

氫在金屬中的擴散和氫滲透

劉 倫* 鄭永平 張統一** 褚武揚*** 蕭紀美***

Hydrogen Diffusion and Permeation in Metals

L. Liu, Y.P. Zheng, T.Y. Zhang, W.Y. Chu, and C.M. Hsiao

摘 要

本文簡要評述了近年來氫在金屬中的擴散和氫滲透方面的工作，介紹了氫在金屬中的擴散機制，對影響氫擴散的因素如溫度、應力、氫陷阱做了小結，特別討論了還有爭議的問題：如氫在位錯、晶界中的擴散、表面狀態的影響等等。

關鍵詞彙：氫擴散、氫滲透

ABSTRACT

The present work critically reviewed hydrogen diffusion and permeation in metals. The roles of temperature, stress and traps in hydrogen diffusion and permeation are discussed. Especially, we focused on the controversial problems such as hydrogen diffusion along dislocations and grain boundaries, and the influence of the surface state on measurement of hydrogen diffusivities.

Key words: Hydrogen diffusion, hydrogen permeation

導 言

氫在金屬中的擴散和氫滲透過程的研究，可以上溯到三十年代甚至更早⁽¹⁻⁵⁾。在金屬材料中的氫脆現象和對儲氫材料的需求促進了人們對這一課題的研究。氫可以在金屬中以分子、原子、 H^+ 離子、 H^- 離子等多種型式存在並遷移⁽⁶⁻¹⁰⁾，從而導致材料的力學性質、物理性質、應力腐蝕過程等發生顯著的變化，而所有這些過程都和氫濃度有關，是在氫擴散和氫滲透的基礎上進行的。

所以，對氫在金屬中的擴散和氫滲透的研究，一直是人們感興趣的課題。七十年代以來，這一方面的研究已遠遠超出了“氫脆”這一範疇。近來航天飛行器對高強、輕質、耐高溫材料如鈦鋁合金、鐵鋁合金、鎳鋁合金的需求則促進了這一課題的發展。因為這些材料在常溫時的脆化現象，已確定是氫在材料中擴散的結果⁽¹¹⁻¹⁷⁾。石油化學工業中的諸多應力腐蝕、氫致滯後斷裂現象以及核工業中氫的同位素的擴散等大量課題，也使人們更加重視對氫擴散和氫滲透的本質的認識和了

*：永久地址：天津師範大學實驗中心

**：本文聯繫人，香港科技大學機械系

***：北京科技大學材料物理系

表 1 氫在鈀中在不同溫度下的擴散係數及在295K時不同氫濃度下的擴散係數⁽²¹⁾

Table 1 Measured diffusivities of hydrogen in palladium

$T(^{\circ}\text{K})$	$D(10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec})$	$T(^{\circ}\text{K})$	$D(10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec})$
334	9.4	298	3.8
322.5	7.3	296.5	3.55
321.5	7.1	295.5	3.4
317	6.05	294.5	3.3
310	5.25	293	3.1
308	4.9	287.5	2.7
305.5	4.6	281	2.15
302	4.15	273	1.6

Diffusivity values measured at different initial concentrations. The temperature was 295°K

Co(at ppm)	0.5	4	8	20	100	500	1000
$D(10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec})$	2.2	3.2	3.2	3.1	3.1	3.05	3.1

解。

在理論上，通過對這一過程的研究加深了對金屬內各相、晶界、晶粒、位錯、乃至原子間相互作用的認識，並導致了一系列理論和模型的產生。由於影響氫擴散和氫滲透過程因素很多，所涉及的領域較廣，相應的論文也比較多，限於篇幅，本文只能就本課題近年來的研究工作及主要的進展情況做一簡要的評述。

一、影響氫擴散過程的因素

影響氫擴散過程的外部因素為溫度、化學環境和應力狀態；內部因素為材料的組織結構，相界、晶界、位錯、點缺陷、材料成分等。

1.1 溫度

對於溫度對氫擴散和氫滲透過程的影響，已經取得了共識。即在高溫時擴散容易進行，擴散係數及滲透率都隨溫度的升高而增大。在高溫時，理論值與實驗結果也比較吻合。但在低溫時，有些材料的實驗數據比較分散。如Volkle⁽¹⁸⁾總結了46個作者關於氫在鐵中的擴散係數的實驗

數據，在25~100°C的範圍內，同一溫度的氫擴散係數相差3—4個數量級。Kumnick總結的25°C時氫在純鐵中的擴散係數也是相差了3—4個數量級⁽¹⁹⁾。褚武揚認為，這主要是氫陷阱的作用⁽²⁰⁾。但目前尚未見有人進行系統的分析。一般在常溫下，比較接受的氫在純鐵中的擴散係數為 $7 \sim 7.9 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ 。

1.2 氫濃度

環境的氫濃度並不能直接影響氫的擴散過程，例如鈀在295K，氫濃度0.5-1000ppm時其D值變化並不顯著（參見表1）⁽²¹⁾。樣品的晶粒度是多大，作者沒有說。T. Mustchele和R. Kirchheim研究了鈀單晶和超細鈀多晶（晶粒度為5nm）中的氫擴散，發現氫在鈀單晶中的擴散係數與氫濃度無關，在超細鈀多晶中則與氫濃度有關：氫濃度低於 $10^{-2.5}$ 時擴散係數小於前者，氫濃度高於 $10^{-2.5}$ 時擴散係數大於前者，如圖1所示⁽²²⁾。在有應力梯度時氫濃度的影響更為明顯：例如，普遍認為抗氫脆較強的316和310奧氏體不銹鋼在68MPa的氫壓下，並不發生氫脆⁽²³⁾，但當電解充氫，使其內部氫濃度達到50ppm時，就發生了脆性轉變⁽²⁴⁾。80年代起，人們對鋁合金和硅化物的低溫脆斷進行了廣泛的研究，C.T. Liu於1992年對面心、體心立方的合金如鐵鋁合金、鈦鋁合金、鈦鈷合金等在低溫條件下的脆化現象進行了總結，認為脆化主要是由材料內部的氫擴散過程所決定的⁽¹¹⁾。J.H. Huang等人對錫鈷合金的研究表明，對於缺口試樣，當氫濃度為30~140ppm時會發生塑性—脆性轉變⁽¹²⁾。而對於光滑試樣，在400~600ppm⁽¹³⁾及600~800ppm⁽¹⁴⁾才會發生這一轉變。即：材料的塑性—脆性轉變的氫濃度臨界值還與應力狀態有關。

1.3 應力的作用

材料在單純的拉應力或者壓應力作用下氫擴

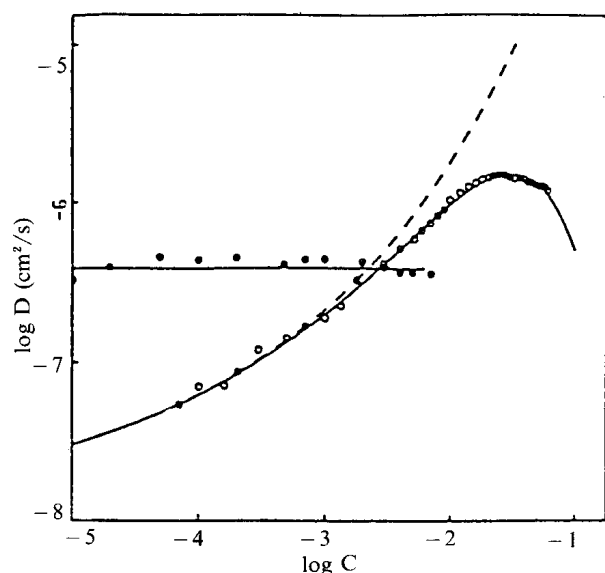


圖 1 在293K時氫在鈀單晶和在鈀多晶中的擴散係數和氫濃度的關係曲線。實心點為氫在鈀單晶中不同濃度時的擴散係數，空心點為氫在鈀多晶中不同濃度時的擴散係數；實線和虛線為用不同方法計算的結果。⁽²²⁾

Fig. 1 Diffusion coefficients of hydrogen at 293K as a function of concentration in single-crystalline Pd (closed circles) and nano-crystalline Pd (open circles). The curves were calculated by assuming the same distribution of site energies. Calculation were made with (solid line) and without (dashed line) solute solute interaction.

