

DK 548.73:548.313.2:539.22:536.413.2:666.113.2.431'28

Anisotrope Wärmedehnung und Mischkristallbildung einiger Verbindungen des ternären Systems BaO-Al₂O₃-SiO₂

Teil I. Messungen an Strukturen mit zweidimensionaler Verknüpfung von (SiO₄)-Tetraedern und Angaben über experimentelle Grenzen

Von GEORG OEHLSCHEGEL, ANDREAS KOCKEL und ALBRECHT BIEDL¹⁾, Bochum

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität, Bochum)

(Eingegangen am 10. September 1973)

Mit Guiniermethoden werden röntgenografisch genaue Gitterkonstanten der Verbindungen Ba₂Si₃O₈, Ba₅Si₈O₂₁ und BaSi₂O₅ bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und daraus anisotrope Wärmedehnungskoeffizienten zwischen 8·10⁻⁶/°C und 30·10⁻⁶/°C berechnet. Die zur Kontrolle gemessenen Werte von Korund und Quarz gestatten einen

Vergleich mit anderen Methoden; die Genauigkeit beträgt etwa 5 % des Wärmedehnungskoeffizienten.

Bei der Kristallisation aus ternären Gläsern bei Temperaturen ≤ 1000 °C treten Änderungen der Gitterkonstanten von mehr als 0,2 % auf, die als metastabile Mischbarkeit gedeutet werden.

Anisotropic thermal expansion and solid solutions of compounds in the ternary system BaO-Al₂O₃-SiO₂. Part I: Measurements on structures with two-dimensional links between (SiO₄) tetrahedra and data on experimental limits

Accurate lattice constants were determined by the Guinier method for Ba₂Si₃O₈, Ba₅Si₈O₂₁ and BaSi₂O₅ at various temperatures and anisotropic thermal expansion coefficients between 8·10⁻⁶/°C and 30·10⁻⁶/°C calculated from these data. Comparison of data obtained for quartz and corundum by this

technique with other measurements showed the accuracy to be within about 5 %.

The crystallization of ternary glasses at or below 1000 °C produced changes in lattice constants of more than 0.2 % which can be attributed to metastable miscibility.

Dilatation thermique anisotrope et formation de cristaux mixtes dans quelques composés du système ternaire BaO-Al₂O₃-SiO₂. 1ère partie: Mesures des structures à liaison bidimensionnelle des tétraèdres (SiO₄) et données sur les limites expérimentales

A l'aide des méthodes préconisées par Guinier, on détermine avec précision, aux rayons X, les constantes de réseau des composés Ba₂Si₃O₈, Ba₅Si₈O₂₁ et BaSi₂O₅ à différentes températures. A partir de ces constantes, on calcule les coefficients de dilatation thermique anisotrope entre 8·10⁻⁶/°C et 30·10⁻⁶/°C. Les valeurs du corindon et du quartz mesurées contrôlent permettent une comparaison avec d'autres méthodes.

La précision de méthode est d'environ 5 % en ce qui concerne le coefficient de dilatation thermique.

Lors de la cristallisation à partir de verres ternaires et à des températures ≤ 1000 °C, des modifications supérieures à 0,2 % interviennent dans les constantes de réseau, que l'on explique par la miscibilité métastable.

Eine Neubearbeitung des Systems BaO-Al₂O₃-SiO₂ erfordert die Untersuchung möglicher Mischkristallbildungen. Für das Gebiet 2 BaO·3 SiO₂-BaO·2 SiO₂-BaO·Al₂O₃·2 SiO₂ werden Mischkristalle erstmals von ESKOLA [1] beschrieben, die von THOMAS [2], TOROPOV, GALACHOV und BONDAR [3] sowie GREBENSHIKOV und TOROPOV [4] bestätigt, im binären Teilsystem 2 BaO·3 SiO₂-BaO·2 SiO₂ von ROTH und LEVIN [5] aber widerlegt werden. Im ternären System schließen LIN und FOSTER [6] die Aufnahme von Aluminium in Sanbornit (Tief-BaO·2 SiO₂) nicht aus. SEMLER und FOSTER [7 u. 8] erwähnen die Möglichkeit, BaO in Mullit einzubauen, legen jedoch keine Beweise vor. Die von [3] postulierte Mischkristallreihe 3 BaO·3 Al₂O₃·2 SiO₂ existiert nach KOCKEL und OEHLSCHEGEL [9] nicht. Nach Abschluß der Strukturbestimmung der Verbindung 13 BaO·11 Al₂O₃·10 SiO₂ durch GEBERT [10 u. 11] wurde die obere Stabilitätsgrenze neu bestimmt.

1. Experimentelle Grenzen

Die Variation der Zelldimensionen einer Substanz bei konstanter Temperatur kann durch Konzentrationsunterschiede in einer vollständigen oder partiellen Mischkristallreihe verursacht werden. Änderungen als Funktion der Temperatur geben direkt Auskunft über die Anisotropie des linearen Wärmedehnungsverhaltens in den kristallografischen Hauptrichtungen. Damit reduziert sich das experimentelle Problem auf die Bestimmung genauer Gitterkonstanten.

Die Messung von absoluten Zelldimensionen im Sinne von PARRISH [12] erfordert relativ hohen experimentellen Aufwand. Im vorliegenden Fall genügt eine Aussage über die Reproduzierbarkeit mit einer bestimmten Methode. Niedrige Kristallsymmetrie, große Gitterkonstanten und sehr unterschiedliche Kristallinität schränken bei den vorgesehenen Untersuchungen die Anwendbarkeit der zur Verfügung stehenden Röntgenpulvermethoden ein, da nur bis 2θ ≤ 60° (CuKα₁) hinreichend scharfe Röntgeninterferenzen ohne Koinzidenzen auftreten.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten bei Zimmertemperatur wurde eine Guinierkamera nach JAGODZINSKI (AEG) verwendet, deren Filme auf ± 0,01 mm ausgemessen und mit Silicium als innerem Standard (Fa. Riedel de Haen, Nr. 13732) durch lineare Ausgleichsrechnung mit einem Rechenprogramm „DRKR“ korrigiert wurden. Versuche zeigen, daß zwei freie Parameter (Nullpunkt und Radiusfaktor) die Eichkurve im untersuchten Bereich hinreichend genau wiedergeben. Alle fehlerfrei gemessenen Röntgeninterferenzen werden, soweit eindeutig möglich, indiziert (Rechenprogramm „PUDI“) und die Gitterkonstanten auf dieser Basis in einem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren verfeinert (modifiziertes Rechenprogramm „LCLSQ“, BURNHAM [13]).

¹⁾ Jetzt Rechenzentrum der TU Berlin.

