

关于钛质无綫电陶瓷主要原料——二氧化钛的还原問題

祝炳和 殷之文*

(中国科学院硅酸盐化学与工学研究所)

摘 要

本文探討了无綫电陶瓷生产中的重要原料二氧化钛在煨燒过程中的还原問題。經还原的钛质瓷制品,其介电性质劣化:导电率升高,介电損耗增大,抗电强度降低,反映在制品的外观质量上是顏色变黑或产生“黑心”。目前我国某些无綫电陶瓷工厂常因国产二氧化钛原料性能不稳定,容易还原,而造成钛质瓷生产上的困难。

实验所用原料是上海华恒化工厂出品的半成品偏钛酸和英国BDH二氧化钛原料。在对比試驗中着重研究了杂质离子和工艺因素对氧化钛原料还原抵抗性的影响。研究結果指出,国产原料所以比某些进口优质原料易于还原,可能主要是由于国产原料中含有較多量五价杂质离子(例如 Sb^{5+}),从而导致生成相应較多数量的三价钛离子所造成的。工艺因素如煨燒气氛或燒成制度,对钛质瓷的还原也有影响。但若在国产偏钛酸中引入微量低价离子例如 Mg^{++} ,則可提高原料的还原抵抗性,而使制品性能稳定。在討論中对 Mg^{++} 的作用作了闡明。

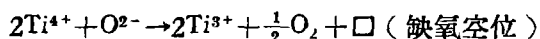
一、引 言

以氧化钛为基的钛质陶瓷具有高的介电系数,許多钛酸盐的固溶体更具有良好的铁电性质,这使它們成为重要的无綫电陶瓷材料,而二氧化钛則是生产此項材料的主要原料。二氧化钛属于变价氧化物,在有利于它还原的条件下,极易形成低价氧化物,此时其介电性能发生劣化:电阻下降,損耗增大,耐电强度減低。反应在外觀色泽上,由二氧化钛,金紅石晶形原有的米黃到白色变成灰黑色或其他深的顏色。这使以二氧化钛为主要組份的陶瓷制品,在燒成不良或制品壁过厚的条件下,容易产生“发黑”或“黑心”現象,这种現象常是坯体性质劣化的外表特征。我国上海华恒化工厂生产的氧化钛原料,有时就会产生此項現象。制成钛酸鋇后,亦将发生类似的“发黑”情况。这种原料性能的不稳定性造成钛质瓷制造工艺上的困难。如工艺稍有变动,則制成品的性质将发生大的波动,引起廢品。当前钛质瓷生产上重要問題之一,就是产品的絕緣性差,击穿强度低和性能不稳定。

W. A. Weyl、G. H. Johnson(1949, 1953), Н. П. Богородицкий(1956)等曾就电介质及半导体的問題,对氧化钛进行了研究^[1]。但多数工作着重于研究添加物对材料电导的影响,而对于提高材料的还原抵抗性或稳定性,則注意較少。

* 直接参加本工作的尚有楊以文及施詠兰两同志。

从归纳文献,一般认为二氧化钛在加热过程中的还原或失氧现象,可用下式表示:



所形成的 Ti^{3+} 离子,可以看作是一个 Ti^{4+} 离子加上一个松结合电子。这种松结合电子的行为部分类似金属中的价电子,在电场作用下可以定向移动,因而增加了电导和损耗。随失氧程度的不同, Ti^{3+} 离子的数量也就不同,即 TiO_x 中, x 有小于2的不同数值。随 x 值的减小,松结合电子相应增加,载流子密度提高,最后形成半导体甚至导体,与这同时在外观上引起一系列的色泽变化。极为明显,在含有 Ti^{3+} 离子的纯金红石晶体中,此项电子的迁移性最强^[2]。若晶格中有外来离子存在,而该离子本身又是不易还原的,则它们在晶体中对钛的还原或氧化将起很大作用。一般说来,高价离子(例如 Sb^{5+})占有 Ti^{4+} 的位置时,将使 Ti^{4+} 变成 Ti^{3+} 。与此相反,低价离子(例如 Al^{3+})的引入,将使已还原的 Ti^{3+} 氧化成 Ti^{4+} 。此外失氧作用随温度升高而增加,在 1400°C 以上趋于强烈,因此当坯体中加入降低烧结温度的添加物,也是有利于介电性质的改善的。

