doi:10.3969/j.issn.1001-4837.2025.04.001

试验研究

基于TDA方法对Ⅳ型储氢气瓶内胆材料PA11的氢渗透研究

杨　超[1,2,3],薄　柯[1,2,3],江一凡[2,3],周忠警[2,3],柴　森[1],张来明[1],
冯赫驿[1],程　亮[1],骆　辉[1,2,3]

(1.中国特种设备检测研究院,北京 100029;2.嘉兴市长三角氢安全研究中心,浙江嘉兴 314000;
3.国家市场监督管理总局重点实验室(氢能储运装备安全),浙江嘉兴 314000)

摘　要:针对Ⅳ型储氢气瓶内胆材料PA11在高压氢环境下的氢渗透性能问题,基于六阶计算模型的热解析分析(TDA)方法,提出并建立了极限温度与高压氢环境下的非金属材料氢渗透性能测试平台及方法,该方法能够有效测量并计算PA11材料的氢扩散系数、氢溶解系数及氢渗透系数,且与氢渗透试验方法的各参数偏差均在10%以内,表明TDA方法可用于高压氢环境下非金属材料氢渗透特性评价。研究为准确理解Ⅳ型储氢瓶内胆材料PA11在极端条件下氢渗透性能表现提供有效测试手段。

关键词:热解析分析(TDA);氢渗透;扩散系数;摩尔浓度;质量浓度

中图分类号:TH49;TG115　　**文献标志码**:A

Hydrogen permeation study on PA11 liner material of type Ⅳ hydrogen storage cylinder based on TDA method

YANG Chao[1,2,3],BO Ke[1,2,3],JIANG Yifan[2,3],ZHOU Zhongjing[2,3],CHAI Sen[1],ZHANG Laiming[1],
FENG Heyi[1],CHENG Liang[1],LUO Hui[1,2,3]

(1.China Special Equipment Inspection & Research Institute,Beijing 100029,China;2.Yangtze River Delta Hydrogen Safety Research Center,Jiaxing 314000,China;3.Key Laboratory of Safety of Hydrogen Energy Storage and Transportation Equipment for State Market Regulation,Jiaxing 314000,China)

Abstract: To address the issue of hydrogen permeation performance of PA11, the liner material of Type Ⅳ hydrogen storage cylinder, under high-pressure hydrogen environment, based on the thermal desorption analysis (TDA) method with a sixth-order calculation model, a test platform and method for hydrogen permeation performance of non-metallic materials under extreme temperature and high-pressure hydrogen environment were proposed and established. This method can effectively measure and calculate the hydrogen diffusion coefficient, hydrogen solubility coefficient and hydrogen permeability coefficient of PA11 material, and the deviation of each parameter from the hydrogen permeation test method is within 10%, indicating that the TDA method can be used to evaluate the hydrogen permeation characteristics of non-metallic materials in high-pressure hydrogen environment. The research provides an effective testing means for accurately understanding the hydrogen permeation performance of PA11, the liner material of Type Ⅳ hydrogen storage cylinder, under extreme conditions.

Key words: thermal desorption analysis (TDA); hydrogen permeability; diffusion coefficient; molar concentration; mass concentration

收稿日期:2025-02-25　**修回日期**:2025-03-30

基金项目:国家市场监督管理总局科技计划项目(2023MK202);国家市场监督管理总局重点实验室(氢能储运装备安全)开放基金项目(QNCYZBAQ-2025-006)

0 引言

目前，在全球能源结构中，化石燃料占据重要地位，由此引发的全球变暖和温室气体排放问题日益严峻[1]。为缓解这一困境，人类积极探寻更为环保的能源资源，以降低对传统燃料的依赖。氢气因其环保特性和广阔的应用前景，在众多能源替代品中脱颖而出。氢气的制取来源广泛，除了可从化石原料中提取外，更主要的来源是阳光、风力、水力及核能等清洁能源。随着氢燃料在各行业的应用日益广泛，构建与之适配的全新基础设施迫在眉睫[2-6]。

在氢能基础设施领域，高压气瓶作为主要的储氢方式被广范应用[7]。然而，高压氢气分子尺寸极小，具有强大的渗透性，几乎可以渗透所有材质。当氢气渗透到橡胶、塑料等有机聚合物材料中时，会以双原子气体形态存在，对材料的形态结构产生潜在影响。在快速减压的情况下，可能引发“快速减压失效”现象，导致机械损伤。具体而言，高压氢气在聚合物内部扩散，填充内部的自由空间、空腔或空隙。当氢气压力迅速降低时，被困在空腔内的氢气无法及时逸出，从而造成材料起泡或破裂，造成永久性损伤[8-9]。在氢能基础设施中，这种现象对聚合物组件，如O形密封圈、氢燃料汽车内部的Ⅳ型储氢瓶内胆等损害尤为明显。因此，深入研究这种失效模式，开发出更为可靠、坚固的聚合物材料系统至关重要。同时，准确测量氢气在聚合物材料中的传输特性，如扩散系数等，不仅能为新型材料的选择提供依据，还能助力优化现有材料性能，从而确保氢能基础设施的安全、稳定运行。

