

热处理化学

下 册

一九七七年五月

目 录

第五章 钢的化学热处理的化学原理	(1)
§ 5-1 化学热处理中常用的无机物	(1)
一、渗碳常用的无机物—木炭、碳的氧化物及碳酸盐	(1)
二、渗氮常用的无机物—氨及铵盐	(3)
三、氰化常用的无机物—氰化物	(4)
§ 5-2 化学热处理中常用的有机物	(6)
一、烃	(7)
二、烃的含氧衍生物	(16)
三、含氮有机物	(22)
§ 5-3 分解过程中化学反应速度及其影响因素	(24)
一、浓度对反应速度的影响	(24)
二、温度对反应速度的影响	(25)
§ 5-4 吸附与催化在化学热处理中的作用	(29)
一、固体的吸附作用	(29)
二、催化作用	(31)
§ 5-5 扩散及其在化学热处理中的作用	(34)
一、扩散第一定律	(34)
二、扩散第二定律	(39)
§ 5-6 加速化学热处理过程的讨论	(43)
本章小结	(47)
复习思考题	(50)
习题	(52)
第六章 钢中合金元素及其化合物	(53)
§ 6-1 钢中合金元素	(53)
一、硼、碳、氮、硅、磷及铝	(54)
二、钛、钒、铬、锰、钴、镍、锆、铌、钼、钽、钨及铜	(54)
三、稀土元素	(54)
§ 6-2 原子的电子层结构和周期表的分区	(54)
一、原子的电子层结构	(54)
二、周期表的分区	(61)
§ 6-3 过渡元素和稀土元素的性质	(64)

一、过渡元素的性质	(64)
二、稀土元素	(71)
§ 6-4 合金元素的晶体结构及在钢中的存在形式	(74)
一、合金元素的晶体结构	(74)
二、合金元素在钢中的存在形式	(76)
§ 6-5 钢中合金元素的间隙化合物	(81)
一、碳化物	(81)
二、氮化物	(88)
三、硼化物	(91)
本章小结	(94)
复习思考题	(95)

第七章 金属相变热力学基础 (98)

§ 7-1 化学热力学在金属相变中的实际意义	(98)
§ 7-2 金属相变热效应	(99)
一、物理热效应	(99)
二、化学反应的热效应	(103)
三、热效应定律—盖斯定律	(104)
四、钢中常见化合物的标准生成热及其应用	(106)
五、热效应和温度的关系简述	(108)
§ 7-3 热力学第一定律及热焓	(109)
一、几个基本概念	(109)
二、热力学第一定律	(111)
§ 7-4 金属相变过程的方向和限度	(114)
一、自发过程与可逆过程	(114)
二、熵函数与热力学第二定律	(118)
三、自由能 F —判断等温等压过程、限度的标准	(125)
§ 7-5 金属相变自由能变化的计算	(129)
一、理想气体等温过程自由能改变	(129)
二、相变的 ΔF 计算	(130)
三、标准状态下化学反应的 ΔF°	(131)
四、在任意温度下化学反应的 ΔF°_T	(134)
五、在不同温度下钢中碳化物、氮化物的 ΔF°	(136)
§ 7-6 钢中共析转变和晶型转变	(136)
一、钢中共析转变热力学分析	(136)
二、铁的晶型转变热力学	(139)
§ 7-7 金属结晶过程的综合分析	(143)
一、金属结晶过程的热力学条件	(144)

二、金属结晶过程中的表面现象	(145)
三、晶核的形成与长大	(147)
四、结晶过程的动力学	(153)
本章小结	(157)
复习思考题	(162)
习题	(163)
第八章 热处理控制气氛的原理和应用	(165)
§ 8-1 什么是控制气氛? 热处理生产为什么要应用控制气氛	(165)
§ 8-2 控制气氛的类型和制法	(165)
一、吸热式气氛	(165)
二、放热式气氛	(168)
三、氨分解气氛	(168)
四、用液体原料制备的控制气氛(滴注法)	(169)
§ 8-3 钢铁的氧化和脱碳、平衡常数	(170)
一、钢铁的氧化与脱碳	(170)
二、化学平衡常数, 钢铁氧化和脱碳的平衡常数	(171)
§ 8-4 等温下钢铁无氧化和不脱碳加热的原理	(175)
一、化学反应的等温方程式, 钢铁氧化和脱碳的方向	(175)
二、钢铁无氧化加热和不脱碳加热的原理	(176)
三、标准自由能 ΔF^0 和 K_p 的计算	(179)
§ 8-5 不同温度下 K_p 的计算、理论平衡曲线在控制气氛中的应用	(183)
一、问题的提出	(183)
二、平衡常数和温度的关系—等压方程式	(183)
§ 8-6 钢铁的氧化还原平衡曲线及应用	(191)
一、钢铁的氧化还原平衡曲线	(191)
二、多元系无氧化加热条件	(193)
§ 8-7 钢铁的脱碳平衡曲线及应用	(195)
一、Fe—CO—CO ₂ 系平衡和气氛的碳势	(195)
二、Fe—CO—H ₂ —H ₂ O系的平衡	(201)
§ 8-8 钢铁的实际碳势曲线和测定	(205)
一、理论碳势曲线的主要缺点	(205)
二、控制气氛碳势的两种基本途径	(206)
三、气氛成分和碳势的测定	(206)
四、实际碳势曲线及应用实例	(212)
本章小结	(214)
复习思考题	(217)
习题	(218)

