

DK 620.187:66.049:548.52:666.11.01

Replika- und Transmissions-Elektronenmikroskopie bei der Untersuchung von Entmischung und Kristallisation in Gläsern

Von GERHARD BAYER, Zürich¹⁾, Wolfgang HOFFMANN, Zürich und Roland STICKLER, Pittsburgh

(Mitteilung aus dem Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH, Zürich, und den Westinghouse Research Laboratorien, Pittsburgh)

(Eingegangen am 8. Januar 1964)

Eine von G. R. BOOKER und R. STICKLER zur Dünnätzung von Ge und Si entwickelte Methode wird zum Dünnen von Gläsern angewendet. Dadurch werden elektronenmikroskopische Transmissions- und Beugungsuntersuchungen insbesondere bei Entmischungs- und Kristallisationserscheinungen möglich. Transmissionsaufnahmen von Na-Ti-Silikatgläsern werden mit entsprechenden Replika-Aufnahmen verglichen. Die Vorteile des Verfahrens gegenüber anderen Verfahren werden erwähnt.

Bei den bisher in der Literatur vorliegenden elektronenmikroskopischen Untersuchungen von Mikroheterogenitäten in Gläsern (Schwambildung, Entmischung, Kristallisation) wurden in den meisten Fällen Abdruckverfahren angewendet [1]. Diese Verfahren sind allgemein bekannt [2] und werden in dieser Arbeit nicht näher beschrieben. An frischen Bruchflächen oder polierten Anschliffen werden dabei Oberflächenreliefs abgebildet. Zur besseren Sichtbarmachung der Mikrostrukturen sind die verschiedensten Polier-, Ätz- und Dekorationsverfahren ausgearbeitet worden. Wenn auch die Abdruckverfahren im allgemeinen befriedigende Ergebnisse bei der Untersuchung von Mikrostrukturen in Gläsern liefern, haben sie doch einige Nachteile. Sollten z. B. im Glas vorliegende Heterogenitäten selbst bei Anwendung von Kontrastierungsverfahren kein Oberflächenrelief ergeben, so werden sie der Beobachtung nicht zugänglich. Auch wird in manchen Fällen eine etwaige Veränderung der Strukturen unter dem Einfluß der Polier- und Ätzverfahren schwer zu beurteilen sein. Vor allem jedoch haben diese indirekten Abdruckverfahren den Nachteil, daß ein gleichzeitiges Studium der Gläser durch Elektronenbeugung unmöglich ist. Ob z. B. die bei der Entmischung in Gläsern zu beobachtenden Heterogenitäten schon kristallin oder noch glasig sind, kann nicht immer eindeutig entschieden werden.

Direkte elektronenmikroskopische Durchstrahlungsuntersuchungen haben in letzter Zeit große Bedeutung auf dem Gebiet der Metalle [3] und Halbmetalle [4] erlangt. Dafür wurden eine Reihe von Dünnungsverfahren [5] zur Herstellung von durchstrahlbaren Folien aus massiven Proben solcher Materialien entwickelt. Man hat auch versucht, Glasproben in solcher Dicke zu präparieren, daß sie direkt im Elektronenmikroskop durchstrahlbar werden. Wegen des beschränkten Durchdringungsvermögens der Elektronen sind für die meisten Silikatgläser dazu Dicken unterhalb 5000 Å erforderlich. F. OBERLIES [6] untersucht zur Zeit die Herstellung von Ultramikrotomschnitten von Gläsern und hat dabei gute Ergebnisse erzielt. Bei früheren Versuchen verschiedener Autoren [7] wurden dünnste Randstellen von Glasbruchstücken, Glasfolien und Glasfasern direkt durchstrahlt. Dünne Filme und Fasern von Gläsern sind jedoch bezüglich Struktur, Entmischung und Kristallisation sicher nicht mit kompaktem Glas vergleichbar. Deshalb erscheint eine derartige Präparationstechnik ungeeignet.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß eine von G. R. BOOKER und R. STICKLER [8] zur Dünnätzung von

Germanium und Silicium entwickelte Methode (jet chemical polishing method) bei Verwendung geeigneter Polierlösungen auch mit Erfolg zum Dünnen von Gläsern angewendet werden kann.

