

# ÜBER DIE HERSTELLUNGSBEDINGUNGEN VON SCHLEIFWERKZEUGEN I.

Von

M. MOSER

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 26. März, 1964)

Vorgelegt von Prof. Dr. L. VAJTA

## Einleitung

Die zerkleinerten und klassierten Elektrokorund- und Siliziumkarbid-Körner hauptsächlich in keramischer Bindung, bestehend aus silikatischen Stoffen — jedoch für besondere Zwecke auch in Bindung mit anderen Stoffen, wie Kunstharz, Schellack, Gummi, usw. — stellen die in größten Mengen und am allgemeinsten verwendeten sich selbstschärfenden spanabhebende Werkzeuge der Maschinenindustrie dar.

Die spanabhebende Werkzeuge (Schleifwerkzeuge), welche als Dreikomponentensystem aus Schleifkörnern, Bindemittel und Luftporen aufgebaut sind, können durch sachmäßige Änderung der Art der ersten beiden Komponenten und des Mengenverhältnisses aller dreien in verschiedenen Härte- und Dichtestufen mit wohl definierten Eigenschaften hergestellt werden.

Die Entwicklung der prinzipiellen und technologischen Grundlagen für die Herstellung solcher Produkte besteht im wesentlichen daraus, daß in der Kenntnis des zu erreichenden Zieles unter Beachtung sämtlicher maßgebender Eigenschaften, welche durch den kristallinen Aufbau der Schleifkörner bedingt sind, die geeignetesten keramischen Bindemittel gewählt werden, sodann der Ablauf der zur Bindung führenden Reaktionen zwischen dem Bindemittel und den Schleifkörnern während des Brennens durch geeignete Vorbereitung der Ausgangsmaterialien, sowie durch Einstellen der notwendigen Brennverhältnisse gesichert wird.

Der vorhandene erste Aufsatz berichtet über die Arbeiten bezüglich einiger grundsätzlicher Fragen des angedeuteten vielfältigen, zusammenhängenden Problemkreises. In dem darauffolgenden Aufsatz werden zur Bekräftigung der Folgerungen die Messung und Bewertung einiger wichtigsten, für die Anwendung der Schleifwerkzeuge maßgebenden Eigenschaften behandelt, wobei einleitend bemerkt wird, daß als Ziel der Arbeit die Überprüfung der Bedingungen für die Entwicklung eines Maßstabes für die Bindungshärte und Dichte gilt.

## I. Der kristalline Aufbau der Schleifkörner

Im Vergleich zu dem Spanabheben durch Metallwerkzeuge regelmäßiger geometrischer Form ist die Theorie der Bearbeitung mittels Schleifen noch mangelhaft und die hiervon gezogenen Folgerungen werden in vielen Fällen durch die Praxis nicht bestätigt, ja sogar manchmal wiederlegt.

Einer der Hauptgründe dieser Mangelhaftigkeit besteht darin, daß die Eigenschaften und Gesetzmäßigkeiten des Aufbaues der Schleifwerkzeuge heutzutage noch wenig bekannt sind. In diesem Zusammenhang soll erwähnt

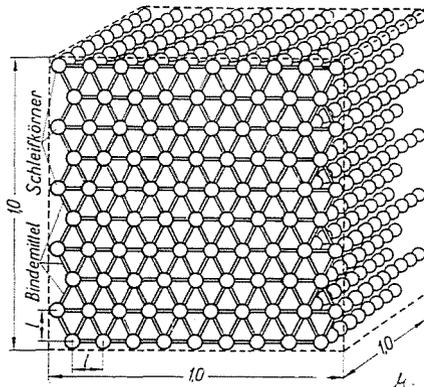


Abb. 1. Prinzipieller Aufbau der Schleifwerkzeuge (nach MASSLOW)

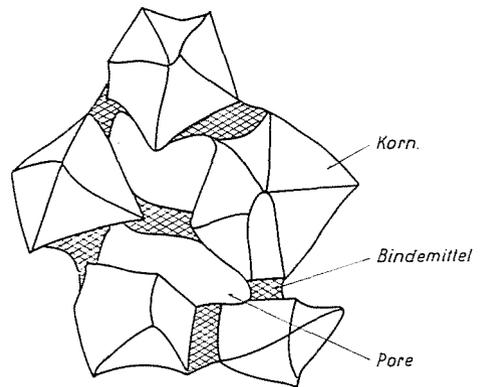


Abb. 2. Der Verband zwischen Schleifkörnern und Bindemittelbrücken (nach PEKLENIK)

werden, daß am Erkennen der Schleifkörper als vielschneidiger, mit Hinsicht auf den Gefügebau statistisch geordneter spanabhebender Werkzeuge entscheidend die Fachleute der Maschinenindustrie interessiert sind, die die Frage hauptsächlich auf Grund geometrischer Anschauung erörtern.

Eine oft angewendete Darstellungsweise des prinzipiellen Aufbaues der Schleifwerkzeuge ist aus der Abb. 1 zu ersehen [1].

Das in der Abb. 2 dargestellte Gefüge nähert sich bereits der Wirklichkeit [2].

Die Abb. 3 veranschaulicht das wahrheitsgetreue Aussehen [3].

Auf Grund der Abb. 3 kann festgestellt werden, daß die Vielfältigkeit der Abmessungen, der Form, der Anordnung und der Anlagerungsweise der Strukturelemente ein grundsätzliches Kennzeichen der Schleifkörper ist.

An Hand einer eingehenden Analyse des Verhaltens der Schleifwerkzeuge während des Einsatzes ergibt sich, daß die Werkzeuge, welche der makroskopischen Anschauung als identisch oder zumindest nahe identisch erscheinen, in vielen Fällen in ihren Eigenschaften entscheidende Abweichungen aufweisen können.

Wendet man die Aufmerksamkeit denjenigen Eigenschaften der Schleifkörner (Korund, Siliziumkarbid) zu, welche mit ihrem kristallinen Feingefüge, mit ihren chemisch-physikalischen Besonderheiten, sowie mit ihrer Kristallmorphologie in Zusammenhang stehen, ferner der Art der Bindemittel gemäß der obigen Gesichtspunkte und endlich der Verbindung dieser beiden Phasen,



Abb. 3. Keramisch gebundenes SiC-Schleifwerkzeug, 100-fach (weiß = SiC-Körner, grau = keramisches Bindemittel, schwarz = Luftporen)

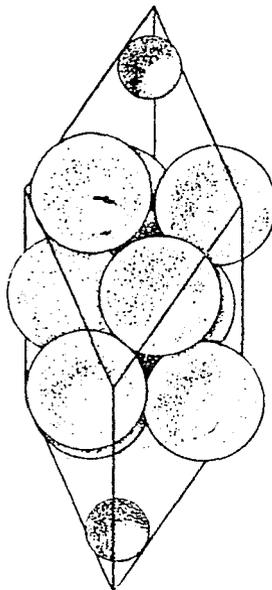


Abb. 4. Packung der Ionen im Korundgitter

so gelangt man mit Hilfe geeigneter Prüfmethode zu einer näheren Kenntnis des Problems.

Die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Korund- und Siliziumkarbid-Schleifkörner werden in der Literatur ausführlich behandelt. An dieser Stelle soll nach kurzem Überblick der Kristallstruktur das konstitutionelle Aussehen behandelt werden.

Die Kristallstruktur des Korunds und des Siliziumkarbids:

*a) Korund*

Korund ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{D}_{3d}$ ) kristallisiert im trigonalen System (siehe Abb. 4).

Korund bildet ein Ionengitter des Typus  $\text{D5}_1$ , in dessen rhomboedrischem Grundgitter das Aluminiumion durch Sauerstoffionen pseudooktaedrisch in dichtester Packung umgeben ist. Die Folge der dichten Packungsweise ist die hohe Härte. Korund kristallisiert hauptsächlich in der Form von hexagonalen Prismen [4].

*b) Siliziumkarbid*

An Abhängigkeit von der Synthesetemperatur kristallisierten Siliziumkarbide im kubischen ( $1650$ – $2000^\circ\text{C}$ ) oder im hexagonalen (über  $2000^\circ\text{C}$ ) System.

Die Modifikation kubischen Systems ( $\beta$ -SiC) geht beginnend bei  $1800^\circ\text{C}$  auf monotrope Weise in die des hexagonalen Systems über ( $\alpha$ -SiC).

### *Modifikationen des Siliziumkarbids*

Es sind mehrere Modifikationen des SiC-s bekannt. Das Kristallgitter der Modifikation  $\beta$ -SiC des kubischen Systems gehört zu der Zinkblende-Type ( $\text{ZnS}$ - $\text{T}_d$ ). Unter den charakteristischen Eigenschaften der durch kovalente Bindung festgehaltenen Atomgitter ist die hohe Härte die am meisten auffallende und zugleich die wertvollste.

Seine Struktur kann als aus zwei kubischen, flächenzentrierten Si-, bzw. C-Gittern bestehend betrachtet werden, welche gegen einander um  $\frac{1}{4}$  Raumdiagonalen verschoben sind. In die (111) Netzebenen der in den nacheinander mit ABC bezeichneten Lagen in dichtester Packung befindlichen Si-Atome ist je ein ähnlich aufgebautes C-Gitter auf solche Weise eingefügt, daß es in der Richtung der Normalen der (111) Ebene um  $z = \frac{3}{4}$  des (111) Gitterabstandes verschoben ist. Folglich befinden sich die Ecken der Si-Tetraeder in den Schwerpunkten der C-Tetraeder, die Ecken der C-Tetraeder in den Schwerpunkten der Si-Tetraeder.

Das SiC des kubischen Systems ist demgemäß aus solchen Si-C doppelten Netzebenen aufgebaut, welche einander in ABC Reihen folgen [4]. Dies ist aus der Abb. 5 zu ersehen.

Die übrigen SiC-Modifikationen unterscheiden sich lediglich durch die Stapelfolge der Doppelnetze, d. h. zwei Schichten, welche mit demselben Buchstaben bezeichnet sind, können einander nicht folgen [5].

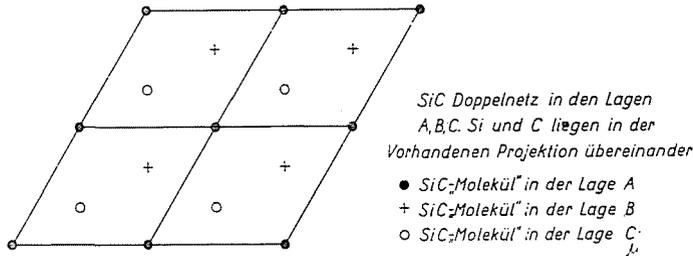


Abb. 5

Einige Angaben über die wichtigeren SiC-Modifikationen sind in der Tafel 1 zusammengefaßt.