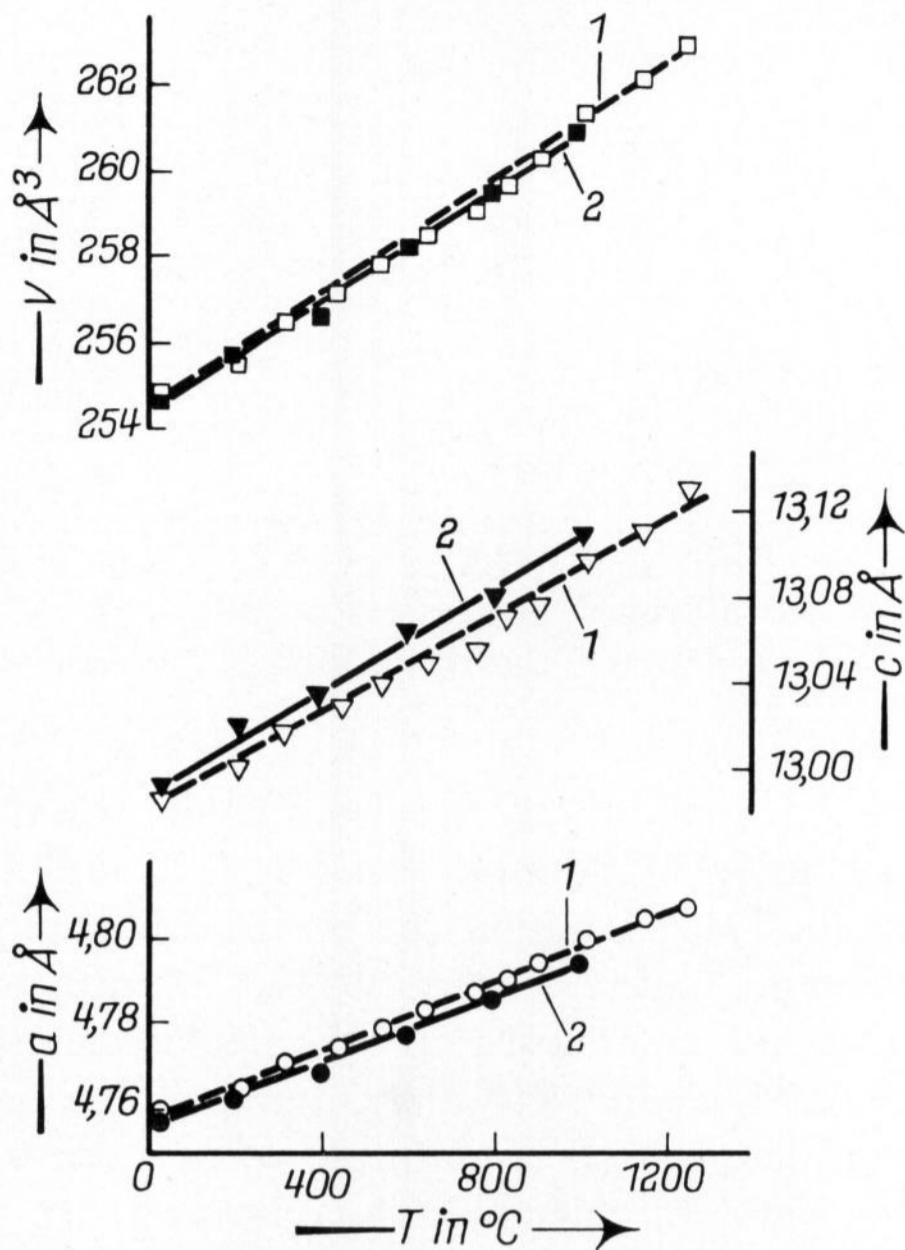


Bild 1. Wärmedehnung von Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

1: - - - berechnet; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ der Fa. Alcoa;
2: — berechnet; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ der Fa. Guilini.

Es ist möglich, die Gitterkonstanten einer Verbindung mit einem mittleren Fehler der Einzelmessung von 0,005% zu reproduzieren. Variiert man neben den Justierbedingungen der Kamera noch die Herstellung der Proben (gleiche chemische Zusammensetzung, aber unterschiedliche Kristallisationsbedingungen), so erhöht sich der Fehler. Für 22 auf diese Weise mehrfach bestimmte unabhängige Gitterkonstanten wurde ein mittlerer Fehler der Einzelmessung mit $\sigma = 0,057 \pm 0,006\%$ errechnet. Treten beim Vergleich von Gitterkonstanten Differenzen von mehr als 20/100 auf, so sind sie mit hoher Wahrscheinlichkeit signifikant.

Für die Heizaufnahmen schränken neben den bereits genannten Schwierigkeiten Intensitätsverluste der Röntgeninterferenzen bei großen Glanzwinkeln durch thermische Schwingungen, möglicherweise Reaktion der Probe mit einem inneren Standard und die Problematik der Temperaturmessung am Ort der Probe die Wahl eines geeigneten Röntgenverfahrens noch stärker ein. Hierfür wurde eine Guinierkamera nach LENNÉ (Nonius) gewählt, deren Geometrie es gestattet, für eine vollständige Heizaufnahme die Korrekturparameter bereits bei Zimmertemperatur zu gewinnen. Dazu werden am oberen und unteren Rand des Filmes Aufnahmen der Substanz bei 25 °C belichtet und daraus mit dem Rechenprogramm „DRKR“ Korrekturparameter

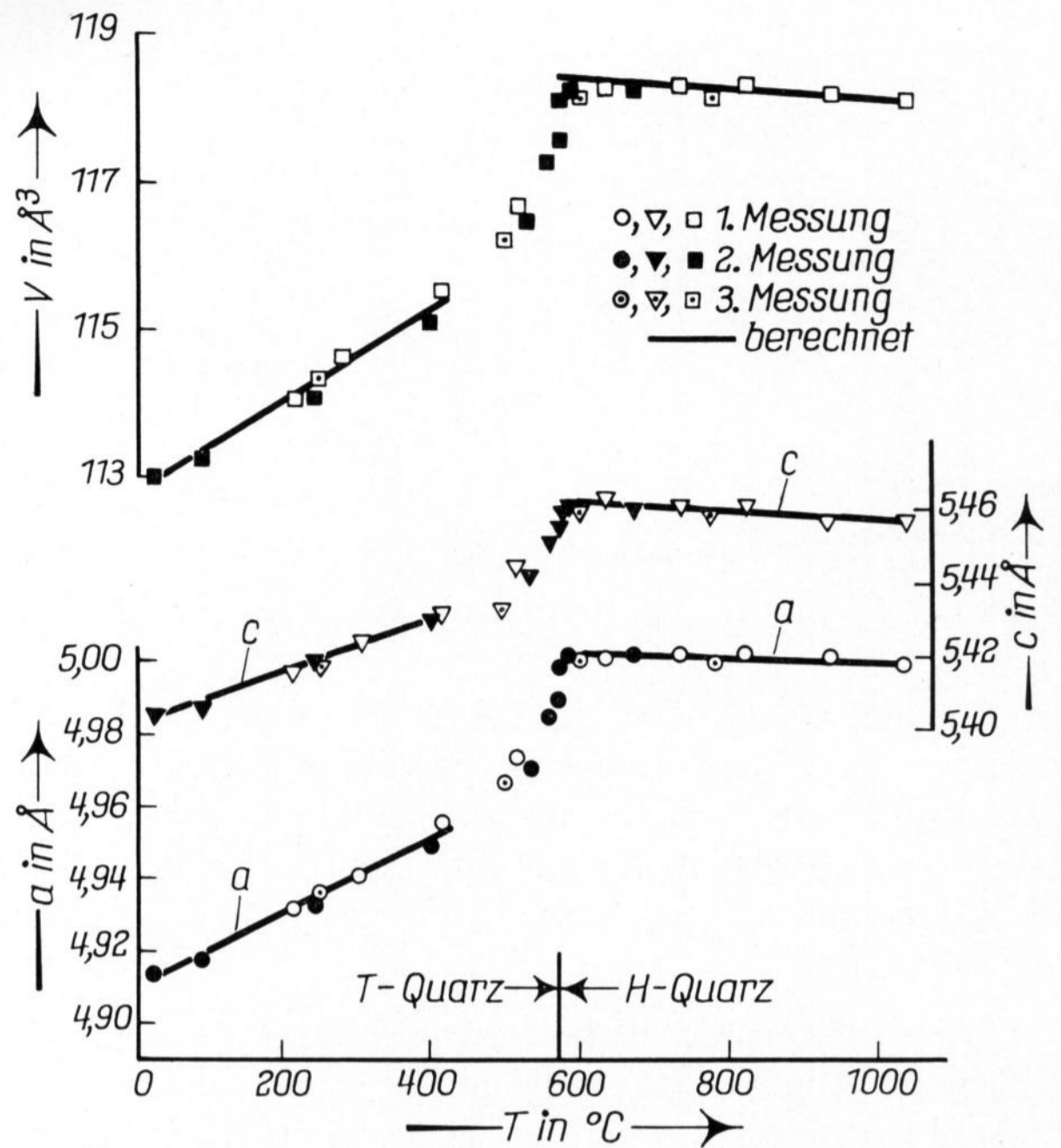


Bild 2. Wärmedehnung von Quarz (SiO_2).

für Nullpunkt und Radiusfaktor durch lineare Ausgleichsrechnung berechnet. Exaktere Näherungen der Eichkurve an die Meßwerte sind nach FISHER [14] möglich, ergeben aber im Temperaturintervall von 25 bis 1250 °C keine wesentlichen Verbesserungen.

Die Überprüfung der Stabilität der Kamerageometrie und der Wirksamkeit der Korrekturen bei hohen Temperaturen wurde durch Zumischen eines inneren Standards (Korund, Platin) vorgenommen. Die Temperatur am Ort der Probe wird mit Pt/PtRh-Thermoelementen gemessen und am Umwandlungspunkt von Quarz auf ± 3 °C geeicht sowie an Hand von Umwandlungen anderer Substanzen bis zur Temperatur $T_{\text{max}} \leq 1250$ °C überprüft.

Die Bilder²⁾ 1 und 2 zeigen Wärmedehnungskurven von Quarz und Korund.

Wie von CAMPBELL und GRAIN [15] wurden auch hier unterschiedliche Gitterkonstanten und Wärmedehnungskoeffizienten (WDK) für verschieden hergestelltes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ beobachtet. Ein Vergleich der errechneten WDK in Tabelle 1 ergibt im Rahmen der Meßfehler Übereinstimmung.

