

## Glasklare Qualität

### Polarisationsmikroskopie in der Glasproduktion

*Klaus-Peter Martinek, München*

*Anja Schué, Leica Microsystems, Wetzlar, Deutschland*

Was wäre ein edler Tropfen ohne ein hochwertiges Glas? Schon die Römer wussten kunstvoll geformte Trinkgläser herzustellen, und im Mittelalter war das reine Glas der venezianischen Glasmacher weltberühmt. Als einer der ältesten Werkstoffe der Menschheit wird Glas heute in vielen Bereichen verwendet – auch die Lichtmikroskopie wäre ohne optische Spezialgläser nicht möglich – und muss dabei höchsten Qualitätsansprüchen genügen. Für die Qualitätssicherung in der Produktion von Flachglas, Hohlglas und Pressglas ermöglicht die Polarisationsmikroskopie eine preisgünstige und schnelle Diagnose kristalliner Einschlüsse. Die Untersuchung kann dabei zumeist ohne zeitaufwändige Probenpräparation und zerstörungsfrei erfolgen. So steht die Probe gegebenenfalls für weitere analytische Verfahren wie Mikrosonde oder Röntgendiffraktometrie zur Verfügung.

Die moderne Silikatglasproduktion läuft immer auf ähnliche Art und Weise ab. Eine Rohstoffmischung wird mit einem mehr oder weniger großen Anteil Altglas entweder aus dem betriebsinternen oder einem externen Scherbenkreislauf in einem Schmelzaggregat bei ca. 1450 bis 1500 °C geschmolzen. Zum Schutz vor der aggressiven, heißen Glasschmelze sind die Schmelzaggregate mit speziellem, feuerfestem Steinmaterial ausgekleidet. Sobald das Glas ausreichend homogenisiert ist, gelangt es zu den Verarbeitungsmaschinen, die dann entweder Flachglas, Hohlglas, Pressglas oder Rohrglas produzieren.

### Kristalline Glasfehler

Obwohl Silikatgläser sich in Zusammensetzung und Eigenschaften deutlich unterscheiden können, ähneln sich mögliche Fehler in Ursache und Art. Neben gasförmigen Einschlüssen (Blasen) spielen kristalline Glasfehler im Produktionsalltag eine große Rolle. Eine schnelle Fehlerzuordnung ist entscheidend, um entsprechende Maßnahmen einleiten zu können. Nach ihrer Herkunft lassen sich folgende kristalline Glasfehler unterscheiden:

- schwer schmelzende Verunreinigungen der Rohstoffe und Altscherben
- nicht aufgeschmolzene Rohstoffkomponenten
- Korrosionsrelikte des feuerfesten Steinmaterials
- Entglasungsprodukte

## Schnelle und sichere Fehlerdiagnose

Meist erfolgt die Fehlererkennung unmittelbar im Anschluss an den Produktionsprozess, entweder durch automatische Kontroll- und Sortiersysteme oder durch manuelles Sortieren nach visueller Inspektion. Normalerweise lassen sich hier bereits kristalline Einschlüsse von Gasblasen und Verarbeitungsfehlern unterscheiden. Bei der Probennahme für die mikroskopische Untersuchung ist darauf zu achten, dass eine repräsentative Stichprobe entnommen wird. Bei einem überdurchschnittlichen Fehleranteil empfiehlt es sich, eine hundertprozentige Sortierung über einen definierten Zeitraum, zum Beispiel eine Stunde, eine Schicht oder 24 Stunden auszuwerten.