附 录

附录一	气体状态方程式.....	(221)
附录二	物理化学常用数学公式.....	(226)
附录三	单位换算.....	(228)
附录四	某些物质的平均比热 $\bar{C}_p$	(229)
附录五	从 0—t℃ 各种气体的平均比热 $\bar{C}_p$	(230)
附录六	某些元素单质及化合物的基本热力学数据.....	(231)
附录七	某些反应的标准自由能变化和温度的关系.....	(239)
附录八	计算气体反应平衡常数用的 $-\frac{F^\circ - H^\circ}{T}$ 和 $H_T^\circ - H^\circ$ 函数值	(242)
附录九	长式周期表的分区和电子层构型	
附录十	单质的晶体结构	
附录十一	元素在铁中的溶解度	

第五章 钢的化学热处理的化学原理

本章说明：本章以钢铁渗碳、氮化为典型，介绍化学热处理常用化合物的性质及其热分解规律；结合化学热处理的三个基本过程（分解-吸收-扩散），阐述化学动力学的基本规律；并对加速化学热处理过程作初步讨论。

钢的化学热处理是热处理生产中应用很广的一种方法。

钢的化学热处理是将工件置于一定的介质中，加热到一定的温度，工件和介质发生化学反应，使工件表层的化学成份发生变化，从而获得与心部不同的金相组织和性能。

化学热处理的目的是通过改变工件表层的化学成份，使其具有优良的性能，以满足使用过程中的某些特殊要求。例如：汽车、拖拉机用的齿轮，发动机用的活塞肖、传动轴等，在工作时承受强烈的磨损和复杂的负荷（交变负荷和冲击负荷），因此要求表面层具有良好的耐磨性和疲劳强度，而心部具有足够的韧性、塑性和强度。例如：通过把低碳钢（或低碳合金钢）工件进行渗碳（使表层增加碳的含量）处理，就可达到上述要求。渗碳处理是目前应用得最广泛的一种化学热处理方法。类似的有氮化（渗氮）、碳氮共渗（氰化）、渗硼等。另外，有些另件是在高温或强烈的腐蚀性介质中工作，例如，燃气轮机另件、化工生产中受酸、碱溶液浸蚀的管道、阀门、泵等。为了提高它们的抗高温氧化，抗腐蚀的性能，就把这类另件进行渗铝、渗铬、渗硅处理。这不仅能大大延长另件的使用寿命，还可节约大量比较贵重的耐热钢和耐蚀不锈钢，降低成本。对社会主义建设事业的发展具有重大意义。

化学热处理按工件表层渗入物质的类别来讲，可分为：渗非金属，如渗碳、氮化、碳氮共渗、渗硫、渗硼等；渗金属，如渗铬、渗铝、渗硅、渗钒等；复盖化合物，如复盖碳化钛（TiC）等。另外，根据处理时所用的化学介质的物理状态，化学热处理又有固体、气体、液体等不同的工艺方法。

在化学热处理过程中所发生的化学反应是相当复杂的。这些反应过程决定于所用的渗剂的性质、浓度、以及处理温度等因素。为了掌握化学热处理的生产规律，必须对化学热处理生产中所采用的化学原材料以及所涉及的化学反应的基本原理有所了解。目前广泛应用的渗剂分为有机的和无机的两大类。下面首先讨论一些常用渗剂的性能和作用，并把化学热处理中最常见的渗碳、氮化处理作为典型来讨论化学动力学的一些基本规律，以帮助我们了解化学热处理中所进行的反应过程，并为探索新的更有效的方法提供一定的根据。

§ 5-1 化学热处理中常用的无机物

一、渗碳常用的无机物—木炭、碳的氧化物及碳酸盐

渗碳常用的无机物有碳、碳的氧化物及碳酸盐等。

1. 碳及碳的氧化物

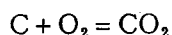
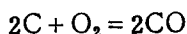
碳有三种同素异形体，即金刚石，石墨和黑碳（包括焦炭、木炭、骨碳、炭黑等）。它们由于结构的不同，除了有共同性质之外，又各有其特殊的性质，例如金刚石极硬，不导电，而石墨却很软，导电性较好，可用来制造电极等等。

在所有的元素中，碳的熔点、沸点都是很高的，熔点约3570℃。

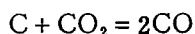
黑碳具有较强的化学活泼性，在空气中加热时，很容易和氧化合放出大量热。根据氧气量充足与否，而生成不同的产物：



