Zeitschrift: Schweizerische Bauzeitung
Herausgeber: Verlags-AG der akademischen technischen Vereine
Band: 90 (1972)
Heft: 34

Artikel: Der Werkstoff Porzellan als Beispiel angewandter Mineralogie
Autor: Masson, R.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-85292

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 15.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

beschaffenheit, die Anisotropie der Gesteine und die Qualität und Häufigkeit der Trennflächen berücksichtigt werden. Hier zeigt sich die enge Verflochtenheit von Baugeologie und Felsmechanik. Wenn wir zu der am Anfang gestellten Frage zurückkehren, können wir schliessen, dass zwischen Baugeologie und Felsmechanik keine Grenze besteht, sondern dass beide sich zweckmässig ergänzen mit dem gemeinsamen Ziel, die bautechnischen Eigenschaften des Gebirges qualitativ und quantitativ so zu erfassen, dass die rationellste Lösung für den Bau gefunden werden kann. Es handelt sich deshalb nicht um eine Aufgabentrennung, sondern um eine Arbeitsaufteilung zwischen dem Felsmechaniker einerseits und dem Baugeologen anderseits.

Diese Mitarbeit sollte folgendermassen vor sich gehen:

- Der Baugeologe untersucht das für den Bau vorgesehene Gelände nach den oben erwähnten Gesichtspunkten und versucht, die Gesteinsbeschaffenheit und die Trennflächen im Hinblick auf das Bauvorhaben zu erfassen.
- Der Felsmechaniker und der Geologe wählen zusammen die repräsentativen Gesteine und Trennflächen für die experimentelle Bestimmung der felsmechanischen Eigenschaften.
- Die Proben werden anschliessend im Laboratorium oder in situ unter der Leitung des Felsmechanikers geprüft.
- Nach der Überprüfung der gewonnenen Parameter in Funktion der geologischen Verhältnissen versucht der Baugeologe, sie auf den konkreten Fall anzuwenden und deren Gültigkeitsbereiche zu umschreiben.
- Der Felsmechaniker wird schliesslich versuchen, daraus das Verhalten des Gebirges quantitativ zu erfassen und die baulichen Konsequenzen abzuleiten.

Nur durch diese enge Zusammenarbeit kann das felsmechanische Verhalten des Gebirges naturgetreu und objektiv untersucht und beurteilt werden. Dies bedeutet aber, dass Baugeologie und Felsmechanik eine gemeinsame erfolgversprechende Existenzberechtigung besitzen.

Adresse des Verfassers: Prof. ETHZ Dr. *E. Dal Vesco,* Zürcherstrasse 62, 8102 Oberengstringen.

Der Werkstoff Porzellan als Beispiel angewandter Mineralogie

DK 666.5:549

Von **R. Masson,** Langenthal

Einleitung

Normales Hartporzellan mit seiner klassischen mineralogischen Zusammensetzung: 50% Kaolin, 25% Kalifeldspat (Orthoklas/Mikrolin) und 25% Quarz sowie der chemischen Pauschalanalyse:

– SiO_2	70,0%
– Al_2O_3 (inkl. Fe_2O_3 + TiO_2)	25,0%
– CaO + MgO	0,5%
– K_2O, Na_2O	4,5%
	100,0%

nimmt – bei sehr vereinfachter Darstellung – im Konzentrationsdreieck SiO_2-Al_2O_3-K_2O die im Diagramm (Bild 1) eingezeichnete Stelle ein. Aus einer entsprechend zusammengesetzten Schmelze wäre die Erstausscheidung Mullit. Im Gegensatz zur Glastechnologie befindet sich aber in keinem Moment der Porzellanbildung (des Porzellanbrandes) das ganze Werkstück in flüssigem Zustand. Es geht dabei eine Reaktion der Gemengteile miteinander vor sich mit dem Effekt der Bildung eines dichtgesinterten (gasdichten) festen Körpers. Die hiebei angewandten wichtigsten technologischen Hilfen sind:

