

氫氣對金屬材料之破壞及在能源工業之問題

Hydrogen Problems of Metallic Materials in Energy Related Technology

吳建國

一、前 言

遠從人類知道使用金屬材料的時候，就已經遭遇腐蝕的問題，腐蝕形式大體上可分為八種，而美國腐蝕工程師學會⁽¹⁾甚至舉出57種之多，當然也包括了氫脆化問題。根據專家們⁽²⁾的統計，氫破壞現象在腐蝕中所佔的比例也相當高，且有逐漸被發現而重視的趨勢。

氫氣對工程上所使用的合金造成破壞，已知的有鐵、鈦、鋁、鉻、鎳、鋯合金及純金屬，特別引起重視的有鐵基合金，因為暴露在氫氣環境下此種材料也應用較為普及，氫對鐵基合金之破壞也視其強度、成份、顯微組織、負荷狀況、溫度變形速率及氫氣壓力、濃度有關。金屬材料使用在能源製程系統，容易碰到氫脆化問題的系統也將在本文內加以介紹。

Hirth 與 Johnson⁽³⁾兩位研究氫脆化的先驅，曾將氫脆化現象分為九種。雖然已經有相當多在此方面的研究，氫脆化的機構仍然未明確，而後 Hirth⁽⁴⁾ 及 Cialone⁽⁵⁾等又再詳解各氫脆化現象，有助進一步瞭解其機構。防護材料的方法尚在繼續研究中，都將在本文中介紹。

二、氫氣對金屬材料所造成的問題

A、能源系統

有若干預見可擴展使用氫的領域，如肥料生產，假定氫氣生產的經濟性出現，氫氣之使用將普遍化，雖然同體積氫之熱含量較其他碳氫化合物為低，首先仍然可利用做燃料，第二，氫可做為能輸送之媒介，第三，大部份煤氣化製程中，氫是產物之一，在以上之製程中，溫度可能高達 1100°C (2000°F)，壓力到 1000 psi (7 MN/m^2)。氣態、液態氫及固態氫化物之儲存氫都是非常重要的設計因素。同時氫之生成也有材料問題，直接電解生成法是目前較感興趣的技術，其他也有生物生成、光解生成、及核能廠之高溫 ($900\sim 1500^{\circ}\text{C}$) 熱化學分裂水或高達 2500°C 的直接分裂水，即使燃料電池也有高壓氫氣容器問題。

氫氣已經廣泛生產，現行美國的生產量是每年 2×10^{12} 立方英呎其產量相當於天然氣之十分之一，主要是石化工業及肥料工業之使用，而且要求量將會繼續增加，現行氣態或液態量分佈系統都只有較短的管線，約 300 公里

左右。

與氫有關的能源系統之各組件 (Components) 所造成的問題一一列於表一，其他也有因缺乏資料而未列入的項目，並不表示沒有氫之問題。快速核能滋生器列在表一中，是因為其可能結合熱分裂使用。

B、地熱能源系統

我們考慮的有四種地源能源系統：(1)接近地表面的熱水，(2)噴水到破裂的熱岩上以生產蒸汽，(3)深層熱水寫出可成蒸汽，(4)噴泉。地表熱水通常是很清潔處理持運簡便，但噴水到熱岩上，會對岩水有相當程度的浸漬，因而水有很多的雜質，深層熱水之寫出也有相同的毛病，噴泉限於某些地區才有，同樣也有水質的問題。除了地表面熱水較潔外，其他用水對金屬有嚴重的腐蝕，本文中所論的主要仍以深泉中 H_2S 所造成的氫脆化為主。典型的地熱泉水是在 $500\sim 3000$ 米深處， $90\sim 380^{\circ}\text{C}$ ，pH 值 $4.7\sim 8.6$ ，酸性汽泉是在 $3000\sim 6000$ 米深處， $90\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，pH 值是 4。

表二，列出在深泉經鑑定的氫脆化及腐蝕問題，現在針對的研究問題是鋼管在 H_2S 之腐蝕及氫攻擊之可能性。

C、氫破壞現象之分類

Hirth 與 Johnson⁽³⁾根據先前已有的氫破壞專門用語並增添若干項目，歸納成九項，前三項與氫脆化有關，表三可以看出各項之區分，可供損傷分析與新合金之發展。