热处理生产中用木炭作固体渗碳剂，是利用碳与渗碳箱中的氧（空气）作用：



在灼热的固体碳表面上，碳与CO₂进一步反应：



生成的CO与钢件表面接触时便分解出活性碳原子〔C〕：



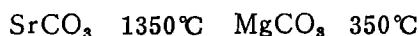
活性碳原子容易为钢件表层的奥氏体所吸收，如果奥氏体吸收碳原子达到该温度下的饱和状态，在表层组织中，就会有网状渗碳体（Fe₃C）形成。

固体渗碳不便于控制渗碳质量，而且劳动强度比较大，所以不是理想的方法。它的主要优点是设备简单，便于操作，因此目前不少中、小型工厂仍然使用。

由于CO具有还原性和弱渗碳性，因此常用作保护气氛。

2. 碳酸盐

只有钠、钾、钡等金属的碳酸盐对热比较稳定，不易分解，其它的碳酸盐对热不太稳定，较易分解，放出CO₂同时生成金属氧化物。某些碳酸盐的分解温度，列举如下：



上面列出的温度是碳酸盐显著分解的温度，实际上在低于此温度时，碳酸盐就开始分解，放出CO₂。

下表列出几种常用固体渗碳剂的成分。

表 5-1 常用的几种固体渗碳剂的成份

组 成	木 炭	BaCO ₃	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃	糖 浆
含 量 (%)	75~80	12~15	1.7~1.5	3~5	4.5~5.5
	80~90	—	10~15	—	—
	80~85	10	10	1.0	3
	70~75	20~25	—	3.5	3.5~4

固体渗碳剂主要由两类物质组成，一类是产生活性碳原子的物质如木炭、焦炭、煤粉等（其作用如上述），约占75~90%。另一类是催渗剂如 Na_2CO_3 、 BaCO_3 等。

催渗剂的作用是加速C与 CO_2 反应生成CO的速度，有关催渗剂的作用后面再讨论。

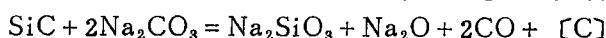
在固体渗碳剂中，碳酸钙用作填充剂，防止渗碳剂烧结，在加热时，它将分解为CaO和 CO_2 。糖浆（或重油）用作粘结剂，将碳、催渗剂和填充剂粘结在一起，在加热时也分解，生成碳氢化合物和CO等。

液体渗碳，是在盐浴中进行，从前常用剧毒的氰盐如 NaCN 、 KCN 。近来，多采用无毒液体渗碳剂。主要有两类：一类是以SiC和 Na_2CO_3 为主要成份；另一类是以木炭、尿素 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ 和 Na_2CO_3 为主要成份。

前一类是以SiC来代替木炭。例如：渗碳盐浴的成份为：

75~85% Na_2CO_3 ；15~5% NaCl ；10%SiC

渗碳过程在840~900℃时进行，SiC和 Na_2CO_3 反应生成活性碳原子及CO：



后一类实际上是用“木炭加尿素”来代替木炭。我国工人和技术人员已试制成功“603”渗碳剂，使用效果很好。“603”渗碳剂的成份为：

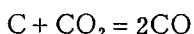
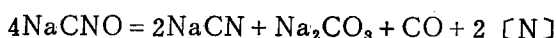
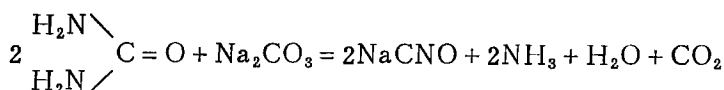
50%木炭粉（粒度为100目）；15% Na_2CO_3 ；20%尿素；10%KCl；5% NaCl 。

渗碳盐浴的成份为：

40%~45%KCl；30~35% NaCl ；15% Na_2CO_3 ；10%“603”渗碳剂。

“603”渗碳剂的渗碳温度一般为 $930 \pm 10^\circ\text{C}$ 。

KCl及 NaCl 的作用主要是调节熔点，并增加木炭粉比重以减少在加入时飞扬及烧损。 Na_2CO_3 除作为催渗剂外，还能与尿素反应，大致可表达如下：



由上述反应可看出，在盐浴中还有活性氮原子生成，只是渗碳温度高，活性氮原子浓度低，氮化效果低而已。同时，“603”渗碳剂虽然不直接采用氰盐，但在反应生成物中还是有少量氰盐存在，所以操作过程中仍需注意安全。

二、渗氮常用的无机物——氮及铵盐

通常状态下，氮是以分子状态存在，氮的分子由二原子组成（ N_2 ）。这两个原子间结合得非常牢固，两原子间以三对电子相连，即有三个共价键：



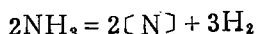
氮的不活泼性就是由于这种结构的稳定性所致。要使这样的分子分解，必需耗费大量的能量。所以一般不能直接用氮气作为渗氮剂，而是采用氨及某些含氮化合物作为渗氮剂。

1. 氨（ NH_3 ）

常温下氨是无色气体，具有强烈的刺激性臭味，比空气轻（若以空气的比重为1，则氨

的比重为0.59)。与其它气体物质相比,它很容易液化,例如在25℃时,10大气压的条件下,氨便可以压缩成为无色的液体。液氨常用钢瓶储藏和运输,使用时,将液氨减压,它就迅速蒸发成为氨气。在常压下液氨的沸点是-33.5℃。

