

钒及其在黑色冶金 中的应用

[苏联] H. П. 利亚基舍夫等著

崔可忠 崔润炯 何其松 曹川保译
何有谨 钟训信校

前 言

《钒及其在黑色冶金中的应用》一书总结了近十年来有关矿石提钒及钒在黑色冶金中的应用方面所完成的研究工作。本书介绍了钒及其与钢中其它元素的化合物的物理化学性能，钒氧化物渣系，含钒矿石及其选矿、加工、化学处理和制取 V_2O_5 的方法，钒对钢和合金性能的影响，含钒钢和合金的生产方法以及测定黑色冶金材料中钒含量的化学分析原理。

冶金部钒钛钢办公室根据我国科研和生产的需要，组织人力翻译了这本书，供全国有关企业、科研院、所和高等学校的科技人员参考。

由于我们翻译水平有限，可能有错漏处，敬请读者批评指正。冶金部钒钛钢办公室曾对此书的出版给予大力支持，在此表示诚挚的谢意。

冶金工业部攀枝花钢铁研究院

1987年7月

目 录

绪 言

第一章 钒及其化合物的物理化学性质

1. 金属钒的性质 (1)
2. 钒与铁的相互作用 (5)
3. 钒与氧的相互作用 (7)
4. 钒与碳的相互作用 (12)
5. 钒与氮的相互作用 (16)
6. 钒与硅的相互作用 (18)
7. 钒与铝的相互作用 (21)
8. 钒与合金元素的相互作用 (22)
9. 钒与硫、磷和有色金属的相互作用 (26)
10. 含钒氧化物的渣系 (28)

第二章 含钒原料及其加工方法

1. 钒的矿物和矿石 (37)
2. 从钛磁铁矿中提取钒渣 (42)
3. 钒渣的加工 (49)
4. 其它种类的含钒原料的处理 (61)

第三章 含钒铁合金和中间合金

1. 对钒铁质量的要求 (72)
2. 铝热法冶炼钒合金 (77)
3. 硅热法冶炼钒铁和硅钒铁 (90)
4. 碳热法冶炼钒合金 (100)
5. 氮化钒合金 (105)

第四章 高强度结构钢

1. 低碳结构钢中的钒 (109)
2. 结构钢的化学成分和性能 (113)
3. 含钒低合金钢的生产工艺 (137)

第五章 机器制造用钢

1. 用途广泛的铬钒调质钢 (141)
2. 铁路运输用钢 (153)
3. 板簧——弹簧钢 (157)
4. 冷轧辊用钢 (161)
5. 耐热锅炉钢 (168)
6. 耐热钢和合金钢 (183)
7. 高度无磁性钢 (201)

第六章 工具钢和轴承钢

1. 切削工具用钢 (210)
2. 高速钢 (212)
3. 模具钢 (221)
4. 轴承钢 (231)

第七章 含钒生铁 (235)

第八章 原料、钢和合金中钒含量的测定

1. 钒的化学分析特性 (241)
2. 测定钒含量的安培分析法 (252)
3. 钒含量测定结果的准确性 (260)
4. 钒铁取样的准确度 (265)

参考文献 (268)

第一章 钒及其化合物的物理化学性质

1、金属钒的性质

钒在门捷列夫元素周期表中的原子序数为 23 (第四周期, 第 V 族), 原子量为 50.942 (质量数为 51 的同位素 99.75% 及质量数为 50 的同位素 0.25%)。同位素 V^{50} 具有微弱的放射性 (半衰期 $T_{1/2}=10^{14}$ 年)。曾制得下列人造放射性同位素, 其质量数为 47、48、49、52、53。其中最重要的 V^{48} 可作为示踪原子, 其半衰期 $T_{1/2}=16$ 天。 V^{3+} 的离子半径为 0.067nm, V^{4+} 的为 0.061nm, V^{5+} 的为 0.04nm。