1. 氢應力破壞 (HSC)。氫應力破壞係依據氫之引起、延遲、脆性損壞或內部氫脆化。HSC 的破壞機構是有延性的鋼鐵在降伏强度下維持負荷一抗拉強度，結果所造成的脆性破斷，其破斷亦視氫氣壓力及合金系統而定，當在低極限抗强度之下時，則 HSC 不會發生。造成破裂所維持的應力亦視材料之強度而定，即強度愈高，低應力 (Threshold Stress) 愈低。當此機構活動時，鋼鐵裏一定要有氫在內移動，並結合濃度傾差或應力傾差。這些環境一定要維持一段時間以容許破裂成核。

2. 氢環境脆化 (HEE)。當塑性變形的肥粒鋼 (Ferritic Steel)、鎳基合金 (Nickel-base Alloys) 及準安定奧斯田鋼 (Metastable Austenitic Steel) 與氫

表一 在各種能源製程有關的氫破壞問題⁽³⁾

	高溫 高壓	低溫 低強度結 構合金	低溫 高強度結 構合金	疲勞 應力腐蝕 破裂	表面進入 總體擴散 捕集效果	抑制劑 塗 層	潛變疲勞 輻射損傷	氫分析	標準 數據銀行 手冊	金屬 氫化物	催化 電極反應
生 成				✓				✓	✓		
(1)發 生 器								✓	✓		
(2)電 解	✓	✓	✓		✓	✓		✓	✓		✓
(3)煤 氣 化	✓							✓	✓		
(4)熱化分裂	✓							✓	✓		
(5)生 物								✓	✓		✓
(6)光 解								✓	✓		✓
儲 藏				✓	✓		✓		✓		
(7)氣 體				✓	✓		✓		✓		
(8)液 體						✓		✓	✓		
(9)固 合 金								✓	✓		✓
輸 送				✓	✓			✓			
(10)管 線		✓	✓	✓	✓			✓	✓		
(11)泵浦／閥	✓	✓	✓	✓	✓			✓	✓		
(12)液 櫃 車	✓	✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓		
核 能											
(13)滋生試驗	✓	✓			✓	✓		✓	✓		
(14)熔 合					✓	✓		✓	✓		

表二 地熱系統之腐蝕與氫脆化問題⁽³⁾

鐵 井	(1)軸承破碎 (高溫潤滑問題)	能 轉 化	(9)開關機構腐蝕, H ₂ S 及汞對銅之敗壞
(2)鐵用管腐蝕	(a) H ₂ S 脆化	(10)冷卻塔腐蝕	(10)冷卻塔腐蝕
(b)孔蝕	(c)腐蝕疲勞	(11)輪機葉片之疲勞腐蝕	(11)輪機葉片之疲勞腐蝕
(d)鐵用管因深度不同而改變應力狀態	(3)高溫彈性體封	(12)麻田散鐵組織之輪機葉片受 H ₂ S 破壞	(12)麻田散鐵組織之輪機葉片受 H ₂ S 破壞
生 產	(4)锈皮，造成流體阻礙	(13)微細粒，非凝結性氣體，冷卻水	(13)微細粒，非凝結性氣體，冷卻水
(5)小管線、下向孔及表面腐蝕	(6)非凝結液分離，外部腐蝕	廢物處理	(14)非凝結性氣體之通氣孔
(7)微粒分離，包括水從蒸汽之移除，以防沖蝕	(8)氫攻擊	(15)凝結液	(15)凝結液
		(16)流體、鹽水之分離	(16)流體、鹽水之分離
		(17)冷卻水	(17)冷卻水
		(18)生物	(18)生物
		(19)再噴射之水，鐵锈	(19)再噴射之水，鐵锈
		全部情況	全部情況
		(20)環境影響	(20)環境影響

氣接觸時所造成的機械性質變差現象稱為 HEE。高純度氫氣顯示較明確的效果，尤其高壓氫氣結合低應變率，HEE 易見，但是低壓氫氣中如有某些雜質，則 HEE 則被壓抑而不發生。不像 HSC，HEE 不限於某些有最低極限抗拉強度的材料，但是高強度材料易見顯著效應。HEE 不僅發生在氫氣，同時會發生在有 H_2S 氣體，電解送電，或腐蝕反應中。

