

和防损伤 列断后带

冶金工业出版社

氢损伤和滞后断裂

褚武扬 著

冶金工业出版社

内 容 简 介

本书从氢的基本知识,包括氢的吸附和溶解、氢陷阱以及氢的扩散和迁移入手,综合运用电化学、断裂力学和金属物理的知识,描述氢在金属中的状态、行为以及由此引起的各种氢损伤的表象规律,并尽可能地给出理论解释。

本书以氢损伤和滞后断裂为中心来组织材料。探讨的范围包括钢中白点、高温氢腐蚀、氢化物相和氢致马氏体相变以及氢诱发裂纹和氢致滞后断裂及有关理论,还论述了不锈钢、铝合金和钛合金的氢脆及氢致滞后开裂和各种典型的应力腐蚀过程。

本书还介绍了氢脆和滞后断裂的试验方法。对正电子湮没、穆斯堡尔谱等近代物理方法也做了简单介绍。

本书可供各行业为解决与氢损伤有关的质量事故和工程断裂事故参考,也可供有关专业教师、学生和研究人員使用。

氢损伤和滞后断裂

褚武扬 著

责任编辑 赵公台

冶金工业出版社出版
(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)
新华书店北京发行所发行
四川新华印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 33 1/2 字数 794 千字

1988年10月第一版 1988年10月第一次印刷

印数00,001~1,550 册

ISBN 7-5024-0279-9

TG·48 定价8.55元

前言

氢引起材料损伤（氢损伤）的形式是多种多样的，如氢致塑性损失（氢脆），氢致不可逆损伤（如白点、氢鼓泡、氢诱发裂纹等），高温氢腐蚀，氢化物相的产生和氢致马氏体相变，氢致滞后开裂（或断裂）等等。把上述各种氢损伤都称之为氢脆是不严格的，但氢脆已是一个广为接受的名词，故有时仍用它来泛指各种氢损伤。某些金属和合金在含氢的环境中加载（或预充氢试样在空气中加载），则经过一段孕育期后就会产生裂纹并缓慢扩展，这就叫氢致滞后开裂（或断裂）。而滞后断裂则是一个更广泛的名词，它是指在环境和应力联合作用下裂纹的滞后形核和缓慢扩展。它不仅包括氢致滞后开裂，而且还包括应力腐蚀。就应力腐蚀而言，除了阳极溶解所控制的过程外，还有一些则是由阴极产生的氢所控制的，这是一种氢致开裂过程。

氢损伤和滞后断裂既是一个理论课题又是一个重大的工程实际问题，与此有关的质量事故和工程断裂事故屡见不鲜。随着能源的开发，输运和转化以及超高强度材料的广泛使用，这个问题愈来愈突出。因此，发展具有良好抗氢损伤和滞后断裂性能的新材料、新工艺乃是急待解决的问题。另一方面，长期以来对氢损伤和滞后断裂的机构和理论一直是有争议的，故这是一个尚未解决而值得深入研究的领域。正由于这两个原因，近一二十年来它愈来愈受到各方面的重视，并吸引了愈来愈多的科技工作者。

在氢损伤研究方面虽然有大量的论文和会议文集可供查阅，但有关氢损伤的专著却为数甚少，不能满足现代研究的需要。正是在这种情况下我想到要写这本书。希望能综合运用电化学，断裂力学以及金属物理的知识，深入浅出地描述氢在金属中的状态、行为以及由此引起的各种氢损伤的表象规律并尽可能地给出理论解释。

