

## Steinzeug und Temperaturwechselbeständigkeit

Von Dr. R. MASSON, Langenthal

### Definition

Temperaturwechselbeständig soll eine Steinzeugmasse dann genannt werden, wenn sie, vermöge besonderer physikalischer Eigenschaften, die Herstellung von Körpern ermöglicht, die wiederholte «außergewöhnliche» thermische Beanspruchungen aushalten, ohne Schaden zu nehmen. In Ermangelung einer Norm muß heute noch auf die Erfahrung abgestellt werden, um die Grenze – willkürlich – zwischen einer «normalen» und einer «außergewöhnlichen» thermischen Beanspruchung zu ziehen.

Die Erfahrung lehrt, daß Steinzeugkörper gegen plötzliche örtliche, d. h. ungleichmäßige Erwärmung im allgemeinen empfindlich sind, sobald sie größere oder auch nur mittlere Abmessungen erreichen. Die meisten Hersteller empfehlen, Fabrikate aus gewöhnlichem chemischem Steinzeug nicht über 50°C zu erwärmen und für stärkere Beanspruchungen temperaturwechselbeständiges Steinzeug zu verwenden.

### Spannungen im Steinzeugkörper

Um die erwünschten Eigenschaften temperaturwechselbeständigen Steinzeugs abzuleiten, muß man nach der Art und Weise fragen, wie Wärmewirkung den keramischen Körper zerstören kann. Man stellt dann fest, daß es sich dabei fast immer um eine örtliche Überschreitung der Zugfestigkeit des Materials Steinzeug unter Einfluß einer Spannung handelt. Auch Scherspannung mag in seltenen Fällen zum Bruch führen, während eine Zerstörung infolge Überschreitens der Druckfestigkeit undenkbar ist: Zug- und Druckspannung treten immer miteinander gekoppelt auf; die Druckfestigkeit (ca. 2000–5000 kg/cm<sup>2</sup>) ist aber für Steinzeug in jedem Fall größer als die Zugfestigkeit (80–200 kg/cm<sup>2</sup>).

Die Spannungsursachen im Steinzeugkörper, der sich aus glasigen Komponenten und kristallinen Relikten und Neubildungen zusammensetzt, sind sehr verschiedener Natur. Nach STEGER<sup>1</sup> kann man unterscheiden:

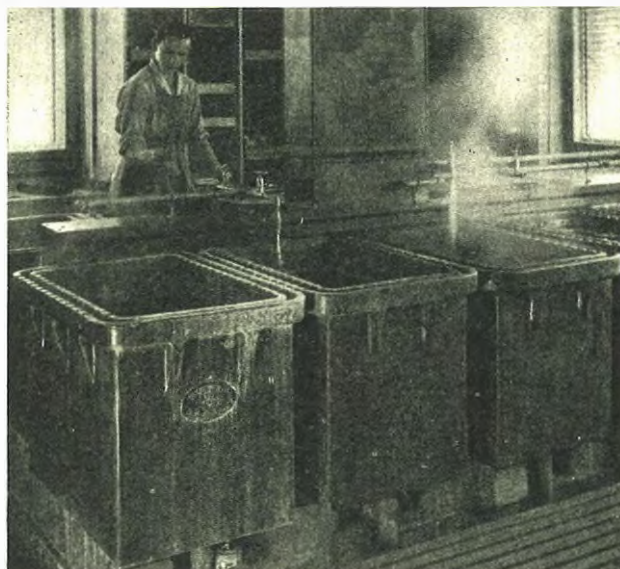
#### 1. Wärmespannungen:

- a) Vorübergehende, bei ungleichmäßiger Erwärmung oder Abkühlung auftretend.
- b) Bleibende, die auch im gleichmäßig temperierten Körper vorkommen können. Sie entstehen bei der Fabrikation z. B. durch rasche und ungleichmäßige

Kühlung nach dem Brand: Die Glaskomponente im Steinzeug erfährt unterschiedliche Kontraktion.

