

Optimierung der chemischen Einflüsse bei der mechanischen Politur von Glas

**Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben in Zusammenarbeit mit der
Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschung e.V.**

**Institut für Gesteinshüttenkunde
Fraunhofer Institut für Produktionstechnologie**

Forschungsvorhaben: 12063 N
Laufzeit: 01.05.1999 – 31.07.2001

Berichtersteller: Prof. Dr. rer. nat. Reinhard Conradt
Dipl.-Ing. Ulf Dahmann
Dipl. chem. Sonja-Michaela Groß

Prof. Dr.-Ing. Fritz Klocke
Dipl.-Ing. Stefan Hambücker

Aachen, September 2001

(Prof. Dr. R. Conradt)

(Prof. Dr. F. Klocke)

Inhalt

Inhalt 1

1. Forschungsthema..... 2

2. Ausgangssituation..... 2

Abtragshypothese..... 3

Fließhypothese..... 3

Chemische Hypothese..... 3

Die Reib-Verschleiß-Hypothese..... 3

3. Experimentelles 4

3.1. Glasmaterialien und Werkstückgeometrie 4

3.2. Die Poliermaschine und ihre Einstellungen..... 6

3.3. Poliermittel und Poliermittelträger 6

4. Chemische Einflußgrößen und ihre Untersuchung im Projekt 7

4. Mechanische Einflüsse und ihre chemische Interpretation..... 12

5. Poliermittel auf CeO₂-Basis 13

6. Chemische Stabilität der Gläser..... 16

6.1. Auflösungsverhalten der Gläser 16

6.2. H-Profile in polierten Gläsern und ihr Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften²⁵

7. Suspensionsverhalten während des Polierprozesses 27

7.1. Suspensionsverhalten in Abhängigkeit von der Prozessdauer..... 27

7.2. Einteilung von Glasgruppen..... 29

7.2.1. BaK4..... 29

7.2.2. BaSF64A 30

7.2.3. FK51 31

7.3. Polierverhalten bei angereicherten Suspensionen..... 33

7.4. Leistungsaufnahme als Prozessparameter 40

8. Oberflächenbelegung und ihre Auswirkung 45

9. Ausblick 51

10. Literatur 52

1. Forschungsthema

Optimierung der chemischen Einflüsse bei der mechanischen Politur von Glas.

2. Ausgangssituation

Das Polieren ist ein zeit- und kostenintensiver Teilschritt bei der Produktion hochwertiger Glasprodukte. Der Prozeß ist von herausragender Bedeutung bei der Herstellung von optischen und feinoptischen Gläsern, wie z.B. Photolinsen. Der eigentliche Polierschritt erfordert je nach Produkt sehr lange Prozesszeiten, die die vorgelagerten Prozessschritte, wie Vor- und Feinschleifen, erheblich übertreffen. Jede Verbesserung des Polierprozesses, die zu einer Verkürzung der Polierzeit bei gleichem Polierergebnis führt, hat somit einen großen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit der Produktion.

Neben der langen Prozessdauer ist der Teilschritt Politur durch eine ausgeprägte Prozessunsicherheit gekennzeichnet. Die Rückweisequoten aufgrund von Formabweichungen und Oberflächendefekten sind hoch. Die erforderlichen Korrekturmaßnahmen zur Behebung von Defekten wirken sich dramatisch auf die Herstellungskosten aus. Eine Verbesserung der Prozeßsicherheit führt direkt zu einer deutlichen Absenkung des Stückkostenpreises.

Der Stand der Poliertechnik ist durch ein über viele Jahrzehnte empirisch erarbeitetes Optimum gekennzeichnet. Verbesserungen, die die Unternehmen der Branche gegenüber einer wachsenden internationalen Konkurrenz nachhaltig stärken könnten, setzen aber das Verständnis der im Wirkspalt zwischen Polierwerkzeug und Werkstück ablaufenden Vorgänge voraus.

Zum Verständnis des Poliervorganges werden in der Literatur [1,2] verschiedene Hypothesen diskutiert, die im folgenden skizziert sind:

Abtragshypothese

Die Abtragshypothese versteht den Poliervorgang als eine Fortsetzung des Schleifprozesses. Dabei bilden sich unter mechanischer Belastung Sequenzen feinsten Riss-Systeme, die parallel zur Oberfläche absplitteln. Die Hypothese wird heute allenfalls noch für die Anfangsphase des Polierens akzeptiert.