本书以氢损伤和氢致滞后开裂为中心来组织和安排材料。全书共分九章。第一、二两章是有关氢的基本知识，包括氢在金属中的状态、氢的吸附和溶解，氢陷阱以及氢的扩散和迁移。对有关公式均作了较详细的推导，第三章介绍了氢对材料性能，特别是强度和塑性的影响。第四章论述了各种不可逆氢损伤，如钢中白点、高温氢腐蚀、氢化物相和氢致马氏体相变。第五章描述钢铁材料中氢诱发裂纹和氢致滞后开裂的表象规律。第六章介绍了各种氢脆和氢致开裂理论。除了客观地介绍各种理论外，还对它们的适用性进行了评述。第七章描述了不锈钢、铝合金和钛合金的氢脆及氢致滞后开裂行为。第八章介绍各种典型的应力腐蚀过程，探讨了应力腐蚀的机构，重点介绍了氢在各类应力腐蚀体系中所起的作用。第九章介绍了氢脆和滞后断裂试验方法，也简单介绍了正电子湮灭，穆斯堡尔谱等近代物理方法。

作者原先从事晶体缺陷和断裂力学方面的教学和科研工作。从1978年起从事氢脆和应力腐蚀研究，逐渐对一些问题有了自己的看法，这在我们已发表的一些论文中得到了反映。书

中客观地介绍了各派的观点和理论处理,而对各种理论进行的评述则反映了作者的观点,可能不完全正确。另外,本书对很多公式给出了较详细的推导,可能有错误或不妥之处,也欢迎读者指正。

作者对肖纪美教授和陈南平教授的支持表示感谢。张统一、王燕斌等对本书提出了很多宝贵意见,尹万全、肖治纲、高佩钰、黄显亚等为本书提供了图片,在此也一并致谢。

作者

1983年2月

目 录

第一章 氢在金属中的状态	(1)
§ 1.1 氢的吸附和进入	(1)
1.1.1 气体氢	(1)
1. 气体氢的分解	(1)
2. 气体氢的吸附	(2)
3. 氢的进入	(5)
1.1.2 阴极充氢	(6)
1. 充氢时氢的进入	(6)
2. 影响充氢量的因素	(7)
3. 毒化作用	(10)
§ 1.2 构件和试样中的氢	(12)
1.2.1 构件中的氢	(12)
1. 冶炼时进入的氢	(12)
2. 酸洗和电镀引入的氢	(13)
3. 焊接过程进入的氢	(16)
4. 环境提供的氢	(17)
1.2.2 充氢技术	(18)
1. 电解质溶液充氢	(18)
2. 熔盐充氢	(19)
3. 气相充氢	(20)
§ 1.3 氢在金属中的溶解度	(20)
1.3.1 氢浓度的表示法	(20)
1. 各种浓度的定义	(20)
2. 各种浓度单位的换算	(21)
1.3.2 氢在金属中的溶解度	(22)
1. Sieverts定律	(22)
2. 溶解度随温度的变化	(22)
3. 氢在B组金属中的溶解度	(25)
1.3.3 影响氢溶解度的因素	(27)
1. 晶体结构对氢溶解度的影响	(27)
2. 合金元素对氢溶解度的影响	(28)

§ 1.4 氢引起的点阵变化	(29)
1.4.1 氢在金属中的存在形式	(29)
1. 氢的三种形态	(29)
2. 氢的其他存在形式	(30)
1.4.2 氢原子的应变场	(32)
1. 原子氢所占据的位置	(32)
2. 氢原子周围的应变场	(33)
3. 氢致点阵常数变化	(34)
1.4.3 氢的偏摩尔体积	(35)
1. 偏摩尔体积的测量方法	(35)
2. 氢在金属中的偏摩尔体积	(37)
§ 1.5 氢陷阱	(38)
1.5.1 陷阱的本质和分类	(38)
1. 陷阱的本质	(38)
2. 陷阱的分类	(39)
1.5.2 用氦示踪和内耗研究氢陷阱	(41)
1. 氦示踪法	(41)
2. 氢引起的内耗	(42)
1.5.3 金属中的氢陷阱	(42)
1. 钢中氢陷阱的参数	(42)
2. 面心立方金属中的氢陷阱	(44)
3. 陷阱对氢溶解度的影响	(44)
文献	(47)
第二章 氢的扩散和迁移	(50)
§ 2.1 氢的扩散	(50)
2.1.1 扩散方程及其解	(50)
1. 扩散方程	(50)
2. 扩散方程的解	(51)
2.1.2 氢在金属中的扩散机构	(54)
1. 正常扩散	(54)
2. 异常扩散	(55)
2.1.3 应力诱导扩散	(57)
1. 化学位梯度引起的扩散	(57)
2. 应力诱导扩散	(58)
3. 应力作用下氢的平衡浓度	(59)
§ 2.2 氢渗透	(63)