由于制造方法的不同,不同来源的二氧化钛原料,所含杂质的类型和数量,以及它们的物理状态都不相同,这就影响了它们在不同条件下产生还原的性质。在国内1956年左右始发展二氧化钛的生产,有关钛质瓷用二氧化钛原料的研究工作进行很少。王永孚(1959)^[3]曾就国产二氧化钛及国外产品的组成及其在钛质瓷中呈现的性能进行了对比。本工作则希望通过实验寻求影响 TiO_2 原料还原性能,特别其还原抵抗性的主要原因,从而提出解决国产原料性能不稳定的途径。

二、实验部分

实验工作分四部分:

- (一) 氧化钛原料的物理化学性质;
- (二) 影响氧化钛原料还原性能的因素:
 1. 杂质离子的影响, 2. 工艺因素的影响;
- (三) 外观色泽与 TiO_2 原料坯体电阻率的关系;
- (四) 钛酸钡的合成试验。

二氧化钛原料是由上海市华恒化工厂供给。该厂应用硫酸水解法制造。用钛铁矿(海南岛或华南其他地区)经硫酸分解、沉淀杂质后,溶液经冷冻使硫酸铁析晶分离,然后水解而得偏钛酸,再经离心漂洗烘干及 900°C 左右焙烧,制成成品。成品含 TiO_2 98%左右。由于该厂在制造过程中最后经过煅烧,而煅烧的工艺条件对原料性质影响很大,为消除此项干扰,在本工作中采用该厂洗涤后煅烧前的中间产品偏钛酸进行试验。为了比较,用对还原抵抗性较强的BDH TiO_2 作平行试验。

(一) 氧化钛原料的物理化学性质

各样品的光谱半定量分析及中间产品的化学分析示于表1。

BDH氧化钛及华恒中间产品的颗粒细度均较细,能通过10000孔/平方厘米筛。其电子显微镜下的颗粒形态如图1。从图可见,两者颗粒外形的差别不明显,多数小于 5μ 。

表 1 氧化钛原料分析成分*

产 品 分 析 项 目 类	分析方 法		半定量光谱分析						化学分析			
	Al	Mg	Sb	Si	Fe	Pb	Nb	SO ₄ ⁻	TiO ₂	P ₂ O ₅	烧失	
BDHTiO ₂	0.03	0.005	0.005	0.05	0.01	0.001		0.27	97.27	0.47	0.54	
华恒TiO ₂	0.001	0.003	0.03	0.03	0.01	0.0001	<0.01	0.21	97.76	0.86	0.40	
华恒中间产品	—	—	—	—	—	—	—	—	89±		11±内 含5%SO ₃	



BDH TiO₂ 1400°C 3 小时烧后×3500



华恒中间产品 1400°C 3 小时烧后×3500

图 1 氧化钛原料的电子显微照相*

为了判明两者的晶相及加热过程中的晶形转变，以伦琴射线衍射及测定真比重两方法研究了不同温度处理后的样品。结果示于表 2。

表 2 氧化钛原料及烧后试样的晶相鉴定

试样名称	伦琴射线鉴定结果	真比重**	说 明
BDH TiO ₂	锐钛矿	3.84	锐钛矿为主要成份
同上 1400°C 煅烧 3 小时	金红石	4.26	金红石为主要成份
华恒厂中间产品	“锐钛矿”	3—3.2	锐钛矿但吸附 SO ₃ 及 H ₂ O
同上 1150°C 煅烧 2 小时		4.10	
同上 1150°C 煅烧 4 小时	金红石 + 少量锐钛矿	4.16	约含 75—80% 金红石 其余为锐钛矿
同上 1150°C 煅烧 6 小时		4.16	
同上 1400°C 煅烧 3 小时	金红石	4.24	金红石相
华恒厂产品	锐钛矿 + 微量金红石	3.87	主要为锐钛矿
同上 1400°C 煅烧 3 小时	金红石	4.27	金红石相