Fließhypothese

Die Fließhypothese deutet das Einebnen der Glasoberfläche als ein plastisches Verformen, ein "Verwalken" des Glases unter dem Einfluß lokaler Erwärmung aufgrund von Reibung. Die viskoelastischen Eigenschaften einer chemisch veränderten Glasoberfläche lassen diesen Effekt schon bei relativ kleinen Temperaturerhöhungen durch Politur erwarten. In diesem Zusammenhang sind die im Berichtszeitraum durchgeführten Untersuchungen zum Wassereinbau in die Glasoberfläche während der Politur von Bedeutung. Die Fließhypothese bietet aber keine Erklärung für den beim Polieren beobachteten Stoffabtrag.

Chemische Hypothese

Die chemische Hypothese sieht in Bildung und Abtrag bzw. Auflösung einer durch Wechselwirkung mit Wasser gebildeten Gelschicht den wesentlichen Mechanismus. Das Einebnen von Rauigkeiten wird begünstigt durch die schnellen Umlagerungen chemischer Bindungen in der Gelschicht. Für diese Hypothese spricht die Tatsache, daß rein chemische Politur von Glas (Säurepolitur von Bleikristallglas und Kristallglas) technisch realisiert ist. Auch die Beobachtung, daß Polierschichten zweiteilig aus einer (tieferen) ausgelaugten und einer aufpolierten Zone bestehen, stützt die chemische Hypothese.

Die Reib-Verschleiß-Hypothese

Die Reib-Verschleiß-Hypothese [2] sieht den vorherrschenden Beitrag zur Politur in einer starken Reibhaftung zwischen Polierkorn und Glasoberfläche. Die Bindung Glas/Korn wirkt lokal stärker im Vergleich zur Bindung innerhalb der Glasmatrix, was zu einem Abrieb der oberen Atomlagen des Glases führt. Die Erfahrung, daß bei vie-

len Poliermitteln nur Polierkörner mit einem hohen Grad an kristalliner Fehlordnung, und damit einer erhöhten Reaktivität der Oberfläche, überhaupt zum Polieren geeignet sind, kann als Indiz für diese Hypothese gewertet werden.

3. Experimentelles

3.1. Glasmaterialien und Werkstückgeometrie

Im Projekt wurden 6 Glassorten mit den Bezeichnungen N-BaSF64, N-Lak8, N-SK16, N-FK51, SF6 und KG1 auf ihre Poliereigenschaften untersucht. Die Zusammensetzung der Gläser laut Datensicherheitsblatt der Herstellerfirma SCHOTT Glas ist in Tabelle 1 dargestellt. Die Gläser wurden als Presslinge mit einem Durchmesser von 65 mm angeliefert. Innerhalb des Projektes wurden daraus Werkstücke mit einem Radius von 149.62 mm gefertigt.

Tabelle 1. Zusammensetzungsbereiche der Projektgläser laut Datenblätter der Herstellerfirma SCHOTT Glas.

Komponenten in Masse-%	N-BaSF64	N-LaK8	N-SK16	N-FK51	SF6	KG1
SiO ₂	20-50	1-10	25-35		20-50	1-10
PbO					> 50	
P ₂ O ₅	< 1			10-20		> 51
F				30-40		
B ₂ O ₃	1-10	20-50	10-20			1-10
Al ₂ O ₃			1-10	10-20		11-20
Na ₂ O	1-10				< 1	
K ₂ O	1-10				1-10	
Li ₂ O	1-10			1-10		
MgO	1-10			1-10		1-10
CaO	10-20	1-10		1-10		1-10
SrO	1-10			20-30		
BaO			25-55	10-20		
ZnO		1-10	<1			
TiO ₂	1-10					
ZrO ₂	1-10	1-10	<1			
La ₂ O ₃	1-10	20-50	<1	<1		
Nb ₂ O ₅	1-10	< 1	<1			
Sb ₂ O ₃	< 1	< 1	<1			
As ₂ O ₃					<1	<1
WO ₃			<1			
Fe ₂ O ₃						1-10

Da die Glassorten bei der Herstellerfirma aufgrund von Umweltauflagen umgestellt werden mussten, konnten die Materialien aus dem Vorgängerprojekt nur bedingt genutzt werden. Vor allem BaK4 wurde aus Gründen der Vergleichbarkeit zu vorherigen Erkenntnissen herangezogen. Tabelle 2 zeigt die Zusammensetzungen der Gläser aus dem vorhergehenden Projekt.