2.2.1 氢渗透实验	(63)
1. 基本原理	(63)
2. 测试技术	(65)
2.2.2 渗透率及其影响因素	(66)
1. 氢的渗透率	(66)
2. 影响氢渗透的因素	(67)
§ 2.3 氢的扩散系数	(73)
2.3.1 测量扩散系数的方法	(73)
1. 滞后时间法	(73)
2. 测量扩散系数的其它方法	(75)
2.3.2 氢陷阱和表观扩散系数	(76)
1. 表观扩散系数	(76)
2. 用氢渗透测陷阱参数	(79)
2.3.3 氢的扩散系数及影响因素	(81)
1. 扩散常数和激活能	(81)
2. 影响扩散系数的因素	(84)
§ 2.4 氢的迁移	(87)
2.4.1 氢迁移的实验研究	(87)
2.4.2 氢迁移和富集的理论	(90)
1. 氢被位错迁移的距离	(90)
2. 迁移引起的氢富集	(93)
文献	(96)
第三章 氢对材料性能的影响	(98)
§ 3.1 氢对强度的影响	(98)
3.1.1 氢对纯铁流变应力的影响	(98)
1. 氢致软化和硬化	(98)
2. 氢对高纯铁流变应力的影响	(98)
3. 氢致软化和硬化的原因	(103)
3.1.2 氢对材料强度性能的影响	(110)
1. 氢对屈服点的影响	(110)
2. 氢对钢的屈服强度的影响	(111)
3. 氢对弹性模量和硬度的影响	(113)
4. 氢对拉伸强度的影响	(116)
5. 氢对冲击韧性的影响	(117)
3.1.3 氢对表观屈服应力的影响	(118)
1. 氢致表观屈服应力下降	(118)

2. 影响氢致表面屈服应力下降的因素	(121)
§ 3.2 氢对塑性的影响	(124)
3.2.1 氢致塑性损失(氢脆)	(124)
3.2.2 影响氢致塑性损失的因素	(127)
1. 氢含量对氢致塑性损失的影响	(127)
2. 温度和应变速度对氢致塑性损失的影响	(129)
3. 强度和组织结构对氢致塑性损失的影响	(133)
§ 3.3 氢对材料物理性能的影响	(138)
3.3.1 充氢产生的内应力	(138)
3.3.2 氢对磁性的影响	(139)
3.3.3 氢对电阻的影响	(141)
文献	(143)
第四章 氢致不可逆损伤	(146)
§ 4.1 钢中白点	(146)
4.1.1 白点的特征及其影响因素	(146)
1. 白点及其特征	(146)
2. 影响白点产生的因素	(147)
4.1.2 白点产生的机理	(150)
1. 白点的形核和扩展	(150)
2. 形成白点的机理	(151)
4.1.3 白点的预防	(152)
1. 钢液真空处理	(152)
2. 等温退火	(154)
§ 4.2 高温氢腐蚀	(155)
4.2.1 高温氢腐蚀的特征和影响因素	(155)
1. 表面脱碳	(155)
2. 氢腐蚀	(155)
3. 影响氢腐蚀的因素	(158)
4.2.2 氢腐蚀理论	(159)
1. 甲烷气泡内的压力	(159)
2. 氢腐蚀的孕育期	(160)
3. 孕育期的理论计算	(162)
4.2.3 改善氢腐蚀的途径	(164)
§ 4.3 金属氢化物	(167)
4.3.1 氢化物及其特征	(167)
1. Ti、V等金属中的氢化物	(167)