3. 抗拉延性損失。所有的鋼鐵，不管是肥粒鐵，麻田散鐵及奧斯田鐵，溶有氫入金屬，均會減低抗拉延性（拉抗拉試驗之延伸度與面積縮小性），延性百分率的損失與鋼內溶氫量直接有關。斷碎應力也可能降低，但是降伏強度不會減少。另外比較敏感的是應變率降低，所見的金屬有鎳基合金、鋁合金及鈦合金。

4. 氢攻擊 (Hydrogen Attack)，簡作 HA，HA 發生在碳鋼及低合金鋼，長久暴露在高溫、高壓的氫氣。氫與鋼裏的碳或碳化鐵首先起化學反應生成甲烷，此反應發生於鋼鐵表面，則會有脫碳反應，並降低強度，如發生於鋼鐵內部，會造成脫碳外，尚有裂縫或破裂生成，造成強度及延性之損失。氫攻擊的避免方法，有將合金鋼中添加強力碳化物形成劑 (Carbide Formers)。Nelson 曲線說明碳鋼及合金鋼的安全操作溫度及氫分壓的限度。

5. 泡腫 (Blistering)。當氫原子在鋼鐵中擴散，最後累積在一塊非金屬雜物的缺陷內，而結合成氫分子，氫原子進入愈來愈多，氫的壓力也愈來愈高，最後泡腫於是形成。泡腫可以成長，泡腫內的金屬組織也會塑性變形直到破斷。泡腫最常出現的環境是鋼鐵暴露在 H_2S 的氣體或電解還原的氫進入鋼鐵中，泡腫通常發生在較延展性鋼鐵中，如果有泡腫發生，則氫脆化不會出現。

6. 毛髮狀裂縫、碎片及魚眼。在高鍛造金屬內易發現毛髮狀裂縫、碎片及魚眼狀之缺陷。通常認為這些缺陷是鋼鐵在熔融操作時吸收氫氣所造成的效果，開頭會有氫偏析，接著冷卻凝固時會沉澱在空孔，不連續的微細縮管或氣孔內。如何避免此項缺陷呢？必須在鑄造前時熔融金屬除氣 (Degassing) 且不管是否有氫氣沖洗過程。

7. 高壓氫氣的微細穿孔現象。微細穿孔現象是比較不完全理解的反應。常溫及極高壓氫氣，像是壓縮機會發生此現象，將鋼鐵內小碎片穿透使氣態及液態氫兩者均勻滲透過去，最低的氫氣壓約 30,000 psi 才可能此現象出現，45,000 到 125,000 psi 則能發生此現象，好像有進一步研究的必要以揭露真正的破壞方式。

8. 流動性的變劣。同樣在氫氣裏，在定負荷之穩定狀態潛變率下鋼鐵室溫之流動強度及某些金屬之高溫潛變阻力也會變弱。

9. 氢化物之形成。鉬、鈮、釔、鎔、鈷合金、鈦合金及某些金屬會生成氫化物之相。

綜合以上各項特性並列於表三中。

三、氫脆化的基礎理論

配合氫的擴散與溶解方面及與缺陷之間的反應等等，以往研究⁽⁶⁻²⁰⁾再經過 Pressouyre⁽²¹⁻²⁴⁾ 最近的敘述在鋼鐵裏氫之捕集、排斥等觀念，及聯結測試氫之滲透、擴散、溶解度等已有數據，似乎有助於了解以往對機構現象矛盾之點，再綜合 Staehle⁽²⁾ 等人之作所提出問題及觀念，以為氫脆化機構之參考。

A、氫脆化機構

1. 內部或外部氫脆化。前面已經提過氫脆化 (HE)，氫之來源不同可區分為內部 (HSC) 及外部 (HEE) 兩種，例如某些合金 (Rene 41 及 Inconel 718) 顯著的受到高壓外部氫脆化，但不受到高電解電流及負荷之破壞。一個決定性的觀點來證實 HEE 機構就是氫能否進入裂紋尖端 (Crack Tip) 前部之區域，一些室溫下的重要助變數如下六點：

(1) 氢擴散到靜止裂紋距離約 10^{-2} 公分，而實驗觀察其反應時間為 1 秒。

(2) 氢濃度降到表面 $1/\sqrt{2}$ 值的恒定距離是 10^{-6} cm。假如擴散係數 (D) 值是 10^{-4} cm²/s，向裂紋移動的速度 (V) 是 1 cm/s。