氢气渗透性在聚合物中的过程遵循3个步骤：首先，塑料内胆的一侧壁面吸附或溶解气体分子；接着，气体分子在聚合物内依据浓度梯度进行扩散；最后，在较低压力环境下，渗透物质从聚合物中解析至另一侧界面。这一过程可用气体的氢溶解系数和氢扩散系数来表征。STERN等[10-11]深入探讨了压力对渗透率的影响，特别是在5.5 MPa氢环境下聚合物材料的渗透性能，并讨论了自由体积与气体溶解的关系。NAITO等[12]则考虑了气体分子大小和溶解度对扩散的影响，将渗透率的压力依赖性细分为静水压力和浓度两个因素，并给出了8 MPa下的试验结果。SUN等[13]对含特殊无机填料的聚酰胺6（PA6）板样进行了深入研究，在不同温度和压力（最高至65 MPa）下评估了其氢气渗透性，并揭示了无机填料的“迷宫效应”如何提高气体的阻隔性能。国外已有相关研究将TDA方法用于非金属材料氢渗透性能的研究。JUNG等[14]建立了基于TDA-GC方法的应用融合分析程序，并应用于氢气密封材料EPDM橡胶的氢渗透性能研究；FUJIWARA等[15]通过对比HTHP（高温高压）方法与TDA方法评估材料渗透性能的结果，验证了TDA方法的可靠性。然而，目前国内尚无基于TDA分析法对Ⅳ型储氢瓶材料（PA11）在高压氢气（约90 MPa）环境中的氢渗透性能研究，同时大部分采用HTHP方法对塑料内胆氢渗透性能进行试验研究，仅用单一方法研究得到的试验结果可靠性不高。本文通过引入TDA方法，通过将2种试验方法的结果进行对比验证，可以有效提高在塑料内胆氢渗透性能试验研究结果方面的可靠性。为此，开展色谱质谱TDA装置及TDA方法的开发和研究工作，旨在针对Ⅳ型储氢瓶内胆材料（PA11）的氢渗透性能进行深入研究。该方法将有助于更准确地了解材料在极端条件下的性能表现，为储氢技术的进一步发展提供有力支持。

1 气体在固体材料中的扩散理论

在非稳态条件下，扩散量和扩散粒子的浓度随时间的变化而变化，其扩散规律符合菲克扩散第二定律[16]：

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) \tag{1}$$

式中，$\partial C/\partial t$为C在时间上的导数；C为在特定初始与边界条件下的氢浓度；D为氢扩散系数；$\partial^2 C/\partial x^2$，$\partial^2 C/\partial y^2$，$\partial^2 C/\partial z^2$分别为$C$关于$x$，$y$，$z$坐标的二阶偏导数。

初始状态时，氢浓度保持均匀且稳定。充满氢气的聚合物从高压环境转移到TDA装置后，会因内外压力差使氢气从聚合物中析出。其氢气释放过程遵循菲克第二定律的扩散原理，结合最小二乘法，样品内残余氢气量随时间的变化如下[17-18]：

$$C_{\mathrm{H}}(t)=\frac{32}{\pi^2}C_{\mathrm{H}_0}\left[\sum_{n=0}^{\infty}\frac{e^{-(2n+1)^2\pi^2 Dt/\alpha^2}}{(2n+1)^2}\right]\left(\sum_{n=1}^{\infty}\frac{e^{-D\beta_n^2 t/r^2}}{\beta_n^2}\right) \tag{2}$$

式中，$C_{\mathrm{H}}(t)$为剩余氢浓度；C_{H_0}为试样平衡状态时的氢气质量浓度；α为样品厚度；r为样品半

径；β_n为零阶贝塞尔函数的根。

由于聚合物PA11材料减压后，其材料内部与外部环境间的压力差造成氢气分布出现异常，这种现象可归因于不连续性。在式(2)中，只有当时间t足够大时，前两项或前三项的求和才对$C_H(t)$值产生显著影响；在模型五阶以下，式(2)难以收敛。因此，为实现精准分析，至少需要用五阶以上模型解析进行拟合，本研究选取六阶模型解析进行计算。

2 气相色谱质谱TDA方法

气相色谱质谱TDA方法是一种用于分离并测量试样排放混合气体中各类气体的方法。该方法通过流量控制器精确控制氮气(作为载气)流速，实现稳定输送。图1示出TDA方法的详细流程。

