

- [7] MERKER, L.: Über die Festigkeit von Glasfasern verschieden starker Anisotropie. In: C. R. Symposium sur la Résistance mécanique du Verre et les Moyens de l'améliorer, Florenz 1961. Charleroi: Union Scientifique Continentale du Verre. S. 567–587.
- [8] CAIMANN, V.: Über den flächenhaften Eigenspannungszustand gezogener Tafelgläser. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 498–505.
- [9] HUGGINS, M. L. und SUN, K. H.: Calculation of density and optical constants of a glass from its composition in weight percentage. J. Amer. ceram. Soc. **26** (1943) S. 4 bis 11.
- [10] FAJANS, K.: Über Refraktion und Dispersion von Gasen und Dämpfen. 1. Mitt. Allgemeine Einführung. Z. phys. Chem. **24 B** (1934) S. 103–154. Insbes. S. 118.
- [11] DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 41–50, 81–86, 212–224.
- [12] MERKER, L.: Beobachtungen an anisotropen Gläsern. Vortrag auf der Gemeinschaftstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft und der Deutschen Keramischen Gesellschaft in Erlangen 1967. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 490.] (50457)

DK 620.187:648.545:648.58:661.185:666.11.019.133:539.213.26:539.536

## Auflichtelektronenmikroskopische Aufnahmen von in Haushaltsgeschirrspülmaschinen entstandenen Glasoberflächenschäden

VON WOLFGANG TRIER, Frankfurt (Main), und HANS-ERNST SCHWIETE, Aachen

(Mitteilung aus der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), und dem Institut für Gesteinshüttenkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen)

(Eingegangen am 15. April 1969)

Im Rahmen einer größeren Untersuchungsreihe wurde das Verhalten von Gläsern in Haushaltsgeschirrspülmaschinen untersucht. Die nachfolgende Untersuchung der Oberflächen dieser Gläser mit einem Stereoscan-Gerät offenbarte Oberflächenschäden, deren Entstehungsursachen heute noch nicht angegeben werden können. Da es sich zum Teil um Oberflächenschäden handelt, die bisher in der Literatur noch nicht beschrieben wurden, sollen im folgenden die beobachteten Schäden angegeben werden. In allen Fällen handelt es sich um Gläser, die 400 Spülvorgänge erlitten haben. Als Spülmittel diente ein auf Polyphosphatbasis aufgebautes Markenspülmittel. Die Konzentration dieses Spülmittels und des Klarspülmittels entsprach den Spezifikationen der Spülmaschinenhersteller. Auch der Spülvorgang selbst und die Wasseraufbereitung wurden nach den Angaben der Maschinenhersteller gewählt.

### 1. Kratzer und Ritzspuren

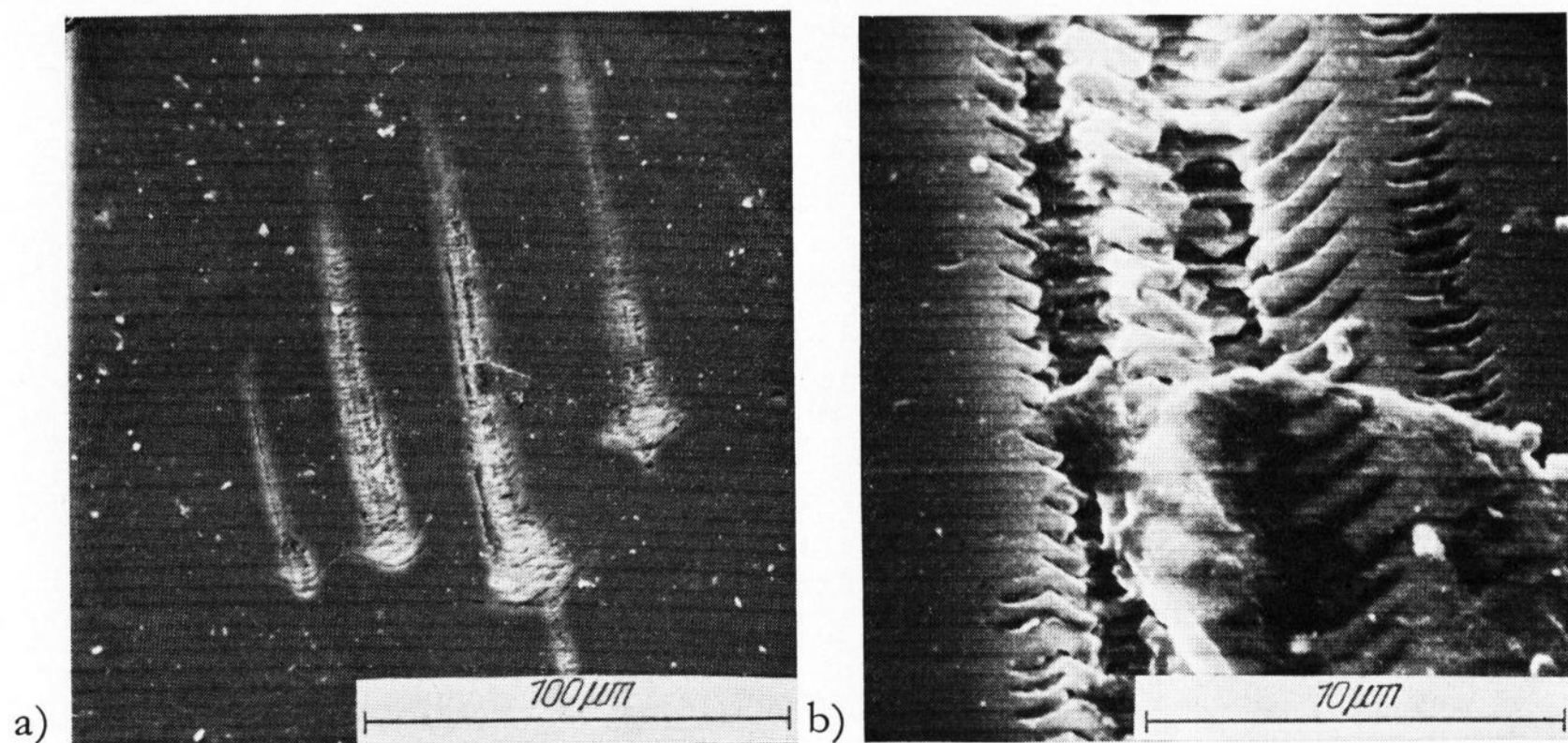
Ohne auffallende lokale Konzentration wurden statistisch über der Oberfläche der Glasgegenstände, mit dem bloßen Auge oft nur schwer erkennbar, Oberflächenschäden beobachtet, die als Kratzer oder Ritzspuren angesprochen werden können. Typisch für diese Oberflächenschäden ist eine breite Spur, die senkrecht zur Spurrichtung parallel verlaufende, nahezu äquidistant angeordnete Risse aufweist. Diese Risse sind im Randbereich alle gleichartig um rund  $45^\circ$  abgewinkelt (Bilder 1 a und b).

