

grund liegen größere, intensivere Zentren oder Gruppen von solchen, die je nach Glasart in Form und Schärfe variieren und durch ihre Phosphoraufnahme im Radio-

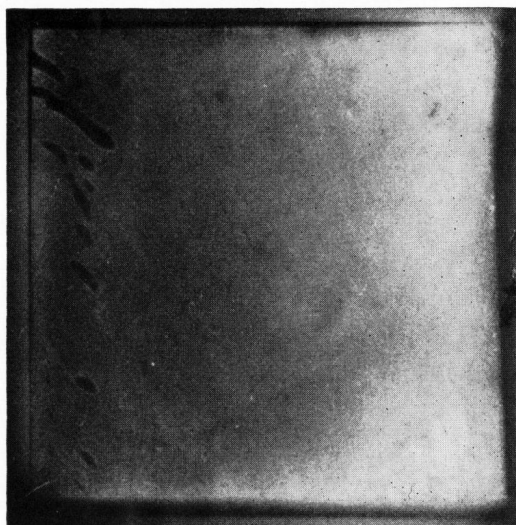


Bild 12a. Radiogramm einer mit S 500 geschliffenen Oberfläche von KzFS 4.

Vergr. 3fach.

Die radiographierte Fläche wurde vor der Belegung mit ^{32}P 13 h lang mit 1 n Salzsäure geätzt. Die länglichen schwarzen Gebilde am linken Bildrand sind verursacht durch die bei der Ätzung entstandenen „Schläuche“.

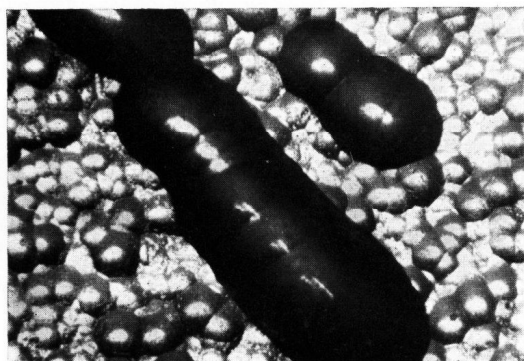


Bild 12b. Mikroaufnahme eines Ausschnittes der radiographierten Oberfläche.

Vergr. etwa 120fach.

Die in Bild 12a mit „Schlauch“ bezeichneten Gebilde liegen in der Mitte dieses Bildes.

gramm sichtbar werden. Die Phosphatadsorption ist von der Zusammensetzung des Glases abhängig. Eine Zuordnung der adsorbierten Menge zu einzelnen Glasbestandteilen oder zu den im Katalog der optischen Gläser des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Mainz, enthaltenen physikalischen Konstanten konnte allerdings nicht festgestellt werden. Die morphologische Beschaffenheit der Glasoberfläche hat auf die adsorbierte Menge und die Geometrie der Verteilung der Adsorptionszentren keinen Einfluß. Mikroskopische Beobachtungen der mechanisch und chemisch behandelten Glasoberflächen an frischen und gealterten Polituren und Anschliffen ergaben, daß sich unter den im Institutslaboratorium herrschenden Verhältnissen nach längerem Liegen der untersuchten Gläser an ihnen Verwitterungszentren ausbilden. Fortgesetzte Studien dieser Erscheinungen legen es nahe, in den Aktivitätsmaxima der Radiogramme Bilder von latenten Verwitterungszentren zu sehen.

Dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, sei für die Glasproben und Herrn Dr. EMIL DEEG für seine Mithilfe bei der hier wiedergegebenen Zusammenfassung sowie für wertvolle Literaturhinweise gedankt.

5. Schrifttum

- [1] WEGENER, H.: Quantitative Untersuchungen der Oberflächendiffusion von Kalium auf Quarz. *Z. Phys.* **139** (1954) S. 464–483.
- [2] HENSLEY, J. W.: Adsorption of tagged phosphate ions on glass surfaces as related to alkaline attack. *J. Amer. ceram. Soc.* **34** (1951) S. 188–192. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 91.]
- [3] BONEFF, S. und SCHWIETE, H.-E.: Beobachtungen über die Einwirkung von verdünnter Flußsäure auf Glasoberflächen. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 120–128.
- [4] SCHÖNFELD, T. und NEUMANN, S.: Über die Aufnahme von Blei und Wismut durch Glasoberflächen. *Monatshefte Chem.* **85** (1954) H. 4, S. 921–935. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 63.]
- [5] GEILMANN, W.: Beiträge zur Kenntnis alter Gläser III. Die chemische Zusammensetzung einiger alter Gläser, insbesondere deutscher Gläser des 10. bis 18. Jahrhunderts. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 146–156.
- [6] GEILMANN, W.: Beiträge zur Kenntnis alter Gläser IV. Die Zersetzung der Gläser im Boden. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 145–168.
- [7] OBERLIES, F.: Elektronenoptische Untersuchungen an verwitterten Glasoberflächen. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 109–120. (35170)

DK 666.266.6:539.213.1:548.73:539.27

Elektronenmikroskopische Untersuchungen über den Aufbau glasig-kristalliner Massen

Von WERNER KLEMM und HARALD VOLKMANN, Oberkochen (Württ.)

(Carl Zeiss, Oberkochen (Württ.))