Aus den selektierten Probenkörpern werden Segmente, die den Einschluss enthalten, mit einem Glasschneider oder der Diamantsäge herausgeschnitten. Die so erhaltenen Glasabschnitte sind im allgemeinen nicht größer als 2 x 2 cm und können ohne weitere Bearbeitung mikroskopisch untersucht werden. Bei größeren „Steinen“, die im Durchlicht opak sind und somit keine strukturellen Details erkennen lassen, kann ein Anschleifen des Fehlers und die Untersuchung im auffallenden Licht die Diagnose erleichtern. Kleinere Einschlüsse in Glasknoten sind oftmals durch die Linsenwirkung des Glaswulstes nicht scharf zu stellen. Abhilfe bietet hier das Bedecken des Knotens mit einer Immersionslösung, die auf den Brechungsindex des Glases abgestimmt ist (Abbildung 1).

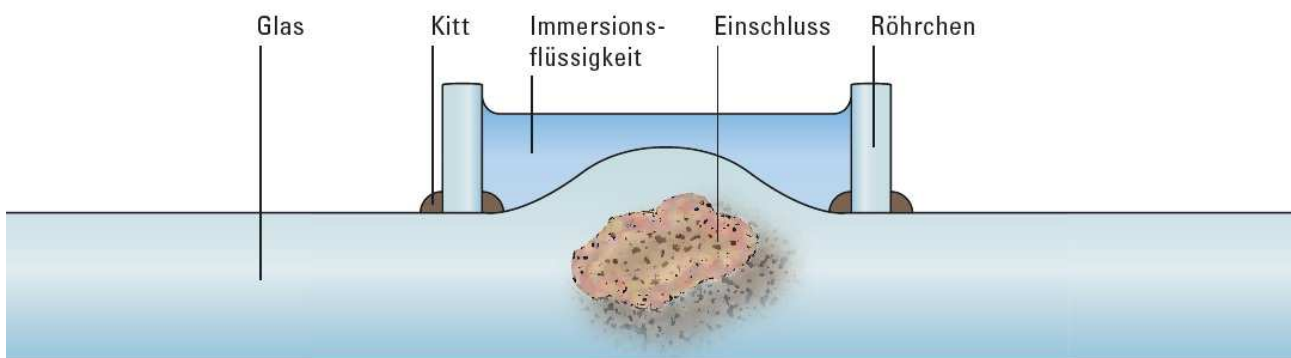


Abbildung 1: Optische Ausschaltung der Linsenwirkung eines Glasknotens durch Immersion in einem aufgekitteten Rohrstück (Grafik nach [1], Bild 3.63)

## Mikroskopische Ausrüstung für die Glasuntersuchung

Mit der hier beschriebenen mikroskopischen Ausstattung können darüber hinaus auch quantitative polarisationsoptische Bestimmungen durchgeführt werden. Diese Analysen erfordern allerdings die Anfertigung von planen Schliffpräparaten definierter Dicke [1, 2, 3]:

Polarisationsmikroskop (Leica Microsystems, Wetzlar) mit:

- Durchlicht Hellfeld, Polarisation
- Lambdaplatte
- Auflicht Hellfeld, Polarisation
- Schrägem Auflicht (Kaltlichtleuchte, 2-/3-armiger, flexibler Lichtleiter)
- Weitfeldokulare HC Plan10x (22)

Objektive, bevorzugt mit extra großem Arbeitsabstand:

- HC PL Fluotar 5x/0.15/- (12,0 mm)
- HC PL Fluotar Pol 10x/0.30/- (11,0 mm)
- N Plan L 20x/0.40/0 (10,8 mm)
- N Plan L 50x/0.50/0 (8,2 mm)

Objektiv C Plan Pol 40x/0.65/0.17

Für die zerstörungsfreie Diagnose der oftmals mehrere Millimeter unter der Glasoberfläche liegenden Defekte sind bei höheren Vergrößerungen die L-Objektive mit extra großem Arbeitsabstand optimal. Das relativ selten benötigte 40x Pol-Objektiv mit Deckglaskorrektur wird neben dem 10x Pol-Objektiv für quantitative polarisationsoptische Messungen an Dünnschliffpräparaten und speziell für konoskopische Untersuchungen eingesetzt. Für die Bilddokumentation wird eine Digitalkamera Leica DFC420 und das Software-Paket Leica Application Suite (LAS) eingesetzt.