** 金红石真比重：4.24~4.27。

锐钛矿真比重：3.84~3.90。

中间产品的伦琴射线分析结果，说明它接近锐钛矿结构，但比重远小于锐钛矿的比

* 化学分析由沈锡恩、沈礼轩同志负责完成。电子显微照相由朱健、秦淑引同志负责进行。

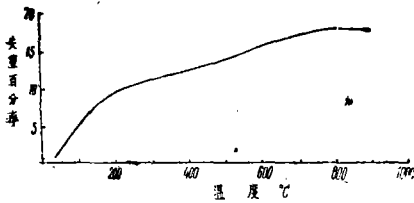


图 2 华恒厂中间产品失重温度曲线

重。从化学分析成分说明中间产品中含有大量的水及氧化硫。此项氧化硫约在 650°C 左右才从偏钛酸中逸出。Sullivan^[4] 认为此项偏钛酸主要为吸附水及氧化硫的微晶锐钛矿堆聚体。从脱水曲线上缺乏明显的失重突变,可以证实这种说法(图 2)。中间产品经过 1150°C 焙烧 3 小时后尚未全部转变为金红石晶体,说明其转化温度较一般情况(约 900°C)为高。

(二) 影响氧化钛原料还原性能的因素

促使氧化钛原料在焙烧过程中形成还原“发黑”的主要因素估计有(1)原料不纯含有杂质;(2)氧化钛所经受的预先工艺处理条件;及(3)氧化钛的晶体形态等。以下的实验工作研究了上述因素的影响。

1. 杂质离子的影响

在还原抵抗性较好的(不易发黑)BDH TiO₂原料中加入微量不同杂质(多数为华恒TiO₂中含量较多的杂质),而在还原抵抗性差,易于发黑的华恒中间产品 TiO₂中,加入少量控制添加剂,在不同条件下焙烧,以观察杂质与色泽的关系,结果列于表 3。同时还测定了氧化及还原条件下烧成试片的电阻。电阻是在室温真空条件下以水银电极进行测试的,结果示于图 3。

实验结果指出,在原来不易“发黑”的BDH TiO₂原料中加入铈、铈等杂质后,其在还原条件下的“发黑”倾向大为加强。华恒厂产品或中间产品在正常氧化条件下烧后呈灰一淡黄色;但当在还原气氛中烧后则呈灰棕一灰黑等较深的色泽。当加入添加剂后,作用各有不同:在氧化条件下各类杂质对促进或防止“发黑”作用皆不明显,但在还原条件下则加入 MgO、Al₂O₃、白火泥、Fe₂O₃、ZrO₂等添加剂的样品显示出不同程度的防止“发黑”的作用;而 Sb 则明显的有促进还原的作用。“发黑”的试片,电阻下降很多。

