

zum Bruchfortschritt verfügbaren Energie und damit zu einer Verminderung der Bruchgeschwindigkeit.

Bei genauer Kenntnis der thermischen Randbedingungen während des plötzlichen Aufheizens eines Stabes bis zum Bruch kann die bruchauslösende Spannung genau bestimmt werden. Diese liefert mit dem nachträglich ausmeßbaren Radius des Bruchspiegels die spezifische Bruchenergie. Ein Vergleich dieser Größe für

verschiedene Glassorten und andere spröde Materialien ist von grundlegendem Interesse.

Die Autoren danken Herrn Privatdozenten Dr. F. KERKHOF für die Anregung zu diesen Versuchen und sein förderndes Interesse. Der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie e. V. (HVG), Frankfurt (Main), der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, und dem Bundeswirtschaftsministerium, Bonn, sei für ihre Unterstützung gedankt.

Literatur

- [1] CARSLAW, H. S. und JAEGER, J. C.: Conduction of heat in solids. Oxford: Clarendon Press 1959.
- [2] CRANDALL, W. B. und GING, J.: Thermal shock analysis of spherical shapes. J. Amer. ceram. Soc. **38** (1955) S. 44–54. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 341.]
- [3] DAVIT, J. und SOULIÉ, M.: Durch einen Laserstrahl in Gläsern hervorgerufene Brüche. (Orig. franz.) C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **261** (1965) S. 3567–3570.
- [4] ERNSBERGER, F. M.: Strength of glasses. Vortrag auf dem VIII. Internationalen Glaskongreß in London vom 1. bis 6. Juli 1968.
- [5] HLINKA, J. H., LANDAU, H. G. und PASCHKIS, V.: Charts on elastic thermal stresses in heating and cooling of slabs and cylinders. ASME Annual Meeting, New York 1957. Pap. 57-A-238.
- [6] HSIAO, C. C., MOGHE, S. R., SOONG, C. K. und YIN, W. L.: Internal fracture caused by focussing of explosive waves. J. appl. Phys. **37** (1966) S. 2280–2282.
- [7] KERKHOF, F.: Bestimmung der maximalen Bruchgeschwindigkeit verschiedener Gläser nach der Ultraschall-Methode. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 267–272. (49013)
- [8] LEES, C. H.: Thermal stresses in solid and in hollow circular cylinders concentrically heated. Proc. Roy. Soc. London **A 101** (1922) S. 411–430.
- [9] MÜLLER, K. H.: Temperaturabhängigkeit der Zerreißfestigkeit von Glasstäben. Z. Phys. **69** (1931) S. 431 bis 455. [Ref. Glastechn. Ber. **9** (1931) S. 609.]
- [10] SMEKAL, A.: Die Festigkeitseigenschaften spröder Körper. Ergebn. exakt. Naturwiss. **15** (1936) S. 140.
- [11] TIMOSHENKO, S. und GODIER, I. N.: Theory of elasticity. New York: McGraw Hill 1951. S. 408–412.
- [12] VINZ, O.: Über den Einfluß wiederholter Temperaturwechselbeanspruchung auf die Abschreckfestigkeit von Glaskörpern. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 201–206.

DK 620.187:535.826.3:666.266.5:666.241.23:539.27:539.213.1

Elektronenmikroskopische Beobachtungen an Ultramikrotomschnitten von Fotochrom- und Kupferrubingläsern

Von AXEL KRAUTH und HERIBERT J. OEL, Würzburg

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 24. Oktober 1968)

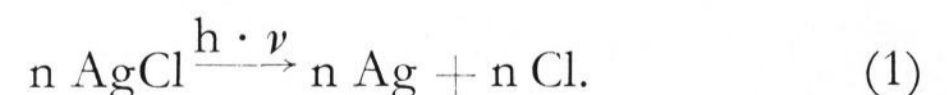
Sowohl beim Fotochromglas als auch beim Kupferrubinglas konnten die in der Glasmatrix dispergierten Metalle Silber und Kupfer mit Hilfe der Mikrotomtechnik sichtbar gemacht und identifiziert werden. Desweiteren wurde gezeigt, daß sich dünne Glasschnitte im Elektronenstrahl verändern. Dies kann sich sowohl als Phasentrennung als auch als Oberflächendiffusion der dispergierten Metallteilchen bemerkbar machen. Für die Oberflächendiffusion wurde das elektrostatische Feld, welches sich bei Elektronenbeschuß ausbildet, verantwortlich gemacht. Bei der Untersuchung von Dünnschnitten ist zu beachten, daß sich die Teilchengrößenverteilung der dispergierten Metalle durch solche Vorgänge zu größeren Werten hin verschiebt.

