

# 用电化学方法测定氢在GC-4钢中的扩散系数

刘佑厚 吴再思 熊家锦 秦月文

## 摘 要

研究高强度钢的氢脆问题迫切需要有一种灵敏有效的测氢方法。本研究提出了测定氢在GC-钢中浓度的电化学方法。本部分是测定氢在GC-钢中的扩散系数。由于氢在 高强度钢中达 不到稳态极限扩散,所以只能用各种非稳态法 测其表观扩 散系数。本文对比了“两点法”、“斜率法”和“穿透时间法”等三种非稳态计算方法,认为“穿透时间法”简便而重现性好,是较好的一种非稳态方法。用这种方法测定氢在GC-4钢中的表观扩散系数为 $4.10 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

## 一、前 言

高强度钢对氢脆断裂是十分敏感的,国产GC-4钢所制造的某飞机主起落架活塞杆裂纹故障就属于氢致开裂<sup>1</sup>。目前,影响高强度钢氢脆深入研究的主要障碍,是没有一种灵敏的分析钢中氢含量(特别是表面氢含量)的方法。上述活塞杆的氢脆开裂故障与热处理、焊接、电镀等工艺过程有关,要对这些工艺与氢脆的关系作进一步分析,就迫切需要有一种灵敏有效的测氢方法。本研究提出了测定氢在GC-4钢中浓度的电化学方法。因为这种方法测定氢浓度需利用氢在该种钢中的扩散系数,所以本研究分两部分:Ⅰ、氢在GC-4钢中扩散系数的测定;Ⅱ、GC-4钢中氢浓度的测定。

电化学渗氢测量方法首先是由M A V. D evanathan和Z Stachurski提出来的<sup>2 3 4</sup>。用这种方法可以测定氢在金属中的扩散系数、渗透速度、表面浓度;还可以测定电镀或腐蚀过程的渗氢量,用以筛选电镀溶液和缓蚀剂<sup>5</sup>。这种方法近年来被人们普遍采用来研究各种氢脆问题,如各种电镀工艺<sup>6</sup>、阴极保护<sup>7</sup>、退漆剂影响<sup>8</sup>等等。

## 二、电化学渗氢法的原理

电化学渗氢法的基本原理如图1所示,被

研究的金属试片夹在两个电 解 池 中 间。电 解 池 I 为充氢电 解 池,在这 边 可 对 试 片 进 行 恒 电 流 或 恒 电 位 充 氢,也 可 由 电 镀 或 腐 蚀 过 程 使 试 片 表 面 产 生 氢。电 解 池 II 为 渗 氢 测 量 电 解 池,其 作 用 是 在 试 片 的 这 一 边 加 上 一 适 当 的 氧 化 电 位,使 由 试 片 的 阴 极 面 渗 透 过 来 的 原 子 氢 完 全 电 离 ( $\text{H} - \text{e} \rightarrow \text{H}^+$ ),以 产 生 一 阳 极 电 流  $i_a$ ,这 个 电 流 的 大 小 与 氢 的 渗 透 速 度 成 正 比。为 了 防 止 施 加 氧 化 电 位 后 试 片 表 面 金 属 的 溶 解 并 催 化 氢 的 氧 化 反 应,试 片 的 阳 极 面 上 通 常 镀 以 一 薄 层 镍 或 钯。

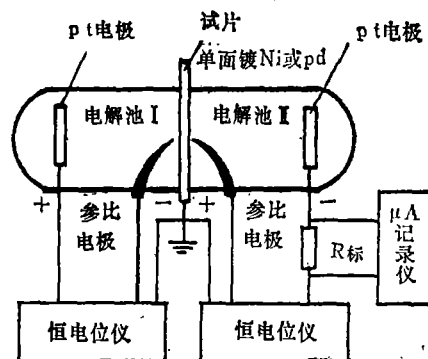


图 1. 电化学渗氢方法基本线路图

氢在金属(试片)中的渗透是一个复杂的扩散过程,据根Fick第二定律:

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (1)$$

式中,  $C(x, t)$  ——氢浓度的函数表达式;  
 $D$ ——扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  
 $x$ ——扩散距离,  $\text{cm}$ ;  
 $t$ ——扩散时间,  $\text{s}$

