

Plexiglasplatte wurde an der oberen Kante angesprengt und im konvergenten schattenoptischen Strahlengang fotografiert. Man erkennt an den wechselnden Richtungen der Schattenflächen die rasche Änderung des Spannungszustands hinter der Front der Primärwelle. Die Transversalwelle erzeugt durch ihre große Hauptspannungsdifferenz (= maximale Scherspannung) große Schattenfiguren und ist daran gut zu erkennen; die

Richtung ihrer Hauptspannungen bilden zur Fortpflanzungsrichtung der Welle einen Winkel von 45° .

Der vorliegende Beitrag entstand aus der Tätigkeit des Autors im Ernst-Mach-Institut in Freiburg (Brsg.). Seinem Leiter, Herrn Professor Dr.-Ing. H. SCHARDIN †, schuldet der Autor für die erhaltene Unterstützung großen Dank.

Herrn Priv.-Doz. Dr. habil. F. KERKHOF dankt der Autor für zahlreiche Anregungen und Diskussionen.

6. Schrifttum

- [1] SCHARDIN, H.: Die Schlierenverfahren und ihre Anwendungen. *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **20** (1942) S. 303 bis 439. [Ref. *Glastechn. Ber.* **21** (1943) S. 73.]
- [2] HÄUSLER, E.: Lichtablenkung durch elastisch deformierte durchsichtige Festkörper. *Optik* **20** (1963) S. 386–390.
- [3] HÄUSLER, E. und MÜLLER, K.-H.: Ein optisches Verfahren zur Messung sehr schnell verlaufender Oberflächen-deformationen von Festkörpern. *Optik* **19** (1962) S. 316–322.
- [4] KERKHOF, F.: Vorgänge beim Bruch. In: K. A. WOLF (Hrsg.): *Kunststoffe*. Bd. 1. Struktur und physikalisches Verhalten der Kunststoffe. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1962. S. 440–484.
- [5] FAVRE, H.: Sur une nouvelle méthode d'optique de détermination des tensions interieures. *Rev. opt. théor. instr.* **8** (1929) S. 5–8.
- [6] HENSCHEN, H.: Interferometrische Untersuchungen der Spannungsverteilung vor dem laufenden Bruch im Kunststoff CR-39. Diss. Univ. Freiburg 1962.
- [7] MANOGG, P.: Anwendungen der Schattenoptik zur Untersuchung des Zerreißvorgangs von Platten. Diss. Univ. Freiburg 1964.
- [8] FÖPPL, L.: *Drang und Zwang*. Bd. 3. Leipzig: Leibniz 1947.
- [9] WOLF, H.: *Spannungsoptik*. Ein Lehr- und Nachschlagebuch für Forschung, Technik und Unterricht. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1961. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 490.]
- [10] SNEDDON, N. I.: The distribution of stress in the neighbourhood of a crack in an elastic solid. *Proc. Phys. Soc. (London)* **187** (1946) S. 229–260.
- [11] KERKHOF, F.: Zur optischen Prüfung von Glasscheiben mit unebenen Oberflächen. *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. 369–379.
KERKHOF, F.: Optische Wirkungen von Flachglas mit unebenen Oberflächen. *Glastechn. Ber.* **25** (1952) S. 71 bis 83.
- [12] MANOGG, P.: Schattenoptische Messung der spezifischen Bruchenergie während des Bruchvorganges bei Plexiglas. In: J. A. PRINS (Hrsg.): *Physics of non-crystalline solids*. Amsterdam: North-Holl. Publ. Co. 1965. S. 481–490. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 467.]
- [13] MANOGG, P.: Die Untersuchung des Zerreißvorgangs einer Plexiglasplatte mit Hilfe einer schattenoptischen Anbohrmethode. *Fracture Mech.* **2** (1966). (In Vorbereitung.)
- [14] MANOGG, P.: Kinematografische Untersuchung der Wirkung von Druckwellen auf einen zylinderförmigen Tunnel am Modell von Platte und Kreisloch. *Wiss. Ber. Ernst-Mach-Inst. Nr. 13*. Freiburg (Brsg.): 1963. (43324)