(Eingegangen am 15. Dezember 1960)

Die Eigenschaften der in den letzten Jahren bekanntgewordenen keramikähnlichen „glasig-kristallinen Massen“ hängen außer von der chemischen Zusammensetzung vor allem von der Größe und Gestalt der Kristallite und von der Homogenität des Gefüges ab. Um hierüber Kenntnis zu erhalten, sind elektronenmikroskopische Untersuchungen an glasig-kristallinen Probeschmelzen des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Mainz, begonnen worden. Während das kristalline Gefüge an natürlichen Bruchflächen im allgemeinen nicht erkennbar ist und sich an polierten Flächen nur andeutungsweise als Reliefstruktur nachweisen läßt, kann man es auf beiden Flächenarten durch eine Kurzzeit-Ätzung mit stark verdünnter Flußsäure einwandfrei sichtbar machen. Die erhaltenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen dieser Flächen liefern Angaben über die Gestalt der Kristallite, ihre statistische Größenverteilung, über die nicht-auskristallisierte restliche Glasphase und über die Größe und Verteilungsdichte festigkeitsmindernder Material-Risse und -Spalte. Außerdem kann auf diese Weise geprüft werden, wie weit die neuen Werkstoffe für die Anwendung in der Praxis, z. B. für die Herstellung von Spiegeln, geeignet sind.

Die üblichen keramischen Erzeugnisse, die durch Brennen mineralischer Pulvermischungen erzeugt werden, erleiden während ihres Herstellungsprozesses Formänderungen und weisen oft eine mehr oder weniger

hohe Porosität auf. Man hat sich deshalb in den letzten Jahren bemüht, aus Glas technisch brauchbare kristalline Körper herzustellen, die die Vorteile einer Keramik mit denen eines Glases vereinigen. Es wurden dazu in be-

stimmt Herstellungsverfahren „glasig-kristalline Massen“ entwickelt [1, 2, 3]. Sie entstehen aus erstarrtem Glas bei erneuter Wärmebehandlung durch völlige oder teilweise Kristallisation der Grundmasse, wobei die Volumenänderungen unter 1% liegen. Hierzu werden dem Glas spezielle Komponenten zugesetzt, die, wie weiter unten näher ausgeführt wird, bei der Wiedererwärmung als Kristallisationskerne dienen.

Die günstige Kombination von mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften [4] dieser neuen Massen läßt vielfältige technische Anwendungsmöglichkeiten erwarten. Bei einer Härte, die derjenigen eines kohlenstoffreichen Stahles vergleichbar ist, erhält man porenfreie gasdichte Körper mit besseren Ritz- und Stoßfestigkeiten, als sie harte Borosilikatgläser besitzen. Die Erweichungstemperatur liegt bei 1300°C. Der Ausdehnungskoeffizient kann kleiner sein als der des Quarzglas. Hierdurch wird zugleich eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit bedingt.

Diese Eigenschaften hängen nicht nur von der chemischen Zusammensetzung der bei den Temperprozessen entstehenden Kristallite ab, sondern weiterhin in hohem Maße von deren Größe und Form, da Festigkeit und Härte bis zu bestimmten Grenzen um so größer werden, je feinkristalliner und homogener die Struktur der Massen ist.

Eine Möglichkeit, die Kristallisation hinsichtlich ihrer Feinheit und der Gleichmäßigkeit des kristallinen Gefüges zu beeinflussen, ist durch die oben erwähnten Zusätze zur Glasphase gegeben, welche die Keimbildner für die nachfolgende Kristallisation sind. Außerdem sollen sie die zunächst einsetzende Kristallisation an der Oberfläche, die zumeist nur wenige große Kristalle liefert, hintanhaltend zugunsten einer während der Temperung bei einer bestimmten Temperatur spontan einsetzenden Kristallisation im Innern der Glasmasse. Hierfür haben sich z. B. Zusätze von TiO_2 [5], PtCl_2 [6] sowie ZrO_2 [3] oder Cr_2O_3 [3] bewährt.

Die auf diese Weise erzeugten glasig-kristallinen Körper bestehen zumeist aus Lithium- oder Magnesium-Aluminiumsilikaten, z. B. β -Spodumen ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) oder Cordierit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). Sie zeichnen sich aus durch ihre besonders kleine Kristallgröße und ihre sehr geringen Ausdehnungskoeffizienten, die meist zwischen 5 und $10 \cdot 10^{-7}/\text{grd}$ liegen oder sogar negativ sein können [7].

Wenn auch in den letzten Jahren auf dieser Basis bereits technisch recht brauchbare Substanzen entwickelt wurden, so sind trotzdem noch viele Fragen zu klären. Die sich hier für die Grundlagenforschung ergebenden Probleme betreffen z. B. den Keimbildungs- und Kristallisationsmechanismus in Abhängigkeit von der Temperatur und die Wirkung der Zusätze auf den Ablauf dieser Prozesse. Sie betreffen ferner die Wirkung der Zusätze auf die Größe der Kristalle und auf die Homogenität des entstehenden Kristallgefüges. Ungeklärt ist weiterhin die Abhängigkeit der Eigenschaften dieser Massen von den Ausgangs-Substanzen sowie von der Feinheit und Gleichmäßigkeit der verschiedenen Kristallarten. Schließlich kann es unter ungünstigen Temperbedingungen bei der Kristallisation des Grundmaterials in kleinen Bereichen zu Volumenkontraktionen kommen. Das glasig-kristalline Endprodukt

wird dann von einer Vielzahl mehr oder weniger feiner Risse und Spalte durchsetzt sein, die dessen Zug-, Druck- und Biegefestigkeit sowie dessen Temperaturwechselbeständigkeit beträchtlich herabmindern können.

