

幾種氫脆的機理之比較研究

褚武揚* 撰·吳覺宇** 整理

科學的領域是不分遠近或邦界的，八十年八月間本學會率團參加在大陸北京所舉行的第七屆亞太腐蝕會議（7th APCCC），會中除參加論文發表外，也能有機會與大陸防蝕研究的專家、學者共聚一堂，交換多年來的經驗。爲了促進兩岸學術的合作與交流，學會原則上決定在將來防蝕工程季刊上開闢一箇版面由大陸學者提供論述，以增進交流。褚教授爲大陸在應力腐蝕及氫脆化，氫誘起破裂研究方面知名之學者，因此這個版面就先由褚教授來撰述。

一、前言

氫能夠經由下列不同的途徑進入鋼鐵試樣或構件的內部⁽¹⁾：(1)冶煉時，氫能進入爐內與鑄錠內，這是造成合金鋼中出現白點（Fissure）缺陷的主要原因；(2)或在進行酸洗和電鍍時進入；(3)在含有 H₂ 或 H₂S 氣體的環境中工作，氫也能進入構件；(4)應力腐蝕的過程中當陰極反應是放氫反應時，氫也能直接進入鋼鐵之中。

而當氫進入金屬後，金屬會因氫氣的各種不同變化作用而明顯地影響到其使用時的特性。但氫氣進入金屬中並不完全是壞的影響，在某些時候還可能是有利的因素⁽²⁾，例如鈦合金中，氫能提高鈦的自行擴散能

力，以穩定更容易加工的 β 相，從而改善鈦合金的熱加工性能^(3,4)。同時氫還能夠作爲合金元素來改變 $\alpha + \beta$ 鈦合金和 Ti₃Al+Nb 金屬間化合物的微結構以明顯提高鈦合金之機械性能。盡管如此，一般說來，在金屬的特性中，氫大都是表現有害的一面，而引起氫損傷（Hydrogen damage）的不可逆反應。例如在前述中的鋼中白點，鉛合金和矽單晶中的氫析出（Precipitation）⁽¹⁾或在其他金屬如鈮、鈮、鉍、鈦、鋯、鉛、稀土族等及合金中生成脆性氫化物相⁽⁵⁾。尤高溫氫氣環境中鋼的氫侵蝕（Hydrogen attack）⁽⁶⁾，氫誘起麻田散鐵⁽¹⁾相變化以及固溶在金屬中的原子氫通過擴散富集化所引起的可逆氫損傷、氫誘起塑性變形或延滯破裂等⁽¹⁾在機理上統稱爲氫脆作用。

各種氫誘起的不可逆損傷機理在逐漸被認知後，進一步本文內也希望能建議一些改進與預防的措施。

二、氫誘起不可逆損傷之機理

1. 氫壓理論

在高溫時，氫在金屬中的固溶度很大，而在冷卻的過程中，過飽和的原子態氫將變

*北京科技大學材料物理系
**工研院工業材料研究所

成分子態的氫析出在金屬內空洞(Void)或不連續的地方。氫氣的內壓也會配合外界應力或金屬內應力的作用，而使金屬內的空洞逐漸長大並形成微裂紋(Micro-crack)。如果其內的氫氣內壓足夠大的情況下，即使沒有外界應力也足以使構件發生微裂紋⁽⁷⁾。這種氫氣壓力的論理能夠用來解釋鋼中由於冶煉控制不良所造成的白點現象以及鋁合金，矽單晶中的氫析出型缺陷⁽⁸⁾。

當金屬浸泡在酸或 H_2S 的溶液環境中，或在嚴重(大電流)的充氫反應中，由於產生量很多，其反應中所形成的壓力也足以在金屬表面上產生氫氣泡，或微裂紋。這種氫壓所產生的氣泡或微裂紋是一種不可逆的反應，利用退火的作用可以除去氫氣，但是却不能使已經發生的裂紋消失，屬於永久性的損傷形式。

