

$R_2O_3(R: La, Nd, Gd, Ho, Yb)-TiO_2$ 系统 相关性和结晶化学规律性的研究*

I. $R_2O_3(R: La, Nd, Gd, Ho, Yb, \dots)-TiO_2$ 系统 的相平衡关系

黄振坤 林祖纘 严东生

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

研究了 $R_2O_3(R: La, Nd, Gd, Ho, Yb)-TiO_2$ 系统的相关性。得出, 在 $La_2O_3-TiO_2$ 和 $Nd_2O_3-TiO_2$ 系统中都存在着分子比为1:1、1:2(均为一致熔)和2:9(不一致熔)三个化合物, 同分子比的化合物结构相似。在 $Gd_2O_3-TiO_2$ 系统中, 2:9化合物不存在, 只形成1:1(不一致熔)和1:2(一致熔)两个化合物。在 $Ho_2O_3-TiO_2$ 和 $Yb_2O_3-TiO_2$ 系统中, 只形成面心立方烧绿石型有限固溶体, 组成范围约40~67%(分子) TiO_2 , 其通式为 $R_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-\frac{x}{2}} \square_{\frac{x}{2}}$ ($0 \leq x \leq 1$)。此固溶体仅在高温时才连续, 低温时出现两个面心立方共共存区。

在用熔融淬火的方法测定液、固相线的基础上, 提出了 $Nd_2O_3-TiO_2$ 、 $Ho_2O_3-TiO_2$ 和 $Yb_2O_3-TiO_2$ 三个系统的推测相图。

一、引 言

随着现代科学技术的迅猛发展, 对于高温材料和电学、光学等功能材料的要求越来越迫切。具有高熔点的镧系元素氧化物(R_2O_3)和第四族元素氧化物(MO_2)是具有这方面性质的有希望的材料。它们之间相关性的研究可以为选择和制备高温材料及其他功能材料提供有用的资料。近年来 $R_2O_3-TiO_2$ 系统的某些化合物有可能被应用而受到重视, 如 $La_2Ti_2O_7$ 可能用作激光的调制材料^[1], $Dy_2Ti_2O_7$ 用于磁致冷^[2]。我国稀土矿藏很丰富, 为了更有效地利用稀土资源为社会主义四个现代化建设服务, 对稀土化合物进行深入研究具有现实意义。从结晶化学观点看, 镧系氧化物本身性质的相似性和递变性将有助于探讨氧化物之间相互作用的规律性, 所以对 $R_2O_3-TiO_2$ 系统的研究也具有理论上的意义。

关于 $R_2O_3-TiO_2$ 系统相关性的研究已有一些报导, 至今为止可归纳为两方面: 一是合成一些稀土钛酸盐, 并测定它们的结构和某些性质^[3~27]; 二是提出某些推测相图, 已报导的有 $La_2O_3-TiO_2$ ^[28]、 $Gd_2O_3-TiO_2$ ^[29]和 $Y_2O_3-TiO_2$ ^[30]系统的相图。从已报导的工作可知,

* 1978年9月1日收到。本文为1965年完成的研究生论文工作的主要结果。

R_2O_3 - TiO_2 系统相关系尚有许多争议之处,而且 Nd_2O_3 - TiO_2 、 Ho_2O_3 - TiO_2 和 Yb_2O_3 - TiO_2 系统的相关系还未有人研究。为此将我们以前的工作结果重新整理发表。

二、实 验

全部研究都采用国产原料,其纯度为: La_2O_3 99.35%、 Nd_2O_3 ~99%、 Gd_2O_3 (R_2O_3 总量) 99.82%、 Ho_2O_3 (R_2O_3 总量) 99.31%、 Yb_2O_3 (R_2O_3 总量) 99.86%、 TiO_2 98.95%、 $TiCl_4$ G.R., NH_4OH A.R., HCl G.R.。

采用氧化物混合后电弧熔融和氢氧化物共沉淀两种方法配制样品。经 $900\sim 1000^\circ C$ 予烧一小时的 R_2O_3 和 TiO_2 粉末在分析天平上按一定配比称重。混合粉末在玛瑙研钵中干混二小时或用无水酒精湿混一个半小时,然后加入少量糊精溶液制成小棒。小棒干燥后于 $1300^\circ C$ 煅烧二小时作为测定熔化温度的样品;淬火用的样品则用小棒经电弧熔成的熔块。

