

钒钢冶金原理与应用

杨才福 张永权 王瑞珍 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

钢钢冶金原理与应用

杨才福 张永权 王瑞珍 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2012

内 容 提 要

钒是钢中经常添加的重要微合金元素及合金元素。本书全面系统地阐述了钒在钢中的物理冶金原理、钒钢的最新研究成果和应用的新进展。

本书首先介绍了钒的资源分布及其化合物、钒在钢中的物理冶金原理以及含钒钢中氮的有益作用；然后详细阐述了钒钢的生产工艺特点以及钒在各类钢铁产品中的开发应用现状，包括含钒钢的焊接性，钒微合金化的棒线材、型钢、非调质钢和热轧板带材等结构钢，含钒的弹簧钢、工具钢、耐热钢和不锈钢等合金钢；最后，简单介绍了钒在铸钢和铸铁中的作用以及应用情况。

本书对冶金企业、科研院所从事钢铁材料研究和开发的科技人员、工艺开发人员具有重要参考价值，也可供中、高等院校金属材料专业的师生、研究生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

钒钢冶金原理与应用/杨才福, 张永权, 王瑞珍编著. —北京:
冶金工业出版社, 2012. 6

ISBN 978-7-5024-5885-0

I. ①钒… II. ①杨… ②张… ③王… III. ①钒钢—钢铁
冶金 IV. ①TF762

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012) 第 130620 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjchs@cnmip.com.cn

责任编辑 李 梅 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 王贺兰 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-5885-0

三河市双峰印刷装订有限公司印刷; 冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销
2012 年 6 月第 1 版, 2012 年 6 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 25.5 印张; 624 千字; 396 页

99.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿信箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

1905 年，汽车大王亨利·福特（Henry Ford）目睹了一次很严重的车祸，意外地发现了具有较高硬度的含钒的特殊钢。采用这种钢制造汽车，不但可以大大减轻车体重量、减少原材料消耗、降低汽车制造成本，而且还可以显著提高汽车的强度。在以后几年的汽车比赛中，采用这种钢制造的汽车，战胜了所有的对手，从此这种含钒的钢在汽车中获得了广泛的应用，促进了汽车工业的发展，其中钒起了非常重要的主导作用。因此汽车大王亨利·福特曾说过一句名言：“如果没有钒，就不会有汽车。”特别是钒的提炼技术解决以后，在钢中加入百分之零点几的钒就能使钢的晶粒细化，赋予钢以硬度、强度、韧性、弹性和耐久性，广泛用于制造汽车的发动机、阀、弹簧、支撑弹簧、杆、芯棒、传动轴、齿轮等。由于极少量的钒就能使钢获得优良的性能，当时人们对钒在钢中的作用就有一个很形象的评价——钒是钢中的维生素。

随着钢铁工业的快速发展，钢中的维生素——钒，在提高钢铁材料经济效益和开发高性能新产品方面应用越来越广泛，起的作用也越来越大。

2010 年中国的粗钢产量已达 6.3 亿吨，占世界粗钢产量的 44.2%，中国的粗钢产量已经连续 15 年居世界第一。大量增加粗钢产量的同时，也消耗了大量的自然资源和能源，增加了环境的负担，因此提高钢的性能、减少用钢量、降低钢产量、减少排放是当前钢铁工业的重要任务。在解决这些问题的过程中，微合金化技术是一个很重要的手段。钢中添加的微合金化元素主要有钒、铌、钛等，利用其生成的碳氮化物产生析出强化和晶粒细化作用，大幅度提高钢的强度和综合性能，充分挖掘钢材的性能潜力，减少用钢量，减轻环境负担。

20 世纪 60 年代中期，世界各国的研究人员根据微合金化元素的固溶析出理论，开发出一系列采用铌微合金化的高强度低合金钢，并获得了广泛的应用。从制造工艺上看，铌微合金化钢的特点是普遍采用在奥氏体未再结晶区控制轧制，使奥氏体产生较大变形并被拉成“薄饼”状，通过增加奥氏体晶界面

积和形变储能,获得相变后细小的铁素体晶粒。这种工艺方法适用于大量扁平材的生产。在研制高强度钢时,通常采用的不是单一的铌微合金化,而是铌-钒复合微合金化方法,以获得更高的强度。由于奥氏体未再结晶区控制轧制的温度较低,轧制压下率又较大,要求轧机必须有足够大的轧制力,传统的老轧机轧制力不足,为适应铌微合金化钢奥氏体未再结晶区控制轧制工艺的要求,必须对老轧机进行技术改造,在增加轧制力的同时,还需增设控制冷却装备。

