。吸附在 Fe(110)三重空位的 H 原子态密度图[31]表明，H-Fe 原子之间的相互作用主要由 H 的 1s 轨道电子与 Fe 的 4s、3p 轨道电子贡献，Fe 的 3d 轨道电子也参与相互作用，铁原子转移电子到氢原子，形成稳定的 Fe—H 化学健。表面覆盖度影响氢原子在 Fe(110)面的吸附强度。Xie[25]与 Shen 等[32]通过改变表面模型的大小，研究了不同覆盖度（0.25、0.5、0.75、1）时，氢原子在 Fe(110)面的吸附。随着吸附氢原子表面覆盖度的升高，由于吸附氢原子之间距离减小，相互排斥作用增强，使得氢原子吸附能降低，氢与表面的作用减弱[33]。

## 3　氢扩散的研究现状

材料表面吸附氢原子后，吸附的氢原子扩散进入内层，扩散进入内部的氢原子会在晶体间隙之间进行扩散。目前氢扩散的主要研究方法分为两大类，一类为试验研究，另一类是通过创建模型进行理论计算。

### 3.1　氢扩散的试验研究

氢扩散的试验研究方法主要有真空释放法、核物理法、氢渗透法[34-35]，其中氢渗透法因设备简单、测量准确快速而被广泛应用。

氢渗透法是利用氢从一侧进入试样，在试样内部扩散，从另一侧逸出，分析氢扩散系数的方法。按照氢的来源，氢渗透法分为电化学氢渗透和气相氢渗透。电化学氢渗透试验利用图 3[36]所示的 Devnathan-Stachurski 双电解池氢渗透装置进行。图 3 中右侧是充氢室，试样右侧表面为阴极，通过恒电流或恒电位充氢在阴极侧发生反应，生成活性原子氢，原子氢在试样表面通过一系列吸附、扩散过程，到达左侧测氢室，被氧化

成为 $H^+$，利用实时检测到的电流，可以分析氢扩散系数、吸附氢浓度。张敬强[37]对低碳钢焊接接头进行电化学氢渗透，研究发现母材稳态扩散电流大于焊缝，氢扩散系数小于焊缝。氢渗透试样的厚度会影响氢扩散系数，试样越薄，材料表面的阻氢效果越明显，氢扩散系数越低。Q960 钢[38]厚度增加到 0.315 mm 时，氢扩散系数基本稳定在 $3.5\times10^{-6}/(cm^2\cdot s)$。X80 管线钢试样厚度大于 1.5 mm 时，氢扩散系数趋于稳定[39]。通过改变充氢室的溶液可以分析不同环境中的氢。Zhang 研究了模拟海水条件下 X70、X80、X100 多种管线钢的氢扩散行为，强度级别最高的 X100 由于表面吸附氢浓度最高，具有最高的氢脆敏感系数[36]。

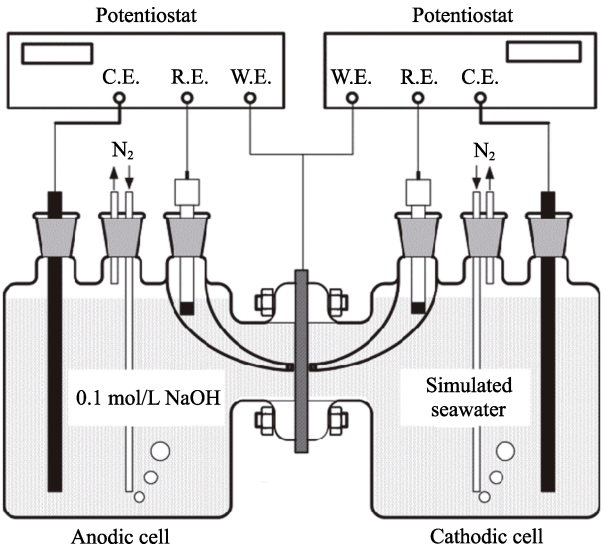



图 3　电化学氢渗透试验装置[36]

Fig.3 Electrochemical hydrogen permeation cells[36]