2. 氫腐蝕理論⁽⁶⁾

在高溫與高壓的氫氣環境中，氫能夠自行分解並進入構件之內部，進入構件後的氫與鋼中的 Fe_3C (或石墨 C) 反應生成 CH_4 。但是 CH_4 的分子太大，不能經由擴散的方法擴散出金屬。 CH_4 在晶粒邊界形成 CH_4 氣泡，當氣泡累積到內壓足夠大之後，就會發生沿晶的微裂紋。因此如果在鋼鐵中加入碳化物的穩定元素(例如：Cr, Mo, V 等)，鋼中的 C 將生成合金碳化物(例如 VC 等)，這種碳化物的穩定性比 Fe_3C 更大，減少氫氣進入產生 CH_4 的機會。此外這種元素的添加也能提高鋼鐵在高溫使用下抵抗潛變的能力，使微裂紋發生所需的臨界 CH_4 壓力大大提高。總之，在鋼鐵中加入適量 Cr, Mo, V, Ti 等，是可以有效的改善鋼鐵抗氫腐蝕之能力。

3. 氫氣導致的相變化

在不穩定型的奧斯田鐵不銹鋼(如 304,

321 等)以及奧斯田鐵 Fe-Ni 合金，在充氫之後能產生 ϵ 與 α' 麻田散鐵^(1,9)。因為在充氫的過程中，在鋼鐵表層上會產生很高的壓應力。因此由氫氣侵入所導致的麻田散鐵本質上是一種加工引發的相變化作用。另外由於氫氣也能降低奧斯田鐵不銹鋼的“層錯能”(Staking fault)，以致使此 ϵ 相的麻田散鐵組織更容易成形。除此之外，氫化物相的析出也是一種由於氫侵入導致鋼鐵相變化的過程，因為氫化物的容積比比鋼鐵基地者大 6~10%，氫化物相周圍存在著大比例的差排密度以及彈性變形⁽⁵⁾，加上氫化物本身較脆性，因此氫化物相的出現，將使鋼鐵材料的塑性與韌性大幅下降⁽¹⁰⁾，而使降伏應力提高⁽¹¹⁾。

三、氫誘起破裂機理

雖然有人試圖利用氫壓理論來解釋氫誘起破裂的過程，但並不成功。因為在低於 1 大氣壓的氫氣環境下，仍然也會有原子氫的擴散、聚集而產生氫誘起破裂，根據熱力學原理，空洞(Void)中的分子氫壓力不會大於環境中的氫氣壓力，因此不應會發生微裂紋^(1,12)，另外氫壓理論也無法解釋氫誘起破裂過程的可逆現象⁽¹³⁾，因此在此筆者以為引用氫誘起破裂理論可以嘗試利用弱鍵(Dechoesive)理論、氫降低表面能理論及氫促進局部塑性變形從而促使斷裂的理論來一併說明。

1. 弱鍵理論⁽¹²⁾

該理論中認為當鋼鐵的內部裂紋前端的正應力 σ_y 大於原子間鍵合力 σ_{th} 時，裂紋前端各對原子就能被拉斷，因而導致裂紋脆性擴散，亦即被裂判斷根據 $\sigma_y > n \sigma_{th}$ (n 為單位面積上的原子數)。另外，該理論假設氫能夠降低原子間鍵合力，即 $\sigma_{th}(H) < \sigma_{th}$ 。因

