

Int. Cl. C 03 c 21/00 Kl. 32b-21/00

Løpedag –

Søknaden alment tilgjengelig fra 29.X 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 22.II 1971

Prioritet begjært fra: 27.IV-67 Luxemburg,
nr. 53536
11.III-68 Storbritannia,
nr. 11797/68

Oppfinnere: Emile Plumet, 279 Chaussée de Ransart, Gilly og
François Toussaint, 101 Rue Terry Mouchon,
Lodelinsart, Belgia.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S.

Fremgangsmåte til forsterkning av gjenstander av glass, glasskrystallinske og keramiske materialer ved ioneutveksling gjennom et belegg som er krystallinsk eller blir krystallinsk under ioneutvekslingen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører fremgangsmåter til forsterkning av gjenstander og legemer av glass, glasskrystallinske og keramiske materialer.

Det er kjent at glass kan herdes kjemisk ved å bringe metallioner til å trenge inn i glassets ytre sjikt fra et kontaktmedium under egnede betingelser. Man kan sjeldne mellom to typer kjemisk herding. Ifölge den ene type skjer ioneutvekslingen mellom glasset og kontaktmediet ved en temperatur som er tilstrekkelig høy til at avspenning eller spenningsutjevning kan skje i glasset, og de ioner som går inn i glasset gir glassets ytre sjikt en lavere varmeutvidelseskoeffisient. Ved den andre type kjemisk herding erstattes ioner i glassets ytre sjikt med større ioner, og ioneutvekslingen skjer mens det ytre glass-

sjikt befinner seg ved en temperatur som ligger under utglødningspunktet (tilsvarende en viskositet på $10^{13.2}$ pois) slik at avspenning ikke vil finne sted eller bare i meget begrenset grad.

Glassets bruddstyrke kan økes i meget vesentlig grad ved å gjennomføre en kjemisk herdingsprosess, men denne prosess øker ikke glassets overflatehårdhet i noen vesentlig grad.

Ifølge foreliggende oppfinnelse kan man behandle et glasslegeme slik at glasset får en stor bruddstyrke og en overflatehårdhet som er vesentlig større enn forøvrig i glasslegemet. Oppfinnelsen kan også benyttes med hell på legemer av glasskrystallinske og keramiske materialer.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebragt en fremgangsmåte til forsterkning av legemer av glass og glasskrystallinske eller keramiske legemer hvor man fremkaller kompressjonsspenninger i legemets overflatesjikt ved kjemisk herding, hvor ioneutveksling finner sted mellom legemets overflatesjikt og et flytende eller gassformig medium, kjennetegnet ved at ioneutvekslingen skjer gjennom et belegg som hefter til legemet og som er påført på dette forut for den kjemiske herdebehandling, og hvor dette belegg danner et krystallinsk eller delvis krystallinsk belegg med en overflatehårdhet som er større enn for den belagte plate, eller at belegget forandres etter starten av den kjemiske herding slik at det omdannes til et slikt belegg.

Oppfinnelsen kan anvendes med spesiell fordel ved forsterkning av glass med vanlig sammensetning, dvs. glass dannet fra lett tilgjengelige og billige bestanddeler som f.eks. silisiumoksyd, kalk, soda og feltspat.

Den kjemiske herding som utføres i henhold til oppfinnelsen omfatter fortrinnsvis utveksling av alkalimetallioner, f.eks. substitusjon av natriumioner i legemet med kaliumioner eller litiumioner.

Belegget som befinner seg på legemet ved begynnelsen av den kjemiske herdeprosess kan ha den samme fysiske og kjemiske sammensetning som det stoff som først ble påført på legemet, eller det opprinnelige belegg kan utsettes for en eller annen forandring in situ forut for begynnelsen av den kjemiske herding. F.eks. kan legemet til å begynne med belegges med en amorf forbindelse eller forbindelser som kan omdannes til et krystallinsk eller krystalliserbart belegg. Denne omdannelse kan bestå i reaksjon mellom bestanddeler i det opprinnelige belegg, eller mellom en eller flere forbindelser i det opprinnelige belegg og en annen forbindelse som bringes i kontakt med belegget. Disse muligheter er av stor betydning fordi det herved foreligger et stort

antall valgmuligheter av forbindelser hvorfra det opprinnelige tynne lag som kleber til legemet kan dannes. Vanligvis kan klebende belegg dannes lettere av amorf enn av krystallinske stoffer.

Krystallisasjon i belegget kan finne sted i det minste delvis under den kjemiske behandling, f.eks. under nedsenkning av legemet i et kjemisk herdebade som f.eks. et bade bestående av en eller flere smeltede salter. Bade kan omfatte en ingrediens som beforder krystallisasjon i belegget. Således kan krystallisasjon i et aluminiumholdig belegg beforders av et stoff valgt fra gruppen Ti, Mn, Mg, Co, Cu, Ni, Zn, Cr.

Krystallisasjon i et zirkoniumholdig belegg kan beforders av et grunnstoff fra gruppen Fe, Ca, Mg, Ti og sjeldne jordmetaller. For silisiumholdige belegg kan krystallisasjonsmidlet være et halogen, og egnede midler for befording av krystallisasjon i titanholdige belegg er Zn, Cd, Bi, Ni, Al, Cr, halogenene og vanddamp. Nevnte krystallisasjonsbefordrende midler blir, hvis de tilsettes et bade av et medium i atomform eller molekylform, overført til, enkelte ganger spontant, enkle ioner eller sammensatte ioner ved reaksjon med mediet, uten tap av deres aktivitet. Nevnte midler kan også innføres i form av forbindelser som f.eks. sulfater, klorider eller oksyder. Vanligvis vil krystallisasjon beforders ved nærvær av litiumioner, men deres konsentrasjon bør ikke overstige 2 %. Det er også mulig å beregne den kjemiske sammensetning av det endelige belegg ved omsetning mellom en eller flere forbindelser påført til å begynne med samt en ingrediens i kontaktmediet, som f.eks. i et bade av smeltede salter, anvendt ved den kjemiske herding, og ved en slik metode kan krystallisasjonen også finne sted i det minste delvis under den kjemiske herdebehandling eller den kan finne sted deretter, avhengig av beleggets sammensetning. F.eks. kan legemet til å begynne med belegges med et grunnstoff ved vanlig beleggingsteknikk som f.eks. vakuumfordampning, katodisk forstøvning eller hydrolyse, og den belagte gjenstand kan derpå neddykkes i et bade av smeltet salt hvor belegget, mens ioneutvekslingen forløper, omdannes til dets endelige kjemiske sammensetning og krystallisasjon finner sted.

Ved forskjellige forsøk har man funnet at ioneutvekslingen har en tendens til å foregå hurtigere gjennom et belegg som er ikke-krystallinsk, og fra dette synspunkt er det en fordel å utføre oppfinnelsen slik at i det minste en del av krystalliseringen holdes tilbake inntil ioneutvekslingen er ferdig.

Hensikten med å utføre foreliggende fremgangsmåte er at egen-

skapene hos legemet av glass eller annet glassaktig materiale forbedres mer enn hva som kan forutsies ut fra de kjente virkninger av kjemisk herding på den ene side og opparbeidelse av et relativt hårdt overflatebelegg på den annen side. Det er overraskende at bruddstyrken forbedres sterkere ved å utføre ioneutvekslingen gjennom belegget. Muligens skyldes dette i enkelte tilfelle inntrengning av noe av det ioneavgivende medium eller ioner inn i belegget, slik at kompressjonsspenninger dannes i belegget ved avkjøling. Dette er sannsynlig når f.eks. de ioner som avgis til glasset eller et legeme av annet glassaktig materiale av smeltede salter som KCl eller LiNO_3 , og saltmolekyler diffunderer inn i belegget, og særlig hvis det derpå oppstår krystallisasjon i belegget. Imidlertid er årsakene til ovenstående forbedringer ikke helt ut forstått. Avhengig av sammensetningen for belegget og det ioneavgivende medium kan man oppnå ikke bare at sammensetningen av dette belegg vil forandres kjemisk som et resultat av diffusjon av ioner, atomer eller molekyler inn i belegget fra kontaktmediet og/eller som et resultat av diffusjon av ioner inn i belegget fra det belagte legeme, men også at en eller flere forbindelser som går inn i belegget vil bidra til krystalldannelser i belegget, og dette har også gunstige virkninger. Ved enkelte utførelser har man kunnet iakta, som et resultat av den samtidige inntrengning av ioner fra det belagte legeme inn i belegget på den ene side og inntrengning av ioner fra mediet inn i det belagte legeme og belegget på den annen side, at legemet og belegget ble forandret under dannelsen av lignende gittere av glassnatur i det ene tilfelle og krystallinsk natur i et annet tilfelle, og at adhesjonen mellom belegget og legemet herved ble betraktelig forbedret. Ved noen metoder skjer det ioneveksling mellom mediet og belegget samt mellom mediet og det belagte legeme, slik at belegget selv herdes.

For å oppnå høy overflatehardhet er det gunstig å danne et belegg som består av minst en krystallinsk fase av Al_2O_3 (korund), SiC, SiO_2 , ZrB_2 , TiN, TaC, ZrC, AlB, ZrO_2 , B_4C , TiO_2 , zirkon (ZrSiO_4), beryll ($\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$) eller topas (Al_2SiO_3)(F.OH) $_2$, Ta_2O_5 , Y_2O_3 og CeO_2 .

Ioneutvekslingen kan befordres eller påskyndes ved hjelp av et elektrisk felt. Dette kan skapes ved vekselstrøm eller likestrøm og kan strekke seg gjennom det legeme som behandles mellom to smeltede saltpartier i kontakt med motstående sider av det belagte legeme. Det er tilstrekkelig å benytte spenninger på omkring 10 - 100 volt.

Alternativt eller i tillegg til ovenstående kan ioneutvekslingen befordres ved hjelp av en forbindelse som svekker diffusjons-

motstanden, f.eks. ved å motvirke de diffusjonsinhiberende virkninger fra ioner som diffunderer inn i badet fra det smeltede salt eller et annet behandlingsbad fra legemet som behandles. Stoffer som kan brukes for nedsettelse av diffusjonsmotstanden er f.eks. halogener, forbindelser som avgir jordalkalimetallioner, særlig kalsium- eller magnesiumioner, og stoffer som danner komplekser med ioner som vandrer fra legemet, f.eks. stoffer fra gruppen Fe , Ni , NH_4^+ , CN^- .

Det skal forstås at oppfinnelsen omfatter metoder hvor ioneutvekslingen som skjer gjennom et belegg, påvirker bare en del av legemets totale overflateareal. Når det f.eks. gjelder en glassplate omfatter oppfinnelsen metoder hvor bare platens sidekanter eller bare sidekantene samt de tilstøtende randpartier belegges og underkastes kjemisk herdebehandling.

Ved fremgangsmåten tilveiebringes et legeme av glass, glasskrystallinsk eller keramisk materiale med minst en kjemisk herdet flate eller overflatedel belagt med et belegg som har større overflatehardhet enn det belagte legeme. Spesielt oppnås et slikt legeme hvor det i en sone som omfatter legemets overflatesjikt og de tilstøtende nedre bunn-sjikt i belegget, foreligger en kontinuerlig forandring av mengden av alkalimetallioner som kommer fra glasset og av ioner som stammer fra en forbindelse som ikke har vært brukt til fremstilling av det belagte legeme eller belegget.

Følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen.

Eksempel 1

En plate natronkalkglass med vanlig sammensetning, fremstilt fra en glassmelte som i det vesentlige inneholder 72.4% SiO_2 , 13.7 % Na_2O , 12.0% CaO og 1.9% Al_2O_3 (vektprosent) og med en tykkelse på 25 mm, ble innført i et kammer og belagt i vakuum ved et vakuum på 10^{-5} mm Hg. I kammeret ble glassplaten belagt på begge sider med et sjikt på 350 Ångström Al_2O_3 ved katodeforstøvning fra en aluminiumoksydbelagt elektrode. Den påsatte spenning var 3.2 kV, strømtettheten var 20 mA/cm².

Det avleirede Al_2O_3 -sjikt hadde krystallinsk struktur.

Den således behandlede glassplate ble nedsenket i 40 timer i et bad av kaliumnitrat ved en temperatur på 490°C.

Under dette behandlingstrinn diffundererte kaliumioner gjennom Al_2O_3 -sjiktet og inntok natriumioners plass i glasset. Natriumionene diffundererte ut i kaliumnitratbadet. Ved et sammenligningsforsøk ble 15 vektprosent CaCl_2 tilsatt til nitratbadet, og dette ble funnet å motvirke natriumionenes tendens i badet til å blokkere diffusjonen av kaliumionene.

121417

Etter 40 timers nedsenkning i badet, ble platen fjernet fra nitratbadet og avkjølt i luft til værelsestemperatur. Platens bruddstyrke var 130 kg/mm^2 og overflatehardheten på Mohs skala var 9. Overflatehardheten ifølge Mohs skala for glassunderlaget var 5.5.

Eksempel 2.

Et belegg av metallisk aluminium ble avsatt på overflaten av en glassplate med samme sammensetning som angitt i eksempel 1, ved pådampning i vakuum. Det metalliske aluminium befant seg på en elektrisk oppvarmet wolframtråd. Glassplaten med aluminiumbelegget ble deretter oppvarmet i en time ved en temperatur på 450°C for å overføre aluminiumsjiktet til Al_2O_3 . Det resulterende sjikt hadde amorf struktur. Det således behandlede glass ble nedsenket i 45 timer i et kaliumnitratbad som brukt i eksempel 1, men inneholdende kromsalt i tilstrekkelig konsentrasjon til å gi 5% Cr-ioner per 100 kaliumioner, for å befordre krystallisasjon av Al_2O_3 -sjiktet. Fra nitratbadet diffundererte kaliumioner inn i glasset gjennom Al_2O_3 -sjiktet og utbyttet natriumioner som diffundererte tilbake ut mot badet. Det amorge belegg av Al_2O_3 som også befant seg i nitratbadet ble krystallisert slik at overflatehardheten øket. Glassunderlagets overflatehardhet ifølge Mohs skala var 5.5, og hardheten for belegget av korund var 9.

Andre krystallisasjonsbefordrende midler som kan brukes istedenfor krom og med lignende resultat er titan, mangan, magnesium, kobolt, kobber, nikkel og sink. Konsentrasjonene av disse metaller i badet bør fortrinnsvis ikke overstige 10 vektprosent.

Eksempel 3

Man innførte en plate av borsilikatglass med følgende sammensetning: SiO_2 72.9%, Na_2O 9.8%, K_2O 0.1%, CaO 0.4%, MgO 0.2%, Al_2O_3 6.2%, B_2O_3 10.4% (vektprosent) i et kammer hvor trykket var 10^{-5} Hg . I kammeret ble et sjikt av silisiummonooksyd med 75 m/μ tykkelse avleiret på glassets overflater ved pådampning av silisiummonooksyd som ble oppvarmet i en molybdendigel. Den således behandlede plate ble oppvarmet i luft nær opptil deformasjonstemperaturen for å overføre monooksydet til et delvis amorft og delvis krystallinsk silisiumdioksydbelegg.

Glassplaten ble derpå neddykket i 35 timer i et bad av smeltet cesiumnitrat ved en temperatur på 520°C for å bringe cesiumioner til å diffundere inn i glasset til utveksling for natriumioner. For å lette diffusjon påsatte man en vekselspanning på 200 volt mellom de porsjoner av badet som befant seg på hver side av glassplaten. Under behandlingen i badet gikk krystalliseringen av silisiumoksydet meget

langsomt, og hindret ikke at cesiumioner diffundererte inn i det belagte glasset.

Etter 19 timers behandling i nitratbadet tilsatte man 5 vektprosent bariumklorid til badet. De således innførte kloridioner hadde to virkninger under den gjenværende behandlingstid i badet. På den ene side befordret kloridionene krystallisasjon av SiO_2 -sjiktet, og på den annen side øket kloridionene diffusjonshastigheten for cesiumionene.

Ved avslutning av behandlingen ble glassplaten fjernet fra badet og avkjølt i luft. Bruddstyrken ble funnet å være 110 kg/mm^2 , og platen hadde en overflatehardhet på Mohs skala på 7. Overflatehardheten ifølge Mohs skala for glassunderlaget var 5.2. Platen tålte meget godt temmelig sterke slitasjeforsøk, og motstod kjemikalieangrep fra HCl , HNO_3 og H_2SO_4 .

Eksempel 4

En glassbeholder ble belagt med et belegg av ZrB_2 og kjemisk herdet i et kaliumnitratbad. Glasset var natronkalkglass av lignende sammensetning som angitt i eksempel 1.

Beholderens indre og ytre flater ble belagt ved vakuumpådampling med et belegg som inneholdt både zirkonium og bor. Vakuumpådamplingen av de to stoffer ble foretatt samtidig. Zirkoniumet ble avdampet fra et wolframfilament. Bor ble fordampet fra et belegg på en elektrisk oppvarmet kullstav. Fordampningen av de to stoffer ble fortsatt inntil man hadde oppnådd et sjikt på 1000 Ångströms tykkelse.

Den således behandlede beholder ble nedsenket i 25 timer i et kaliumnitratbad ved 470°C .

3 vektprosent titanioner og 0.5 vektprosent litiumioner (basert på vekten av kaliumioner) ble satt til badet. Disse grunnstoffer påskyndet krystallisasjonen av ZrB_2 . Kaliumioner gikk inn istedenfor natriumioner i glasset. ZrB_2 ble dannet og krystallisert mens ioneutvekslingen foregikk.

Den således behandlede beholder hadde en bruddstyrke på 102 kg/mm^2 og meget sterk motstandsevne mot slitasje. Overflatehardheten på Mohs skala var 7.5, mens overflatehardheten for glassunderlaget var 5.5.

Jern, kalsium, magnesium og sjeldne jordmetaller kan brukes i lignende konsentrasjoner istedenfor titanioner for befordring av krystallisasjon.

Harde sjikt av SiC , TiN , TaC , ZrC , TiC , AlB , B_4C , korund og/eller zirkon kan likeledes formes ved pådampling i vakuum av de tilhørende grunnstoffer fulgt av kombinasjon av grunnstoffene in situ til

et krystallinsk belegg i det kjemiske herdebad, og dannelsen av slike belegg kan også hjelpes av de ovenstående forbindelser.

Eksempel 5

Et glasskrystallinsk legeme ble nedsenket i en oppløsning bestående av 200 ml titanisopropyl i 200 ml vann, 1 liter etylalkohol og 80 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Legemet ble trukket ut av oppløsningen og var da forsynt med et tynt belegg av oppløsningen. Belegget ble tørket ved 150°C i ti minutter og brent i 10 minutter ved 450°C . Det tørre belegg var sammensatt av titan- og jernoksyder og var amorft.

Det således belagte legeme ble herdet kjemisk i et kaliumnitrat-herdebad inneholdende 6 vektprosent sinkioner for å befordre krystallasjonen av oksydbelegget. Under herdebehandlingen krystalliserte belegget. Den oppnådde overflatehardhet målt i Mohs skala var 7.6, mens underlagets overflatehardhet var 7.0.

Man kan bruke vanndamp, halogener, kadmium, vismut, nikkel, aluminium istedenfor sink som krystallasjonsmiddel. Det er en fordel å bruke disse stoffer i en mengde på under 10 vektprosent. Krystallasjonen kan likeledes beforders eller påskyndes ved nærvær av litiumioner i herdebadet, f.eks. i en mengde på 0.5 vektprosent basert på vekten av de andre alkalimetallioner i badet.

Man kan bruke en lignende våtbeleggingsprosess for å danne belegg sammensatt av SiO_2 eller en blanding av TiO_2 og SiO_2 .

Eksempel 6

En plate natronkalkglass av samme type som i eksempel 1 ble belagt med et titanbelegg på begge flater. Beleggets tykkelse på begge sider var 250 Ångström. Belegget ble avsatt ved pådampning i vakuum.

Den belagte plate ble nedsenket i et bad av kaliumnitrat ved en temperatur på 450°C og inneholdende et krystalliseringsmiddel. Nitratbadet hadde tre funksjoner, nemlig å omdanne titanet til titanoksyd, krystallisere belegget og kjemisk herde den belagte plate ved ioneutveksling mellom platen og badet, hvorved natriumioner i glasset ble erstattet av kaliumioner. Den belagte platens overflatehardhet på Mohs skala var 8.6, mens glassunderlagets overflatehardhet var 5.5.

Frengangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan anvendes ikke bare på vanlige glasstyper, hvor oppfinnelsen er spesielt fordelaktig, men også på spesialglass eller keramikk, mer spesielt glasskeramikk.

Eksempel 7

En plate natronkalkglass med sammensetning som angitt i eksempel 1 ble belagt ved samtidig katodeforstøvning under anvendelse av elektroder belagt med respektivt aluminiumoksyd og bor inntil man opp-

nådde et belegg på 5000 Ångström i tykkelse sammensatt av 90 vektprosent Al_2O_3 og 10% bor. Platen ble deretter behandlet på samme måten som den belagte plate ifølge eksempel 1 med nedsenkning i kaliumnitratbad, hvor man denne gang gjennomboblet nitrogen. Ved avslutning av behandlingen fant man at natriumioner i glassets belagte overflate var erstattet av kaliumioner, og at det hadde skjedd en omdannelse av bor til bornitrid i belegget. Videre hadde en del nitrogenioner trengt inn i glassplaten til en dybde av 10 mikron og var overført til aluminiumnitrid. Platens overflatehardhet på Mohs skala var 9 og bruddstyrken var 145 kg/mm^2 .

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til forsterkning av legemer av glass og glasskrystallinske eller keramiske legemer hvor man fremkaller kompressjonsspenninger i legemets overflatesjikt ved kjemisk herding, hvor ioneutveksling finner sted mellom legemets overflatesjikt og et flytende eller gassformig medium, k a r a k t e r i s e r t v e d at ioneutvekslingen skjer gjennom et belegg som hefter til legemet og som er påført på dette forut for den kjemiske herdebehandling, og hvor dette belegg danner et krystallinsk eller delvis krystallinsk belegg med en overflatehardhet som er større enn for den belagte plate, eller at belegget forandres etter starten av den kjemiske herding slik at det dannes til et slikt belegg.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at belegget hvorigjennom den begynnende ioneutveksling finner sted er et belegg som dannes ved reaksjon in situ mellom bestanddeler som er påført separat på legemet før den kjemiske herding.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at beleggets kjemiske sammensetning i den endelige form er et resultat av, i det minste delvis, en reaksjon som finner sted under ioneutvekslingsbehandlingen mellom en eller flere bestanddeler som forefinnes i belegget ved begynnelsen av en slik behandling, og en eller flere andre forbindelser i ioneutvekslingsmediet eller som benyttes sammen med dette og bringes i kontakt med belegget.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at belegget krystalliserer samtidig med reaksjonen.

5. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at ioneutvekslingen befordres eller påskyndes på i og for seg kjent måte ved et påsatt elektrisk felt.

6. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav,

karakterisert ved at man anvender et krystallisasjonsbefordrende middel for å lette omdannelsen av det ikke-krystallinske belegg til et krystallinsk belegg.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 6, karakterisert ved at nevnte krystallisasjonsbefordrende middel foreligger i den smeltede saltmasse som brukes til ioneutvekslingen.

8. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, hvor ioneutvekslingen foretas mellom legemet og et smeltet salt, karakterisert ved at litiumioner er tilsatt i liten konsentrasjon til det smeltede salt som krystallisasjonsbefordrende middel for belegget.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 7, karakterisert ved at belegget er et aluminiumholdig belegg og at krystallisasjonen finner sted i belegget befordret av et middel fra gruppen Ti, Mn, Mg, Co, Cu, Ni, Zn, Cr.

10. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 - 7, karakterisert ved at belegget er zirkoniumholdig og at krystallisasjonen skjer i belegget befordret av et middel fra gruppen Fe, Ca, Mg, Ti og sjeldne jordmetaller.

11. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 - 7, karakterisert ved at belegget er silisiumholdig og at krystallisasjonen skjer i belegget befordret av et haløgen.

12. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 - 7, karakterisert ved at belegget er titanholdig og at krystallisasjonen skjer i belegget befordret av et middel fra gruppen Zn, Cd, Bi, Ni, Al, Cr, halogener og vanndamp.

13. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at belegget modifiseres slik at det dannes minst en krystallinsk fase som utgjøres av Al_2O_3 (korund), SiC, SiO_2 , ZrB_2 , TiN, TaC, ZrC, TiC, AlB, B_4C , TiO_2 , ZrO_2 , zirkon, (ZrSiO_4) , beryll ($\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$), topas $(\text{Al}_2\text{SiO}_3)(\text{F.OH})_2$, Ta_2O_5 , Y_2O_3 , CeO_2 .

14. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at legemet består av natronkalkglass.

Anførte publikasjoner: -