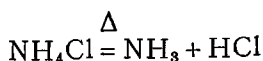
由实验得:在一大气压下温度在400℃以上时,氨基本上可以认为是完全分解,温度越高,分解得越完全。氨分解刚生成的活性氮原子,具有较高的能量。所以氨是气体渗氮的主要渗剂。氨作为渗氮剂的反应是:



也可以利用氨与一氧化碳等渗碳气体混合使用,进行碳、氮共渗。

2. 铵盐

氯化铵是热处理工艺中有时用到的一种铵盐。是一种白色晶体,比重1.53,易潮解,易溶于水,由于水解作用其水溶液呈酸性。氯化铵加热时极易分解,热分解反应如下:

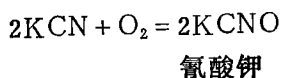
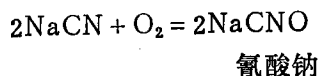


分解出来的气体与工件表面的钝化膜发生反应,结果,钝化膜被破坏,使工件表面保持洁净,从而活化了工件表面,加速了氮化过程。但 NH_4Cl 的分解产物 HCl 和 NH_3 部分随废气排出箱外,遇冷又会化合并凝固为 NH_4Cl 晶体。会使排气管堵塞,因此应注意清理。另外,使用 NH_4Cl 时,不能用镀锡(Sn)防护工件,因 HCl 会与 Sn 作用($2\text{HCl} + \text{Sn} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$),因此,非氮化面需改用镀镍防护。

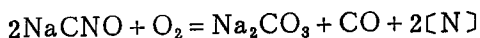
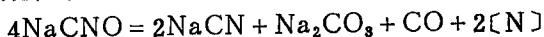
三、氰化常用的无机物—氰化物

热处理工艺中常用的氰化物是氰化钾和氰化钠。

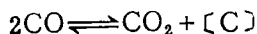
氰盐在空气中加热,会吸收空气中的氧而形成氰酸盐。



氰酸盐的热稳定性差,在高温下继续氧化和分解:



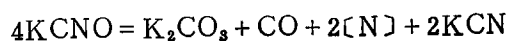
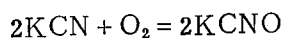
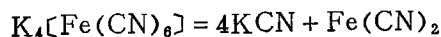
而

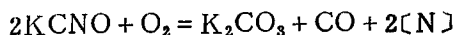


由 NaCNO 分解或氧化形成的活性原子 $[\text{C}]$ 和 $[\text{N}]$,可以渗入钢铁表面层,溶解在铁中,形成氮化铁(如 Fe_4N 、 Fe_2N)和碳化铁(Fe_3C)。

根据氰化物的上述特性,热处理生产中采用 NaCN 和 KCN 作为碳、氮共渗(或氰化)的渗剂。

生产中也采用黄血盐($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)作氰化剂,因为它在高温时分解产生 KCN ,所以也能提供活性碳、氮原子,反应如下:





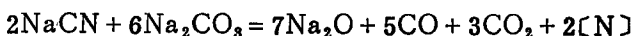
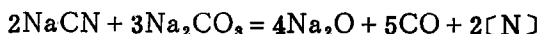
目前生产上常用的是气体氰化和液体氰化，尤其是中温气体氰化和中温液体氰化，高温液体氰化。

液体氰化的盐浴剂大多含有氰盐。表5-2列出一些氰化盐浴剂的成分：

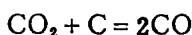
表 5-2 几种液体氰化盐浴剂的成分

组 分		NaCN	Na ₂ CO ₃	NaCl	BaCl ₂
含 量 (%)	高 温	1.0~2.5	—	8~10	86~88
		6~10	—	10	80~84
	中 温	25	15~20	55~60	—
	低 温	30	45	25	—
		50	32	18	—

氰盐如NaCN的作用是供给碳和氮原子，在中温和低温盐浴中，为了加速NaCN的反应，加入了一定量的Na₂CO₃（不超过25%），它的作用可表达如下：



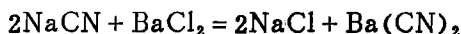
在生成物中有CO₂，CO₂有脱碳作用：



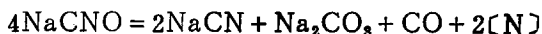
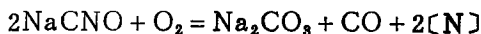
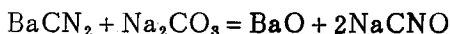
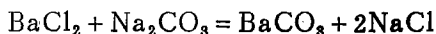
在中温和低温时，CO₂的脱碳作用还不大，但在高温时，CO₂的脱碳作用就大，因此，在高温氰化盐浴剂中不加入Na₂CO₃。

NaCl的作用主要是调节盐浴熔点，增加流动性。

BaCl₂的作用除提高盐浴熔点，减少盐浴剂在高温时的挥发损失外，还参加反应。BaCl₂能与NaCN作用生成氰胺基化钡(BaCN₂)和活性碳原子，因此能提高盐浴的渗碳能力：

