

## Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung von $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ -Mischkristallen unter Verwendung fester Lösungen $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$

Thomas Müller, Anton Reichert und Hans-Peter Abicht \*

*Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, D-06099 Halle (Deutschland)*

(Eingegangen am 26 August 1993; angenommen am 30 August 1993)

### Zusammenfassung

Mittels röntgenographischer und thermochemischer Methoden wurde der Mechanismus der Bildung von  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ -Mischkristallen unter Verwendung fester Lösungen von  $\text{BaCO}_3/\text{CaCO}_3$  detailliert untersucht.

Im Ergebnis dessen wird gezeigt, daß sich der Reaktionsmechanismus der Bildung von  $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$  bei Einsatz fester Lösungen von  $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$  prinzipiell von dem unterscheidet, wenn klassische Mischungen aus  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  mit  $\text{TiO}_2$  umgesetzt werden.

## Investigations of the mechanism of formation of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ mixed crystals using $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$ solid solutions

### Abstract

The mechanism of formation of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$  mixed crystals using solid solutions of  $\text{BaCO}_3/\text{CaCO}_3$  was investigated in detail by X-ray diffraction and thermochemical methods. As a result it has been shown that the mechanism of  $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$  formation differs according to the nature of starting materials:  $\text{BaCO}_3/\text{CaCO}_3$  solid solutions or a "classical" mixture of both carbonates.

### EINLEITUNG

Über die Beeinflussung der Gefügestruktur als auch elektrischer Eigenschaften von  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken durch Zugabe von Calcium ist in jüngster Zeit viel berichtet worden. Doch bereits bei der Art und Weise des Ca-Ein-

---

\* Korrespondent.

baus gehen die Meinungen auseinander. Einerseits wird ein Einbau auf Ba-Plätzen bis ca. 20 mol% und ein Einbau auf Ti-Plätzen bis ca. 5 mol% diskutiert (z.B. [1–3]). Andererseits wird eine Besetzung von Ti-Plätzen durch Ca in einer Konzentration von mehr als 0,1 mol% aus kristallographischen Gründen ausgeschlossen, eine Besetzung von Ba-Plätzen bis zu 20 mol% als gesichert angenommen [4, 5]. Der Grenzwert der Löslichkeit von Ca in BaTiO<sub>3</sub>, bereits 1959 veröffentlicht [6], wird von verschiedenen Autoren übereinstimmend mit 20 mol% angegeben. Erhebliche Unklarheiten bestehen über die Wirkungsweise des Ca. Während eine große Zahl von Autoren eindeutige Hinweise für eine Beeinflussung der Gefügeausbildung findet [3, 5, 7], berichten Tiwari et al. [1] bei einem Ersatz von bis zu 20 mol% Ba durch Ca über keinerlei Beeinflussung der mittleren Korngröße.

Insbesondere zum Mechanismus des Ca-Einbaus gibt es eine große Zahl verschiedener Vorstellungen, jedoch kein mit Fakten unterlegtes Modell. Gesichert ist, daß die Art und Weise der Zugabe des Ca erheblichen Einfluß auf die Eigenschaften des Bariumtitanates hat (vgl. [1, 4, 5, 7, 8]).

Unser Ziel war es, den Mechanismus der Bildung von Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> aus Mischungen von festen Lösungen der Zusammensetzung Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CO<sub>3</sub> (0 < x < 0.2) und TiO<sub>2</sub> zu untersuchen. Voraussetzung dafür ist die Herstellung definierter fester Lösungen Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CO<sub>3</sub>.

Nachfolgend berichten wir zunächst über die Synthese und Charakterisierung fester Lösungen Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CO<sub>3</sub> und deren Umsetzung mit Titandioxid und stellen die Ergebnisse denen gegenüber, die mit "klassischen" Mischungen von BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> erzielt wurden.

## EXPERIMENTELLES

Für die thermoanalytischen Untersuchungen wurde ein Derivatograph "C" der Firma MOM, Budapest, genutzt. Alle Messungen wurden in Platin-Tiegeln mit einer Einwaage um 30 mg und einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup> in Luft (statisch) durchgeführt. Als Referenzprobe wurde α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gewählt. Vergleichsmessungen wurden mit der STA 409 der Firma Netzsch, Selb, vorgenommen.

Die röntgenographische Charakterisierung der Pulver erfolgte nach der Guinier-Technik (Cu Kα-Strahlung) mit einer Kamera vom Typ FKJ 1 der Firma AEG (Guinier-Doppelkammer).

Als innerer Standard wurde Si verwendet.

Die Synthese der Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CO<sub>3</sub>-Pulver erfolgte nach zwei Varianten, wobei in allen Fällen reinste Chemikalien von Merck verwendet wurden.

### *Synthesevariante I*

Zu einer 1,5 M Lösung von BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O und CaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O mit dem entsprechenden Ba/Ca-Verhältnis wurde unter ständigem Rühren bei

Raumtemperatur eine ammoniakalische  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung (2,5 M) getropft. Nach Beendigung der Umsetzung wurde abfiltriert und mit Wasser chloridfrei gewaschen. Der Festkörper wurde bei  $120^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet. Ein Teil des so gewonnenen Produktes wurde in unter Vakuum abgeschmolzenen Dural-Glas-Ampullen 50 h bei  $500^\circ\text{C}$  getempert.

### *Synthesevariante II*

Zunächst wurde eine 0,13 M ammoniakalische Lösung von  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit dem gewünschten Ba/Ca-Verhältnis hergestellt. Die Lösung wurde auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt und über einen heizbaren Tropftrichter unter fortwährendem Rühren zu einer ammoniakalischen 0,4 M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung getropft, die ebenfalls bei  $90^\circ\text{C}$  gehalten wurde. Der pH-Wert wurde bei pH 9 konstant gehalten; ggf. durch Zugabe von Ammoniak. Nach beendeter Reaktion wurde die Mischung noch 1 h bei  $90^\circ\text{C}$  gealtert. Anschließend wurde heiß filtriert und mit kalter 0,1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung chloridfrei gewaschen. Der Festkörper wurde bei  $120^\circ\text{C}$  im Trockenschrank getrocknet. Ein Teil des so erhaltenen Produktes wurde 500 h wie unter I beschrieben bei  $500^\circ\text{C}$  getempert.

### ERGEBNISSE

In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Arbeiten über die Löslichkeit im System  $\text{BaCO}_3$ - $\text{CaCO}_3$ , die jedoch zum Teil zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen kommen [1, 9–15]. So reichen die Angaben zur Löslichkeit von Ca im Ba-reichen Gebiet von 3,5 mol% [11] bis 20 mol% [14]. Die Angaben zum ermittelten Phasenbestand im genannten System unterscheiden sich ebenfalls sehr stark, wobei dies zum Teil auf die recht unterschiedlichen Synthesemethoden zurückgeführt werden kann.

Prinzipiell wurden Lösungen der Metallsalze verwendet. Unterschiede traten jedoch schon in der Wahl der Salze und des Fällungsmittels auf [10–12], sowie bei den Fällungstechniken [10, 15] als auch den Fällungsbedingungen (z.B. pH-Wert, Temperatur [11, 15]).

Wir haben die beiden im experimentellen Teil beschriebenen Synthesemethoden angewandt.