钒为体心立方晶格, 晶格常数 $a=0.3024\text{nm}$ 。纯钒没有同素异晶转变, 即在熔化之前一直保持立方结构。室温下固态钒的密度为 6.12g/cm^3 , 液态钒为 5.43g/cm^3 , 钒的熔化温度 2190K, 熔化潜热 17.6KJ/mol , 升华潜热 514.0KJ/mol , 沸点 3625K, 蒸发潜热 458.9KJ/mol 。

表 1 列出了 298—3000K 温度范围内金属钒的热容, 热焓变化及熵值; 表 2 列出了钒的蒸发热、蒸发吉布斯自由能的变化及蒸气压^[11]。

纯钒为非磁性的可塑金属, 呈蓝灰色。易拉拔成丝, 可轧成板及箔, 也容易研磨抛光。碳、氧、氢及氮等杂质显著降低金属钒的塑性, 并提高其硬度和脆性。

在室温下, 钒不与空气、水及碱发生作用, 对稀酸也是

表 1 金属钒的热容 C_p , 热焓变化 $H_T^0 - H_{298}^0$ 及熵 S_T^0

T, K	$C_p, J/mol \cdot K$	$H_T^0 - H_{298}^0, J/mol$	$S_T^0, J/mol$
298	24.74	0	29.35
300	24.79	46	29.52
400	26.08	2596	36.76
500	26.92	6380	42.66
600	27.55	8000	47.65
700	28.05	10760	51.96
800	28.68	13610	55.73
900	29.52	16500	59.16
1000	30.56	19510	62.34
1100	31.61	22610	65.27
1200	32.78	25830	68.08
1300	34.00	29180	70.76
1400	35.29	32660	73.35
1500	36.59	36260	75.82
1600	37.89	40030	78.21
1700	39.18	43920	80.55
1800	40.53	47940	82.81
1900	41.78	52080	85.03
2000	42.96	56310	87.21
2100	44.00	60710	89.35
2200	39.77	82480	99.44
2300	39.77	86460	101.19
2400	39.77	90430	102.87
2500	39.77	94410	104.50
2600	39.77	98390	106.05
2700	39.77	102370	107.56
2800	39.77	106340	109.02
2900	39.77	110320	110.41
3000	39.77	114300	111.75

稳定的。钒对 10—30% 硫酸的耐蚀性超过金属钛近 79 倍，超过不锈钢 229 倍，然而不如镍和钽。盐酸、硝酸、高溴酸及冷硫酸，碱溶液及碱金属的氯化物溶液对钒不起作用，但钒能快速溶解于热的硫酸、硝酸和氢氟酸中，也可溶于氢氧

表2 钒的蒸发热 ΔH_T^0 , 蒸发吉布斯自由能变化
及蒸气压

T, K	ΔH_T^0 J/mol	ΔG_T^0 J/mol	p, Pa
298.15	514 770	469 000	$5.49 \cdot 10^{-78}$
400	514 770	453 320	$5.39 \cdot 10^{-55}$
500	514 560	438 060	$1.53 \cdot 10^{-41}$
600	514 350	422 810	$1.42 \cdot 10^{-32}$
700	513 930	407 550	$3.85 \cdot 10^{-16}$
800	513 510	392 290	$2.24 \cdot 10^{-11}$
900	513 100	377 240	$1.20 \cdot 10^{-17}$
1000	512 680	362 190	$1.15 \cdot 10^{-14}$
1100	512 050	347 160	$3.16 \cdot 10^{-12}$
1200	511 420	332 100	$3.32 \cdot 10^{-10}$
1300	510 590	317 260	$1.72 \cdot 10^{-8}$
1400	509 750	302 420	$5.02 \cdot 10^{-7}$
1500	508 700	287 580	$9.29 \cdot 10^{-6}$
1600	507 450	272 740	$1.20 \cdot 10^{-4}$
1700	505 990	258 110	$1.12 \cdot 10^{-3}$
1800	504 320	243 690	$8.15 \cdot 10^{-3}$
1900	502 850	229 270	$4.81 \cdot 10^{-1}$
2000	500 970	214 850	$2.35 \cdot 10^{-1}$
2100	499 090	200 640	$9.9 \cdot 10^{-1}$
2190	497 420	186 850	3.37
2190	476 310	186 850	3.37
2200	476 100	185 590	3.79
2400	472 970	159 470	$3.29 \cdot 10$
2600	470 040	133 340	$2.04 \cdot 10^2$
2800	467 110	107 630	$9.55 \cdot 10^2$
3000	464 400	82 140	$3.64 \cdot 10^3$
3200	461 680	56 640	$1.17 \cdot 10^4$
3400	459 170	31 560	$3.22 \cdot 10^4$
3600	456 870	6 480	$7.91 \cdot 10^4$
3652	456 250	0.000	$9.8 \cdot 10^4$
3800	454 780	-18,600	$1.76 \cdot 10^5$