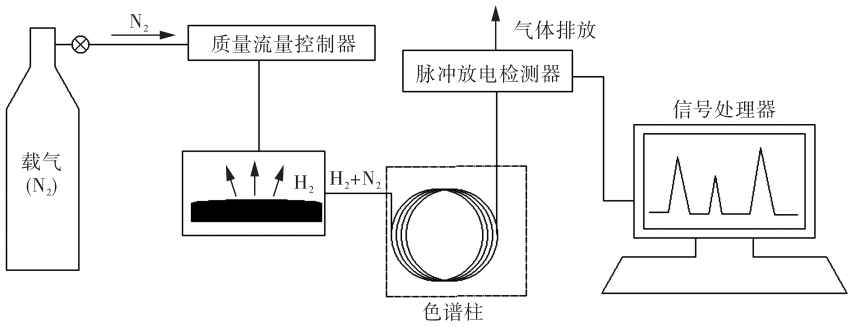

图1 TDA分析流程

Fig.1 TDA analysis process

分析的样品被放置在进样器内，样品的解析气与载气混合后，通过进样器送入气相色谱质谱柱。脉冲放电检测器将分离出的气体组分转化为电信号，这些信号被传送至信号处理设备，从而得到各气体组分的峰值。通过测量这些峰值的面积并进行积分，可以精确地得出试样中释放气体的摩尔浓度，进一步分析气体的渗透特性。

图2示出PA11材料试样压力分析过程。根据GB/T 42610—2023《高压氢气瓶塑料内胆和氢气相容性试验方法》，将待试验试样置于绝对压力1 000~5 000 Pa、温度65 ℃下的真空干燥箱内进行干燥处理，直至试样在24 h内的质量损失小于0.1%，以有效去除试样内部的水分；取出试样放入到高压反应釜中，在特定的温度下，对反应釜充入氢气并达到特定的压力，且保持至少24 h，确保氢气充分渗透进试样内部，直至达到饱和状态。待试样达到饱和状态后，以稳定的速率进行减压，将高压反应釜内压力逐渐降低至大气压。在减压完成后，从高压反应釜中取出试样，放入到TDA装置中，并立即打开气相色谱质谱仪对析出的氢气进行测量。从高压反应釜降至大气压力的时刻被设定为TDA分析方法的时间零点(t=0)。在降压后，由于从高压反应釜拿出试样到放入TDA装置中存在时间间隔，部分溶入试样的氢气逃逸到空气中，导致计算产生误差。该时间间隔内的这部分氢气，在后续计算分析中是需要考虑的重要因素。因此，整个过程需要精确控制时间和压力，以确保测量结果的准确性和可靠性。

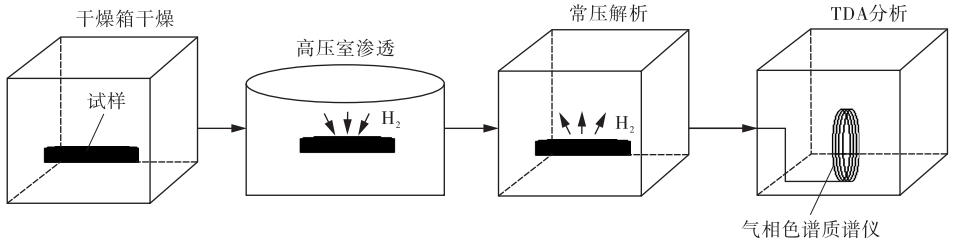

图2 TDA方法分析流程

Fig.2 TDA method analysis process

通过TDA分析法测量PA11材料中氢渗透性能的详细流程如下。

(1)试样制备。首先，将PA11材料试样切割成预定的直径和厚度，并将其放到专用的干燥箱中，且至少保持24 h的干燥过程；待干燥完成后，用镊子夹出试样，用质量天平测量质量，用密度计测量密度，随后将其放置于高压反应釜中。

(2)高压氢渗透。在进行PA11材料试样高压

氢渗透试验前，首先通入4 MPa、纯度为99.999%的高纯氮气对高压反应釜进行3次置换，随后用4 MPa、纯度为99.999%的高纯氢气进行3次置换，其中置换停留时间均为30 s，确保环境纯净无杂质；随后，将PA11材料试样置于高压反应釜中；接着，将高纯度的氢气（纯度达99.999%）充至所需压力，细致观察反应釜中的压力变化，确保无泄漏现象。同时，需确保氢气充分渗透试样并达到饱和状态，以及试验数据的可靠性，保压时间不得少于24 h。