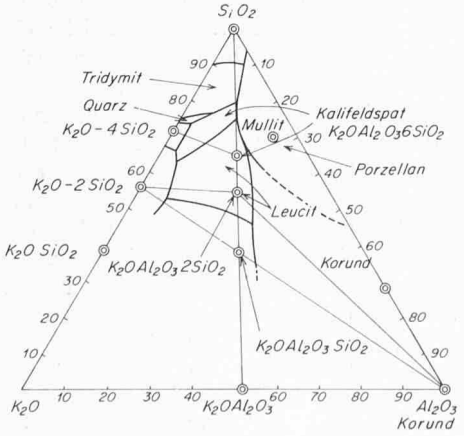

Bild 1. Porzellan im System K_2O–Al_2O_3–SiO_2

- Erzeugung einer grossen Reaktionsoberfläche durch Feinmahlung des Porzellan-Mineralgemenges (die Korndurchmesser liegen zwischen 0 und 100 mμ) und
- Energiezufuhr: Erhitzen auf rund 1400 °C (dass die Hauptsache des Porzellanbrandes in reduzierender Atmosphäre erfolgt, sei hier nur nebenbei vermerkt).

Das (meistens glasierte) Produkt ist ja bestens bekannt, zumal was seine makroskopischen Eigenschaften anbelangt: Dichte, Weissheit, Härte, Transluzenz und – so könnte man meinen – Homogenität des Werkstoffes.

Ein unter dem Polarisationsmikroskop betrachteter Porzellandünnschliff offenbart jedoch dem Betrachter, dass Porzellan nicht homogen ist: Wir erkennen in einer schon an sich nicht einheitlichen Glasgrundmasse (Alkali-Alumosilikat-Glas) reliktische Quarzkristalle sowie Mullit-Neubildungen (Bild 2).

Bei elektronenmikroskopischer Betrachtung gar (Bild 3) offenbaren sich nebst Einblicken in die Feinstruktur des Porzellans und in das räumliche Gefüge von Glasgrundmasse, Mullit-Neubildungen und Quarzrelikten auch weitere Erkenntnisse: das Vorhandensein von typischen Rissen beispielsweise, welche immer dort auftreten, wo Quarz und Grundglas aneinanderstossen.

Die neuesten Aufnahmen mit dem Elektronenrastermikroskop (Bild 4) sind vollends dazu angetan, allfällige Illusionen hinsichtlich der Homogenität des Porzellans zu zerstören. Zugute zu halten ist diesem Werkstoff immerhin, dass er sich seit den alten Chinesen und *Boettgers* Neuentdeckung (1709) bei der Herstellung von Haushaltgeschirr, Ziergegenständen und sogar bei mancherlei Anwendungen in Chemie und Elektrotechnik als sehr brauchbar, zuweilen als allein in Frage kommend, erwiesen hat. Heute aber wird mehr von ihm verlangt.

In der Folge wird kurz eingegangen auf

- einige Abweichungen vom klassischen Porzellan,
- Eigenschaften und Anwendungen solcher abgewandelter Werkstoffe und
- die mineralogische Begründung dieser Eigenschaften.

Dabei soll nur von zwei bedeutsamen Teilgebieten, der mechanischen Festigkeit und der Temperaturwechselbeständigkeit, die Rede sein.

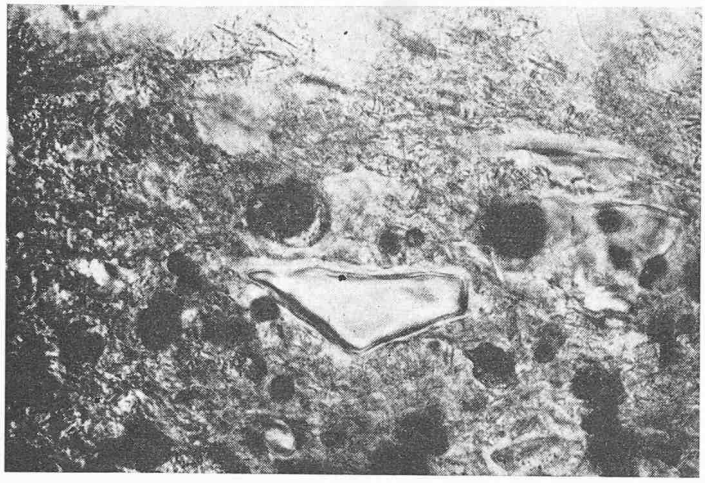

Bild 2. Porzellan unter dem Polarisationsmikroskop 500x, Nic. II. Reliktischer Quarzkristall in Grundmasse Alkali-Alumosilikat-Glas und Mullit-Neubildungen

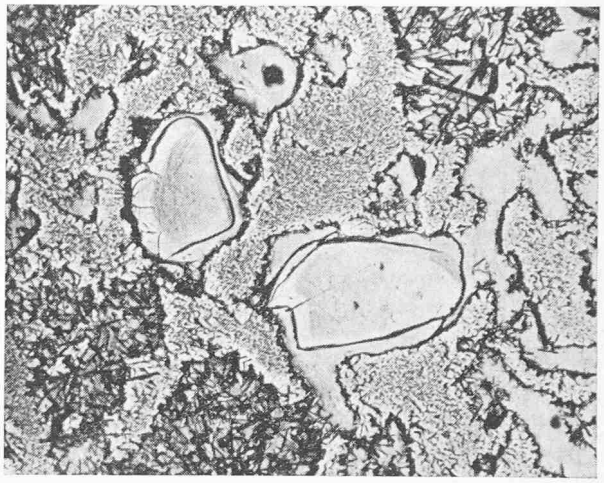

Bild 3. Porzellan unter dem Elektronenmikroskop 2500x. Zwei Quarzkristalle liegen in der Silikathülle, bestehend aus Glasgrundmasse und schuppigem und faserigem Mullit

Mechanische Festigkeit

In bezug auf die mechanische Festigkeit sind im Laufe der letzten fünfzig Jahre – und diese Tendenz hält unvermindert an – die Anforderungen (hauptsächlich der Elektrotechnik) stets gestiegen. Zur Herstellung von Isolatoren wurde anfänglich unverändertes Geschirrporzellan – ein sehr spröder Werkstoff also, gekennzeichnet durch eine Zugfestigkeit von nur 350 kp/cm² – verwendet. Man behalf sich dabei mit Isolatorenkonstruktionen (Bild 5), durch welche eine Zugbeanspruchung der Isolatorkörper vermieden wurde. Die sogenannten Hängeisolatoren wurden aber, sobald dies möglich war, durch den Typus Motorisolator oder – heute – durch den Langstabisolator abgelöst. Hier ist der Isolationskörper einer reinen Zuglast ausgesetzt. Noch höhere mechanische Beanspruchung auszuhalten haben beispielsweise Stützisolatoren für 380 kV von 4 m Höhe mit einer Umbruchfestigkeit von 1000 kp oder Porzellan-Löschkammern, welche einem Innendruck von 300 atü widerstehen können. Sie alle beruhen auf Sondermassen, ausgezeichnet durch Zugfestigkeiten von 1000 und mehr kp/cm² (Bild 6).

Was liegt einer derartigen Entwicklung zugrunde? – Den Schlüssel zur Beantwortung dieser Frage liefert die genauere Betrachtung des Feingefüges normalen Hartporzellans gemäss Bild 3. Die charakteristischen und immer wieder anzutreffenden Risse an der Peripherie und knapp ausserhalb der Quarzkörner sind als Folgen der Gefügespannung zu deuten, welche auf die sehr unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Quarzkörner einerseits, der Glasgrundmasse andererseits zurückzuführen sind. Für das kritische Temperaturintervall (bezogen auf die Abkühlungsverhältnisse im Porzellanofen) werden als lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten für Quarz genannt:

– senkrecht zur C-Achse: $13{,}7 \cdot 10^{-6}$
– parallel zur C-Achse: $7{,}4 \cdot 10^{-6}$

Nicht ausser acht zu lassen ist der Längensprung beim α-β-Modifikationswechsel bei 575 °C.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Porzellan-Glas-Grundmasse ist bisher nur spärlich untersucht worden. Mit Bestimmtheit lässt sich sagen, dass er – Funktion der chemischen Zusammensetzung des Glases – in jedem Fall um ein Mehrfaches tiefer liegt als derjenige des Quarzes. In Bild 7 ist die Kurve für thermische Dehnung einer typischen Porzellan-Glas-Grundmasse derjenigen für ein nicht orientiertes Quarzkristall-Gemenge (nach Travers und Goloubinoff) massstäblich gegenübergestellt.

