

钛冶金

第2版

莫 畏 邓国珠 罗方承 编著



冶金工业出版社

钛 冶 金

第2版

莫 畏 邓国珠 罗方承 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

1998

内 容 简 介

这是一本较全面、系统地论述有关钛冶金方面的专著,书中重点介绍钛渣、人造金红石、四氯化钛、钛白、海绵钛、钛锭和钛粉的工业生产工艺技术,对钛及其化合物的性质、制取方法、用途,钛资源及钛的选矿,以及钛生产中的“三废”治理等也作了较详细阐述。

本书可供从事钛冶金生产、研究、设计和管理人员使用,也可供大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

钛冶金/莫畏、邓国珠等编著. -2版. -北京:冶金工业出版社, 1998. 6

ISBN 7-5024-2153-X

I. 钛… II. 莫… III. 钛-有色金属冶金 IV. TF323

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 00775 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 何昶祺 美术编辑 李至云 责任校对 栾雅谦

北京昌平新兴胶印厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1979 年 6 月第 1 版 1998 年 6 月第 2 版, 1998 年 6 月第 2 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 15.5 印张; 415 千字; 488 页; 5451-6450 册

29.00 元

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

第 2 版序

钛是一种重要的新金属。因为钛及其合金具有一系列优良特性，而获得了广泛的应用，故有现代金属的美称。随着科学技术的进步，金属钛生产成本进一步降低，它的应用范围将继续拓宽。

钛白是著名白色颜料，销量大而用途广，它是钛工业中的一种重要产品；并因为钛白的生产方法与金属钛紧密联系，故钛白和其他的钛化合物都有开发的潜力。

我国有丰富的钛资源，为发展钛工业提供了良好的条件。近 20 年来我国钛冶金技术有了长足的进步，钛工业获得了迅速的发展。特别是我国钛冶金工作者在攀枝花钛资源的综合利用开发中，经过长期不懈的研究和探索，积累了许多经验，对推动我国钛工业发展起到了重要作用。

由莫畏、邓国珠和陆德祯编著的《钛冶金》一书自 1979 年出版后，深受广大读者的欢迎，不久便售罄。为配合我国钛工业发展，并满足读者希望再版的要求，我们决定对《钛冶金》修订再版。作为专著，仍保持原版顺序，扩大内容，增加选矿、钛锭和钛白部分。风格上仍将贯彻理论和实践相结合的原则，并突出钛冶金按克劳尔法为主的技术路线。

第 2 版修订的主要内容有：增加钛的有机化合物（2.8）、钛的选矿（3.2）、钛的真空熔炼（8）、钛白（9）、真空设备（10.3）；删去了钠法炼钛；并对某些章节作了调整；改写了各章的基础理论部分、钛渣及人造金红石（4）和钛粉（10）；将计量单位全部改为法定单位。

莫畏和邓国珠二人合写第 1、3、6 章，邓国珠撰写第 2、4、9 章，莫畏撰写第 5、7、8、10、11 章。罗方承参加全书的校对和修改工作，由于他的鼎力相助，本书方能顺利出版。

在第2版修订再版过程中,得到了全国许多同行们的赞同,特别是得到了北京有色金属研究总院屠海令院长、高兆祖副院长等领导的大力支持,也得到了该院科研处和稀冶所许多同事及周光爵(审阅第8章)、王武育先生的相助。在此特向他们表示衷心感谢!

由于钛冶金工艺流程复杂,我们的水平有限,再加上有些工艺缺乏实践经验,不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

作 者

1997年9月

目 录

1 绪论	1
1.1 钛工业的发展和展望	1
1.2 钛的性质	8
1.3 钛的应用	26
1.4 制取钛的各种途径	33
1.5 海绵钛的工业生产方法	50
2 钛化合物	59
2.1 卤化钛	60
2.2 氧化钛	84
2.3 氢氧化钛	92
2.4 硫化钛	95
2.5 氮化钛、碳化钛和硼化钛	97
2.6 氢化钛	102
2.7 钛的无机盐	103
2.8 钛的有机化合物	112
3 钛矿资源和选矿	118
3.1 钛矿资源	118
3.2 钛的选矿	127
4 钛渣和人造金红石	133
4.1 钛铁矿富集方法概述	133
4.2 熔炼钛渣的基本理论	135
4.3 熔炼钛渣的工艺及设备	149
4.4 人造金红石的工业生产方法	182
5 流态化氯化制取四氯化钛	198
5.1 氯化反应热力学	198