散係數的變化未見報導。但是在應力作用下氫擴散和氫滲透過程是近年來最引人注意的研究領域之一。Troiano⁽²⁵⁾首先提出了由於應力驅動氫原子擴散到加載的裂紋尖端聚集。張統一等人在理論和實驗上做了一系列工作，證實氫在應力作用下會在裂紋尖端富集⁽²⁶⁻³⁰⁾。他們證明，在 α -鐵中氫引起的應變是非球對稱的，剪應力 T 和氫相互作用，最小相互作用能為 $U = 1/8\tau a^3[\epsilon_{11} - \epsilon_{22}]$ 。故氫將向最小作用能所在的平面（與扭轉軸成 45° ）富集。在預裂紋與無預裂紋的扭轉試樣中，都得到了能沿 45° 面產生的氫致滯後裂紋。對 Fe_3Al 和 Ni_3Al 在透射電鏡的原位觀察對此提供了直接的證據^(31,32)。但是，氫在應力場中的受力

狀況，及材料中的缺陷和顯微結構在應力條件下與氫的相互作用，使得氫的擴散過程變得十分複雜，目前尚無法有一個統一的理論來解釋各種實驗現象。例如：冷加工使位錯密度增加，氫陷阱的增加，使表觀擴散係數下降⁽³³⁾。但是Li等人指出，在充氫或去氫時的化學驅動力可以開動位錯，並可大大加快氫的遷移速率⁽³⁴⁾，並據此解釋在充氫時應力突然鬆弛的現象^(35,36)。

嚴格地講，應力誘導下的氫運動已不屬於單純的氫在金屬中的擴散問題了，而且這一領域的研究內容也極為龐雜，需專題予以論述。

1.4 氫陷阱

材料內部點缺陷、合金元素原子、位錯、晶界、相界、中間相等均對氫的擴散有影響。由於其有俘獲氫原子的作用，故稱為氫陷阱。在低溫時，氫陷阱的作用比較明顯。此時的氫擴散係數為表現擴散係數，反映了在某一溫度條件下氫在這種材料中的真實擴散情況，並可推算出相應的陷阱密度。

(1)合金元素原子的作用

在鐵基合金中，碳對氫擴散的影響比較明顯。最近，Hideki Hagi在278-318K的範圍內比較了含碳量由0~0.6%的碳鋼中氫的擴散係數，再次驗證了隨著碳含量的增加，氫的擴散係數明顯降低：在318K時，由 $2 \times 10^{-8} \text{m}^2/\text{s}$ 降到 $7.6 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ ，在278K時由 $8.4 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ 降到 $3.2 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ ⁽³⁷⁾。J. Xu等人在90~330°C範圍內對不銹鋼的氫滲透實驗也證明了，隨著碳含量的增加（由0~0.19wt%），氫在馬氏體不銹鋼中的擴散係數比在 α -鐵中小2-4個數量級，氫在馬氏體不銹鋼中的滲透率比在 α -鐵中小一個數量級⁽³⁸⁾。文獻⁽³⁹⁻⁴²⁾認為，V, Ti, Nb, Ta, Zr, Y等元素對氫的陷阱作用比較明顯，從而降低表觀擴散係數；而Cr, Mo, Ni, Mn, Mg, Co, Si, Al, Cu對氫擴散的影響較小。R.C. Brouwer的工作表

表 2 實驗材料成份表⁽⁴³⁾Table 2 Composition of the steels (in 10⁻³wt %).

	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Al	Ti	B
2.25Cr1Mo, A ¹	154	13	7.4	75	529	331	2518	1010	8	109	<3	—	—
2.25Cr1Mo, B ²	131	3.2	11.5	386	513	95	2372	979	5	65	4	—	—
9Cr1MoV ³	99	2.5	8.5	390	380	140	8660	940	207	73	33	—	—3
3Cr1MoV ⁴	150	8	6	60	450	180	3070	970	280	70	<3	21	

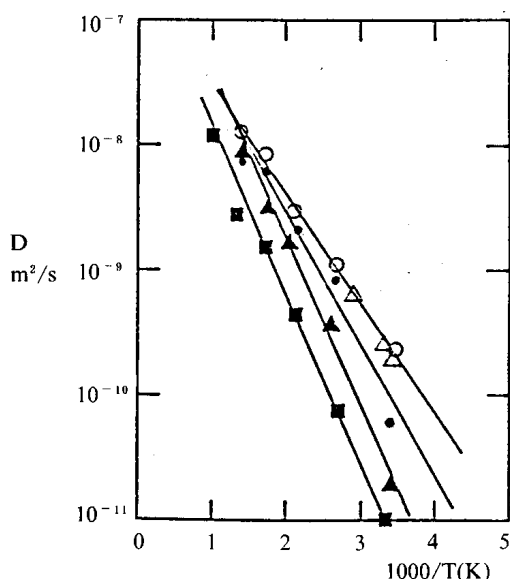


圖 2 在不同溫度下氫在不同成份的不銹鋼中的擴散係數⁽⁴³⁾。空心圓點為2.25Cr-1Mo A，實心圓點為2.25Cr-1Mo B，空心三角形為2.25Cr-0.5Mo，實心三角形為9Cr-1Mo V，方形為3Cr 1Mo V。

Fig. 2 Diffusion coefficients, D , of 2.25Cr 1Mo A (open circles), 2.25Cr 1Mo B (filled circles), 9Cr 1Mo V (filled triangles), 3Cr 1Mo V (squares) as a function of temperature obtained from the degassing experiments. Lines are fits to the experimental data. The open triangles are data on 2.25Cr 0.5Mo (A) steel obtained by low temperature electrochemical permeation experiments.

明⁽⁴³⁾，在活塞鋼中隨著V含量的增加，在25~450°C的範圍內氫擴散係數降低了1-2個數量級(參見表2，圖2)。Sun Xiu Kui等人用六種奧氏體不銹鋼在200~430°C的範圍內用氣相充氫法

測量了氫的擴散係數和滲透率⁽⁴⁴⁾，認為成分對氫的滲透率沒有影響，對擴散係數的影響也不大。但由這幾種材料的成份表可以看出，他們的結論恰恰與前述的幾種對氫擴散影響較小的元素是一致的。而且，他們也忽略了氫在三種含鈦材料中擴散係數較低的實驗現象(參見表3，圖3，4)。Tanabe等人對不銹鋼和高溫合金的研究認為，除了Ti, V外，Al, Si, Cr, Mg, Ni等也有較強的陷阱作用⁽⁴⁵⁾。M. R. Shanabarger在400~800°C進行了Incoloy 909的氫滲透實驗，將結果與Incoloy 903的氫滲透實驗結果加以比較⁽⁴⁶⁾，這兩種合金的成份基本相同，只是Incoly 909中含有0.41wt%Si，而Incoloy 903中沒有Si。他發現這兩種合金的滲透率—溫度曲線和擴散係數—溫度曲線完全相似，只是Incoloy 909中氫的擴散係數比在後者中低約70% (參見圖5)，作者假定這是由於顯微結構不同造成的，但他沒有做進一步的研究。因此，如果認為這個現象是Si的作用造成的，則更合理一些。看來，合金元素在鐵基材料中對氫擴散的影響還沒有完全一致的看法。目前比較一致的看法是：C, V, Ti的作用比較強，Cr, Ni, Si的作用還有爭議。考慮到合金鋼中各個相的情況比較複雜，單純從合金元素這一因素來比較氫擴散過程，在有些情況下還不夠全面。合金元素對氫擴散過程的作用機理也需進一步探討。

非鐵基合金，如Ni₃Al⁽⁴⁵⁾，在摻B後，其擴散係數的變化非常大。在20°C時，B含量120ppm，

表 3 實驗材料成份表⁽⁴⁴⁾

Table 3 Chemical constituents of experimental materials

Stainless steel	Amount (wt%) of the following elements											
	Cr	Ni	Mn	Si	C	Mo	N	S	P	Al	Ti	Cu
316L	17.02	14.27	1.05	0.14	0.027	2.19	—	<0.003	0.009	—	—	—
316LN	16.96	12.30	1.48	0.39	0.025	2.71	0.23	<0.005	0.007	—	—	—
21-6-9	20.27	7.56	9.26	0.40	0.031	—	0.26	<0.003	0.027	0.03	0.05	0.08
21-9-9	19.58	9.45	9.30	0.33	0.032	—	0.27	<0.003	0.034	0.02	0.05	0.08
304	18.63	8.82	1.22	0.47	0.062	—	—	0.022	0.035	—	—	—
321	17.96	8.08	0.49	0.84	0.053	—	—	0.010	0.032	—	0.51	—