化钾之中。

金属钒的取得, 可以通过这样一些方法: 如用铝热法,

钙热法及碳热法从五氧化二钒制取；用镁热还原法从钒的氯化物制取；还可利用熔盐电解法制取^[12]。文献^[13]介绍了把氧化物转化成中间氮化物，然后再在 $\geq 1800^{\circ}\text{C}$ 的温度下使之分解制取金属钒的方法。利用碳热法等离子电弧熔炼可得到含钒96%的金属。第三章将介绍铝热法制取钒的某些方法。

手册^[14]介绍了金属钒制品的品种。金属钒的杂质含量控制为(不大于)，%：BhM-1 牌号：0.2Fe；0.2Al；0.2Si；0.01[N]；0.001[H]；0.03[O]；0.03C。BhM-2 牌号：0.3Fe；0.3Al；0.3Si；0.02[N]；0.001[H]；0.05[O]；0.04C。

用钒可生产出厚0.15—10mm，宽度大于50mm，长度大于100mm的带材。当延伸率大于20%时，金属的强度极限不低于300MPa。还可生产出直径为3—50mm，长度大于100mm的棒材。钒丝的直径在0.5—3mm范围内。

还可供应钒基合金BB-8 (6—4%W； $\leq 0.03\%$ [O]；0.02% [N]；0.03% C；0.002% [H]；0.3% Si；0.3% Fe及0.3% Al) 的冷轧板材，其厚度为0.4—4mm，宽度为160—200mm，长度大于500mm。

为获得超纯金属，可采用各种综合净化方法。按照B. M. 阿扎扎和B. П. 乔尔内的数据，电子熔炼法精炼电解钒BЭЛ-1可获得下述结果。

材料A的杂质含量， $\% \times 10^{-4}$

	C	[N]	[O]	Na	Al	Si	Mg	P	Cl
原 材 料	44	260	550	900	120	4.3	18	250	1000
第一次重熔后	180	57	160	1.2	11	4.5	0.2	0.25	1.4
第二次重熔后	180	60	180	0.8	0.9	4.8	0.07	0.2	0.9

材料B的杂质含量, $\% \times 10^{-4}$

	K	Ca	Cr	Fe	Cu	S	Ni	Ti	Zr	Nb	Ta	W
原 材 料	1550	2.9	870	13	1100	98	21	0.1	3	1	3	3
第一次重熔后	3.3	1.2	17	12	18	11	20	0.1	3	1	3	3
第次二重熔后	2	0.3	10	11	1.4	1.4	20	0.1	3	1	3	3

文献[15]叙述了碳热钒的电解净化过程, 它可获得纯度达 99.9% 的金属钒。利用类似的方法净化铝热钒(95%V), 可把大多数杂质的含量降低到 10^{-4} — $10^{-5}\%$ [16]。用真空无坩埚蒸馏法精炼[17], 可把符合黑色冶金技术条件 ЧМТУ05-31-661 要求的铝热钒精炼到满意的程度。无坩埚区域熔炼法可用于培育钒的单晶。