5.2	流态化氯化动力学	206
5.3	流态化氯化设备	220
5.4	流态化氯化工艺	235
6	四氯化钛的精制	248
6.1	粗四氯化钛的成分和性质	248
6.2	精制原理	256
6.3	精制工艺和设备	266
7	镁还原制取海绵钛	281
7.1	镁还原反应原理	281
7.2	真空蒸馏原理	293
7.3	镁的准备	301
7.4	镁还原设备	309
7.5	镁还原工艺	319
8	钛的真空熔炼	335
8.1	真空熔炼的理论基础	335
8.2	真空自耗电弧熔炼	351
9	钛白	384
9.1	钛白的发展、性质、用途和品种	384
9.2	硫酸法生产钛白	401
9.3	氯化法生产钛白	419
9.4	钛白生产中的“三废”治理	434
10	钛粉和真空设备	443
10.1	钛粉概述	443
10.2	氢化脱氢法制取钛粉	455
10.3	真空设备	465
11	钛生产中的“三废”治理和工业卫生	475
11.1	钛生产中的“三废”治理	475
11.2	钛生产中的工业卫生及安全	481

1 绪 论

1.1 钛工业的发展和展望

1.1.1 钛工业发展史

1791年英国牧师 W. 格雷戈尔 (Gregor) 在黑磁铁矿中发现了一种新的金属元素。1795年德国化学家 M. H. 克拉普鲁斯 (Klaproth) 在研究金红石时也发现了该元素, 并以希腊神 Titans 命名之。1910年美国科学家 M. A. 亨特 (Hunter) 首次用钠还原 TiCl_4 制取了纯钛。1940年卢森堡科学家 W. J. 克劳尔 (kroll) 用镁还原 TiCl_4 制得了纯钛。从此, 镁还原法 (又称为克劳尔法) 和钠还原法 (又称为亨特法) 成为生产海绵钛的工业方法。美国在 1948 年用镁还原法制出 2t 海绵钛, 从此达到了工业生产规模。随后, 英国、日本、前苏联和中国也相继进入工业化生产, 其中主要的产钛大国为前苏联、日本和美国。

钛是一种新金属, 由于它具有一系列优异特性, 被广泛用于航空、航天、化工、石油、冶金、轻工、电力、海水淡化、舰艇和日常生活器具等工业生产中, 它被誉为现代金属。

金属钛生产从 1948 年至今才有半个世纪的历史, 它是伴随着航空和航天工业而发展起来的新兴工业。它的发展经受了数次大起大落, 这是因为钛与飞机制造业有关的缘故。但总的说来, 钛发展的速度是很快的, 它超过了任何一种其他有色金属的发展速度。这从全世界海绵钛工业发展情况可以看出: 海绵钛生产规模 60 年代为 60kt/a, 70 年代为 110kt/a, 80 年代为 130kt/a, 到 1992 年已达 140kt/a。实际产量 1990 年达到历史最高水平, 为 105kt/a。目前, 世界海绵钛生产厂家和生产能力列于表 1-1。

进入 90 年代后, 由于军用钛量减少和俄罗斯等一些国家抛售

库存海绵钛，使前几年市场疲软。1995 年钛的市场开始回升，主要由于 B777 等民用飞机和高尔夫球杆等民用钛量大幅度增加，1996 年钛的需求量达到一个新的高点。专家预测今后几年内钛的需求量将继续较大幅度增长^[9]。目前妨碍钛应用的主要原因是价格贵。可以预料，随着科学技术的进步和钛生产工艺的不断完善、扩大企业的生产能力和提高管理水平、进一步降低钛制品的成本，必然会开拓出更广泛的钛市场。

