

金属和合金中的氢

陈永定 余新昌 等 编译

陈永定 审校

金属和合金中的氢

陈永定 余新昌 等 编译

陈永定 审校

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷99号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 12 1/8 字数 319 千字

1988年3月第一版 1988年3月第一次印刷

印数00,001~2,200册

ISBN 7-5024-0288-8

TF·73 定价**3.90元**

目 录

绪言	1
第一章 氢在铁和某些铁基合金中的溶解度	13
1-1 气体和金属的平衡条件	13
1-1-1 浓度表示法	13
1-1-2 压力和温度对气体在金属中溶解度的影响	15
1-1-3 合金组分对氢在合金中溶解度的影响	20
1-1-4 氢在金属中溶解过程的统计热力学特性——氢在金属中的 状态	23
1-2 铁-氢系的平衡	43
1-2-1 铁-氢系相的组成	43
1-2-2 氢在铁中的溶解度	46
1-3 合金元素对氢在含铁合金中溶解度的影响	66
1-3-1 含碳合金	67
1-3-2 含硅和锆的合金	73
1-3-3 含铬合金	83
1-3-4 含锰合金	87
1-3-5 含镍和钴的合金	91
1-3-6 含钛、钒和铌的合金	105
1-3-7 含氧合金	114
1-4 金属结构缺陷对氢溶解度的影响	116
第二章 氢在铁和某些铁基合金中的扩散系数	117
2-1 关于间隙原子的扩散理论	117
2-2 氢原子在铁中的扩散迁移	145
2-2-1 α -铁	145
2-2-2 γ -铁, δ -铁和液态铁	158
2-3 合金元素对氢原子在铁合金中扩散迁移的影响	162
2-3-1 含碳合金	162

2-3-2 含硅和锆的合金	167
2-3-3 含铬和锰的铁合金	175
2-3-4 含镍和钴的合金	178
2-4 氢在钛中的扩散系数	193
2-5 钒和铌中氢原子的扩散迁移	197
2-5-1 钒	198
2-5-2 铌	199
2-6 金属结构缺陷对氢扩散的影响	202
第三章 氢通过金属膜的渗透	204
3-1 渗透过程的特性	205
3-2 金属膜的厚度和表面状态的影响	206
3-2-1 金属膜的厚度	206
3-2-2 表面状态和金属镀层	209
3-3 压力的影响	215
3-4 温度的影响	220
3-4-1 α -铁	220
3-4-2 γ -铁	228
3-5 合金元素对其铁合金氢渗透性的影响	229
3-5-1 含碳合金	230
3-5-2 含硅和锆的合金	235
3-5-3 含铬合金	244
3-5-4 含镍和钴的合金	249
3-5-5 含锰合金	262
3-6 晶粒大小的影响	265
第四章 钢氢脆	267
4-1 经典氢脆理论的近期发展	267
4-1-1 前言	267
4-1-2 两种氢脆的机理	268
4-1-3 对 $\gamma_{S(II)}$ 的影响	270
4-1-4 对 $P_{(H_2)}$ 的影响	271
4-2 氢对低碳钢和奥氏体钢机械性能的影响	273

4-2-1	奥氏体钢与低碳钢的比较	274
4-2-2	压力和浓度	274
4-2-3	位错分布及表面状况的影响	279
4-2-4	温度的影响	281
4-2-5	与应变速率的关系	282
4-2-6	滞后断裂和缓慢裂纹扩展	282
4-2-7	脆化机理	283
4-3	钢的氢腐蚀	286
4-3-1	试验方法	286
4-3-2	结果与讨论	287
4-3-3	结论	293
4-4	氢对高强度钢和马氏体钢的影响	293
4-4-1	综述	293
4-4-2	平衡条件——理论	297
4-4-3	平衡条件——实验	301
4-4-4	动力学条件——理论	305
4-4-5	动力学条件——实验	309
4-4-6	环境的影响	316
4-4-7	回火及时效的影响	318
4-4-8	合金化的影响	319
第五章	钢中氢的测定	324
5-1	钢中氢的提取方法	324
5-1-1	真空热抽取法	325
5-1-2	真空熔融法	327
5-1-3	惰性气氛加热法	328
5-1-4	惰性气氛熔融法	328
5-1-5	惰性气氛脉冲加热熔融法	328
5-1-6	真空脉冲加热熔融法	328
5-1-7	真空法与惰性气氛法的比较	329
5-2	钢中氢的定量分析	330
5-3	测定钢中氢时试样的采取、制备和保存	331
5-3-1	试样的采取	331

