

团 体 标 准

T/CAS XXXX—XXXXX

塑料及橡胶材料氢气渗透性试验方法 压差法

Test method for hydrogen permeability of plastic and rubber materials: pressure difference method

(工作组讨论稿)

(本草案完成时间: 2023-06-01)

XXXXX - XX - XX 发布

XXXXX - XX - XX 实施

内部讨论资料，
严禁非授权使用

目次

前言..... II

1. 范围..... 3

2. 规范性引用文件..... 3

3. 术语、定义和符号..... 3

4. 试验原理..... 4

5. 试验装置..... 4

7. 试样..... 7

8. 试验程序..... 7

9. 试验报告..... 9

内部讨论资料，
严禁非授权使用

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由华南理工大学提出。

本文件由中国标准化协会归口。

本文件起草单位：华南理工大学、国家电投集团科学技术研究院有限公司、国家石油天然气管网集团有限公司科学技术研究总院分公司、承德市精密试验机有限公司、上海百若试验仪器有限公司、特瑞斯能源装备股份有限公司、中国市政工程华北设计研究院有限公司、广东省特种设备检测研究院顺德检测院、四川省特种设备检验研究院、上海海洋大学、西南石油大学、广东省特种设备检测研究院。

本文件主要起草人：周池楼、李鑫、李红星、郑童申、彭世垚、欧阳鑫、裴业斌、王新华、林新生、郑安力、杜建梅、李运泉、干兵、刘亚玲、李木林、赵伟、宴萍、曹宇、岑康、夏莉、宋斌、代敏雪。

塑料及橡胶材料氢气渗透性试验方法 压差法

1. 范围

本文件规定了采用压差法测定塑料及橡胶材料氢气渗透性的试验原理、试验装置、试样、试验程序和试验报告。

本文件适用于压力不超过100MPa，温度不低于-40℃且不高于180℃的临氢环境用塑料及橡胶材料氢气渗透性试验。

2. 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 2918-2018 塑料 试样状态调节和试验的标准环境

GB/T 2941 橡胶物理试验方法试样制备和调节通用程序

GB/T 3634.2 氢气第2部分：纯氢、高纯氢和超纯氢

GB 4962-2008 氢气使用安全技术规程

GB/T 6672 塑料薄膜和薄片厚度测定机械测量法

GB/T 29729 氢系统安全的基本要求

GB/T 34542.1 氢气储存输送系统 第1部分：通用要求

GB 50516 加氢站技术规范

TSG 21 固定式压力容器安全技术 监察规程

3. 术语、定义和符号

下列术语、定义和符号适用于本文件。

3.1

氢气透过率 Hydrogen gas transmission rate

在塑料及橡胶试样两侧的单位压力差下，单位时间内透过试样单位面积的氢气的摩尔数。

3.2

氢气渗透系数 Hydrogen gas permeability coefficient

在塑料及橡胶试样两侧的单位压力差下，单位时间内透过试样单位面积、单位厚度的氢气的摩尔数。

3.3

氢气扩散系数 Hydrogen gas diffusion coefficient

在单位浓度梯度下，单位时间内垂直通过单位面积试样所扩散氢气的摩尔数。

3.4 符号

下列符号适用于本文件。

H_2GTR 氢气透过率, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$;

P 氢气渗透系数, $\text{mol} \cdot \text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$;

D 氢气扩散系数, m^2/s ;

V 低压腔内部体积, m^3 ;

p_h 高压腔试验压力, Pa ;

p 低压腔压力, Pa ;

T 试验温度, K ;

d 试样厚度, m ;

θ 滞后时间, s ;

A 渗透试验时试样暴露于氢气的表面积, m^2 ;

dp/dt 稳定渗透时低压腔单位时间内的压力变化, Pa/s 。

R 气体常数, $8.31 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。

4. 试验原理

用一个塑料及橡胶试样将测试腔分隔为高压腔和低压腔。高压腔充入一定压力的氢气，与处于真空状态的低压腔之间形成压力差。在压力梯度的作用下，高压腔氢气经试样渗透进入低压腔，通过对低压腔内压力的监测及分析，获得所测试塑料及橡胶试样的氢气透过率、氢气渗透系数和氢气扩散系数。