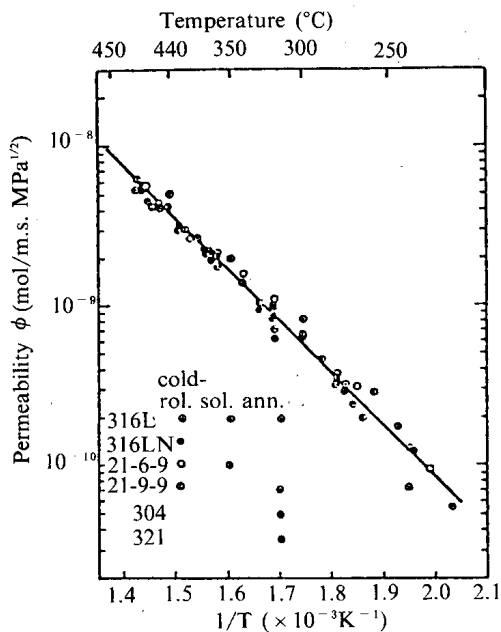


圖 3 不同溫度下氫在不同奧氏體不銹鋼中的滲透率⁽⁴⁴⁾
Fig. 3 Hydrogen permeabilities vs. reciprocal temperature for various austenitic stainless steels.

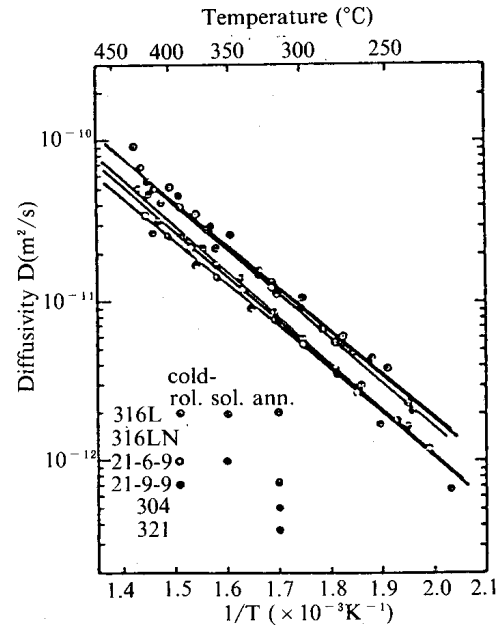


圖 4 不同溫度下氫在不同奧氏體不銹鋼中的擴散係數⁽⁴⁴⁾
Fig. 4 Hydrogen diffusivities vs. reciprocal temperature for various austenitic stainless steels.

氫的擴散係數為 $2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ；但當B含量為1000ppm時，擴散係數降為 $0.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，相差了20倍。

(2)位錯和晶界的作用

由於技術上的原因，尚無法得到氫沿位錯、晶界擴散過程的直接證據。一般認為，位錯、晶界周圍的原子較鬆弛，因而擴散激活能較小，有利於氫擴散⁽²⁰⁾。但目前並沒有一致的看法。近來一些工作，如Sun Xiu Kui等人⁽⁴⁴⁾對六種奧氏體不銹鋼用不同的冷加工和熱處理工藝進行比較，

認為位錯密度的變化對氫擴散和氫滲透過程沒有什麼影響。姚京等^(47,48)在鎳多晶（晶粒尺寸 = $10 \mu\text{m}$ ）的氫滲透實驗中，確定氫的擴散係數與晶粒大小無關，即擴散主要是在晶格間進行的。B. Chew等人用脫碳處理的En3B中碳鋼在25 ~ 200°C的範圍內，對比晶粒尺度3mm和0.12mm的試樣。他們粗略地估算，這兩種試樣在單位體積內的晶界總長度的比大約為1 : 25。實驗結果表明，在此溫度範圍內氫的擴散係數沒有區別⁽⁴⁹⁾。但是，D. R. Arantes等人比較了細化晶粒

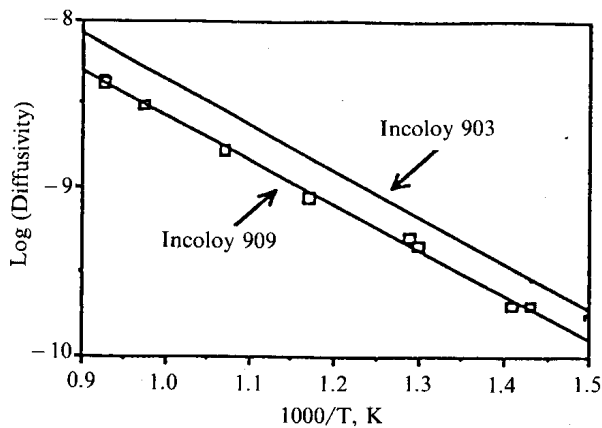


圖 5 不同溫度下氫在Incoloy 909和Incoloy 903中的擴散係數⁽⁴⁶⁾

Fig. 5 The temperature dependence of the hydrogen diffusivity for Incoloy 909 and Incoloy 903.

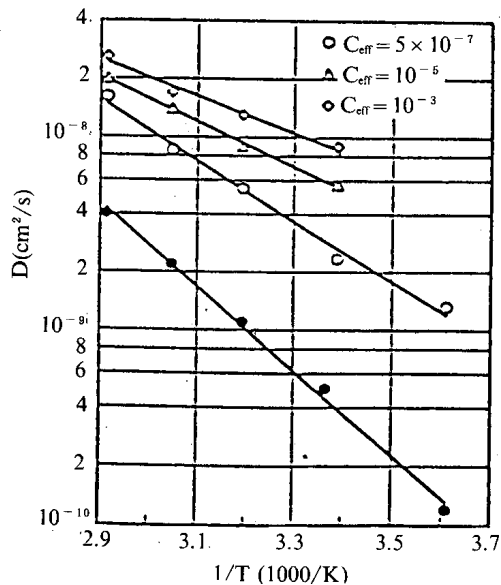


圖 6 不同溫度下氫在細化鎳多晶和超細化鎳多晶中的擴散係數⁽⁵⁰⁾。空心點為氫為超細化鎳多晶中的擴散係數，實心點為氫在細化鎳多晶中的擴散係數。

Fig. 6 Arrhenius plot of the diffusion coefficients of hydrogen in microcrystalline (closed circles) and nanocrystalline (open symbols) nickel as obtained by the current pulse technique. The cumulative charge of the current pulses is given in terms of an effective concentration C_{eff} (H/Ni).

(晶粒尺度為 $2-5\mu\text{m}$)和超細晶粒(晶粒尺度為 $50-100\text{nm}$)的Ni，氫在後者中的溶解度和擴散

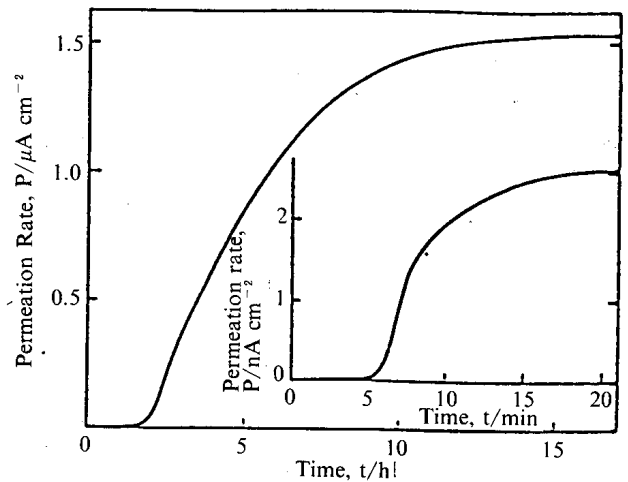


圖 7 氫在鎳中的晶格滲透率—時間曲線和晶界滲透率—時間曲線⁽⁵¹⁾

Fig. 7 Electrolytic hydrogen permeation transients showing lattice and grain boundary (insert) transport.