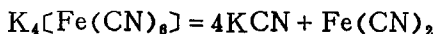


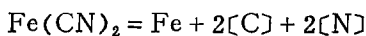
在高温氰化盐浴中虽没加入Na₂CO₃，但在NaCNO的氧化或分解产物中却有Na₂CO₃，而BaCl₂和BaCN₂能与Na₂CO₃作用生成BaCO₃和BaO：



部分BaCO₃和BaO可通过捞渣除去。这样，BaCl₂不仅能促进渗碳、渗氮，还能减少高温氰化盐浴中Na₂CO₃的有害作用。

固体氰化一般是低温氰化，渗剂为60~80% 木炭（直径3~6 mm），40~20% K₄[Fe(CN)₆]（脱水黄血盐）。K₄[Fe(CN)₆]加热分解生成活性碳和氮原子：





低温固体氰化质量较不稳定。

还有一种化学热处理，叫做软氮化。是一种快速氮化法。它的实质是低温(520~570℃)碳氮共渗。

液体软氮化(又叫盐浴软氮化)，所用的盐浴剂也是以氰盐为基础的。目前国内通常采用以尿素和碳酸盐为主要组分的盐浴剂，表5-3列出两种盐浴剂的成分：

表 5-3 液体软氮化常用盐浴组成

组 分	尿 素	Na_2CO_3	KCl	KOH
含 量 (%)	40	30	20	10
	60	20	20	—

加热时，尿素与碳酸盐反应生成氰酸盐，生成的氰酸盐继续氧化或者进行热分解，生成活性氮原子和碳原子，因此能进行碳氮共渗。

液体软氮化的缺点是盐浴中仍含有氰酸盐和氰盐，尿素利用率也较差，大量分解生成氨逸入空气中。

由于氰化物的毒性很大，危害工人健康，最近我国工业生产中已逐渐改用无毒物质来进行氰化处理(例如用尿素为介质的软氮化处理等)。

使用氰化物时的注意事项见第二章。

§5-2 化学热处理中常用的有机物

自然界存在的物质，一般可分为两大类，即无机物和有机物。以前我们讨论过的各种金属、非金属、酸、碱、盐、氧化物等都是无机物。本节我们简单讨论一下化学热处理中常用的另一类物质—有机化合物(简称有机物)。

有机化合物，最初是指由动、植物体中分出来的化合物，有机就是有“生命力”。这种唯心主义形而上学观点曾经一度阻碍了化学科学的发展。但历史的进程总是使辩证唯物主义不断取得胜利。今天，人工合成有机化合物已经广泛进行，成了一般的常识，有机化合物也就不是原来的含意了。但是这个旧名称还在沿用，人们还是把物质分成无机物与有机物两大类。

有机化合物就是含碳的化合物，绝大多数的有机物还含有氢。有机物中通常还含有氧、氮、硫等元素。但有些简单的含碳化合物如一氧化碳、二氧化碳、碳酸、碳酸盐及金属碳化物等具有典型无机物的性质，一般不列入有机化合物中。有机物的种类极其繁多，其数量远远超过无机物。

有机物与无机物比较有以下几个特点：

(1) 大多数有机物在空气中能够燃烧，燃烧后生成 CO_2 、 H_2O 等气体。在隔绝空气加热时，它们都能分解出C和 H_2 。

(2) 有机物的反应速度较慢。许多有机化学反应必须利用加热、加压和使用催化剂来加速反应。

有机化学反应不易进行完全，且副反应（即同样原料按其他途径生成另外的产物）的反应）比较多，因此反应复杂。

(3) 多数有机化合物的熔点、沸点比较低。

(4) 大多数有机物难溶于水，有机物分子一般极性很小或者完全没有极性，因此很难溶于强极性的水中，而易溶于非极性或弱极性的有机溶剂中，如苯、乙醚、氯仿、丙酮等。

一、烃

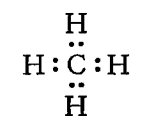
1. 甲烷 烷烃

(1) 甲烷

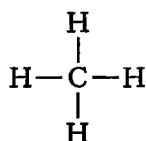
甲烷是无色无臭的气体，比空气轻，常压下要冷却到 -161.4°C ，才能转变为液体。甲烷难溶于水，但能溶于煤油、汽油等有机溶剂里。甲烷广泛存在于天然气、沼气、城市煤气及石油裂解气中。

甲烷的分子式为 CH_4 ，它是由碳和氢两种元素组成的。这种只由碳和氢两种元素组成的化合物，称为碳氢化合物，简称烃。甲烷是最简单的烃。

在甲烷分子中，碳原子最外电子层的4个电子，分别和4个氢原子的核外电子形成共用电子对。也就是说，碳和氢是以共价键结合。甲烷的电子式和结构式可表示如下：



甲烷电子式



甲烷结构式

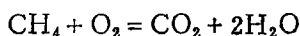
在甲烷的结构式中，每一短线“—”代表一个共价键。

实际上甲烷的分子结构是一个正四面体的立体结构，见图5-1。碳原子处在正四面体的中心，它的四个价键指向正四面体的四个顶点。一般为了方便，在写结构式时，把碳的四个键画在同一个平面上。