Aus der Kenntnis dieser Verhältnisse, welche sich auf die mechanische Festigkeit nicht anders denn als Schwächung auswirken können, ergibt sich die logische Forderung: Ersatz des Quarzes als Porzellankomponente durch ein anderes Mineral mit niedrigerem Ausdehnungskoeffizienten. Zirkon (ZrO_2SiO_2) und Rutil (TiO_2) sind beispielsweise solche Mineralien. In Mischungsreihen mit zunehmendem Ersatz von Quarz durch das eine der beiden genannten Mineralien findet man eine stetige Zunahme der mechanischen Festigkeit (Bild 8). Die Gefügespannungen werden stark vermindert, und die Risse um die kristallinen Relikte verschwinden aus dem Gefügebild, wie dies etwa Reihenaufnahmen mit Hilfe des Elektronenmikroskopes zeigen.

In der Praxis ist es allerdings Korund – und zwar der synthetische Schmelzkorund –, welcher sich als Quarzersatz in mechanisch hochfesten Sondermassen durchgesetzt hat. Abgesehen vom günstigen, weil niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten, weist er auch eine grössere Eigenfestigkeit auf als Quarz, wodurch der gesuchte Effekt auf den Werkstoff verstärkt wird.

Interessant ist noch ein Blick auf die Wärmedehnungs-Diagramme von Quarzporzellan und Korundporzellan. Aus Bild 9 liest man die zunächst widersprüchlich erscheinende

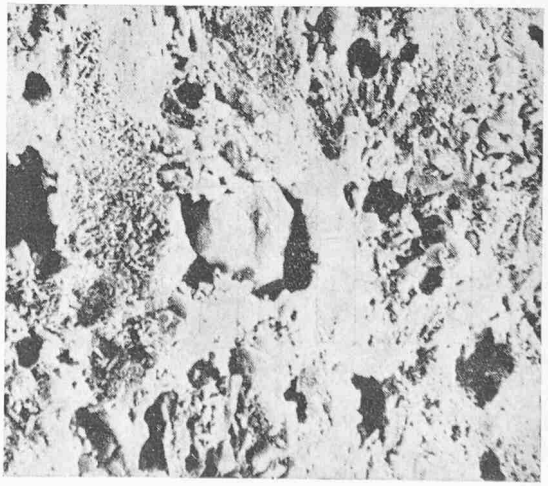

Bild 4. Porzellan unter dem Elektronenrastermikroskop 2000x. In der Bildmitte liegt ein Quarzkorn, dessen nur loser Zusammenhang mit seiner Silikatglas/Mullit-Hülle ersichtlich ist

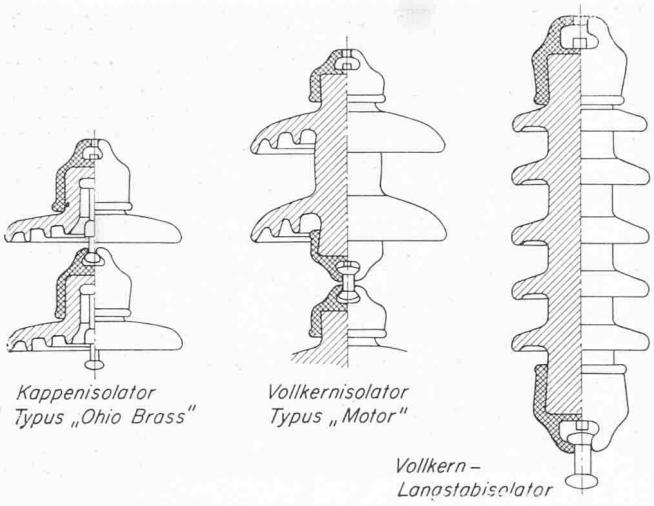

Bild 5. Entwicklung von Isolatortypen

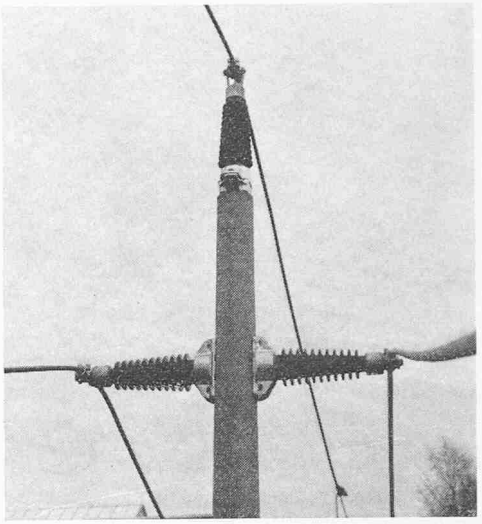

Bild 6. Mechanisch hochbeanspruchter Freileitungs-Stützisolator für Betonmastleitungen

