

DK 666.1.031.13:666.295:666.3.041.93

## Unterschiede zwischen Glas- und Glasurschmelzen

VON KURT BEYERSDORFER, Frankfurt (Main)

(Vortrag auf der Gemeinschaftstagung der DGG/DKG am 28. und 29. Oktober 1964 in Würzburg)

(Eingegangen am 15. Mai 1965)

Die Glasschmelze dient zur Herstellung des Werkstoffes Glas, die Glasurschmelze, auch Glattbrand genannt, der Erzeugung eines glasigen Überzuges auf keramischen Scherben. Die Rohstoffe sind für beide Prozesse ähnlich, ihr Zerteilungsgrad ist den jeweiligen Verfahren angepaßt.

Vorgänge an den Grenzflächen spielen bei der in dünner Schicht ablaufenden Glasurschmelze eine weit größere Rolle als bei der Glasschmelze. Eine Schmelzhilfe durch Zusatz von Glasbrocken bzw. Fritten ist für die Glasurschmelze noch wichtiger als für die Glasschmelze.

Glasurfritten werden unter ähnlichen Bedingungen hergestellt wie Gläser. Die technisch wichtigen opaken Ausscheidungs-glasuren nehmen wegen ihres durch die Anwesenheit von Kriställchen anomalen Fließverhaltens eine Sonderstellung ein. Durch Oxyde der Übergangselemente, die in der Schmelze echt gelöst sind, können Gläser und Glasuren angefärbt werden, während Farbkörper nur unter den Bedingungen des Glasurbrandes dem Angriff der Schmelze hinreichend widerstehen.

Glasuren sind glasige Überzüge auf keramischen Scherben. Daß Glasurschichten im allgemeinen weiter vom Zustand idealer Gläser entfernt sind als technische Gläser, ist ein gradueller, jedoch kein prinzipieller Unterschied. Er ist bedingt durch die verschiedenartigen Herstellungsprozesse, die unterschiedlichen Zwecken angepaßt sind.

Die Glasschmelze dient der Erzeugung eines Werkstoffes, der erst durch weitere Arbeitsgänge, wie Blasen, Ziehen, Pressen oder Schleifen, seine endgültige Form erhält. Glasuren werden auf dem keramischen Scherben erschmolzen und erhalten im Schmelzprozeß ihre endgültige Form und Oberfläche.

Die verschiedenartigen Qualitätsforderungen, die man an Gläser einerseits und an Glasuren andererseits stellt, kommen den unterschiedlichen Herstellungsbedingungen entgegen. Von einem Glas verlangt man, daß es in der Durchsicht homogen, also frei von Blasen, Steinchen oder Schlieren ist. Glasuren, die immer auf einem undurchsichtigen oder allenfalls durchscheinenden Scherben liegen, werden in Aufsicht betrachtet. Dabei stören Fehler in der Oberfläche, wie Nadelstiche, Dellen oder Eierschalenstruktur weit mehr als Inhomogenitäten innerhalb der Glasurschicht.

Im folgenden sollen die Verfahren zur Herstellung von Glasschmelzen und Glasuren und ihre wesentlichen Merkmale miteinander verglichen werden.

### 1. Ausgangsstoffe

Als Rohstoffe kommen für Gläser und Glasuren Mineralien wie auch Chemikalien in Betracht, die aus Oxyden bestehen oder während der Schmelze Oxyde bilden. Ihnen setzt man Gläser als Schmelzhilfe zu.

Bei der Auswahl der Rohstoffe für ein Glas wird man darauf achten, daß das Gemenge unter den jeweils gegebenen Schmelzbedingungen eine möglichst homogene, gut geläuterte Schmelze ergibt. Art und Körnung der Rohstoffe sowie der Zusatz von Glasbrocken<sup>1)</sup> werden im Hinblick darauf abgestimmt. Für die Auswahl der Glasur-Rohstoffe gelten dieselben Grundsätze, jedoch mit Einschränkungen, die durch die Auftragstechnik für Glasuren bedingt sind.

Glasuren werden in Form eines wäßrigen Schlickers auf den keramischen Scherben aufgebracht. Die Fest-

stoffe müssen dabei im Schlicker hinreichend in der Schwebe bleiben und dürfen sich während des Glasierprozesses nicht entmischen, was durch eine genügende Feinheit bei einem Maximal Korn von 40 bis 100  $\mu\text{m}$  und durch Zusätze von Schwebemitteln, vor allem von Tonmineralien, erreicht wird. Wasserlösliche Salze darf der Schlicker nur in so kleiner Menge enthalten, daß weder störende Kristalle beim Trocknen des Schlickers auf dem Scherben entstehen, noch die gelösten Stoffe in den Poren des Scherbens unzulässig angereichert werden. Die Feinheit der Ausgangsstoffe kann zwar für das Schmelzen der Glasur von Vorteil sein, die Läuterung erschwert sie.