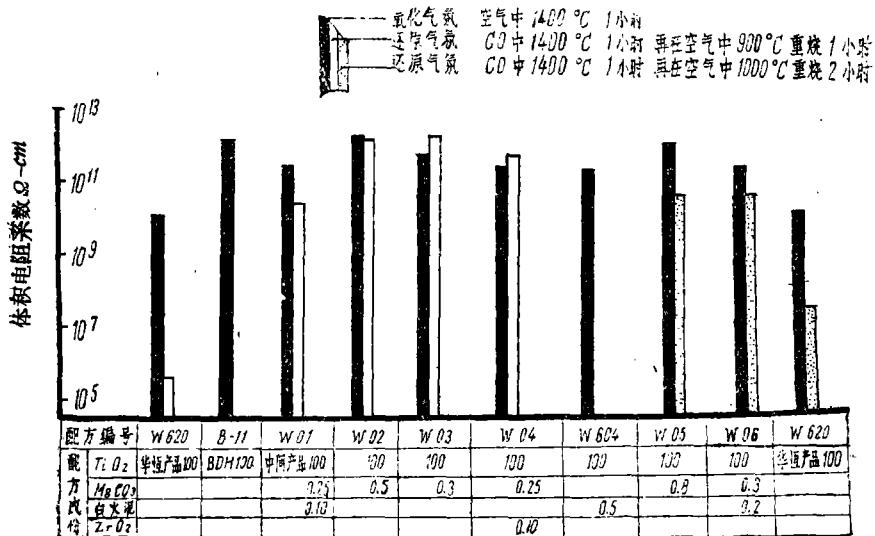


图 3 各配方试样在不同气氛下烧后的电阻

表3 添加物对氧化钛烧后色泽的影响

编 号	配 合 成 分*	不 同 烧 成 条 件 下 烧 成 后 色 泽				
		(1) 极重还原: 全(5)再在 氩气中 900°C 重烧1小时	(2) 重还原: 试片 密闭在石墨容 器内1400°C 焙烧 1 小时	(3) 轻还原: 试片 外套石墨环 1400°C 焙烧1 小时	(4) 微还原: 全(3)再在空 气中 900°C 重烧 1 小时	(5) 氧化: 电炉 中1400°C 焙烧 1 小时
620	华恒TiO ₂ 产品	砖 黑	砖 黑	砖 黑	灰~黑心	灰白米绿
B11	英BDH TiO ₂	砖 黑	黄黑心	灰黄**	灰 黄	黄
600	—		淡 鸽 灰	黄~灰斑点		黄 灰斑
341	CaCO ₃ 0.36		淡 灰 黑	淡灰黑~黄		黄 灰点
342	SrCO ₃ 0.53		淡 灰 黑	淡灰黑~黄		黄 灰点
W02	MgCO ₃ 0.50		黄~黑心	灰 黄		灰黄~黄
343	Li ₂ CO ₃ 0.26		淡 灰 黑	淡灰黑~黄		黄
345	ZrO ₂ 0.44		黄~黑心	黄灰心		黄
344	Al ₂ O ₃ 0.36		黄~黑心	黄		黄
346	Sb ₂ O ₃ 1.04		黑 灰	黑 灰		淡 灰 白
604	白火泥 0.50	砖 黑	黄~黑心	灰 黄	灰 黄	黄
W06	白火泥0.20 MgO 0.30		黄~黑心	黄	黄	黄
W04	ZrO ₂ 0.10 MgCO ₃ 0.25			黄	灰 黄	灰 黄
W-6	Fe ⁺⁺ 0.06 (FeSO ₄ 溶液)		黄~黑	黄		黄
B11	—		黄~黑心	灰 黄		黄
B102	Sb ₂ O ₃ 0.07		深 黑	深 黑		灰 黄
B107	Nb ₂ O ₅ 0.10		深 黑	深 黑		黄
B101	H ₂ SO ₄ 0.30		黄~黑心	黄~黑心		黄
B106	Fe ₂ O ₃ 0.08		黄~黑心	黄		黄

* 将成分配好后在钢玉球磨机中经混合4小时后干燥,粉末在电炉中预烧至700°C排硫后,升温至1150°C保温2小时,自然冷却,粉末经压片制成试样。

** 在条件(3)下烧成,未“发黑”者加框,表示具有较高还原抵抗性。

很明显,如在氧化及还原条件下烧成试片的电阻差别愈大,说明其还原抵抗性愈差,对气氛变化的反应非常灵敏,性能将不易稳定。

2. 工艺因素的影响

除去上节中已提及的气氛影响外,尚存在其他有影响的工艺因素。经六次水洗(水:料约为3:1)的中间产品,在1000°C焙烧后呈灰白色,而未洗样品经同样焙烧后呈浅米红色。正如文献所载^[5],通过水洗可以除去某些影响色泽的杂质。氧化钛原料的焙烧工艺

(最高焙烧温度、升温速率、冷却速率等)条件,也在很大程度上影响其色泽。将氧化钛烧至不同温度保温后其色泽的变化见表4a。从表可见,氧化钛色泽的变深主要在1000°C以上发生,也即缺氧还原倾向在1000°C以上开始明显,而在1350°C以上趋于强烈。焙烧结束后的冷却速率,对色泽的影响也很大。将不同氧化钛产品在硅碳棒电炉中以每小时100°C升温速率烧至1400°C保温3小时后,经不同条件冷却所得样品的色泽示于表4b。试验说明,在800°C以上急冷样品的色泽均很深。为了阐明不同原始晶相及不同升温速率对色泽的影响,将中间产品、锐钛矿及金红石分别经受快烧、慢烧、快冷、

表 4a 不同烧成温度对色泽的影响

色 泽 样品名称	电炉中烧至不同温度保温15分钟后取出样品的色泽					
	840°C	1040°C	1140°C	1200°C	1290°C	1380°C
华恒中间产品	白	灰白	深灰白,中点多白	深灰白	灰	灰黑
BDH TiO ₂	白	白—微米黄	微米黄	米黄	玉蜀黄	玉蜀黄

