

文章编号: CN31-1363(2000)01-0163-06

晶格常数的变化对钛酸铝热稳定性的影响

江伟辉¹, 肖兴成¹, 周健儿², 马光华², 顾幸勇², 胡行方¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 景德镇陶瓷学院材料工程系, 江西景德镇 333001)

摘 要: 深入研究了晶格常数的变化和钛酸铝热稳定性的关系. 通过仔细分析钛酸铝的晶格常数随温度变化的特点, 发现钛酸铝的晶格常数 c 随温度升高而降低这一反常现象. 提出了钛酸铝的稳定性与其晶格常数 c 的大小密切相关的论点. 在钛酸铝中引入多种添加剂以改变其晶格常数. 结果发现晶格常数 c 的大小反映了钛酸铝的稳定性. 晶格常数 c 越大, 钛酸铝就越稳定. 钛酸铝稳定性提高的原因是: 晶格常数 c 对应于钛酸铝晶体结构中畸变的 $[MeO_6]$ 八面体的高度, c 值增大导致八面体的畸变程度降低, 结果就使得钛酸铝更稳定. 还研究了不同烧成工艺对钛酸铝的晶格常数和稳定性的影响, 结果发现: 随着烧成温度的提高和保温时间的延长, 钛酸铝的晶格常数 c 增大, 其稳定性也相应提高.

关 键 词: 钛酸铝; 热稳定性; 热分解; 晶格常数

中图分类号: TQ 133 **文献标识码:** A

1 引言

众所周知, 钛酸铝 (Al_2TiO_5) 是 Al_2O_3 - TiO_2 二元系统中唯一的化合物, 具有假板钛矿型的晶体结构. 假板钛矿指的是 Fe_2TiO_5 , 它是一系列化合物的晶体结构原型. 假板钛矿型的化合物可表示为 $M_2^{3+}TiO_5$ (M^{3+} 为 Fe^{3+} , Ti^{3+} , Ga^{3+} 或 Al^{3+}) 或 $M^{2+}Ti_2O_5$ (M^{2+} 为 Mg^{2+} , Ti^{2+} , Fe^{2+} 或 Co^{2+}). 钛酸铝属斜方晶系, 其晶体结构如图 1 所示. 它是由平行于 b 轴的以共棱连接的畸变八面体双链所构成. Al^{3+} 和 Ti^{4+} 离子均匀地分布在畸变的八面体的中心. 至于钛酸铝属何种空间群, 以及其晶格常数的大小, 在不同的文献中存在着差异^[1~5]. 钛酸铝的晶格常数差异可能是由于烧成温度和气氛不同而导致 Ti 的氧化态发生改变的缘故. 根据 1991 年国际粉末 X-ray 衍射联合会 (JCPDS) 颁布的衍射卡片 (41 - 258), 钛酸铝属 Bbmm 空间群, 其晶格常数为: $a=9.439\text{\AA}$, $b=9.647\text{\AA}$, $c=3.593\text{\AA}$.

钛酸铝既具有低的热膨胀系数 ($<1\times10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$), 又具有高的熔点 (1860°C), 是优良的耐高温、抗热震材料. 然而钛酸铝却存在两个致命的弱点, 其中之一便是其在 750°C (1300°C 的温度范围内会分解成刚玉和金红石, 从而失去其低热膨胀的特性. 为提高钛酸铝的稳定性, 材料科学工作者做了大量的研究工作. 这些研究都是从宏观的角度出发, 通过引入添加剂或采用复合材料的方法抑制钛酸铝的热分解^[6~9]. 本文则是从微观角度着手, 先探讨钛酸铝的晶格常数与其稳定性的关系, 然后再研究如何利用工艺手段改变钛酸铝的晶格常