Günstig beeinflußt wird das Schmelzen und Ausfließen der Glasuren im Brand durch vorgeschmolzene Gläser, die Glasurfritten. Technische Glasuren für Brenntemperaturen um 1100 °C und darunter enthalten bis zu 97% Fritten.

### 2. Schmelzprozeß

Der Schmelzprozeß selbst läuft beim Glas in erster Linie im Volumen ab. Störungen durch die Wand des Hafens oder der Wanne werden so klein wie möglich gehalten, indem man feuerfestes Material verwendet, das von der Glasschmelze möglichst wenig und gutartig gelöst wird. Durch konstruktive Maßnahmen, geeignete Ofenführung und richtige Entnahme des Glases wird dafür gesorgt, daß Schmelze aus den Grenzschichten zum feuerfesten Material möglichst nicht in das zu verarbeitende Glas gelangt. Glasgalle und Schaum an der Oberfläche der Schmelze werden entweder zurückgehalten oder vor der Entnahme von Glas abgefeimt.

Ganz anders verläuft der Schmelzprozeß beim Brennen der Glasur. Die wenige zehntel Millimeter dicke Schmelzschicht hat sehr große Grenzflächen einerseits zum Scherben, andererseits zur Ofenatmosphäre hin. Wie stark der Scherben von der schmelzenden Glasur angelöst werden kann, zeigt Bild 1. Es stellt einen Querschnitt durch einen Scherben mit daraufliegender, durch Cadmiumsulfid-selenid-Partikel rot eingefärbter Glasur dar. CdS·CdSe ist als Indikator verwendet worden, da es nur in Gläsern ganz bestimmter Zusammensetzung leidlich stabil ist. Der Farbkörper wurde in der dem Scherben zugekehrten Grenzschicht der Glasur, deren Zusammensetzung sich durch Auflösen von Scherbenmaterial geändert hat, zerstört. An der körnigen Struktur der Grenzschicht des Scherbens ist der starke Angriff durch die Schmelze zu erkennen. Die einer Protuberanz gleichende Fahne ist wohl durch eine aufsteigende Gas-

<sup>1)</sup> Das Wort „Scherben“ wird hier bewußt vermieden, da es in der in der Keramik üblichen Bedeutung für verformte, ungebrannte oder gebrannte keramische Massen gebraucht wird.

blase entstanden, die Schmelze aus der Grenzschicht nach der Glasoberfläche hin mitgerissen hat.

Wegen des Angriffs der schmelzenden Glasur auf den Scherben ist es nicht möglich, die Schmelze durch langes Halten auf Maximaltemperatur zu läutern, da sich ihre Zusammensetzung dabei ständig ändert und immer neue Gasblasen in Freiheit gesetzt werden. So entstehen z. B., wie SCHOLZE zeigen konnte, Blasen durch Entbindung

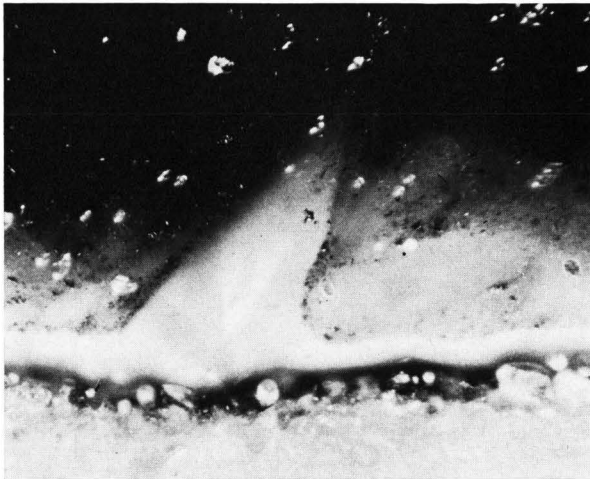


Bild 1. Lösungserscheinungen in der Grenzschicht Glasur—Scherben.  
Rote Glasur, Querschnitt.  
Anschliff, Vergr. 110fach.

von im Glas gelösten Gasen, wenn ein  $\text{SiO}_2$ -Korn von einer Glasschmelze aufgelöst wird.