表 4b 焙烧工艺中不同冷却条件对色泽的影响

样品名称	电炉中烧至1400°C保温3小时经不同条件冷却后的颜色							
	在炉内慢冷(自然冷却)至室温	慢冷至600°C后取出急冷	慢冷至800°C后取出急冷	慢冷至900°C取出急冷	慢冷至1100°C取出急冷	慢冷至1150°C取出急冷	从高温(1400°C)立即取出急冷	从1400°C急冷至600°C后慢冷
BDH TiO ₂	黄~灰色夹心	黄~灰心		黄灰心			黄灰心	
BDH TiO ₂ , 1150°C烧后	黄	黄		黄	黄	黄	黄	黄
华恒 TiO ₂ 产品	灰米绿	灰米绿		淡灰		淡灰棕	灰棕	灰赭
华恒厂中间产品(洗滌后)	灰白		淡灰		灰黑		灰黑	
同上, 1150°C烧后	黄~淡灰心		黄~灰心		黄~灰心	黄~黑斑	黄~黑心	黄斑黑
华恒厂中间产品加0.5%白火泥1150°C烧后	黄			黄		黄	黄	黄

表 4c 不同升温及冷却速率对色泽的影响

样品名称	试样在电炉中于1380°C保温0.5小时烧后的颜色			
	快烧快冷*	快烧慢冷	慢烧快冷	慢烧慢冷
华恒中间产品未洗滌	灰黑(鸽灰)	—	浅灰黑	—
同上经750°C 4小时预烧(锐钛矿)	灰黑	灰白	—	—
同上经1150°C 4小时预烧(金红石)	灰黑	灰白	浅灰黑	浅灰白
中间产品加0.3% MgCO ₃ 经1150°C (3小时)预烧	—	—	米黄色	—
国产C.P. TiO ₂	—	—	浅灰黑	—

* 快烧即从300°C在20分钟内上升至1380°C; 快冷即由高温取出置空气中冷却; 慢烧或慢冷即控制升温及冷却速率在200°C/小时。

慢冷等不同工艺条件，所得结果示于表4c。从表可见，在晶相、升温速率及冷却等因素中，以冷却速率影响色泽变化最大。快冷显著地促进“发黑”，快升也有影响，但不同的原始晶相相对抵抗“发黑”的差别不明显。应该指出，添加合宜控制添加物的TiO₂原料，其快冷发黑的抵抗力量显著增加。

(三) 氧化钛的外观色泽与体积电阻的关系

在多数情况下，氧化钛的“发黑”代表介质性能的劣化，也即其电阻值的显著下降。

将华恒氧化钛产品压成试片在空气中1400°C焙烧1小时后置氩气氛中重烧1小时。此时试片因还原而发黑（碳黑状），再将其放在空气中焙烧使样品重新氧化而变白。随着重氧化温度与保温时间的不同，色泽产生变化，而电阻也就不同。试验结果示于表5。从表可见，当色泽因还原而加深时，电阻急剧下降，电阻和色泽间存在密切联系。十分明显，经氩气氛还原的氧化钛黑色试片，其钛氧比小于2，即TiO_x中， $x \neq 2$ 而 < 2 。若将此还原后的黑色试片，在空气中加热至300°C恒重后称重，然后提高温度使其重氧化而变白，再降温至300°C恒重后称重，则由重量变化可粗略估计缺氧量。假设白灰色氧化钛为TiO₂（实际上 x 可能已小于2），则经还原的黑色氧化钛TiO_x，其 x 约等于1.994~1.996。由此可见，缺氧量虽极微，但影响材料的性能及色泽却极巨。H.П.Богородицкий曾得出类似的结果^[6]。

表5 色泽和电阻的关系

重 氧 化 条 件	色 泽	电阻率, 欧姆-厘米
1210°C 0.5小时	灰 白	5×10^9
1160°C 0.5小时	灰 白	—
1070°C 0.5小时	灰 白	2×10^9
980°C 0.5小时	灰	2×10^7
890°C 0.5小时	浅 灰	8×10^8
800°C 0.5小时	浅 绿 灰	$< 10^8$
720°C 0.5小时	砖 黑	$< 10^8$

(四) 钛酸钡的合成试验

钛酸钡是铁电陶瓷的重要原料之一，常由BaCO₃及TiO₂合成。如所用氧化钛的性能不稳定即容易“发黑”，则用它合成的BaTiO₃亦将存在“发黑”倾向，不合铁电陶瓷制造需要。表(6)列出了用不同TiO₂原料合成的钛酸钡的烧成色泽。实验表明，对防止氧化钛还原具有效果的某些添加物，如Al₂O₃、白火泥、ZrO₂等并不能经常防止钛酸钡的“发黑”倾向，而只有MgCO₃起经常的防止作用。用此项控制后的原料所合成的钛酸钡具有文献所载钛酸钡的性能：包括介电系数—温度曲线、介电损耗—温度关系曲线和电滞回线等。“发黑”后的钛酸钡，其介电损耗增大，介电系数由一般室温时原有的1500左右上升至20000以上，而呈现半导体的性质（图4）。