Zur Lösung der angedeuteten Probleme ist es zunächst erforderlich, Kenntnisse über die Größe, Gestalt und Verteilung der Kristallite, über die Größe und Form der zwischen ihnen verbleibenden Glasreste sowie über die Größe und Verteilungsdichte eventuell vorhandener festigkeitsmindernder Materialrisse zu erhalten. Da hierfür ein Auflösungsvermögen von einigen Hundertstel μm notwendig ist, können derartige Untersuchungen nur mit dem Elektronenmikroskop durchgeführt werden. Ähnliche Probleme treten bei der Bearbeitung dieser Stoffe in der optischen Werkstatt auf. Hier werden aus ihnen z. B. Teleskopspiegel hergestellt, wofür sie wegen ihrer günstigen thermischen und mechanischen Daten grundsätzlich recht geeignet sind. Die Güte der erreichbaren Politur wird dabei durch die Feinheit und Gleichmäßigkeit des kristallinen Aufbaus bestimmt. Die Kristalle besitzen nämlich in den verschiedenen Achsenrichtungen eine andere Härte und setzen deshalb je nach ihrer Orientierung dem Polierprozeß einen unterschiedlichen Widerstand entgegen, so daß auf diese Weise Unebenheiten in der Politur entstehen. Der gleiche Effekt kann auftreten, wenn die Substanz nicht vollständig auskristallisiert ist und sich zwischen den einzelnen Kristalliten Glasreste befinden.

Um solche Fragen der Bearbeitbarkeit glasig-kristalliner Körper einer Klärung näher zu bringen, bieten sich ebenfalls elektronenmikroskopische Untersuchungen an. Es wurden deshalb an einigen Versuchsschmelzen glasig-kristalliner Massen, die das Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat, Polierversuche begonnen und die so erhaltenen Oberflächen sowohl im Interferenzmikroskop als auch im Elektronenmikroskop untersucht. Hier wird über vorläufige Resultate an den Proben SM 441 und SM 463 berichtet. Diese haben weder die günstigste Zusammensetzung, noch sind sie bei optimalen Temperbedingungen hergestellt. Die verwendeten Untersuchungsmethoden können jedoch an ihnen wegen der Größe der aufgefundenen Effekte besonders deutlich veranschaulicht werden.

1. Untersuchungen an der Probe SM 441

Das Material wurde in der optischen Werkstatt auf eine Passe von 0,1 Ring poliert. Die NEWTONSchen Ringe erscheinen jedoch bei größerer Streifenbreite „unruhig“ und „zerrissen“ im Verhältnis zur Passe einer gut polierten Glasfläche. Bei der Untersuchung im Interferenzmikroskop ergibt sich die in Bild 1 bei 600-facher Vergrößerung wiedergegebene Aufnahme. Die Interferenzstreifen sind nicht scharf. Die Übergänge von dunkel zu hell sind in ein feingliedriges schlierenartiges Netz aufgelöst. Diese Erscheinung liegt über dem allgemeinen Niveau der betreffenden Fläche. Die Höhenunterschiede betragen bis zu $0,1 \mu\text{m}$. Es handelt sich um eine echte Reliefstruktur der Politur.

Da weitere Einzelheiten weder im Licht- noch im Interferenzmikroskop erkennbar sind, wurde die Oberfläche elektronenmikroskopisch untersucht. Hierzu wird die polierte Fläche im Vakuum zur Kontrasterhöhung

unter 20° mit Platin schräg bedampft, so daß die Höhenunterschiede im Objekt stärker hervorgehoben werden. Als eigentlicher Trägerfilm wird eine Kohle-Aufdampfschicht nach D. E. BRADLEY [8] verwendet. Der Kohlenstoff wird mit Hilfe von zwei angespitzten stromdurchflossenen glühenden Bogenlampenkohlen im Vakuum verdampft. Das Auflösungsvermögen solcher Aufdampfdrucke, die nur eine Dicke zwischen 100 und 500 Å besitzen, beträgt etwa 100 Å.

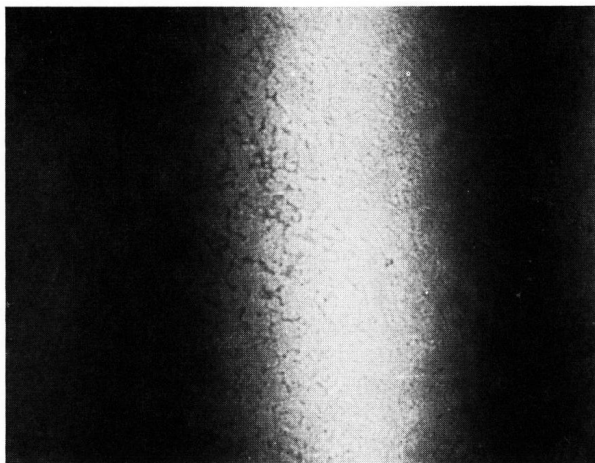


Bild 1. Probe SM 441. Polierte Oberfläche. Interferenz-Aufnahme. Vergr. 600fach.

Der Anwendungsbereich dieses Abdruckverfahrens wird hauptsächlich von der Ablösbarkeit der extrem dünnen Filme von der Objektoberfläche bestimmt. Bei natürlichen Bruchflächen oder angeätzten polierten Oberflächen z. B. gelingt die Ablösung sehr häufig

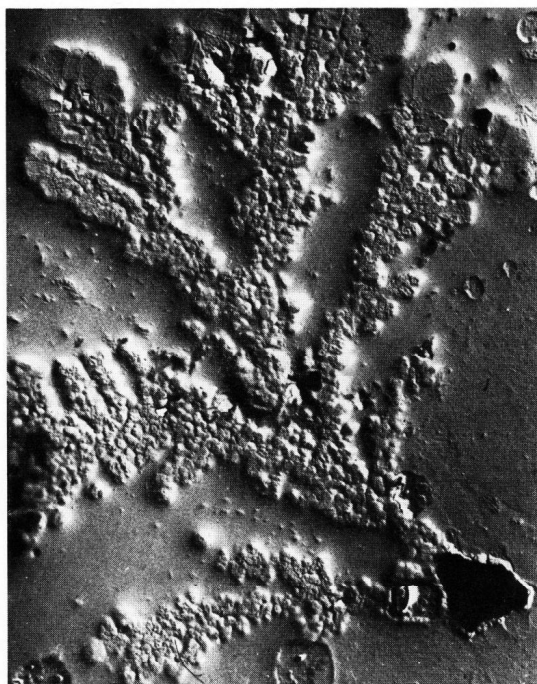


Bild 2. Probe SM 441. Polierte Oberfläche. Pt + C-Aufdampf-Direktabdruck. Vergr. 8000fach.

nicht mehr. Man verwendet deshalb in solchen Fällen vorteilhaft ein zweistufiges Abdruckverfahren, das sogenannte Matrizenverfahren [9]. Dazu wird die Ober-

fläche zuerst mit Triafol in einer verhältnismäßig dicken handlichen Schicht abgeformt, die sich im Gegensatz zu den Aufdampf-Abdrucken leicht von der Oberfläche abziehen läßt. Diese Matrize wird dann ihrerseits mit dem einfachen Abdruckverfahren abgebildet. Hierbei wird ebenso, wie oben beschrieben, eine Kohlaufdampfschicht nach BRADLEY verwendet, die mit Platin schräg bedampft ist. Zur Verstärkung des dünnen Abdruckfilms wird zusätzlich Gelatine aufgebracht. Vor der Beobachtung mit dem Elektronenmikroskop werden das Matrizenmaterial durch Methylenchlorid und die Gelatine durch Wasser aufgelöst, so daß wiederum nur die mit Platin schräg bedampfte Kohleschicht untersucht wird. Es ist bei der Deutung der nach diesem Verfahren erhaltenen Aufnahmen zu beachten, daß das Relief des endgültigen Abdruckfilms den gleichen Verlauf hat, wie die Oberfläche des Originals selbst, während die Oberfläche des einfachen Aufdampfdruckfilms dem Negativ der abzubildenden Oberfläche entspricht.

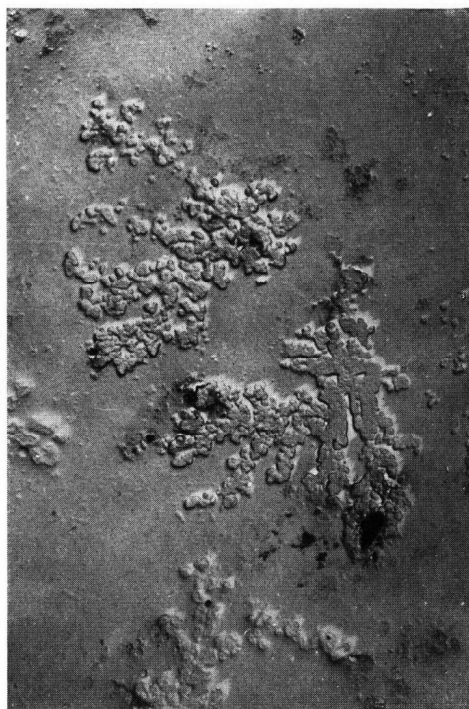


Bild 3. Probe SM 441. Polierte Oberfläche. Pt + C-Aufdampf-Direktabdruck. Vergr. 3000fach.

Als Nachteil muß bei Triafol in Kauf genommen werden, daß gelegentlich Artefakte auftreten, die den Bildinhalt fälschen. So sind auf den Bildern 18 und 19 die feinsten fibrillenähnlichen Strukturen auf den Kristalloberflächen nicht reell.

Als Beispiele für die elektronenmikroskopischen Untersuchungen polierter Oberflächen dieser Probe sind die Bilder 2, 3, 4 und 5 beigelegt, von denen insbesondere die Bilder 2, 3 und 4 die Ursache für die feindrige schlierenartige Auflösung der Interferenzstreifen in den interferenzmikroskopischen Aufnahmen erkennen lassen: Feine Kristalle von uneinheitlicher Form und Größe und unterschiedlicher Verteilung.

In den Bildern 2 und 3 kann man auf ein dendritisches Wachstum der Kristalle schließen. Dendritische Kristallisationen der Kieselsäure werden als Entglasungsfehler in technischen Gläsern häufig beobachtet, wobei

sonst die nicht ganz scharf ausgebildeten Konturen so gedeutet werden, daß sich der Kristall mit seiner Umgebung in leicht wechselnder Wiederauflösung bzw. Wachstumsbehinderung befindet [10]. Ähnliche Erscheinungen, wie sie im Bild 2 wiedergegeben sind, können auch beim Ätzen von Glas auftreten. Das einer Arbeit von K. BEYERSDORFER [11] entnommene Bild 6 zeigt eine weitgehende Ähnlichkeit zu Bild 2. BEYERSDORFER nimmt an, (ob mit Recht, ist fraglich), daß die erhobene Struktur während des Ätzevorganges durch Ablagerung von sehr feinen Calciumfluorid-Kriställchen entstanden ist, die zu einem dendritischen Gebilde zusammengewachsen sind. Der Dendrit soll, ausgehend von wenigen Kriställchen, schnell gewachsen sein. Man könne dies aus der ziemlich gleichmäßigen Höhe des vor weiterem Angriff der Säure geschützten Bereiches und den dazwischen liegenden Löchern schließen. Als weitere Deutungsmöglichkeit bietet sich