5-3-2 试样的制备.....	333
5-3-3 试样的储存.....	333
5-4 测定钢中氢的分析仪器	334
5-4-1 国外.....	335
5-4-2 国内.....	337
参考文献	341
附录 单位换算表	379

绪 言

氢（以及其它气体）与金属的相互作用过程，包括一些连续阶段（吸附、吸收以及晶格中的扩散），在不同条件下，这种连续阶段的作用能够发生很大的变化。如果试样的外表面与氢（固定逸度）接触，以及金属的晶格规律性和致密度未受破坏（气泡、气孔、空穴、点缺陷等等），那么，相互作用过程在给定的温度下，经过某些时间间隔，将以金属饱和而完成。在这种情况下，金属中的 H_{Me} 和周围介质中的氢 H_r 将达到平衡分布。此时， $\mu(H_{Me}) = \mu(H_r)$ 。

如果试样中存在内部孔穴，那么氢将解析和分子化，并填满孔穴。在气孔几何形状不改变时，建立了 $\mu(H_n) = \mu(H_{Me}) = \mu(H_r)$ 的平衡。空穴中氢的压力不仅决定于周围介质中氢的逸度，而且还决定于空穴的大小（ $\Delta p \sim r^{-1}$ ）。与此有关，特别是在微观缺陷附近氢的累积，可能造成新的微观缺陷，在特别高的压力下会使缺陷扩大（见文献〔1〕、〔2〕、〔3〕中的实例），从而导致金属和合金使用性能急剧下降。

当金属膜介于两种介质中间，并且，当它们中氢的化学势不同时（ $\mu_1 > \mu_2$ ），可以观察到氢经金属膜渗透。此时，当 μ_1 、 μ_2 恒定时，金属中氢的浓度的分布将达到恒定值，并将建立以氢的渗透速率稳定为特征的，称之为稳定渗透的过程。

在这种情况下，当金属与气态氢（或者含有氢的气体混合物）接触时，氢及其它气体的分子在与金属表面相互作用下，将局部地被吸附。此时，所吸附的氢的一部分很快就会解吸，而另一部分则分解成原子并深入（吸收）到金属晶格中。

如果金属与电解质或气体放电等离子体接触，那么，电子（放电离子）交换的特殊过程以及大电势梯度电场的形成，将使对金属与电解质相互作用的描述复杂化。由于它们特殊，这些问

题后面实际上将不涉及〔10~12〕。

虽然我们的讨论局限在分析金属与气相的相互作用上，但在许多情况下，必须考虑其中不仅存在分子氢，还存在原子氢，以及当氢与金属表面碰撞时，氢分子分解的可能性。由于这种原因，氢原子的吸附层的形成，可能是气相中氢分子预先分解，或者是在金属表面上的分解（在它们晶格力场上），最后，或者是由于氢分子与金属表面碰撞而生成原子的结果。

在不太高的温度下，通常可以不考虑气相中原子氢的存在。例如，在 500K 时，氢的分解程度（在 1 atm 时），实际上仅为 3.514×10^{-24} 。由此可以看出，通过金属膜的原子氢主要不是体积氢，而是表面解析氢。金属晶格力场对分子的作用，促进了表面氢的解析。换句话说，金属表面上分子键的断裂能 E' 比自由氢分子键的断裂能 E 要小。其差值为氢原子（在吸附层中）与金属之间的键能 ($2E_{\text{HMe}}$)：

$$-E' = E - 2E_{\text{HMe}}$$

根据文献〔13〕，金属 Ni 的 $E_{\text{HNi}} = 55 \text{ kcal} \cdot \text{g-atom}^{-1}$ ，而 $E = 104.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，由此可以推出 $E' = 5.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。此外还得出一些另外的 E' 值。但是，不论在什么情况下，其值都比气相中的分解能小得多。