Um Aufschlüsse über die Feinstruktur von Gläsern, wie Mikroheterogenitäten usw., zu erhalten, werden meist zur elektronenmikroskopischen Untersuchung Abdrücke verwendet. Dabei ist einmal fraglich, ob diese Oberflächenabdrücke ein getreues Bild des gesamten Glaskörpers liefern, und zum anderen ist eine Identifizierung der einzelnen Ausscheidungen, wie sie im Abdruck sichtbar werden, nicht möglich. Ein weiterer Nachteil des Verfahrens ist die begrenzte Auflösung solcher Abdrücke. Zur Ergänzung dieser verhältnismäßig einfachen Abdruckmethode werden deshalb andere Verfahren angewendet, die es ermöglichen, das Glas zu durchstrahlen. Im wesentlichen sind das zwei Verfahren. Beim ersten Verfahren wird ein Glasplättchen chemisch gedünnt, beim zweiten verwendet man ein Ultramikrotom mit Diamantmesser dazu, um von einem Glassplittchen dünne Folien abzusprennen, wovon dann einige durchstrahlbar sind. Der Vorteil der direkten Durchstrahlung liegt einmal im höheren Auflösungsvermögen und zum anderen darin, daß die untersuchten Objekte durch Elektronenbeugung identifiziert werden können. Die vorliegende Arbeit will die Anwendbarkeit der Schneidetechnik an einem Fotochrom- und einem Kupferrubinglas demonstrieren und die Veränderung der Schnitte im Elektronenstrahl aufzeigen.

1. Untersuchung des Fotochromglases

Zum Schneiden der Gläser wurde ein Ultramikrotom (Firma Reichert) verwendet, die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit dem EM-200-Gerät (Philips) durchgeführt. Die Technik der Probenherstellung und das Schneiden der Gläser wurde bereits von OBERLIES [1, 2] beschrieben.

Als erstes wurde ein Fotochromglas (Corning) untersucht, dessen Zusammensetzung aus Tabelle 1 ersichtlich ist. Fotochromgläser werden bei Sonnenbestrahlung dunkel, wobei folgender fotochemischer Prozeß abläuft:



Durch diesen Prozeß wird die Lichtdurchlässigkeit des Glases herabgesetzt. Bild 1 zeigt die Aufnahme eines belichteten und eines unbelichteten Glases. Das vom Silber wegwandernde Chlorion bleibt in der Glasmatrix und steht für die Rekombination zu AgCl, wodurch sich das Glas wieder aufhellt, zur Verfügung. Zwei Rekombinationsprozesse sind dabei möglich: 1. die natürliche thermische Wanderung des Chlorions zum Silberkristall und 2. die Bestrahlung mit Licht einer längeren Wellenlänge, als zur Schwärzung notwendig war.

Bei den hier beschriebenen Untersuchungen sollten die Silberpartikel zunächst sichtbar gemacht werden, um ihre Größe und den mittleren Abstand bestimmen zu können. Bild 2 zeigt den Dünnschnitt eines solchen Glases. Die dunklen Silberkugeln sind deutlich zu erkennen. Der Partikeldurchmesser liegt zwischen 100 und 400 Å, woraus sich ein mittlerer Partikeldurchmesser von etwa 250 Å ergibt. Dies ist ein Wert, der an demselben Glasstück aus Röntgenkleinwinkelstreuungen errechnet wurde. Der mittlere Abstand der Partikel liegt um 600 Å. Zu bemerken ist hierzu, daß die Aufnahme so schnell wie möglich gemacht werden muß, da sich das Präparat im Elektronenstrahl verändert. Bild 3 zeigt diese Veränderung nach einer Bestrahlungsdauer von etwa 1 min. Während dieser Zeit wandern die einzelnen Silberkugeln durch Oberflächendiffusion in Richtung auf die dünnste Schnittkante. Ursache hierfür ist wahrscheinlich das elektrostatische Feld, welches sich durch den Elektronenbeschuss auf dem Präparat aufbaut. Nach weiterem Elektronenbeschuss, etwa 5 min, schmelzen die einzelnen Tröpfchen zu größeren Aggregaten zusammen. Ein solches Stadium zeigt Bild 4. Die Verteilung der Partikeldurchmesser liegt jetzt zwischen 400 und 4000 Å.

In diesen Stadien konnte die Kristallinität der Silberpartikel durch Elektronenbeugung nachgewiesen werden. Neben der Partikelgröße und dem mittleren Abstand der Partikel in der Matrix wurde fotometrisch die Zeit gemessen, in der der Rückgang der Schwärzung auf $1/e$ des ursprünglichen Wertes stattfand. Aus diesen Werten konnte dann über die vereinfachte Diffusionsgleichung

$$x = 2\sqrt{Dt} \quad (2)$$

(x = mittlerer Abstand, D = Diffusionskonstante und t = Zeit) die Diffusionskonstante des Chlors näherungsweise berechnet werden. Die Diffusionskonstante des Chlors bei Raumtemperatur liegt danach um $D = 1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Eine grobe Näherung für die Aktivierungsenergie des Vorgangs ergab einen Wert um 20 kcal/Mol.

Tabelle 1. Zusammensetzung des Fotochromglases in Gew.-%

SiO ₂ 55,93	Na ₂ O 2,32	K ₂ O 0,14	Al ₂ O ₃ 8,86	B ₂ O ₃ 16,53	Li ₂ O 2,71
PbO 3,79	BaO 6,97	ZrO ₂ 1,87	Fe ₂ O ₃ 0,03	Ag ₂ O 0,3	Cl+Br 0,4
					CuO 0,02

Glühverlust (600 °C): 0,10 Gew.-%.