DK 666.11.019.245:543.422.2

Untersuchung kugeliger Einschlüsse im Flachglas mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde

VON KARL WOHLLEBEN, Bonn, HUBERT WOELK, Porz, und KAMILLO KONOPICKY, Bonn

(Mitteilung aus dem Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie, Bonn, und dem Laboratorium der Spiegelglaswerke Germania, Porz)

(Eingegangen am 29. Januar 1966)

Zwei Typen von Fehlern, die bei der Herstellung von Flachglas auftreten können, werden untersucht. Da die herkömmlichen Untersuchungsmethoden nicht zur Klärung der Natur der kugeligen Fehler führen, kommt die Elektronenstrahlmikroanalyse zum Einsatz. Die Untersuchungen werden entgegen der sonst üblichen Präparation der Proben bei der einen Einschlusart an nicht ebenen Bruchflächen vorgenommen. Auf Grund der Ergebnisse müssen die in der Literatur über diese Glasfehler gemachten Angaben ergänzt werden.

Die Identifizierung von Inhomogenitäten im Glas ist erforderlich, wenn der Ursprung eines Fehlers bei der Beobachtung der Schmelze nicht zu erkennen ist, seine Entstehung also durch geeignete Maßnahmen nicht verhindert werden kann.

Da bei der kontinuierlichen Wannenschmelze in den großen Öfen der Flachglasindustrie stündlich bis zu 12 t Glas erschmolzen und verarbeitet werden und Inhomogenitäten gleich welcher Art nicht nur die Qualität des Fertigproduktes mindern, sondern auch im Falle der Weiterverarbeitung den Produktionsablauf empfindlich stören können, kommt es bei der Identifizierung der Kernfehler sowohl auf die Zuverlässigkeit der Bestimmung, als auch auf die Schnelligkeit an.

Die zur Zeit gebräuchlichen Methoden zur Identifizierung von kristallinen Einschlüssen im Glas sind zur vollständigen Aufklärung der Zusammensetzung der Fehler mitunter unzureichend, wie das Beispiel der hier untersuchten, zwar bekannten [1, 2], aber in ihrer Zu-

sammensetzung nicht restlos geklärten, kugeligen Einschlüsse zeigt. Mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse (EMA) gelang es innerhalb sehr kurzer Zeit und mit hinreichender Genauigkeit, Aufklärung über die Zusammensetzung der Einschlüsse zu erhalten.

1. Problemstellung

TAYLOR und HILL beschreiben in ihrer Monografie „Identifizierung von Steinchen im Glas“ [2] zwei Arten von kugeligen Einschlüssen im Glas. Im ersten Fall handelt es sich um größere graue Kugeln, die aus metallischem Silicium bestehen. Sie sind entstanden durch Reduktion des SiO_2 in der Schmelze. Als Ursache der Reduktion wurden Aluminium oder aluminiumhaltige Metalle angegeben, die mit den Scherben in den Ofen gelangen.

Die Kügelchen der zweiten Art sind kleiner als die Si-Kugeln, gelblich glänzend, treten äußerst selten auf und sollen aus metallischem Nickel bestehen. Als Ent-

stehungsherd werden nickelhaltige Werkzeuge genannt, die bei der Schmelze und Verarbeitung des Glases Verwendung finden.

Kugelige Einschlüsse, die denen von TAYLOR und HILL beschriebenen sehr ähnlich waren, wurden auch im Spiegelglas gefunden.

Die „Si-Kugeln“ konnten wegen ihrer Größe (1 bis 2 mm) bereits im unbearbeiteten Spiegelrohglas beobachtet werden. Sie mußten aus dem Band herausgebohrt werden, da das Glas um den Einschluß Sprünge aufwies, die beim beiderseitigen Schleifprozeß unweigerlich zum Bruch des Bandes führen würden.

Die kleinen „Ni-Kugeln“ waren im unbearbeiteten Glas nicht zu finden. Sie können erst im polierten Glas entdeckt werden. Da sie keinen Bruch durch induzierte Spannungen beim Schleifen und Polieren verursachen und auch im polierten Spiegelglas nur sehr schwer gesehen werden können, hat ihre Identifizierung rein theoretisches Interesse. Weil diese Kugeln jedoch so klein sind, daß ihre einwandfreie Identifizierung mit Hilfe der klassischen Methode Schwierigkeiten bereitet, wurde die EMA für die Untersuchung dieser Einschlüsse eingesetzt.