(3) 典型的塑性區域的應力強度 $K \approx 20 \text{ ksi} \sqrt{\text{in}}$ ， $Y \approx 200 \text{ ksi}$ ，凹痕面應變裂痕是 $(K/Y)^2 \approx 10^{-8}$ cm。

(4) 塑性區域的最大三軸抗拉應力帶與裂痕的距離是 $K^2/2EY \approx 10^{-4}$ cm，楊氏模量 $E = 30 \times 10^6$ ksi。

(5) 塑性區域的差排大小約 10^{-5} cm。

(6) 最小可觀察出的動力裂痕傳播是 10^{-3} cm。

以上數值的比較表示出氫之是否能進入裂痕尖端，它能够在 1 秒中有效的移到慢慢移動的裂縫的關鍵距離，除非非常快的裂痕形成，它都能達到應力區域。

2. 凝聚能 (Cohesive Energy) 觀念。氫在 HSC-HEE 所扮的角色，是與原子間凝聚能有關，並為破裂在裂痕尖端的原子鏈影響。本觀念是根據 Oriani⁽²⁵⁾ 的原理所演化而來。簡單來講，裂痕可逆行延伸，裂痕前進位移 δx 及原子間力的結合變成 $2\gamma\delta x$ ， γ 是表面能。根據原子間定律 (Interatomic Force Law)， γ 不一定與該定律中最大斜率 (F_{max}) 有關。假如不可逆延伸的裂痕，則會有障礙能，如果恒裂痕成長，其所存在的障礙像是與格子分離或捕集結合。

3. 表面能 (Surface Energy)。HE 曾被人以氫氣的吸附而造成的表面能減低來解說。在 Griffith 模式，純彈性體的脆性裂痕中，公稱破斷應力是和表面能平方根成正比，因此吸附氫將造成表面能降低，並導致脆性。不論連續計算或原子計算法，假如裂痕另一邊跟相互力有關

表三 綜合氫對金屬材料破壞的過程與現象(3)

	氫環境脆化 (HEE)	氢應力破裂 (HSC)	抗拉延性之損失	氢 (HA)	擊 泡	壓 重	毛髮狀裂縫、 碎片及魚眼	高 微 穿 孔	流動性變劣	氢化物生成
材 料	銅、鎳基合金， 準穩定不銹鋼、 鈦合金	碳鋼及低合金鋼	銅、鎳基合金 Be-Cu 合金	碳鋼及低合金鋼	銅	銅 (壓縮機) 輪轂迴轉軸	銅 (壓縮機)	鐵、鋼、鎳基合 金	鉻、尼、鉬、 鈦、鎆	
氢氣來源	氣態 H ₂	熱製程、電解、 腐蝕	氣態氫及電化學 加電所產生的氢	氣態 H ₂	H ₂ S 腐蝕及電 解	水蒸氣與熔鋼 反應	氣態 H ₂	氣態或內部氫	熔點時內部氫 ，腐蝕電解	
條 件	氣壓 10 ⁻¹⁰ ~10 ⁴ psi	氢含量在 0.1~ 10 ppm	氢含量 0.1~10 ppm	氣壓 15,000 psi	相當 3,000~ 15,000 psi	鑄模冷凝時， 溶解的氫沉積	30,000~125,000 psi	氢含量 1~10 ppm	15~15,000 ppm	
條 件	-100~700°C 可 見，最嚴重在 20°C	-100~100°C 可 見，最嚴重在 20°C	同 HEE	應變率重要， 不受降伏應力 影	0~150°C	20~100°C	鐵 20°C	20°C，氢含量 其他金屬，溫度 > 1·m. p.	超過溶解度限	
開始破壞	孵化期未觀察到 (表面或內部開 始)	孵化期可見，內 部破裂開始	表面或內部影 響	表面 (脫碳) (甲烷氣泡形成)	內部缺陷	內部缺陷	未知		內部缺陷	
機 構	表面或次表面過 程	內部擴散到應力 處	表面或次表面 過程	碳擴散 (脫碳) 、氫擴散、成核 生長 (泡形成)	氫擴散，成核 並成長氣泡	氫擴散到空孔	未知	吸附在差排及固 溶體影響	氢化物沉淀	

