

## Die Glasforschung am Max-Planck-Institut für Silikatforschung in Würzburg

### Rückblick und derzeitiger Stand

Von ADOLF DIETZEL, Würzburg\*)

Das Max-Planck-Institut für Silikatforschung wurde im November 1952 in Würzburg eröffnet, und der heutige Tag ist dazu angetan, kurz Rückschau zu halten, was in diesen bald 12 Jahren gearbeitet wurde, wobei ich nur die Glasforschung und hier auch nur einige Linien, die sich wie rote Fäden durchziehen, aufzeigen möchte.

Ganz allgemein möchte ich hervorheben, daß sich die meisten Arbeiten unter dem Gesichtspunkt einordnen lassen „Wechselwirkung zwischen Struktur und Eigenschaften“. Wir kommen anhand konkreter Beispiele darauf zurück.

Ich möchte beginnen mit Folgerungen aus der Feldstärkentheorie, die ich 1942 veröffentlicht hatte. Ich hatte damals u. a. vorausgesagt, daß es im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$  wegen der ähnlichen Feldstärken von  $\text{Li}^+$  und  $\text{Ba}^{2+}$  keine ternäre Li-Ba-Silikat-Verbindung geben dürfe, obwohl alle anderen bekannten Alkali-Erdalkali-Systeme ternäre Verbindungen aufweisen. Eine Untersuchung des Systems durch Herrn WICKERT bestätigte die Richtigkeit der Voraussage. Die Konkurrenz der Li- und Ba-Ionen um die Sauerstoffionen führt aber nicht nur zu keiner kristallisierten Verbindung, sondern auch zu einer eigenartigen Glasstruktur. Die Konkurrenz um die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen führt dazu, daß sich strukturell Li-reiche und Ba-reiche Bezirke, ausbilden. Solche Gläser haben, wie Frau OBERLIES wiederholt zeigen konnte, elektronenmikroskopisch ein heterogenes Aussehen der Bruchfläche. Herr COENEN fand, daß bei ihnen das übliche Dämpfungsmaximum von Torsionsschwingungen in Abhängigkeit von der Temperatur in zwei Maxima aufgespalten ist, ebenfalls ein Hinweis für die strukturelle Inhomogenität solcher Gläser.

1948/49 sprach ich von einer Schwarmbildung der Fremdkationen. Mitte der 50er Jahre tauchte der Begriff der Phasentrennung als damals verschwommenes Schlagwort auf. Wir diskutierten seiner Zeit eingehend diese Verhältnisse, wobei ich außer den eben Genannten

im besonderen die Herren JAGODZINSKI, WONDRAUSCHEK, FLÖRKE, DEEG und BRÜCKNER nennen möchte. Wir vertraten unsere Meinung in Diskussionen bei Tagungen und Ausschusssitzungen. Erfreulicherweise gebraucht man heute das Wort Phasentrennung im thermodynamischen Sinne wieder richtig und spricht im übrigen von der Mikroheterogenität der Glasstruktur. Wir waren und sind uns aber darüber klar, daß es praktisch keine scharfe Grenze zwischen einer echten Phasentrennung und der Erscheinung der groben statistischen Schwankung gibt.

Die praktische Bedeutung solcher Arbeiten liegt z. B. in folgendem. Aus den Arbeiten von OTTO SCHOTT wissen wir, daß Gläser mit Natron und Kali sich schlecht als Thermometergläser eignen, weil sie eine große Nullpunktdepression nach vorheriger Erwärmung zeigen. Solche Gläser, deren Struktur nicht zur Ruhe zu bringen ist, liegen immer dann vor, wenn Kationen ähnlicher Feldstärke untereinander konkurrieren. Man kann also anhand der Feldstärken voraussagen, ob ein Glas sich (im Sinne einer thermischen Nachwirkung) leicht „stabilisieren“ läßt oder nicht.