Charakteristisch für vereinzelt auftretende Kratzer ist, daß die Oberflächenverletzung breit und stark beginnt und kometenschweifartig ausläuft. Oberflächenschäden dieser Art finden sich auch in Bereichen, die wurmförmige und splittrige Oberflächenschäden aufweisen (Abschnitte 2. und 3.). Die Risse sind hier oft breiter als bei den vereinzelt auftretenden Kratzern. Die einzelnen Risse sind gerundet und breiter (Bilder 2 a und b).

Die beschriebenen Rißstrukturen sind vom Schleif- und Poliergang des Glases her grundsätzlich bekannt [1, 2].

### 2. Wurmformige Gräben

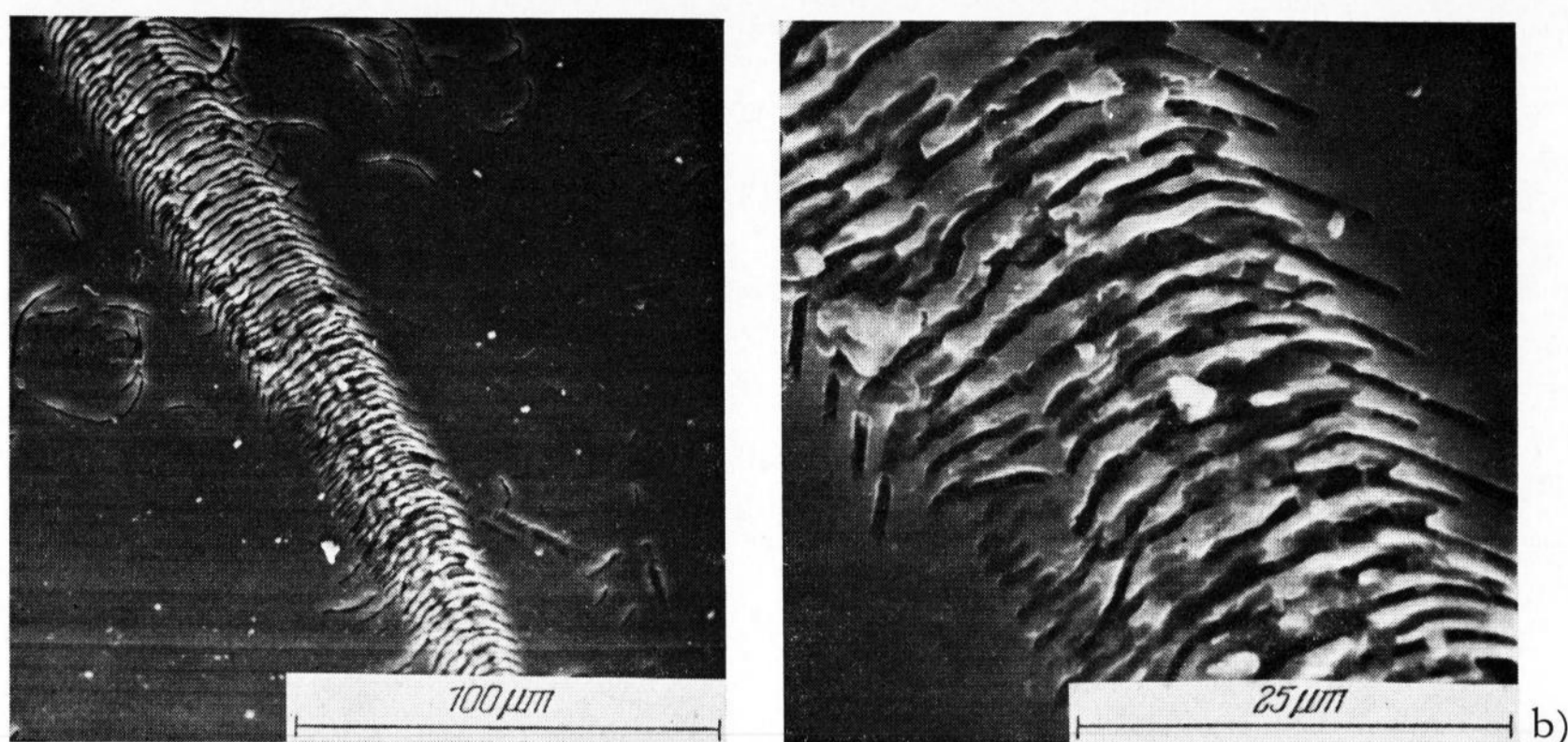
Vom Erscheinungsbild her heben sich Oberflächenschäden, die an stark wurmstichiges Holz erinnern, deutlich von den Kratzern und Ritzspuren ab. Die Glasoberfläche ist von einer Vielzahl von Gräben durchzogen, deren Anordnung kein richtiges System erkennen läßt (Bild 3a). Eine mikroskopische Bildvergrößerung (Bild 3b) zeigt eine nesterartige Anordnung. Die Gräben sind in einzelnen Bereichen parallel bzw. nahezu parallel verlaufende Kreisbögen, die oftmals von einer Schar anders ausgerichteter Kreisbögen durchschnitten und gekreuzt werden. In einzelnen Bildbereichen sind flache Mulden und Gräben zu erkennen, die als Vor- bzw. Endstadium dieser Oberflächenschädenart anzusprechen sind. Zwischen den einzelnen Glasarten und Oberflächenbehandlungen sind gewisse Unterschiede erkennbar. Beim Kalibarytglas ist eine Häufung



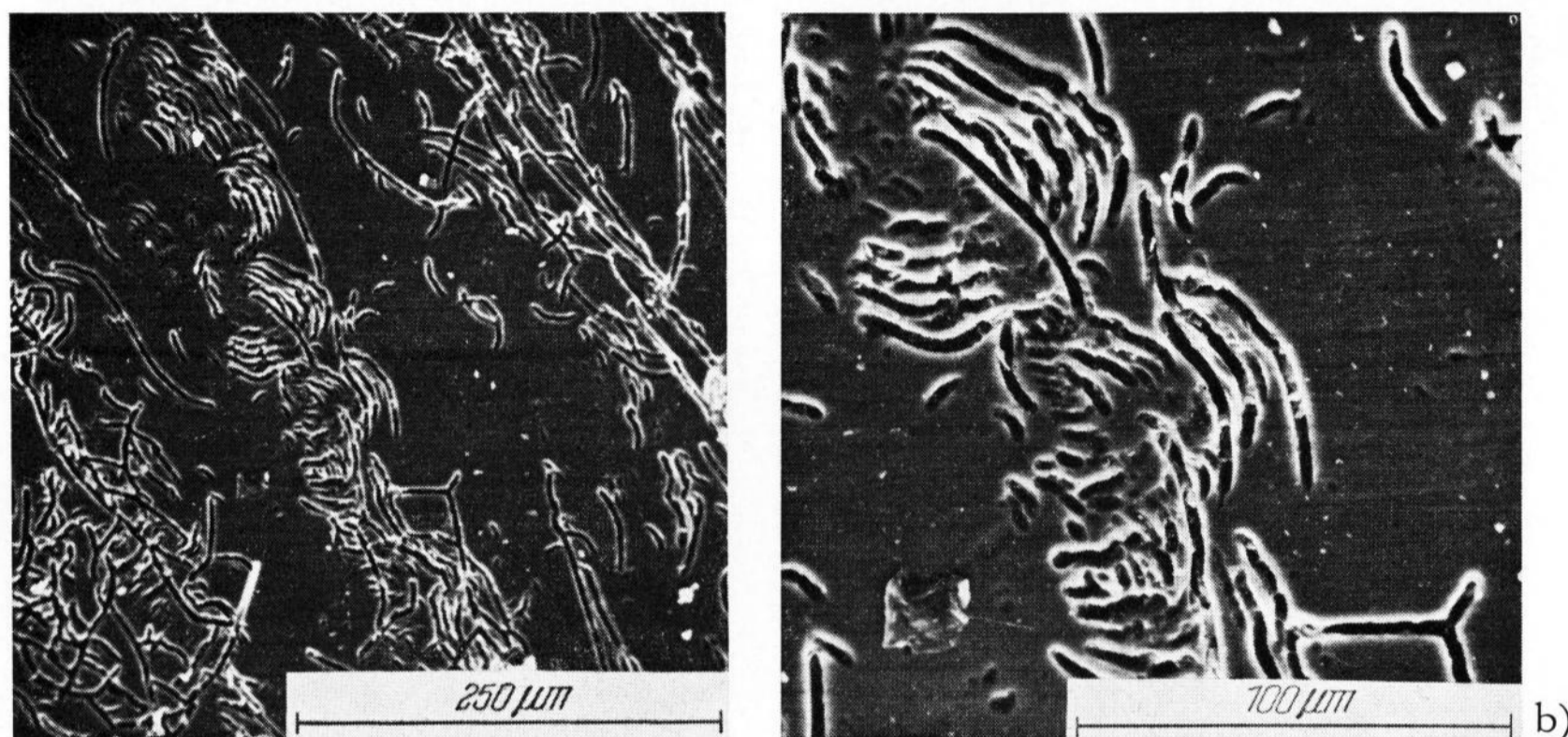
Bilder 1 a und b. Kratzerspuren auf einem böhmischen Kristallglas, die mit bloßem Auge nicht sichtbar sind.

Bild 1 b ist eine Teilvergrößerung des Bildes 1 a.

Bilder 2a und b. Oberflächenschäden auf einem feuerpolierten Kalk-Natron-Glas.  
Bild 2b ist eine Teilvergrößerung des Bildes 2a. a)



Bilder 3a und b. Wurmformige, teilweise ringförmig um das Glas laufende Oberflächenbeschädigung eines mechanisch polierten Kalibarytglas.  
Bild 3b ist eine Teilvergrößerung des Bildes 3a. a)



der Schäden in einzelnen Bändern zu beobachten (Bild 3a), während beim böhmischen Kristallglas eine gewisse Nesterbildung (Bild 5)\* beobachtet wurde. Gewisse Unterschiede bestehen auch zwischen dem nicht säurebehandelten und dem säurepolierten böhmischen Kristallglas (Bilder 4 und 5). Bemerkenswert ist, daß Schäden dieser Art bei Bleigläsern, gleich ob säurepoliert oder nicht, nicht auftraten.

Im Gegensatz zu den vereinzelt auftretenden, statistisch verteilten Kratzern und Ritzspuren, treten die wurmförmigen Schäden meist flächig, mit dem bloßen Auge gut erkennbar, auf. Die makroskopisch flächig angegriffenen Bereiche bilden oftmals parallel verlau-

fende Kreisbögen, die sich ganz oder teilweise um den ganzen Glasgegenstand erstrecken. Es fällt schwer, eine Erklärung für die Entstehung dieser Oberflächenschäden zu geben. Für das unbewaffnete Auge sehen größere Bereiche der so geschädigten Oberfläche wie ein feines Pilzgeflecht aus. Es spricht manches dafür, die wurmförmigen Schäden als eine Vielzahl HERTZscher Kegelbrüche aufzufassen, wie sie bei stärkerer lokaler Druckbeanspruchung der Glasoberfläche entstehen können.

Untersucht man die Gräben in der Umgebung einer Bruchkante (Bild 6), dann ist eine geätzte Rißtiefe von rund  $2\mu\text{m}$  festzustellen. Durch eine Überprüfung mit dem Lichtmikroskop ist in diesen Bereichen häufig ein weiterer Verlauf der Bogenrisse in die Tiefe durch Totalreflexion an inneren Rißoberflächen festzustellen, wie er ähnlich beim HERTZschen Kegelbruch beobachtet wird. Bei einigen Präparaten (Bild 7) sind auch an der Oberfläche neben den durch „Ätzung“ erweiterten Gräben Fortsetzungen der bogenförmigen Gräben zu beobach-

\*) Die Präparation der Proben zu den Bildern 5, 6, 10 und 11 und die entsprechenden Aufnahmen sind freundlicherweise von Herrn Dr. PETER vom Physikalischen Laboratorium Mosbach vorgenommen worden, wofür dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Prof. BRÜCHE, und Herrn Dr. PETER bestens gedankt sei.

Bild 4. Wurmformige, teilweise ringförmig um das Glas laufende Oberflächenbeschädigung eines böhmischen Kristallglases.

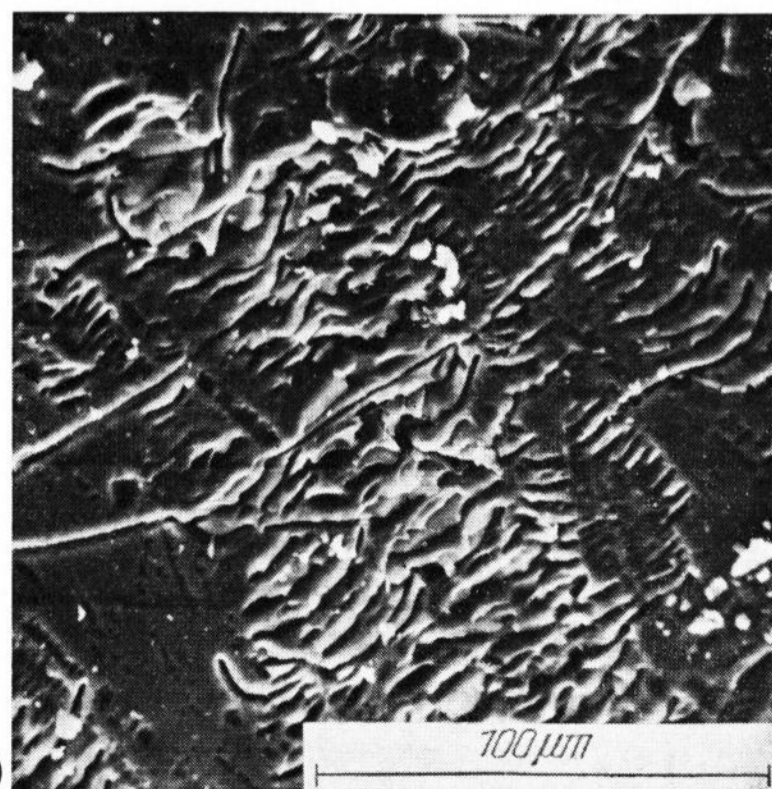
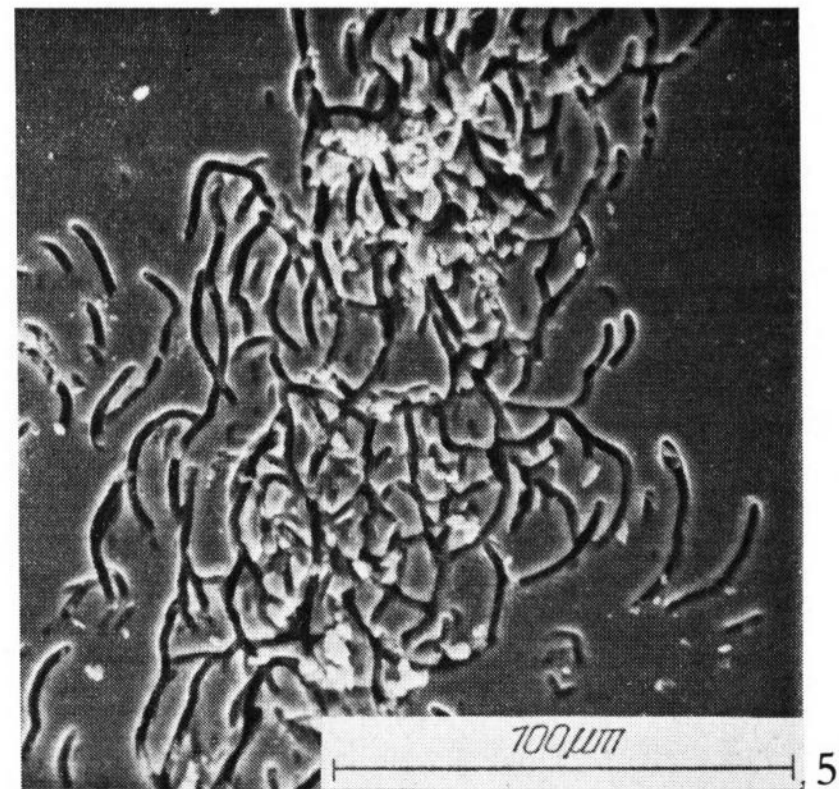


Bild 5. Wurmformige, teilweise ringförmig um das Glas laufende Oberflächenbeschädigung eines geschliffenen, säurepolierten böhmischen Kristallglases. 4)



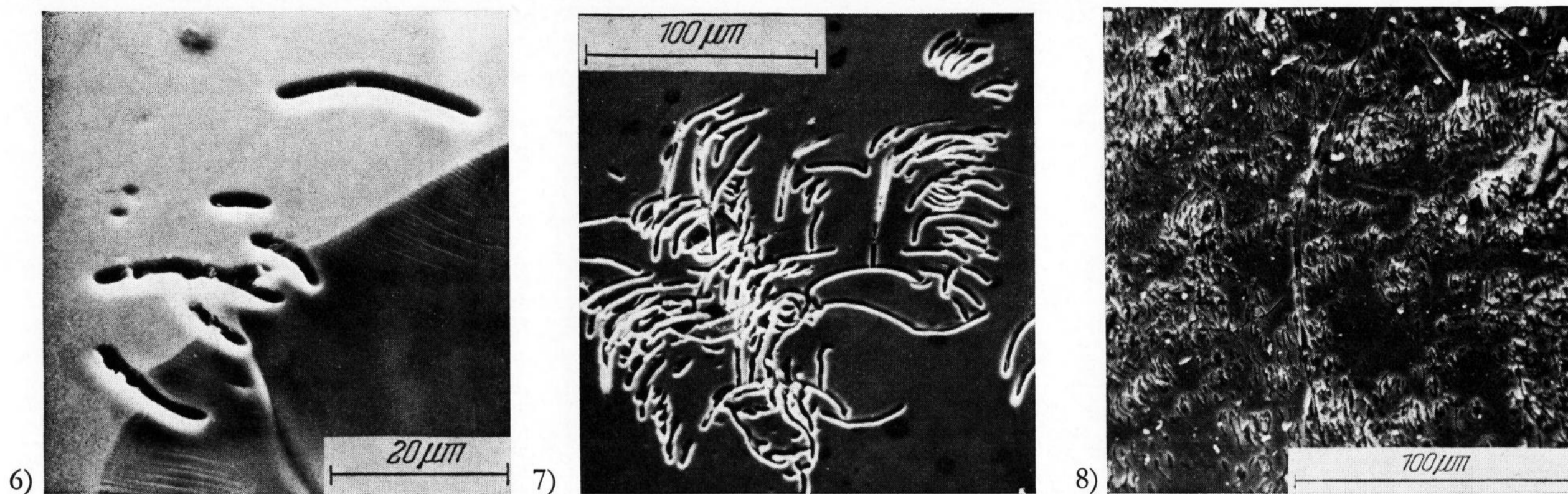


Bild 6. Bruchkante einer Glasprobe (säurepoliertes böhmisches Kristallglas) mit wurmförmigen Oberflächenschäden.

Bild 7. Glasprobe eines säurepolierten böhmischen Kristallglases mit wurmförmigen Oberflächenschäden, die teilweise erst angedeutet sind und noch keine Ausweitung in die Tiefe erkennen lassen.

Bild 8. Wurmformige Oberflächenbeschädigung eines Kalk-Natron-Glases nach Flußsäurebehandlung (das Glas wurde nicht in einer Geschirrspülmaschine gespült).

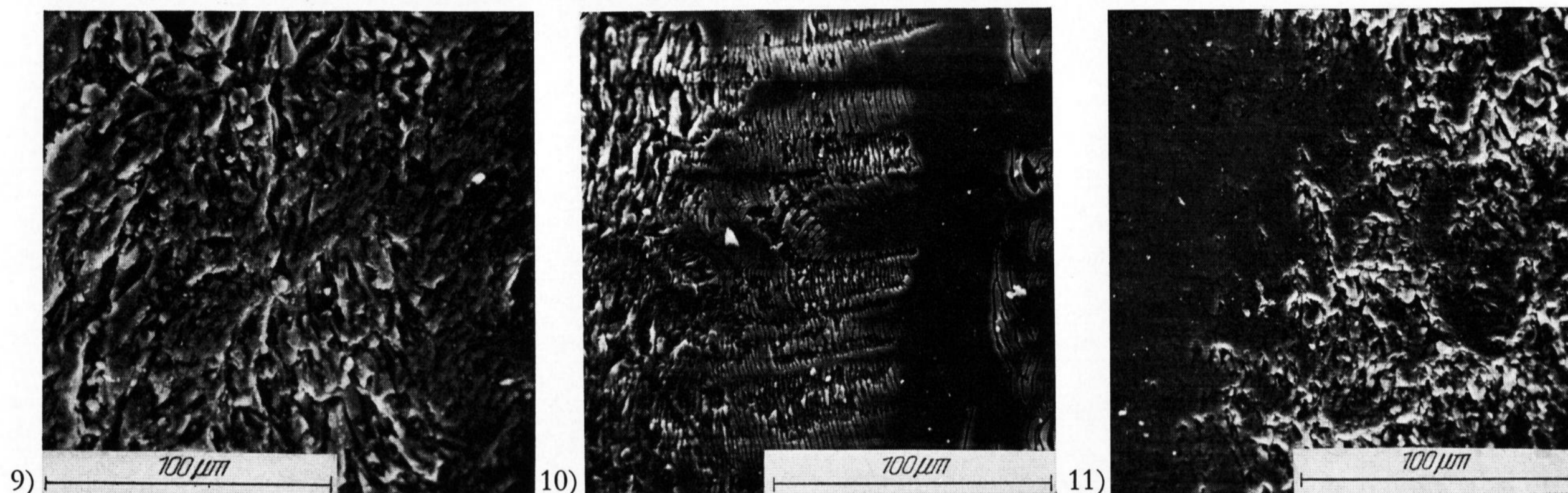


Bild 9. Stark zerklüftete und zerrissene Oberfläche (Ringstruktur) eines gespülten Kalk-Natron-Glases.

Bild 10. Randbereich einer stark zerklüfteten und zerrissenen Oberfläche (Ringstruktur) eines gespülten Kalk-Natron-Glases. Es handelt sich hier um den Randbereich des in Bild 9 wiedergegebenen Oberflächenschadens.

Bild 11. Stark zerklüftete und zerrissene Oberfläche eines geschliffenen, säurepolierten böhmischen Kristallglases (Ringstruktur).

ten, die noch keine in die Tiefe reichende Ausweitung erfahren haben (siehe auch die Bilder 3a, 3b, 4 und 5).

Es ist die Vermutung geäußert worden, daß die geschädigten Bereiche zum Teil unter Zugspannungen stehen. Ein direkter Zusammenhang zwischen Zugspannungszone und Glasschädigung konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Oberflächenschäden, die mit den geschilderten Schäden Ähnlichkeit besitzen (Bild 8), wurden durch einmalige Säurebehandlung ohne Beanspruchung in einer Spülmaschine erhalten. Zu bemerken ist allerdings, daß die Größe der Risse um eine Größenordnung kleiner ist.

### 3. Stark zerklüftete, splittige Oberflächen

Neben den wurmförmigen Spuren, die mit bloßem Auge als einzelne mehr oder weniger gehäuft auftretende, nur bedingt zusammenhängende Schädigungen auszumachen sind, ergaben sich in einzelnen Fällen breite, zusammenhängende, vollkommen matte, zum Teil tief eingefressene, ringförmig um das Glas laufende Oberflächenschädigungen. Unter dem Mikroskop er-

kennt man tief zerklüftete, von schmalen, tiefen Gräben durchzogene Flächen (Bild 9). In den Randbereichen dieser Schadzonen finden sich vielfach die erwähnten wurmförmigen Grabenstrukturen und rattermarkähnliche Schadstellen (Bild 10). Man hat den Eindruck, daß die zerklüftete, splittige Oberfläche ein fortgeschrittenes Stadium der wurmförmigen Grabenstrukturen darstellt. In diesem Sinne paßt auch die Vorstellung von den HERTZschen Kegelsprüngen. Nach genügender Aufweitung der Risse lösen sich schalenförmige Teile des Glases ab, und es entsteht eine grob zerklüftete Oberfläche.

Beim säurepolierten böhmischen Kristallglas sehen die splittigen Oberflächenbereiche mürbe, bröckelig aus (Bild 11). Am Rand der Schadstellen erkennt man eine Vorprägung der späteren Risse.

### 4. Craqueléartige Oberflächenrisse

Eine Erscheinung, die nur bei den mit Farbdekoren (eingebrennten keramischen Farben) versehenen Gläsern beobachtet wurde, war die Ausbildung eines craqueléartigen Rißnetzes an der Oberfläche, die ursprünglich

Bilder 12a und b. Oberflächenbereich eines Kalk-Natron-Glases, das mit einer eingebrannten Keramfarbe bedeckt war, die durch mehrfaches Spülen in einer Geschirrspülmaschine abgelöst wurde.

Bei Bild 12b handelt es sich um eine Teilvergrößerung des Bildes 12a.

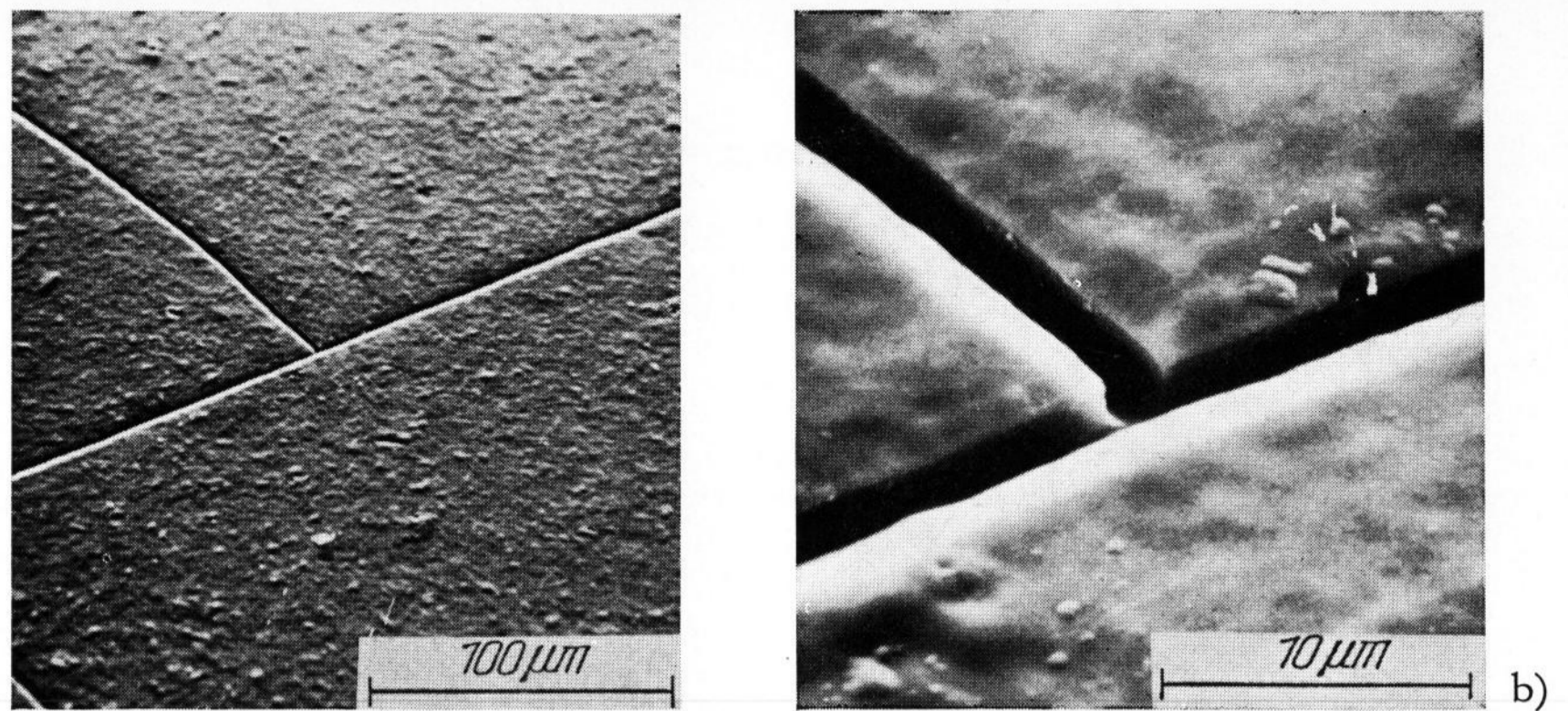
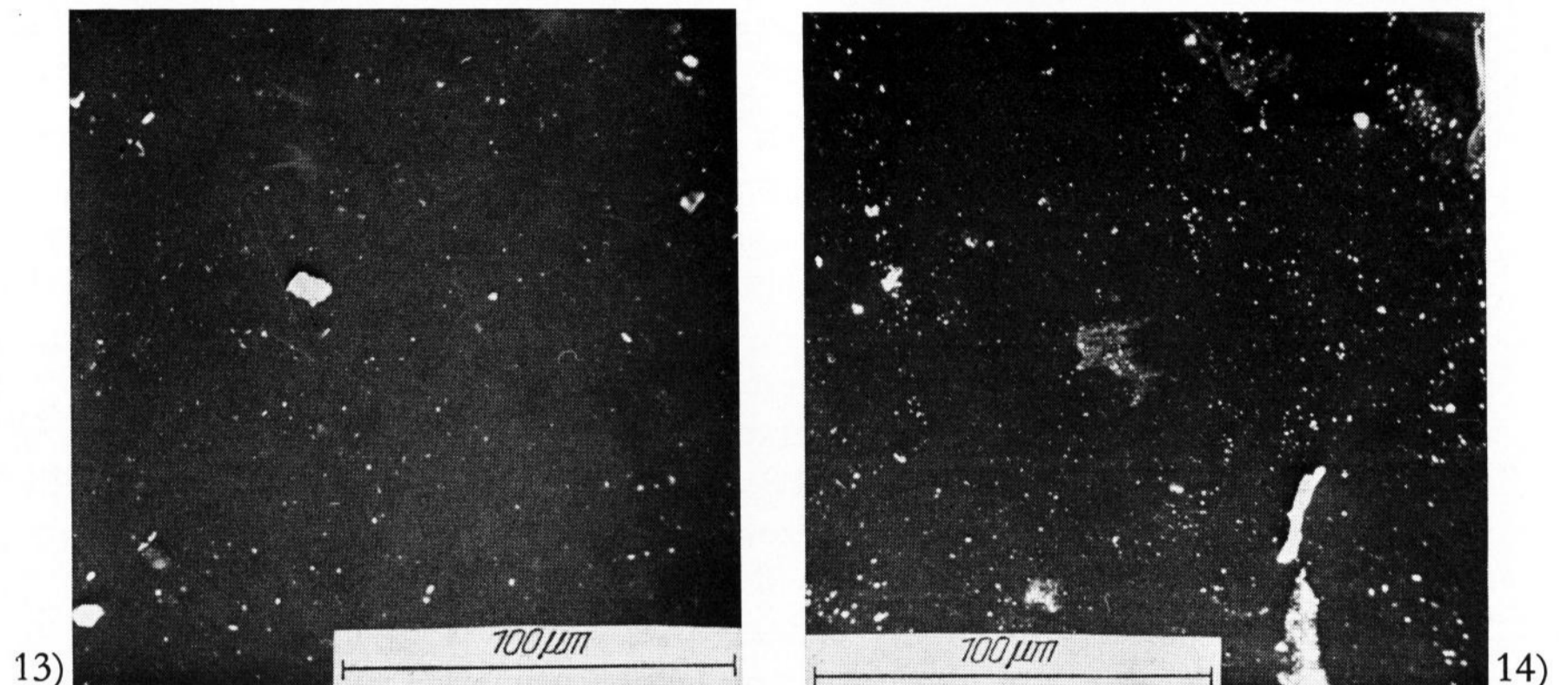


Bild 13. Unbeschädigte Oberfläche eines gespülten Kalk-Natron-Glases (Preßglas).

Bild 14. Oberfläche eines nicht gespülten, nicht feuerpolierten Kalk-Natron-Glases.



mit keramischen Farben versehen war. Diese Risse kommen dadurch zustande, daß durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten für Keramfarbe und Glas der Glasuntergrund im Oberflächenbereich unter Zugspannungen gerät, die ein Netzwerk von Rissen erzeugen, das nach Ablösung der Farbe optisch sichtbar wird. Im Gegensatz zu den unter 1. bis 3. beschriebenen Rissen ist das Rißnetz hier bedeutend weitmaschiger (Bilder 12a und b). Ein verstärkter Angriff in diesen Zonen wurde in der Spülmaschine nicht beobachtet. Lediglich die Glasoberfläche selbst zeigt eine gewisse Unebenheit, die auf das vorausgegangene Einbrennen und Ablösen der Farbe in der Spülmaschine zurückzuführen ist. Der Riß selbst wird durch den chemischen Angriff des Spülmittels aber in analoger Form wannenartig ausgerundet, wie dies aus Bild 12b gut hervorgeht.

Zum Vergleich zu den bisher gezeigten Bildern ist in Bild 13 die unbeschädigte Oberfläche eines gespülten Kalk-Natron-Glases und in Bild 14 die Oberfläche eines nicht gespülten Glases gezeigt. In beiden Fällen sind keinerlei Schäden der beschriebenen Arten erkennbar.

### 5. Schlußfolgerungen

Es spricht vieles dafür, daß die Glasoberflächenschäden, die nach längerer Beanspruchung in Haushalts-

geschirrspülmaschinen entstehen, primär durch mechanische Beanspruchung und Verletzung der Glasoberfläche bedingt sind. Es scheint sich dabei einmal mehr um schleifende und einmal mehr um schlagende Beanspruchungen zu handeln. Durch die chemische Aktivität der Spülmittel werden die ursprünglich feinen Haarrisse aufgeweitet und ausgerundet. Der Prozeß kann so weit gehen, daß über größere Bereiche das Glas schollenförmig abgetragen wird. Eine starke Temperaturwechselbeanspruchung fördert diese Vorgänge.

Vielfach geben aus Spülmaschinen entnommene Gläser beim leichten Aneinanderreiben ein kreischendes Geräusch, was darauf deutet, daß durch den Spülvorgang die Gläser jeglicher Gleitschichten (Fettreste?) entblößt und damit sehr kratzempfindlich werden. Durch Beigabe eines Gleitmittels zum Spülmittel läßt sich dieser Nachteil vielleicht abmildern oder beheben. Von der Glasseite her besteht kaum Möglichkeit, Abhilfe zu schaffen.

Den Herren Dr. W. KRÖNERT und Dipl.-Phys. PAGALIS, Aachen, und Herrn Dipl.-Ing. H. STAATSMANN, Frankfurt (Main), sei für die Anfertigung der Aufnahmen bestens gedankt.

### 6. Literatur

- [1] BRÜCHE, E. und POPPA, H.: Die „Tellersprünge“ bei Glas. Phys. Verh. 6 (1966) S. 11–12.
- [2] BRÜCHE, E. und POPPA, H.: Das Polieren von Glas. Teil I: Optische Politur. Glastechn. Ber. 28 (1955) S. 232–242.
- [3] BONEFF, St. und SCHWIETE, H.-E.: Zur Bildung von Spanlocken beim Ritzen von Glasoberflächen. Glastechn. Ber. 34 (1961) S. 216–219. (49822)