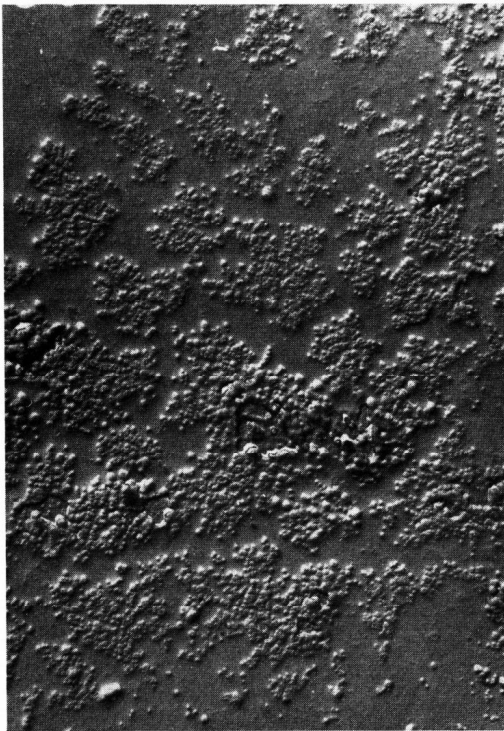


Bild 4. Probe SM 441. Polierte Oberfläche. Pt + C-Aufdampf-Direktabdruck. Vergr. 8000fach.

nach Ansicht der Verfasser an, daß der Dendrit bereits als Entglasungserscheinung in der Glasmasse direkt an der Oberfläche vorhanden gewesen und durch den Ätzevorgang freigelegt worden ist.

Bild 4 könnte möglicherweise eine Vorstufe dieser Dendrite zeigen. Bild 5 läßt darüber hinaus im Untergrund eine größere Kristallit-Bildung erkennen. Aus der späteren Besprechung der Bilder 7, 8 und 9 wird deutlich werden, daß dies die eigentlichen Kristallite der glasig-kristallinen Masse sind. Bei den dendritartigen Erscheinungen der Bilder 2 und 3 dürfte es sich somit um eine nicht gewollte zusätzliche Kristallauscheidung handeln. Ihre Größe beträgt von 0,1 bis 2 μm . Aus der Schattenbildung im oberen Teil des Bildes 2 ergibt sich die Höhe des Kristallrandes über dem allgemeinen Niveau der Fläche zu 0,08 μm in Übereinstimmung mit den aus den interferenzmikroskopischen

Aufnahmen geschätzten Höhendifferenzen. Die Größe der eigentlichen Kristallite kann man aus Bild 5 zu 2–3 μm entnehmen.

Es ist zu vermuten, daß der Polierprozeß an diesen Oberflächen mit einem Verschmiervorgang verbunden ist, so daß die Begrenzungen aneinanderstoßender Kristallite nicht direkt nachweisbar sind. Es wurden daher die Aufnahmen der Bilder 2, 3, 4 und 5 an geätzten polierten Oberflächen wiederholt. Hierfür geben die Bilder 7, 8 und 9 Beispiele. Sie wurden dadurch erhalten, daß die polierte Probe für die Dauer von 5 s (Bild 7) bzw.

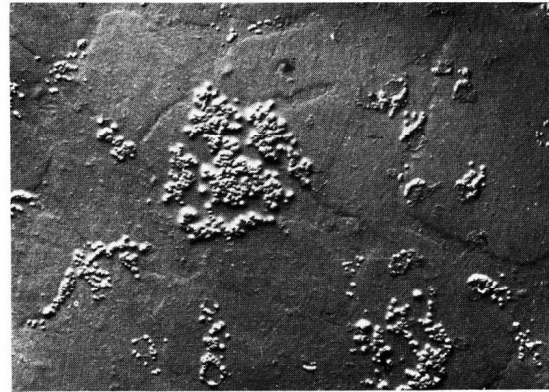


Bild 5. Probe SM 441. Polierte Oberfläche. Pt + C-Aufdampf-Direktabdruck. Vergr. 6000fach.

für die Dauer von 10 s (Bilder 8 und 9) in 1%iger HF geätzt wurde. Diese kurzen Ätzezeiten genühten, um die Glasphase so stark anzugreifen, daß die Kristallstruktur des Materials in Form eines Schnittbildes durch das Gefüge nunmehr deutlich in Erscheinung tritt. Die in den



Bild 6. Natron-Kalk-Glas. 2 min in 20%iger HF geätzt. Vergr. 6000fach. (aus BEYERSDORFER [11]).

Bildern 2 und 3 gezeigte Dendritenbildung sowie die in den Bildern 4 und 5 gezeigte Pünktchenstruktur konnten nach dem Ätzevorgang nicht mehr gefunden werden.

Beide beeinträchtigen zwar die Qualität der polierten Oberflächen des Materials SM 441, scheinen jedoch mit dem eigentlichen Aufbau der glasig-kristallinen Masse in keinem direkten Zusammenhang zu stehen. Die Schnitte durch die einzelnen Kristalle haben sehr unterschiedliche Umrisse und lassen keinerlei Kristalltracht erkennen. Sie variieren in ihrer Größe von $20\ \mu\text{m}$ bis $1\ \mu\text{m}$. Auffällig ist, daß die Bilder 7, 8 und 9 zwei

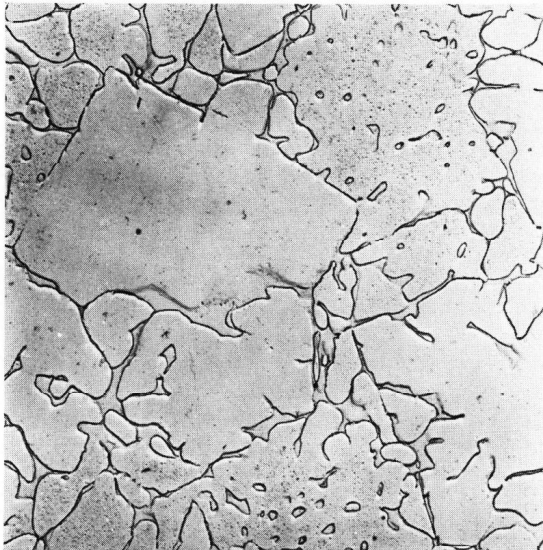


Bild 7. Probe SM 441. Polierte Oberfläche. 5 s in 1%iger HF geätzt. Triafol-Doppelabdruck. Vergr. 2000fach.

