

Thermodynamics of
Ti, V and Their Chemical Compounds

钒钛化合物及热力学

邹建新 崔旭梅 彭富昌 编著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

钒钛化合物及热力学

邹建新 崔旭梅 彭富昌 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2019

内 容 提 要

本书详细分析了钒钛单质与各种钒钛化合物的基本性质和化学反应本质,全面讲述了钒钛化合物热力学函数(C_p 、 H 、 S 、 G)、自由焓 $\Delta G^\ominus = A + BT$ 、标准溶解自由能、蒸气压、电极电势、电子组态、电离能、自由基、电子亲和势、核素、丰度等基本理论的内涵,系统阐述了不同温度下钒钛化合物及其相关化学反应的各种热力学函数值的精髓和应用,深刻解析了常用钒钛相图(状态图),深入研究了钛铁矿、钛渣、人造金红石、硫酸法钛白粉、四氯化钛、氯化法钛白粉、海绵钛、钛锭、钛(合金)材、钛粉、钛铁、碳化钛、氮化钛、钒渣、石煤、五氧化二钒、三氧化二钒、金属钒、钒铁合金、钒铝合金、氮化钒、碳化钒、钒电池等主要战略性钒钛资源与新材料制备过程中的热力学理论。

本书可供钒钛领域研发人员、工程技术人员、专家学者阅读,也可作为大中专院校有关专业的参考教材和钒钛行业机构的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

钒钛化合物及热力学/邹建新,崔旭梅,彭富昌编著. —
北京:冶金工业出版社,2019.1

ISBN 978-7-5024-7818-6

I. ①钒… II. ①邹… ②崔… ③彭… III. ①钒—
金属材料—研究 ②钛—金属材料—研究 IV. ①TG146.23
②TG146.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 214330 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 刘小峰 曾 媛 美术编辑 郑小利 版式设计 孙跃红

责任校对 李 娜 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7818-6

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2019 年 1 月第 1 版,2019 年 1 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16;22.75 印张;552 千字;352 页

99.00 元

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

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)



前 言

我国钒钛资源非常丰富，已探明钛资源储量（以 TiO_2 计）7.2 亿吨，约占世界总储量的 1/3；钒资源储量（以 V_2O_5 计）4290 万吨，约占世界总储量的 21%。钛资源被开采并深加工成钛白粉和钛合金材等产品，广泛应用于航空航天、汽车、化工、海洋和涂料等领域；钒资源被开采并深加工成合金添加剂和催化剂等产品，广泛应用于钢铁冶金和化工等领域。钒钛不仅是我国重要的战略资源，也是应用广泛的民用产品。

钒钛资源主要以钒钛磁铁矿、钛铁矿和石煤等形式存在。四川攀枝花—西昌地区和河北承德地区是我国主要的钒钛磁铁矿产区，钛铁矿广泛分布在云南、广东、广西、河南及海南等地，石煤分布遍及全国各地；钛精矿产地主要集中于攀西和云南等地；同时，我国从澳大利亚、东南亚、非洲等国家和地区进口钛矿。钛白粉产地遍及全国，但主要集中在攀西、河南、湖北、云南和沿海地区。海绵钛生产分布在全国各地，包括四川、辽宁、贵州、云南、新疆、河南、宁夏等。钛合金材主要集中在陕西宝鸡、辽宁、上海、河南、四川及华东地区。石煤提钒遍及全国各地。钒产品主要集中在攀西、河北等地。2008 年，攀枝花市被自然资源部授予“中国钒钛之都”称号，宝鸡也素有“中国钛谷”之称的美誉。鉴于钒钛特别是钒钛新材料的重要战略地位，国家发展改革委于 2013 年授予攀枝花、西昌、雅安等地国家首个资源类试验区——攀西战略资源创新开发试验区。

钛具有熔点高、密度小、韧性好、抗疲劳、耐腐蚀、导热系数低、高低温度耐受性能好、在急冷急热条件下应力小等特点。目前，钛多与铁、铝、钒或钼等元素制成高强度的轻合金钛材，被应用于航空、航天、舰艇等高科技及军工领域，钛因此被誉为“太空金属”“海洋金属”，是提高国防装备水平不可或缺的重要“战略金属”。国际上，钛材主要用于商用航空及军工领域，其中，商用航空占 43%，军工占 9%，新兴市场占 3%，其他工业占 45%。我国钛材的应用，化工行业占 50%，电力占 12%，冶金占 4%，体育休闲占 9.4%，制盐占 4.2%，航空航天占 8.5%。钛材是航天航空、船舶用的优异金属材料。美国最早使用钛合金的是 F-86 战斗机，后来在 F-111、F-14、F-15、F-35、F-22 战斗机上都有广泛应用。随着战机的升级换代，对速度、操控性能的要求提升，军用飞机对材料性能的要求越来越高，钛材的使用逐渐增多。此外，航空发动机用钛量潜力也很大，在叶片、机匣等多个关键部件中都有钛的应用。随着在役