此式为二阶偏微分方程, 当确定了初始条件及两个边界条件后才有具体解。其初始条件为:

$$t=0, \quad C(x, 0) = 0$$

即试验开始时试片内氢原子浓度为零。

两个边界条件为:

$$x=0, \quad C(0, t) = C^0$$

$$x=L, \quad C(L, t) = 0$$

$C^0$ 和 $L$ 分别表示氢原子的表面吸附浓度和试片厚度。此即试验开始后, 试片充氢边的氢原子浓度保持不变( $C^0$ )——由恒电流充氢保证; 而试片的氧化边( $x=L$ 处)的氢原子浓度为零——由恒电位阳极极化保证扩散到达这边的氢能够全部被氧化。

利用上述初始条件及边界条件对(1)式进行数学处理<sup>5, 9, 10</sup>, 可得扩散系数 $D$ 及表面氢浓度 $C^0$ 的计算公式:

$$D = \frac{\tau L^2}{t} \quad (2)$$

其中,  $\tau$ 为无量纲因子:

$$\tau = \frac{Dt}{L^2} \quad (3)$$

当 $I_t/I_\infty = 0.5$ 时,  $\tau = 0.138$

$I_t/I_\infty = 0.63$ 时,  $\tau = 1/6$ (此时 $t$ 又称 $t_1$ ),

$I_t$ ——经 $t$ 时间后的阳极电流,  $\text{A}/\text{cm}^2$ ,

$I_\infty$ ——稳态极限扩散电流,  $\text{A}/\text{cm}^2$ 。

$$C^0 = \frac{I_\infty L}{FD} \quad (4)$$

式中,  $F$ 为法拉第常数。

图2示出了典型的渗氢暂态曲线及一些符号的具体含义。

### 三、试 验

#### 3.1 材料及试片

本试验所用材料为GC-4(40CrMnSiMo

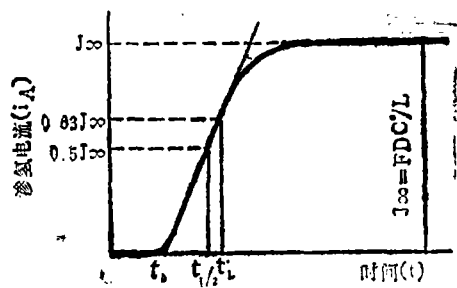


图 2. 典型的渗氢暂态曲线及一些符号的具体含义

VA) 高强度钢, 其化学成分及热处理制度示于表1。试片制备是将GC-4棒料改锻、热轧、冷轧直至最终厚度为0.5mm, 试片尺寸为60×40×0.5mm。

表 1 试验用GC-4钢化学成分及热处理制度

化学成分(%)		热 处 理 制 度
C	0.37	等温淬火: $920 \pm 10^\circ\text{C}$ ,
Mn	1.03	1min/mm, 淬入 $180 \pm 10^\circ\text{C}$ 硝
Si	1.43	盐槽, 等温1小时, 空冷;
P	0.015	回火: $260 \pm 10^\circ\text{C}$ , 6小时,
S	0.007	空冷
Cr	1.44	
Mo	0.44	
V	0.09	

#### 3.2 电解池装置及所用仪器

图 3 所示为本试验所用电解池装置。电解

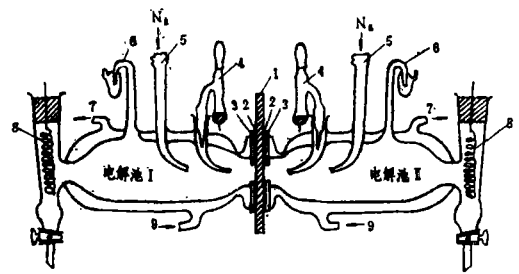


图 3 电化学渗氢试验的电解池装置

1. 研究电极(试片)
2. 硅橡胶垫片
3. 聚四氟乙烯垫片
4. 参比电极(Hg/HgO)
5. 氮气入口
6. 氮气出口
7. 恒温水套出口
8. 辅助电极(Pt)
9. 恒温水套进口

池Ⅱ所需阳极氧化电位由一台JH-2型恒电位仪提供,并用PZ-8型直流数字电压表监控; $i_A$ 的取样标准电阻 $R$ 标为 $1000\Omega$ ,记录 $i_A$ 随时间变化用一台XWX-1042型自动平衡记录仪;参比电极用 $0.2N NaOH$ 的 $Hg/HgO$ 电极。电解池Ⅰ的恒电流充氢由一台HDV-7型恒电位仪提供。除氧用的氮气都经过苛性钠溶液和焦性没食子酸溶液的洗气瓶净化后才通入电解池中。