表 6 用不同氧化钛原料合成钛酸钡*试样的烧后色泽

钛酸钡配方编号	所用氧化钛原料的特征	烧后色泽(硅炭棒电炉中烧结后)
101	英, BDH	黄
102	华恒厂产品	黄~灰黑
103	国产试剂级	黄~灰黑
105-2	华恒中间产品0.5%白火泥加入	黄~灰黑
108	华恒中间产品0.3%Al(OH) ₃	黄~灰黑
109	华恒中间产品0.3%MgO 华恒中间产品0.2%白火泥	黄
126	华恒中间产品0.25%MgO 华恒中间产品0.2%ZrO ₂	黄
127	华恒中间产品0.3%ZrO ₂	黄~灰黑
150	华恒中间产品0.25%MgO	黄
713	华恒中间产品0.03%Fe ₂ O ₃	黄~灰~灰黑
106	华恒中间产品未加	黄~灰黄~灰黑

* 所用BaCO₃为上海汉东化工厂出品C.P.原料。BaO:TiO₂=1:1(分子比)

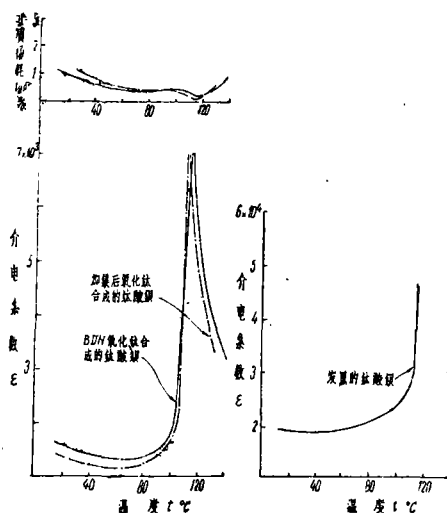


图 4 钛酸钡陶瓷的 $\epsilon'' \sim t$ $\text{tg}\delta \sim t$ 曲线 (频率1000周/秒)

三、讨 论

(1) 华恒厂的氧化钛中间产品, 其结晶形态可以认为是锐钛矿结构, 但吸附少量三氧化硫和水分。当焙烧时水分逐渐排除, 在650°C左右排除氧化硫, 在1150°C保温4小时后大部分转变为金红石结构。其转变温度之所以高于一般转变温度(900°C), 可能如后节所述有高价杂质离子存在, 增加了锐钛矿晶形的稳定性^[7]。1959年年底以前生产的华恒产品虽经焙烧, 但由于温度低, 仅排除了水分及三氧化硫, 只有少量二氧化钛转变为金红石结构, 大部分仍保持锐钛矿晶形。

(2) 二氧化钛本身极易因失氧而形成缺陷结构。伴随失氧的同时使Ti⁴⁺还原成Ti³⁺, 这就产生了电子导电。本工作中所提到的“发黑”现象, 实质上就是形成缺陷结

构（氧缺位）或生成低价钛离子所伴生的宏观性质的反映。

在相类似的条件下，华恒氧化钛所以比BDH产品易于还原，这可能正如实验结果所指出，是由于含有较多高价杂质离子的结果。这样当焙烧过程中，此类高价离子（ Nb^{5+} ， Sb^{5+} 等）在高温下可以通过扩散或位置互换进入具有晶体缺陷的氧化钛晶格中^[8]。为了保持氧化钛晶体整体的电中性，必需相应的生成与进入杂质离子同数量的低价钛离子。如前所述 Ti^{3+} 离子既可认为是 Ti^{4+} 离子加一松结合电子，因而随着 Ti^{3+} 离子的增加，必将增加电导。物质的色是和光吸收有关，经还原后的氧化钛既存在有松结合的电子，那末就可能吸收部分可见光使该电子由低能级激发至高能级。随着还原程度的增强，缺陷数目的增大，光吸收也将增强而使色泽加深^[9]。