飞机及航空发动机总量增长,以及航空发动机的更新换代,全球航空发动机的制造量将从2015年的2900台提升到2020年的3980台,年增长率达6%。由于军用飞机发动机的使用寿命要短于商用航空,对钛材的需求增速也较高。钛材也用于建造军舰,新型驱逐舰、潜艇等。同时,钛材还用于制造舰艇的螺旋桨、发动机部件、热交换器、冷凝器、冷却器、舰壳声呐导流罩及各种管件。

随着航空航天、海洋工程、汽车产业等对钛材需求的增加,以及民生改善对钛白粉和高强度含钒钢需求的增强,钒钛产业呈现出欣欣向荣的局面,生产技术与成本的竞争也愈加激烈,钒钛从业人员对技术创新的需求也更加迫切。国内外虽有一些关于钒和钛方面的书籍,但多数都是讲解传统产品的原理、工艺和设备,数据较少,内容欠全面,理论深度不够。很多研发人员和从事技术创新的工程技术人员,常感身边缺少一本包含各种钒钛方面物理化学基础数据、基础信息及其应用的书籍,缺乏在理论上有一定热力学理论深度和研发指导的书籍,作为想要深入学习钒钛学科、深入研究钒钛课题、开发钒钛新材料的大中专院校的研究生和钒钛行业从业者也深有同感。为此,作者广泛收集、挖掘、研究国内外资料,结合多年积累的研究成果,编著了本书,以飨读者,以期对钒钛行业和国家安全与发展略尽微薄之力。

迄今为止,作者已在钒钛领域耕耘了约30年,不知不觉中钒钛已成为深爱,科学的求实精神、事业的责任感及严谨细致的行事作风已逐渐成为一种习惯,并贯穿于本书的编撰中,特别是在基础数据准确性的核实、基础热力学理论严谨性的推敲等方面,更是字斟句酌。作者结合多年来对钒钛学科领域基础理论的探索研究,编撰本书时博览与借鉴了国内外大量钒钛资料和科研成果,并经过仔细分析和反复论证。本书虽然耗费了作者三年多的光阴和数十年的精力,也算是呕心沥血之作,但最终得以出版,对一个科学工作者,也十分欣慰了,只求能博得同行的些许赞许,为我国钒钛行业尽人事、尽职责。可以认为,本书在钒钛领域是具有一定理论创新性的,对钒钛行业发展是有一定促进作用的,对钒钛科技人才的培养是有积极作用的。

本书详细分析了钒钛单质和各种钒钛化合物的基本性质和化学反应本质,全面讲述了钒钛化合物热力学函数(摩尔热容 C_p 、摩尔焓 H 、摩尔熵 S 、摩尔自由能 G)、自由焓 $\Delta G^\ominus = A + BT$ 、标准溶解自由能、蒸气压、电极电势、电子组态、电离能、自由基、电子亲和势、核素、丰度等基本理论的内涵,系统阐述了不同温度下钒钛化合物及其相关化学反应的各种热力学函数值的精髓和应用,深刻解析了常用钒钛相图(状态图),深入研究了钛铁矿、钛渣、人造金红石、硫酸法钛白粉、四氯化钛、氯化法钛白粉、海绵钛、钛锭、钛(合金)材、钛粉、钛铁、碳化钛、氮化钛、钒渣、石煤、五氧化二钒、三氧化二钒、金属钒、钒铁合金、钒铝合金、氮化钒、碳化钒、钒电池等主要战略性钒钛资源与新材料制备过程中的热力学理论。所论述的热力学问题均是钒钛行业科学