（3）高压反应釜减压。在经过24 h的保压后，需启动高压反应釜的减压阀，按照气瓶正常使用过程中的泄压速率（0.0389 MPa/s）进行降压（特别提醒，需密切关注并记录从减压完成到试样被置于TDA装置的时间，因为这一时间段的数据对于后续计算D值和C_{H_0}值至关重要）。

（4）TDA过程。在减压过程的后期阶段，需预先设置TDA系统，确保氮气流量恒定于45 mL/min。随后，将PA11材料试样从高压反应釜中移至TDA装置。在此过程中，载气（氮气）带动装置中试样释放的氢气，将其送至气相色谱质谱仪，从而准确测定样品气中的氢气摩尔量。

（5）气相色谱质谱分析。当气相色谱质谱仪测得的氢摩尔浓度降到0，并持续一段时间仍为0时，可停止测量。

3 TDA分析试验系统

3.1 系统搭建

搭建的TDA分析系统主要由高压反应釜装置、TDA装置、气相色谱质谱采集分析系统和高压供氢及置换系统组成，如图3所示。高压反应釜装置置于温度试验箱内，为试样提供高压恒温的氢环境，以便氢气充分渗透进试样；TDA装置用于采集充满氢试样在试验温度下解析出的氢气；气相色谱质谱采集分析系统对采集到的解析氢气进行分析，获取TDA曲线；高压供氢及置换系统为试验管路及高压反应釜提供高压氢气，同时，通过控制系统实现增压系统的远程操控、参数展示、信息传输、安全防护及实时监测等功能，极大地提升了试验的便捷性和安全性。

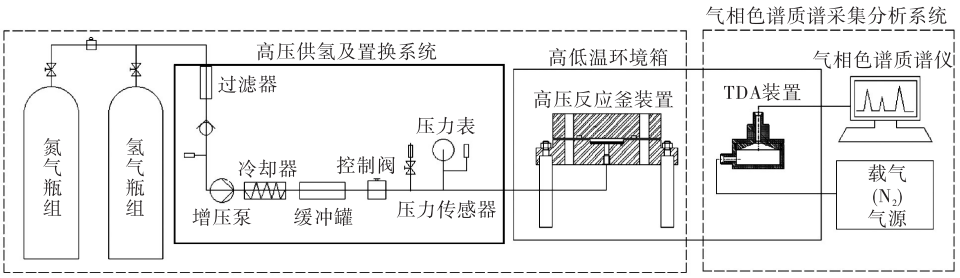

图3 TDA分析系统

Fig.3 TDA analysis system

3.1.1 高压反应釜装置

高压反应釜装置主要由上端盖、下端盖、高压腔体、密封圈、支腿等构成，其设计结构和实物图分别如图4、图5所示。在实际使用过程中，高压储氢气瓶的公称工作压力为70 MPa，充装过程中最高压力可达87.5 MPa。因此，高压反应釜的设计压力为100 MPa，而试验压力最高为90 MPa。同时，考虑到高压反应釜在高压、临氢、疲劳的工作环境下长期运行，对材料的抗氢脆性能有较高要求。因此，材料选取316L，且其镍含量大于12%，镍当量大于28.5%。

3.1.2 TDA装置

TDA装置由上端盖、下端盖、载气入口、混合气出口等构成，其实物图如图6所示。从载气入口往装置内通入固定流速的高纯氮气作为分析载气，与解析出的氢气混合形成待分析混合气。随后，混合气体经由混合气出口通入气相色谱质谱仪进行解析氢气量的分析。为确保测试的精确性，该装置采用密封螺纹，可有效防止氢气从缝隙中泄漏，严格保障样品气的完整性。

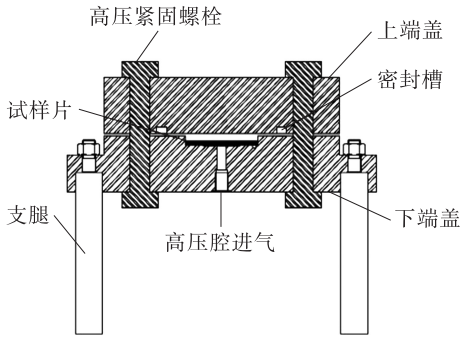

图4 高压反应釜结构示意

Fig.4 Schematic diagram of high-pressure reactor structure

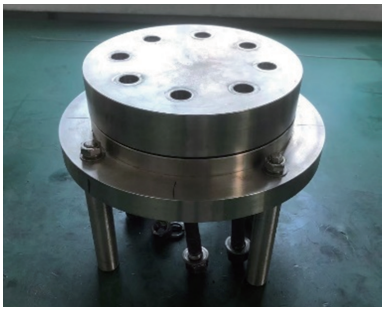

图5 高压反应釜实物

Fig.5 Physical object of high-pressure reactor



图6 TDA装置实物

Fig.6 Physical object of TDA device

3.1.3 气相色谱质谱采集分析系统

将TDA装置输出的混合样品气导入气相色谱质谱仪（见图7）。气相色谱质谱仪能够精确分析出混合气中解析氢气的成本比例，获取氢气解析量，从而得到试样的氢气TDA曲线。为了确保测试的准确性，系统各部件连接紧密，严格防止样品气泄漏。