### **Charakteristische Kristallformen**

Die am Mikroskop flexibel einstellbare und kombinierbare Beleuchtungstechnik von Durchlicht, Auflicht, schräger/schiefer Beleuchtung und Polarisationskontrast liefert umfassende Informationen über Form, Farbe, optische Eigenschaften, den im Glas erzeugten Spannungszustand sowie gegebenenfalls Auflösungserscheinungen und Kontaktreaktionen der kristallinen Glaseinschlüsse. Vor allem bei Rekristallisationen und Entglasungsprodukten weisen die Einschlüsse meist charakteristische Kristallformen auf, die eine schnelle Diagnose ermöglichen.

Im *Durchlicht Hellfeld* können Form und Farbe sowie der relative Brechungsindex im Vergleich zum umgebenden Glas anhand des Reliefs des Einschlusses bestimmt werden. Durch Dezentrieren des Kondensors oder Einbringen von Sektorenblenden lässt sich eine *schiefe Beleuchtung* realisieren, die zu einer deutlichen Kontraststeigerung führt. So treten Schlieren im Glas, die bei optimal eingestellter Köhlerscher Beleuchtung nahezu unsichtbar sind, sehr plastisch in Erscheinung.

Im *Durchlicht Polarisationskontrast* (exakt gekreuzte Polarisationsfilter) lassen sich isotrope und anisotrope Materialien unterscheiden, bei idiomorphen Kristallen lässt sich die Auslöschungstellung bestimmen und unter Benutzung des Hilfsobjektes 1. Ordnung (Lamba-Platte) die Größe der Doppelbrechung abschätzen.

Die Kontrastverfahren *Auflicht Hellfeld* und *Auflicht Polarisationskontrast* sind nur für an der Glasoberfläche liegende Fehler oder angeschliffene Proben anwendbar, da bei unter der Oberfläche liegenden Fehlern das Licht größtenteils an der Glasdeckschicht reflektiert bzw. gestreut wird. *Schräges Auflicht* in Kombination mit Durchlicht führt zu einer Kontraststeigerung, um Oberflächendetails und Farbe von opaken Einschlüssen sichtbar zu machen.

## Beispiele für kristalline Einschlüsse im Glas

### Zinnoxid (SnO<sub>2</sub>):

Elektroden für die elektrische Beheizung von Schmelzaggregaten, z.B. für die Bleikristallfertigung, bestehen aus schwer schmelzendem Zinnoxid. Bei Überlastung der Elektroden kann es zu Abplatzungen des Elektrodenmaterials kommen. Die Glasfehler zeigen sich als charakteristische Aggregate von blauen, xenomorphen Körnern (primäres Zinnoxid). Bei längerer Verweildauer im Schmelzaggregat bei hohen Temperaturen lösen sich diese Körner im Glas vollständig auf und bilden einen sogenannten Knoten. Wird dieser Fehler in Bereiche niedrigerer Temperatur verlagert, kommt es zur Auskristallisation von langprismatischen Zinnoxid-Kristallen (sekundäres Zinnoxid). Diese bilden je nach Kristallisationsgeschwindigkeit dünne Nadeln (Abbildung 2) oder filzartige Aggregate (Abbildung 3).