2. Fe、Ni及其合金中的氢化物	(169)
3. 氢化物的惯习面	(171)
4. 氢化物析出引起的弹塑性畸变	(171)
4.3.2 氢化物导致的脆性	(174)
1. 应力感生氢化物	(174)
2. 氢化物引起的脆性	(176)
§ 4.4 氢致马氏体相变和氢沉淀	(178)
4.4.1 氢致马氏体相变	(178)
1. 马氏体相变及其特征	(178)
2. 氢致马氏体相变的特征	(179)
3. 氢致马氏体相变的机理	(182)
4.4.2 氢沉淀	(183)
1. 单晶硅中的氢沉淀	(183)
2. 铝合金中的氢沉淀	(183)
文献	(186)
第五章 氢诱发裂纹和氢致滞后裂纹	(189)
§ 5.1 氢诱发裂纹	(189)
5.1.1 氢诱发裂纹和氢致滞后裂纹	(189)
1. 氢诱发裂纹	(189)
2. 应力诱导氢致滞后裂纹	(189)
3. 氢诱发裂纹和滞后裂纹的区别	(190)
5.1.2 电解充氢过程中的氢诱发裂纹	(190)
1. 钢铁中的氢诱发裂纹	(190)
2. 奥氏体不锈钢的氢诱发裂纹	(194)
5.1.3 管道钢在 H_2S 中的氢诱发裂纹	(194)
1. H_2S 诱发裂纹的特征	(195)
2. 夹杂对 H_2S 诱发裂纹的影响	(195)
3. 成分对 H_2S 裂纹的影响	(197)
4. 组织结构对 H_2S 裂纹的影响	(199)
§ 5.2 高强度钢的氢致滞后断裂	(201)
5.2.1 氢致滞后断裂的一般规律	(201)
1. 衡量氢致滞后断裂的参量	(201)
2. 门槛应力场强度因子 K_{IH} 的表达式	(203)
5.2.2 影响氢致滞后断裂的因素	(206)
1. 环境的影响	(206)
2. 强度的影响	(213)

3. 成分的影响	(216)
4. 显微组织的影响	(218)
5. 缺口曲率半径的影响	(223)
5.2.3 氢致滞后断裂的断口形貌	(227)
1. K_I 和环境对断口的影响	(227)
2. 杂质对断口的影响	(230)
5.2.4 扭转应力下的氢致滞后断裂	(231)
1. I 型试样的氢致滞后断裂	(231)
2. 无裂纹扭转试样的氢致滞后断裂	(233)
3. 剪应力场和氢的交互作用	(234)
§ 5.3 低强度钢的氢致断裂	(237)
5.3.1 低强度钢的氢致初断	(237)
1. 低强度钢的初断	(237)
2. 氢对低强度钢初断的影响	(241)
5.3.2 低强度钢的氢致脆性断口	(246)
1. 低强度钢的氢致准解理断口	(246)
2. 低碳钢的氢致沿晶断口	(247)
5.3.3 低强度钢的氢致滞后断裂	(247)
1. 低碳钢的氢致滞后断裂	(247)
2. 纯铁的氢致滞后断裂	(248)
3. 低强度钢滞后断裂的断口形貌	(248)
文献	(251)
第六章 氢致开裂机理	(254)
§ 6.1 氢致脆性断裂理论	(254)
6.1.1 氢压理论	(254)
1. 氢压理论概述	(254)
2. 氢压理论适用范围	(257)
3. 氢压理论的评述	(259)
6.1.2 氢降低结合键理论(弱键理论)	(260)
1. 弱键理论的数学表达式	(260)
2. 键合力减弱的物理本质	(266)
3. 弱键理论的评述	(268)
6.1.3 吸附降低表面能理论	(270)
1. 吸附理论的数学表达式	(270)
2. 修正的吸附理论	(272)
3. 吸附理论的评述	(273)