如果分解过程的活化能接近分解能时，那么，金属表面上氢分子分解成原子的速度显然要比在体积中的大得多。上述情况是一个重要事实。因为氢渗透金属的过程，在很大程度上决定于表面分解速率常数与体积分解速率常数的比值。关于这方面更详细的讨论，将在后面进行。这里要注意，只有在表面相互作用速度常数比体积过程的大时，渗透过程的特性才能够运用于对氢的扩散规律的讨论。

如上所述，当双原子气体在没有生成化合物的情况下溶于金属时，必须考虑下列阶段（图 1）：气体分子向金属表面扩散（对流）；在金属表面上分子的吸附、分解和化学吸着；由化学吸着层向晶格中的原子转移；金属晶格中原子的迁移。

当金属表面存在有化合物层时（例如存在氧化物），这种过程就复杂化了。一方面，这是由于对在与气相接触的界面上所进

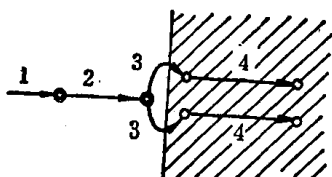


图 1 在未生成化合物的金属中的双原子气体溶解时的连续阶段图

行着的过程特性不大清楚（在吸附层中是否存在有分子分解阶段，在这个层中是否可能有气体分子的扩散）；另一方面，由于在气体渗透时，必须考虑许多连续阶段。可以看出，这同以前的情况一样，总过程速度将由缓慢阶段的“阻力”来决定。这样，假如最缓慢阶段是相间的相互作用（或者将分子送到试样表面），那么，金属中氢的溶解一般将按线性时间定律进行。如果最缓慢的阶段与固相中气体粒子的迁移有关系（金属或氧化物），那么，溶解与时间将呈抛物线关系。

从以前的说明可以看出，总的说来，金属饱和的动力学规律（和金属的去气），以及氢经金属膜的渗透，应当是非常复杂的。但是，当给定成分的气体与正常晶格的致密金属试样直接接触（在其表面上未形成相互作用的产物层），而表面反应进行得很快（不控制总过程的速度），且气体的溶解度不大时（服从无限稀溶液特点的规律），那么，情况就大大简化了。首先对气体在金属表面层分解成原子做定量研究的人是理查森^[14]。对于单向渗透情况来说，可以用下列方程式表达：单位时间内渗透厚度为 d 的金属层的气体克分子数^[95]

$$J = \frac{1}{d} \left[\frac{D_1}{n} \left(\frac{K_1}{AK_0} \right)^{1/n} \lambda_0 + D_2 \frac{\lambda_0}{AK_0} \right]$$

式中 n —— 1 个分子分解时生成的亚分子（原子）数；

D_1 和 D_2 ——金属中亚分子和分子的扩散系数；

K_0 和 K_1 ——溶液外和溶液内的气体分解常数；

A^{-1} ——分子分配系数；

λ_0 ——分解方程 $C_0^n + K_0 C_0 = K_0 \Phi_0$ 的有效（真）根；

Φ_0 ——试样外部气体的总浓度；

C_0 ——分解了的分子的部分浓度。

在同一年里，理查森及其助手所进行的在温度576~1136°C，氢的压力（进入膜的一侧）从2到760Torr时氢渗透铂的研究表明：上面所引用的方程式可以简化。研究表明，在金属外部，原子氢实际上是不存在的，而分子氢不通过Pt进行扩散。由于这些原因，经金属膜渗透的双原子气体的渗透速度，可以用更简单的方程式来表示：

$$J = (K'/d) p^{1/2} T^{1/2} e^{-b/T}$$

这里的常数 K' 和 b 取决于气体和金属的性质，它们的值，在不同的系统中可能有很大的差别。通常，乘数 $T^{1/2}$ 对于温度关系的影响是很小的，故可用下式计算：

$$J = (K/d) p^{1/2} e^{-b/T}$$

该式可由下述基本规律得到：

$$J = D \frac{x_{H,1} - x_{H,2}}{d} S \quad \text{菲克定律}$$

$$x_H = L \sqrt{p_{H_2}} \quad \text{西华特定律}$$

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad \text{阿列尼乌斯方程式}$$

$$L = L_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad \text{范德华方程式}$$

从上面可以得到

$$J = \frac{D_0 L_0}{d} (p_1^{1/2} - p_2^{1/2}) \exp\left(-\frac{E_D + \Delta H}{RT}\right)$$