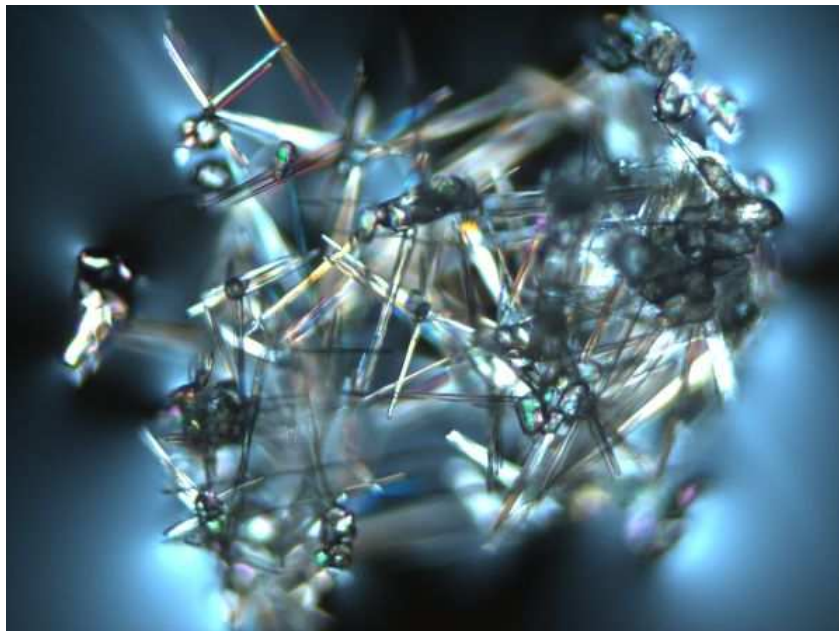


Abbildung 2: Blaues körniges Zinnoxid als Relikt neben nadelförmigem Rekristallisationsprodukt. Glaseinschluss mit starker Spannungsdoppelbrechung im umgebenden Glas, Durchlicht Polarisationskontrast, HC PL Fluotar 10x Pol, Bildbreite: 1 mm.  
(Abbildungen 2 bis 7: Klaus-Peter Martinek)

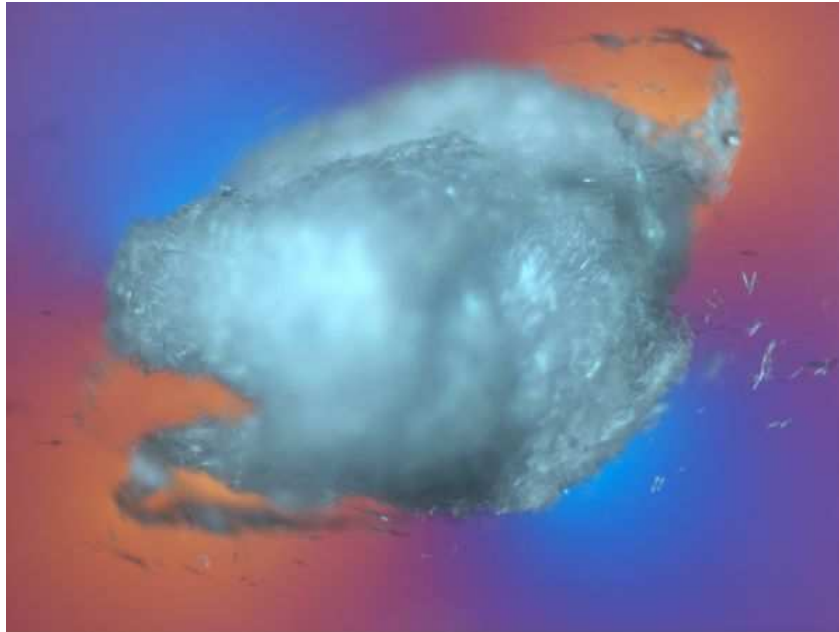


Abbildung 3: Filzartiges Aggregat aus rekristallisiertem Zinnoxid. Glaseinschluss mit starker Spannungsdoppelbrechung im umgebenden Glas, Durchlicht Polarisationskontrast + Lambda Platte + schräges Auflicht, HC PL Fluotar 10x Pol, Bildbreite: 1 mm.