20 世纪 80 年代,根据再结晶控制轧制理论,研究人员开发了一系列采用钒微合金化的低合金高强度钢,立即受到各国钢铁材料界的普遍关注,同时也获得了广泛的应用。在生产工艺上,钒微合金化钢的特点是采用温度较高的奥氏体再结晶区的再结晶控制轧制,取代含铌钢的温度较低的奥氏体未再结晶区控制轧制。利用奥氏体的重复再结晶,经过足够的轧制道次后,通过再结晶奥氏体被充分细化,再加上含钒钢中奥氏体析出的碳氮化物促进晶内铁素体(IGF)形核效果,相变后可获得与铌微合金化钢相同的晶粒细化效果(约 $4.0\mu\text{m}$),它克服了含铌钢必须采用低温、大压下率、大轧制负荷以及待温停留时间较长等条件的制约,提高了生产效率,改善了经济性。

钒微合金化钢在实际生产中具有明显的技术优势,主要特点归纳如下:

(1) 钒的溶解温度低(即溶解度高),在常规的加热温度下钒很容易固溶在钢中;

(2) 钒是微合金化元素中最主要的析出强化元素;

(3) 在氮的配合下,钒的碳氮化物不但能在高温奥氏体区析出,阻止奥氏体晶粒长大,增加相变核心,而且能在温度较低的铁素体区析出,增加晶内铁素体的生核位置,细化铁素体晶粒,因此微合金化元素钒又是组织细化的重要元素;

(4) 钒能改造氮,通过形成氮化钒,把钢中的有害元素氮改造为有利的廉价的合金元素:反过来说,氮能促进碳氮化钒析出,将钢中绝大部分(约 70%)以固溶形式存在的钒转变为析出钒,节约了合金元素,降低钢的生产成本;

(5) 钒微合金化钢最适合占钢材总产量 50% 以上的长型材(螺纹钢、角钢、槽钢、工字钢、U 型钢、T 字钢、H 型钢、圆钢、重轨、轻轨等)的生产。

长型材的生产具有轧制温度高、变形道次多、压下量小的工艺冶金特性，它与钒微合金化钢的工艺特性完全吻合，所以钢中添加适量钒是高强度长型材的最佳选择。

由于钒微合金化钢的一系列优点，近些年来，在世界范围内采用高温再结晶控制轧制的钒微合金化钢获得了迅速的发展和应用，特别是我国的钢铁界，目前正在大力推广和应用钒微合金化钢，并已取得了显著的经济效益和社会效益。为适应钒微合金化钢迅速发展的形势，促进含钒钢的研究开发和应用，我们特意编写了《钒钢冶金原理与应用》这本书，深入介绍了钒在钢中的冶金原理，归纳了钒钢的最新研究成果，总结了钒钢的推广应用。

全书共分9章：

第1章 介绍了钒的资源分布及其化合物；

第2章 介绍了钒在钢中的物理冶金原理；

第3章 描述了钒在钢中奥氏体、铁素体、贝氏体等不同显微组织中的析出行为；

第4章 概述了氮在钒钢中的强化作用、细化晶粒作用，以及增氮含钒钢的应用和钒的节约；

第5章 阐述了含钒钢的生产工艺特性及其与组织性能的关系；

第6章 介绍了含钒钢的焊接性；

第7章 介绍了钒微合金化的棒线材、型钢、非调质钢和热轧板带材等结构钢；

第8章 介绍了含钒的弹簧钢、工具钢、耐热钢和不锈钢等合金钢；

第9章 介绍了含钒的铸铁和铸钢。

本书全面系统地阐述了钒在钢中的物理冶金原理、钒微合金化及合金化钢的最新研究成果和应用的新进展，它对从事含钒钢研究的技术人员开发高级钢铁材料、对高等院校的教学及微合金化基础理论的研究、对生产含钒钢的钢铁企业生产高质量的钢铁材料、对于设计及建筑部门合理设计和使用含钒钢等都有很好的参考价值。

本书由中国钢研科技集团有限公司杨才福、张永权和王瑞珍编著，潘涛和柴锋同志也参加了本书的撰写工作。其中，第1~3章由杨才福撰写，第4、5

章由张永权撰写，第6章由柴锋撰写，第7章由杨才福、王瑞珍、潘涛和柴锋撰写；第8章由潘涛和柴锋撰写，第9章由王瑞珍撰写。本书各章节的所有内容分别经过雍岐龙教授、刘国权教授、王祖滨教授、张万山教授、梅东升教授、程世长教授、陈再枝教授的审阅，他们提出的宝贵意见作者在书中均予采纳，在此深表谢意。中国钢研科技集团有限公司的姜杉、马跃、师仲然等同志在本书的编著过程中给予了有力的协助，冶金工业出版社的相关出版人员为本书的出版付出许多心血，作者在此一并表示感谢。

