

Über die Alterung thermisch beanspruchter, dichter keramischer Massen

Autor(en): **Masson, R.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen
= Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie**

Band (Jahr): **28 (1948)**

Heft 1: **Festschrift P. Niggli zu seinem 60. Geburtstag den 26. Juni 1948**

PDF erstellt am: **17.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-23042>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Über die Alterung thermisch beanspruchter, dichter keramischer Massen

Von *R. Masson*, Neuhausen

I. Einleitung

Dichte keramische Massen erfahren zuweilen, wenn sie häufigen Temperaturwechseln ausgesetzt sind, Veränderungen, deren Summe als Alterung bezeichnet werden kann. Von den Alterungs-Erscheinungen sind dabei nur wenige augenfällig und daher bekannt.

Ein feuerfester Porzellantiegel, beispielsweise, mag einige hundert Mal ein Versetzen in glühenden Zustand und nachfolgende Abkühlung aushalten, ohne dass makroskopisch irgendwelche Veränderung feststellbar wäre; aber bei einer nächsten Beanspruchung gleichen oder sogar geringeren Grades springt er.

Oder: Es kommt vor, dass eine Wanne aus hochwertigem Steinzeug während vielen Jahren durch stossweise Aufnahme von siedenden Flüssigkeiten und nachfolgende rasche Abkühlung thermisch beansprucht wird, ohne Schaden zu nehmen. Plötzlich aber springt sie ohne ersichtlichen Grund.

Experimente bestätigen die beiden oben erwähnten Beispiele, denen sich aus der Praxis viele ähnliche anreihen lassen. Es geht daraus hervor, dass die betreffenden, andauernd thermisch beanspruchten keramischen Körper schliesslich den konstanten Beanspruchungs-Bedingungen in einem Zustand begegnen, in welchem sie diesen nicht mehr gewachsen sind. Die Körper müssen also eine Veränderung erfahren haben.

Mit Absicht wurden als Beispiel Porzellan und Steinzeug genannt, sind dies doch die bei weitem verbreitetsten dichten keramischen Massen. Auf diese beiden Produkte bezieht sich denn auch vor allem die vorliegende Arbeit, deren Inhalt jedoch sinngemäss auf andere dichte keramische Waren wie Steatit, Spezialsintermassen u. a. ausgedehnt werden kann.

F. SINGER (1) hat zuerst auf die Alterungs-Erscheinungen an keramischen Materialien aufmerksam gemacht und gezeigt, worin

einige Veränderungen bestehen können. Die verflossenen 30 Jahre haben in der Kenntnis der Werkstoffe, die auch der Keramik zugrundeliegen, grosse Fortschritte gebracht: der Feinbau der Kristalle und neuerdings der technischen Gläser ist weitgehend geklärt, was auch das Verständnis ihrer Eigenschaften ungemein gefördert hat. Grundlegende Arbeiten und buchmässige Zusammenfassungen verdanken wir u. a. P. NIGGLI (2) und E. BRANDENBERGER (3).

Unter diesen Umständen erscheint es interessant, unter Berücksichtigung des mineralogischen Aspektes das Problem der Alterung in obigem Sinne etwas näher zu betrachten.

II. Die wichtigsten Spannungen im keramischen Körper

Zunächst ist in mechanischer Hinsicht offenbar, dass im Augenblick des „Springens“ eines thermisch beanspruchten Körpers, die Zugfestigkeit des betreffenden Materials von einer Zugspannung lokal übertroffen wird¹⁾. Solche Zugspannungen entstehen, wenn ein spannungsfreier Körper ungleichmässig erwärmt oder abgekühlt wird, also bei jeder raschen Temperaturänderung, da diese praktisch nie den ganzen Körper völlig gleichmässig erfassen kann.

Im übrigen sind nach W. STEGER (4) an keramischen Körpern folgende Spannungen zu unterscheiden:

1. Wärmespannungen:

- a) vorübergehende; „bei ungleichmässiger Erwärmung oder Abkühlung eines Körpers auftretend“;
- b) bleibende, „die auch im gleichmässig temperierten Körper vorhanden sein können“. Sie entstehen z. B. da, wo glasige Bestandteile enthaltende keramische Körper nach dem Brand rasch und ungleichmässig gekühlt werden.

2. Gefügespannungen. Diese sind auf verschiedene Ursachen zurückzuführen, etwa auf:

- a) Inhomogenität der Mischung;
- b) verschiedene Wärmeausdehnung der Gefügebestandteile;
- c) Konzentrationsunterschiede in der Glaskomponente.

¹⁾ Auch Scherspannung mag in seltenen Fällen zum Bruch führen, während eine Zerstörung infolge Überschreitens der Druckfestigkeit für keramische Körper undenkbar ist: Zug- und Druckspannung treten immer miteinander gekoppelt auf; die Druckfestigkeit ist aber in jedem Fall grösser als die Zugfestigkeit.

Zu 2b ist zu bemerken, dass unterschiedliche Wärmeausdehnung nicht allein durch verschiedene Gefügebestandteile bedingt ist, sondern schon in der einzelnen nichtkubischen kristallinen Komponente als Anisotropie-Effekt zur Geltung kommt. — Als weitere mögliche Ursache von Gefügespannungen sind denkbar:

- d) Modifikationsänderung
- e) Entglasung
- f) Sammelkristallisation.

Von den obigen Möglichkeiten der Spannungsbildung ist zunächst die unter 1a genannte mit dem Begriff der thermisch bedingten Alterung im Sinne der Einleitung eng verknüpft. Wir wollen daher vor allem die körperlich-mechanischen, dann die gefügelich-mineralogischen Vorgänge beim Auftreten von vorübergehenden Wärmespannungen etwas näher untersuchen.

III. Temperaturwechselbeständigkeit und Wärmespannungen

Dem komplexen Mechanismus der Beanspruchung keramischer Körper durch Temperaturwechsel wurde bisher wenig Beachtung geschenkt. Unter zweckdienlicher Vereinfachung kann immerhin abgeleitet werden (5, 6), dass für die Längs-Zugspannung σ , welche in einem an beiden Enden fest eingespannten Stab aus keramischem Material infolge von Abkühlung entsteht, die Beziehung gilt

$$\sigma = E \cdot \beta \cdot \Delta t,$$

worin E der Elastizitätsmodul, β der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient des Materials und Δt die Temperaturdifferenz sind. In diesem Sinne weisen die Stäbe mit möglichst hoher Zugfestigkeit Z und möglichst kleinem Elastizitätsmodul und kleinem Wärmeausdehnungskoeffizienten die beste Temperaturwechselbeständigkeit W auf.

$$W = \frac{Z}{E \cdot \beta} \text{ ist dann maximal gross.}$$

In der Praxis wird jedoch nicht ein begrenzter Teil eines keramischen Körpers gleichmässig erwärmt oder abgekühlt, sondern dem Körper wird lokal eine bestimmte Wärmemenge zugeführt (oder entnommen). Für dessen Wärmewechselbeständigkeit ist es nun auch von Bedeutung, wie rasch die zusätzliche Wärmemenge (resp. der Wärmeverlust) gleichmässig verteilt werden kann. Dies ist eine