令 $K = D_0 L_0$ 和 $E_F = E_D + \Delta H = qR$ ；假定 $p_1 \gg p_2$ ，就可得到理查森方程式。

溶解气体在吸收、分解、挤入金属晶格和在其中迁移的过程中的粒子的能量变化，可以用图2所示简图表示。这里阴影所示

是表面部分，在这个范围内，氢分子进行分解和挤入金属晶格。氢与金属相互作用的第一阶段 $0 \rightarrow 1$ 伴随着分子的吸附 (Q_m 被认为是 1 g-atom 氢和所剩余值的吸附热)。第二阶段 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 是氢分子在金属力场中的分解 (E' ——分解能) 和由此而生成的原子的吸附 (Q_a ——吸附热，如其它值一样，为 1 g-atom 之值)。 $3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$ 为金属中氢原子的溶解 (ΔH ——分子氢的溶解热) 和 $5 \rightarrow 6 \rightarrow 7$ 为晶格中氢的扩散 (E_D ——扩散过程的活化能，等于渗透过程活化能 E_P 与溶解热 ΔH 之差值)。原子氢的溶解热：

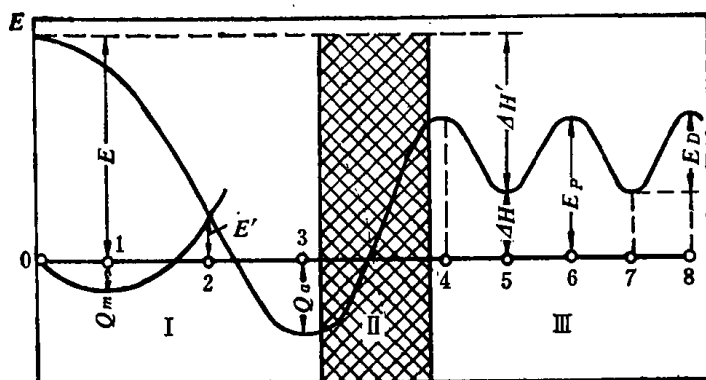


图 2 金属晶格所溶解的气体粒子能的变化
I—气体；II—表面层；III—金属

$\Delta H' = E - \Delta H$ ，其中 E ——分子氢的分解能。

当表面反应不是总的控制环节时，上面研究过的关系是正确的，这就说明，在类似的条件下，金属表面层的气体浓度相应于它的平衡溶解度（在所考虑的 p_{H_2} 和 T 条件下）。

阿什和巴勒在考虑了表面相互作用的情况下，对气体渗透过程的动力学特征作了进一步分析^[17]。他们运用了六个动力学常数，推导了相当复杂的式子来描述吸附层中进行的过程。菲利普斯等^[18]用半经验方法进行了渗透过程的一些比较简单的和图解的研究。

他们运用了相界面上的有效阻力概念，指出由此得到的表达式与实验所得数据是一致的。

许多作者在其所发表的文章中研究了考虑到表面阶段的更为详细的吸附和解析过程。其中，在文献[19]中研究了低压下气体吸收过程的动力学特征。在低压下，除了在金属深部的气体扩散外，还应当考虑表面作用的速率。在此文献中，讨论了预先脱气的厚度为 $2l$ 的、无限大平板的双面饱和的最简单的情况。研究导致了一维问题的解决。在这种情况下，氢不透过板内 $x=0$ 的平面，金属吸附氢的速率应等于在 $x=L$ ， $-L$ 的表面上吸附和解吸速率之差。与此有关，