2、钒与铁的相互作用

Fe-V 系状态图示于图 1 [18]。该系的合金结晶时形成连续固溶体, 液相线与固相线在含钒 31% 处相交, 其最低点为 1468°C。

1150°C 时, 钒在 α 相中的最大溶解度为 1.8% (原子), 在 γ 相中为 1.39% (原子)。在这两个成分之间为 $\alpha + \gamma$ 两相区。 γ 相环状区的最低温度为 900°C, 最高温度为 1400°C。

只有当温度低于 1157°C 时, 才能形成单一的中间 σ 相区(VFe)[18]。700°C 时, 该区位于含钒 37—57% (原子) [35—55% (质量)] 之间; 1075°C 时, 位于 39—54.5% (原子) [37—52% (质量)] 之间。700°C 时, α 区与 $\alpha + \sigma$ 区的分界在

含钒量 24% 及 66% (原子) [22.5% 及 64% (质量)] 处 (图 1)。

VFe 化合物的结构与 σ -CrFe 相同, 属正方晶系, 晶格常数 $a=0.895\text{nm}$, $c=0.462\text{nm}$, $c/a=0.516$ 。

在 Fe-V 系, 可看到偏离理想溶液的负偏差 (图 2)。钒和铁的活度系数可用下列方程表示 [19]:

$$\lg Y_V = -1.02 N_V^2 + 0.24 \quad (0 \leq N_V \leq 0.20) \quad (1)$$

$$\lg Y_{Fe} = -0.11 N_V^2 - 0.31 \quad (0 \leq N_{Fe} \leq 0.20) \quad (2)$$

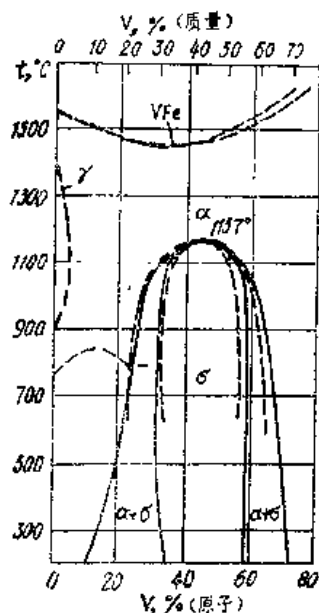


图 1 Fe-V 状态图 [18]

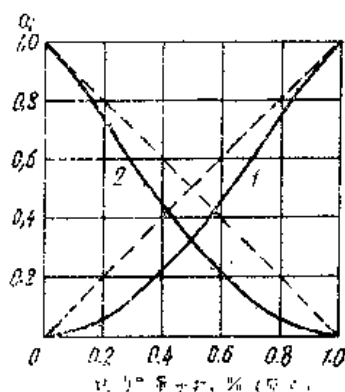


图 2 Fe-V 系中的 Fe(1) 及 V(2) 的活度 a_i (标准态: $x_i=1$ 时, $a_i=1$; 纯液态金属)

在 1350—1550°C 的温度范围内, 钒 ($\leq 1.1\%$) 在铁中的扩散系数 $D_0 = (6.45 \pm 1.08) \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ [20]; 1600°C 时, $D_0 = (4.41 \pm 0.5) \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ (0—1.42% V)。钒与铁

的混合热为 $80-100\text{KJ/mol}^{[20]}$ 。

3、钒与氧的相互作用

$\text{V}-\text{O}_2$ 系极为复杂，有许多氧化物相，其晶格中含有不同价态的钒原子。按照资料[21]，可以认为，确已查明的氧化钒有五种，即 VO 、 V_2O_3 、 V_3O_5 、 VO_2 及 V_2O_5 。但在其它文献中还可碰到更多的钒的氧化物。