### 3. Fritte-Glasuren

Viele Schwierigkeiten, die auftreten, wenn eine Glasur aus mineralischen Rohstoffen auf dem Scherben erschmolzen wird, lassen sich durch den Einsatz von Glasurfritten beseitigen. Fritte-Glasuren werden vornehmlich für Glattbrandtemperaturen bis etwa  $1150^\circ\text{C}$  verwendet. Die höheren Temperaturen, wie sie für den Glattbrand von Porzellan und Steinzeug angewandt werden, reichen einerseits aus, um auch Rohglasuren hinreichend auszuschmelzen, andererseits wären Fritten entsprechender Zusammensetzung so schwer schmelzbar, daß sie mit den heute zur Verfügung stehenden technischen Mitteln nicht mehr wirtschaftlich herzustellen wären. Selbst Fritten, aus denen man Glasuren für eine Glattbrandtemperatur von etwa  $1100^\circ\text{C}$  herstellt, erfordern eine Schmelztemperatur von etwa  $1500^\circ\text{C}$ , wenn sie gut durchgeschmolzen werden sollen. Das gilt vor allem für die Zirkon-Ausscheidungs-fritten, auf die später noch eingegangen werden soll.

### 4. Herstellung der Fritten

Die Fritterohstoffe können nach denselben Grundsätzen ausgesucht werden wie die Glasrohstoffe. Entscheidend ist bei gegebener Zusammensetzung der Fritte das optimale Schmelzverhalten der Gemenge.

Durch Verbesserung der Schmelztechnik im Laufe der letzten 10 bis 15 Jahre ist es möglich geworden, auch schwerschmelzbare Glasurfritten bis zur vollständigen Auflösung aller Gemengekomponenten durchzuschmelzen und damit dem Schmelzgrad der technischen Gläser nahezukommen.

Lediglich die Läuterung wird nicht so weit wie bei der Glasschmelze getrieben, da in der Schmelze verbliebene Gasblasen beim späteren Mahlen der Fritte ohnehin aufgebrochen werden und deshalb nicht stören. Das gute Durchschmelzen gibt allein die Gewähr für eine hinreichende Gleichmäßigkeit der Frittequalität. Für schwerschmelzbare Fritten bietet das kontinuierliche Schmelzverfahren in der Wanne erhebliche Vorteile gegenüber dem Chargenbetrieb im Drehtrommelofen und führt zu besser durchgeschmolzenen Produkten, da jedes Volumelement der Schmelze zwangsläufig genügend lange auf hinreichend hoher Temperatur gehalten werden kann. Die kontinuierlichen Schmelzwannen arbeiten in der Regel mit Glasbadtiefen von nur wenigen Zentimetern. Man vermeidet damit, daß sich beim Schmelzen von Fritten, die an Zirkon stark übersättigt sind, zu viel schlammartige, kristalline Ablagerungen am Wannenboden bilden. Auch Produktwechsel verursachen um so weniger Schwierigkeiten, je geringer die Schmelzbadtiefe ist.

### 5. Zirkon-Ausscheidungsglasuren

Auf die opaken Zirkon-Ausscheidungsglasuren für Brenntemperaturen von etwa  $950$  bis  $1150^\circ\text{C}$  sei hier näher eingegangen, weil ihnen eine überragende technische Bedeutung zukommt. Diese Glasuren werden aus Fritten hergestellt, die an Zirkon übersättigt sind und es in Form trübender Kriställchen ausscheiden. Die Zirkonfritten erstarren aus der Schmelze zunächst transparent, obwohl sie an Zirkon übersättigt sind, weil im Temperaturbereich zwischen etwa  $1000^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$ , in dem die trübenden Kriställchen wachsen können, noch kaum Kristallisationskeime vorhanden sind. Keime bilden sich in großer Zahl erst bei niedrigeren Temperaturen und höherer Übersättigung. Dabei ist aber das Glas so zäh, daß die Keime nicht mehr zu sichtbarer Größe wachsen können. Beim Wiedererwärmen setzt das Kristallwachstum zwischen  $800^\circ\text{C}$  und  $850^\circ\text{C}$  ein. Dies ist an Fritteplättchen im Durchlicht-Erhitzenmikroskop durch Farbänderung des Gesichtsfeldes von weiß über gelb und rot nach schwarz gut zu verfolgen. Die Kriställchen streuen, sobald sie eine Größe von etwa  $0,1\ \mu\text{m}$  erreicht haben, blaues Licht aus dem Strahlengang heraus und mit zunehmender Größe auch längerwelliges, bis die Probe undurchsichtig geworden ist.