电解池的恒温是由一台LB801型超级恒温器不断向电解池水套中循环输送 $30^\circ C$ 的水来维持。

### 3.3 试验溶液的配制及处理

电解池Ⅱ(阳极室)所用溶液为 $0.2N NaOH$ ,系用试剂级(GR)药品及超纯去离子水(电阻率大于 $5兆欧$ )配成。为了消除微量杂质对氧化电流 $i_A$ 的影响,该溶液试验前预先在单独容器中进行电解处理,试验时电解池Ⅱ还要不断通入氮气,以消除溶解氧的影响。

电解池Ⅰ(阴极室)所用溶液为 $0.2N NaOH+1g/L NaCN$ 。 $NaCN$ 是作为“毒化剂”被加入的,用以抑制试片表面氢原子复合成氢分子的反应。

### 3.4 试验程序

试片在试验前需消除机加工残余应力并经 $190^\circ C-24$ 小时除氢,然后用去污粉手工除油。用水砂纸一直磨到 $600\#$ ,将试片打磨均匀,然后利用专用夹具进行单面镀镍。镀镍工艺如下:

槽液成分:  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  250g/l

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$  45g/l

$H_3BO_3$  40g/l

温度: 室温

电流密度:  $1mA/cm^2$ , 镀10分钟。

镀后,未镀的一面还需重新用 $600\#$ 水砂纸打磨均匀,最后用去离子水洗净,用无水酒精分别浸洗两遍,以冷风吹干,备用。

安装试片时,为防止硅橡胶垫片与试片之间的缝隙腐蚀及测试面积的变化,在橡胶垫与试片接触的一面上涂以少许高真空油脂,并注意试片两边的硅橡胶垫片与聚四氟乙烯垫片的

窗口要对齐。测扩散系数时,试片的镀镍面一定要朝向电解池Ⅱ。

试验时,先向电解池Ⅱ中注入经过预先电解处理的 $0.2N NaOH$ 溶液、通入氮气,装好辅助电极和参比电极,然后接通阳极氧化电路,将氧化边的电位固定为零毫伏(对 $Hg/HgO$ 电极)。对于测扩散系数,此时所记录的 $i_A$ 为残余电流( $i_{残}$ );只有当 $i_{残}$ 下降到 $0.2\mu A$ 以下并稳定后,才可向电解池Ⅰ中注入 $0.2N NaOH+1g/L NaCN$ 溶液,进行恒电流充氢试验,这时记录的 $i_A-t$ 曲线才真正是渗氢电流暂态曲线。

所有试验都是在恒温 $30\pm 1^\circ C$ 的条件下进行的。

## 四、试验结果及讨论

图4所示为一条GC-4钢典型的渗氢电流暂态曲线,将图4和图2进行比较,最显著的不同就是GC-4钢的渗氢电流在试验时间内一直在增加,没有达到一个稳态极限扩散电流 $I_\infty$ ,将试验持续到24小时以上,也没有得到 $I_\infty$ 。而按方程式(2)和(3)来计算扩散系数都需要利用 $I_\infty$ ,那是一种计算扩散系数的“稳态方法”,显然,计算GC-4钢的扩散系数不能采用稳态法。

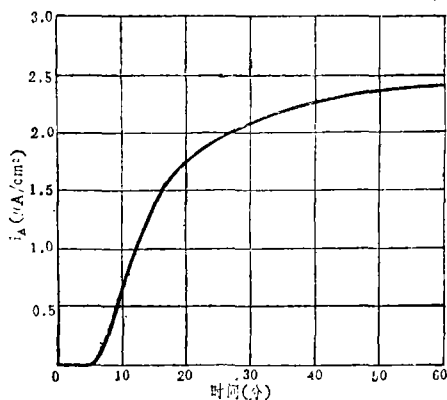


图4 GC-4钢典型的渗氢电流暂态曲线  
(阴极充氢电流密度 $10mA/cm^2$ ,  
 $0.3\% NaOH+1\% NaCN$ ,  $30^\circ C$ )

别的作者<sup>[5,11,12]</sup>也发现高强度钢和某些其它钢铁材料氢的扩散难以达到稳态。这样,为了计算扩散系数,就出现了许多非稳态的计算方法,其中有两点法、斜率法、穿透时间法等。

