

Untersuchungen am System BaTiO_3 – CaTiSiO_5

Thomas Müller und Hans-Peter Abicht

*Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität,
Halle-Wittenberg, O-4010 Halle (Germany)*

(Eingegangen am 3. Dezember 1991)

Abstract

In order to investigate the influence of second phases of CaTiSiO_5 (sphene) or $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (fresnoite) on the microstructure formation and electrical properties of BaTiO_3 ceramics, we first studied the thermochemical behaviour of the very complex system BaTiO_3 – CaTiSiO_5 . On the basis of a mass balance we describe the solid-state reactions qualitatively.

Zusammenfassung

In Rahmen von Arbeiten zum mikrochemischen Konstruieren untersuchen wir den Einfluß extern vorgebildeter Sekundärphasen wie CaTiSiO_5 (Sphen) oder $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (Fresnoit) auf die Gefügeentwicklung und elektrischen Eigenschaften von BaTiO_3 -Keramiken.

Das System BaTiO_3 – CaTiSiO_5 erweist sich als sehr komplex, so daß wir dieses zunächst thermochemisch charakterisierten sowie die ablaufenden Festkörperreaktionen auf der Basis einer Stoffbilanz qualitativ beschreiben.

EINLEITUNG

Die Realisierung von core-shell-Strukturen im Zuge der Formierung des Gefüges von Funktionskeramiken ermöglicht das Einstellen und Modifizieren funktioneller Eigenschaften. Die inhomogene Verteilung von Bestandteilen des keramischen Versatzes kann in den entsprechenden Bereichen zu internen Spannungen führen oder wie etwa im Falle von BaTiO_3 -Keramiken zu einem Kern ferroelektrischer Domänen und einer paraelektrischen Schale. Dabei handelt es sich nicht um unterschiedliche Phasen [1,2].

Korrespondent: Hans-Peter Abicht, Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, O-4010 Halle, Germany.

Im Falle von Niob [3]- oder ZrO_2 [4,5]-modifizierter $BaTiO_3$ -Keramiken entwickeln sich während des Sinterns ebensolche Strukturen. Dies führt im Falle der B-Platz-Substitution zu Bereichen unterschiedlicher Curie-Temperaturen, was letztlich einen mehr oder weniger diffusen Phasenübergang (DPT) verursacht.

Eine core-shell-Struktur bildet sich während des Verdichtens und Sinterns in Anwesenheit einer flüssigen Phase. Diese Strukturen werden andererseits durch Diffusionsvorgänge im Ergebnis längerer Sinterzeiten wieder abgebaut.

DPT-Verhalten wird für A-Platz-Substitution durch beispielsweise Ca nicht beobachtet. Dies ändert sich, wenn das Ca sehr homogen in der $BaTiO_3$ -Matrix verteilt ist. Das gelingt durch den Einsatz von Mischkristallen des Typs $(Ba_{1-x}Ca_x)CO_3$ zur Synthese der Titanate [6].

Vom vorstehend beschriebenen Beispiel abgesehen, wirkt Ca auf A-Plätzen lediglich über die Beeinflussung der Gefügestruktur (Korngröße) auf die elektrischen Eigenschaften. Das ändert sich grundsätzlich, wenn das Kationenverhältnis α $((Ba + Ca) : Ti)$ zu Werten > 1 verschoben wird [7]. In zahlreichen Publikationen wird davon ausgegangen, daß in einem solchen Fall Ca auf B-Plätzen (bis zu 1.5 mol.% [8]) eingebaut wird. Beim Sintern derartiger Proben in reduzierender Atmosphäre ist zusätzlich die Bildung der hexagonalen Phase erleichtert.

In diesem Zusammenhang war für uns interessant zu prüfen, inwieweit über eine extern vorgebildete Ca-haltige Sekundärphase über eine Modifizierung der korngrenzennahen Bereiche eine gezielte Einstellung des Gefüges und der elektrischen Eigenschaften möglich ist. Erste Untersuchungen hatten gezeigt, daß bei Einsatz von $CaTiSiO_5$ (Sphen, Titanit) als Sekundärphase mit dem Basispulver $BaTiO_3$ stets $Ba_2TiSi_2O_8$ (Fresnoit) entsteht. Letzteres scheint bei der Verdichtung, der Einstellung der Gefügemikrostruktur und der Barriereigenschaften im Falle von $BaTiO_3$ -Keramiken mit SiO_2 -Zusatz eine zentrale Rolle zu spielen [9–12].

Zur Untermauerung dieser Arbeiten haben wir uns zunächst mit grundsätzlichen Untersuchungen zur Reaktion von $CaTiSiO_5$ (CTS) bzw. $Ba_2TiSi_2O_8$ (B_2TS_2) mit $BaTiO_3$ (BT) befaßt, über die nachfolgend berichtet werden soll.