表 1-1 世界海绵钛生产厂家和生产能力

国 家	公司名称	方法	公称生 产能力/ kt·a ⁻¹	实际生 产能力/ kt·a ⁻¹	备 注
美 国	钛冶金公司 (Timet)	MD	12.7	10	已经改建
	俄勒冈冶金公司 (Oremet)	MH	6.8	6	
	活性金属公司	MD	(11.0)		1992 年关闭
日 本	住友集团	MD	18.0	15	原大阪钛公司
	东邦钛公司	MD	12.0	10.8	
	昭和钛公司	MD	3.0	3.0	
乌克兰	第聂伯镁钛联合企业	MD	15.0	15.0	
俄罗斯	阿维斯玛镁钛联合企业	MD	35.0	35.0	
哈萨克 斯坦	马斯季卡诺诺戈尔斯克镁钛联合 企业	MD	40.0	40.0	
英 国	迪赛德钛公司	SL	5.0	3.0	1993 年关闭
中 国	两个工厂	MD			
合 计			155.5	137.8	

注：M—镁法；S—钠法；D—真空蒸馏；H—氢气循环蒸馏；L—水洗。

1.1.2 钛白发展史

钛白是一种优良的白色颜料，也是一种最重要的钛化合物。广义地说，钛工业应包括钛白的生产。特别是氯化法制取钛白，它使用的原料也是 TiCl_4 ，因此与金属钛的生产紧密相连。

早在 1916 年挪威就建立了第一个用硫酸法生产钛白的干吨级的复合颜料厂。其后 20 多个国家约 50 多个公司也相继建立了钛白粉厂，各厂规模大多在 20~100kt/a 级。氯化氧化法发展较晚，美国于 50 年代研究成功后，于 1958 年建立了第一个 100kt/a

级工厂, 由于“三废”污染少, 获得了迅速的发展。目前全世界的钛白生产能力已接近 400 万 t/a, 其中氯化法的生产能力已超过硫酸法, 前者 1992 年的产量占钛白总产量的 51%。

1.1.3 钛材生产工艺

目前, 金属钛生产的工业方法是克劳尔法, 产品为海绵钛。制取钛材传统的工艺是将海绵钛经熔铸成锭, 再加工而成钛材。按此, 从采矿到制成钛材的工艺过程的主要步骤为:

钛矿→采矿→选矿→钛精矿→富集→富钛料→氯化→粗 TiCl_4 →精制→纯 TiCl_4 →镁还原→海绵钛→熔铸→钛锭→加工→钛材或钛部件

上述步骤中如果采矿得到的是金红石, 则不必经过富集, 可以直接进行氯化制取粗 TiCl_4 。另外, 熔铸作业应属冶金工艺, 但有时也归入加工工艺。

上述工艺过程中的加工过程是指塑性加工和铸造而言。塑性加工方法又包括锻造、挤压、轧制、拉伸等。它可将钛锭加工成各种尺寸的饼材、环材、板材、管材、棒材、型材等制品, 也可用铸造方法制成各种形状的零件、部件。

钛和钛合金塑性加工具有变形抗力大、常温塑性差、屈服极限和强度极限比值高、回弹大、对缺口敏感、变形过程易与模具粘结、加热时又易吸附有害气体等特点, 塑性加工较钢、铜困难。故钛和钛合金的加工工艺必须考虑它们的这些特点。

钛采用塑性加工, 加工尺寸不受限制, 又能够大批量生产, 但成材率低, 加工过程中产生大量废屑残料。钛材生产的原则流程如图 1-1。

针对钛塑性加工的上述缺点, 近年来发展了钛的粉末冶金工艺。钛的粉末冶金流程与普通粉末冶金相同, 只是烧结必须要在真空中进行。它适用于生产大批量、小尺寸的零件, 特别适用于生产复杂的零部件。这种方法几乎无须再经过加工处理, 成材率高, 既可充分利用钛废料作原料, 又可以降低生产成本, 但不能生产大尺寸的钛件。钛的粉末冶金工艺流程为: 钛粉(或钛合金粉)→筛分→混合→压制成形→烧结→辅助加工→钛制品。