Arten von Kristallschnitten zeigen. Neben völlig glatten Kristallschnitten liegen andere, die kleinste Vertiefungen oder Löcher in großer Anzahl enthalten. Dieses unterschiedliche Aussehen unmittelbar nebeneinanderliegender Kristallschnitte wurde sowohl bei Triafol-

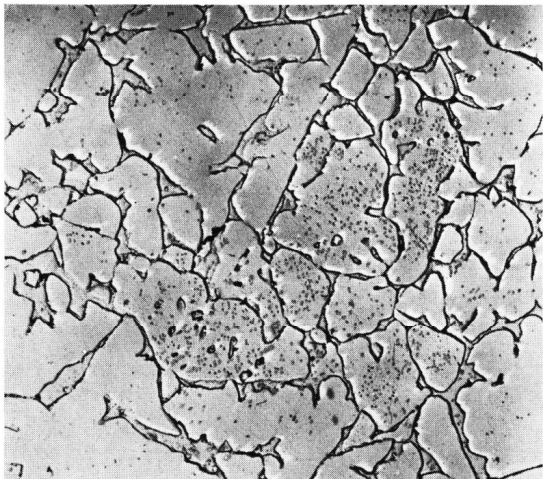


Bild 8. Probe SM 441. Polierte Oberfläche. 10 s in 1%iger HF geätzt. Triafol-Doppelabdruck. Vergr. 2000fach.

Doppel-Abdrucken als auch bei Pt + C-Aufdampf-Direktabdrucken gefunden. Es kann sich daher nicht um präparationsbedingte Artefakte handeln; die Erscheinung muß vielmehr als reell angesehen werden. Ob sie mit der punktförmigen Struktur der ungeätzten Oberfläche der Bilder 4 und 5 oder mit der in den Bildern 2 und 3 wiedergegebenen Dendritenbildung in Verbindung gebracht werden kann, läßt sich nicht entscheiden. Für die Klärung dieser Frage ist es notwendig, mit gezielter

Präparation elektronenmikroskopische Aufnahmen ein und derselben Objektstelle der polierten Oberfläche vor und nach dem Ätzangriff miteinander zu vergleichen. Untersuchungen dieser Art stehen noch aus.

2. Untersuchungen an der Probe SM 463

Auf dem mit dem Interferenzmikroskop gewonnenen Bild 10 der polierten Fläche dieses Materials sind die Interferenzstreifen etwas weniger unruhig als bei der entsprechenden Aufnahme der Probe SM 441 (Bild 1). Die Übergänge haben eine feinkörnige, rasterartige Struktur, die sich aus hellen und dunklen Punkten zusammensetzt. Auch hier liegen diese über dem allgemeinen Niveau der betreffenden Fläche, so daß eine echte Reliefstruktur der Politur mit Höhenunterschieden von maximal $0,1\ \mu\text{m}$ vorliegt. Ebenso wie bei der vorhergehenden Probe können die wahren Strukturen erst im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht werden. Die



Bild 9. Probe SM 441. Polierte Oberfläche 10 s in 1%iger HF geätzt. Triafol-Doppelabdruck. Vergr. 8000fach.

elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Bild 11 und 12 zeigen, daß die Struktur dieser Politur einheitlicher ist als bei der Probe SM 441. Was im Interferenzmikroskop als unscharfe Punkte abgebildet wurde, ist jetzt zu kleinen Kristallen aufgelöst. Daß auch der gesamte übrige Bilduntergrund aus angeschnittenen Kristallen besteht, ist aus Bild 12 gerade noch andeutungsweise zu erkennen. Hier ist neben den einzelnen Kristallen eine schwache Reliefstruktur auf der ganzen Aufnahme wiedergegeben, die dadurch entsteht, daß die einzelnen Kristalle dem Poliermittel je nach ihrer Orientierung wegen ihrer verschiedenen Härte einen unterschiedlichen Widerstand entgegensetzen.

Die Ätzung der polierten Fläche mit 1%iger HF für die Dauer von 10 s läßt auch hier wieder die Struktur des Materials als Schnittbild des Kristallgefüges deutlich hervortreten, wie in den Bildern 13 und 14 in 2500-facher und 8000facher Vergrößerung gezeigt wird. Im Verhältnis zur Probe SM 441 sind bei gleicher Ätzbehandlung so starke Höhenunterschiede entstanden, daß die

dünne Abdruckfolie bei der Ablösung von der Oberfläche zerrissen ist und sich dabei über einzelne Kristallite gelegt hat. Die restliche Glasphase scheint also bei der Versuchsschmelze SM 463 durch die Flußsäure wesentlich stärker angegriffen zu werden als bei der Schmelze SM 441.

Verglichen mit der Probe SM 441 ist die Struktur des Kristallgefüges sehr viel feiner und einheitlicher. Die größte Ausdehnung der Kristallschnitte beträgt $2\ \mu\text{m}$. Einzelne Schnitte zeigen, insbesondere an den Stellen, an denen sie mit mehreren Kanten freiliegen, eine gut erkennbare hexagonale Grundform. Zum Teil lassen sich auch einwandfrei ausgebildete Kristallflächen auffinden, die schräg zur Bildebene liegen.