共沉淀法是先把 R_2O_3 粉末溶解于 1:1 的盐酸中使成 RCl_3 水溶液。液态 $TiCl_4$ 用滴定管一滴一滴地滴入备有冰浴并不断搅拌的蒸馏水中,经铺有纸浆的密滤纸过滤,获得澄清的 $TiCl_4$ 水溶液,再经化学分析测定准确浓度。然后按不同的组成配成混合溶液,稍热后用过量的氨水将稀土和钛的氢氧化物共沉淀。共沉淀物经过滤、烘干、研细、 $1000^\circ C$ 予烧、再研成粉末,随后于 1.5 吨/厘米² 压力下压成小圆片。圆片于 $1200^\circ C$ 煅烧二小时以得到初步烧结的试片,用它作为高温淬火的样品。

这两种方法制备的样品经化学分析,其组成同配制组成相符合。

$1600^\circ C$ 以下的淬火实验在竖式铂铑丝炉中进行。高于 $1600^\circ C$ 的实验在具有氩气气氛的微型钨丝炉^[9]中进行。用熔融法测定液相线和固相线,以开始出现液相的温度作为固相线温度,完全熔化的温度作为液相线的温度。相鉴定的方法采用 X 射线分析和显微镜观察。用直径 57.3 毫米的照相机, Cu 、 Fe 和 Co 作辐射靶,以不对称法拍摄狄拜 X 射线谱。

三、实 验 结 果

1. La_2O_3 - TiO_2 、 Nd_2O_3 - TiO_2 和 Gd_2O_3 - TiO_2 系统

对淬火后的样品进行粉末 X 射线谱分析和显微镜观察,确定这三个系统存在如表 1 所列的三种类型钛酸盐。

表 1 中,除了 $Gd_2Ti_2O_7$ 的狄拜图明显可用立方烧绿石结构指标化(表 2)外,这三种类型化合物的 X 射线谱都很复杂,而且由于吸收强、背底黑,很难指标化。但是它们都有本身的特征线条,而对应于相同分子比的化合物, X 射线谱都很相似,只是从 La 到 Gd , 相应的线条向高角度略有位移(图 1),同 Roth 等人^[7, 8]的面间距数据比较也颇接近。配合显微镜金相观察的结果,确认这些化合物的存在,而且同分子比的化合物结构相似。

对这三个系统用共沉淀法制备的各组成的烧结圆片,测定了介电常数,结果示于图 2。从图可见, $R_2Ti_2O_7$ 和两个 $2R_2O_3 \cdot 9TiO_2$ 化合物都具有最低转折点, $R_2Ti_2O_7$ 有最高转折点。从介电常数与组成的关系也证明表 1 化合物的存在和 $2Gd_2O_3 \cdot 9TiO_2$ 化合物的不存在。

测定了 Nd_2O_3 - TiO_2 系统某些组成的熔化温度,结合上述相鉴定结果,根据 Nd_2O_3 同

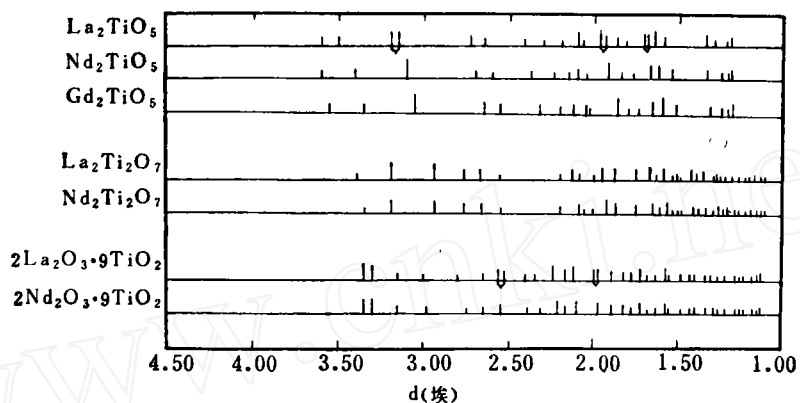


图 1 三种稀土钛酸盐 X 射线面间距的比较

表 1 稀土钛酸盐类型

组 成	熔 点 (°C)	熔 融 状 况	结 构
(1:1) La ₂ TiO ₅ Nd ₂ TiO ₅ Gd ₂ TiO ₅	1700 1725 1765*	一致熔 一致熔 分解熔融	正交 ^[17] 正交 ^[26] 单斜 ^[10, 14]
(1:2) La ₂ Ti ₂ O ₇ Nd ₂ Ti ₂ O ₇ Gd ₂ Ti ₂ O ₇	1790 1760 1835	一致熔 一致熔 一致熔	单斜 ^[27] 单斜 ^[27] 立方
(2:9) 2La ₂ O ₃ ·9TiO ₂ 2Nd ₂ O ₃ ·9TiO ₂	1460* 1460*	分解熔融 分解熔融	未知 未知