1. Präparationsverfahren

Für die Herstellung dünner Folien von spröden Materialien wie Halbleiter und Gläser muß ein äußerst

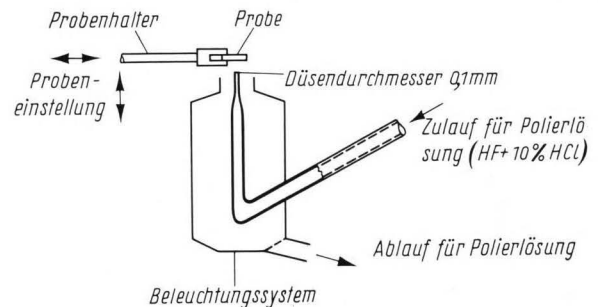


Bild 1. Schematische Dünnungsapparatur.

schonendes Verfahren angewendet werden. Kennzeichnend für das von G. R. BOOKER und R. STICKLER [8] entwickelte Dünnungsverfahren ist, daß die massive Probe vor dem Dünnen auf ein Plättchen etwa der Größe $2 \times 2 \times 1$ mm zugerichtet wird. Die Dünnung

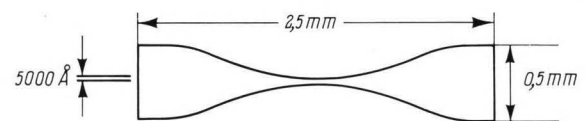


Bild 2. Schematischer Querschnitt durch eine strahlgedünnte Probe.

geschieht mittels eines Strahldünnungsverfahrens. Bild 1 zeigt schematisch die Dünnungsapparatur, die wegen der sehr korrodierenden Polierlösung (HF + 10% HCl) aus Polyäthylen hergestellt wurde. Das Probenplättchen wird mit einer Teflonklammer über den vertikal nach oben austretenden Strahl der Polierlösung gehalten, wobei die Probenauflösung hauptsächlich auf die Auftreffstelle des Strahles beschränkt bleibt. Das Dünnen wird zuerst von der einen Seite bis etwa zur Hälfte der Probendicke, dann von der anderen Probenseite durchgeführt, bis ein kleines Loch im Zentrum der Vertiefung erscheint. Dann wird der Poliervorgang unterbrochen; die Probe sorgfältig gewaschen, getrocknet und auf den Probenhalter des Elektronenmikroskopes montiert. Bild 2 zeigt schematisch den Querschnitt einer gedünnten Probe. Die dickere Randzone des Probenplättchens erlaubt eine einfache Handhabung der Probe; sie be-

¹⁾ Mitarbeiter der Owens-Illinois Glass Co., Toledo.

wahrt die gedünnten Bereiche vor Beschädigung und auch vor Temperaturerhöhung während der Bestrahlung

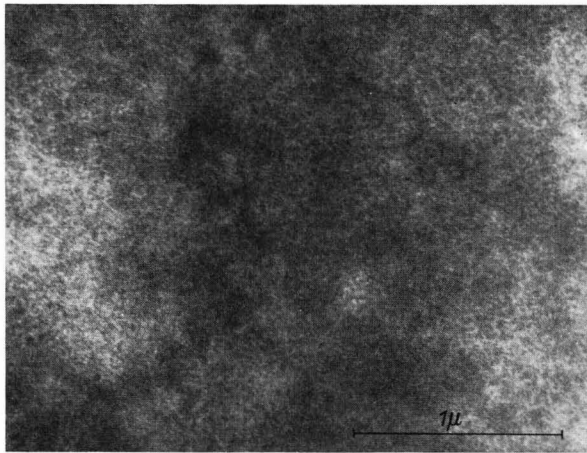


Bild 3. $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{TiO}_2 \cdot 8 \text{SiO}_2$ Glas ohne grobe Entmischung. Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme. Vergr. 28500fach.

