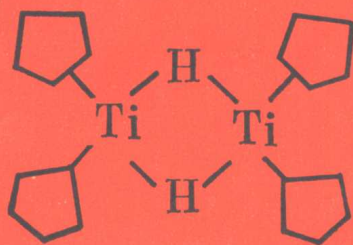


高等学校无机化学
教学参考丛书

5

钛的性质 及其应用

周芝骏 宁崇德 编



5/5

高等教育出版社

高等学校无机化学教学参考丛书

(5)

钛的性质及其应用

周芝骏 宁崇德 编

高等教育出版社

(京) 112号

《无机化学教学参考丛书》编委会

曹庭礼 龙惕吾 朱裕贞
袁万钟 刘克本 路琼华
马福华 王致勇 董松琦
郭炳南

高等学校无机化学教学参考丛书

(5)

钛的性质及其应用

周芝骏 宁崇德 编

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

民族印刷厂印装

开本850×1168 1/32 印张4.75 字数110 000

1993年5月第1版 1993年5月第1次印刷

印数0-001-796

ISBN 7-04-003573-1/O·1068

定价 3.00 元

序

近30年来,无机化学自身的内容有了很大的发展并不断向其它领域渗透,形成了一些新的交叉学科;与此同时,其应用背景也愈来愈广,几乎涉及国民经济的各个部门,为人类物质文明的进步正在作出更大的贡献。

目前工科无机化学课程的教材由于受到篇幅和教学时数的限制,许多新知识、新理论、新技术得不到反映,致使学生知识面狭窄,难以适应当今科学技术迅猛发展的需求。为此,工科无机化学课程教学指导小组和高等教育出版社共同组织编写一套《无机化学教学参考丛书》。内容大体分为两个方面。其一是本课程教学基本要求中重点内容的加深与拓宽,其二是对无机化学发展的新领域进行深入浅出的介绍。本丛书主要作为大学一年级学生学习化学的课外阅读参考书,以达到开阔视野、增长知识、激发兴趣、启迪创造意识。

本丛书的编写注意体现工科的教学特点,适当联系无机化学课程的基本理论,加强应用方面知识的介绍。一般说,本丛书的选题虽是无机化学中的专论,但又是所在领域的“科普”。叙述简明易懂,避免贪深求全,以适合大学一年级学生的程度及学习要求。

欢迎读者对本丛书的选题及内容提出宝贵意见。

《无机化学教学参考丛书》编委会

1988年8月

编 者 的 话

钛是一种相当重要的稀有金属，有“现代金属”、“海陆空金属”、“崛起的第三金属”、“未来的金属”之称誉。

钛及其合金具有重量轻、强度大、在海水和许多的电解质稀溶液中抗腐蚀能力强的特点，在高温或低温条件下的力学性能良好，而且某些钛合金还具有记忆、超导、储氢等特殊功能。因此，钛及其合金既是重要的结构材料，又是新兴的功能材料。某些钛化合物显示出非常优异的光学、电学催化和机械加工等性能。钛问世后，起初应用于航空和航天工业，在世界新技术革命浪潮的推动下，如今从太空到陆地、从水面至深海，钛的应用都取得了卓有成效的进展，而且前景十分广阔。可以说，在某种程度上钛的用量反映出一个国家的技术水平和军事实力。我国在军工、民用的许多领域，钛的应用日益扩展，并取得了显著成绩。实践证明，一些民用工业中使用钛制设备和部件后，在延长设备寿命、增产降耗、消除污染，提高产品质量和改善劳动条件等方面的效果都是一般材料所不能比拟的。钛的许多化合物在具体应用中也显示出它们具有与众不同的优异特性。因此，钛是我国进行社会主义现代化建设，迎接21世纪高科技的挑战必不可少的新一代金属。