* 为分解温度。

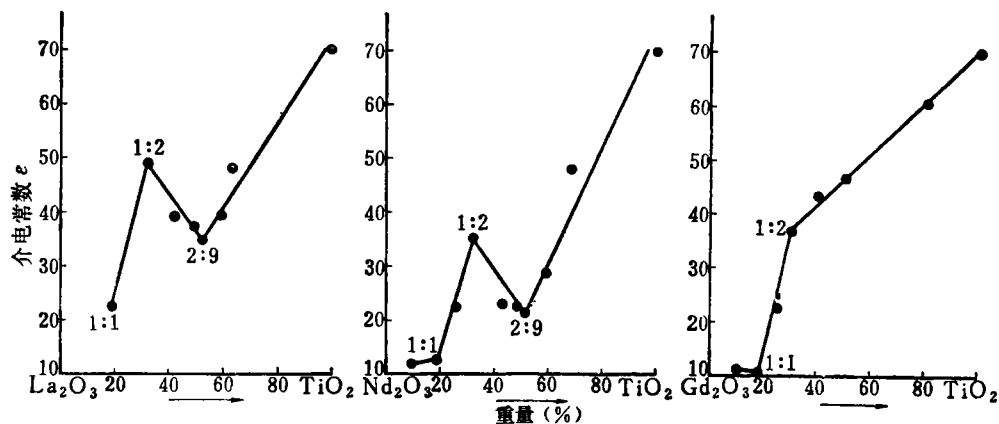


图 2 R₂O₃-TiO₂系统烧结圆片的介电常数随组成的变化
(注: 介电常数值均未进行气孔率的校正)

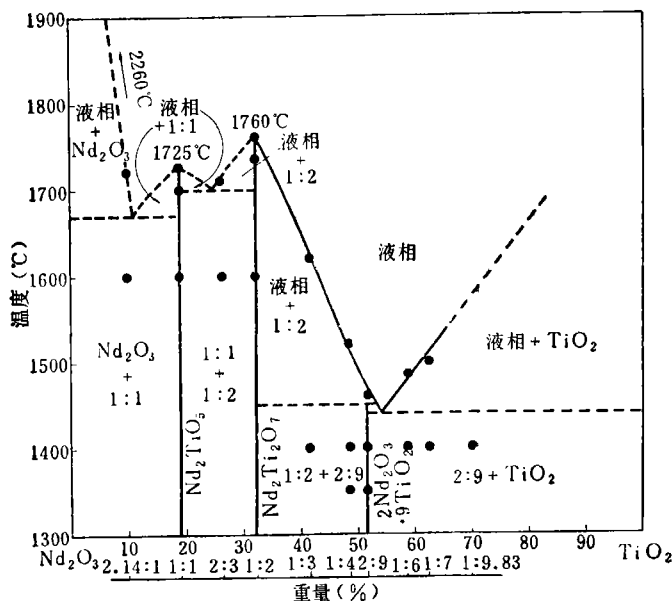
表 2 $Gd_2Ti_2O_7$ 的面间距

d(埃)	I/I ₀	hkl	d(埃)	I/I ₀	hkl
3.02	10	311	1.326	30	731/553
2.916	100	222	1.277	50	800
2.560	60	400	1.245	10	733
2.322	60	331	1.162	100	662
1.978	60	511/333	1.134	100	840
1.796	100	440	1.116	40	911/753
1.725	30	531	1.063	30	931
1.529	100	622	1.037	100	844
1.472	60	444	1.023	60	933/771/755
1.435	5	711/551	0.9780	100	10,2,2/666

$a=10.176\pm 0.002$

La_2O_3 性质的相似性, 我们提出了 $Nd_2O_3-TiO_2$ 系统的推测相图 (图 3)。

在 $Gd_2O_3-TiO_2$ 系统中, Waring 等人^[29] 发现在约 32~42% (分子) TiO_2 组成范围内出现面心立方固溶体, 其稳定温度范围在 1588~1750°C。我们在这区域内配制了组成为 33.56 分子% (即 10 重量%) TiO_2 和 40 分子% TiO_2 (即 $3Gd_2O_3 \cdot 2TiO_2$) 的两个样品, 于 1700°C 淬火后可用面心立方结构来对它们的狄拜图进行指标化 (表 3), 并测得晶格常数分别为: $a_0=5.32$ 埃 (33.56 分子% TiO_2) 和 $a_0=5.29$ 埃 (40 分子% TiO_2)。对此固溶体区我们没有进一步研究。