係數都遠遠大於前者，可差一到兩個數量級(參見圖6)⁽⁵⁰⁾。T. Tsuru等人⁽⁵¹⁾用電化學法精細測量氫在厚度為 $0.06-0.15\text{mm}$ 的Ni片中的擴散係數，發現晶界擴散係數比晶格擴散係數大兩個數量級。他們觀察到，晶界擴散的穩態電流只有 2nA/cm^2 而且充氫5分鐘即開始出現，20分鐘即達到穩態(參圖7)。而在充氫後約 $1.5\sim 2$ 小時，才有從晶格中擴散過來的氫形成的滲透電流出現。達到穩態時的電流密度為 $1.6\mu\text{A/cm}^2$ 。因此，他們認為，由於氫在晶界擴散速度快，信號強度又極為微弱，很可能在以前的實驗中被當做是噪音而未被別人注意到；或者是以前的實驗精度很難測到幾個nA級的信號，所以沒被測到。但其後未見有類似的報導。T. Mustchele等人⁽²²⁾比較了 293K 時鈮單晶和超細鈮多晶(晶粒尺度為 5nm)的氫滲透結果，發現氫在鈮單晶中的擴散係數與氫濃度無關。而在超細鈮多晶中，當氫濃度較低時，氫擴散係數比在單晶中低；當氫濃度較高時，則大於在單晶中的擴散係數(參見圖1)。對此，他們不能作出解釋。

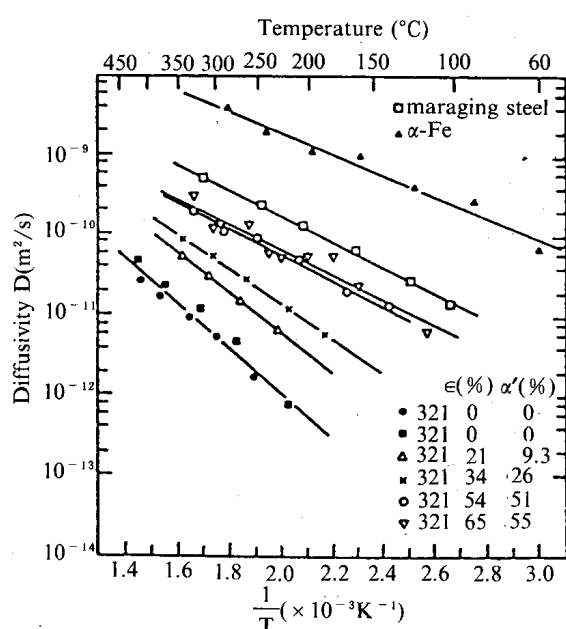


圖 8 在不同溫度下氫在321和304亞穩態不銹鋼中的擴散係數與 α' 相的關係⁽⁵²⁾。

Fig. 8 Hydrogen diffusivity in annealed and cold-rolled 321 and in α' -Fe and 18Ni maraging steel (ϵ -the degree of cold deformation).

綜上所述，關於位錯、晶界對氫擴散過程的作用，還有待於進一步的研究。

(3) 顯微結構對氫擴散的影響

近年，關於顯微結構對氫擴散的影響的研究相對少一些，主要是因為牽涉到合金元素、晶界等的影響，使得實驗條件比較複雜，不易單一地確定顯微機構的作用。但這一領域也有一些較出色的工作。Sun Xiu Kui⁽⁵²⁾等人關於冷加工的321和304亞穩態不銹鋼的氫滲透實驗表明，隨著 α' 相的增加，在60~450°C的範圍內，氫的擴散係數明顯增大，可達1-3個數量級（參見圖8）。但是，冷加工後晶粒尺度由8 μ m變為多少，他們沒有說明。

一般地，氫致脆化是比較普遍的，但在一定條件下也可以通過充氫過程中材料發生的相變來改善材料性能。F.H. Froes等人⁽⁵³⁾利用充氫過程產生中間相，然後通過適當的熱處理去掉氫，保

留中間相，從而改變材料的顯微結構，改善材料的性能。這種方法被稱為TCP工藝 (Thermochemical Processing)。例如，Ti₃Al是近年來應用很廣的一種合金，但是其低溫脆化性質卻限制了它的使用範圍。已知 β 相可以增強其塑性。雖然通過摻雜Nb, Mo, V等元素有助於 β 相的增加，但摻雜的量是有限度的。褚武揚等人⁽¹⁶⁾利用氫容易進入Ti₃Al從而增加 β 相，又容易從 β 相逸出的特點，把氫作為產生 β 相的暫態元素，再通過適當的熱處理除氫，而大大地增加了 β 相，從而提高了Ti₃Al的強度和韌性。K. Yang等人在此基礎上，又系統地研究了各種充氫和熱處理條件⁽¹⁷⁾，用TCP工藝使Ti₃Al中的超 α_2 相細化，並保存了更多的 β 相，從而進一步提高了該合金的強度和低溫韌性。

二、測量氫擴散的幾種實驗方法

迄今為止，氫擴散和氫滲透過程只限於Fick第一、第二定律沿一維擴散的形式，即不考慮滲入和滲出表面的作用，而且假定氫擴散係數與氫濃度無關。顯然這是有局限的，氫濃度對擴散係數的影響前面已有說明。而且，很多材料在氫濃度高時容易造成氫損傷。因此，適當控制氫濃度是必要的。

由於在高溫時氫陷阱的作用較小，故高溫時測得人的氫擴散係數與理論值趨於一致。但由於材料在很多情況下是在常溫使用，用外推法計算出的擴散係數並不能表現材料中氫的真實擴散過程，因此測量常溫下氫的表觀擴散係數不僅有理論價值，也有較強的應用性。

一般地，樣品厚度對實驗結果會有影響。對於鋼鐵材料，試樣厚度為1mm左右時的影響最小⁽²⁰⁾。但對其他材料，未見有系統的研究。

目前較常用的測量氫擴散過程的方法很多，歸納起來，可以分為氣相充氫法和電化學充氫法。K. Kiuchi等人於1983年分析比較了62個作

表 4 氣相充氫法測得的氫擴散係數

Table 4 Hydrogen diffusion coefficients measured by gas-phase permeation experiments

Material	Temperature (°C)	Hydrogen Pressure	D = D ₀ exp(-H _D /RT)		Reference
			D ₀ (m ² /s) × 10 ⁻⁷	H _D (KJ/mol)	
Stainless Steel 304	227-927	0.001-0.1	8.25	49.7	(45)
Stainless Steel 316	227-927	0.001-0.1	6.32	47.8	(45)
Stainless Steel 316L	200-430	0.1	4.79	51.59	(44)
Stainless Steel 316LN	200-430	0.1	4.33	50.99	(44)
Stainless Steel 21-6-9	200-430	0.1	2.49	51.15	(44)
Stainless Steel 21-9-9	200-430	0.1	6.33	54.99	(44)
Stainless Steel 304	200-430	0.1	6.43	53.40	(44)
Stainless Steel 321	200-430	0.1	4.61	53.79	(46)
Incoloy 909	400-810	0.0027-0.13	12.0 ± 1.0	51.0 ± 1.0	(46)
Stainless Steel	90-330	0.014-0.1	2.82	34.36	(38)
2.25Cr1Mo Steel	25-450		3.56	20.19	(43)
9CrMo V Steel	25-450		6.54	24.90	(43)
3CrMo V Steel	25-450		2.50	25.35	(43)

者關於氫在b.c.c.鐵中的擴散係數的數據，認為還是用氣相充氫法和電化學充氫法所得的數據比較可靠。他們歸納為⁽⁵⁴⁾：在50-500°C的範圍內

$$D = (1 \sim 2.52) \times 10^{-7} \exp(-Q/RT) \text{ m}^2/\text{s}$$

Q為擴散激活能，Q = 6.70 ~ 7.12 KJ/mol

2.1 氣相充氫法

使樣品的一端處於恆定的氫壓下，以滿足定律C=常數的邊界條件。當氫擴散到另一端時，可以通過測量滲透電流（電流法）、逸出氫氣體量（體積法）等方法得到釋放出的氫含量，根據邊界條件求出相應的擴散係數。氣相法的優點是可以在任何溫度、尤其是在高溫條件下進行，但所需設備較複雜。對於在常溫時滲透率較低的材料，則不適用。體積法由於測量精度不高，現已不多用。近年來用氣相法測得的氫在金屬中的擴散係數如表4所示。