EXPERIMENTELLES

Für die thermoanalytischen Untersuchungen wurde ein Derivatograph "C" der Firma MOM Budapest genutzt. Wenn im Text nicht anders vermerkt, wurden alle Messungen in Platin-Tiegeln mit einer Einwaage von 30 mg und einer Heizrate von 10 K min^{-1} in Luft (statisch) durchgeführt. Als Referenzprobe wurde $\alpha\text{-Al}_2O_3$ gewählt. Die NMR-Messungen wurden auf einem MSL 300 der Firma Bruker vorgenommen (Standard: TMS).

Die verwendeten Ausgangspulver wurden nach bekannten Verfahren hergestellt. BaTiO_3 mittels klassischer Festkörperreaktion aus BaCO_3 (Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein) und TiO_2 (Merck 808) durch 2-stündiges Kalzinieren bei 1000°C . Sowohl $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ [13] als auch CaTiSiO_5 [14] werden naßtechnisch synthetisiert.

ERGEBNISSE

Zur Erreichung der in der Einleitung formulierten Zielstellung wurden verschiedene Mischungen der Ausgangskomponenten ($\text{BaTiO}_3 + \text{CaTiSiO}_5$) hergestellt und definierte Zeiten Temperaturen von 950, 1000, 1050 und 1100°C ausgesetzt. In den getemperten Proben wurden neben $(\text{Ca}_z\text{Ba}_{1-z})\text{TiO}_3$ ($\text{C}_z\text{B}_{1-z}\text{T}$), CaTiSiO_5 und $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ als Hauptbestandteile Spuren von $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ (B_6T_{17}), $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ (B_4T_{13}) oder $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (B_2T_5) (eine exakte Zuordnung ist auf Grund der geringen Intensität der Signale und Überlagerung der Reflexe nicht möglich) sowie etwas größere Mengen einer bislang nicht zweifelsfrei identifizierten Substanz nachgewiesen. Nach Lage der Röntgenreflexe handelt es sich bei letzterer um ein Kalziumtitanat $\text{Ca}_x\text{Ti}_y\text{O}_{x+2y}$ bzw. auch um eine Mischung verschiedener Kalziumtitanate.

Das gewählte System erweist sich damit erwartungsgemäß als sehr komplex, so daß es zunächst sinnvoll erscheint, die ablaufenden Festkörperreaktionen auf der Grundlage einer Stoffbilanz zu betrachten.

Da im vorliegenden System bei den interessierenden Temperaturen keine flüchtigen Verbindungen entstehen und die Dampfdrücke aller vorliegenden Spezies vernachlässigbar klein sind (TG-Messungen), ist die Bruttozusammensetzung der getemperten Mischungen bezogen auf die Molmengen von Ba, Ti, Ca und Si gleich der Bruttozusammensetzung der Ausgangsmischungen. Das Problem besteht nun darin, die getemperten Mischungen als Summen von Verbindungen darzustellen, die die vorhandenen Stoffmengen quantitativ erfassen und gleichzeitig mit experimentellen Befunden übereinstimmen.

Im Reaktionsprodukt können zunächst BaTiO_3 , CaTiSiO_5 und $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ eindeutig röntgenographisch nachgewiesen werden. Signifikante Verschiebungen der Röntgensignale von BaTiO_3 weisen eindeutig darauf hin, daß statt BaTiO_3 im Reaktionsprodukt Mischkristalle der Zusammensetzung $(\text{Ca}_z\text{Ba}_{1-z})\text{TiO}_3$ vorliegen. Weiterhin müssen BaO , TiO_2 , CaO und SiO_2 in den verschiedenen möglichen Kombinationen zusätzlich Berücksichtigung finden. Auf der Grundlage einfacher mathematischer Zusammenhänge ergibt sich für Mischungen bekannter Ausgangszusammensetzung ein System mit sieben Variablen. Aus der Mengenzbilanz erhält man vier Gleichungen, so daß die Konzentration von mindestens drei Verbindungen bestimmt werden muß, um die Mengenzbilanz aufstellen zu können. Geeignet dafür waren auf Grund gut auswertbarer

XRD-Signale die Verbindungen $C_zB_{1-z}T$, CTS und B_2TS_2 . Da der Fehler bei der Bestimmung der Absolutkonzentrationen aus Röntgendaten verhältnismäßig groß ist, wurde lediglich die Konzentration von $C_zB_{1-z}T$ als Absolutwert bestimmt. Zusätzlich wurden anhand ausgewählter Röntgenreflexe die Mengenverhältnisse $C_zB_{1-z}T$:CTS und $C_zB_{1-z}T$: B_2TS_2 ermittelt.

Die Zusammensetzung der Mischkristalle $C_zB_{1-z}T$ wurde aus der Verschiebung der XRD-Reflexe im Vergleich zu denen des reinen $BaTiO_3$ bestimmt (Vegardsche Regel). Dazu wurden aus $BaCO_3$, $CaCO_3$ und TiO_2 feste Lösungen $(Ca_zBa_{1-z})TiO_3$ mit $0 < z \leq 0.24$ zu Vergleichszwecken hergestellt.