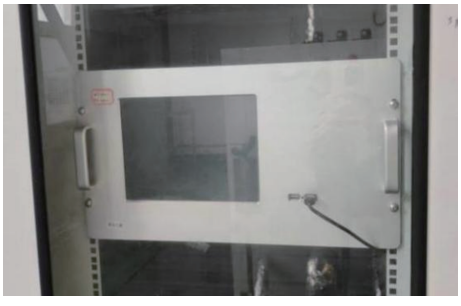

图7 气相色谱质谱仪

Fig.7 Gas chromatograph-mass spectrometer

3.1.4 高压供氢及置换系统

高压供氢及置换系统是TDA分析系统中不可或缺的关键装备，它由高纯氢气瓶、增压器、缓冲罐、调控阀和过滤器等部件组成，如图8所示。增压器连接氢气和氮气管路，其出口与高压腔体紧密相连。在试验开始前，向高压腔体及其管路依次通入低压纯度为99.999%的高纯氮气和高纯氢气进行全面吹扫和置换，分别吹扫置换至少3次，确保氧气（体积分数小于1×10^{-6}）和水含量（体积分数小于5×10^{-6}）达到试验的严格需求。为保证试验数据的准确性，设有专门的试验支路气体取样模块进行取样。同时，通过控制软件，控制升压系统对管路系统进行升压、保压远程控制。操作过程中通过软件控制可以时刻关注压力变化，防止氢气泄漏，既方便升压，又保障试验安全，确保试验顺利进行。

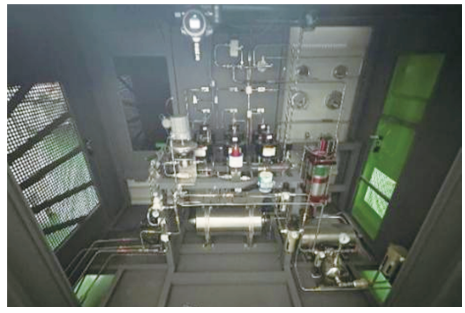

图8 高压供氢及置换系统管路示意

Fig.8 Schematic diagram of the high-pressure hydrogen supply and replacement system pipeline

3.2 试验分析计算软件开发

3.2.1 TDA分析气体换算

假设一定体积和温度下的理想气体方程如下：

$$PV=nRT \tag{3}$$

式中，P为压力，MPa；V为色谱质谱柱中混合气体的体积，m^3；n为混合气体的总摩尔数，mol；R为气体常数，$m^3\cdot MPa/(mol\cdot K)$；$T$为色谱质谱柱中的温度，K。

在计算过程中，将从TDA分析室传送到气相色谱质谱柱中的混合样品体积1×10^{-8} m^3和在常温常压下的气体常数R=8.205×10^{-6} $m^3\cdot MPa/(mol\cdot K)$一同代入式（4），可计算混合气体的总摩尔数$n$。

$$n=\frac{PV}{RT}=4.090\times10^{-7}\ \text{mol} \tag{4}$$

气相色谱质谱仪测量数值为氢气的摩尔浓度，且色谱质谱柱中的混合气为氢气和氮气，因此，气相色谱质谱柱中的氢气的摩尔数如下：

$$n_{H_2}=C_{mol}\left(n_{H_2}+n_{N_2}\right)=C_{mol}n \tag{5}$$

式中，C_{mol}为气相色谱质谱柱样品气体中氢气的摩尔浓度。

将上述氢的摩尔浓度转换为质量浓度：

$$C_{wt}=C_{mol}\left(\frac{nm_{H_2}}{m_s}\right)\left(\frac{v_{N_2}}{V}\right)=\frac{C_{mol}Pm_{H_2}v_{N_2}}{m_sRT} \tag{6}$$

式中，m_{H_2}为氢气的摩尔质量，g/mol，取m_{H_2}=2.018 g/mol；m_s为试样的质量，g；v_{N_2}为氮气载气的流量，m^3/s，取v_{N_2}=7.497×10^{-7} m^3/s；T为试验温度，K。