工作者关注的焦点和难点。

本书是在作者长期的科研、生产、教学和学术交流过程中的经验积累、成果总结、资料积累与分析论证的基础上完成的。第1章阐述单质钛及其各种化合物的基本物理性质、基本化学性质,以及各种化学反应本质;第2章讲述单质钒及其各种化合物的物理化学性质与化学反应实质;第3章论述了钒钛热力学性质,用较大篇幅阐述了钛化合物、钒化合物、钒钛复合化合物在不同温度下的热力学函数值(C_p 、 H 、 S 、 G)的精髓,包括涉钒涉钛的化学反应方程式的 $\Delta G^\ominus = A + BT$ 数据及应用,以及其他重要的钒钛热力学数据,这些数据均来自国内外权威著作、期刊文献、数据库及作者的研究成果,并经作者一一审校,具有较大的可靠性和准确性;第4章给出了各种钒钛合金二元系相图(状态图)、常用钒钛化合物的二元系相图(状态图)及三元系相图(状态图)等的结构与解析;第5章和第6章分别研究了主要(准)钛产品和(准)钒产品制取过程中的热力学理论,创新的关键在于理论和技术层面的深层次掌控和突破,对热力学过程的透彻理解是基础和关键,所选内容均是钒钛行业科学工作者在科研和生产活动中经常遇到的难点和重点,研究成果取自于国内外钒钛领域的期刊文献、硕博论文、研究报告及作者的研发成果等,经遍览筛选后再凝练加工而成,这些成果都具有一定的深度,在钒钛领域具有一定的理论创新性。全书编排在内容上以产品为主线,考虑到钛产品在GDP中的比例远较钒产品大,以及钛的重要战略地位,本书将钛排列于前而钒排列于后,但在称谓上仍然遵照传统的先钒后钛的习惯。

本书1.25节、1.38节、1.39节、1.57~1.65节、1.68节、2.3节、2.11节、2.25~2.30节、2.33~2.36节、3.8节、3.9节、6.1节、6.15节、6.19节等由崔旭梅编著;1.10~1.14节、4.3.27~4.3.30节、5.7节、5.8节、5.11节、6.5节、6.9节、6.12节、6.13节、6.18节等由彭富昌编著;其余章节由邹建新编著。全书由邹建新审校和统稿。

本书的编著参阅了大量公开和未公开的文献资料,这些文献涉及的单位主要有:中国科学院过程工程研究所、中国工程物理研究院、攀枝花钢铁研究院、北京有色金属研究院、西北有色金属研究院、长沙矿冶研究院、沈阳铝镁设计研究院、东北大学、清华大学、成都工业学院、攀枝花学院、四川大学、北京科技大学、中南大学、上海大学、昆明理工大学、华东理工大学、重庆大学、贵州大学、天津大学、成都理工大学、西北工业大学、武汉理工大学、西安建筑科技大学、宝钛集团、攀钢集团、云南新立集团、遵义钛业公司、西部超导公司等。涉及的作者主要有[美]J. A. 迪安、[德]C. 莱茵斯、[德]M. 皮特尔斯、梁英教、隋智通、车荫昌、莫畏、邓国珠、罗远辉、孙康、P. T. Spicer、M. Toyoda、黄道鑫、陈厚生、申泮文、周芝骏、杨守志、周大利、席振伟、马俊伟、张力、刘颖、刘云龙、居殿春、李文兵、程洪斌、

金作美、温旺光、肖维琴、张履国、狄伟伟、白晨光、王文豪、高成涛、王明华、刘玉民、崔爱莉、郝琳、李靖华、R. C. Atwood、M. Tamura、向斌、倪月琴、罗雷、赵小花、孙来喜、陈庆红、孙健、肖建平、李丹柯、甄小鹏、李兰杰、李新生、何东升、曾孟祥、顾东燕、于三三、王永钢、罗冬梅、陈铁军、徐耀兵、刘清才、M. Nohair、N. S. Gajbhiye 等。由于数量众多，恕不一一列举，更多可参见参考文献和文中内容。在此对他们的辛勤劳动表示衷心的感谢。

本书在编著与出版过程中得到了许多同事、国内外同行和研发团队的帮助，他们有的参与实验研究，有的查阅资料，有的分析论证，有的解答疑难，有的在工作和生活中给予方便，在此向他们表示诚挚的谢意。