此在鋼鐵中如果存有氫，則拉斷原子鍵而使鋼鐵裂紋擴展所需的外應力或應力強度因子 K_{Ic} (正比於 σ_y) 就會下降。

在證明文獻 1 時， $\sigma_y > n \sigma_{th}^{(1)}$ 的斷裂判斷依據，實質上就是大家所熟悉的 Griffith 判據，它相當於 $K_{Ic} = (2\Gamma E)^{1/2}$ 或 $\sigma_c = (2\Gamma E / \pi a)^{1/2}$ ，其中 Γ 為表面能量， K_{Ic} 為金屬材料的斷裂韌性， σ_c 為含裂紋 (長為 $2a$) 鋼鐵構件的斷裂應力。這種推論是有點值得商榷的，因為對於金屬材料來說，任何裂紋在發生向前擴展之前都會先有前端的局部塑性變形，甚至對於很脆的金屬化合物 Ti_3Al ， $TiAl$ ⁽⁴⁾ 等也是此如。裂紋的擴展阻力可由表面能量 2Γ 和塑性變形的“功” U_p 所構成，亦即斷裂的判斷依據是以 $K_{Ic} = E(2\Gamma + U_p)^{1/2}$ 或 $\sigma_c = [E(2\Gamma + U_p) / \pi a]^{1/2}$ 為準，對於金屬而言，一般 $U_p = 10^3 \Gamma$ ，如果氫的作用僅僅是降低 $\sigma_{th} = [E\Gamma / n^2 b]^{1/2}$ ，而對發生破裂前的局部塑性變形 (或 U_p) 沒有影響的話，就不會使斷裂應力 σ_c (或 K_{Ic}) 做大幅度的下降，因為 Γ 僅佔裂紋擴展阻力 ($2\Gamma + U_p$) 中的一個很小的部份。

在弱鍵理論中的另一個假設是要求氫能夠大幅的降低 σ_{th} (或 Γ)。在近年來，有很多的研究人員在進行這一方面的工作。因為鍵合力和彈性係數成正比，可以通過氫對彈性係數 (E) 的影響來推論氫對鍵合力的影響。但這樣的推論所導出來的結果也不完全一致。由內耗法中說明，1 at % 的氫原子能使 $\alpha-Fe$ 的 E 值下降大約 8% ⁽¹⁾。但在實驗上有問題，因為充氫雖然能夠改變內應力，但它也會使共振頻率改變，因而影響實驗所測量出來的 E 值，因此在實驗上只有先把內應力的影響差值 ΔE 先分別出來，才能真正獲得和原子鍵合力有關的彈性係數的變化。在過去的研究中顯示充入 8 wppm 的

氫對於 $\alpha-Fe$ 和原子鍵合力有關的彈性係數沒有明顯的影響 ⁽¹⁴⁾，但對於 Ni 的彈性係數大約可以昇高 3% 左右 ⁽¹⁵⁾，由離子逸出的功來計算，1 at % 的氫原子可以使不銹鋼的 σ_{th} 下降大約 5% 左右 ⁽¹⁶⁾，7.5 wppm 的氫可使鋁單晶的 σ_{th} 下降 10.7% ⁽¹⁷⁾。

對於超高強度鋼材，當平均氫濃度為 10^{-5} at % 時，就能使 $K_{th}/K_{Ic} = 0.2$ ，由實驗數據比較大約可以証實 $\sigma_{th}(H)/\sigma_{th} = 0.2 \sim 0.4$ ^(1,12)，目前雖然有實驗數據可以証實氫能降低鍵合力，但是其影響仍然有限，如果不深入考慮氫對塑性變形“功”的影響，則無法真正了解少量的氫就能使斷裂應力 (或 K_{Ic}) 大幅下降的實驗事實了。

2. 氫降低表面能理論 ⁽¹⁸⁾

本理論以為氫吸附在金屬表面時，可以使表面能 Γ 下降，亦即 $\Gamma(H) < \Gamma$ ，而使氫誘起破裂的臨界值 $K_{th} = [2E\Gamma(H)]^{1/2}$ 或斷裂應力 $\sigma_c(H) = [2E\Gamma(H) / \pi a]^{1/2}$ 。因為鍵合力 σ_{th} 是原子互相作用力曲線之最大值，而 Γ 則是該曲線下的面積，氫降低鍵合力必然會降低表面能量，反之亦然，故氫降低表面能理論與弱鍵理論基本上是相同的觀念。

3. 氫促進局部塑性變形而促使斷裂之理論

在這個理論中對金屬材料而言，當局部塑性變形發展到臨界狀態後，在外應力作用下，通過差排作用和累積會導致裂紋的成核以及擴展。氫能夠促進局部塑性變形，即在更低的外應力下差排就能增加而且運動，並使局部塑性變形達到臨界狀態，另外，氫能增大影響裂紋起點 (核) 的穩定性，因而在很低的外應力下就可以發生氫誘起破裂。