周成双[40]将电化学氢渗透双电解池的阴极池改造成高压釜，从而进行高压环境下的液体氢渗透试验，研究发现随着 $H_2S$ 分压的增大，X52 内扩散氢含量增多。Zhao[41]则将高压釜内的充氢介质换成含氢气体，在学术界最先开展高压气相氢渗透试验，确定了被测材料氢渗透参数的测算方法，并且利用气相氢渗透试验结合焊接热模拟研究 X80、焊缝、焊接热影响区在模拟煤制气、不同氢分压环境中的氢渗透行为，研究发现焊接热影响区中粗晶区的氢扩散系数最高。气相氢渗透能够更为真实地模拟高压氢环境、含 $H_2$ 煤制气，可以分析气态环境中，压强、温度以及气体掺杂等多种因素对氢扩散的影响规律。

## 3.2　氢扩散模拟计算

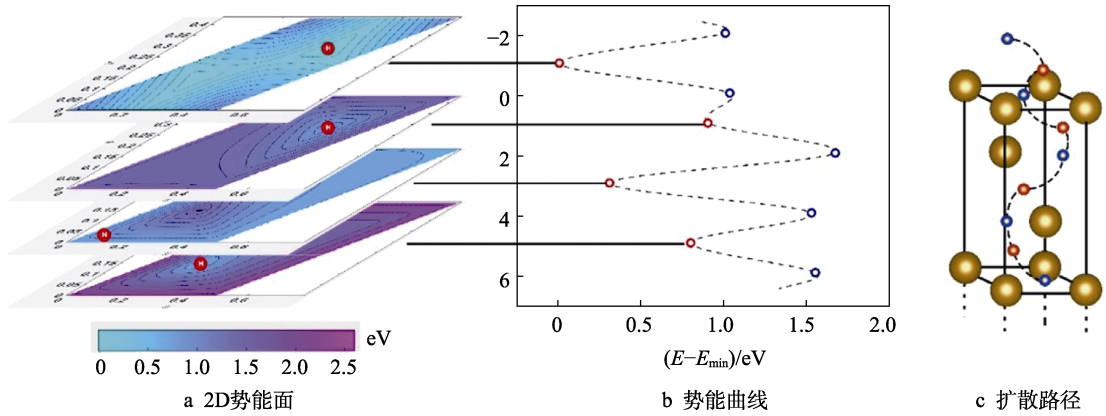
研究人员采用有限元、分子力学与第一性原理多种尺度模拟方法，计算研究氢在钢铁中的扩散。

有限元方法模拟氢扩散利用扩散第一定律、扩散第二定律构建控制方程及本构方程，结合试验测得的氢扩散系数、氢溶解度以及表面吸附氢浓度为边界条件，分析氢在构建模型的分布状态。Zhao[42]利用 ABAQUS 软件构建 X80 钢焊接接头模型，结合工作应力以及焊接残余应力的作用，分析应力对氢分布的影响，研究发现氢明显富集在拉应力集中区域。通过构建均匀分布的铁素体与奥氏体模型，Olden[43]对氢在双相不锈钢中的扩散行为进行了模拟。钟振前[44]利用有限元模拟计算发现，钢中的氢扩散系数与夹杂物的方向性有关：垂直于夹杂物方向的氢扩散系数降低，沿着夹杂物方向，氢扩散系数增大。任学冲[45]利用有限元计算研究发现，钢中夹杂物 MnS 对氢扩散的影响取决于扩散通道效应和陷阱效应的强弱以及第二相的形状、数量和取向。