鉴于国内编写的较全面介绍钛及其化合物的书籍尚属罕见，我们希望本书能在一定程度上弥补这一不足。本书的特点是：

1. 知识性 本书系统而又扼要地提供了钛及其化合物的基本知识，除着重讨论性质和应用外，还适当介绍了钛的资源分布、钛及其化合物的生产技术进展和市场的某些供求动向等，并编入了迄今零散少见的“钛与人体健康”、“钛在农牧业中的应用”等人们感兴趣的内容。

2. 新颖性 本书取材直至80年代末国内外有关钽的大量文献资料,反映了某些现代科技成果,以使读者能获得钽及其化合物多方面新颖而又广泛的科技信息。

3. 实用性 本书还编入了一些具有实用性的技术资料,附录介绍了有关钽及其化合物的一些技术数据、标准,便于不同的读者对象查阅使用。

4. 通俗性 本书虽以高等学校一年级学生和讲授无机化学的教师为主要对象,但在编写中注意深入浅出、通俗易懂,以使中专和技校有关专业的师生、有关行业的管理人员和技术工人、钽应用领域的业务人员以及其他读者都能从中受益或有所启迪。

介绍钽及其化合物的现代科技成果及科技知识,要涉及许多专门知识,而本书只是一本通俗读物,所以许多地方未能充分展开。同时由于作者水平所限,书中不足之处在所难免,欢迎读者批评、指正。

本书由周芝骏副教授和宁崇德高级工程师合编,并由周芝骏统稿。在编写过程中得到了全国高等工业学校无机化学课程教学指导小组的指导;课程教学指导小组委员董松琦为本书审稿,并给予了很多具体的指导;许多同行给予了热情的鼓励,在此一并致谢。

如果本书能引起广大读者的兴趣、促使更多的人去认识和研究钽及其化合物、从而使这一新兴金属更好地服务于我国社会主义建设和造福人类社会的话,我们将感到莫大的欣慰。

编 者

1990年4月

目 录

编者的话	1
I. 钛资源	1
一、钛的发现	1
二、钛的分布	2
三、我国钛资源	3
四、国外钛资源	5
II. 钛的基本性质	6
一、物理性质	6
二、机械性能	8
三、化学性质	8
III. 海绵钛和钛粉	15
一、制取钛的途径	15
二、海绵钛生产方法概述	15
三、海绵钛的应用	22
四、钛粉的制法概述	23
五、钛粉的应用	25
IV. 工业纯钛和钛合金	26
一、概述	26
二、工业纯钛和钛合金的主要特性	29
三、工业纯钛及钛合金的应用	32
V. 钛白	42
一、钛白生产概述	42
二、二氧化钛的性质	49
三、钛白的应用	53
VI. 钛的普通化合物	59
一、钛的氧化物	59

二、钛的卤化物	62
三、钛的氢化物	75
四、钛的硫化物	76
五、钛的氮化物、碳化物和硼化物	78
六、氢氧化钛及钛酸	83
七、钛盐和钛酸盐	86
八、钛的烃氧化合物	98
VII. 钛的配位化合物	103
一、钛(IV)的配合物	103
二、钛(III)的配合物	109
三、低氧化态的钛配合物	114
VIII. 钛的有机化合物	116
一、钛的羰基化合物和亚硝酰化合物	116
二、钛的茂基化合物	116
三、钛苯基衍生物	121
四、钛的 π 、 σ 配合物	122
五、钛的烃基化合物	122
IX. 钛化合物在农牧业中的应用	125
一、钛化合物在农牧业中的作用	125
二、国外应用进展	125
三、国内应用进展	126
X. 钛与人体健康	128
一、人体内钛的摄入、代谢和含量	128
二、钛的生物试验和生理作用	129
三、钛作业工人健康调查概况	132
四、钛及其化合物生产和应用中应注意的一些问题	133
附录一、某些钛化合物的基本性质	135
附录二、工业纯钛对单一化学试剂的耐蚀性	138
附录三、标准索引	141

I. 钛 资 源

一、钛 的 发 现

钛,被誉为“现代金属”、“海陆空金属”、“宇宙金属”、“崛起的第三金属”、“未来的金属”……。那么,钛是怎样发现的呢?