Frage der Temperaturleitfähigkeit $\frac{\lambda}{s \cdot c}$, worin λ die Wärmeleitzahl, s das Raumbgewicht und c die spezifische Wärme bedeuten. So darf für die Temperaturwechselbeständigkeit dichter keramischer Materialien aus theoretischer Erwägung eine ähnliche Formel postuliert werden, wie sie F. WINKELMANN und O. SCHOTT (7) schon 1894 für die Gläser auf empirischem Wege gefunden haben:

$$R = \frac{Z}{E \cdot \beta} \sqrt{\frac{\lambda}{s \cdot c}}$$

Die Diskussion dieser Formel zeigt, dass es genügen würde, nur eine ihrer fünf Glieder extremen Werten entgegenzuführen, um zu absoluter Beständigkeit gegen Wärmeschock zu gelangen: praktisch unendlich grosse Zugfestigkeit oder Wärmeleitzahl, praktisch unendlich kleine Werte für Elastizitätsmodul oder Wärmeausdehnungskoeffizient oder Wärmekapazität ($s \cdot c$) würden hiezu genügen. — Alle die genannten Grössen sind jedoch für dichte keramische Massen nur innerhalb relativ eng begrenzter Gebiete variabel, und temperaturwechselbeständige Massen entstehen in der Regel nur, wo es gelingt, mehrere derselben in günstigem Sinne zu beeinflussen.

Die Formel von WINKELMANN und SCHOTT bezieht sich auf die Temperaturwechselbeständigkeit von Gläsern. Sie gilt nach obigen Überlegungen auch für die Temperaturwechselbeständigkeit von keramischen Körpern, insoweit diese durch Wärmespannungen im Sinne von STEGER (siehe oben) beeinflusst wird. Es ist jedoch zu bedenken, dass im keramischen Material auch die Gefügespannungen wichtig werden können, wie später noch zu erläutern sein wird. Je weniger dies infolge der stofflichen Beschaffenheit der Fall ist, umso ausschliesslicher gilt obige Formel auch für die Temperaturwechselbeständigkeit des keramischen Werkstoffs. Praktisch kommt ihr in den allermeisten Fällen überragende Bedeutung zu, und sie fördert auch das Verständnis des Kräftespiels in einem ungleichmässig erwärmten oder gekühlten keramischen Körper.

IV. Durch (Wärme-)Spannung erzeugte Körperdeformationen

Nachdem feststeht, dass infolge von Temperaturschwankungen im keramischen Körper Spannungen entstehen, stellt sich die Frage nach den Veränderungen, die diese bei oftmaliger gleichartiger Wiederholung am Körper hervorrufen können. Denn diese Veränderungen sind es ja notwendigerweise, welche, wie eingangs erwähnt,

für die sonst unerklärliche schliessliche Zerstörung des Körpers verantwortlich sein müssen.

Sehr aufschlussreich sind in dieser Beziehung die kürzlich bekannt gewordenen Untersuchungen von M. LASSETTRE und J. O. EVERHART (8) über die Beziehungen zwischen Spannung σ (Stress) und Deformation ε (Strain) von dichten keramischen Materialien. Es liegen ihnen sehr genaue Messungen mit verfeinertem elektromechanischem Verfahren zugrunde, die zur Hauptsache folgende Resultate liefern:

Das Stress-Strain-Diagramm der Beziehung $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ (Hookesches Gesetz) ist vom Typus der Fig. 1, charakterisiert durch allge-

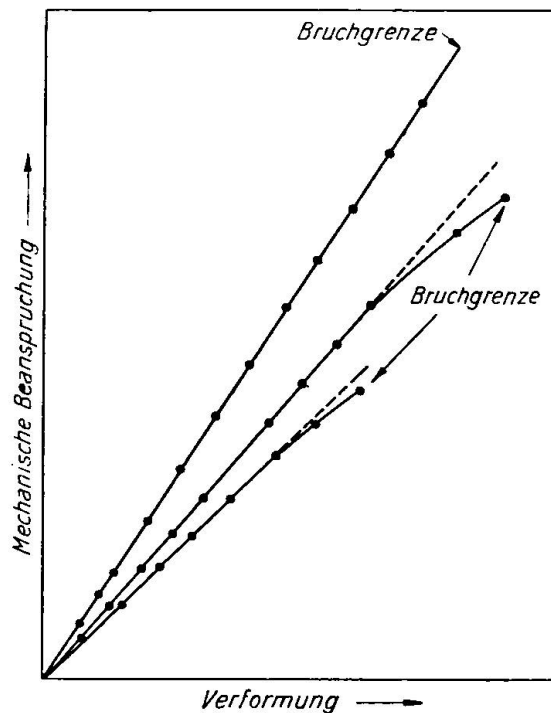


Fig. 1. Stress-Strain-Diagramm einer bei verschiedenen Hitzegraden dichtgebrannten Steinzeugmasse (nach LASSETTRE und EVERHART)

mein grossen Proportionalitätsbereich. Proportionalitätsgrenze und Bruchgrenze liegen für gleich zusammengesetzte Massen umso näher beisammen, je höher die Brenntemperatur und damit der Dichtsinterungs- oder Verglasungsgrad ist; sie können auch in einem Punkt zusammenfallen. Für höher gebrannte Massen ist E grösser (verlaufen die Äste steiler) als für niedriger gebrannte Massen gleicher Zusammensetzung.

Als Abweichung vom idealen elastischen Verhalten wurde bei besonders Versuchen ein zeitliches Nachhinken der Deformation hinter der Belastung festgestellt. Diese Hysterese kommt in Fig. 2 zum Ausdruck, welche als Funktion der Zeit die Verbiegung eines Stabes aus Geschirr-Porzellan bei plötzlicher Belastung auf 50 % der Bruchspannung zeigt: der augenblicklichen elastischen Deformation folgt eine schwache weitere Zunahme, die sich über viele Stunden hinzieht. Im Moment der Entlastung weicht die Deformation zum grossen Teil; ein kleiner Betrag verschwindet nur ganz allmählich, und ein beträchtlicher Rest bleibt bemerkenswerterweise als dauernde Deformation erhalten.

