Zeitschrift: Bulletin de l'Association suisse des électriciens

Herausgeber: Association suisse des électriciens

Band: 40 (1949)

Heft: 8

Artikel: Keramik - Siliziumkeramik - Metallkeramik : Herstellung metallischer Formkörper nach keramischer Arbeitsweise : metallisch-keramische Materialien

Autor: Hauser, Max

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-1056359

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: 22.08.2025

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

mit dem Maschinenhaus verbunden. Diese Kabel werden längs der Druckleitung und im Druckstollen verlegt.

Die Druckleitung ist durch einen neuartigen hydraulischen Längsdifferentialschutz gesichert. Am Anfang und Ende der Leitung wird die Wassermenge durch Venturirohre gemessen. Ein geringere Durchflussmenge beim Werk als im Wasserschloss bewirkt das Schliessen der Drosselklappe beim Beginn der Leitung.

Adresse der Autoren:
A. Sonderegger, dipl. Bauingenieur, Schlösslistrasse 22, Ennetbaden (AG);
E. Elmiger, dipl. Elektroingenieur, Goldwandstrasse 5, Ennetbaden (AG).

Keramik — Siliziumkeramik — Metallkeramik

Herstellung metallischer Formkörper nach keramischer Arbeitsweise
Metallisch-keramische Materialien

Von *Max Hauser*, Zürich

621.775.7

Metalle besitzen andere Eigenschaften als keramische Materialien. Ebenso tiefgreifend ist der Unterschied zwischen der Herstellung metallischer Gegenstände und der Anfertigung keramischer Formkörper. Es wird die Anwendung der keramischen Arbeitsweise auf Metalle erläutert. Sie gestaltet sich einfach, wenn als metallischer Massebestandteil Silizium verwendet wird. Auf diese Weise entstehen Objekte aus wärmeleitendem säurefestem Material. Bei Anwendung üblicher Metalle und Legierungen sind chemische Vorgänge zu berücksichtigen. Aus ihrer Kenntnis ergibt sich, dass man auch von Metalloxyden und Erzen ausgehen kann. Die Metallkeramik erzielt silikathaltige Metalle, metallhaltige keramische Materialien oder Erzeugnisse, die die Merkmale beider in beliebigem Grade aufweisen.

Les métaux ont d'autres propriétés que les matières céramiques. De même, la divergence entre les méthodes de production d'objets métalliques et céramiques est profonde. Ce travail décrit l'application de procédés céramiques au traitement des métaux. Elle est simple quand le silicium est le constituant métallique d'une pâte. On en obtient après cuisson des produits de bonne conductibilité thermique et résistant aux acides. Pour l'emploi d'autres métaux il faut tenir compte de certaines réactions chimiques. Il est même possible de remplacer les métaux par leurs exydes ou les minerais correspondants. On aboutit à des corps métalliques à faible teneur de silicates ou à des matières céramiques englobant des métaux finement répartis ou encore à des produits situés par leurs propriétés entre les deux premiers.

Keramische Erzeugnisse unterscheiden sich, trotz mannigfaltiger Färbung und Oberflächenausbildung, auffällig von Metallen. Ihr geringes Gewicht wird nur von Leichtmetallen und ihren Legierungen annähernd erreicht; sie sind bedeutend leichter als Schwermetalle. Die Druckfestigkeit ist bei dichten keramischen Materialien beträchtlich, die Zugfestigkeit bescheiden und die Dehnung gering. Bei Metallobjekten führt ein Schlag häufig zu einer Deformation, bei keramischen Gebilden hingegen zum Bruch. Der Unterschied der Schlagbiegefestigkeit wird anschaulich, wenn man eine Blechbüchse mit einer dünnwandigen Porzellantasse vergleicht.

Ein Metallgegenstand von Raumtemperatur fühlt sich kühler an, als dasselbe Objekt aus keramischem Material, denn Metall leitet die Handwärme rasch ab. Die Wärmeleitfähigkeit der beiden Werkstoffe ist stark verschieden. Noch viel grösser ist der Unterschied der elektrischen Eigenschaften. Metalle sind ausgezeichnete Stromleiter, keramische Materialien vorzügliche Isolatoren. Wenn man als Vertreter der beiden Werkstoffgruppen kohlenstoffarmes Eisen und Porzellan herausgreift, so ergibt sich, in Zahlen ausgedrückt, folgender Vergleich:

		Eisen	Porzellan
Spezifisches Gewicht	g/cm³	7,876	2,3...2,5
Druckfestigkeit . .	kg/cm²	6000...9000 (Gusseisen)	4000...5500
Zugfestigkeit . . .	kg/cm²	2200	240...320
Wärmeausdehnungskoeffizient . . .	(0...100 °C)	$12{,}3 \cdot 10^{-6}$	$3...4 \cdot 10^{-6}$
Wärmeleitfähigkeit	kcal/m h °C	58	0,9

Nicht nur die Eigenschaften, sondern auch die Herstellung metallischer und keramischer Erzeugnisse sind stark verschieden. Die Arbeitsweise der Metallurgie unterscheidet sich grundlegend vom Vorgehen der Keramik. Abgesehen von Edelmetallen, die sich in gediegener Form in der Natur vorfinden, werden die Metalle durch chemische Prozesse aus ihren Erzen gewonnen und durch allfällige weitere Behandlung gereinigt, veredelt, legiert. Das fertige Metall mit seinen charakteristischen Eigenschaften wird schmelzflüssig in Formen gegossen oder durch mechanische Bearbeitung, wie Walzen, Schmieden, Pressen oder pulvermetallurgisch in die gewünschte Gestalt gebracht. Also *zuerst das fertige Material, dann die Gestalt.*

Die Keramik geht gleichfalls von natürlichen Rohstoffen aus, die zunächst keine stoffliche Veränderung erfahren, sondern als solche oder in Mischungen, als zusammengesetzte Massen, zu Formkörpern verarbeitet werden. Die rohen Objekte besitzen die gewünschte Gestalt, erhalten aber die endgültigen Materialeigenschaften erst durch eine Wärmebehandlung, den Brennprozess. Hier also *zuerst die Gestalt, dann das fertige Material.*