(1) 氫促進差排之增殖與運動

利用拋光後恆位移的試片在充氫後加上負載 (Loading) 或先加負載再放入於含氫的環境中 (如 H_2O ⁽²⁰⁾， H_2S 溶液 ⁽²¹⁾，氫氣

中⁽⁸⁾)觀察,可以發現在裂紋的尖端,塑性區域及其變形量都會隨時間之增長而不斷增大,這些實驗代表了氫氣可以促進差排的增殖與運動,並產生了氫引起滯後的塑性變形。很多種金屬與合金(如 Fe, Ni, Ti, 不銹鋼)薄膜在超高壓電子顯微鏡中作拉伸試驗,以控制恆位移時,差排結構並不會隨時間而變化,但是如果通入少量的氫氣,則差排就會有明顯變動,增大氫氣壓力則差排將發生大規模的增殖與運動。抽出氫氣後又可發現差排的移動相繼停止,通入氫氣(Ar)則也看不到差排的變化,這就是氫氣能促進差排變化的直接證據。

氫為何能促進差排的增殖與運動呢?首先氫氣在差排周圍將形成氫團,從而使差排的應變能下降,亦即 $U(H) < U$ (對 α -Fe, $U(H) = 0.8U$)。由於氫在金屬中擴散得很快,氫氣團能跟著差排一起運動,而使Frank-Read 差排源移動所需之外應力由 $\tau_0 = 2U/Lb$ 降為 $\tau_0(H) = 2U(H)/Lb$ (L 為差排源長度)⁽²⁴⁾。這就表示氫氣能促進差排的增殖。對於C與N而言,雖然也能在差排附近形成氫團,並使 U 下降,但C, N擴散得很慢,氫氣團跟不上差排的運動,差排源鼓出時就會脫出,而不會使 τ_0 下降。再由計算與實驗中證明,氫的應變場是非球形對稱的⁽²⁵⁾,如在 α -Fe中, $\varepsilon_1 = 0.3T$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = -0.11$ ⁽²⁶⁾,在有外力作用下,螺旋差排周圍的氫氣團將會變成非球形對稱形,因此一個附加力 $\tau_H = \sigma(K_1^2 + K_2^2)^{1/2/b}$ (K_1, K_2 是氫濃度,溫度有關的常數)作用在差排上,它將會協助外應力促進差排的運動。作用在差排上的合應力為 $\tau = \tau_{\alpha} + \tau_H = K\tau_{\alpha}$, $K = [1 + 9(K_1^2 + K_2^2)/4b^2]^{1/2}$, τ_{α} 為外應力。當合應力等於降伏應力 τ_s 時,就會發生巨觀的塑性變形(材料降伏)。把含氫的試片產生局部塑性變形所

需的外應力 $\tau_{\alpha} = \tau_s/K$ 稱為表現降伏應力 τ_c ,則 $\tau_c/\tau_s = 1/K$ ⁽²⁷⁾,對 α -Fe,當氫濃度為0.18 wppm,室溫時, $1/K = 0.37$ ⁽²⁷⁾。這表明在有氫及外應力等於降伏強度的0.37時,就會發生局部塑性變形。實驗上也証實當在有應力梯度時表現降伏應力會明顯下降⁽²⁸⁾。總而言之,通過氫氣團和差排的交互作用,氫能促進差排的增殖與運動,氫能促進室溫潛變也是另一証明⁽²⁹⁾。