6.1.4 和位错运动有关的氢脆理论	(275)
1. 氢气团钉扎理论	(275)
2. 氢迁移导致开裂的理论	(275)
§ 6.2 氢促进局部塑性变形导致脆断的理论	(276)
6.2.1 氢致滞后塑性变形的实验观察	(277)
1. 氢致滞后塑性变形和滞后裂纹	(277)
2. 氢致滞后塑性变形的微观研究	(281)
6.2.2 氢致滞后塑性变形的机理	(283)
1. 氢降低屈服强度理论	(283)
2. 氢促进位错增殖和运动的理论	(283)
3. 气团理论	(284)
6.2.3 氢致滞后塑性变形和氢脆	(285)
§ 6.3 氢致裂纹扩展的动力学	(288)
6.3.1 裂纹扩展的控制过程和氢致开裂理论	(288)
1. 裂纹扩展的控制过程	(288)
2. 动力学过程和氢致开裂机理	(289)
6.3.2 裂纹扩展速率表达式	(290)
1. 扩展过程控制的 da/dt	(290)
2. 迁移和碰撞过程控制的 da/dt	(293)
3. 吸附过程控制的 da/dt	(295)
4. da/dt 控制过程的竞争和转化	(298)
文献	(301)
第七章 不锈钢、铝合金及钛合金的氢脆	(304)
§ 7.1 不锈钢的氢脆	(304)
7.1.1 奥氏体不锈钢的氢致塑性损失	(304)
1. 一般特征	(304)
2. 影响不锈钢氢致塑性损失的因素	(308)
7.1.2 奥氏体不锈钢的氢致滞后断裂	(317)
1. 18-8型不锈钢的滞后断裂	(317)
2. 稳定型不锈钢的滞后断裂	(321)
3. 奥氏体不锈钢氢致开裂的机构	(323)
§ 7.2 高强度铝合金的氢脆	(325)
7.2.1 铝合金的氢致塑性损失	(325)
1. 铝合金氢脆的一般特征	(325)
2. 影响氢致塑性损失的因素	(332)
7.2.2 铝合金的氢致滞后开裂	(336)

1. 氢致开裂的实验研究	(336)
2. 铝合金氢致开裂的机理	(339)
§7·3 钛合金的氢脆	(341)
7·3·1 钛合金的氢致塑性损失	(341)
1. 钛中的氢	(341)
2. α -Ti 的氢致塑性损失	(343)
3. $(\alpha + \beta)$ 复相钛合金的氢致塑性损失	(344)
4. β -Ti 合金的氢致塑性损失	(347)
7·3·2 钛合金的氢致滞后断裂	(348)
1. 钛合金氢致滞后断裂的特征及影响因素	(348)
2. 钛合金氢致断裂的机理	(352)
文献	(354)
第八章 应力腐蚀和氢的作用	(357)
§8·1 应力腐蚀的机理	(357)
8·1·1 应力腐蚀的一般概念	(357)
1. 应力腐蚀的特征	(357)
2. 压应力产生的应力腐蚀	(359)
8·1·2 阳极溶解和氢致开裂	(361)
1. 应力腐蚀的可能机理	(361)
2. 滑移—溶解机理	(364)
3. 应力腐蚀的氢致开裂机理	(370)
8·1·3 应力腐蚀机理研究方法	(374)
1. 电化学研究	(374)
2. 应力状态对应力腐蚀敏感性的研究	(377)
3. 激活能研究	(379)
4. 裂纹扩展跟踪研究	(380)
§8·2 高强度钢在水介质中的应力腐蚀	(382)
8·2·1 高强度钢的应力腐蚀机理	(382)
1. 电化学论据	(382)
2. 裂纹形核和扩展的直接观察	(386)
3. 断口形貌研究	(388)
8·2·2 高强度钢水介质应力腐蚀的一般特征	(389)
1. 强度级别对应力腐蚀的影响	(389)
2. 成分对应力腐蚀的影响	(390)
3. 显微结构对应力腐蚀的影响	(392)
§8·3 低碳钢在浓碱和硝酸盐中的应力腐蚀	(394)