由于作者水平所限，书中不妥之处，恳请专家和读者不吝赐教、批评指正。

邹建新

e-mail : cnzoujx@sina.com

目 录

1 钛化合物的性质及其化学反应	1
1.1 单质钛	1
1.2 一氧化钛	12
1.3 二氧化钛	13
1.4 三氧化二钛	16
1.5 五氧化三钛	17
1.6 三氢氧化钛	18
1.7 二氢氧化钛	19
1.8 偏钛酸	19
1.9 正钛酸	20
1.10 一硫化钛	20
1.11 二硫化钛	21
1.12 三硫化钛	22
1.13 一硫化二钛	22
1.14 三硫化二钛	22
1.15 二氯化钛	23
1.16 三氯化钛	24
1.17 四氯化钛	26
1.18 一氯氧化钛	31
1.19 二氯氧化钛	31
1.20 氮化钛	32
1.21 碳化钛	34
1.22 硅化钛	35
1.23 硼化钛	35
1.24 四溴化钛	37
1.25 二(三)溴化钛	37
1.26 四氟化钛	38
1.27 二(三)氟化钛	38
1.28 四碘化钛	38
1.29 二(三)碘化钛	39
1.30 硫酸氧钛	39
1.31 正硫酸钛	40

1.32	硝酸钛	40
1.33	钛酸锌	40
1.34	钛酸镍	40
1.35	钛酸铅	40
1.36	钛酸锶	41
1.37	钛酸钾	41
1.38	正二钛酸钙	41
1.39	偏钛酸钙	41
1.40	正钛酸镁	42
1.41	偏钛酸镁	42
1.42	二(三)钛酸镁	42
1.43	一氢化钛	42
1.44	二氢化钛	42
1.45	钛酸钡	43
1.46	正钛酸锰	44
1.47	偏钛酸锰	44
1.48	正钛酸亚铁	44
1.49	偏钛酸亚铁	44
1.50	其他钛酸铁	44
1.51	正钛酸铝	44
1.52	偏钛酸铝	45
1.53	六氟钛酸钾	45
1.54	六氟钛酸钠	45
1.55	六氯钛酸钠	45
1.56	六氯钛酸钾	45
1.57	钛酸酯	45
1.58	钛酸酯偶联剂	46
1.59	钛螯合物	47
1.60	钛的苯基化合物	47
1.61	钛的戊基化合物	47
1.62	钛的羟基化合物	47
1.63	钛的烃基化合物	48
1.64	钛的烃氧基卤化物	48
1.65	钛酸锂	48
1.66	钛黄	51
1.67	钛黑	52
1.68	亚氧化钛	53
1.69	钛的毒性	57
	参考文献	58

2 钒化合物的性质及其化学反应	59
2.1 单质钒	59
2.2 一氧化钒	64
2.3 二氧化钒 (四氧化二钒)	64
2.4 三氧化二钒	64
2.5 五氧化二钒	65
2.6 钒的过氧化物	66
2.7 钒酸	66
2.8 氢氧化钒	67
2.9 二价钒盐	67
2.10 三价钒的钠盐	67
2.11 四价钒的钠盐	67
2.12 五价钒酸盐	67
2.13 二氟化钒	71
2.14 三氟化钒	71
2.15 四氟化钒	72
2.16 五氟化钒	72
2.17 氧钒氟化物	72
2.18 二氯化钒	73
2.19 三氯化钒	73
2.20 四氯化钒	73
2.21 一氯氧钒	73
2.22 二氯氧钒	74
2.23 三氯氧钒	74
2.24 一氯二氧钒	75
2.25 一溴氧钒	75
2.26 二溴氧钒	75
2.27 三溴氧钒	75
2.28 二溴化钒	75
2.29 三溴化钒	76
2.30 四溴化钒	76
2.31 二碘化钒	76
2.32 三碘化钒	76
2.33 钒的氢化物	77
2.34 钒的硫化物	77
2.35 钒的碳化物	77
2.36 钒的氮化物	78
2.37 钒铁	78