(2)體心立方晶體中氫促進解離(Decohesion)斷裂機理⁽³⁰⁾

對於體心立方結構的材料,可以通過Cottrell差排反應形成解離裂紋核。氫在差排周圍形成氫團,並跟著差排的運動。當帶氫的差排反應而形成解離裂紋核之後,這些氫原子將會聚集在該裂紋核中,形成分子氫,並產生很高的內壓。這個內壓將協助外應力促進解離裂紋核的穩定性。如對於Fe-3% Si單晶,由計算得知在最大外應力下要形成穩定解離裂紋核所需的堆積差排數為 $m_0 = 30$ 。但當堆積差排數 $m < m_0$ 時,堆積群前端的高應力就足以使其它滑移系移動,而不可能獲得穩定的解離裂紋核,試片將發生韌斷。如果存有氫,解離裂紋中的氫壓將協助外應力使臨界堆積差排數由 $m_0 = 30$ 降為 $m_0(H) = 19$ 。因此在其它滑動系開始動之前,含氫解離裂紋核就已很穩定了,並能擴展,進而引起氫致解離斷裂。進入試片中的氫一方面能促進差排的增殖和反應,進而在更低的外應力下差排就能堆積,反應而形成解離裂紋核。另一方面,該裂紋核中的氫壓將使解離裂紋核變成穩定核而能擴展,並引起低應力之解離斷裂。如無氫氣之影響,則發生高應力下的韌斷。

(3)其他金屬中氫促進解離開裂的機構

對Ti₃Al型金屬間化合物,不含氫室溫

時也是解離開裂，有氫則可能使解離斷裂強度和臨界應力場強度因子降低⁽³¹⁾。由實驗證明，無氫的試片隨應力場強度因子 K_I 增大，裂尖塑性區及其變形量不斷增大，當塑性變形發展到臨界狀態時，就能在塑性區中某一特徵位置以外沿滑移帶形成解離裂紋核。在堆積群前端和滑移面共面的解離裂紋成核的條件為⁽³¹⁾。

$$\sigma_F = \sigma_0 + g[2\mu b\sigma_{th}/\pi^2 L(1-u)]^{1/2} \dots\dots (1)$$

$$K_{IC} = a r^{1/2} [\sigma_F^{(n+1)/2n} / \sigma_{ys}^{(n-1)/2n}]$$

$$a = [\ln/(1-u)]^{1/2} / f(n)^{(n+1)/2n} \dots\dots\dots (2)$$

其中 σ_F 是解離斷裂強度， σ_0 是摩擦應力， g 是把流變應力分解成切應力的幾何因子， σ_{th} 是原子鍵合力， L 是堆積長度， n 是加工硬化指數， σ_{ys} 是降伏強度， $\ln$ 和 $f(n)$ 可查表。

如果存在氫，一方面使差排源開動形成堆積群的摩擦應力由 τ_0 (或 σ_0) 降為 $\tau_0(H)$ ；另一方面差排周圍的氣團有一個附加力 τ_H 作用在差排上，促進差排的運動。作用在差排上的合應力將變為 $K\tau_{ex}$ ，局部有效應力將由無氫時的 $\tau_{ex} - \tau_0$ 變為 $K\tau_{ex} - \tau_0(H)$ ，進而使解離斷裂強度變為

$$\sigma_F(H) = \{ \sigma_0(H) + g[2\mu b\sigma_{th}(H) / \pi^2 L(1-u)]^{1/2} \} / K \dots\dots\dots (3)$$

實驗證明， Ti_3Al 預充氫或放入氫氣中，恒 K_I 時，裂尖塑性區中相同的特徵位置 r 處沿滑移帶形核⁽³¹⁾。即氫致解離和過載解離的機理相同，從而成為

$$K_{IH} = \sigma r^{1/2} [\sigma_F(H)^{(n+1)/2n} / \sigma_{ys}(H)^{(n-1)/2n}] \dots\dots\dots (4)$$

對 $\alpha-Fe$ ， $\sigma_0(H) = 0.8\sigma_0$ ， $1/K = 0.37$ ，故 σ_F

$(H) < \sigma_F$ 而使 $K_{IH} < K_{IC}$ 。這也就是說，氫由於能促進差排的增殖和運動，在更低的外應力（或 K_I ）下差排就達到臨界堆積狀態，使解離裂紋在低應力（或低 K_I ）下就能成核並擴展。