Die Länge einer Periode ist durch Unterstreichung angedeutet. In der Spalte »Stapelfolge« sind bei SiC I und SiC II zum Vergleich in der oberen Reihe die Angaben der Modifikation des kubischen Systems angeführt.

Tafel 1

Die wichtigeren SiC-Modifikationen

Modifikation	Stapelfolge	Zahl der Doppelschichten i. d. Elementarzelle	Kristallsystem	Idealwert von $c/a$
$\beta$ -SiC (kub.)	<u>ABC</u> <u>ABC</u> ...	3	kubisch	$\sqrt[3]{6} = 2,450$
SiC I	ABC <u>ABC</u> ABC <u>ABC</u> ABC <u>ABC</u> <u>ABC</u> ABC <u>BAC</u> AB <u>A</u> CBA <u>A</u> CB ABC <u>BAC</u>	15	rhomboidrisch	$5/\sqrt[3]{6} = 12,2475$
SiC II	ABC <u>A</u> <u>BC</u>   ABC <u>A</u> <u>BC</u> ABC <u>A</u> <u>BC</u> ABC <u>ABC</u> <u>A</u> <u>CB</u>   ABC <u>A</u> <u>CB</u> ABC <u>A</u> <u>CB</u> ABC	6	hexagonal	$2\sqrt[3]{6} = 4,899$
SiC III	<u>ABAC</u> <u>ABAC</u> ...	4	hexagonal	$4/3\sqrt[3]{6} = 3,266$

Die geometrischen Verhältnisse bedingen bei den einzelnen Modifikationen fast dieselbe Gitterenergie, weswegen Unterschiede in ihrem Verhalten lediglich dann in Erscheinung treten, wenn es sich um solche Reaktionen handelt, bei welchen die Oberfläche eine ausschlaggebende Rolle spielt, wie z. B. bei Reaktionen mit einer Gasphase.

## II. Morphologie der polykristallinen Schleifkörner

Das Schleifwerkzeug wird durch seine Hauptabmessungen, durch die Qualität und Teilchengröße des Kornmaterials, durch die Art des Bindemittels, durch seine Härtestufe und Dichte gekennzeichnet.

Die ersten vier Merkmale sind im wesentlichen bereits vor dem Brennen gegeben, die beiden letzten hingegen müssen als Abschluß im Laufe des Wärmebehandlungsprozesses zustande gebracht werden.

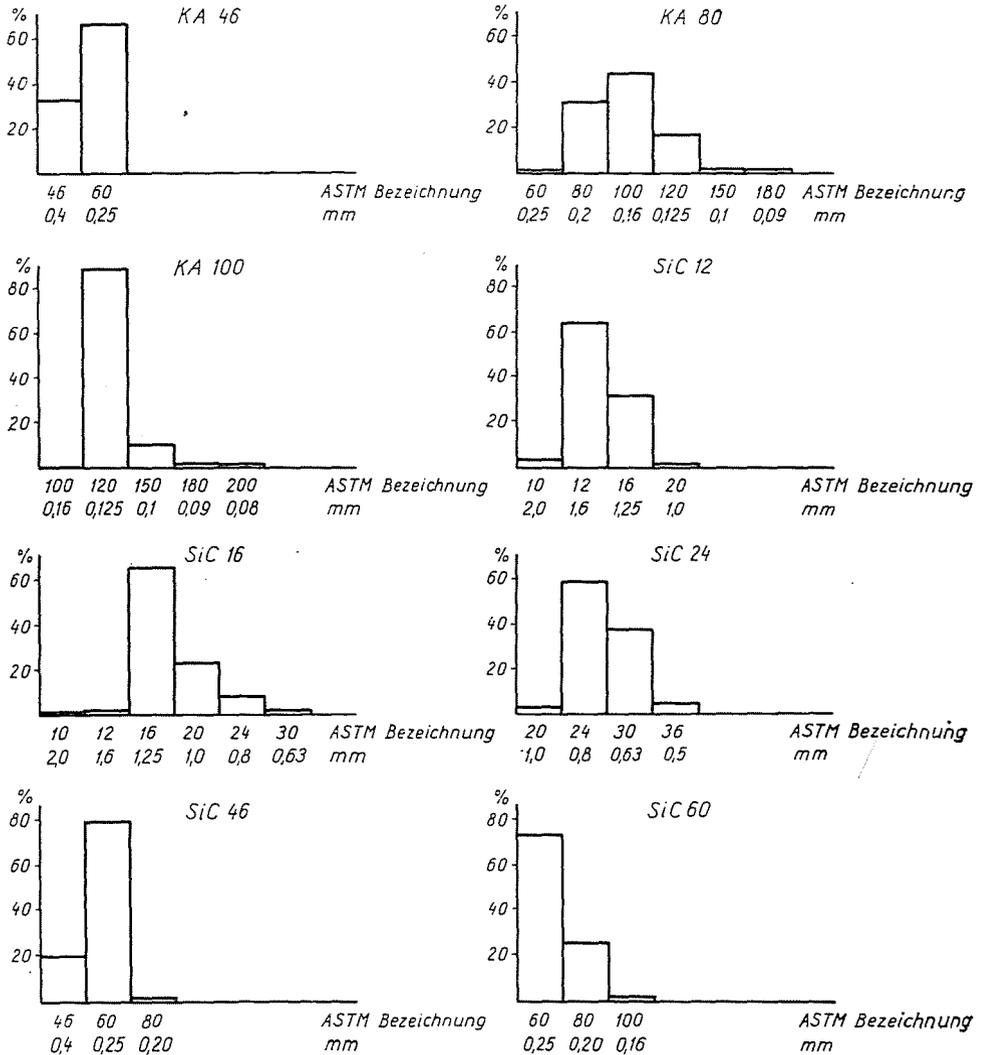


Abb. 6. Siebanalyseangaben von Elektrokorund- (KA) und SiC-Körnungen verschiedener nominaler Korngrößen

Betrachtet man die Abbildung 3, so kann man nicht nur die Vielfältigkeit der Körner feststellen, sondern auch, daß die Konstitution der Schleifkörner von wesentlichem Einfluß auf die Ausbildung der Form der Bindemittelbrücken und hierdurch auf die Packungsweise ist.

Da die Abmessungen der Bindemittelbrücken nach aller Wahrscheinlichkeit in Korrelation mit der Teilchengröße der Schleifkörner stehen, ist die genaue Ermittlung dieses Kennzeichens von ausschlaggebender Bedeutung.



Abb. 7. Mikroaufnahme eines Elektrokorundkornes (KA 46), 75-fach

Die Siebanalyse einiger durch verschiedene ASTM Gewebenummer gekennzeichneten, handelsüblichen Schleifkörner ergab die in Abbildung 6 dargestellten Resultate. Neben den nominalen Korngrößen entsprechenden Fraktionen werden in beträchtlichen Mengen solche größerer und geringerer Korngrößen vorgefunden. Die einzelnen Fraktionen der Elektrokorund- und Siliziumkarbidkörner bestehen zufolge der anisotropen Eigenschaften der Körner und der allgemein bekannten und unvermeidlichen Fehler des Aussiebens nicht nur aus isometrischen, sondern auch zum Teil aus flachen und nadelförmigen Körnern, sowie aus einer Kombination der dreierlei Formen.

Es wurde eine nähere Prüfung der Kornform unter dem Mikroskop durchgeführt. So zum Beispiel konnten die in den Abbildungen 7—10 dargestellten individuellen Körner der aus Tonerde auf elektrothermischem

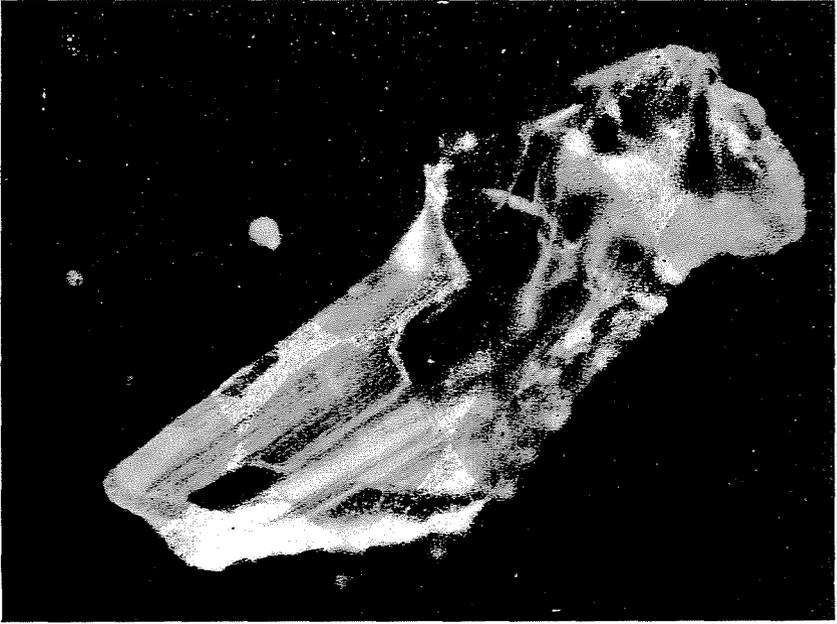


Abb. 8. KA 46, 175-fach



Abb. 9. KA 46, 190-fach

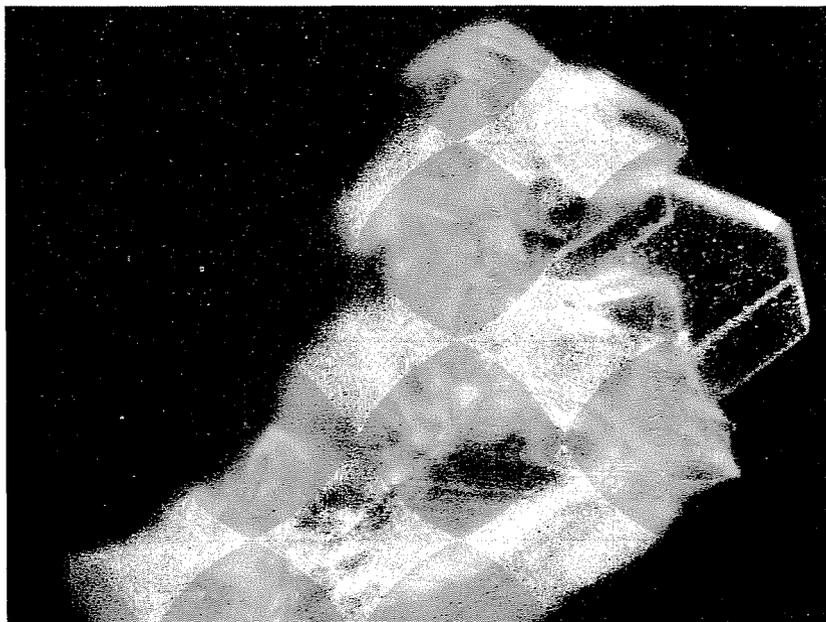


Abb. 10. KA 46, 60-fach



Abb. 11. SiC 16 Körner, 60-fach

Wege hergestellten Qualität KA 46 vorgefunden werden. Die in Abb. 10 dargestellte Kornform ist ziemlich selten. In diesem Falle blieb während der Zerkleinerung der schön entwickelte Korundkristall unbeschädigt. Aus den Abbildungen 7 und 10 ist der polykristalline Charakter der Schleifkörner deutlich zu ersehen.