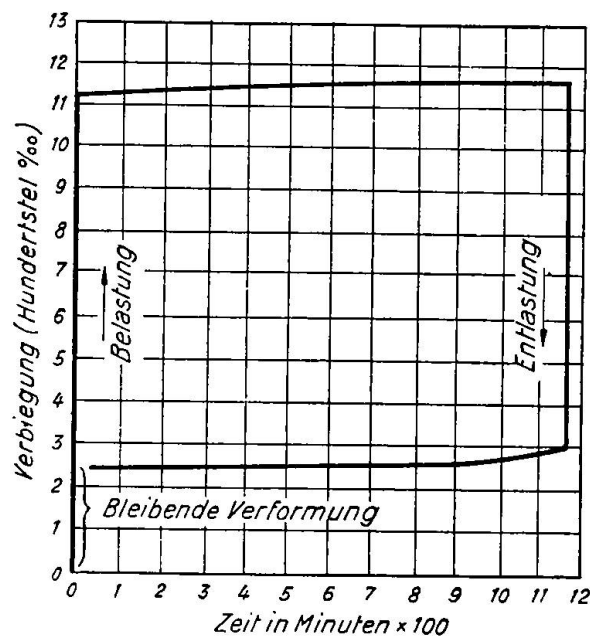


Fig. 2. Hysterese der Verformung und bleibende Deformation bei Dauerbelastung. Geschirrporzellan; Belastung ca. 50 % der Bruchbelastung (nach LASSETRE und EVERHART)

Bleibende Deformation entsteht jedoch nicht nur bei langdauernder Belastung: Fig. 3 zeigt für einen bis unterhalb der Proportionalitätsgrenze mit normalem Steigerungstempo belasteten Körper aus Geschirr-Porzellan einen Hysterese-Effekt in der Rückbildung der Deformation unmittelbar nach Entlastungsbeginn und eine deutliche bleibende Deformation. Diese ist allgemein für niedrig gebrannte Massen grösser als für hoch gebrannte, nach Beanspruchung bis über die Proportionalitätsgrenze grösser als bei unterhalb derselben bleibender Belastung. — Die Autoren betonen, dass im Stress-Strain-

Diagramm die zwischen den Ästen für die Belastung und Entlastung eingeschlossene Fläche ein Mass für die dauernd aufgenommene Energie des Probekörpers ist und dass eine grosse Anzahl Wiederholungen in der Beanspruchung zum Bruch führen könnte.

Für unser Problem der Alterung ist die Erkenntnis von grösster Bedeutung, dass vorübergehende Spannungen in dichtem keramischem Material zu bleibender Änderung — Deformation — führen kann.

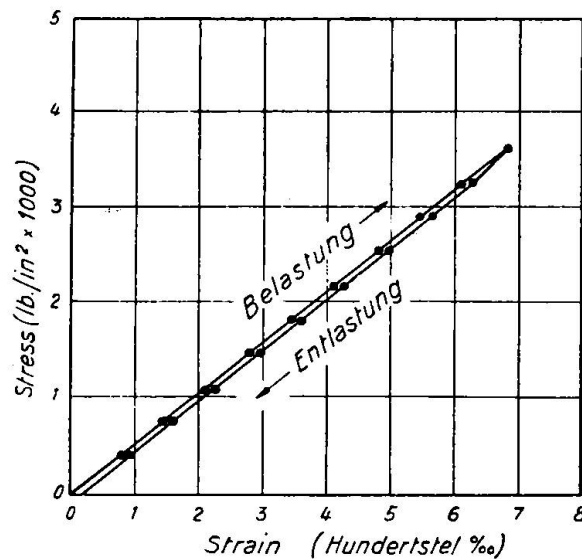


Fig. 3. Stress-Strain-Diagramm für Geschirrporzellan. Bleibende Verformung nach rascher Belastung und Entlastung (nach LASSETTRE und EVERHART)

Bei stets wiederkehrender thermischer Beanspruchung stellen sich, wie eingangs erwähnt, solche Spannungen im keramischen Körper in ständiger Wiederholung ein. Ihre dauernden Folgen sind kleine Deformationen, die dem Körper auch dann erhalten bleiben, wenn die Temperatur wieder normal, die Spannung gewichen ist. Wenn auch diese jeweiligen bleibenden Deformationen sich nicht streng additiv verhalten, so darf doch mit Bestimmtheit eine Überlagerung erwartet werden, derart, dass sich allmählich eine bedeutend verstärkte Deformation ergibt. Daran ist in der Tat nicht zu zweifeln: wiederholte Spannung muss notwendigerweise ähnliche Wirkung haben wie Dauerspannung; der Unterschied ist bloss ein gradueller und hängt vom Grad einer Erholung im Sinne einer Abnahme der bleibenden Deformation zwischen den Belastungsphasen ab.

Die totale bleibende Deformation stellt inbezug auf den ursprünglichen Körper im Normalzustand eine Störung dar, die ihrer-

seits bleibende Spannungen zur Folge haben muss. Übertreffen so entstandene Zugspannungen lokal die Material-Zugfestigkeit, tritt Zerstörung des Körpers ein.

Ein praktisches Beispiel mag dies erläutern:

Der Boden eines zylindrischen, bei Normaltemperatur spannungsfreien Gefässes aus dichtem keramischem Material werde in dauerndem Rhythmus erhitzt und abgekühlt; dabei sei nur eine relativ kleine und zentrale Partie der Bodenfläche den Temperaturwechseln ausgesetzt. Bei Erhitzung entsteht in deren Bereich anstelle der verhinderten Dilatation Druckspannung und — unter entsprechen-

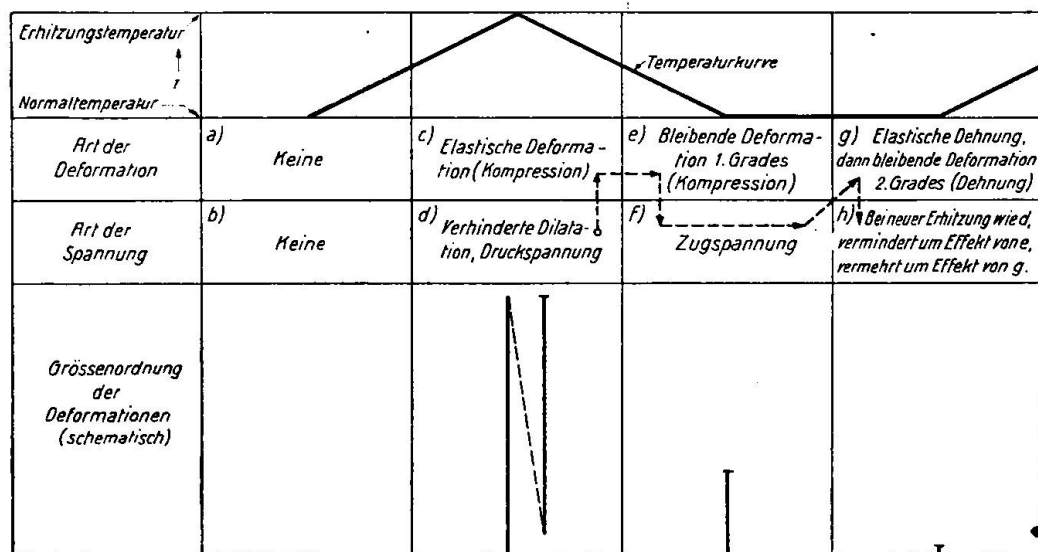


Fig. 4. Beispiel für thermisch bedingte Stress-Strain-Beziehungen, schematisch dargestellt. Die Pfeile deuten die Abhängigkeitsfolge an. Erläuterung im Text.

dem Dickenwachstum des Bodens — Kompression auf eine kleinere Fläche als bei freier Dilatation. Von dieser Deformation bleibt nach der Abkühlung auf Normaltemperatur und dem Weichen der Druckspannung ein kleiner Teil als bleibende Deformation zurück, hier also Flächenmanko. Daraus resultiert in der Ebene des Gefässbodens eine radiale Zugspannung. Temperaturschwankung versetzt das vordem bei Normaltemperatur spannungsfreie Gefäss in gespanntem Zustand. Wiederholung des thermischen Vorganges bewirkt eine Verstärkung der Spannung, die schliesslich so gross werden kann, dass sie die Zugfestigkeit lokal übertrifft, so dass Zerstörung des Gefässbodens eintritt.