1791年,英国化学爱好者 W.格雷戈尔(W. Gregor)牧师在分析出自他家乡康沃尔(Cornwall)的曼纳坎(Manacan)山谷的一种黑砂矿时,发现其中有45.25%的成分是某种新元素的白色氧化物,其余含氧化铁51%、硅化物 3.5%、氧化锰 0.25%。当时被分析的矿砂,就是今日的钛铁矿。

1795年,德国化学家克拉普罗特(M.H. Klaproth)在研究匈牙利产的矿物——金红石时,也发现了与格雷戈尔所发现的同样的白色氧化物。后来,他将这种新元素命名为“titanium”(钛)。titanium 一词出自希腊神话中“大地之子”的拉丁语“titans”(泰坦神族),它的意思是力大无比的巨人。

1875年,俄国学者克利洛夫(Д.И. Кириллов)在实验室用钠还原法首次制得钛。

1876年,伯齐厄斯用钾还原氟钛酸钾,制取出不纯的钛。

1887年,尼尔森和彼得森用钠还原四氯化钛,也制得了钛。

1910年,美国亨特在钢瓶中用钠还原高纯四氯化钛,制得高温下可变形的含氧量低的钛,后来发展成为工业上的钠还原法。

1925年,阿尔克尔和捷布尔用热钨丝分解四氯化钛,制备出热态或冷态时都有延性的金属钛。

1932年,卢森堡冶金专家克劳尔用钙还原四氯化钛制得钛。

1940年,克劳尔在氩气保护下用镁还原四氯化钛,制备出纯钛。后来发展成为工业上至今仍应用较广的镁还原法。

二、钛 的 分 布

钛分布极广。地壳中钛的平均含量约为0.61%(质量),比铜、镍、锡、铅、锌等一般有色金属的含量总和还多十几倍。其分布序列,在110种已知化学元素中排在第10位。按金属元素计,为第7位;按结构金属计,为第4位,仅次于铁、铝、镁。据联合国《世界的未来》报告中指出,到本世纪末某些金属资源在许多国家将开始枯竭,那么,进入21世纪后作为持续长时期的结构金属将是铁、铝、钛了。

钛普遍存在于多种矿物和岩石,砂粒、土壤、煤炭、火山灰等无机物中,以及几乎所有火成岩和水成岩中。此外,在烟叶、荞麦、豆类、洋葱、牛奶等农畜产品和人体的肺器官组织中,甚至从月球、陨石等天体以及太阳光谱和一些星球光谱中,也都发现有钛存在。

钛的化学活性很强,地壳内尚未发现有游离的钛存在,而主要是以二氧化钛和钛酸盐形态的矿物存在,如金红石(TiO_2)和钛铁矿(FeTiO_3)等。钛铁矿等原生矿物还常被一些共生杂质置换成其他复杂的衍生矿物。已知含1%以上 TiO_2 的矿物约有140多种,而目前国内外已经进行工业开采和今后可能开采的钛的矿物却为数不多,主要有金红石、钛铁矿及其风化产物白钛石、钽钛磁铁矿、锐钛矿(金红石变体)、钙钛石、榍石等(见表1-1)。

金红石和钛铁矿的特点是解理性差,而风化性强,因此能形成可选性好的钛砂矿床,海滨砂矿或河滨砂矿。从它们的分布看,岩矿床中钛储量占整个钛储量的54.4%;砂矿床中占45.6%。金红石几乎全部存在于砂矿床中;钛铁矿则多半存在于岩矿床中,砂矿床中只为41.4%。