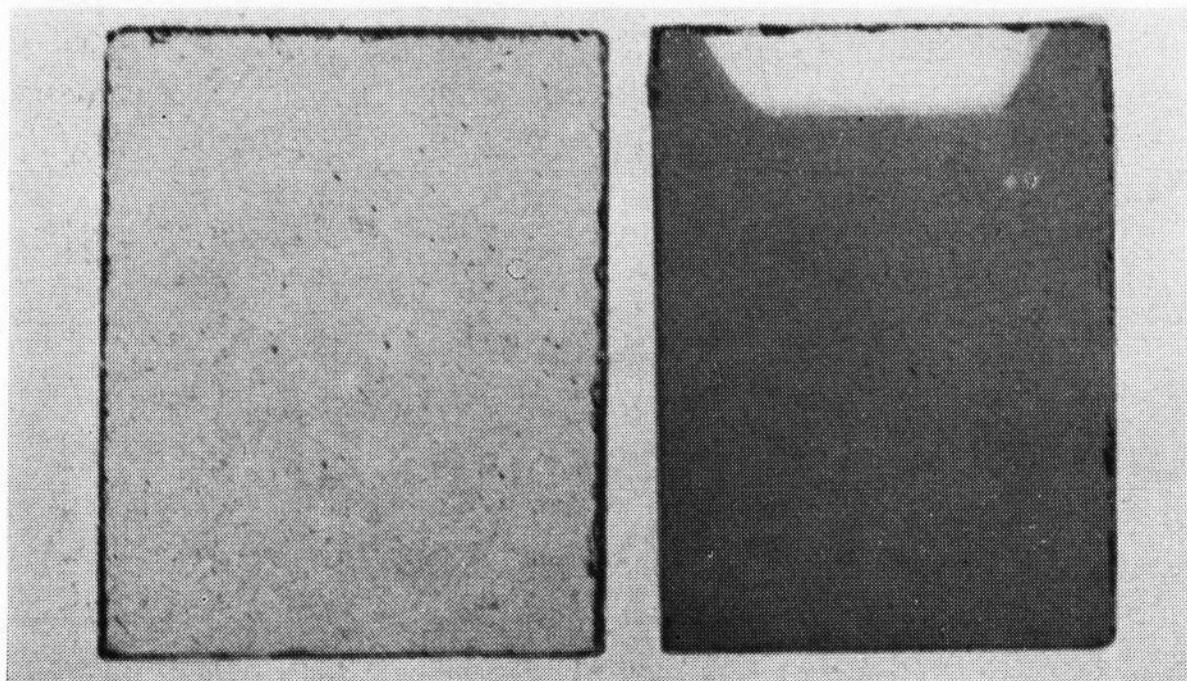


Bild 1. Fotochromglas vor und nach der Bestrahlung mit Sonnenlicht.

2. Kupferrubinglas

Als zweites Glas wurde nach derselben Methode ein Kupferrubinglas untersucht. Ein interessanter Aspekt dieser Untersuchung ist die in letzter Zeit entstandene Streitfrage nach der Art des färbenden Bestandteils — Kupfer oder Kupfer(I)oxid. Dies sollte auch mit Hilfe der Elektronenbeugung geklärt werden.

Bild 5 zeigt eine Durchstrahlungsaufnahme eines solchen Glases. Zu erkennen sind die in der Glasmatrix verteilten dunklen Punkte, die nur als färbender Bestandteil in Frage kommen können. Die Größe dieser Partikel liegt um 100 Å. Da nur verhältnismäßig wenig Partikel pro Raumeinheit vorlagen, ergab sich nur ein sehr schwaches Beugungsbild, jedoch konnten vier Linien des Kupfers (111), (200), (220) und (311) identifiziert werden, so daß Kupfer als der färbende Bestandteil nachgewiesen werden konnte. Cu₂O-Linien konnten nicht festgestellt werden. Wie das Fotochromglas veränderte sich auch das Kupferrubinglas im Elektronenstrahl. Während beim Fotochromglas nur eine Diffusion der Silberpartikel zur dünnsten Schnittkante und eine Vergrößerung der Einzelteilchen beobachtet wurde, konnte beim Kupferrubinglas zusätzlich eine Phasentrennung festgestellt werden. Bild 6 zeigt den Beginn der Phasentrennung, Bild 7 die fertig ausgebildeten Mikroheterogenitäten. Die gezeigte Phasentrennung geht im Elektronenstrahl in weniger als 1 min vor sich. Nach weiterem Elektronenbeschuss kann wie beim Fotochromglas eine Vergrößerung der Kupferteilchen beobachtet werden. Bei diesem Vorgang bekommt die Glasmatrix durch Aufschmelzvorgänge Löcher (Bild 8).

Die Autoren danken Frau S. SICKMÜLLER für die Präparation und Herrn SAUER für die chemische Analyse des Fotochromglases.