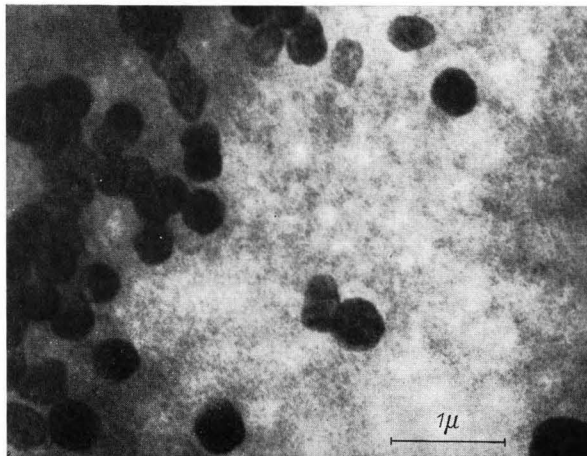


Bild 4a. Gebiet mit Ausscheidungscluster im Glas $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{TiO}_2 \cdot 8 \text{SiO}_2$. Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme. Vergr. 15500fach.

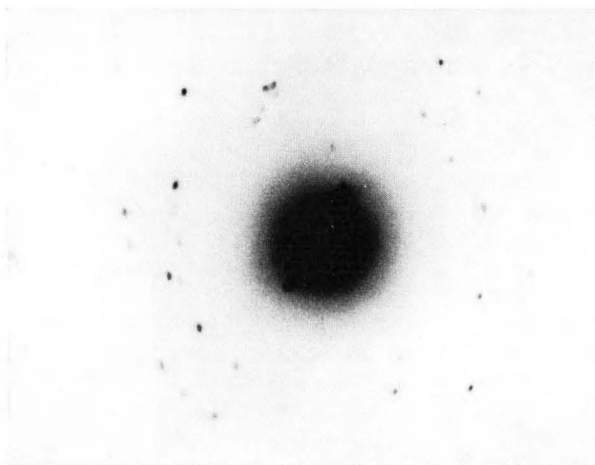


Bild 4b. Elektronenbeugungsdiagramm des Ausscheidungsclusters im Bild 4a.

im Elektronenmikroskop, die bei schlecht wärmeleitenden Proben sehr störend sein kann.

Da sich die Glasprobe wegen der schlechten elektrischen Leitfähigkeit im Elektronenstrahl aufladen würde und dadurch im Elektronenmikroskop nicht untersucht werden könnte, muß die Probe mit einer leitenden Schicht, z. B. einer wenige hundert Ångström dicken Kohlenstoffschicht, vakuumbedampft werden. Diese stellt eine leitende Verbindung von der Probe zum metallischen Probenhalter her. Die an das durchgeätzte Loch in der Probe angrenzenden Bereiche sind für die direkte Durchstrahlungsuntersuchung im Elektronenmikroskop geeignet.

2. Ergebnisse

Die Bilder 3, 4a, 5a und 6a zeigen elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahmen von Na-Ti-Silikatgläsern, die nach der beschriebenen Methode dünngeätzt wurden. Zum Vergleich sind ihnen in den Bildern 5b, 6b entsprechende Replikaufnahmen gegen-

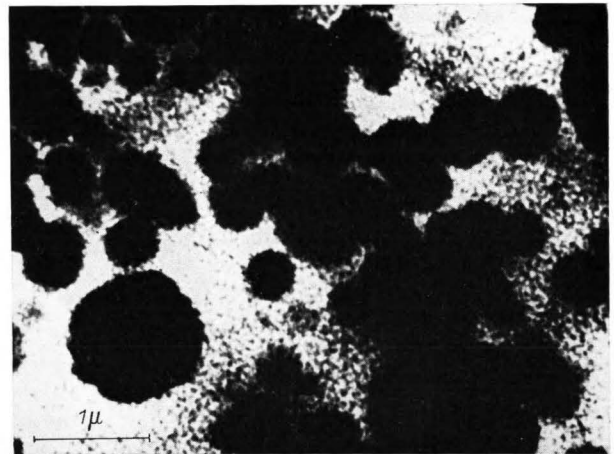


Bild 5a. Sphärische Ausscheidungen und mikroheterogene Entmischung der Grundmasse von $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{TiO}_2 \cdot 8 \text{SiO}_2$ Glas. Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme. Vergr. 15500fach.