（3）除去氧化钛本身所含杂质外，工艺因素也产生一定影响。在氧化钛原料的焙烧过程中，若采用还原气氛，则能增多二氧化钛中的缺位而促进“发黑”。氧化钛的失氧倾向随温度上升而增大。在 $1000^{\circ}C$ 以上缺氧倾向已明显呈现，而在 $1350^{\circ}C$ 以上失氧趋于强烈。

实验还指出，采用快速升降温的工艺条件也将促进“发黑”，加强缺陷的形成。这可能是由于快速升降温过程中所伴随的热冲击作用，使晶体保持有较多的缺陷。一般认为热处理条件对缺陷形成有很大影响^[10]，^[11]，降温条件的影响较之升温条件的影响更为显著，因为快烧的影响可以因高温保温而部分消除。此类因快烧快冷而包含较多缺陷的氧化钛原料，其以后在钛质瓷制造工艺中的还原抵抗性也常不高。因此一般认为，在制造钛质瓷制品时，氧化钛原料应充分氧化预烧^[12]。当然，正如实验所指出，加添控制剂对防止快冷“发黑”是有显著效果的。

（4）实验结果说明，微量添加物（如 Al_2O_3 、 $MgCO_3$ ，白火泥等）在氧化钛中能起一定的防止还原“发黑”的作用，增加还原抵抗性而使性能稳定。对于钛酸钡制品则以 $MgCO_3$ 为最有效。

当氧化钛晶格中有低于四价的阳离子进入原由钛离子占有的位置后，则为了保持晶体的电中性，必需有相应数量的 Ti^{3+} 离子转变为 Ti^{4+} 。这样低价离子（ Al^{3+} ， Mg^{2+} 等）可以减少晶格中因高价杂质或氧缺位而生成的低价钛离子的数量，因此防止还原。进入晶格的外来离子，由于其电子云密度与母晶格离子的电子云密度不同，起着阻止自由电子迁移的作用。已被指出，在氧化钛中存在有三价钛离子时，电子的转移（即电流）是通过换次的诸钛离子的电价互变而达成的^[13]。如通路中存在不易变价的外来离子，显然会使此项电子转移中断，形成所谓“阻壁”现象。上述诸点皆可降低电导。

这种电导的降低，是直接连系到氧化钛原料还原抵抗性的增强的。还原就是获得电子。四价钛离子接收氧离子释出的价电子还原为三价钛；而氧则变为自由氧放出。这样氧化钛的还原实际上是一项电子授受作用。当加入 Mg^{++} 后，晶格中的电子转移受阻，限制了电子授受作用的进行。因而减少了原有 Ti^{4+} 离子接受电子的机会。由于氧的失除必需有钛离子接收其电子，今接收既受限制，将使氧的失除发生困难。故 Mg^{++} 的加入在降低电导的同时，也增加了 TiO_2 的还原抵抗性。具体表现在含 Mg^{++} 的样品，在还原气氛中烧后不易“发黑”，急冷也不易“发黑”。

（5）起上述作用的这类晶格中的离子互换不是任意可以发生的，而常需满足一定

的条件。置换离子的离子半径应与母晶格中离子的离子半径差别不大，这才有可能起置换作用。置换离子本身又必需较稳定，即不易变价。如观察周期表上小于四价的诸元素的离子半径，则以 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 较接近于 Ti^{4+} 的半径。但当考虑到外来离子进入氧化钛晶格时必需发生离子变形，当比较 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 离子的极化率 α ，则 Mg^{2+} 与 Ti^{4+} 更为接近。 Al_2O_3 的点阵能比 MgO 大4倍（ $MgO:970, Al_2O_3:4000$ ），在较低温度时， Al_2O_3 不易参与反应。且由于价的差别，一个 Mg^{2+} 离子，进入晶格后能使两个 Ti^{3+} 变成 Ti^{4+} ，作用比 Al^{3+} 大一倍，因此 Mg^{2+} 较 Al^{3+} 对防止氧化钛“发黑”的作用尤大，这在 $BaTiO_3$ 中更为明显。为了进一步比较 Mg^{2+} 与 Al^{3+} 的作用，曾将 $800^\circ C$ 烧后的中间产品 TiO_2 压成试片，分别放在 $MgCO_3$ 及 $Al(OH)_3$ 垫片上于 $1350^\circ C$ 焙烧4小时，然后将试片剖开观察。可以见到在呈淡灰黑的试片剖面上与垫片相接触的部分呈黄色，而与 $MgCO_3$ 接触的试片其黄色区域渗入较深，且烧结程度也大。这说明 Mg^{2+} 离子在防止 TiO_2 的还原上，较 Al^{3+} 的作用更为显著。