收稿日期: 1999-02-08, 收到修改稿日期: 1999-03-18

作者简介: 江伟辉, 男, 1965 年生, 博士研究生, 讲师

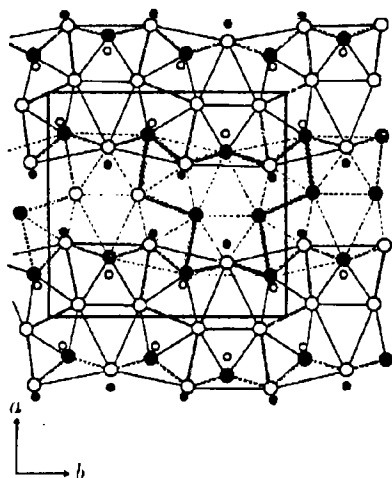


图 1 钛酸铝的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of Al_2TiO_5

数, 从而提高钛酸铝的热稳定性.

2 实验

2.1 工艺路线

配料 (Al_2TiO_5 + 添加剂) → 球磨 → 干燥 → 制样 → 烧成 → 自然冷却 → 热分解实验 → 测试.

2.2 钛酸铝的热分解实验

钛酸铝在 $750\sim 1300^\circ\text{C}$ 发生热分解, 尤其是在 1100°C 下分解最为迅速^[10]. 将试样在 1100°C 下保温作热分解实验最能检验钛酸铝热稳定性的优劣.

2.3 钛酸铝热分解率的计算

在试样的 X-ray 衍射图谱上测定钛酸铝 (023) 晶面和金红石 (101) 晶面的衍射峰面积求得 I_{AT} 和 I_{T} , 然后根据 (1) 式计算钛酸铝的分解率^[6~9]:

$$\text{钛酸铝的分解率} = \frac{I_{\text{T}}}{I_{\text{AT}} + I_{\text{T}}} \times 100\% \quad (1)$$

2.4 钛酸铝晶格常数的计算

采用 (110)、(023)、(024)、(042)、(133)、(200)、(134) 等七个晶面的晶面间距值, 通过电子计算机计算试样的晶格常数, 计算公式如下:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

晶格常数的计算结果精确到 0.001.

3 结果和讨论

3.1 钛酸铝的晶格常数及其稳定性的关系

G.Bayer 测定了不同温度下假板钛矿型化合物的晶格常数值 (见表 1). 遗憾的是, Bayer 并未对其所测的数据进行深入的分析. 实际上, 表 1 中的数据揭示了不同的假板钛矿型化合物之间的一个内在差异: 稳定的假板钛矿型化合物 (如 Fe_2TiO_5 和 MgTi_2O_5) 的三个晶格常数 (a 、 b 和 c) 都随温度升高而增大; 不稳定的假板钛矿型化合物 (如 Al_2TiO_5 和 Ga_2TiO_5) 虽有二个晶格常数 (a 和 b) 也是遵循同样的规律, 但晶格常数 c 却随着温度升高而减小. 根据材料的热膨胀理论, 随着温度升高, 晶格结点的振幅增大, 而结点的振动是非简谐振动, 其结果便导致晶胞尺寸增加, 即晶格常数增大. 由于无论是对稳定的还是对不稳定的假板钛矿型化合物而言, 晶格常数 a 和 b 都是随温度升高而增大, 因此晶格常数 a 和 b 的变化与化合物的稳定与否无关. 相比之下, 晶格常数 c 却是和化合物的稳定性相联系的, 因为稳定的和不稳定的假板钛矿型化合物的 c 值随温度变化的规律截然不同. 既然钛酸铝的晶格常数 c 与其稳定性密切相关, 那么就可以采用工艺手段改变 c 值以提高钛酸铝的稳定性.