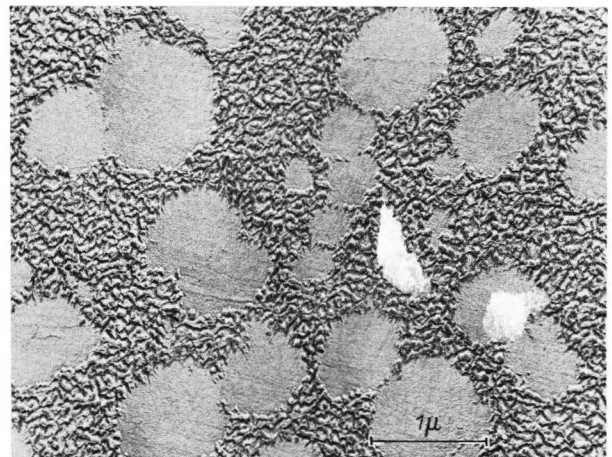


Bild 5b. Replikaaufnahme der Probe 5a. Sphärische Ausscheidungen und mikroheterogene Entmischung der Grundmasse von $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{TiO}_2 \cdot 8 \text{SiO}_2$ Glas. Vergr. 15500fach.

übergestellt. Von polierten und mit HF-HCl-Alkohol-Lösung geätzten Anschliffen wurden dafür Kunststoffabdrücke (Pallavit) hergestellt, die anschließend mit Chrom beschattet und mit Kohle verstärkt wurden. Der

Kunststoff konnte leicht mit Aceton abgelöst werden; die gereinigten Chrom-Kohle-Häutchen wurden zur

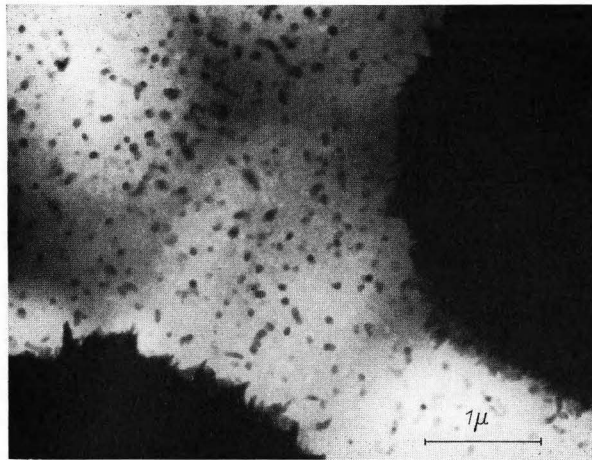


Bild 6a. Sphärische Ausscheidungen (Kristallisation) und feinkristalline Ausscheidungen in der Grundmasse von $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{TiO}_2 \cdot 6 \text{SiO}_2$ Glas.
Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme.
Vergr. 15500fach.

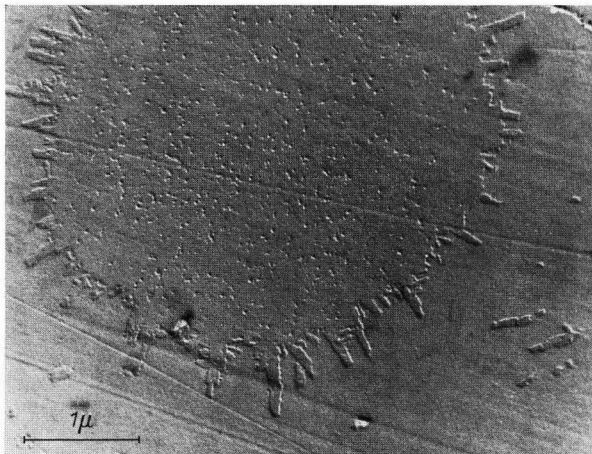


Bild 6b. Replikaaufnahme der Probe 6a. Sphärische Ausscheidungen (Kristallisation) mit deutlich sichtbarer Innenstruktur.
Vergr. 15500fach.