分子模拟方法利用势函数描述粒子之间的作用力，分析外界条件温度、压强对氢扩散的影响。钢铁内部存在晶界、位错以及空位晶体缺陷，晶体缺陷周围的应力场与 H 原子相互作用，影响氢原子扩散。Liu[46]创建一系列不同角度对称倾斜晶界模型，应用分子动力学模拟氢原子在 αFe 晶界、表面、体相的扩散，发现氢原子在表面的扩散速度最快，体相次之，晶界的扩散系数最低。Sivak[47]研究发现 H 原子在 αFe 内部邻近的四面体间隙之间扩散，随着温度的升高，位错的弹性应力场对氢扩散影响降低。在 αFe 内部螺型位错处，H 原子沿着位错的滑移面、位错线以及垂直位错线方向的扩散能垒各不相同，其中沿着位错线方向以及垂直于位错方向，氢原子扩散困难。H 原子在位错区域的扩散能垒是晶格间隙能垒的 11~13 倍，相应晶格间隙的扩散系数是位错扩散系数的 $10^4$~$10^5$ 倍[48]。Lu[49]研究了 H 原子在含有空位的 αFe 体相内部的扩散过程，空位处的氢原子与空位结合能较大，氢原子扩散困难。温度较低时，大部分时间内 H 原子会被空位捕获，使得氢扩散系数减小；温度的升高使得氢原子活动能力增强，能够脱离空位的束缚进行扩散。

第一性原理计算是指基于量子力学理论的计算方法，通过求解体系粒子的波函数，分析体系的力学、光学、声学等性质。第一性原理计算采用过渡态结构搜索方法，计算 H 原子扩散路径与扩散能垒，分析速率控制步骤以及晶体结构、应变、缺陷等的影响。吸附在表面的 H 原子不是直线运动进入 αFe 内部，而是由吸附位扩散进入内层的四面体间隙，逐步向内层四面体间隙之间跳跃。张凤春[50]研究了 H 原子在 αFe、γFe 体相内部以及 αFe(110)/γFe(111)界面处的扩散过程。H 原子在 αFe 内部扩散能垒较低，更容易在 αFe 内扩散聚集，使得 αFe 的氢脆敏感性增强，裂纹易于萌生在 αFe 相内。Urslaan[51]利用第一性原理计算 H 原子由表面的最优先吸附位，逐层扩散进入 γFe(100)、(110)、(111)面的路径，其中扩散进入(111)面势能面以及对应的路径如图 4 所示。扩散进入(100)、(110)、(111)总扩散能垒分别为 1.4、1.2、1.7 eV，奥体钢的密排面(111)扩散能垒最高，具有较好的阻氢

作用。Jiang[52]计算了 H 原子通过不同表面扩散进入 αFe 的扩散路径以及扩散能垒，氢原子扩散进入 Fe(110)、(100)的能垒分别为 1.02、0.38 eV，体相内部的扩散能垒仅为 0.088 eV。氢原子在体相内部的扩散能垒最低，扩散最容易。Sorescu[53]研究发现，吸附氢原子在 αFe(100)表面吸附位之间的扩散能垒为 1.9 kcal/mol (0.07 eV)，由表面到次表面之间的扩散能垒升高到 9.5 kcal/mol(0.41 eV)，进一步向内层扩散的能垒与体相内部之间的能垒近似。表面处扩散能垒最高，对氢扩散起到阻碍作用，是氢进入内层的速率控制步骤。Li[54]利用 CNEB（Climbing Nudged Elastic Band）过渡态搜索结合零点能校正计算三向应变对 H 扩散的影响。αFe 体相内部随着三向拉应变增加，氢扩散能垒升高，氢扩散系数降低。拉应变增加了间隙 H 原子与邻近 Fe 原子之间的电荷转移，使得 H-Fe 之间的作用增强。表面空位会影响 H 原子扩散过程。Wen[55]研究发现，表面第一层 Fe 原子空位减少氢原子跳跃次数，缩短氢原子扩散路径，扩散能垒由 0.54 eV 降低到 0.53 eV，而第二层 Fe 原子空位提高氢原子的扩散能垒到 0.89 eV。




a 2D势能面　　b 势能曲线　　c 扩散路径

图 4　H 原子扩散进入 γFe(111)面[51]

Fig.4 Hydrogen diffusion through the (111) surface of γFe[51]: a) 2D potential energy surface; b) Potential energy curve; c) Diffusion pathway