3. Literatur

- [1] OBERLIES, F.: Über Ultramikrotomschnitte von Silicatgläsern. Glastechn. Ber. 37 (1964) S. 122 – 125.
- [2] OBERLIES, F.: Sichtbarmachung der Mikroheterogenität einphasiger Gläser. In: O. Verf.: VII. Internationaler Glaskongress, Brüssel 28. Juni bis 3. Juli 1965. C. R. 316. S. 1 – 2. [Ref. Glastechn. Ber. 41 (1968) S. 347.] (48723)

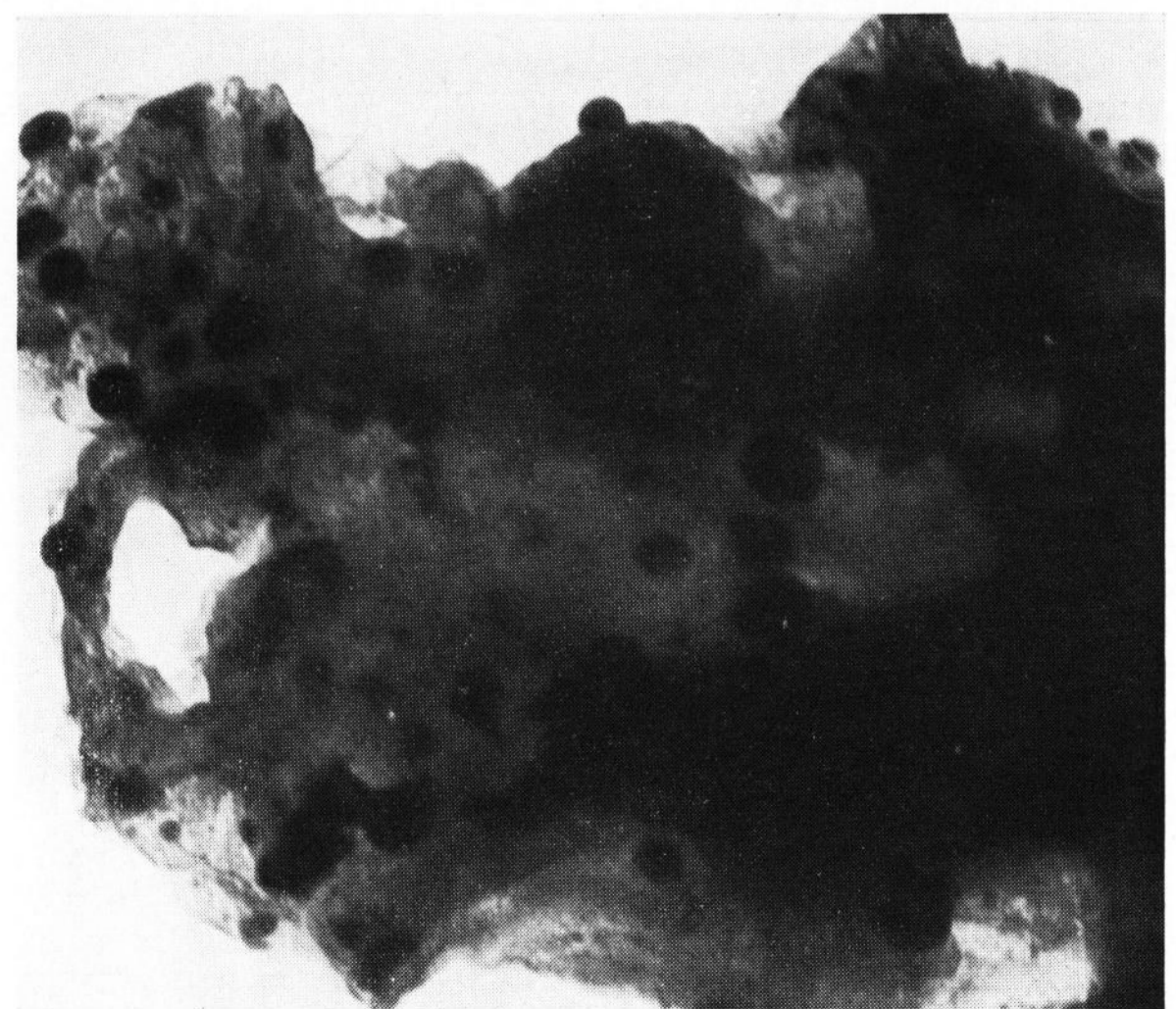


Bild 2. Dünnschnitt eines Fotochromglases.
Vergr. 7333fach.