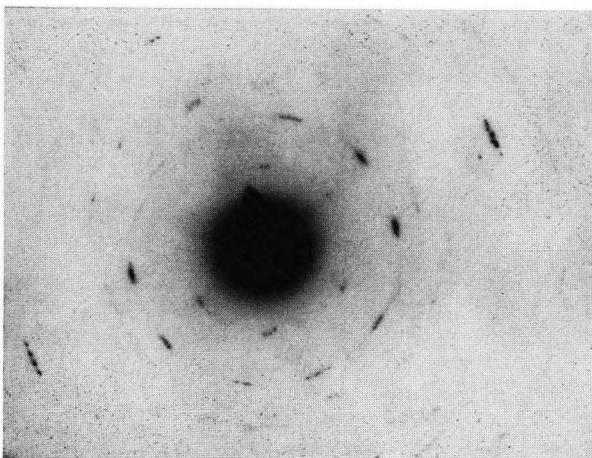


Bild 6c. Elektronenbeugungsdiagramm von Ausscheidungen in Bild 6a.
Beugungspunkte von sphärischer Ausscheidung.
Beugungsringe von feinen Ausscheidungsteilchen.

Beobachtung im Elektronenmikroskop auf Kupfernetze präpariert.

Die Bilder 3, 4a, 4b, 5a, 5b stammen von einem Glas der Zusammensetzung $1 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{TiO}_2 \cdot 8 \text{SiO}_2$, das schon beim Ausgießen in unterschiedlichem Maße Entmischungstendenz zeigte. Bild 3 entspricht einem Teil des Glases, der beim Ausgießen sehr stark abgeschreckt wurde und der nur selten auffindbare Ausscheidungs-Cluster enthält, wie sie in Bild 4a zu sehen sind. Das Glas war hellbraun gefärbt und vollkommen durchsichtig. Obwohl röntgenographisch noch keine Kristallisation nachweisbar war, zeigten doch Elektronenbeugungsaufnahmen von den Ausscheidungen schon Einkristall-Beugungsdiagramme (Bild 4b). In den Bildern 5a, 5b sind einander die Entmischungsstrukturen in Durchstrahlungs- und Replikaufnahmen gegenübergestellt, wie sie ein schon weitgehend entmischter Teil des Glases zeigte. Verbunden mit einer starken blauen Lichtstreuung war diese Probe in dickeren Stücken undurchsichtig. Neben kugeligen Ausscheidungen ist deutlich eine mikroheterogene Struktur der Grundmasse zu erkennen. Röntgenaufnahmen zeigten zwar das Vorhandensein einer kristallinen Phase, die Lokalisierung der Kristallisationsprodukte wurde jedoch erst durch direkte elektronenmikroskopische Durchstrahlungsuntersuchungen möglich.

Die Bilder 6a, 6b, 6c stammen von einem Glas der Zusammensetzung $1 \text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{TiO}_2 \cdot 6 \text{SiO}_2$, bei dem durch nachträgliche Wärmebehandlung (685°C , 2 h) die Entmischung herbeigeführt wurde. Der Vergleich der Durchstrahlungs- und Replikaufnahmen (Bilder 6a, 6b) ergibt weitgehende Übereinstimmung hinsichtlich der groben Ausscheidungen. In der Replikaaufnahme sind die kristallisierten Randbezirke und eine Struktur im Innern der Sphärolithe gut aufgelöst, während erst in Durchstrahlungsaufnahmen Mikrostrukturen der Matrix sichtbar werden. Das Elektronenbeugungsdiagramm dieser Probe zeigt scharf definierte Beugungspunkte neben feinen Beugungsringen (Bild 6c). Durch Dunkelfelduntersuchungen konnte nachgewiesen werden, daß die Beugungspunkte von den Sphärolithen, die Beugungsringe von den feinkristallinen Ausscheidungen in der Matrix herrühren. Die Kristallisation ist auch bereits in Röntgenaufnahmen zu erkennen, doch damit nicht lokalisierbar.

Wie diese vorläufigen Versuche zeigen, stellen elektronenmikroskopische Durchstrahlungsuntersuchungen eine wesentliche Ergänzung zu den Replikaufnahmen dar, um Mikroheterogenitäten in Gläsern vollständig zu erfassen.