Eine andere Regel besagt, daß die „Verträglichkeit“ zweier Oxyde, also einerseits die Fähigkeit zur Verbindungsbildung, andererseits zur Glasbildung — wenn das eine Oxyd ein Glasbildner ist — um so größer ist, je größer der Unterschied der Feldstärken der beiden Kationen ist. So finden wir im System  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  die meisten binären Verbindungen, andererseits Gläser, die kaum zur Entglasung zu bringen sind.

Je kleiner der Feldstärkenunterschied des Fremdkations zu Si, um so geringer ist die Neigung zur Glasbildung mit  $\text{SiO}_2$ . Man erkennt dies deutlich, z. B. an der Reihe  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ . Das gilt auch für andere Glassysteme, z. B. Aluminatsysteme. Man kennt glasige K-, Ca- und Mg-Aluminate. Aluminatgläser mit stärkeren Kationen waren unbekannt. Kürzlich fanden MEYER und KRAUTH, allerdings unter extremen Schmelz- und Abschreckbedingungen (Spritzschichten mit dem Plasmabrenner) im System  $\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  einen glasigen Bereich.

Um die Feldstärkentheorie ranken sich noch einige andere glastechnisch interessante Arbeiten, wie z. B. über den Zusammenhang zwischen dem Klang eines Glases und seiner Struktur, was Herr DEEG bearbeitet hat.

\*) Prof. Dr.-Ing. A. DIETZEL wurde auf der 38. Glastechnischen Tagung am 12. Mai 1964 mit der Verleihung der Otto-Schott-Denk Münze geehrt. (Siehe auch: Bericht über die 38. Glastechn. Tagung, Glastechn. Ber. 37 (1964) H. 7, S. 361–368.) Einem alten Brauch bei der Verleihung entsprechend hielt der Beliehene einen kurzen Vortrag über ein von ihm betreutes Fachgebiet. Aus organisatorischen Gründen fand dieser Vortrag nicht während der Hauptversammlung, sondern zu Beginn der technisch-wissenschaftlichen Fachsitzungen statt.

Ein anderes Forschungsgebiet ist die Löslichkeit und Diffusion von Gasen im Glas. Als Beispiel für die rein physikalische Löslichkeit untersuchte Herr SCHOLZE zusammen mit Herrn MULFINGER das System Helium-Glas. Hier zeigte sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Hohlraumvolumen in der Struktur. Alle Maßnahmen, die das Hohlraumvolumen vergrößern, erhöhen die Löslichkeit, wie Zunahme der Temperatur, Abnahme des Alkaligehaltes. Die Diffusion war eine einfache Funktion der Zähigkeit. Als nächstes werden die Edelgase Neon und Argon mit größerem Atomradius untersucht, und man wird so konkrete Aussagen über die Hohlraumgrößenverteilung in der Glasstruktur machen können.

Als Beispiel für die chemische Löslichkeit wurde Wasser verwendet. Die Herren SCHOLZE und FRANZ fanden nicht nur eine etwa 1000 mal größere Löslichkeit, sondern auch, daß sie mit steigendem Alkaligehalt zunimmt — im Gegensatz zu Helium. Wasser ist als OH-Gruppe im Glas gebunden. SCHOLZE und FRANZ fanden nun, daß um so mehr Wasser gelöst wird, je größer die O<sup>2</sup>-Konzentration im Glas ist; mit andern Worten, die Löslichkeit ist ein Maß für die Basizität der Schmelze, mit der Einschränkung: bei Silikatgläsern. Weitere Überlegungen ergaben, daß (unter Einbeziehung auch extrem saurer Systeme) die Löslichkeit von Wasserdampf zwischen den stark basischen und stark sauren Gläsern ein ausgeprägtes Minimum besitzt, während sie nach beiden Seiten entsprechend der Bindung von Wasser stark ansteigt. Dies konnte neuerdings Herr FRANZ an Borat- und Phosphatsystemen nachweisen. Eine Verknüpfung dieser Umstände mit dem pH-Wert wäßriger Lösungen liegt auf der Hand. Nach den letzten Ergebnissen fällt dabei zugleich wieder eine Erklärung für die Borsäureanomalie nebenbei ab.