(6) 要发生离子置换，除了上述的对外来离子所提出的必要条件外，还必需有合适于发生置换的客观环境（例如反应时的温度和气氛）。这类置换作用是属于固相反应范畴。对氧化钛而言，增加温度，加强还原气氛的程度，皆促进缺陷结构的产生而加快固相反应速率^[14]。考虑到这一点，对实验或生产上伴随这些条件的变动而出现的时而“发黑”时而不“发黑”的情况，将易于获得理解。例如在BDH TiO_2 中加入Sb、Nb等杂质后，在还原气氛下烧成，铈进入晶格的可能性增加，因而它促进生成 Ti^{3+} 离子的作用就明显呈现，而使坯体“发黑”。但在氧化条件下，则不一定产生此项现象。

依照Hadvall法则^[15]，参加固相反应的物质当它处在晶体转变的温度下，反应速率最大，因为这时可以充分利用相变所伴随的结构重排而加速反应。因此， Mg^{2+} 的引入，最好以 $MgCO_3$ 的形式，充分利用分解时生成的 MgO 的活性^[16]，并在偏钛酸预烧前加入，使 Mg^{2+} 进入晶格更为有效（ $MgCO_3$ 在 $610-650^\circ C$ 迅速分解，偏钛酸的脱水去硫在 $600^\circ C$ 左右），避免以氧化镁加入于焙烧后的 TiO_2 中。这一点的重要性在于它可以减少添加物的用量，使 TiO_2 仍保持较高纯度，以免影响其他性能。

(7) 最后，我们认为，国产氧化钛原料如能在制造过程中（沉淀、冷冻、漂洗）提高化学纯度，尤其是降低高价杂质（Nb、Sb、V等）的含量，避免在工艺流程中增加此等杂质含量（例如在合金铁屑或助沉剂中带入），并控制水解，使生成微晶（例 $0.2-0.5\mu$ ），更在偏钛酸中引入微量防止还原的添加物（例如 $0.1-0.3\%$ $MgCO_3$ ），焙烧的充分氧化，采用分段保温及慢冷，则可获得抗还原性强与国外同类型产品相当性能的 TiO_2 原料，适用于无线电陶瓷工业。

参 考 文 献

- [1] G. H. Johnson, W. A. Weyl, J. Am. Ceram. Soc. 32. 398 (1949).
G. H. Johnson, Ibid 36, p97 (1953).
Н. П. Богородицкий Ж. Т. Ф. XXVI В. 9 С. 1890 (1956).
- [2] W. Eitel, The Physical Chemistry of Silicate p. 1151 (1954).
- [3] 王永孚, 无线电元件与材料 59年5月号202页。

- [4] W. F. Sullivan, J. Am. Ceram. Soc. 42, p.127 (1959).
- [5] Encyclopedia of Chem. Technology v. 14 p. 220 (1955).
- [6] Н. П. Богородицкий, Ж. Т. Ф. XXVI 9, 1894 (1956).
- [7] A. Palatzky, "Technische Keramik" p. 61 (1954).
- [8] K. Hauffe, "Reaktionen in und an Festen Stoffen" (1955).
T. F. Gray "The defect Solid State" p.134 (1957).
- [9] L. Y. Azaroff "Introduction to Solid" p.405 (1960).
- [10] А. И. Китайгородский "Введение В Физику" § 77 (1959).
- [11] А. В. Сачдулова "半导体工艺学" p.25 (1959) 中文版.
J. Meisinger Z. Angew. Phys. 8, 9, 422-424 (1956).
Shoichiro Nomura J. Phy. Soc. Japan 11, 7, 803-804 (1956).
- [12] Н. П. Богородицкий, "Электрофизические Основы высокочастотной керамики" p. III (1958)
- [13] Н. G. F. 溫克勒 "晶体构造与晶体性质" p. 245 (1960年中譯本)。
- [14] А. И. Августник "硅酸盐物理化学" p.298 (1956年中譯本)。
П. П. Будников "固相反应" p. 3 (1958年中譯本)。
- [15] П. П. Будников "Реакции в смесях твердых веществ" p.122-123 (1961)。
А. М. Гинстлинг:
- [16] А. И. Августник "硅酸盐物理化学" p. 298 (1956年中譯本)。