Die keramische Arbeitsweise beruht darauf, dass die Rohmaterialien beim Anfeuchten plastisch formbare Massen bilden, die daraus geformten Objekte beim Trocknen und Erhitzen ihre Gestalt behalten und mit steigender Temperatur zunehmende Sinterung und Verfestigung erfahren. Die Eigenschaft plastischer keramischer Rohstoffe, beim Anfeuchten formbare Massen zu bilden, hängt zusammen mit ihrem Gehalt an Silikathydraten in Form feiner Teilchen mit Dimensionen unter 10 μm. Ein solches Silikathydrat ist der Kaolinit mit der

chemischen Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O$ oder, als Strukturformel $Si_2O_5\,(OH)_4\,Al_2$ [1] [1]). Es ist vorwiegend dieser Kaolinit, der die Plastizität der Tone, der wichtigsten Rohstoffe bedeutender Zweige der Keramik, bewirkt. Die Zusammensetzung der Tone ist je nach Lagerstätte verschieden. Menge und Art der Begleitstoffe beeinflussen ihr Verhalten und ihre Verwendungsmöglichkeit. So dienen die häufig vorkommenden kalkreichen Mergeltone zur Herstellung von porösen Ziegeln und Bausteinen. Da sie bei verhältnismässig tiefer Temperatur erweichen und schmelzen, sind sie zur Anfertigung dicht gesinterter oder feuerfester Materialien ungeeignet. Hiefür werden kalkarme oder kalkfreie Tone mit sehr hohem Gehalt an Aluminiumsilikathydraten verwendet. Bei diesen übertrifft die Formbarkeit häufig diejenige des reinen Kaolins, was mit der besonderen Feinheit der Teilchen zusammenhängt. Solche Tone ergeben auch dann noch gut formbare Massen, wenn sie mit grossen Mengen unplastischer Stoffe vermischt werden. Die Keramik macht von dieser Möglichkeit bei der Zusammensetzung von Massen mit besonderen Eigenschaften weitgehend Gebrauch.

Die Porzellanmasse besteht etwa zur Hälfte aus Kaolin, der Rest aus Quarz und Feldspat. Es gibt Tone, die eine ähnliche Zusammensetzung besitzen wie Kaolin, aber durch färbende Oxyde verunreinigt sind, also keine rein weissen Produkte liefern. Dagegen sind ihre plastischen Eigenschaften

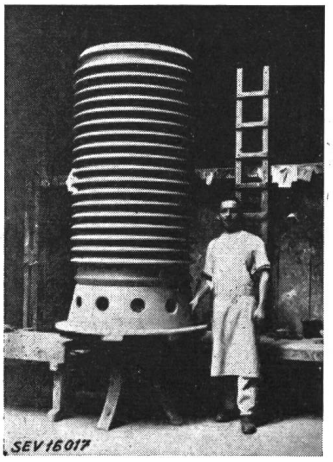

Fig. 1
Roher Isolator auf der Drehscheibe

ausgezeichnet, und überdies liefern sie leicht dichtgesinterte Materialien. Solche Tone sind ein wesentlicher Bestandteil der Steinzeugmassen, aus denen grosse Objekte geformt werden. So bildet man aus Steinzeug Isolatoren von beträchtlicher Dimension, sowie Rohre, Gefässe und Apparate für die chemische Industrie. Fig. 1 zeigt einen rohen Steinzeug-Isolator auf der Drehscheibe.

Siliziumkeramik

Steinzeugrohre leisten vorzügliche Dienste zum Fortleiten korrodierender Flüssigkeiten. Steinzeuggefässe sind die geeigneten Behälter zur Lagerung und zum Transport derjenigen Säuren und Lösungen, die Metalle angreifen. Schwierigkeiten zeigten sich aber bei thermischer Beanspruchung [2]. Steinzeuggefässe erwiesen sich als unbrauchbar zum Kochen oder Destillieren, denn sie zerspringen bei schroffem Temperaturwechsel. Dieser Nachteil konnte dadurch gemildert werden, dass man durch besondere Zusammensetzung der Masse Materialien mit möglichst geringer Wärmedehnung erzielte. Dadurch werden die bei Temperaturwechsel auftretenden Spannungen und damit die Bruchgefahr verringert. Es blieb aber das Problem der Wärmeleitung. Bei Heiz- und Kühlaggregaten, beispielsweise Kochkesseln oder Kühlern, muss die Wärme durch Wandungen hindurchtreten. Nun ist die Wärmeleitfähigkeit üblicher keramischer Materialien im Vergleich zu Metallen sehr gering. Man musste also das keramische Material mit «metallischen» Eigenschaften versehen. Dabei kam nicht in Frage, gebräuchliche Metalle in Pulverform der Steinzeugmasse beizumischen, denn sie wären beim üblichen Brennprozess oxydiert worden und hätten überdies die Säurefestigkeit beeinträchtigt.

Das Problem wurde erfolgreich gelöst durch die Verwendung von metallischem Silizium, bzw. leicht zu beschaffendem Ferrosilizium mit hohem Siliziumgehalt [3]. Wenn man einige Daten über physikalische Eigenschaften von Silizium zusammenstellt, so ergibt sich folgende Übersicht:

Silizium (physikal. Eigenschaften)

Spezifisches Gewicht	g/cm³	2,33
Schmelzpunkt		1414 °C
Ausdehnungskoeffizient		$7{,}8 \cdot 10^{-6}$
Wärmeleitfähigkeit	kcal/m h °C	72

Silizium, das in elektrischen Öfen aus Quarz und Kohle gewonnen wird, hat metallisches Aussehen, ist aber spröde und brüchig, so dass es in Steinbrechern und Kugelmühlen zerkleinert und pulverisiert werden kann. Es ist leichter als Aluminium, dessen spez. Gewicht 2,7 beträgt. Sein Ausdehnungskoeffizient ist etwas höher als derjenige von Porzellan, was einen nachteiligen Einfluss auf die Temperaturwechselbeständigkeit des keramischen Materials ausüben könnte, wenn nicht die günstige Wirkung der hohen Wärmeleitfähigkeit überwiegen würde. Diese übertrifft die Wärmeleitfähigkeit von reinem Eisen.

Besonders bemerkenswert ist das chemische Verhalten des Siliziums. Es wird selbst bei hohen Temperaturen nur langsam oxydiert, weil die an der Oberfläche festhaftende Oxydhaut das Fortschreiten der Oxydation verzögert [4]. Man kann deshalb, bei rascher Durchführung des Brandes, die aus siliziumhaltigen keramischen Massen geformten Objekte in üblicher Weise brennen. Silizium wird von Säuren nicht angegriffen, so dass sich keramische Silizium-Materialien vorzüglich als Werkstoffe der chemischen Industrie eignen.

Die Zusammensetzung keramischer Silizium-Massen wird so gewählt, dass sie ausreichende Formbarkeit besitzen und dicht gesinterte Materialien entstehen. Massen, die bis zu 65 oder 70 % aus Silizium bestehen, sind frei formbar. Bei noch höherem Siliziumgehalt nimmt man Gipsformen oder

[1]) siehe Literaturverzeichnis am Schluss des Artikels.