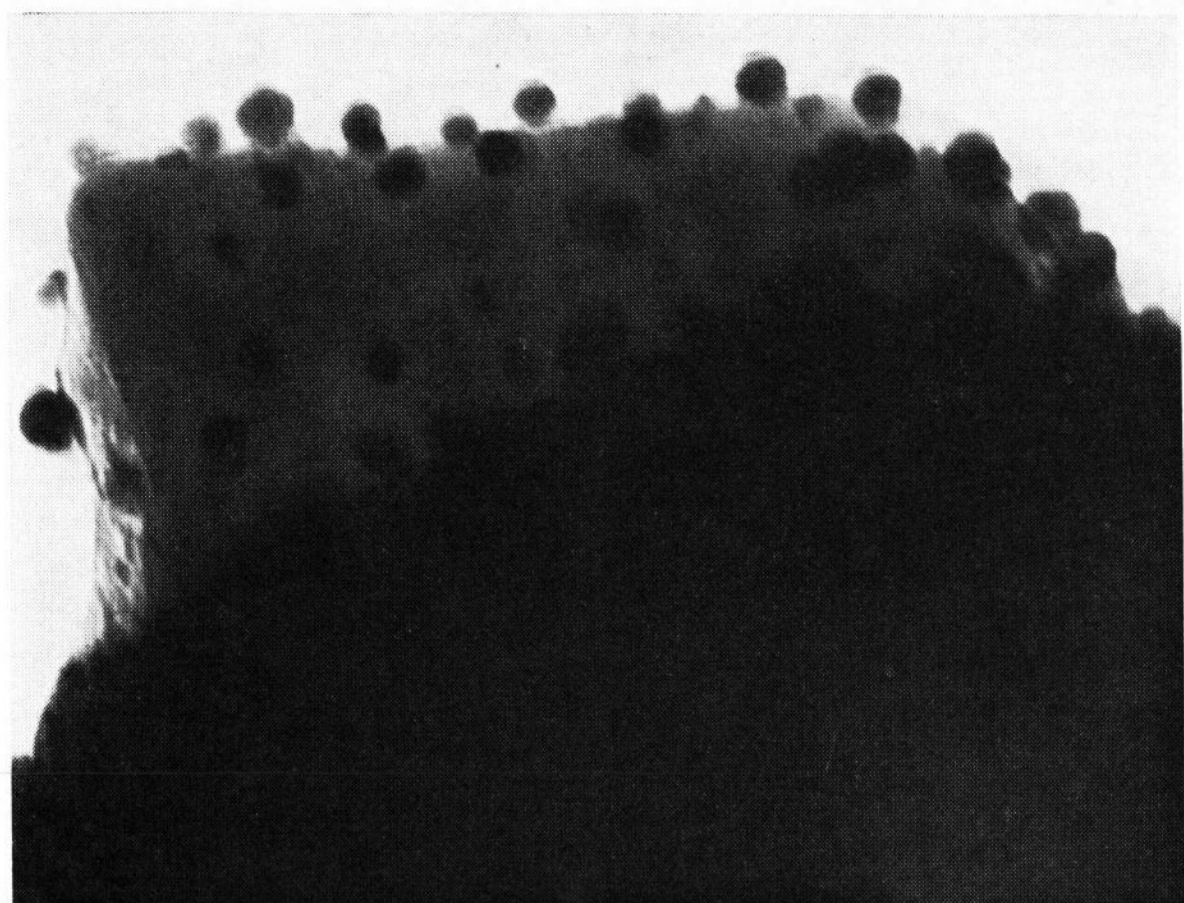


Bild 3. Dünnschnitt eines Fotochromglases nach etwa 1 min Elektronenbestrahlung.
Vergr. 12 333fach.