Tabelle 2. Zusammensetzungsbereiche der Projektgläser aus dem Vorgängerprojekt laut Datenblätter der Herstellerfirma SCHOTT Glas [1]

Komponenten in Masse-%	BaK4	BaSF64A	KzFSN4	FK51
SiO ₂	> 51	21-50	1-10	
PbO	1-10		21-50	
P ₂ O ₅				1-10
F				> 51
B ₂ O ₃	1-10	1-10	21-50	
Al ₂ O ₃			11-20	11-20
Na ₂ O	1-10	1-10		
K ₂ O	1-10	1-10	< 1.5	
Li ₂ O		1-10		1-10
MgO		1-10		1-10
CaO		11-20		1-10
SrO		1-10		11-20
BaO	21-50	1-10		11-20
ZnO	11-20		< 1	
TiO ₂		1-10		
ZrO ₂		1-10	< 1	
La ₂ O ₃		1-10	1-10	1-10
Nb ₂ O ₅		1-10		

Die Glaswerkstoffe unterscheiden sich erheblich in ihren Poliereigenschaften. So ist das stark fluorhaltige NFK51 wegen seines hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten thermisch sensibler als die übrigen Glassorten. Um die chemischen Einflüsse auf den Prozess eindeutig zu identifizieren, wurde auf Variationen der Maschinenparameter verzichtet. Aus der Erfahrung des Vorgängerprojektes [1] wurde eine geeignete Maschineneinstellung gewählt, mit der alle genannten Linsensorten poliert werden konnten.

3.2. Die Poliermaschine und ihre Einstellungen

Die Polierversuche innerhalb des Projektes wurde auf einer Maschine der Firma LOH OPTIKMASCHINEN AG (Synchrospeed 120 SL) durchgeführt. Die Maschine besitzt zwei lineare und eine rotatorische Achse und kann Werkstücke mit einem Durchmesser von 20 bis 120 mm aufnehmen. Die Werkzeugspindel und die Werkstückspindel sind stufenlos regelbar von 150 bzw. 200 bis 2000 min^{-1} .

Die Kinematik der Maschine beruht auf dem Prinzip der Synchrospeedtheorie. Die Grundüberlegung zu diesem Verfahren ist in einer Geschwindigkeitsbetrachtung zu finden. Bei der richtigen Wahl des Drehzahlverhältnisses zwischen Werkstück und Werkzeug ist die Relativgeschwindigkeit nahezu an jedem Punkt des Werkstückes konstant.

Wie bereits erwähnt, wurden alle Glassorten mit der gleichen Konfiguration poliert, um die chemischen Einflüsse klarer erkennen zu können. Die maschinellen Parameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3. Maschinenkonfiguration innerhalb des Projektes

Polierzeit t_{pol}	10 min
Anpressdruck p	1.0 bar
Drehzahl n	1000 min^{-1}
Oszillation	nein
Drehzahlfaktor	1

3.3. Poliermittel und Poliermittelträger

Im Rahmen dieses Projektes wurde das Poliermittel OPALINE der Firma RHONE POULENC verwendet. Es ist ein Cerdioxid, das sich für das Polieren von Fein- und Präzisionsoptiken eignet. Opaline wird als trockenes, weißes Pulver mit einer Dichte

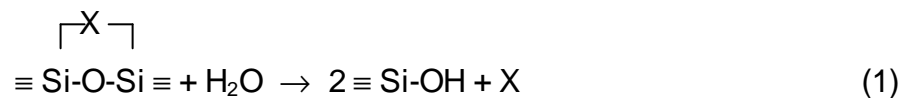
von 1.6 g/cm³ und einer mittleren Korngröße von 1.0 µm angeliefert. Der Siebrückstand bei 63 µm-Sieb ist < 0.1 % und bei 15 µm < 2 %.

Das Poliermittel wurde grundsätzlich mit de-ionisiertem Wasser (DI-Wasser) mit einer Konzentration von 60 g/l angesetzt. Die genannte Konzentration wurde als guter Erfahrungswert [1] ebenfalls konstant gehalten.