表 1 假板钛矿型化合物的晶格常数

Table 1 Lattice constants of pseudobrookite-type compounds

Compounds	Crystal constants/ \AA					
		200°C		520°C		1020°C
Al_2TiO_5	a	9.424	a	9.472	a	9.534
	b	9.629	b	9.726	b	9.839
	c	3.588	c	3.582	c	3.577
Ga_2TiO_5	a	9.820	a	9.861	a	Decomposes
	b	10.005	b	10.102	b	
	c	3.617	c	3.613	c	
Fe_2TiO_5	a	9.795	a	9.843	a	9.895
	b	9.985	b	10.058	b	10.148
	c	3.739	c	3.740	c	3.741
MgTi_2O_5	a	9.736	a	9.776	a	9.842
	b	9.987	b	10.053	b	10.145
	c	3.744	c	3.749	c	3.753

3.2 引入添加剂对钛酸铝的晶格常数和分解率的影响

钛酸铝在引入各种添加剂后的晶格常数和分解率大小见表 2，表 2 中还列出未加任何

表 2 钛酸铝在引入各种添加剂后的晶格常数和分解率

Table 2 Lattice constants and decomposition ratios of samples

Sample	Additive	Lattice constant/ \AA			Decomp. ratio/%
		a	b	c	
O#	—	9.431	9.650	3.598	100
S#	SiO_2	9.437	9.652	3.597	100
Y#	Y_2O_3	9.429	9.651	3.598	100
L#	La_2O_3	9.444	9.642	3.600	100
C#	CeO_2	9.422	9.653	3.598	100
M#	MgO	9.450	9.686	3.606	38.2
F#	Fe_2O_3	9.453	9.679	3.610	11.5
FM#	$\text{MgO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	9.472	9.719	3.611	0.0

添加剂的 O# 样的数据以供比较。和 O# 样相比，引入了添加剂的试样的晶格常数 a 、 b 和 c 均有所变化，试样的热分解率也相差很大。由于钛酸铝的晶格常数 a 和 b 的大小与其稳定性无关，因此可以不考虑 a 和 b 的值，而着重研究 c 值的变化与钛酸铝热分解率的关系，结果见图 2。从图 2 可以看出，相对于没有含添加剂的 O# 样来说，分别引入了 SiO_2 、

Y_2O_3 、 La_2O_3 和 CeO_2 的四个试样的 c 值几乎未发生变化, 它们和 $\text{O}^\#$ 样品一样, 在经过 $1100^\circ\text{C}\times 30\text{h}$ 的热分解实验后, 都 100% 地分解成了刚玉和金红石. 也就是说, 在钛酸铝引入 SiO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 或 CeO_2 后, 其晶格常数 c 几乎未发生变化, 其热稳定性也没有明显改善. 分别引入 MgO 、 Fe_2O_3 和 $\text{MgO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 $\text{M}^\#$ 、 $\text{F}^\#$ 和 $\text{FM}^\#$ 样的晶格常数 c 明显增大, 这三个试样的稳定性也显著提高. $\text{M}^\#$ 样和 $\text{F}^\#$ 样经历 $1100^\circ\text{C}\times 30\text{h}$ 的热分解实验后的分解率分别为 38.2% 和 11.5%, 而 $\text{FM}^\#$ 样在 1100°C 保温 100h 后的分解率仍为 0.0%, XRD 的分析表明其丝毫没有分解. 由此可见, 在钛酸铝中引入添加剂后, 如果它的晶格常数 c 未发生变化, 则钛酸铝的稳定性不会提高; 如果 c 值明显增大, 则钛酸铝的稳定性显著改善, 并且, c 值的增幅越大, 钛酸铝越稳定.