由于甲烷分子中的碳原子和氢原子以共价键结合，一般不易断裂，所以甲烷的化学性质比较稳定。在一般情况下，很难和酸、碱、氧化剂等起反应。但甲烷这种稳定性是相对的，在一定的条件下，甲烷也能发生下列反应。

① 甲烷的氧化反应

甲烷在空气中很容易燃烧，燃烧时产生蓝色火焰，并放出大量的热：



当空气中含有5~14%的甲烷时，遇火就会发生爆炸。煤矿矿井的坑道气中含有多量的甲烷，在旧社会，煤矿中经常发生爆炸事故，造成矿工的死亡，往往就是这个缘故。因此，使用甲烷时要注意安全。

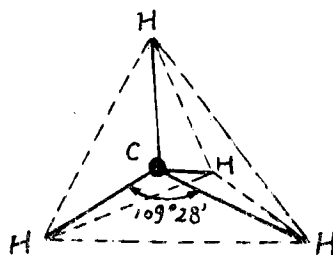
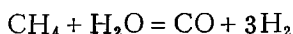
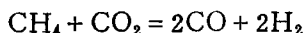
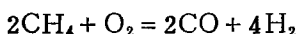


图5-1 甲烷分子的立体结构

甲烷经充分氧化后所生成的 CO_2 和 H_2O 均为氧化性气体，当空气（氧气）量不足时，剩余的 CH_4 会被进一步氧化：



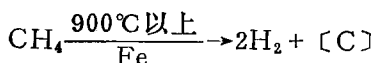
以上三个反应可归纳在一起，写成：



如果把空气与甲烷的混合比控制适当，则有可能得到主要成分为 CO 与 H_2 （还有随空气带入的 N_2 ）的气氛。将这种气氛通入热处理炉中可使钢铁工件在加热过程中不被氧化和不被脱碳，这种气氛在工业上称为保护气氛。

② 甲烷的热分解反应

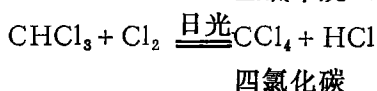
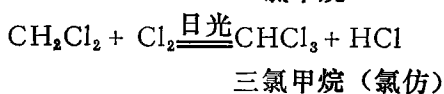
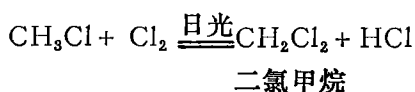
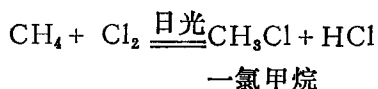
甲烷在 Fe 的催化下加热至 350°C 就开始分解，在渗碳温度（ 900°C 以上），在钢铁工件表面容易发生催化分解，产生的活性碳原子可以被钢件的表面吸收。



因此，甲烷可用作强的渗碳剂。

③ 甲烷的取代反应

在光线和高温条件下，甲烷分子中的氢原子可以被其他原子或原子团取代，这种反应叫做取代反应。例如，甲烷与氯气进行如下反应：



（2）烷烃

以上讨论了甲烷的性质，在热处理生产中，还用到一些性质和甲烷相似的烃，如丙烷、丁烷、液化石油气（主要为丙烷、丁烷）等。

乙烷、丙烷、丁烷的结构式见表5-4。

表 5-4 乙烷、丙烷、丁烷的结构式

名 称	乙 烷	丙 烷	丁 烷
结 构 式	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
结构简式	CH_3-CH_3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
分 子 式	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}

这类碳原子之间以单键相连成为链状、而碳原子其余价键都被氢原子所饱和的烃，称为饱和烃或烷烃。

从以上甲烷、乙烷、丙烷和丁烷的结构式中可以看出，每增加一个碳原子，就增加两个氢原子，因此烷烃的分子组成可以用 C_nH_{2n+2} 这个通式来表示。其中 n = 碳原子的数目。像这样具有同一个通式的一系列化合物称为同系物。

烷烃按其分子中所含碳原子数而称为“某”烷。碳原子数从一到十，用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸来表示，十一个碳原子以上则用中文数字表示。如称 C_8H_{18} 为辛烷、称 $C_{16}H_{34}$ 为十六烷。

从烃分子中去掉一个氢原子后所剩下的原子团叫做烃基。如甲烷(CH_4)去掉一个氢原子后叫做甲基(CH_3-)，乙烷(C_2H_6)去掉一个氢原子后叫做乙基(C_2H_5-)等。烃基可用符号R来表示，烃类化合物可表示为R-H或RH。

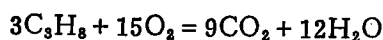
生产中常用的煤油、柴油、机油，都是一些含碳原子数不等的烷烃，它们是石油分馏的产品。

石油通常是褐色的粘稠液体，是多种烃类的混合物，主要是烷烃($C_1 \sim C_{45}$)。石油分馏就是利用各种烃的沸点不同，分离出各种沸点范围不同的产品，石油主要分馏产品如表5-5所示：