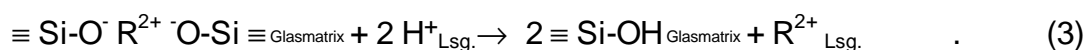
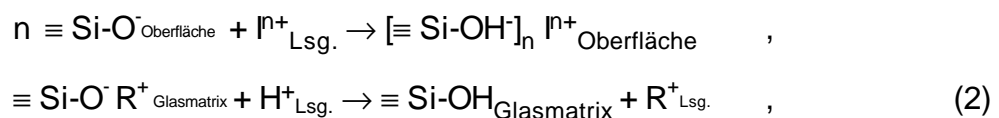
4. Chemische Einflußgrößen und ihre Untersuchung im Projekt

Chemische Reaktionen an der Glasoberfläche

Im Gegensatz zu einer metallischen Oberfläche ist ein Materialabtrag, aber auch ein Gleiten von Molekülgruppen in der Glasoberfläche nur durch das Öffnen und Schließen gerichteter chemischer Bindungen zu erreichen. Neben tribothermischen sind vor allem tribochemische Mechanismen in Betracht zu ziehen. Der Grundmechanismus ist die Spaltung einer Si-O-Bindung^{*)} in Anwesenheit von Wasser unter Wirkung eines Agens X, das mit einem Brückensauerstoff einen aktivierten Komplex bildet:



Neben den Agentien $X = \text{H}^+$, OH^- (die den pH-Wert der Lösung als Einflußgröße ausweisen) kommt eine Fülle weiterer Spezies, insbesondere solvatisierter Ionen, in Frage. Das Gleichgewicht zwischen negativ geladenen Oberflächenspezies und positiv geladenen Ionen I^+ der Lösung spielt bei diesen Vorgängen eine entscheidende Rolle:

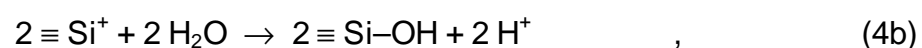


^{*)} Die für die $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ - Bindung dargestellte Hypothese ist für Gläser auf Borat-, Phosphat- oder Fluoridbasis entsprechend analog zu verstehen.

Neu gebildete Silanolgruppen ($\equiv\text{Si-OH}$) kondensieren und bilden H_2O -Moleküle, die in der Struktur der so entstehenden Gelschicht eingelagert sind und zu signifikanten Veränderungen der Glaseigenschaften, z.B. zur Absenkung der Erweichungstemperatur, führen. Mechanische Eigenschaften wie die Festigkeit und das Rissausbreitungsverhalten ändern sich ebenfalls stark. Je nach der chemischen Zusammensetzung der Gläser findet man folgende Korrosionstypen:

- a) wenig veränderte Oberflächen: hohe Stabilität der Sauerstoffbrücken, geringe Auslaugung;
- b) Bildung einer tiefen, nach innen fortschreitenden Gelschicht: hohe Stabilität der Sauerstoffbrücken, hohe Auslaugung;
- c) Bildung einer stationären Gelschicht: mäßige Stabilität der Sauerstoffbrücken, hohe Auslaugung;
- d) kongruente Auflösung; Neigung zu Oberflächenbelägen (Prezipitate): sehr geringe Stabilität der Sauerstoffbrücken.

Die chemische Reaktivität der Gläser mit der Poliersuspension wird mit Hilfe von computergestützten Modellberechnungen bestimmt und durch Polierversuche überprüft. Neben der katalysierten Spaltung der Sauerstoffbrücken nach Gleichung (1) ist nach neuesten, im Projekt erarbeiteten Erkenntnissen auch eine tribochemische Festkörperreaktion zwischen Glasoberfläche und Polierkorn in Betracht zu ziehen. Am Beispiel der Sauerstoffbrücke in einem vorwiegend silicatischem Glas ist dies wie folgt als mechanistische Arbeitshypothese zu formulieren:



bzw.



Dabei ist $V_O^{[2+]}$ nach kristallchemischer Schreibweise eine Sauerstoffleerstelle im Polierkorn. Sie trägt formal eine zweifach positive Überschussladung, die durch ein polyvalentes Kation (etwa Ce) kompensiert ist. In Anwesenheit einer wässrigen Lösung (für eine saure Lösung siehe Gleichung 4b, für eine basische Gleichung 4c) wirkt die Leerstelle wie das Agens X in Gleichung (1).