Die Abb. 11 stellt SiC-Körner dar. Um die Oberfläche einer näheren Prüfung zu unterziehen, wurden von einem Korn (in der Abb. 11 rechts oben) auch elektronmikroskopische Aufnahmen fertiggestellt (Abb. 12—21).

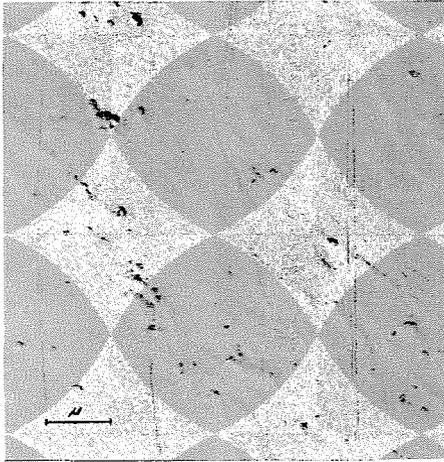


Abb. 12. Elektronmikroskopische Aufnahme eines SiC 16 Kornes. KEM—1, 60 KV, 13500-fach

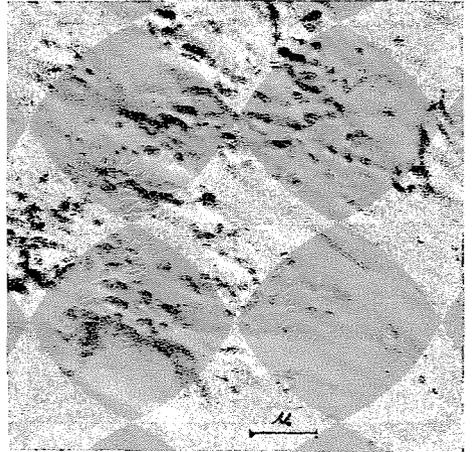


Abb. 13. SiC 16. KEM—1, 60 KV, 13 500 fach

Die Untersuchungen wurden schließlich durch Ermittlung der spezifischen Oberfläche ergänzt. Die Messung der Oberfläche wurde mittels der Gasadsorptionsmethode durchgeführt. Für die Qualität KA 46 ergab sich der Wert  $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Bevor die obigen Befunde erörtert würden, soll Folgendes über eines der wichtigsten Hauptmerkmale der Schleifwerkzeuge, nämlich über die »Härte« festgelegt werden. Unter »Härte« der Schleifwerkzeuge wird die Bindungsfestigkeit gemeint, welche denjenigen Widerstand bedingt, den die Oberflächenschichten des Werkzeuges den Kräften gegenüber leisten, welche das Herausbrechen der Körner verursachen. Die Bindungshärte hängt ausschlaggebend von der Menge und Beschaffenheit des Bindemittels ab. Die Bindung kommt im Laufe der chemischen Reaktionen zwischen dem Bindemittel und den Oberflächenschichten der Körner zustande. Die Nortonsche Härteskala bezeichnet die Werkzeuge verschiedener Härte mit den Buchstaben von *E* bis *Z*.

Ein Unterschied zwischen zwei benachbarten Härtestufen kann nur dann festgestellt werden, wenn die Mittelwerte und das Streuungsgebiet der Bindekräfte deutlich von einander abweichen, das heißt, wenn die Differenz statistisch vorhanden ist.

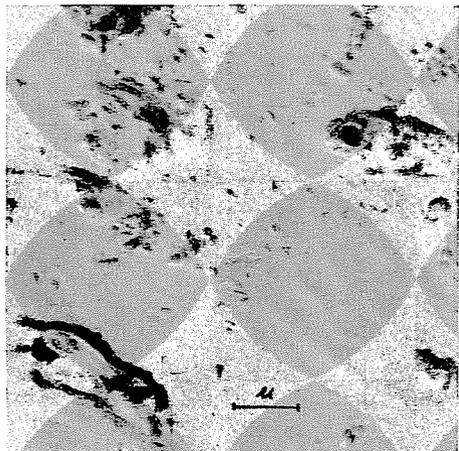


Abb. 14. SiC 16. KEM—1, 60 KV, 13 500-fach

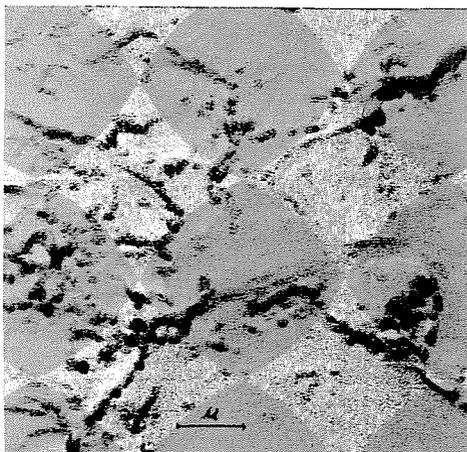


Abb. 15. SiC 16. KEM—1, 60 KV, 13 500-fach

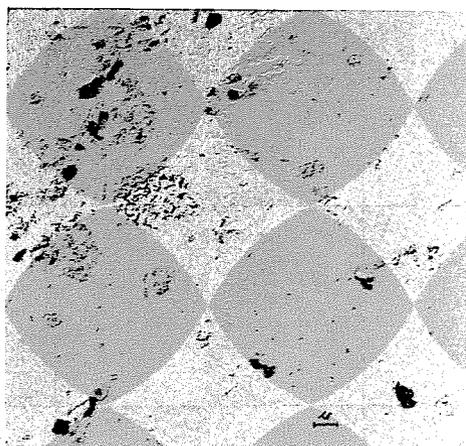


Abb. 16. SiC 16. KEM—1, 60 KV, 4500-fach

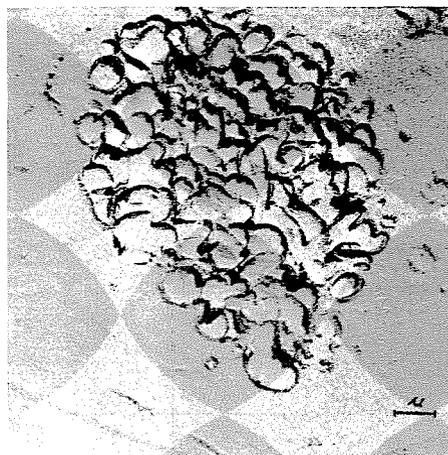


Abb. 17. SiC 16. KEM—1, 60 KV, 9000-fach

Im Bilde des oben angeführten ist die Bedeutung der Kornform und der Kornoberfläche offensichtlich. Auch kann kein Zweifel darüber bestehen, daß allein auf Grund der Kenntnis der Siebanalyse die angedeuteten besonderen Bedingungen nicht gewährleistet werden können.

Bei der Herstellung der Schleifwerkzeuge müssen die etwa zwanzigerlei Härtestufen oder zumindest ein großer Teil derselben auch für den Fall von Körnern verschiedener Kornklassen verwirklicht werden. Die gebräuchlichsten Kornklassen sind in der Abb. 22 veranschaulicht.

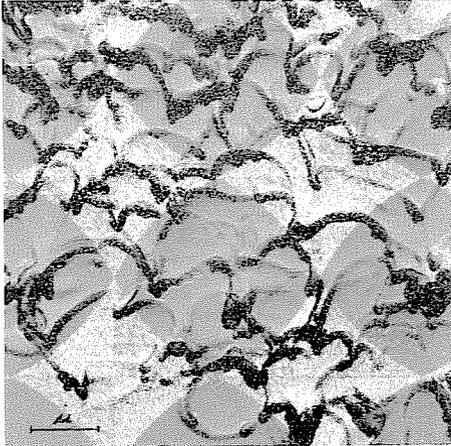


Abb. 18. SiC 16. KEM—1, 60 KV, 13500-fach

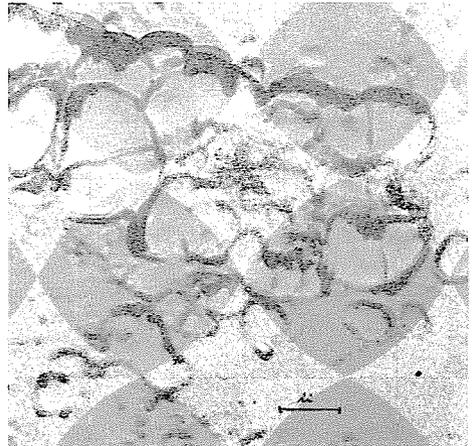


Abb. 19. SiC 16. KEM—1, 60 KV, 13500-fach

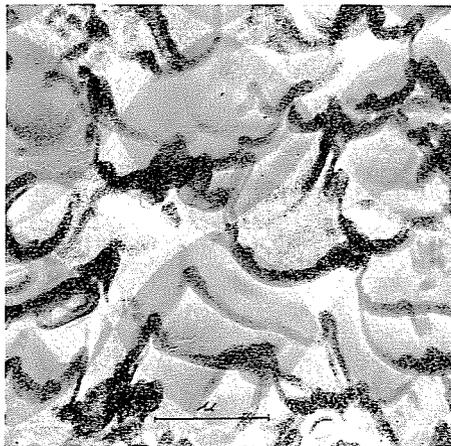


Abb. 20. SiC 16. KEM—1, 60 KV, 22 500-fach

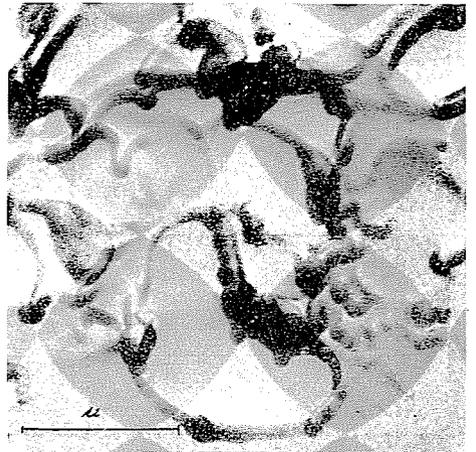


Abb. 21. SiC 16. KEM—1, 60 KV, 31 500-fach

Bedenkt man, daß das Bindemittel während die Bindung entsteht, einerseits die Körner umhüllen, andererseits die umhüllten Körner durch sogenannte Bindungsbrücken mit einander verbinden soll, so muß man die Aufmerksamkeit zwangsweise der Bedeutung, welche der Kornoberfläche zukommt, zuwenden.