在 $200-750^\circ\text{C}$ 的温度范围内，钒与 V_2O 平衡时，氧在钒中的浓度 $C_o(\%)$ 可表示为：

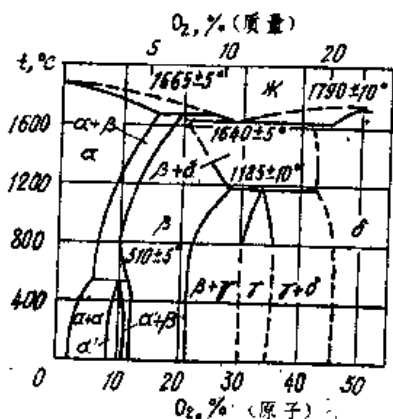


图3 $\text{V}-\text{VO}$ 系状态图^[22] (Ж—液相)

$$\lg C_o = 0.705 - 515/T \quad (3)$$

图3示出了 $\text{V}-\text{VO}$ 系状态图^[22]。1665 $^\circ\text{C}$ 时，氧在钒中的最大溶解度约17%（原子）。氧在钒中的溶解热焓为422.4KJ/mol，溶解熵为102.6KJ/ $^\circ\text{C} \cdot \text{mol}$ 。如图3所示，

α' 相相当于 V_6O , γ 相相当于 V_3O , δ 相相当于 VO , 其单相区在 $VO_{0.85}-VO_{1.24}$ 之间。

一氧化钒按 $NaCl$ 型面心立方晶格结晶。晶格常数随含氧量增加而变大, 当其符合化学计量成份时, $a=0.4093nm$ 。在 $1680-1950K$ 范围内, 固体 VO 的蒸气压 p (Pa) 可用下式表示[11]。

$$\lg p = (-26820/T) + 13.0 \quad (4)$$

图 4 示出了 $V-O_2$ 系状态图中高氧含量[65.5—71.5%原子 O_2]的部分。

文献[23]讨论了部分 $V_2O_3-V_2O_5$ 系的相组成。 V_2O_3 相的单相区很窄, 为 $V_2O_{2.88}-V_2O_{3.3}$, 并具有和刚玉($\alpha-Al_2O_3$)相类似的结构, 晶格常数 $a=0.4952nm$, $c=1.4002nm$ 。 V_3O_5 相按单斜晶系结晶, 晶格常数 $a=0.9983nm$, $b=0.5041nm$, $c=0.9835nm$, $\beta=138^\circ 48'$ 。在 $V_3O_5-VO_2$ 区域内有许多同系相 V_nO_{2n-1} , 可用下列成份表示: V_4O_7 , V_5O_9 , V_6O_{11} , V_7O_{13} , V_8O_{15} , 这些相无单相区, 都具有金红石型结构, 并有排列有序的空位。

VO_2 相有两种变体: 低于 $70^\circ C$, 为单斜晶系, 晶格常数 $a=0.5743nm$, $b=0.4517nm$, $c=0.5375nm$, $\beta=122^\circ 37'$; 高于 $70^\circ C$, 为正方晶系, 晶格常数 $a=0.4530nm$, $c=$

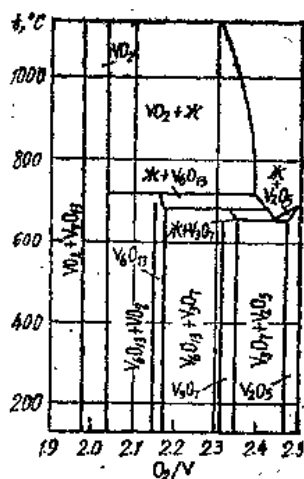


图 4 O_2-V 系状态图的高氧含量部分[22]
(x ——液相)

0.2869nm。

V_6O_{13} 相系单斜晶系，晶格常数 $a=1.190\text{nm}$ ， $b=0.3671\text{nm}$ ， $c=1.0122\text{nm}$ ， $\beta=100^\circ53'$ 。 V_3O_7 相在低于 660°C 时，是稳定的；高于 660°C ，则分解为 V_2O_5 及 V_6O_{13} 。

研究得最多的是五氧化二钒。 V_2O_5 按斜方晶系结晶，晶格常数 $a=1.1519\text{nm}$ ， $b=0.3664\text{nm}$ ， $c=0.4373\text{nm}$ 。因制取方法不同，五氧化二钒的颜色也不同——呈红色，黄色或棕色。