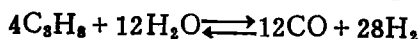
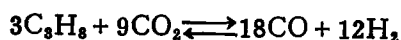
表 5-5 石 油 分 馏 的 主 要 产 品

名 称	烃分子中碳原子数	沸点范围 $^{\circ}C$	用 途
石 油 气	$C_1 \sim C_4$	40以下	化学工业重要有机合成原料，吸热式控制气氛原料
溶 剂 油	$C_5 \sim C_7$	40~100	油脂、橡胶、军用
汽 油	$C_8 \sim C_{11}$	70~200	汽车、飞机各种汽油内燃机
航空煤油	$C_9 \sim C_{14}$	150~250	喷气机燃料
煤 油	$C_{11} \sim C_{17}$	200~300	照明、燃料、工业洗涤剂
柴 油	$C_{15} \sim C_{19}$	270~350	轮船、重型汽车、拖拉机和各种柴油内燃机燃料
润 滑 油	$C_{16} \sim C_{20}$		各种机械润滑、淬火介质
凡 士 林	$C_{18} \sim C_{22}$		防锈、医药
石 蜡	$C_{20} \sim C_{24}$		肥皂、蜡纸、造型
沥 青	C_{24} 以上		铺路、防腐、绝缘、建筑材料

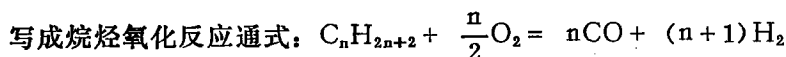
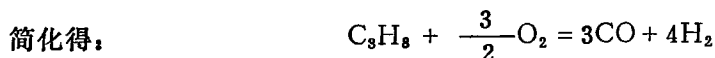
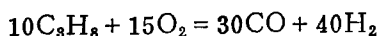
烷烃在空气中容易燃烧，如在高温下，将一定量的丙烷和空气混合，丙烷和空气中的氧作用：



空气不足时， C_3H_8 继续与 CO_2 和 H_2O 作用：



将以上三个反应归纳在一起为：



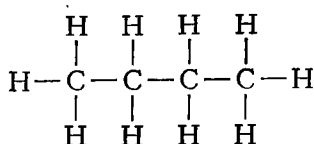
由于反应的可逆性，氧化后所得气氛除CO和H₂外，还有一定量的CO₂和H₂O。此外，高温时，烃类在氧化的同时，还要发生热解反应，因此所得的气氛，实际上是一种复杂的混合物。若控制反应条件，有可能使气氛中各种物质的含量，保持在所需的范围内。因此，烷烃（如丙烷、丁烷）可用作制备控制气氛的原料。

由于烷烃具有同一个通式，各相邻的两个烷烃之间都相差一个—CH₂—原子团，因此不难想像，烷烃的物理性质也应有一个规律性的变化，下面我们通过一些直链烃的物理常数来讨论这个问题。从表5-6可以看出，在烷烃的同系物中，随着分子量的增加，物质的性质也发生规律性的变化，这清楚地表明了物质由量变到质变的规律。

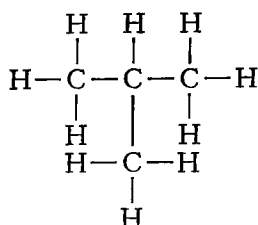
表 5-6 直 链 烷 烃 的 物 理 性 质

名 称	分子式	熔点°C	沸点°C	比重（液态时）	状 态
甲 烷	CH ₄	-182.5	-161.4	0.4240	气 体
乙 烷	C ₂ H ₆	-182.7	-88.6	0.5462	气 体
丙 烷	C ₃ H ₈	-187.1	-42.2	0.5724	气 体
丁 烷	C ₄ H ₁₀	-138.3	-0.5	0.5788	气 体
戊 烷	C ₅ H ₁₂	-129.7	36.1	0.6263	液 体
己 烷	C ₆ H ₁₄	-95.3	68.7	0.6594	液 体
辛 烷	C ₈ H ₁₈	-56.8	125.6	0.7028	液 体
癸 烷	C ₁₀ H ₂₂	-29.7	174.0	0.7299	液 体
十 二 烷	C ₁₂ H ₂₆	-9.6	216.2	0.7483	液 体
十 四 烷	C ₁₄ H ₃₀	5.5	252.5	0.7636	液 体
十 六 烷	C ₁₆ H ₃₄	18.1	286.5	0.7733	液 体
十 七 烷	C ₁₇ H ₃₆	22.0	303	0.7767	固 体
十 八 烷	C ₁₈ H ₃₈	28.0	317	0.7768	固 体

实验表明，有许多有机物具有相同的分子组成，但性质并不完全相同。例如，沸点分别为-0.5°C和-10°C的烷烃，它们的分子式都是C₄H₁₀。进一步研究指出，具有C₄H₁₀组成的烷烃，由于分子中原子的排列不同，有下列不同的两种结构：一种是碳原子排列成直链的，称为正丁烷，另一种是带有支链的，称为异丁烷；它们的结构分别为：



正丁烷 (沸点 -0.5°C)