Zunächst sei jedoch beschrieben, aus welchen Gründen die Identifizierung mit den üblichen Methoden nicht vollständig gelang.

3. Untersuchungsverfahren

3.1. Mikroskopische Untersuchung

Bei der mikroskopischen Prüfung konnte nur die Form, die Größe und die Farbe der kugeligen Einschlüsse bestimmt werden. Es wurde bestätigt, daß es sich um metallisch glänzende, in Farbe und Größe unterschiedliche Einschlüsse handelt, und zwar um kleine gelblich-schwarze (Durchmesser 0,1 bis 0,2 mm) und größere blauschwarz metallisch glänzende Kügelchen (Durchmesser 1 bis 2 mm). Mehr ließ sich bei der mikroskopischen Prüfung nicht erkennen.

3.2. Naßchemische Untersuchung

Die kleineren Kugeln konnten der naßchemischen Analyse nicht zugänglich gemacht werden, da bei der geringen Anzahl der gefundenen Kugeln zu wenig Material für die normale naßchemische Analyse zur Verfügung stand.

Die größeren Kugeln ließen sich mit normalen Lösungsmitteln wie Salz- und Salpetersäure nicht auflösen. Auch andere in der Silicatanalyse gebräuchliche selektive Aufschlußmethoden versagten. Es wurde daher auf die Durchführung der chemischen Analyse verzichtet.

3.3. Röntgenmineralanalyse (Röntgenbeugung)

Für die Röntgenmineralanalyse der Kügelchen stand wie im Falle der naßchemischen Untersuchung nicht genügend Material zur Verfügung.

Die Debye-Scherrer-Aufnahme der großen Kugeln zeigte in Übereinstimmung mit den Literaturangaben die Linien des metallischen Siliciums und sehr schwach und undeutlich einige Linien, die aber nicht identifiziert werden konnten.

3.4. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Trotz der hohen Nachweisempfindlichkeit läßt sich bei so kleinen Einschlüssen keine Analyse vornehmen,

da die den Einschluß umgebende Matrix gleichzeitig mit angeregt wird. Es lassen sich nur die Elemente mit Sicherheit analysieren, die in der Matrix nicht vorhanden sind. Beim Standard wird ferner auf eine wesentlich größere Fläche, d. h. Volumen des Elementes, bezogen, als beim Einschluß. So konnte in den großen Kugeln kein Element gefunden werden, welches nicht auch schon im Glas vorhanden war. In den kleinen Kugeln wurde zusätzlich zu den Glasbestandteilen Nickel nachgewiesen.

Es ist daher verständlich, daß alle genannten Untersuchungsmethoden nicht zur restlosen Klärung der Natur der Einschlußsubstanz führten. So hat z. B. die Mikroskopie nur die Form, Farbe und Größe der Einschlüsse gezeigt. Bei der Naßchemie konnten nur Aussagen über das Lösungsverhalten gemacht werden. Mit Hilfe der Röntgenbeugung lassen sich nur solche Kristallarten nachweisen, die in ausreichender Menge vorhanden sind. Kristalline Komponenten des Einschlusses unterhalb einer gewissen Nachweisgrenze lassen sich nicht mehr erfassen. Bei den sehr kleinen Einschlüssen, die zudem noch Elemente enthalten, die auch im Glas auftreten, führt auch die RFA nicht zur Klärung der chemischen Zusammensetzung. Aus diesen Gründen wurde die Elektronenstrahlmikroanalyse (EMA) eingesetzt.

4. Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse (EMA)

4.1. Aufnahmebedingungen

Für die Untersuchungen stand eine Elektronenstrahlsonde vom Typ Cambridge Microscan IIa zur Verfügung. Mit ihrer Hilfe können zylindrische Proben bis 25 mm Durchmesser untersucht werden. Da die Elektronenstrahlmikroanalyse in den letzten Jahren eine starke Verbreitung gefunden hat, sind das Prinzip der Sonde und die Untersuchungsmethoden allgemein bekannt. Aus diesem Grund soll auf die Wiedergabe apparativer Einzelheiten verzichtet werden. Es erscheint jedoch notwendig, auf einige Besonderheiten hinzuweisen, die bei Nichtbeachtung sehr leicht zu Fehlern bei der quantitativen Analyse führen.

Der im Mittel auf etwa 1 μm Durchmesser gebündelte Elektronenstrahl, der mit Hilfe des Ablensystems in x- und y-Richtung die Probenoberfläche rasterförmig abtastet, ermöglicht zwar im Elektronenbild, d. h. im Bild, das durch die rückgestreuten Elektronen aufgebaut wird, eine Auflösung in der gleichen Größe. Im Röntgenbild kann sie jedoch wegen der Größe des Anregungsbereiches, der von der mittleren Ordnungszahl der Elemente der Probe abhängig ist und dem Aufnahmewinkel (take off) von 20° nicht erreicht werden. Bei Einschlüssen unter 5 μm ist daher mit Abweichungen bei der quantitativen Analyse zu rechnen, weil durch die Matrix, wenn sie das gleiche Element ebenfalls enthält, Überstrahlungen auftreten können, bzw. Probenvolumen und Standardvolumen nicht vergleichbar sind.

Die Messung der Röntgenquanten erfolgt in der gleichen Weise wie bei der Röntgenfluoreszenzanalyse. Die Korrektur der erhaltenen Meßwerte ist jedoch etwas komplizierter als dort, da hier mit Direktanregung gearbeitet wird und neben der Fluoreszenzanregung die Absorption, die Elektronendiffusion und die Elektronenrückstreuung zu berücksichtigen sind.

Die Proben sollen wegen des flachen Aufnahme-winkels eine ebene, möglichst gut polierte Oberfläche besitzen. Zur Vermeidung von Aufladungen muß die Oberfläche leitend sein, was in vielen Fällen eine Bedampfung mit Kohlenstoff oder Metallen notwendig macht.

4.2. Untersuchung der größeren Kugeln

Die Präparation der größeren Kugeln konnte in der üblichen Weise vorgenommen werden. Die Untersuchungsergebnisse sind in den Bildern 1a bis 1d zusammengefaßt.

Man erkennt in Bild 1a (Elektronenbild) bei etwa 200facher Vergrößerung eine ziemlich rauhe Ober-

bezeichneten Linie und Intensität einer Siliciumstandardprobe (100% Silicium) aufgenommen. Bei der Beurteilung dieses Bildes ist zu berücksichtigen, daß der Scan eigentlich in einer senkrechten Linie geführt werden müßte, um die Fokussierungsbedingungen des Spektrometers zu erfüllen. Da aber dann die Zuordnung bei Mehrfachaufnahmen schwierig ist, wurde diese kleine Ungenauigkeit in Kauf genommen. Ferner ist die Intensität am Standard nicht so stark schwankend, da eine Metallprobe naturgemäß besser geschliffen und poliert werden kann.

Der Einschluß besteht nicht nur aus Silicium, wie bisher angenommen, sondern er enthält auch kleine Ausscheidungen von Ferrosilicium, was erklärt, daß bei