Pressen zu Hilfe. Nicht nur der Siliziumgehalt, sondern auch die Brennbedingungen beeinflussen die Eigenschaften des Materials. Die höchste Leitfähigkeit wird erzielt bei einer Brenntemperatur, die nicht sehr weit unterhalb der Schmelztemperatur

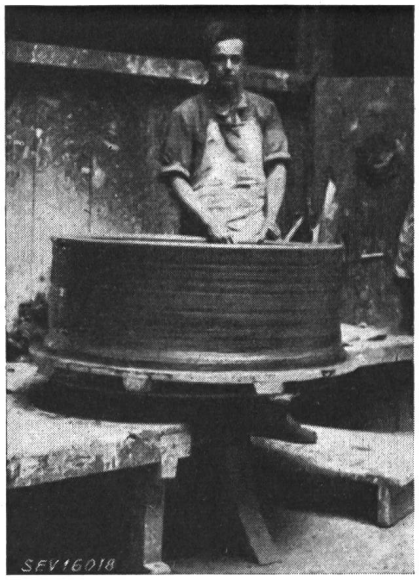

Fig. 2
Aufdrehen eines Teilstückes für ein Gefäss von 1000 Liter Inhalt aus Silizium-Masse auf der Töpferscheibe

des Siliziums bzw. der verwendeten Siliziumlegierung liegt. Keramische Silizium-Materialien mit verschiedenem Siliziumgehalt besitzen folgende Wärmeleitzahlen:

Siliziumgehalt	Wärmeleitfähigkeit kcal/m h °C
30 %	3,93
65 %	9,26
75 %	13,5

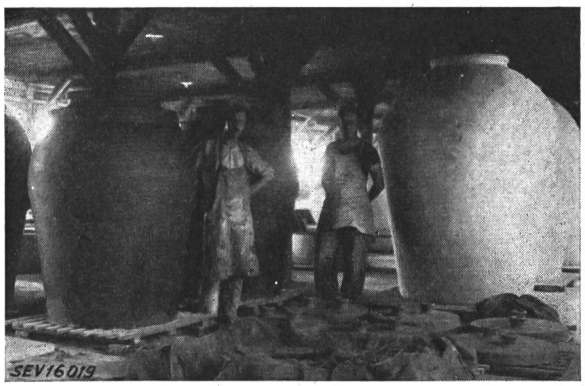

Fig. 3
Im Trockenraum
links Gefäss von 1000 Liter Inhalt aus Silizium-Masse, rechts Steinzeug-Gefässe von 2000 Liter Inhalt

Die Wärmeleitfähigkeit von Porzellan wird meistens mit 0,9 kcal/m h °C angegeben; sie beträgt bei den angeführten Silizium-Materialien das 4...15fache. Wenn auch die Leitfähigkeit des reinen Eisens bedeutend höher liegt, so gelangt man doch immerhin in den Bereich von Eisenlegierungen. Nickelstahl mit 31 % Ni besitzt eine Wärmeleitfähigkeit von 10,8 kcal/m h °C. Fig. 2 zeigt die Anfertigung eines Teilstückes für ein grosses Gefäss auf der Töpferscheibe und in den Fig. 3...5 sind ganze Objekte aus Siliziumkeramik wiedergegeben.

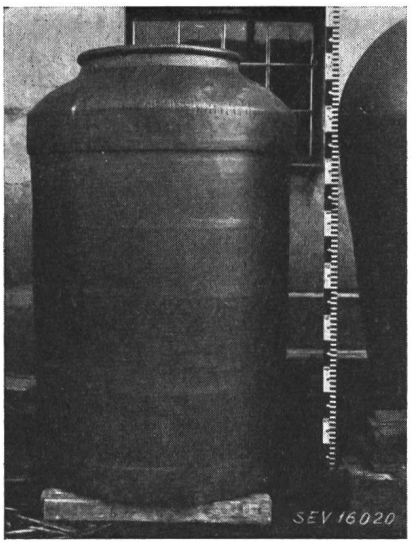

Fig. 4
Gebranntes Gefäss aus Silizium-Masse

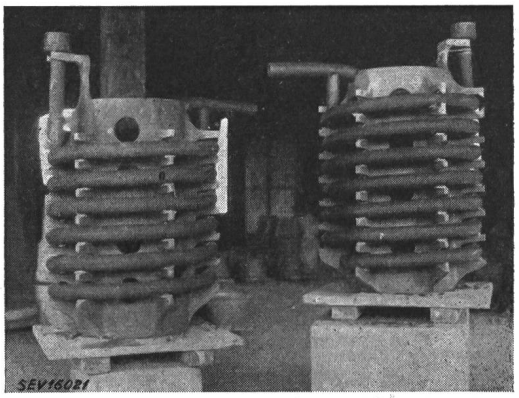

Fig. 5
Kühlschlangen
Träger aus Steinzeug, Rohr aus Silizium-Masse

Metallkeramik

Silizium und Siliziumlegierungen mit hohem Siliziumgehalt lassen sich nicht wie gebräuchliche Metalle verarbeiten; sie liefern keine brauchbaren Gußstücke und können zufolge ihrer Härte und Sprödigkeit nicht mechanisch verformt werden. Dagegen bietet die Siliziumkeramik nicht nur die Möglichkeit, keramischen Materialien — soweit die Wärmeleitfähigkeit in Betracht kommt — metallische Eigenschaften zu verleihen, sondern es können auch Objekte hergestellt werden, die vorwiegend aus Silizium bestehen. Es schien verlockend, die keramische Arbeitsweise auch auf Schwermetalle, beispielsweise Eisen, anzuwenden, also plastische Massen aus Gemischen von Ton und Eisenpulver zu bilden, sie zu formen und die Formkörper zu brennen, um gesinterte Objekte zu erhalten. Da-

bei war zu berücksichtigen, dass Eisen bei Glühtemperaturen viel rascher oxydiert wird, als Silizium, besonders wenn es als feines Pulver vorliegt und nicht als massives Stück, auf dem Zunderschichten den Fortschritt der Oxydation hemmen. Beim Brennen von Formkörpern aus keramischer Eisenmasse muss deshalb eine Einwirkung von Sauerstoff aus den Brenngasen vermieden werden. Das genügt aber nicht. Oxydation des Eisens tritt auch dann ein, wenn die Formkörper in Wasserstoffatmosphäre gebrannt werden. Sie erfolgt durch den Wasserdampf, der beim Erhitzen aus den Silikathydraten der Tone abgespalten wird. Eisen zersetzt Wasserdampf unter Bildung von Eisenoxyd und Wasserstoff.

Diese Tatsache erscheint überraschend, da in Dampfkesseln und Dampfmaschinen Eisen dauernd mit hochgespanntem Wasserdampf in Berührung kommt. Es ist aber zu bedenken, dass chemische Einwirkungen feste Körper an ihrer Oberfläche angreifen, so dass also Pulver mit grosser Gesamtoberfläche sehr viel rascher umgewandelt werden, als ein kompaktes Stück, auf dem die Reaktionsprodukte oftmals festhaftende, den weiteren Angriff verzögernde Schutzschichten bilden. Dazu kommt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Eine technische Methode zur Gewinnung von Wasserstoff besteht darin, dass man Wasserdampf über glühende Eisenspäne leitet.