在 $298-943\text{K}$ 温度范围内，固态 V_2O_5 的热容与温度的关系可以下式计算：

$$C_p(V_2O_5) = 194.85 - 16.33 \cdot 10^{-3}T - 55.35 \cdot 10^5 T^{-2} \text{J/mol} \cdot ^\circ\text{C} \quad (5)$$

液态 V_2O_5 的热容为 $190.9\text{J/mol} \cdot ^\circ\text{C}$

在 $700-1200^\circ\text{C}$ 温度范围内，液态 V_2O_5 的蒸气压力 $P(\text{Pa})$ 为：

$$\lg P = (-7051.24/T) + 7.80 \quad (6)$$

根据 V_2O_5 在13—30分钟内的失重，所测定的 V_2O_5 的分解率如下： 1000°C 时为0.2%， 1130°C 时等于3.2%。化学分析查明，上述两种情况下的 V_2O_5 量分别为0.5%及8.0%。 V_2O_5 分解时，初级产物是 V_3O_7 ，然后是 V_6O_{13} ，它们分别在温度高于 $660-680^\circ\text{C}$ 及 $700-710^\circ\text{C}$ 时发生分解。这已为钒氧化物的氧化和还原过程的研究结果所证实。在 V_2O_5 及 V_2O_4 之间，发生有中间相 V_6O_{13} 存在。

V_2O_5 的熔点是 675°C ，熔化时体积增加约30%，在空气中，熔点附近的粘度值等于 $0.79\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

表3列出了最重要的钒氧化物生成热效应 ΔH_f° 及吉布

表 3 矾氧化物生成时的热效应 ΔH_f° 和吉布斯自由能变化 ΔG_f°

T, K	VO		V_2O_3		V_2O_4		V_2O_5		V_2O_6	
	ΔH_f° KJ/mol	ΔG_f° KJ/mol	ΔH_f° KJ/mol	ΔG_f° KJ/mol	ΔH_f° KJ/mol	ΔG_f° KJ/mol	ΔH_f° KJ/mol	ΔG_f° KJ/mol	ΔH_f° KJ/mol	ΔG_f° KJ/mol
289.15	-418.0 (± 20.9)	-390.8 (± 20.9)	-1239.0 (± 25)	-1160.0 (± 27)	-1432.0 (± 16.5)	-1323.0 (± 19)	-4455.0 (± 63)	-4105.0 (± 73)	-1561.5 (± 21)	-1430 (± 23)
345	—	—	—	—	-1432.0	-1306.5	—	—	—	—
345	—	—	—	—	-1423.5	-1306.5	—	—	—	—
400	-418.0	-381.0	-1237.0	-1132.5	-1421.5	-1287.5	-4438.0	-3988.0	-1559.5	-1386.0
500	-416.6	-372.6	-1235.0	-1105.5	-1419.5	-1254.0	-4420.5	-3877.0	-1557.5	-1342.0
600	-418.6	-464.3	-1233.0	-1080.5	-1417.5	-1220.5	-4402.5	-3770.5	-1553.5	-1300.5
700	-414.5	-355.9	-1231.0	-1055.5	-1413.0	-1189.0	-4385.5	-3668.0	-1550.0	-1258.5
800	-414.5	-347.5	-1227.0	-1028.5	-1411.0	-1155.5	-4366.5	-3566.0	-1547.0	-1217.0
900	-412.4	-339.1	-1224.5	-1005.0	-1409.0	-1124.5	-4350.0	-3466.5	-1545.0	-1175.0
943	—	—	—	—	—	—	—	—	-1543.0	-1157.5
943	—	—	—	—	—	—	—	—	-1478.0	-1157.5
1000	-412.4	-330.8	-1222.5	-982.0	-1404.5	-1093.0	-4333.5	-3368.5	-1476.0	-1139.0
1100	-410.3	-322.4	-1220.5	-956.5	-1400.5	-1069.5	-4313.0	-3268.0	-1471.5	-1105.5
1200	-408.2	-314.0	-1218.5	-933.6	-1398.5	-1032.5	-4216.5	-3167.5	-1467.5	-1072.0
1300	-408.2	-305.6	-1216.5	-910.5	-1394.5	-1003.0	-4099.5	-3067.5	-1463.5	-1038.5
1400	-406.1	-299.4	-1214.0	-885.5	-1392.0	-971.5	-4081.0	-2966.5	-1461.5	-1007.5
1500	-404.0	-291.0	-1200.0	-862.5	-1390.0	-942.0	-4064.0	-2866.5	-1457.0	-975.5
1600	-404.0	-282.6	-1206.0	-839.5	-1388.0	-912.5	-4047.5	-2765.8	-1455.0	-942.0

