

金属体系中氢进入及破坏过程的电化学方法研究

柯克 张学元 闫一功 杜元龙

(金属腐蚀与防护国家重点实验室 中国科学院金属研究所 沈阳文萃路62号 110016)

摘要 综述了研究氢进入和破坏金属体系的电化学方法及过程,对金属材料中有或无氢陷阱时的氢渗透研究进行了分析和总结,讨论了金属材料中电化学方法产生的氢进入及破坏过程及动力学。

关键词 电化学充氢 氢扩散 氢陷阱 金属体系

中图分类号 TG173 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)01-0042-04

STUDIES ON HYDROGEN ENTRY AND DAMAGE IN METALS BY ELECTROCHEMICAL METHODS

KE Ke, ZHANG Xueyuan, YAN Yigong, DU Yuanlong

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

ABSTRACT In this paper, electrochemical methods applied for studying the hydrogen entry and damage in metals and the correspondent aspects of the measurement have been reviewed. Transient measurements on metal membranes with or without hydrogen trap have been presented. Proposed dynamical process of hydrogen evolving on metal surface and entering into metal and mechanism of hydrogen embrittlement has been discussed.

KEY WORDS diffusion and permeation of hydrogen, hydrogen trap, hydrogen embrittlement, electrochemical methods

环境中的氢在金属加工或使用过程中会以各种途径进入金属材料,氢以原子形式溶解在金属组分中,其扩散和溶解性能与间隙溶解原子(如碳)相似。金属中的氢与材料的残余应力或外加应力的协同作用下,使一些金属材料表现出一定的氢脆特性。弄清氢进入和破坏金属体系的动力学过程和作用机理,对于研究开发氢致失效检测/监测及预报新技术、新材料、新方法有十分重要的意义。研究氢进入金属体系的方法主要是气相充氢和电化学电解充氢,氢渗透量的测量一般采用电化学阳极氧化。

1 电化学充氢

在溶液/金属界面的氢过程动力学理论分析是基于电化学速率方程。Tafel、Volmer、Horiuti、Frumkin等在析氢反应动力学方面已做了开创性工作。

氢还原过程如下:金属表面双电层 H_3O^+ 的还原,接着为2个平行反应,即表面吸附原子复合成氢气及吸附氢原子进入金属相内。这3个反应步骤可以通过不同反应途径组合。

有许多模型、测定法和计算法描述充氢过程中的过渡行为,包括有无陷阱的情况^[1,2],这有助于测定溶解度、扩散系数及不饱和/饱和和陷阱参数^[1],以及变形如何产生高结合能的氢陷阱^[3]。有人提出了一个稳态析氢反应和扩散动力学模型^[4],它能定量分析不同的速率常数(包括吸收速率常数、吸附速率常数及金属表面的氢覆盖度)。这个模型也能分析析氢反应机理。相对于其它早期模型的渗透系数得出的信息而言,它大大地增加了定量信息。

1.1 电化学充氢后氢的状态和边缘反应

一般认为氢在放电后立即成为在金属表面的吸附氢,但是否有2种不同形式的吸附氢(如氢吸附在表面上或表面上的缝隙中)尚有分歧。低能电子衍射(LEED)研究表明,氢的吸附可使表面金属原子重排(如在Ni表面上)。氢吸附也可能降低断裂应力和

导致氢脆^[5],但氢如何达到吸附态仍不十分明了。该领域里的许多工作表明,有一个中间步骤,放电后的氢溶在金属表面下与覆盖在表面的氢平衡^[6]。这被叫做吸收/吸附反应,它被认为处于一个平衡状态。虽未被证实,但一些实验结果与存在吸入/吸附反应相符。有可能平衡条件存在于较低氢扩散率的较厚的金属/合金中。低氢扩散率致使渗透过程为整个反应过程的慢步骤,这种情况下吸入/吸附反应将处于局部平衡。但对很薄的薄片试样或有较高氢扩散率时,整个渗透过程变为界面控制。另外,可能还有别的情况,中间反应有许多复杂的边缘反应^[4]。