Auch diese Basizitätsuntersuchungen haben praktische Bedeutung. Es ist eine alte Regel, daß basische Stoffe leicht mit sauren, nicht aber mit basischen reagieren. (Man kann auch das mit der Feldstärkentheorie erklären). Außer Porengefüge, Permeabilität, Kristallausbildung usw. bei feuerfesten Steinen spielt auch der Chemismus insofern eine Rolle, als man ein basisches Glas nicht mit einem sauren Stein zusammenbringen soll und umgekehrt.

Nochmals kurz zurück zur Gaslöslichkeit. Die Fortführung der Untersuchungen durch Herrn MULFINGER ergab vor kurzem, daß auch der Stickstoff in chemischer Bindung im Glas vorkommen kann, was praktisch von großer Bedeutung ist. Das Auffinden der Nitride usw. wurde beschleunigt durch Untersuchungen an Spritzschichten, die durch Herrn MEYER mit dem Plasmabrenner auf Metalle aufgebracht wurden, wobei u. a. Stickstoff als Trägergas für das zu spritzende Pulver verwendet wird. Dabei bilden sich beachtliche Mengen Nitride. Das ist zugleich ein typisches Beispiel für die gegenseitige Befruchtung von Arbeiten vollkommen verschiedener Thematik durch das gegenseitige Interesse meiner Mitarbeiter an ihren Arbeiten. So kommen manche unerwartete Ergebnisse zu Tage; erwähnt sei als Beispiel die beiläufige Zusammenarbeit des Physiko-Chemikers MERKER mit dem Mineralogen und Strukturfachmann WONDRAUSCHEK; heraus kamen u. a. die merkwürdigen Blei-Sulfat-Silikatgläser oder daß die Bleiarsenat-trübung nicht aus einfachem Bleiarsenat besteht.

Ich erwähnte oben die Untersuchungen über die Löslichkeit und Diffusion von Wasser in geschmolzenem Glas. Den Einfluß von Wasser haben wir auch in anderer Richtung untersucht. Es erhöht nicht nur die Dichte und Lichtbrechung des Glases, sondern Wasserdampf in der Atmosphäre erhöht nach Versuchen von Herrn MERKER auch die Alkaliverdampfung durch Ionenaustausch und nach OEL auch den Angriff von Glas auf feuerfeste Steine ganz erheblich.

Damit sind wir bei Grenzschichtproblemen angelangt. Herr BRÜCKNER hat die Grenzflächenvorgänge allgemein und das System Glas-Sulfat im besonderen eingehend behandelt, Herr OEL Benetzungsfragen von Metallformen durch Glas und ich selbst, später zusammen mit Herrn COENEN, die Haftung bzw. Benetzung von Glas an Metallen. Mit Herrn FLÖRKE haben wir die Frage der Benetzung bzw. Aussaigerungen im schmelzenden Gemenge studiert, was demnächst veröffentlicht wird.

Eine andere Forschungsrichtung bildete die Untersuchung von Glasfasern. Diese sind strukturtheoretisch, hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften und praktisch ungewöhnlich interessant. Mit Herrn WEGENER hatten wir den Versuch unternommen, die Transformationstemperatur einer Faser zu extrapolieren; sie lag 250 Grad über derjenigen des gleichen, aber kompakten Glases. Herr MERKER hat die Wirkung von Abschreckung und Reckung getrennt. Die Reckung erzeugt eine optische Doppelbrechung. Beim Tempern der Fasern bewirken beide Einflüsse eine Schrumpfung, wobei sich der strukturelle Gleichgewichtszustand einstellt.

Hier sind zwei weitere Stichworte gefallen. Die strukturellen Gleichgewichtszustände in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgte Herr BRÜCKNER bei Quarzglas und konnte so die abweichenden Angaben über die physikalischen Eigenschaften durch verschiedene Wärmevergangenheit erklären. Das andere war die Reckung an Stäben; sie bedingt nach Untersuchungen von Herrn OEL eine Erhöhung der Zähigkeit.