Eine chemisch sinnvolle, widerspruchsfreie Beschreibung des Systems $C_zB_{1-z}T$ /CTS/ B_2TS_2 / BaO / TiO_2 / CaO / SiO_2 auf der Grundlage obiger Bedingungen war mit einem vertretbaren Aufwand nicht möglich. Die Ungenauigkeit bei der Konzentrationsbestimmung aus den zur Verfügung stehenden Röntgendaten ließ somit nur den Weg über die Reduzierung der Anzahl der Variablen offen. Für die nachfolgend aufgeführten Modelle wurden die Konzentrationen auf der Grundlage von Mengenbilanz und ermittelter Röntgendaten berechnet. Die Übersicht enthält lediglich die Verbindungen, die zusätzlich zu den zweifelsfrei nachgewiesenen Verbindungen $(Ca_zBa_{1-z})TiO_3$, $CaTiSiO_5$ und $Ba_2TiSi_2O_8$ als mögliche Komponenten angenommen wurden.

Modell-Nr.	Hypothetische Verbindungen
I	$Ca_xTi_yO_{x+2y}/BaO/SiO_2$
II	$Ca_xTi_yO_{x+2y}/BaSi_4O_9/Ba_6Ti_{17}O_{40}$
III	$Ca_xTi_yO_{x+2y}/TiO_2/Ba_6Ti_{17}O_{40}$
IV	$Ca_xTi_yO_{x+2y}/Ca_2SiO_4/Ba_6Ti_{17}O_{40}$
V	$Ca_xTi_yO_{x+2y}/TiO_2$
VI	$Ca_xTi_yO_{x+2y}/Ba_6Ti_{17}O_{40}$
VII	$Ca_xTi_yO_{x+2y}/Ba_2Ti_5O_{12}$
VIII	$Ca_xTi_yO_{x+2y}$

Während die Modelle I–IV chemisch irrelevante Ergebnisse liefern, geben die Modelle VI und VII die experimentellen Befunde recht gut wieder, wobei keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Modellen bestehen. Die besten Ergebnisse werden mit den Stöchiometriefaktoren $x = y = 1$ erhalten.

Tabelle 1 zeigt einen Vergleich des berechneten Phasenbestandes nach Modelle VI und VII von $BaTiO_3$ / $CaTiSiO_5$ -Mischungen, die drei Stunden bei $1000^\circ C$ getempert wurden sowie die dazu gefundenen Röntgenintensitäten.

Auf der Grundlage von Röntgenuntersuchungen können folgende Aussagen getroffen werden.

(1) Die Bildung von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ setzt bei ca. 900°C ein (Abb. 1(a)).

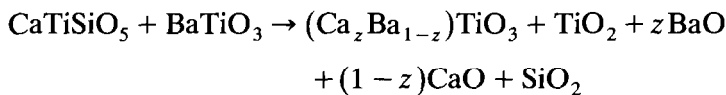
(2) Die Geschwindigkeit der $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ -Bildung wächst mit steigender Temperatur bis ca. 1100°C (Abb. 1(b)).

(3) Ab 1100°C ist $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ im vorliegenden System nicht mehr stabil. Es wird merklich abgebaut zugunsten der Bildung von Mischkristallen $(\text{Ca}_z\text{Ba}_{1-z})\text{TiO}_3$ (Abb. 1(c) und (f)).

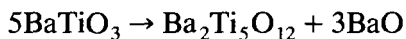
(4) Der vollständige Umsatz von CaTiSiO_5 erreicht bei 1050°C bei einem Anteil von 40 mol.% ein Maximum (Abb. 1(d)). Im Falle eines höheren Mischungsanteils ist noch CTS nachweisbar. Der vollständige Umsatz wird durch ^{29}Si MAS NMR-Messungen belegt (Abb. 1(e)).

(5) Wie aus Abb. 1(b) ersichtlich, verschiebt sich das Maximum der $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ -Bildung mit steigender Temperatur von $X_{\text{BT}}^{\text{A}} \approx 0.5$ zu $X_{\text{BT}}^{\text{A}} \approx 0.6$.

Die Bildungstemperatur von Fresnoit aus BaCO_3 , TiO_2 und SiO_2 fanden wir in einer früheren Untersuchung [13] ebenfalls zu 900°C . Dies legt nahe, in beiden Fällen einen gleichen Bildungsmechanismus anzunehmen. Für die Reaktion von CaTiSiO_5 wird folgender Ablauf vorgeschlagen:

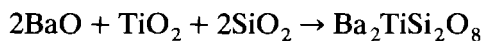


Die Mischkristallbildung folgt aus der Verschiebung der Röntgenreflexe im Vergleich zum reinen BaTiO_3 [15].