有限元方法的模型尺寸为 $10^{-5}$ ~ 1 m，可以分析相、组织、应力变化对氢扩散、氢分布的影响，但是准确程度受到输入试验参数精度以及模型准确性的影响[56]。分子模拟计算可以处理 $10^3$~$10^6$ 个原子体的体系，能够分析晶体内部空位、位错、晶界位置处的氢扩散，但是不能分析原子之间的作用细节。第一性原理计算的模型尺寸为 $10^{-12}$ ~ $10^{-8}$ m，受模型尺寸大小的影响，主要用于研究尺寸较小超晶胞的氢原子扩散过程，计算精度不受试验参数的影响[57-58]。第一性原理计算扩散能够分析氢原子扩散路径、扩散能垒以及应力、点缺陷外加因素的影响，而且可以分析原子之间相互作用的细节。受到模型尺寸的限制，不能分析材料的组织、位错以及晶界对于氢扩散的影响。

## 4　结语

氢在管线钢表面经历物理吸附、解离、化学吸附、扩散一系列连续过程进入管线钢内部。研究人员采用试验以及多种模拟方法对上述过程进行研究，其中氢原子的化学吸附以及氢扩散是研究的主要内容。第一性原理计算因能得到氢和钢铁表面电子之间作用的细节，是现在氢吸附研究的主流方法。在氢扩散研究方面，试验研究能够分析钢铁的组织、相、宏观尺度因素变化对氢扩散的影响；有限元、分子力学、第一性原理多种尺度模拟计算可以分析微区结构变化对扩散的影响。

阻碍氢的吸附和渗透过程，可减少进入管线钢内部的氢含量，降低管线钢的氢脆。钢铁材料内部的应力、组织、晶体缺陷均会影响氢原子扩散。吸附氢原子扩散进入次表层的过程是氢进入管线钢内部的速率控制步骤。氢在表面的吸附以及表层原子的扩散对氢脆有重要影响。氢原子在钢铁表面的吸附以及表层扩散研究主要集中于无缺陷的 αFe 表面。氢与缺陷的相互作用研究主要集中在体相内部。钢铁表面状态的变化对氢吸附以及表层扩散的影响相关报道较少。需进一步开展在含有缺陷的钢铁表面的氢吸附研究，研究表面应力、位错、晶界、相界、合金元素等因素对氢吸附、表层区域氢扩散的影响机理。

**参考文献：**

[1] LIU Z, KENDALL K, YAN X. China progress on renewable energy vehicles: fuel cells, hydrogen and battery hybrid vehicles[J]. Energies, 2019, 12(1): 54-57.

[2] ABE J O, POPOOLA A P I, AJENIFUJA E, et al. Hydrogen energy, economy and storage: review and recommendation[J]. International journal of hydrogen energy, 2019, 44(29): 15072-15086.

[3] TENG Y, WANG Z, LI Y, et al. Multi-energy storage system model based on electricity heat and hydrogen coordinated optimization for power grid flexibility[J]. CSEE

journal of power and energy systems, 2019, 5(2): 266-274.

[4] 张博, 万宏, 徐可忠, 等. 世界各国氢能源经济发展举措分析[J]. 国际石油经济, 2017(9): 65-70.
ZHANG Bo, WAN Hong, XU Ke-zhong, et al. Hydrogen energy economy development in various countries[J]. International petroleum economics, 2017(9): 65-70.

[5] DODDS P E, MCDOWALL W. The future of the UK gas network[J]. Energy policy, 2013, 60: 305-316.

[6] YAZDANI S, DEYMI D M, SALIMIPOUR E. Comprehensive comparison on the ecological performance and environmental sustainability of three energy storage systems employed for a wind farm by using an energy analysis[J]. Energy conversion and management, 2019, 191: 1-11.

[7] KOVAC A, MARCIUS D, BUDIN L. Solar hydrogen production via alkaline water electrolysis[J]. International journal of hydrogen energy, 2019, 44(20): 9841-9848.

[8] 张剑光. 氢能产业发展展望——制氢与氢能储运[J]. 化工设计, 2019, 29(4): 3-6.
ZHANG Jian-guang. Prospect of hydrogen energy industry development hydrogen production and hydrogen storage & transportation[J]. Abstracts of chemical engineering design, 2019, 29(4): 3-6.