图 3 $Nd_2O_3-TiO_2$ 系统的推测相图

注: 横坐标下的比值为分子比

此外, 我们还发现, Gd_2TiO_5 于 1725°C 保温半小时后淬火的样品其狄拜图同 1600°C 淬火者完全不同, 它的结构未测。这同文献^[29] 认为的 Gd_2TiO_5 在 1700°C 有可逆相转变的结果一致。

表 3 Gd₂O₃-TiO₂系统立方固溶体的面间距

hkl	33.56%(分子)TiO ₂		40%(分子)TiO ₂	
	d(埃)	I	d(埃)	I
111	3.00	很强	3.00	很强
200	2.62	中	2.60	中
220	1.86	强	1.85	强
311	1.60	强	1.59	强
222	1.53	中	1.525	中
400	1.33	弱	1.33	弱
331	1.22	强	1.215	强
420	1.185	强	1.182	强
422	1.085	强	1.080	强
511	1.022	强	1.018	强
a ₀ (埃)	5.32		5.29	

据报导^[13,23,30]Y₂TiO₅和Dy₂TiO₅也有如α正交(低温)同β六方(高温)的相转变。

2. Ho₂O₃-TiO₂和Yb₂O₃-TiO₂系统

实验结果表明,这两个系统高温时都从R₂Ti₂O₇向纯R₂O₃一边约至3R₂O₃·2TiO₂形成面心立方烧绿石型有限固溶体区。烧绿石(A₂B₂O₇)型结构的空 间群为Fd3m-O_h⁷, Z=8, 同萤石CaF₂(AB₂)型结构(Fm3m-O_h⁸, Z=4)有密切联系。二者同为面心立方, 而烧绿石结构相当于缺1/8氧离子, 晶胞体积增加8倍的萤石结构。这种结构上的类似和差异使得二种结构在X射线谱上的主要衍射线条相似, 但在烧绿石型结构的X射线谱上出现不能用萤石型结构来指标化的弱衍射线条, 它们的特殊衍射条件为h+k+l=2n+1^[32], 如311、331、511/333, 531等。上述烧绿石固溶体的狄拜图就出现这种附加弱线条, 且随着R₂O₃含量增多, 这种附加弱线条逐渐减少, 强度也逐渐减弱(图4)。到了3R₂O₃·2TiO₂,

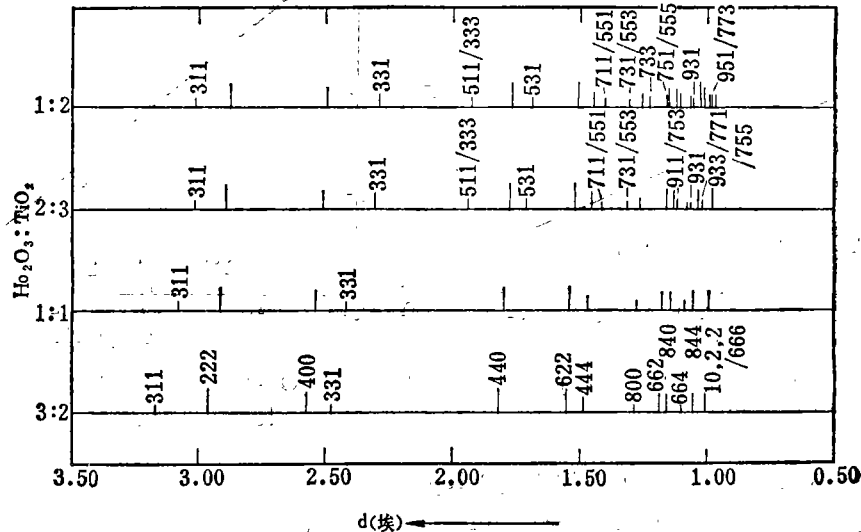


图 4 Ho₂O₃-TiO₂系统烧绿石固溶体的X射线面间距

几乎只剩下面心立方萤石型结构的衍射线。根据附加弱线条的逐渐变化,我们认为这是 R_2O_3 在烧绿石 $R_2Ti_2O_7$ 中溶解而形成 $R_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-\frac{x}{2}}\square_{\frac{x}{2}}$ ($0 \leq x \leq 1$) 分子式的烧绿石固溶体区。它也可能存在由烧绿石向萤石结构的有序—无序转变。测得此固溶体区的晶格常数和粉末比重,随着组成向 $R_2Ti_2O_7$ 变化,都呈直线下降(图5~8),而折光率则直线上升(图9、10)。