特别是作者由衷地感谢国际钒技术委员会对于出版本书的支持。国际钒技术委员会的 David Milbourn 先生和 Li Yu 女士为本书提供了大量的参考技术资料，并对本书内容提出许多宝贵建议，使得本书的内容更加充实。国际钒技术委员会还为本书提供出版资金上的资助，使得本书可以顺利地与读者见面。

作者力图使本书的内容尽可能丰富，但由于涉及知识领域宽泛以及作者水平有限，书中不妥和疏漏之处，希望广大读者不吝指正。

作 者
2012 年 3 月

目 录

1 绪论	1
1.1 钒的发现及资源分布	1
1.2 钒及其化合物的特性	2
1.2.1 金属钒	2
1.2.2 氧化物	3
1.2.3 碳化物和氮化物	5
1.2.4 钒酸盐	6
1.2.5 钒的毒性	8
1.3 钒的生产和应用	9
1.4 含钒钢的发展	10
1.5 钒钢的技术经济性和环境优势	12
参考文献	13
2 物理冶金基础	16
2.1 热力学基础	16
2.1.1 固溶度	17
2.1.2 热力学计算模型	23
2.2 析出动力学	28
2.2.1 析出相变的动力学理论	28
2.2.2 碳氮化钒析出动力学计算和实验结果	29
2.2.3 碳氮化钒的 Ostwald 熟化	34
2.3 微合金化对奥氏体的调控作用	36
2.3.1 奥氏体晶粒尺寸的控制	36
2.3.2 钒对形变奥氏体再结晶的影响	42
2.3.3 钒对奥氏体-铁素体相变的影响	44
参考文献	46
3 钒在钢中的析出	51
3.1 析出相类型	51
3.2 奥氏体中的析出	52
3.2.1 夹杂物上的析出	52
3.2.2 奥氏体晶界上的析出	54

3.2.3 奥氏体晶内的析出	54
3.3 铁素体中的析出	57
3.3.1 纤维状析出	57
3.3.2 相间析出	58
3.3.3 随机析出	64
3.4 贝氏体中的析出	69
3.5 回火过程中的析出	72
3.6 析出强化作用	73
参考文献	76
4 氮在含钒钢中的作用	81
4.1 氮的强化作用	81
4.1.1 间隙式固溶强化	81
4.1.2 析出强化	82
4.2 氮对细化晶粒的作用	84
4.2.1 氮促进晶内铁素体的形核	84
4.2.2 提高相变细化比率	85
4.3 氮对析出的影响	86
4.3.1 氮促进钒的析出	86
4.3.2 氮对奥氏体中析出的影响	87
4.3.3 氮对铁素体中析出的影响	90
4.4 钒的节约	92
4.4.1 建筑用钢筋	92
4.4.2 H 型钢	93
4.4.3 非调质钢	93
4.5 钒-氮微合金化的实际应用	94
4.5.1 钒-氮微合金化在组织细化中的应用	94
4.5.2 钒-氮微合金化在析出强化中的应用	97
参考文献	98
5 钒钢的工艺特性及其与组织性能的关系	101
5.1 钒钢的工艺特点	101
5.2 连铸工艺	103
5.3 热机械控制工艺 (TMCP)	106
5.3.1 再结晶控制轧制工艺	106
5.3.2 控制轧制工艺	110
5.3.3 第三代 TMCP 工艺	111
5.3.4 TMCP 轧制过程中的组织演变	113
5.3.5 TMCP 材料的工艺与性能的关系	115