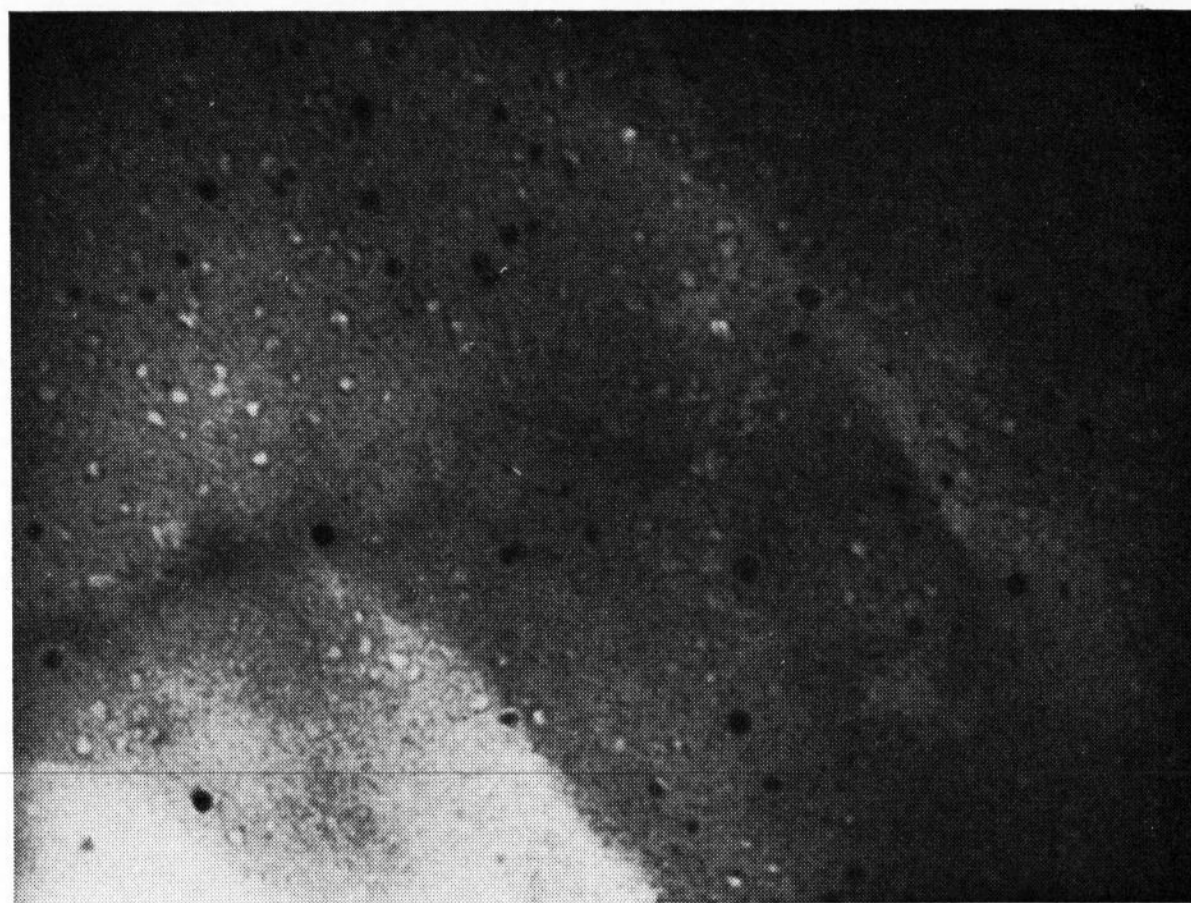


Bild 6. Kupferrubinglas, beginnende Phasentrennung im Elektronenstrahl.
Vergr. 137 931fach.

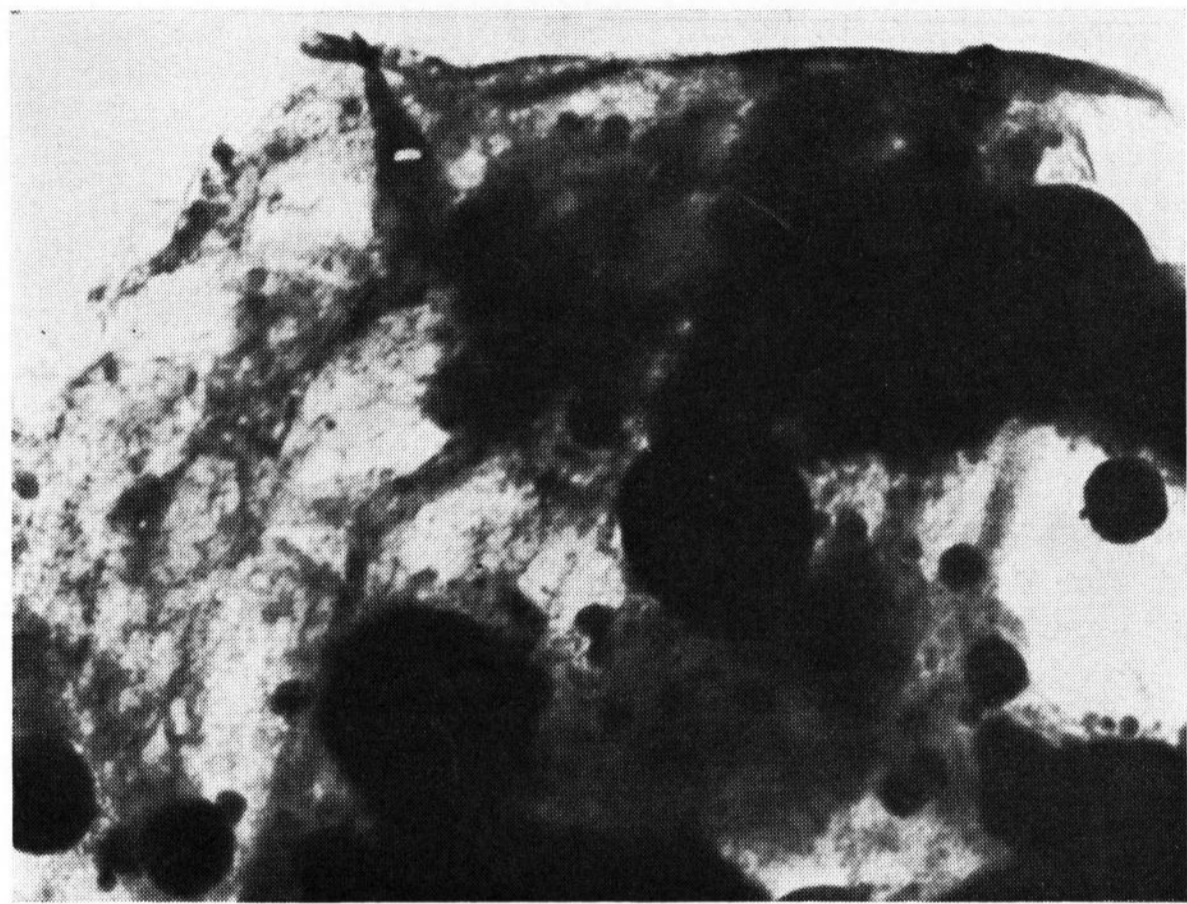


Bild 4. Dünnschnitt eines Fotochromglases nach etwa 5 min Elektronenbestrahlung.
Vergr. 25 672fach.