，原子在後者狀況，表面能相當積分二分之一的力—距離曲線，表面能之減低也提供一項給裂痕延伸的熱驅動力，清潔表面處理接着氫吸附是裂痕成長及脆性過程所必須。

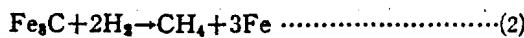
表面能觀念並不僅限於氫，Petch 模式解說氯氣也會加強裂痕，但是氯氣則不知，在內部氫脆內至少也可以以此做部份的解釋。

4. 壓力機構。最老的，最易被接受的機構則主張氫脆化仍由氫分子累積在金屬內部的空孔內，當達到相當高的壓力時，可能會使低強度鋼造成泡腫，也會造成抗拉延性損失，因為氫氣協助造成小空孔並形成酒窩狀破斷面。壓力機構另一說⁽²⁶⁻²⁹⁾ 是溶入金屬的氫與碳化物反應生成甲

烷，甲烷是較大分子只能累積在空孔內，最後達到極高壓力，化學反應可能是



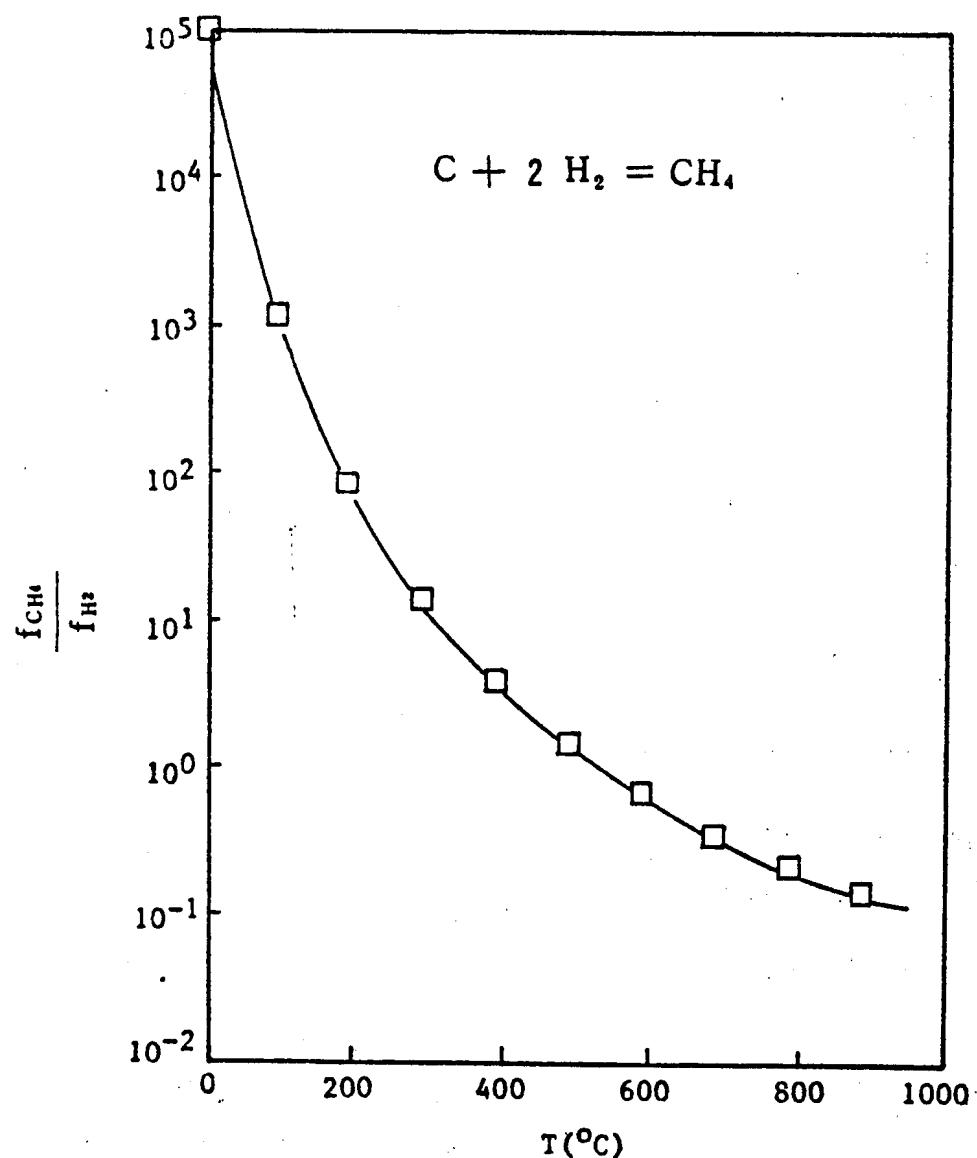
或



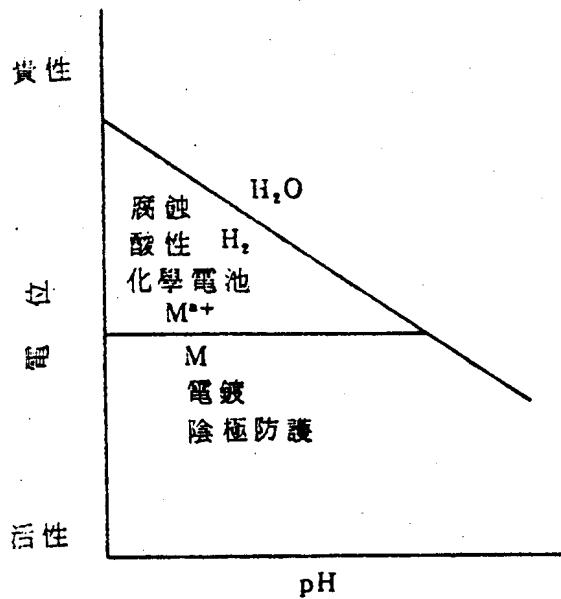
假設反應式(1)的自由能是 ΔG ，則平衡常數

$$K = \frac{f_{\text{CH}_4}}{a\cdot f_{\text{H}_2}^2} = \exp\left(-\frac{-\Delta G}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(3)$$

再根據反應式(3)，可以得到 $f_{\text{CH}_4}/f_{\text{H}_2}$ 比例與溫度的關係圖圖一。



圖一 $\frac{f_{\text{CH}_4}}{f_{\text{H}_2}}$ 平衡時比例與溫度變化圖