Es darf nicht übersehen werden, dass die so resultierende Zugspannung bei Normaltemperatur eine Dehnung des Materials bewirkt, durch die sie selbst zum Teil wieder aufgehoben wird; als bleibende Deformation kommt dabei aber eine Dehnung zustande, die nur einen Bruchteil der sie verursachenden Kompression ausmacht; Fig. 4 mag die dabei herrschenden Grössenverhältnisse schematisch veranschaulichen. Die bleibende Deformation g leitet sich aus der bleibenden Deformation e (resp. aus der dieser proportionalen Zugspannung f) her. Sie ist ihr entgegengesetzt, aber von kleinerer Grössenordnung. Es kann daher niemals e durch g stark beeinträchtigt oder gar aufgehoben werden.

Zu beachten und weiter unten zu erläutern ist auch folgendes: die bei relativ hoher Temperatur erfolgenden Deformationen erfahren infolge erhöhter Beweglichkeit des Materials eine Verstärkung, die bei relativ tiefer Temperatur erfolgenden Strains dagegen Abschwächung. In unserem Beispiel bedeutet dies, dass die Deformation c und damit die bleibende Deformation e dadurch verstärkt werden, dass sie bei Erhitzungstemperatur entstehen; für die elastische und die bleibende Dehnung g , die bei Normaltemperatur entstehen, ist dies dagegen nicht der Fall. Die an sich schon eine Ordnung höheren Deformationen c und e werden auch in diesem Sinne relativ zu den Deformationen unter g nochmals verstärkt.

V. Bleibende Deformationen an Gefügebestandteilen

Bisher war von den bei thermischer Beanspruchung dichter keramischer Körper auftretenden mechanischen Vorgängen und von den äusseren Veränderungen die Rede, welche diese Körper dabei erleiden. Nun interessiert aber auch die Frage nach den Veränderungen, welche die einzelnen Bausteine sowie die Textur bei diesen Formänderungen des Gesamtkörpers erfahren. Die Frage ist in der Keramik neu und kaum je angegangen worden. Dem Mineralogen und Petrographen dagegen ist sie — freilich in einem ganz andern Masstab — vertraut: Die Art und Weise, wie ein natürlicher Gesteinskörper durch gerichteten Zug oder Druck — einen Stress — deformiert wird, die Veränderungen, welche die ihn aufbauenden Mineralien und ihre Verbandsverhältnisse erfahren, sind Gegenstand klassischer Untersuchungen geworden [P. TERMIER (9), P. NIGGLI (10), B. SANDER (11) u. a.]. Angewandte Mineralogie hilft auch uns — in vorläufiger Ermangelung direkter Beobachtungen — die Frage prin-

zipiell abzuklären, die für das Problem der Alterung im erwähnten Sinne wichtig ist und lautet:

Welche Veränderungen des Mineralbestandes und der Textur (des räumlichen Gefüges) liegen der von einem Stress verursachten bleibenden Deformation eines dichten keramischen Körpers zugrunde?

Tatsächlich ist ja die Deformation eines heterogenen Körpers denkbar als die Summe der Deformationen und der Verschiebungen seiner Bauelemente. — Die Bauelemente der uns interessierenden keramischen Stoffe sind von beschränkter Mannigfaltigkeit, die sich einteilen lässt in die beiden Sammelgruppen der kristallinen und der glasigen Komponenten, deren prozentuale Anteile in sehr weiten Grenzen schwanken. Steatit besteht beispielsweise oft fast nur aus kristalliner Phase (neugebildetem Klinoenstatit und Cristobalit); in vielen Steinzeugmassen überwiegt der kristalline Anteil (Reliktminerale: Quarz, Feldspath, Korund u. a.; Neubildungen: Mullit, Sillimanit, Cristobalit u. a.) über immerhin sehr bedeutende glasige Komponenten, während in andern umgekehrtes Verhältnis oder Gleichgewicht herrscht. Im Porzellan endlich schwimmen meist kristalline Relikte oder Neubildungen in einer \pm deutlich überwiegenden Glasgrundmasse.

Wie den ganzen Körper, so zwingt der Stress auch dessen kristalline und glasige Komponenten zur Anpassung: sie erleiden Deformationen und räumliche Verschiebungen. Von diesen interessieren hier nur die, welche nach dem Weichen des Stresses erhalten bleiben, also eine bleibende Veränderung bewirken. Im folgenden sollen die hierzu bestehenden Möglichkeiten einzeln aufgezählt werden.

1. Bleibende Deformationen an Kristallen

Auf gerichtete mechanische Beanspruchung reagieren Kristalle bekanntlich, abgesehen von der elastischen Deformation, auf zwei prinzipiell verschiedene Arten: durch plastische oder kataklastische Deformation.

Unter plastischer Deformation versteht man die Fähigkeit eines Kristalles, durch innere Translation seine Form unter Beibehaltung seines Volumens bleibend zu ändern. Schichten von praktisch unendlich kleiner bis messbarer Dicke werden dabei auf ausgezeichneten Gleitebenen in bestimmten Richtungen gegeneinander verschoben. Die Lage dieser Translationsebenen und -richtungen

gen, die Grösse der Verschiebungen sind nicht beliebig, sondern durch den innern Aufbau der Kristalle, die Raumgitterstruktur, bestimmt. Je nachdem, ob der Schiebungsvorgang zur Identität oder zur Zwillingsstellung des verschobenen Raumgitters führt, spricht man von gewöhnlicher mechanischer Translation oder von Schiebung zur Zwillingsstellung.

Plastische Verformung der kristallinen Bestandteile eines unter Spannung stehenden keramischen Körpers wäre an sich denkbar, da erhöhte Temperatur — die hier oft die Ursache der Spannung ist — die „Plastizität“ solcher Kristalle, die zu dieser Verformungsart neigen, noch zu steigern vermag.

Spröde Mineralien reagieren auf mechanische Beanspruchung normalerweise nicht durch plastische Verformung, sondern durch *Kataklase*, durch Zertrümmerung. Auch hier ist es eine Folgeerscheinung der Raumgitterstruktur, dass bestimmte Ebenen im Kristall zu bevorzugten Spaltflächen werden.