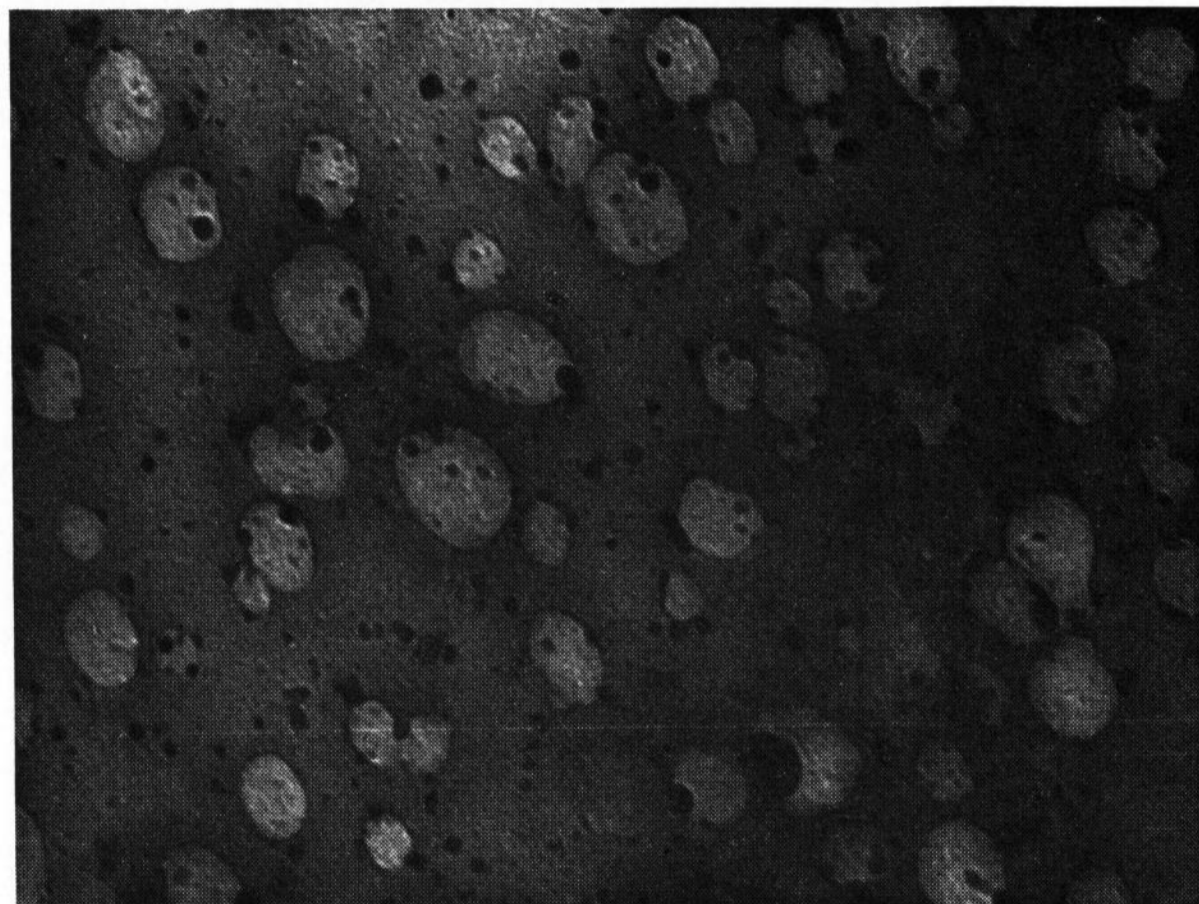


Bild 7. Kupferrubinglas, abgeschlossene Phasentrennung im Elektronenstrahl.
Vergr. 98 666fach.