8.3.1 低碳钢的碱脆	(394)
1. 一般特征	(394)
2. 环境对低碳钢碱脆的影响	(396)
3. 成分和组织对碱脆的影响	(397)
8.3.2 低碳钢在硝酸盐中的应力腐蚀	(398)
1. 一般特征	(398)
2. 环境对硝酸盐应力腐蚀的影响	(398)
3. 成分和组织对硝酸盐应力腐蚀的影响	(402)
8.3.3 低碳钢在其他介质中的应力腐蚀	(404)
1. 碳酸盐溶液	(404)
2. 液态氨	(404)
3. $H_2O-CO-CO_2$ 环境	(405)
8.3.4 低碳钢应力腐蚀的机理	(405)
1. 氢致开裂机理	(405)
2. 特殊离子的吸附机理	(406)
3. 阳极溶解机理	(407)
§ 8.4 奥氏体不锈钢的应力腐蚀	(408)
8.4.1 不锈钢应力腐蚀概述	(408)
1. 应力腐蚀体系	(409)
2. 门槛应力和门槛应力场强度因子	(411)
8.4.2 影响不锈钢应力腐蚀的因素	(413)
1. 环境对应力腐蚀的影响	(413)
2. 合金成分对应力腐蚀的影响	(418)
3. 组织结构对应力腐蚀的影响	(421)
8.4.3 不锈钢应力腐蚀机理	(423)
1. 氢致开裂机理	(423)
2. 滑移溶解机理	(427)
§ 8.5 铝合金的应力腐蚀	(430)
8.5.1 铝合金应力腐蚀的特征	(430)
1. 概述	(430)
2. 应力腐蚀体系	(431)
3. 应力腐蚀的取向依赖关系	(435)
8.5.2 影响铝合金应力腐蚀的因素	(437)
1. 环境因素对应力腐蚀的影响	(437)
2. 成分和显微结构对应力腐蚀的影响	(439)
8.5.3 铝合金应力腐蚀的机理	(445)

1. 阳极溶解机理	(445)
2. 氢致开裂机理	(446)
§ 8.6 钛合金的应力腐蚀	(450)
8.6.1 钛合金应力腐蚀的特征	(450)
1. 应力腐蚀体系	(450)
2. 力学因素对应力腐蚀的影响	(452)
8.6.2 环境对钛合金应力腐蚀的影响	(454)
1. 水介质	(454)
2. 有机溶剂	(457)
3. 热盐和熔盐	(458)
4. N_2O_4 和发烟硝酸	(459)
5. 气体环境	(459)
8.6.3 冶金因素对钛合金应力腐蚀的影响	(460)
1. 成分对应力腐蚀的影响	(460)
2. 组织结构对应力腐蚀的影响	(461)
8.6.4 钛合金应力腐蚀机理	(463)
1. 阳极溶解机理	(463)
2. 氢致开裂机理	(465)
文献	(467)
第九章 氢脆和滞后断裂研究方法	(472)
§ 9.1 力学参量测试	(472)
9.1.1 塑性损失和门槛应力的测试	(472)
1. 氢致塑性损失参数的测试	(472)
2. 恒应变速率下的塑性损失	(472)
3. 门槛应力的测试	(474)
9.1.2 门槛应力场强度因子(K_{IH} 或 K_{ISCC})的测试	(475)
1. 恒载荷试样	(475)
2. 恒位移试样	(481)
3. Ⅲ型裂纹试样	(487)
4. 取样和标记	(488)
§ 9.2 动力学参数测试	(489)
9.2.1 滞后断裂时间的测试	(489)
1. 无裂纹拉伸试样	(489)
2. 自加载试样	(490)
9.2.2 滞后裂纹扩展速率 da/dt 的测试	(492)
1. 裂纹长度的测量	(492)