Tatsache der grösseren Dehnung für Korundporzellan. Die Erklärung liegt

- im gestörten Gefüge des Quarzporzellans mit fehlender Kohäsion zwischen Quarz und Glasgrundmasse und damit fehlender Übertragung des hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Quarzes auf den Gesamtkörper;
- in der engen Verbindung zwischen Korundkorn und Glasgrundmasse, wodurch der Wärmeausdehnungskoeffizient des Korunds ($\sim 7{,}7 \cdot 10^{-6}$) sich auf denjenigen des Gesamtkörpers erhöhend auswirken kann.

Nicht ausser acht zu lassen ist auch hier, dass dem kieselsäurereicheren Alumosilikatglas ein niedrigerer Wärmeausdehnungskoeffizient eigen ist als dem an Kieselsäure ärmeren. Davon ist weiter unten noch ausführlicher die Rede.

Die geschilderte Entwicklung ist im übrigen noch nicht abgeschlossen. Der Ruf nach erhöhter mechanischer Festigkeit elektrischer Isolatoren beispielsweise – und wäre es nur, um mit Elementen kleinerer Durchmesser auszukommen – wird weiterhin laut vernehmbar sein. Schon heute sind Porzellane mit bis 50% Korund und entsprechend hohen mechanischen Festigkeiten erhältlich. Als Endglied dieser Entwicklungsreihe ist Sinterkorund mit praktisch 100% Al_2O_3 schon längst bekannt. Dieser Werkstoff ist heute allerdings erst zu Körpern bescheidener Abmessungen verformbar. Die technologische Lücke, welche im Bereich grosser Körper mit hohem Korundgehalt und grosser mechanischer Festigkeit noch klafft, wird wahrscheinlich bald geschlossen werden können, weil neue Formgebungsverfahren, vor allem das isostatische Pressen, Erfolg versprechend zur Produktion solcher Sonderporzellane herangezogen werden.

Temperaturwechselbeständigkeit

Sucht man nach praktischen Möglichkeiten zur Verbesserung der Temperaturwechselbeständigkeit des spröden Werkstoffes (Sonderporzellane im weiteren Sinne, also dichtgebrannte keramische Massen), so darf man sich in erster Annäherung durch die bekannte Formel leiten lassen, welche *Winkelmann* und *Schott* für die Resistenz gegen thermische Beanspruchung von Glaskörpern gegeben haben:

$$R = \frac{\sigma_z}{\beta E} \sqrt{\frac{\lambda}{s\,c}}$$

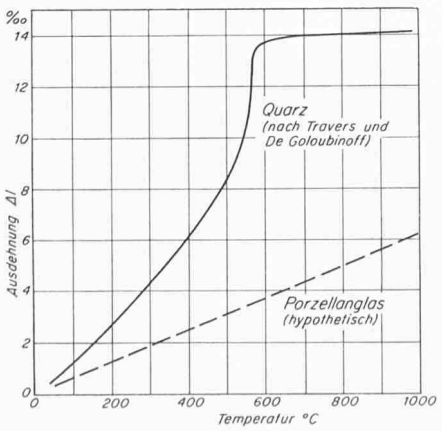

Bild 7. Thermische Dehnung von Quarz- und Porzellan-Glasgrundmasse, Dilatationskurven