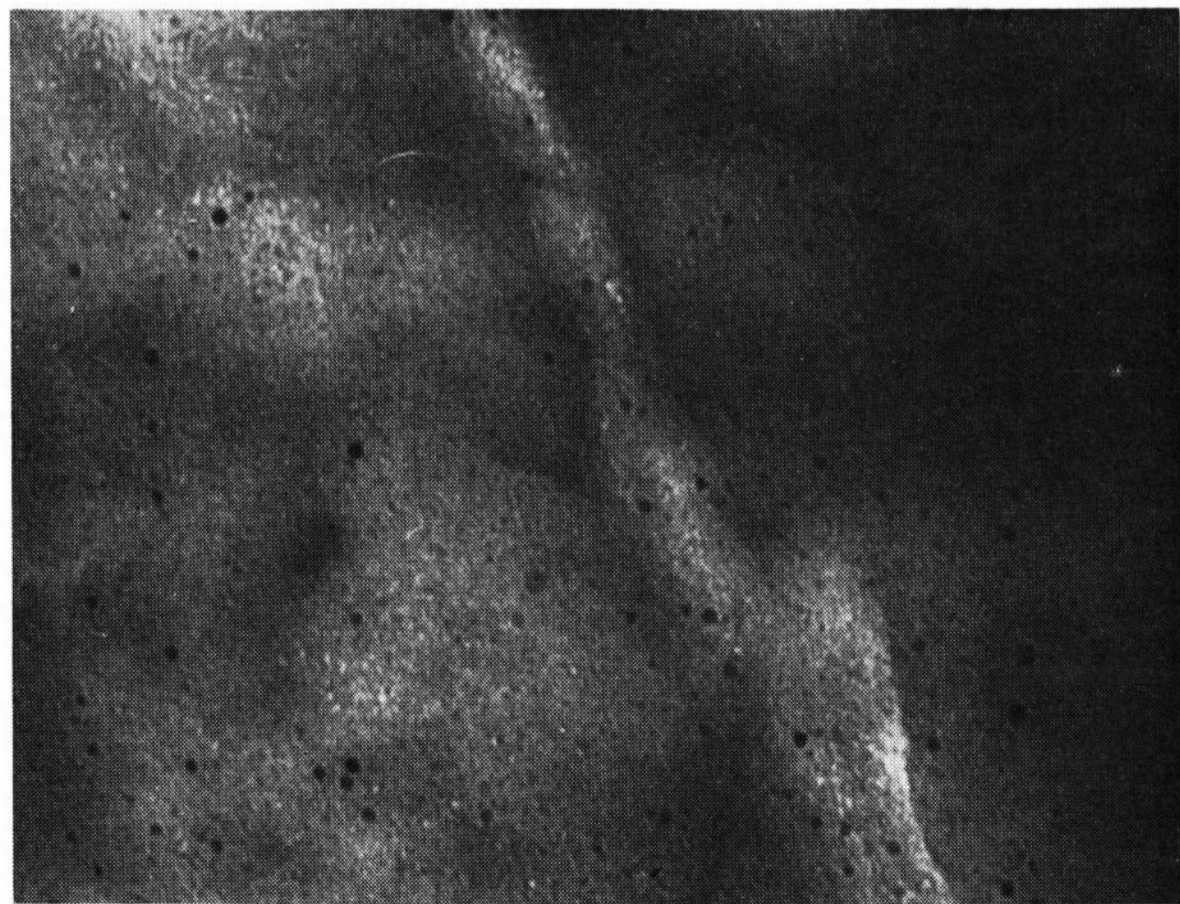


Bild 5. Dünnschnitt eines Kupferrubinglases.
Vergr. 137 931fach.

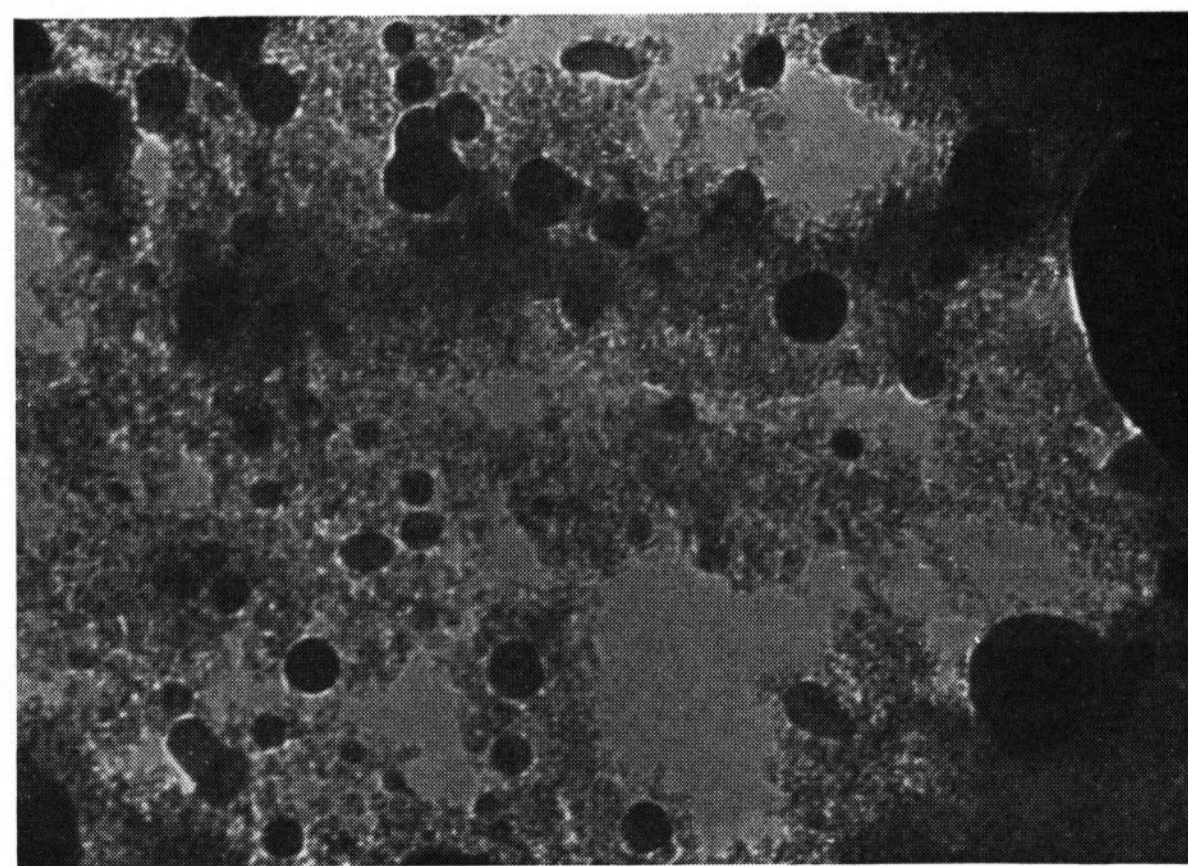


Bild 8. Kupferrubinglas, vergrößerte Kupferkristalle.
Vergr. 133 333fach.