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

- a) Inhomogenität des Scherbens. Zusammensetzung aus Glas- und Kristallphasen.
- b) Verschiedene Wärmausdehnung der Gefügebestandteile. Anisotropes Ausdehnungsverhalten der nichtkubischen kristallinen Komponenten.
- c) Konzentrations- und damit Kontraktions- und Expansionsunterschiede in der Glaskomponente.
- d) Modifikationsänderungen, z. B. Kieselsäuremodifikationen.
- e) Entglasung.
- f) Sammelkristallisation.



Klischee: Schweizerische Steinzeugfabrik AG. Schaffhausen

Abb. 1

Prinzipiell weist jeder Steinzeugkörper Spannungen der obgenannten Kategorien 1b und 2a–f auf, denn eine ideal geführte Abkühlung des Ofeninhaltes nach dem Brand ist kaum möglich, und eine gewisse Heterogenität des Aufbaues wohnt dem Steinzeugscherben naturgemäß inne. Trotzdem bleiben diese Spannungen normalerweise ohne Nachteile für den Steinzeugkörper, der unter gewöhnlichen (d. h. von thermischen Schwankungen freien) Bedingungen während Jahrzehnten seinen Dienst versieht.

<sup>1</sup> W. STEGER, *Über Wärme- und Gefügespannungen in gebrannten keramischen Massen*, Ber. dtsh. Keram. Ges. 15, 139 (1934).

Anders verhält es sich, wenn der Steinzeugkörper Erwärmung oder Abkühlung oder wechselweise beides erfährt. Dann werden einmal die Gefügespannungen verstärkt, und es kann auch zu räumlichen Verschiebungen einzelner Gefüge-Elemente, zu einer Auflockerung und Schwächung des Scherbens kommen. Die Summe dieser Erscheinungen wird als «Alterung» keramischer Massen zusammengefaßt (SINGER<sup>2</sup>, MASSON<sup>3</sup>).

Selten erfassen beim Gebrauch die thermischen Schwankungen den ganzen Steinzeugkörper gleichmäßig, so daß meist die Bedingungen zu 1a (vorübergehende Wärmespannungen) gegeben sind (vgl. Abb. 1: Ein Strahl kochenden Wassers wird in eine Steinzeugwanne geleitet). Diese überlagern sich den schon bestehenden, bleibenden Wärmespannungen und Gefügespannungen. Dadurch kann eine summierte Zugspannung entstehen, die in einem bestimmten Ort des Steinzeugkörpers die Zugfestigkeit übertrifft. Dieser Ort wird dann zum Ausgangspunkt eines Risses, der zur Zerstörung des Körpers führen kann.

#### Bekämpfung der Spannungen im Steinzeugkörper

Um temperaturwechselbeständiges Steinzeug herzustellen, muß also darnach getrachtet werden, alle Spannungen möglichst klein werden zu lassen. Man wird selbstverständlich für eine gleichmäßige Aufbereitung, für sorgfältigste Kühlung sorgen und den Körpern eine geeignete, möglichst isometrische Form geben. Da der Steinzeugscherben immer eine gewisse Heterogenität des Baues aufweisen wird, muß man versuchen, seinen Komponenten möglichst ähnliches Ausdehnungsverhalten unter Wärmeinfluß zu geben. Nie aber wird es gelingen, einen Steinzeugkörper von Gefügespannungen ganz freizuhalten.

Um so bedeutsamer ist die Bekämpfung der wichtigsten und stärksten Spannungen: der vorübergehenden Wärmespannungen, hervorgerufen durch ungleichmäßige Erwärmung von Steinzeugkörpern, wie sie beim Gebrauch oft unvermeidlich ist.

Statisch betrachtet, sind – wie andernorts<sup>4,5</sup> abgeleitet wurde – diese Spannungen proportional der Temperaturdifferenz  $\Delta t$  innerhalb eines Körperelementes, dem linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\beta$ , dem Elastizitätsmodul  $E$ .