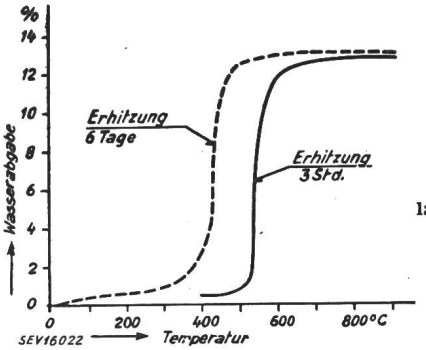

Fig. 6
Wasserabgabe bei verschieden langer Erhitzung von Kaolin

Der Temperaturbereich der Wasserabspaltung aus Silikathydraten ist dargestellt in Fig. 6 am Beispiel des Kaolins [5]. Er wird beeinflusst durch die Geschwindigkeit der Erhitzung. Die Wasserabgabe ist am stärksten zwischen 400 und 600 °C. Für andere Silikathydrate kann der Zersetzungsbereich höher oder tiefer liegen. Rohe, trockene keramische Formkörper sind porös. Je feiner die Masseteilchen, um so enger die Poren. Es kann ein Gasaustausch durch das rohe Material stattfinden; er geht aber wegen der Feinheit der Poren langsam vor sich. Gelangt man beim Erhitzen eines rohen Objektes in den Temperaturbereich der Wasserabspaltung, so wird die Luft aus den Poren verdrängt und es strömt Wasserdampf nach aussen. Die gebildete Menge Wasserdampf ist recht beträchtlich; auf 1 kg reinen Kaolin errechnet sie sich zu 139 g H_2O, die als Dampf bei 500 °C und 1 kg/cm² Druck ein Volumen von 0,5 m³ einnehmen. Ist nun der Formkörper aus einem Gemisch von Ton und Eisenpulver gebildet, so reagiert der Wasserdampf mit dem Eisen unter Bildung von Eisenoxyd und Wasserstoff, ein Vorgang, der sich im Innern des porösen Materials abspielt.

Nun kann umgekehrt aus Eisenoxyd und Wasserstoff metallisches Eisen und Wasserdampf gebildet werden, d. h. man kann Eisenoxyd mit Wasserstoff reduzieren. Die Vorgänge, die dadurch kompliziert werden, dass drei verschiedene Oxyde des Eisens existieren, lassen sich wie folgt formulieren:

$$\text{I.}\quad 3\,Fe_2O_3 + H_2 = 2\,Fe_3O_4 + H_2O$$
$$\text{II.}\quad Fe_3O_4 + 4\,H_2 \rightleftharpoons 3\,Fe + 4\,H_2O \quad \text{unterhalb } 570\,°C$$
$$\text{III.}\quad Fe_3O_4 + H_2 \rightleftharpoons 3\,FeO + H_2O$$
$$\text{IV.}\quad FeO + H_2 \rightleftharpoons Fe + H_2O \quad \text{oberhalb } 570\,°C$$

Der Vorgang I verläuft nur in einer Richtung. Befindet sich das Oxyd Fe_2O_3 in einer Wasserdampf-Atmosphäre, so tritt Reduktion zu Fe_3O_4 schon ein, wenn sie ganz wenig Wasserstoff enthält. Die anderen Vorgänge sind umkehrbar. Sie können im Sinne der Reduktion von Eisenoxyd höherer zum Oxyd niedrigerer Oxydationsstufe bzw. zu metallischem Eisen (von links nach rechts) oder im Sinne der Oxydation des Eisens bzw. von FeO zu Fe_3O_4 (von rechts nach links) verlaufen. Die Richtung, die die Reaktion einschlägt, hängt ab vom Mengenverhältnis von Wasserstoff zu Wasserdampf. Für jede Temperatur existiert ein Verhältnis, bei dem Gleichgewicht besteht zwischen Oxydation und Reduktion. Ist mehr Wasserstoff vorhanden, als der Gleichgewichtslage entsprechen würde, so verläuft die Reaktion im Sinne der Reduktion, ist mehr Wasserdampf vorhanden, so wirkt er oxydierend. Das Wasserstoff-Wasserdampf-Verhältnis, bei dem Gleichgewicht besteht, wurde von H. Schenck [6]

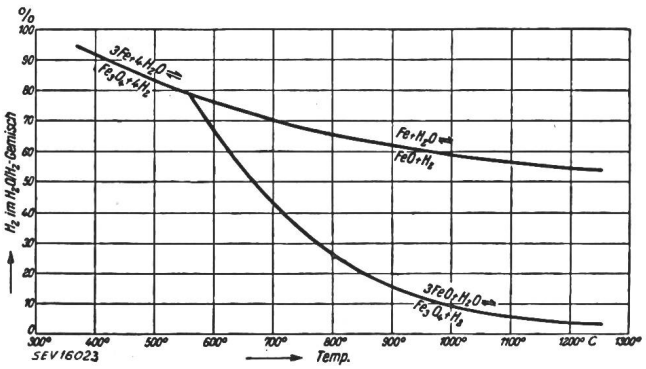

Fig. 7
Gleichgewichte von Wasserstoff-Wasserdampf-Gemischen über Eisen und Eisenoxyden

für verschiedene Temperaturen berechnet und mit bekannten experimentellen Werten verglichen. Es ergab sich das in Fig. 7 dargestellte Diagramm. Da das Oxyd FeO nur oberhalb 570 °C stabil ist, wird Fe_3O_4 bei tieferen Temperaturen durch Wasserstoff direkt zu Eisen reduziert oder Eisen durch Wasserdampf zu Fe_3O_4 oxydiert. Bei 570 °C teilt sich die Kurve in zwei Äste. Der eine Ast gibt die Gleichgewichtslage zwischen Fe_3O_4 und FeO an, der andere die Grenze auf der FeO und metallisches Eisen gleichzeitig bestehen können. Man kann ablesen, dass bei 700 °C Eisen schon oxydiert wird,