2.38 钒铝	78
2.39 钒的毒性	79
参考文献	79
3 钒钛热力学理论基础	81
3.1 钒钛热力学函数 (C_p 、 H 、 S 、 G)	81
3.2 钒钛化学反应的 $\Delta G^\ominus = A + BT$ 关系式	145
3.3 与钒钛相关化学反应的 $\Delta G^\ominus = A + BT$ 关系式	148
3.4 钒钛元素在铁液中的标准溶解自由能	150
3.5 钒钛化合物蒸气压与温度的关系式	151
3.6 难溶钒钛化合物的溶度积	152
3.7 钒钛标准电极电势	152
3.8 钒钛化合物的物理性质	152
3.9 钒钛原子、自由基和键的性质	154
参考文献	157
4 钒钛相图 (状态图) 结构与解析	158
4.1 相图 (状态图) 概论	158
4.2 钛系相图 (状态图) 结构与解析	160
4.3 钒系相图 (状态图) 结构与解析	191
参考文献	208
5 钛制取过程热力学	209
5.1 高钛型高炉渣中钙钛矿的浮选	209
5.2 磁化焙烧钛铁矿的热力学	212
5.3 钛铁矿熔炼钛渣还原过程中的热力学	216
5.4 直接还原钛磁铁矿球团的历程与热力学分析	218
5.5 高钛型炉渣选择性富集钛的工艺矿物学与热力学	221
5.6 选择氯化法制备人造金红石的热力学	227
5.7 加碳氯化法制取 TiCl_4 的热力学	228
5.8 钛白前驱体偏钛酸制备过程中硫酸氧钛的水解	232
5.9 高温煅烧偏钛酸过程的热力学	245
5.10 二氧化钛表面包覆纳米膜的热力学	249
5.11 氯化法钛白制取过程中四氯化钛氧化的热力学	258
5.12 镁热还原法制取海绵钛的热力学	260
5.13 氢化脱氢法制备钛粉的热力学	275
5.14 海绵钛熔炼制取高纯钛 (合金) 锭的物理化学	278

5.15 铝热法制备高钛铁过程中的热力学	296
参考文献	297
6 钒制取过程热力学	303
6.1 转炉吹钒氧化过程热力学	303
6.2 普通钒渣焙烧热力学	306
6.3 高钙低品位钒渣焙烧热力学	310
6.4 焙烧熟钒渣浸出热力学	315
6.5 氧化焙烧过程中含钒石煤的物相变化	318
6.6 石煤提钒氧化焙烧过程钒的价态变化	321
6.7 含钒石煤钙化焙烧过程的机理	325
6.8 钠化焙烧含钒石煤过程中 NaCl 的作用与相变机理	325
6.9 石煤焙烧过程的热力学研究	326
6.10 石煤的 TG-DSC 曲线与焙烧过程的 XRD 分析	328
6.11 石煤焙烧渣酸浸过程热力学分析	330
6.12 钒的氧化物、碳化物和氮化物的热力学特征	333
6.13 V-O-C 体系中碳还原制备金属钒的热力学	334
6.14 氧化钒制备碳化钒过程的热力学	335
6.15 V-O-C-N 体系中还原氮化过程的热力学	336
6.16 铝热法制备钒铁渣系的性能	337
6.17 钒铝中间合金的还原与精炼机理	340
6.18 金属钒的电解与还原热力学	343
6.19 钒电池充放电循环过程热力学	346
参考文献	350

1 钛化合物的性质及其化学反应

1.1 单质钛

钛及钛合金具有一系列特点，如密度小、比强度高、耐热性能好、耐低温的性能也好，它具有优良的抗蚀性能，导热性能差、无磁、弹性模量低，但是它具有很高的化学活性。

钛具有可塑性，高纯钛的延伸率可达 50%~60%，断面收缩率可达 70%~80%，但强度低，不宜做结构材料。钛作为结构材料所需的良好机械性能，是通过严格控制其中适当的杂质含量和添加合金元素来达到的。

1.1.1 钛原子结构和在元素周期表中的位置

1.1.1.1 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 $5 \times 10^{-13} \text{cm}$ 。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用电离能来衡量。钛原子的电离能见表 1-1。

表 1-1 钛原子的电离能

失去电子的次序	名称	电离能/J
1	4s	1.09×10^{-18}
2	4s	2.17×10^{-18}
3	3d	4.40×10^{-18}
4	3d	7.06×10^{-18}
5	3p	16.06×10^{-18}
6	3p	19.51×10^{-18}
7	3p	22.9×10^{-18}
8	3p	27.8×10^{-18}

由表 1-1 可见，钛原子的 4s 电子和 3d 电子的电离能较小，都小于 $8 \times 10^{-18} \text{J}$ ，因此容易失去这 4 个电子。3p 电子的电离能都在 $16.06 \times 10^{-18} \text{J}$ 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见表 1-2。

表 1-2 钛原子半径和离子半径

原子或离子	Ti	Ti ⁺	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			
43	0.007	β ⁻ , γ	0.58d		
44	0.0015		47a		
45	0.0015	β ⁻ , γ	3.08h		
46	7.99	稳定同位素		(0.6±0.2)×10 ⁻²⁸	(3.3±1.0)×10 ⁻²⁸
47	7.32	稳定同位素		(1.6±0.3)×10 ⁻²⁸	(5.2±1.0)×10 ⁻²⁸
48	73.97	稳定同位素		(8.0±0.6)×10 ⁻²⁸	(9.0±4.0)×10 ⁻²⁸
49	5.46	稳定同位素		(1.8±0.5)×10 ⁻²⁸	(2.8±1.0)×10 ⁻²⁸
50	5.25	稳定同位素		0.2×10 ⁻²⁸	(3.3±1.0)×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. 1. 1. 2 钛在元素周期表中的位置