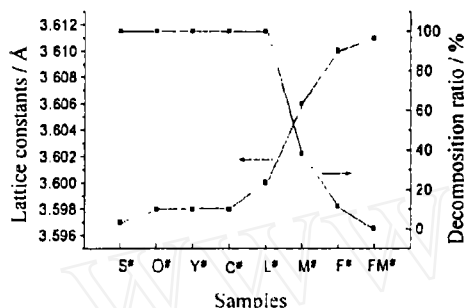


图 2 晶格常数 c 与钛酸铝热分解率的关系
Fig. 2 Relationship between lattice constants and decomposition ratios of samples

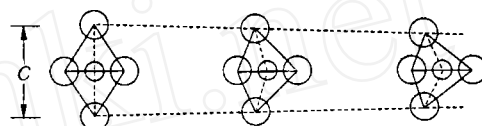


图 3 晶格常数 c 与八面体畸变程度的关系
Fig. 3 Relationship between lattice constant c and distortion of octahedra

钛酸铝的晶体结构是由畸变的 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{TiO}_6]$ 八面体构成的, 其中八面体的畸变越大则钛酸铝的稳定性越差. 如果能减小八面体的畸变, 那么就能提高钛酸铝的稳定性.

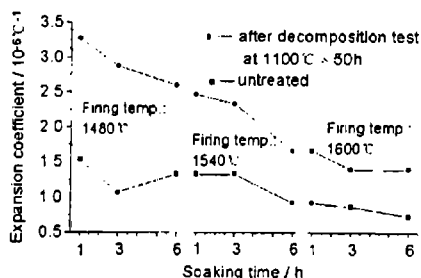


图 4 烧成工艺对膨胀系数的影响
Fig. 4 Effect of processes on the expansion coefficient (RT~1000°C)

3.3 烧成工艺对钛酸铝的晶格常数和分解率的影响

将含有一定 Fe_2O_3 的钛酸铝试样在不同的烧成温度 (1480、1540 和 1600°C) 下保温不同的时间 (1、3 和 6h), 然后再测定试样在热分解实验 ($1100^\circ\text{C}\times 50\text{h}$) 前后的膨胀系数大

晶格常数 c 值的大小对应于 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{TiO}_6]$ 八面体的高度, 它直接与 $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 键角和 $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ 键角的变化以及八面体中的中心离子的位移有关 (见图 3). 不难看出, 规则的正八面体的 c 值最大, $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 键角和 $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ 键角为 180° . 随着 c 值的减小, $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 键角和 $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ 键角变小, 中心离子的偏移越大, 导致八面体的畸变程度加剧. 如果使 c 值增大, 则钛酸铝中 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{TiO}_6]$ 八面体的畸变程度将减小, 其结果是就钛酸铝的稳定性得到提高. 因此, 晶格常数 c 的大小反映了钛酸铝的稳定性, c 值越大, 钛酸铝越稳定.

小, 其结果见图 4. 由图 4 可以看出, 随着烧成温度的提高和保温时间的延长, 试样在热分解试验前后的膨胀系数的增幅减小. 从曲线的斜率来看, 提高烧成温度的效果比延长保温时间的效果更为显著. 试样经历 $1100^{\circ}\text{C}\times 50\text{h}$ 的热分解试验后, 部分钛酸铝分解成高膨胀系数的刚玉和金红石, 最终导致试样的膨胀系数增大. 试样在热处理前后的膨胀系数的增幅越小, 则试样的热分解率越小, 即试样越稳定. 为进一步讨论晶格常数与分解率大小的关系, 表 3 列出了试样在不同烧成工艺下的晶格常数和分解率数值. 从表 3 中可以看出, 在不同的烧成工艺条件下烧成的钛酸铝具有不同的晶格常数, 其热分解率也各不相同. 烧成温度越高, 保温时间越长, 试样分解率越小, 其晶格常数 c 则越大. 提高烧成温度和延长保温时间, 实际上就为钛酸铝晶体结构的调整提供了有利的动力学条件, 从而使得钛酸铝晶体结构中的八面体畸变程度降低. 这在微观上表现为钛酸铝的晶格常数 c 增大, 而在宏观上则显示出分解率减小, 即钛酸铝的稳定性提高.