5. 试验装置

5.1 一般要求

5.1.1 试验装置应包括氢气压缩机、缓冲罐、测试腔、试样支撑物、压力传感器、温度传感器、真空泵以及连接上述设备的管路和阀门。试验装置主体参见图 1。

5.1.2 试验装置应满足 GB/T 29729、GB/T 34542.1 的相关安全要求。

5.1.3 试验装置中与氢气直接接触的材料应与氢气具有良好的相容性。

5.1.4 试验设备首次使用或停止使用超过 15 天时，应先进行泄漏检测，合格后方可进行试验。

5.1.5 测试腔应在规定的试验压力下用氮气或氦气进行泄漏检查，泄漏量试验应按 GB 50516 的规定检测。

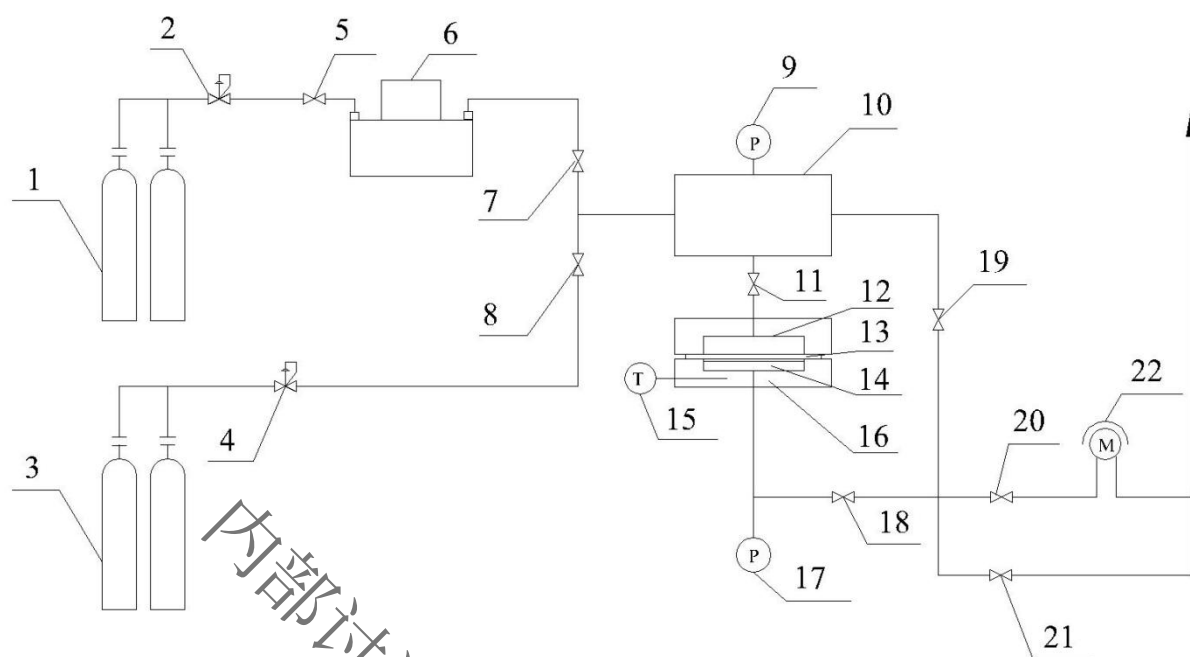


图 1 氢气渗透性能试验装置

标引序号说明:

- | | |
|----------------|---------------|
| 1——氢气瓶； | 12——高压腔 |
| 2——氢气减压阀； | 13——试样 |
| 3——氮气或惰性气体瓶 | 14——试样支持物 |
| 4——氮气或惰性气体瓶减压阀 | 15——温度传感器 |
| 5——针阀 | 16——低压腔 |
| 6——氢气压缩机 | 17——低压腔室压力传感器 |
| 7——针阀 | 18——针阀 |
| 8——针阀 | 19——针阀 |
| 9——高压腔压力传感器 | 20——针阀 |
| 10——缓冲罐 | 21——针阀 |
| 11——针阀 | 22——真空泵 |

5.2 氢气压缩机

氢气压缩机用于将氢气压缩至预定试验压力，氢气压缩机的选型、使用和安全保护装置应符合 GB 50516 的相关要求。

5.3 缓冲罐

缓冲罐将一定压力的氢气导入高压腔,以保证氢气渗透过试样到达低压腔时,高压腔的压力下降不超过试验压力的1%。

5.4 测试腔

5.4.1 测试腔应由高压腔和低压腔组成,具有固定的渗透面积。高压腔的进气口处设置一个压力传感器,用于监测高压腔的氢气压力;低压腔的出气口处设置一个压力传感器,用于监测由氢气透过试样而引起

的压力变化。

5.4.2 被试样分隔的两腔室之间应形成密闭屏障，防止氢气从测试腔中逸出以及空气的进入。测试腔的底座和端盖与试样相接触的表面应该平整和光滑，并加装密封圈用于增强密封。