### *Phasenbestand nach Synthesemethode I*

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigten, daß die erhaltenen Produkte nur wenig röntgenaktiv sind, d.h. entweder liegen große Mengen amorpher Bestandteile vor, oder die gebildeten Kristallite sind für die verwendete Cu-Strahlung zu klein. Die Güte der Röntgendaten reichte jedoch aus, um zu ermitteln, daß in den synthetisierten Festkörpern ein Gemisch aus  $\text{BaCO}_3$  in der Aragonit-Form (rhombisch) und Barytocalcit

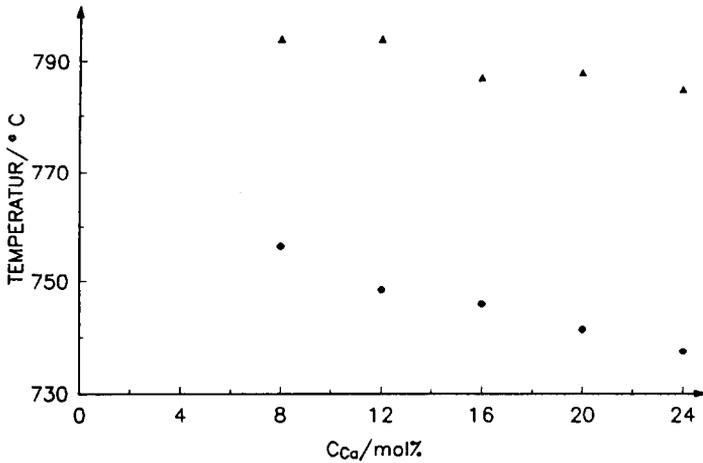


Abb. 1. Erster endothermer Effekt in ungetemperten Proben nach Synthesevariante I: ●, erstes Aufheizen; ▲, zweites Aufheizen.

BaCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> vorliegt. Bei einem Ca-Gehalt < 8 mol% ist Barytocalcit nur in Spuren nachweisbar, während im Falle höherer Zugaben (> 8 mol%) deutliche Mengen auszumachen sind.

Die gewonnenen Datensätze für das BaCO<sub>3</sub> erlaubten keine zuverlässige Berechnung von Gitterparametern, so daß ein Ca-Einbau auf diesem Wege nicht prognostizierbar war.

Weiteren Aufschluß mußten die simultanen TG/DTA-Untersuchungen erbringen.

Zunächst galt unser Interesse der Temperatur der Phasenumwandlung rhombisch–hexagonal des BaCO<sub>3</sub>. Kontrollmessungen an BaCO<sub>3</sub> p.a. (Merck) bestätigten die in der Literatur angegebene Temperatur von 809°C [16]. Abalduev et al. [17] fanden bei Untersuchungen am System BaCO<sub>3</sub>–SrCO<sub>3</sub> feste Lösungen Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CO<sub>3</sub> mit 0 < x < 1 und eine Abhängigkeit der Phasenumwandlungstemperatur rhombisch–hexagonal vom Ba- bzw. Sr-Gehalt.

Alle nach der Synthese I hergestellten Proben zeigten beim Aufheizen auf 900°C mehrere zum Teil deutlich getrennte endotherme Effekte zwischen 740°C und 810°C. Beim Abkühlen der Proben traten (zu etwas tieferen Temperaturen verschoben) jeweils mehrere exotherme Effekte auf. Trägt man die Temperatur des jeweils zuerst auftretenden endothermen Signals gegen den Ca-Gehalt der Probe auf (Abb. 1) zeigt sich eine annähernd lineare Abhängigkeit von Temperatur und Ca-Gehalt. Werden die gleichen Proben nochmals dieser Prozedur unterworfen, ist prinzipiell identisches Verhalten zu beobachten. Es erfolgt lediglich eine Verschiebung der Effekte zu höheren Temperaturen (etwa 40°C).

Die Untersuchung der thermisch vorbehandelten Proben (50 h bei 500°C) ergab prinzipiell das gleiche Verhalten, allerdings lagen hier die Tempera-

turen für den ersten endothermen Effekt beim ersten Aufheizen bereits zwischen 760°C und 795°C. Das zweite Aufheizen zeigte zwei deutlich getrennte Effekte bei 795°C und 810°C ohne erkennbare Abhängigkeit vom Ca-Gehalt der Proben. Betrachtet man die parallel zu den DTA-Kurven aufgenommenen TG-Kurven, ist eine geringe, jedoch stetige Masseabnahme zwischen 300°C und 500°C zu beobachten. Eine starke Masseabnahme setzt bei ca. 600°C ein. Der Gesamtmasseverlust zwischen 300°C und 900°C ist um etwa 10% geringer, als er aus der Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  zu erwarten wäre. Ein Vergleich mit Proben, die durch Mischen und Mahlen von  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$  (mit den entsprechenden Ba/Ca-Verhältnissen) hergestellt wurden, zeigt, daß insbesondere im Zersetzungsverhalten (TG, DTG) keine signifikanten Unterschiede bestehen. Es ist lediglich eine etwas geringere Reaktionsgeschwindigkeit der Zersetzungsreaktion ab 600°C in den nach Synthese I hergestellten Proben zu beobachten (Abb. 2).

Betrachtet man die Ergebnisse der röntgenographischen und thermoanalytischen Untersuchungen im Zusammenhang, ergeben sich für die nach Syntheseweg I hergestellten Proben folgende Schlußfolgerungen.

(i) Die nach dem Syntheseweg I hergestellten Proben zeigen das typische Zersetzungsverhalten von Gemischen aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$ . Fehlende Phasenumwandlungseffekte im Bereich zwischen 400°C und 600°C belegen, daß das im Gemisch vorliegende  $\text{CaCO}_3$  in der Calcit-Form (hexagonal) vorliegt.

(ii) Aus der Differenz zwischen theoretisch zu erwartendem und gemessenem Masseverlust durch  $\text{CaCO}_3$ -Zersetzung sowie aus dem Masseverlust im Bereich zwischen 300°C und 500°C folgt, daß ein geringer Teil des Calciums als  $\text{Ca(OH)}_2$  vorliegen muß.

(iii) Die geringere Zersetzungsgeschwindigkeit im Bereich der  $\text{CaCO}_3$ -Zersetzung (verglichen mit reinen Gemischen  $\text{CaCO}_3/\text{BaCO}_3$ ) ist auf den Gehalt an Barytocalcit zurückzuführen. Die Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  und Barytocalcit überlagern sich.

(iv) Die Verringerung der Phasenumwandlungstemperatur des  $\text{BaCO}_3$  ist auf energetische Effekte zurückzuführen. Unter den gewählten Synthesebedingungen entstehen sehr kleine Teilchen mit entsprechend großer Oberflächenenergie. Ähnliche Verhältnisse erreicht man durch mechanische Zerkleinerung von Kristalliten (Bruchkanten). Vergleichende DTA-Messungen an frisch gemahlten Gemischen aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$  zeigen ebenfalls eine Verringerung der Phasenumwandlungstemperatur (Abb. 3). Ein Ausheilen von Kristalldefekten (Bruchkanten, Versetzungen) verringert die Oberflächenenergie. Dies ist durch natürliche Alterung (Festkörperdiffusion unter Normalbedingungen) oder thermische Behandlung der Teilchen möglich. Beweis dafür ist die deutlich erhöhte Phasenumwandlungstemperatur beim zweiten Aufheizen der Proben (Abb. 1) sowie die Ergebnisse an den getemperten Proben (s. oben).