$$\partial n / \partial t = D(\partial^2 n / \partial x^2) \quad (1)$$

$$t=0 \quad n=0 \quad 0 \leq x \leq l \quad (2)$$

$$x=0 \quad \partial n / \partial x = 0 \quad t > 0 \quad (3)$$

$$x=L \quad D(\partial n / \partial x) = u_1 - u_2; \quad t > 0 \quad (4)$$

式中 n ——金属中氢浓度， cm^{-3} ；

u_1 和 u_2 ——氢的化学吸附和解吸速率， cm^{-2} 和 s^{-1} 。

因为，每秒钟单位表面上氢分子的碰撞数等于 $p(2\pi mKT)^{-1/2}$ ，而化学吸附($\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_{\text{吸附}}$)的分子，仅为其能量等于或大于活化能 E_1 的分子，那么，

$$u_1 = p(2\pi mKT)^{-1/2} 2\sigma \exp(-E_1/RT) \quad (5)$$

式中 σ 、 K ——常数；

E_2 ——解吸过程活化能。

另一方面，分子氢的解析速度

$$u_2 = Kn^2 \exp(-E_2/RT) = u'_2 n^2$$

最后，考虑了边界条件式4，有

$$D(\partial n / \partial x) = u_1 - u'_2 n^2 \quad (6)$$

将此方程线性化，即假设

$$D(\partial n / \partial x) = a - bn \quad (7)$$

考虑到式2和式3， $(D/bL) \gg 1$ 以及方程式 $\text{ctg} \alpha = aD/bL$ 的第一个根 α 。很小，可得

$$n(t) = (aL/b) \left[1 - \exp\left(-\frac{b}{l}t\right) \right] \quad (8)$$

由此可得吸附速度

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial n(t)}{\partial t} &= a \cdot \exp\left(-\frac{b}{l}t\right) \\ n(t) &= \frac{al}{b} - \frac{l}{b} \cdot \frac{\partial n(t)}{\partial t} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

作者利用所得关系, 分析了在 $p_{H_2} \leq 10^{-3}$ torr, 温度 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 的试验条件下, 钛板吸收氢的过程的动力学特点, 此时得到 $\sigma = 1.5T^{-1}$; $E_1 = 3.9\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_2 = 23.94\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K = 1.16 \times 10^{23}$ 。从这些数据可以看出, 它们与研究氢在钛中的溶解度关系的结果是相符的。钛中氢的溶解热 $\Delta H = E_2 - E_1 \approx 20\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (见第一章)。文献[20]运用了近期的类似的模型概念, 分析了在考虑到解析和化学吸附情况下气体析出的过程。

从前面的叙述可以看出, 气体饱和(或者去气)过程, 以及氢在金属中的渗透, 主要都决定于表面反应速度(与吸附过程有关)和渗入金属中的气体原子的迁移(扩散)规律。

鉴于研究在生命和人类活动中起重要作用的吸附相互作用规律是许多专著和评论性文章的题目([21]~[25]), 下面将提到与本书中所研究的问题直接有关的某些题目。主要的注意力将集中在分析铁及铁基二元合金中氢的溶解、扩散和渗透规律。

众所周知, 由于力场的不对称和粒子间的相互作用, 在凝聚物质与气体的界面上, 存在着局部的气体分子二维凝结(或者分解的产物), 也就是它们的吸附现象。吸附的特性在很大程度上取决于相互作用物质的本质以及压力和温度。在不太高的温度下, 当分子的动能不能保证它们达到结晶的足够小的距离时, 所谓的物理吸附将占有支配地位(图2, 1)。它们的物理吸附是在范德华力、取向力和感应力作用下发生的, 它们的值小。这些决定着分子对晶体表面的吸引和局部凝聚的力, 为随距离减小而急剧增长的静电斥力所抵消。此时, 在所吸附的气体分子中, 原子