Zusätzlich zu den Beobachtungen an den polierten Flächen wurden bei der Versuchsschmelze SM 463 im Biegebruch erzeugte Bruchflächen untersucht. Hierfür geben die Bilder 15 und 16 Beispiele. Das Bild 16 im Abbildungsmaßstab 8000:1 läßt einen muschelbruchartigen Charakter dieser Bruchflächen erkennen. Das weist darauf hin, daß der Bruch weitgehend in der Glasphase verläuft und daß die Glasphase dick genug ist, um die Ausbildung der Muschelbrüche zu ermöglichen. Die Bruchflächen neuerer Proben, die inzwischen geprüft wurden, zeigen diesen muschelbruchartigen Charakter

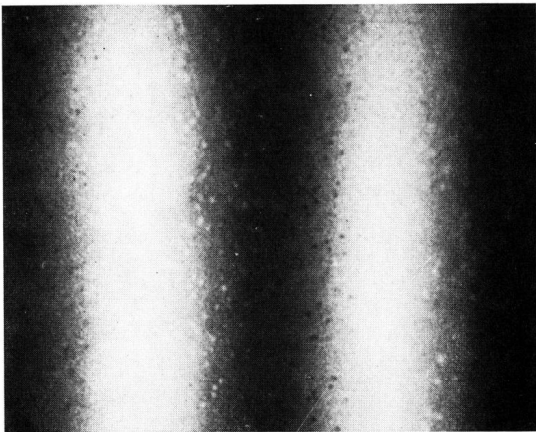


Bild 10. Probe SM 463. Interferenz-Aufnahme. Vergr. 600fach.

nicht mehr. Kristallite lassen sich auf den Bruchflächen im allgemeinen nicht auffinden, da die Kristallitflächen von Glasphase überdeckt sind. Lediglich im unteren Teil des Bildes 16 und auf der rechten Bildseite kurz oberhalb der Bildmitte ragen einige deutliche Tetraeder- spitzen aus der Bruchfläche heraus.

Typisch für die Versuchsschmelze SM 463 ist der im Bild 16 wiedergegebene Materialriß, dessen maximale Breite $0,25\ \mu\text{m}$ beträgt. Er ist vermutlich dadurch entstanden, daß während des Tempervorganges ungünstige Kristallisationsbedingungen zu lokalen Volumenkontraktionen geführt haben, in deren Folge sich ein größerer Block von Kristalliten von seiner Umgebung abgetrennt hat. Spalte dieser Art sind auf den Bruchflächen dieser Probe so häufig aufzufinden, daß im Durchschnitt mit einem Riß je $100\ \mu\text{m}^2$ der Bruchfläche zu rechnen ist. Das Material dieser Versuchsschmelze ist damit für eine praktische Verwendung nicht geeignet. Die Bruchflächen der eben erwähnten neueren Proben sind frei von solchen Materialrissen.

Der Ätzangriff mit 1%iger HF bei Ätzdauern von 10 s hilft auch hier wieder, die Struktur der glasig-kristallinen Substanz aufzudecken (s. Bilder 17 und 18). Während bei der polierten Fläche die Ätzung nur die Glasphase zwischen den angeschnittenen Kristalliten zu vertiefen hatte, nimmt die Flußsäurebehandlung bei der



Bild 11. Probe SM 463. Polierte Oberfläche. Pt + C-Aufdampf- Direktabdruck. Vergr. 8000fach.

Bruchfläche einmal die die äußeren Kristallflächen überdeckende Glasphase fort und greift andererseits wieder die Glasphase zwischen den Kristalliten an. Das Ätzbild ist also bezüglich der Kristallite hier räumlich, was sich insbesondere an stereoskopischen Aufnahmen einwandfrei erkennen läßt, während es bei der geätzten Politur im wesentlichen flächenhaft ist und nur Kristallschnitte aufweist. Auf Grund der Ätzbilder 13 und 14 der polier-



Bild 12. Probe SM 463. Polierte Oberfläche. Pt + C-Aufdampf- Direktabdruck. Vergr. 10000fach.

ten Flächen sollte man eigentlich erwarten, daß auf der angeätzten Bruchfläche die Kanten, Ecken und Flächen der Kristallite deutlicher hervortreten. Der gewählte Ätzangriff war also entweder noch nicht stark genug, um überall die die Kristallite bedeckende Glasphase restlos abzutragen, oder er war bereits so kräftig, daß ein bevorzugter Angriff an den Ecken und Kanten diese zu weit abgerundet hat. Hier sind weitere Versuche notwendig, um zu Ätzbedingungen zu kommen, durch die

nur die Glasphase angegriffen wird, die Kristallite jedoch weitgehend unbeeinflusst bleiben.

Bild 19 zeigt schließlich eine geätzte Stelle der Bruchfläche der Versuchsschmelze SM 463, die einen Material-

Wirksamkeit zu kommen, daß sie dem Kristallit-Wachstum eine bestimmte Richtung senkrecht zum Spalt aufzwingen.



Bild 13. Probe SM 463. Polierte Oberfläche. 10 s in 1%iger HF geätzt. Pt + C-Aufdampf-Direktabdruck. Vergr. 2500fach.

riß enthält. Da die Flußsäure in den Spalt eindringt, ist der Ätzangriff hier besonders stark. Auffällig ist, daß in unmittelbarer Umgebung des Spaltes der allgemeinen



Bild 15. Probe SM 463. Bruchfläche. Triafol-Doppelabdruck. Vergr. 2500fach.



Bild 14. Probe SM 463. Polierte Oberfläche. 10 s in 1%iger HF geätzt. Pt + C-Aufdampf-Direktabdruck. Vergr. 8000fach.

Struktur des Kristallitgefüges eine gewisse Orientierung übergeordnet ist. Die Kontraktionskräfte, die zu dem Spalt geführt haben, scheinen demnach im Herstellungsprozeß des glasig-kristallinen Körpers so früh zur



Bild 16. Probe SM 463. Bruchfläche. Triafol-Doppelabdruck. Vergr. 8000fach.