### (1) 两点法<sup>[5,11]</sup>

根据

$$\frac{It}{I_{\infty}} = \frac{1}{\sqrt{\tau}} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{1}{4\tau}\right) \quad (5)$$

在渗透曲线上任选两点，消去 $I_{\infty}$ 后得到：

$$\frac{I(t_1)}{I(t_2)} = \sqrt{\frac{t_2}{t_1}} \exp\left[-\frac{L^2}{4D} \left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2}\right)\right] \quad (6)$$

从而有：

$$D = \frac{L^2 \left(\frac{1}{t_1} - \frac{1}{t_2}\right)}{4 \ln\left(\frac{I(t_1)}{I(t_2)} \cdot \sqrt{\frac{t_1}{t_2}}\right)} \quad (7)$$

因此，只要在测得的渗透曲线上任取两点，代入方程式(7)即可求得D值。

表2所列出的D值，就是用两点法对图4渗透曲线所求得的结果。可以看出，由于在曲线上任选两点的位置不同，所求得的D值会有很大差别。这就很难确定，究竟哪一个值是应该选取的？因此，用“两点法”来计算非稳态曲线的D值是不可取的。

表 2 用两点法对图4所示曲线求得的氢在GC-4钢中的扩散系数值

$t_1$ 秒	$t_2$ 秒	$I_1$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$I_2$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	D $\text{cm}^2/\text{s}$
600	900	0.67	1.35	$4.0 \times 10^{-7}$
600	1200	0.67	1.72	$4.2 \times 10^{-7}$
600	1500	0.67	1.95	$4.26 \times 10^{-7}$
600	1800	0.67	2.06	$4.32 \times 10^{-7}$
900	1200	1.35	1.72	$4.68 \times 10^{-7}$
900	1500	1.35	1.95	$4.63 \times 10^{-7}$
900	1800	1.35	2.06	$4.70 \times 10^{-7}$

### (2) 斜率法<sup>[11]</sup>

根据

$$\ln I(t) \cdot \sqrt{t} = -\frac{L^2}{4Dt} + \ln \frac{2C^*F\sqrt{D}}{\sqrt{\pi}} \quad (8)$$

可见，作  $\ln I(t) \cdot \sqrt{t}$  对  $1/t$  的图，取其直线的斜率  $\text{tga}$ ，可求得：

$$D = -\frac{L^2}{4\text{tga}} \quad (9)$$

图5为用斜率法对图4所示曲线作图，然后求得其扩散系数为  $4.57 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

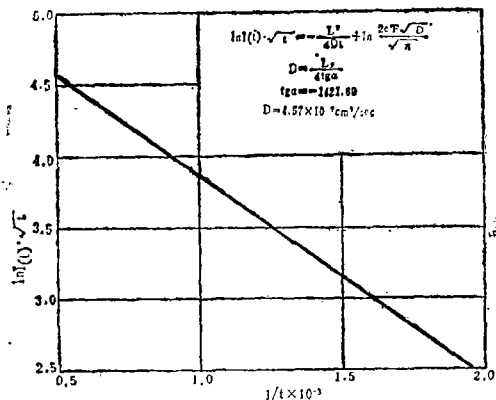


图 5 斜率法求扩散系数，图4上曲线的数据处理

### (3) 穿透时间 ( $t_b$ ) 法<sup>[10]</sup>

穿透时间 $t_b$ ，是阴极边开始充氢之后，氢原子达到试样氧化边所需要的时间（在渗氢曲线上是拐点的切线与横轴的交点）。

对于恒电流充氢的情况，有<sup>[13]</sup>

$$t_b = 0.76 \frac{L^2}{\pi^2 D} \quad (10)$$

因此可用 $t_b$ 计算扩散系数：

$$D = 0.76 \frac{L^2}{\pi^2 t_b} \quad (11)$$

方程式(10)是一级数展开式的前两项，因为忽略高次项所产生的误差不大于百分之一<sup>[13]</sup>。

图6~图9为GC-4钢在不同充氢电流密度下所测得的渗氢电流曲线。

表3所示为分别按穿透时间法和斜率法对图6中三条曲线所求GC-4钢中氢扩散系数的对比。由表3可以看出，用穿透时间法求得的D值具有很好的一致性，三次试验的平行结果都很接近，取得了令人满意的结果。而斜