圖二 電位一 pH 值圖 (Pourbaix)^(35, 36)

1. 材料選擇因素。選擇某些合金可避免氫害，但會造成較高成本，像是奧斯田合金鋼比較適用，在酸性油或汽井可用 Rock well 硬度 C22 以下的鋼。於 10,000 psi 的氫氣 Inconel 合金室溫中可使用。

2. 設計。使用於氫氣中，愈高的操作應力，材料愈容易破壞。如高壓的反應器，內襯可使用奧斯田合金鋼，支撐結構可用普通鋼。

3. 抑制劑。雖然已有抑制劑大量使用於防腐蝕，但是對於氫破壞仍無適當對策，偶而有人加一點氯氣使減緩氫害。

4. 塗層。對氫氣不可滲透的材料可為塗層使用以保護內部易受氫害的金屬。這也是未開發的技術部分，銅、金是兩種不易被氫滲透的金屬，某些塑膠聚合物也可以試試。

5. 顯微組織。變韌鐵及麻田散鐵較不易受氫害，而球化鐵為最。^(4, 48, 49) 另外前面也提過可以加一些碳化物的穩定劑，以防生成甲烷。

五、結語

國內的石油化學工業已經頗具規模，加上臺灣北部地區硫磺水含有硫化氫，金屬材料氫害的問題應該加以重視。氫氣對金屬材料的破壞，至今許多現象仍然無法解釋，而有待科技人員的研究開發。

參考文獻

1. A. Brasunas, "Basic Corrosion Course," NACE, Houston, Texas, 1970.
2. R. W. Staehle, J. Hochman, R. D. McCright

and J. E. Slater eds., Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys., NACE, Houston, Texas, 1977.