表 1-1 重要的钛矿物

矿 物	化学式	晶体类型	TiO ₂ 的理论百分含量	相对密度	硬 度	颜 色	条痕
金红石	TiO ₂	复正方 双锥晶类	100	4.2~4.3	6~6.5	红褐色	浅褐色
金红石的变体锐钛矿	TiO ₂	复正方 双锥晶类	100	3.9	5.5~6	褐色	无色
板钛矿	TiO ₂	斜方 双锥晶类	100	4.1	5.5~6	黄色到褐色	无色
钛铁矿	FeTiO ₃	菱面体 晶 类	52.66	4.5~5	5~6	黑色	黑色
白钛石	TiO ₂ ·nH ₂ O	—	~94 (经验值)	3.5~4.5	4~5.5	黄灰色到褐色	—
钙钛矿	CaTiO ₃	斜 方 双锥晶类	58.9	4.1	5.5	深褐色	灰白色
榍 石	CaTi[O/SiO ₄]	单 斜 棱柱晶类	40.8	3.5	5~5.5	黄色褐色绿色	—

就其在地壳中的含量而言,钛应属于“丰富元素”。为什么钛被列为“稀有元素”呢?这主要是由于具有开发价值的独立钛矿床很少,钛的冶炼和加工较为复杂,人们对钛的认识和应用的历史较短的缘故。

三、我国钛资源

我国钛资源分布于 20 多个省市、自治区的 100 多处矿区,主要在西南、中南、华北地区(见表 1-2),已探明的钛矿储量居世界首位。

这些钛资源储量中,原生钛(磁)铁矿占 93%,砂矿钛铁矿占 4.9%,原生金红石占 1.9%,砂矿金红石占 0.2%。

原生钛(磁)铁矿主要分布在四川攀西地区。其中罕见的攀枝花地区特大型钒钛磁铁矿已探明储量达数亿吨,钛储量占全国 92%,占世界 45%,矿石含 TiO₂ 11~12%,主要矿物为钛磁铁矿、钛

表 1-2 我国六大行政区钛资源分布比率(%)

地 区	金红石总储量	钛铁矿砂总储量	原生钛铁矿总储量 (TiO_2)
华北	18.01	—	2.69
东北	—	0.06	0.12
华东	2.92	3.27	0.03
中南	78.09	81.37	0.23
西南	—	14.40	96.49
西北	0.98	0.90	0.44

铁矿、钛铁晶石,并伴生钒、铜、钴、镍、铬、镓、铈等 20 多种金属元素,现已在进行综合利用。类似的矿床有河北承德地区大庙的钒钛磁铁矿,已探明储量近千万吨,矿石含 TiO_2 5~15%。此外,山西、北京、新疆等地也有钛磁铁矿。

海滨砂矿钛铁矿主要分布在两广沿海一带,如广东湛江地区,广西梧州、钦州、玉林地区。两广砂矿床规模不大,但易选易采,生产的钛精矿占我国90%以上。海南东南沿海一带,北起文昌南至崖县,也有若干矿点。台湾西海岸、福建、山东、辽宁海滨,也都有含钛海滨砂矿。此外,云南富民等地新发现了储量可观的砂矿钛铁矿资源。

我国金红石主要分布在河北枣阳和山西代县。据称,枣阳生产的优质金红石可与澳大利亚进口金红石媲美,而代县碾子沟的金红石可选性更佳。但生产规模不大,目前正在进行技术改造。

可见,我国钛资源的特点是:原生矿规模大,品位低,分布集中;易选易采的优质砂矿钛铁矿和砂矿金红石都较少,特别是优质金红石短缺,尚需进口。今后,如果找矿上有所突破,情况可望缓解。

四、国外钛资源

国外钛资源的各种资料出入颇大。有关钛矿世界储量及产量的统计数字中,有时并未包括中国。为便于读者参考,列举一些数据如下:

1973年美国地质调查局公布42国已查明的钛资源储量为17.9亿吨(以 TiO_2 计), 加上可望开采的估计储量约 14.5 亿吨, 共计 32.4亿吨。

1985年日本新金属协会发表的钛铁矿和金红石的储量及1984年的产量分别为:钛铁矿世界储量共 9.05 亿吨,其中挪威 1.82 亿吨,加拿大 1.64 亿吨,南非 1.33 亿吨,苏联 0.9 亿吨,美国 0.9 亿吨。钛铁矿世界年产量共 427.2 万吨,其中澳大利亚 113 万吨,加拿大 77 万吨,挪威 73 万吨,苏联 47.5 万吨,南非 42 万吨。金红石世界储量共 13460 万吨,其中巴西 8770 万吨,意大利 1500 万吨,澳大利亚 1160 万吨,南非 700 万吨,印度 500 万吨。金红石世界年产量共 39.5 万吨,其中澳大利亚 21 万吨,塞拉利昂 9.5 万吨,南非 6 万吨,苏联 1.1 万吨,斯里兰卡 1 万吨。

日本最近的资料认为,钛矿物储量最多的前五个国家或地区是:巴西、印度、加拿大、挪威、南非,占世界的80.1%;产量最多的前五个国家是澳大利亚、加拿大、挪威、美国、苏联,占世界的85.9%。

1988年世界生产钛铁矿约 330 万吨(不包括苏联和中国),天然金红石约 50 万吨。

关于钛矿走向,1983年世界金属钛产品的37%是用金红石生产的,63%是用钛铁矿生产的。目前国外所产的钛矿约有92%以上用于生产钛白粉,8%左右用于生产金属钛。

II. 钛的基本性质

钛位于元素周期表中的 IVB 族，与同族的锆、铪有许多性质相似。钛与相邻的 IIIB 族的铪、钇及 VB 族的钒、铌、钽在性质上也有相近之处。这些元素常伴生在钛矿物中。

一、物理性质

钛呈银白色，外观似不锈钢。粉末钛呈灰色。钛的熔点高，密度小(比钢轻43%)，属轻金属，或列为难熔金属。纯钛具有塑性，易机械加工，纯度越高，塑性越大，但强度越低。

钛有两种同素异晶体： α -钛属密集六方晶系，为低温(< 882.5°C)稳定态； β -钛属体心立方晶系，为高温稳定态。

钛的主要物理常数如下：

原子序数 22

原子量 47.90

天然稳定同位素 Ti 46; Ti 47; Ti 48; Ti 49; Ti 50

原子的电子分布 $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$

第一电离能 $I_1 = 661 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

第二电离能 $I_2 = 1310 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

第三电离能 $I_3 = 2720 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

第四电离能 $I_4 = 4170 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

热中子捕获截面 $5.8 \times 10^{-28} \text{ m}^2$

25°C 时 α -钛晶格常数 $a = 295.03 \pm 0.04 \text{ pm}$

$c = 468.32 \pm 0.04 \text{ pm}$

900°C 时 β -钛晶格常数 $a = 330.65 \pm 0.01 \text{ pm}$

$\alpha \rightarrow \beta$ 时体积增加 5.5%

$\alpha \rightleftharpoons \beta$ 相变温度 882.5°C

相变潜热 3.9775 kJ·mol⁻¹

熔点 1668 ± 4°C

熔化潜热 15.49 ~ 20.934 kJ·mol⁻¹

比热(0 ~ 500°C) 0.58 J·g⁻¹·K⁻¹

沸点 3260 ± 20°C

气化潜热 429.1 ~ 471.0 kJ·mol⁻¹

25°C 时升华热 467.7 ± 33.5 kJ·mol⁻¹

密度 25°C 时 α -钛 4.506 g·cm⁻³

900°C 时 β -钛 4.400 g·cm⁻³

原子半径 25°C 时 α -钛 144.78 pm

900°C 时 β -钛 143.18 pm

导热系数 0.1716 J·cm⁻¹·s⁻¹·K⁻¹

20°C 时电阻率: 高纯钛 42.0 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$

工业纯钛 55.6 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$

超导临界温度 0.38 K

蒸气压 $\lg p (\times 133.332 \text{ Pa})$

固体 β -钛 (1200 ~ 2000 K)