3.2.2 软件开发

试验系统中采集设备获取到的数据为充氢试样TDA释放出的氢气摩尔浓度，首先需换算成与试样质量相关的质量摩尔浓度，再通过对转化后的数据进行相关计算，得到试样的氢扩散系数。相关计算处理过程如下：首先，对氢气质量摩尔浓度数据曲线进行积分，得到试样在充满氢时的总浓度；然后，通过将总浓度依次扣除每个时刻试样释放的氢气浓度，以获取试样内部残留氢气浓度在TDA过程中的变化曲线；最后，采用式(2)的解析模型对变化数据曲线进行拟合，得到扩散系数D。在计算过程中需要注意的是：通过分析得到的TDA试样内部氢浓度曲线，是以仪器开始采集到数据的时间为时间零点，忽略了试样从高压室转移到采集仪器之间的数据，因此在曲线拟合时，需将待拟合数据沿时间轴移动对应时间。

针对上述数据换算过程与计算方法，开发了一套用于TDA试验求解氢扩散系数的软件。该软件将数据处理与计算过程集成于一体，通过输入采集数据、试验温度、试验压力、解析温度及试样信息等数据参数，自动计算获取试样的氢扩散系数，其中处理时间为试样从高压室转移到采集仪器的时间。有效简化了试验结束后的人为处理和计算过程，降低了人为计算带来的误差，提高了试验效率和结果的可靠性。

4 塑料内胆材料试验研究

4.1 材料试样的制备和选取

试验选取2组材料相同的储氢气瓶内胆材料PA11试样，在试验温度30 ℃下，开展不同试验压力氢环境下的TDA分析试验和氢渗透分析试验。其中，TDA分析试样为圆形，直径为13 mm，厚度根据试样厚度选取(文中研究试样厚度为4 mm)。制备的试样如图9所示。材料试样尺寸及试验条件见表1。



图9 PA11试样

Fig.9 PA11 sample

表1 材料试样尺寸及试验条件

Tab.1 Material sample size and test conditions

编号	试验方法	试验压力/MPa	试验温度/℃	试样直径/mm	试样厚度/mm	试样质量/g	试样密度/(g·m^{-3})
1	TDA分析	90	30	13	4	0.560 9	0.987
2	氢渗透分析	90	30	78	4	—	—
3	TDA分析	80	30	13	4	0.577 7	0.986
4	氢渗透分析	80	30	78	4	—	—

4.2 试验结果对比分析

使用TDA分析系统，针对表1中不同试验条件下的PA11圆片试样开展氢渗透参数测试。得到PA11圆片试样TDA氢浓度随采样时间演变的氢气摩尔浓度曲线如图10所示，其中，2组试验相邻2次采样时间间隔为133 s。

在TDA试验过程中，应尽量缩短充氢结束到开始解析的处理时间间隔(文中试验处理时间均控制在2 min以内)，并记录处理时间，在软件进行数据处理时，通过时间顺移拟合弥补处理过程中损失的氢气。同时，需尽量缩短处理时间，若时间过长，会使试样损失氢气过多，从而导致软件拟合无法降低由于时间过长而逸散氢气过多造成的误差，求取的氢扩散系数存在较大差异。文中未对不同处理时间的试验结果进行具体对比分析，但考虑试验过程及对最终结果的影响，建议将处理时间控制在5 min以内。

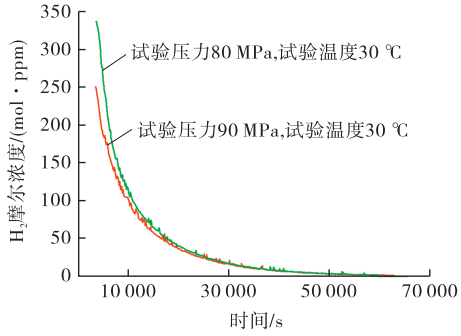

图10 氢气摩尔浓度曲线

Fig.10 Molar concentration curve of hydrogen

由于文中使用色谱质谱仪测量的是一段时间内的氢气摩尔浓度(近似为瞬时浓度)，而扩散系数求解过程中需要的是氢气质量浓度，所以根据

式(6)将氢气摩尔浓度转换成氢气质量浓度，同时为精确获取PA11试样在高压氢环境处理之后，渗透进试样的总氢气量，对每秒钟分析得到的氢气质量浓度进行积分，并将总积分浓度扣除不同时间分析得到的累计氢气质量浓度，从而得到氢气在不同时间的剩余质量浓度曲线，如图11所示。