5.3.6 TMCP 工艺的实际应用	117
5.4 钒钢的热处理	124
5.4.1 调质热处理	125
5.4.2 正火热处理	127
参考文献	129
6 含钒钢的焊接性	132
6.1 钒对焊接热裂纹和冷裂纹的影响	132
6.1.1 热裂纹	132
6.1.2 冷裂纹	133
6.2 钒在焊接热影响区中的硬化特性	134
6.3 钒在焊接热影响区中的作用	136
6.3.1 钒的碳氮化物在焊接热影响区中的溶解度	136
6.3.2 钒对焊接粗晶区原始奥氏体晶粒尺寸的影响	137
6.3.3 钒对焊接粗晶区相变的影响	138
6.3.4 钒对焊接热影响区组织的影响	138
6.3.5 钒对焊接热影响区韧性的影响	141
6.4 合金元素对含钒钢焊接热影响区组织及韧性的影响	143
6.4.1 氮元素的影响	143
6.4.2 铝元素的影响	146
6.4.3 铌元素的影响	147
6.4.4 钛元素的影响	147
6.5 焊接热输入对含钒钢焊接热影响区组织及韧性的影响	148
6.5.1 热输入对焊接热影响区组织的影响	148
6.5.2 热输入对焊接热影响区韧性的影响	151
参考文献	152
7 钒微合金化结构钢	154
7.1 线材和棒材	154
7.1.1 热轧钢筋	154
7.1.2 高碳硬线钢	161
7.1.3 高强度热处理 PC 棒	170
7.2 微合金非调质钢	170
7.2.1 合金化和工艺特点	171
7.2.2 钒和氮的作用	171
7.2.3 硫含量的影响	179
7.2.4 各国非调质钢的研发和生产	181
7.3 型钢	187
7.3.1 型钢的种类	187

7.3.2	型钢的组织性能均匀性	191
7.3.3	钒微合金化技术在型钢中的应用	196
7.4	热轧钢板和带钢	208
7.4.1	钒在热轧板带钢中的作用	208
7.4.2	含钒热轧板带钢品种	221
7.5	薄板坯连铸连轧高强度带钢	237
7.5.1	薄板坯连铸连轧工艺的冶金学特征	238
7.5.2	薄板坯连铸连轧工艺的微合金化要求及钒微合金化	240
7.5.3	薄板坯连铸连轧钒微合金化技术的研究与开发	242
7.5.4	薄板坯连铸连轧含钒高强度钢的生产实践及应用	258
7.6	冷轧钢板	264
7.6.1	高强度低合金钢	266
7.6.2	超低碳 IF 钢	268
7.6.3	双相钢	274
7.6.4	相变诱发塑性钢	278
7.6.5	孪晶诱发塑性钢	282
7.7	无缝钢管	286
7.7.1	无缝钢管的工艺特征	286
7.7.2	热轧态和正火态无缝管	287
7.7.3	调质态无缝管	292
7.7.4	含钒无缝管的品种	292
参考文献		295
8	含钒合金钢	308
8.1	合金结构钢	308
8.1.1	分类及特点	308
8.1.2	钒在合金结构钢中的作用	309
8.1.3	弹簧钢	311
8.1.4	高强度紧固件用钢	315
8.2	工具钢	320
8.2.1	合金工具钢	320
8.2.2	高速工具钢	329
8.2.3	粉末冶金工模具钢	342
8.3	耐热钢	344
8.3.1	钒在耐热钢中的作用	345
8.3.2	常用含钒耐热钢牌号	347
8.3.3	典型含钒耐热钢的应用	350
8.4	不锈钢	363
8.4.1	钒在不锈钢中的作用	363

8.4.2 钒在不锈钢中的应用	366
参考文献	367
9 含钒铸铁和铸钢	370
9.1 铁-碳-钒系三元相图	370
9.2 含钒铸铁	371
9.2.1 钒在铸铁中的存在形式及作用	372
9.2.2 含钒铸铁的组织与性能	373
9.2.3 含钒铸铁的应用	377
9.2.4 含钒铸铁的新进展	378
9.3 含钒铸钢	380
9.3.1 钒在铸钢中的存在形式	380
9.3.2 钒对铸钢组织和性能的影响	381
9.3.3 含钒铸钢的应用	383
9.3.4 含钒微合金化铸钢	384
9.3.5 一些含钒铸钢品种及牌号	386
参考文献	394
关键术语索引	395

1 绪 论

1.1 钒的发现及资源分布

钒（元素符号 V）是过渡族金属元素，在元素周期表中属 VB 族，原子序数为 23，相对原子质量为 50.9415^[1]。

1801 年西班牙矿物学家德里奥（A. M. Del Rio）在研究墨西哥的铅矿时，发现了一种新元素。这种元素的盐类在酸溶液中加热时呈红色，所以当时把它命名为赤元素（Erthronium）。当时有人认为这种红色物质可能是一种铬的不纯物，可能是铬酸铅，德里奥后来接受了这种解释，从而错过了证明钒元素的计划。