²⁾ In den Bildern dieser Arbeit wird der Maßstab so gewählt, daß der Durchmesser der darstellenden geometrischen Figuren dem mittleren Fehler der Konvergenz des zur Berechnung verwendeten Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahrens entspricht.

Tabelle 1. Wärmedehnungskoeffizienten von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Δt in °C	$\alpha_a \cdot 10^{-6}$ in °C ⁻¹	r_a	$\alpha_c \cdot 10^{-6}$ in °C ⁻¹	r_c	$\alpha_V \cdot 10^{-6}$ in °C ⁻¹	r_V	Autor und Kameratyp
Fa. Norton	28 bis 1165	9,2	—	9,8	—	—	—	[15], Diffraktometer
Saphir	19 bis 1089	8,3	—	9,4	—	—	—	[15], Diffraktometer
Korund	26 bis 1088	8,8	—	9,6	—	—	—	[15], Diffraktometer
Schmelzkorund	30 bis 1150	8,37	—	9,09	—	—	—	[19], Seemann-Bohlin
Fa. Alcoa	25 bis 1250	$8,5 \pm 0,2$	0,997	$8,7 \pm 0,3$	0,992	$25,9 \pm 0,6$	0,997	} diese Arbeit, } Guinier
Fa. Giuliani	25 bis 1000	$8,0 \pm 0,4$	0,992	$9,1 \pm 0,4$	0,993	$25,2 \pm 0,8$	0,997	

α_c = linearer Wärmedehnungskoeffizient in Richtung [001],
 α_V = Wärmedehnungskoeffizient des Volumens der Elementarzelle,
 r = Korrelationskoeffizient der linearen Ausgleichsrechnung.

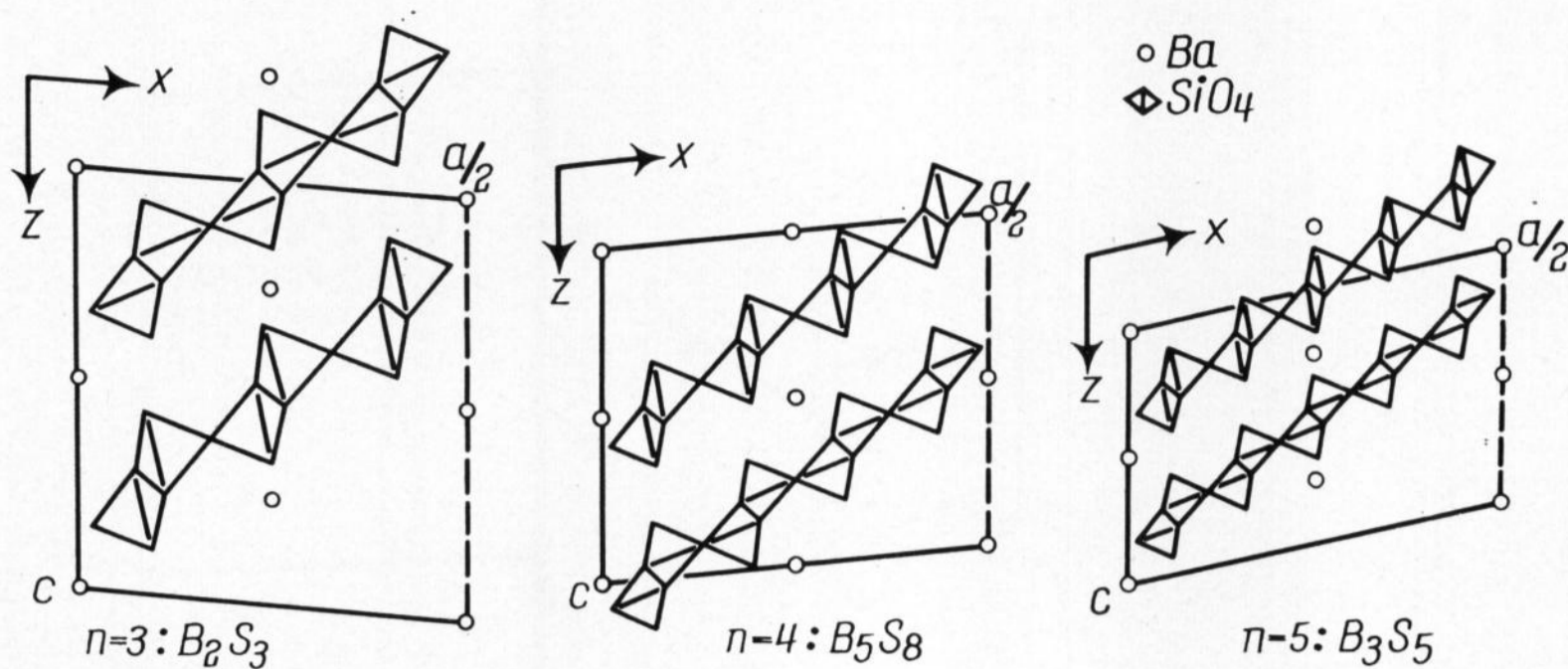


Bild 3. Strukturschema von $Ba_{n+1}Si_{2n}O_{5n+1}$ für B_2S_3 , B_5S_8 und B_3S_5 nach KATSCHER, BISSERT und LIEBAU [28]. Die Mehrfachketten verlaufen senkrecht zur Zeichenebene.

CAMPBELL und GRAIN [15] geben einen Fehler von weniger als 3% an. In der vorliegenden Arbeit wird aus Mehrfachbestimmungen ein $\sigma_x = 5\%$ berechnet. Diese Fehler sind größer als der für dilatometrische Messungen im DIN-Entwurf angestrebte Wert von $\pm 2\%$ (THORMANN [16]).

Die Anisotropie der Wärmedehnung von Korund soll nach MEGAW [17] sehr gering sein, sie ist in den Versuchen dieser Arbeit gerade noch nachweisbar. MEGAW faßt diese Werte als charakteristisch für die lineare Wärmedehnung eines AlO_6 -Oktaeders ohne Drehung auf. Im Rahmen der Meßgenauigkeit können die von den Autoren ermittelten Meßwerte durch die eingezeichneten berechneten Geraden dargestellt werden. Tatsächlich ist die Gerade im untersuchten Temperaturintervall nur eine erste Näherung von Polynomen höherer Ordnung, wie sie z. B. für $\alpha-Al_2O_3$ von WACHTMAN, SCUDERI und CLEEK [18] abgeleitet wurden. Bei genauem Studium von Bild 1 fällt deshalb auf, daß alle Schwerpunkte der Meßwerte mittlerer Temperaturen unter der Ausgleichsgeraden liegen.

Um Wärmedehnungen verschiedener Verbindungen besser vergleichen zu können, wird in dieser Arbeit eine erste Näherung in Form einer linearen Gleichung berechnet. Neben dem Temperaturintervall der Messung wird als Kontrollwert der mit dem Rechenprogramm „LIAR“ errechnete lineare Korrelationskoeffizient „r“ angegeben:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

wobei n Wertepaaren (x_i, y_i) die Meßwerte Temperatur/Gitterkonstante entsprechen und \bar{x} , \bar{y} die Mittelwerte der Meßreihen bedeuten.

Korrelationskoeffizienten von $r \leq 0,99$ sagen aus, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit eine lineare erste Näherung sinnvoll ist. Korrelationskoeffizienten von $r > 0,95$ lassen auf ungenaue Messungen und/oder stärker gekrümmte Kurven schließen und erfordern eine detaillierte Diskussion der grafisch dargestellten Meßwerte³⁾.

In Bild 2 wurden die Ergebnisse verschiedener Meßreihen eines Standardquarzes (Dörentrup Nr. 10) ein-

³⁾ Alle grafisch dargestellten Meßwerte können in Form einer Tabellensammlung von 35 Seiten gegen Erstattung der Unkosten beim Verlag angefordert werden.

gezeichnet. Im Rahmen der Meßfehler stimmen die Gitterkonstanten mit denen von JAY [20] und COENEN [21] überein. Das gilt auch für die in Abschnitt 5. zusammenfassend aufgeführten WDK, wenn man die erste Näherung einer linearen Ausgleichsrechnung berücksichtigt. Die für H-Quarz berechneten Geraden haben infolge geringer Steigung, relativ dazu großer Meßfehler und einer leichten Krümmung der tatsächlichen Wärmedehnungskurve niedrige Korrelationskoeffizienten.

TAYLOR [22] berechnet eine Näherung der Wärmedehnung des Quarzvolumens an gemessene Werte (MEGAW [17], YOUNG und POST [23] und SMITH und ALEXANDER [24]). Er nimmt für T-Quarz einen Haupteffekt (Verdrehung der SiO_4 -Tetraeder eines bei Raumtemperatur geschrumpften Netzwerkes) gegenüber zwei weniger zur Wärmedehnung beitragenden Effekten an (Amplitude der thermischen Schwingung im O—Si—O-Verband und Möglichkeit einer leichten Verkippung von Tetraedern im Realzustand der vollkommen gedehnten Struktur).