将贝塞尔函数六阶根β_1=2.796，β_2=12.758，β_3=14.119，β_4=15.121，β_5=15.961，β_6=17.095作为初始参数代入式(2)，并对氢气质量浓度曲线进行拟合，得到PA11材料的氢气扩散系数D。同时，通过曲线拟合，得到0时刻氢气质量浓度C_{H_0}，并结合式(7)，计算出氢溶解系数S，最后根据P_e=DS，可求得氢渗透系数P_e，具体结果见表2。

$$S=\frac{C_{H_0}\rho}{2P} \tag{7}$$

式中，ρ为试样密度，g/cm^3；P为试验压力，MPa。

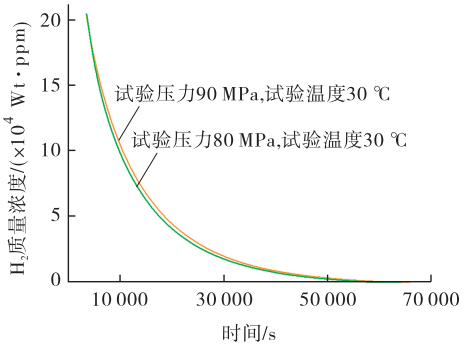

图11 氢气质量浓度曲线

Fig.11 Hydrogen mass concentration curve

表2 TDA方法和氢渗透方法结果对比

Tab.2 Comparison of results between TDA method and hydrogen permeation method

编号	试验方法	试验压力/MPa	氢渗透系数/(mol·m·m^{-2}·s^{-1}·Pa^{-1})	氢渗透系数偏移率/%	氢扩散系数/(m^2·s^{-1})	氢扩散系数偏移率/%	氢溶解系数/(mol·m^{-3}·Pa^{-1})	氢溶解系数偏移率/%
1	TDA	90	4.009×10^{-16}	1.55	1.024×10^{-10}	9.94	3.915×10^{-6}	7.64
2	氢渗透分析	90	3.948×10^{-16}		9.314×10^{-11}		4.239×10^{-6}	
3	TDA	80	4.298×10^{-16}	2.95	1.017×10^{-10}	9.60	4.226×10^{-6}	6.09
4	氢渗透分析	80	4.175×10^{-16}		9.280×10^{-11}		4.500×10^{-6}	

根据笔者在文献[19]中提供的氢渗透试验装置和计算方法，对相同试验条件下的试验开展氢渗透性能试验测试研究，得到氢气渗透量的摩尔浓度曲线，如图12所示。同时，对试样的氢渗透各表征系数进行计算，并与TDA方法的结果进行对比，如表2所示。

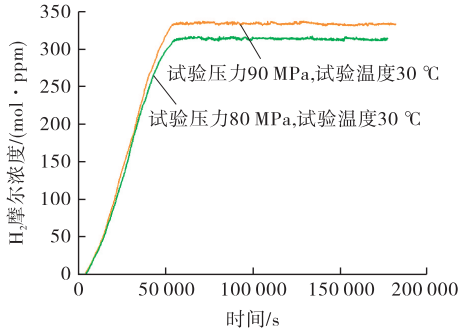

图12 氢气渗透曲线

Fig.12 Hydrogen permeation curve

可以看出，TDA方法计算得到的氢渗透系数、氢扩散系数和氢溶解系数与氢渗透方法的最大偏移率分别为2.95%，9.94%和7.64%，均不超过10%。表明上述六阶贝塞尔初始参数在用TDA方法计算扩散系数过程的可行性和准确性。同时，由氢溶解系数和氢渗透系数的偏差率，也证实了TDA方法进行氢渗透试验的可行性。

5 结论

(1)搭建了TDA分析法试验系统。文中搭建的TDA分析试验系统主要由高压反应釜装置、TDA装置、气相色谱质谱采集分析系统和高压供氢及置换系统四个关键部分组成，用于开展非金属材料的TDA分析试验。

(2)提出了新的计算程序。采用气相色谱质谱法，分析了饱和渗透氢气的PA11试样在TDA过程中的氢气释放量。基于六阶TDA模型开发了TDA试验计算程序，并测试评价了材料的氢扩散性能，进一步提高TDA方法的普适性。

(3)提出了基于TDA的材料氢溶解系数及氢渗透系数的计算方法。通过建立氢气质量浓度C_{H_0}与试验压力P之间的联系，得到材料的氢溶解系数，进而得到氢渗透系数。

(4)验证了TDA方法试验结果的可靠性。通过比较TDA和氢渗透两种分析方法的试验结果，发现氢渗透特性各参数的计算结果偏移率均低于10%，证实了TDA分析法在非金属材料氢渗透特性研究的可行性和可靠性，其结果值得信赖。

参考文献：

[1] ERIKSSON E L V, GRAY E M. Optimization and integration of hybrid renewable energy hydrogen fuel cell energy systems – A critical review [J]. Applied Energy, 2017, 202: 348–364.

[2] JAIN I P. Hydrogen the fuel for 21st century [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34: 7368–7378.

[3] AJANOVIC A, HAAS R. Economic prospects and policy framework for hydrogen as fuel in the transport sector[J]. Energy Policy, 2018, 123: 280–288.