Wie die verschiedenartigsten Probleme mitunter eng miteinander verknüpft sind, zeigt folgendes Beispiel. Ursprünglich versuchte ich zusammen mit Herrn DEEG Spannungen in undurchsichtigen Gläsern mit Mikrowellen zu bestimmen. Daraus wurde ein zerstörungsfreies Verfahren zur Bestimmung von Texturen in feuerfesten Steinen und schließlich untersuchte Frl. AMRHEIN die Relaxationsverhältnisse bzw. die DK in Gläsern in Abhängigkeit von der Temperatur mit Mikrowellen, wobei sich typische Unterschiede gegenüber mittleren und niederen Frequenzen ergaben.

Ganz kurz sei noch eine neue Arbeitsrichtung genannt, nämlich die Untersuchungen von Gläsern bei hohen Drucken und erhöhten Temperaturen durch Herrn POCH. Bis jetzt wurden Boratgläser untersucht. Nur bei geringen Alkaligehalten klingt die Verdichtung bei Raumtemperatur relativ schnell ab. Auch aus diesen Versuchen ergeben sich wertvolle Einblicke in die Struktur.

Dieser kurze Überblick möge genügen, um einige grundsätzliche Fragen, die wir behandelt haben, bzw. mit denen wir uns im Augenblick befassen, aufzuzeigen. Nun möchte ich aber noch zwei Dinge erwähnen, die m. E. ebenfalls zum Thema gehören. Das eine sind die

Diplom- und Doktorarbeiten. Damit trägt mein Institut, dessen Schwergewicht auf dem Gebiet der Forschung liegt, auch zur Lehre und Ausbildung bei. Insgesamt wurden 22 Arbeiten abgeschlossen; dazu kommen drei Habilitationsarbeiten, zwei weitere sind eingereicht.

Zum anderen freut es mich sehr, daß drei von den vier Ordinarien, die in den 50er Jahren wissenschaftliche Assistenten an meinem Institut waren, sich auch in ihrer neuen Position mit Glas befassen; zwei davon sind Mineralogen, und der eine davon läßt sogar im mineralogischen Praktikum Gläser schmelzen. Es

scheint mir ein gutes Zeichen, daß sich das Interesse am Glas auch auf diesem Weg (nun in der zweiten Generation) weitervererbt, an Außenseiter. Erfreulicherweise haben sich alle Lücken, die durch das Ausscheiden mehrerer Mitarbeiter in letzter Zeit entstanden sind, rasch geschlossen.

Lassen Sie mich zum Schluß noch einen Dank anfügen. Die HVG und auch Einzelfirmen haben unsere Arbeiten seit langen Jahren großzügig unterstützt. Dafür danke ich herzlich und freue mich, daß unsere Arbeit in Forschung und Lehre umgekehrt bei der Glasindustrie auf fruchtbaren Boden gefallen ist. (40785)

DK 539.422:539.214:539.374:666.11.01:620.178.152

## Spröbruch und Mikroplastizität von Glas in Eindruckversuchen\*)

Von KLAUS PETER, Mosbach

(Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium Mosbach\*\*)

(Vortrag auf der 38. Glastechnischen Tagung am 12. Mai 1964 in Frankfurt (Main))

(Eingegangen am 27. Januar 1964)

Das plastische Verhalten von Oberflächenschichten beeinflusst die Spannungsverteilung und damit die Bruchbildung im Glas. Bisher wurden in Eindruckversuchen nur Bruchformen nach Art der HERTZschen Kegelbrüche gefunden, ohne daß plastische Verformung auftrat. Es wird gezeigt, daß mit Krümmungsradien, die kleiner als ein zu berechnender kritischer Radius des Eindruckkörpers sind, kein Kegelbruch mehr gebildet wird. Nach der Entlastung läßt sich in diesem Bereich senkrecht zur Oberfläche ein Riß in die Tiefe nachweisen.