2. da/dt 测试	(495)
§ 9.3 研究氢脆的近代物理方法	(497)
9.3.1 穆斯堡尔谱及其在氢脆研究中的应用	(497)
1. 穆斯堡尔谱	(497)
2. 穆斯堡尔参数	(500)
3. 穆斯堡尔谱仪	(503)
4. 穆斯堡尔谱学在氢脆研究中的应用	(504)
9.3.2 正电子湮没及其在氢脆研究中的应用	(506)
1. 正电子湮没	(506)
2. 寿命谱测量	(507)
3. 角关联和多普勒展宽	(510)
4. 各种缺陷的正电子湮没特征	(512)
5. 正电子湮没在氢脆研究中的应用	(513)
文献	(516)
附录 I 本书所用单位的换算	(518)
附录 II 本书所涉及的结构钢的成分	(520)

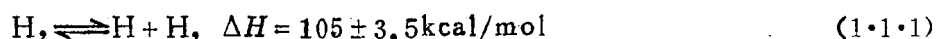
第一章 氢在金属中的状态

§ 1.1 氢的吸附和进入

1.1.1 气体氢

1. 气体氢的分解

在一般条件下, 氢气呈分子态, 它不能直接进入金属内部。如果外界提供大量的热能, 则分子氢能分解为原子氢, 平衡时



这是吸热反应。在室温 (298°K), 氢的分解热为 $\Delta Q = 105 \pm 3.5 \text{ kcal/mol} = 4.56 \text{ eV}$ 。当体积 V 一定时, 外功 $\Delta W = P\Delta V = 0$, 故按热力学第一定律 (附录 I, I·2 式) $\Delta U = \Delta Q - \Delta W = \Delta Q$ 在压力恒定时, 就有

$$\Delta H = \Delta U = \Delta Q \quad (1.1.2)$$

即在 P 、 V 恒定时, 生成热就等于焓 $H(S, P)$ 的改变量。

(1.1.1) 式的反应是一级反应, 根据质量作用定律, 即某一时刻的反应速度 dc_{H}/dt (即单时间内所产生的原子氢的浓度) 和反应物质的浓度成比例 (它是实验规律), 由此可得

$$-\frac{dc_{\text{H}}}{dt} = k_1 c_{\text{H}_2} \quad (1.1.3)$$

k_1 是反应速度常数。因为分子氢只有通过碰撞才能发生分解, 由于分子间碰撞频率很大, 如果每次碰撞均能导致分解, 则一切气体反应都将在瞬间完成。但事实并非如此, 只有少数能量比平均能量高得多的分子, 碰撞后才能发生反应。设分子氢 (反应物) 的平均能量为 U_0 (图 1.1.1), 碰撞后能起反应的分子称为活化分子, 其能量为 $U_0 + \Delta U_a$, 其中 ΔU_a 就称为活化能。因为气体分子的能量服从波尔茨曼分布, 故具有 $U_0 + \Delta U_a$ 能量的分子数目 (或几率) 为 $e^{-\Delta U_a/RT}$ 。很显然, 反应速度应当和这个活化分子数成正比。即

$$-\frac{dc_{\text{H}}}{dt} = k_1 c_{\text{H}_2} = B e^{-\Delta U_a/RT}$$

由此可得反应常数为

$$k_1 = A_1 e^{-\Delta U_a/RT} \quad (1.1.4)$$

k_1 是分子氢分解为原子氢的速度常数。反过来, 原子氢要复合成分子氢, 则必须越过位垒 ΔU_c (图 1.1.1), 即 (1.1.1) 式逆反应的速度常数为

$$k_2 = A_2 e^{-\Delta U_c/RT} \quad (1.1.5)$$

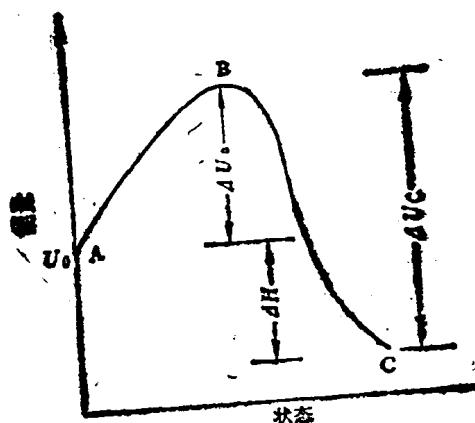


图 1.1.1 活化能和反应热