2.2 電化學充氫法

由M. A. V. Davanathan首先使用的電化學充氫，測量氫滲透過程的方法，已有三十多年的歷史。依擴散後氫電位、氫電流的檢測方法不同，有電位弛豫法、脈沖電位法、陽極電流法等。

電化學法的氫滲透過程與充氫電流密度有關。當充氫電流密度很小時，氫滲透率隨充氫電流的升高而增加；當充氫電流密度達到一定範圍時，滲透率的變化很小；當充氫電流密度再增大時，則容易造成氫損傷。如C.L. Chen等人對鈹的工作表明⁽⁵⁵⁾（參見圖9），在0~1×10⁴μA/cm²的範圍內，氫滲透率與充氫電流密度近似成線性關係；而當充氫電流密度大於1×10⁴μA/cm²時氫滲透率基本不變。Arantes等人對鎳的工作表明⁽⁵⁶⁾（參見表5），氫滲透電流隨著充氫電流增大而增大，但擴散係數則從充氫電流密度大於

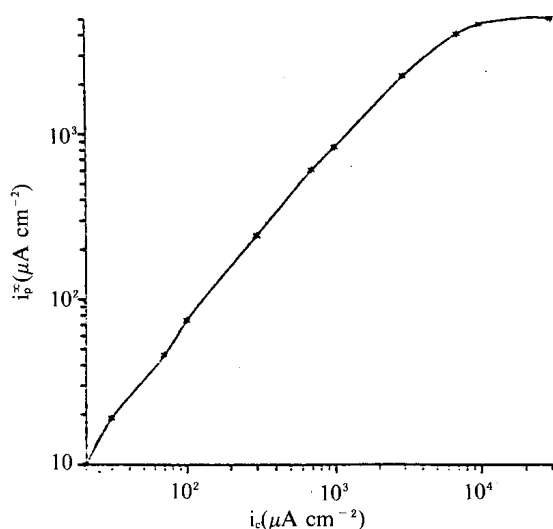


圖 9 氫在鈹中的滲透率—充氫電流密度關係曲線

Fig. 9 Steady-state permeation current density as a function of charging current density for palladium in 0.1M NaOH catholyte.

160 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 時即開始趨向定值。

對於在充氫過程中材料表面（包括充氫面和擴散面）狀態的變化，認識得還比較粗淺，目前還只是定性的描述。由於測試技術上的困難，還不能對界面上的電化學過程做出直接的觀察和滿意的解釋。

由於電化學法所需設備比較簡單，樣品製備相對比較容易，尤其是許多材料在常溫時的氫擴散過程是人們所關注的，因而得到廣泛的應用。在應力腐蝕過程的研究中電化學充氫法更是經常採用的。

近年來用電化學法測得的氫在金屬中的擴散係數如表 6 所示。

2.3 螢光電離滲透法

這是一種在氣相充氫的基礎上，先用輝光放電使氫分子電離成 H^+ 離子，從而加速氫進入樣品表面。其效果類似於電化學法中的電解充氫⁽⁵⁷⁻⁶¹⁾。由於氫在鋁中的溶解度很低，受質譜儀靈敏度的限制，用氣相法只能測得598~673K的D值⁽⁶²⁾。而用電化學法，則只能測得常溫(285~

表 5 不同充氫電流密度時氫在鎳中的擴散係數值

Table 5 Anodic and cathodic current densities (i_a and i_c), cathodic potential U_c , break-through time t_b and diffusion coefficient of hydrogen D for annealed microcrystalline nickel (10 μm thick)

$i_a(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$i_c(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$U_c(\text{V}_{\text{SCE}})$	$t_b(\text{s})$	$D(10^{-10}\text{cm}^2/\text{s})$
1.2	0.071	-0.680	310	2.1
2.4	0.104	-0.770	132	5.0
5.0	0.148	-0.800	138	4.7
10	0.210	-0.833	126	5.2
20	0.292	-0.866	140	4.7
40	0.428	-0.898	128	5.1
80	0.640	-0.930	130	5.0
160	1.00	-0.970	120	5.5
320	1.59	-1.017	130	5.0
640	2.43	-1.054	126	5.2
1280	3.39	-1.094	116	5.6
2560	4.04	-1.160	116	5.6

328K)範圍的D值⁽⁶³⁾，Hideyuki等人利用螢光電離滲透法技術測得了446~681K的D值⁽⁶⁴⁾（參見表 7）。

這種方法可以用於從常溫到高溫的氫滲透實驗，尤其是對表面容易氧化而不適於電化學法充氫，或者在常溫時氫滲透率低而無法用氣相充氫法的材料，提供了一種很好的實驗手段。

三、氫擴散的機制

氫在金屬中以間隙原子存在。其擴散主要在晶間進行。氫在位錯、晶界中的擴散機制，目前還不清楚。對於理想的金屬，在高溫條件下可以用Fick定律來描述氫擴散過程。但往往實驗數據與理論計算有偏差，其原因是在實際材料中的氫擴散過程的條件比Fick定律要複雜。例如，一般認為，氫在f.c.c.金屬和合金中（Al，Cu，Ni， γ -Fe，奧氏體不銹鋼等），處於八面體間隙位置；在b.c.c.金屬和合金中（ α -Fe，W，Mo，V，Nb，Ta， β -Ti， β -Zr等），處於四面體間隙位置⁽²⁰⁾。但近來發現，氫在b.c.c.金屬，如V中不

表 6 電化學法測得的氫擴散係數

Table 6 Hydrogen diffusion coefficients measured by electrochemical method

Material	Temperature(°C)	D(m ² /s)	Reference
Ni	0	1.45×10^{-14}	(91)
Ni	8	1.78×10^{-14}	(91)
Ni	23	4.01×10^{-14}	(91)
Ni(1050°C Annealed)		$(3.52 \pm 1.02) \times 10^{-14}$	(51)
Ni(Aged at 600°C/24h)		$(3.38 \pm 0.91) \times 10^{-14}$	(51)
Ni	20	5.4×10^{-14}	(47)
Pure Fe		7.9×10^{-9}	(87)
Pure Fe	20	7.9×10^{-9}	(90)
Pd		3.58×10^{-13}	(87)
Pd		1.6×10^{-11}	(92)
Ni ₃ Al(120ppmB)	20	2.0×10^{-14}	(15)
Ni ₃ Al(1000ppmB)	20	0.1×10^{-14}	(15)
0.003% C-Fe (Spheroidized Perlite)	5-43	$7.6 \times 10^{-9} - 2 \times 10^{-8}$	(37)
0.6% C-Fe (Spheroidized Perlite)	5-43	$3.2 \times 10^{-9} - 8.4 \times 10^{-9}$	(37)
0.003% C-Fe(Perlite)	5-43	$6 \times 10^{-8} - 8 \times 10^{-8}$	(37)
0.6% C-Fe(Perlite)	5-43	$1.5 \times 10^{-9} - 5 \times 10^{-9}$	(37)

但占據四面體間隙，也占據八面體間隙位置^(65,66)。Y. Sakamoto等人⁽⁶⁷⁾據此提出了氫在金屬中沿<100>方向擴散時兩種可能的途徑：四面體間隙——四面體間隙及四面體間隙——八面體間隙——四面體間隙。他們用這種模型得到氫擴散係數

f_0 為氫從八面體間隙跳出的頻率

ΔG_{II} 為氫從八面體間隙到四面體間隙 1 躍遷的激活能

α 為氫從四面體間隙 1 到四面體間隙 2 的頻率係數

$1-\alpha$ 為氫從四面體間隙 1 到八面體間隙的頻率

$$D = \frac{[f_{T1}(1-\alpha)D_{K0}^0 + f_0D_{P0}^0]EXP(-E_{K0}/RT) + [f_{T1}\alpha + f_{T2}]D_K^0EXP(-E_K/RT)}{f_{T1} + f_{T2} + f_0EXP(-\Delta G_{II}/RT)}$$