异丁烷 (沸点 -10°C)

我们把这种分子组成相同, 而分子结构不同的化合物称为同分异构体, 这种现象叫做同分异构现象。当分子中碳原子数目增多时, 异构体的数目也随之增多。

在有机物中, 同分异构现象极为普遍, 这也是有机物数量众多的原因之一。

2. 烯烃和炔烃

在链状烃分子中, 如果和碳原子结合的氢原子比烷烃少, 则这类烃叫不饱和烃。烯烃和炔烃都是不饱和烃。

烯烃和具有相同碳原子数的烷烃相比, 每一个分子中少两个氢原子, 因此烯烃的通式为 C_nH_{2n} 。表5-7列出了一些烯烃的分子式及结构式。

表 5-7 一些 烯 烃 的 分 子 式 及 结 构 式

名 称	乙 烯	丙 烯	丁 烯
结 构 式	$ \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & = \text{C}-\text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{ccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & = \text{C} & - \text{C}-\text{H} \\ & & \\ & & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C} & = \text{C} & - \text{C} & - \text{C}-\text{H} \\ & & & \\ & & \text{H} & \text{H} \end{array} $
结 构 简 式	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
分 子 式	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8

从以上可以看出, 烯烃的分子结构特点是有碳碳双键。

炔烃和具有相同碳原子数的烷烃相比, 每一个分子中少四个氢原子, 和具有相同碳原子数的烯烃相比, 每一个分子中少两个氢原子, 因此炔烃的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 。表5-8列出了一些炔烃的分子式及结构式。

表 5-8 一些 炔 烃 的 分 子 式 及 结 构 式

名 称	乙 炔	丙 炔	丁 炔
结 构 式	$ \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} $	$ \begin{array}{ccc} & \text{H} & \\ & & \\ \text{H}-\text{C}\equiv\text{C} & - & \text{C}-\text{H} \\ & & \\ & & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{cccc} & \text{H} & & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}\equiv\text{C} & - & \text{C} & - \text{C}-\text{H} \\ & & & \\ & & \text{H} & \text{H} \end{array} $
结 构 简 式	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
分 子 式	C_2H_2	C_3H_4	C_4H_6

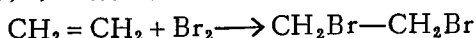
从表中可以看出, 炔烃的分子结构特点是有碳碳叁键。

烯烃和炔烃的命名与烷烃相似，也是以它们分子中所含碳原子数来命名的。

烯烃的碳碳双键中有一个是稳定的，同烷烃中的碳碳单键相似，而另一个键却不稳定，容易断裂。所以烯烃的化学性质比烷烃活泼。炔烃也是如此。它们的一些主要反应如下：

(1) 加成反应

烯烃在有催化剂存在时，在一般温度下就能与氢气、卤素等起化学反应。例如：

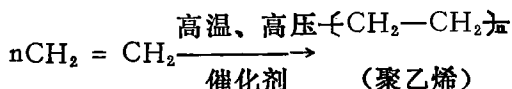


在进行气氛分析时，就可以利用溴水（溴的水溶液）来吸收气氛中的不饱和烃。

像这种化合物分子中的双键（或叁键）断开，两个碳原子分别同一价的原子或原子团相结合的反应叫做加成反应。

(2) 聚合反应

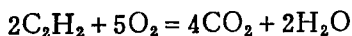
烯烃（或炔烃）不仅能与其它物质发生加成反应，而且它们的分子本身之间也能相互加成，形成分子量较大的化合物。例如，乙烯分子之间相互加成，生成长链分子：



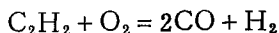
每个碳链所含的碳原子数可多达成千上万。这种由一种或两种以上的不饱和有机物分子经过加成反应形成分子量较高的化合物的反应称为聚合反应。参加反应的低分子化合物称为单体。反应式中的 n 代表长链分子中所含单体的平均数，叫做聚合度。随着反应条件的不同，可以得到不同聚合度（因而性质也有所不同）的产品。

(3) 氧化反应

烯烃和炔烃在空气中都易燃烧生成二氧化碳和水，并放出大量的热。如：



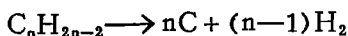
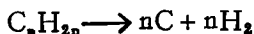
乙炔与氧气通过特殊燃烧管中生成的火焰可达3000℃以上，可用来切割和焊接金属。如果适当控制氧气的供应量，则会进行不完全燃烧，并放出大量的热：



由于生成的气氛是还原性的，因此可以用来进行火焰表面淬火。

(4) 热分解反应

烯烃（或炔烃）高温下也会发生热分解反应，其最终产物为碳和氢：



由于双键（或叁键）比单键结合得牢固，因此其热分解比同碳原子数的烷烃要困难一些。其热分解产物也是复杂的混合物。

3. 芳香烃

芳香烃存在于石油及煤焦油中，其中最简单、最重要的一种是苯（ C_6H_6 ）。

苯在常温下是无色、易挥发、易燃、有毒的液体，难溶于水，易溶于有机溶剂中。其分子是一种特殊的环状结构：