wenn das Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch mehr als 30 % Wasserdampf enthält. Es bildet sich zunächst FeO, das zu Fe_3O_4 weiter oxydiert wird, wenn mehr als etwa 57 % Wasserdampf vorhanden sind. Umgekehrt muss bei 700 °C das Gasgemisch mehr als etwa 43 % Wasserstoff enthalten, um Fe_3O_4 zu FeO zu reduzieren und mehr als 70 % Wasserstoff, um metallisches Eisen zu erhalten. Bei Änderung der Temperatur ändert sich auch der für Oxydation oder Reduktion erforderliche Mindestgehalt der einzelnen Gase im Gemisch.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich eine Übersicht über die Vorgänge in einem aus keramischer Eisenmasse geformten Körper beim Erhitzen. Im Temperaturbereich der Wasserabspaltung aus den Silikathydraten des Tons wird Eisen durch Wasserdampf oxydiert. Das Gas, das aus dem Material austritt, ist somit ein Gemisch von Wasserdampf und Wasserstoff. Die beträchtliche Gasmenge, die durch die feinen Poren nach aussen strömt, verwehrt jedem anderen Gas den Zutritt ins Materialinnere Die Atmosphäre, die den Formkörper umgibt, kann höchstens auf seine Oberfläche einwirken; sie hat keinen Einfluss auf die Vorgänge im Material selber. Die Menge Eisen, die oxydiert wird, hängt von der Zusammensetzung der rohen Masse ab. Besteht sie aus viel Ton und wenig Eisenpulver, so erfasst die Oxydation alles Eisen. Wird dem Eisenpulver nur wenig Ton zugesetzt, so reicht der sich bildende Wasserdampf nicht aus, um alles zu oxydieren. Nach Beendigung der Wasserabspaltung ist stets eine grössere oder kleinere Menge Eisen oxydiert. Lässt man nun die Temperatur kontinuierlich weiter ansteigen, wie dies beim keramischen Brennprozess üblich ist, so bildet das Eisenoxyd bzw. Oxydul mit Kieselsäure und anderen im Ton enthaltenen Oxyden leichtschmelzende Silikate, die die Poren verstopfen und, wenn sie in grosser Menge vorhanden sind, den Formkörper in ein unförmiges, schlackenartiges Gebilde oder eine schwarze Schmelze verwandeln.

Es gibt nun einen kleinen Temperaturbereich, wo praktisch alles Wasser aus den Silikathydraten des Tons abgespalten ist und sich noch keine die Poren abdichtende Silikatschmelzen gebildet haben. Der intensive Gasstrom aus dem Materialinnern hat aufgehört und es beginnt ein ungezwungener Gasaustausch durch die Poren. Nun kann die den Formkörper umgebende Atmosphäre ins Materialinnere eindiffundieren und dort zur Wirkung gelangen. Besteht diese Atmosphäre aus Wasserstoff, so tritt die Umkehrung des vorherigen Vorganges ein: das oxydierte Eisen wird in metallisches Eisen zurückverwandelt. Der dabei entstehende Wasserdampf muss nach aussen gelangen und wieder durch Wasserstoff ersetzt werden. Die Reduktion verläuft, wie vorher die Oxydation, im Materialinnern und es stehen für den Gasaustausch nur die Kapillarwege der Poren zur Verfügung. Sie erfordert daher erhebliche Zeit. Erst wenn das Eisen wieder möglichst vollständig in metallischer Form vorliegt, darf die Temperatur gesteigert werden, um das Material stärker zu sintern und die gewünschte Festigkeit zu erreichen.

Es ist hier auf den bedeutenden Unterschied zwischen Silizium- und Metallkeramik hinzuweisen. Wird einer keramischen Masse Silizium zugesetzt, so können die daraus geformten Objekte in üblicher Weise gebrannt werden. Tritt dagegen Schwermetall, beispielsweise Eisenpulver an die Stelle von Silizium, so sind tiefgreifende chemische Vorgänge zu berücksichtigen. Der Grund liegt darin, dass Silizium nicht nur durch Luftsauerstoff sehr langsam oxydiert wird; es ist auch für die Einwirkung von Wasserdampf bei den in Frage kommenden Temperaturen wenig empfindlich.

Pulvermetallurgie

Tone bestehen aus winzigen einzelnen Teilchen. Mit viel Wasser angerührt bilden sie Suspensionen, mit wenig Wasser plastisch formbare Massen. Lässt man einen daraus geformten Körper trocknen, so behält er seine Gestalt. Die einzelnen Teilchen haften aneinander und der Zusammenhalt bleibt auch dann noch gewahrt, wenn der Ton mit einer ansehnlichen Menge anderer pulveriger Stoffe vermengt ist. Die trockenen Gebilde besitzen ausreichende Festigkeit, um im Brennraum aufgestellt oder aufgeschichtet zu werden. Sie zerfallen auch dann nicht, wenn beim Brennen, insbesondere durch die Wasserabspaltung, stoffliche Veränderungen eintreten. Mit weiterer Temperatursteigerung tritt verstärkte Verbindung oder Vereinigung der einzelnen Teilchen ein: die Sinterung. Die Porenräume verengern sich oder verschwinden ganz und es entstehen massive harte Materialien. Dichtsinterung wird erleichtert durch einen Gehalt der Masse an Stoffen, die bei hoher Temperatur schmelzen. In diesem Sinne wirkt beispielsweise der Feldspat der Porzellanmasse. Man bezeichnet ihn als Flussmittel, was nicht bedeuten soll, dass er die ganze Masse zum Schmelzen bringt; er fördert die Dichtsinterung, ist aber auch mitbestimmend für die Zusammensetzung und Eigenschaften des Erzeugnisses.

Sinterung ist nicht auf die Rohmaterialien der Keramik beschränkt; sie tritt auch ein bei anderen Stoffen, namentlich bei Metallen. Werden Metallpulver im Vacuum oder in einer Atmosphäre erhitzt, die chemische Einwirkung fernhält, so tritt zunächst eine Kornvergröberung durch Vereinigung feiner Pulverteilchen ein und dann eine Verbindung der Körner zu einem kompakten Ganzen. Die Metallsinterung wurde ursprünglich angewendet, um Metalle zu verarbeiten, die man nicht schmelzen konnte, hat dann grosse Bedeutung erlangt bei der Herstellung von schwerschmelzbaren Drähten für Glühlampen und wird seither als *Pulvermetallurgie* angewendet, um Objekte aus verschiedenen Metallen, Legierungen und Metallkompositionen zu gewinnen [7]. Erzeugnisse der Pulvermetallurgie sind auch die Hartmetalle, die durch Sinterung eines Metallkarbids, beispielsweise Wolframkarbid, mit einem Metall, wie Kobalt, entstehen.