[4] KURTZ J, SPRIK S, BRADLEY T H. Review of transportation hydrogen infrastructure performance and reliability [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(23): 12010–12023.

[5] GREENE D L, OGDEN J M, LIN Z. Challenges in the designing, planning and deployment of hydrogen refueling infrastructure for fuel cell electric vehicles [J]. eTransportation, 2020, 6: 100086.

[6] BETHOUX O. Hydrogen fuel cell road vehicles and their infrastructure: An option towards an environmentally friendly energy transition[J]. Energies, 2020, 13(22): 6132.

[7] ZHENG J Y, LIU X X, XU P, et al. Development of high pressure gaseous hydrogen storage technologies [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(1): 1048–1057.

[8] JARAVEL J, CASTAGNET S, GRANDIDIER J C, et al. On key parameters influencing cavitation damage upon fast decompression in a hydrogen saturated elastomer[J]. Polymer Testing, 2011, 30(8): 811–818.

[9] SCHRITTESSER B, PINTER G, SCHWARZ T, et al. Rapid gas decompression performance of elastomers – A study of influencing testing parameters[J]. Procedia Structural Integrity, 2016, 2: 1746–1754.

[10] STERN S A, SAMPAT S R, KULKARNI S S. Tests of a "free volume" model of gas permeation through polymer membranes. II. Pure Ar, SF_6, CF_4, and $C_2H_2F_2$ in polyethylene[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1986, 24(10): 2149–2166.

[11] STERN S A, FANG S–M, FRISCH H L. Effect of pressure on gas permeability coefficients. A new application of "free volume" theory[J]. Journal of Polymer Science Part A–2: Polymer Physics, 1972, 10(2): 201–219.

[12] NAITO Y, MIZOGUCHI K, TERADA K, et al. The effect of pressure on gas permeation through semicrystalline polymers above the glass transition temperature [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1991, 29(4): 457–462.

[13] SUN Y, LYU H, ZHOU W, et al. Research on hydrogen permeability of polyamide 6as the liner material for type IV hydrogen storage tank[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(46): 24980–24990.

[14] JUNG J K, KIM I G, CHUNG K S, et al. Gas chromatography techniques to evaluate the hydrogen permeation characteristics in rubber: ethylene propylene diene monomer [J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 4859.

[15] FUJIWARA H, ONO H, OHYAMA K, et al. Hydrogen permeation under high pressure conditions and the destruction of exposed polyethylene-property of polymeric materials for high-pressure hydrogen devices[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(21): 11832–11848.

[16] DING S, PETUSKEY W T. Solutions to Fick's second law of diffusion with a sinusoidal excitation [J]. Solid State Ionics, 1998, 109(1/2): 101–110.

[17] JUNG J K, KIM I G, KIM K T, et al. Evaluation techniques of hydrogen permeation in sealing rubber materials[J]. Polymer Testing, 2021, 93: 107016.

[18] JUNG J K, KIM I G, CHUNG K S, et al. Analyses of permeation characteristics of hydrogen in nitrile butadiene rubber using gas chromatography [J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 267: 124653.

[19] 杨超，张来明，江一凡，等. Ⅳ型储氢气瓶塑料内胆材料厚度对渗透性能的影响及渗透参数计算方法研究[J]. 压力容器，2025，42(1)：54–60.
YANG C, ZHANG L M, JIANG Y F, et al. Study on the effect of polymer liner thickness on hydrogen permeation performance and calculation methods for permeation parameters in type Ⅳ hydrogen storage cylinders [J]. Pressure Vessel Technology, 2025, 42(1): 54–60.

作者简介：杨超(1988)，男，工程师，主要从事压力容器结构完整性、国家标准和安全技术等研究工作，通信地址：314000 浙江省嘉兴市平湖市明君路 167 号中国特种设备检测研究院氢能储运装备安全重点实验室，E-mail：yangchao11yy@163.com。

通信作者：骆辉(1980)，男，高级工程师，主要从事承压类特种设备安全性能、无损检测技术等研究工作，通信地址：200949 上海市宝山区罗东路 1505 号中国特种设备检测研究院上海长管拖车检验站，E-mail：495845643@qq.com。

本文引用格式：

杨超，薄柯，江一凡，等. 基于 TDA 方法对Ⅳ型储氢气瓶内胆材料 PA11 的氢渗透研究[J]. 压力容器，2025，42(4)：1–8.

YANG Chao, BO Ke, JIANG Yifan, et al. Hydrogen permeation study on PA11 liner material of type Ⅳ hydrogen storage cylinder based on TDA method[J]. Pressure Vessel Technology, 2025, 42(4): 1–8.