Um das Wachstum der Kristalle unbeeinflusst von Grenzflächeneffekten zu zeigen, wurde eine Fritte bei  $\approx 1500^\circ\text{C}$  erschmolzen, abweichend von dem in der Praxis üblichen Verfahren im Tiegel erstarren gelassen, nochmals auf  $1100^\circ\text{C}$  erhitzt, um einen Glasurbrand zu simulieren, und abermals abgekühlt. Die beim Wiedererwärmen zunächst gebildeten Kristallnadeln, die Bild 2 zeigt, werden bei  $1100^\circ\text{C}$  bereits wieder etwas aufgelöst. Man erkennt dies an den nicht mehr streng geraden Kristallkanten. Die Lösungserscheinungen werden an einem Dendriten aus demselben Präparat, der in Bild 3 dargestellt ist, noch deutlicher. Der Dendrit scheint dadurch entstanden zu sein, daß sich zunächst  $\text{ZrSiO}_4$ -Nadeln gebildet und bei höherer Temperatur teilweise wieder aufgelöst haben. Das gelöste  $\text{ZrSiO}_4$  ist dann beim Abkühlen wiederum auskristallisiert, wobei Flächen der primären Nadeln als Keime für die sekundären Kristalle gewirkt haben. Dieselbe Entstehungsgeschichte dürften die in Bild 4 dargestellten Kristalle haben, die in

einer Fritte anderer Zusammensetzung entstanden sind. Die Bildungsweise wird hier noch deutlicher.

Beim Schmelzen einer Glasur, in der die Fritte in Form sehr feiner Körnchen vorliegt, kommen weitere Erscheinungen hinzu. Die trübenden Kriställchen wachsen innerhalb der einzelnen Fritteteilchen, ehe diese untereinander verschmolzen sind. Je feiner die Fritte gemahlen ist, um so kleiner werden die Kriställ-

der kristallinen Ausscheidung zeigt Bild 5 im Vergleich zu Bild 2. Beide Präparate entstammen derselben Fritteschmelze. Das eine ist im Block getempert, das andere auf Glasurfeinheit naß gemahlen, als Schlicker auf einen keramischen Scherben aufgebracht und gebrannt. Bei gleicher Wärmevergangenheit haben sich aus der gemahlener Fritte zahlreichere und wesentlich kleinere Kriställchen ausgeschieden.

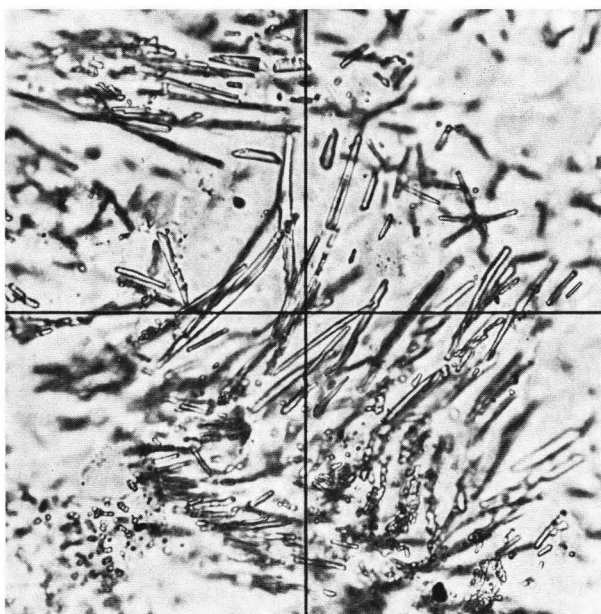


Bild 2. Zirkonfritte I, im Block bei 1100 °C getempert.  
ZrSiO<sub>4</sub>-Kristalle.

Dünnschliff, Vergr. 1030fach.

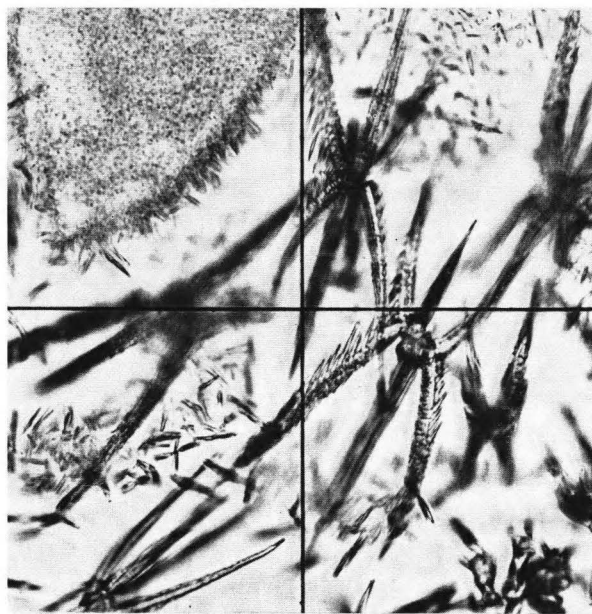


Bild 4. Zirkonfritte II, im Block bei 1100 °C getempert.  
Dendritische Kristalle.