3. J. P. Hirth and H. H. Johnson. "Hydrogen Problems in Energy Related Technology." *Corrosion-NACE*. Vol 32, No. 1. Jan, 1976, pp 3-15.
4. J. P. Hirth, "Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel." *Metallurgical Trans.*, Vol. 11A, June 1980, pp 861-889.
5. H. J. Ciolone, "Hydrogen Degradation of Iron-Base Alloys." Selected Developments. "Metals and Ceramics." Issue No. 107, Jan. 1982, pp 1-2.
6. Vijay L. Gadgeel, Ph. D. Thesis, Department of Mechanical Engineering, University of Nebraska, Lincoln, Nebraska 68588, August 1978.
7. S. X. Xie and J. P. Hirth, "Permeation of Hydrogen, Trapping and Damage in Spheroidized AISI 1090 Steel." *Corrosion-NACE*. Vol 38, No. 9. September 1982, pp 486-493.
8. DMIC Report 219, June 30 1965. "Hydrogen Movement in Steel Entry, Diffusion and Elimination."
9. V. A. Gol'tsov, V. P. Levchenko and P. V. Gel'd, "Hydrogen Permeability of Annealed and Deformed Carbon Steels with a Granular Cementite Structure." *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materials*. Vol 5, September-October 1969, pp 588-591.
10. V. A. Kovalenko, "The Effect of Steel Structure on Hydrogen Permeability and Absorption." *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*. Vol. 8, No. 3, Jun 1 973, pp 115.
11. H. H. Podgurski, "Trapping of Hydrogen in Cold Worked Steel." *Met. Trans.*, Vol. 22, April 1961, pp 389-394.
12. R. A. Oriani, "The Diffusion and Trapping of Hydrogen in Steel." *Acta Met.* Vol. 18, 1970, pp 147-157.
13. W. Y. Choo and J. Y. Lee. "Effect of Cold Working on the Hydrogen Trapping Phe-

- nomena in Pure Iron." *Met. Trans.*, Vol. 14, 1983, pp 1299-1304.
14. V. L. Gadgeel and D. L. Johnson, "Gas Phase Hydrogen Permeation and Diffusion in Carbon Steels as a Function of Carbon Content from 500~900° K. *J. Materials for Energy Systems.*, Vol. 1, Sept 1979, pp 32-40.
15. Arun Dhir, M. S. Thesis, Department of Mechanical Engineering, UNL, May 1984.
16. H. H. Johnson, N. Quick and A. J. Kumnick, "Hydrogen Trapping Mechanisms by Permeation Techniques." *Scripta Metallurgical*, Vol. 13, 1979, pp 67-72.
17. A. J. Kumnick and H. H. Johnson: "Deep Trapping States for Hydrogen in Deformed Iron." *Acta Met.*, Vol. 28, 1980, pp 33-39.
18. N. I. Nikonorova, N. S. Borisova, L. M. Ammosova, and A. G. Shiryaev, Vol. 9, No. 3, *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*. Jun 1972. pp 85-88.
19. K. Kiuchi and R. B. McLellan: "The Solubility and Diffusivity of Hydrogen in Well Annealed and Deformed Iron." *Acta* Vol. 31, No. 7, 1983, pp 961-984.
20. H. L. Eschbach, F. Gross and S. Schulien, "Permeability Measurements with Gaseous Hydrogen for Various Steels." *Vacuum*, Vol. 13, 1963, pp 547.
21. G. M. Pressouyre, "Hydrogen Traps, Repellers, and Obstacles in Steel; Consequences on Hydrogen Diffusion, Solubility and Embrittlement." *Metallurgical Trans.*, Vol. 14 A., Oct 1983, pp 2189-2193.
22. G. M. Pressouyre, "A Classification of Hydrogen Traps in Steel." *Metallurgical Trans.*, Vol. 10A, 1979, pp 1571-1573.
23. G. M. Pressouyre and I. M. Bernstein, "A Quantitative Analysis of Hydrogen Trapping." *Met. Trans.*, 9A, 1978, pp 1571-1579.
24. G. M. Pressouyre, "Trap Theory of Hydrogen Embrittlement." *Acta Metallurgica*; Vol. 28, 1979, pp 895-911.
25. R. A. Oriani, "On the Decohesion Theory of Hydrogen Embrittlement," *Corrosion-* NACE, Vol. 32, No. 1, Jan 1976, pp 18.
26. H. W. Paxton, "Nethoane nucleation at Alloy Carbides." *Corrosion-NACE*, Vol. 32, No. 1, Jan 1976, pp 16.
27. George R. Prescott. "Metal Problems in Hydrocarbon Processing Industries." *Metal Progress*, June 1981, pp 24-30.
28. M. Menyhard and G. Zolnay. "Direct Measurement of the Gas Content of Blisters Formed by Hydrogen Attack During Steam Corrosion in a Low Alloy Steel." *Met. Trans.* Vol. 14, 1983, pp 2187-2189.
29. L. S. Darken. "An Investigation of Subcritical Metastable Phenomena in Low Alloy Carbon Steels and their Relevance to Damage from the Development of High CH₄ Pressure in Voids and Cracks during Hydrogen Service." Proposal, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania.
30. A. Siverts: *Z. Physik Chem.*, 1911, Vol. 77, pp 591-613.
31. M. A. V. Davanathan and Z. Stachurski, "The Mechanism of Hydrogen Evolution in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates." *Journal of the Electrochemical Soc.*, May 1964, Vol. 111, No. 5, pp 619-623.
32. J. S. Li Leach and S. R. Saunders, "Some Aspects of the Mechanism of Hydrogen Evolution at a Mild Steel Electrode." *Journal of the Electrochemical Soc.*, Vol. 113, No. 7, 1966, pp 681-687.
33. J. O'M. Bockris, J. McBreen and L. Nanis "The Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Entry α -iron." *Journal of the Electrochemical Soc.*, Oct 1965, Vol. 12, No. 10, pp 1025-1031.
34. J. O'M Bockris, A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry," Plenum Press, NY, 1973, pp 949-951.
35. R. McCright, Ph. D. Thesis, The Ohio State University, Columbus. Ohio, 1971.
36. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria." Pergamon Press, 1966.