$$10.66 - 24275T^{-1} - 2.3 \times 10^{-4}T$$

液体钛 (熔点 ~ 沸点) 9.135 - 22110 T^{-1}

热熔 $C_p (\times 4.1868 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$

α -钛 (298 ~ 1150 K) $5.25 + 2.52 \times 10^{-3}T$

β -钛 (1200 ~ 1900 K) $6.58 + 9.7 \times 10^{-4}T - 1.55 \times 10^{-7}T^2$

熔融钛 7.9

气体钛 (2000 ~ 4000 K)

$$6.33 - 0.00234T + 1.47 \times 10^{-6}T^2 - 2 \times 10^{-10}T^3$$

绝对熵 S°_{298} 30.69 J·mol⁻¹·K⁻¹

二、机械性能

含钛 99.9%以上的高纯钛强度低而塑性高，其延伸率可达 60%，断面收缩率可达 80%。当严格控制钛中杂质含量制成工业纯钛或添加合金元素制成钛合金时，则可相应地强化其机械性能，用作优良的结构材料。

钛中含有氧、氮及铁等会使其硬度增加，抗拉强度提高，脆性增大，其中氧的影响最大。

布氏硬度(HB) 是判断钛质量高低的综合指标。硬度越大，质量越低。钛的布氏硬度与钛中氮、氧、碳、铁的含量存在着如下经验关系式：

$$HB = 1961\sqrt{N\%} + 158\sqrt{O\%} + 451\sqrt{C\%} + 201\sqrt{Fe\%} + 57$$

钛的机械性能与所含元素的关系，目前正在进一步研究中。

工业纯钛强度高而塑性好，所含氧、氮、碳及铁、锰、硅、镁等杂质总量一般为 0.2~0.5%，最高不超过 0.8%；优质工业纯钛布氏硬度通常小于 120。

钛的机械性能不仅取决于所含元素，而且取决于机械加工和热处理的工艺条件。

钛和其他金属材料的机械性能比较，见表 2-1。

三、化学性质

常温下钛的化学活性很小，仅能与氟、氢氟酸等几种物质起作用。但在较高温度下，钛可与多种单质和化合物发生反应。

1. 钛与单质的反应

钛与周期表中各元素形成的化合物可分为三类：

表 2-1 钛和其他金属材料的机械性能比较

项 目	类 别	工业纯钛(棒、管、板)			铝	黄 铜 (H68)	镍	钴	钽	铌	1Cr18Ni9Ti 不锈钢	1Cr18Ni12Mo2Ti 不锈钢
		TA ₁	TA ₂	TA ₃								
抗拉强度		343.2	441.3 441.3~559.4	559.4(棒) 559.4~588.4	49.03~68.65	313.8(软)	441.3~509.9	343.2~480.5	215.7~392.3	294.2~392.3		
$\sigma_s/10^5\text{Pa}$		343.2~490.3	441.3~588.4	559.4~686.5(板)		647.2(硬)					559.4	
延伸率		25	20	15(棒)		55(软)						
$\delta_5/\%$		40~60	20 25~30	15(管) 20~25(板)	28~49	5(硬)	35~40	20~35	12~35	40~50	40	40
收缩率 $\psi/\%$		50	45	40(棒)		70(软)		30~60	40~70	80~90	55	55
弯曲角 $\gamma/\text{度}$		130~140	90~100	80~90(板)								
屈服强度			343.2~490.3			89.2(软)	137.3~205.9	196.1~451.1	215.7~431.5	225.6~323.6	196.1	215.7
$\sigma_s/10^5\text{Pa}$					14.7~29.4	509.9(硬)						

• 9 •