Dünnschliff, Vergr. 1030fach.

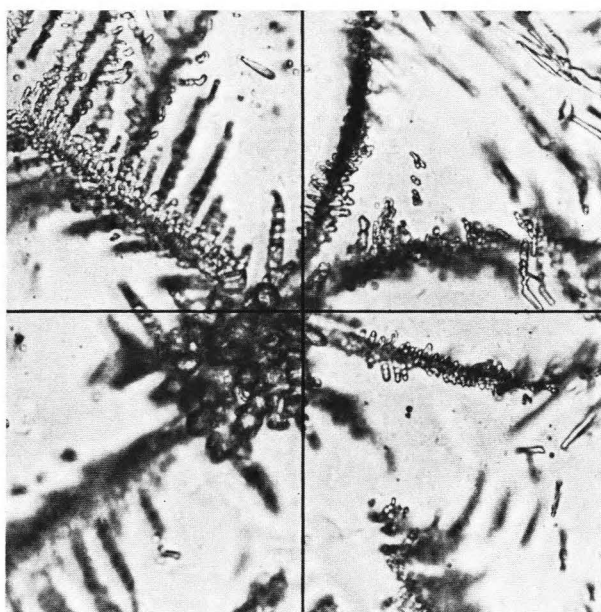


Bild 3. Zirkonfritte I, im Block bei 1100 °C getempert.  
Dendritische Kristalle.

Dünnschliff, Vergr. 1030fach.

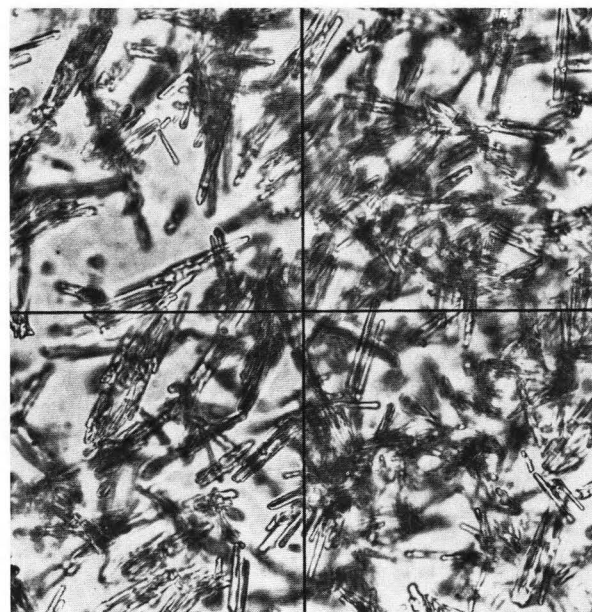


Bild 5. Zirkonfritte I, gemahlen, bei 1100 °C auf Scherben gebrannt. Durch Korngrenzen beeinflusste Kristallisation.

Dünnschliff, Vergr. 1030fach.

chen, da ihr Längenwachstum aufhört, wenn ihre Spitzen eine Korngrenze erreicht haben. Außerdem entstehen an den Kornoberflächen zusätzliche Kristallkeime. Der Einfluß der Zerkleinerung einer Fritte auf den Habitus

Es gibt Zirkonfritten, in denen Kristallkeime bevorzugt in Kornoberflächen entstehen. Diese Fritten bleiben nahezu transparent, wenn man sie als massive Stücke tempert. Brennt man sie dagegen in gemahlener Form

als Glasuren, werden sie opak. Die Kristallbildung setzt schon bei relativ niedriger Temperatur — etwa 800 °C — an der Oberfläche der Frittekörner ein und verhindert,

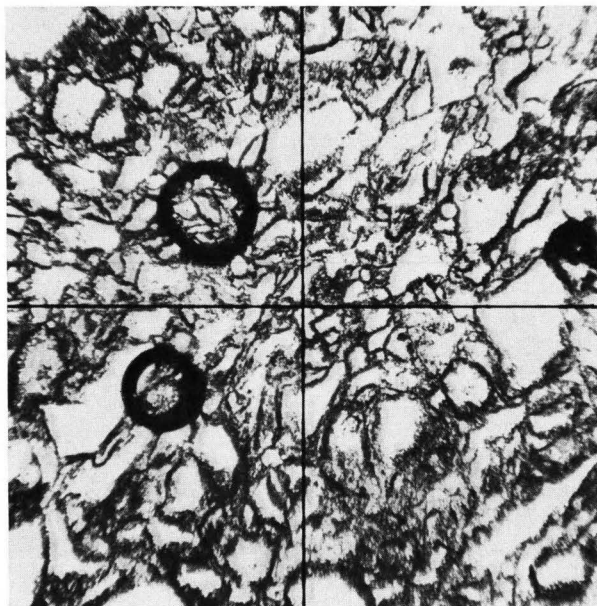


Bild 6. Zirkonfritte III, gemahlen, bei 1100 °C gebrannt. Kristallisation bevorzugt an den Korngrenzen, zwei Gasblasen von  $\approx 0,1$  mm Durchmesser.