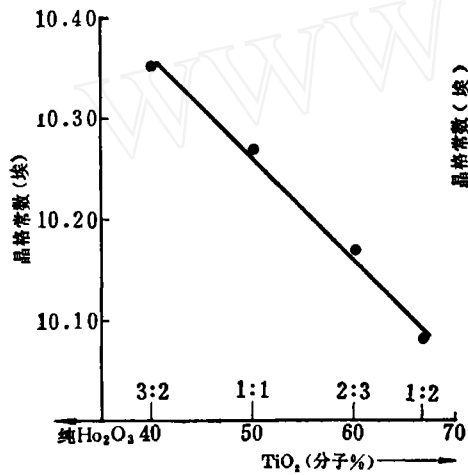


图 5 Ho_2O_3 - TiO_2 系统立方固溶体的晶格常数随组成的变化

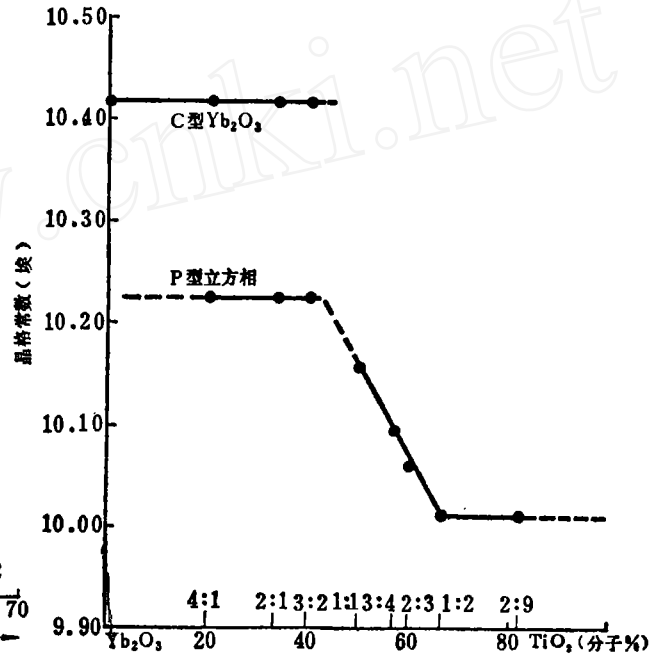


图 6 Yb_2O_3 - TiO_2 系统立方相的晶格常数随组成的变化

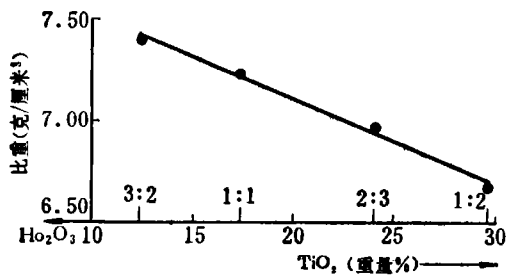


图 7 Ho_2O_3 - TiO_2 系统立方固溶体的粉末比重随组成的变化

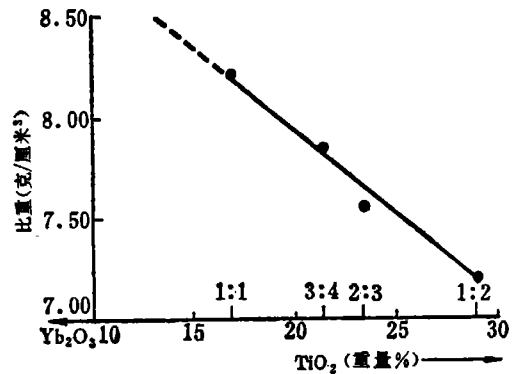


图 8 Yb_2O_3 - TiO_2 系统立方固溶体的粉末比重随组成的变化

从约 $3R_2O_3 \cdot 2TiO_2$ 到纯 R_2O_3 之间形成 C- R_2O_3 和面心立方固溶体两相区。而从 $R_2Ti_2O_7$ 到 TiO_2 之间,形成烧绿石 $R_2Ti_2O_7$ 和金红石 TiO_2 两相区。没有发现 TiO_2 在 $R_2Ti_2O_7$ 中的溶解。