Krasevec und Kolar [16] zeigten, daß die Ti-reiche Phase $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ auch durch Ca stabilisiert wird. Der eindeutige röntgenographische Nachweis ist insofern in dem von uns untersuchten System schwierig, als es in vergleichsweise geringen Konzentrationen entsteht und die Röntgenreflexe durch Spuren der ebenfalls vorhandenen Phasen $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ und $\text{Ba}_4\text{Ti}_{13}\text{O}_{30}$ überlagert werden.

Das nach vorstehenden Reaktionen resultierende BaO setzt sich mit TiO_2 und SiO_2 zum Fresnoit um gemäß



Fresnoit wird zweifelsfrei mittels XRD (Abb. 1(b)) als auch ^{29}Si MAS NMR-Spektroskopie (Abb. 1(e)) nachgewiesen.

Die Stoffbilanz wird durch Bildung eines oder mehrerer Kalziumtitanate $\text{Ca}_x\text{Ti}_y\text{O}_{x+2y}$ ausgeglichen. Eine exakte Zuordnung ist auf Grund der geringen Intensitäten und der eng beieinander liegenden Reflexe nicht gelungen.

Die Komplexität des Systems widerspiegelt sich auch in den thermochemischen Untersuchungen. Die erhaltenen DTA-Kurven der $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiSiO}_5$ -Gemische weisen im Temperaturbereich $850\text{--}1500^\circ\text{C}$ endo-

TABELLE 1
 Vergleich der Modelle VI und VII hinsichtlich der Berechnung des Phasenbestandes sowie die ermittelten Intensitäten I aus den Röntgendiffraktogrammen der Hauptbestandteile für $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiSiO}_5$ Gemische (Proben 3 h bei 1000°C getempert)

X_{BT}^{A}	$X_{\text{C}_2\text{B}_2\text{-I}}^{\text{E}}$			$X_{\text{CTS}}^{\text{E}}$			$X_{\text{B}_2\text{TS}_2}^{\text{E}}$			
	VI	VII	I	z	VI	VII	I	VI	VII	I
0,9	0,892	0,886	137	0,030	0,048	0,048	5	0,028	0,028	7
0,8	0,784	0,772	118	0,080	0,103	0,103	12	0,057	0,056	14
0,7	0,634	0,619	123	0,093	0,172	0,172	20	0,082	0,080	26
0,6	0,482	0,468	103	0,093	0,262	0,262	29	0,097	0,094	34
0,5	0,172	0,161	58	0,063	0,263	0,267	32	0,186	0,175	103
0,4	0,048	0,045	23	0,057	0,397	0,399	31	0,181	0,168	141
0,3	0,011	0,011	8	0,057	0,565	0,564	58	0,137	0,128	158
0,2	0,006	0,006	6	0,105	0,728	0,724	90	0,086	0,081	142
0,1	0,002	0,002	3	0,108	0,872	0,869	133	0,041	0,039	82

therme Signale bei $1180 \pm 10^\circ\text{C}$, $1220 \pm 10^\circ\text{C}$ und $1280 \pm 10^\circ\text{C}$ auf, welche Schmelzprozessen zuzuordnen sind.

Zur Vereinfachung wurde zunächst versucht, das polynäre System in (quasi)binäre Systeme zu zerlegen, um mögliche binäre Eutektika zu bestimmen.