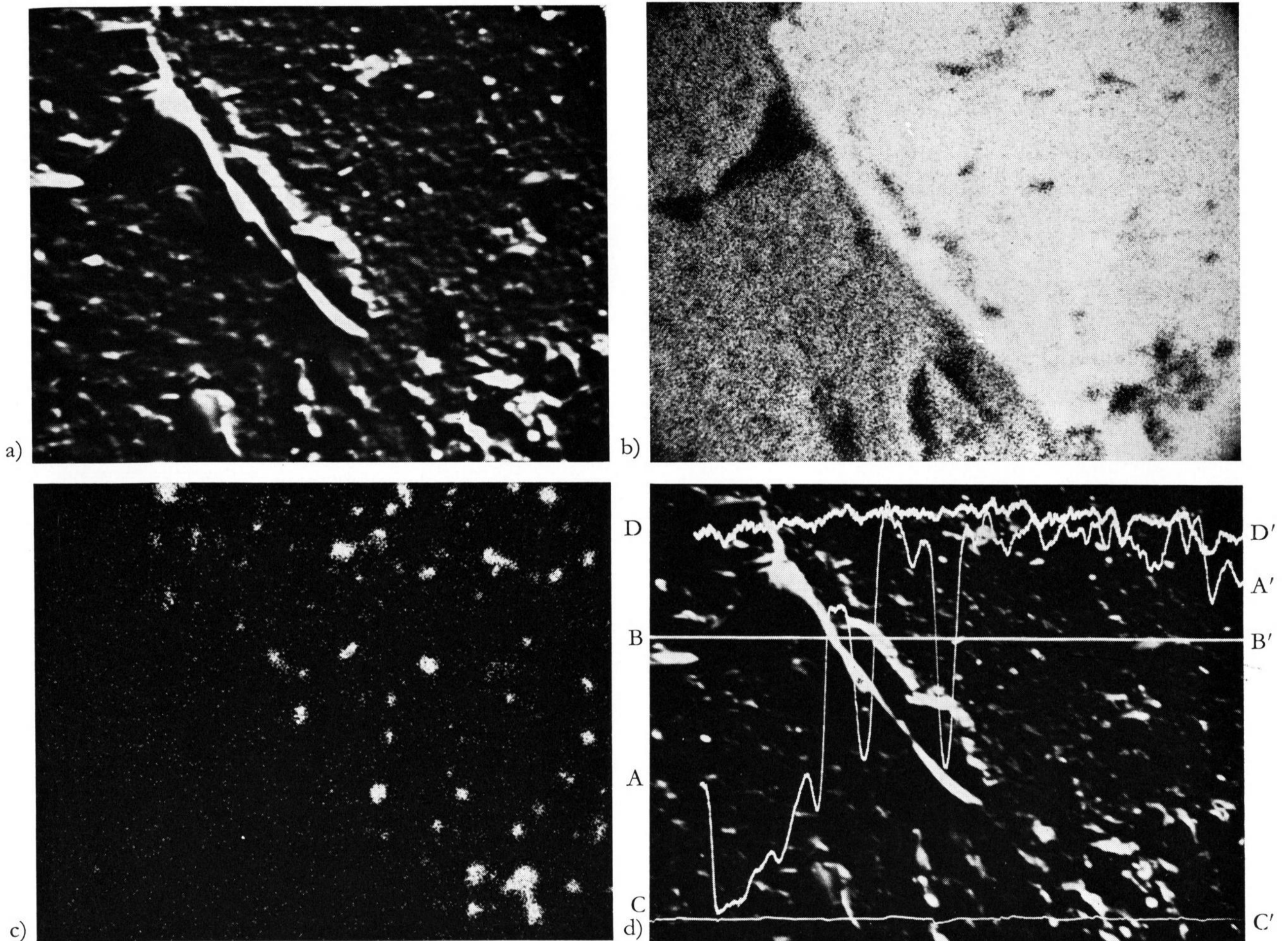


Bild 1. Silicium-Einschluß im Glas.

a. Elektronenbild. b. Verteilung von Silicium. c. Verteilung von Eisen. d. Konzentrationsprofil für Silicium (A-A⁺), mit Elektronenbild, Weg des Sondenstrahls (B-B⁺), Nullintensität für Silicium (C-C') und 100%-Linie für Silicium (D-D').
Vergr. 200fach.

fläche. Da der Einschluß einen Durchmesser von etwa 2 mm besaß, zeigt das Bild nur einen Ausschnitt an der Grenzfläche. Bild 1b gibt an der gleichen Stelle die Verteilung von Silicium wieder, die einige Leerstellen zeigt. Die wegen der hohen Siliciumkonzentration nur kurz belichtete Aufnahme läßt nicht erkennen, daß der Siliciumpegel in diesen Stellen nicht auf Null heruntergeht. Das hier mit dem Silicium auftretende Element ist Eisen (Bild 1c). Bei der folgenden Aufnahme wurde übereinander Elektronenbild, Lage der Scan-Linie, Nulllinie für das Silicium, Siliciumintensität längs der

den Lösungsversuchen kein Eisen im Lösungsmittel nachzuweisen war. Durch eine quantitative Messung (Punktmessung) an diesen Stellen konnte dies bestätigt werden.