方程式(3)中顯示，如果氫能使鍵合力下降，即 $\sigma_{th}(H) < \sigma_{th}$ ，則可能使 $\sigma_F(H) < \sigma_F$ ，因此弱鍵理論或氫促進局部塑性變形的理論並不互相矛盾，兩者可以同時起作用。在某些情形下（如 S 與 H 同時偏析在晶界，導致沿晶斷裂），氫降低（晶界）原子鍵合力可能起主導的作用，但在一般的情況下，氫促進局部塑性變形再使斷裂的機理，還是主要比較可以被接受的理論。

(4) 氫致韌斷和氫致沿晶斷裂機理

氫除了能導致解離斷裂外，也能引起沿晶斷裂和韌性斷裂，氫致開裂的斷裂方式除了和材料本身的強度、組織結構有關以外，也與環境條件及進入的氫量有關^(20,21)，此外，外加 K_I 的大小也往往能明顯改變氫致開裂的斷口形狀⁽³²⁾。到目前為止，關於氫促進局部塑性變形從而促進韌性斷裂，以及促進非雜質偏析型沿晶斷裂的機理仍尚未解決。

一般來講，研究人員可以利用含有第二相（如球狀碳化物）的低碳鋼來研究氫對於韌斷的影響。認為氫降低了界面斷裂強度（通過弱鍵理論），從而促進了空洞沿晶界面來形成，也有部份研究人員認為氫並不會促進空洞的形成，而是以促進空洞的長大或連接^(33,34)。但這些理論都無法解釋氫致斷裂方式和 K_I 有關這個實驗事實^(1,32)即使對於低碳鋼， K_I 接近臨界值時是沿晶的斷口⁽³⁵⁾。另外，對於高純度金屬或合金，大多數空洞和第二相無關，只是局部塑性變形的結果。

我們設想一下，當變形發展到一定的程度之後，在差排塞群前端產生微裂紋；如強度低，或 K_I 高，在微紋周圍二次滑移系就開始，而形成一個鈍化的空洞。這些空洞在長大並連接之後就導致韌斷。氫的促進作用如下，首先氫促進差排的增殖與運動，就使得在更低的外應力就能使差排堆積到達臨界條件。其次，微裂紋（或微空洞）中的氫壓促進空洞的長大，這個模型就足以解釋為什麼強度、氫濃度和 K_I 大小能改變氫致滯後斷裂的方式了。

關於氫致沿晶斷裂，在過去研究人員認為氫會偏析在晶界上使鍵合力降低，因而引起沿晶斷裂。金屬中如存在有害之元素如 S, P, As, Sb 等，則它們會很容易偏析在晶界並與氫共同存在、作用，並造成氫致沿晶斷裂⁽³⁶⁾，這種理論仍無法有效的解釋氫致斷口形狀對 K_I 的依賴關係。

我們的想法是：由於存有晶界能，差排塞積在晶界而造成沿晶界形成微裂紋比在晶內更容易，當 K_I 較低，晶內微裂紋不能成為穩定的解離裂紋核，而被周圍的二次滑移鈍化時，在晶界的微裂紋依靠晶界能的協助已變成穩定的解離核，因此發生沿晶解離，當晶內微裂紋也很容易穩定擴展時，晶界晶內裂紋等同時擴展，從而導致穿晶解離。

綜合各家的理論，任何裂紋的形成核與擴展均是局部塑性變形發展到臨界條件的結果，氫促進局部塑性變形，可以促進氫致裂紋的成核和擴展，導致在較低的外應力（或 K_I ）下，就能使裂紋成核和擴展，故巨觀效果是氫使之均勻變形，斷裂應力或臨界 K_I 明顯下降。