Eigenschaften der Oberflächzone des Glases durch Wassereinbau

Empfindliche Analysemethoden z. B. die nukleare Mikrosonde (NRA) mit ^{15}N als Projektil zeigen, daß beim hydrolytischen Angriff große Mengen an Wasser in die Glasoberfläche eingebaut werden [3]. Charakteristisch für den Wassereinbau ist die hohe Konzentration in der unmittelbaren Oberflächzone, die sich bereits nach sehr kurzen Zeiten einstellt (zur Auswertung siehe Kap. 6.2). Da ein Zusammenhang zwischen Wassereinbau in der Glasoberfläche und Transformationstemperatur aus der Literatur [4] bekannt ist, ist zu prüfen in welchem Maße Wasser bei der Politur eingebaut wird.

Eine eigene Auswertung von veröffentlichten Daten [5, 6] in Bild 1 legt die Vermutung nahe, daß wasserreiche Glasphasen sehr niedrige Glasübergangstemperaturen aufweisen.

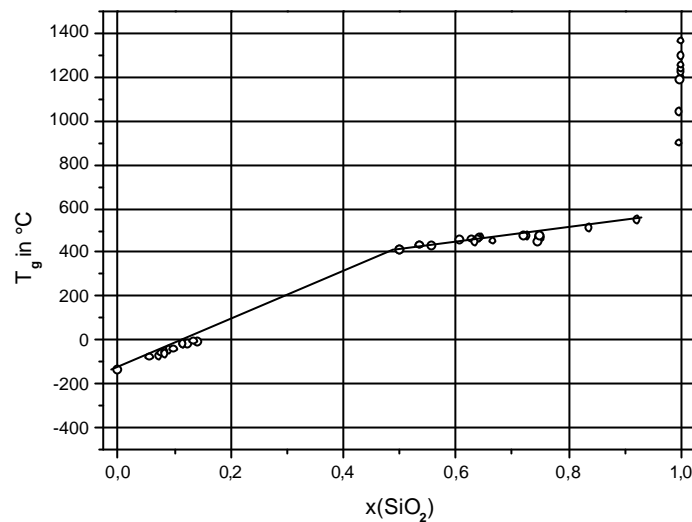


Bild 1. Glasübergangstemperaturen T_g für wasserhaltige Kieselgläser, Alkalisilicatgläser, sogenannte Wassergläser und reines Wasser als Funktion des SiO_2 -Gehaltes

Demnach wäre ein plastisches Fließen der korrodierten Glasoberfläche bereits bei Temperaturen weit unterhalb des T_g -Wertes der unkorrodierten Glasmatrix zu erwarten. Tabelle 4 zeigt für einige optische Gläser, mit welcher Temperaturerhöhung bei einer lokalen adiabatischen Kompression zu rechnen ist. Die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT ist gegeben durch

$$\frac{\Delta T}{T} \approx \frac{3 \cdot \alpha \cdot P}{r \cdot c_p \cdot A_{\text{Korn}} \cdot N_A}, \quad (5)$$

mit α = thermischer Ausdehnungskoeffizient, ρ = Dichte, c_p = spezifische Wärmekapazität, P = Druck, A_{Korn} = Andruckfläche des einzelnen Schleifkornes, N_A = Flächenbelegung mit Schleifkörnern.

Tabelle 4. Thermischer Ausdehnungskoeffizient α , Dichte ρ , Wärmekapazität c_p , Elastizitätsmodul E , Poissonzahl μ und Glasübergangstemperatur T_g optischer Gläser; adiabatische Temperaturerhöhung ΔT bei einem anlie-

genden Druck von 1 bar, einer Andruckfläche des Schleifkorns von 1 μm und einer Flächenbelegung mit Schleifkörnern von 100 cm^{-2}

Glas	N-BaSF64	N-LaK8	N-SK16	N-FK51	SF6	KG1
α in 10^{-6} K^{-1}	8.7	6.7	7.3	15.3	10.4	6.1
ρ in g/cm^3	3.20	3.75	3.58	3.73	3.37	2.52
c_p in $\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$	*)	*)	0.578	0.636	0.690	*)
E in MPa	105000	115000	89000	81000	93000	*)
μ	0.264	0.289	0.264	0.293	0.262	*)
T_g in $^\circ\text{C}$	582	643	636	420	594	*)
ΔT in K	28 ¹⁾		316	577	400	

¹⁾ Berechnung unter der Annahme, daß sich c_p von BaSF64A (0.264) zu N-BaSF64 nur geringfügig geändert hat

*) eine Berechnung konnte wegen fehlender Daten nicht durchgeführt werden.

Die Auswertung zeigt, dass Gläser mit hohem thermischen Ausdehnungskoeffizienten besonders leicht in den Bereich des plastischen Fließens gelangen.

Im laufenden Projekt werden mit Hilfe der nuklearen Mikrosonde (NRA) H-Profile von polierten Gläsern gemessen und im Hinblick auf die Oberflächeneigenschaften interpretiert.

Einfluss der Grenzflächenchemie

Die Art des eingesetzten flüssigen Mediums hat großen Einfluß auf die tribo- und bruchmechanischen Eigenschaften des Glases. Dies wird an den in [6] zusammengefaßten Ergebnissen deutlich. Im Vergleich zu reinem Wasser erhöhen Alkohole den Reib-Verschleiß-Abtrag und erschweren zugleich die Bruchausbreitung. Der Effekt nimmt mit der Kettenlänge der Moleküle zu. Kommerzielle Polierflüssigkeiten erhöhen - ihrem Zweck entsprechend - den Abtrag und erleichtern zugleich die Bruchausbreitung. Eine Quantifizierung dieser Vorgänge kann erst nach Ausformulierung der in Gleichung (4 a-c) skizzierten Hypothese erfolgen.

Weiterhin ist für den Poliervorgang auch die Aufnahme von Glasabrieb und eventuell auftretenden Präzipitaten in die Polierflüssigkeit von Bedeutung. Grundsätzlich erleichtert eine niedrige Oberflächenspannung der Flüssigkeit das Aufnehmen feiner Partikel. Die Haftung von Partikeln an der Glasoberfläche und ihre Dispersion bzw. Agglomeration in der Lösung wird von den Oberflächenpotentialen der festen Phasen bestimmt, die empfindlichst auf den pH-Wert der Lösung und die Anwesenheit mehrfach geladener Metallionen reagieren. Diese Zusammenhänge werden in der Literatur kaum erwähnt. Aus der Industriepraxis ist aber bekannt, daß die Polierlösung ein hochsensibles System ist und das die Chemie der Polierlösung entscheidenden Anteil am Polierergebnis hat. Im kommenden Arbeitsabschnitt werden diese Zusammenhänge näher untersucht.

4. Mechanische Einflüsse und ihre chemische Interpretation

In dem von der AiF unterstützten und abgeschlossenen Projekt „Wirtschaftlichkeitssteigerung bei der Politur optischer Gläser“ [1] wurde eine Vielzahl an Prozeßparametern mit Hilfe der statistischen Versuchsmethodik ausgewertet. Zur Prozeßkontrolle wurden die Größen Materialabtrag, Oberflächengüte und die Pässe herangezogen. Die Ergebnisse sind nicht nur in mechanischer Hinsicht interpretierbar, sondern stehen auch in enger Beziehung zur Chemie des Polierprozesses.

Aus der Sicht des Glas-Chemikers ergeben die Untersuchungen folgendes: Signifikanten Einfluß auf das Polierergebnis haben die Polierdauer, der angelegte Druck, die Drehzahl, der Polierbelag und der pH-Wert der Polierlösung [1]. Dieser Einfluß des pH-Wertes auf das Polierergebnis bei unbeständigen Gläsern ist deutlich zu erkennen. Wie erste Versuche am Institut für Produktionstechnologie zeigten, bestimmen der Druck und die Drehzahl die Dicke des sich bildenden Flüssigkeitsfilms im Wirkspalt zwischen Glas und Werkzeug und verändern damit das korrosionsbestimmende Oberflächen/Volumen-Verhältnis [11]. Weiterhin zeigte sich, dass bei der Betrachtung der Polierbeläge sich diese nicht alleine durch ihre Härte, sondern auch durch ihre Aufnahmekapazität an Poliermittel und ihre Oberflächenbelegung mit chemischen Spezies aus der Poliersuspension unterscheiden.

5. Poliermittel auf CeO₂-Basis

Bisher wurde vorwiegend der pH-Wert zur Beobachtung der chemischen Vorgänge bei der Politur berücksichtigt. Tatsächlich umfaßt das System weitere chemische Parameter wie die chemische Zusammensetzung des Werkstücks (Glas), die Eigenschaften des Poliermittelträgers (PU-Schäume) und der Suspension (Poliermittel, Wasser und Zusätze).

Die für die optische Politur eingesetzten Poliermittel basieren vorwiegend auf CeO₂. Ihre tatsächliche Wirksamkeit zeigen diese Oxide häufig erst in Polierversuchen. Kaller [2] stellte die qualitative Hypothese auf, daß es bei der Politur zu tribo-chemischen Effekten durch das Freilegen und Abscheren von Sauerstoff-Leerstellen im CeO₂-Gitter des Poliermittels kommt. Die frei werdende Energie trägt dazu bei, die Siloxan-Bindungen in der Glasoberfläche aufzutrennen. Dies ist, wie in Gl. 4 a-c skizziert, zu quantifizieren. Daher stellt sich die Frage nach der Struktur und der Energie des CeO₂. Bild 2 zeigt das Phasendiagramm von CeO_x [7]. Bei der Herstellung hat der Sauerstoffpartialdruck einen starken Einfluß auf die sich bildenden Ceroxide. Am Institut für Gesteinshüttenkunde wurde festgestellt, daß es sich bei dem im aktuellen Projekt verwendeten Poliermittel um Ceroxid einer stöchiometrischen Zusammensetzung nahe Ce₁O_{2.0} handelt. Auf dem Markt erhältlich sind aber eine Reihe von weiteren Stöchiometrien (bis $x < 1.7$).

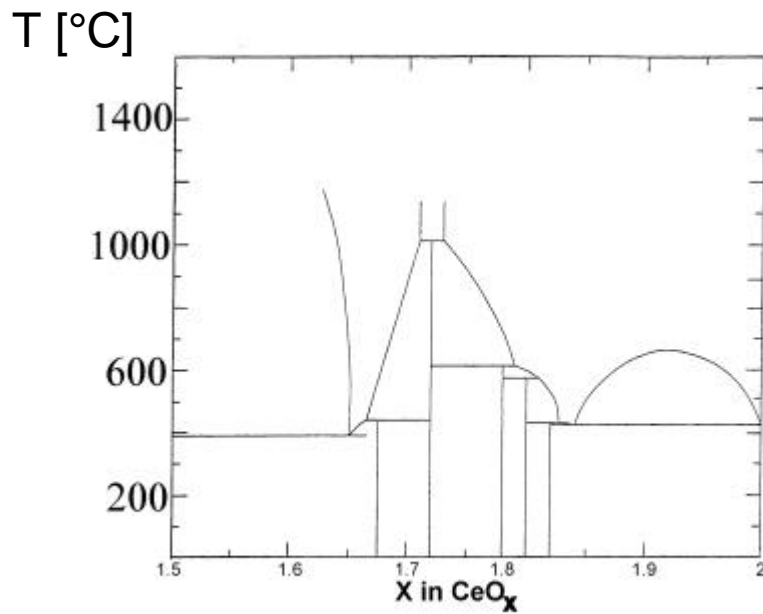


Bild 2. Phasendiagramm CeO_x für x > 1.5 [7].

Während die hochkomplizierten Phasenbeziehungen für das thermochemische Gleichgewicht bekannt sind, gibt es über die thermodynamischen Zustandsfunktionen der einzelnen Stöchiometrien der Oxide nur wenige Daten. Der Verlauf der freien Enthalpie [8, 9] für verschiedene Stöchiometrien des Ceroxids ist in Bild 3 dargestellt. Es zeigt sich, daß größere Leerstellenkonzentrationen höhere Energien in den Prozeß eintragen.

Wird das Poliermittel für den Polierprozeß in Wasser dispergiert, löst sich ein Teil des CeO₂. Bild 4 zeigt die berechnete Speziesverteilung des Oxids in Wasser. Die Stabilität des reinen CeO₂ im Polierprozeß, der im neutralen pH-Bereich stattfindet, ist durch die einfach hydratisierte Spezies CeOH³⁺ bestimmt.

