

氢在金属中的物理与金相特性

[美] R.A. Oriani 著，张武寿 译

目 录

译者前言	3
摘 要	4
1. 引言	4
2. 氢在过渡金属中的平衡态特性	5
2.1. 溶解氢的游离态	5
2.2. 间隙位占据	7
2.3. 氢—金属相互作用	9
2.4. 氢与晶格缺陷间的相互作用	10
2.5. 相图与相变	13
2.5.1. 同位素质量效应	13
2.5.2. 晶格应力的影响	13
3. 溶解氢的动力学特征	14
3.1. 在“完美”晶格体中的扩散	14
3.2. 二维与一维扩散	16
3.3. 有俘获时的扩散	17
3.4. 位错牵引	17
3.5. 非组分梯度驱动的扩散	18
3.5.1. 应力梯度	18
3.5.2. 电势梯度	18
3.5.3. 温度梯度	20
4. 与氢吸放相伴随的现象	20
4.1. 分子氢气体	20
4.2. 原子氢源	21
4.3. 氢的输入逸度	22
4.4. 应力的产生与释放	23
4.4.1. 相干应力	23
4.4.2. 位错产生的不均匀性	25
4.4.3. 形状的变化	28
4.4.4. 表面结构的变化	30
5. 氢对机械性质的影响	31
6. 对冷聚变研究的启示	31
参考文献	32

图 表 目 录

表 1. H 和 D 在各种金属中的偏摩尔体积-----	8
表 2. 溶解氢与结构缺陷间的相互作用焓-----	11
表 3. 氢在低浓度与室温附近的扩散系数-----	15
表 4. 溶解氢与溶解杂质间的相互作用焓-----	17
表 5. 氢在各种金属中的有效电荷 Z^* 与热输运 Q^* -----	19
表 6. 氢气在 25 °C 时逸度与压力的关系-----	23
图 1. 薄片两面吸氢时扩散所产生的应力-----	24
图 2. 细柱形金属吸氢时扩散产生的切应力-----	25
图 3. Ti-30Mo 合金阴极充氢时产生的位错团-----	26
图 4. 阴极充氢后在 Ti-30Mo 合金中粒边界上的位错网络与堆积-----	26
图 5. Ti-30Mo 片的一面阴极充氢时晶格参数随时间的变化-----	27
图 6. Ti-30Mo 片一面阴极充氢引起远处另一面上的晶粒转动-----	27
图 7. 阴极充氢后在钯晶粒边界上形成的空洞-----	29
图 8. 熔盐的高温电解充氙实验中用过的阴极钯棒-----	29

译者前言

本文译自 R.A. Oriani: “The physical and metallurgical aspects of hydrogen in metals”, in Proceedings of 4th International Conference on Cold Fusion, Vol. 1: Plenary session papers, Dec. 6-9, 1993, Lahaina, Maui, Hawaii, p. 18-1。作者本人在固溶体的内应力研究方面是国际权威之一，这从本文内容的侧重面也可看出来。

在冷聚变的有关文献中这是一篇比较全面的关于金属材料的综述。众所周知，异常效应的出现与材料的性质密切相关，但遗憾的是，正因为许多学者缺乏该领域的，特别是金属—氢系统方面的知识，使得冷聚变研究受到许多限制。翻译本文正是为我们突破这种局限所作的一点尝试。当然一篇综述远不可能穷尽人们已有的认识，所以希望它能起到抛砖引玉的作用，使国内的有关学者对相关的材料性质及研究给予更多的重视。

就金属—氢系统的中文文献而言，国内翻译过日本大角泰章的《金属氢化物的性质与应用》，但从深入研究的角度而言，该书显然太浅显。就是国内有关的文献综述也以现象学为主，对深层次问题讨论得较少，从这个角度而言，本文的翻译对于国内的金属氢化物研究也有一定的意义。

当然，由于著者专业的限制，本文的讨论以力学性质内容居多，对于其它方面进展的介绍则显得相对不足，有的观点还局限于某些早期文献。即使如此，本文仍不失其重要的参考价值。

本文最早在 1995 年 3 月初翻译出来，虽然已过去了近 7 年，但其中的很多内容对我们而言仍不过时。因此，译者将它整理出来供有关学者参考。

为忠实原文，在翻译中我们尽量采用直译的方法，只有那些晦涩难懂和容易引起语义重复和误会的地方，方采用意译。原文中的一些相互冲突和易误解的数学符号我们尽量给予统一化，某些明显的文字错误已予以改正，表格也由原文中的末尾移到译文中相应的位置，一些内容问题以译者注的形式标注出来。

正如大多数其它学术论文一样，尽管我们已反复推敲，但内容与文字错误肯定仍无法避免，因此诚恳欢迎读者批评指正。

本文由张兆富同学打印，特此致谢。

译者 2002 年 1 月 20 日 于 中关村

摘 要

当人们试图优化异常现象（即常说的冷聚变）的实验条件时，研究者应该知道氢在金属中、以及氢进入与离开金属等行为的诸多特性。本文讨论氢同位素在金属中的平衡态特征。首先，我们介绍了金属—氢系统初级固溶体的热力学性质，其中包括固溶体的焓、H-H 相互作用、第三种元素的影响、不同相间的同位素分布、位占据和氢在金属固溶体中的摩尔体积。

氢在金属晶格中的输运是一个非常大的题目，本文的讨论仅局限在大于等于室温条件下相对于温度、氢浓度、同位素质量和第三种元素的浓度变化时氢扩散的动力学。对迁移性的影响和与固溶体非理想性相伴随的影响作了区别。由于氢与晶格缺陷（如冷加工中产生的缺陷）间存在吸引相互作用，使氢的扩散系数要降低，对此我们用俘获理论进行了讨论。此外，我们对氢沿着晶粒边界与位错心的扩散，以及电势、温度和机械应力梯度下的扩散都给出了简要的概述。

金属从固定温度与压力的分子气体中吸氢时，总驱动力可用热力学参数表示；此时吸氢的动力学障碍控制着吸氢速率。在用电化学手段或用部分分解氢气往金属中充氢时，尽管常用输入逸度的概念，但驱动力不能用热力学形式来表达。本文讨论了逸度的概念并指出有些时候由此导致的错误结论。氢的吸放在金属中产生机械应力，这些应力改变了金属—氢系统的热力学。我们还要区别相干与非相干相图，这种区别改变了金属与周围气相间交换氢的驱动力。更重要的是，通过产生位错、晶粒转动、裂缝和微孔可释放产生的应力，本文给出了相关的例子。这些晶格缺陷的产生以复杂的方式同溶解氢的脱聚效应相互作用以至于严重影响了金属的机械性质。最后，我们指出这些研究对冷聚变探索的启示。

一、 引言

在象冷聚变这种实验结果很难重复的领域中，熟悉实验与工艺处理中、以及反应中所用的材料是有益的，也是可能的。对于实验中所用的金属而言，与氢的吸放和氢在金属中的行为相伴随的现象已经研究到很深入的程度，回顾这些成果并揭示其与冷聚变中有关金属的联系似乎是有用的。

本文首先简述氢在金属中的一些平衡态现象，这些现象对于理解后面的主题是有用的。在这一节中，我们集中讨论机械应力的产生与释放。第二节涉及氢在金属内部与表面的迁移性、以及晶格缺陷的影响和各种力的驱动。在第三节中，主要讨论位错的产生与移动引起的与金属吸氢相伴随的应力产生与释放，以及相应的金属形状和表面形态的变化。对“输入逸度”这个概念——过去曾引起一些误解——也作了解释。下一节很简要涉及了氢影响金属机械应力的方式。最后一节给出用于冷聚变研究的材料启示。

要得到本文所列主题更详细的信息，读者最好参阅 Alefeld 与 Volkl 编写的文献[1]和 Kirchheim 等编写的文献[2]。

二、氢在过渡金属中的平衡态特性

2.1. 溶解氢的游离态

在适当的气压下，溶解于固体金属中的氢浓度可用一个经验公式作很好的近似描述，该式就是 Sieverts 定律：

$$c = sp^{1/2} \quad (1)$$

这里 p 是氢气压， c 是与氢气处于平衡态的溶解氢浓度， s 是 Sieverts 参数。如果气态氢与溶解氢 \underline{H} 之间达到平衡，我们有：



可得出：

$$a = Kf^{1/2} \quad (3)$$

此处 a 是溶解氢 \underline{H} 的热力学活度， f 是气体氢的逸度(即有效压力)， K 是反应(2)的平衡常数，低浓度时活度可表为：

$$a = \gamma c \quad (4)$$

这里 γ 是活度系数，在低浓度时它与浓度 c 无关。类似地，在低气压下 $f = \beta p$ ， β 是逸度系数，在低的 p 时 β 基本上是单位 1。联立方程(3)与(4)可将(1)式表示为：

$$c = (K/\gamma\beta^{1/2})p^{1/2} \quad (5)$$

(1)式中的 $s = K/\gamma\beta^{1/2}$ ，在给定的温度和小的浓度范围内 s 约为常数。对金属—气体系统的 Sieverts 定律实验验证表明分子气体溶解于金属中时要分解。此外，根据定义 $\ln K = -\Delta\bar{G}^\circ/RT$ ，这里 $\Delta\bar{G}^\circ$ 是在标准状态下反应(2)的吉布斯自由能变化，可得：

$$\begin{aligned} \ln s &= -\frac{\Delta\bar{G}^\circ}{RT} - \ln(\gamma\beta^{1/2}) \\ &= -\frac{\Delta\bar{H}^\circ}{RT} + \frac{\Delta\bar{S}^\circ}{R} - \ln(\gamma\beta^{1/2}) \end{aligned} \quad (6)$$

在方程(6)中， $\Delta\bar{H}^\circ$ 与 $\Delta\bar{S}^\circ$ 分别是在标准状态下反应(2)中偏摩尔焓与偏摩尔熵的变化。

固溶体的偏摩尔焓 $\Delta\bar{H}^\circ$ 可能是正的也可能是负的，据此，吸氢金属在习惯上分为吸热和放热两种。对于溶解氢 \underline{H} 与金属的微观相互作用性质而言，这种区

别没有本质的意义。它仅将金属分为两类，一类是金属与溶解氢的相互作用能与离解氢分子的能量相比是更小的负值，另一类正相反。两类间现象上的重要区别是对于 $\Delta\bar{H}^\circ < 0$ 的金属，氢浓度（溶解度）随着温度增加而降低，而对于 $\Delta\bar{H}^\circ > 0$ 的金属则氢浓度随温度增加而增加。当溶解氢的浓度增加时，由于氢之间的相互作用和氢与基体晶格间的电子相互作用随着浓度变化，所以溶解氢的活度系数也要变化。这可从溶解氢的 $\Delta\bar{H} = \bar{H} - \bar{H}^\circ$ 和 $\Delta\bar{S} = \bar{S} - \bar{S}^\circ$ 随组分变化反映出来。当浓度 c 增加时，通常是形成富氢相而不是初级固溶体相，我们将在后面讨论该问题。

反应(2)中的 $\Delta\bar{G}^\circ$ 值以及平衡常数 K 不仅是温度的函数而且也是氢同位素质量的函数。例如，对 Pd—H 系统¹，我们有

$$\ln K_H = \frac{1163}{T} - 6.45$$

与

$$\ln K_D = \frac{949}{T} - 6.40$$

此处温度 T 的单位是 K^[3]。同样，根据文献[4]，对于氚我们有：

$$\ln K_T = \frac{832}{T} - 6.25$$

因此在相同的浓度和温度下，氚(D)和氚(T)在 Pd 中比氘(H)有更高的平衡压力。当同位素 H 和 D 在钯(Pd)与气相(g)间平衡分布时，定义同位素平衡分离系数(n_i 是 i 种元素的数目)：

$$\alpha_{\text{Pd}}^g(\text{D}, \text{H}) = \frac{(n_D/n_H)_g}{(n_D/n_H)_{\text{Pd}}} = \frac{(2P_{\text{D}_2} + P_{\text{HD}})/(2P_{\text{H}_2} + P_{\text{HD}})}{(n_D/n_H)_{\text{Pd}}}$$

Clewley 等^[5]的测量给出关于β相 Pd(H)的平均结果：

$$\ln \alpha_{\text{Pd}}^g(\text{D}, \text{H}) = \frac{178}{T} + 0.175$$

$$\alpha_{\text{Pd}}^g(\text{D}, \text{H}) = 2.16 \quad \text{当 } T = 298 \text{ K}$$

对于氚和氘在 Pd 中的平衡分离系数，Sicking^[6]的测量结果为：

¹ 在本文中，氢一般指氢所有的同位素。只有在讨论同位素区别的地方，氢才指最轻的同位素氘。

$$\ln \alpha_{\text{Pd}}^g(T, \text{H}) = \frac{320}{T} - 0.075$$

$$\alpha_{\text{Pd}}^g(T, \text{H}) = 2.71 \quad \text{当 } T = 298 \text{ K}$$

在液态水和 Pd 间的两种同位素平衡分离系数可定义为 $\alpha_{\text{Pd}}^{\text{L}}(\text{D}, \text{H}) = (n_{\text{D}}/n_{\text{H}})_{\text{L}}/(n_{\text{D}}/n_{\text{H}})_{\text{Pd}}$ 。Sicking^[7]在 298 K 时测得 $\alpha_{\text{Pd}}^{\text{L}}(\text{D}, \text{H}) = 9.0$ ，估计在 298K 时 $\alpha_{\text{Pd}}^{\text{L}}(\text{T}, \text{H})$ 为 12.0^[8]。注意平衡分离系数与阴极沉积中动力学决定的分离系数是不同的。对于 H 和 D 与 Pd-Ag 合金的情况，电解同位素分离系数 $\alpha = 9 \sim 16$ ^[9,10]。这样，对 Pd 而言，重同位素更倾向于留在气相中。