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。钛的原子量为 47.87。这族元素除钛（²²Ti）外，还有锆（⁴⁰Zr）、铪（⁷²Hf）和人工合成元素¹⁰⁴Rf。钛、锆、铪原子的外层电子结构分别为 Ti[Ar]3d²4s²、Zr[Kr]4d²5s²、Hf[Xe]5d²6s²。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 d²s²，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，TiO₂ 是两性氧化物，而 ZrO₂、HfO₂ 为碱性氧化物；TiCl₄ 是弱酸性化合物，而 ZrCl₄、HfCl₄ 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 d²s²，而是 s²p²。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（d¹s²）、ⅤB 族（d³s²）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，次外层电子的影响小得多，所以，钛与ⅢB 族元素（钪、钇）和ⅤB 族元素（钒、铌、钽）在性质上也很相近，钛可与这些元素形成无限固溶体。在自然界存在的铁矿石中，经常伴生有这些元素。

1.1.2 钛的物理性质、热力学性质和力学性质

1.1.2.1 物理性质

A 晶体结构

金属钛具有两种同素异形态, 低温 ($<882.5^{\circ}\text{C}$) 稳定态为 α 型, 密排六方晶系; 高温稳定态为 β 型, 体心立方晶系。 α -Ti 的晶体结构如图 1-1 所示。

25°C 时, α -Ti 的晶格参数为 $a = 0.29503 \pm 0.00004\text{nm}$, $c = 0.46832 \pm 0.00004\text{nm}$, $c/a = 1.5873 \pm 0.00004$ 。由于 α -Ti 的 c/a 比值小于理想球形轴比 1.633, 所以钛是可锻性金属。 α -Ti 中存在的杂质对其晶格构造有很大影响, 微量氧、氮的存在会使晶格沿 c 轴方向增长, 引起 c 值增加, 而 a 值实际上几乎不发生变化。 900°C 时, β -Ti 的晶格参数为: $a = 0.33065 \pm 0.00001\text{nm}$ 。

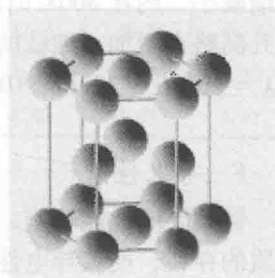


图 1-1 α -Ti 的晶体结构

B 相变性质

钛的两种同素异形态转化 ($\alpha\text{-Ti} \rightleftharpoons \beta\text{-Ti}$) 温度为 882.5°C , 由 α -Ti 转化为 β -Ti 时, 其体积增加 5.5%。氧、氮、碳是 α -Ti 的稳定剂, 在钛中存在氧、氮、碳杂质会使相变 ($\alpha\text{-Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti}$) 温度升高, 从而可根据转化温度的变化判断钛中杂质含量的多少。

钛的晶型转化潜热为 4.14kJ/mol 。

钛的熔点为 $1668 \pm 4^{\circ}\text{C}$ 。由于熔融钛几乎可与一切耐火材料发生作用, 因此测量其熔点潜热较为困难。已测得钛的熔化潜热范围是 $15.46 \sim 20.9\text{kJ/mol}$ 。熔点时液钛的表面张力为 1.588N/m , 1730°C 时液钛的动力黏度为 $8.9 \times 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ 。钛的沸点为 $3260 \pm 20^{\circ}\text{C}$, 气化潜热为 $428.5 \sim 470.3\text{kJ/mol}$ 。钛的临界温度约为 4350°C , 临界压力为 113MPa 。

C 密度和线膨胀系数

α -Ti 的密度在 20°C 时为 $4.506 \sim 4.516\text{g/cm}^3$ 。因为钛与氧形成间隙固溶体时, 其晶格会发生明显的畸变, 所以当钛中含有氧时, 其密度随之增加。

α -Ti 单晶的线膨胀系数是各向异性的, 在 0°C 时 a 轴方向为 $7.34 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, c 轴方向为 $8.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。由于 c 轴方向的线膨胀系数比 a 轴方向大, 所以六方晶胞轴比 c/a 值随温度的升高而增加。在 $20 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 时 α -Ti 多晶的平均线膨胀系数为 $8.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