表 3 样品在不同烧成工艺下的晶格常数和分解率

Table 3 Lattice constants and decomposition ratios of samples at different firing processes

Samples	Firing process	Lattice constant/ \AA			Decomp. ratio/%
		a	b	c	
1 [#]	$1480^{\circ}\text{C}\times 1\text{h}$	9.513	9.623	3.596	26.9
2 [#]	$1540^{\circ}\text{C}\times 3\text{h}$	9.450	9.669	3.598	15.0
3 [#]	$1600^{\circ}\text{C}\times 6\text{h}$	9.446	9.681	3.600	9.2

4 结论

1. 通过研究钛酸铝的晶格常数随温度变化的特点, 发现钛酸铝的晶格常数 c 随温度升高而下降这一反常现象, 这说明钛酸铝的稳定性与 c 值的大小密切相关.

2. 在钛酸铝中引入添加剂后, 如果钛酸铝的晶格常数 c 明显增大, 则其稳定性将显著提高, 并且, 晶格常数 c 越大, 钛酸铝就越稳定. 钛酸铝稳定性提高的原因是: 晶格常数 c 对应于钛酸铝晶体结构中畸变的 $[\text{MeO}_6]$ 八面体的高度, c 值增大导致八面体的畸变程度降低, 结果就使得钛酸铝更稳定.

3. 在不同的烧成工艺条件下烧成的钛酸铝的晶格常数各不相同, 随着烧成温度提高和保温时间延长, 钛酸铝在微观上表现为钛酸铝的晶格常数 c 增大, 而在宏观上则显示出分解率减小, 即钛酸铝的稳定性提高.

参考文献:

- [1] Austin A E, Schwautz C M. *Acta Cryst.*, 1953, **6**: 812-813.
- [2] Bayer G. *J. Less-common Metals*, 1971, **24**: 129-138.
- [3] Morosin B, Lynch R W. *Acta Cryst.*, 1972, **B28**: 1040-1046.
- [4] JCPDS X-ray Powder Diffraction File, 1973. 26-40.
- [5] JCPDS X-ray Powder Diffraction File, 1991. 41-258.
- [6] ISHITSUKA M, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, **70**: 69-71.

- [7] 浜野健也等. 神奈川大学工学研究所所报, 第 16 号, 1993 年 12 月. 67-70.
[8] YANO T, *et al.* *J. Ceram. Soc. Japan*, 1986, **94**: 44-48.
[9] PENA P, *et al.* *Science of Ceramics*, 1988, **14**: 751-756.
[10] 浜野健也. 耐火物, 1975, **27**: 520-527.

Effect of Variation of Lattice Constants on the Thermal Stability of Aluminium Titanate

JIANG Wei-Hui¹, XIAO Xing-Cheng¹, ZHOU Jian-Er², MA Guang-Hua²,
GU Xing-Yong², HU Xing-Fang¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics Chinese Academy of sciences, Shanghai 200050, China; 2. Jingdezhen Ceramic Institute Jingdezhen, Jiangxi 333001, China)

Abstract: The relationship was investigated between lattice constants and thermal stability of aluminium titanate (Al_2TiO_5). Through studying the variation of lattice constants of Al_2TiO_5 with temperature, the authors discovered an abnormal phenomenon that lattice constant c of Al_2TiO_5 decreases with the increase of temperature. The authors proposed that the thermal stability of Al_2TiO_5 is closely related to its lattice constant c . Different additives were added to Al_2TiO_5 to change its lattice constants. The stability of Al_2TiO_5 can be reflected by its lattice constant c . The larger lattice constant c , the more stable aluminium titanate. Lattice constant c corresponds to the height of the distorted $[\text{MeO}_6]$ octahedra in the crystal structure of Al_2TiO_5 and its increase will lead to a reduction of distortion of the octahedra, so that the stability of Al_2TiO_5 is improved. The effect of firing process on lattice constants and stability of Al_2TiO_5 was also explored. The result shows that with increase of firing temperature and extension of soaking time, aluminium titanate exhibits larger lattice constant c and its stability increases correspondingly.

Key words aluminum titanate; thermal stability; thermal decomposition; lattice constants