1830 年瑞典化学家塞夫斯托姆（N. G. Sefstrom）在研究瑞典铁矿的铁渣时得到了氧化钒，发现了钒的存在，并以希腊神话中美丽女神“凡娜迪丝”（Vanadis）的名字给这种新元素起名叫钒。此后不久，德国化学家沃勒（F. Wohler）证明塞夫斯托姆发现的钒与德里奥发现的赤元素是同一元素。塞夫斯托姆的导师、瑞典著名的化学家贝采里乌斯（J. J. Berzelius）对塞夫斯托姆发现的这种新元素产生了浓厚兴趣，他在国际上宣布了塞夫斯托姆的发现。随后，塞夫斯托姆、沃勒、贝采里乌斯等人对钒盐开展了大量的研究工作，但他们的工作只限于钒的化合物的化学特性研究，始终没有分离出单质钒。直到 1867 年，在塞夫斯托姆发现钒三十多年后，英国化学家罗斯科（H. Roscoe）用氢气还原氯化钒才第一次制得了金属钒。罗斯科通过大量的研究制备出 V_2O_5 、 V_2O_3 、VO、 $VOCl_3$ 、 $VOCl_2$ 和 $VOCl$ 等化合物，为钒化学奠定了基础。直到 19 世纪末 20 世纪初，随着研究工作的不断深入，人们开发出了钒铁的生产技术，并发现钒在钢中能够改善钢的力学性能，钒在工业上才获得广泛应用^[2~6]。

钒是地球上广泛分布的稀有金属元素，其含量约占地壳的 0.02%^①，排在金属元素的第 22 位，比铜、锡、锌、镍的含量都多。但是钒的分布很分散，几乎没有含量较多的矿床。自然界中的钒主要是以各种矿物形式存在，目前世界上发现的含钒矿物有 70 多种，但具有开采价值的矿物只有少数几种。在钒的矿物中，最有开采意义的矿物有以下几种：

（1）钒钛磁铁矿。钒钛磁铁矿中的钒主要以 $FeO \cdot V_2O_3$ 尖晶石形态存在，是目前世界上生产钒的最主要的工业原料。一般原矿中钒含量水平为 0.1% ~ 2% V_2O_5 。

（2）钒云母。这是一种复杂的硅铝酸盐，在纯矿物中含有 16% V_2O_5 ，而矿石中的钒含量为 1% ~ 3% V_2O_5 。

（3）复合金属矿。这类矿石中含有铀、镭、铜、铅、锌、锰、钼等，种类包括钒铅矿、钒铅锌矿、钾钒铀矿等。含钒铝土矿也属于这一类矿床的变种。其中的钾钒铀矿是一

① 凡未经注明的百分含量均为质量分数。

种钾铈的钒酸络盐，它的化学式为 $K_2O_2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot (1 \sim 3) H_2O$ ，呈浅黄色或浅绿黄色，矿石中钒含量为 $1.5\% \sim 2.0\% V_2O_5$ ，美国科罗拉多高原等地是这种矿物的主要产地，在提铈的同时可制得 V_2O_5 。

(4) 碳质页岩（石煤）。这是一种结构复杂的矿，一般还含有镍、钼、铀等金属元素，钒含量为 $0.1\% \sim 1.5\% V_2O_5$ 。矿石中的钒品位与地质年代和矿化条件有关，含碳较高的矿层钒含量较高，以硅质页岩为主的矿层品位较低。

(5) 石油伴生矿。这种矿寄生在原油中，中美洲和中东国家拥有大量的这种石油伴生矿。1t 原油中钒含量为 $20 \sim 150gV_2O_5$ ，有的可高达 $300 \sim 400gV_2O_5$ 。

世界钒资源主要分布在南非、俄罗斯、中国、澳大利亚等国家。各国钒资源的统计数据差异较大。根据美国地质调查局最新的统计资料^[7]，世界钒资源的总储量约 6300 万吨，其中仅有 1300 多万吨是可开采储量，有 3800 多万吨为未来可开采的保有储量。按目前的储量和消耗，地球上的钒资源可供使用约 300 年。俄罗斯、南非、中国、美国是世界上钒储量最大的国家，钒资源主要集中在钒钛磁铁矿中。