5.4.3 高压腔的材料、设计、制造、使用管理、定期检验等应符合 TSG 21 的相关规定。

5.4.4 高压腔设计应考虑疲劳载荷及氢气对材料性能的影响。

5.4.5 高压腔设计压力循环次数不应低于预期使用年限内的压力循环次数。

5.4.6 测试腔应配备一个控温系统且温度控制精度应不低于 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.4.7 试样支撑物

5.4.8 试样支撑物用于在低压腔对试样进行支撑，以防止试样因高、低压两侧的压力差而产生变形。支撑物应选用烧结金属形成的多孔板等不影响实验结果的材料。

5.4.9 试样支撑物的气体传输速率至少是试样的 100 倍。

5.4.10 试样与试样支撑物之间应放置滤纸或金属丝网，防止支撑物表面光洁度影响试样的渗透性。滤纸或金属丝网的尺寸和形状应与试样的渗透面积一致。

5.4.11 当使用滤纸时，宜使用化学分析用定量滤纸，厚度为 0.1 mm~0.3 mm；当使用金属丝网时，宜使用目数小于等于 140 目的金属丝网。

5.5 压力传感器

5.5.1 低压腔的压力传感器的测压精度应不低于全量程的 $\pm 0.1\%$ ，灵敏度应不低于 5Pa。

5.5.2 高压腔的压力传感器的测压精度应不低于试验压力的 $\pm 0.5\%$ ，灵敏度应不低于 0.01MPa。

5.6 温度传感器

用于监测试验温度，安装在测试腔内，测温精度应不低于 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.7 真空泵

宜采用无油干式真空泵。

6. 试验条件

6.1 气源

6.1.1 气源用氢气应满足 GB/T 3634.2 中高纯氢的技术要求。

6.1.2 置换用氮气或惰性气体的纯度应大于 99.999 %。

6.2 试验温度和试验压力

6.2.1 试验温度应优先取在预期工作温度范围内，试验材料性能受氢气劣化作用最严重时的温度。

6.2.2 试验压力应大于或等于预期的最高允许工作压力。

6.2.3 高压腔内氢气加压至试验压力后，应保压至少 10 min；测试腔温度达到试验温度后，应保温至少 10 min。压力和温度稳定后方可进行试验。

6.2.4 试验过程中高压腔内的压力应控制在试验压力的 $\pm 1\%$ 范围内，必要时可对高压腔补压。

7. 试样

7.1 试验样品

7.1.1 试验样品应具有代表性，使用与实际应用产品相同的工业标准生产的塑料及橡胶制备而成。

7.1.2 确保样品在预处理和试验过程中不发生改变（例如，其表面蒙皮），若成型后需进行二次加工，则应去试样表面蒙皮。

7.1.3 试样表面不应存在褶皱、折痕、夹杂、孔隙及其他缺陷。

7.2 形状和尺寸

7.2.1 宜采用直径为 (78 ± 1) mm 的圆片试样，试样与氢气接触区域的直径应大于或等于 25 mm，试样能够密封装夹在渗透腔中。

7.2.2 试样厚度应优先选择与实际应用中部件接近的厚度，且在 1 mm~6 mm 之间，

7.2.3 试样厚度的测量按照 GB/T 6672 和 GB/T 2941 的相关规定，在整个试验面积上测量应不少于 5 个点，记录最小值、最大值和平均值，结果精确至 0.001 mm。

7.3 试样数量

试样数量的测试应为 3 片，特殊规定的应经相关各方协商一致确定。

7.4 试样预处理

7.4.1 应采用适当的方法清洗试样表面的油污和杂质，不得用手直接接触试样测试区域，且不得对试样造成损伤，如划痕、开裂、减薄等。

7.4.2 试样的制备和调节应按照 GB/T 2941 和 GB/T 2918-2018 的规定。

7.4.3 试样干燥时应放到盛有无水氯化钙或其他合适干燥剂的干燥器中，在与试验温度相同的条件下将试样干燥，直至试样在 24 h 内的质量损失小于 0.1%。

8. 试验程序

8.1 将试样支撑物置于测试腔的低压腔，并在其上方放置与渗透面积相同的滤纸或金属丝网。

8.2 分别在高压腔和低压腔与试样接触的边缘表面设置密封圈或均匀涂抹真空油脂，将试样平整地装在低压腔上，装好的试样不应有皱褶或松弛。

8.3 用均匀的压力将装有密封圈的高压腔端盖向下压紧试样，确保测试区域完全密封。

8.4 试验前，应用低压氮气或惰性气体置换试验系统和供氢管路系统，再用低压氢气置换。

8.5 关闭氢气减压阀和氮气减压阀。开启真空泵，低压腔内的空气首先被抽真空，使试样紧密贴在试样支撑物上。随后对高压腔和低压腔抽真空，直至低压腔压力达到 27 Pa 以下，并继续脱气 3 h 以上，以排除试样所吸附的气体和水蒸气。需注意，将测试腔抽至真空所需的时间取决于试样的渗透性。