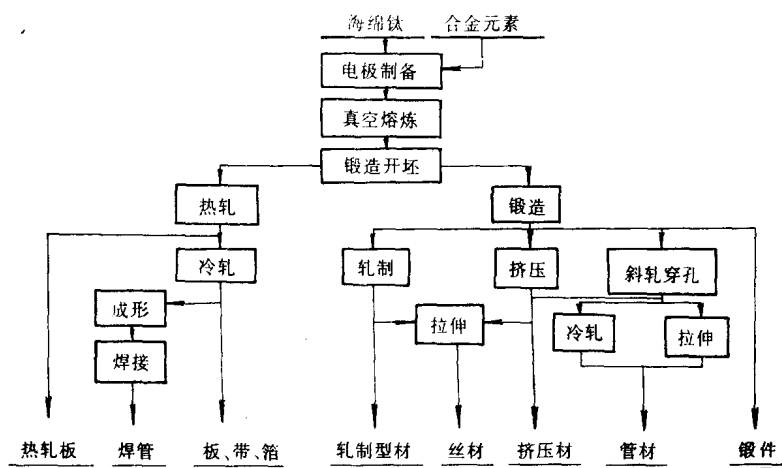


图 1-1 钛材生产的原则流程

钛材除了纯钛外,目前世界上已经生产出近 30 种牌号的钛合金。使用最广泛的钛合金是 Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Sn 等。我国常见的钛合金牌号及其成分,详见表 8-9。

1.1.4 钛冶金的发展方向

1.1.4.1 克劳尔法的技术进步

克劳尔法以镁还原—真空蒸馏法(MD 法)为代表的海绵钛生产工艺,目前有了长足的进步,其中以日本大阪公司和东邦公司的技术最先进,具体表现在四方面:

(1) 规模大,流程封闭。钛厂的规模都在 10kt/a 以上,均为镁钛联合企业。这些企业实现了流程封闭,使 Mg、MgCl₂ 和 Cl₂ 在系统内部循环。电解氯气直接送氯化车间,还原产物 MgCl₂ 直接送电解车间,电解出的热镁直接送至还原炉内,减少了热能的损耗。流程内吨钛净镁耗降至 10kg 的水平,并且减少了“三废”,改善了环境。

(2) 技术革新成功,采用了最先进的技术。氯化中采用了流

态化氯化技术；精制中采用了矿物油除钒方法；还原采用了还原-蒸馏一体化工艺，使用了倒 U 型大型联合设备；镁电解中采用了新型的双极性电解槽的电解工艺。

(3) 设备大型化。采用大型的流态化氯化炉，日产 TiCl_4 达 100t 以上。镁还原炉炉产海绵钛达 7~10t。双极性镁电解槽电解电流达 100~110kA，电流效率达 80%，镁电解生产能力增加 40%，镁电解能耗已降至 9500~9300kW·h/t。

(4) 生产过程实现机械化和自动化。各工序作业采用了计算机自动控制，极大地提高了劳动生产率。

海绵钛生产的技术进步，使生产能力增加，产品质量提高，能耗降低，产品成本大大降低。其中大阪公司的吨海绵钛总能耗已从旧工艺的 37000kW·h (1964 年，还原、蒸馏作业 6000kW·h，镁电解作业 31000kW·h) 降低到新工艺的 16900kW·h (1987 年，还原—蒸馏作业 2500kW·h，镁电解作业 14400kW·h)。此外，可获得钛坨中心部位 HB 达 70~80 的优质海绵钛。

目前 MD 法被公认为最有竞争力的工艺，在海绵钛生产中占主导地位，传统的 SL 法和 ML 法已被淘汰。

1.1.4.2 科研动向

人们在改造老工艺的同时，对许多新工艺进行了研究，力图寻找一种产品成本更低廉的工艺方法，这包括对本章 1.4 节所论述的许多方法进行了探索性的研究。如对钛化合物电解的研究，目前认为进展最快的是 TiCl_4 的熔融盐电解法；对钛化合物等离子氢还原的研究；对镁还原和钠还原过程的连续化研究；对锰还原法和氟盐法的研究，对镁法、钠法或电解法共还原制取海绵钛合金的研究等。