边缘反应被认为是一个紧随氢放电的中间步骤;它将产生一个不同于试样中其它部分的氢浓度曲线^[4]。这个边缘有一个中间反应层,比单原子层厚,与材料本体连续;这个边缘可以预先存在,或在质子放电过程产生(特别是在高氢过电位时);氢在边缘中的传输可以通常扩散方式进行(预先存在边缘时),也可以非扩散方式的穿透过程进行,穿透过程方式是质子放电步骤的极点。预先存在边缘的例子如金属有显著的微量元素或杂质的表面分离层,在该分离层中分别表现出比试样其余部分较高或较低的氢扩散率,以及氢浓度曲线有较小或较大的斜率^[4]。若有边缘反应以非扩散穿透方式进行的情况,氢最大浓度不在阴极表面,而在表面以下一定距离处,该处的渗透质子或氢原子达到静止状态,与离子嵌入材料的情形相似^[4]。但边缘反应的实验验证工作均未进行过。要证实边缘反应这个构想,中子散射^[7]、核磁共振^[8]或氡示踪法^[9]等技术可以跟踪还原后质子的运动。

通过监测边缘反应,对解释一些认识较少的发生在氢与金属接触初期的物理过程很重要。例如,氢与金属的强相互作用可能导致产生位错,相应会引起诸如在金属表面或表面附近的开裂之类的破坏。因此边缘概念与 Ti-30Mo 板在阴极充氢且不施加应力条件下看到的位错的产生是一致的^[10]。在经喷溅铁、钼或钛^[11]的 Ti-30Mo 板晶格的膨胀或收缩是由充氢(未施加应力)所导致的小尺度塑性形变所引起。另外,边缘概念也将与实验观察到的未施加应力时充氢的开裂一致^[12]。

1.2 析氢反应

析氢反应一般通过 2 个步骤完成的,第一步是质子还原,接着是 2 个吸附的氢原子的化学复合或电化学复合(即质子直接放电到一个吸附氢原子上)^[12]。

2 Devanathan - Stachurski 电池

Devanathan-Stachurski 电池的装置和电路在大量文献中有详细报道^[13]。在薄片试样的阳极侧通常涂镀一层催化剂(如 Pd)。渗透过来的氢被完全氧化。测量到的氧化电流为确定渗透过薄片试样的氢流量提供依据。

2.1 薄片试样的设计

必须选择适当的薄片试样厚度(L)。 L 的上限受达到稳态所需时间控制。若时间过长,则会遇到杂质吸附在阴极、阴极电液的浓度变化(特别是 pH)以及阴极充氢电解池的背景腐蚀等问题。一旦得出所研究金属氢扩散率的估计值(高温扩散率数据外推、文献或试验渗透过程的值),即可估计厚度, $L_c = 2\sqrt{D_L t}$,式中 D_L 是氢的扩散率的估算值, $t = 24$ 小时。如果从试验渗氢中得来的话, D_L 实际上是有效氢扩散率而不是晶格氢扩散率,它取决于材料的氢陷阱特性。选择 L 的上限,也必需考虑吸附/吸收反应速率常数对厚度的灵敏度。另外,特别是要从暂态渗氢测量中获得氢扩散率的真实值时,必需注意 L 的下限。若选择极薄的试样,则整个渗透过程可能是表面(界面)控制^[4],一般情况是界面和扩散混合控制。但极薄试样带来的更严重的问题是,制备和试验操作难度大,更重要的是晶界影响将占主导。从而使暂态渗氢测量的氢扩散率值和从稳态测量所获得的吸附/吸收特性参数值不能代表本体材料。

除厚度之外,必须考虑试样的边缘尺寸^[13,39]、冶金条件和表面状态(有无氧化膜^[35,40]、钝化膜^[36]及镀层^[37])。

2.2 电液的制备和净化

为使试验具有重现性,电液的制备也很关键,应使用高纯度的试剂和二重蒸馏水。为避免试样腐蚀和 pH 值改变,在阴极电液中使用微碱性缓冲液,中性和碱性溶液可能在表面形成钝化膜或其它反应产物层,阳极池中的溶液通常用 0.1 mol/L 的 NaOH。

溶液中的杂质尽可能维持在低水平。对阴阳极电液必须进行预电解。预电解的持续时间(t)取决于初始杂质水平(C_{0i})、最后要求杂质水平(C_u ,如 10^{-10} mol/L)、杂质在电液中的扩散率(D_i)、电极面积(A_c)、溶液体积(V_s)以及扩散层厚度(δ),关系可由下式得出^[12]。

$$t = (V_s/A_c)(\sigma/D_i)\log_e(C_{0i}/C_u) \quad (2)$$

2.3 电化学充氢过程

将薄片试样装配到 Devanathan - Stachurski 电

池上后,首先将阳极电解导入阳极池并保持在充分氧化电位上,恒电流(或恒电位)充氢,阴极电解在最大阴极电流(或阴极过电位)下导入,使表面膜的还原得以最大程度进行,排除了膜的还原过程对阴极析氢反应的影响,特别是在小电流充氢时,保证充氢过程的稳定性.另外,最高阴极电流下,氢陷阱将被饱和达到稳态.但最大的阴极电流或过电位应低于能引起不可逆破坏(如材料的开裂)的临界过电位.