Mit dem geschilderten Verfahren der Kurzzeit-Ätzung besitzt man eine verhältnismäßig einfache Methode, unmittelbar an Bruchflächen oder auf dem Umweg über polierte Flächen einen vertieften Einblick in

den strukturellen Aufbau glasig-kristalliner Massen zu gewinnen und Fabrikationsfehler nachzuweisen.

Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ergibt sich, daß die Probe SM 441 wegen der dendritischen Entglasungserscheinungen für die Erzeugung einer Politur für optische Zwecke nicht geeignet ist. Auch die

Die Verfasser danken Herrn Werkmeister KARL für die Bearbeitung der Versuchsschmelzen in der optischen Werkstatt, insbesondere für die Herstellung der polierten Flächen, Herrn MÖLDNER für die Anfertigung der elektronenmikroskopischen Präparate und Aufnahmen sowie Herrn UHLIG für die interferenzmikroskopischen Abbildungen.

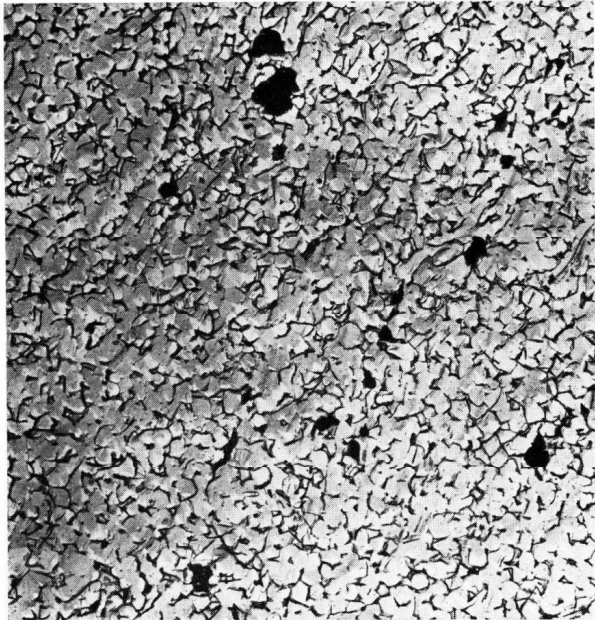


Bild 17. Probe SM 463. Bruchfläche. 10 s in 1%iger HF geätzt. Triafol-Doppelabdruck. Vergr. 2500fach.



Bild 19. Probe SM 463. Bruchfläche. 10 s in 1%iger HF geätzt. Triafol-Doppelabdruck. Vergr. 10000fach.



Bild 18. Probe SM 463. Bruchfläche. 10 s in 1%iger HF geätzt. Triafol-Doppelabdruck. Vergr. 10000fach.

Oberfläche der Probe SM 463 besitzt nicht diejenige Qualität, wie sie an optischen Gläsern im allgemeinen erreicht wird. Jedoch dürfte diese Politur bereits für viele Zwecke ausreichend sein, bei denen die guten mechanischen Eigenschaften, insbesondere bei Temperaturwechsel, die Anwendung dieser Materialien nahelegen, sofern sie nicht Risse und Spalte der gezeigten Art enthalten.

3. Schrifttum

- [1] FLUSS, F. F.: Pyroceram. *Glas- Instrum.-Techn.* **2** (1958) S. 14–16.
- [2] SACK, W.: Herstellung kristalliner Körper durch Sinterung und Entglasung von Glaspulver unter Verwendung von Mineralisatoren. In: *Beiträge zur angewandten Glasforschung.* (Hrsg. E. SCHOTT.) Stuttgart: Wiss. Verlagsges. 1959. S. 111–120.
- [3] MEYER, F.: Über die Möglichkeiten der Herstellung glasig-kristalliner Gegenstände aus Glas. In: *Beiträge zur angewandten Glasforschung.* (Hrsg. E. SCHOTT.) Stuttgart: Wiss. Verlagsges. 1959. S. 121–132.
- [4] HINZ, W.: Vitrokeram. *Silikattechn.* **10** (1959) S. 119 bis 122. [Ref. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 60.]
- [5] STOOKEY, S. D.: Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. *Glastechn. Ber.* **32 K** (1959) S. V/1–V/8. STOOKEY, S. D.: Verfahren zum Herstellen glasig-kristalliner Erzeugnisse und danach hergestellte Gegenstände. DAS Nr. 1045056 (1958).
- [6] RINDONE, G. E.: Influence of platinum nucleation on crystallisation of a lithium silicate glass. *J. Amer. ceram. Soc.* **41** (1958) S. 41–42. [Ref. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 147.]
- [7] SINGER, F. und SINGER, S. S.: Keramische Massen mit kleinen Ausdehnungskoeffizienten. *Sprechsaal* **89** (1956) S. 399–403, 430–435.
- [8] BRADLEY, D. E.: Evaporated carbon films for use in electron microscopy. *Brit. app. Phys.* **5** (1954) S. 65–66. [Ref. *Chem. Zbl.* **125** (1954) S. 11132–11133.]
- [9] ZWORYKIN, V. K. und RAMBERG, E.: Surface studies with the electron microscope. *J. appl. Phys.* **12** (1941) S. 692–695. [Ref. *Ceram. Abstr.* **21** (1942) S.20.]
- [10] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Die Glasschmelze mikroskopisch gesehen. Frankfurt (Main): Verl. d. Dtsch. Glastechn. Ges. 1951, S. 123.
- [11] BEYERSDORFER, K.: Methoden und Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Abbildung von Glasoberflächen. *Glas- u. Hochvakuum-Techn.* **1** (1952) S. 32 bis 39. [Ref. *Glastechn. Ber.* **26** (1953) S. 43.] (35078)