Nach A. SMEKAL [1] können Stoffe, die üblicherweise sprödes Verhalten zeigen, plastisch werden, wenn im Eindruckversuch eine kleine Oberfläche einen genügend hohen Druck erfährt. Zur Erklärung dieser Mikroplastizität wird eine direkte Überwindung der chemischen Bindung angenommen. Die Behauptung, die Mikroplastizität sei stets nur eine Eigenschaft atmosphärisch bedingter Oberflächenschichten, darf als widerlegt gelten [2], [3].

Man wird trotz mikroplastischen Verhaltens unter Druck die Hartstoffe, nach [1], weiterhin als Sprödkörper bezeichnen, da in ihrem Spannungs-Dehnungsdiagramm im Zugversuch bisher kein plastischer Bereich nachweisbar war.

### 1. Aufgabenstellung: Der Einfluß der plastischen Oberflächenverformung auf die Bruchbildung

Die grundlegenden Arbeiten über Eindruckversuche gehen auf H. HERTZ [4] zurück. Für rein elastische Verformung durch kugelförmige Eindruckkörper berechnete er das Spannungsfeld in der Probe. Wird der Normaldruck auf die Kontaktfläche groß genug, so beobachtet man Brucherscheinungen.

Für die Spröbruchentstehung in amorphen Körpern liegt bis heute keine allseitig anerkannte Theorie vor. Als brauchbare Festigkeitshypothese für spröde Körper wird allgemein angenommen, daß bei Überschreitung eines bestimmten Wertes die maximale Hauptzugspannung einen Bruch auslöst [5], der sich immer senkrecht zu ihr bewegt. Nach der Anrißbildung erfolgt die Ausbreitung des Bruches gemäß dem GRIFFITHSchen Krite-

rium [6], nach dem an der Bruchspitze mindestens soviel elastische Energie verfügbar sein muß, wie die Bildung der Bruchoberfläche erfordert. Wird die Kontaktfläche<sup>1)</sup> bei der Erhöhung des Druckes plastisch, so muß, gegenüber rein elastischer Verformung, eine Änderung des Spannungsfeldes auftreten, die andere Bruchsysteme als im HERTZschen Fall zur Folge haben kann. Auch sind nach der Belastung durch die bleibende Formänderung an der Oberfläche Restspannungen im Material zu erwarten. Die Untersuchung dieser beiden Einflüsse der plastischen Verformung auf die Bruchbildung war Hauptaufgabe dieser Arbeit.

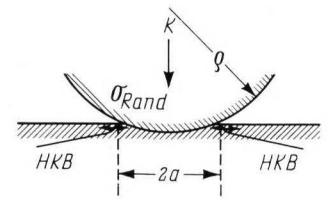


Bild 1. HERTZscher Kugeldruckversuch.

K = Eindruckkraft  
 $\sigma_{\text{Rand}}$  = Randzugspannung  
 $\rho$  = Krümmungsradius des Eindruckkörpers  
 $2a$  = Durchmesser der Kontaktfläche  
 HKB = HERTZscher Kegelbruch

### 2. Kenntnis über Eindruckversuche

#### 2.1. Abhängigkeit der Eindruckfläche von der Eindruckkraft

Schon HERTZ selbst prüfte die von ihm gefundenen Formeln im Experiment und fand besonders die Abhängigkeit  $a \sim (K \rho)^{1/3}$  bestätigt. Dabei sind  $a$  der Radius der Eindruckfläche,  $K$  die Eindruckkraft und  $\rho$  der Krümmungsradius des Eindruckkörpers (Bild 1).

Wird dagegen mit einem Eindruckkörper plastische Verformung erreicht, so mißt man im wesentlichen eine Abhängigkeit  $a \sim K^{1/2}$  ( $a$  ist stets eine die Eindruckfläche bestimmende Länge). In der Härteprüfung spricht man dann von der Unabhängigkeit der Härte von der

<sup>1)</sup> Unter Fläche wird hier im allgemeinen eine Oberflächenschicht verstanden.

\*) Von der Fakultät für Natur- und Geisteswissenschaften der Technischen Hochschule Karlsruhe genehmigte Dissertation (V 96/63).

\*\*) Angeschlossen der Technischen Hochschule Karlsruhe und der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen.