

## Analyse von Schlieren und Schichten durch Ätzung und Interferenzmessung II\*).

Von JOHANNES LÖFFLER, Witten (Ruhr).

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Deutschen Tafelglas A.-G.)

(Vortrag auf der 30. Glastechnischen Tagung in Tübingen, am 16. Mai 1956 und auf dem IV. Internationalen Glaskongreß, Paris, 2. bis 7. Juli 1956.)

(Eingegangen am 28. Dezember 1956.)

Zur Überführung von Schlieren in Ätzprofile werden neue Ätzmittel eingeführt: Wasserfreie Phosphorsäure, 10%ige Natronlauge und ein Gemisch von Borflußsäure  $\text{HBF}_3\text{OH}$  und Salzsäure, mit deren Hilfe Kieselsäure- und Tonerdeschlieren direkt voneinander unterschieden werden können. Besonders geeignet sind Natronlauge und die zuletzt genannte Mischung. Man kann mit ihrer Hilfe auch kleinste Unterschiede im Aufbau oder Gehalt feststellen und wenn nötig ausmessen. Die Methode eignet sich auch für solche Schlieren, an denen spannungsoptische Messungen nicht durchgeführt werden können.

Die hier beschriebenen Versuche stellen eine direkte Weiterführung und Ergänzung der früher beschriebenen Ergebnisse dar [1]. In dieser Arbeit war als Grundlage für alle weiteren Folgendes festgestellt worden:

Die Auflösungs geschwindigkeit von Glas in solchen chemischen Agenzien, die es vollständig zerstören und die Reaktionsprodukte aufnehmen, — im folgenden stets „Ätzbarkeit“ genannt — ist eine Stoffeigenschaft, die von folgenden Größen abhängt: 1. von der Zusammensetzung des Glases, 2. von der Art und der Konzentration des Ätzmittels, 3. von der Einwirkungszeit und -temperatur, 4. vom Ordnungszustand der Moleküle im Glas. Wenn man deshalb die Bedingungen 2 bis 4 konstant hält, was leicht möglich ist, so kann man aus der Ätzbarkeit direkt auf die Zusammensetzung schließen.

Die Ätzbarkeit als Geschwindigkeit wird durch den Abtragungsweg in der Zeiteinheit dargestellt und entweder in  $\mu/\text{min}$  oder einfacher als Interferenzstreifenbreiten pro Normalätzzeit angegeben. Die Angabe in Interferenzstreifenbreiten ist für die Praxis einfacher, da die Messung ja durch ein Interferenzmikroskop erfolgt und die dort beobachtete Größe eben die Streifenbreite ist. Die „Normalätzzeit“ muß so gewählt werden, daß das entstehende Profil innerhalb dessen bleibt, was man durch Interferenzen messen kann, d. h. ungefähr zwischen 3 und  $0,0275 \mu$ . (Durch photographische Sondermaßnahmen wie z. B. den Sabatier-Effekt könnte man die Ausmessung der Auslenkungen in den Interferenzstreifen noch fast um eine Zehnerpotenz steigern. Ob das Verfahren jedoch hier sinnvoll anzuwenden ist, muß erst noch erprobt werden.)

In der Mehrzahl der in der Praxis vorkommenden Fälle werden nicht die Ätzbarkeiten oder Ätztiefen in der Normalzeit selbst, sondern die Differenz der Ätzbarkeiten zwischen „Normalglas“ und Schlierenglas, d. h. die „Profilhöhe“ gemessen.

Die bisher angewandte Arbeitsweise: Entspannen der Probe, Schneiden quer zur Längsrichtung der

Schliere oder Schichtung, Schleifen und Polieren dieses Querschnittes, Ätzen und Ausmessen des entstehenden Profils hat sich bewährt; in der Wahl der Ätzmittel jedoch wurde weiter gearbeitet. Früher war nur mit 1,000%iger Flußsäure geätzt worden. Zur Unterscheidung der dabei zwar nicht gleich, aber doch gleichsinnig anfallenden Ätzprofile der Kieselsäure- und Tonerdeschlieren wurde die Messung der nach Entspannung „bleibenden“, d. h. aus der verschiedenen Wärmeausdehnung sich ergebenden Spannung benutzt.

Besser als auf diese Weise lassen sich jedoch Tonerde- und Kieselsäureschlieren durch Anwendung verschiedener Ätzmittel unterscheiden. Es wurden folgende Ätzmittel neu ausprobiert: Phosphorsäure  $\text{HPO}_3$ , 10%ige Natronlauge sowie ein Gemisch von Borflußsäure  $\text{HBF}_3\text{OH}$  und Salzsäure. Jedes dieser Ätzmittel wirkt verschieden und wurde verschieden angewandt: Die Phosphorsäure wurde, von der konzentrierten Orthosäure ausgehend, zunächst in einer Platinschale bei steigender Temperatur entwässert und dann bei  $250^\circ\text{C}$  über 6 Minuten zur Anwendung gebracht. Natürlich mußte das Glas dabei vorher ebenfalls auf  $250^\circ\text{C}$  vorgewärmt werden. In einem Glas der Zusammensetzung 71,35%  $\text{SiO}_2$ , 0,7%  $\text{R}_2\text{O}_3$ , 8,05%  $\text{CaO}$ , 4,2%  $\text{MgO}$ , 15,3%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,4%  $\text{SO}_3$  wurden kieselsäurereiche Schlieren als Berge, kieselsäurearme als Täler geätzt. Von den tonerdehaltigen Schlieren wurden die tonerdeärmeren Mischungen als Berge, die tonerdereicherer und die reinen Wandglasuren als tiefe Täler geätzt. Die Ätzung mit Phosphorsäure hat den Nachteil einer ungünstigen Anwendungstemperatur, eines schwer definierbaren Wassergehaltes der Säure und eines schlecht deutbaren Bildes bei den Tonerdeschlieren. Die Versuche mit Phosphorsäure wurden deshalb nicht bis zur quantitativen Auswertbarkeit weitergeführt.

Die Natronlauge wurde als 10%ige Lösung bei  $95^\circ\text{C}$  über zwei Stunden zur Einwirkung gebracht. Gläser mit verschiedenem Kieselsäuregehalt werden gleich stark angegriffen, und zwar sowohl bei Kieselsäureüberschuß wie bei Kieselsäuremangel. Schlierengläser mit Tonerde werden stärker angegriffen als tonerde-

\* Teil I siehe Glastechn. Ber. 27 (1954) S. 381–392.

freie, werden also als Täler geätzt. Innerhalb der Tonerdeschlieren zeichnen sich diejenigen, die außerdem noch zirkonhaltig sind, d. h. die sich von den Corhart-Zac-Wänden abgelöst haben, durch eine besonders geringe Ätzbarkeit aus, so daß man sie über die Ätzung mit Natronlauge von Schamotte-, Corhart- und Mischschlieren mit Alkaliüberschuß eindeutig unterscheiden kann. Da die Ätzung mit Natronlauge nur für den qualitativen Nachweis der Schlieren von der Corhart-Zac-Wand verwendet wird und da deren chemische Zusammensetzung noch nicht genügend bekannt ist, wurde vorläufig darauf verzichtet, ein Ätzbarkeitsdiagramm aufzustellen.

Das Gemisch von Borflußsäure-Salzsäure gestattet nach einer Ätzzeit von 75 Minuten bei 70°C eine direkte

Schliere	Ätzmittel			
	HF	HF <sub>3</sub> OH+HCL	HPO <sub>3</sub>	NaOH
SiO <sub>2</sub>				
Na <sub>2</sub> O (-SiO <sub>2</sub> )				
Schamotte				
Nephelin (Corhart)				
Corhart Zac			n. b.	
Na <sub>2</sub> O in Schamotte				
Mischschliere			n. b.	

Bild 1. Ätzbarkeit der Schlieregläser im Fourcaultglas. Profilhöhe bei verschiedenen Agenzien.

und einfache Unterscheidung von Kieselsäure- und Tonerdeschlieren: Kieselsäureschlieren werden von diesem Ätzmittel als Berge geätzt wie durch Flußsäure. Tonerdeschlieren werden als Täler geätzt im Gegensatz zur Flußsäureätzung, bei der sie hohe Berge ergeben. Salzsäure allein ergab keine merklichen Unterschiede in der Ätzbarkeit.

In Bild 1 sind die Wirkungen der verschiedenen Ätzmittel schematisch zusammengestellt. Die Linien geben an, ob die betreffende Schliere in Fourcaultglas als Berg oder als Tal geätzt wird. Dabei muß man sich vorstellen, daß die Konzentration der für die Schliere typischen Substanz nach der Mitte jeder Schemalinie hin zunehme. Zu bemerken ist noch, daß, soweit bisher beobachtet, die Mischschlieren, z. B. solche mit Tonerde und überschüssiger Kieselsäure, wie sie besonders beim Triften eines Wannenoberbaues aus Silika auf eine Wand aus tonerdehaltigem Material vorkommen, von den Ätzmitteln HF, HF<sub>3</sub>OH+HCl sowie NaOH wie die Summen der Einzelsubstanzen geätzt werden.

Das Ätzmittel Borflußsäure-Salzsäure wurde in seiner Wirksamkeit ausführlich erprobt und sei hier, da es für die Unterscheidung von Kieselsäure- und Tonerdeschlieren von besonderer Wichtigkeit ist, ausführlich in seiner Herstellung und Anwendung beschrieben. Es gibt nach C. A. WAMSER [2] wenigstens drei verschiedene Borflußsäuren: HBF<sub>4</sub>, HBF<sub>3</sub>OH und HBF<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>,

die in wässriger Lösung unter Hydrolyse miteinander Gleichgewichte bilden. Würde man beispielsweise HBF<sub>4</sub> in Wasser lösen, so würde ein Teil zu HF und HBF<sub>3</sub>OH hydrolysieren. Aus diesem Grund wurde die HBF<sub>4</sub>, wie man sie aus 40%iger HF und Borsäure erhält, mit H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> gesättigt. Die Sättigung tritt ein, sobald etwas mehr H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, als der Formel HBF<sub>3</sub>OH entspricht, zugesetzt ist. Es handelt sich also bei der angewandten Säure eigentlich um ein Gemisch von viel

HF<sub>3</sub>OH mit etwas HF<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> und vielleicht noch einer Spur HBF<sub>4</sub>. Man setzt zur Herstellung des Ätzmittels also so viel H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> zur konzentrierten Flußsäure zu, wie der Formel HBF<sub>3</sub>OH entspricht, und dann noch so viel, daß in der Kälte eine kleine Menge ungelöst bleibt. Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde dann die erhaltene Säure auf dem Wasserbad in einer Platinschale so lange erhitzt, bis der unangenehme Geruch der organischen Verunreinigungen der konzentrierten Flußsäure verschwunden war.

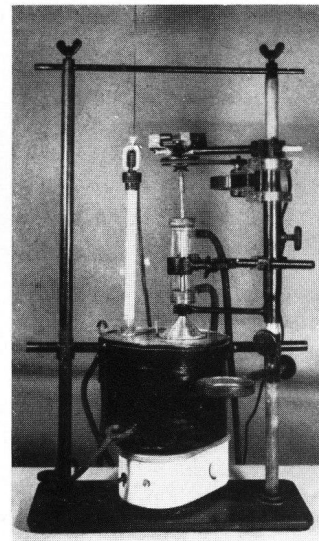
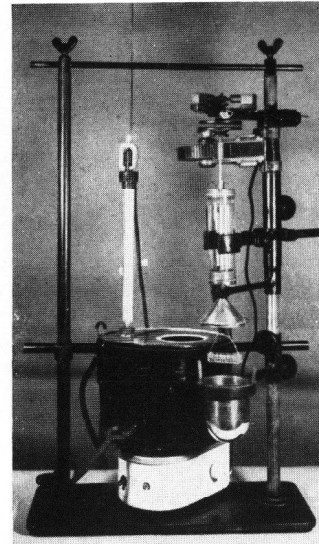


Bild 2 und 3. Ätzapparat für Borflußsäure-Salzsäure.

Ob das wirklich nötig ist, ist nicht bekannt. Danach wird die Säure auf eine Dichte von 1,220 g/cm<sup>3</sup> bei 20°C eingestellt. (Die für die Dichtemessung verwendete Menge HBF<sub>3</sub>OH wird verworfen.) Konzentrationsbestimmung durch Titration erschien im vorliegenden Fall nicht sicher genug. Die so erhaltene Säure wird mit der gleichen Gewichtsmenge einer konstant siedenden, d. h. 21,5%igen Salzsäure (Dichte 1,108 bei 20°) vermischt und die Mischung jetzt noch einmal vorsichtig mit H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> gesättigt. Unmittelbar vor dem Ätzen wird das Säuregemisch in einem Kunststofftrichter von der ungelösten H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> durch Filtrieren befreit. Sowohl die Borflußsäure wie die fertige Ätzsäure müssen in Polyäthylenflaschen aufgehoben werden. Die Probe wird bei 70°C 75 Minuten lang (evtl. bis 225 Minuten) geätzt. Da das Säuregemisch innerhalb dieser Zeit und bei dieser Temperatur Wasser ver-

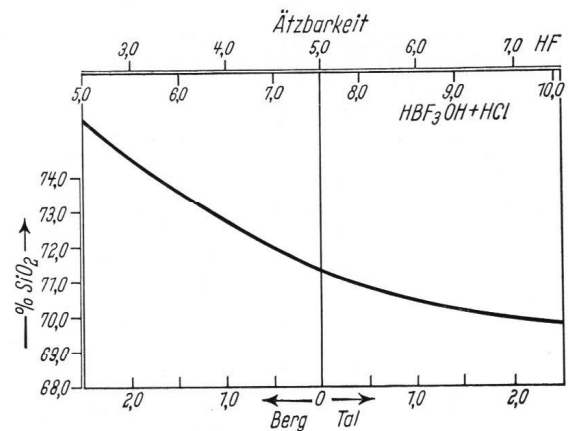
lieren würde, wird unter Rückfluß geätzt. Die dafür benutzte Apparatur ist in den Bildern 2 und 3 dargestellt. In einem geräumigen Wasserbad, das mit Kontaktthermometer zur Temperaturregelung und einem elektromagnetischen Rührer für einen raschen Temperatureausgleich versehen ist, hängt ein Ätzgefäß aus Goldfolie, das in ein genau passendes Gefäß aus Silber eingesetzt ist. Der gut schließende Deckel des Ätzgefäßes endet in einem Rohr aus Goldfolie, das mit einem Kühlmantel versehen ist. Über dem Rückflußkühler hängt ein kleines Rührwerk. Der Rührer geht durch den Rückflußkühler hindurch und trägt unten im Ätzgefäß einen kleinen Platinkorb, in den die Proben eingelegt werden. Deckel, Rückflußkühler, Rührwerk und Rührer sind starr, aber einzeln einstellbar miteinander verbunden und können gemeinsam an einer Stativsäule gleitend hochgehoben und ausgeschwenkt werden. In Bild 2 sind Rührwerk, Rührer mit Platinkorb, Rückflußkühler mit Deckel ausgeschwenkt. Das Ätzgefäß wurde aus dem Wasserbad herausgenommen und in den dafür angebrachten Haltering gehängt, damit seine Form besser zu erkennen ist. Die Apparatur wurde auch für die Ätzung mit Natronlauge benutzt.

Zur Ätzung wird das Ätzgefäß mit dem Säuregemisch, etwa 120 g, gefüllt, das Wasserbad auf 70° erhitzt und der Wasserbadrührer eingestellt. Nach wenigstens einer Stunde konstanter Temperatur von 70° wird das starre System Deckel — Kühler — Rührer hochgehoben und ausgeschwenkt. Dann wird die Probe in den Platinkorb gelegt und das System wieder eingehängt (Bild 3). Während des Einlegens wird das Ätzgefäß mit einem Deckel aus Polyäthylen zugedeckt, damit keine Verdunstung eintritt. Nach beendeter Ätzzeit wird wieder hochgehoben und ausgeschwenkt und von unten her ein Gefäß mit Wasser an die geätzte Probe gebracht. Die polierten Proben müssen vor der Borflußsäure-Salzsäureätzung mit alkoholischer Kalilauge gewaschen werden. Jede Ätzflüssigkeit wird nur einmal benutzt.

Die Ätzbarkeiten der praktisch tonerdefreien Gläser mit verschiedenem Kieselsäuregehalt in der Ätzsäure  $\text{HBF}_3\text{OH} + \text{HCl}$  waren zunächst nur gleichsinnig mit denen in HF. Durch sorgfältiges Erproben der Ätzzeit und Temperatur wurden dann die oben genannten Bedingungen gefunden, unter denen die erhaltenen Ätzprofile den mit HF erhaltenen vollständig gleichen. Dies gilt jedoch nur für tonerdefreie Gläser. Man könnte aber sicher, sofern sich das als notwendig erweisen sollte, durch Variation der Bedingungen eine entsprechende Äquivalenz auch für andere Grundgläser erreichen. Es ist auch zu beachten, daß bei den hier untersuchten Gläsern zwar die Differenzen der Ätzbarkeiten von Normalglas und Schlierenglas, d. h. die Profile, gleich, die Ätztiefen selbst aber verschieden sind (siehe Bild 4).

Die Ätzbarkeiten des Normalglases mit 71,35%  $\text{SiO}_2$ , 0,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 8,05%  $\text{CaO}$ , 4,3%  $\text{MgO}$ , 15,3%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 0,4%  $\text{SO}_3$  und der davon abgeleiteten Kieselsäure-, Alkali-, Schamotte- und Nephelinschlieren sind in Bild 4–6 dargestellt. Als Maßeinheit ist ausschließlich die Interferenzstreifenbreite weißen Lichtes = 0,275  $\mu$  gewählt worden. Die Abszissen in den Diagrammen

sind wiederum doppelt eingetragen. Die obere gibt die Ätzbarkeit bei Normalzeit und Normaltemperatur, die untere gibt die Profilhöhe oder die Differenzen der Ätzbarkeiten gegen die des Normalglases, wobei nicht negative und positive Vorzeichen, sondern die Bezeich-



Bilde 4. Ätzbarkeiten der kieselsäurereichen und -armen Schlieren in Flußsäure und Borflußsäure-Salzsäure. Grundglas: Fourcault, Abszissenheit: Interferenzstreifenbreite.

nungen „Berg“ und „Tal“ gewählt worden sind. Die bereits früher veröffentlichten Diagramme mit den Ätzbarkeiten in 1,000%iger Flußsäure bei 25°C über 6 Minuten sind zum Vergleich noch einmal gegeben. Das Bild 4 ist identisch mit dem früher veröffentlichten Diagramm der Ätzbarkeiten in Flußsäure, nur die obere Abszisse ist doppelt ausgefertigt und zeigt an, um

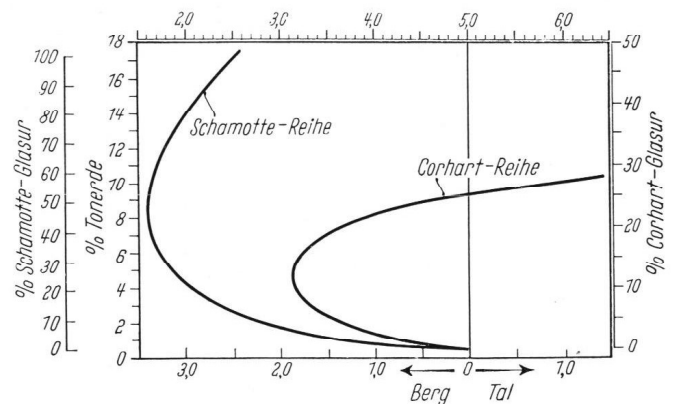


Bild 5. Ätzbarkeiten der Schamotte- und Corhart- (= Nephelin-) Schlieren in Flußsäure.

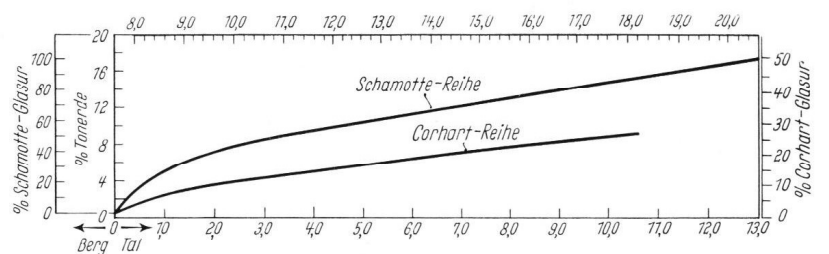


Bild 6. Ätzbarkeiten der Schamotte- und Corhart- (= Nephelin-) Schlieren in Borflußsäure-Salzsäure. Grundglas: Fourcault.

wie viel sich die Ätzbarkeiten in den beiden Ätzmitteln unterscheiden. In Bild 5 und 6 sind wiederum drei Ordinaten eingetragen, links zwei für die Schamotteschlieren, rechts für die Nephelinschlieren (Corhart). Die eine 0–18% gibt den Gehalt an Tonerde in den Schlierenmischungen, die anderen, 0–100% bzw. 0–50%, den Gehalt der Mischungen an reiner Schlieren-

substanz, was in einem Fall die Reaktionsschicht zwischen Schamotte und Normalglas [3] und im anderen Fall Nephelin als „vorläufige“ Reaktionsschicht zwischen Corhart und Normalglas ist.

Bevor an einigen Beispielen die Anwendbarkeit der Methode gezeigt wird, soll in den Bildern 7–10 noch einmal dargestellt werden, wie man sich die durch die

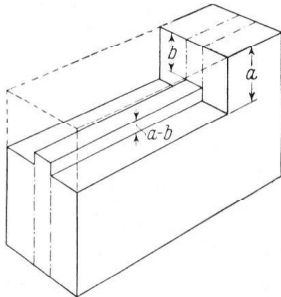


Bild 7. Profilschema Kieselsäureschliere.

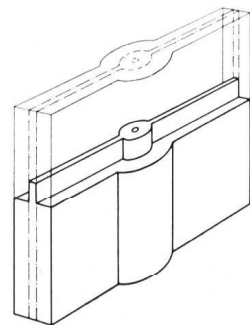


Bild 8. Profilschema Schamotteschliere.

Interferenzbilder dargestellten Profile vorzustellen hat. Bild 7 und 8 stellen je ein Profilschema einer Kieselsäure- und einer Tonerdeschliere dar, und in den Bildern 9 und 10 ist der typische Verlauf der Interferenzlinien angegeben. Bild 7 zeigt außerdem noch einmal das Zustandekommen der Profilhöhe als Differenz zweier Ätzbarkeiten.

Von den Beispielen sind einige absichtlich mit denen identisch, die bereits in der früheren Veröffentlichung angegeben waren [1], um den Unterschied zwischen den beiden Arbeitsweisen hervorzuheben. Die Bildserien zeigen immer drei Bilder derselben Schliere, links ein solches ohne Interferenzen, um die Gestalt und den Umfang der Schliere zu zeigen, in der Mitte das Interferenzbild der Ätzung mit Flußsäure, rechts das Bild der Ätzung mit Borflußsäure-Salzsäure. Auf den Vergleich dieser beiden Interferenzbilder kommt es besonders an. Zur Ausmessung der Profilhöhe

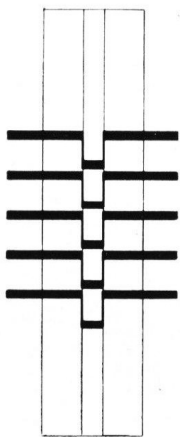


Bild 9. Interferenzschema Kieselsäureschliere.

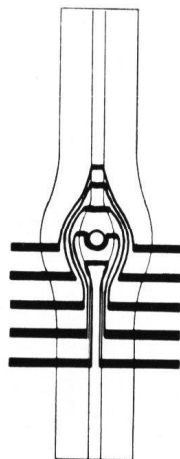


Bild 10. Interferenzschema Schamotteschliere.

werden, wie bereits früher, „weiße“ Interferenzen, d. h. die achromatische Linie verwendet. Mit ihrer Hilfe ist es im Gegensatz zu den monochromatischen Streifen möglich, auch in solchen Fällen eine Zuordnung vorzunehmen, in denen der Verlauf der Interferenzlinien nicht verfolgt werden kann, eine Tatsache, die für das hier beschriebene Verfahren von großer Wichtigkeit ist. Alle Präparate waren vor der Ausmessung versilbert worden durch Aufdampfen des Metalls in Hochvakuum.

Auf den Bildern sind die Interferenzen so dargestellt, daß eine Bergauslenkung immer nach oben zeigt, das Zeichen „ $\frac{B''}{T}$ “ kann daher fehlen. Es soll aber noch

einmal betont werden, wie wichtig es ist, daß man sich gleichzeitig mit jeder fotografischen Aufnahme eine Skizze von dem Verlauf der Interferenzen macht und auf dieser das „ $\frac{B''}{T}$ “-Zeichen einzeichnet. Nur so lassen sich sinnentstellende Verwechslungen vermeiden.

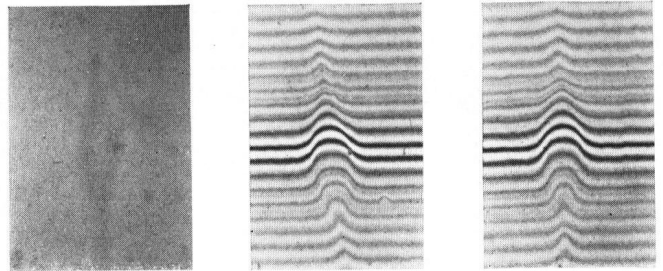


Bild 11. Künstliche Kieselsäureschliere.

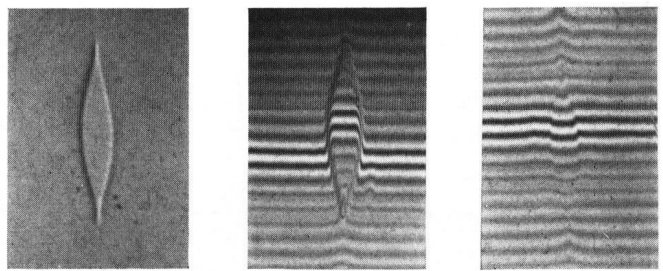


Bild 12. Künstliche Schamotteschliere.

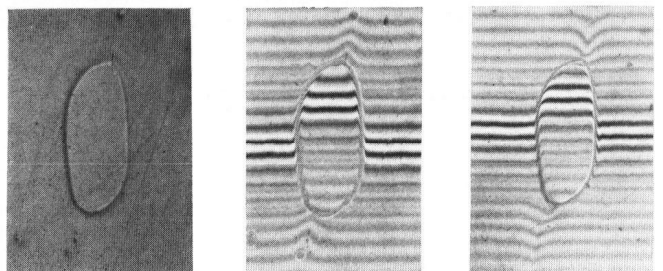


Bild 13. Künstliche Schamotteschliere.

Bild 11 zeigt eine künstliche Kieselsäureschliere mit einem um 2,53% erhöhten  $\text{SiO}_2$ -Gehalt. Wie man sieht, sind die Auslenkungen rechts und in der Mitte gleich.

Bild 12 zeigt eine künstliche Schamotteschliere mit einem Gehalt von 2,9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  über den des Normalglases hinaus bzw. einem Anteil von 17% Schlierenglas im Normalglas. Die Ätzung mit Flußsäure ergab eine kräftige Bergauslenkung, Borflußsäure-Salzsäure eine verhältnismäßig kleine Tal auslenkung. Auf die Tatsache, daß Flußsäure auf kleine Tonerdemengen sehr stark anspricht, die Borflußsäure jedoch nicht, soll hier noch besonders hingewiesen werden. (Siehe auch Bild 5 und 6).

Bild 13 zeigt ebenfalls eine künstliche Schamotteschliere mit 8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. einem Gehalt an Schlierenglas von 45%. Flußsäureätzung ergab einen Berg von 3,5 Interferenzstreifenbreiten, Borflußsäure-Salzsäure ein Tal von 2,7 Interferenzstreifenbreiten.



Bild 14 stellt eine technische Kieselsäureschliere in Lamellenform dar, wie sie in gewisser, jedoch nicht allzu großer Länge hinter einem Stein aus Cristobalit oder Tridymit hergezogen werden. Man sieht, wie beide Auslenkungen in Höhe und Form fast identisch sind. Die kleinen Unterschiede könnten entweder daher rühren, daß es ziemlich schwer ist, an einer solchen Lamelle nach zweimaligem Schleifen und Polieren genau den gleichen Punkt zu photographieren, während die Schliere von Punkt zu Punkt einen etwas wechselnden Aufbau hat. Die Auslenkungsspitze beträgt in der achromatischen Linie 1,62 Interferenzstreifenbreiten, was in dem hier verwendeten Normalglas eine Erhöhung der Kieselsäurekonzentration um 2,35% bedeutet. Man kann auf beiden Bildern eben noch erkennen, daß die Auslenkungen nach oben ab-, nach unten zunehmen, so daß die Fixierung des Aufnahmepunkts schwer erscheint. In der früheren Veröffentlichung [1] waren Zweifel geäußert worden, ob diese Schlierenlamelle vielleicht einen Gehalt an Tonerde haben könnte, weil der Spannungswert geringer war, als sich aus der Ätzbarkeit hatte errechnen lassen. Wegen der Schwierigkeit, denselben Punkt zu treffen, kann diese Frage hier ebenfalls nicht entschieden werden. Groß kann der Tonerdegehalt nicht gewesen sein. Auch die Messung der Spannung muß unter dieser Ungleichmäßigkeit leiden.

In Bild 15 ist ebenfalls eine technische Kieselsäureschliere abgebildet. Auch hier sind die Auslenkungen und der Kurvenzug der Interferenzstreifen bei beiden Ätzmitteln gleich. Die maximale Auslenkung, 1,1 Interferenzstreifenbreiten, zeigt eine Erhöhung der Kieselsäure um 1,55% an. Die eigentliche Schliere fängt auf dem Bild dort an, wo die Interferenzen nach der Bergseite ausgelenkt sind. Die kleinen Spitzen rechts auf dem Bild sind Abzweigungen von der großen Schliere. Der Abstieg der Interferenzen auf den Normalwert links liegt bereits außerhalb des Bildes. Auch bei Bild 12 wurde bei der Fotografie der Borflußsäure-Salzsäureätzung eine etwas andere Stelle getroffen, was daran zu erkennen ist, daß der Teil ganz rechts eine Kleinigkeit von der Aufnahme der Flußsäureätzung verschieden ist.

Die Bilder 16 und 16a zeigen eine technische Schamotteschliere<sup>1)</sup>. Auf dem Bild der Flußsäureätzung sieht man, daß die Auslenkung maximal 3,5 Streifenbreiten Berg ergeben hat (die äußeren Zacken), in der Mitte jedoch nur etwa drei Streifenbreiten. Man sollte also annehmen, daß die Schliere an den Rändern etwa 8% Tonerde und in der Mitte eine Spur mehr davon enthält. Die Borflußsäure-Salzsäureätzung zeigt jedoch, daß die Ränder einen höheren, die Mitte jedoch einen geringeren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt hat, da dort die Interferenzen ein weniger tiefes Tal zeigen. An die Schamotteschliere hat sich auf dem Bild rechts eine Kieselsäureschicht angelehnt. Auf dem Bild der Flußsäureätzung (16a) könnte man sie für einen

Teil der Schliere selbst halten, so eng schließt sie sich dort an. Auf dem Bild der Borflußsäureätzung sieht man — scheinbar etwas außerhalb der eigentlichen Schliere — eine Schicht mit Bergätzung, am besten sichtbar an den achromatischen Streifen (siehe Pfeile). Von der Kieselsäureschicht nach links nimmt die Talätzung nur sehr allmählich zu, während auf dem Bild der Flußsäureätzung sofort ein steiler Berg beginnt. Darin spiegelt sich die Form der Kurven in Bild 5 und 6 wieder, von denen die eine (HF) bei niedrigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten einen starken, die andere ( $\text{HBF}_3\text{OH}$ ) einen sehr geringen Effekt anzeigt.

Bild 17 gibt ebenfalls eine technische Schamotteschliere wieder. Die Flußsäureätzung zeigt 3,5 Inter-

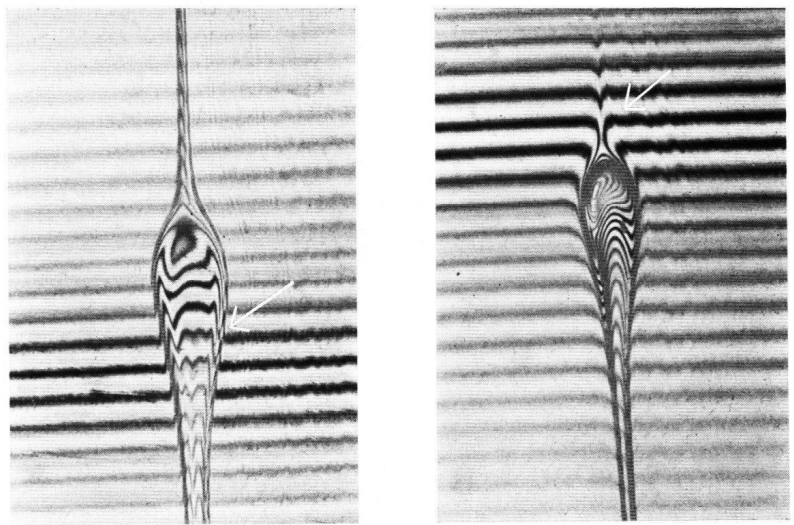


Bild 16a. (Wie Bild 16, vergr.).

ferenzstreifenbreiten Berg, die Borflußsäure-Salzsäureätzung sollte bei einer einfachen Zusammensetzung von 55% Glas und 45% Schamotteglasur eine Tal auslenkung von 2,7 Interferenzstreifenbreiten aufweisen, sie hat jedoch nur eine solche von einer Streifenbreite. Das bedeutet, daß diese Schliere einen Überschuß an  $\text{SiO}_2$  von etwa 0,4% hat bei einem Tonerdegehalt von etwa 6%.

Bild 18 zeigt ebenfalls eine technische Schamotteschliere. Die Flußsäureätzung hat eine Bergauslenkung von maximal 3,5 Streifenbreiten ergeben, die Borflußsäure-Salzsäureätzung eine Tal auslenkung von nicht ganz einer Streifenbreite. Für diese Schliere bzw. diesen Teil gilt also ebenfalls das für Bild 17 gesagte.

In Bild 19 ist eine weitere technische Schamotteschliere dargestellt. Die Flußsäureätzung zeigt ebenfalls eine maximale Bergauslenkung von 3,5 Streifenbreiten, die Borflußsäureätzung ein Tal von fünf Streifenbreiten. Es handelt sich also um eine Schliere beinahe theoretischer Zusammensetzung mit 45% Normalglas und 55% Schamottengrenzschicht. Etwas rechts von der Schliere ist eine schwache Schicht mit einem  $\text{SiO}_2$ -Überschuß von etwa 0,4% zu sehen.

Bild 20 zeigt eine Corhartschliere. Auf dem Bild der Flußsäureätzung sieht man die typischen „Wälle“ mit 2,5 Streifenbreiten Bergätzung, die einen inneren Kern mit dem gleichen Niveau wie das Normalglas einschließen. Da in Bild 5 die Kurve für die „Corhart-Reihe“, die eigentlich eine Nephelin-Reihe ist, nur bis zu einer

<sup>1)</sup> Da einige Feinheiten auf den Bildern 16 und 21 bei der schwachen Vergrößerung der Farbbilder nicht erkennbar waren, sind diese beiden Bilder in schwarz-weiß mit stärkerer Vergrößerung noch einmal unter den Nummern 16a und 21a gebracht worden.

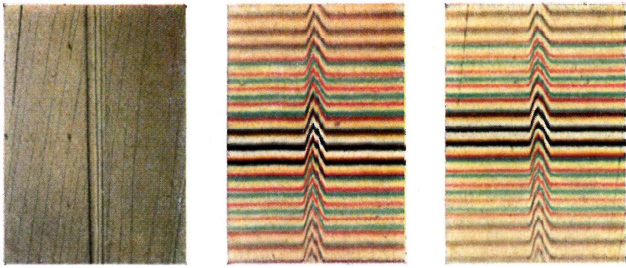


Bild 14. Technische Kieselsäureschliere.

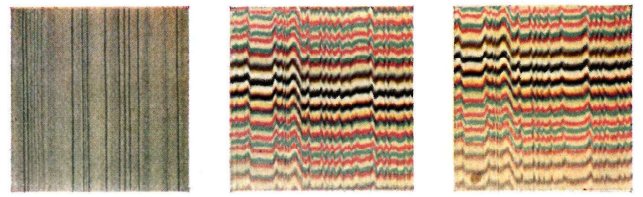


Bild 15. Technische Kieselsäureschliere.

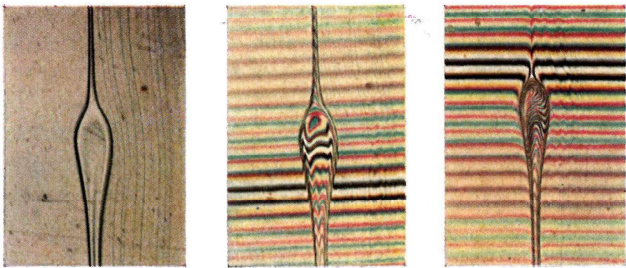


Bild 16. Technische Schamotteschliere.

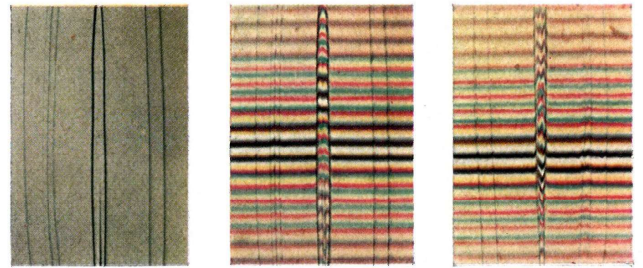


Bild 17. Technische Schamotteschliere.

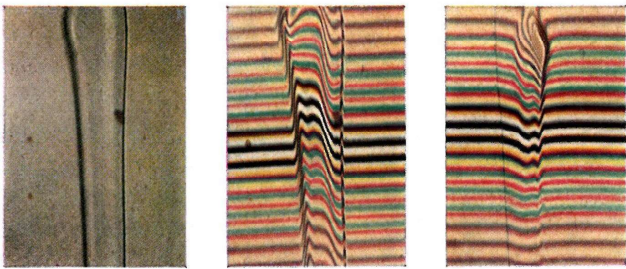


Bild 18. Technische Schamotteschliere.

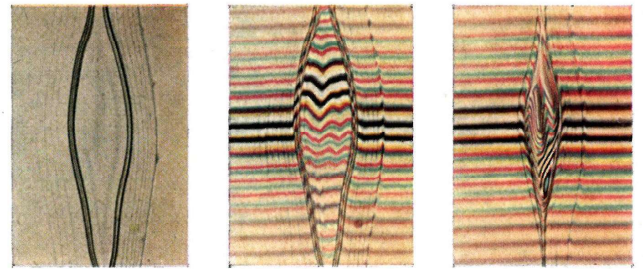


Bild 19. Technische Schamotteschliere.

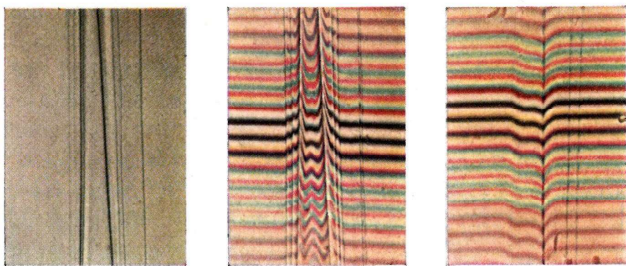


Bild 20. Technische Corhartschliere.

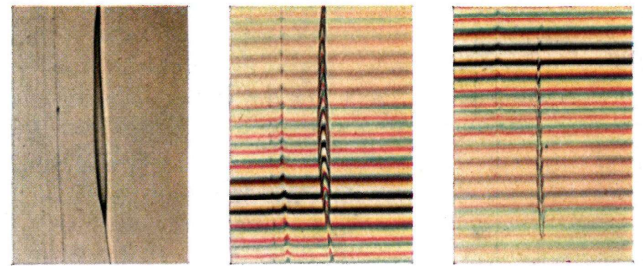


Bild 21. Technische Mischschliere.

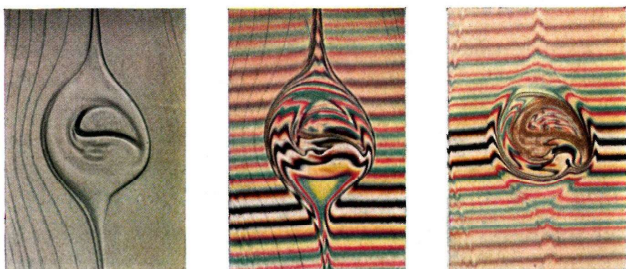


Bild 22. Technische Mischschliere.

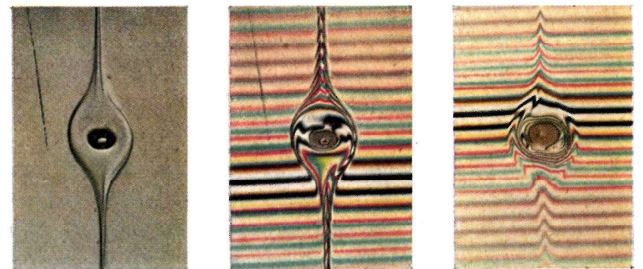


Bild 23. Technische Mischschliere.

maximalen Bergätzung von 2,0 Streifenbreiten geht, zeigt sich bereits hier, daß die „vorläufige“ Annahme, die Corhartschlieren beständen einfach aus einer Mischung von Glas mit Nephelin, nicht zutrifft. Viel deutlicher wird das bei der Borflußsäure-Salzsäureätzung. Diese hat nur ein Tal von maximal einer Streifenbreite ergeben. Bestände die Corhartschliere einfach aus einer Lösung von Nephelin-Substanz in Glas, wie vereinfachend auch für die Diagramme in Bild 5 und 6 angenommen war, so müßte sich ein Tal von fünf bis sechs Streifenbreiten ergeben. Man muß also wohl für die Corhartschlieren eine von reinem Nephelinsglasgemisch abweichende Zusammensetzung annehmen. Darüber wird noch an anderer Stelle berichtet.

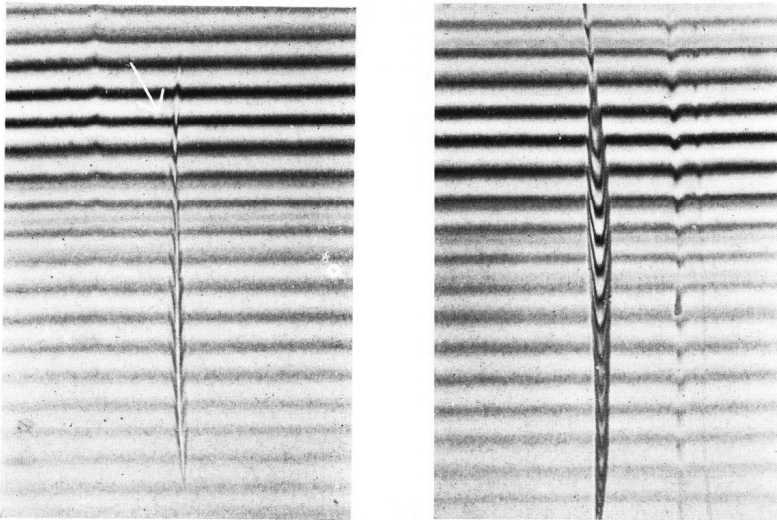


Bild 21a. (Wie Bild 21, vergr.).

Nach dem Aussehen der Flußsäureätzung könnte man die in den Bildern 21 und 21a dargestellte Erscheinung für eine reine Schamotteschliere halten. Dafür spricht auch die Auslenkung von 3,5 Interferenzstreifen. Auf dem Bild der Borflußsäure-Salzsäureätzung dagegen sieht man, daß es sich um eine Mischschliere handelt: Der Kern der Schliere hat offenbar die typische Zusammensetzung der Schamotteschlieren, aber außen um ihn herum liegt ein äußerst dünner Mantel von kieselensäure-reichem Material. Man erkennt das besonders gut an den beiden achromatischen Streifen (sie sind für die Photographie eigens an diesen Ort gelegt worden, um die Besonderheit sichtbar zu machen), der obere zeigt eine deutliche Bergauslenkung, entsprechend einem  $\text{SiO}_2$ -Überschuß, der untere zeigt in der Mitte eine Talauslenkung und etwa dort, wo die Hülle um den Kern sitzen müßte, rechts und links je eine deutliche Bergauslenkung, die man über das ganze Bild hinweg verfolgen kann (Pfeil). Die Kieselensäureschicht, die von dieser Bergauslenkung angezeigt wird, ist etwa  $2 \mu$  dick. Die mit  $\text{HBF}_3\text{OH} + \text{HCl}$  erhaltene maximale Talauslenkung von 2,7 Streifenbreiten ist auf dem vorgelegten Bild nicht zu erkennen.

Bild 22 zeigt eine typische Mischschliere, wie sie etwa dort entsteht, wo das von einem Silikaoberbau Ablaufende mit dem Corhartmaterial des Wannensbassins reagieren kann. Schon das interferenzfreie Bild links zeigt in der Mitte der Schliere eine starke Vertiefung. Die Aufnahme der Flußsäureätzung hat in der Mitte eine Stelle, deren Tiefe auf diese Weise über-

haupt nicht ausgemessen werden kann. Nur im Zentrum dieses Loches befindet sich eine kleine Erhöhung, die ausmeßbar wäre. Nach dem Ergebnis der Flußsäureätzung sollte man die übrigen Teile der Schliere für ein Gemisch von Schamottegrenzschicht und Glas ansehen. An den äußeren Rändern wird allerdings eine Auslenkung von vier Interferenzstreifen Berg erreicht, was bei Schamottegrenzschicht allein nicht möglich ist und daher für einen  $\text{SiO}_2$ -Überschuß spricht. Tatsächlich zeigt denn die Ätzung mit Borflußsäure-Salzsäure auch, daß die äußere Schale einen erheblichen Überschuß an  $\text{SiO}_2$ , die innere um den alkalireichen Kern gelegene etwa die typische Zusammensetzung der Schamottegrenzschicht hat. Die Schliere von Bild 22 hat eine weitere Besonderheit: Der alkalireiche Kern muß eine Zusammensetzung haben der Art, daß er bei den Temperaturen des Fourcault-Ziehprozesses in der Düse praktisch nicht zusammengedrückt worden ist, was durch einen sehr hohen Tonerdegehalt erreicht werden kann.

Bild 23 zeigt eine sehr ähnliche Schliere. Ganz im Inneren erkennt man eine gewundene Lamelle (im Querschnitt wie eine Schlange) mit einem erhöhten Alkaligehalt. Um diese herum bis an eine gewisse äußere Grenze herrscht eine nicht ganz einheitliche Zusammensetzung. Die Ätzbarkeit ist so wie die eines Gemisches von Schamottegrenzschicht und Glas. Auf dem Bild der Borflußsäure-Salzsäureätzung jedoch erkennt man, daß ganz außen ebenfalls eine Zone mit erhöhtem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt liegt.

An Hand dieser Beispiele sieht man, wie durch gemeinsame Anwendung der beiden Ätzmittel HF und  $\text{HBF}_3\text{OH} + \text{HCl}$  die Zusammensetzung von Schlieren weitgehend auch in sonst kaum zugänglichen Einzelheiten bestimmt werden kann.

Es sei abschließend noch eine Arbeitsweise beschrieben, die es erlaubt, Ätzprofile ohne Interferenzmikroskop auszuwerten. Man darf dabei natürlich bestenfalls qualitative Aussagen erwarten, wie z. B. die Unterscheidung von Gemenge- und Tonerdeschlieren. Die nach der oben beschriebenen Arbeitsweise erhaltenen Profile sind gerade so hoch, daß man sie durch eine binokulare Lupe mit 10- bis 20facher Vergrößerung eben beobachten kann. Verdoppelt oder verdreifacht man die Ätzzeit, so werden die Profile ebenfalls vervielfacht, und man kann sie jetzt gut beobachten und mit folgendem Trick Berg und Tal unterscheiden: Man versilbert die Proben an der geätzten Fläche, richtet dann einen Lichtstrahl, z. B. von einer Mikroskopierlampe, mit ziemlich spitzem Winkel auf die versilberte Fläche und betrachtet diese durch die binokulare Lupe. Da die Ätzprofile an den Kanten, d. h. dort, wo die mehr oder weniger senkrechte Seitenwand wieder in die Horizontale umbiegt, meist etwas abgerundet sind, beobachtet man bei Tälern einen hellen, d. h. in die Lupe hinein reflektierenden Streifen auf der dem Licht abgekehrten Seite der Schliere, bei Bergen dagegen auf der Seite des einfallenden Lichtes (siehe Bild 24, Schemazeichnung). Schlieren von tonerdehaltigen Schmelzbehältern kann man auf diese Weise besonders leicht erkennen, weil sie

1. meist in sich geschlossen sind, im Gegensatz zu den gewöhnlich in sich uneinheitlichen Gemengeschlieren,

und weil sie

2. als Tonerschlieren mit Flußsäure Bergätzung, mit Borflußsäure-Salzsäure dagegen Talätzung ergeben.

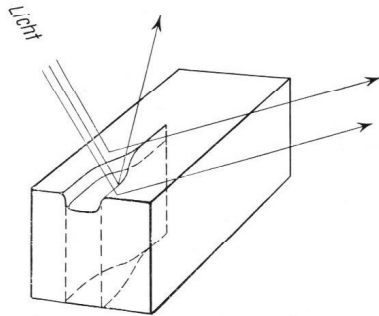


Bild 24. Schema einer Tonerschliere quer- und längsgeschnitten nach Ätzung mit Borflußsäure-Salzsäure (Tal) bei spitzwinkliger Beleuchtung.

Sehr feine Schlieren und feine Einzelheiten können auf diese Weise allerdings nicht erkannt werden. Bild 25 zeigt die Aufnahme einer künstlichen Schliere mit Talätzung, aufgenommen durch eine binokulare Lupe mit 10facher Vergrößerung. Die dem Licht abgekehrte Kante ist hell erleuchtet.

Es mag zum Schluß noch ein Hinweis erlaubt sein: Die Bestimmung der Zusammensetzung einer Schliere

ist niemals Ziel einer technologischen Forschung, sondern immer nur ein Mittel, um Herkunft und Entstehungsort der Störungen zu erkennen. Es ist also besser, den richtigen Einsatz dieses Mittels zu üben, als seine Perfektionierung zu betreiben.

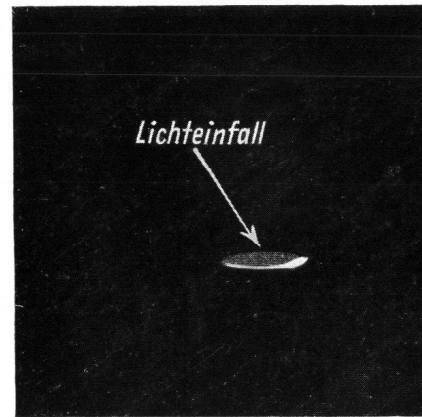


Bild 25. Künstliche Tonerschliere. Beobachtung mit der Lupe. (Vergr. 10fach) nach Ätzung.

Meinem Mitarbeiter, Herrn R. DÖRRLAMM, der die meisten Ätzungen in dieser und in einem Teil der früheren Arbeiten ausgeführt hat, sowie der Photographin Fräulein G. BREITENBÜRGER sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

#### Schrifttum.

- [1] LÖFFLER, J.: Analyse von Schlieren und Schichten durch Ätzung und Interferenzmessung. Teil I. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 381–392.
- [2] WAMSER, C. A.: Hydrolysis of fluoboric acid in aqueous solution. J. Amer. chem. Soc. **70** (1948) S. 1201–1215.  
WAMSER, C. A.: Equilibria in the system boron tri-
- fluoride water at 25°. J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) S. 409–416.
- [3] LÖFFLER, J.: Reaktionen zwischen Glas und feuerfesten Wänden. Teil I: Schamottewände und Kalk-Natron-Glas. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 405–411. (28834)

DK 539.213.2:666.189.2:539.27:666.2:666.241.24

## Elektronenmikroskopische Untersuchung von Glasfäden.

VON PETER KUHN und GERHARD SCHIMMEL, Frankfurt a. M.

(Mitteilung aus dem Battelle-Institut Frankfurt a. M.).

(Eingegangen am 4. April 1957).

Sehr dünne Glasfäden wurden unter Umgehung eines Abdruckverfahrens direkt mikroskopisch untersucht. Bei der Bestrahlung entstanden extrem dünne Fäden (beim Quarzglas mit Durchmessern unter 15 Å), die sich jedoch noch einwandfrei aufnehmen ließen. Eine Reihe technischer Gläser wurde geprüft, wobei in einzelnen Fällen sehr feine Inhomogenitäten in den Gläsern nachgewiesen werden konnten. An einigen Gläsern traten Phasentrennungen auf. Besonders auffällig waren diese Erscheinungen beim Selenglas und Bleiglas. Bei ersterem wurde eine intensive Gasentwicklung neben Selenausscheidungen beobachtet. Beim Bleiglas konnte der Verlauf der Phasentrennung genau verfolgt und in elektronenmikroskopischen Aufnahmen festgehalten werden. Frisch ausgezogene Fäden neigten stärker zu Phasentrennungen als ältere. Bereits nach 12 Stunden war eine Stabilisierung zu beobachten.

### 1. Einführung

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Gläsern können im Hinblick auf das Untersuchungsziel in zwei Gruppen eingeteilt werden, nämlich in Untersuchungen des Bearbeitungszustandes von Glasoberflächen und in Untersuchungen, die einen Beitrag zur Klärung der Glasstruktur leisten sollen. Dabei schließen sich die Untersuchungen der ersten Gruppe unmittelbar an lichtmikroskopische Untersuchungen an. In letzter Zeit wurden zu diesem Thema besonders von BRÜCHE u. M. [1,2] grundlegende Arbeiten veröffentlicht. Sie gingen dabei u. a. auf die Frage der plastischen Verformung beim Polierprozeß ein und wiesen darauf hin, daß

Metalle und Gläser auf bestimmte mechanische Beanspruchungen nahezu gleich reagieren. Die plastische Verformung beim Ritzen von Glas wurde gleichfalls in mehreren Arbeiten untersucht [3,4]. Dabei konnten neue Erkenntnisse gewonnen werden über die Härte der Glasoberfläche und über Verwitterungserscheinungen, die zu weicheren Oberflächenschichten führen. Eingehend untersucht wurden Verwitterungserscheinungen an Gläsern auch von OBERLIES [5], wobei besonders auf den Einfluß der chemischen Zusammensetzung hingewiesen wurde.

Diese Arbeit leitet bereits zur zweiten Gruppe der Glasuntersuchungen über, die sich die Aufklärung der