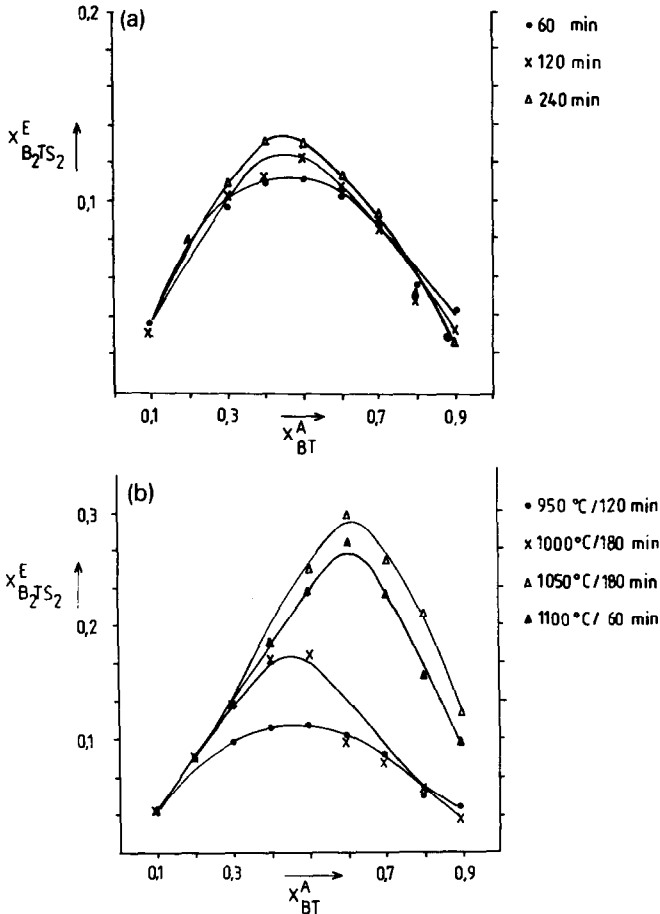


Abb. 1 (a) Konzentration von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (B_2TS_2) in Abhängigkeit von der Dauer der Temperung (950°C) (berechnet nach Modell VII mit $x:y=1:1$); (b) Konzentration von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (B_2TS_2) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dauer der Temperung (berechnet nach Modell VII mit $x:y=1:1$); (c) Konzentration von $(\text{Ca}_2\text{Ba}_{1-z})\text{-TiO}_3$ ($\text{C}_z\text{B}_{1-z}\text{T}$) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dauer der Temperung (berechnet nach Modell VII mit $x:y=1:1$); (d) Konzentration von CaTiSiO_5 (CTS) in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dauer der Temperung (berechnet nach Modell VII mit $x:y=1:1$); (e) ^{29}Si MAS NMR-Signal einer Ausgangsmischung 60 mol.% BaTiO_3 /40 mol.% CaTiSiO_5 (unten) sowie dieser bei 1050°C getemperten Probe (oben); MAS-Frequenz: 3 kHz; (f) Konzentration von $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (B_2TS_2) in bei 1100°C getemperten Proben in Abhängigkeit von der Dauer der Temperung (berechnet nach Modell VII mit $x:y=1:1$).

DTA-Untersuchungen an $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ -Gemischen im Temperaturbereich zwischen 1100 und 1500°C zeigen beim Aufheizen der Proben neben den Schmelzpunkten der reinen Komponenten noch ein Signal bei $1358 \pm 5^\circ\text{C}$, was auf das Vorliegen eines klassischen Systems mit Bildung eines binären Eutektikums hindeutet. Trägt man die Peakfläche gegen die Konzentration auf, erhält man zwei sich schneidende Geraden (Abb. 2). Diese in [17] beschriebene Methode zur Bestimmung binärer Eutektika ergibt eine eutektikale Zusammensetzung für Mischungen $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ von 44 mol.% Ba, 31 mol.% Ti, 25 mol.% Si bzw. 59 mol.% BaTiO_3 und 41 mol.% $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$. Betrachtet man die DTA-Kurven des Abkühlungsprozesses der untersuchten Probengemische $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, findet man exotherme Signale bei 1495, 1435, 1420, 1360, 1320 und 1250°C. Für $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ -Mischungen mit $x_{\text{BT}} > 0.75$ erstarrt

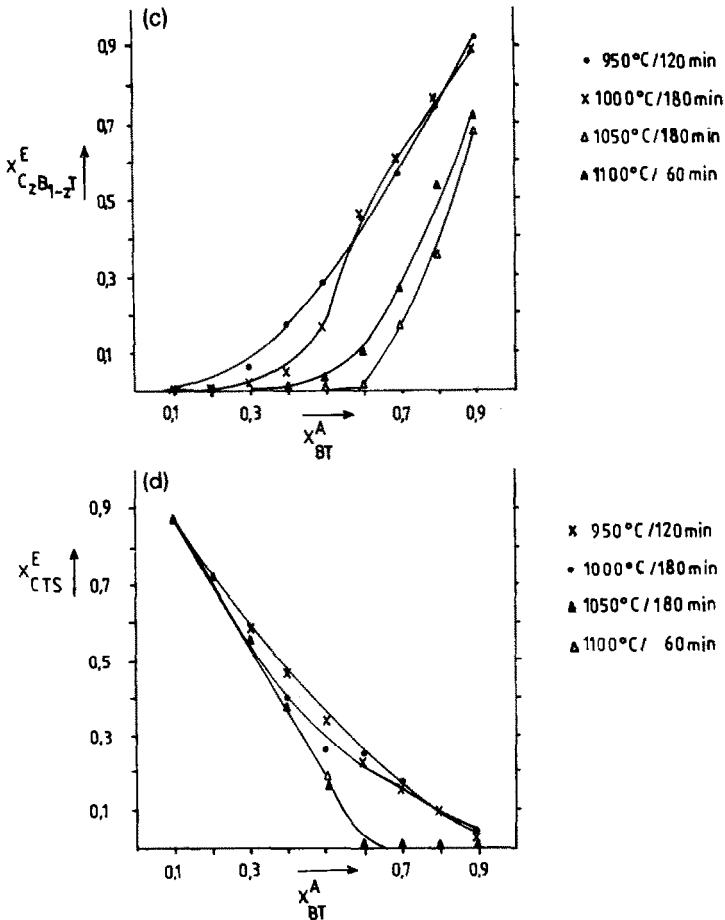


Abb. 1 (Fortsetzung).

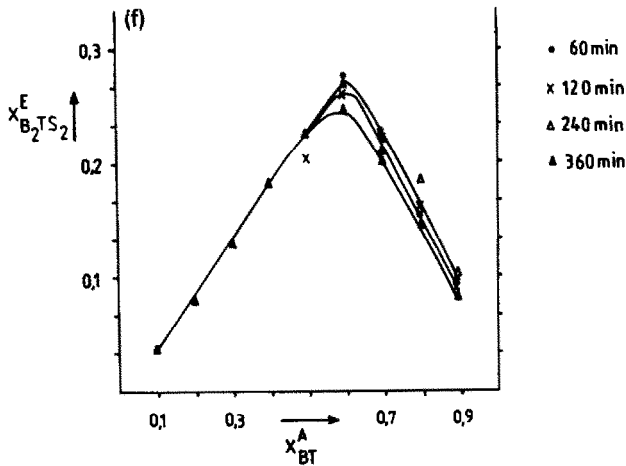
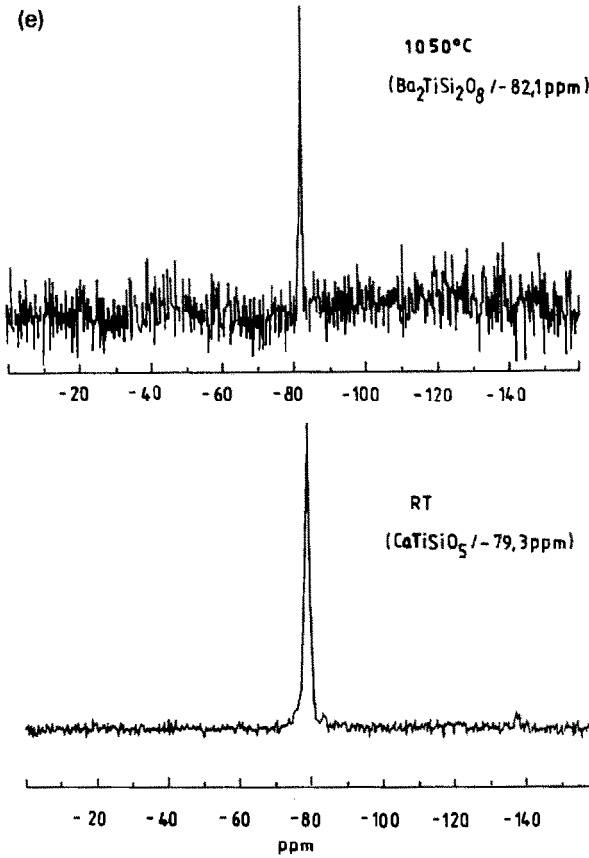


Abb. 1 (Fortsetzung).

die Schmelze größtenteils bei 1360°C, während die übrigen Signale nur schwach ausgebildet sind. Für eine Probe mit $x_{BT} = 0.75$ kristallisieren vergleichbare Mengen der Schmelze um 1360 und 1250°C. Bei allen Misch-

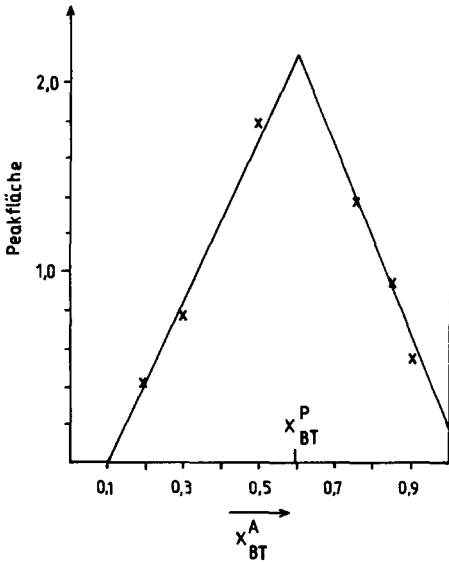


Abb. 2. Bestimmung der peritektischen Zusammensetzung des Gemisches BaTiO_3 (BT)– $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ (B_2TS_2).

ungen mit $x_{\text{BT}} < 0.5$ erstarrt die Schmelze zum weitaus größten Teil bei einer Temperatur um 1250°C , jedoch sind auch hier bei allen oben angegebenen Temperaturen exotherme Signale sehr geringer Intensität nachweisbar.

Diese experimentellen Befunde zeigen zunächst, daß das System $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ nicht als einfaches quasibinäres System betrachtet werden kann. Die Vorgänge beim Schmelzen und Abkühlen müssen in jedem Fall in Rahmen des quaternären Systems Ba-Ti-Si-O betrachtet werden.