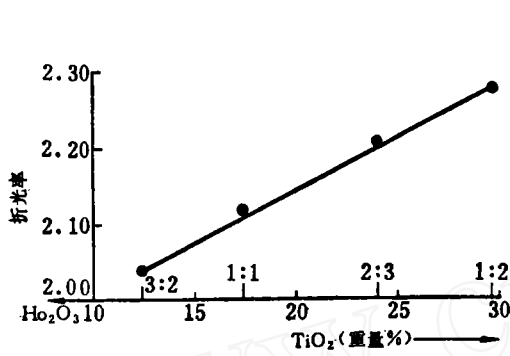


图9 Ho₂O₃-TiO₂系统立方固溶体的折光率随组成的变化

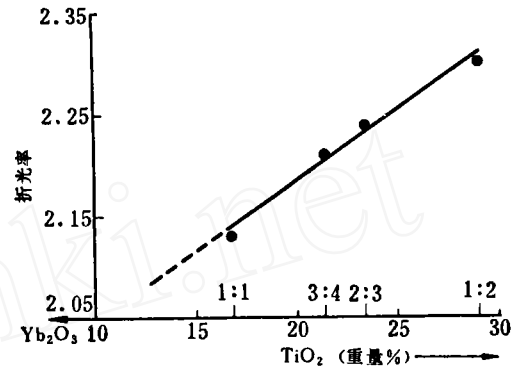


图10 Yb₂O₃-TiO₂系统立方固溶体的折光率随组成的变化

对于Ho₂O₃-TiO₂系统,烧绿石固溶体区只在高于1700°C时才连续,低于此温度存在着两种面心立方相共存的狭窄(约6重量%)的两相区。对于Yb₂O₃-TiO₂系统,此两相区变得更窄(约3重量%),而且在1600°C以下出现。在两相区组成的X射线谱上可明显看到两相线条的分离,但是附加弱线条的分离不清晰。除了可能是烧绿石和萤石两相共存之外,我们认为也可能是两个烧绿石相共存区,只是附加弱线条太弱,肉眼辨别不出其分离。在一个固溶体区中存在着同结构的相区的情况不独在此两系统中出现,在文献^[13]所报导的Gd₂O₃-ZrO₂和Dy₂O₃-ZrO₂等系统也发现有二个体心立方相共存的相区。

显然,在前面三个系统中存在的R₂TiO₆(1:1)化合物这里已成为固溶体,但R₂Ti₂O₇仍保持着有序烧绿石结构。

我们测定了这两个系统的液、固相线,综合上面结果,认为这两个系统的相图如图11、12所示。

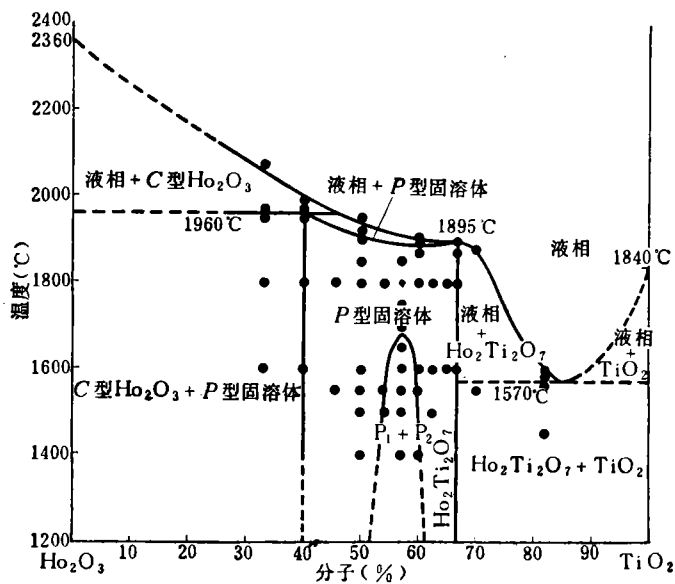
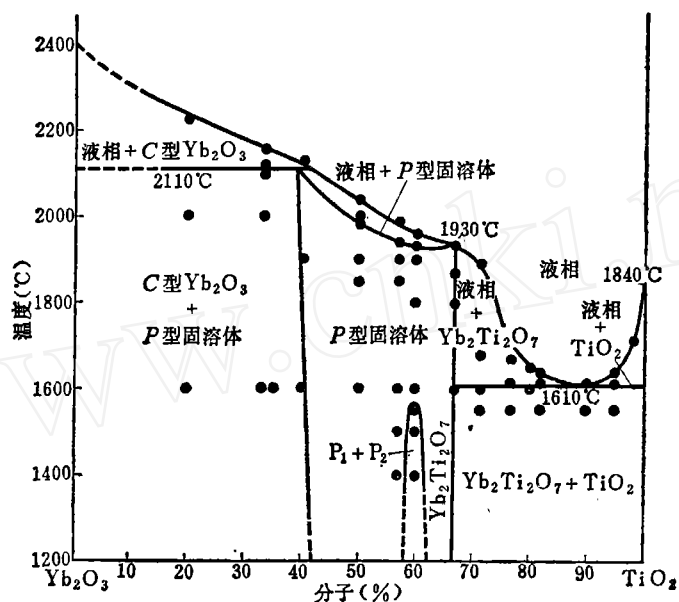