我国的钒资源十分丰富，资源储量列在世界前三位，主要为钒钛磁铁矿和碳质页岩（石煤）矿。四川攀枝花地区和河北承德地区是我国最大的钒矿产地，主要是钒钛磁铁矿。地质普查结果表明，我国四川攀西地区发现钒钛磁铁矿储量有 100 亿吨，折合 V_2O_5 钒储量 1700 多万吨；河北承德地区发现的钒钛磁铁矿储量达到 80 亿吨以上，折合 V_2O_5 钒储量有 800 万吨。我国含钒的石煤矿储量也相当丰富，据资料介绍，仅湖南、湖北、江西、安徽、浙江、贵州、陕西 7 省的石煤矿就含有 1.17971 亿吨 V_2O_5 。但石煤中钒的品位相差悬殊，一般 V_2O_5 含量在 $0.13\% \sim 1.2\%$ 。在已发现的石煤矿中，小于边界品位（ $0.5\% V_2O_5$ ）的占 60%。按目前的技术水平，品位达到 0.8% 以上才有开采价值。

1.2 钒及其化合物的特性

1.2.1 金属钒

金属钒呈银灰色，具有体心立方晶体结构，钒的晶体结构如图 1-1 所示，点阵参数 $0.30231nm$ ，原子半径为 $0.13112nm$ 。钒常见化合价为 +5、+4、+3、+2，其中 5 价钒的化合物最稳定。钒理论摩尔体积为 $0.836119 \times 10^{-5} m^3/mol$ ，理论密度为 $6.093g/cm^3$ 。钒的熔点很高，接近 $1900^\circ C$ ，与铌、钽、钨、钼并称为难熔金属。纯钒具有良好的延展性和可锻性，常温下可制成片、丝和箔。钒呈弱顺磁性，是电的不良导体。

常温下钒的化学性质比较稳定，但在高温下能与碳、硅、氮、氧、硫、氯等非金属元素生成化合物。例如：空气中加热钒在不同温度下可生成各种氧化物； $180^\circ C$ 温度下钒可与氯化氢生成四氯化钒；温度超过 $800^\circ C$ 时钒可与氮反应生成氮化钒； $800 \sim 1100^\circ C$ 高温下钒与碳生成碳化钒。钒具有较好的耐腐蚀性能，空气中不被氧化，耐淡水和海水侵蚀，亦能耐盐酸、稀硫酸和碱溶液的侵蚀，但可溶于氢氟酸和强氧化性酸溶液，如硝酸、王水、浓硫酸和浓氯酸等。空气中熔融的碱

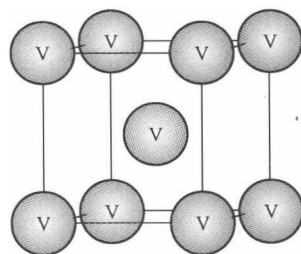


图 1-1 钒的晶体结构

金属碳酸盐可将金属钒溶解生成相应的钒酸盐。金属钒的物理性质见表 1-1。

表 1-1 金属钒的物理性质

性 质	数 据	性 质	数 据
相对原子质量	50.9414	热焔(0 ~ 100℃)/J · mol ⁻¹	24.62
熔点/℃	约 1900	超导转变温度/K	5.13
沸点/℃	3380	再结晶温度/℃	800 ~ 1000
密度/g · cm ⁻³	6.11	蒸汽压(1393 ~ 1609℃)/kPa	$R\ln P = 121950/T - 5.123 \times 10^{-4}T + 38.8$
正弹性模量(20℃)/GPa	126.7		
切变弹性模量/GPa	46.7	摩尔焔(20℃)/kJ · mol ⁻¹	5.27
泊松比	0.365	摩尔熵(20℃)/kJ · (mol · °C) ⁻¹	29.5
质量热容(20℃)/J · (kg · K) ⁻¹	533.72	摩尔升华潜热/kJ · mol ⁻¹	541.0
热导率(20℃)/W · (m · K) ⁻¹	30.98	摩尔蒸发潜热/kJ · mol ⁻¹	458.6
线膨胀系数(0 ~ 100℃)/°C ⁻¹	8.3×10^{-6}	摩尔熔化潜热/kJ · mol ⁻¹	16.02
电阻率(20℃)/μΩ · cm	24.8 ~ 26	热中子吸收横截面/b	4.7 ± 0.02
电阻温度系数/Ω · cm · °C ⁻¹	$(2.18 \sim 2.76) \times 10^{-8}$	快中子俘获横截面/b	0.003

1.2.2 氧化物

钒有多种氧化物，由 V-O 二元相图^[8~10]可知，已知的钒氧化物有 V₂O₂、V₂O₃、V₂O₄、V₂O₅、V₃O₅、V₃O₇、V₄O₇、V₄O₁₁、V₅O₉、V₆O₁₁、V₆O₁₃等，见图 1-2。工业上大量使用的钒氧化物主要是有 V₂O₅、V₂O₃、V₂O₄，其中 V₂O₅ 是应用最广的钒氧化物，下面主要介绍这三种工业上常用的钒氧化物。