Einer gegebenen thermischen Beanspruchung  $\Delta t$  wird also derjenige Steinzeugkörper am besten standhalten, der bei möglichst hoher Zugfestigkeit  $Z$  möglichst kleinen Wärmeausdehnungskoeffizienten und Elastizitäts-

modul aufweist. Man erhält als Formel für den Widerstand gegen vorübergehende Wärmespannungen

$$W = \frac{Z}{\beta E}.$$

Dieser Ausdruck erinnert an die von WINKELMANN und SCHOTT<sup>6</sup> abgeleitete Formel für die Temperaturwechselbeständigkeit von Gläsern, welche – in dynamischer Betrachtungsweise – auch den Wärmefluß im Material in Rechnung stellt und dementsprechend das Temperaturleitvermögen des Materials berücksichtigt:

$$R = \frac{Z}{\beta E} \sqrt{\frac{\lambda}{s c}} \quad \begin{array}{l} \lambda = \text{Wärmeleitfähigkeit} \\ s = \text{Raumgewicht} \\ c = \text{spezifische Wärme} \end{array}$$

Daraus ergibt sich, daß auch eine möglichst hohe Wärmeleitfähigkeit – durch Verbesserung des Temperaturausgleichs – den Widerstand gegen Wärmespannungen erhöht. Allerdings fällt der Wurzelausdruck weniger ins Gewicht als der erste Quotient. In diesem stehen Zugfestigkeit und Elastizitätsmodul in enger gegenseitiger Beziehung; erfahrungsgemäß sind sie einander in verschiedenen Steinzeugmassen stets proportional. Das heißt, daß eine die Erhöhung der Zugfestigkeit erstrebende Massenänderung auch eine (unerwünschte) Erhöhung des Elastizitätsmoduls, eine Senkung des Elastizitätsmoduls auch eine Verringerung der Zugfestigkeit mit sich bringen würde. Auf diesem Gebiet scheint daher eine starke Verbesserung der Temperaturwechselbeständigkeit nicht möglich. Wohl aber ist der Forschung ein sehr dankbares Arbeitsfeld offen in der Entwicklung von Steinzeugmassen mit niedrigem Ausdehnungskoeffizienten. Man braucht sich ja nur zu vergegenwärtigen, daß in den genannten Formeln der Ausdruck  $W$  bzw.  $R$ , d. h. der Widerstand gegen vorübergehende Wärmespannungen, unendlich groß wird, sobald der lineare Ausdehnungskoeffizient den Wert 0 annimmt. Ist dies der Fall, so ist ja auch keine Spannung als Folge einer Erwärmung denkbar. Dies wäre die absolute Lösung des Problems temperaturwechselbeständiges Steinzeug. Wie nahe stehen wir ihr heute praktisch?

#### Verwirklichungen

Der Wärmeausdehnungskoeffizient  $\beta$  normalen chemischen Steinzeugs ist ca.  $4,5 \cdot 10^{-6}$ , d. h. ein 1 m langer Steinzeugstab erfährt, um 100°C erwärmt, eine Dehnung von 0,45 mm. (Zum Vergleich: Kieselsäureglas weist ein  $\beta = 0,54 \cdot 10^{-6}$  auf. Seine ausgezeichnete Temperaturwechselbeständigkeit ist damit erklärt. Die Metalle haben in der Regel höhere Wärmedehnung als Steinzeug; ihre trotzdem bessere Temperaturwechselbeständigkeit verdanken sie ihrer hohen Zugfestigkeit, ihrer Fähigkeit zur bruchlosen, plastischen Deformation, die dem Steinzeug fehlt, und ihrem guten Wärmeleitvermögen.)

<sup>2</sup> F. SINGER, *Alternde und nicht alternde keramische Massen*, *Keram. Rdsch.* 30, 167, 183, 216 (1930).

<sup>3</sup> R. MASSON, *Über die Alterung thermisch beanspruchter, dichter keramischer Massen*, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt.* 28, 303 (1948).

<sup>4</sup> R. MASSON, *Steinzeug als moderner Werkstoff*, *Schweiz. Chem.-Ztg.* 16, 277 (1946).

<sup>5</sup> R. MASSON, *Quelques remarques sur la résistance aux chocs thermiques des grès vitrifiés: l'influence du quartz*, *Silic. Ind.* 15, 219 (1950).

<sup>6</sup> F. WINKELMANN und O. SCHOTT, *Über thermische Widerstandskoeffizienten verschiedener Gläser*, *Ann. Physik & Chem.* 51, 730 (1894).