Unter der Einbeziehung der Ergebnisse von Berberova et al. [18] am System $\text{BaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ zeigt sich, daß der von uns gefundene "eutektische Punkt" ein Peritektikum darstellt. Der quasibinäre Schnitt $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ durchläuft zwei verschiedene Kristallisationsfelder. Der von uns angegebene peritektische Punkt liegt auf der Grenze dieser Kristallisationsfelder, womit das Abkühlungsverhalten von Proben unterschiedlicher Zusammensetzung zu erklären ist.

Weise und Rosenstein geben für $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ -Gemische einen Schmelzbereich von $1240\text{--}1300^\circ\text{C}$ an. Eine teilweise Substitution des Titans in BaTiO_3 durch Mangan senkt den Schmelzpunkt derartiger Gemische auf 1240°C [11].

Die Ergebnisse gehen konform mit unseren Untersuchungen. Weiss und Rosenstein geben jedoch zudem an, daß eine partielle Substitution des Bariums durch Kalzium im Fresnoit das Schmelzverhalten nicht verändert.

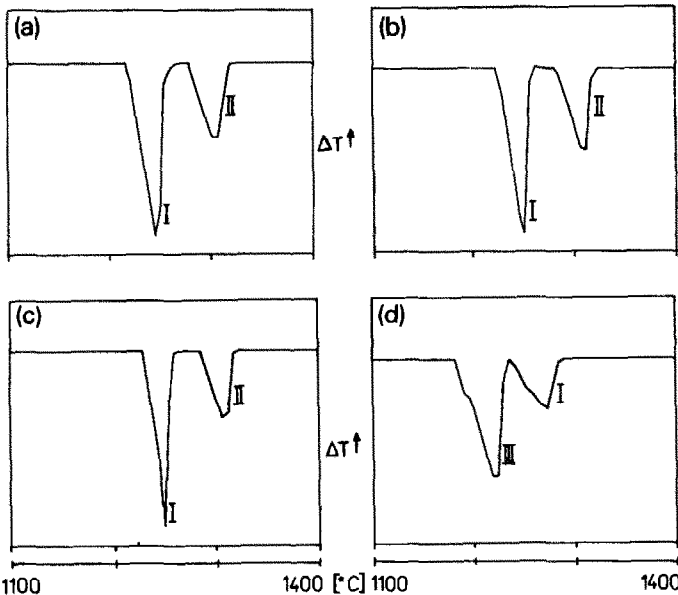


Abb. 3. DTA-Kurven gleichmolarer Mischungen aus BaTiO_3 (BT) und CaTiSiO_5 (CTS): (a) Ausgangsmischung; (b) Mischung 3 h bei 900°C getempert; (c) 3 h bei 1000°C getempert; (d) 3 h bei 1050°C getempert.

Wir ersetzen in den Gemischen das BaTiO_3 durch $\text{Ba}_{0.76}\text{Ca}_{0.24}\text{TiO}_3$ und fanden einen ersten Schmelzvorgang bereits um 1150°C . Es folgen z.T. stark ausgeprägte endotherme Signale bei 1170 , 1220 , 1240 , 1290 , 1320 und 1380°C . Ein geringer Ti-Überschuß von 1 mol.% im eingesetzten BaTiO_3 hat keinen nachweisbaren Einfluß auf das Schmelzverhalten der Gemische.

Da, wie beschrieben, in Mischungen $\text{BaTiO}_3/\text{CaTiSiO}_5$ bei Temperaturen oberhalb 950°C $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ gebildet wird, erwarteten wir im Rahmen der DTA-Untersuchungen dieser Gemische das "quasi-binäre" Eutektikum des Systems $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$. Im Temperaturbereich um 1360°C fanden wir jedoch keinerlei Hinweise auf einen Schmelzvorgang.

Abbildung 3 zeigt die DTA-Kurven von gleichmolekularen Mischungen BaTiO_3 und CaTiSiO_5 , wobei (a) die Ausgangsmischung, (b) die bei 900°C , (c) die bei 1000°C und (d) die bei 1050°C (jeweils drei Stunden) getemperten Proben darstellen.

Während die Proben 3(a)–(c) nahezu identisches Verhalten mit ausgeprägten endothermen Signalen bei 1220°C (I) und 1280°C (II) zeigen, fehlt bei der Probe (d) (Pulver 3 h bei 1050°C getempert) das Signal II (1280°C), statt dessen erscheint ein neuer endothermer Peak bei 1180°C (III). Konform damit verringert sich die Peakfläche des Signals I deutlich im Vergleich mit den Proben 3(a)–(c). Dies führen wir auf die über 1000°C schnell fortschreitende Reaktion zwischen BaTiO_3 und CaTiSiO_5 zum

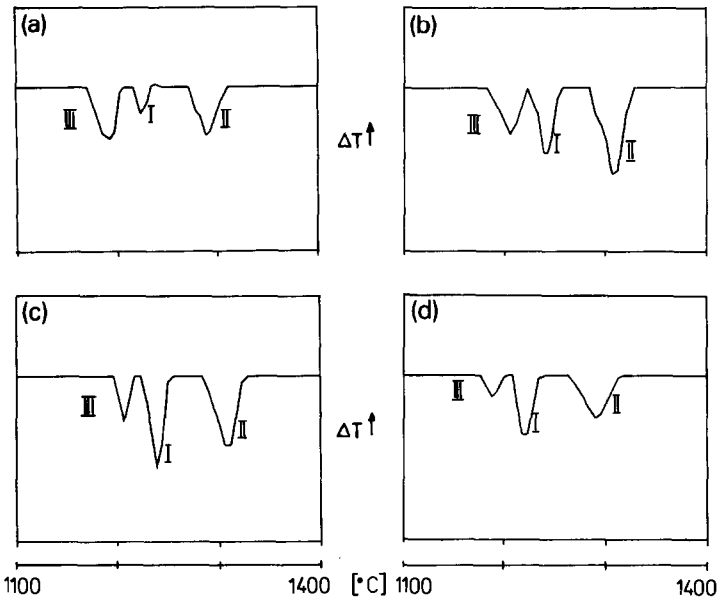


Abb. 4. Kurven der Wiederholung der DTA für die bei Abb. 3 aufgeführten Mischungen.

Fresnoit ($\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$) zurück. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit den in Tabelle 1 angegebenen XRD-Intensitäten und den MAS NMR-Messungen.

Eine experimentelle Bestätigung liefern die DTA-Kurven (Abb. 4) der nochmals einer DTA-Untersuchung unterzogenen Schmelzen, wie sie nach den in Abb. 3 dargestellten Untersuchungen resultieren. Nun liefern alle Proben deutlich endotherme Signale bei 1180, 1220 und 1280°C. Erwartungsgemäß jedoch auf Grund des unterschiedlichen Reaktionsgrades mit unterschiedlichen Intensitäten der Peaks. Dies weist deutlich darauf hin, daß in den Proben die gleichen Reaktionen ablaufen, die Konzentrationsverhältnisse jedoch aus den dargelegten Gründen unterschiedlich sind.

Verknüpft man die vorgestellten Ergebnisse mit Untersuchungen zum Benetzungsverhalten der Phasen CaTiSiO_5 bzw. $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ auf BaTiO_3 [19], ist eine Grundlage geschaffen, um das Sinterverhalten und die Eigenschaften von Funktionskeramiken auf der stofflichen Basis von BaTiO_3 mit Fresnoit bzw. Sphen als Sekundärphasen qualitativ diskutieren können. Darüber wird an anderer Stelle berichtet.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 D. Hennings und R. Rosenstein, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1984) 249.
- 2 B.S. Rawal, M. Kahn und W.R. Buessem, Grain Core–Grain Shell Structure in BaTiO₃-Based Dielectrics, in L.M. Levinson (Ed.), *Adv. in Ceram.*, Vol. 1, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1981. S. 172–188.
- 3 S.K. Chiang, W.E. Lee und D.W. Readey, *Am. Ceram. Soc., Bull.*, 66 (1987) 1230.
- 4 D. Hennings, *Int. J. High Technol. Ceram.*, 3 (1987) 91.
- 5 H.-Y. Lu, J.-S. Bow und W.-H. Deng, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 3562.
- 6 V.S. Tiwari, D. Pandey und P. Groves, *J. Phys. D*, 22 (1989) 837.
- 7 T.-F. Lin, J.-L. Lin und C.-T. Hu, *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 491.
- 8 Z. Xiaowen, W. Ying und L. Longtu, *Ferroelectrics*, 101 (1990) 61.
- 9 X. Song, S. Wen und Y. Yao, *Guisuanyan Xuebao*, 17 (1989) 59.
- 10 K.R. Udayakumar, K.G. Brooks, J.A.T. Taylor und V.R.W. Amarakoon, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 8 (1987) 1035.
- 11 J. Weiss und G. Rosenstein, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 3263.
- 12 H.-P. Abicht, H.T. Langhammer und K.-H. Felgner, *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 2337.
- 13 D. Völtzke, Th. Müller, H.P. Abicht und D. Freude, *Silikattechnik*, 42 (1991) 313.
- 14 D. Völtzke, H.-P. Abicht, Th. Müller und J. Richter, *Silikattechnik*, 41 (1990) 306.
- 15 T. Mitsui und W.B. Westphal, *Phys. Rev.*, 124 (1961) 1354.
- 16 V. Krasevec und D. Kolar, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (1988) 426.
- 17 A. Gäumann und J. Oswald, *Chimia*, 21 (1967) 421.
- 18 L.M. Berberova, M.L. Sholochovic und J.N. Belaev, *Zh. Neorg. Khim.*, 16 (1971) 539.
- 19 K.-H. Felgner, U. Nilius, H.T. Langhammer und H.-P. Abicht, *J. Mater. Chem.*, im Druck.