8.6 抽真空结束后，关闭真空泵，维持真空度。

8.7 观察低压腔压力，如果低压腔的压力在 30 min 内上升至 27 Pa 以上，重复 8.5~8.6 的操作，直到抽真空结束后低压腔压力 30 min 内低于 27 Pa，完成脱气。

8.8 打开氢气减压阀和氢气压缩机，向缓冲罐内充入试验气体，直至缓冲罐压力达到预设试验压力，关闭氢气减压阀和氢气压缩机。

8.9 温度和缓冲罐内压力稳定后，开启缓冲罐出口阀门，向高压腔内充入试验气体。待高压腔压力稳定至试验压力后关闭缓冲罐出口阀门，记录高压腔压力，记录温度 T 。

注：测试过程中，若高压腔内压力下降，应及时开启缓冲罐阀门及时补压，确保压力保持稳定。

8.10 当高压腔气体渗透到低压腔导致低压腔的压力上升时，记录低压腔压力 p 随时间的变化，采样频率不低于 30 s/次。

8.11 以低压腔的压力为纵坐标，时间为横坐标，绘制氢气透过曲线，直到氢气透过率达到稳定速率。对稳态区域的曲线进行线性拟合，若拟合优度 R^2 大于或等于 0.990，则表明曲线呈现高度线性，此时达到渗透平衡。

8.12 计算得到氢气透过曲线中直线部分的斜率 (dp/dt ，见图 2)。计算氢气扩散系数时，将氢气透过曲线的直线部分反向延长至时间轴，得到滞后时间 θ 。

8.13 结束试验前，将缓冲罐和高压腔中的氢气压力排空至大气压，随后将低压腔中的氢气排空至大气压。

8.14 打开氮气或惰性气体减压阀，用低压氮气或惰性气体置换整个测试腔管路中残余的氢气。

8.15 打开测试腔端盖，取出试样，结束试验。

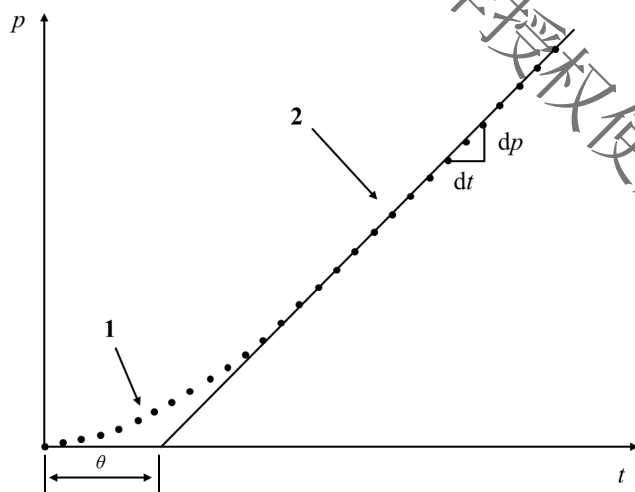


图 2 氢气透过曲线

说明：

t —— 时间，单位为秒 (s)；

p —— 低压腔压力，单位为帕斯卡 (Pa)；

θ —— 滞后时间，单位为秒 (s)；

1 —— 非稳态区域；

2 — 稳态区域。

9. 试验结果

9.1 氢气透过率

氢气透过率 (H_2GTR) 由公式 (1) 计算得到:

$$H_2GTR = \frac{V}{R \times T \times p_h \times A} \times \frac{dp}{dt} \quad (1)$$

9.2 氢气渗透系数

氢气渗透系数 (P) 由公式 (2) 计算得到:

$$P = H_2GTR \times d \quad (2)$$

9.3 氢气扩散系数

氢气扩散系数 (D) 由公式 (3) 计算得到:

$$D = \frac{d^2}{6\theta} \quad (3)$$

10. 试验报告

试验报告应包含以下内容:

- (a) 本文件编号及名称
- (b) 样品名称、制造商、配方、编号、制造工艺等;
- (c) 试样数量、厚度、直径以及测试区域面积;
- (d) 试验装置的规格、型号和制造商;
- (e) 气体纯度、试验温度、试验压力;
- (f) 温度-时间曲线、高压腔压力-时间曲线、低压腔压力-时间曲线;
- (g) 每个试样的试验结果 (氢气透过率、氢气渗透系数、氢气扩散系数等) 与每组试样的算术平均值, 保留三位有效数字;
- (h) 试验人员及日期。