Dünnschliff, Vergr. 150fach.

daß die Körner homogen miteinander verschmelzen. In der gebrannten Glasur sind, wie aus Bild 6 ersichtlich ist, die Korngrenzen noch gut zu erkennen.

#### 6. Fließigenschaften der schmelzenden Glasurschicht

Durch das dichte Netzwerk nadeliger Kristalle, das sich in den Frittekörnchen beim Aufheizen bildet, wird die Schmelze strukturviskos; erst unter der Einwirkung endlicher Schubspannung beginnt sie zu fließen. Ist in der Oberfläche einer schmelzenden Glasur, etwa durch Aufbrechen eines Gasbläschens, ein Krater entstanden, wird eine von Kriställchen durchsetzte Schmelze nicht mehr so glattfließen wie z. B. eine transparente Bleiglasur, die sich angenähert wie eine NEWTONsche Flüssigkeit verhält. Deswegen sind Zirkon-Ausscheidungsglasuren wesentlich anfälliger gegen Oberflächenfehler, wie „Nadelstiche“ oder „Apfelsinenschalenstruktur“, als transparente Glasuren; dies muß beim Auftrag und beim Brand berücksichtigt werden. Gasbläschen, mögen sie von Lufteinschlüssen beim Auftrag herrühren oder beim Brand aus einem Glasurbestandteil, unter Umständen durch Reaktion mit dem Scherben entstehen, dürfen nur so klein sein, daß ihr Auftrieb nicht ausreicht, um sie an die Glasuroberfläche gelangen zu lassen. Dem kommt die sehr hohe Zähigkeit der schmelzenden Glasur und der in ihr vorhandene Kristallfilz, der wie ein Sieb für Bläschen wirkt, entgegen. Die Entstehung großer Blasen wird durch intensive Mahlung der Glasurbestandteile unterdrückt. Die Vorgänge beim Brennen einer Zirkon-Ausscheidungsglasur ähneln also mehr einem Sintern als dem Erschmelzen einer Glasur im Gegensatz zu den transparenten, vornehmlich bleihaltigen Glasuren, deren niedriger viskose

Schmelzen auf dem Scherben entgasen und danach glattfließen.

Für Zirkonglasuren typische Oberflächenfehler, die auf das mangelhafte Fließen der von Festkörpern durchsetzten Schmelzen in Verbindung mit einer Blasenbildung zurückzuführen sind, zeigt Bild 7. Die Glasur wurde, um die Unebenheiten in ihrer Oberfläche hervorzuheben, durch einen Linienraster beleuchtet und unter einem mittleren Glanzwinkel aufgenommen.

#### 7. Vergleich einer Fritte-Ausscheidungsglasur mit einer opaken Rohglasur

Zirkon-Ausscheidungsglasuren können mit den phosphat- oder fluorgetrühten Opakgläsern verglichen werden. Die trübenden Bestandteile werden in der Schmelze gelöst und kristallisieren durch geeignete Wärmebehandlung aus dem Glasfluß aus. Opake Glasuren erhält man auch, indem man dem glasbildenden Gemenge Stoffe wie Zinnoxid oder Zirkonsilicat zusetzt, die sich beim Brand nicht oder nur wenig in der Schmelze lösen. Ein klassisches Beispiel sind die mit Zinnoxid

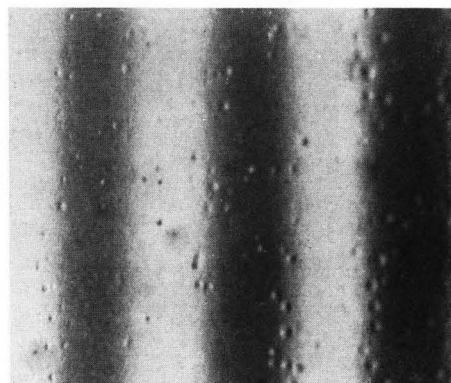


Bild 7. Zirkonglasur, Krater in der Oberfläche.