D_{K0}^0 , D_K^0 , D_{P0}^0 為與 D 有關的躍遷頻率係數

E_K 為氫從四面體間隙到四面體間隙躍遷的激活能

E_{K0} 為氫從四面體間隙到八面體間隙躍遷的激活能

E_{P0} 為氫從八面體間隙到四面體間隙躍遷的激活能

f_{T1} 為氫從四面體間隙 1 跳出的頻率

f_{T2} 為氫從四面體間隙 2 跳出的頻率

係數

據此計算了氫在 V、Nb、Ta 中的擴散係數與溫度關係，所得的結果與實驗數據吻合得較好（參見圖 10）。在常溫時氫陷阱的作用是不可忽視的。從八十年代初起人們對各種氫陷阱對氫擴散的影響做了大量的工作⁽⁶⁶⁻⁸⁴⁾。McNabb 等人的動力學模型假定陷阱是在晶格中均勻分布的，其勢能低於晶格中的間隙位置，並且擴散是沿一維方向進行。以單個氫原子進入一個氫陷阱和離開

表 7 螢光電離法測得的氫擴散係數值

 Table 7 Hydrogen diffusivity D in pure Al determined by fluorescence discharge

$L(\mu\text{m})$	$T(\text{K})$	$D(\text{m}^2/\text{s})$
80	453	2.9×10^{-11}
	459	3.7×10^{-11}
	467	4.3×10^{-11}
	503	1.3×10^{-10}
	517	1.7×10^{-10}
96	446	2.3×10^{-11}
	469	4.9×10^{-11}
	483	6.8×10^{-11}
	523	2.2×10^{-10}
	560	4.7×10^{-10}
105	494	9.5×10^{-11}
	535	2.9×10^{-10}
	579	6.6×10^{-10}
	619	1.3×10^{-9}
130	540	3.2×10^{-10}
	583	6.8×10^{-10}
	613	1.2×10^{-9}
150	531	2.9×10^{-10}
	592	8.7×10^{-10}
	624	1.6×10^{-9}
	547	2.0×10^{-9}
183	549	4.0×10^{-10}
	578	7.7×10^{-10}
	621	1.5×10^{-9}
	655	2.9×10^{-9}
	681	4.3×10^{-9}

L and T denote the thickness of specimen and the temperature, respectively.

這個氫陷阱的過程為基礎⁽⁷⁹⁾。這個模型沒有考慮臨近的氫原子的作用，因此，這種模型不能反映氫濃度的影響。Oriani⁽⁸⁰⁾進一步考慮了在陷阱中的氫原子鄰近的點陣原子的平衡態可以擴大到一個較大的範圍來進行計算。Kirchheim則用化學位能計算了缺陷對氫原子的影響⁽⁸²⁾。他得到的氫的表觀擴散係數為：

$$D_{ap} = D_L \frac{\partial}{\partial C} (1 - C)^2 \exp\left(\frac{\mu - \bar{G}}{RT}\right)$$

μ 為化學位能， $\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{C}{1 - C}$ ， $\bar{G}$ 為自由

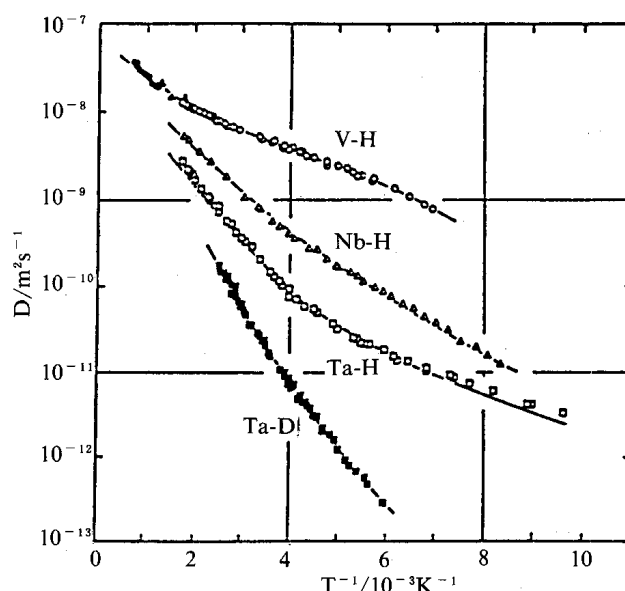


圖10 氫在V, Nb, Ta中的擴散係數—溫度關係曲線，點為實驗值，實線為理論計算值。

Fig. 10 Arrhenius plot of hydrogen diffusivity in the V-H, Nb-H and Ta-H(D) systems.

Experimental data; V-H: ○(2), (3), ●(4), ▲(5).

Nb-H: △(2), (3).

Ta-H: □(2), (3).

Ta-D: ■(1).

Calculated curves; —

能， D_L 為氫在擴散激活能為 $\bar{G}$ 的材料中的晶格擴散係數。

他的計算結果在295K與氫在Pd中的擴散係數與濃度曲線符合得較好（參見圖11）。K. Yang等人⁽⁸⁵⁾在他們的基礎上考慮了氫在擴散的動態過程中周圍陷阱的作用，並假定在未達到平衡態時，擴散係數隨時間改變；達到平衡態時，擴散係數則不隨時間改變，並且氫原子在擴散過程中，只受未被填滿的氫陷阱的作用，已經填滿了氫原子的氫陷阱對它的影響可以忽略。這個模型與實際的氫擴散過程是比較接近的。最近，Chaudhari等人⁽⁹⁰⁾應用McNabb的模型對經不同熱處理的純鐵及不銹鋼的氫擴散過程進行實驗，在計算中，對不同的氫陷阱密度及氫已填充氫陷

阱數量不同的情況，分別作了不同的數學處理。

按照McNabb的模型，Fick定律為

$$D_L \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} = \frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\partial C_T}{\partial t} = \frac{\partial C_L}{\partial t} \left(1 + \frac{\partial C_T}{\partial C_L}\right)$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{D_L}{1 + \partial C_T / \partial C_L} \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} = D_{ap} \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2}$$

C_L 為點陣中的氫濃度， C_T 為陷阱中的氫濃度， D_L 為晶格擴散係數。 D_{ap} 為表觀擴散係數。

$D_{ap} = L^2 / 6t_T$ ，其中 t_T 為含陷阱試樣氫滲透電流 $I(t) = 0.63I_\infty$ （ I_∞ 為飽和滲透電流）所對應的時間。可以證明

$$t_T = \frac{L^2}{6D_L} \left[1 + \frac{3\varepsilon}{\beta} + \frac{6\varepsilon}{\beta^2} + \frac{6\varepsilon}{\beta^3} (1 + \beta) \ln(1 + \beta) \right]$$

其中

$$\varepsilon = N_T \frac{K}{N_L}, \quad \beta = C_L \frac{K}{N_L}, \quad K = \exp(E_b / RT)$$

L 為試樣厚度， N_T 為陷阱密度， N_L 為間隙位置數， E_b 為陷阱結合能

1. 當陷阱中氫濃度很小時，可以得到

$$D_L = \frac{1}{3} D_{ap} (1 + \varepsilon)$$

2. 當大部分陷阱被氫原子填滿時，可以得到

$$D_L = D_{ap} \left(1 + \frac{3N_T}{C_L} \right)$$

$\ln(D_L / D_{ap} - 1) = \ln N_T / N_L + E_b / RT$ ，從含陷阱和不含陷阱試樣的氫滲透曲線上可以求出 t_T 和 t_L ，從而可算出 $D_{ap} = L^2 / 6t_T$ 和 $D_L = L^2 / 6t_L$ ，根據 $\ln(D_L / D_{ap} - 1) \sim 1/T$ 曲線可求出陷阱密度 N_T 及陷阱結合能 E_b 。