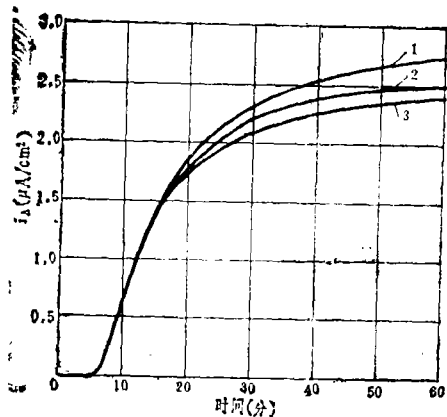


图 6 GC-4, 阴极充氢电流密度为  $10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $0.2 \text{ N NaOH} + 1 \text{ g/l NaCN}$ ,  $30^\circ \text{C}$  渗氢电流瞬态曲线

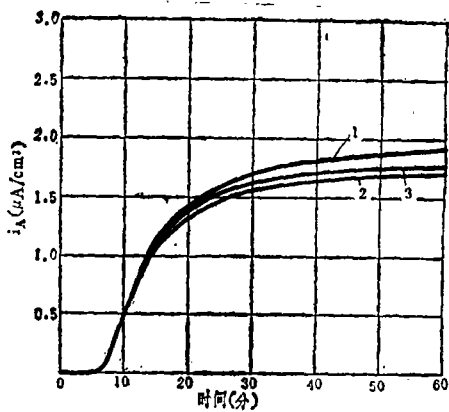


图 7 GC-4, 阴极充氢电流密度为  $1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $0.2 \text{ N NaOH} + 1 \text{ g/l NaCN}$ ,  $30^\circ \text{C}$  渗氢电流瞬态曲线

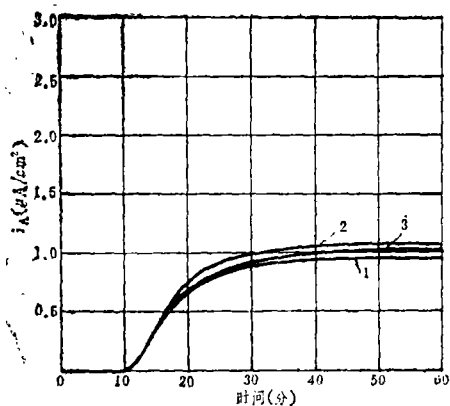


图 8 GC-4, 阴极充氢电流密度为  $100 \mu\text{A/cm}^2$ ,  $0.2 \text{ N NaOH} + 1 \text{ g/l NaCN}$ ,  $30^\circ \text{C}$  渗氢电流瞬态曲线

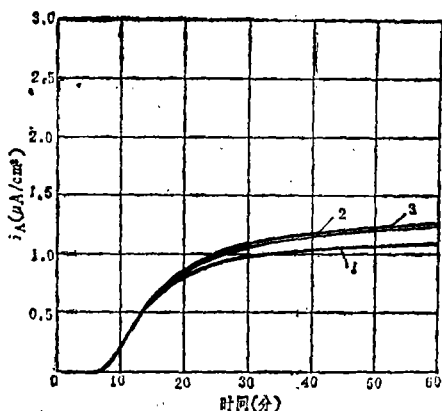


图 9 GC-4, 阴极充氢电流密度为  $10 \mu\text{A/cm}^2$ ,  $0.1 \text{ N NaOH} + 1 \text{ g/l NaCN}$ ,  $30^\circ \text{C}$  渗氢电流瞬态曲线

率法所求得的结果之间差别较大。

表 3 按穿透时间法和斜率法所求 GC-4 钢中氢的扩散系数对比 (对应于图 6 所示三条曲线)

图 6 中曲线号	穿透时间法, $D_{\text{穿}}$ , $\text{cm}^2/\text{s}$	斜率法, $D_{\text{斜}}$ , $\text{cm}^2/\text{s}$
1	$4.86 \times 10^{-7}$	$4.07 \times 10^{-7}$
2	$4.94 \times 10^{-7}$	$4.13 \times 10^{-7}$
3	$4.94 \times 10^{-7}$	$4.57 \times 10^{-7}$