间的相互作用变化很小（它们在结晶场内的变形不大），同时，还保持了自由分子所固有的特性。

由此，物理吸附的特点是，一方面气体分子与吸附剂之间的结合能量小；另一方面吸附和解吸过程不改变分子的本质。此外，吸收热 Q_m 不决定于吸附剂，而主要决定于被吸附气体的性质。氢吸附热 Q_m 值接近于 $1.5 \sim 2.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ①。由于在物理吸附过程中系统能量减少（吸附热为正值（见图 2）），所以，根据热力学方程，随着温度的升高，所吸附的气体量将减少。同时，在低温下吸附的分子被限制在某一范围，对于它们的二维迁移来说，在吸附剂表面上具有足够的能量。超过极限温度，物理吸附则难于发生，此温度低于被吸附物质的临界温度。对铁-氢来说，在高于 1000°C 时，物理吸附常常可以忽略。而对银和金中的氢，则在超过 20°C 就可不考虑物理吸附。与此相反，在 H_2 -Ni 和 H_2 -Pd 系中，物理吸附要在更高温度下才会出现。最后，气相与吸附剂之间物理吸附平衡的建立是相当快的，并且具有可逆的特点。在更高的温度下观察到称为化学吸附的发展（虽然是在低温下，并且是在系统的平衡状态下，同样会吸附大量气体）。化学吸附决定于吸附剂和吸附物质的原子之间形成较牢固的化学键，要产生化学键，它们彼此必须要接近到非常小的距离，并克服势垒（活化）（图 2、3）。正由于此，尽管热力学条件有利，可是，化学吸附作用在低温下仍然是不存在的（气体分子动能小）。只有在相当高的温度下，当系统的平衡特点成为决定因素时，温度的提高才会使化学吸附气体的量减少。

化学吸附过程的可能性和发展条件，显然决定于吸附物质的性质， H_2 、 N_2 、 CO 的化学吸附在许多金属（也包括铁）上顺利发展，但不在 NaCl 上进行。

因为，活化过程的速度在很大的范围内变化，所以，在许多

① 也就是指最理想的结晶而言。在某些金属表面严重不纯的情况下， Q_m 值首先决定于吸附氢量 q ，其次可能有大量值（当 $q \rightarrow 0$ ）。

情况下，化学吸附平衡建立的时间，在很大的范围内波动。正是由于这个过程的这一特点，通常在不较高的温度下加热，会使得吸附气体量增加。此时，在不少情况下，系统处于离平衡甚远的状态，而化学吸附常常具有不可逆的特性。

在研究铁中吸附氢等温线时，埃米特和 哈克 尼斯^[26]获得了有趣的图。从引出他们试验数据的图3中可以看出，吸附等压线由三条下垂线段组成，具有两个最低值(2、4)和两个最高值(3、5)。第一段(1~2)有上面所谈的物理吸附的关系特征。从埃米特和哈克尼斯的数据可以看出，到 -120°C (点2)物理吸附已变得很小；在更高的温度下，化学吸附开始发生。约在 -100°C 时(点3)，活化吸附急剧发生。此后，温度进一步提高会导致吸附氢量的减少(分线3~4)。在等压线上存在的最后两个极值(4和5)可能说明在作者所用的试样上，吸附氢有两类不同势垒值的活化过程。关于这个问题，在许多研究工作中都谈到过。

波特和汤普金斯^[28]的结果是有趣的，他们在液态氮温度下，用片状铁研究氢的化学吸附。作者指出，在这种条件下存在化学吸附，其反应速度与压力的平方根成正比（也就是取决于吸附氢原子的活化迁移过程），随着表面覆盖程度的增加作指数函数的减少；除此以外，随着覆盖程度的增加，活化能从3增加到 $6\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。所列出的数据很好地说明了这样的事实，即化学吸附与气态和凝聚物质原子之间建立牢固的键连在一起，并伴随着气体分子的“破坏”和形成表面络合（有时称表面化合物）的发生。正由于此，化学吸附是不可逆的。它的反应热很大($10\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)，接近生成化学化合物的特性。正如上述所指出的，在这种情况下，由于试样表面的多相性，化学吸附热随着气体吸附量的变化而有很大变化。吸附的微分热可以根据实际数据，并借助于克劳修斯-克拉珀龙方程式进行计算：

$$\Delta H = -RT^2(\partial \ln p / \partial T)q$$

(如果已知 q 与 p 和 T 的关系)，只有当分子的动能保证它非常接近吸附剂的原子表面层，且分子内原子振动能量足够大，并集中

在化学吸附发展时键的方向上时，活化吸附过程才可能发生。基于这个原因，为了计算过程的速率，采用了过渡状态的方法。这种方法主要是分析过渡状态结构的具体形式以及几何形状、原子间距和能量（与H—H；H—Me；Me—Me键能的关系）的特点（见文献[29]的例子）。