參考文獻

- (1) 褚武揚著，氫損傷與氫致破裂，冶金出版社，1988。
- (2) W. R. Kerr etc.; Proc. 4th Inter. Conf. On Titanium, H. Kimura and O. Izumi ed., TMS-AIME, (1980) p. 2477.
- (3) W. R. Kerr; Metall. Trans. A, 16a (1985) 1077.
- (4) W. Y. Chu (褚武揚), A. W. Thompson; Metall. Trans. A, 22A (1991), 7.
- (5) W. M. Mueller, J. P. Blackledge and G. G. Libowitz; Metal Hydrides, Academic Press, NY., (1968).
- (6) M. Smialowski; Hydrogen in Steel, Pergamon Press, NY., (1962).
- (7) C. A. Zaffe and C. E. Sims; Trans. AIME 145 (1941), 225.
- (8) 褚武揚，李世瓊，蕭紀美；金屬學報，17 (1981) 10.
- (9) W. Y. Chu, J. Yao, C. M. Hsiao; Metall. Trans. 15a (1984) 729.
- (10) W. Y. Chu, A. W. Thompson, J. C. Williams; Hydrogen Effects on Mater. Behavior., eds. N. R. Moody and A. W. Thompson, TMS. (1990) 543.
- (11) W. Y. Chu, A. W. Thompson; Scripta Metall., 25 (1991) 641.
- (12) R. A. Oriani and P. H. Josephic; Acta Metall., 22 (1974) 1065; 25 (1966) 979.
- (13) W. Y. Chu, C. M. Hsiao, S. Q. Li, S. Y. Ju; Corrosion, 37 (1981) 514.
- (14) T. Y. Zhang, W. Y. Chu, C. M. Hsiao; Metall. Trans. A, 16A (1985) 1655.
- (15) 張統一，蔣方忻，褚武揚，蕭紀美；物理學報，35 (1986) 1172.
- (16) Gao Pei-Yu; Metallic Corrosion, 8th ICMC, (1981) 406.
- (17) Z. X. Tong, S. Lin, C. M. Hsiao; Metall. Trans. A, 20A (1989) 921.
- (18) N. T. Petch and O. Stable; Nature, 169 (1952) 842.
- (19) W. Y. Chu, H. L. Wang, C. M. Hsiao; Corrosion, 40 (1984) 487.
- (20) W. Y. Chu, T. H. Liu, C. M. Hsiao, S. Q. Li; Corrosion, 37 (1981) 320.
- (21) W. Y. Chu, C. M. Hsiao, A. Q. Li, J. Z.

- Then; Corrosion, 36 (1980) 475.
- (22) I. B. Robertson and H. K. Birnbaum; Acta Metall, 34 (1986) 353.
- (23) P. Roxenak, I. B. Robertson, and H. K. Birnbaum; Acta Metall., 38 (1990) 2031.
- (24) Y. B. Wang, W. Y. Chu and C. M. Hsiao; Metall. Trans, A, 19 (1988) 1335.
- (25) T. Y. Zhang, W. Y. Chu, C. M. Hsiao; Metall. Trans. A, 16 (1985) 1649.
- (26) Q. X. Bai, W. Y. Chu, C. M. Hsiao; Scripta Metall., 21 (1987) 613.
- (27) 張統一, 褚武揚, 蕭紀美; 中國科學, 7A (1986) 316 或 Science in China, 29 (1986) 1157.
- (28) 褚武揚, 蕭紀美, 李世瓊; 金屬學報, 18 (1982) 47.
- (29) 褚武揚, 蕭紀美, 丁威; ibid., 22 (1986) A 155.
- (30) 王燕斌, 褚武揚, 蕭紀美; 中國科學, 10A (1989) 1065 或 Scientia Sinica 33 (1990) 562.
- (31) W. Y. Chu, and A. W. Thompson; High Performance Composites for the 1990's, eds. S. K. Das, etc. TMS, (1990) 143.
- (32) W. Y. Chu, C. M. Hsiao, W. X. Li, Y. G. Zhang; Metall. Trans. A, 15A (1984) 2087.
- (33) H. Cialone and R. J. Asaro; Metall. Trans. 12 A (1981) 1373.
- (34) T. Goldenbery, T. O. Lee and J. P. Hirth; Metall. Trans, 9A (1978) 1663.
- (35) Y. B. Wang, W. Y. Chu, C. M. Hsiao; Corrosion, 41 (1985) 427.
- (36) W. Y. Chu, and H. K. Birubbaum; Metall. Trans. 20A (1989) 1475.