Die Messung ergab für Silicium 34 Impulsprozente, für Eisen 41,2 Impulsprozente. Da Silicium im Überschuß vorhanden ist, kommt als mögliche Verbindung nur ein siliciumreiches Ferrosilicium infrage.

Für Fe_2Si_5 mit der theoretischen Zusammensetzung von 55,7% Si und 44,3% Fe ergeben sich bei Berücksichtigung aller notwendigen Korrekturen nach BIRKS [3]

Erwartungswerte von 26% Silicium und 43,2% Eisen. Für diese einfache quantitative Bestimmung gibt dieses Korrekturverfahren ausreichende Genauigkeit.

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß bei der quantitativen Analyse sehr kleiner Einschlüsse Vorsicht

am Platz ist. Es ist hier sehr leicht möglich, daß vom umgebenden Silicium zusätzlich Intensität gemessen wurde. Da der Eisenwert durch Absorption nur sehr wenig beeinflußt wird (ungefähr 1% weniger), kann ein Gehalt von 42,3% Eisen angenommen werden. Damit wären dann 57,7% Silicium als Rest vorhanden, da kein drittes Element anwesend war. Diese Verbindung liegt nahe am Eutektikum [4].

Wie jedoch aus dem Verteilungsbild für Eisen ersichtlich ist, liegt der Gehalt dieser Fe-Si-Verbindung sehr niedrig, und es ist daher verständlich, daß der geringe Gehalt bei der Röntgenbeugungsanalyse nicht nachgewiesen werden konnte.

4.3. Untersuchung der kleineren Kugeln

Es war nicht möglich, die Präparation der Probe in der üblichen Weise vorzunehmen, da die kleinen Kugeln beim Anschleifen aus dem Glas herausgerissen wurden. Wird das Glas jedoch an der Einschlußstelle gebrochen, so wird die Kugel nicht herausgerissen, sondern bleibt in der Bruchfläche, wobei ein Teil der Kugel aus der Bruchfläche herausragt.

Diese Kugelkalotte kann, obwohl sie keine ebene Fläche darstellt, mit der Mikrosonde untersucht werden. Es muß jedoch bei der Begutachtung der Bilder berücksichtigt werden, daß durch die Kugelform bei dem flachen Aufnahmewinkel ein Schatten entsteht (Bild 2a).

Wie bereits erwähnt, war mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse Nickel im Einschluß gefunden worden. Die Bestätigung dieser Feststellung zeigt die Nickelverteilung in Bild 2b. Die quantitative Analyse ergab einen Nickelgehalt von 63%. Bei der qualitativen Übersichtsanalyse wurde als zweites Element Schwefel gefunden (Bild 2c). Diese Art Einschluß besteht also aus NiS mit einem geringen Überschuß an Schwefel (NiS enthält 64,7% Ni) und nicht aus metallischem Nickel, wie in der Literatur angegeben ist.

5. Zusammenfassung

Die Untersuchung der kugeligen Einschlüsse in Flachglas mit den bekannten Methoden konnte keine restlose Aufklärung über die Zusammensetzung geben. Erst durch den Einsatz der EMA ließen sich die beiden Einschlußarten identifizieren und analysieren.

Die großen, metallisch glänzenden, kugeligen Einschlüsse bestehen aus Silicium mit einem sehr geringen Anteil von fein verteiltem Ferrosilicium.

Die kleineren gelblich-schwarzen Fehler sind Nickelsulfidkügelchen. Entgegen der sonst üblichen Präparation werden die letztgenannten Einschlüsse an einer Bruchfläche des Glases untersucht, wobei nicht nur eine qualitative sondern auch eine quantitative Analyse möglich war.