Die Eigenart der Tone oder Silikathydrat enthaltenden Gemische beim Anfeuchten plastisch formbare Massen zu bilden, fehlt den Metallpulvern. Es sind Pressen und hohe Drucke erforderlich, um aus Metallpulvern Aggregate zu erhalten, die bei Berührung nicht wieder auseinander fallen. Die Pulvermetallurgie verwendet Matrizen und Drucke, die zwischen 1000 und 10 000 kg/cm², oftmals sogar noch höher liegen. Sie ist dadurch auf die Herstellung von Objekten bescheidener Dimension und einfacher Form begrenzt; es scheint schwierig, Hohlkörper anzufertigen. Die Presskörper werden durch Erhitzen in einer Schutzgasatmosphäre gesintert. Es entstehen, wie in der Keramik, zunächst poröse Gebilde, die bei höherer Temperatur und längerer Erhitzungsdauer an Festigkeit zunehmen und sich stärker verdichten. Um möglichst dichtes Metall zu erhalten, wird oftmals Sinterung unter Druck oder Nachpressen nach einer Vorsinterung angewendet. Aus Pulvern gesinterte Stücke unterscheiden sich manchmal wenig von gegossenem Metall. Häufig wird nicht ein Metall allein gepresst und gesintert, sondern Gemische verschiedener Metallpulver. Dabei kann das hochschmelzende Hauptmetall einen Zusatz von Metall erhalten, das bei der Sintertemperatur schmilzt; also der analoge Fall zum Flussmittel der Keramik. Die einzelnen Metalle des Gemisches können beim Sintern untereinander Verbindungen, Legierungen oder Metallkompositionen bilden. Auch dies lässt sich mit der Keramik vergleichen, wo beim Brennen von Silikatmassen neue Silikate entstehen und das resultierende Material aus einer Komposition von Silikat- und Kieselsäurekriställchen mit Silikatglas besteht [8].

Die Sinterung ist somit ein wesentlicher Vorgang nicht nur der Keramik, sondern auch der Pulvermetallurgie. Bei der Metallkeramik wird sie für beide Anteile des Materials wirksam, den silikathaltigen und den metallischen. Eine vorteilhafte Besonderheit der Metallkeramik liegt in der Verarbeitung formbarer Massen nach keramischer Arbeitsweise, wodurch die Anfertigung von Gegenständen mannigfaltiger Form und Grösse möglich wird und hohe Pressdrucke wegfallen. Sie besitzt aber noch weitere Vorzüge.

Metalloxyd für die Metallkeramik

Pulvermetallurgie und Metallkeramik der bisher beschriebenen Art verwenden Metallpulver. Die Überführung von Metallen in Pulverform erfordert mechanische oder chemische Arbeitsgänge, die sich auf die Gestehungskosten der Erzeugnisse ungünstig auswirken. Zuerst müssen die Metalle als solche gewonnen werden, dann muss meistens ihre Zerteilung folgen. Es wäre vorteilhaft, wenn die Herstellung von Formkörpern aus metallischem oder metallhaltigem Material, wie die übliche Keramik, direkt von natürlichen Rohstoffen, etwa von leicht zu zerkleinernden Erzen oder doch wenigstens von Metalloxyd ausgehen könnte. Dies gelingt der Metallkeramik in vielen Fällen mühelos.

Es ist am Beispiel von Formkörpern aus Ton und Eisenpulver gezeigt worden, dass beim Erhitzen mindestens ein Teil des Eisens oxydiert wird, der nachher wieder reduziert werden muss. Die Bedingungen, unter denen Oxydation und Reduktion verlaufen, sind erörtert worden. Wird nun die rohe Masse aus Ton und Metall*oxyd* zusammengesetzt, so fällt beim Erhitzen der daraus geformten Objekte die Oxydation durch Wasserdampf weg. Man braucht dann nur, nach Zersetzung der Silikathydrate, eine reduzierende Atmosphäre bei konstanter Temperatur so lange auf den porösen Körper einwirken zu lassen, bis das Oxyd möglichst vollständig zu Metall reduziert ist. Nachher wird die Temperatur gesteigert, um das Material zu sintern.

Das Oxyd Fe_3O_4 besitzt ein spezifisches Gewicht von 5,16, d. h. 5,16 g dieses Oxyds nehmen 1 cm³ ein. Durch Reduktion dieser Menge entstehen 3,73 g Eisen vom spezifischen Gewicht 7,88, die nur 0,47 cm³ Raum beanspruchen, also etwas weniger als die Hälfte des Volumens des Oxyds. Nebenbei sei bemerkt, dass es auch Metalle gibt, wie beispielsweise das für die Metallkeramik nicht in Frage kommende Magnesium, bei denen die Oxyde einen kleineren Raum erfüllen, als das Metall, aus dem sie entstanden sind. Bei den verwendbaren Schwermetallen liegen die Verhältnisse durchwegs ähnlich wie beim Eisen. Die chemischen Vorgänge bei der Wärmebehandlung roher metallkeramischer Formkörper sind demnach mit Volumänderungen der metallhaltigen Bestandteile verbunden. Sie beeinflussen die äusseren Dimensionen des Körpers zunächst wenig oder gar nicht, wohl aber den Porenraum. Bei diesen inneren Volumänderungen ist zu unterscheiden zwischen Vorgängen an Objekten, die aus einer Masse von Ton und Metallpulver geformt sind und solchen aus Ton und Metall*oxyd*. Im ersten Fall wachsen die Metallteilchen bei der Oxydation durch Wasserdampf. Dadurch werden die Poren verengert, was die Gaszirkulation erschwert. Die nachfolgende Oxydreduktion macht fortschreitend von aussen nach innen die Verengerung rückgängig. Im zweiten Fall wird das Volumen der Metalloxydteilchen durch den aus Silikathydraten abgespaltenen Wasserdampf nicht beeinflusst. Die Poren werden nicht verengert und die Gaszirkulation nicht erschwert. Durch die nachfolgende Reduktion des Oxyds zu Metall tritt eine Erweiterung der Poren ein, die den Gasaustausch erleichtert. Keramische Gebilde, auch solche aus Massen mit wenig Ton und viel unplastischen Stoffen, behalten bekanntlich beim Erhitzen ihre Gestalt, trotz Wasserabspaltung aus den Silikathydraten. Es ist bemerkenswert, dass sie auch dann nicht auseinander fallen, wenn sie zur Hauptsache aus pulverisiertem Metall oder Metalloxyd bestehen, trotz der mit Volumänderungen verbundenen inneren Oxydations- und Reduktionsvorgänge.

Bis zur vollendeten Oxydreduktion hat der Formkörper die Dimensionen, die er in trockenem Zustande hatte, kaum verändert. Nun lässt man die Temperatur ansteigen und erreicht damit zunehmende Sinterung. Die Festigkeit des Materials

steigt, die Poren verengern sich und verschwinden schliesslich ganz. Alle keramischen Formkörper sind in gebranntem Zustand etwas kleiner, als bei der Anfertigung. Bei Objekten, die aus feuchten plastischen Massen angefertigt werden, unterscheidet man Trockenschwindung, die eintritt, wenn das Wasser aus dem frisch geformten Objekt verdunstet, und Brennschwindung. Bei genügend hohen Temperaturen verengern sich die Poren durch Sinterung und verschwinden bei völliger Verdichtung, was mit einer Kontraktion verbunden ist. Die Schwindung zeigt sich natürlich auch bei der Metallkeramik. Sie ist aus den dargelegten Gründen grösser bei Metalloxyd-Massen, als bei solchen aus Metallpulvern, weil hier grössere Porenräume zu schliessen sind.