2.4 暂态渗氢测量

暂态渗氢曲线中一个重要的可测参数是时间滞后,因为从该测量中可获得晶格扩散率(无陷阱时的情况)^[1]或有效扩散率(有陷阱时)^[1,2].类似于用气相渗透实验数据分析氢陷阱^[1],一种合适的电化学方法测定对充氢电流密度(i_c)的时间滞后,以检查试样中是否存在陷阱,以及陷阱是否饱和.若时间滞后不随 i_c 而相应改变,可以合理地假定不存在陷阱.若随 i_c 的增大滞后时间下降,则存在可饱和的陷阱.若 i_c 增大而滞后时间增大,则在应用的 i_c 范围内存在不可饱和的陷阱.

根据 Fick 扩散定律分析暂态渗透行为.不存在陷阱时,可测量的时间滞后(t_L)与晶格扩散率(D_L)和试样厚(L)的关系表达如下

$$t_L = L^2/6D_L \quad (3)$$

有陷阱显著存在时,采用适当的陷阱模型,时间滞后(t_T)与 D_L 的关系为^[1,2]

$$t_T = L^2/6D_{\text{eff}} \quad (4)$$

式中: $D_{\text{eff}} = D_L (1 + c'_T)^{-1}$, $C'_T = \partial C_T / \partial C_L$, 可从陷阱模型中获得该模型,把陷阱中氢浓度(C_T)和晶格氢浓度(C_L)联系起来^[1,2].这种关系假定陷阱是孤立的,即不形成扩展的网络,陷阱之间的传输是通过晶格扩散^[1].有效氢扩散率(D_{eff})受陷阱的特性的影响.以下几个例子.

1. 不可饱和氢陷阱存在时,可认为 $C_T = \beta C_L^m$, 则 D_{eff} 为

$$D_{\text{eff}} = D_L (1 + mC_L^{m-1})^{-1} \quad (5)$$

式中 β 是陷阱常数, m 描述陷阱群的级数,例如 $m = 2$ 表明分子陷在空洞中.

2. 存在可饱和陷阱时,如位错和杂质,可认为 $C_T = [(N_T/N_L)KC_L]/[1 + (K/N_L)C_L]$; 则 D_{eff} 由下式给出^[2]

$$D_{\text{eff}} = D_L \left[1 + \frac{(N_T/N_L)K}{(1 + (K/N_L)C_L)^2} \right]^{-1} \quad (5a)$$

式中 N_T 是陷阱密度, N_L 是单位体积中(空隙的)晶格点数目, K 是陷阱反应的平衡常数($K = \exp(E_b/$

$R_T)$, E_b 是陷阱结合能).陷阱结合能是描述陷阱的有效性的一个重要参数,特别从氢脆的角度来看时,但要获得 E_b 必须精确测量暂态过程.高结合能陷阱(如沉积物/基体界面)常导致氢脆,但在较弱陷阱(如位错)也存在时不会导致氢脆^[3].

在渗氢试验测量中主要要求是真正保持了扩散条件.这对获得氢的晶格扩散率测量很重要.可以通过检查 $\sqrt{t_L}$ 是否与 L 成正比加以证明.若 $\sqrt{t_L}$ 与 L 不成正比,则渗透过程不是处于扩散单一控制,而是(界面+扩散)混合控制或者界面控制.另一个好的检验扩散条件的方法可在稳态条件下进行,下面将作叙述.

3 金属材料内氢溶解度和陷阱

从热力学角度考虑,氢在金属体系中的溶解最有可能伴以恒定的溶解热^[3,14].氢除了在晶格的缝隙中溶解外,还可能被各种固/固或固/气界面(如晶界、沉积物/基体界面、位错缠结、金属组成中的空位和空洞所俘获^[3,15]).在这些缺陷处的结合能取决于陷阱俘获的本质和缺陷本身的特性.例如,沉积物/基体界面与氢结合焓变高于晶界和位错核^[3].很难单从结合焓变的测量表征积累氢的陷阱,因为常常涉及各种不同结合能的陷阱的混合.许多情况下,表面进入动力学使对陷阱的分析复杂化^[16].然而,用特殊的电化学技术可以取得对陷阱的部分了解^[34,38].

用 Devanathan - Sthachurski 技术进行的暂态渗透测量可以分析陷阱特征^[17].近来,其它一些实验技术,如恒电位双脉冲法^[18]被用以分析在不可逆陷阱中的俘获氢的速率常数^[18].这个方法适用于较厚的试样.过程是,以恒定的阴极电位短时间(一般 0.5~40 s)向金属中充氢,然后立即阶跃电位至一较正的值(一般比开路电位负 5~10 mV).在阴极暂态中,除了以氢气形式析出外,氢还以原子形式进入金属,但由于充氢持续时间短,不可逆陷阱将保持非饱和状态^[18].在阳极暂态中,氢原子在阳极表面再氧化,假定氢从可逆陷阱完全释放出来了,而仍滞留在不可逆陷阱中.知道阴极暂态过程中进入的氢通量和阳极暂态过程的氢通量,采用一个陷阱动力学模型,就可确定不可逆陷阱俘获速率常数^[18].该模型的主要假设是,在氢的暂态俘获过程中,不可逆陷阱是未饱和的,在阳极暂态过程中可逆陷阱释放出所有被俘获的氢.再则,该模型无疑假定了阳极暂态过程中无显著的腐蚀发生,因为很难将氢的氧化电流信号从测量到的总的氧化电流中单独解析出

来,而它可能包括了腐蚀所供献的电子.在阳极反应时,绝对假定表面膜的存在不影响阴极和阳极暂态过程,也存在问题,因为:(a)若发生膜的还原,它的动力学将影响所有暂态测量的解释;(b)若表面膜不还原,膜/氢的特性(不再是金属特性)将与它伴随的许多问题相关,即质子迁移和膜对氢的俘获.另外,该技术还需要氢气泡不附着在阴极上.

简言之,因为氢的陷阱、表面膜的还原过程以及杂质在阴极上的吸附,解释暂态测量曲线变得非常困难.特别关心的是预先形成的钝化膜和腐蚀产物膜的还原或吸附在阴极上的物质的还原.表面膜的还原过程依赖于阴极过电位的大小.所以在最高过电位下,即使未完全还原,大多数金属表面的膜可能都被还原了.膜的还原动力学极大地妨碍了暂态测量的重现性,可能也影响稳态的获得.由于实际的暂态曲线包含了膜的还原动力学信息,故不能正确评价氢的传输和陷阱参数.减小膜影响的方法是,初期施加高阴极过电位,然后向较低过电位方向进行,如上所述.在氢入口表面涂镀一层钯,或许可以避免表面障碍,但这就排除了氢进入和析出所研究的金属的过程信息.因为前面提到的表面效应^[2,16,18-20],所以氢传输的数值及文献中有关渗氢的陷阱参数常常不可重现,也可能不符合实际情况.即使表面膜完全被还原,或膜的还原动力学达到稳定,陷阱动力学仍然难以从暂态测量中得到解释,因为不可能单独测定陷阱结合焓变和陷阱密度.因此渗氢测量应使用经抛光的、无表面膜的、高纯度的退火良好的试样.这样才能分析暂态测量得出传递参数.测定的晶格扩散率则可以与其它技术所得出的值相比较(非平衡态技术如放射性示踪^[9],机械弛豫^[21],阻率弛豫^[22]等.平衡态技术如核磁共振^[23]、穆斯保尔效应^[24]、准弹性中子散射^[25]).另一方面,虽然控制条件(杂质和冷加工件)的暂态渗透测量可以取得一些认识,但难以定量陷阱参数^[20].暂态渗透试验的复杂因素(如膜的还原过程)在稳态渗氢中不会出现,或不明显.因为只有所有反应稳定后,同时只有氢放电、析出、进入是唯一的主导反应时才能达到稳态.所以氢的放电、析出、进入反应动力学最好在稳态条件下分析.

4 氢脆机理

吸收的和被陷阱俘获的氢可与施加应力及残余应力协同作用,导致许多金属体系脆性失效.特别是屈服强度和拉伸强度高的体系^[26].目前对氢脆机理的理解实质是一些基体金属/合金体系的现象学意

义上的描述.a)压力机理:被俘获在空洞、夹杂物和晶界的氢原子可以分子氢形式积聚并产生压力,增加了施加应力^[15,26];b)表面能降低机理:吸附氢原子(不是吸收的氢原子)在开裂过程中起作用,与Griffith断裂模型^[15,27]有相似之处,认为开裂表面的表面能被吸附氢降低,特别是在清洁的金属表面^[28];c)内聚力降低机理:认为断裂能的减小不是在表面发生,而在金属本体中^[29,30];d)位错移动性机理:认为氢可能促进位错运动致使局部的软化作用^[31]或硬化作用^[32,33].

5 结语

采用 Devanathan - Stachurski 电池和厚度在一定范围内的薄片状金属/合金试样,研究金属体系中的氢进入及破坏过程,电化学阴极充氢产生的部分氢原子扩散/渗透进入金属试样内部,以阳极氧化电流作为氢通过金属的流量依据;试样表面的氧化膜、钝化膜、镀层及溶液中杂质的吸附均通过影响氢原子在金属表面动力学而影响整个测量过程;采用高纯度和退火良好的试样研究无陷阱时氢扩散动力学;采用合金或经冷加工的试样研究陷阱对氢扩散动力学的影响;根据暂态渗氢曲线,时间滞后(t_L)随充氢电流密度(i_c)的变化关系可判定金属中是否存在陷阱以及陷阱是否可饱和,并可推断相应情况下氢的扩散系数;暂态过程影响因素较为复杂,还难以定量分析陷阱参数;几种现象学意义上的氢脆机理认为,氢以分子形式累积引起施加应力增大、或以吸附原子形式降低表面能、或降低金属本体的内聚力、或通过促进位错运动导致金属体材料脆性失效,但每种机理所适用的体系范围有限,表明氢脆的本质尚不明确,需进一步研究.

参考文献:

- [1] Johnson H H. Metall. Trans., A. 1988, 19: 2371
- [2] Oriani R A. Acta Metall., 1970, 18: 147
- [3] Hirth J P. Metall. Trans., A 1980, 11: 861
- [4] Iyer R N, Pickering H W, Zamanzadeh M J. Electrochem. Soc. 1989, 136: 2463
- [5] Petch N J. Philos. Mag., 1956, 1(Ser. 8): 331
- [6] Kim C D, Wilde B E J. Electrochem. Soc., 1971, 118: 202
- [7] Gissler W, Ber Bunsenges. Phys. Chem., 1972, 76: 770
- [8] Cotts R M. Ber Bunsenges. Phys. Chem., 1972, 76: 760
- [9] Katz L, Guinan M, Borg R J. Phys. Rev., B 1971, 4: 330
- [10] Armacanqui M E, Oriani R A. Mater. Sci. Eng., 1987, 91: 143
- [11] Armacanqui M E, Oriani R A. Mater. Sci. Eng., 1987, 92: 127
- [12] Bockris J O' M, Reddy A K N. Modern Electrochemistry, New York: Plenum, 1970. 2, 1231 - 38, 1261 - 62. 1333
- [13] Chatterjee S S, Ateya B G, Pickering H W. Metall. Trans., A 1978, 9: 389
- [14] Oriani R A. Annu. Rev. Mater. Sci., 1978, 8: 327

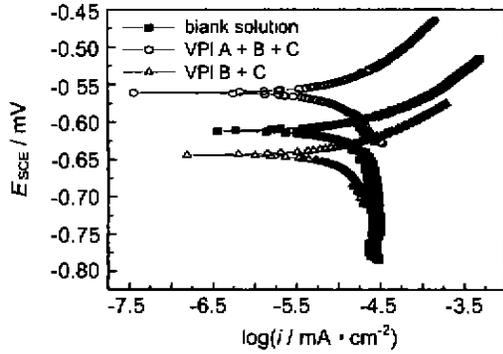


Fig.4 Polarization curves of steel in 0.1 mol/L Na_2SO_4 solution with VPI A + B + C (10.0 mmol/L A + 0.5 mmol/L B + 0.05 mmol/L C)、VPI B + C (0.5 mmol/L B + 0.05 mmol/L C) and without VPI