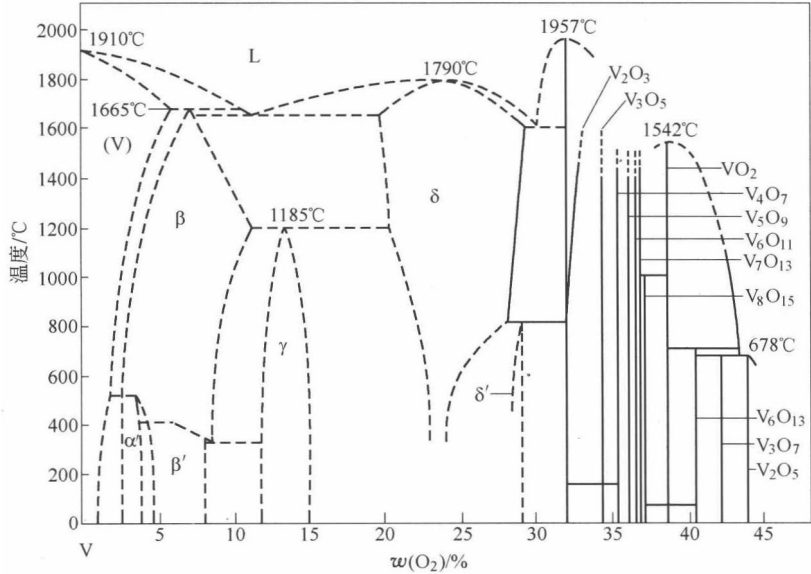


图 1-2 V-O 二元相图

(1) 五氧化二钒 (V_2O_5)。五氧化二钒为橙黄色或红棕色晶体粉末, 斜方晶体结构, 无味、无臭、有毒, 微溶于水 (约 0.07g/L), 溶液呈微黄色。在约 670℃ 时熔融, 冷却后结晶成黑紫色正交晶系的针状晶体。700℃ 以上, 五氧化二钒显著挥发, 其蒸气压随温度升高直线上升。五氧化二钒是两性氧化物, 但主要是酸性的。溶解在极浓的氢氧化钠溶液中可得到一种含有八面体钒酸根离子 VO_4^{3-} 的无色溶液。

五氧化二钒晶体中稳定地存在着脱除氧原子而得的阴离子空穴, 因此, 在 700 ~ 1125℃ 温度范围内, 五氧化二钒能够分解放出氧:



这是五氧化二钒的一种重要特性, 可作为许多有机和无机反应的有效催化剂。

五氧化二钒是工业上用量最大的重要钒氧化物。工业用五氧化二钒的生产通常是由含钒矿石、钒渣、含钒油渣和煤灰等原料中提取, 制得粉状或片状五氧化二钒。用它做原料可进一步制取钒合金, 如钒铁合金、钒铝合金等。少量的五氧化二钒可作为催化剂使用。

(2) 三氧化二钒 (V_2O_3)。三氧化二钒是灰黑色有光泽的晶体粉末, 晶体结构为 α - Al_2O_3 型的菱面体晶格。其熔点很高 (2070℃), 属于难熔化合物, 并具有导电性。它是碱性氧化物, 溶于酸生成蓝色的三价钒盐 $[V(H_2O)_6]^{3+}$ 离子。在空气中缓慢氧化, 在氯气中迅速被氧化, 生成三氯氧钒和五氧化二钒。常温下暴露于空气中数月后, 变成青蓝色的二氧化钒。三氧化二钒不溶于水和碱, 是强还原剂。

三氧化二钒具有金属-非金属转变的性质, 低温相变特性好, 电阻突变可达 6 个数量级, 还伴随着晶格和反铁磁性的变化, 低温为单斜反铁磁性半导体组。三氧化二钒具有两个相变点: 150 ~ 170K 和 500 ~ 530K, 其中的高性能低温相变使其在低温装置中有着广阔的应用前景。

工业上三氧化二钒是通过用氢气、一氧化碳、氨气、天然气、煤气等还原五氧化二钒或钒酸铵来制取。三氧化二钒一般用作生产高钒铁的原料 (80% FeV), 也用于化工催化剂。