[9] KHOSRAVI A, KOURY R N N, MACHADO L, et al. Energy exergy and economic analysis of a hybrid renewable energy with hydrogen storage system[J]. Energy, 2018, 148: 1087-1102.

[10] 马建新, 刘绍军, 周伟, 等. 加氢站氢气运输方案比选[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2008, 36(5): 615-619.
MA Jian-xin, LIU Shao-jun, ZHOU Wei, et al. Comparison of hydrogen transportation methods for hydrogen refueling station[J]. Journal of Tongji University (natural science) , 2008, 36(5): 615-619.

[11] HAN Y D, WANG R Z, WANG H, et al. Hydrogen embrittlement sensitivity of X100 pipeline steel under different pre-strain[J]. International journal of hydrogen energy, 2019, 44(39): 22380-22393.

[12] NANNINGGA N E, LEVY Y S, DREXLER E S, et al. Comparison of hydrogen embrittlement in three pipeline steels in high pressure gaseous hydrogen environments[J]. Corrosion science, 2012, 59: 1-9.

[13] ZHOU C, YE B, SONG Y, et al. Effects of internal hydrogen and surface-absorbed hydrogen on the hydrogen embrittlement of X80 pipeline steel[J]. International journal of hydrogen energy, 2019, 44(40): 22547-22558.

[14] DENG Q, ZHAO W, JIANG W, et al. Hydrogen embrittlement susceptibility and safety control of reheated CGHAZ in X80 welded pipeline[J]. Journal of materials engineering and performance, 2018, 27(4): 1654-1663.

[15] TOOFAN J, WATSONP R. The termination of the α-$Al_2O_3$ (0001) surface: a LEED crystallography determination[J]. 1998, 401(2): 162-172.

[16] RUSSELL B C, CASTELL M R. Reconstructions on the polar $SrTiO_3$ (110) surface: analysis using STM, LEED, and AES[J]. Physical review B, 2008, 77(24): 245414-245420.

[17] LORD A M, EVANS J E, BARNETT C J, et al. Surface sensitivity of four-probe STM resistivity measurements of bulk ZnO correlated to XPS[J]. Journal of physics condensed matter, 2017, 29(38): 384001-384009.

[18] 赵巍, 汪家道, 刘峰斌, 等. $H_2O$ 分子在 Fe(100), Fe(110), Fe(111)表面吸附的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2009, 58(5): 3352-3358.
ZHAO Wei, WANG Jia-dao, LIU Feng-bin, et al. First principles study of $H_2O$ molecule adsorption on Fe(100), Fe(110) and Fe(111) surfaces[J]. Acta physics sinica, 2009, 58(5): 3352-3358.

[19] KIYOHIDE Y. Adsorption of $H_2$ on (110) (111) and stepped (111) iron single crystal surfaces[J]. Japanese journal of applied physics, 1980, 19(10): 1873-1883.

[20] 唐秀艳. 煤制气环境因素对 X80 管线钢氢渗透行为及氢脆敏感性的影响[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016
TANG Xiu-yan. Influence of coal gas environmental factors on hydrogen permeation behavior and hydrogen embrittlement sensibility ofX80 pipeline steel[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2016.

[21] SAVOIE J, RAY R K, BUTRON M P, et al. Comparison between simulated and experimental transformation textures in a Nb microalloyed steel[J]. Acta metallurgica et materialia, 1994, 42(7): 2511-2523.

[22] CHOHAN U K, JIMENEZ M E, KOEHLER S P K. Surface atomic relaxation and magnetism on hydrogen-adsorbed Fe(110) surfaces from first principles[J]. Applied surface science, 2016, 387: 385-392.

[23] 王春璐, 解增忠, 赵毅, 等. $H_2$ 在 Fe,Pt,Ni 表面解离的模拟研究[J]. 石油炼制与化工, 2019, 50(2): 53-59.
WANG Chun-lu, JIE Zeng-zhong, ZHAO Yi, et al. Simulation study on adsorption and dissociation of hydrogen on iron, platinum and nickel metals[J]. Petroleum processing and petrochemicals, 2019, 50(2): 53-59.