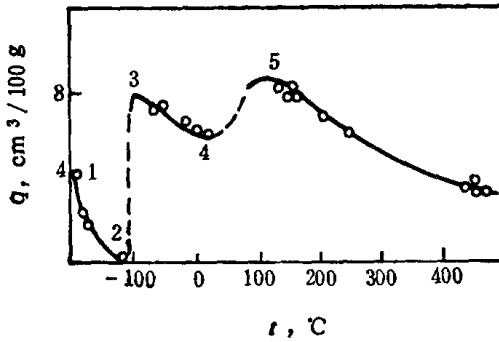


图 3 铁的氢吸附等温线
 $p_{H_2} = 760 \text{ torr}$

许多研究者，包括捷姆金^[30]，应用统计力学导出了表面反应的速率方程。例如双原子分子的化学吸附。对于双原子分子的化学吸附速率，作者得到下列式子：

$$\omega = \frac{L g h^4 \sigma}{\sigma^* (2\pi k T_M)^{3/2} 8\pi^2 I k T} p e^{-E/RT}$$

式中 I ——分子的惯量；
 σ ——对称系数；
 σ^* ——过渡状态的对称系数；
 L ——表面上吸附有 N 个分子的面积元数；
 g ——一个被占据的面积元上的活化络合物的可能位置数；
 T_M ——间隔的平均温度；
 e ——自然对数的底。

作者通过运用这种关系和计算具有能量 E 的分子碰撞吸附剂表面的频率(按照经典的分子动力学理论计算的),找到了表示主体系数 ε 的下列式子(带有能量 E 的分子总数与固体表面相碰撞时,被吸附的数):

$$\varepsilon = \frac{Lg\sigma h^4}{16\pi^3\sigma^*(kT_M)^2/me^2}$$

计算指出:在300°C下金属吸附氮时, $\varepsilon = 0.02$ 。换句话说,只有少量带有必需能量的分子,在到达固态类型表面时被吸附,其余部分的分子,在能量消减后重新进入气相中。简单地说,这就是固态吸附气体的吸附过程特性。由此可见,吸附过程的动力学特性是非常复杂的,尤其是应用于实际体系时。

在吸附剂表面是均质(仅能保证单层吸附),气体-固态系统平衡特性是最简单的,且被吸附的分子之间不存在相互作用(也就是吸附的或然率不决定于在邻近位置中存在已被吸附的分子)。在这种情况下,运用动平衡方法,即让固体自由表面吸附气体的速率,与已被吸附分子的解吸速率相等,就不难看出被吸附的气体量,按朗格缪尔方程式: $q = ap/(1 + bp)$ (式中 a 、 b 为常数)随气体的压力变化,按指数定律,随 T 增加而减少。由此可以得出,在低压力下($bp \ll 1$),被吸附的气体量正比于它的压力(类似于亨利定律),而在高压下($bp \gg 1$)出现饱和。显然,后者相应于由被吸附气体分子完全覆盖固体表面的条件(p 、 T)。

应当注意,朗格缪尔方程式只有在很少情况下,与实验数据取得令人满意的一致。这并不奇怪,因为在实际条件下,吸附热主要是随着表面的充满而变化的,这就说明,吸附剂表面是非均质的和被吸附的分子之间有相互作用。正是因为这个原因,在吸附过程中,首先是表面上最活化的部分(以较少的饱和键)被包围,然后是反应能力较弱的部分。因此,在吸附过程中,热量是按照吸附气体量的增加而逐渐减少。所以吸附的微分和积分热明显地决定于活性中心按能量的分布。有趣的是,在适用高斯-波尔兹曼分布和朗格缪尔等温线的等能量表面部分,吸附容量的加