Die Anisotropie wird mit unterschiedlichen Beträgen der Verdrehung von SiO_4 -Tetraedern in den kristallografischen Hauptrichtungen erklärt. Oberhalb der einphasigen Umwandlung mit λ -Punkt [21] trägt nach [22] nur noch die anisotrope Bewegung der Sauerstoffatome im O—Si—O-Verband zur Wärmedehnung bei. Daraus folgen mit zunehmender Temperatur Kontraktion des Gitters und kleine, negative WDK. Die Struktur des H-Quarzes wird nunmehr als vollkommen gedehntes reales Netzwerk aufgefaßt, in dem eine Verdrehung von SiO_4 -Tetraedern nicht mehr stattfinden kann.

Mit diesen Vorbemerkungen und an Hand der Beispiele einfacher Oxide in dichtestgepackter Struktur (Korund) und in offener Gerüststruktur (Quarz) soll versucht werden, Wärmedehnungsdaten verschiedener Alumosilicatstrukturen mit gleichem Kation zu diskutieren.

2. Bandsilicate

2.1. $Ba_2Si_3O_8$

Die Struktur des bei Zimmertemperatur stabilen $Ba_2Si_3O_8$ (im folgenden T- B_2S_3) wird, wie in Bild 3 dargestellt, von KATSCHER und LIEBAU [25] als Verknüpfung von drei Zweiereinfachketten über die Ecken der SiO_4 -Tetraeder zu einer parallel [010] verlaufenden Zweierdreifachkette der Formeleinheit $Ba_4Si_6O_{16}$ beschrieben. OEHLSCHEGEL [26] findet eine reversible Umwandlung des B_2S_3 bei $1009^\circ C$, die er qualitativ als displazive Umwandlung deutet. Die dort angegebene

Tabelle 2. Mischkristallbildung von B_2S_3 , B_5S_8 , B_3S_5

	Anzahl der Proben	a in Å ± σ \bar{x}	b in Å ± σ \bar{x}	c in Å ± σ \bar{x}	β in Grad ± σ \bar{x}	V in Å ³ ± σ \bar{x}
Gittermetrik T-Ba ₂ Si ₃ O ₈						
Mittel der Reaktionen ohne Al ₂ O ₃ ≥ 1250 °C	7	12,484 ± 1	4,6864 ± 4	13,942 ± 2	93,47 ± 1	814,1 ± 2
Mittel der Reaktionen mit Al ₂ O ₃ ≥ 1200 °C	5	12,486 ± 2	4,6885 ± 8	13,947 ± 5	93,52 ± 2	814,9 ± 5
Mittel der Reaktionen mit Al ₂ O ₃ 1000 °C/15 d	3	12,504	4,6895	13,937	93,74	815,5
Gittermetrik T-Ba ₅ Si ₈ O ₂₁						
Mittel der Reaktionen ohne Al ₂ O ₃ ≥ 1250 °C	10	33,65 ± 1	4,697 ± 1	13,896 ± 4	106,00 ± 1	2111 ± 1
Mittel der Reaktionen mit Al ₂ O ₃ ≥ 1220 °C	8	33,65 ± 1	4,699 ± 1	13,905 ± 3	106,00 ± 1	2114 ± 1
Mittel der Reaktionen mit Al ₂ O ₃ 1000 °C/15 d	1	33,72	4,703	13,882	105,86	2117
Gittermetrik Ba ₃ Si ₅ O ₁₃						
Mittel der Reaktionen ohne Al ₂ O ₃	6	20,209 ± 3	4,707 ± 1	13,878 ± 5	98,84 ± 2	1304 ± 1
Mittel der Reaktionen mit Al ₂ O ₃	6	20,225 ± 4	4,709 ± 1	13,871 ± 3	98,84 ± 2	1305 ± 3

nen Wärmedehnungsdaten werden auch in Abschnitt 5. übernommen.

Für T-B₂S₃ wird nun festgestellt, daß der WDK der Richtung [001] nur halb so groß ist wie in den Richtungen, in denen eine Verknüpfung von SiO₄-Tetraedern zur Zweiereinfachkette parallel [010] und zur dreifachen Verknüpfung dieser Ketten zum Band etwa in Richtung [100] vorliegt. Die Wärmedehnung ist in [010] und [100] analog dem Vorgang bei T-Quarz auf Verdrehung der SiO₄-Tetraeder durch Streckung der Si—O—Si-Bindung zurückzuführen. Die Richtung [001] wird durch die Packungsfolge Silicatanion—Bariumkation charakterisiert. Diese Packung gleich großer Ionen (verzerrte Sauerstoffoktaeder bzw. trigonale Prismen um das Bariumion) besitzt einen WDK, der dem einer dichtesten Sauerstoffpackung entspricht.

Ähnliche Verhältnisse wurden auch für H-B₂S₃ gefunden, nur sind die WDK fast doppelt so groß und können nicht mehr linear beschrieben werden. Es ist anzunehmen, daß am Umwandlungspunkt die Verdrehung der SiO₄-Tetraeder der Bänder einen kritischen Wert erreicht, der bei weiterer Erwärmung eine Symmetrieänderung in bezug auf das Koordinationspolyeder des Bariums bewirkt.

Im binären Teilsystem B₂S₃-BS₂ wird nach [26] oberhalb von 1250 °C keine Mischkristallbildung beobachtet. Tabelle 2 zeigt, daß unabhängig von der Zusammensetzung für Kristallisationstemperaturen oberhalb 1200 °C ein H-B₂S₃ kristallisiert, das sich bei 1009 °C reversibel und spontan in T-B₂S₃ umwandelt und dessen Zelldimensionen mit denen der stöchiometrischen Verbindung übereinstimmen. Direkt aus Gläsern unterhalb des Umwandlungspunktes kristallisiertes T-B₂S₃ (1000 °C/15 d) zeigt eine Aufweitung des Gitters in Richtung [100] um 0,16%; die anderen Abmessungen der Elementarzelle bleiben im Rahmen der Meßfehler konstant. Die Änderungen in „a“ sind so gering, daß sie zunächst noch nicht diskutiert werden. Entgegen der Auffassung von [2 u. 3] ist B₂S₃ jedenfalls oberhalb von 1200 °C im ternären System stöchiometrisch zusammengesetzt.

2.2. Ba₅Si₈O₂₁

Die Struktur der bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation (T-B₅S₈) wird von KATSCHER und LIEBAU