(1) 高温液相镁还原法^[1]。该法由日本东邦公司提出。高温液相还原是在钛的熔点 (1668℃) 以上的温度下进行，此时钛呈液体状态，反应器充惰性气体氩 (或氮)，并保持 0.5~1MPa 的压力以使生成的 MgCl_2 呈液体状态存在。由于密度的差别， MgCl_2 浮在液体钛的上面，液体 MgCl_2 和液体钛可连续或间歇放出，因

此还原过程可连续进行。取出的液体钛在真空下固化为产品钛锭，这就省去了海绵钛中间过程，预计可大幅度降低金属钛的生产成本。

高温液相还原反应的主要困难在于液体钛活性很大，反应器材料问题难以解决。为解决这个问题，曾试验了一种冷却反应器壁的方法，即控制温度使反应器壁和高温反应区间形成一层凝固层，以避免液体钛与反应器壁直接接触。但凝固层的形成和保持需要高精度的温度控制，能否适合大规模操作还需要进一步探索研究。

(2) 氟盐法，又称铝还原法。由美国矿务局奥尔巴尼 (Albany) 研究中心发明的。它是用铝还原钛的氟盐 (K_2TiF_6) 制取 AlTi 合金，然后脱除合金中的铝制得海绵钛或钛粉。1985 年建立了试生产厂，随后因故停产。我国学者也曾对此法进行过探索性研究^[2]。

(3) 电解法^[3,4]。美国、日本、前苏联、意大利、法国和中国都对该法进行了长期和深入的研究。早期的电解槽构型为隔膜式和篮框式。80 年代初，美国道—豪梅特 (D-H) 钛公司曾一度建厂试生产，后停产关闭。1988 年意大利马克吉纳塔 (EMG) 公司宣布采用双电极的新型电解槽工艺建厂进行试生产，其后由于未达到预计的技术经济指标，也被迫停产关闭。

(4) 流动式连续气相冶炼法^[5]。由大阪钛公司提出，它是把作为种子的金属钛粒装入反应器中，从反应器下部吸入原料 $TiCl_4$ 和金属镁气体，在反应器内沸腾， $TiCl_4$ 在处于流动状态的钛粒表面上被镁还原成金属钛。金属钛粒达到一定粒度后连续地取出。严格地讲，这是一种半连续法工艺。

(5) 连续液相还原法^[6]。日本学者深入研究了在普通温度下 ($1000^{\circ}C$) 液相还原的可行性。具体实验方法为，在镁还原工艺的反应器内，预加锌，并用 $MgCl_2$ 层隔开镁和锌，同时加入 $TiCl_4$ 和金属镁。还原生成的钛沉降至下部锌中，形成低熔点 Ti-Sn 合金。含钛分别为 10%、17%、25% 的合金，其熔点相应为 $800^{\circ}C$ 、 $900^{\circ}C$ 、

1000℃，连续排出液态合金，然后将其进行真空蒸馏除锌，即得海绵钛。

(6)共还原制取钛合金^[7]。前苏联学者曾研究过从含钒废料即 $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4$ 用镁法共还原制取 Ti-V 合金的方法。该法分三个步骤，首先是将 $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4$ 在熔盐氯化炉中加碳氯化制取 $\text{VCl}_4\text{-TiCl}_4$ 液体；其次将其精馏精制，得到纯 $\text{TiCl}_4\text{-VCl}_4$ 液；然后按镁法工艺用它制得海绵钛钒合金。另外，他们还进行过类似的镁法共还原 $\text{TiCl}_4\text{-MoCl}_5$ 制取钛钼合金和钠法共还原 $\text{TiCl}_4\text{-VCl}_4\text{-AlCl}_3$ 制取钛铝钒合金粉的研究。

我国学者也曾经进行过镁法共还原制取 Ti-Mo 合金的研究。该法分两步，先氯化金属钼制取 MoCl_5 ；再将其加入 TiCl_4 中，然后搅拌均匀后用镁法工艺共还原制得海绵钛钼合金。

上述研究大多还处于试验阶段。其中进展最快的要属电解法了。该法已进入半工业试验，美国已有一个年产 340t 的试验厂在运行^[9]。它有可能成为第三种生产金属钛的工业方法。

1.1.4.3 钛资源的开发

包括 TiO_2 生产在内的钛工业每年需要消耗大量的钛资源，随着金红石资源的逐渐枯竭和价格上涨，人们都转向使用价廉的丰富的钛铁矿。我国也十分重视攀枝花钒钛磁铁矿中钛资源的开发和利用。