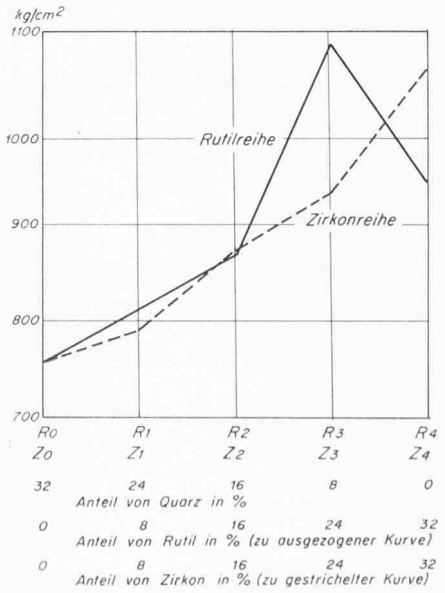

Bild 8. Biegefestigkeit als Funktion der mineralogischen Zusammensetzung

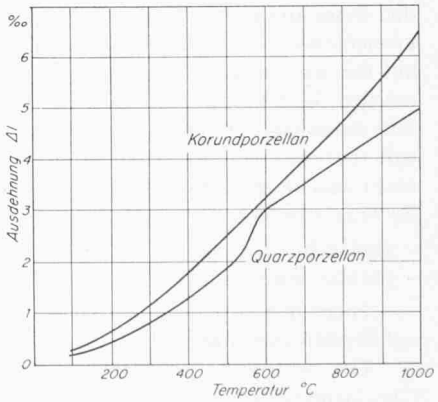

Bild 9. Thermische Dehnung von Quarzporzellan und Korundporzellan, Dilatationskurven

Darin bedeuten:

- R Resistenz gegen thermische Beanspruchung
- σ_z Zulässige Zugbeanspruchung
- β Linearer thermischer Wärmeausdehnungskoeffizient
- E Elastizitätsmodul
- λ Wärmeleitzahl
- s Spezifisches Gewicht
- c Spezifische Wärme

Die physikalischen Grössen unter den obgenannten, die in günstigem Sinne beeinflusst werden können, sind vor allem der thermische Ausdehnungskoeffizient, der möglichst niedrig sein sollte; ferner die (möglichst grosse) Wärmeleitzahl.

Schon früh sind beispielsweise im Bereich des Laborporzellans (Glühtiegel, Abdampfschalen usw.) noch heute gültige Verwirklichungen erreicht worden. Solche Sonderporzellanmassen sind einmal reich an Tonsubstanz; ihr Versatz ist kaolinreich. Quarz befindet sich zwar ebenfalls im Mineralgemenge, doch sorgt man durch zweierlei Massnahmen dafür, dass er sich nach dem Brand nicht mehr im Scherben befinden kann:

- durch hohen Ausmahlungsgrad des Quarzes (0 bis 10 mμ) und
- durch eine hohe Brenntemperatur (etwa 1500 °C).

Auf diese Weise wird der Quarz vollständig im Alkalialumosilikatglas der Grundmasse aufgelöst. Der Wärmeausdehnungskoeffizient des Werkstoffes wird dadurch zweierlei Einflüssen ausgesetzt; durch beide wird er verringert:

- der hohe Ausdehnungskoeffizient des fehlenden Quarzes und sein Volumensprung bei der α-β-Modifikationsänderung können sich im Werkstoff nicht auswirken;
- die Anreicherung des Grundglases an SiO_2 ergibt erfahrungsgemäss eine wesentliche Senkung des Wärmeausdehnungskoeffizienten (das Endglied, reines Kieselsäureglas, weist einen solchen von $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ auf).

Der thermische Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 1000 °C liegt denn auch für eine gute Glühtiegelmasse bei $3{,}5 \cdot 10^{-6}$ und nicht bei 4,8 bis $5{,}5 \cdot 10^{-6}$ wie für gewöhnliches Geschirrporzellan.

Zwei weitere frühere Versuche – diesmal auf dem Gebiet des Steinzeugs –, dichte temperaturwechselbeständige keramische Massen zu erzeugen, seien hier erwähnt:

- In einem Falle wurde zur Herabsetzung des Wärmeausdehnungskoeffizienten anstelle von Quarz gemahlenes Kieselsäureglaskorn dem Versatz beigegeben. Der Erfolg dieser Massnahme war kein durchschlagender, und zwar aus zwei Gründen:
  - Das Kieselsäureglas wandelte sich in der Aufheiz- oder Abkühlphase des keramischen Brandes teilweise in Quarz oder Cristobalit um.
  - Wo Kieselsäureglaskorn erhalten blieb, kam es infolge der weit grösseren Schrumpfung der Grundmasse bei der Abkühlung zur Bildung sehr ausgeprägter Gefügerisse und damit zu einer erheblichen Schwächung des Scherbens.
- Ein weiterer Versuch zur Entwicklung einer temperaturwechselbeständigen Steinzeugmasse bestand im Einbau einer gut wärmeleitenden Komponente, nämlich von metallischem Silizium, in den Versatz. Die erhöhte Wärmeleitzahl blieb im Sinne von Winkelmann und Schott nicht ohne Erfolg.