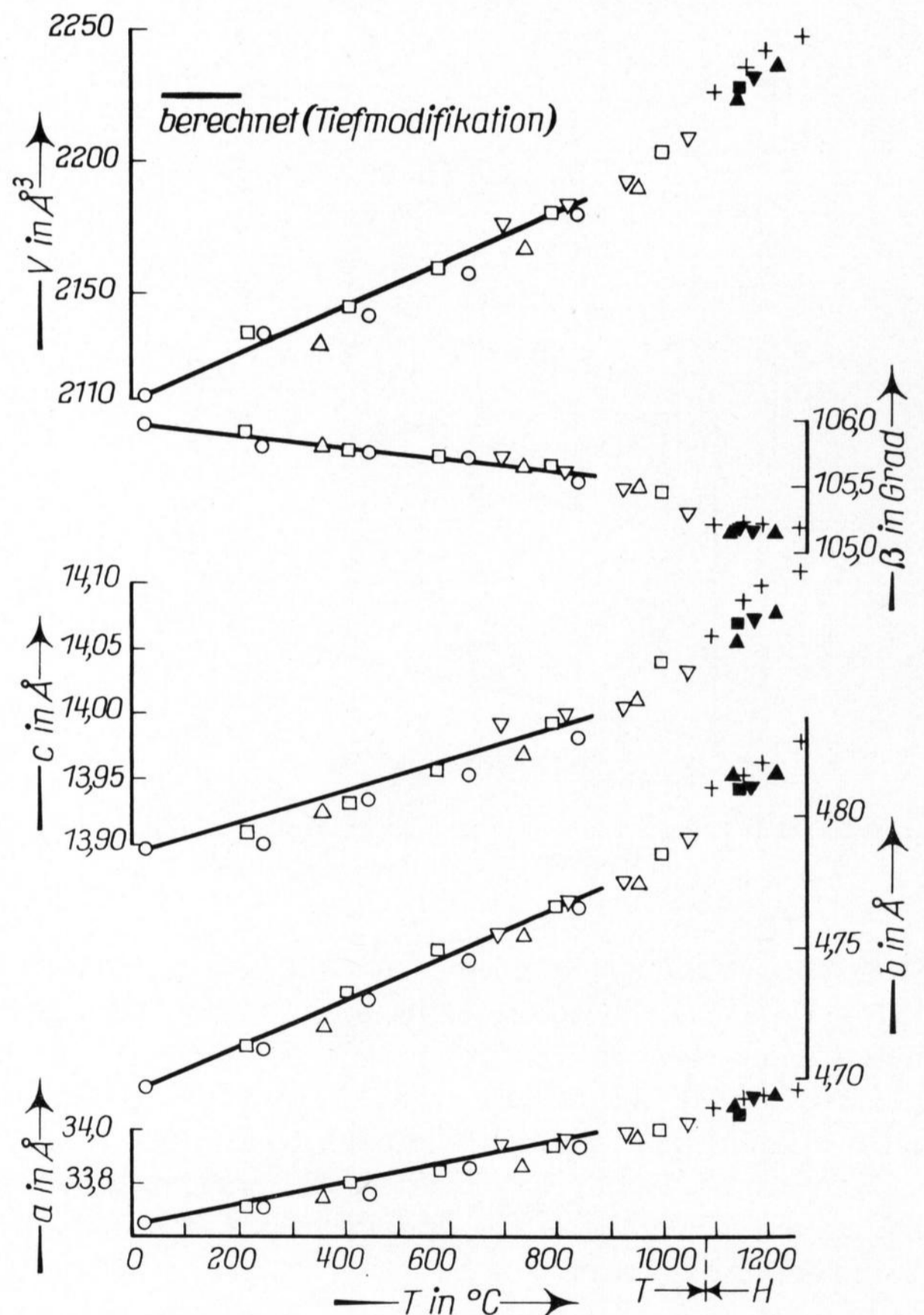


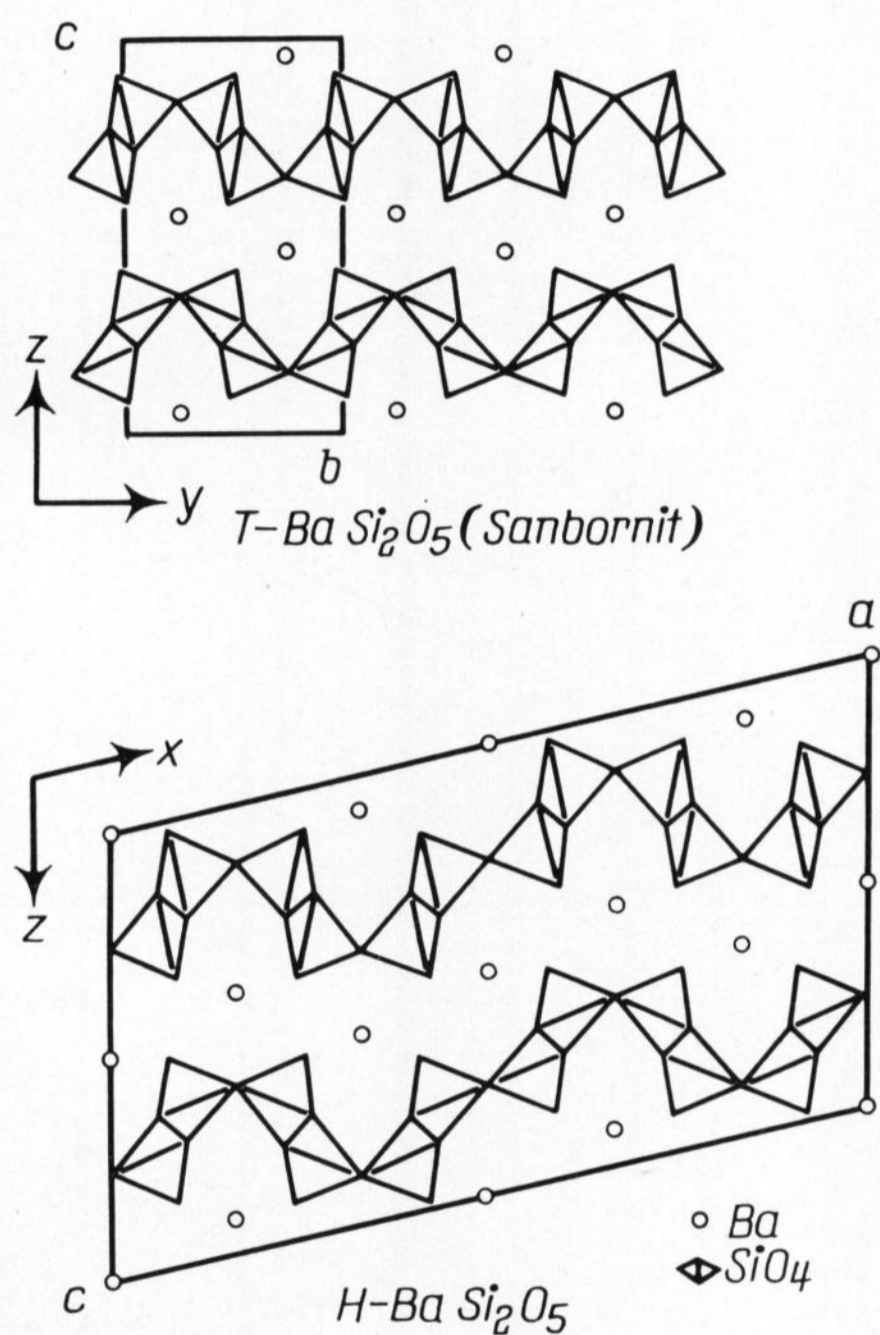
Bild 4. Wärmedehnung von B₅S₈.

[27] und KATSCHER, BISSERT und LIEBAU [28] als Verknüpfung von vier Zweiereinfachketten zu einem parallel [010] verlaufenden Band (Zweiervierfachkette) analog dem T-B₂S₃ beschrieben (siehe Bild 3). Nach [26] findet eine reversible Umwandlung bei etwa 1085 °C statt, die als displaziv gedeutet wird.

Bild 4 zeigt die zusammenfassende Darstellung fünf verschiedener Meßreihen. In Tabelle 3 sind die daraus berechneten WDK zusammengestellt. Die Wärmedehnung in Richtung [010], also in der Längsrichtung des aus über Ecken verknüpften SiO₄-Tetraedern be-

Tabelle 3. Wärmedehnungskoeffizienten von B_5S_8

$Ba_5Si_8O_{21}$	Δt in $^{\circ}C$	$\alpha_a \cdot 10^{-6}$ in $^{\circ}C^{-1}$	r_a	$\alpha_b \cdot 10^{-6}$ in $^{\circ}C^{-1}$	r_b	$\alpha_c \cdot 10^{-6}$ in $^{\circ}C^{-1}$	r_c	$\alpha_v \cdot 10^{-6}$ in $^{\circ}C^{-1}$	r_v	r_β
alle Werte	25 bis 1055	11,8	0,975	19,4	0,993	10,5	0,963	44	0,989	0,937
A	25 bis 845	10,6	0,979	17,1	0,995	8,0	0,960	38	0,991	0,949
B	25 bis 1000	11,2	0,994	19,2	0,998	10,4	0,981	44	0,997	0,962
C	25 bis 1055	10,5	0,993	18,4	0,996	9,5	0,987	42	0,994	0,982
D	25 bis 1050	11,8	0,987	19,0	0,997	9,4	0,987	43	0,998	0,939
T- B_5S_8 , alle Meßwerte	25 bis 845 935 bis 1055	$12,2 \pm 1,0$ (10)	0,96	$18,7 \pm 0,7$ (35)	0,991	$8,7 \pm 0,9$ (20)	0,94	44 ± 2 (75)	0,985	0,92
H- B_5S_8 , alle Meßwerte	1095 bis 1260	(20)	0,80	(35)	0,85	(30)	0,80	(75)	0,90	—

Bild 5. Strukturschema von T- BS_2 und H- BS_2 nach KATSCHER, BISSERT und LIEBAU [28].

stehenden Bandes, entspricht der der Zweierdreifachkette T- B_2S_3 . Der WDK kann bis etwa $850^{\circ}C$ linear beschrieben werden. Zwischen $850^{\circ}C$ und der durch DTA-Untersuchungen bestimmten Umwandlungstemperatur erkennt man, ähnlich wie bei Quarz, einen steilen, nichtlinearen Anstieg. Nach erfolgter Umwandlung erlauben die Meßwerte keine eindeutige Beschreibung der Wärmedehnungskurve.