[24] XIE W, PENG W, PENG L, et al. Processes of $H_2$, adsorption on Fe(110) surface: a density functional theory study[J]. Applied surface science, 2014, 296(4): 47-52.

[25] 李守英, 赵卫民, 乔建华, 等. CO 与 $H_2$ 在应变 Fe(110) 表面的竞争吸附[J]. 物理学报, 2019, 68(21): 217103-217103.
LI Shou-ying, ZHAO Wei-min, QIAO Jian-hua, et al. Competitive adsorption of CO and $H_2$ on strained Fe(110) surface[J]. Acta physics sinica, 2019, 68(21): 217103-217103.

[26] 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.

[27] NICHTL P W, GOSSMANN J, HAMMER L, et al. Adsorption of hydrogen on Fe(110) at cryogenic temperatures investigated by low energy electron diffraction[J]. Journal of vacuum science &technology A: vacuum, surfaces, and films, 1992, 10(3): 501-507.

[28] MORITZ W, IMBIHL R, BEHM R J, et al. Adsorption geometry of hydrogen on Fe(110)[J]. The journal of chemical physics, 1985, 83(4): 1959-1968.

[29] HAMMER L, LANDSKRON H, NICHTL P W, et al. Hydrogen-induced restructuring of close-packed metal surfaces: H/Ni(111) and H/Fe(110)[J]. Physical review B, 1993, 47(23): 15969-15975.

[30] EDER M, TERAKURA K, HAFNER J. Initial stages of oxidation of (100) and (110) surfaces of iron caused by water[J]. Physical review B, 2001, 64(11): 115426-115432.

[31] JIANG D E, CARTER E A. Adsorption and diffusion energetics of hydrogen atoms on Fe(110) from first principles[J]. Surface science, 2003, 547(12): 85-98.

[32] SHEN X, CHEN J, SUN Y M, et al. Hydrogen diffusion on Fe surface and into subsurface from first principles[J]. Surface science, 2016, 654: 48-55.

[33] CHOHAN U K, JIMENEZ M E, KOEHLER S P K. Surface atomic relaxation and magnetism on hydrogen-adsorbed Fe(110) surfaces from first principles[J]. Applied surface science, 2016, 387: 385-392.

[34] DEVANATHAN M A V, STACHURSKI Z. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium[J]. Proceedings of the royal society A: mathematical, physical and engineering sciences, 1962, 270(1340): 90-102.

[35] 郑传波. 海洋结构用钢在海洋大气中的氢脆机制研究[D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2008.
ZHENG Chuan-bo. Mechanism of hydrogen induced cracking of marine steel in marine atmospheric environment[D]. Qingdao: Chinese Academy of Sciences (Institute of Oceanology), 2008.

[36] ZHANG T, ZHAO W, LI T, et al. Comparison of hydrogen embrittlement susceptibility of three cathodic protected subsea pipeline steels from a point of view of hydrogen permeation[J]. Corrosion science, 2018, 131: 104-115.

[37] 张敬强, 付雷, 王佳杰, 等. 低碳钢焊接接头氢渗透与氢损伤行为分析[J]. 焊接学报, 2014, 35(9): 23-26.
ZHANG Jing-qiang, FU Lei, WANG Jia-jie, et al. Hydrogen permeation and hydrogen damage behavior of lowcarbon steel welded joint[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2014, 35(9): 23-26.

[38] 赵荣, 陈业新. 氢在 Q960 纯净钢中的扩散[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2013, 19(1): 61-66.
ZHAO Rong, CHEN Ye-xin. Hydrogen diffusion in Q960 clean steel[J]. Journal of Shanghai University (natural sience), 2013, 19(1): 61-66.

[39] 张体明. 高压煤制气管线 X80 钢焊接接头的氢致脆化研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
ZHANG Ti-ming. Study on hydrogen embrittlement of X80 pipeline steel welded joints in high pressure coal gas environment[D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2016.