### Zirkonoxid ( $ZrO_2$ ) und Korund ( $Al_2O_3$ ):

Zirkonoxid ist neben Korund wesentlicher Bestandteil der hochtemperaturbeständigen Feuerfeststeine, mit denen die in der Glasindustrie üblichen Schmelzaggregate ausgemauert sind (Abbildung 4). Dieses Material ist besonders widerstandsfähig und löst sich unter normaler Belastung nur langsam und „gutmütig“ auf. Tritt nun unter den kristallinen Glasfehlern vermehrt Zirkonoxid in Erscheinung, kann dies ein Hinweis auf eine lokal verstärkte Korrosion, z.B. durch thermische Überlastung oder zu starke Strömung sein. Zirkonoxid kommt dabei gemeinsam mit Korund im ursprünglichen Verbund als kleine weiße Steine vor oder bildet über den Zwischenschritt der vollständigen Lösung und anschließenden Rekristallisation charakteristische dendritische Kristalle (Abbildung 5).  $Al_2O_3$  ist leichter in der Glasschmelze löslich und bildet dabei die ebenfalls unerwünschten Glasknoten und Schlieren. Manchmal findet sich Korund in gerundeten Körnern, die zahlreiche Einschlüsse aufweisen können (Abbildung 6). Hierbei handelt es sich ebenfalls meist um Komponenten feuerfester Steine. Korund kann auch als Verunreinigung der Rohstoffe oder aus dem Scherbenkreislauf in die Schmelze gelangen.



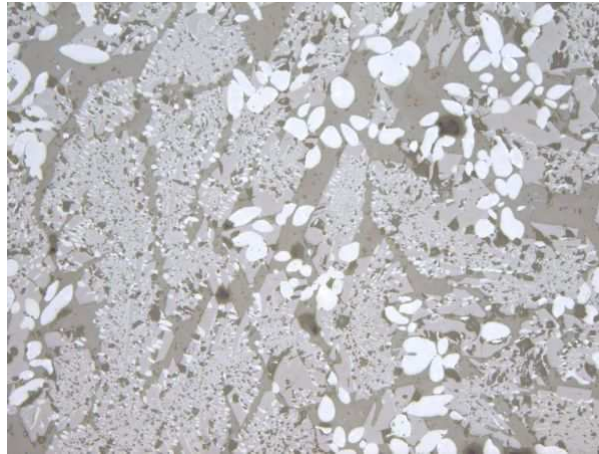


Abbildung 4: Hochtemperaturbeständiger Feuerfeststein aus Korund (hellgraue Leisten) und Zirkonoxid (weiße eiförmige Einschlüsse). Polierter Anschliff im Auflicht, HC PL Fluotar 10x Pol, Bildbreite: 1 mm.

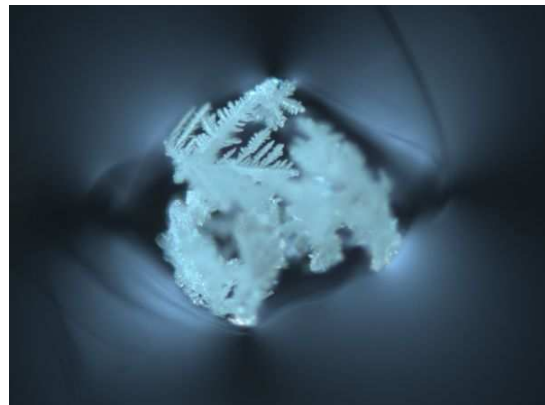
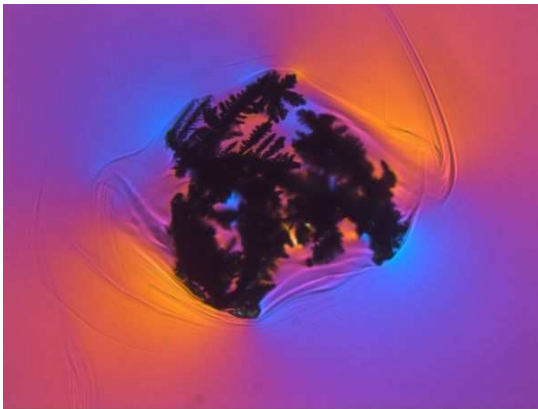


Abbildung 5a/b: Rekristallisiertes Zirkonoxid bildet charakteristische Kristallaggregate in einem Knoten. Glaseinschluss mit starker Spannungsdoppelbrechung im umgebenden Glas, oben: Durchlicht Polarisationskontrast + Lambda Platte, unten: Durchlicht Polarisationskontrast + schräges Auflicht, HC PL Fluotar 5x, Bildbreite: 2 mm.