要利用钛铁矿中的钛首先是要富集制取富钛料，即人造金红石和钛渣。从钛铁矿富集制取富钛料的方法很多，其中主要的是电炉法生产钛渣，目前钛渣厂的生产能力最大已达 1100kt/a。制取人造金红石的方法主要是酸浸法和锈蚀法，其生产规模较小，一般在 20~200kt/a。目前钛渣生产普遍采用大型和超大型的密闭矩形电炉，如魁北克铁钛公司（简称 QIT）电炉容量已达 24~60MV·A，南非理查兹湾矿物公司（简称 RBM）电炉容量达 110MV·A。

1.1.4.4 钛的熔炼^[22]

目前全世界金属钛的熔炼能力已达 160~190kt/a，其中美国

75kt/a, 前苏联 100kt/a, 欧洲 13kt/a, 其生产能力已超过海绵钛的生产能力。生产方法以真空自耗电弧炉熔炼为主, 产量占总量的 90% 以上。钛的熔炼有以下发展趋势:

(1) 生产设备日益大型化。以真空自耗电弧炉为主导设备的钛锭生产, 工艺不断完善, 设备不断更新和不断大型化。1962 年苏联批量生产的钛锭重 5t, 1967 年为 8.3t, 1977 年为 26t, 1978 年采用钠钾冷却的炉子产出重达 30t 的钛锭, 尺寸为 (ϕ /mm) 1500 $\times$ (l/mm) 4000。美国生产的钛锭一般单重为 3~5t, 最大达 23t。

(2) 新工艺的研究进展很快, 一些已达到了工业生产规模。如美国西屋公司“约束电弧”法和斯奇勒思格公司“电极旋转”法等真空非自耗电弧熔炼工艺正以工业生产规模进行试验和鉴定。前苏联采用等离子电弧炉已生产出 5t 的钛合金锭。日本不锈钢公司的空心阴极等离子束炉已熔炼出尺寸为 275mm $\times$ 1100mm $\times$ 2500mm 重 3t 的扁锭, 它不经锻造开坯就可直接轧制, 达到了工业规模。

另外, 为满足制造飞机发动机转动件的质量要求, 已采用冷床炉熔炼来去除钛和钛合金中的氮化物、氧化物等低密度夹杂和钨、铌等高密度夹杂。冷床炉熔炼主要有电子束炉和等离子弧炉二种。德国莱宝 (L-H) 公司为日本矿业公司提供 1 台电子束熔炼炉, 总功率为 2.5MW, 配有 4 支单枪功率为 600kW 电子束熔炼枪和 1 支 150kW 辅助枪。可以海绵钛和残钛为原料生产 470mm $\times$ 1500mm $\times$ 2000mm 扁锭或 ϕ (400~800) mm 的圆锭, 锭单重达 13t。美国约翰逊 (Johnson) 金属公司安装了 5 个 3.3MW 电子束的熔炼炉, 可生产 ϕ 900mm 重 25t 锭; 投入运转的大型等离子弧熔炼炉功率为 2.25MW, 配有 4 支单枪功率 600kW 的等离子枪, 用于生产飞机发动机钛合金转动件。

1.2 钛的性质^[8,13,14]

1.2.1 钛原子结构和在周期表中的位置

1.2.1.1 钛原子结构

钛的原子序数是 22，原子核由 22 个质子和 20~32 个中子组成。原子核半径为 $5 \times 10^{-13} \text{cm}$ 。

钛原子核外 22 个电子结构排列为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 。原子失去电子的能力由电离势和电离能来衡量。钛原子的电离势和电离能列于表 1-2。

表 1-2 钛原子的电离势和电离能

失去电子的次序	名称	电离势/J	电离能/J
1	4s	10.9×10^{-19}	1.09×10^{-18}
2	4s	21.7×10^{-19}	2.17×10^{-18}
3	3d	44.0×10^{-19}	4.40×10^{-18}
4	3d	70.6×10^{-19}	7.06×10^{-18}
5	3p	160.6×10^{-19}	16.06×10^{-18}
6	3p	195.2×10^{-19}	19.51×10^{-18}
7	3p	229.3×10^{-19}	22.9×10^{-18}
8	3p	277.6×10^{-19}	27.8×10^{-18}