Es ist selbstverständlich, dass das zertrümmerte Mineral eines keramischen Körpers nicht dieselbe Form besitzt wie das intakte Mineral. Auch wenn nach dem Weichen der Beanspruchung, die zur Kataklase führte, der keramische Körper — von einer kleinen bleibenden Deformation abgesehen — makroelastisch seine normale Form zurückerlangt und die mikroklastischen Mineralbruchstücke dadurch in ihre frühere Lage gerückt werden, erfolgt diese Bewegung doch nicht vollständig: das zerstörte Kristallgitter kann nicht wieder hergestellt werden, die Trümmer fügen sich nicht völlig lückenlos aneinander. Hauptsächlich aber ist bei periodischer Wiederholung solcher kleiner Bewegungen der Kristalltrümmer die Möglichkeit zu Verdrehungen und Verkeilungen derselben gegeben.

2. Bleibende Deformation der Glaskomponente

a) Glasstruktur und plastische Deformation

Es ist bekannt, dass technisches Glas schon bei normaler Temperatur unter Einwirkung mechanischer Beanspruchung bleibend verformt werden kann. O. KÖRNER und H. SALMANG (12), beispielsweise, stellten experimentell die allmähliche Durchbiegung eines sich unter Dauer-Biegebelastung befindenden Glasstabes fest. — Nach SPENCER (13) bog sich ein 110 cm langes Glasrohr unter Biegebelastung in fünf Jahren um 9 mm durch.

Auch hier ist die Kenntnis der Struktur der technischen Gläser der Schlüssel zum Verständnis dieser Erscheinungen. Seit

den grundlegenden Arbeiten von G. TAMMANN (14) haben sich viele Autoren damit beschäftigt; eine Zusammenstellung der Forschungsergebnisse gab W. EITEL (15). Die heutigen Anschauungen über die Glasstruktur gehen auf W. H. ZACHARIASEN (16) zurück. In der Formulierung von E. BRANDENBERGER (3, 17) sind Gläser echt-amorphe feste Stoffe, die sich aus dreidimensionalen pseudokristallinen Atomverbänden aufbauen. Diese letzteren setzen sich wie kristalline Verbände vor allem aus polyedrischen Koordinationskomplexen XO_z zusammen, worin X als Koordinationszentren wirkende Kationen, O Sauerstoffionen und z die Koordinationszahl bedeuten. Der Aufbau zum räumlich unbegrenzten Verband aus diesen Grundbausteinen erfolgt dadurch, dass ein Teil der Sauerstoffatome als Brücke mehreren Koordinationszentren zugleich angehört. Die echt-kristallinen Atomkonfigurationen sind von periodischer Bauart; sie können durch eine Parallelverschiebung mit sich selbst zur Deckung gebracht werden, sind also durch besondere Symmetrieeigenschaften ausgezeichnet. Pseudokristalline Atomkonfigurationen dagegen sind durch statistisch unregelmässige, daher symmetrielohe Anordnung der Grundbausteine charakterisiert. Unter gewissen Bedingungen sind echt-kristalline Verbände in pseudokristalline Atomkonfigurationen überführbar, ohne dass dabei die Grundbausteine oder die Art ihrer gegenseitigen Verknüpfung verändert werden. Diese Bedingungen sind für monomikte, d. h. aus gleichartigen Grundbausteinen bestehende Verbände die folgenden:

1. Die Grundbausteine XO_z müssen kleines z ($= 3, 4$ oder höchstens 6) aufweisen.
2. Ein O ist höchstens zwei X zugeordnet.
3. Je zwei Grundbausteine XO_z haben nicht mehr als eine Ecke gemeinsam.
4. Mindestens 3 O-Ecken jedes Grundbausteines XO_z sind mit einer Ecke eines andern Grundbausteines verbunden.

Die genannten Bedingungen charakterisieren hier die freie Verknüpfung der Grundbausteine, die kristalline und pseudokristalline Atomkonfigurationen zulässt, während bei starrer Verknüpfung (wo die Grundbausteine vorzüglich Kanten- oder Flächenberührung aufweisen) nur kristalline Struktur möglich ist.

Die Fig. 5 und 6 veranschaulichen das Verhältnis von kristalliner zu pseudokristalliner Form des Atomverbandes bei freier Verknüpfung. Die Anordnung der Bauelemente gemäss Fig. 6 ist, ins Räumliche ergänzt, für die Gläser typisch. Grundbausteine und Art

ihrer gegenseitigen Verknüpfung sind darin gleich wie in der kristallinen Form, und einzig dem Verlust der Symmetrie des gesamten Verbandes sind die tiefgreifenden Gegensätze der Eigenschaften zuzuschreiben, welche die Gläser von den Kristallen trennen.

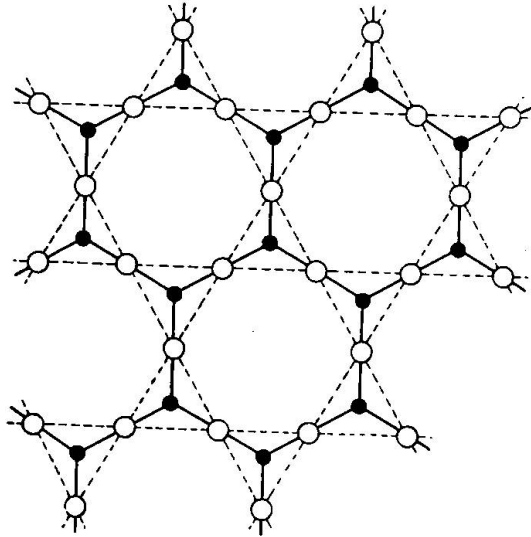


Fig. 5. Zweidimensional unbegrenzter Atomverband mit freier Verknüpfung der Grundbausteine in regelmässig-periodischer (kristalliner) Form (nach BRANDENBERGER)

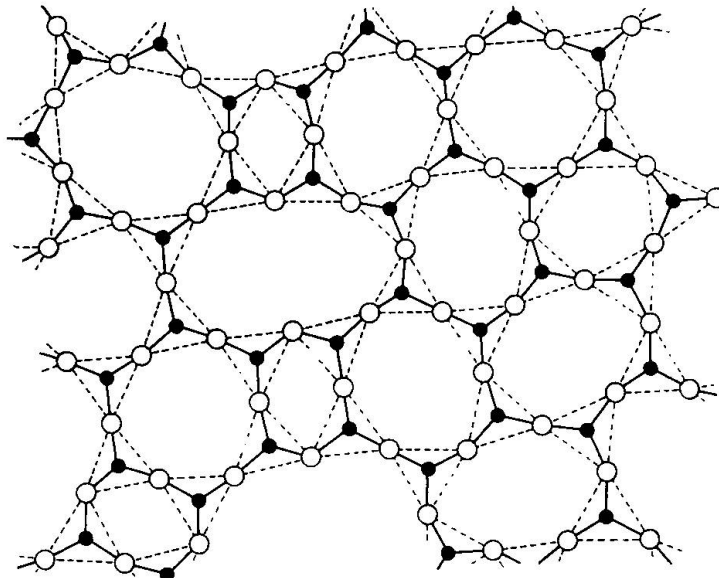


Fig. 6. Derselbe Atomverband wie in Fig. 5, jedoch in statistisch-unregelmässiger (bloss pseudokristalliner) Form (nach BRANDENBERGER)