Beleuchtung durch Linienraster.

getrühten Majolika-Glasuren. Diese Art der Trübung läßt sich nur im relativ kurzzeitigen Glasurbrand, nicht aber in einer Glasschmelze hinreichend gut reproduzieren. Man bedient sich ihrer ausschließlich in Glasuren für Brenntemperaturen oberhalb 1150 °C, für die es geeignete Ausscheidungsfritten nicht gibt. Um den Unterschied zwischen einer Fritte-Ausscheidungsglasur und einer opaken Rohglasur zu zeigen, wurden zwei Zirkonglasuren gleicher Brutto-Zusammensetzung für eine Brenntemperatur von etwa 1100 °C hergestellt. Die eine bestand aus 95% Fritte und 5% Kaolin, die andere aus mineralischen Rohstoffen, wobei das Zirkonsilicat in Trübungsmittelfinheit (Teilchengröße unter 4  $\mu\text{m}$ ) zugesetzt war. Beide Glasuren wurden nebeneinander aufgetragen und im Temperaturgradientofen in einem Intervall zwischen 950 und 1150 °C bei linearem Temperaturanstieg längs der 40 mm langen Probe gebrannt. Die Fritteglasur war über den gesamten Temperaturbereich von 200 °C wesentlich weißer, zeigte eine glattere Oberfläche als die Rohglasur und war bei einer um 20 °C niedrigeren Temperatur glattgeflossen. Entscheidend ist, daß das aus der Schmelze auskristallisierte  $\text{ZrSiO}_4$  besser trübt als das der Glasur in gemahlener Form zugesetzte.

## 8. Farbgläser und Farbglasuren

Es gibt im Prinzip drei Möglichkeiten, einen Glasfluß zu färben:

1. durch echte Lösung färbender Oxyde,
2. durch mikrokristalline Ausscheidung von in der Glasschmelze echt gelösten Substanzen,
3. durch Pigmente, die von der Glasschmelze nicht nennenswert gelöst werden.

Farben durch Auflösen von Oxyden zu erzeugen, ist bei der Herstellung von Farbgläsern wie auch von Farbglasuren üblich. Da die Bedingungen des Glasurbrandes nicht immer die Gewähr bieten, daß Farboxyde völlig gelöst werden, setzt man der Glasur Farbfritten zu, die die Oxyde bereits in gelöster Form enthalten. Diese Fritten sind niedrigschmelzende Gläser, in denen die färbenden Bestandteile in relativ hoher Konzentration löslich sind, meist Bleiborosilicate, die sich in der schmelzenden Glasur homogen verteilen.

Die Färbung durch mikrokristalline Ausscheidungen wurde im Prinzip bereits im Zusammenhang mit den weiß-opaken Gläsern und Glasuren erörtert. Unter den Farbgläsern sind es die roten, die durch submikroskopische Kriställchen von Au, Cu oder CdS·CdSe gefärbt sind. Von diesen sind nur Cadmiumsulfid-selenid-Gläser bedingt als Glasurfritten geeignet.

Durch Pigmente, die vom Glasfluß zwar benetzt, aber nicht nennenswert gelöst werden, erzeugt man in

Glasuren eine breite Farbskala. Nur durch geeignete Kombination von Glasur und Farbkörper unter Berücksichtigung der jeweiligen Brennbedingungen sind die Farben jedoch reproduzierbar. Farbkörper, deren Grundsubstanz Zirkonoxyd oder Zirkonsilicat ist, sind besonders beständig in Zirkon-Ausscheidungsglasuren, weil die an Zirkon bereits gesättigten Glasurschmelzen den Zirkonfarbkörper nicht aufzulösen vermögen. Andere Farbkörper mit Spinell-Struktur, wie  $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{CoO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , werden in geeigneten Glasuren wegen ihres sehr stabilen Kristallgitters nur so langsam gelöst, daß der Pigmentfarbton im Brand hinreichend erhalten bleibt.

Gegenüber den Lösungseinflüssen einer Glaschmelze, die zur Läuterung längere Zeit bei hoher Temperatur dünnflüssig gehalten werden muß, sind Farbkörper nicht beständig genug. Sie sind deshalb zum Anfärben von Gläsern ungeeignet.

## 9. Zusammenfassung

Das Einschmelzen einer Glasur auf einem keramischen Scherben kann als Grenzfall einer Glasschmelze angesehen werden. Die Forderungen an Art und Zerteilungsgrad der Glasurkomponenten, die im Hinblick auf die Aufbringung der Glasur auf den Scherben gestellt werden müssen, und das Schmelzen in dünnster Schicht, das die Vorgänge an den Grenzflächen der Schmelze in den Vordergrund rückt, bedingen die Unterschiede zwischen Glasschmelze und Glasurbrand. (42247)

## Referate

### 1a. Physik

DK 666.1.038.3:539.4:666.1.031.65  
**Steigerung der mechanischen Festigkeit von Glas.** (Ökad mekanisk hållfasthet hos glasprodukter.) ELMAR UMBLIA. — *Glastechn. T.* 19 (1964) Nr. 3, S. 59–62. (41835/1a)

DK 541.135.4:539.4:666.11.01  
**Festigkeitssteigerung durch Ionenaustausch.** (Strengthening by ion exchange.) MARTIN E. NORDBERG, ELLEN L. MOCHEL, HARMON M. GARFINKEL und JOSEPH S. OLCOTT. — *J. Amer. ceram. Soc.* 47 (1964) Nr. 5, S. 215–219.