Neuere temperaturwechselbeständige Porzellan-Sondermassen fussen auf dem ausnehmend niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten des Minerals Cordierit. Sie sind versatzmässig – Magnesiumoxid wird als Talk beigegeben – so konzipiert, dass während des Brandes oder während der anschliessenden Kühlphase Cordierit entsteht. Der im System SiO_2 – Al_2O_3 – MgO den Chemismus des Versatzes charakterisierende Punkt fällt vorzugsweise nicht mit dem Cordieritpunkt zusammen, liegt aber im Feld der Erstausscheidung Cordierit. Unter dem Polarisationsmikroskop sind Cordieritkristalle ersichtlich (Bild 10); diese sind auch röntgenometrisch nachweisbar. Ob während des Prozesses der keramischen Scherbenbildung Cordierit nur als Neukristallisation aus flüssiger Phase entsteht, ist fraglich; wahrscheinlich findet auch Festkörperreaktion im sehr feinkörnigen Gemenge statt.

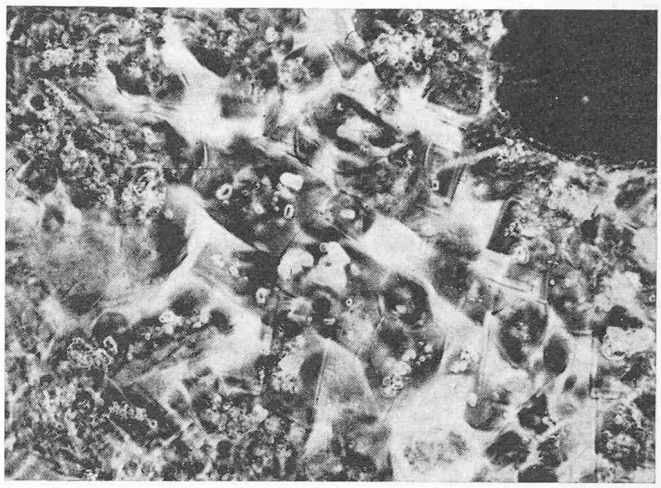

Bild 10. Sonderporzellan unter dem Polarisationsmikroskop 500x. Cordierit-Kristalle, welche am Gefüge einen hohen Anteil haben, von Silikat-Grundglas zusammengekittet

Das Ergebnis ist jedenfalls ein dichtgesinterter, porzellanähnlicher Werkstoff, ausgezeichnet durch einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von nur 1,5 bis $2 \cdot 10^{-6}$. Daraus hergestelltes kochfestes Geschirr darf unmittelbar auf eine Gasflamme oder eine elektrische Heizplatte gestellt werden.

Noch bessere Möglichkeiten, nämlich die Schaffung eines keramischen Werkstoffes mit dem Ausdehnungskoeffizienten = 0 – und damit absoluter Temperaturwechselbeständigkeit – bergen gewisse Mineralien der Lithium-Aluminiumsilikat-Reihe. β-Spodumen z. B. zeigt bei Erwärmung ein Oszillieren seiner Abmessungen: Dehnung und Kontraktion halten sich (stets in der Nähe der 0-Achse) die Waage. Poröse keramische Werkstoffe auf dieser Basis (z. B. im Leichtmetall-Kokillenguss) sind schon seit den fünfziger Jahren bekannt.

Dichte Werkstoffe mit den genannten Eigenschaften jedoch konnten bis heute erst durch Auskristallisation aus getemperten Gläsern industriell erzeugt werden. Hier besteht also vorerst die Bindung an die Glastechnologie mit ihren Vorzügen und Nachteilen. Die keramische Lösung ist noch dadurch behindert, dass beim Dichtbrennen entsprechender Massen das sich aus den Lithium-Alumosilikat-Kristallen bildende (Li-Al-Silikat-)Glas sprunghaft die Dehnungsinertie gegen eine ausgesprochen hohe Wärmedehnung vertauscht. Das technologische Problem besteht also darin, die Dichtsinterung mit einem Minimum an Glasbildung und einem Maximum an Lithium-Alumosilikat-Kristallen zu erreichen. Ob dies durch hohe Verdichtung der Werkstücke schon vor dem Brand (etwa durch isostatisches Pressen) und sehr exakte Brandführung möglich ist, wird erst die Zukunft lehren.

Adresse des Verfassers: *Dr. René Masson*, 4900 Langenthal, Gartenstrasse 7.