(3) 二氧化钒 (VO_2 或 V_2O_4)。二氧化钒是深蓝色晶体粉末, 正方晶体结构, 温度超过 128℃ 时转变为金红石型结构。二氧化钒是两性氧化物, 溶于酸和碱。在强碱溶液中可生成多种 $M_2V_4O_9$ 或 $M_2V_2O_5$ 四价亚钒酸盐。二氧化钒溶于酸中时不能生成四价钒离子, 而生成正二价钒氧基离子 (VO^{2+})。钒氧基离子在水溶液中呈浅蓝色, 钒氧基盐如 $VOSO_4$ 、 $VOCl_2$ 在酸性溶液中非常稳定, 煮沸也不分解。

与三氧化二钒相似, 二氧化钒也具有金属-非金属转变的性质, 这是 20 世纪五六十年代被发现的。这种材料发生相变时, 光学和电学性质会发生明显的变化: 低温下, 在一定的温度范围内材料会突然发生从金属性质转变到非金属 (或半导体) 性质, 同时还伴随着晶体在纳秒级时间范围内 (约 20ns) 向对称形式较低的结构转化, 光学透过率也同时从低透过转变为高透过。

二氧化钒是钒的氧化物中研究最多的一种, 因为其相变温度在 340K (67℃), 最接近室温, 具有较大的应用潜力。二氧化钒的薄膜形态不易受反复相变的损坏, 因此, 二氧化钒薄膜受到更广泛的研究。

二氧化钒可通过 V_2O_5 与草酸共溶进行还原反应来制取, 也可由 V_2O_5 或 V_2O_3 与 C、CO 等还原剂的还原反应来制备。工业上可用气体还原钒酸铵和 V_2O_5 来制得。二氧化钒是一种热敏功能材料, 由于其优越的光、电、磁性能, 在微电子和光电子领域有很多应用, 可用于制造热电开关、磁开关、光开关、时间开关、全息存储材料、非线性电阻材料、各种传感器等。

1.2.3 碳化物和氮化物

钒的碳化物、氮化物是钒在钢中发挥作用的关键。目前在钢铁工业中消耗钒占钒总消耗量的 90% 以上, 其主要用途是通过钒在钢中与碳、氮反应形成钒的碳化物、氮化物而起作用的。钒的碳化物、氮化物在钢中起到强烈的沉淀强化和晶粒细化的作用。

(1) 碳化钒。由钒-碳系二元相图^[6]可知, 钒与碳生成两种化合物 VC 和 V_2C , 见图 1-3。VC 存在于 43% ~ 49% C (摩尔分数) 的区间, 为 NaCl 型的面心立方晶体结构。 V_2C 存在于 29.1% ~ 33.3% C (摩尔分数) 的区间, 为密排六方晶体结构。这两种化合物的物理性质, 见表 1-2。

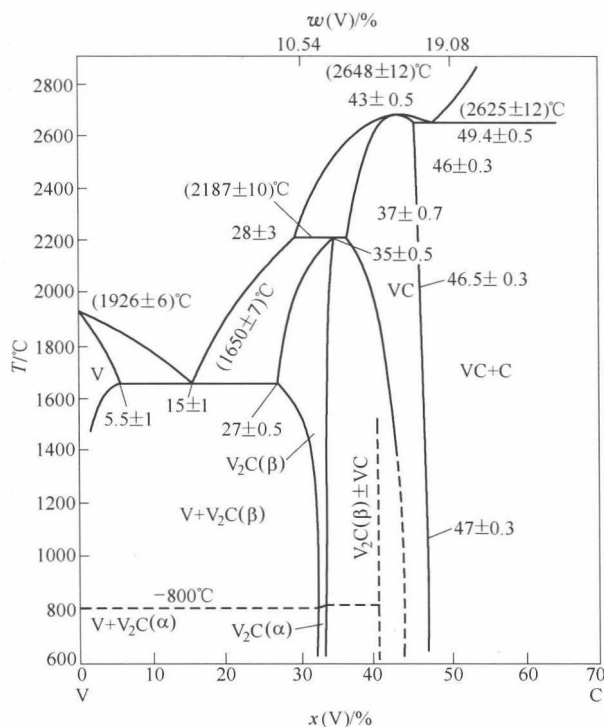


图 1-3 钒-碳二元相图^[6]

表 1-2 化合物 VC 和 V_2C 的性质

化合物	颜 色	晶体结构	晶格参数/nm	熔点/°C	密度/ $g \cdot cm^{-3}$
VC	暗黑色	面心立方	$a = 0.418$	2830 ~ 2648	5.649
V_2C	暗黑色	密排六方	$a = 0.2902, c = 0.4577$	2200	5.665