图11 Ho₂O₃-TiO₂系统的推测相图

图 12 Yb_2O_3 - TiO_2 系统的推测相图表 4 Gd_2TiO_5 (1725°C)和 $3\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ (1800°C)面间距的比较

Gd_2TiO_5 (1725°C)		$3\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ (1800°C)		Gd_2TiO_5 (1725°C)		$3\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$ (1800°C)	
<i>I</i>	<i>d</i> (埃)	<i>d</i> (埃)	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>d</i> (埃)	<i>d</i> (埃)	<i>I</i>
		5.8	弱	很弱	1.515	1.48	很弱
弱	3.20	3.15	中	弱	1.415	1.38	弱
中	3.00	2.95	中	弱	1.34		
强	2.82	2.78	强	弱	1.255	1.22	弱
很弱	2.66			弱	1.210	1.18	弱
中	2.19	2.15	中	中	1.185	1.16	中
很弱	1.92	1.88	很弱	中	1.12	1.10	中
强	1.84	1.81	强	弱	1.08		
弱	1.76	1.73	弱	中	1.064	1.043	中
中	1.70	1.67	中	弱	1.0475	1.025	弱
弱	1.60	1.57	很弱	中	1.033	1.012	中
中	1.575	1.54	中	中	1.0025	0.983	中
中	1.55	1.52	中				

此外,在 Ho_2O_3 - TiO_2 系统中,在含22重量% TiO_2 (相当于 $3\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{TiO}_2$)的组成于1800°C保温半小时后淬火的样品中,曾发现有如 Gd_2TiO_5 1725°C时的高温相相似的狄拜图,测了它们的面间距,见表4。但它不易被重复,而且在它附近的组成于1800°C和1850°C仍都呈烧绿石固溶体。我们认为这可能是在过量 TiO_2 存在下才能出现^[18]的 Ho_2TiO_5 高温介稳相。在 Yb_2O_3 - TiO_2 系统中,此介稳相没有被发现。

四、结 论

研究了R₂O₃(R=La, Nd, Gd, Ho, Yb)-TiO₂系统的相关性。得出, 在La₂O₃-TiO₂和Nd₂O₃-TiO₂系统中都存在着分子比为1:1、1:2(均为一致熔)和2:9(不一致熔)三个化合物, 同分子比的化合物结构相似。在Gd₂O₃-TiO₂系统中, 2:9化合物消失, 只形成1:1(不一致熔)和1:2(一致熔)两个化合物。在Ho₂O₃-TiO₂和Yb₂O₃-TiO₂系统中, 只形成面心立方烧绿石型有限固溶体, 组成范围约40~67%(分子)TiO₂, 其通式为R_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-x/2}(0 ≤ x ≤ 1)。此固溶体仅在高温时才连续, 低温时出现两个面心立方相共存区。