Das beschriebene Verfahren hat den großen Vorteil gegenüber der Mikrotomschnitt-Technik, daß es schnell, ohne großen apparativen Aufwand und ohne die Gefahr, die Heterogenitäten im Glase zu zerstören, anwendbar ist. Durch geeignete Wahl des Ätzmittels kann verhindert werden, daß Teile der Probe vorzugsweise herausgelöst werden. Die Handhabung der Proben ist wegen ihrer stabilen, kompakten Randzone wesentlich leichter als die der Mikrotomschnitte. Auch ist dieses Verfahren nicht abhängig von der Sprödigkeit des Probenmaterials. Gegenüber der Methode, Randzonen von Glasbruchstücken zu durchstrahlen, bei der man mehr oder weniger zufällig Partien genügender Dünne antrifft, hat die beschriebene Methode den Vorteil, daß gezielte Präparation durchführbar ist.

Die hier nur als Demonstrationsbeispiele aufgeführten Gläser sind zur Zeit Gegenstand eingehender Untersuchungen im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$. Die Ver-

öffentlichung der dabei gewonnenen Ergebnisse ist in Vorbereitung.

Herrn H. EGGMANN, Laboratorium für Elektronenmikroskopie der ETH, sowie Herrn R. J. ENGLE, Electron

Optics Group, Westinghouse Research Laboratories, möchten wir für ihre freundliche Mithilfe danken. Die Arbeiten wurden von der Owens-Illinois Glass Co., Toledo, Ohio, und den Westinghouse Research Laboratories, Pittsburgh, in dankenswerter Weise unterstützt.

3. Schrifttum

- [1] OBERLIES, F.: Über „Phasentrennung“ in Glas. Naturwiss. **43** (1956) S. 224. [Ref. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 396.]
- SKATULLA, W., VOGEL, W. und WESSEL, H.: Über Phasentrennung und Borsäureanomalie in einfachen Natriumborat- und technischen Alkaliborosilikatgläsern. Silikattechn. **9** (1958) S. 51–62. [Ref. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 24.]
- VOGEL, W.: Neue Erkenntnisse über die Glasstruktur. Silikattechn. **10** (1959) S. 241–250.
- RESER, M. K., SMITH, G. und INSLEY, H.: Symposium on nucleation and crystallization in glasses and melts. Columbus: American Ceramic Society 1962. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) H. 1, S. 30.]
- [2] KAY, D.: Techniques for electron microscopy. Oxford: Blackwell Scientific Publ. 1961.
- [3] THOMAS, G.: Transmission electron microscopy of metals. New York: Wiley 1962.
- [4] BOOKER, G. R. und STICKLER, R.: Surface damage on abraded silicon specimens. Phil. Mag. **89** (1963) S. 859 bis 876.
- [5] STICKLER, R. und ENGLE, R. J. Microjet method for preparation of wire samples for transmission electron microscopy. J. sci. Instrum. **40** (1963) S. 518–520.
- [6] OBERLIES, F.: Ultramikrotomschnitte von Gläsern. Vortrag auf der Tagung für Elektronenmikroskopie in Zürich, 22.–26. Sept. 1963. Siehe: Glastechn. Ber. **37** (1964) H. 2, S. 122–125.
- [7] WATANABE, M., NOAKE, H. und AIBA, T.: Electron micrographs of some borosilicate glasses and their internal structure. J. Amer. ceram. Soc. **42** (1959) S. 593–599. [Ref. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 342.]
- NAVEZ, M. und SELLA, C.: Study of thin glass fibres and films. C. R. Acad. Sci. (Paris) **251** (1960) S. 529–531. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 484.]
- PETER, K.: Über einige Beobachtungen an elektronenmikroskopisch durchstrahltem Glas. (Fachauschußvortrag.) Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 385.
- [8] BOOKER, G. R. und STICKLER, R.: Method of preparing Si and Ge specimens for examination by transmission electron microscopy. Brit. J. appl. Phys. **13** (1962) S. 446–448. (40131)

Kurzbeitrag

DK 543.422.8:543.426:549.766.21:549.623.5:549.646.1 Zum Problem des Analysatorkristalles bei der Vakuumröntgenfluoreszenz

Von FRANZ GEBHARDT, Aachen

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium der Vereinigten Glaswerke Aachen)

(Eingegangen am 20. Juli 1963)