Tab. 1. Steinzeug für die chemische Industrie

		Normalsteinzeug	Cordieritsteinzeug «TWB»
Typus . . . . .		Ton-Feldspatmasse	Ton-Talkmasse
Garantie . . . . .		Temperaturstoß 40 °C	Temperaturstoß 100 °C, in vielen Fällen mehr
		EMPA - Untersuchungsbericht	
		Nr. 30307/1951	Nr. 47547/1952
<b>Physikalische Eigenschaften:</b> *			
Raumgewicht . . . . .	kg/cm <sup>3</sup>	2,27	2,26
Wasseraufnahme durch Evakuieren . . . . .	%	0,1	0,3
Zugfestigkeit . . . . .	kg/cm <sup>2</sup>	169	218
Biegezugfestigkeit . . . . .	kg/cm <sup>2</sup>	335	459
Druckfestigkeit . . . . .	kg/cm <sup>2</sup>	3890	3470
Elastizitätsmodul . . . . .	t/cm <sup>2</sup>	748	865
Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient (zwischen 20 und 120 °C) . . . . .	× 10 <sup>6</sup>	4,3	1,5
Wärmeleitfähigkeit . . . . .	$\frac{\text{kcal}}{\text{h m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}}$	ca. 1,0**	1,68

\* Durch die EMPA gefundene Mittelwerte für normal hergestellte, entlüftete Prüfkörper. – Ausnahme:

\*\* Schätzung des Verfassers.

Eine Möglichkeit zur Senkung des Wärmeausdehnungskoeffizienten besteht in der Einverleibung einer körnigen Kieselsäureglaskomponente in den Steinzeugkörper. In günstigen Fällen wird damit ein Ausdehnungskoeffizient um  $2,7 \cdot 10^{-6}$  erreicht, was einen beachtlichen Fortschritt bedeutet. Quarz- oder Cristobalitrekristallisationen im  $\text{SiO}_2$ -Glas mit ihrer hohen Wärmedehnung können hier aber sehr störend wirken. Ferner führt oft der Einbau einer Kornkomponente mit sehr niedrigem Ausdehnungskoeffizienten ( $\text{SiO}_2$ -Glas) in einen normalen gebrannten Tonkörper mit relativ hoher Wärmedehnung zu einem starken Anwachsen der eingangs erwähnten Gefügespannungen und damit zu unliebsamen Porositätserscheinungen.

Eine andere Lösung bietet die Entwicklung einer Cordierit-Steinzeugmasse. Das Mg-Al-Silikat Cordierit, bekannt aus kristallinen Gesteinen und künstlichen Produkten (Industrieschlacken) besitzt einen sehr niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten. Nach GELLER und INSLEY<sup>7</sup> lassen sich auf der Basis des Cordierit-

Chemismus kleine keramische Prüfkörper mit einem Ausdehnungskoeffizienten um  $1,0 \cdot 10^{-6}$  herstellen. – Cordierit-Massen sind in der Keramik wohl bekannt, doch lassen sie sich wegen ihres sehr kleinen Brennintervalls (der Differenz zwischen Dichtsinterungs- und Erweichungstemperatur) nicht leicht dicht brennen. Trotzdem kommen heute Cordierit-Steinzeugkörper (Leitungen, Gefäße und Apparate, auch sehr großer Abmessungen) auf den Markt, die bei bester Dichtigkeit einen sehr kleinen Wärmeausdehnungskoeffizienten ( $\beta = 1,5 \cdot 10^{-6}$ ) und damit hervorragende Temperaturwechselbeständigkeit aufweisen. (Ein Beispiel für die Gegenüberstellung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften einer gewöhnlichen und einer temperaturwechselbeständigen Steinzeugmasse gilt Tab. 1). Temperaturstöße von 100 °C (und in vielen Fällen von einigen 100 °C) können diesem Material, auch in stetiger Wiederholung, nichts anhaben. In Verbindung mit der bekannten Korrosionsfestigkeit des Steinzeugs sichern diese Eigenschaften dem neuen Werkstoff mancherlei Anwendungsmöglichkeiten in vielen Betrieben der chemischen und ihr verwandten Industrien.

<sup>7</sup> R. F. GELLER und H. INSLEY, *Thermal Expansion of Some Silicates of Elements in Group II of the Periodic System*, J. Res. U. S. Bur. Stand 9, 35 (1932).