Metallhaltige Rohstoffe

Wenn hier von Metall und Metalloxyd die Rede war, so ist es naheliegend, dass darunter weder Alkalimetalle, noch Metalle der alkalischen Erden und ihre Oxyde zu verstehen sind. Es fällt aber schwer, die Gruppe von Metallen, die für die Metallkeramik in Betracht kommen, genau abzugrenzen.

Geht man von Metalloxyd aus, so muss es sich reduzieren lassen im Temperaturbereich zwischen beendeter Wasserabspaltung aus den Silikathydraten und dem Abschluss der Poren durch Silikatschmelzen oder Dichtsinterung. Die Temperatur der Wasserabspaltung aus dem Kaolinit, der den wesentlichen Bestandteil der meisten Tone bildet, geht aus Fig. 6 hervor. Es gibt aber Silikathydrate mit sehr günstigen plastischen Eigenschaften, wie etwa solche vom Montmorillonit-Typus, bei denen die Wasserabspaltung schon bei tieferer Temperatur aufhört. Dadurch wird der Temperaturbereich, in dem Gasreduktion von Metalloxyd möglich ist, nach unten erweitert. Anderseits gibt es Metalloxyde, die keine oder im Vergleich zu Eisenoxydul bei höherer Temperatur fliessende Silikatschmelzen bilden, wodurch die Poren länger, gegebenenfalls bis zur Dichtsinterung offen bleiben. Dadurch wird der Temperaturbereich nach oben erweitert. Mit höherer Temperatur steigen Diffusions- und Reaktionsgeschwindigkeit und bei endotherm verlaufenden Reduktionsvorgängen werden die Bedingungen günstiger, was beispielsweise aus den absteigenden Kurven von Fig. 7 bei der Wasserstoffreduktion von Fe_3O_4 und FeO ersichtlich ist.

Diese Betrachtung bezog sich auf die Verwendung von Metalloxyd oder von Metallen, die durch den aus Silikathydraten abgespaltenen Wasserdampf oxydiert werden. Es gibt indessen metallische Stoffe, die im entscheidenden Temperaturbereich für Wasserdampf unempfindlich sind. Ein ausgezeichnetes Beispiel hiefür ist das Silizium. Seine Beständigkeit zeigt sich auch bei Legierungen mit hohem Siliziumgehalt, so bei einigen Ferrosilizium-Sorten. Das für sich allein empfindliche Eisen kann aber auch durch Legierung mit anderen Metallen erhöhte Beständigkeit gegen Wasserdampf erlangen und schliesslich gibt es Nichteisenmetalle und Legierungen, denen diese Eigenschaft zukommt. Die Auswahl von Metallen, Legierungen, Metalloxyden oder Erzen für die Metallkeramik ist also reichhaltig.

Metallkeramische Materialien

Die Metallkeramik kann, wie die Pulvermetallurgie, Pulver verschiedener Metalle und Legierungen einzeln oder gemischt anwenden. Sie kann aber auch von reduzierbaren Metalloxyden oder Erzen ausgehen, also von Rohstoffen, die sich leicht pulverisieren lassen. Die hohen Pressdrucke fallen weg und damit die Beschränkung auf kleine Objekte; die Formgebung erfolgt nach der Arbeitsweise der Keramik. Dies wird möglich durch die Mitverwendung von Silikathydraten, beispielsweise Ton. Diese hinterlassen nach Wasserabspaltung Oxyde, wie Tonerde und Kieselsäure, die nicht reduziert werden, sondern bei höheren Temperaturen zum Teil neue Silikate bilden. Metallkeramische Materialien sind deshalb nicht rein metallisch; sie enthalten stets fein verteilte Silikate oder aus dem Ton herrührende Oxyde (Kieselsäure).

Pulverisierte Metalle oder Metalloxyde erhalten schon durch einen Zusatz von silikathydrathaltigen Stoffen, der nur etwa 10 % des Gemisches ausmacht, beim Anfeuchten eine gewisse Formbarkeit. Die daraus gewonnenen Erzeugnisse gleichen rein metallischen Materialien oder Produkten der Pulvermetallurgie. Es sind Metalle, die feinverteiltes Silikat enthalten. Anderseits kann man auf metallkeramischem Wege keramische Materialien üblicher Art mit einem geringen Metallgehalt versehen. Solche Erzeugnisse besitzen vorwiegend die Eigenschaften rein keramischer Materialien. Zwischen diesen Grenzen, dem silikathaltigen Metall und dem metallhaltigen keramischen Material, sind alle Abstufungen möglich, bei denen der metallische oder der keramische Charakter stärker hervortritt. Wenn einleitend Eigenschaften von Metall und keramischem Material einander gegenüber gestellt wurden, so gelingen der Metallkeramik Zwischenlösungen.

Bei der Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung für den «keramischen» und den «metallhaltigen» Anteil der Masse, entsteht eine Fülle neuartiger Werkstoffe. Allen ist die keramische Arbeitsweise der Herstellung gemeinsam. Somit können auch Besonderheiten dieser Technik angewendet werden, beispielsweise die Verbindung, das Zusammengarnieren verschiedener Teile im rohen feuchten Zustand, die Anordnung metallhaltiger Schichten oder Stränge in einem rein keramischen Körper oder, umgekehrt, das Aufbringen von metallhaltigen Schichten auf rein keramischen Objekten. Auch Glasuren oder Emails können als Schutzschicht angewendet werden.

Wirtschaftliches

In seiner Betrachtung der elektrischen Verhüttung bei der Roheisenerzeugung [9] rechnet R. Durrer mit Preisparität gegenüber Kohleverhüttung, wenn 1 kg Kohle so viel kostet wie 6 kWh.

Dabei ist vorausgesetzt, dass nur der Teil der Kohle, der als Brennstoff für die erforderliche Temperatur nötig ist, durch elektrische Energie ersetzt wird. Ein anderer Teil der Kohle wird als Reduktionsmittel beibehalten. Aber auch die Reduktion mit Wasserstoff [10] bei der Gewinnung des Eisens erscheint grundsätzlich interessant. Es entsteht so ein kohlenstoffreies Eisen, aus dem die gewünschten Objekte durch Schmelzen, Giessen und mechanische Bearbeitung gewonnen werden.