在 298 K 和 1 bar (~ 1 atm) 的氢气压力下， $n_{\text{D}}/n_{\text{Pd}} = 0.65$ ， $n_{\text{H}}/n_{\text{Pd}} = 0.7$ 。类似地，在相比拟的覆盖度时 Pd 吸附氘比吸附气需要的平衡压力更大^[11]。但我们必须把 Pd 看作一个例外，因为其它金属所展示的行为正好相反；在相同的浓度与温度条件下，Ta、Nb 或 V 吸入氘比吸入气需要更小的平衡压力。

2.2. 间隙位占据

因为氢原子的摩尔体积 $0.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 远小于过渡金属的摩尔体积，所以溶解氢引起的金属晶格膨胀表明这种溶解不是替代式的。几种情况下的中子衍射和其它情况下另外的证据都证实氢原子在金属晶格中占据着间隙位置^[1]。面心立方 (fcc) 晶格的每个金属原子具有一个八面体位 (在 $1/2, 0, 0$ 和相应的位置) 和两个四面体位 (在 $1/4, 1/4, 1/4$ 和相应的位置)。体心立方 (bcc) 晶格的每个金属原子具有 3 个八面体位 (在 $1/2, 1/2, 0$ 和相应的位置) 和 6 个四面体位 ($1/2, 1/4, 0$ 和相应的位置)。在 fcc 晶格中八面体位具有较大的自由体积而在 bcc 晶格中四面体位的自由体积更大些。

表 1 收集了溶解氢在各种金属中的位置以及溶解氢偏摩尔体积 V_{H} 的量值，这里 $V_{\text{H}} = \partial V / \partial m$ ， V 是金属固溶体的体积而 m 是引进金属系统的氢摩尔数， V_{H} 是在固定的金属原子数、温度和压力条件下的偏导数值。引进一个氢原子进入间隙位所导致的系统体积增加量约为引进一个金属原子所引起体积增加量的 1/5。

引进一个氢原子会使金属原子发生位移，这种位移可用虚拟力 (Kanzaki 力；Kanzaki 可译为神崎或神崎。——译者注) 作用于晶格产生金属原子的位移来表示。Kanzaki 力分布用多极展开来描述，一般偶极项 P_{ij} 就足够了：

$$P_{ij} = \sum_m f_j^m x_i^m$$

f_j^m 是对距该氢原子距离为 x^m 的第 m 个原子所作用的 Kanzaki 力。因为 fcc 晶格中的八面体位可提供 6 个与占据氢原子等距离的金属原子，所以 P_{ij} 是各向同性的。但对于 bcc 晶格中的八面体位，两个原子比其它四个离溶质原子更远，因此力分布中的偶极特征和偶极子的方向性就必须加以考虑。对于填隙式碳原子在 bcc 铁中的情形，偶极形变很显著并引起 Snoek 效应^[13]。对于在金属原子体积为

Ω 的填隙氢原子的无规分布 n_H , 通过测量晶格常数 a 的变化可得出由氢而引起的体积变化为:

$$3\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta V}{V} = (n_H/3\Omega)\kappa \text{Trace}P_{ij}$$

这里 κ 是压缩率。

表 1. H 和 D 在各种金属中的偏摩尔体积

主体金属	$V_H/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	文献	V_H/V_D	文献	位占据*	文献
Pd	1.50	12	< 1	15	O	8
	1.57	8	> 1	16		
	1.68	13				
	1.73	14				
Pd _{0.9} Ag _{0.1}			0.97	13		
Pd _{0.75} Ag _{0.25}	1.90	17				
Ta	1.69	13	1.08	13	T	18
Nb	1.89	13	1.0	133	T	18
	1.57	19	0.88	19		
V	1.61	13	1.0	13	T	18
	1.78	19	0.94	19		
α -Ti	2	25				
β -Ti	1.6	23			T	24
β -ZrH ₂	2.7	23			T	24
α -Fe	2.0	20,21			O	22
NiH _{0.6}	1.85	13			O	26

注: *O: 八面体位; T: 四面体位

为了对氢(或其它溶质)占据间隙位所产生的应力态有一个直观的印象, 我们考虑连续弹性力学中的“球嵌入洞”模型^[29]。考虑一个不可压缩的球(模拟溶质原子)填进位于一个基体上的球性空穴中(空穴模拟间隙位), 这个空穴要比球小。如用 ΔV_1 表示由不可压缩球引起的空穴体积变化, 具有自由外表面基体的体积增加为^[29]:

$$\Delta V_2 = \frac{3(1-\nu)}{1+\nu} \Delta V_1$$

这里 ν 是基体的泊松比, 对于典型的 ν 值 0.3, ΔV_2 比 ΔV_1 大 50% (应为 60% ——

译者注)。这个结果是由基体外表面是应力自由这个边界条件得出的。因此，体积增加就要比适应溶质原子所需的大；这就是吸氢以后晶格参数增加的原因。应该注意的是，尽管失配球处于扩张基体的压缩之下，但基体具有零的静应力分量并且它的外表面具有零应力。即使有多个膨胀心，这个论证也是不变的。填隙溶质均匀分布的基体中的填隙位比无溶质基体中的填隙位大，因此，一种填隙溶质的偏摩尔体积应该随浓度增加而降低^[8]。值得注意的一点是，高压气体充氢法和阴极充氢法都可达到相同的氢浓度，但这两种条件下溶解氢的内在热力学态是不同的。第一种高压加于金属上压缩金属将降低间隙氢的膨胀效应，而第二种由于没有压力加于金属上也就没有膨胀效应的降低。

氢在任何样品中占据的间隙位当然构成一个有限的占据数，由此可导出用 Fermi-Dirac 统计描述的溶解氢热力学，因此，溶解氢的活度系数必须表述为比方程(4)更一般的形式：

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln a = \mu^{\circ} + RT \ln\left(\frac{\gamma\theta_1}{1-\theta_1}\right) \quad (7)$$

此处 $\theta_1 = n_H/n_{sl}$ ， n_H 是溶解氢原子的数目而 n_{sl} 是那一类具有最低吉布斯自由能态的间隙位数目。在 Pd 中，sl 就代表八面体位。一个重要的结论是当 $\theta_1 \rightarrow 1$ 时，间隙氢的化学势升高到非常大的数值。事实上，氢源不能具有如此高的化学势使所有的最低自由能间隙位都填满。足够大的 μ^{gas} 将使 $\theta_1 < 1$ 时氢占据次高能级的填隙位。有人指出，在 Pd 的情况下，当 θ_1 （八面体位） < 1 时，一些四面体位被占据。尽管还没有关于钯的切凿数据，V(D) 在 $n_D/n_V = 0.5$ 时的中子衍射数据^[30] 已显示出约有 90% 的溶解氘原子位于 bcc 晶格的四面体位，其它的则在八面体位上。Chervyakov 等^[31] 发现了类似的结果， $n_D/n_V = 0.8$ 时有 7% 的氘原子位于八面体位上。同样可能的是，溶解氢原子的相互作用引起某种对称类型的间隙位类型间出现能量差别，例如，在 Ta(H) 相中当组成约为 $n_H/n_{Ta} = 1/2$ 时氢原子占据的四面体位只位于 $(\bar{1}10)$ 交替面上^[32,33]，这当然意味着 H 原子形成一个有序的子晶格。当 n_H/n_{Ta} 超过 1/2 时氢原子才占据 $(\bar{1}10)$ 平面近邻的四面体位。

2.3. 氢—金属相互作用

由分子气体到金属中氢的溶解焓由两部分组成：一部分为分解气体分子的能量，这部分当然与金属的性质无关；另一部分是溶解氢原子之间和氢与金属之间的相互作用能。后一项随金属的不同而有很大的变化，并使金属在现象上分为吸氢吸热金属与吸氢放热金属两类。人们对后一种金属，特别是钯研究得很多，但也遇到很大的理论困难。本文主要给出氢在过渡金属中的粗略图象。

对诸如电子比热、磁化率、电阻、温差电动势率和光电发射等物理性质的测量表明，它们随氢浓度的变化远不能归因于简单的晶格膨胀，这表明氢严重地干扰了基体晶格的电子结构。尽管在细节上金属间不同，但粗略的图象可以描述为与氢原子核相联结的 1s 电子进入了基体金属的 s 带和 d 带，改变了费米面的态密度并引起能带的移动。费米电子浓集于正的氢原子核周围形成一个密屏蔽实

体,在不严格的意义上可将这个实体当作中性原子,尽管这里的屏蔽电子并不在束缚态中。

由于电子能带受到影响所以溶解氢之间存在长程相互作用,但由于费米电子在氢原子核周围的局域聚集使氢之间又存在短程相互作用。Fritsche 等^[34]根据与两个氢共邻的 Pd 原子的 d 空穴电子结构得出这两个氢原子间存在排斥作用。另一方面,相邻氢间吸引作用的假设给出了 Pd(H)固溶体很好的热力学性质描述^[8]。吸引相互作用可归因于氢原子核周围费米电子密度的振荡衰减^[35](即所谓的 Friedel 振荡),以及弹性相互作用^[36]。近邻氢间的吸引相互作用与 Pd(H)的内耗实验是相互一致的^[37],这种结果可解释为 H—H 对的重新取向。用中子非弹性散射方法得到 Pd(H)中形成氢集团也是氢吸引相互作用的证据^[38]。类似地,氢之间以及氢与金属晶格间的其它溶质间的长程相互作用也用电子和弹性相互作用作了研究。对于给定的氢气压和温度,Ag、Sn、Au、B 和 Pb 等的浓度会增加 H 在 Pd 中的浓度。这个效应是因为这些溶质使间隙位膨胀(晶格参数增加)^[8]于是将氢挤进空位所需能量减少。但只有在低的氢含量时才会有这些溶质增强溶解度的效应。高时反而降低了溶解度,因为金属溶质填充了 Pd 的部分空 $4d$ 态,因此填充 d 空穴所需伴随氢核的电子数目减少^[8]。Rh 和 Ni 使 Pd 晶格收缩,所以在低的氢含量时降低了氢的溶解度。Rh 可增加适合于氢的空 $4d$ 态数目,所以氢含量高时可增加氢的溶解度。

因为氢改变了所在金属的局域和整体电子结构,并增加了基体金属原子间的平均距离,所以一点也不奇怪氢可影响金属原子间的内聚力(增加原子间距离所需的力)。但到目前为止,还没有专门的实验去测量这种效应,几种不同的理论探讨倾向于同意氢降低了过渡金属的内聚力。一个 Pd(H)的分子动力学研究^[39]表明氢通过在 $4d$ 带中填入反键态而减弱 Pd 原子间的结合强度。集团计算^[40]和嵌入原子方法(EAM)^[41]证明氢降低了好几种过渡金属的内聚力。McMullen 等^[42]用有效介质模型计算了硬性地分开一个 $3d$ 金属晶体所需的力,结果表明氢可降低分开 Ti、V、Mn、Fe、Cu 和 Ni 所需的力。Fritsche 与 Muller^[43]用集团计算证明氢通过降低金属原子间的电子密度而弱化了 Pd-Pd 键。

2.4. 氢与晶格缺陷间的相互作用

金属晶格表现出不同维数的结构缺陷。“零维”缺陷是空位和自填隙,前者的浓度按照热力学平衡随温度增加而增加。这两种缺陷都可由塑性形变产生,在高温下淬火的金属可产生比平衡态值多的空位缺陷。这些缺陷与溶解氢间相互作用的数据还很少。Kirchheim^[44]发现当 H 在 Pd 中的浓度低于 40 ppm 时,氢的偏摩尔体积是负值;吸氢后晶格不是膨胀而是收缩。这只能用氢原子占据空位来理解;在占据空位后,H—Pd 距离很大以至于处在 H—Pd 相互作用曲线的吸引部分,从而引起晶格收缩。尽管没有给出定量估计,Kirchheim 还是据此得出 Pd 中的所有结构缺陷空位给氢提供了最强的吸引相互作用。在氢浓度大于 40 ppm 后氢引起钯晶格膨胀^[44],正如已经讨论过的,因为正常填隙位的膨胀超过了氢在替代空穴上的负效应。有证据表明铜^[45]和金中^[46]的空位与溶解氢间作用是相互吸引的。

塑性形变和许多其它方法在金属中可产生一维或线缺陷,即位错。有关金属中氢与位错相互作用的信息的最大部分是关于铁及其合金的。溶解于 bcc 铁中的

氢强烈地束缚于边位错或混合特征位错的芯部，而在螺位错芯部的束缚则不那么强烈（见表 2）。此外，氢被弹性吸引到边位错膨胀的一侧，相互作用能与距离成反比。当铁中吸入氢之后，由于更大的填隙式溶质与位错芯的作用更强烈，所以氢就不同位错作用了^[49]。

表 2. 溶解氢与结构缺陷间的相互作用焓，kJ/mol H

金属	位错芯	文献	晶粒边界	文献	相界面	文献
α-Fe	-20 ~ -30 (螺)	47	~ -6.0	47	-65 (AlN)	49
	-59 (混合)	48			~ -85 (Fe ₃ C)	47
					~ -95 (TiC)	47
Pd	-60 ~ -70 (边)	50	-5.3 ($\sigma = 15$)*	52		
Ni	-9.6 ~ -19.2	51	-4.3	53		
Co			-8.0	53		

注：* σ = 高斯分布宽度

Kirchheim^[50]计算了 Pd 中氢与位错的相互作用能。在边位错的芯部相互作用能包括 H—H 吸引作用能 18.5 kJ/mol H（见表 2）。在离芯部远点的距离处，H—H 相互作用没有贡献，并且其余量随距离的倒数而下降。在 Pd 中由于与位错的吸引相互作用而导致氢的进一步聚集只有在小的氢浓度下才有显著的贡献。

有关氢与其它金属位错作用的信息特别稀少。Thomas^[51]计算得 Ni 中的作用能为 9.6 ~ 19.2 kJ/mol。尽管没有作定量计算，Ohma 等^[54]用放射自显影方法证实了 fcc 不锈钢中氢与位错间的吸引相互作用。虽然缺乏大多数金属的数据，但能肯定任何金属表现出正的氢偏摩尔体积就说明氢与位错间存在吸引相互作用，引起沿着位错线的氢高浓度分布与位错周围张应力区域中更小的超浓度。

金属晶格中的二维结构缺陷包括堆垛层错、粒边界、相边界和微孔与细裂缝的内表面。从含氢 fcc 铁中生成堆垛层错所需能量的降低可推出溶解于 fcc 铁中的氢与堆垛层错间有吸引作用^[55]。已有的结果表明 Fe^[4]、Pd^[52]、Ni 和 Co^[53]中的粒边界可吸收过量的氢。Mutschelle 与 Kirchheim^[52]的结果表明溶解于 Pd 中的氢与晶边界的作用能呈高斯分布，这反映出在晶界上有各种束缚位。平均相互作用能为 5.3 kJ/mol H，而高斯分布宽度为 15 kJ/mol，因此在一些晶粒边界位存在排斥相互作用。Laurent 等^[56]对 bcc 铁的定性验证说明晶粒边界上对氢的束缚位是多种多样的。看起来可以保险地确认任何金属中的粒边界对溶解氢有吸引作用。

研究表明铁晶体与其中的其它颗粒相之间的界面可吸收过量的氢（见表 2）。很可惜，目前似乎还没有其它金属的测量结果。金属中的自由表面也可吸收溶解氢，这里的表面指微孔和裂缝的内表面。金属的制作和处理过程以及将氢充入金属（见 4.4.2 与 4.4.3 节）都可在金属中形成这类缺陷。这些内表面会象具有同样组分的外表面一样与分子氢气体接触时吸附氢到相同的程度并产生相同的晶格

溶解氢浓度。此外，分子氢在微孔（三维缺陷）的内在体积中会达到一定的浓度，并与外部的输入逸度相平衡。

固体金属中的溶解氢与其中的结构缺陷间的相互作用一般分为两类，即化学的和弹性的。前一类指原子位移很大的位置，例如在位错芯部和内分界面上。后一类指与缺陷足够远的位置，在该处偏离完美晶格的位移是小的并可用线弹性力学作为足够的近似。在结构缺陷周围的弹性区中，基于氢等填隙溶质与它所处位置的应力态的化学势 μ_s 之间的热力学关系可求得过量氢含量^[57]。局部应力可能由于外部的机械力或结构缺陷而增加。无论哪种情况，在该应力体中填隙溶质的化学势与在相同浓度下处于松弛体（零应力）中的化学势 $\mu_s(0)$ 间的关系为：

$$\mu_s - \mu_s(0) = \sum_i \sum_j \int_0^{\sigma_j} [V_m s_{ij} + (1-x_s)V_m \partial s_{ij} / \partial x_s] \sigma_i d\sigma_j - V_m(1-x_s) \sum_i \sigma_i \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial x_s} \quad (8)$$

其中 V_m 是 x_s 摩尔分数的溶质在等温柔度 $s_{ij} (= \partial \varepsilon_i / \partial \sigma_j)$ 情况下固溶体的摩尔体积， $\sigma_i (\sigma_i > 0$ 表拉伸) 是应力张量元的对称部分， ε_i 是相应的应变元。

方程(8)的第一项可导出 $\sigma^2 V_m / 2E$ 项，此处 E 是杨氏模量；除非这些应力与杨氏模量 E 是可比拟的，否则这些项是不重要的。略去第一项并应用笛卡尔坐标 x, y, z ，方程(8)可写为^[57]

$$\begin{aligned} \mu_s - \mu_s(0) = & \\ & -V_m(1-x_s) \left\{ \left[\sigma_{xx} \frac{\partial \varepsilon_{xx}}{\partial x_s} + \sigma_{yy} \frac{\partial \varepsilon_{yy}}{\partial x_s} + \sigma_{zz} \frac{\partial \varepsilon_{zz}}{\partial x_s} \right] + \right. \\ & \left. \left[2\sigma_{xy} \frac{\partial \varepsilon_{xy}}{\partial x_s} + 2\sigma_{xz} \frac{\partial \varepsilon_{xz}}{\partial x_s} + 2\sigma_{yz} \frac{\partial \varepsilon_{yz}}{\partial x_s} \right] \right\} \end{aligned} \quad (9)$$

对角 ε 项代表开始时平行于坐标轴的长度元增加，非对角元代表下标表示出的沿着初始坐标轴元间夹角减少的一半。如果一个填隙溶质的膨胀是各向同性的，例如氢在钯中即是如此，那么方程(9)中的非对角项即可省略，此外如果 σ_{ij}/E 是小的，方程(9)可化简为：

$$\mu_s - \mu_s(0) = -V_s(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3 \equiv -V_s \sigma_h \quad (10)$$

这里 V_s 是填隙溶质的偏摩尔体积。对于氢在 Pd-Ag 合金中受单轴应力($\sigma_{xx} = \sigma_{zz} = 0$)的情况，Wriedt 与 Oriani^[17]用实验证实了这个热力学关系，此处的 V_H 是一个已知的量。

上式强调了填隙溶质在应力体中的化学势和相同浓度下松弛体中化学势间的关系。对于填隙溶质在应力和非应力体中化学势相同的情况，该方程可表达为浓度随应力变化的形式。例如，在单轴应力条件下方程(10)变为：

$$\left(\frac{\partial \ln c_s}{\partial \sigma_{xx}} \right)_{\mu_s} = \frac{V_s}{3RT} \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial \ln c_s} \right)_{\sigma_{xx}} \quad (11)$$

此处 a_s 和 c_s 分别是溶质 s 的活度和浓度。这样，在一个非均匀应力体中，如在一个位错的周围，氢的平衡分布（即等活度）是非均匀的，在大的张应力区域中浓度也较大。相似地，一个球形微粒在基体中产生应力 σ_1 和 σ_2 ， σ_1 和 σ_2 是随与微粒中心距离 r 而下降的函数。在基体中应力 σ_1 和 σ_2 相互正交，并且与 σ_r 正交， σ_r 沿着以微粒中心为原点的极坐标方向。因为 $\sigma_1 = \sigma_2 = -\sigma_r/2$ ，静应力分量（即应力张量迹的 1/3）为 0，因此方程(8)中只保留了第一项。在球微粒表面， σ_r 施加负的静应力（即压力）从而提高了微粒中固溶体中的化学势。假设微粒是一个理想配比的氢化物 $MH_{n+\delta}$ ，此处 $n + \delta$ 表示化合物 MH_n 只能承受对化学配比很小的偏差 δ 。在这种情况下，浓度随 r 的变化为^[57]：

$$\frac{c_H^\alpha(r)}{c_H^\alpha(\infty)} = \exp \left[-\frac{3V_H^\alpha}{8G_\alpha RT} \left(\frac{12G_\alpha a^3 (\Delta/a)}{r^3 (3 + 4\kappa_\beta G_\alpha)} \right)^2 \right] \quad (12)$$

在方程(12)中 α 表示基体， β 表示氢化物， G 是切变模量， κ 是压缩率， a 是松弛状态下氢化物微粒的半径， Δ 是松弛的氢化物半径和基体洞半径的差。 $c_H^\alpha(\infty)$ 是远离 β 微粒处的氢浓度并且比处于平衡态时未受应力的 β 微粒的 c_H^α 大。方程(12)表明 c_H^α 在微粒附近比远处要小。对于有很宽组分范围的微粒，结果是很复杂的^[58]。

2.5. 相图与相变

金属-氢系统展示出的相图是非常复杂的，但本节的目的不是给出各个相图的具体细节，而仅是描述那些对理解充氢与放氢行为有帮助的一些重要特征。

2.5.1. 同位素质量效应

同位素质量不仅影响给定温度与压力下氢在金属中的浓度（见 2.1 节）而且影响相图上固溶体相间的组分-温度边界。同位素质量影响相边界的物理起因是溶解氢同位素的零点能不同，同位素产生的晶格膨胀不同以及产生的声子谱不同。对于具体情况的讨论，读者可参阅文献[18]。

2.5.2. 晶格应力的影响

溶解于金属晶格中的氢流动性很大，与之相比金属原子实际上是静止的，正是这种高流动性使从一种相到另一种相转变开始时只有氢原子的运动相伴随。考虑 Pd-H 系统，在临界温度 292 °C 以下，该系统的特征是有两个组分不同的 fcc 相共存的混合区。一个相的氢含量低，通常称之为 α 相，在 20 °C 时， $n_H/n_{Pd} = 0.008$ ，另一个富氢的相通常称为 β 相， $n_H/n_{Pd} = 0.607$ 。与这两个共存的固态相平衡时 H_2

气压约为 $0.07 \text{ atm}^{[59]}$ 。 α 和 β 相具有相同的晶格对称性（严格地说它们代表一个相区域的不同部分）但有非常不同的比容； $\alpha \rightarrow \beta$ 的体积变化为 $1.57 \text{ cm}^3/\text{mol H}^{[8]}$ 。因此相变涉及到氢原子的聚集，在 α 相中 125 个 Pd 原子含有一个氢原子，而在 β 相中这 125 个 Pd 原子集团中有近 76 个氢原子，晶格参数也从 0.3894 nm 变到 0.4025 nm 。

因为这个 Pd 原子集团是在 α 相内膨胀的，就象 2.2 节中失配球嵌入洞模型模拟的那样一定会产生机械应力。释放这些应力的唯一方法是将周围 α 相中的 Pd 原子移到样品的外表面。如此，会出现两种极端（或理想）情况，一种是其中的应力根本没有消除，而另一种是所有应力都消除了。这导致两种类型的平衡，即两种类型的相图，一种是相干平衡相图，另一种是非相干平衡相图。如已强调的，这是理想的情形，在实际情况下相的分布具有混合特征，应力消除的程度依赖于实验处理的细节。

在理想相干平衡的金属—氢系统的两个相之间，一个相是在母相中没有任何金属原子的扩散运动也没有任何塑性形变下长大的。因此，两相间的晶格线是连续的，但不是直的，两相间的分界面可用组分的变化和晶格参数随距离变化曲线的拐点来作为判别特征。根据 2.4 节描述的原则，相变引起的相干应力改变了两相中溶解氢的化学势，于是，在与给定氢气逸度平衡的共存相中的组分就不同于没有应力时相同逸度下的组分。而且，对于一个有自由表面的单晶，相干共存 α 和 β 相的组分会是晶体形状的函数^[60]。这是因为相干应力是自由表面镜像力的函数。对于一个长而细的线，相干应力效应可以忽略，于是共存相干相的组分与完全非相干平衡的组分相同。

与非相干平衡比较而言，由于存在弹性能，相干相有高的自由能，它的平衡也是亚稳平衡。从相干相到非相干相的变化需要位错的成核作用，位错通过滑移可将基体原子从相干的第二相微粒附近把基体原子移出到自由表面或晶粒边界。通过相干微粒的增长不断积聚相干弹性能，直到可以“支付”位错的自能才会出现成核作用。一般而言，通过在 α 和 β 相之间形成位错和产生位错可以理想地将金属原子移向自由表面或晶粒边界而消除相干，但这种运输从来没有完成，于是这个系统常以大量的位错密度分布在整个晶粒中而结束。因为位错的自由能大于没有位错的态，所以尽管通过向非相干态的转变，相干态中的多余自由能已可观地降低了但并没有全部消除。当试图去确定金属—氢系统中的相边界时，相干—非相干转变是众所周知观察到滞后的主要原因。只要由于氢的进出造成两个以上的相，相干应力以及位错产生对它们的消除在金属充氢和金属脱氢时都会出现^[18,61]。产生的位错改变了机械性质并影响金属中的微裂纹，这些将在 4.4 节讨论。

三、溶解氢的动力学特征

3.1. 在“完美”晶体中的扩散

众所周知，氢在金属中比任何其它溶质都扩散得快，但我们对这种快速扩散机理还不完全清楚。因为氢原子的质量很小，可以预料量子效应起作用，而且氢在 Nb、Ta 和 V 中扩散的活化能是同位素质量函数的事实也强化了这种推测。

表 3. 氢在低浓度与室温附近时的扩散系数

主体金属	氢同位素	$D_0 / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	温度范围 $^{\circ}\text{C}$	文献
Pd	H	2.9×10^{-3}	22.2	-50 ~ 600	63
	H	5.3×10^{-3}	22.8		8
	D	2.7×10^{-3}	20.5		8
	D		19.8		64
	T	7.2×10^{-3}	30.1		8
Ni	H	4.8×10^{-3}	39.4	0 ~ 358	63
α -Fe	H	7.5×10^{-3}	10.1	0 ~ 770	65
	H	2.3×10^{-3}	6.66		65
	H	0.78×10^{-3}	7.9		66
	H	3.35×10^{-4}	3.4		67
	D	3.35×10^{-4}	5.0		67
Nb	H	5.0×10^{-4}	10.2	0 ~ 500	63
	D	5.2×10^{-4}	12.3	-125 ~ 300	63
	T	4.5×10^{-4}	13.0	-50 ~ 30	63
Ta	H	4.4×10^{-4}	13.5	-20 ~ 400	63
	D	4.6×10^{-4}	15.4		63
V	H	3.1×10^{-4}	4.3	-125 ~ 300	63
	D	3.8×10^{-4}	7.0		63
$\text{Pd}_{0.8}\text{Ag}_{0.2}$	H	3.4×10^{-3}	22.4		8
	D	1.6×10^{-3}	19.9		8
	T	5.6×10^{-3}	23.9		8
$\text{Pd}_{0.8}\text{Ni}_{1.2}$	T	3.4×10^{-3}	23.9		8

Kehr^[62]指出氢在金属中有四种不同的扩散机理需要考虑。在极低的温度下，氢作为带态而离域化，它在带态中的传播会受到声子和晶格缺陷散射的限制。在稍高的温度下氢被定域在具体的填隙位中，需要热能来改变位置。一种可能性是从一个间隙位到另一个间隙位的隧穿，需要热能将这两个位上的能级调节到相同的值。另一种可能性是在两个位间的跳跃，这涉及到活化能，这是经典的扩散机制，在高温时起主要作用。在最高的温度下，很多氢在高于势垒的态上，此时的扩散就与稠密气体和液体中的一样。晶格的热起伏会引起许多碰撞。各种机制运

作的温度区域并没有严格的划分。本文不讨论实验结果具体支持哪种机制，对此有兴趣的读者可参阅文献[2]与[62]。

表 3 收集了低浓度的氢同位素在各种金属中的扩散系数数据，用 Arrhenius 方程 $D = D_0 \exp(-E_a/RT)$ 中的指前因子 D_0 与活化能 E_a 表示。我们注意到 Pd 中的 H 和 D 的扩散系数比值不遵循经典的 $D_H/D_D = (m_D/m_H)^{1/2}$ ，并且 E_a 依赖于同位素质量。这种偏离还不能完全理解，但它一定受氢同位素引起的非简谐振动因子区别的影响。

H 在 Pd、PdAg 合金、Nb 和 Ta 中的扩散系数是氢浓度的弱函数，一般随氢浓度增加而降低。这种依赖性的最可能原因是金属—氢固溶体的非理想性。扩散系数是通过测量浓度梯度的弛豫得到的，它可定义为：

$$D = BRT \frac{d \ln a}{d \ln x} \quad (13)$$

这里 x 是流动溶质的摩尔分数， a 是它的热力学活度， B 是溶质的迁移率。因为活度和浓度间的关系随着浓度而变化，相应 D 也将变化。如用平衡氢气压达到高的氢浓度，你可能会问外加压力对晶格的压缩是否影响氢的迁移性。Baranowski^[68]认为这个影响是小的，迁移率还可能依赖于浓度，因为随着浓度的增加可供氢跳跃的空间隙位数目减小，而且浓度增加引起的晶格膨胀会改变金属—氢的相互作用。一个特别有趣的并且是氢浓度对扩散系数有很大影响的现象是在浓度、温度的临界点邻域中观察到的。在该区域氢的扩散系数可有好几个量级的降低，因为 $d \ln a / d \ln x$ 约为零。在该区域的迁移率没有异常。

在已试验的温度范围内，H 在 Nb 中不遵守 Arrhenius 关系，但 D 在 Nb 中遵守。H 和 D 在 Ta 中也不符合该关系。这些对 Arrhenius 关系的偏离想来是扩散机制变化了。

3.2. 二维与一维扩散

尽管氢(以分子和原子两种形式)在金属外表面的扩散对于理解金属从气相往晶格中吸氢是很重要的，但这方面的数据很少。Gomer 等^[69]用场致发射显微镜(FEM)研究氢在钨表面的行为，发现氢的迁移率依赖于表面覆盖度。在覆盖度大于单层的一半时迁移活化能为 25 kJ/mol H，但覆盖度降低时，活化能增加到 40 kJ/mol H，在很低的覆盖度时达 67 kJ/mol H。这种变化的原因是因为在很低的覆盖度时只有大的吸附能位才被占据；吸附氢被很紧地束缚着以至于限制了它的移动。高覆盖度将氢置于小束缚能的表面位中，移动性就增大。相同的小组^[70]对镍也进行了验证，他们发现氢的表面扩散活化能为 30 kJ/mol H，且不依赖于覆盖度，这可解释为镍表面只有很少的紧束缚位。这是可信的，因为该 fcc 金属的场发射针尖是由密堆集层的平台和阶梯组成的。从数据可以求得在 37 °C 时 $D_H \approx 4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，而 H 在 Ni 晶体内相同温度下的扩散率 $D_H = 4.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ^[71]。

Arantes 等^[72]对氢沿钯的粒边界的验证表明与钨有相同的图像。用纳米 Pd 晶体他们表明在非常低的氢浓度条件下，粒边界上的 D_H 约为晶体内 D_H 的 1/10，

但覆盖度大时晶界上的扩散系数变得大于体扩散系数，因为粒边界上被占据的是具有小的束缚能的边界位。在更高覆盖度时沿边界的 D_H 下降，原因是相邻氢间有相互吸引作用。总之，沿着粒边界上 D_H 比在体中大 10—100 倍。在镍的粒边界上也观察到高的 D_H ^[73]。

Seebauer 等^[74]测量了氘原子在铂和铑表面上的扩散，他们发现在 Pt 上活化能和指前因子随覆盖度增加而降低，结果扩散系数随覆盖度增加而增加。但在 Rh 上，活化能随覆盖度增加而增加一点，而指前因子基本上不变。可能是 D-D 间的吸引作用使在 Rh 上有这种效应。

Kirchheim^[50]估算过氢沿钚中位错线的扩散系数（也称“管扩散”），约为 D_H 在 Pd 中的 10 倍。

3.3. 有俘获时的扩散

俘获的概念（即扩散运动中对溶质短时间或长时间的阻止）最先源于对塑性变形钢中氢扩散系数剧烈降低的解释^[75]。任何结构不完美（表 2）或杂质原子（表 4）与溶解氢的相互作用都可使氢原子在它们周围花费比在普通晶格位周围多的时间，这主要是因为从一个紧束缚位逃逸所需的活化能与束缚能同样增长。已建构了该效应具体的模型^[81]，以及假设俘获和未俘获布居数间达到平衡的模型^[82]。对于俘获降低氢的扩散，已测量的情况包括在铁和钢中的位错^[82,47]与 Ti 和 TiC 界面^[80]，钚中的位错^[83]、在钒中溶解的氧和铁^[78]、铌中溶解的氧和钒^[77]。尽管用其它金属的直接实验看来还没有，但可以保险地预料，束缚引起扩散系数的降低是一个普遍现象，当普通晶格溶解氢浓度降低时该现象的重要性也相应增加。

表 4. 溶解氢与溶解杂质间的相互作用焓（kJ/mol H）

主体金属	杂质	相互作用能	文献
Nb	V	-8.7	76
	O	-8.7	77
Ta	N	-5.8	77
V	O	-7.4	78
	Ti	-7.0	78
α -Fe	C	-3.3	79
	Ti	-26	80

3.4. 位错牵引

Bastien 与 Azou^[84]第一次提出移动的位错可比扩散更快地运输氢。透气性实验中已发现在塑性变形过程中的镍可增加表观扩散系数达 5 个量级^[85]；这可解释为随位错移动束缚的氢也一起运输。Louthan 等^[85,86]观察到当不锈钢变形时可从气相中吸收更多的氘，并且放射自显影表明氘富集在滑移线上。这证明大的吸收

是因为增强了输运而不是不同表面光洁度验证的表面容易进入引起的。

尽管只对少数几种金属作了试验，作为对应力的响应，位错运动牵引氢的机理可以满怀信心地推广到其它金属。对那些晶格溶解氢浓度和扩散率乘积小的金属，这是重要的。

3.5. 非组分梯度驱动的扩散

3.5.1. 应力梯度

设 μ 是流动溶质的化学势，则在热力学驱动力 $\nabla\mu$ 的作用下一个原子（或一个分子）偏离随机跳动所形成的流称之为等温扩散。可影响溶质自由能的所有力场都可以影响化学势。对于金属中不带电（中性的）的溶解氢，在方程(10)有效的条件下扩散流可表为：

$$J = -Bc\nabla\mu \quad (14)$$

$$\begin{aligned} &= -BRT\left(1 + \frac{d\ln\gamma}{d\ln c}\right)\nabla c + BcV_H\nabla\sigma_h \\ &= -D\left(\nabla c - \frac{cV_H}{RT}\nabla\sigma_h\right) \end{aligned} \quad (15)$$

此处应用了方程(13)和爱因斯坦关系 $D = BRT$ 。

这样，在 ∇c 为零时应力引起的扩散流将出现。不管这个非均匀应力是由外加载力引起的、还是第二相微粒、位错或非均匀分布的溶解氢引起的，情况都如此。在后一种情况下 ∇c 和 $\nabla\sigma_h$ 将同时起作用。应该强调的是方程(15)表示的是最简单的可能情况；在一般情况下，应力张量的非对角项的梯度项也要包括进去（见方程 9）。应力梯度的影响是不平凡的，在 $d\ln\gamma/d\ln c = 0$ ， $\nabla\sigma_h/\nabla c = RT/cV_H$ 时， ∇c 将会抵消 $\nabla\sigma_h$ 的贡献^[48]。对于室温与钯的情况， $V_H = 1.68 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ，令 $\nabla c = c - 0 = c$ ， $\nabla\sigma_h = RT/V_H = 1.49 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ ，与存在于远离位错芯部的在张应力侧的两个 Burgers 矢的应力相比，它是个小量。

3.5.2. 电势梯度

如果在 Pd(H)固溶体上加一电势结果会产生电子流，另一个结果是出现溶解氢流。这是扩散中交叉效应的一个例子，可用热力学中的不可逆过程处理^[87]。由电荷载流子引起金属中溶质流的产生称之为电迁移。它不能理解为对热力学驱动力的响应，事实上这是一种动力学现象。在没有浓度和应力梯度的情况下，电势梯度 $\nabla\phi$ 引起的氢流为：

$$J = cBF \equiv cBZ^* \nabla\phi \quad (16)$$

此处 Z^* 称之为氢的有效电荷，以单位电荷为单位。在电场 $\nabla\phi$ 下如果溶质运动方向同电子方向相同则 Z^* 为负值。尽管目前对电迁移还没有完全理解^[88]，但可以认为 Z^* 是两个效应的叠加。一个是“直接场效应”，即屏蔽的离子直接感受到电场 $\nabla\phi$ 的力，另一个是“风效应”，即电荷载流子(电子和空穴)在对场的响应而移动时向溶质原子传递动量。本文作者认为^[89]，位于活化态鞍点上的动量传输效应

表 5. 氢在各种金属中的有效电荷 Z^* 与输运热 Q^* (见文献[88])

主体金属	氢同位素	Z^* / 单位电荷	Q^* / eV atom ⁻¹
α -Ti	H		0.23
β -Ti	H	对 H 与 D 取正值	0.027
α -Zr	H	负值	0.26
β -Zr	H	对 H 与 D 取负值	0.25 ~ 0.5
δ -Zr	H		0.056
V	H	1.6 ~ 1.4	0.017 ~ 0.087
	D	1.8 ~ 1.5	
Nb	H	2.6 ~ 2.4	0.15 ~ 0.13
	D	2.1 ~ 1.9	0.13 ~ 0.11
α -Fe	H	0.24 ~ 0.29	-0.35 ~ -0.24
	D	0.42 ~ 0.43	-0.34 ~ -0.23
Ni	H	0.67 ~ 0.57	-0.065 ~ -0.009
	D	0.84 ~ 0.74	-0.056 ~ -0.035
Pd	H	0.4 ~ 0.55	0.065
	D	0.51 ~ 0.59	
Ag	H	-6.8	
	D	-18	
Ta	H	0.2 ~ 0.6	
	D	0.2 ~ 0.5	

注： Z^* 与 Q^* 值的范围与温度变化有关。

与直接场效应视作相关量。不管体现在有效电荷机制上的细节，很明显的是 Z^* 的大小和符号不是简单地由溶解氢基态的“离子性”决定的。表 5 收集了一些氢 Z^* 的测量值；这里给出 Z^* 的范围，因为 Z^* 与温度有关。注意到几个负 Z^* 值以及一些情况下的温度依赖关系，如果没有动量传输的贡献这些都是无法理解的。对于电势梯度 1 volt/cm，利用 H 在 Pd 中 $Z^* = 0.5$ ，则加于溶解氢上的力 F_ϕ 为 6×10^{-13} dyne/atom。可以同浓度梯度引起的力作一比较： $F_C = 4.1 \times 10^{-14}$ dyne/atom，计算中 $\nabla c/c = 1 \text{ cm}^{-1}$ ，温度为 295 K，这样看来电迁移力并非不重要。

3.5.3. 温度梯度

另一个交叉效应的例子是温度梯度下溶质在金属中的迁移，称之为热迁移或热运输。 ∇T 作用于一个溶质上的力为 $F_T = (Q^*/T)\nabla T$ ，这里 Q^* 称之为输运热。对于 H 在 Pd 中 $Q^* = 0.065 \text{ eV}$ ，在 $T = 700 \text{ K}$ 且 $\nabla T = 100 \text{ K/cm}$ 时， $F_T = 10^{-14}$ dyne/atom。输运热比 Z^* 更复杂是因为施加 ∇T 产生的电荷载流子和声子等都要与处于活化态的溶质相互作用。在一个金属中与电荷载流子碰撞的动量传输可能更重要^[90]。

四、与氢吸放相伴随的现象

4.1. 分子氢气体

从气体分子态到晶格溶解的屏蔽离子态的转变必然涉及到下列次序：气体的 H_2 分子碰撞到金属表面上，金属吸附 H_2 分子，分解成吸附态的 H 原子并转变成溶解态。从一种金属到另一种金属，从金属的一种结晶表面到另一种结晶表面，这种转变的细节都会不同。故而本文只能给出一般的讨论，且只能对一种金属进行详细介绍。

分子气体的碰撞率可用气体动力学理论很好地描述。因为分子的吸附能是小的，碰撞分子的吸附量（粘附系数）相对来说是小的。分子要沿着表面扩散直到发生分离吸附的位置为止。已经吸附的氧、氮等杂质和原子吸附的氢可极大地阻碍分子的吸附和分离。在一个氧化的表面上分解氢分子是非常困难的，因此实际上只有在表面的金属原子是有效的。最后，吸附原子必须从离解位扩散到表面的其它位置，该位置要提供从表面通向晶格内部低动力学势垒，这样才能完成从吸附态到吸收态的转变。其中每一个步骤都是晶格表面原子拓扑形状的强函数，即原子阶梯、阶梯上的扭结和表面空位都有很大的影响。向晶格内的进一步运动是由扩散决定的，溶解氢在表面下第一层的浓度 c_0 就是边界条件。

对于氢在钯上可给出一些细节。Alday 与 Schmidt^[91]发现低于 100 K 时粘附系数很小，但温度升高时系数可升到约为 0.1。他们发现在多晶钯上有四个化学吸附分子态，其吸附能为 54 ~ 146 kJ/mol H。Conrad 等^[92]发现吸附的 H_2 分子可增加 Pd 的功函数，因此这些吸附从金属上接受了净电子传递。在这种状态中 H 原子在 Pt(111)面上并坐落于 Pt 原子组成的三角形上面，形成一个自己的八面体平面，原子间距为 0.0962 nm^[93]，而在未畸变的 H_2 分子中距离为 0.0742 nm。在 Pd(111)面上的化学分解吸附也被认为是在相同的构造下进行的。往晶格内部的吸收不是从八面体位开始的，相反，分解了的 H 原子必须扩散^[94]到对应于 Pd 晶体内四面

体位的表面弱束缚位与 Alday 和 Schmidt 的弱结合位。Lynch 与 Flanagan^[11]证实这些位同样对应于弱化学吸附。吸附的原子从这些表面位进入晶格内^[94]，并且因为这些位同样是初始吸附氢分子的位，H₂ 分子对这些位的占据会影响吸附原子由表面向内扩散。已发现整个过程的速率控制步骤是 H₂ 分子的离解与吸附^[94]。相似地，从晶格溶解态往气相中的脱气率也受到分子复合的动力学限制。如果在 Pd 表面有吸附氧、C₂H₅ 或其它可以同吸附氢反应的原子基团，则就不需要 H—H 复合了^[94]。应该指出的是在没有这种反应基（仅具有暂态效应）的情况下，任何可以阻碍氢进入的也可以阻碍氢脱出。这是从微观可逆性原理得出的结论，即正向步骤的次序可反过来用于逆向。应该注意的是不管吸附物如何影响氢的进出，它不会影响给定温度与气体逸度下晶格中氢的平衡浓度。

4.2. 原子氢源

如果直接将氢原子沉积到金属上去的话就可以免去 H₂ 分子在表面的分解步骤，将金属表面暴露于可用各种技术实现的部分分解气体之下可以达到该目的。在常温下氢气中 H 原子和 H₂ 分子的平衡比率为 10⁻³⁰，但在灼热钨丝等物体的非常小距离附近，氢原子浓度可以提高很多个量级。可是在气相中、在容器壁上、并且最重要的是在充氢金属的表面上又出现复合。正因为这个原因，也因为气相中原子和分子间不存在热平衡，所以不可能计算部分分解气体的热力学逸度，从而计算 H(气体)→H(金属)过程的驱动力（即自由能变化）。实际上，在常压下用部分分解的氢气而不是分子氢气能在金属中达到非常高的氢浓度。例如，在 25 °C 时氢原子在镍上的碰撞可生成氢化镍(NiH)^[95]。因为在 25 °C 下产生 NiH 需要 6 kbar 的气体逸度^[68]，可以推断文献[80]实验中分解气体的输入逸度对应于 6 kbar（输入逸度的概念在下面讨论）。暴露于部分分解气体下的金属中可达到的浓度对表面层与实验条件十分敏感，在这方面还未进行系统研究。

电解法同样可将氢原子沉积到金属表面上，在水基电解液的情况下沉积反应可通过对水或水合氢离子的还原来实现。在熔盐电解质中氢原子是由负氢离子的氧化而得到的^[96]。在这两种情况下都有两种动力学存在，一种是氢原子复合成氢分子，一种是氢原子在表面态和吸收态间的转变，这两种相互竞争的动力学决定了金属与电解液界面处的氢原子数。很明显，在具有特殊的表面原子形状时复合反应会优先出现。例如，Stackelberg 和 Bischoff^[97]发现在钯上氢气泡几乎都在表面的晶粒边界上形成，Storms 等^[98]发现含有 7.6 wt% 碳的 Pd 显著地降低了氘的吸收，尽管其机理尚未阐明，将各种能明显堵塞优先复合反应位的化合物加入电解液中可使氢进入铁的速率大于复合率，这样的化合物是周期表中 V-A 和 VI-A 族的一些化合物。尽管有很好的观点支持氢化物的形成是关键步骤^[99,100]，但这些化合物促进氢进入铁的确切途径还未证实。氢进入钯中的促进剂还未显明地确证。例如，Riley 等^[101]用各种电解液得出矛盾的结果²。

氢进入的促进剂不仅影响氢的进入速率，而且在下面讨论的一些环境下可以控制金属内达到的稳态氢含量。在已进入金属中的氢含量增加时进入率下降。一

² 很明显，著者对于阴极充氢的了解有相当大的局限性。实际上在腐蚀电化学研究中已对许多金属上的氢电极反应机理进行过广泛的探索，1970 年代就已认识到某些添加剂可增加或降低钯电极的吸氢量，并对其机理进行过较深入的探讨。——译者注

个极端的例子是从气相中往钛中充氢^[102]。如果气体逸度足够高使近表面处产生氢化物相，溶解氢贯穿到金属更深层就会由于氢化物中氢的低扩散率而受到严重的阻碍。另一个对氢从近表面往远处贯穿的阻碍是位错和其它缺陷（见 4.4.2 与 4.4.3 节）的产生，它们可束缚进入的氢。

4.3. 氢的输入逸度

前已指出，分子氢气体条件下从气态向晶格溶解态转变的热力学驱动力（即在平衡态下溶解氢的浓度）在任何固定温度下都可用气体的逸度表示（这里忽略滞后现象）而与表面条件无关。尽管在电解充氢、部分分解或部分电离氢气充氢的情况下不能这样做，但有时论及进入氢的输入逸度、或有效压力时还是有用的。这两种充氢方法都能在金属表面产生一定量的吸附氢，如前面讨论的吸附量受动力学控制。在稳态时，表面上任何地方的覆盖度以及金属内部的氢浓度都是均匀的并且不随时间变化，而且金属内的缺陷结构也不随时间变化，这时可以说在金属表面和内部所有状态的氢之间都达到热力学平衡态，但不是这些态和氢源之间达到平衡。在这些情况下，金属中任何地方的晶格溶解氢浓度 c^L 都与逸度 f 有关，分子气体的 f 在相同温度的平衡态下产生相同的浓度 c^L 。这个 f 值称之为输入逸度 f_i ，它由充氢系统在特定运行参数下得出，这些参数（以电解情况为例）包括阴极电流密度、电解液的组分、流体动力学状态、金属的性质以及金属表面的化学和结构状态。

从 c^L 得出 f_i 涉及热力学关系 $c^L(f_{H_2(g)})$ ，由于溶解态中 H—H 的相互作用，在非常大的逸度下该式不遵守 Sieverts 定律，当然气体的 p_{H_2} 和 f_{H_2} 间有热力学联系，如表 6 所示^[103]。应该说明，假设 $f_i(c^L)$ 关系相同于 $f_{H_2}(c^L)$ 而从 c^L 得出的 f_i 并非意味着在阴极充氢条件下具有稳定 c^L 的金属等同于处在符合热力学函数 $f_{H_2}(p_{H_2})$ 的静压力气体之下。在稳态电化学充氢或分解气体充氢时，施加于金属上的压力是它周围环境的压力。此外，在金属中的氢原子经受到的是从晶格来的机械作用，这种作用对应于填隙位的膨胀并表现为偏摩尔体积。这里没有与 f_i 相对应的外压力 p_{H_2} ，特别是没有力把 H 原子推至更小的距离或引起填隙位中的双重占据。因为金属在气体分子氢的逸度 f_{H_2} 下产生 c^L 是在对应于 f_{H_2} 的 p_{H_2} 的压缩作用之下，而在阴极充氢产生稳态的溶解浓度 c^L 时并未经受外加压力 p_{H_2} ，将 $f_i(c^L)$ 的函数关系等同于 $f_{H_2}(c^L)$ 的假设是不完全正确的。但是在 $f_{H_2} = 10^7$ atm, $p_{H_2} = 1.2 \times 10^4$ atm 时，利用金属的典型压缩率 -5×10^{-7} atm⁻¹，体积变化为 $\sim 6 \times 10^{-3}$ ，所以分子气体引起的体积压缩是小的。

有一个方法用于计算阴极充氢时的 f_i ^[49,104,105]。该法是测量氢的稳态渗透率，再根据已知金属体中氢的扩散率计算下表面氢的进入浓度 c_0^L 。而且函数关系 $c^L(f_{H_2})$ 是假设 c_0^L 和 f_i 有关。注意这个方法还假设氢的吸附与下表面浓度间达到平衡。另一种计算 f_i 的方法不依赖于渗透率是否受扩散率控制，但该方法需要各方面都达到稳态。³

³ 实际上，这种压力差别主要表现在化学势变化 $V_H\sigma$ 上，设 $V_H = 1.6$ cm³/mol H, $\sigma = 1.2 \times 10^4$ bar, 则 $V_H\sigma = 1.92$ kJ/mol H, 取 $T = 298$ K, 有 $\text{Exp}(V_H\sigma/RT) = 2.17$, 可见压力效应不能完全忽略。这也说明即使在相同

表 6. 氢气在 25 °C 时逸度与压力的关系 (见文献[103])

逸度/atm	压力/ atm
28.1	27.7
247	217
896	609
1860	987
3060	1315
6880	1955
1.25×10^4	2510
1.13×10^5	5045
1.67×10^6	8990
1.01×10^7	1.20×10^4
1.66×10^8	1.73×10^4
1.22×10^9	2.14×10^4

4.4. 应力的产生与释放

4.4.1. 相干应力

人们很早就认识到溶质在金属中的扩散可产生位错, 据此推断扩散会产生应力。Schwuttke 与 Queisser^[106]观察到 Ga、B 和 P 在硅中扩散后产生位错。电子显微镜也用来研究 B^[107]和 P^[108]在硅中扩散产生的位错。Prussian^[109]进行了一些扩散引起应力的计算, 但 Li^[110]的工作最为细致。

考虑厚度为 $2a$ 的薄板, 在此板中具有偏摩尔体积 V_H 的填隙溶质只沿厚度方向 x 向中心扩散。初始条件和边界条件是在下表面处浓度为常数即 $c = c_0$, $t \geq 0$, 而在内部 $t = 0$ 时 $c = 0$ 。对于固定的杨氏模量 E 和泊松比 ν , 没有塑性形变时在垂直于厚度方向的应力为^[110]:

$$\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \frac{2V_H c_0 E}{3(1-\nu)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\rho_n} \left[(-1)^n \cos\left(\frac{\rho_n x}{a}\right) - \frac{1}{\rho_n} \right] \exp\left(\frac{-\rho_n^2 D t}{a^2}\right) \quad (17)$$

的逸度下, 电解法比气相情况更容易充氢。——译者注

在此处 c_0 单位为 mol cm^{-3} , $\rho_n \equiv (2n + 1)\pi/2$, D 是溶质的扩散系数。这个方程结果示于图 1。虚线是所有曲线的包络。可以看到扩散形成的最大应力是：

$$\sigma_{\max} = -\frac{V_H c_0 E}{3(1-\nu)} \quad (18)$$

图 1 表明它出现在扩散开始时的进入表面处 ($\sigma > 0$ 是张应力, $\sigma < 0$ 是压应力)。

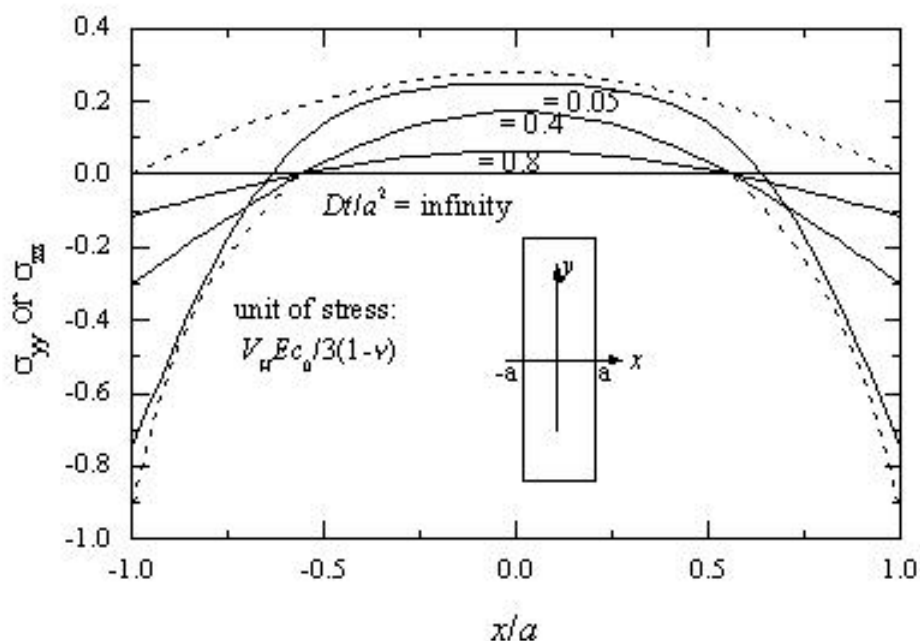


图 1 薄片两边吸氢时扩散产生的应力^[10]

现在考虑几何形状和初边条件同上但另一面的溶解氢向外扩散被阻止 (称为氢不可渗透面 ——译者注) 的情况, 应力与时间关系为^[11]:

$$\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \frac{2V_H c_0 E}{3(1-\nu)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{\rho_n} \exp\left(\frac{-\rho_n^2 Dt}{(2a)^2}\right) \left[\sin\left(\frac{\rho_n x}{2a}\right) - \frac{1}{2\rho_n} - \frac{3}{\rho_n^2} \sin \rho_n + \frac{3}{\rho_n^3} \right] \quad (19)$$

最大的应力仍由方程(18)给出, 它出现在扩散开始时的进入表面处。因为受到底层不含氢的未膨胀金属的约束, 氢进入区的金属由于氢溶解引起的膨胀使它处于压应力状态之中, 并且金属片要向氢阻塞面处成凹形发展。随着扩散继续进行应力逐渐减小。象在典型的氢渗透实验中, 氢从一个面进入, 又从另一面出来的稳定扩散, 如果 V_H 和 E 是常数, 则稳定的线性 $c(x)$ 分布产生零应力。

另一种在阴极电解充氢时常用的几何形状是柱, 在圆柱表面上溶质浓度保持为常数 c_0 , 而 $t = 0$ 时其它地方皆为 $c = 0$ 。图 2 表示出切应力作为位置 (r 是距中心轴的距离, a 是圆柱半径) 和时间的函数。最大切应力位于进入表面处, 计算钚的情况, c_0 对应 $D/Pd = 0.65$, $Dt/a^2 = 0.01$, 切应力为 4×10^9 Pa, 这远大于

该金属的屈服应力。因此，可以推测一定有位错产生并沿应力梯度移动。

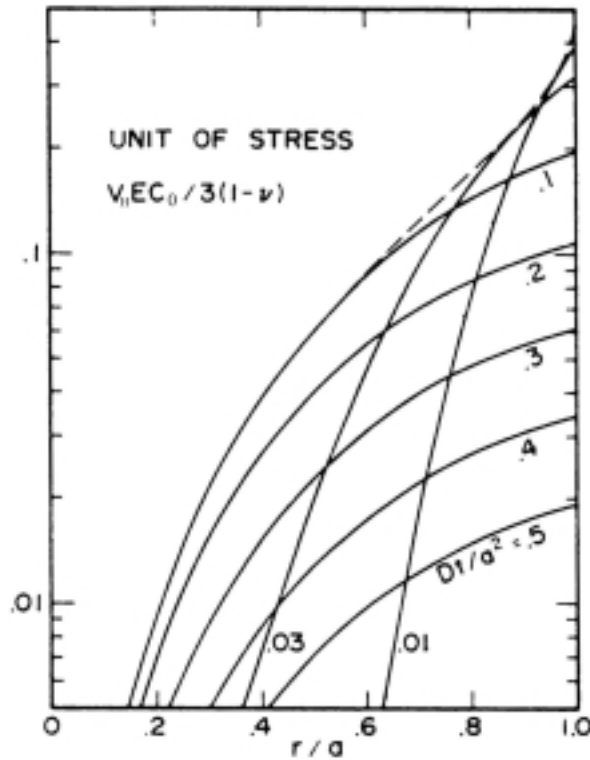


图 2 细柱形金属吸氢时扩散产生的切应力^[10]

因为没有考虑到应力梯度本身对扩散驱动的影响，所以在上面的计算中认为扩散仅受浓度梯度的控制，在这个意义上而言上面的应力方程是一级近似的。若要改进计算需将应力方程中的 D 代之以有效扩散系数：

$$D = D_0 \left[1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c} \right) + \frac{2cV_H^2 E}{9RT(1-\nu)} \right] \quad (20)$$

该方程是 $\text{Li}^{[110]}$ 得出的，适用于仅由扩散引起应力的情况。该方程包含了活度系数 γ 对浓度的修正。因为在这些几何体中，静应力元的梯度正比于浓度梯度。应力影响下的有效扩散系数比普通扩散系数要大。⁴

4.4.2. 位错产生的不均匀性

氢的向内扩散可在金属内产生超出容许极限的应力，甚至在没有相变的情况下也如此，bcc 的 Ti-30Mo 合金实验已证实这一点^[111]，这种合金在氢浓度直到原子比为 0.6 时仍保持为单一相。在这些实验中，只在金属薄板的一面用阴极法充氢时，透射电子显微镜 (TEM) 下可看到很高密度呈无规的团状与网状分布的位

⁴ 严格地说，方程(20)仅在内应力弯矩为零的情况下适用。具体而言，只有对一些对称性很强的样品，如半无限大固体、柱、球、双面吸放氢的片、柱形圆筒或球壳等，否则就会有应力的长程影响，间隙物的迁移流也成为其分布的泛函。——译者注

错（见图 3），在图 3 中左侧的位错团具有的位错密度约为退火样品的 1000 倍，相似的位错团在碳扩散后的镍中也观察到了^[112]。在远离进入表面的晶粒边界上有位错堆积（见图 4）；这是重要的，因为位错堆集可以对微裂纹起成核作用，它同样表明扩散引起的应力产生的位错要滑向金属内部不含氢处。图 3 表明多数位错都沿着滑移面，其它系统在间隙物扩散后也有类似的发现^[113]。



图 3 往 Ti-30Mo 合金中阴极充氢产生的位错团^[111]



图 4 阴极充氢后在 Ti-30Mo 合金中粒边界上的位错网络和堆积^[111]

在 Ti-30Mo 合金中氢向内扩散产生应力，而位错的产生和运动则释放了应力，除此之外还观察到另外一些有趣现象^[111]。阴极充氢时在不与电解液接触的表面上，对各种晶粒尺寸的多晶合金的测量表明晶格参数随扩散时间变化。已发现在充氢时间内变化持续出现，这个时间远大于 Fick 扩散达到稳态所需的时间。这只能解释为产生的位错束缚了氢。此外，晶格参数变化随晶粒不同而不同（图 5），并且不同的布拉格峰强度随充氢时间而变化。事实上，对于给定的布拉格峰，为了得到最大的峰强度需要转动样品以调节 X 射线探测器与样品间的角度，而所需转的角度是充氢时间的函数，并且这种对时间的依赖性随晶粒而变化（图 6）。

注意在任何晶粒中晶格参数的变化反映出的是该晶粒中溶解氢浓度的变化，

我们可以得出结论说对于离进入表面的给定距离处，晶格溶解的氢浓度随晶粒不同而不同。为了得到最大强度的布拉格峰而对样品的转动意味着散射晶面的角位置在充氢时是一直变化着的。充氢过程中产生的其它缺陷还有在远离样品表面处的变形条纹和微裂纹。变形条纹可能是在滑移面上相同符号的边位错积聚而成的。变形过程中它们在多晶金属内的形成由于晶界强加的约束而得以助长。在进入和远离进入表面上都发现有圆形凸起。在钽和铌样品中这些凸起特别明显^[111]。

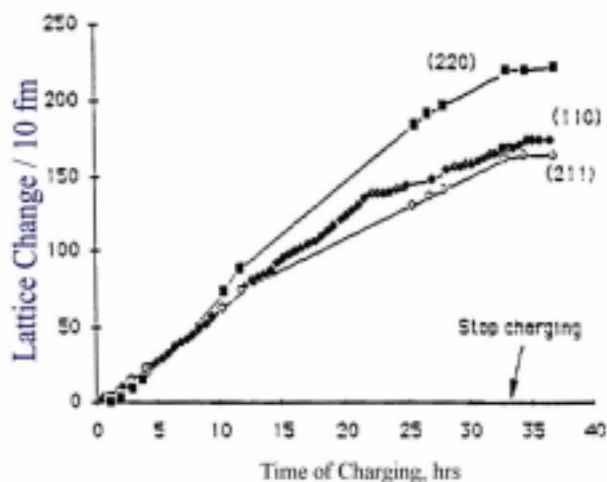


图 5 Ti-30Mo 片的一面阴极充氢时晶格参数随时间的变化。不同的布拉格反射取自远离片上吸氢面的一侧^[111]。

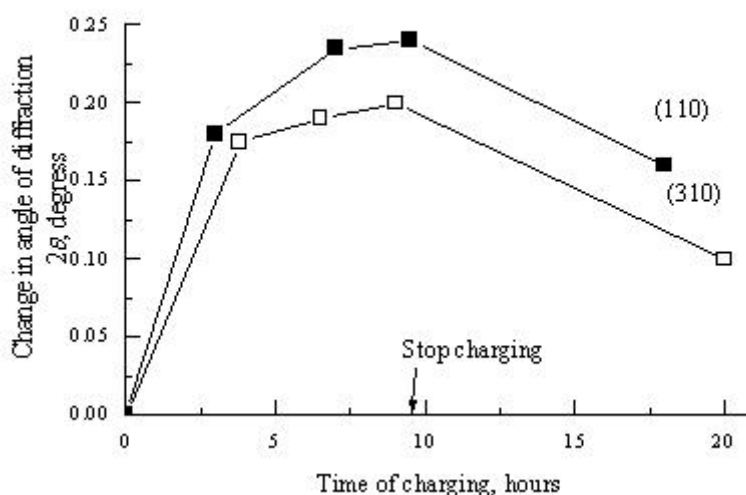


图 6. Ti-30Mo 片一面阴极充氢引起远处另一面上的晶粒转动^[111]

这些观测结果可用进入表面附近初始产生的位错来解释。首先位错束缚进入的氢，使控制位错区域之外 Fick 扩散的 c_0 一开始就很小。该区域的位错密度增加，它们间的相互作用增加于是局域的流动应力增加，位错产生率和氢束缚率下降，又引起 c_0 的增加，进入样品中其它厚度区域的扩散流增加。这就是氢浓度

增长缓慢的原因，也是样品另一面晶格参数增长慢的原因。同时，在进入表面处的切应力引起位错和负载着的束缚氢向远端面滑移。这些氢被分配到晶粒边界、阻挡层处的位错堆集和晶粒内部，除扩散效应外还引起晶格参数的增加。当位错从进入面向远处运动时它们之间相互作用，而且它们与晶粒边界作用，相互消灭或形成堆集，一些堆集打破粒边界，另外一些产生微裂纹，并引起粒边界构型发生变化。所有这些效应都取决于粒边界的取向和类型，因此不管是扩散抑或是位错搬迁引起氢在晶粒边界上与体积间的分布都是样品中晶粒取向的函数。这就解释了晶格参数和它们变化率的非均匀性。晶粒间非均匀的晶格参数意味着非均匀的晶格膨胀，这可通过彼此滑移和转动来相互适应，结果引起散射角的变化。一群晶粒的滑移则在表面上产生凸起。

在铁膜^[114]和奥氏体不锈钢^[115]中也发现了这种晶粒依赖不均匀性对填隙溶质(氢)进入的响应。用阴极法将氢充入纯铁、低碳铁和商用钢中引起晶粒边界和杂质界面的位错缠结以及微孔与微裂纹^[116-118]。Raczynski^[119]发现往极其纯净的铁中阴极充氢时不产生位错或内孔隙。Beck 等^[120]发现对于标称的纯铁而言存在一个产生内缺陷的输入逸度阈值，就象用渗透瞬态法观察到的一样。用低压等离子体充氢时^[121]发现在 Monel(一种镍铜合金——译者注)和 304 不锈钢中甚至氢离子的贯穿深度之外也产生了位错。

在前面我们讨论了与晶格溶解氢引起的晶格膨胀产生的相干应力相联系的现象。如果在氢进入时形成第二相，则由于大的和突然的体积变化会更强烈地推动位错的产生。例如，在 Nb-H 固溶体中 ϵ 或 β 相的析出产生不规则形状的微粒，这些微粒发射的棱柱位错环会保持到甚至两相合金被加热成一相时^[122]。Lecoq^[12]在 α -TaH_{0.1}中的 β 相中也看到类似的结果，发现稠密的位错缠结包围着 β 相。对于 Pd, Wise 等^[124]发现形成 β 相后再分解了的金属中有大的位错密度。Jamieson 等^[61]观察到氢从 Pd-H 合金中放出引起 β 相消失时会同时产生大量的位错。Storms 与 Talcott-Storms^[125]发现在高低氢含量间反复循环的 Pd 样品有高的位错密度。Guruswamy 等^[126]在用阴极充氢的 Pd 电极中看到大的位错密度。电阻值增加到两倍也可作为塑性形变的证据，电子正电子在 512 keV 的湮灭峰的多普勒线展宽也是证据。如果能避免相分离的话，充氢的钯中可产生少的位错^[127]，因为此时的 Pd-H 系统的所谓 α 相与 β 相其实是一个相，调节气压与温度越过混合区的临界点可避免混合区的体积突变。

4.4.3. 形状的变化

人们早已知道金属充氢会改变样品形状。Smialowski^[117]测量了低碳钢和中碳钢圆柱形样品半径的膨胀。他发现只有大于某个阈值 f_i 时才会出现膨胀，并且相对膨胀随样品半径减少而增加。Krause 与 Kahlenberg^[115]发现在吸放氢间循环的钯厚度增加，但样品的其它尺寸减小。Storms 与 Talcott-Storms^[125]发现在高于 β 相边界浓度和低浓度间循环的圆片形钯样品厚度增加而直径减小(抽出氢后测量)，而对 Pd 棒同样处理后直径增加长度减小。线度的变化伴随着总体积的增加，而且循环次数增加体积也变得更大。此外，对循环处理后的样品截面抛光后可观察到大量的微孔。作者推测观察到的微孔是金属内部细管和通道在表面上可见的横截面。松本^[128]观察到，用阴极法将 Pd 的氢或氘浓度充到某一未指定的水平之后，“小斑点”常沿着晶粒边界排列。这些特征都具有微孔的特点(图 7)；这些微孔在其它位置上连接起来形成裂缝；这些裂缝在一些情况下生长在一起以至完

全包围了一个晶粒；金相学的处理明显地使一些“挖掘开”的晶粒掏空留下一个晶状孔洞。此外，观察到的线性裂纹（图 7）某些情况下似乎是由粒边界的裂纹连接形成的。松本^[128]看起来倾向于将这些效应归结为冷聚变，并断言在已检验过的所有不管充氦或充氢的钯样品中都有该现象产生。不幸的是，在 Pd 电极上未做显微结构观测，因而给不出理由可以猜测发生了冷聚变。一个极端的情况是图 8 所示的充气引起的破坏和裂纹，这是一个直径为 1/8 英寸 (= 3.175 mm) 的钯棒在熔盐电解液中作阳极以试图重复^[129]辽伯言等的高温电解实验^[96]。

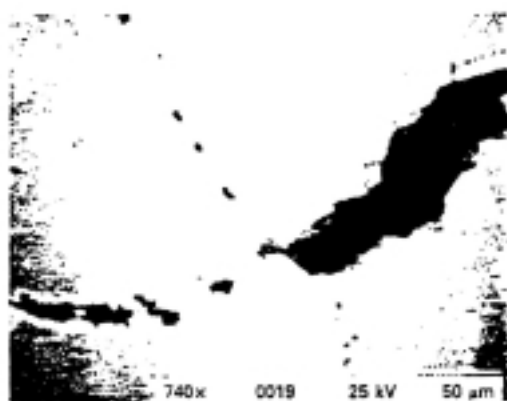


图 7 阴极充氢后在钯晶粒边界上形成的空洞^[128]



图 8 熔盐的高温电解充气实验中用过的阴极钯棒^[129]

在充氢钯上观察到的微结构现象与发生在充氢钢上的现象有许多共同之处，而在该领域内人们已进行了广范的研究^[130]。对钢而言，阴极充氢过程中形成很高的 f_i 会使溶解氢处于极高的热力学活度，这些氢复合形成很高的内气压使微孔

洞和微裂纹增大，这又使得细棒的直径和薄片的厚度增加。内在孔洞所以沿样品最小尺度方向膨胀是因为该方向塑性屈服的阻力最小。微孔洞优先在晶粒边界和内界面特别是在偏析出的杂质界面上成核。人们已经知道承受内压力的孔洞发展成凸透镜形状并且它们连接在一起产生破裂^[131]。松本观察到的现象具有相似的特征。有助于微裂缝成核的其它相界面可能是 β 相微粒和晶粒边界，位错堆集形成的应力产生这些成核作用。但在钚中只有当 f_i 大到使微孔洞内复合产生的氢气压力大于金属的屈服应力时，该机制才可能运作。文献6图3.4中20 °C时等温线的外推表明H/Pd \approx 0.9时 $p_{H_2} \approx 10^3$ atm，因此内高压机制是不可能的。

通过第二相微粒的破裂与微粒区域间塑性不相容性形成高应力的作用，使得钢中杂质周围界面在脱聚作用下很容易形成空洞。在充氢钚中第二相微粒是在 α 基体中成核长大的 β 相，进入氢的浓度梯度形成的相干应力和 α 相与 β 相间的体积差异（对相同数目的Pd原子数计算）引起了塑性流。因为 β 相的流动应力大于周围 α 相的^[132]，通过相界面的塑性应变中的差异发展成大的应力^[133]，这个应力倾向于裂开已经被杂质和氢弱化的界面^[134]。这样，微孔洞在塑性机理下成核增大，并引起整个样品总尺度的增长，且小尺度增加量比大尺度的还要多。就象在Ti-30Mo^[111]中观察到的，任何单个 β 晶粒的塑性形变量依赖于它的晶粒取向，所以在只有 β 相存在的充氢阶段，相容应力才持续存在。

上面的机制没有解释Pd棒在长度方向和Pd园片在径向的收缩^[125]。有人提出，这个效应源于充氢时氢浓度梯度产生的相干应力促使位错优先沿着氢扩散方向运动。位错移动物质如此有效以至于园片的直径减小而厚度增加。在钚中，空洞间塑性不稳定性的发展使得这些空间上相近的微空洞互相合并而形成破裂^[135]。另一个可能的机制是已经知道的在几种金属中局域滑移引起的裂缝增长^[136]。界面间的脱聚作用使内部展开成凸镜形状并具有尖锐的边界，如果正确地与局域应力方向相符，则微孔洞可通过脱聚作用^[137]和边位错的助氢发射^[136]得以发展。

4.4.4. 表面结构的变化

Rolison等^[138]仔细研究了阴极充氢和充气时钚进入表面上产生的各种表面形态。首先蚀刻使用过的多晶片，产生各种微观形态。大概是依赖于暴露面的晶态，这些形态随着蚀刻而发展。长时间的连续阴极浸泡使得不可能得到槽路模式，这是极度塑性形变的好证据。通过阴极充气，不同的晶粒表面的微观形态以不同的方式变化。这些变化与晶粒的塑性形变有关，这种晶粒间的区别起因于产生应力的不同、晶体表面形态的氢吸收率的不同、滑移面相对于自由表面角度的排列和每个晶粒产生的塑性形变量的不同。因为塑性响应依赖于很多因素而这些因素随晶粒不同而不同，所以阴极充氢后得到的各种蚀刻会产生不同的表面形态。往Ti-30Mo合金内充氢得到的不同表面态^[111,139]已在前面(4.4.2节)进行了讨论；人们观察到表面形态的各种变化但没有进行具体研究。

更令人惊奇的是充氢和充气后引起表面形态的不同^[138]。从相同类型的蚀刻形成表面开始，充气产生的形态与充氢产生的不同。此外，充气使一些晶粒从周围晶面组成的平面稍微往外伸出，而在充氢时未见到该效应。充氢和充气间的不同可列出如下几个理由：偏摩尔体积不同产生的梯度引起相干应力的不同、可能与位错芯的作用不同、可能最重要的不同是尽管施加的电解电流相同但阴极充氢时

的 f_i 不同。电流相同不能保证 f_i —时间历史相同, 因为 $\text{H}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{D}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 电解液的离子电导不同, 并有可能在 Pd 表面的原子复合也不同。需要仔细研究才能明白这两种同位素相对于晶粒构形间的不同。但表面凸起也不太奇怪, 因为在 Ti-30Mo 的阴极充氢中也见到相同的现象^[111]。

五、氢对机械性质的影响

无论从现象上还是机理上, 溶解氢对金属机械性质的影响都是一个很大的题目, 本文只能简要接触重要的几点。

氢对金属机械性质最重要而普遍存在的影响是氢脆。这意味着金属中充入一些氢后对负载—时间函数关系上引起机械失效所需功的减小。这种减少可表现为拉伸(应变)限度的减小而引起失效、金属可承受的静负载量的减少、负载—非负载循环次数的减少或表现为破裂传播速率的增加。重要的是要认识到氢的这种效应依赖于下列复杂并相互作用的方式, 对于给定的合金组分, 这些因素有纯净度、杂质分布、微结构和相分布、以前的机械历史(例如形变的程度和种类)、表面化学和几何学(如: 凹坑)等等。对某些金属(如高强度钢)不足百万分之一的氢含量就足以引发灾难性的氢脆^[118]。而对另一些金属(如 Nb, Ta), 严重的氢脆要到足够高的氢浓度形成氢化物时才会发生。

本文所谈的氢效应机理是相当浅显的。最重要的因素是溶解氢能减弱金属原子间的结合力; 如同前面已讨论过的(见 2.3 节)。该因素可表现为正常(即共线性)分离一个物体两部分所需力的减少, 使得裂纹更容易地传播^[140]或从裂缝顶点持续发射边位错所需力的降低^[141]使得局域塑性引起裂缝更容易传播。这些因素中的哪一个发生或在某个场合中什么会与这些模式混合发生都与很多因素有关。这些问题对建筑材料已进行了大量的研究, 对钯及其合金则研究的很少。

低浓度氢在纯 Ni、 α -Fe、 α -Ti 和 Nb 中会降低流动应力^[142]。在金属体中裂缝的顶端处, 外加张力作用下氢聚集并引起局域可塑性, 这使裂缝传播更加容易。杂质可强烈地改变响应。因为氢化物的形成可阻止位错的移动, 所以在 Ti、Ta、V 和 Nb 中氢含量高时可产生脆性。氢在钯中可增加机械硬度^[132]。在低浓度时流动应力增加, 但奇怪的是在裂缝处的延伸率也增加^[132]。这个行为可能会随杂质含量而变化, 对于这点长谷川和中岛没有探索^[132]; 这也许能解释在处于 $\alpha+\beta$ 区域的 Pd-H 系统在氢的高低浓度间循环时不产生多余的体积^[125], 这就是说由于 α 相的塑性形变仍然平缓所以内在孔洞和裂缝不会发展。但在高的氢浓度时只有 β 相出现, 裂缝处的延伸率会因为位错的流动性降低而极大地降低。这样, 往钯或任何金属中阴极充氢会通过氢进入的动力学而产生机械应力, 并且氢含量会改变金属对机械应力的响应。这些过程的动力学应受到更多的研究。

六、对冷聚变研究的启示

在冷聚变研究领域流行的观点是若要产生所谓的过热, 其先决条件是大的 D/M 比^[143]。为了得到高的充氢率, 需要助长氢从吸附层向内的进入并阻止氢原子通过下表面向吸附层出去复合。因为向内转移和外部复合都是表面上金属原子排列的强函数, 可以推测从一个晶粒到另一晶粒的充氢速率不同, 因为每个晶粒

展现在周围环境的表面性质不同。这种区别在充氢时可以很大。在稳态条件下，平均氢浓度中晶粒间小的差别应该持续下去。很难去保持一个理想的表面构造（即助长进入而阻止脱气）因为在充氢中由于位错的活动和杂质的沉积使表面形态在变化。

以低值 f_i 为特征的表面斑点可作为相邻高 f_i 表面斑点中高浓度区的漏孔。因此，甚至在稳态条件下，溶解氢的扩散流也可在表面斑点间建立。另一些泄漏孔在某些环境下可以是终端露在自由表面的粒边界和位错。Storms^[125]强调如果微裂纹和表面连通，则它可能成为氢的泄漏孔道。如果微裂纹和空洞都在金属内部，它们只能在局域氢浓度中起暂时的影响。

有一种观点^[144]认为冷聚变的机理与化学配比的 PdD 中提供的周期势有关。这个机制必须应付热力学的必然性，即一种间隙式溶质不能完全占据某级位，就象在前面(2.2 节)讨论过的，当 D/Pd 趋于 1 时，一些八面体位必须仍然空着而多余的 D 进入更高能的四面体位。应该考虑这会对文献[144]的量子力学图像有何影响。顺便提一下，可以推测在四面体位的氘原子比在低位置处的八面体位的氘原子有更大的迁移率。此外，如果按文献[144]设想的在空间大部分区域内有近完美有序，则要缓慢充氢以避免 $\alpha+\beta$ 相出现或利用超晶格合金（它没有氢固溶体的两相场）以避免位错的产生。

在考虑冷聚变发生的各种可能性时，认识到用于产生高的 D/M 比的高逸度源不产生挤压氘原子到一起的压力这一点，将会有所帮助。事实上，晶格位是在膨胀。另一个需要重新考虑的想法是断裂聚变^[145]，即破裂面迅速地分离使两面带上相反的电荷，随后电场加速氘使它们相互碰撞产生聚变。撇开该模型的各种问题，这里仅谈破裂面的分离速度。如果氢助局域塑性是钨断裂的机理，生成的自由表面分离是如此快以至于电子也没有时间去中和断裂面上的假想电荷，这是难以置信的。

充氢引起的位错产生使另一个理由也难以置信。这个理由说一些冷聚变报告中的过热其实是储存能如金属中应力机械能的释放。该想法的问题在于应力能正比于 σ^2/E ，它会通过位错和裂缝的产生与移动而持续地递降为热。在应力水平上，位错递增是容易的，因此机械能不会有大的数值。此外，位错中储存的能也不容易转化为热，Shober^[122]对此已有讨论，他发现重新溶解的 ϵ -NbH_x 中的位错并不能靠升高温度而有效地得以消失。

参考文献

1. “Hydrogen in Metals”, G. Alefeld and J. Volkl, eds., Springer-Verlag, Berlin, Vols. 1 and 2, 1978.
2. “Metals-Hydrogen Systems”, R. Kirchheim, E. Fromm, E. Wicke, R. Oldenbourg Verlag, Munchen, 1989.
3. E. Wicke and G.H. Nernst, Ber Bunsenges. Phys. Chem. 68 (1964) 224.
4. S. Schmidt, Diplomarbeit, Munster (1978).
5. J.D. Clewley, T. Curran, T.B. Flanagan and W.A. Oates, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 169 (1973) 449.
6. G. Sicking, Z. Phys. Chem. (N.F.) 93 (1974) 53.

7. G. Sicking, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.* 76 (1972) 790.
8. E. Wicke and H. Brodowsky, in Ref. 1, Vol. II, p. 73.
9. H. Brodowsky, H. Gibmeyer and E. Wicke, *Z. Phys. Chem. (N.F.)* 49 (1966) 222.
10. E. Storms and C. Talcott-Storms, *Fusion Techn.* 20 (1991) 246.
11. J.F. Lynch and T.B. Flanagan, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 2628.
12. U. Stolz, U. Nagorny and R. Kirchheim, *Scripta Metall.* 18 (1984) 347.
13. H. Peisl, in Ref. 1, Vol. I, p. 53.
14. W.T. Lindsay Jr., Abstracts of ACS National Meeting, Pittsburgh, March 1966.
15. A.J. Maeland and T.B. Flanagan, *J. Phys. Chem.* 18 (1964) 1419.
16. R. Abbenseth and H. Wipf, *J. Phys. E. Metal Phys.* 10 (1980) 353; J.E. Shirber and B. Morosin, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 117.
17. H.A. Wriedt and R.A. Oriani, *Acta Metall.* 18 (1970) 753, from data by W.T. Lindsay Jr.
18. T. Schober and H. Wenzel in Ref. 1, Vol II, p. 11.
19. D.T. Peterson and H.M. Herro (Dept. Mater. Sci. Iowa State University, Ames), Abstracts of The Metallurgical Society.
20. R.A. Oriani, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 236 (1966) 1368.
21. H. Wagenblast and H.A. Wriedt, *Metall. Trans.* 2 (1971) 1393.
22. R.A. Oriani, Proc. Conf. Fundamental Aspects of SCC, Columbus 1967, N.A.C.E., R.W. Staehle, A.J. Forty and D. Van Rooyen, eds., pp. 32-50 (1968).
23. A.D. McQuillan, C.E. Ellis, H. Pessal, A.P. Bennett, J. Basterfield and A.D. Wallbank: "The Solution of Hydrogen in B.C.C. Metals", Report from the University of Birmingham, 1964.
24. R.E. Rundle, C.G. Shull and E.O. Wollan, *Acta Cryst.* 5 (1952) 22.
25. J.L. Waisman, G. Sents and L.B. Robinson, *Metall. Trans.* 4 (1973) 291.
26. E.O. Wollan, J.W. Cable and W.C. Koehler, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 1141.
27. B. Baranowski, S. Majchrzak and T.B. Flanagan, *J. Phys. F: Metal Phys.* 1 (1971) 258.
28. M. Krukowski and B. Baranowski, *J. Less-Common Metals*, 49 (1976) 385.
29. K. Heindlhofer, presented in "Physical Chemistry of Metals", L.S. Darken and R.W. Gurry, McGraw-Hill, 1953.
30. V.A. Somenkov, I.R. Entin, A.Y. Chervyakov, S. Sh. Shil'stein and A.A. Chertkov, *Sov. Phys. Solid State* 13 (1972) 2178.
31. A.Y. Chervyakov, I.R. Entin, V.A. Somenkov, S. Sh. Shil'stein and A.A. Chertkov, *Sov. Phys. Solid State* 13 (1972) 2172.
32. V.A. Somenkov, A.V. Gurskaya, M.G. Semlyanov, M.E. Kost, N.A. Chemoplekov, and A.A. Chertkov, *Sov. Phys. Solid State* 10 (1969) 2123.
33. V.F. Petrunin, V.A. Somenkov, S. Sh. Shil'stein, A.A. Chertkov, *Sov. Phys. Crystallography* 15 (1970) 137.
34. H.G. Fritsche, H. Muller and Ch. Optiz, in Ref. 2, p. 535.
35. J. Friedel, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* 76 (1972) 828.
36. J.C. Fisher, *Acta Metall.* 6 (1958) 13.
37. G.J. Zimmerman, *J. Less-Common Metals* 49 (1976) 49.
38. W. Drexel, A. Murani, D. Tocchetti, W. Kley, I. Sosnowska, and D.K. Ross, *J. Phys. Chem. Sol.* 37 (1976) 1135.
39. W. Zhong, Y. Cai, and D. Tomanek, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 8099.

40. R.P. Messmer and C.L. Briant, *Acta Metall.* 30 (1982) 457.
41. M.S. Daw and M.I. Baskes, *Phys. Rev. B* 29 (1984) 6443.
42. T. McMullen, M.J. Stott and E. Zaremba, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 1076.
43. H.G. Fritsche and H.G. Muller, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 266 (1985) 595.
44. R. Kirchheim, *Acta Metall.* 34 (1986) 37.
45. C. Budin, A. Lucasson, and P. Lucasson, *J. Phys. (Paris)* 25 (1964) 751.
46. G.R. Caskey Jr., R.G. Derrick, *Scripta Metall.* 10 (1976) 377.
47. J.P. Hirth, *Metall. Trans. A* 11 (1980) 861.
48. A.J. Kummick and H.H. Johnson, *Acta Metall.* 28 (1980) 33.
49. H.H. Podgurski and R.A. Oriani, *Metall. Trans.* 3 (1972) 2055.
50. R. Kirchheim, *Acta Metall.* 29 (1981) 835; 845.
51. G.J. Thomas, in "Hydrogen Effects in Metals", *Met. Soc. AIME* (1981), I.M. Bernstein and A.W. Thompson, eds., p. 77.
52. T. Mutschele and R. Kirchheim, *Scripta Metall.* 21 (1987) 135.
53. S.W. Stafford and R.B. McLellan, *Acta Metall.* 22 (1974) 1463.
54. H. Ohma, G.P. Tivari, Y. Iijima and K. Hirano, *Proc. 2nd J.I.M. Intl. Symp. "Hydrogen in Metals"* (1979), *Jap. Inst. Metals*, p. 229.
55. M.B. Whiteman and A.R. Troiano, *Phys. Status Solids*, 7 (1964) K109.
56. J.P. Laurent, G. Lapasset, G. Aucoeur, and M. Lacombe, in "Hydrogen in Metals", *Met. Soc. AIME* (1974), I.M. Bernstein and A.W. Thompson, eds., p. 559.
57. J.C.M. Li, R.A. Oriani, and L.S. Darken, *Z. Phys Chem. (N.F.)* 49 (1966) 271.
58. R.A. Oriani, *Acta Metall.* 14 (1966) 84.
59. H. Frieske and E. Wicke, *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.* 77 (1973) 50.
60. H. Wagner, in *Ref. 1*, Vol. 1, p. 5.
61. H.C. Jamieson, G.C. Weatherly, and F.D. Manchester, *J. Less-Common Metals* 50 (1976) 85.
62. K.W. Keher, in *Ref. 1*, Vol. I, p. 197.
63. J. Volkl and G. Alefeld, in *Ref. 1*, Vol. I, p. 321.
64. J. Volkl, G. Wollenweber, K.H. Klatt and G. Alefeld, *Naturforsch A* 26 (1971) 922.
65. H.G. Nelson and J.E. Stein, *NASA Report TND-7265* (1973).
66. *Ref. 22*, calculated from O.D. Gonzalez, *Trans. Metall. Soc. AIME* 245 (1969) 607.
67. Y. Hayashi, H. Hagi and A. Tahara, in *Ref. 2*, p. 815.
68. B. Baranowski, in *Ref. 1*, Vol. II, p. 157.
69. R. Gomer, R. Wortman and R. Lundy, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 1147.
70. R. Wortman, R. Gomer, and R. Lundy, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 1099.
71. M.L. Hill and E.W. Johnson, *Acta Metall.* 3 (1955) 566.
72. D.R. Arantes, X.Y. Huang, C. Marte and R. Kirchheim, *Acta Metall.* 41 (1993) 3215.
73. T.M. Harris, and R.M. Latanision, *Metall. Trans. A* 22 (1991) 351.
74. E.G. Seebauer, A.C.F. Kong, and L.D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 6597.
75. L.S. Darken and R.F. Smith, *Corrosion* 5 (1949) 1.
76. T. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Japan*, 42 (1977) 1583.
77. C.A. Wert, in *Ref. 1*, Vol. II, p. 305.
78. O. Yoshinari, K. Suito, T. Miura, and K. Tanaka, in *Ref. 2*, p. 825.
79. C.G. Chen and H.K. Birnbaum, *Phys. Status Solids A* 36 (1976) 687.

80. G.M. Pressouyre and I.M. Bernstein, *Metall. Trans. A* 9 (1978) 571.
81. A.M. Nabb and P.K. Foster, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 227 (1963) 618.
82. R.A. Oriani, *Acta Metall.* 18 (1970) 147.
83. R. Kirchheim, *Scripta Metall.* 14 (1980) 905.
84. P. Bastien and P. Azou, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 232 (1951) 1845.
85. M.R. Louthan, G.R. Caskey, J.A. Donovan and D.W. Rawl, *Mater. Sci. Eng.* 10 (1972) 357.
86. M.R. Louthan, pp. 53-78 "Hydrogen in Metals", I.M. Bernstein and A.W. Thompson, eds. ASM. Metals Park, OH, 1974.
87. K.G. Denbigh, "The Thermodynamics of the Steady State", Methuen, London (1951).
88. H. Wipf, in Ref. 1, Vol. II, p. 273.
89. R.A. Oriani and O.D. Gonzalez, *Trans. Met. Soc. AIME* 239 (1967) 1041.
90. O.D. Gonzalez and R.A. Oriani, *Trans. Met. Soc. AIME* 233 (1965) 1878.
91. A.W. Aldag and L.D. Schmidt, *J. Catalysis* 22 (1971) 260.
92. H. Conrad, G. Ertl, and E.E. Latta, *Surface Sci.* 41 (1974) 435.
93. W.H. Weinberg and R.P. Merrill, *Surface Sci.* 33 (1972) 493.
94. W. Aver and H.J. Grabke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 78 (1974) 58.
95. W. Palczewska, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* 12 (1964) 817.
96. B.Y. Liaw, P.-L. Tao, P. Turner, B.E. Liebert, *J. Electroanal. Chem.* 319 (1991) 161.
97. Stackelberg and Bischoff, *Z. Elektrochem.* 58 (1955) 702.
98. E. Storms, C. Talcott-Storms and M.L. David, *Proc. NSF-EPRI Workshop on Anomalous Effects in Deuterated Metals*, Washington 1989, p. 5-1.
99. J.F. Newman and L.L. Shreir, *Corros. Sci.* 9 (1969) 631.
100. T. Zakroczymski, Z. Szklarska-Smialowska and M. Smialowski, *Werkst. Korros.* 26 (1975) 624.
101. A.M. Riley, J.D. Seader, D.W. Pershing, A. Linton, and S. Shimizu, Report NCFI-3, National Cold Fusion Institute, Utah 1990.
102. A. Efron, Y. Lifshitz, I. Lewkowicz, in Ref. 2, p. 1255.
103. B. Baranowski, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76 (1972) 714.
104. R.A. Oriani and P.H. Josephic, *Proc. Symp. "Environment Sensitive Fracture of Engineering Materials"*, *Met. So. AIME*, Z.A. Foroulis, ed., (1979) pp. 440-450; R.A. Oriani, *Proc. "Hydrogen Effects in Metals"*, I.M. Bernstein, A.W. Thompson, eds., *Met. Soc. AIME* 1981, pp. 235-254.
105. E. Riecke, *Werkst. Korros.* 29 (1978) 106.
106. G.H. Schwuttke and H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 1540.
107. D.P. Miller, J.E. Moore, and C.R. Moore, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 2648.
108. J. Washburn, G. Thomas and H.J. Queisser, *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 1909.
109. S. Prussin, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 1876.
110. J.C.M. Li, *Metall. Trans. A* 9 (1978) 1353.
111. M.E. Armacanqui and R.A. Oriani, *Mater. Sci. Eng.* 91 (1987) 143.
112. J.K. Boah and P.G. Winchell, *Metall. Trans. A* 6 (1975) 717.
113. T. Sakuma, S. Takada, M. Hasabe and T. Nishizawa, *Trans. Japan Inst Met.* 17 (1976) 637.
114. M.E. Armacanqui and R.A. Oriani, *Mater. Sci. Eng.* 92 (1987) 127.

115. W. Krause and L. Kahlenberg, *Trans. Electrochem. Soc.* 68 (1935) 449.
116. T. Takeyama and H. Takahashi, *Proc. 2nd J.I.M. Intl. Symp. "Hydrogen in Metals"* (1979), Japan Inst. Metals p. 409.
117. M. Smialowski, *Scripta Metall.* 13 (1979) 393.
118. C.P. Ju, J. Don and J.M. Rigsbee, *Mater. Sci. Eng.* 77 (1986) 115.
119. W. Raczynski, personal communication from M. Smialowski, 1975.
120. W. Beck, J. O'M. Bockris, J. McBreen and L. Nanis, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 290 (1966) 220.
121. S. Veprek, F. Mattenberger, M. Heintze, M. Wiggins, M. Kitajima, K. Yamashita, and R. Gotthardt, *J. Vac. Sci. Techn. A* 7 (1989) 69.
122. T. Schober, *Scripta Metall.* 7 (1973) 1119.
123. P. Lecoq, Ph.D. thesis. University of Illinois 1974.
124. M. Wise, J. Farr, I. Harris and J. Hirst, in "L'Hydrogene dans les Metaux", Vol. 1, p. 1, Editions Science et Industrie, Paris 1972.
125. E. Storms and C. Talcott-Storms, *Fusion Techn.* 20 (1991) 246.
126. S. Guruswamy, J.G. Byrne, J. Li and M.E. Wadsworth, *Proc. EPRI-NSF Workshop on Anomalous Effects in Deuterated Metals, Washington, D.C., (1989) p. 16-1.*
127. T.B. Flanagan, *ibid.*, p. 4-1.
128. T. Matsumoto, *Fusion Techn.* 19 (1991) 567.
129. R.A. Oriani, unpublished results.
130. "Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys", R.A. Oriani, J.P. Hirth and M. Smialowshi, eds., Noyes Publications Park Ridge, NJ, 1985.
131. M. Iino, in Ref. 130, p. 737.
132. H. Hasegawa and K. Nakajima, *Phys. F. Metal. Phys.* 9 (1979) 1035.
133. L.M. Brown and J.D. Embury, *Proc., The Institute of Metals, Vol. 1 (1973) p. 164*; W. Roberts, B. Lehtinen and K.E. Easterling, *Acta Metall.* 24 (1976) 745.
134. K. Yoshiino and C.J. McMahon Jr., *Metall. Trans.* 5 (1974) 363.
135. O.A. Onyewuenyi, in Ref. 128, p. 414.
136. T. Tabata and H.K. Birnbaum, *Scripta Metall.* 17 (1983) 947; 18 (1984) 231.
137. R.A. Oriani, *Corrosion* 43 (1987) 390.
138. D.R. Rolison and P.P. Trzaskoma, *J. Electroanal. Chem.* 287 (1990) 375; P.P. Trzaskoma, D.R. Rolison and R.G. Vardiman, in *Proc. "Application of Surface Analysis Methods to Environmental Materials Interactions"*, Electrochemical Society meeting Oct. 1990, Seattle.
139. M.E. Armacanqui and R.A. Oriani, *Mater. Sci. Eng.* 92 (1987) 127.
140. R.A. Oriani, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 8 (1978) 327.
141. C.D. Beachem, *Metall. Trans.* 3 (1972) 437; S.P. Lynch, *Scripta Metall.* 13 (1979) 1051.
142. H.K. Birnbaum, *Proc. 1st Intl. Conf. "Environment-Induced Cracking of Metals"*, R.P. Gangloff, M.B. Iver, eds., NACE, 1990, pp. 21-30.
143. M.C.H. McKubre, S. Crouch-Baker, A.M. Riley, S.I. Smedley, and F.L. Tanzella, *Proc. 3rd Intl. Conf. Cold Fusion 1992*, p. 5.
144. T.A. Chubb and S.R. Chubb, *Fusion Techn.* 17 (1990) 710.
145. P.I. Golubnicki, V.A. Kurakin, A.D. Filonenko et. al., *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 307 (1989) 99. [*Sov. Phys. Dokl.* 34 (7) (1989) 628.]