由表 1-2 可见，钛原子的 4s 电子和 3d 电子的电离势较小，都小于 50eV，因此容易失去这四个电子。3p 电子的电离势都在 100eV 以上，是很难失去的。所以，钛原子的价电子是 $4s^2 3d^2$ ，钛的最高氧化态通常是正四价。

钛原子半径和离子半径如下：

原子或离子	Ti	Ti ⁺¹	Ti ⁺²	Ti ⁺³	Ti ⁺⁴
半径 r/nm	0.146	0.095	0.078	0.069	0.064

已发现钛有 13 种同位素，其中稳定同位素 5 个，其余 8 个为不稳定的微量同位素。钛的同位素及其性质列于表 1-3。

表 1-3 钛的同位素及其性质

同位素质量数	丰度/%	辐射特征	半衰期	热中子捕获截面/ m^2	热中子散射截面/ m^2
42	0.001	β^- , γ	0.58d 47a		
43	0.007	β^- , γ			
44	0.0015				
45	0.0015	β^+ , γ	3.08h		

续表 1-3

同位素 质量数	丰度/%	辐射特征	半衰期	热中子捕获截 面/ m^2	热中子散射截 面/ m^2
46	7.99	稳定同位素		$(0.6 \pm 0.2) \times 10^{-28}$	$(3.3 \pm 1.0) \times 10^{-28}$
47	7.32	稳定同位素		$(1.6 \pm 0.3) \times 10^{-28}$	$(5.2 \pm 1.0) \times 10^{-28}$
48	73.97	稳定同位素		$(8.0 \pm 0.6) \times 10^{-28}$	$(9.0 \pm 4.0) \times 10^{-28}$
49	5.46	稳定同位素		$(1.8 \pm 0.5) \times 10^{-28}$	$(2.8 \pm 1.0) \times 10^{-28}$
50	5.25	稳定同位素		0.2×10^{-28}	$(3.3 \pm 1.0) \times 10^{-28}$
51	0.0001	β^- , γ	5.9min		
52	0.0001	β^- , γ	41.9min		
53	0.0001	β^- , γ			
54	0.003	β^- , γ			

1.2.1.2 钛在周期表中的位置

钛是元素周期表中第四周期的副族元素,即ⅣB族(又称为钛副族)元素。这族元素除钛($_{22}\text{Ti}$)外,还有锆($_{40}\text{Zr}$),铪($_{72}\text{Hf}$)和人工合成元素 $_{104}\text{Ku}$ 。钛、锆、铪原子的外层电子结构分别为:Ti $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$, Zr $[\text{Kr}] 4d^2 5s^2$, Hf $[\text{Xe}] 5d^2 6s^2$ 。由此可见,钛族元素的原子具有相似的外电子构型,即价电子都是 $d^2 s^2$,因而钛、锆和铪的原子半径相近,它们的许多性质也相似,彼此可以形成无限固溶体。不过,钛、锆、铪及它们的化合物在性质上也有差异。例如, TiO_2 是两性氧化物,而 ZrO_2 、 HfO_2 为碱性氧化物; TiCl_4 是弱酸性化合物,而 ZrCl_4 、 HfCl_4 则为两性化合物。

ⅣA族,即碳族元素的原子也和ⅣB族具有相似的外电子构型,不过其价电子不是 $d^2 s^2$,而是 $s^2 p^2$ 。钛族与碳族是同周期元素,它们具有共性,即通常都表现最高氧化态为正四价。碳族元素的金属性质随着原子序数的增加而递增,原子序数最小的碳(C)是非金属元素,原子序数最大的铅(Pb)是金属元素。但是,钛族元素都具有金属性质,这是与碳族元素的基本区别。

钛与其相邻的ⅢB族($d^1 s^2$)、ⅤB族($d^3 s^2$)元素的原子最外层电子数相同,不同的是次外层电子数。因为对元素的化学性质发生主要影响的是最外层电子,次外层电子的影响就小得多。所