37. A. J. Kumnick and H. H. Johnson, "Steady State Hydrogen Transport through Zone Refined Irons." *Met. Trans.*, Vol. 6A, May 1975, pp 1087-1091.
38. A. J. Kumnick and H. H. Johnson, "Hydrogen Transport through Annealed and Deformed Armco Iron." *Met. Trans.*, Vol. 5A, May 1974, pp 1199-1206.
39. I. M. Bernstein and A. W. Thomson, "The Use of the Electrochemical Permeation Technique to Study Hydrogen Transport and Trapping in Iron." Advanced Techniques for Characterizing Hydrogen in Metal, The Metal. Soc., of AIME. Louisville, Kentucky, Oct 13 1981. pp 89-103.
40. R. W. Lin and H. H. Johnson, "Gases Permeation Technique for Studying Hydrogen Permeation in Metals at Low Temperatures." Ref. 39, pp 105-118.
41. M. Surkein and Heidersbach, "Hydrogen Permeation in Iron at Low Temperatures." ref. 39, pp 119-132.
42. R. F. Blundy and L. L. Shreir, "The Effect of Pressure on the Permeation of Hydrogen Through Steel." *Corrosion Science*, 1977. Vol. 17, pp 509-527.
43. J. O'M. Bockris. "On Hydrogen Damage and the Electrical Properties of the Interface." ref 10, pp 286-305.
44. L. Nanis and T. K. Govindan Namboodhiri, "Mathematics of the Electrochemical Extraction of Hydrogen from Iron." *The Journal Electrochemical Soc.*, June 1972. pp 691-694.
45. H. Hagi, Y. Hayashi, and Namio Ohtani. "Diffusion Coefficient of Hydrogen in Pure Iron between 230 and 300 K." *Trans. JIM*, 1979, Vol. 20, pp 349-357.
46. T.K. Govindan Namboodhiri and L. Nanis. "Concentration Dependence of Hydrogen Diffusion in Armco Iron." *Acta Met.*, Vol. 21, May 1973, pp 663-672.
47. M. Surkein and Heidersbach." Hydrogen Permeation in Iron at Low Temperature." Technical Report, March 1979, University of Rhode Island, Kingston, Rhode Island.
48. W. M. Roberson and A. W. Thompson. "Permeation Measurements of Hydrogen Trapping in 1045 Steels." *Metallurgical Trans.*, Vol. 11A., 1980, pp 553-557.
49. S. X. Xie and J. P. Hirth, "The Effect of Hydrogen on Reversible and Irreversible Softening of Spheroidized Steel." *Material Science and Engineering*. 60, 1983, pp 207-212.

作者：任職大同工學院副教授