So ist auch die Art der bleibenden Verformung von Kristallen durch Gleitung und Schiebung grundverschieden von einer Verformung der Gläser. Im ersten Fall lassen die Translations- und Schiebungsvorgänge die Atomkonfiguration als solche unverändert und damit auch die Grundbausteine einer Struktur in unveränderter Lage zueinander. — Bei den Gläsern hingegen nehmen die Grundbausteine im Gesamtverband eine freiere Lage ein. Sie sind an keine starre Ordnung gebunden und erfüllen den Raum nicht gleichmässig. Daraus ergibt sich eine Möglichkeit zur bleibenden Deformation von Gläsern durch Stress-Wirkung: sie liegt in einer Verschiebung der

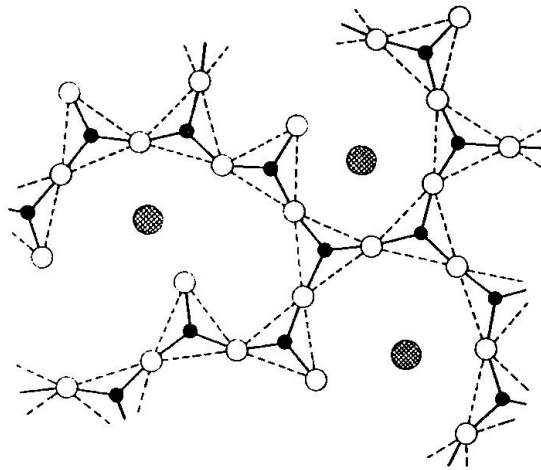


Fig. 7. Monomiktes Glas zweiter Ordnung (nach BRANDENBERGER, Grundlagen der Werkstoffchemie)

räumlichen Anordnung der Grundbausteine — der Koordinationspolyeder — unter Wahrung der Identität derselben. Der Widerstand gegen eine Deformation hängt von der „Verstreuung“ der Grundbausteine der verschiedenen Strukturen ab. Was darunter zu verstehen ist, zeigt am besten die Gegenüberstellung der Fig. 6 und 7. Fig. 6 veranschaulicht, räumlich ergänzt, die Struktur reinen Kieselglases, worin alle O-Atome Brückenatome zwischen zwei SiO_4 -Tetraedern sind. In Fig. 7 dagegen, die ein sogenanntes monomiktes Glas zweiter Ordnung, beispielsweise Alkalisilikatglas, darstellt, gehören eine gewisse Anzahl Sauerstoffatome nur einem Tetraeder an. Die sich dadurch ergebende Auflockerung des Gefüges muss eine Verstärkung der Möglichkeit bleibender Verformung zur Folge haben.

Grösstes Interesse verdient in diesem Zusammenhang auch die von A. SMEKAL (18) eingehend begründete Theorie der Wirkung von

Kerbstellen, d. h. von beliebigen Inhomogenitäten, etwa Hohlräumen oder Fremdstoffeinschlüssen, in festen Körpern. Unter Kerbwirkung versteht dieser Autor das Entstehen von Spannungssteigerungen in der Umgebung jeder Inhomogenität bei elastischer Anspannung des Körpers. An solchen Stellen nehmen beispielsweise Zerreißvorgänge ihren Anfang, und Kerbwirkung ist für die Differenz zwischen der (grösseren) „molekularen Zerreißfestigkeit“ und der (kleineren) „technischen Zerreißfestigkeit“ verantwortlich. — Thermische Erscheinungen vermögen oberhalb des Temperaturbereiches des ideal spröden Verhaltens diese lokalen Spannungskonzentrationen noch zu vergrössern. Die dabei entstehenden Veränderungen der Kerbstellen „sind unelastischer Natur und daher als molekulare plastische Formänderungen anzusprechen“. Gelingt es, im gesamten Körper auf Kerbstellenveränderungen zurückgehende Deformationen zu erzeugen, sind schliesslich auch makroskopisch-plastische Verformungen zu erwarten.

Für Gläser scheint ein schlüssiger Beweis vorzuliegen, dass plastische Deformation tatsächlich mit Kerbstellenveränderungen verbunden ist oder sein kann. SMEKAL wirft daran anschliessend die Frage auf, ob dies nicht auch für die Kristallplastizität der Fall sei. Er stützt sich dabei auf verschiedene Erscheinungen, die insgesamt aber noch zu wenig abgeklärt sind, als dass die Frage beantwortet werden könnte. Immerhin ist damit die Möglichkeit angedeutet, dass die Plastizität aller Festkörper, ob kristalliner oder pseudokristalliner Struktur, entgegen bisherigen Auffassungen eine gemeinsame Grundlage habe.

b) Einfluss der Temperatur

Das den Gläsern eigentümliche Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur ist bekannt. Je nach der temperaturbedingten Viskosität wird ein spröder, ein zähflüssiger und ein dünnflüssiger Zustand unterschieden. Die Grenze zwischen dem dünnflüssigen (Schmelzfluss) und dem zähflüssigen Zustand wird willkürlich bei der theoretischen Entglasungstemperatur gezogen; die Viskosität und manche anderen Eigenschaften ändern sich hier mit der Temperatur nur langsam. Der Übergang vom zähflüssigen zum spröden Zustand dagegen ist durch einen Knick in der Viskosität-Temperaturkurve und durch plötzliche Änderung vieler Eigenschaften charakterisiert. (Der Wärmeausdehnungskoeffizient beispielsweise ist oberhalb der Übergangstemperatur grösser als unterhalb, was zu Spannungen im relativ schnell abgekühlten Glas führt und der „Wärmevorgeschichte“

der Gläser ihre grosse Bedeutung verleiht.) Man spricht deshalb von einem Transformationsgebiet der Gläser und meint damit, dass eine stoffliche Veränderung der Gläser vor sich gehe. Diese dürfte in strukturellen Vorgängen begründet sein. Man nimmt für die Gläser im Temperaturbereich über dem Transformationsgebiet allgemein „niedrigmolekulare Bauweise“ an, wo somit der für das tiefere Temperaturgebiet gültige allgemeine Eckenzusammenhang der Koordinationspolyeder hinfällig würde. Demgegenüber ist auf eine andere Möglichkeit der Strukturwandlung aufmerksam zu machen, welche die plötzliche Änderung der Viskosität und anderer Glaseigenschaften wohl zu erklären vermöchte: die Deformation der Koordinationspolyeder (der Grundbausteine der pseudokristallinen Struktur), dadurch zustandekommend, dass deren Atome sich von ihrer Ideallage in statistischer Verteilung um grössere oder kleinere Strecken entfernen, ohne dass zunächst die Eckenberührung der Polyeder verlorengeht. Eine solche Struktur heisst nach E. BRANDENBERGER (3) quasi-pseudokristallin, wenn sie sich, wie in unserem Fall, von einer pseudokristallinen Atomkonfiguration ableitet. Das Zutreffen auf den speziellen Fall der Gläser scheint wohl möglich, wenn dieser Autor in allgemeiner Formulierung ausführt:

„Bei Konfigurationen, welche dank der freien Verknüpfung pseudokristallin werden können, ist anzunehmen, dass in der Regel als erstes die kristalline Bauweise der Konfiguration durch eine pseudokristalline abgelöst wird und erst anschliessend (beispielsweise bei noch höheren Temperaturen, oftmals wohl erst in den Schmelzen selber) der pseudokristalline Verband in einen quasi-pseudokristallinen übergeht.“

Zu unserem Grund-Problem, der Deformation der keramischen Glaskomponente durch einen Stress, ist festzustellen, dass die Verformbarkeit in dem Masse steigt, wie die temperaturabhängige Viskosität sinkt. Auch im Bereich der Temperatur unterhalb des Transformationsgebietes der Gläser ist die innere Reibung noch stark von der Temperatur abhängig. Ihr Mass, die Poissenzahl, sinkt schon bei relativ geringer Erwärmung sehr schnell. Die plastische Deformation der keramischen Glaskomponente wird dementsprechend durch Erwärmung begünstigt (ähnlich, wie dies auch für Kristalle gilt). Dies bedeutet, wie schon weiter oben (S. 311) angedeutet wurde, dass in einem keramischen Körper die Deformationswirkung eines durch Erwärmung bedingten Stress' verstärkt, eines bei Abkühlung entstehenden Stress' abgeschwächt wird.

Im Temperaturintervall oberhalb des Transformationsgebietes beginnt der keramische Körper wegen des zähen Fließens seiner Glaskomponente zu erweichen, d. h. der zu einer Deformation notwendige Stress nähert sich mit zunehmender Temperatur immer mehr dem Werte 0. Aufschluss hierüber geben z. B. die Untersuchungen, die K. ENDELL (19) über Torsionserweichung keramischer Materialien unternahm.

Erhitzung über die Transformationstemperatur hinaus bedeutet somit einerseits erhöhte Deformationsmöglichkeit, andererseits ist das Temperaturgebiet der beginnenden Erweichung als „Entspannungsgebiet“ des keramischen Körpers bekannt: gelangt der ganze Körper gleichzeitig in den Zustand beginnender Erweichung, müssen sich alle vorher vorhandenen Spannungen ausgleichen; durch sorgfältige Kühlung ist es möglich, den Körper praktisch spannungsfrei zu erhalten. Im Gebrauch temperaturwechselbeständiger keramischer Geräte kann darauf im allgemeinen keine Rücksicht genommen werden, so dass über die Transformationstemperatur der Glaskomponente (die ENDELL beispielsweise für Porzellan zu 750° — 780° C angibt) erhitzte Körper weniger einer Entspannung als einer verstärkten Deformation unterworfen werden.

VI. Weitere Formen der Alterung

Bis hierher war die Rede von den Alterungserscheinungen keramischer Körper, die durch Wärmespannungen im Sinne von STEGER (S. 304) zustandekommen, sowie von den dabei auftretenden bleibenden Veränderungen am Einzelkristall und an der Glaskomponente. Aber auch die Erscheinungen am Kristallhaufwerk (wie in der Metallographie) und an der Diskontinuitätsfläche Kristall/Glas mit ihren textuellen Verschiebungen gehören in diesen Zusammenhang, sollen hier jedoch nicht eingehend behandelt werden.

Hingegen ist auf einige weitere, wichtige Möglichkeiten der thermisch bedingten Alterung keramischer Massen, die auf dem Entstehen von Gefügespannungen beruhen, kurz hinzuweisen.

1. Setzt sich, wie dies die Regel ist, ein keramischer Körper aus Gefügebestandteilen von verschieden grosser Wärmeausdehnung zusammen, so ist jede thermische Einwirkung mit Spannungsbildung verbunden. Zum Beispiel entsteht zwischen einem Kristall von relativ hoher Wärmedehnung und der ihn umschliessenden und mit ihm versinterten Glasgrundmasse mit kleinerem Ausdehnungskoeffizienten schon während der dem keramischen Brand

folgenden Abkühlung infolge der ungleichen Kontraktion eine Zugspannung, die senkrecht zur Berührungsfläche gerichtet ist [vgl. (6): über die Rolle des Quarzes in temperaturwechselbeständigen Massen]. Der Fall ist möglich und in der Keramik bekannt, dass sich zufolge dieser Zugspannung die Gefügebestandteile voneinander lösen. Für dichte keramische Massen aber genügt charakteristischerweise die Festigkeit der Versinterung, um den Zusammenhang im abgekühlten Körper aufrecht zu erhalten. Sehr wohl denkbar ist aber, dass, infolge von andauernden Temperaturwechseln und der damit verbundenen periodischen Zu- und Abnahme der gefüglichen Zugspannungen²⁾, ein Auseinanderreißen der Gefügebestandteile an der schwächsten Stelle der Versinterung stattfindet. Als Rückwirkung dieser Ermüdungserscheinung auf die mechanischen Eigenschaften des Körpers wäre neben einer Zunahme der Porosität vor allem eine Schwächung der Zugfestigkeit zu nennen, welche in Verbindung mit Zugspannung die Zerstörung des Körpers mitverursachen kann. — Die Temperaturwechselbeständigkeit im Sinne von WINKELMANN und SCHOTT wird durch die obgenannte Gefügeänderung nicht notwendigerweise verschlechtert, da nicht nur die im Zähler der Formel auftretende Zugfestigkeit, sondern auch der Elastizitätsmodul im Nenner verringert wird. — In der Trennung von Gefügebestandteilen liegt ferner eine Möglichkeit zu vermehrter bleibender Deformation des keramischen Körpers unter Stresseinwirkung.

2. Selbst die Grenzfläche zwischen Kristallindividuen gleicher Art ist bei thermischer Einwirkung durch Spannung gekennzeichnet. Ausgenommen sind bloss kubische, sowie nichtkubische, aber in paralleler Orientierung in Kontakt liegende Kristalle. In allen übrigen Fällen bewirkt Temperaturänderung wegen der Anisotropie der Wärmedehnung unterschiedliche Dilatation oder Kontraktion der sich berührenden Flächenelemente, ferner Behinderung der Ausdehnung und des Zusammenziehens einzelner Kristallindividuen, und damit Spannungen. In Metallkörpern können Spannungen dieser Art zu sehr deutlichen Veränderungen führen, wie eine Untersuchung durch W. BOAS und R. W. K. HONEYCOMBE (20) beweist. An ursprünglich spannungsfreien und polierten Kristallhaufwerken des hexagonalen und tetragonalen Systems zeigten sich nach einer Reihe von alternierenden Erwärmungen und Abkühlungen zur Hauptsache folgende Erscheinungen: makroskopisch Aufrauung

²⁾ Auch Druckspannung kann stattfinden, bleibt aber für unser Problem von untergeordneter Bedeutung.

bis feine Aufspaltung der Oberfläche, mikroskopisch plastische Verformung der Einzelkristalle, während für ein kubisches Vergleichsmetall gleiche Behandlung keine Folgen zeitigte. Als Ursachen der genannten Veränderungen sind die im Haufwerk thermisch anisotroper Kristalle bei Temperaturwechsel erzeugten Spannungen zu erkennen. In Anlehnung an gewisse Erscheinungen bei der Zug-Druck-Beanspruchung von Metallen schlagen die Autoren für die Summe der von ihnen beschriebenen Beobachtungen den Ausdruck „thermische Ermüdung“ vor.