900°C 时 β -Ti 的密度为 4.32g/cm^3 , 1000°C 时为 4.30g/cm^3 ; 熔化钛密度 (在熔点温度) 为 $4.11 \pm 0.08\text{g/cm}^3$ 。

D 蒸气压

金属钛的蒸气压是很低的, 在 900°C 时仅为 $3 \times 10^{-9}\text{Pa}$, 1000°C 时仅为 $1.5 \times 10^{-8}\text{Pa}$ 。固体 β -Ti 的蒸气压 $p(\text{Pa})$ 与温度的关系式为:

$$\lg p = -27017T^{-1} - 6.768 \lg T + 6.11 \times 10^{-4}T + 34.636 \quad (1155.5 \sim 1933\text{K}) \quad (1-1)$$

液相钛的蒸气压 $p(\text{Pa})$ 与温度的关系式为:

$$\lg p = -22328T^{-1} + 11.251 \quad (1933 \sim 3575\text{K}) \quad (1-2)$$

E 导热性能

钛的导热性较差, 其导热系数比不锈钢略低。钛的导热性能与其纯度有关, 杂质的存

在使钛的导热系数降低。

纯钛的导热系数与温度的关系如图 1-2 所示。在 0~50K 范围内，导热系数随温度升高逐渐增加，在 50K 时达到最大值 (36.8W/(m·K))。高于 50K 时，导热系数随温度升高逐渐减小，约在 800K 时达到最小值 (21.7W/(m·K))。高于 800K 时，导热系数随着温度升高略有增加。纯钛的导热系数 λ (W/(m·K)) 可由式 (1-3) 计算：

$$\lambda = 26.75 - 32.8 \times 10^{-3}t + 8.23 \times 10^{-5}t^2 - 9.7 \times 10^{-8}t^3 + 4.6 \times 10^{-11}t^4 \quad (t > 0^\circ\text{C}) \tag{1-3}$$

F 导电性能

钛的导电性能较差，近似于不锈钢。若以铜的电导率为 100%，则钛仅为 3.1%。钛中杂质的存在，使其导电性能降低。钛的导电性随温度的变化关系如图 1-3 所示。

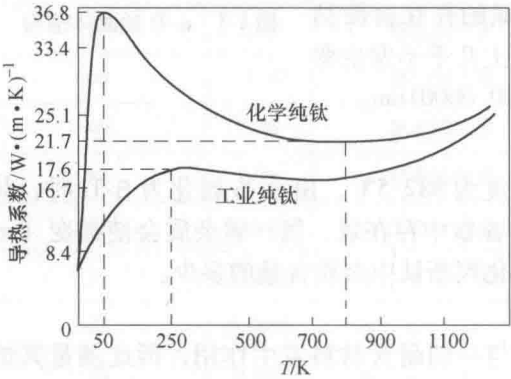


图 1-2 钛的导热系数与温度的关系

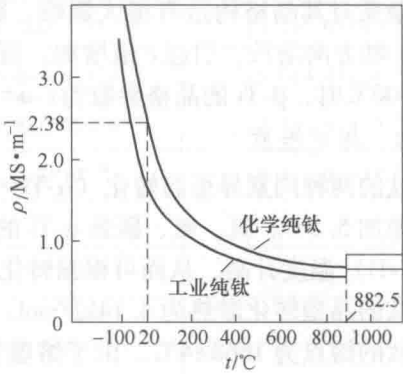


图 1-3 钛的电导率与温度的关系

α -Ti 的电阻率随温度升高而增加，当达到相变 (α -Ti $\rightarrow\beta$ -Ti) 温度时，电阻率突降。 β -Ti 的电阻率随温度的升高略有增加。

20℃时，纯钛的电阻率为 $0.42\mu\Omega \cdot \text{m}$ 。在不同温度下 α -纯钛的电阻率 ρ ($\mu\Omega \cdot \text{m}$) 为：

$$\rho = 0.385 + 1.75 \times 10^{-3}t - 7 \times 10^{-13}t^3 \tag{1-4}$$

20℃时，工业纯钛的电阻率为 $0.556\mu\Omega \cdot \text{m}$ 。在不同温度下 α -工业纯钛的电阻率 ρ ($\mu\Omega \cdot \text{m}$) 为：

$$\rho = 0.51 + 2.25 \times 10^{-3}t - 8.6 \times 10^{-10}t^3 \tag{1-5}$$

G 超导性

钛具有超导性，它对于由杂质或冷加工所引入的晶格内应变是极其敏感的，属于“硬超导体”。纯钛的超导临界温度为 0.38~0.4K。Nb-Ti 合金是超导材料。

H 磁性质

金属钛是无磁性物质， α -Ti 的磁化系数为 3.2×10^{-6} (20℃)， β -Ti 的磁化系数为 4.5×10^{-6} (900℃)。

I 光学性质

温度高于 800℃时， α -Ti 对波长为 652nm 的入射光发射率为 0.459；900℃的 β -Ti 为 0.484，1000℃的 β -Ti 为 0.482。钛的光学性质列于表 1-4 中。