Sollen also aus Korn-Haufwerken, bestehend aus Kornklassen, welche durch verschiedene ASTM Gewebenummer bezeichnet sind, Produkte derselben Härtestufe hergestellt werden, d. h. die Produkte sollen mit Hinsicht auf die Härte praktisch die gleichen Eigenschaften aufweisen, so muß bei gegebener Bindemittelqualität die Kornoberfläche, an welcher die Bindung durch Anlagerung des Bindemittels stattfindet, bekannt werden.

Zur Kennzeichnung der Oberfläche der durch Sieben oder auf andere Weise fraktionierten verschiedenen Kornklassen sollte u. a. auf Grund der Meßung der spezifischen Oberfläche eine Kennziffer ermittelt werden, welche mit genügender Genauigkeit für die Praxis denjenigen Anteil an Bindemittel

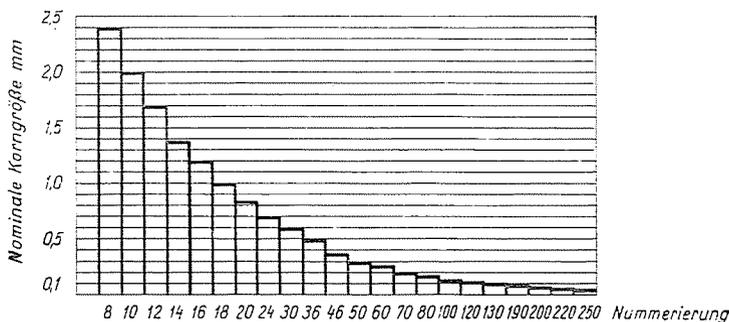


Abb. 22. Nominale Korngrößen der gebräuchlichsten Kornklassen

angibt, welcher für die Schaffung der zu erzielenden Härtestufe notwendig ist.

Der auf diese Weise ermittelte Wert kann z. B. als *wirksame Bindeoberfläche* bezeichnet werden, wobei derselbe zweckmäßig in Zusammenhang mit der Siebanalyse zur Kennzeichnung der vorhandenen Fraktionen zugezogen werden kann.

Die durch uns angewandte Gasadsorptionsmethode ergibt nur für die feineren Körnungen verlässliche Resultate. Das Auffinden einer allgemein anwendbaren Prüfmethode gehört zu den Aufgaben der nächsten Zukunft.

Der Oberflächencharakter der verschiedenartigen Schleifkörner ist ebenfalls abweichend (siehe die Abbildungen). Die Oberfläche der Korundkörner ist wesentlich stärker gegliedert. Bei der Zerkleinerung der aus Kristallindividuen verschiedener Orientierung und Abmessungen aufgebauten Elektrokorundblöcken entstehen polykristalline Bruchstücke mit verschiedenartigster Oberfläche, durch zahlreiche Risse und innere Hohlräume aufgeteilt, welche gar nicht oder nur zum Teil die ursprüngliche Kristallform aufweisen.

An der Oberfläche der Siliziumkarbidkörner sind Ebenen und muschelartige Vertiefungen vorherrschend.

Die Aufnahmen, welche bei der Elektronmikroskopischen Sektion des Materialprüfungslaboratoriums der Csepel Eisen- und Metallwerke hergestellt wurden, veranschaulichen nicht nur sehr plastisch die Oberflächenausbildung

der Siliziumkarbidkörner, sondern lassen auch erkennen, daß dieser zeitgemäße Apparat als Hilfsmittel zur Aufklärung solcher Einzelheiten bezüglich der Bindemittel-Korn-Bindung und der Abnützung der Körner während des Schleifprozesses zugezogen werden könnte, welche bisher nicht zugänglich waren. Es ist auch unsere Absicht denselben hierfür einzusetzen.

Im Zusammenhang mit der Oberflächenausbildung ist man auch veranlaßt die Aufmerksamkeit der geeigneten Aufbereitung sowie der Anwendung der unter Berücksichtigung der chemisch-physikalischen Eigenschaften der Schleifkörner hergestellten Bindemittel zuzuwenden. So z. B. wurden bei der Herstellung von Werkzeugen aus Korundkörnern bei Verformung durch Pressen unter sonst gleichen Bedingungen günstigere Ergebnisse erzielt, wenn anstelle der gebräuchlichen erdfeuchten Gemengen aus Körnern und Bindemittel die Konsistenz des Bindemittels so eingestellt wurde, daß dessen feingemahlene Partikel noch vor Eintreten des Bindungsprozesses nicht nur die leicht zugängliche Oberfläche umhüllen, sondern auch in die Risse und Hohlräume eindringen und dieselben ausfüllen konnten.

### III. Die keramische Bindung

Durch das dauernde Einwirken der bei dem Schleifen auftretenden dynamischen Kräfte wird die keramische Bindung zerstört. Im günstigstem Falle verläuft dieser Vorgang allmählich, d. h. die an der Oberfläche des Werkzeuges vorhandenen Bindemittelbrücken lassen die Schleifkörner erst dann los, wenn dieselben abgenützt sind. Dieser Vorgang bringt die Selbstanschärfung des Werkzeuges mit sich. Eine zweckentsprechende und wirtschaftliche Abnützung der Schleifkörner wird demgemäß durch die geeignete Beschaffenheit des keramischen Bindemittels gewährleistet.

Die gebräuchlichsten keramischen Bindemittel sind Gemengen aus Tonmineralien, Quarz und Feldspat in verschiedenem Verhältnis, wobei die Bindemittel außer den genannten Hauptkomponenten auch Kalkspat, Magnesit und sonstige Flußmittel enthalten können. Der Charakter der Bindemittel ist bei Korund- und Siliziumkarbidkörnern verschieden. Die für die Korundkörner angewendeten Bindemittel sind mit Hinsicht auf ihre Zusammensetzung und Eigenschaften mit zähen Glasuren hoher Festigkeit zu vergleichen, während diejenige für die Bindung von Siliziumkarbid eher mit dem Steingut und Weichporzellan verwandt sind.

Im Falle der Korundkörner kommt die glasartige Bindung während des Brennens auf solche Weise zustande, daß die leichterschmelzenden Komponente die übrigen Bindemittelkomponente sowie auch das Material der Korundkornoberfläche lösen und zwar die letztere zu solchem Grade, daß eine genügende Festigkeit des beim Abkühlen sich verfestigenden Verbandes

erreicht wird (keramisch gebundene Schleifscheiben werden bis zu einer Umlaufgeschwindigkeit von 35 m/sec angewendet), wobei jedoch die Schneidkanten nur in möglichst geringem Maße abgestumpft werden sollen. Es ist eine grundsätzliche Forderung, daß die Festigkeit des sich während des Brennens bildenden Verbandes auch der zu erzielenden Härtestufe entspreche. Zufolge der Lösung der Korundkornoberfläche ist die Bindemittel-Korund-Bindung sehr intensiv. In der sog. Übergangsschicht ist der Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stark erhöht. Hierdurch ist die Tatsache zu erklären, daß die Schleifwerkzeuge bei Temperaturen, welche um 200–300° C, sogar um noch mehr höher sind, als der Schmelzpunkt des Bindemittels, gebrannt werden können, ohne daß das Bindemittel herausfließen oder das Produkt sich verformen würde [6].

Bei dem SiC kommt ein intensiver Verbrand nicht zustande. Es entsteht an der Oberfläche der Körner höchstens bis zu einer Tiefe von einigem Mikronen ein bisher nicht erforschter Verband. Weist das Bindemittel einen hohen Erweichungspunkt auf, so ist nach DIETZEL und Mitarbeitern [3] die Reaktion zwischen dem Siliziumkarbid und dem Bindemittel schwach und demzufolge die Festigkeit des Produktes gering. Reaktionen kommen lediglich dann zustande, wenn das Bindemittel die während des Brennens sich bildende  $\text{SiO}_2$ -Schutzschicht aufzulösen vermag. In solchem Falle kann ein Produkt hinreichender Festigkeit erzielt werden.

Das Ziel unserer Forschungsarbeit bezüglich der keramischen Bindemittel ist die Entwicklung solcher Bindemitteltypen, welche mit Hinsicht auf die physikalisch-chemischen Besonderheiten des Korunds und des Siliziumkarbids die optimalen Anwendungseigenschaften gewährleisten.

Die vorliegende Arbeit umfaßt — unter Berücksichtigung der Eigenart des Produktes, der Anwendungsforderungen, sowie des internationalen Höhenstandes und der einheimischen Gegebenheiten — in großen Zügen die folgenden Aufgaben:

1. Kennzeichnung der bedeutendsten einheimischen Bindemitteltypen auf Grund ihres mineralogischen, chemischen und granulometrischen Aufbaues, sowie ihres Verhaltens während der Erwärmung.

2. Die Bewertung der ermittelten Eigenschaften und deren Abänderung der Forderungen gemäß.

3. Entwicklung von Bindemitteln neuer Typen.

4. Studium der während des Brennens sich bildenden Schleifkorn-Bindemittel-Systeme mittels zeitgemäßer Methoden.

5. Aufklärung des Zusammenhanges zwischen der Phasenzusammensetzung der Schleifkorn-Bindemittel-Systeme und den wichtigsten Anwendungseigenschaften.

Über die Arbeiten bezüglich Punkt 4 und 5 soll in der nächsten Mitteilung berichtet werden.

Der Hauptkomponent der meisten einheimischen Bindemittel ist Illit. Das illitische Gestein, welches im Tokajer Gebirge gewonnen wird, entstand zufolge postvulkanischer Tätigkeit aus Riolit [7]. Das im Auslande als »Glimmer von Sárospatak«, »Sárospatakite« oder auch als »Sárospatit« bezeichnete Vorkommen ist das am Berg Koromhegy zu Füzérradvány gewonnene Mineral gemischten illitischen und montmorillonitischen Aufbaues. Ein anderer Komponent ist der skandinavische Feldspat, dessen Eigenschaften wohl bekannt und ziemlich regelmäßig sind, sodaß auf dessen Prüfergebnisse nicht näher

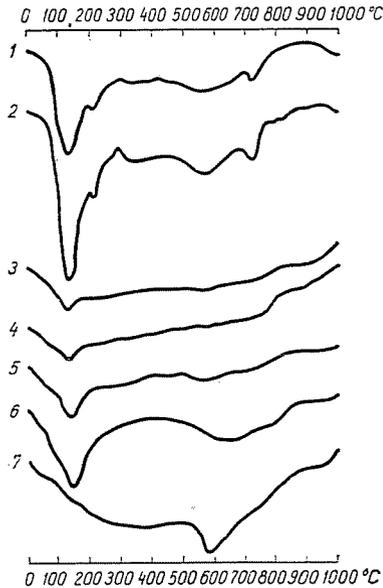


Abb. 23. DTA-Aufnahmen keramischer Bindemittel

eingegangen werden soll. Der dritte Komponent des rotbrennenden Bindemittels, welches zum Binden von Elektrokorundkörner angewendet wird, ist ein durch Limonit verunreinigter Ton mit freiem Quarzgehalt.

Die mineralogische Zusammensetzung wird durch die differentiale thermische Analyse (DTA) und auf Grund dilatometrischer Messungen ermittelt.

#### *Differentiale thermische Analysen*

In der Abb. 23 ist ein Teil unserer Bindemittel-DTA-Aufnahmen angeführt, welche mittels der Schnellmethode von FÖLDVÁRI-VOGEL und KLIBURSZKY [8], ferner der sogenannten »langsamen« Methode erhalten wurden. Bei der Schnellmethode beträgt die Dauer einer Aufnahme 12, bei der langsamen 100 Minuten.

Die mit 1 und 2 bezeichneten Aufnahmen wurden von zwei Bindemitteln bestehend aus Gemengen von Illit von Füzérradvány und Feldspat gemacht. Beide wurden mittels der langsamen Methode erhalten. Die Versätze der Bindemittel sind, wie folgt:

Bindemittel	Anteil. an Illit	Gew.-% an Feldspat
1	50	50
2	77	23

Der der Gruppe der Hydroglimmer angehörende Illit wird als weißer, schmelzbarer Komponent für unsere Bindemittel in großen Mengen angewendet. Für die DTA-Kurve der Hydroglimmer ist ihr stark variierender Ablauf kennzeichnend. Der endotherme Effekt des Muskovits bei 900° C tritt bei den Hydroglimmern bereits zwischen 500 und 600° C auf. Die Ursache hierfür ist in der abweichenden Stabilität der Kristalle zu suchen. Der endotherme Effekt des Kaolinit liegt im gleichen Temperaturgebiet. Die Untersuchung kann auf Grunde der Beobachtung erfolgen, daß im Falle des Illits die Kurve einen verhältnismäßig flachen Ablauf aufweist, während die Spitze der Kaolinit-Kurve viel stärker ausgeprägt ist. Der Ablauf der beiden Kurven zeigt in unserem Falle, daß es sich hier nicht ausschließlich um Illit handelt. Beide Aufnahmen zeigen charakteristische Kurven der illit-montmorillonitischen gemischten Struktur. Auf die gemeinsame Anwesenheit der beiden Mineralien wird durch die beiden endothermen Spitzen zwischen 450 und 750° C gedeutet. In den gemischten Strukturen treten die Montmorillonitstapel mit Stapeln anderer Tonmineralien in unregelmässiger Folge im selben Kristall auf. Dieser Befund wurde auf röntgenographischem Wege ermittelt. Die DTA-Aufnahmen sind zu einer solchen Nachweisung nicht geeignet, zumal sich der Ablauf der Kurven bei einfachen mechanischen Gemengen ähnlich gestalten würde [9]. Am Ablauf der Bindemittelkurven kann die Erhöhung des Illitgehaltes gut verfolgt werden.

Die den beiden genannten folgenden Aufnahmen wurden mittels des Schnellverfahrens gewonnen. Der Versatz der einzelnen Bindemittel war, wie folgt:

Bindemittel	Anteil. an Illit	Gew.-% an Feldspat (schwedisch)
3	50	50
4	55	45
5	60	40
6	100	—

Der Ablauf der einzelnen Kurven weist deutlich auf die Erhöhung des Illitgehaltes in der obigen Reihenfolge hin. Werden die letzteren Aufnahmen mit den beiden ersten verglichen, so kann festgestellt werden, daß bei den ersten beiden Kurven die charakteristischen Effekte etwas geprägter

hervortreten. Die Feststellungen bezüglich der mineralogischen Zusammensetzung gelten selbstverständlich auch hier. Im Falle der Aufnahmen mittels des Schnellverfahrens verschieben sich die Spitzen ein wenig in der Richtung des höheren Temperaturgebietes, da der Abbruch der Struktur nicht nur durch die Temperatur, sondern auch durch die Erhitzungsgeschwindigkeit bedingt wird. Bei dem Vergleich wirkt dieser Umstand nicht störend, zumal die Aufnahmen der Standardsubstanz mit dem gleichen Apparat hergestellt werden [10].

Die Kurve 7 zeigt die DTA-Aufnahme des Tones von Kisterenye (Nemti). Der Ton von Kisterenye wird als rotbrennender, schmelzbarer Komponente ebenfalls in großen Mengen für die Bindemittel angewendet. Gemäß der Aufnahme besteht der Ton im wesentlichen aus Kaolinit. Der endotherme Effekt um 370° C rührt vom Gehalt an Limonit her.

### *Dilatometrische Messungen*

Die Ergebnisse einiger, am meisten kennzeichnender dilatometrischer Aufnahmen sind in den Abbildungen 24, 25 und 26 dargestellt.

Die Ausdehnungskurve des Illits ist äußerst eigenartig [11]. Die Anomalie zwischen 180 und 200° C, welche lediglich für den Illit charakteristisch ist,

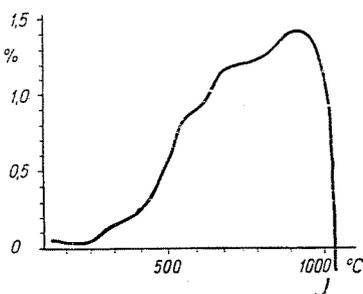


Abb. 24. Dilatometrische Aufnahme des Illits von Füzérradvány

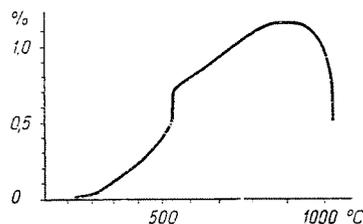


Abb. 25. Dilatometrische Aufnahme des Tones von Kisterenye

entspricht dem bis zu dieser Temperatur verbleibenden Wassergehalt, welcher hier nunmehr entweicht. Die Ausdehnung des Illits ist bereits in dem tieferen Temperaturgebiet verhältnismäßig hoch. Zwischen 400 und 600° C weist die Kurve einen steilen Anstieg auf. Die bei 575° C kaum wahrnehmbare Abweichung deutet eine geringe Quarzmenge an. Die Ausdehnung wird über 575 und 700° C etwas schwächer. Über 950° C weist die Probe eine hohe Schwindung auf.

Der Ton von Kisterenye enthält neben vielen Quarz auch Glimmer. Die Qualität des Tones ist schwankend. Bei 575° C tritt der Quarzeffekt deutlich zum Vorschein.

Die Aufnahme der gebrannten Probe weist eindeutig auf die Gegenwart von Quarz hin.

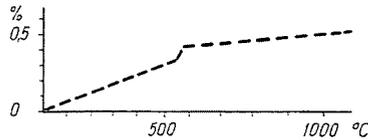


Abb. 26. Dilatometrische Aufnahme von bei 1000° C gebranntem Ton von Kisterenye

### Chemische Zusammensetzung

Die keramischen Bindemittel, sowie die Bindemittelkomponente selbst bestehen in der Regel aus mehreren Mineralien. Bei der Kennzeichnung der Bindemittel ist die mineralogische Zusammensetzung von ausschlaggebender Bedeutung, jedoch ist dabei auch die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung unerlässlich. Die Änderungen, die sich im mineralogischen Aufbau vollziehen, zeigen sich in der Gestaltung der chemischen Zusammensetzung. Als Beispiel wird der Illit von Füzérradvány angeführt.

TAKÁCS und KISS [7] haben gelegentlich der mineralogisch-petrographischen Untersuchung der Illitgrube zu Füzérradvány eine Anzahl von Proben analysiert. Es genügt die Angabe bereits eines Anteiles der Analysenergebnisse um zu entsprechenden Folgerungen zu gelangen. In der Tafel 2 sind mehrere der Ergebnisse angeführt. Laut dieser Tafel enthält das Gestein vom Berg Koromhegy meistens etwa 50% SiO<sub>2</sub>. Sofern außer Illit auch Adular zugegen ist, erhöht sich der SiO<sub>2</sub>-Gehalt sogar bis über 60%, wobei auch der K<sub>2</sub>O-Gehalt höher wird. Ist auch freier Quarz vorhanden, so übertrifft der Gehalt an SiO<sub>2</sub> auch 70%.

Der freie Quarz besteht zum Teil aus Kristallen, welche aus dem im Muttergestein, im Riolittuff vorhandenen, pyrogenen, ursprünglichen  $\alpha$ -Quarz herrühren, zum Teil aus  $\beta$ -Quarz, welcher sekundär aus hydrothermalen Lösungen auskristallisierte.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist meistens in Form von Haematit und kolloiddispersen Limonit vorhanden und sein Anteil schwankt zwischen 0,14 und 4,93%.