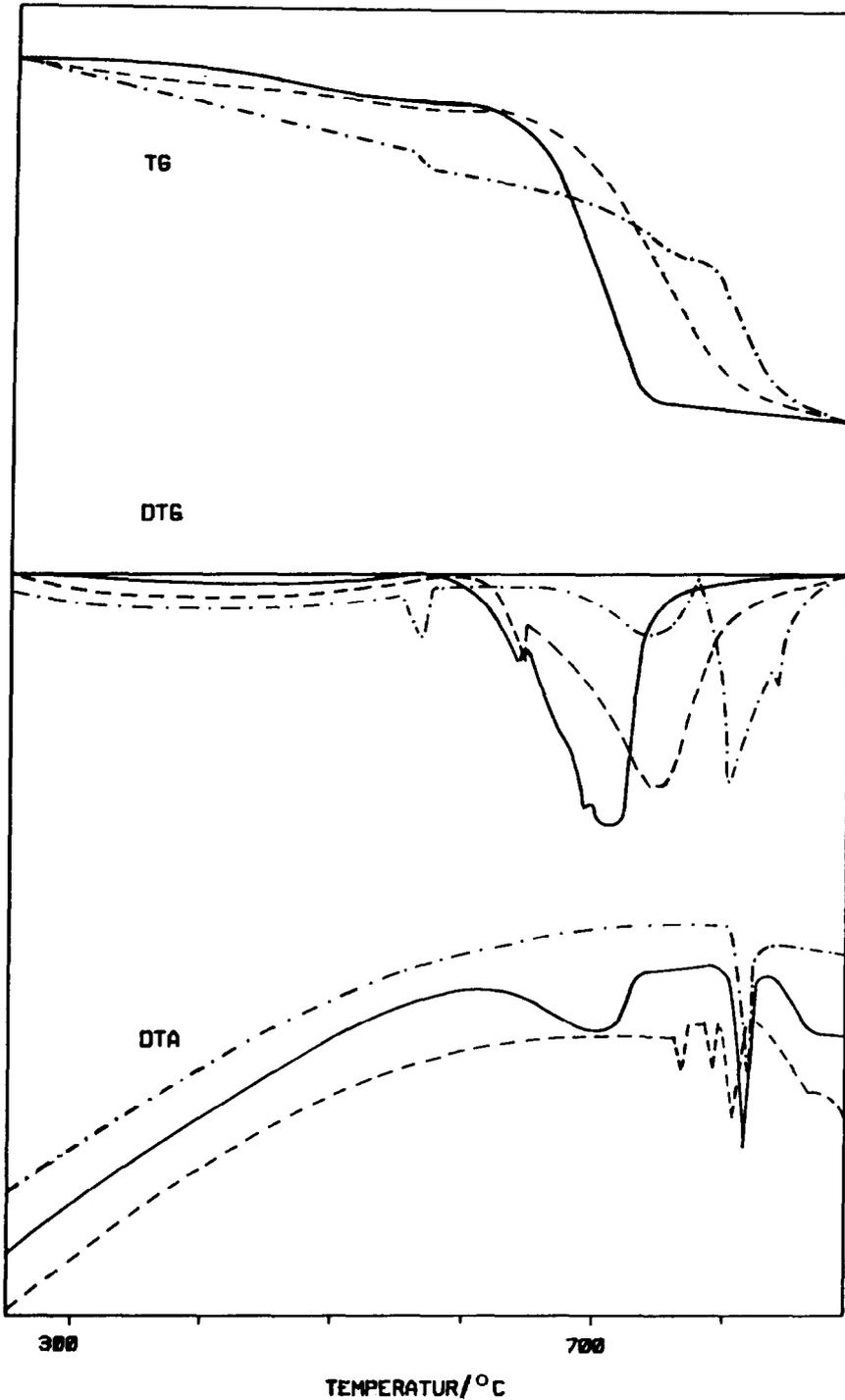


Abb. 2. Vergleichende Übersicht typischer TG-, DTG- und DTA-Kurven von Carbonat-Proben unterschiedlicher Herstellungsart und einem Ca-Gehalt von 16 mol%: — klassische Mischung; ----, Synthesevariante I; - · -, Synthesevariante II.

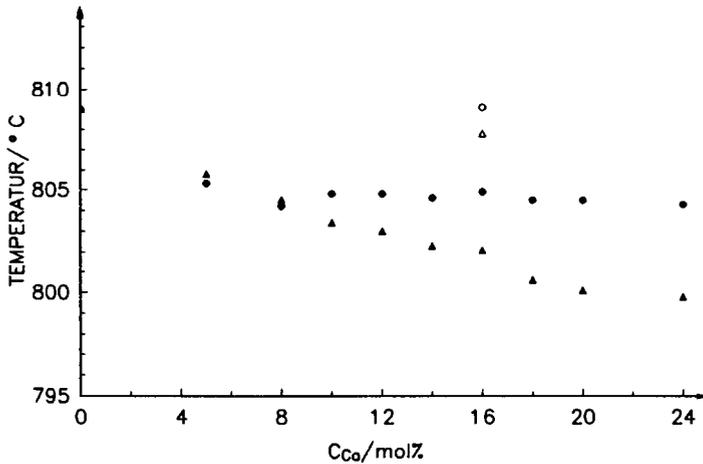


Abb. 3. Phasenumwandlungstemperatur von  $\text{BaCO}_3$  in Gemischen mit  $\text{CaCO}_3$ : ●, erstes Aufheizen; ▲, zweites Aufheizen. Ein Jahr alte Probe: ○, erstes Aufheizen; △, zweites Aufheizen.

Kontrollmessungen an einem 1 Jahr alten Gemisch aus  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{BaCO}_3$  (16 mol% Ca) ergeben sogar eine Phasenumwandlungstemperatur, wie sie theoretisch für reines  $\text{BaCO}_3$  zu erwarten ist (vgl. auch Abb. 3), d.h. Effekte durch erhöhte Oberflächenenergien sind nicht mehr nachzuweisen.

(v) Die Abhängigkeit zwischen Ca-Gehalt der Proben und Phasenumwandlungstemperatur des  $\text{BaCO}_3$  ist auf Wechselwirkungen zwischen  $\text{BaCO}_3$  und CaO zurückzuführen. Wie aus Abb. 3 ersichtlich, wurde beim zweiten Aufheizen der natürlich gealterten Probe mit 16 mol% Ca eine Verringerung der Phasenumwandlungstemperatur gemessen. Beim zweiten Aufheizen der Proben ist die Zersetzung des  $\text{CaCO}_3$  abgeschlossen, es liegt ein Gemisch von CaO und  $\text{BaCO}_3$  vor. Die Messungen an frisch gemahlene Proben zeigen eine weitaus stärkere Beeinflussung der Phasenumwandlungstemperatur (vgl. Abb. 3). Zurückzuführen ist dies auf die Störungen in den Kristalloberflächen durch Brüche. Ähnliche Effekte konnten wir bereits bei früheren Untersuchungen an Gemischen aus  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  beobachten [18].

Der gleiche Effekt ist beim zweiten Aufheizen der durch Cofällung hergestellten Mischungen zu beobachten (Abb. 1). Die deutlich stärkere Beeinflussung beim ersten Aufheizen dieser Mischungen ist auf das Vorhandensein von CaO aus der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Zersetzung und die sehr hohe Reaktivität der thermisch nicht vorbehandelten Körner zurückzuführen.