总起来看,在上述三种非稳态计算方法中,穿透时间法较为简便,用这种方法求得的  $D$  值

与斜率法求得的结果相近,但后者计算方法较为复杂;而穿透时间法比之两点法的可靠性要好得多。由于穿透时间主要由扩散阻力所决定, N. Boes 等人<sup>[10]</sup>甚至认为用  $t_b$  计算扩散系数比用  $t_i$  (稳态算法) 还要优越, 因为任何试样不可避免地都有表面阻碍层的影响, 而阻碍层对  $t_i$  的影响要比对  $t_b$  的影响来得显著。因此本试验除注明者外, 一般都用穿透时间法来计算扩散系数。

表 4 就是用穿透时间法对图 6~图 9 所示曲线求得扩散系数的结果。由表 4 可以看出, 由于

表 4 氢在GC-4钢中的扩散系数值(按穿透时间法计算)

D, cm <sup>2</sup> /s 测量次数	充氢电流 密度, μA/cm <sup>2</sup>	10 <sup>4</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10
		(图6)	(图7)	(图8)	(图9)
1		4.80×10 <sup>-7</sup>	4.81×10 <sup>-7</sup>	3.99×10 <sup>-7</sup>	2.85×10 <sup>-7</sup>
2		4.94×10 <sup>-7</sup>	4.60×10 <sup>-7</sup>	3.99×10 <sup>-7</sup>	2.83×10 <sup>-7</sup>
3		4.94×10 <sup>-7</sup>	4.60×10 <sup>-7</sup>	3.99×10 <sup>-7</sup>	2.84×10 <sup>-7</sup>
平均值		4.91×10 <sup>-7</sup>	4.67×10 <sup>-7</sup>	3.99×10 <sup>-7</sup>	2.84×10 <sup>-7</sup>

充氢的阴极电流密度不同, 所求得的D值也随之变化, D值随着充氢电流密度的降低而降低。在充氢电流密度发生四个数量级变化的情况下, 钢试片阴极面的氢浓度也必定发生相应的变化, 所以氢在钢中扩散系数也随之发生变化, 这是可以想像到的。但D的变化并没有发生数量级的变化, 只是有效数字的数值发生了一些变化, 这种变化较之充氢电流所发生的数量级变化要小得很多很多。

和我们的试验结果一样, 很多作者<sup>[1, 12, 14]</sup>都发现氢的扩散系数与浓度有关。T. K. Govindan Namboodhim等人<sup>[14]</sup>甚至用数学处理的方法得出α铁中氢的扩散系数与浓度的函数关系。因为氢脆的一个先决条件就是氢向应力集中区的扩散, 如果氢的扩散系数由于较高的氢浓度而增加, 那么氢的扩散过程在应力集中处附近(如微观裂纹的顶端)就被加速, 以致达到氢脆临界浓度的整个过程也将被加速。

我们所测定的氢扩散系数, 无疑只是一种表观扩散系数<sup>[12]</sup>。由于影响因素很多<sup>[11, 12]</sup>, 诸如材料的表面状态、内部结构、充氢的介质和电流大小、以及计算方法的变化等等; 在其它条件固定的情况下, 充氢电流(即氢浓度)的影响尤为重要。所以, 即使是对同一种材料, 不同作者所报导的数据往往相差甚远。

现在的问题是, 在我们的试验条件下, 对GC-4钢到底应该选取哪一个扩散系数呢? 当然, 最理想的回答是: 由于表观扩散系数与渗

氢浓度有关, 因此最好选用接近实际条件之渗氢浓度的扩散系数为好。

本试验采用的充氢电流密度包括四个数量级, 即从10μA/cm<sup>2</sup>到10<sup>4</sup>μA/cm<sup>2</sup>(10mA/cm<sup>2</sup>)。其中10mA/cm<sup>2</sup>, 按电镀工作者常用的电流密度表示方法为1A/dm<sup>2</sup>, 这个数值相当于一般电镀(如镀锌、镀镉)的常用电流密度。用这种充氢电流所测定的D可以计算出电镀等工艺过程的渗氢浓度。而10μA/cm<sup>2</sup>这种电流密度, 可以认为与某些腐蚀过程相对应。因此, 我们认为, 在测定一个未知浓度的含氢试样或部件时, 可以把与上述四个电流密度相对应的表观扩散系数取其平均值作为氢在GC-4钢中的平均表观扩散系数。

这样,

$$D_{\text{平均}} = \frac{4.91 \times 10^{-7} + 4.67 \times 10^{-7} + 3.99 \times 10^{-7} + 2.84 \times 10^{-7}}{4} \\ = 4.10 \times 10^{-7} \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