3. 當陷阱的範圍很大，並且 $D_L \gg D_{ap}$ 時，可以得到

$$D_L = D_{ap} \frac{3N_T}{C_L}$$

所得到實驗數據與計算結果符合得較好。

四、表面狀態對氫滲透過程的影響及機制

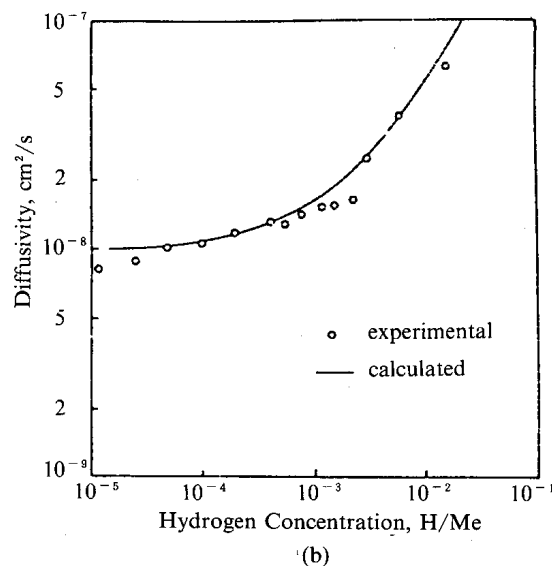
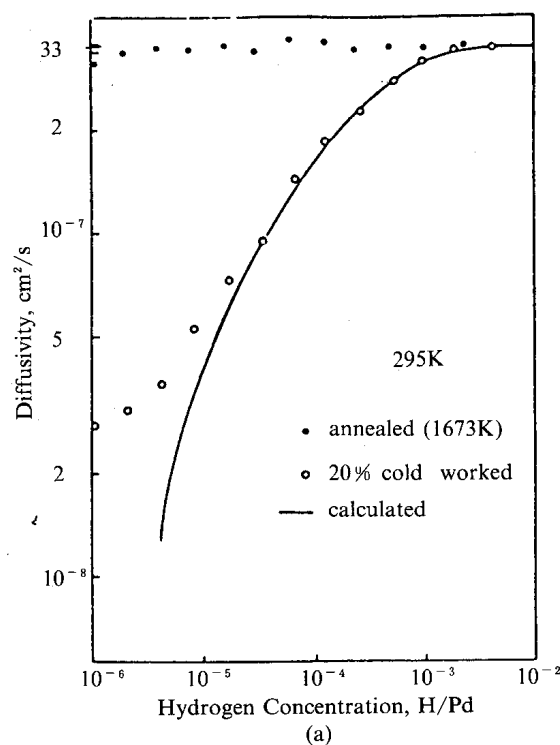


圖11 氫在鈰(a)及鈰合金(b)中的擴散係數—氫濃度關係曲線，點為實驗值，實線為理論計算值。

Fig. 11 Experimental^[17,28] and calculated diffusivities at 295K for (a) deformed palladium and (b) amorphous Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5} as a function of hydrogen concentration.

滲透過程本質上也是氫擴散過程。因此，影響氫擴散的各種因素對滲透過程都起作用。此

外，影響氫滲透過程的一個重要因素就是表面狀態。例如，電解充氫，當試樣表面划痕占10%時，穩態滲透通量下降50%；當划痕面積占33%時穩態滲透通量下降95%。但在氣相充氫時表面粗糙反而使穩態滲透通量大大增加⁽²⁰⁾。

表面狀態對氫滲透過程影響的機制基本為以下兩類：

4.1 表面阻擋層機制

由於氧與金屬的結合能力遠遠大於氫，材料表面會有一層氧化膜。對於不同的材料，其氧化膜的厚度、緻密程度均不同，阻擋氫進入及從金屬表面析出的能力也不同，從而造成氫滲透率 and 擴散係數的改變不同。Sun Xiu Kui等人⁽⁴⁴⁾對奧氏體不銹鋼的實驗證明在氫滲透過程中材料表面有氧化膜產生，從而使氫滲透率下降。他們通過表面鍍鈮，消除了這一影響。X.Y. Huang等人對Pd-Al, Pd-Mg, Pd-Zr等合金進行的一系列實驗⁽⁸⁶⁾認為在Pd中，Al, Mg, Zn, Zr等形成的氧化物產生了大量的可逆與不可逆氫陷阱。由此可以推斷：氫滲透過程，不僅受表面氧化層的阻擋作用，在很大程度上，也要受氧化層與基體間的大量氫陷阱的影響。N. Takano等人⁽⁸⁷⁾在1mm厚的純鐵基體上用離子注入法、真空鍍膜法及電鍍等方法分別鍍以Pd, Cu, Ni等金屬膜，其厚度為0.05-5nm，以研究不同表面膜下氫在鐵中的滲透過程。他們的計算表明：氫在鐵中等擴散係數與鍍層厚度有關。而且，實驗測出在鈮表面層中氫的擴散係數要比在純鈮試樣中的低2個數量級。他們也把這一現象歸結為氧化物的阻擋作用或者是表面與基體間產生的氫陷阱的影響。

但是，同一材料在不同的充氫電流下，其擴散係數隨充氫電流密度的增大而增大，而且當充氫電流密度在一定範圍內，擴散係數不再變化^(55,56)。這使表面氧化膜機制遇到了困難。

4.2 表面應力腐蝕機制

氫進入晶格後會引起晶格膨脹。由於氫在金屬中的濃度分布不均勻，表層濃度極高。這樣，晶格膨脹也不均勻。M. Smialowski⁽⁸⁸⁾研究了Ni片充氫時表面撓度的變化，計算出表面層壓應力為60-70MPa。蒲地⁽⁸⁹⁾等人測得多晶 α -Fe表層的壓應力為50-100MPa。因此，對金屬表面進行電解充氫時，可以用應力腐蝕的一些理論，如沿晶界的擇優溶解機理、滑移溶解機理、應力吸附機理等。按照這種機理，則表面狀態對氫滲透過程的影響，主要是鈍化膜的形成及其影響。由於技術的原因，目前尚無法對鈍化膜進行觀測。對表面膜的研究不僅將加深對氫滲透過程的認識。對應力腐蝕機理的研究也有重大意義。

總之儘管表面狀態對氫滲透的影響比較大，而且也已為許多實驗所證實，但是目前該領域的研究還有待進一步深入。

參考文獻

1. A.F.H. Ward, Proc. R. Soc. London, Ser. A113, 506(1931).
2. J.E. Lennard, Trans. Faraday Soc. 28, 333(1932).
3. A. Sieverts, Z. Electrochem, 16, 707(1910).
4. O.W. Richardson, J. Nicol and T. Panell, Philos. Mag. 8, 1(1904).
5. Wang, Proc. Cambridge Philos. Soc. 32, 657(1936).
6. R.A. Oriani and O.D. Gonzalez, Trans. of Met. Soc. of AIME, Vol. 239, 1401(1967).
7. C.M. Ransom and P.J. Ficalora, Metall. Trans., A11A, 801(1980).
8. R.W. Pasco and P.J. Ficalora, Acta Metall., Vol. 31, No.4, pp541-558 (1983).
9. R.W. Pasco and P.J. Ficalora, Scripta Metall., pp 667-671, (1980).
10. R.W. Pasco and P.J. Ficalora, "Entry of Hydrogen from the Gas Phase", Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys, R.A. Oriani, J.P. Hirth and M. Smialowski (Eds.), Noyes Publications, Park