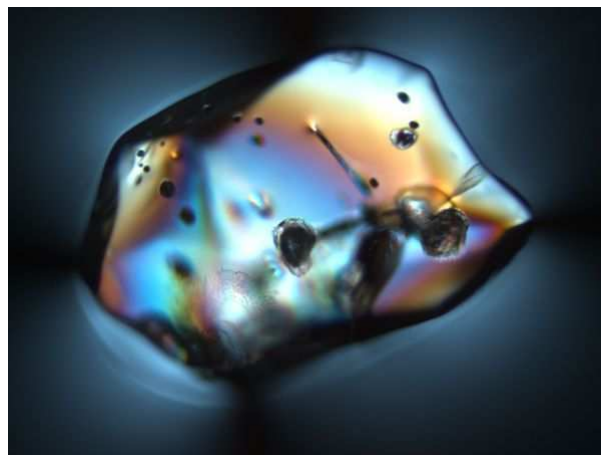


Abbildung 6: Primärer Korund mit zahlreichen Einschlüssen. Glaseinschluss mit starker Spannungsdoppelbrechung im umgebenden Glas, Durchlicht Polarisationskontrast, HC PL Fluotar 10x Pol, Bildbreite: 1 mm.

## Tridymit/Cristobalit (SiO<sub>2</sub>):

Tridymit, seltener Cristobalit, bildet sich als Entglasungsprodukt aus an SiO<sub>2</sub> angereichertem Glas. Zu dieser Anreicherung kommt es beispielsweise, wenn volatile Komponenten wie Alkalien oder Boroxid aus dem Glas verdampfen. Tridymit bildet charakteristische Kristallaggregate mit 60° Winkeln (Abbildung 7).



Abbildung 7: Tridymit Dendriten in charakteristischer Ausbildung. Glaseinschluss, Durchlicht Hellfeld + schiefe Beleuchtung zur Kontraststeigerung, HC PL Fluotar 10x Pol, Bildbreite: 1 mm.

Als Standardwerk mit vielen typischen Beispielen aus der Praxis der Behälterglasindustrie ist der Farbbild-Atlas der Steinchen und Einschlüsse im Glas jedem zu empfehlen, der das Polarisationsmikroskop für die Qualitätssicherung in der Glasindustrie einsetzen möchte [4]. Die zahlreichen Bildbeispiele decken bereits einen großen Teil der bei der Silikatglasproduktion auftretenden Einschlusstypen ab. Werden spezielle Rohstoffe oder Schmelzverfahren eingesetzt, treten zusätzliche Fehlerarten auf, die anhand der Daten in der weiterführenden Literatur bestimmt werden können [1, 2, 3]. In Zweifelsfällen empfiehlt sich die Absicherung mittels Röntgenmikroanalyse.

## Literatur

- [1] Jebesen-Marwedel, H.: Brückner, R.: Glastechnische Fabrikationsfehler- 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1980, VIII+623 S.
- [2] Clark-Monks, C.; Parker, J.M.: Stones and Cord in Glass.- Society of Glass Technology, Sheffield 1980, VIII+200 S.
- [3] Begley, E.R.: Guide to Refractory and Glass Reactions.- Cahner's Publishing Co., Boston, Mass. 1970, IX+149 S.
- [4] Buchmayer, P. & Buchmayer, G.: Farbbild-Atlas der Steinchen und Einschlüsse in Glas (Colour Picture Atlas of Stones and Inclusions in Glas).- 2.Aufl., Oberland Glas AG, Bad Wurzach 1996, 59 S.