4 结论

以 L-AN7 机油作为基础油,以石油磺酸钡和

司本-80 作为接触缓蚀剂,以速效型与长效型的水溶性、挥发性缓蚀剂组成气相缓蚀剂,采用特殊工艺配制的气相防锈油 DZL,具有优良的接触缓蚀性能,同时还具有优良的速效和长效的气相防锈性能。对气相缓蚀剂 A、B、C 缓蚀作用的电化学研究表明,缓蚀剂能对钢板表面阴、阳极区共同抑制,从而达到优良的气相缓蚀防锈效果。

参考文献:

- [1] 张康夫,王秀容,陈聪儒等. 防锈封存包装手册. 北京:1665 号信箱出版发行,1982. 355
- [2] 彭福泉,姚贵生,周汝格等. 机械工程材料手册(非金属材料). 第四版. 北京:机械工业出版社,1990. 687
- [3] 李处森.“冷轧钢板锈蚀原因及对策研究”. 沈阳:中国科学院金属腐蚀与防护研究所. 硕士论文,1999. 14
- [4] 程玉峰,杜元龙. 腐蚀与防护,1995,16(3):105
- [5] Xueyuan Zhang, Yuanlong Du. J. Mater. Sci. Technol., 1998, 14(6):547
- [6] Cheng Y F, Cao J L, Du U L, et al. Bulletin of Electrochemistry, 1997, 13(4):145
- [7] Hirth J P, Johnson H H. Corrosion 1976, 32:3
- [8] Alefeld G, Volkl J. Topics in Applied Physics - Hydrogen in Metals I, New York: Springer-Verlag 1978, 28: 321 - 48; 29: 73 - 155
- [9] Wu E J. Electrochem. Soc. 1987, 134:2126
- [10] Pound B G. Corrosion 1989, 45:18
- [11] Johnson H H, Lin R W. Proc. Conf. Hydrogen Effects in Metals. Warrendale: The Metall. Soc. AIME 1981.
- [12] Wert C A. Topics in Applied Physics - Hydrogen in Metals, New York: Springer-Verlag, I, 1978, 28: 305
- [13] Schaumann G, Volkl J, Alefeld G. Phys. Rev. Lett. 1968, 21: 891
- [14] Coehn A, Jurgens H Z. Phys. 1931, 71:179
- [15] Cotts R M. Topics in Applied Physics - Hydrogen in Metals, New York: Springer-Verlag, I 1978, 28:227-65
- [16] Wagner F E, Wortmann G. Topics in Applied Physics - Hydrogen in Metals, New York: Springer-Verlag, I 1978, 28: 131-67
- [17] Skold K. Topics in Applied Physics - Hydrogen in Metals, New York: Springer-Verlag, I 1978, 28:267-87
- [18] Nelson H G. Treatise on Materials Science and Technology, Embrittlement of Engineering Alloys, Briant C L, Banerji S K. ed. New York: Academic 1983, 25, 275
- [19] Birnbaum H K. Environment Sensitive Fracture Mechanisms, Forouhis Z A ed. Warrendale: AIME 1977
- [20] Christmann K, Schober O, Ertl E, et al. Chem. Phys. 1974, 60:4528
- [21] Oriani R A, Ber Bunsenges. Phys. Chem. 1972, 76:848-57
- [22] Oriani R A. Proc. Conf. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, Unieux - Firminy, France, Houston: Natl. Assoc. Corros. Eng. 1977.
- [23] Beachem CD. Metall. Trans. 1972, 3:437
- [24] Louthen M R Jr, Caskey G R Jr, Donovan J A, et al. Mater. Sci. Eng 1972, 10:357
- [25] Windle R H, Smith G C. Met. Sci. J. 1970, 4:136
- [26] Yang K, Cao M Z, Wan X J, et al. Scripta Metallurgica, 1988, 22:1373
- [27] Bruzzoni P, Garavaglia R. Corrosion Science, 1992, 33(11): 1797
- [28] RaK - Hyun Song, Su - Il Pyun, Oriani R S. J. Electrochem. Soc., 1990, 137(6): 1703
- [29] Andrew P L, Haasz A A. J. Appl. Phys., 1991, 70(7): 3600
- [30] Valentini R, Solina A. Materials Science and Technology, 1994, 10: 908
- [31] Lun Lu, Lijei Qiao, Wuyang Chu. Scripta Metallurgica et Materialia, 1994, 31(11): 1449
- [32] Zakroczymski T, Klechnya V, Flis J. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(4): 1142

(上接第 45 页)