In mehreren Zweigen der Silikatindustrie wird bei der Festlegung der Forderungen gegenüber der Endprodukte in der Regel die Unter- bzw. Überschreitung eines maximalen bzw. eines minimalen Wertes vorgeschrieben. Oftmals wird ein Produkt binnen einem verhältnismäßig breiten Bereich als hinreichend qualifiziert. Je strenger die Forderungen gegenüber dem

Tafel 2

## Chemische Analyse des illitischen Gesteines vom Berg Koromhegy Gewichtsprozent

Bezeichnung der Probe	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	BaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	-H <sub>2</sub> O	+H <sub>2</sub> O
Fr-13	72,08	0,12	0,00	16,02	0,49	0,98	0,68	0,30	0,19	5,70	1,18		3,28
Fr-13-4	63,68	0,10		22,16	0,51				0,25	5,20			7,33
Fr-14	64,07	0,09	0,00	17,43	1,45	0,38	0,60	0,42	0,30	14,40	0,44		0,65
Fr-16	52,48	0,05	Sp.	27,67	1,45	2,50	0,83	0,73	0,24	7,05	0,24		6,60
Fr-16-4-Ip.	54,38	0,13		27,72	1,02	2,10	0,96		1,23	7,25			5,37
Fr-16-1-Ik.	49,87	0,20		33,98	0,79	Sp.	1,04		1,20	5,29			5,88
Fr-18	61,32	0,09	0,00	19,27	4,93	1,09	0,97	0,79	0,50	4,78	0,56		6,36
Fr-18-4-IIIk	60,29	0,12		25,70	0,50	1,05	1,25		0,59	4,64			5,59
Fr-20-4	56,20	0,25	0,04	24,94	3,18	1,97	1,79	0,64	0,38	5,46	0,81		5,69
Fr-20-4a	52,89	0,07		26,17	1,52	2,59	2,37		0,63	5,46			6,42
Fr-21-5	60,97	0,06	0,00	22,16	1,64	2,98	1,07	0,03	0,41	5,05	0,12		6,23
Fr-22-8	73,40	0,05	0,00	16,06	0,17	0,49	0,28	1,53	0,20	3,68	0,95		4,59
Fr-22-5	52,83	0,09		28,44	0,97	3,78	0,97		0,63	5,76			6,85
Fr-22-Al	64,82	0,05	Sp.	19,26	0,38	0,43	0,87	1,42	0,35	10,61	0,28		1,90
Fr-23	68,10	0,05	0,00	19,94	0,14	0,00	2,26	0,52	0,37	5,00	0,76		3,74
Fr-23-5p	69,70	0,07		18,05	0,51	0,60	2,00		0,35	4,32			4,16
Fr-23-5k	54,70	0,16		27,83	1,07	0,39	3,54		0,68	5,90			6,44
Fr-24	50,18	0,15	0,03	33,83	0,33	1,55	0,55	0,69	0,16	7,19	1,48		6,00
Fr-24-5p	50,35	0,16		32,27	0,74	Sp.	1,87		0,16	7,25			5,54
Fr-24-5k	49,87	0,20		33,98	0,79	Sp.	1,04		0,44	7,32			5,88
Fr-28-5pk	51,12	0,12	0,01	32,63	0,27	Sp.	1,99	0,29	0,21	6,89	0,32		6,50
Fr-29-5p	79,32	0,14		13,39	0,20	0,67	0,97		0,24	2,82			2,65
Fr-29-5k	51,91	0,24	Sp.	32,00	0,37	1,17	0,99	0,81	0,27	6,61	0,17		6,24
Fr-30-5p	51,22	0,16		32,22	0,65	1,22	1,10		0,26	6,05			5,95
Fr-30-5k	49,68	0,12	Sp.	32,49	0,43	1,06	1,02	0,22	0,30	7,72	0,30		6,69
Fr-31	68,96	0,11	0,00	18,60	0,32	0,75	1,82	0,56	0,16	6,78	0,00	1,68	5,58
Fr-31-5p	52,64	0,11	Sp.	29,96	0,54	1,53	1,02	0,26	0,29	9,08	0,46		5,36
Fr-31-5k	50,10	0,10		32,65	0,30	0,50	1,40		0,22	7,14			6,74
Fr-III/3-5p	53,57	0,16		30,06	0,32	1,26	0,97		0,19	8,63			5,40
Fr-III/3-5k	52,79	0,06	0,00	31,68	0,43	1,45	0,85	0,66	0,12	7,25	Sp.	3,15	5,13
Fr-III/4	63,10	0,05	Sp.	23,03	0,52	1,20	1,45	0,30	0,12	7,07	0,65	2,83	3,56
Fr-III/4-5p	61,11	0,06	Sp.	23,18	0,78	1,60	1,57	0,15	0,34	5,96	Sp.	0,06	4,07
Fr-III/4-5k	54,64	0,06		28,49	0,79	2,05	1,15		0,16	5,71			5,87

Produkt sind, desto strengere Forderungen müssen den Rohmaterialien gegenüber gestellt werden.

Mit Hinsicht auf die große Anzahl der Kombinationsmöglichkeiten bei der Herstellung keramische Bindungen, sowie auf die den einzelnen Härte- und Dichtestufen streng angemessenen Eigenschaftswerten müssen hier den Rohmaterialien gegenüber so strenge Bedingungen gestellt werden, welche in der keramischen Industrie ungewohnt sind.

Beim Entstehen der glasartigen Bindung ist die Viskosität der Bindemittelschmelze in hohem Maße dafür ausschlaggebend, wie weit das Bindemittel in die vorhandenen Kornvertiefungen und sonstigen Oberflächengebilde eindringt. Eine geringfügige Schwankung kann bereits empfindbare Änderungen im Verhalten des Bindemittels während des Erhitzens und auch der Beschaffenheit des Endproduktes verursachen. Die Bedeutung des Dispersitätsgrades des Bindemittels muß ebenfalls hervorgehoben werden, zumal derselbe neben der mineralogischen Zusammensetzung einen sehr beträchtlichen Einfluß ausübt. Das Entstehen der Bindung vollzieht sich überwiegend im Laufe kristallchemischer Reaktionen, die durch Vergrößerung der Berührungsflächen beschleunigt werden, was wiederum nicht nur eine Verkürzung der Wärmebehandlungsperiode, sondern auch eine Senkung der Brenntemperatur mit sich bringen kann. Es ergibt sich aus dem Wesen der Bindemittel mineralischer Herkunft, daß dieselben sich in ihrem ursprünglichen Zustand zur Herstellung von Qualitäten, welche binnen engen Grenzen reproduzierbar sein sollen, selten eignen. Bei einer eingehenden mineralogischen Analyse des Illits von Füzérradvány konnte Daubner die Anwesenheit von 11 Mineralien feststellen.

Die beträchtliche Anzahl der mineralischen Komponente und die Schwankung der Zusammensetzung ermöglichen es nicht ihren Einfluß mit Hinsicht auf die genannten Anforderungen zu berechnen und denselben zielbewußt zu regeln.

Um das Entstehen der Bindung zu erforschen und deuten, ferner in diesen Prozeß absichtgemäß eingreifen zu können, muß die Anwendung praktisch reiner Versatzkomponente — etwa wie bei der Glaserzeugung — vorgesehen werden. Bei der Entwicklung von tiefschmelzenden, bei mäßiger Temperatur zu brennenden Bindemittel hoher Festigkeit müssen die borosilikatischen, und die unter Zusatz von Wasserglas hergestellten Bindemittel in Betracht genommen werden.

Das im vorhergehenden angeführte wird anhand der mit Hilfe des Leitzschen Erhitzungsmikroskops bereiteten Aufnahmen veranschaulicht (siehe die Bilder der Abb. 27 a—d).

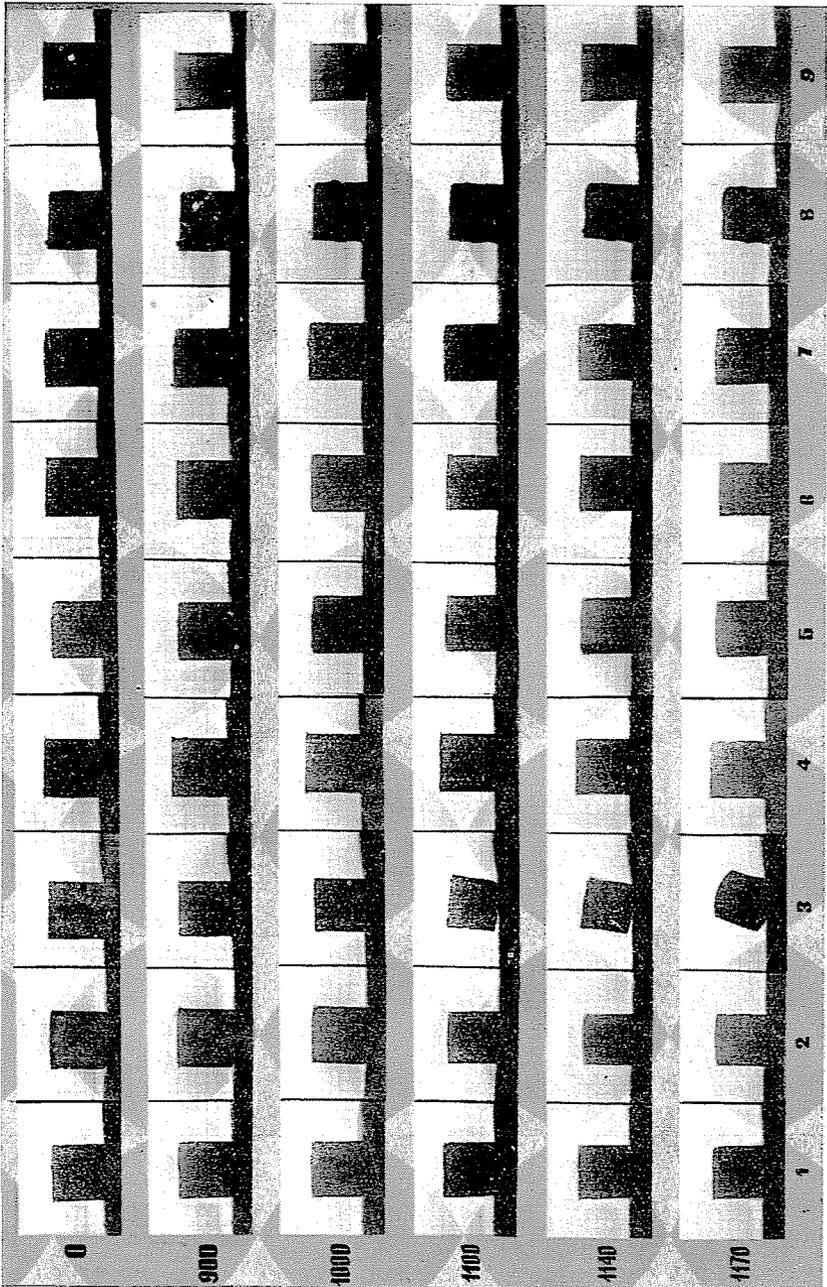
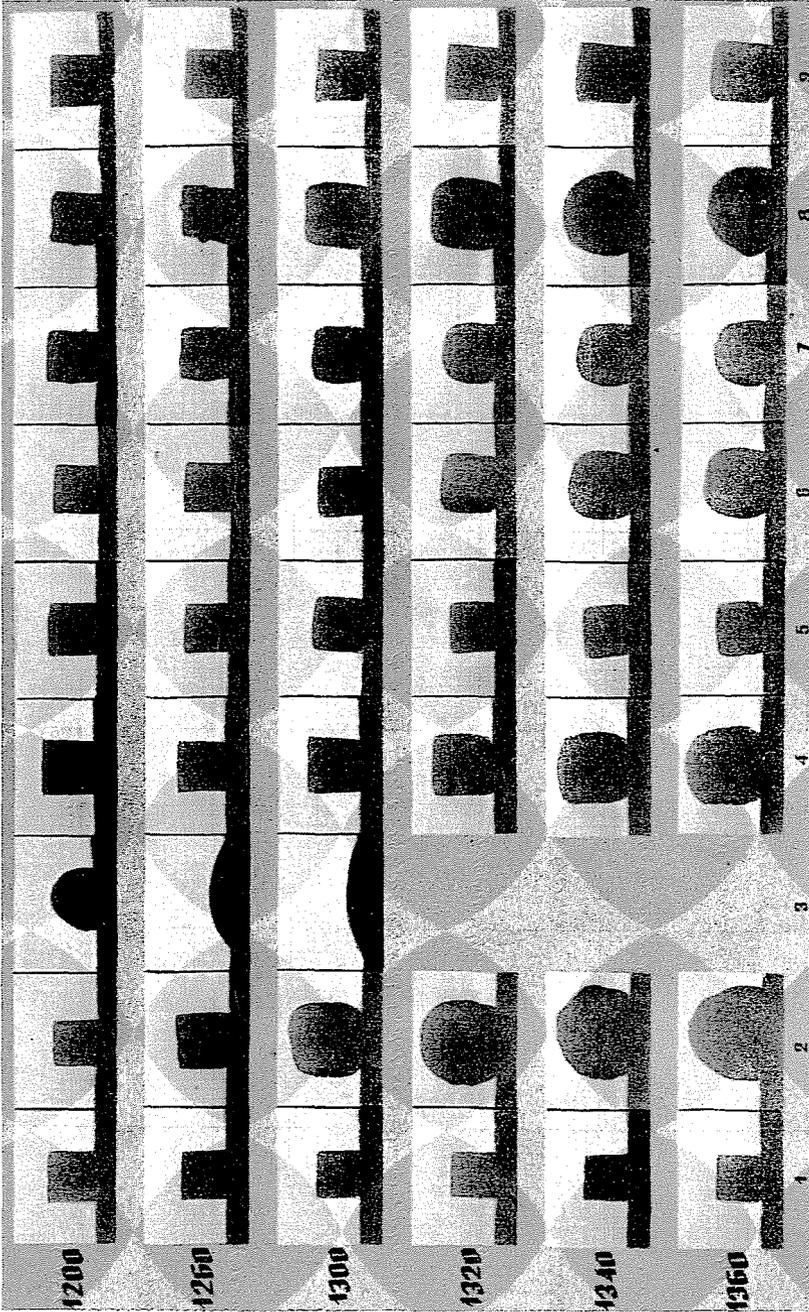
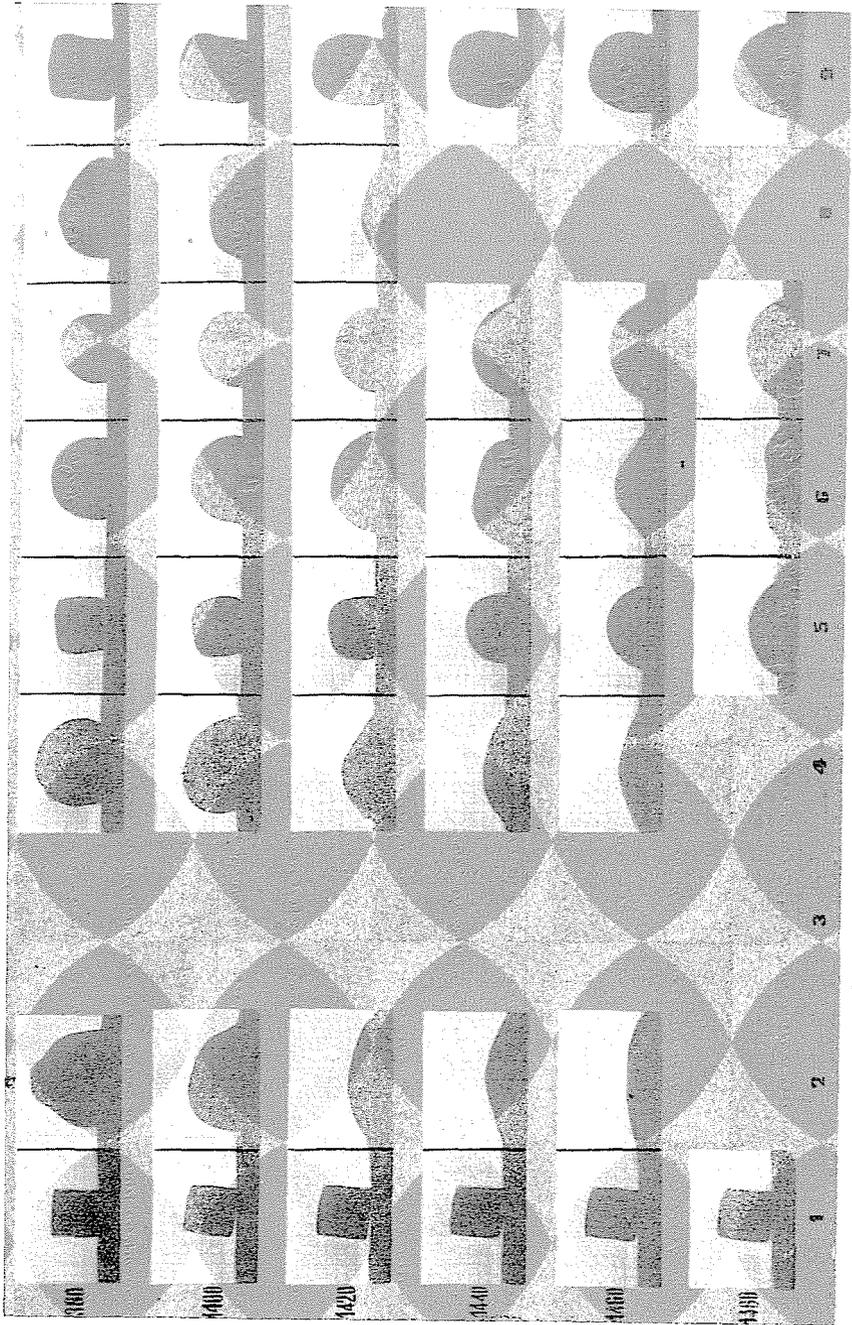
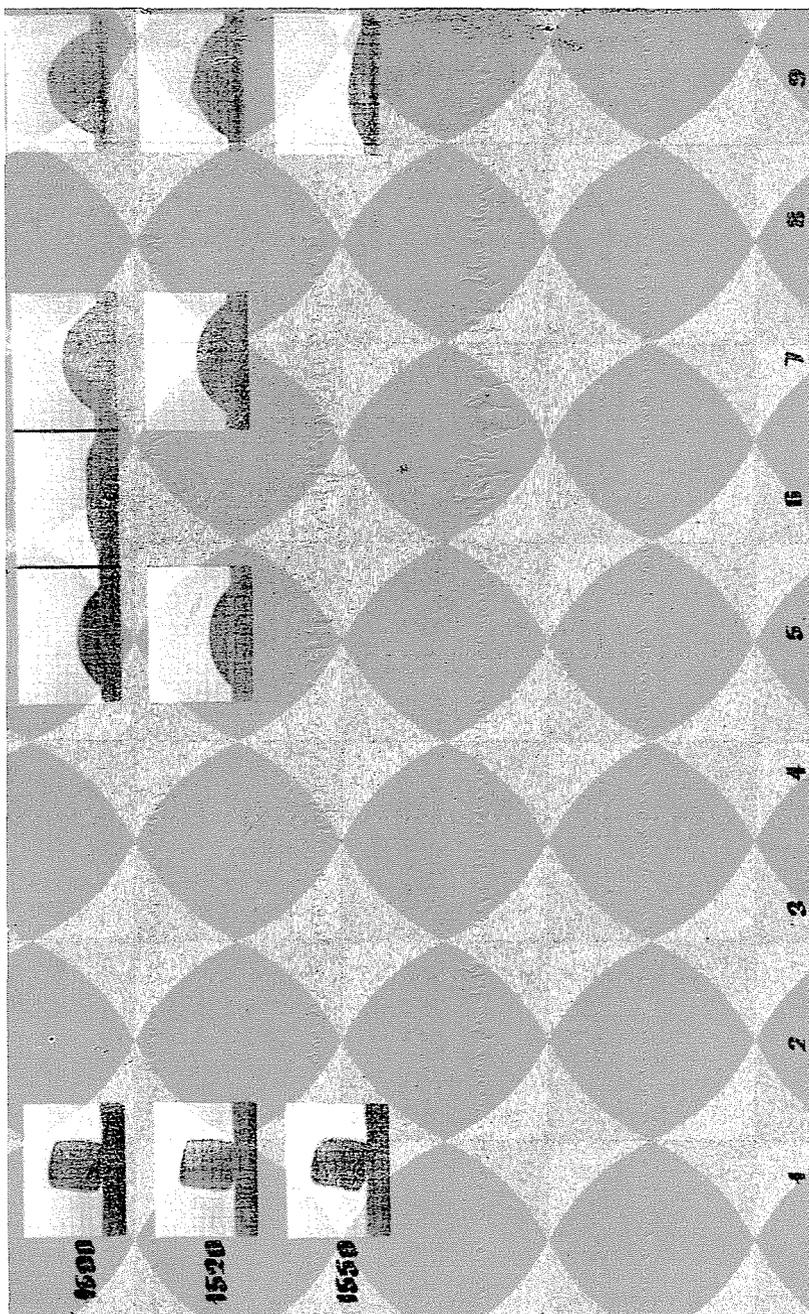


Abb. 27. Aufnahmen verschiedener Bindemittel unter dem Erhitzungsmikroskop







Die Angaben bezüglich der Proben sind in der Tafel 3 zusammengestellt.

In der Abb. 27 sind auch die Probekörper der durch uns für die Bindung der Korundkörner entwickelten, zähen, hochfesten Bindemittel auf Borosilikatischer Grundlage, sowie die für die Bindung der Siliziumkarbidkörner entwickelten, hochfesten, porzellanartigen Bindemittel dargestellt.

Tafel 3

Angaben der unter dem Erhitzungsmikroskop untersuchten Bindemittelproben

Nummer der Probe	Angaben
1	SiC-Bindemittel neuen Types
2	Korund-Bindemittel aus Illit, Feldspat, Ton von Kisterenye. Korngröße: 60–5 $\mu$
3	Hochfestes Bindemittel für Korund auf borosilikatischer Grundlage
4	Siehe Probe 2. Korngröße: unter 5 $\mu$
5	Bindemittel aus Illit und Feldspat. Korngröße: 60–5 $\mu$
6	Siehe Probe 5. Korngröße: unter 5 $\mu$
7	Siehe Probe 6 + 4% $\text{Na}_2\text{SiO}_3$
8	Siehe Probe 4 + 4% $\text{Na}_2\text{SiO}_3$
9	Siehe Probe 1 + 50% norwegischer Feldspat

Bei der Bewertung der Bilder muß ins Auge gefaßt werden, daß die Prüfkörper kleine Zylinder darstellen, mit einer Höhe von nur 3 mm und einem Durchmesser von gleicher Abmessung.

Das auffallende Wachstum der illitischen Proben ist der gleichzeitigen Anwesenheit von Adular und Haematit zuzuschreiben [7]. Adular schmilzt inkongruent bei 1170° C, wobei sich neben der silikatischen Schmelze Leucit bildet. Die den reduzierten Haematit schwammiger Struktur umgebende Schmelze erschwert das Entweichen der Gase, wodurch Aufblähungen entstehen.

#### IV. Die Anlagerungsweise zwischen dem Schleifkorn und dem Bindemittel

Die Schleifkorn-Bindemittelphase-Anlagerung ist in den Abb. 28 und 29 an zwei Zahnrad-Schleifscheiben des Systems Maag gleicher Qualitätsbezeichnung, jedoch verschiedener Herkunft dargestellt.

Für die Härtestufe der beiden Muster gemäß der Bestimmung am allgemein angewendeten Zeiß-Mackensenschen Sandgebläse-Apparat wurden

die gleichen Werte ermittelt. Die wahre Porosität der beiden Muster weicht Praktisch kaum von einander ab (46,32 bzw. 46,46%).

Beim Vergleich der Schleifleistung jedoch übertraf das in der Abbildung 28 dargestellte Muster um das achtfache das in der Abb. 29 vertretene Muster.

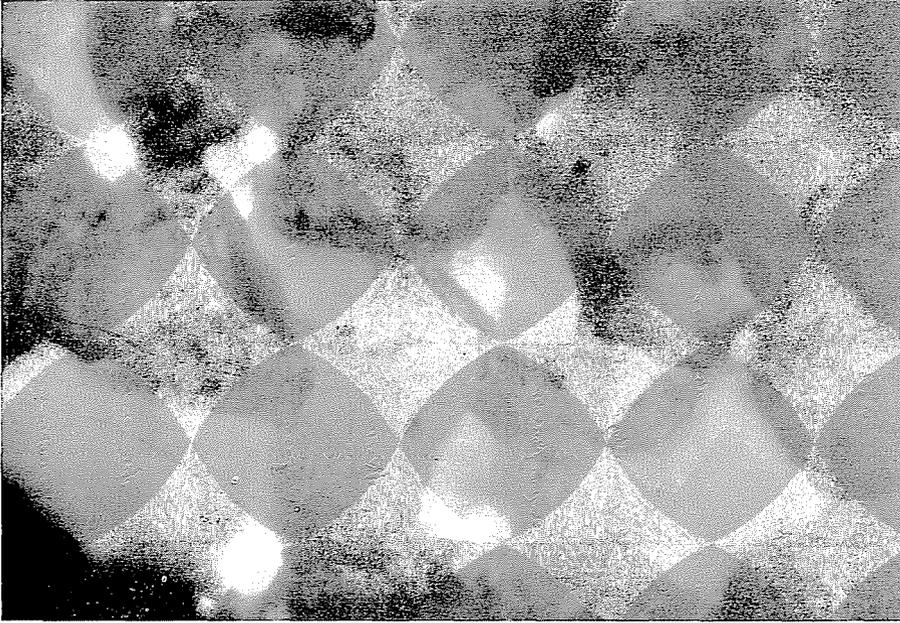


Abb. 28. Gefüge einer Zahnradschleifscheibe des Systems Maag mit borosilikatischer Bindung, 60fach

Vergleicht man das Bindemittel der beiden Muster, so ist zu ersehen, daß im ersten mit borosilikatischem Bindemittel die Korundkörner vom Bindemittel vollkommen umschlossen und durch sich regelmäßig anordnenden Brücken verbunden sind. Das Bindemittel des zweiten Musters ist eine Gemenge von Illit und Feldspat, welches — wie ersichtlich — seine Rolle nur zum Teil und »lückenhaft« erfüllt. Die Bindemittelbrücken sind bei diesem Muster von verschiedenen Abmessungen und der Abstand zwischen den einzelnen Körnern ist ebenfalls abweichend.

Die Bestimmung der Festigkeitseigenschaften der beiden Muster ergab eine volle Erklärung des überraschenden Qualitätsunterschiedes. Obwohl die Festigkeits- und sonstigen Prüfungen ähnlichen Charakters nur in der folgenden Mitteilung erörtert werden, sollen vorausgehend ergänzungsweise einige Festigkeitsangaben betreffs der beiden obigen Muster angeführt werden.

## Muster mit borosilikatischer Bindung

Zugfestigkeit ..... 144 kp/cm<sup>2</sup>Druckfestigkeit ..... 720 kp/cm<sup>2</sup>

Poissonsche Zahl ..... 4,6

## Muster mit Illit-Feldspat-Bindung

Zugfestigkeit ..... 52 kp/cm<sup>2</sup>Druckfestigkeit ..... 216 kp/cm<sup>2</sup>

Poissonsche Zahl ..... 3,5

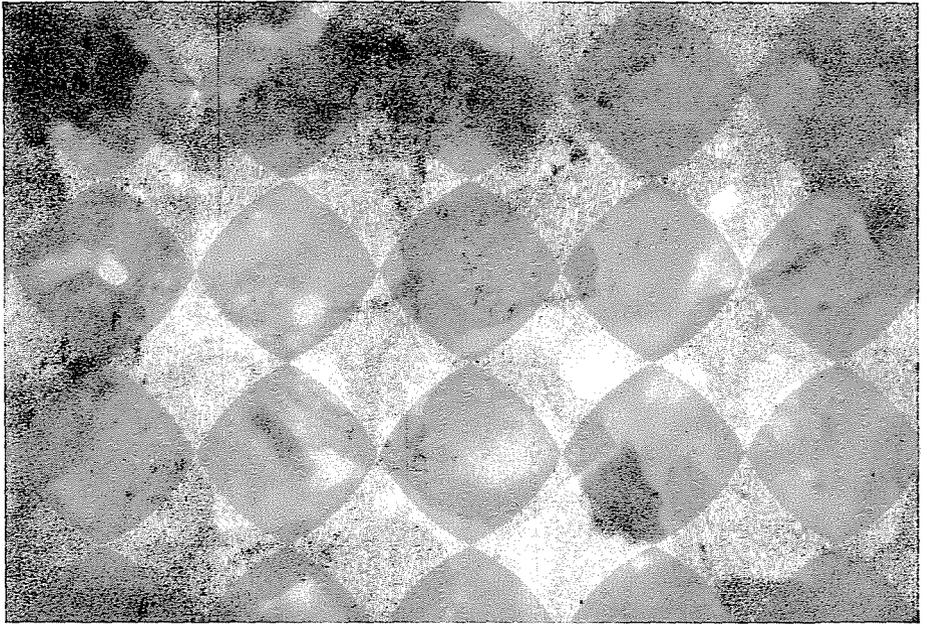


Abb. 29. Gefüge einer Zahnradschleifscheibe des Systems Maag mit illit- und feldspathaltigem Bindemittel, 60fach

Die erhaltenen Resultate, welche die Bedeutung und Brauchbarkeit der Zeiß—Mackensenschen Härtebestimmungsmethode als sehr zweifelhaft erscheinen lassen, weisen auf die Bedeutung der tiefgreifender Erkenntnis des Bindungsprozesses, sowie auf die Wichtigkeit ersten Ranges der Festigkeitsprüfungen hin.

### Zusammenfassung

Es wird auf die Wichtigkeit der Konstanz der Eigenschaften von den Schleifwerkzeugen hingewiesen. Die Kristallstruktur und die maßgebenden Eigenschaften der Schleifkörner werden beschrieben, die Form- und Oberflächenverhältnisse anhand von Mikroaufnahmen zuzumessen sind. Rohmaterialien für die Herstellung keramische Bindung erörtert und es wird gezeigt, welche Bedeutung den Korn- und Bindemittteleigenschaften anzumessen ist. Roh-

materialien für die Herstellung von Bindemitteln werden beschrieben. Es wird bewiesen, daß Produkte mit reproduzierbaren Kennzeichen lediglich aus Bindemitteln gleichbleibender Beschaffenheit gewonnen werden können. Schließlich wird anhand von Schleifversuchen, Festigkeitsbestimmungen und mikroskopischen Gefügebildungen zweier scheinbar gleichwertiger Produkte gezeigt, daß die gegenwärtig allgemein angewendete Härteprüfmethode unzulänglich ist. Als Ziel für die nächste Mitteilung wird eine eingehende Behandlung dieser Zusammenhänge angegeben.

### Literatur

1. MASSLOW, E. N.: A fémek közörülésének elméleti alapelvei, Budapest, 1953. 58.
2. PEKLENIK, J.: Industrie-Anzeiger, Essen, 46, 82 (1960).
3. KINGERY, W. D.: Introduction to Ceramics, New York—London, 1960. 447.
4. NÁRAY-SZABÓ, I.: Kristálykémia. Budapest, 1944. 65.
5. DIETZEL, A.—JAGODZINSKI, H.—SCHOLZE, H.: Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums, Nordrhein-Westfalen Nr. 685. 11, 12.
6. FILONENKO, N. E.—LAWROW, I. V.: Petrografija isskusztvennych abrasivov, Maschgiz. 1958.
7. KISS, L.—TAKÁCS, T.: Építőanyagipari Központi Kutató Intézet, Tudományos közlemények 10. Budapest, 1963. 1/a.
8. FÖLDVÁRI-VOGEL, M.: Geologie, Berlin, 5 (1958).
9. NEMECZ, E.: Szilikátásványok és azok teleptana, Veszprém. 1953. 207.
10. FÖLDVÁRI-VOGEL, M.: Acta Geol. Hung. I (1958).
11. ZWETSCH, A.: Berichte DKG 3, 65 (1955).

Miklós MOSER, Budapest, XI., Budafoki út 8., Ungarn.