Die Metallkeramik stellt Gegenstände aus silikathaltigem Metall oder metallhaltigem keramischem Material ohne Schmelzprozess her. Sie kann bildsame Oxydmassen formen und die Reduktion am geformten Objekt vornehmen. Durch Anwendung von elektrolytischem Wasserstoff und elektrischer Öfen gelangt man mit elektrischer Energie zu fertigen Erzeugnissen.

Der Gedanke, Metallpulver in keramischen Massen zu verwenden, findet sich schon in Patentschriften aus den Jahren 1897/98 und ist seither immer wieder aufgegriffen worden. Dabei war hauptsächlich beabsichtigt, elektrische Widerstände oder Heizkörper aus einem Gemisch von Leitern und Nichtleitern herzustellen. Die Wasserabspaltung aus Silikathydraten und die Einwirkung von Wasserdampf auf Metallpulver bei hohen Temperaturen blieben unberücksichtigt und führten zu Misserfolgen. Erst Massnahmen, die sich auf diese Kenntnis stützen, ergaben brauchbare Lösungen [11].

Die Bezeichnung «metallkeramische Erzeugnisse» findet sich bereits in einer schweizerischen Patentschrift vom Jahre 1926 [12] für Produkte aus einem Gemisch von metallischen Stoffen und keramischen Rohmaterialien. Später wurde der Ausdruck «Metallkeramik» oftmals für das Pressen und Sintern von Metallpulvern angewandt, wogegen von Seiten der Keramik Einspruch erhoben wurde [13]. In neuerer Zeit wird hiefür vorwiegend die Bezeichnung «Pulvermetallurgie» (engl. Powder Metallurgy) gebraucht. Wenn vorstehend von Metallkeramik die Rede ist, so wird darunter immer die Verarbeitung metallhaltiger Stoffe mit Silikaten nach der Arbeitsweise der Keramik verstanden.

Literatur

[1] *Brandenberger, E.:* Grundlagen der Werkstoffchemie. Zürich 1947.

[2] *Masson, R.:* Quelques remarques sur la résistance aux chocs thermiques des grès vitrifiés: l'influence du quartz. Silicates industriels Bd. 14 .... (1949).

[3] Schweiz. Pat. 128 404, DRP 576 377, Brit. Pat. 289 031, U. S. Pat. 1 930 095.

[4] *Hauser, M.:* Die Oxydation von Silizium. Schweiz. techn. Z. Bd. 42(1945), S. 209...214.

[5] *Keppeler, G.,* u. *G. Aurich:* Zur Kenntnis der Tonmineralien und ihrer Wasserbindung im Rohton und im Scherben. Sprechsaal Bd. 72(1939), S. 71...75, 83...86, 93...95, 109...111.

[6] *Schenck, H.:* Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse. 1. Band. Berlin 1932.

[7] Eine eingehende Schilderung der Pulvermetallurgie enthalten u. a. die Werke:
Jones, W. D.: Principles of Powder Metallurgy. London 1937.
Kieffer, R., u. *W. Hotop:* Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe, Berlin 1943 [2. Aufl. 1948].
Hausner, H. H.: Powder Metallurgy. Brooklyn 1947.
Kieffer, R., u. *W. Hotop:* Sintereisen und Sinterstahl. Wien 1948.

[8] *Masson, R.:* Über die Alterung thermisch beanspruchter, dichter keramischer Massen. Schweiz. mineral. petrograph. Mitt". Bd. 28(1948), S. 303...323.

[9] *Durrer, R.:* Aussichten der elektrischen Verhüttung. v. Roll Mitt". Bd. 4(1945), S. 73...74.

[10] *Durrer, R.:* Grundlagen der Eisengewinnung. Bern 1947.

[11] Schweiz. Pat. 243 394, Brit. Pat. 584 146, Schwed. Pat. 112 974, U. S. Pat.

[12] Schweiz. Pat. 128 404, S. 2, linke Spalte.

[13] *Reinhart, F.:* Keram. Rdsch. Bd. 50(1942), Nr. 17.
Burkart, W.: Sprechsaal Bd. 77(1944), Nr. 9/12.

Adresse des Autors:
Dr. *M. Hauser,* Chemiker, Örlikonerstr. 9, Zürich 57.

La neuvième conférence générale des poids et mesures

061.3 : 389.1 (44)

D'après la Convention Internationale du Mètre, la Conférence Générale des Poids et Mesures se réunit au moins une fois tous les six ans. Sa Huitième session avait eu lieu en 1933; et la convocation à la Neuvième, lancée pour octobre 1939, avait dû être annulée. Après quinze années d'intervalle, la Conférence vient de tenir cette neuvième assemblée, du 12 au 21 octobre 1948, au Pavillon de Breteuil à Sèvre.

Le Comité International des Poids et Mesures, émanation restreinte de la Conférence, qui, lui, tient en principe des séances une année sur deux, et qui, entre autres missions, doit préparer et conseiller la Conférence, avait déjà travaillé en 1945 et en 1946. Cette fois, il était convoqué dès le 5 octobre, et ne s'est séparé que le 22, après avoir tiré les conclusions de la Conférence.

La Conférence avait comme Président statutaire le Président en exercice de l'Académie des Sciences de Paris, M. Henri Villat; pour certaines séances la présidence a été assurée par le chef de la délégation française, M. Louis de Broglie, Secrétaire Perpétuel. Sur trente-trois pays signataires de la Convention, vingt-huit avaient nommé à la Conférence des représentants plénipotentiaires, au nombre de cinquante-cinq. Seuls, en dehors de l'Allemagne et du Japon, dépourvus de gouvernements, le Pérou, la Roumanie et l'Australie, cette dernière nouvellement entrée dans la Convention, n'avaient pu envoyer de délégués. La Suisse était représentée par M. le professeur Dr. M. Roš de l'Ecole Polytechnique de Zurich.

Quoique les Etats contractants versent, pour l'entretien du Bureau International des Poids et Mesures, une contribution proportionnelle à leur population, la Conférence, d'esprit bien égalitaire, accorde indistinctement une voix, et une seule, à chacun. Le membre allemand du Comité International, membre de droit de la Conférence, était présent; mais il n'avait pas voix délibérative.

Mètres et Kilogrammes prototypes nationaux

M. Charles Volet a donné quelques détails sur les opérations qui ont clôturé la première vérification, dite périodique, des Mètres prototypes nationaux, opérations exécutées sur les Mètres N° 6_C de Roumanie, N° 10 de Portugal, N° 27_C des Indes Néerlandaises, et N° 28 de l'URSS. Aucun des écarts (le plus grand est de 24 centièmes de micron) par rapport aux mesures initiales ne dépasse la somme des erreurs possibles dans les deux études. Le N° 21_C, établi pour la Turquie et tracé au Bureau International, a été également déterminé. M. Volet a indiqué l'avantage des microscopes réversibles pour l'élimination plus complète des erreurs systématiques. Malgré la petitesse de ces écarts, la