In Richtung [001], in der wiederum die Packungsfolge Bariumkation/Silicatanion vorliegt, wurde ein dem T- B_2S_3 entsprechender WDK festgestellt. Die lineare Korrelation ist weniger ausgeprägt als parallel [010]; oberhalb von $850^{\circ}C$ beginnt ebenfalls ein deutlicher Anstieg der Wärmedehnung bis zur Umwandlungstemperatur.

Die Abnahme des monoklinen Winkels mit steigender Temperatur ist nicht linear zu beschreiben; sie verstärkt sich mit Annäherung an die Umwandlungstemperatur. Für H- B_5S_8 bleibt der Winkel β für alle Temperaturen konstant. Die charakteristische Änderung des monoklinen Winkels beweist eine displazive Umwandlung.

In Richtung [100], die etwa der Breite des Bandes entspricht, ist der WDK des T- B_5S_8 deutlich geringer als der des T- B_2S_3 . Es wird angenommen, daß dieses auf eine geringe Faltung des Bandes infolge Einfluß des Bariumions in Analogie zur Schichtstruktur zurückzuführen ist.

Der Volumenausdehnungskoeffizient entspricht dem des strukturell nahe verwandten T- B_2S_3 , gleiches gilt für die Hochmodifikation. Die Volumenänderung kann nur in erster Näherung linear beschrieben werden, da die Schwerpunkte der Meßwerte bei mittleren Temperaturen alle unterhalb der Ausgleichsgeraden liegen. Ähnlich wie für T- B_2S_3 wird angenommen, daß am Umwandlungspunkt ein Grenzwert der Verdrehung der zum Band verknüpften SiO_4 -Tetraeder erreicht wird, der eine Symmetrieänderung, besonders auf das Koordinationspolyeder des Bariums bezogen, bewirkt.

Tabelle 2 zeigt, daß auch B_5S_8 oberhalb von $1220^{\circ}C$ im ternären System nur stöchiometrisch hergestellt werden kann. Die reversible Umwandlung wird stets bei $1085^{\circ}C$ gemessen. Bei $1000^{\circ}C/15d$ aus einem ternären Glas kristallisiertes T- B_5S_8 zeigt eine Aufweitung des Gitters in Richtung [100] um $0,21\%$; die anderen Abmessungen der Elementarzelle bleiben konstant.

2.3. $Ba_3Si_5O_{13}$

KATSCHER [29] beschreibt die Struktur der Zweierfünffachketten mit der Formeleinheit $Ba_6Si_{10}O_{26}$ (Bild 3). Parallel [010] verlaufende Zweierketten werden etwa in Richtung [100] zu einem breiten Band über die Ecken der SiO_4 -Tetraeder verknüpft. [26] bestimmt den engen Stabilitätsbereich zwischen 1423 bis $1300^{\circ}C$ und kann im binären Teilsystem keine Mischbarkeit feststellen. Nach Tabelle 2 ist auch keine Aufnahme von Aluminium in das Gitter dieser Verbindung nachweisbar. Wegen des schnellen Zerfalls der Probe im metastabilen Existenzgebiet konnte das Wärmedehnungsverhalten mit der Heizkamera nicht gemessen werden.

3. Schichtsilicate ($BaSi_2O_5$)

Nach [5] kommt $BaSi_2O_5$ in zwei Modifikationen vor, die Umwandlung ist reversibel und rekonstruktiv. Die Struktur des Minerals Sanbornit (T- BS_2) beschreibt DOUGLASS [30] als Silicatschicht. In Richtung [010] werden Zweiereinfachketten aus SiO_4 -Tetraedern über Ecken so verknüpft, daß sie zu einer stark gefalteten Schicht verbunden sind. Die verknüpften Zweiereinfachketten verlaufen infolge anderer Aufstellung gegenüber den Bandsilicaten in Bild 5 in Richtung [100].

Tabelle 4. Wärmedehnungskoeffizienten von T-BS₂ und H-BS₂

Δt in °C	$\alpha_a \cdot 10^{-6}$ in °C ⁻¹	r_a	$\alpha_b \cdot 10^{-6}$ in °C ⁻¹	r_b	$\alpha_c \cdot 10^{-6}$ in °C ⁻¹	r_c	$\alpha_V \cdot 10^{-6}$ in °C ⁻¹	r_V
T-BaSi ₂ O ₅ 25 bis 690	10,3 ± 0,5	0,991	23,0 ± 0,3	0,999	10,8 ± 0,5	0,991	48 ± 2	0,996
H-BaSi ₂ O ₅ 25 bis 900	(α_b) 8,6 ± 0,4	(r_b) 0,993	(α_a) 20,5 ± 0,4	(r_a) 0,999	10,9 ± 0,5	0,993	40 ± 1	0,998

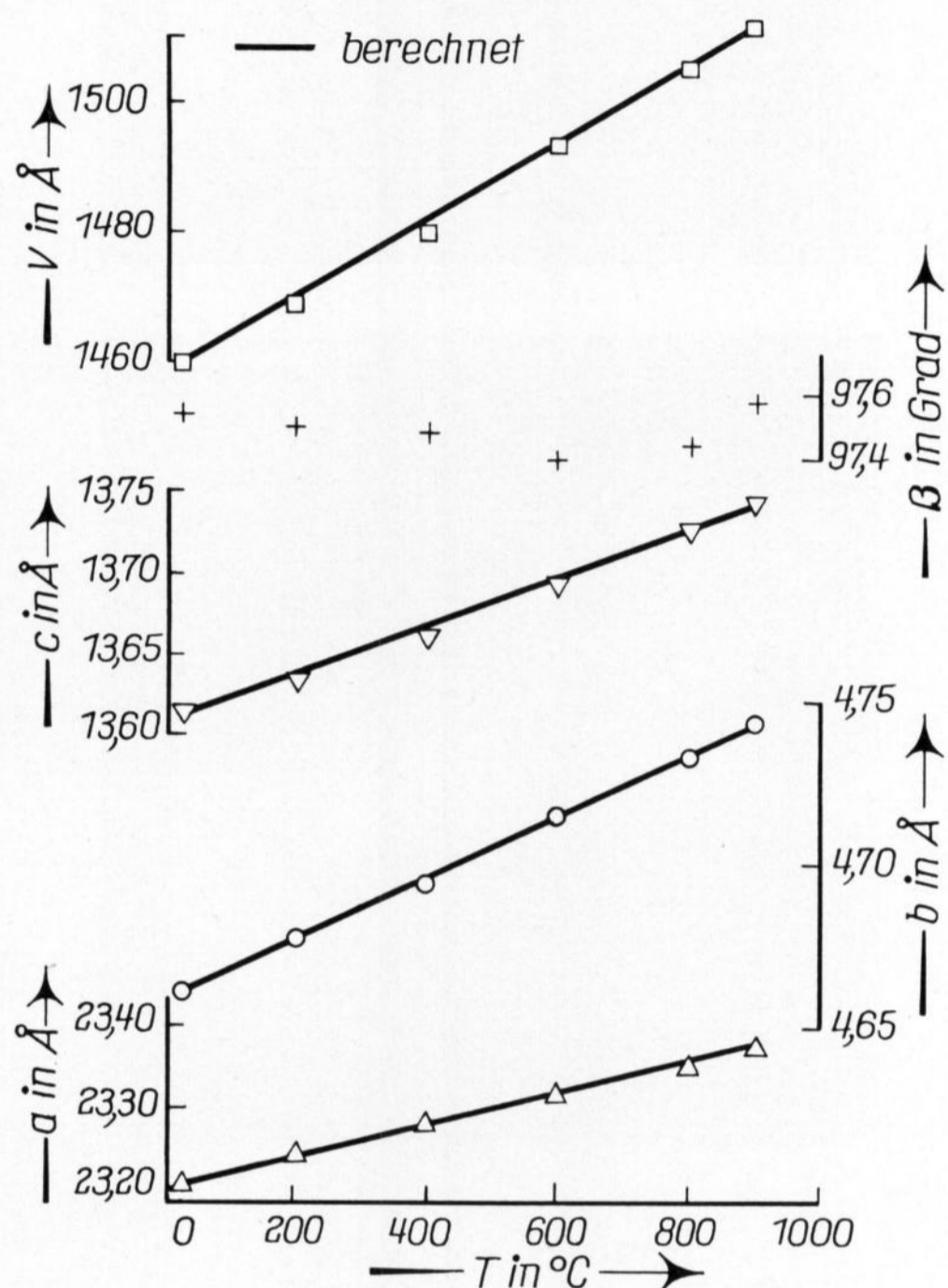


Bild 6. Wärmedehnung von H-BS₂.