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse der Elemente mit einer Ordnungszahl kleiner als 22 arbeitet man in einer Heliumatmosphäre oder in einem Vakuum kleiner als $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Als Analysatorkristalle dienen im allgemeinen Lithiumfluorid und Gips. Die Gitterabstände liegen so günstig, daß man mit diesen beiden Kristallen lückenlos alle nachweisbaren Elemente erfassen kann. Dieses läßt sich bei der qualitativen Analyse ohne Schwierigkeiten durchführen. Bei der quantitativen Bestimmung der Vakuumelemente tritt jedoch bei laufenden Kontrollen eine zunehmende Dehydratisierung der Gipskristalle auf. Diese macht sich besonders bemerkbar in einem steten Abfall der Impulsraten. Überzieht man die Gipskristalle mit einem Kunststoff, so wird ihre Lebensdauer bei stärkerer Beanspruchung nur unbedeutend verlängert, da die Kunststoffe zwar wasserdicht, aber nicht wasserdampfdicht sind. Nach Dampfdruckmessungen von K. KELLEY, J. C. SOUTHARD und C. T. ANDERSON [1] weist Gips bei 40 °C einen Dampfdruck von

31,9 mm Hg und das Halbhydrat bei 40 °C einen Dampfdruck von 0,53 mm Hg auf.

Auf der Suche nach wasserfreien oder stabilen wasserhaltigen Kristallen mit einem sehr geringen Dampfdruck fand der Autor in Zusammenarbeit mit einer anderen Firma den Beryll und den Glimmer. Beide Kristalle haben für die Analyse der Vakuumelemente einen günstigen Gitterabstand. Zum Vergleich seien die benutzten Kristallflächen und ihre Gitterabstände aufgeführt:

Kristall	Fläche	Gitterabstand 2 d (Å)
Gips	010	15,19
Beryll	100	16,03
Glimmer	001	19,89 ₅

Aus diesen Daten sieht man, daß sich Beryll sehr gut an Stelle von Gips verwenden läßt. Die erzielten Resultate bei quantitativen Analysen sind sehr zufriedenstellend.

Eine spätere Veröffentlichung soll die Röntgenfluoreszenzanalyse von Flach- und Hohlgläsern behandeln.

Schrifttum

- [1] K. K. KELLEY, J. C. SOUTHARD und C. T. ANDERSON: „Thermodynamic properties of gypsum and its dehydration products“ U. S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Technical Paper 625 (1941) S. 1–73. (39304)

Referate

2. Rohstoffe für die Glaserzeugung, Gemenge

DK 666.12:666.1.022

Die Rohstoffbasis der Glasindustrie in der ČSSR. (Surovinová základna sklárského průmyslu v ČSSR.) FRANTIŠEK KOTŠMÍD. — Sklar a Keram. **13** (1963) Nr. 4, S. 87–89.

Die Arbeit gibt einen Überblick über den Stand der Rohstoffbasis und die Entwicklung der Förderungs- und Aufbereitungstechnik in der ČSSR. (40177/2)

DK 666.122.2:666.1.022:622.77:539.215.4

Wissenswertes vom Glassand und seiner Aufbereitung. O. Verf. — Glas-Email-Keramo-Techn. **14** (1963) Nr. 5, S. 174–180.

Sande sind Verwitterungsprodukte von Gestein, das durch die eindringende Feuchtigkeit unter dem ständigen Wechsel von Hitze und Kälte gesprengt wurde. Hinzu kommt die aufschließende Wirkung des mitunter an Kohlensäure und Humussäure angereicherten Wassers. So kommt es zum vollständigen Zerfall des feldspathaltigen Gesteins. Die tonigen Bestandteile werden fortgeschlämmt, während der körnige Sand zurückbleibt. Die ausgedehnten Lagerstätten der Lausitz und des Kölner Beckens sind Dünenansätze. Die besten Glassende findet man unter der Braunkohle, die als Filter und Adsorbens wirkt und gleichzeitig mit ihren Humussäuren den unter ihr liegenden Sand reinigt. Der Begriff Glassand hat sich in den letzten Jahrzehnten sehr gewandelt. Der Einsatz vollautomatischer Verarbeitungsmaschinen läßt den Wunsch nach reinsten Rohstoffen immer dringender werden.