T, K	VO			V ₂ O ₃			V ₂ O ₄			V ₂ O ₅			V ₂ O ₆		
	ΔH_f° KJ/mol	ΔG_f° KJ/mol	ΔH_f° KJ/mol	ΔH_f° KJ/mol	ΔG_f° KJ/mol	ΔH_f° KJ/mol	ΔH_f° KJ/mol	ΔG_f° KJ/mol	ΔH_f° KJ/mol	ΔH_f° KJ/mol	ΔG_f° KJ/mol	ΔH_f° KJ/mol	ΔH_f° KJ/mol	ΔG_f° KJ/mol	ΔG_f° KJ/mol
1700	-401.9	-276.3	-1203.0	-816.5	-1385.5	-883.5	-4628.5	-2665.3	-1453.0	-910.5					
1800	-401.9	-268.0	-1201.5	-793.5	-1383.5	-852.0	-4612.0	-2564.8	-1471.0	-879.5					
1818	—	—	—	—	-1383.5	-848.0	—	—	—	—					
1818	—	—	—	—	-1270.5	-848.0	—	—	—	—					
1900	-399.8	-261.7	-1199.5	-772.5	-1266.5	-829.0	-4595.0	-2484.3	-1451.0	-846.0					
2000	-399.8	-253.3	-1195.5	-751.5	-1260.0	-806.0	-4576.0	-2364.0	-1449.0	-814.5					
2100	-397.7	-244.9	-1193.5	-726.5	-1256.0	-783.0	-4559.5	-2253.7	-1449.0	-783.0					
2185	-397.7	-237.8	-1170.5	-708.0	-1252.0	-764.0	-4545.0	-2178.0	-1446.5	-753.6					
2185	-415.3	-237.8	-1208.0	-708.0	-1287.5	-764.0	-4649.5	-2178.0	-1482.0	-753.6					
2200	-414.9	-236.6	-1208.0	-703.5	-1287.5	-760.0	-4647.5	-2160.8	-1481.5	-748.5					
2300	-412.4	-228.6	-1206.0	-681.0	-1281.0	-737.0	-4630.5	-2047.8	-1479.2	-715.0					
2400	-412.4	-220.2	-1204.0	-658.0	-1277.0	-712.0	-4615.5	-1943.0	-1478.0	-682.0					
2500	-410.3	-212.3	-1201.5	-637.0	-1270.5	-688.5	-4603.5	-1821.7	-1476.4	-648.5					
2600	-410.3	-203.9	-1197.5	-613.5	-1264.5	-663.5	-4586.5	-1708.6	-1474.7	-615.5					
2700	-408.2	-195.9	-1195.5	-590.5	-1260.0	-640.5	-4572.0	-1595.6	-1473.0	-582.0					
2800	-408.2	-187.6	-1193.5	-507.5	-1254.0	-615.5	-4557.5	-1482.5	-1471.2	-548.5					
2900	-406.1	-179.6	-1189.0	-544.5	-1247.5	-592.0	-4540.5	-1377.5	-1469.5	-515.0					
3000	-406.1	-171.7	-1187.0	-521.5	-1247.5	-567.5	-4528.0	-1256.0	-1465.4	-482.0					

斯自由能变化 ΔG_T° 。

某些钒氧化物的生成热焓 (KJ/mol) 如下[24]: V_2O_5 1980, V_4O_7 2692, V_5O_9 3395, V_6O_{11} 4103, V_8O_{15} 5493。