Die Struktur der Hochmodifikation (H-BS₂) wird von [28] in Analogie zu den Bandsilicaten beschrieben. Bild 5 zeigt, daß etwa parallel der Fläche (001) eine gefaltete Schicht aus über Ecken verknüpften SiO₄-Tetraedern vorliegt. Neben dem Motiv der starken Faltung des T-BS₂ sind auch gestreckte Partien, also das Motiv der Bandsilicate, zu erkennen. Die zur Schicht verbundenen Zweiereinfachketten verlaufen in Richtung [010]. Der geringere Grad der Faltung der [Si₄O₁₀]-Schichten des H-BS₂ wird nach [28] durch einen größe-

ren effektiven Ionenradius des Bariums infolge thermischer Schwingungen erklärt. Im H-BS₂ sind zwei kristallografisch nicht äquivalente Bariumionen von (8 + 2) bzw. (9 + 1) Sauerstoffatomen umgeben. Im T-BS₂ liegt nach [30] um Barium eine 7er Koordination von Sauerstoff.

Die Wärmedehnung von T-BS₂ bestimmte [26]; dort wird auch die Mischkristallbildung beider Modifikationen im binären Randsystem ausgeschlossen. Tabelle 4 und Bild 6 zeigen die Meßwerte der Wärmedehnung für H-BS₂.

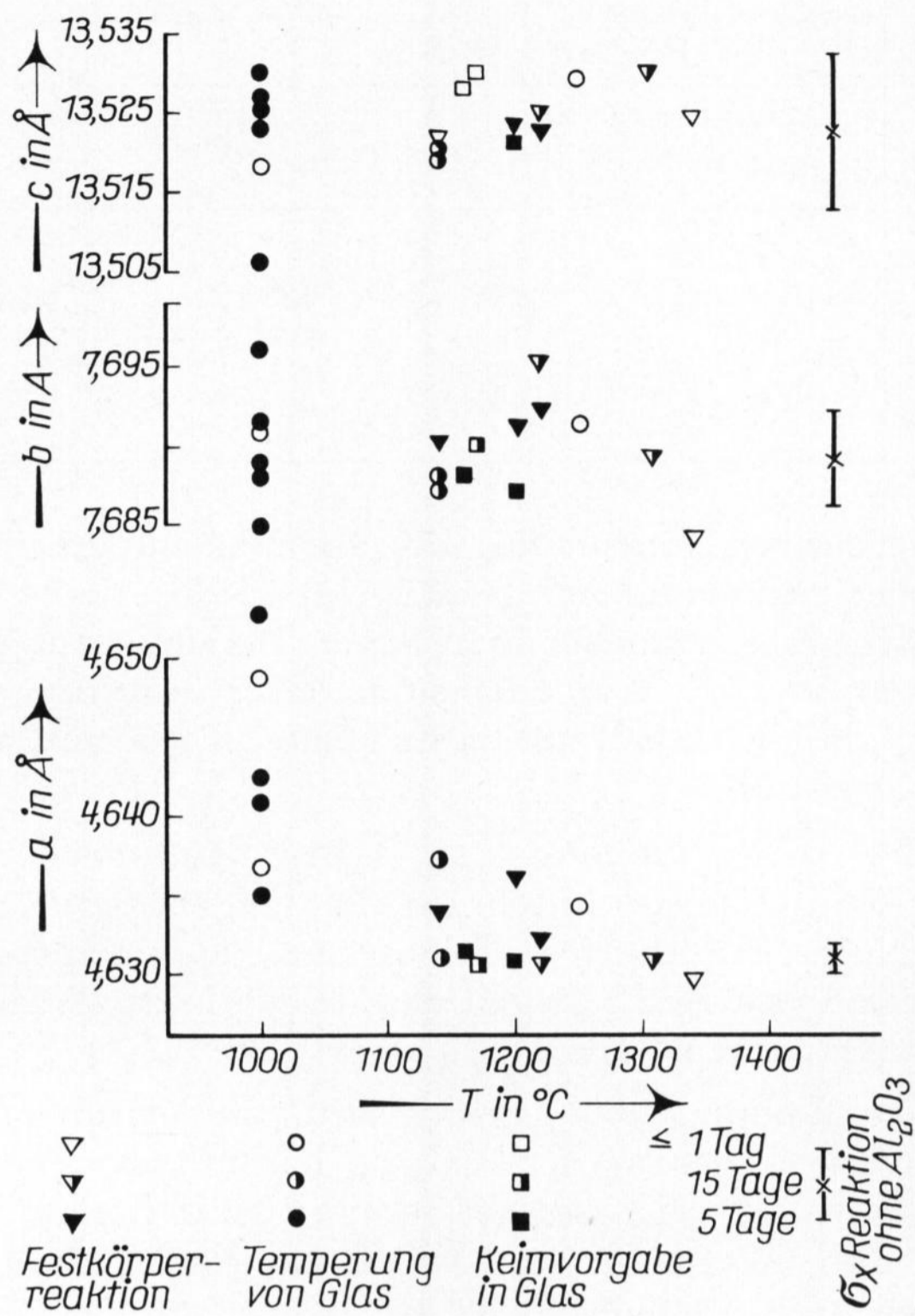
Die Richtung [001] beider Strukturen wird durch die Wechsellagerung der Packung Bariumkation/Sauerstoffanion der Silicatschicht bestimmt und besitzt deshalb auch Werte für den WDK, die denen der entsprechenden Packungsfolge der Bandsilicate gleichen. In der Richtung der Faltung der Schicht, die ebenfalls als lockere Packungsfolge Barium/Sauerstoff angesehen werden kann, wurden ähnliche WDK festgestellt.

Die Richtung [010] für H-BS₂ bzw. [100] für T-BS₂ wird durch die Anordnung der Zweiereinfachketten entsprechend den Bandsilicaten charakterisiert. Es werden deshalb hier die höchsten WDK gefunden, die auf Verdrehung der SiO₄-Tetraeder zurückgeführt werden. Mit dem Grad der Kondensation der Ketten bis zur Schicht nimmt die Wärmedehnung in dieser Richtung zu, d. h., es wurde für die stark gefaltete Schicht des T-BS₂ der höchste, für das gestreckte schmale Band der Zweiereinfachkette T-B₂S₃ der niedrigste WDK gefunden.

Alle Wärmedehnungen beider Modifikationen sind im untersuchten Temperaturintervall im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr gut mit Ausgleichsgeraden zu beschreiben. Eine Ausnahme bildet nur der monokline Winkel von H-BS₂, der vielleicht ein schwaches asymmetrisches Minimum zwischen 600 bis 700 °C durch-

Tabelle 5. Mischkristallbildung von H-BS₂ und T-BS₂

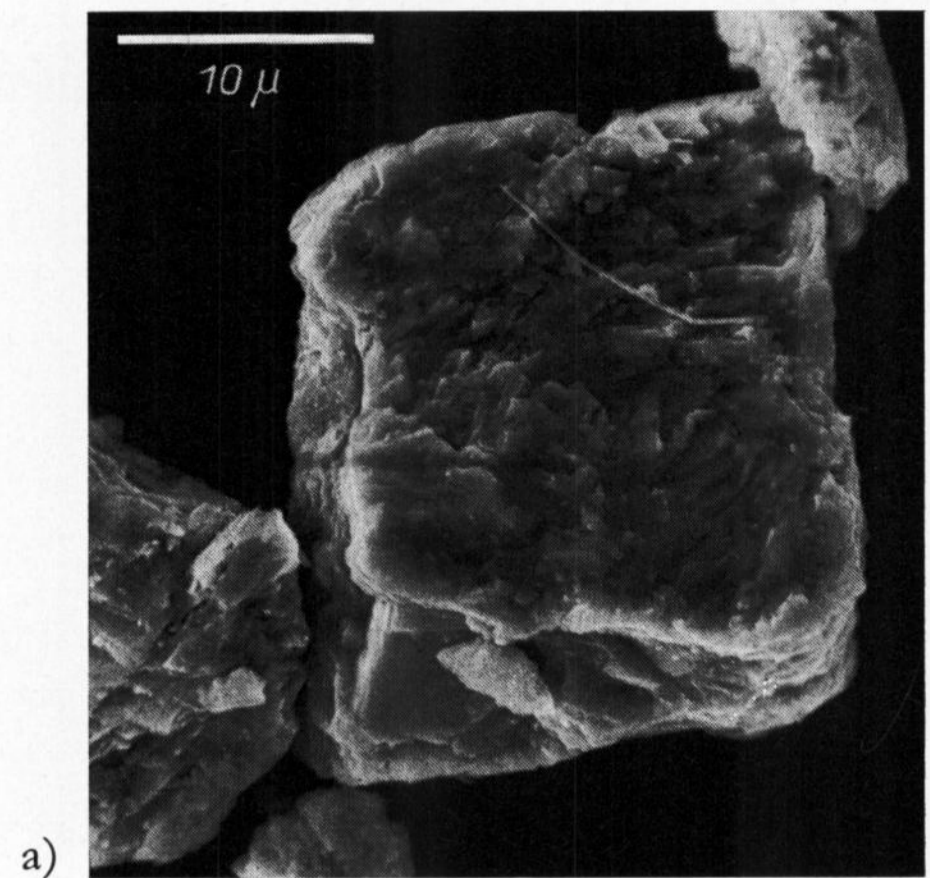
	Anzahl der Proben	a in Å ± σ _x	b in Å ± σ _x	c in Å ± σ _x	β in Grad ± σ _x	V in Å ³ ± σ _x
Gittermetrik H-BaSi₂O₅						
Mittel der Reaktionen ohne Al ₂ O ₃ ≥ 1350 °C	4	23,20 ± 1	4,661 ± 2	13,613 ± 11	97,54 ± 5	1460 ± 2
Reaktion mit Al ₂ O ₃ 1360 °C/1 d	1	23,22 ± 1	4,659 ± 3	13,611 ± 3	97,51 ± 2	1459 ± 1
Reaktion mit Al ₂ O ₃ 1000 °C/15 d	1	23,17 ± 2	4,678 ± 3	13,606 ± 6	97,55 ± 6	1462 ± 1
Gittermetrik T-BaSi₂O₅						
Mittel der Reaktionen ohne Al ₂ O ₃ 1250 bis 1350 °C	5	4,6311 ± 4	7,689 ± 1	13,522 ± 4	—	481,5 ± 1
Mittel der Reaktionen mit Al ₂ O ₃ 1200 bis 1350 °C	7	4,6320 ± 9	7,690 ± 1	13,525 ± 1	—	481,8 ± 1
Mittel der Reaktionen mit Al ₂ O ₃ 1000 °C/ ≤ 10 d	5	4,6439 ± 34	7,690 ± 1	13,522 ± 4	—	482,9 ± 4