表 1-4 钛的光学性质

光学性质名称	入射波长/nm							
	400	450	500	550	580	600	650	700
反射率 $\rho/\%$	53.3	54.9	56.6	57.05	57.55	57.9	59.0	61.5
折射指数	1.88	2.10	2.325	2.54	2.65	2.76	3.03	3.30
吸收系数	2.69	2.91	3.13	3.34	3.43	3.49	3.65	3.81

钛表面氧化膜对钛的光反射能力影响很大，氧化膜的存在显著降低对可见光的反射能力；对紫外光的反射能力影响较小。

1. 1. 2. 2 热力学性质

A 比热容

α -Ti 的比热容随温度的升高而增加（图 1-4），当温度趋近晶型转化温度（1155.5K）时，比热容急剧升高，达到 2.62J/(g · K)。超过相变温度后，比热容随温度升高而下降。298K 时定压比热容 c_p 为 0.52J/(g · K)。

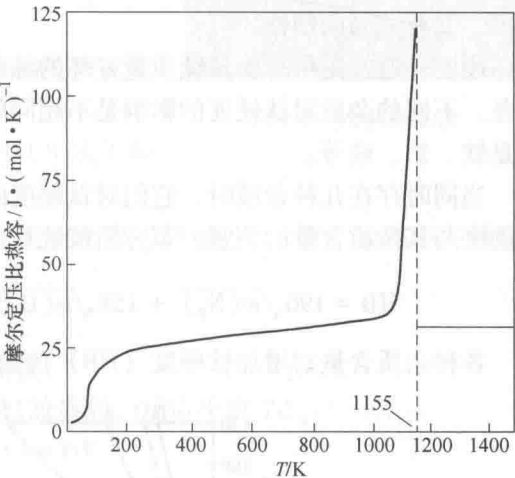


图 1-4 钛的摩尔定压比热容与温度的关系

α -Ti: $c_p = 0.462 + 0.215 \times 10^{-3}T$ (298 ~ 1155K) (1-6)

β -Ti: $c_p = 0.413 + 0.165 \times 10^{-3}T$ (1155 ~ 1933K) (1-7)

熔融钛: $c_p = 0.74J/(g \cdot K)$

气体钛: $c_p = 0.553 - 2 \times 10^{-4}T + 1.285 \times 10^{-9}T^2 - 1.74 \times 10^{-11}T^3$ (200 ~ 4000K) (1-8)

B 焓

298K 时钛的焓为 100.2J/g。

α -Ti: $H_T^\ominus - H_0^\ominus = 0.457T + 1.12 \times 10^{-4}T^2 + 83T^{-1} - 45.7$ (200~1500K) (1-9)

β -Ti: $H_T^\ominus - H_0^\ominus = 159 + 0.360T + 1.09 \times 10^{-4}T^2$ (1155~1900K) (1-10)

C 熵

298K 时钛的熵为 0.64J/(g · K)。

α -Ti: $S_T^\ominus = 0.815 + 6.8 \times 10^{-4}T - 112.7T^{-1}$ (160~1100K) (1-11)

β -Ti: $S_T^\ominus = 0.714 + 8.5 \times 10^{-3}T - 1.3 \times 10^{-7}T^2$ (1200~1900K) (1-12)

液相钛: $S_T^\ominus = 1.17 + 1.29 \times 10^{-4}T - 5.68 \times 10^{-8}T^2$ (2000~3000K) (1-13)

气相钛: $S_T^\ominus = 4.9 + 4.19 \times 10^{-5}T - 377T^{-1}$ (200~5000K) (1-14)

1. 1. 2. 3 力学性质

钛具有可塑性。高纯钛的延伸率可达 50%~60%，断面收缩率可达 70%~80%，但强度低，不宜做结构材料。钛中杂质的存在，对它的力学性能影响极大，特别是间隙杂质