Dieser Bericht ist eine kurze Übersicht über die physikalischen und chemischen Verfahren zur Verfestigung des Glases, besonders über solche des Austausches von größeren gegen kleinere Ionen durch Behandlung in Salzsäure bei Temperaturen unterhalb des Transformationsbereiches des Glases. Eine reproduzierbare Beschädigung des behandelten Glases ergibt eine ausgeprägte Herabsetzung der Festigkeit sowohl bei Versuchsproben von Alkali-Kalk-Kieselsäure-Gläsern als auch bei handelsüblichen Gläsern verschiedener Zusammensetzungen. Behandelte Alkali-Tonerde-Kieselsäure- und Alkali-Zirkon-Kieselsäuregläser werden durch Abrieb jedoch weniger geschwächt. Die Festigkeit nach dem Abriebvorgang steigt mit dem Tonerde- oder Zirkongehalt und erreicht  $8190 \text{ kg/cm}^2$  bei Röhren aus einem 35%igen Tonerdeglass. Die Erklärung dieses Einflusses wird in der veränderten Ionenanordnung gesucht, die durch die Anwesenheit dieser Stoffe im Gitter verursacht wird.

A. SENDT. (41399/1a)

DK 541.183.26:539.4.019.3:666.117.1:666.189.242  
 666.112.8

**Verringerung der Festigkeit und Änderung der Länge von porösem Glas durch Adsorption von Wasserdampf.** (Strenght reduction and length changes in porous glass caused by water vapour adsorption.) K. H. HILLER. — *J. appl. Phys.* 35 (1964) Nr. 5, S. 1622. [Ref. Trans. Brit. ceram. Soc. 64 (1965) Nr. 1, S. 11.A.] (\*42440/1a)

DK 666.266:666.1.038.8:539.319:666.112.92:546.821  
 548.52:539.4

**Innere Spannungen in kristallisierten Gläsern des Systems  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ .** (Internal stress in crystallised glasses in the system  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ .) S. KUMAR und B.B. NAG. — *Trans. Indian ceram. Soc.* 22 (1963) Nr. 1, S. 30–36.

Das Glas mit einer Zusammensetzung in Gew.-%: 11,5 MgO; 21,4  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 60,5  $\text{SiO}_2$ ; 6,4  $\text{TiO}_2$  wird zwischen 825 und 1225 °C während 2 h zur Entglasung gebracht.

Die entstandenen Kristalle wurden mit  $\text{CuK}_2$ -Strahlung mit einer Gunier-Kamera identifiziert. In Abhängigkeit von der Kristallisationstemperatur ergeben sich folgende Eigenschaften der entstandenen Glas-Keramik: Bruchfestigkeit, Ausdehnungskoeffizient und Dichte steigen mit wachsender Temperatur an, durchlaufen bei 1075 °C ihre Maxima und fallen dann wieder ab. Die Bruchfestigkeit erreicht weiter ein Minimum bei 1150 °C, um dann wieder anzusteigen. Die Erhöhung der Bruchfestigkeit bis zur Kristallisationstemperatur 1075 °C gelingt bis zur 3fachen Festigkeit des nicht-kristallisierten Glases und ist auf die Dichteerhöhung und die Steigerung des Ausdehnungskoeffizienten zurückzuführen, was zu Bruchspannungen in der interkristallinen Glasphase führt. Die Wiederabnahme der Festigkeit bei höheren Kristallisationstemperaturen wird mit Entstehen von Kerbstellen erklärt, die wiederum bei noch höheren Temperaturen ausheilen.

W. WEISS. (39928/1a)

DK 539.215.08:620.186.82:620.168.3

**Einige Überlegungen zum Problem der Form und Größe fester Teilchen.** (Quelques remarques à propos de la dimension et de la forme des particules solides.) R. JOTTRAND. — *Silic. ind.* 29 (1964) Nr. 3, S. 81–87.

Die Arbeit beschreibt in drei Hauptabschnitten die Korngrößenbestimmung bei pulverigen Substanzen, die Definition der Kornform, die quantitative Bestimmung des Wirkungsgrades einer Korngrößenrennung und die mathematische Auswertung entsprechender Manipulationen.

R. SCHIEFERDECKER. (41442/1a)