Zweifellos kann die thermische Ermüdung im geschilderten Sinne auch in dichten keramischen Körpern als thermisch bedingte Alterung eine Rolle spielen, die prinzipiell umso wichtiger erscheint, je eindeutiger nichtkubische Kristalle darin vorherrschen. Vor allem ist an eine durch Temperaturschwankungen bedingte Auflockerung des Zusammenhangs zwischen den Kristallindividuen und damit an eine Verringerung der mechanischen Festigkeit zu denken; ferner kommt Verformung im mikroskopischen und im makroskopischen Bereich in Frage. — Zunahme der Glaskomponente vermindert diese Wirkungen rasch; sie verschwinden überhaupt, sobald Kristall nicht mehr an Kristall stösst, sondern von Glas umgeben ist.

3. Auch (mit einem Volumeneffekt verbundene) U m w a n d l u n g e n kristalliner oder glasiger Komponenten (z. B.: SiO_2 als β -Quarz, α -Quarz, Cristobalit, Tridymit, Kieselsäure-Glas; Enstatit — Klinoenstatit — Protoenstatit; Disthen — Sillimanit — Andalusit) und Erscheinungen der E n t g l a s u n g können in Wärmewechseln unterworfenen keramischen Körpern vorkommen und zur Auflockerung des Gefüges führen. Deren Folgen für die mechanische Festigkeit und die Temperaturwechselbeständigkeit sind ähnliche, wie unter VI 1 ausgeführt wurde. — Unter Umständen mögen auch R e k r i s t a l l i s a t i o n klastischer oder randlich gestörter Kristalle und S a m m e l k r i s t a l l i s a t i o n im gleichen Sinne wirken.

VII. Schlussbemerkungen

Die vorliegende Untersuchung über die thermisch bedingte Alterung dichter keramischer Körper stützt sich auf die Anwendung einiger älterer und neuerer Erkenntnisse der Mineralogie. Sie bewegt sich unter Vermeidung jeder quantitativen Angabe bewusst im rein prinzipiellen Bereich und will nur Möglichkeiten aufzeigen. Aufgabe der quantitativen Untersuchung ist die Abklärung (sofern die notwendigen, zum Teil sehr feinen Prüfmethode zur Verfügung stehen),

wie weit den Möglichkeiten tatsächliche Vorgänge entsprechen. Daraus dürften sich für die Keramik interessante praktische Anwendungen ergeben.

Résumé

Certains corps de matière céramique vitrifiée résistant bien aux changements de températures sont quelquefois — après avoir subi un grand nombre de chocs thermiques — sujets à une destruction qui ne semble pas motivée à première vue. L'on admet comme cause le „vieillissement“ de la matière.

Ce travail démontre certaines causes des destructions en question: des tensions diverses qui se forment à l'intérieur d'un corps chauffé ou refroidi partiellement résultent des déformations. Les déformations permanentes pouvant affecter le corps en entier ainsi que ses éléments cristallins et vitreux sont déduites des résultats de récentes recherches sur les propriétés mécaniques de corps céramiques et de la connaissance des structures des cristaux et des verres. — Il est démontré comment les déformations permanentes, renforcées par la répétition des chocs thermiques, conduisent à des tensions permanentes, susceptibles de détruire le corps céramique, antérieurement libre de tensions.

Literaturverzeichnis

1. F. SINGER: Alternde und nicht alternde keramische Massen. *Keram. Rdsch.* 38 (1930).
2. P. NIGGLI: *Lehrbuch der Mineralogie: I. Allgemeine Mineralogie*, 2. Aufl. Borntraeger, Berlin 1924.
— *Lehrbuch der Mineralogie und Kristallchemie*, 3. Aufl. Borntraeger, Berlin 1941.
— *Grundlagen der Stereochemie*. Birkhäuser, Basel 1945.
3. E. BRANDENBERGER: *Grundlagen der Werkstoffchemie*. Rascher, Zürich 1947.
4. W. STEGER: Über Wärme- und Gefügespannungen in gebrannten keramischen Massen. *Ber. Deutsch. Ker. Ges.* 15 (1934) 139.
5. R. MASSON: Steinzeug als moderner Werkstoff. *Schweiz. Chem. Ztg.* 16 (1946).
6. — Quelques remarques sur la résistance aux chocs thermiques des grès vitrifiés: l'influence du quartz. *Verre et silicates industriels* 13 (1948).
7. F. WINKELMANN und O. SCHOTT: Über thermische Widerstandskoeffizienten verschiedener Gläser. *Ann. d. Phys. u. Chem.* 51 (1894) 730.
8. M. LASSETTRE and J. O. EVERHART: Stress-Strain Relations in Ceramic Materials. *Journ. Amer. Ceram. Soc.* 29 (1946) 261.

9. P. TERMIER: Sur la genèse des terrains cristallophylliens. C. R. XI. Internat. Geol. Congr. Stockholm I. II. (1910) 587.
10. P. NIGGLI: Die Chloritoidschiefer und die sedimentäre Zone am NO-Rande des Gotthardmassivs. Beitr. zur geol. Karte d. Schweiz, N. F. Bd. 36, Bern 1912.
U. GRUBENMANN und P. NIGGLI: Die Gesteinsmetamorphose. Borntraeger, Berlin 1924.
11. B. SANDER: Geologische Studien am Westende der Hohen Tauern. Denkschrift Wiener Akad. 82 (1911) 257.
— Über tektonische Gesteinsfacies. Verh. Wiener. Geol. Reichsanst. 1912, 249.
12. O. KÖRNER und H. SALMANG: Sprechsaal 65 (1932), 925.
13. SPENCER: Zit. Sprechsal 65 (1932):
14. G. TAMMANN: Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903.
— Aggregatzustände. Göttingen 1921.
— Der Gläszustand. Leipzig 1933.
15. W. EITEL: Physikalische Chemie der Silikate, 2. Aufl. Leipzig 1941.
16. W. H. ZACHARIASEN: Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 3841.
17. E. BRANDENBERGER: Die Konstitution amorph-fester Körper. Schweiz. Arch. 12 (1946) 338.
18. A. SMEKAL: Die Festigkeitseigenschaften spröder Körper. Erg. Exakt. Naturw. 15 (1936) 106.
19. K. ENDELL: Über Verfestigung und Entspannung keramischer Erzeugnisse. Ber. Deutsch. Ker. Ges. 13 (1932) 97.
20. W. BOAS and R. W. K. HONEYCOMBE: The plastic deformation of non-cubic metals by heating and cooling. Proc. Royal Soc. A. 186 (1946) 57.

Laboratorium der Schweiz. Steinzeugfabrik, Schaffhausen.

Eingegangen: 11. Dezember 1947.