[40] ZHOU Cheng-shuang, ZHENG Shu-qi, CHEN Chang-feng, et al. The effect of the partial pressure of $H_2S$ on the permeation of hydrogen in low carbon pipeline steel[J]. Corrosion science, 2013, 67: 184-192.

[41] ZHAO W, ZHANG T, ZHAO Y, et al. Hydrogen permeation and embrittlement susceptibility of X80 welded joint under high-pressure coal gas environment[J]. Corrosion science, 2016, 111: 84-97.

[42] ZHAO W, YANG M, ZHANG T, et al. Study on hydrogen enrichment in X80 steel spiral welded pipe[J]. Corrosion science, 2018, 133: 251-260.

[43] OLDEN V, SAAI A, JEMBLIE L, et al. Fe simulation of hydrogen diffusion in duplex stainless steel[J]. International journal of hydrogen energy, 2014, 39(2): 1156-1163.

[44] 钟振前, 田志凌, 唐树平. 0Cr16Ni5Mo 钢中条状夹杂物对氢扩散过程的影响[J]. 材料热处理学报, 2016, 37(2): 84-89.
ZHONG Zhen-qian, TIAN Zhi-ling, TANG Shu-ping. Effect of strip inclusion on hydrogen diffusion in 0Cr16Ni5Mo steel[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2016, 37(2): 84-89.

[45] 任学冲, 褚武扬, 李金许, 等. MnS 夹杂对钢中氢扩散行为的影响[J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(2): 232-236.
REN Xue-chong, CHU Wu-yang, LI Jin-xu, et al. Effect of MnS inclusions on hydrogen diffusion in steel[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2007, 29(2): 232-236.

[46] LIU X, XIE W, CHEN W, et al. Effects of grain boundary and boundary inclination on hydrogen diffusion in α-iron[J]. Journal of materials research, 2011, 26(21): 2735-2743.

[47] SIVAK A B, SIVAK P A, ROMANOV V A, et al. Hydrogen diffusion in the elastic fields of dislocations in iron[J]. Physics of atomic nuclei, 2016, 79(7): 1199-1203.

[48] KIMIZUKA H, OGATA S. Slow diffusion of hydrogen at a screw dislocation core in a-iron[J]. Physical review, 2011, 84(2): 0241161-0241166.

[49] LU T, NIU G J, XU Y, et al. Molecular dynamics study of the diffusion properties of H in Fe with point defects[J]. Fusion engineering and design, 2016, 113: 340-345.

[50] 张凤春. 双相不锈钢 $H_2S$ 氢致开裂行为的第一性原理研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2016.
ZHANG Feng-chun. First principles study on the cracking behavior of duplex stainless steel induced by $H_2S$[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2016.

[51] CHOHAN U K, KOEHLER S P K, JIMENEZ M E. Diffusion of hydrogen into and through γ-iron by density functional theory[J]. Surface science, 2018, 672: 56-61.

[52] JIANG D E, CARTER E A. Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles[J]. Physical review B, 2004, 70(6): 064102-064112.

[53] SORESCU D C. First principles calculations of the adsorption and diffusion of hydrogen on Fe(100) surface and in the bulk[J]. Catalysis today, 2005, 105: 44-65.

[54] LI X, GAO C, XIONG X L, et al. Hydrogen diffusion in α-Fe under an applied 3-axis strain: a quantum manifestation[J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40(32):10340-10345.

[55] WEN X, BAI P, HAN Z, et al. Effect of vacancy on adsorption/dissociation and diffusion of $H_2S$ on Fe(100) surfaces: a density functional theory study[J]. Applied surface science, 2019, 465: 833-845.

[56] 吴明辉. Fe-N 系统的第一性原理模拟研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
WU Ming-hui. First principles simulations for the Fe-N system[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2015.

[57] TOGO A, TANAKA I. First principles phonon calculations in materials science[J]. Scripta materialia, 2015, 108: 1-5

[58] DENG Z, WANG Z, CHU I H, et al. Elastic properties of alkali superionic conductor electrolytes from first principles calculations[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(2): 67-74.