6. Schrifttum

- [1] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Glastechnische Fabrikationsfehler. Eine pathologische Technologie des Werkstoffes Glas. 2. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1959. S. 239. [Ref. Glastechn. Ber. 32 (1959) S. 262.]
- [2] TAYLOR, H. E. und HILL, D. K.: The identification of stones in glass. Sheffield: The Glass Delegacy of the University Sheffield 1952. S. 5. [Ref. Glastechn. Ber. 26 (1953) S. 221.]
- [3] BIRKS, L. S.: Calculation of x-ray intensities from electronprobe specimens. J. appl. Phys. 32 (1961) S. 387–390.
- [4] WEFERS, X.: Über den Zerfall der Ferrosilicium-Legierungen. Das Teilsystem FeSi-Si. Metall, Z. f. Techn., Ind. u. Handw. 17 (1963) S. 446–451. (43598)

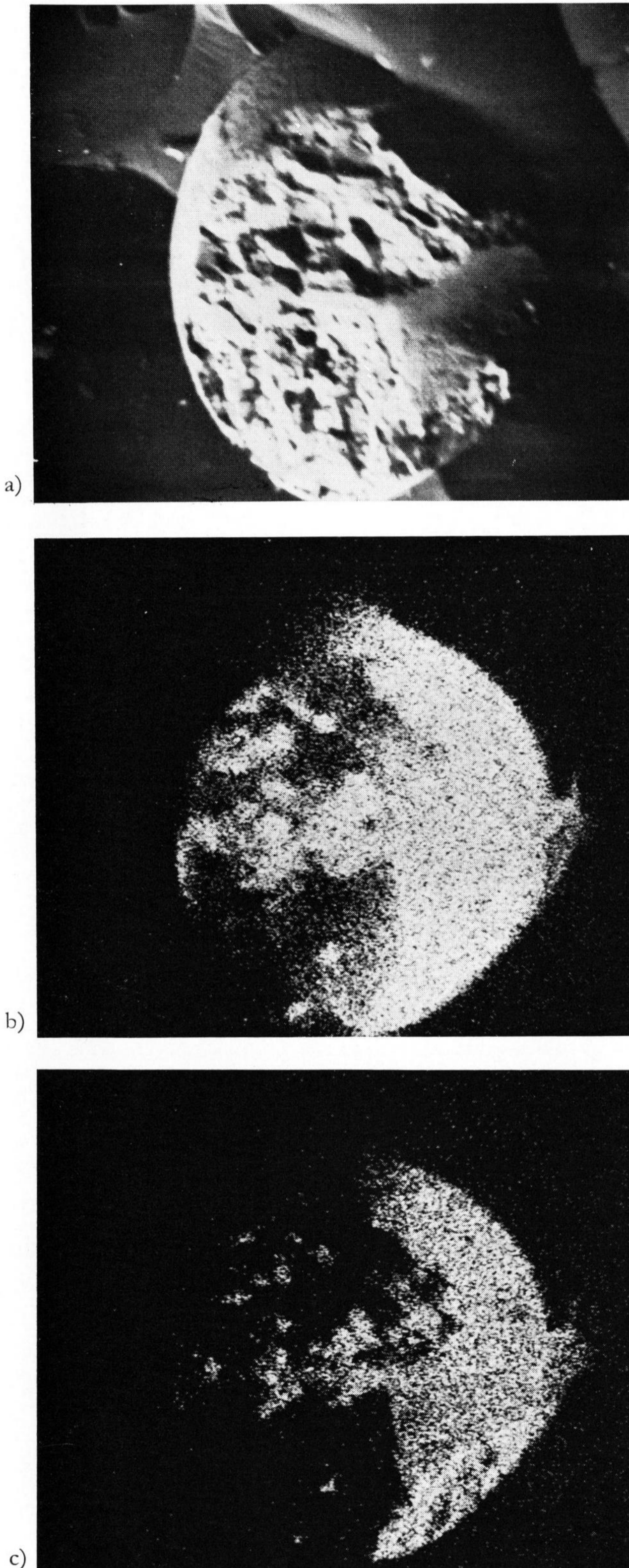


Bild 2. Nickelsulfid-Einschluß im Glas.

a. Elektronenbild. b. Verteilung von Nickel. c. Verteilung von Schwefel.

Vergr. 200fach.