Bild 7. Mischkristallbildung von T-BS₂ in einer Al₂O₃-Matrix.

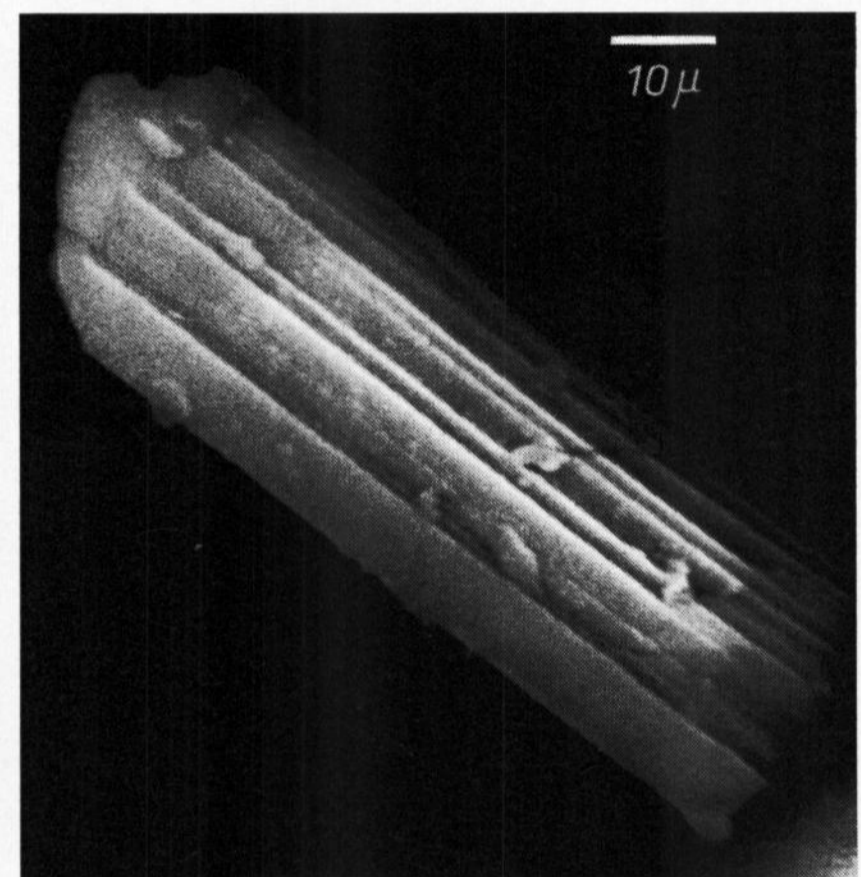
läuft. Der Volumenausdehnungskoeffizient von H-BS₂ entspricht dem der Tiefmodifikation und etwa denen der Bandsilicate.

Mischkristallbildung, wie sie [2 u. 3] fordern, kann für H-BS₂ in Übereinstimmung mit [6] im ternären Stabilitätsfeld der Verbindung ausgeschlossen werden. Tabelle 5 zeigt aber, daß aus ternären Gläsern bei 1000 °C/15d metastabil ein H-BS₂ mit einer Vergrößerung der Gitterkonstante „b“ um 0,37% entsteht. Die anderen Gitterkonstanten bleiben unverändert. Es wird angenommen, daß in dieser Richtung der größten Beweglichkeit der SiO₄-Tetraeder der Schicht (größter WDK) einzelne SiO₄-Tetraeder durch AlO₄-Tetraeder ersetzt werden. Diese Substitutionsfehler werden nur bei geringen Diffusionsgeschwindigkeiten und bei entsprechender Nahordnung der Umgebung auftreten. Eine vierfache Sauerstoffkoordination von Aluminiumionen in thermisch behandelten Gläsern haben BOGDANOVA und ORLOVA [31] mit spektroskopischen Untersuchungen im System BaO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ nachgewiesen.

Für T-BS₂ erkennt man in Bild 7 und Tabelle 5 in Richtung [100] ebenfalls eine Aufweitung des Gitters um 0,28%, wenn Kristallisation aus ternären Gläsern bei 1000 °C erfolgt. Auch hier handelt es sich um die Richtung der stärksten thermischen Ausdehnung, und die Aufweitung erreicht für Kristallisation aus Gläsern bei niedrigen Temperaturen die höchsten Werte. Aus dem Glas kristallisiert allerdings zunächst immer ein nadeliges, metastabiles H-BS₂ sehr geringer Kristallitgröße (TANIGAWA und TANAKA [32]). Sehr langsam entsteht daraus bei 1000 °C ein Kristallaggregat der stabilen Modifikation (Bild 8a). Die Kristallitgröße beträgt etwa 100 bis 500 Elementarzellen. Das bedeutet im Vergleich zur Temperung bei 1220 °C (Bild 8b), wo



a)



b)

Bilder 8a und b. Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen⁴⁾ von T-BS₂;

a) Temperung (1000 °C/10 d) von ternär zusammengesetztem Glas;

b) Spaltbarkeit in T-BS₂ (nach einer ternär zusammengesetzten Festkörperreaktion (1220 °C/2 d)).

⁴⁾ Für die Anfertigung der REM-Aufnahmen sind die Autoren Herrn Dr. BIJVANK, Bochum, zu Dank verpflichtet.

man Kristalle von etwa 1 Million Elementarzellen vorfindet, eine starke Vergrößerung der Oberfläche. Da man in den vorliegenden ternären Gläsern keine zum Ladungsausgleich geeigneten Fremdionen nachweisen konnte, kann man einen Ladungsausgleich über die große Oberfläche derart kristallisierter Verbindungen annehmen. Eine Abschätzung des maximalen Gehaltes an metastabil eingebautem Aluminium ist kaum möglich, da Raumbedarf und Gitteraufweitung der AlO₄-Tetraeder durch Verdrehung der Bauelemente in der Schicht schlecht zu erfassen sind. In [30] werden Analysen von Sanborniten zitiert, die 1% Al für Si enthalten. Die Daten sprechen nicht für eine bevorzugte Besetzung bestimmter Tetraeder.

Oberhalb von etwa 1200 °C, d. h., mit dem ersten Auftreten ternärer Teilschmelzen, werden die Diffusionsgeschwindigkeiten so groß, daß nur noch gut geordnete, idiomorphe T-BS₂-Kristalle (Bild 8b) entstehen können, deren Gitterkonstanten mit denen der stöchiometrischen Verbindung übereinstimmen. Eine im Bereich von 92,5 bis 100% Gewicht T-BS₂ von [6] nicht ausgeschlossene stabile ternäre Mischbarkeit mit BaAl₂Si₂O₈ fehlt.

74R0149