4. 钒与碳的相互作用

图5示出了V-C系状态图。经确定,有两种钒的碳化物:一种是在图中位置较低的,具有密排六方结构的 V_2C , 其单相区很窄;另一种是较高的VC,具有NaCl型立方晶格,单相区相当宽,但其成份却未达到化学计量成份。 V_2C 的晶格常数 $a=0.2884$ nm, $c=0.4566$ nm (单相合金), VC 的晶格常数 $a=0.4172$ nm。

第一个共晶体 $V+V_2C$ 在温度为 $1650 \pm 7^\circ\text{C}$, 碳浓度为 $15 \pm 1\%$ (原子)时结晶。该温度下的 V_2C 单相区介于碳浓度 $27-33\%$ (原子)之间,当温度低于 1600°C 时, V_2C 单相区变得更窄,碳浓度介于 $31.5-33.3\%$ (原子)之间,在该区域内 V_2C 的晶格常数 a 增大到 0.2904 nm。

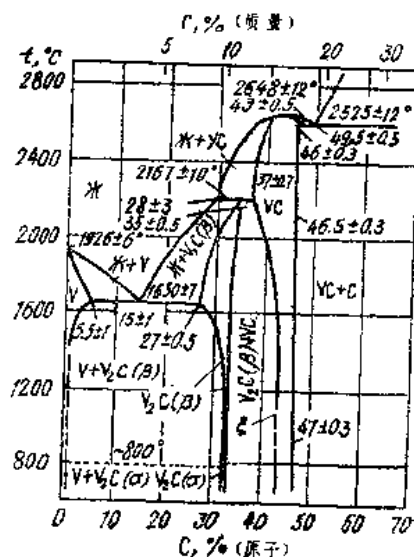


图5 V-C系状态图
(Ж——液相)

而晶格常数 c 实际上不发生变化。在温度为 $2167 \pm 10^\circ\text{C}$ 时, 发生生成 V_2C 的包晶反应。

VC 在 $2648 \pm 12^\circ\text{C}$ 同成份熔化。在 $2625 \pm 12^\circ\text{C}$ 及碳浓度为 $49.5 \pm 0.5\%$ (原子) 时, VC 与石墨形成共晶体。 VC 单相区随温度升高而扩大: 在 1450°C 时, 碳浓度的下限相当于 42.5% (原子); 在 2100°C 时, 碳浓度降到 39% (原子)。 VC 单相区的碳浓度上限相当于含碳 47.5% (原子) ($\text{VC}_{0.930.02}$)。 VC_x 的熔化温度随其含碳量的增加而提高, 由 39% (原子) C 时的 $2167 \pm 10^\circ\text{C}$ 可提高到 47.5% (原子) C 时的 $2648 \pm 12^\circ\text{C}$ 。

表 4 列出了生成 VC 时的热效应及吉布斯自由能的变化。

表 4 生成 VC 时, 反应的热效应 ΔH_T° 及吉布斯自由能变化

T, K	ΔH_T° J/mol	ΔG_T° J/mol	T, K	ΔH_T° J/mol	ΔG_T° J/mol
298, 15	-83500 (± 40000)	-83500 (± 40000)	1800	-83500	-71000
400	-83500	-79500	1900	-83500	-71000
500	-83500	-79500	2000	-83500	-71000
600	-83500	-79500	2100	-83500	-71000
700	-83500	-79500	2185	-83500	-71000
800	-83500	-79500	2185	-104500	-71000
900	-83500	-79500	2200	-104500	-71000
1000	-83500	-75000	2300	-104500	-67000
1100	-83500	-75000	2400	-104500	-67000
1200	-83500	-75000	2500	-104500	-62500
1300	-83500	-75000	2600	-104500	-62500
1400	-83500	-75000	2700	-104500	-62500
1500	-83500	-75000	2800	-104500	-58500
1600	-83500	-71000	2900	-104500	-58500
1700	-83500	-71000	3000	-104500	-54500