在用熔融淬火的方法测定液、固相线的基础上, 提出了Nd₂O₃-TiO₂、Ho₂O₃-TiO₂和Yb₂O₃-TiO₂三个系统的推测相图。

参 考 文 献

- [1] エレクトロニクス, 12[13]1822(1972).
- [2] RIC News, 13[3]3(1978).
- [3] W.Rath, *Ceram.Abst.*[9]159b(1951).
- [4] J.Brous, I.Fankuchen and E.Banks, *Acta Cryst.*, 6[1]67(1953).
- [5] N.N.Padurov and C.Schusterius, *Ber.Deut.Keram.Ges.*, 31, 391(1954).
- [6] M.Kestigian and R.Ward, *J.Amer.Chem.Soc.*, 76[23]6027(1954); 77[23]6199(1955).
- [7] R.S.Roth, *J.Res.NBS*, 56[1]17(1956).
- [8] J.Kaing, *Ceram.Abst.*[10]277d(1958).
- [9] S.Marzullo and E.N.Bunting, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 41[1-6]40(1958); 43[11]609(1960).
- [10] F.Queyroux, *Bull.Soc.Franc.Mineral et Crist.*, 86[3]295(1963).
- [11] L.H.Brixner, *Inorg.Chem.*, 3[7]1065(1964).
- [12] J.L.Waring and S.J.Schneider, *Amer.Ceram.Soc.Bull.*, 43[4]263(1964).
- [13] M.G.Chaudron, *C.R.Acad.Sci.Paris*, 259[8]1527(1964).
- [14] M.R.Collongues, *Bull.Soc.Chim.France*[4]1141(1965).
- [15] O.Knop and F.Brisse, *Canadian J.Chem.*, 43[10]2812(1965).
- [16] J.D.Ault and A.J.E Welch, *Acta Cryst.*, 20[3]410(1966).
- [17] M.Guillen et E.F.Bertaut, *Bull.Soc.Franc.Ceram.*[72]57(1966).
- [18] W.G.Mumme and A.D.Wadsley, *Acta Cryst.*, B24[10]1327(1968).
- [19] G.J.McCarthy, W.B.White & R.Roy, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 31, 329(1969).
- [20] W.E.Klee & G.Wertz, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 31, 2367(1969).
- [21] Н.И.Тимофеева и др., *Изв.АН СССР, Георг.Мат.*, 7[5]890(1971).
- [22] Masakazu Kimura, *Japanese J.Appl.Phys.*, 11[6]904(1972).
- [23] 水谷惟恭, 北沢章生, 加藤诚轨, *日本化学会誌*[9]1623(1974).
- [24] K.Scheunemann, Hk. Müller-Buschbaum, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 37[9]1879(1975).
- [25] M.Faucher, P.E.Caro, *J.Solid State Chem.*, 12[1]1(1975).
- [26] Л.Г.Щербакова и др., *Изв.АН СССР, Физ.Хим.*, 225[4]390(1975).
- [27] Л.М.Ершова и др., *Изв.АН СССР, Георг.Мат.*, 13[11]2042(1977).
- [28] J.B.MacChesney and H.A.Sauer, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 45[9]416(1962).

- [29] J.L.Waring and S.J.Schneider, *J.Res.NBS*, 69A[3]255(1965).
 [30] Nobuyasu Mizutani, Yo Tajima and Masanori Kato, *J.Amer.Ceram.Soc.*, 59[3-4]168 (1976).
 [31] Ф.Я.Галахов, *Зав.Лаб.*, 17[2]254(1951).
 [32] N.F.M. Henry and K. Lonsdale, «International Tables for X-Ray Crystallography», 1, 341(1952).
 [33] R.Collongues, J.Lefèvre, M.P.Y.Jorba et F.Queyroux, *Bull.Soc.Chim.France* [1] 149 (1962).

STUDIES ON THE PHASE EQUILIBRIUM RELATIONSHIPS AND THE CRYSTAL CHEMISTRY OF R_2O_3

(R:La,Nd,Gd,Ho,Yb)- TiO_2 SYSTEMS

I. PHASE EQUILIBRIUM RELATIONSHIPS OF R_2O_3 (R:La,Nd,Gd,Ho, Yb)- TiO_2 SYSTEMS

Huang Zhen-kun Lin Zu-xiang Yan Dong-sheng

(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

Abstract

The phase equilibrium relationships of R_2O_3 (R:La,Nd,Gd,Ho, Yb)- TiO_2 systems were investigated. Three compounds with compositions in ratios of R_2O_3 : TiO_2 of 1:1, 1:2 (all congruently melting) and 2:9 (incongruently melting) were identified in La_2O_3 - TiO_2 and Nd_2O_3 - TiO_2 systems. The compounds with the same oxide ratios have similar structures.

In the Gd_2O_3 - TiO_2 system, the 2:9 compound has not been found, but Gd_2TiO_5 (incongruently melting) and $Gd_2Ti_2O_7$ (congruently melting) are still present.

Both Ho_2O_3 - TiO_2 and Yb_2O_3 - TiO_2 systems contain only a limited region of face-centered cubic pyrochlore solid solution, which extends with a composition range of 40~67 mol. % TiO_2 with a general formula of $R_{2+x}Ti_{2-x}O_{7-\frac{x}{2}}\square_{\frac{x}{4}}$ ($0 \leq x \leq 1$). This solid solution is continuous at high-temperatures, but separates into two face-centered cubic phases which coexist in a narrow region at low-temperatures.

The solidus and liquidus temperatures were determined by the quenching method. Tentative phase diagrams for the Nd_2O_3 - TiO_2 , Ho_2O_3 - TiO_2 , and Yb_2O_3 - TiO_2 systems were presented.