从表5可以看出, 我们选择的氢在GC-4钢中的表观扩散系数 $4.10 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 与其他作者对AISI4340及300M钢所报导的表观扩散系数较为接近。

关于高强度钢及其它一些材料的渗氢电流暂态曲线为什么很长时间都不能达到稳态, 即测不到 $I_{\infty}$ (见图6~图9), 一般都用陷井理论来解释<sup>[12, 17, 18]</sup>, 即这些材料的陷井密度比较高, 由于这些陷井对氢的俘获作用从而造

表 5 某些作者对一些高强度钢所报导的表观扩散系数

材 料	D, cm <sup>2</sup> /s	作 者	文 献
AISI 4340	$2.5 \times 10^{-7}$	J.J. Deluccia等人	[15]
AISI 4340	$2.0 \times 10^{-7}$	M.A.V. Devanathan等人	[3]
AISI 4340	$2.6 \times 10^{-7}$	M. Meron等人	[16]
AISI 4340	$2.01 \sim 2.32 \times 10^{-7}$	T.K. Govindan Namboodhim等人	[14]
300M	$4.5 \times 10^{-7}$	M. Meron等人	[16]

成 $i_a$ 的滞后现象。而且, 试样的陷井密度在充氢期间可能继续变化<sup>[12]</sup>。

## 五、结 论

1. 用电化学方法测定氢在钢中的扩散系数, 由于受材料表面状态、内部结构、介质和试验条件等的影响, 尤其是受充氢电流密度(即氢浓度)的影响, 所测得的只是一种表观扩散系数。

2. 在非稳态扩散的渗氢曲线中计算扩散系数时, 用穿透时间法和斜率法求得的结果相近, 但后者计算方法较为复杂, 而两点法的平行试验结果相差较大, 由于穿透时间法简便而重现性好, 因此是一种较好的非稳态方法。

3. 选取扩散系数, 最好是选与实际条件相近的充氢电流相对应的扩散系数。GC-4钢在碱性介质中, 测得的平均扩散系数为 $4.10 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s, 与其他作者对AISI4340及300M高强度钢所测得的表观扩散系数相近。

## 参考文献

- [1] 某飞机主起落架活塞杆08—012号件裂纹分析报告, 航空部六二一所资料, 1983.7
- [2] Devanathan, M.A. V. and Stachurski, Z. Proceedings of the Royal Society Series A, Vol. 270, No. 1340, 1962, P. 90~102.
- [3] Devanathan, M.A. V. and Stachurski, Z. J. Electrochem. Soc., Vol. 110, No. 8, 1963, p. 886~890.
- [4] Devanathan, M.A. V. and Stachurski, Z. J. Electrochem. Soc., Vol. 111, No. 5, 1964, p. 619~623.

- [5] McBreen J., et al, J. Electrochem. Soc., Vol. 113, No. 11, 1966, P. 1218~1222.
- [6] 刘佑厚, 《航空材料》, 1982, No. 5, p. 41~46
- [7] Hudson, P.E. et al., Corrosion, Vol. 124, No. 7, 1968, p. 189~196.
- [8] AD747634 Report, No. NADC-72045-VT, 1972.
- [9] 姚录安、周仲伯、陶映初, 武汉大学, 《氢在金属中的扩散》1979.
- [10] Boes, N. and Zuechner H., Journal of the Less-common Metals, Vol. 19, NOS. 1/2, p. 223~240, 1976.
- [11] 顾弘、周仲伯、陶映初、姚录安, 《武汉大学学报》(自然科学版), No. 3, 1981, p. 77~90.
- [12] Heidersbach R-Jones, J-Surkein M., 《Hydrogen in Metals Proceedings of the 2nd International Congress》, Vol. 2, Section 4A3, 1977.
- [13] Nityanandan, J.P. et al, Metal Finishing Journal, Vol. 20, No. 136, 1974, p. 190~193.
- [14] Berman, D.A. et al, 《Hydrogen in Metals》, Edited by I.M Bernstein and Anthong W. Thompson, 1973, p. 595~607.
- [15] Deluccia, J.J. and Berman, D.A. ADAO 73054.
- [16] Meron, M. et al, Metal Progress, Vol. 120, No. 2, 1981, p. 52~56.
- [17] Govindan T.K., Namboodhin et al, AD-752828, 1972.
- [18] 钢铁研究总院七室, 《热处理和合金元素铜(1)碳钢和低合金钢渗透性能的影响》1981.5.