- Ridge, NJ, USA.
11. C.T. Liu et al. (Eds), *Ordered Intermetallics-Physical Metallurgy and Mechanical Behaviour*, 1992, printed in Netherlands.
12. J.H. Huang, S.P. Huang and C.S. Ho, *Scripta Met.* Vol.28, 1537, (1993).
13. S.C. Lin, M. Hamasaki and Y.D. Chang, *Nucl. Sci. Eng.*, 71, 251(1979).
14. J.B. Bai, C. Prioul, J. Pelehat and F. Barreclco, *Proc. of Int. Conf. NAS/ENS*, Avignon, France, April 21-24, 223, (1991).
15. X.J. Wang, J.H. Zhu and K.L. Jing, *Scripta Met.*, Vol.31, No.6, 677, (1994).
16. W.Y. Chu and A.W. Thompson, *Hydrogen Effects on Material Behavior*, p.285, Eds N.R. Moody and A.W. Thompson, TMS, Warrendale, (1990).
17. K. Yang and D.V. Edmonds, *Scripta Met.*, Vol.28, 71, (1993).
18. Volkl and G. Alefeld, *Hydrogen in Metal*, Topics in Applied Physics, G. Alefeld and J. Volkl (Eds), Vol.28, 321, 1978.
19. A.J. Kumnick and H.H. Johnson, *Metallurgical Trans.*, Vol.5, 1199, (1974).
20. 褚武揚：氫損傷和滯後斷裂，中國冶金工業出版社，p.81，1988。
21. Reiner Kirchheim and Rex B. McLellan, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.127, No.11, 2419, (1980).
22. T. Mutschele and R. Kirchheim, *Scripta Met.*, Vol.21, 135, (1987).
23. R.J. Walter, R.P. Jewett and W.T. Chandler, *Material Science and Engineering*, Vol.5, 98, (1970).
24. J.A. Harris, R.C. Scarberry and D.L. Graver, "Effects of Hydrogen on Mechanical Properties of Nickel Alloys", *Huntington Alloy Products Dir. Report*, Huntington, West Virginia.
25. A.R. Triano, *Trans. ASM*, 52, 54, (1960).
26. T.Y. Zhang, T.A. Mason and J.E. Hack, *Scripta Met.*, Vol.26, 139, (1992).
27. T.Y. Zhang, W.Y. Chu and C.M. Hsiao, *Metall. Trans. A*, 16A, 1694, (1985).
28. T.Y. Zhang, W.Y. Chu and C.M. Hsiao, *Scripta Met.*, Vol.19, 271, (1985).
29. Q.X. Bai, W.Y. Chu and C.M. Hsiao, *Scripta Met.* Vol.21, 613, (1987).
30. T.Y. Zhang, Hua Shen and J.E. Hack, *Scripta Met.*, Vol.27, 1605, (1992).
31. G.M. Bond, I.M. Robertson and H.K. Birnbaum, *Acta Metall.* 37, 1407, (1989).
32. I.M. Robertson, University of Illinois, Urbana, Illinois, private communication, April 19, 1991.
33. E.M. Riecke etc, *Third International Congress on Hydrogen and Materials*, P. Azou ed., 497, (1982).
34. J.C.M. Li, C.G. Park and S.M. Ohr, *Scripta Met.*, Vol.20, No.3, 371, (1986).
35. R.A. Oriani and P.H. Josephic, *Acta Met.* 27, 997, (1979).
36. R.A. Oriani and P.H. Josephic, *Met. Trans.* 11A, 1809, (1980).
37. Hideki Hagi, *Materials Transactions, JIM*, Vol.35, No.3, 168, (1994).
38. J. Xu, X.Z. Yaun, X.K. Sun and B.M. Wei, *Scripta Met.*, Vol.29, 925, (1993).
39. R.C. Brouwer, E. Salamons and R. Griessen, *Phys. Rev.* B38, 10217, (1988).
40. R.C. Brouwer and R. Griessen, *Phys. Rev.* B40, 1481, (1988).
41. R. Kirchheim, *Acta Metall.* 35, 271, (1987).
42. R. Kirchheim and U. Stolz, *J. Non-Cryst. Solids* 70, 323m (1985).
43. R.C. Brouwer, *Scripta Met.*, Vol.27, 353, (1992).
44. Sun Xiu Kui, Xu Jian and Li Yiyi, *Materials Science and Engineering*, A114, 179, (1989).
45. T. Tanabe, Y. Yamanishi, K. Sawata and S. Imoto, *J. Nucl. Mater.*, 122, 1568, (1984).
46. Mickey R. Shanabarger, *Scripta Met.*, Vol. 28, 1143, (1993).
47. J. Yao and J.R. Cahoon, *Acta Metall. Mater.*, Vol.39, No.1, 111, (1991).
48. J. Yao and J.R. Cahoon, *Acta Metall. Mater.* Vol.39, No.1, 119. (1991).
49. B. Chew and F.T. Fabling, *The Institute of Metals*, 1972.
50. D.R. Arantes, X.Y. Huang, C. Marte and R. Kirchheim, *Acta Met.*, Vol.41, No.11, 3215, (1993).
51. T. Tsuru and R.M. Latanision, *Scripta Met.*, Vol. 16, 575, (1982).
52. Sun Xiukui, Xu Jian and Li Yiyi, *Acta metall.*, Vol.37, No.8, 2171, (1989).

53. F.H. Froes and D. Eylon, Hydrogen Effects on Material Behavior, p.261, Eds N.R. Moddy and A.W. Thompson, TMS, Warrendale, 1990.
54. K. Kiuch and R.B. McLellan, Acta Metall., Vol. 31, No.7, 961, (1983).
55. C.L. Chen and J.K. Wu, Journal of Materials Science Letters 13, 84, (1994).
56. D.R. Arantes, X.Y. Huang, C. Matre and R. Kirchheim, Acta Metall. Mater., Vol.41, No.11, 3215, (1993).
57. H.K. Perkins and T. Noda, J. Nucl. Mater. 71, 349, (1978).
58. F. Waelbroeck, I. Ali-Khan, K.J. Dietz and P. Wienhold, J. Nucl. Mater. 85, (1986).
59. R.A. Causey, R.A. Kerst and B.E. Mills, J. Nucl. Mater. 122, 1547, (1984).
60. T. Banno, F. Waelbroeck and J. Winter, J. Nucl. Mater. 128, 652, (1984).
61. M. Okamoto, T. Yoshida, M. Takizawa, M. Aida, M. Nomura and Y. Fujii, Fusion Technol.
62. H. Hashimoto and T. Kino, J. Phys. F. Metal Phys. 13, 1157, (1983).
63. T. Ishikawa and R.B. McLellan, Acta Metall. 34, 1091, (1986).
64. Hideyuki Saitoh, Yoshiaki Iijima and Hiroshi Tanaka, Acta Metall. Mater., Vol.42, No.7, 2493, (1994).
65. A. Yu. Chervyakov, I.R. Entin, V.A. Somenkov, S. Sh. Shilstein and A.A. Chertkov, Sov. Phys. Solid State, 13, 2172, (1972).
66. V.A. Somenkon and S. S. Shilstein, Z. Phys. Chem., NF 117, 125, (1979).
67. Y. Sakamoto, K. Baba and T. Suehiro, p.259, Perspectives in Hydrogen in Metals, M.F. Ashby and J.P. Hirth (Eds), 1986.
68. J.P. Hirth, Metall. Trans., 11A, 861, (1980).
69. G.M. Pressourye and I.M. Bernstein, Metall. Trans., 9A, 1571, (1978).
70. W.Y. Choo and J.Y. Lee, Metall. Trans., 13A, 135, (1982).
71. J.P. Hirth and B. Carnahan, Acta Metall., 26, 1795, (1978).
72. K. Alex and R.B. McLellan, J. Phys. Chem. Solids, 32, 1199, (1971).
73. T.P. Radhakrshnan and L.L. Shreier, Electrochem. Acta, 12, 889, (1967).
74. J.L. Lee and J.Y. Lee, Metall. Science, 17, 426, (1983).
75. G.M. Pressouyre, Proc. First Int. Conf. on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, Ed. by C.G. Interrante and G.M. Pressouyre, ASM Metal Park, Ohio, p.18, 1982.
76. M. Iino, Metall. Trans., 16A, 401, (1985).
77. G.M. Pressouyre, Metall. Trans., 16A, 2189, (1985).
78. B.S. Chaudhari and T.P. Radhakrishnan, Corros. Sci., 25, 1077, (1985).
79. A. McNabb and P.K. Foster, Trans. Metall. Soc. AIME, 227, 618, (1963).
80. R.A. Oriani, Acta Metall., 18, 147, (1970).
81. M. Koiwa, Acta Metall., 22, 1259, (1974).
82. R. Kirchheim, Acta Metall., 30, 1069, (1982).
83. R.B. McLellan, Sci. Metall., 15, 1251, (1981).
84. Y. Sakamoto, Trans. Japan Inst. Metals, 25, 244, (1984).
85. K. Yang, M.Z. Cao, X.J. Wang and C.X. Shi, Scripta Metall., Vol.23, 203, (1989).
86. X.Y. Huang, W. Mader and R. Kirchheim, Acta Metall. Mater., vol.39, 5, (1991).
87. N. Takano, Y. Murakami and F. Terasaki, Scripta Met., Vol.32, No.3, 401-406.
88. M. Smialowski, Hydrogen in Steel, Pergamon Press., 775, (1962).
89. 蒲地、濱本、牟田、日本金屬學會志, 36, 705, (1972)。
90. B.S. Caudhari and T.P. Radhakrishnan, Materials Transactions, JIM, Vol.34, No.5, 443, (1993).