Nach dem Syntheseweg I gelingt es also nicht, feste Lösungen des Typs  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CO}_3$  herzustellen. Vielmehr liegt ein Gemisch aus  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCa(CO}_3)_2$  und  $\text{BaCO}_3$  in feindisperser Verteilung vor.

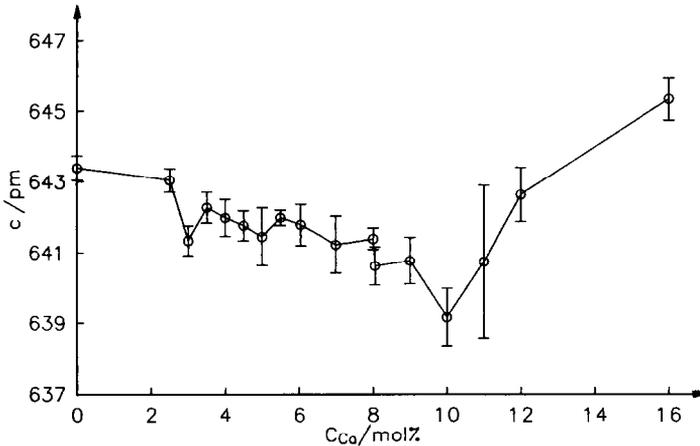


Abb. 4. Gitterparameter  $c$  von  $BaCO_3$  in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt der Mischung.

### Phasenbestand nach Synthesevariante II

Auch hier ergaben die röntgenographischen Untersuchungen, daß die erhaltenen Proben relativ gering kristallin sind. Die thermische Behandlung der Proben (500 h bei  $500^\circ C$ ) erbrachte eine deutliche Verbesserung der Kristallinität.

In den unbehandelten Proben wurden eindeutig  $BaCO_3$  in der Aragonit-Form (rhombisch) und Barytocalcit  $BaCa(CO_3)_2$  nachgewiesen. Die gewonnenen Datensätze reichten aus, um Gitterparameter für das  $BaCO_3$  zu berechnen. Allerdings war dies nur bis zu einem Ca-Gehalt von 10 mol% möglich. Alle Proben mit höherem Ca-Anteil waren so wenig kristallin, daß eine Gitterverfeinerung mit den verfügbaren Daten nicht mehr möglich war. Die Gitterparameter zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Ca-Gehalt der Probe. So verringert sich der Parameter  $c$  von 643 pm in reinem  $BaCO_3$  bis auf 640 pm in der Probe mit einem Gesamtgehalt an Ca von 10 mol% (s. Abb. 4).

In den getemperten Proben konnten wir neben den oben genannten Phasen zusätzlich  $CaCO_3$  in der Calcit-Form (hexagonal) in mit wachsendem Ca-Gehalt steigenden Konzentrationen nachweisen.

Im Rahmen der thermoanalytischen Untersuchungen an den thermisch nicht vorbehandelten Proben fanden wir zwischen  $400^\circ C$  und  $450^\circ C$  einen irreversiblen endothermen Effekt, der in den thermisch vorbehandelten Proben nicht nachgewiesen werden konnte.

Das zweite Aufheizen der Proben bis  $900^\circ C$  erbrachte unabhängig vom Ca-Gehalt einen reversiblen endothermen Effekt bei  $809^\circ C$  (Abb. 5). Diesem Effekt vorgelagert war ein weiteres, jedoch sehr schwaches und diffuses endothermes Signal. Mit wachsendem Ca-Gehalt der Proben verstärkte sich dieses Signal und verschob sich zu niedrigeren Temperaturen. Da eine

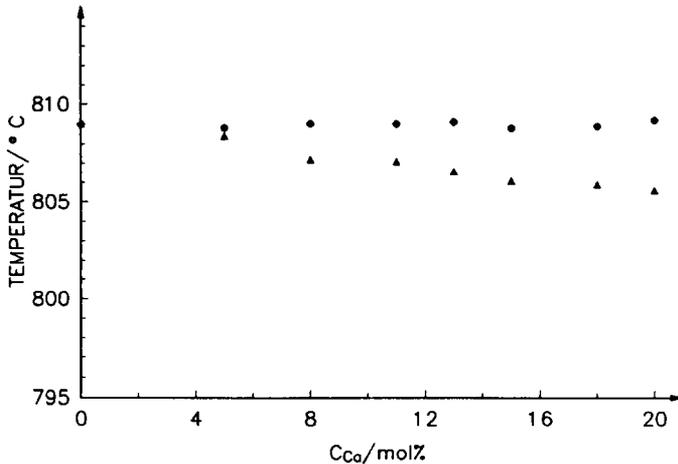


Abb. 5. Endothermer Effekt in Proben der Synthesevariante II: ●, erstes Aufheizen; ▲, zweites Aufheizen.

exakte Temperaturbestimmung nicht möglich war, muß auf eine graphische Darstellung des Effektes verzichtet werden. Beim zweiten Aufheizen der Proben war eine Abhängigkeit zwischen der Lage des ursprünglich bei 809°C auftretenden endothermen Effektes und dem Ca-Gehalt der Probe zu beobachten (Abb. 5).

Die thermogravimetrischen Untersuchungen zeigten einen stetigen Masseverlust der Proben ab 300°C. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Zersetzungsreaktion erreichte bei ca. 550°C, 700°C (nur bei Ca-Gehalten > 14 mol%) und bei 810°C lokale Maxima (s. Abb. 2). Der Gesamtmasseverlust lag ebenfalls (wie bei den Proben aus Syntheseweg I) im Durchschnitt um 10% niedriger, als er theoretisch aus der  $\text{CaCO}_3$ -Zersetzung zu erwarten wäre.

Ein Vergleich mit dem Zersetzungsverhalten klassischer Mischungen  $\text{CaCO}_3/\text{BaCO}_3$  zeigt signifikante Unterschiede (Abb. 2). Insbesondere der große Masseverlust, der bei 810°C einsetzt und mit dem oben beschriebenen DTA-Effekt zusammenfällt, ist augenfällig.

In Abb. 6 ist der relative Masseverlust zwischen 810°C und 900°C (bezogen auf den Gesamtmasseverlust durch  $\text{CaCO}_3$ -Zersetzung) gegen den Ca-Gehalt der Probe aufgetragen. Dabei mußte der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt vernachlässigt werden, da er nicht bestimmt werden konnte. Nach Abschätzungen auf der Grundlage der Differenzen von gemessenen und theoretischen Masseverlusten aus der Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  liegen maximal 10% des gesamten Ca als Hydroxid vor, so daß daraus resultierende Fehler in erster Näherung vernachlässigbar sind. Die Abbildung zeigt eine deutliche Abhängigkeit des Masseverlustes vom Ca-Gehalt der Probe. Berechnet man aus den Masseverlusten die jeweilige Konzentration an  $\text{CaCO}_3$  in mol% und trägt diese gegen den Ca-Gehalt der Probe auf (Abb. 7) wird deutlich, daß ein Grenz-

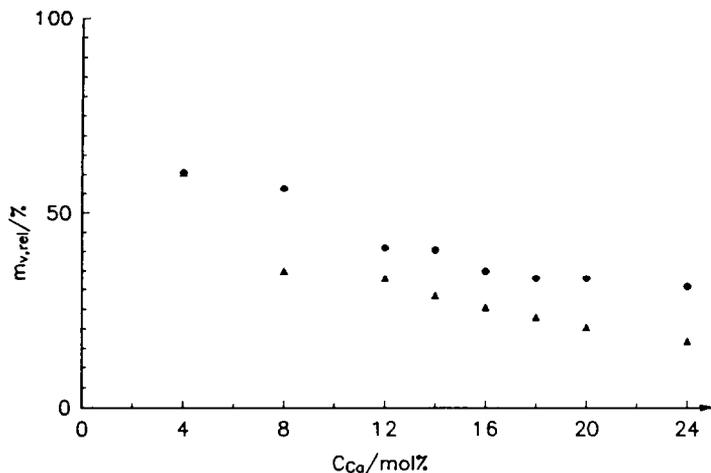


Abb. 6. Relativer Masseverlust von Proben nach Syntheseweg II zwischen 810°C und 900°C in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt: ●, Proben ohne Vorbehandlung; ▲, getemperte Proben.

wert für die  $CaCO_3$ -Menge vorliegt. Die getemperten Proben zeigen prinzipiell das gleiche Verhalten mit dem Unterschied, daß der relative Masseverlust bzw. die  $CaCO_3$ -Konzentration geringer sind (s. ebenfalls Abb. 7). Zusammenfassend lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

(i) Die nach dem Syntheseweg II hergestellten Proben unterscheiden sich hinsichtlich ihres Zersetzungsverhaltens deutlich von Gemischen aus  $CaCO_3$  und  $BaCO_3$ .

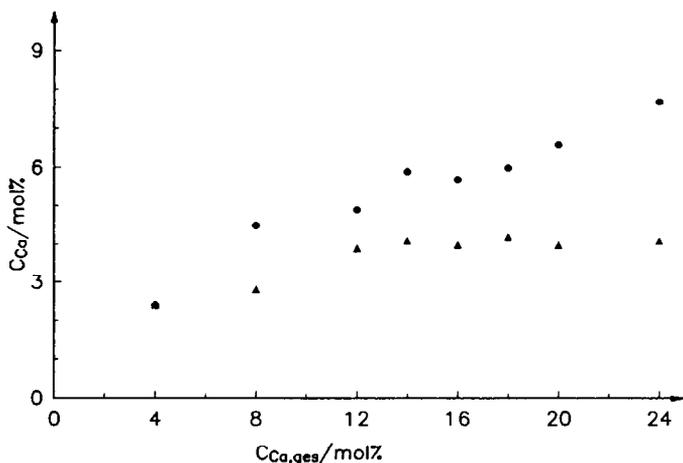


Abb. 7. Konzentration des im  $BaTiO_3$ -Gitter eingebauten Calciums bezüglich der Ca-Gesamtkonzentration (berechnet aus dem Masseverlust durch  $CaCO_3$ -Zersetzung): ●, Proben ohne Vorbehandlung; ▲, getemperte Proben.

Aus dem endothermen Effekt um 450°C in thermisch unbehandelten Proben und dem röntgenographischen Nachweis von hexagonalem CaCO<sub>3</sub> in getemperten Proben folgt, daß der endotherme Effekt der Phasenumwandlung rhombisch–hexagonal des CaCO<sub>3</sub> zuzuordnen ist. Damit ist das Vorhandensein von rhombischem CaCO<sub>3</sub> in den synthetisierten Proben bestätigt.

(ii) Die zwischen theoretisch zu erwartendem und gemessenem Wert des Masseverlustes aus der thermischen Zersetzung des CaCO<sub>3</sub> gemessene Differenz sowie der bei 300°C einsetzende Masseverlust belegen, daß ein Teil des Ca-Gehaltes der Probe als Ca(OH)<sub>2</sub> vorliegen muß.

(iii) Das zweite Maximum der Zersetzungsgeschwindigkeit (ca. 700°C) ist der Zersetzung von Barytocalcit zuzuschreiben, denn es liegt deutlich über der Zersetzungstemperatur von CaCO<sub>3</sub> und tritt nur dann auf, wenn die Röntgenuntersuchungen das Vorliegen von Barytocalcit belegen. Ein weiteres Indiz ist die gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der DTG-Kurve der Probe aus Synthese I in diesem Bereich (s. Abb. 2). In den Proben aus Synthese I konnten erhebliche Mengen Barytocalcit nachgewiesen werden.

(iv) Das Ausbleiben der Erniedrigung der Phasenumwandlungstemperatur des BaCO<sub>3</sub> ist auf die künstliche thermische Alterung der Proben zurückzuführen, die wir an die Fällung angeschlossen haben. Ganz augenscheinlich wirkt sich dabei sehr positiv aus, daß die Alterung im wäßrigen Milieu und nicht im getrockneten Zustand abläuft. Defekte in der Kristallstruktur können so über Löse- und Abscheidungsprozesse beseitigt werden. Diese Prozesse laufen natürlich mit deutlich höherer Geschwindigkeit ab als die Festkörperdiffusion, über die in trockenen Pulvern das Ausheilen von Defekten erfolgt.

(v) Eine Abhängigkeit der Phasenumwandlungstemperatur des BaCO<sub>3</sub> vom Ca-Gehalt der Proben ist auch hier nachzuweisen. Aufgrund des Ca(OH)<sub>2</sub>-Gehaltes der Proben sollte eine Beeinflussung durch vorhandenes CaO bereits beim ersten Aufheizen zu erwarten sein. Wie aus Punkt (iv) ersichtlich liegt jedoch eine so stabile Kristallstruktur vor, daß der geringe CaO-Gehalt keine meßbaren Auswirkungen hat. Erst nach der Zersetzung des gesamten CaCO<sub>3</sub>, d.h. beim zweiten Aufheizen, ist eine Beeinflussung der Phasenumwandlungstemperatur meßbar (s. Abb. 5).

(vi) Im Verlauf der Fällung entsteht eine feste Lösung der Zusammensetzung Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CO<sub>3</sub>. Mit steigendem Ca-Gehalt verkleinert sich die Elementarzelle.

Die Phasenumwandlung des BaCO<sub>3</sub> liegt deutlich über der Zersetzungstemperatur von CaCO<sub>3</sub>, so daß im Zuge des während der Phasenumwandlung auftretenden aktivierten Zustandes das eingebaute CaCO<sub>3</sub> unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung zersetzt wird. Dies zeigen die thermogravimetrischen Untersuchungen deutlich (Abb. 2, 6, 7). Während der Fällung werden danach etwa 50% des angebotenen Calciums in das BaCO<sub>3</sub>-Gitter eingebaut. Das

ist mit einer starken Störung des Kristallgitters verbunden mit der Konsequenz, daß Proben mit einem Ca-Gehalt  $> 10 \text{ mol}\%$  röntgenographisch nicht mehr auswertbar sind. Aus den TG-Messungen folgt, daß bei einem Angebot von  $10 \text{ mol}\%$  Ca ca.  $5 \text{ mol}\%$  in das  $\text{BaCO}_3$ -Gitter eingebaut werden. Die Temperung der Proben (500 h bei  $500^\circ\text{C}$ ) fördert die Einstellung des Gleichgewichtszustandes im Gitter. Aus Abb. 7 geht hervor, daß nach der Temperung ein Sättigungswert von um  $4 \text{ mol}\%$  Calcium im  $\text{BaCO}_3$ -Gitter erreicht wird. Intensität und Schärfe der Röntgenreflexe sprechen auch deutlich für eine wesentliche Verbesserung der Kristallinität der Proben.

Die von uns ermittelte Löslichkeit von ca.  $4 \text{ mol}\%$  Calcium in  $\text{BaCO}_3$  ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Chang [11] und Bol'shakov [15] und steht in Widerspruch zu den diesbezüglichen Ergebnissen von Tiwari et al. [1].

#### *Untersuchungen zur Kinetik der (Ba,Ca)TiO<sub>3</sub>-Bildung*

Zur Klärung des Mechanismus der Festkörperreaktion wurden "klassische" Mischungen von  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  hergestellt und mit den nach Synthesevariante II präparierten Carbonatgemischen und  $\text{TiO}_2$  verglichen.

Die zunächst durchgeführten thermoanalytischen Untersuchungen zeigen, daß zwar Differenzen in der Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktionen der Carbonate auftreten, aber ansonsten keine signifikanten Unterschiede feststellbar sind.

In Abb. 8 sind TG-, DTG- und DTA-Kurven beider Mischungen dargestellt. Zu Vergleichszwecken sind auch noch die entsprechenden Kurven der nach Syntheseweg I dargestellten Pulver hinzugefügt, ohne das nachfolgend näher darauf eingegangen werden kann.

Alle Gemische enthalten  $16 \text{ mol}\%$  Calcium. Im Falle der klassischen Mischung ist eine deutliche Trennung zwischen dem Bereich der  $\text{CaCO}_3$ -Zersetzung und dem Bereich der  $\text{BaCO}_3$ -Zersetzung zu erkennen (DTG-Kurve). Ein intensiv ausgeprägtes endothermes Signal in der DTA-Kurve kennzeichnet die Phasenumwandlung rhombisch–hexagonal des  $\text{BaCO}_3$ . Die Stufen in der DTA-Kurve sind jeweils dem Ende einer Zersetzungsreaktion zuzuordnen.

Im Falle des auf der Basis der Synthesevariante II hergestellten Gemisches, welches die feste Lösung der Carbonate enthält, ist zunächst in der DTG-Kurve der Bereich der Zersetzung des freien  $\text{CaCO}_3$  zu erkennen. Diese Zersetzungsreaktion verläuft mit merklich höherer Geschwindigkeit als die vergleichbare Reaktion der klassischen Mischung (feindisperse Verteilung) und ist aufgrund des geringeren  $\text{CaCO}_3$ -Gehaltes auch früher abgeschlossen. Im weiteren überlagern sich der wegen der geringen Kristallinität der Probe ohnehin schwach ausgeprägte endotherme Effekt der

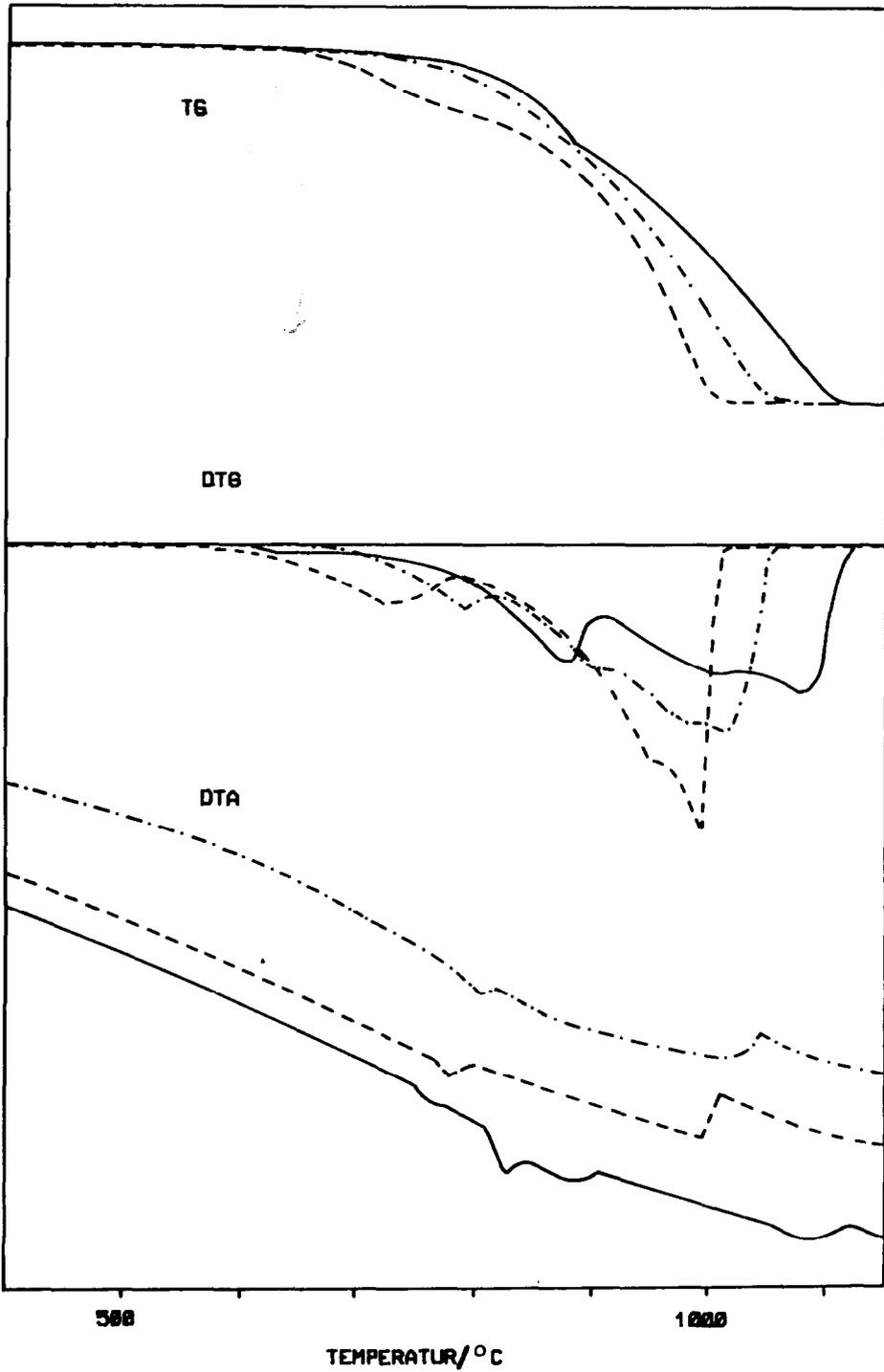


Abb. 8. Typische TG-, DTG- und DTA-Kurven von Gemischen unterschiedlich synthetisierter Carbonate mit  $\text{TiO}_2$  (Ca-Gehalt 16 mol%): —, klassische Mischung; ---, Synthesevariante I; - · -, Synthesevariante II.

BaCO<sub>3</sub>-Phasenumwandlung und der endotherme Effekt der Zersetzung des im BaCO<sub>3</sub>-Gitter gebundenen CaCO<sub>3</sub>. Deutlich ausgeprägt jedoch auch hier wieder das Ende der BaCO<sub>3</sub>-Zersetzung, die sich im vorliegenden Fall mit der Zersetzung des im BaCO<sub>3</sub>-Gitter gebundenen CaCO<sub>3</sub> überlagert.

Um Aussagen zum Verlauf der Festkörperreaktion treffen zu können, schien uns die röntgenographische Untersuchung am aussichtsreichsten zu sein. Da erfahrungsgemäß eine Dedektion Ca-haltiger Phasen bei Konzentrationen < 10 mol% Ca wegen der geringen Intensität der Röntgenreflexe sehr schwierig ist, entschieden wir uns für eine Ca-Konzentration von 16 mol% in den zu untersuchenden Proben.

Ein nach Syntheseweg II hergestelltes Gemisch mit einem Gesamtgehalt von 16 mol% Ca enthält nach unseren vorausgegangenen Untersuchungen eine feste Lösung der Zusammensetzung Ba<sub>0,94</sub>Ca<sub>0,06</sub>CO<sub>3</sub> sowie freies CaCO<sub>3</sub> und Spuren von Ca(OH)<sub>2</sub> und Barytocalcit BaCa(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in feindisperser Verteilung.

Im folgenden wird die klassisch hergestellte Mischung aus BaCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> als Mischung A, die nach Synthesevariante II hergestellte Carbonatmischung und TiO<sub>2</sub> als Mischung B bezeichnet. Beide haben einen Ca-Anteil von 16 mol%.

Zur Untersuchung der ablaufenden festkörperchemischen Vorgänge wurden die Mischungen A und B bei Temperaturen zwischen 800°C und 1300°C in 50 K-Schritten jeweils 30 Minuten getempert. Die so behandelten Proben wurden röntgenographisch untersucht im Hinblick auf den Phasenbestand als auch auf die Verschiebung der Reflexlagen infolge Ca-Einbaus in das BaTiO<sub>3</sub>-Gitter. Quantitative Aussagen zu letzterem erhielten wir durch die Ermittlung der Verschiebung des 111-Reflexes des Bariumtitanates.

Die entsprechenden Werte wurden einer Kalibrierkurve (Abb. 9) entnommen, die durch röntgenographische Vermessung von (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>-Mischkristallen mit 0 < x ≤ 24, welche 1 h bei 1350°C gesintert wurden, erhalten wurde.

Die verwendeten Vergleichsproben waren bis zu einem Ca-Gehalt von 16 mol% phasenrein und zeigten scharfe Reflexe. Dieses Ergebnis stimmt gut mit Arbeiten anderer Autoren überein, die eine Löslichkeit von 16–20 mol% Ca in BaTiO<sub>3</sub> angeben [6, 19].

#### *Ergebnisse der Temperversuche: Mischung A*

Bereits bei 800°C ist BaTiO<sub>3</sub> in der Probe röntgenographisch nachweisbar. Diese frühe Bildung von BaTiO<sub>3</sub> stimmt überein mit früheren Arbeiten [18], bei denen nachgewiesen werden konnte, daß sich infolge mechanischer Zerkleinerung hochreaktive BaCO<sub>3</sub>-Partikel bilden, die sich bereits bei Temperaturen um 800°C unter Abspaltung von CO<sub>2</sub> zu BaO umsetzen.

$$f(C) = 38.913544 - 0.001943 \cdot C + 0.000923 \cdot C \cdot C$$

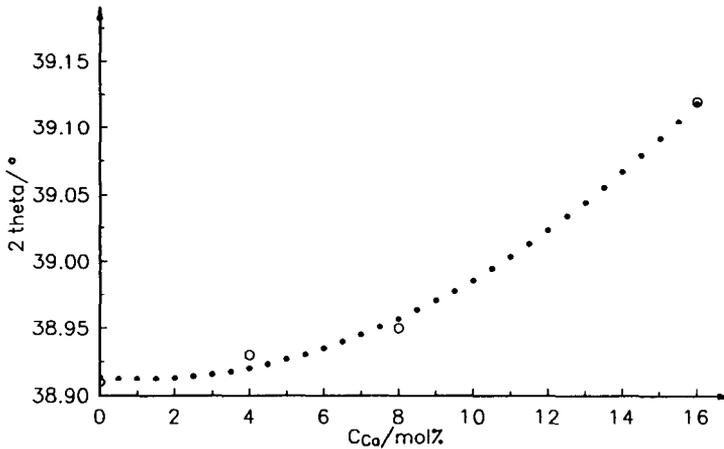


Abb. 9. Lage des 111-Reflexes von BaTiO<sub>3</sub> in Abhängigkeit vom Ca-Gehalt.

Zur Bestimmung der Reflexlagen ausreichend intensive und scharfe Signale lieferten jedoch erst die bei 850°C getemperten Proben. Bis zu einer Temperatur von 950°C finden wir BaTiO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> nebeneinander. Zwischen 1050°C und 1150°C ist CaTiO<sub>3</sub> röntgenographisch nachweisbar. Ab 1200°C liegt phasenreines BaTiO<sub>3</sub> mit einem Ca-Gehalt von 16 mol% vor. Der Ca-Gehalt des gebildeten BaTiO<sub>3</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 10 dargestellt. Wie ersichtlich, wächst die Ca-Konzentration bis 1100°C annähernd linear auf ca. 10 mol%. Zwischen 1150°C und 1200°C (gleichzeitig mit dem Verschwinden des CaTiO<sub>3</sub>) steigt die Ca-Konzentra-

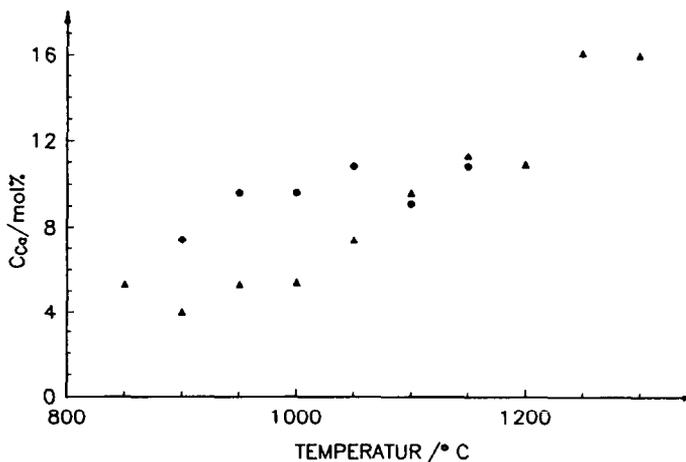
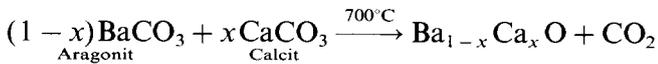


Abb. 10. Konzentration des im BaTiO<sub>3</sub> eingebauten Calciums in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur: ●, Mischung A; ▲, Mischung B.

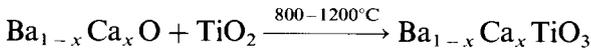
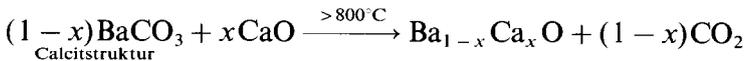
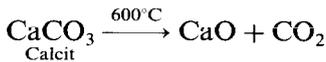
tion auf 16 mol% entsprechend der Gesamtkonzentration von Ca. Der Fehler der Konzentrationsbestimmung liegt bei etwa 1.0 mol% absolut.

Im Gegensatz dazu stehen Untersuchungen von Tiwari et al. [1], die in DTA-Kurven von Mischungen aus  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  bei ca. 1180°C ein ausgeprägtes exothermes Signal finden, welches sie der Festkörperreaktion zur Bildung von  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  zuordnen. Von uns durchgeführte vergleichende DTA-Messungen bestätigten diesen Effekt nicht.

Aufbauend auf unseren Untersuchungen und Ergebnissen von Fubini et al. [20], die bei Arbeiten an festen Lösungen  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  feste Lösungen der Oxidphase  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{O}$  nachwiesen, ergibt sich folgendes Reaktionsschema für die Bildung von  $\text{Ba}_{0,84}\text{Ca}_{0,16}\text{TiO}_3$ :

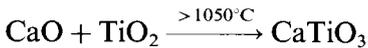


bzw.



$$x = f(T)$$

$$5 \text{ mol}\% \underset{800^\circ\text{C}}{\text{Ca}} < x < 10 \text{ mol}\% \underset{1200^\circ\text{C}}{\text{Ca}}$$



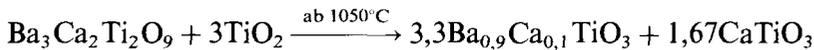
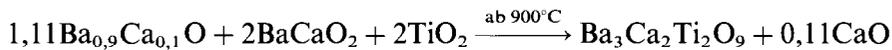
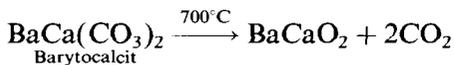
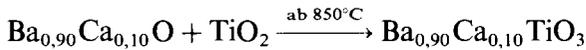
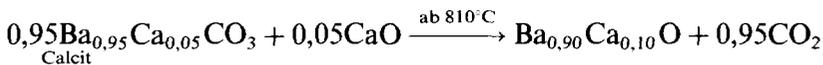
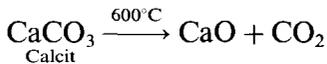
### Mischung B

Bis zu einer Temperatur von 850°C sind lediglich Spuren von  $\text{BaTiO}_3$  nachweisbar. Eine Bestimmung des Ca-Gehaltes ist hier nicht möglich. Das im  $\text{BaCO}_3$ -Gitter eingebaute Ca hemmt die Zersetzung des  $\text{BaCO}_3$  und damit den Ablauf der Festkörperreaktion zur Bildung von  $\text{BaTiO}_3$ . Bei einer Temperatur von 900°C sind ausreichende Mengen kristallinen Bariumtitanats gebildet, um den Ca-Gehalt der Mischkristalle bestimmen zu können. Der gefundene Wert von ca. 8 mol% liegt merklich über dem vergleichbaren Wert der Mischung A. Zwischen 950°C und 1150°C finden wir (bei wachsender Intensität der  $\text{BaTiO}_3$ -Reflexe) generell eine Ca-Konzentration von ca. 10 mol% im  $\text{BaTiO}_3$  (s. Abb. 10). Ab 1200°C ist auch hier wieder ein quantitativer Einbau des Calciums nachweisbar.

Ein weiterer Unterschied gegenüber Mischung A besteht im Auftreten der Phase  $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$  bei Temperaturen zwischen 900°C und 1100°C. Ceh et al. fanden diese Phase bei Untersuchungen an einem  $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ -System mit A-Platz-Überschuß an den Korngrenzen [8].

Mit Hilfe neuerer Röntgendaten [21] gelang uns die Identifizierung dieser Verbindung. Auf Grund des Verhältnisses  $(\text{Ba} + \text{Ca})/\text{Ti} = 2.5$  im  $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$  und der Bruttozusammensetzung der Mischung im Verhältnis  $(\text{Ba} + \text{Ca})/\text{Ti} = 1$  sollte in den in Frage kommenden Proben freies  $\text{TiO}_2$  vorhanden sein, welches auch bis  $1100^\circ\text{C}$  röntgenographisch als Rutil nachweisbar ist. Zwischen  $1050^\circ\text{C}$  und  $1150^\circ\text{C}$  sind Spuren von  $\text{CaTiO}_3$  (bis  $1100^\circ\text{C}$  also parallel zu  $\text{Ba}_3\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_9$ ) nachweisbar. Ab  $1200^\circ\text{C}$  liegt röntgenographisch phasenreines  $\text{Ba}_{0,84}\text{Ca}_{0,16}\text{TiO}_3$  vor.

Die Ergebnisse der Temperversuche der Mischung B lassen sich im folgenden Reaktionsschema zusammenfassen:



Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich der Mechanismus der Bildung Ca-haltiger Bariumtitanate in Gegenwart fester Lösungen  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CO}_3$  prinzipiell von dem bei Einsatz "klassischer" Mischungen aus  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  unterscheidet.

Dies kann gezielt zum Gefügedesign und damit auch zur Einstellung ganz bestimmter Eigenschaften von  $\text{BaTiO}_3$ -Keramiken genutzt werden. Dazu sind weitergehende Untersuchungen im Gange.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Sachsen-Anhalt und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die gewährte finanzielle Unterstützung. Herrn Professor H.P. Beck, Saarbrücken, danken wir für die Überlassung der Guinier-Kamera.

#### LITERATUR

- 1 V.S. Tiwari, D. Pandey und P. Groves, J. Phys. D, 22 (1989) 837.
- 2 J.G. Park, T.S. Oh und Y.H. Kim, J. Mater. Sci., 27 (1992) 5713.
- 3 Tsai Fa Lin, Jien Lun Lin, Chen Ti Hu und I Nan Lin, J. Mater. Sci., 26 (1991) 491.
- 4 T. Mitsui und W.B. Westphal, Phys. Rev., 124 (1961) 1354.

- 5 M.B. Holmes, V.A. McCrohan and W.Y. Howng, in M.F. Yan und A.M. Heuer (Hersg.), *Advances in Ceramics, Vol. 7: Additives and Interfaces in Electronic Ceramics*, The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1983.
- 6 W. Kwestro und H.A.M. Paping, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 292.
- 7 H. Nimii, Y. Yoneda und Y. Kawase, *Jpn. Kokai Tokkyo Koko JP 04.338.113/92.338.113/(Cl.C01G23/00)*.
- 8 M. Ceh, V. Krasevec, D. Kolar und A. Meden, *Mater. Sci. Forum*, 94–96 (1992) 885.
- 9 H. Huber und S. Wagener, *Z. Techn. Phys.*, 23 (1942) 1.
- 10 J. Terada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 8 (1953) 158.
- 11 L.L.Y. Chang, *J. Geol.*, 73 (1965) 346.
- 12 A.F. Bol'shakov, A.G. Basina und B.V. Abalduyev, *Izv. Vyssk. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 20 (1977) 6.
- 13 Z.N. Zemtsova, E.A. Prodan und M.M. Pavlyuchenko, *Zh. Fiz. Khim.*, 52 (1978) 2708.
- 14 K. Yokofujita, Y. Ishii und K. Takiyama, *Anal. Sci.*, 1 (1985) 37.
- 15 A.F. Bol'shakov, L.V. Abramova und V.S. Emel'yanov, *Izv. Vyssk. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 33 (1990) 91.
- 16 C.M. Earnest, *Thermochim. Acta*, 137 (1989) 365.
- 17 B.V. Abalduyev, A.F. Bol'shakov und V.G. Egorova, *Issled. Mater. Fiz. Khim.*, Saratov, (1973) 160.
- 18 T. Müller und H.-P. Abicht, *Thermochim. Acta*, 175 (1991) 199.
- 19 S. Kazaoui, J. Ravez und J.L. Miane, *J. Non-Cryst. Solids*, 131–133 (1991) 1202.
- 20 B. Fubini, F. Di Renzo und F.S. Stone, *J. Solid State Chem.*, 77 (1988) 281.
- 21 A. Meden und M. Ceh, *Powder Diffraction*, 7 (1992) 169.