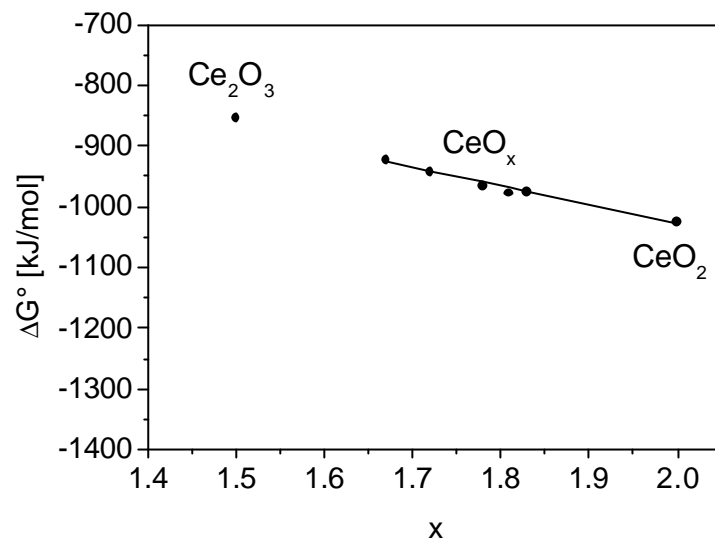


Bild 3. Freie Standardbildungsenthalpie aus den Elementen von Ceroxid (bezogen auf 1 mol Ce) mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten [8, 9]

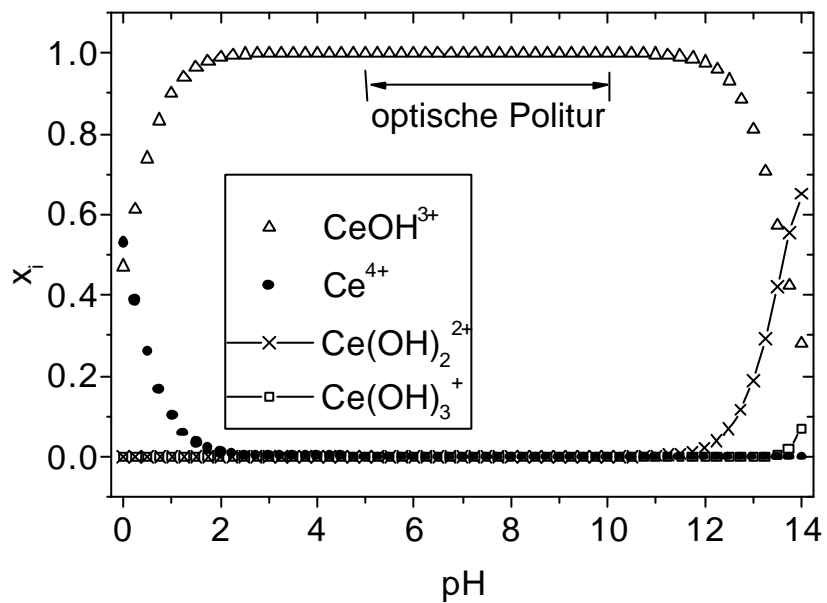


Bild 4. Speziesverteilung (x_i) von CeO_2 in H_2O bei 298 K. Für den pH-Bereich der optischen Politur liegt konstant immer das Ion CeOH^{3+} vor

6. Chemische Stabilität der Gläser

6.1. Auflösungsverhalten der Gläser

Wie bereits erläutert, hat die Zusammensetzung der Gläser einen wesentlichen Einfluß auf die Poliertrate. Die hydrolytische Stabilität der Gläser (siehe Bild 5) spielt dabei eine wichtige Rolle, da eine geringe Korrosionsbeständigkeit der Gläser einerseits zu einem Materialabtrag durch Auflösung der Werkstoffoberfläche, andererseits zu einer Aufkonzentration einzelner Elemente durch rasche Auflösung des mechanischen Abriebs beiträgt. Am Institut für Gesteinshüttenkunde wurde die Stabilität gegenüber wässrigen Lösungen für die Gläser KG 1, N-SK 16 und SF6 experimentell bestimmt und im Modell berechnet. Die Modellierung der Gläser N-BaSF 64, N-LaK 8 und N-FK 51 gestaltet sich aufgrund ihrer besonderen Zusammensetzung als sehr aufwendig.

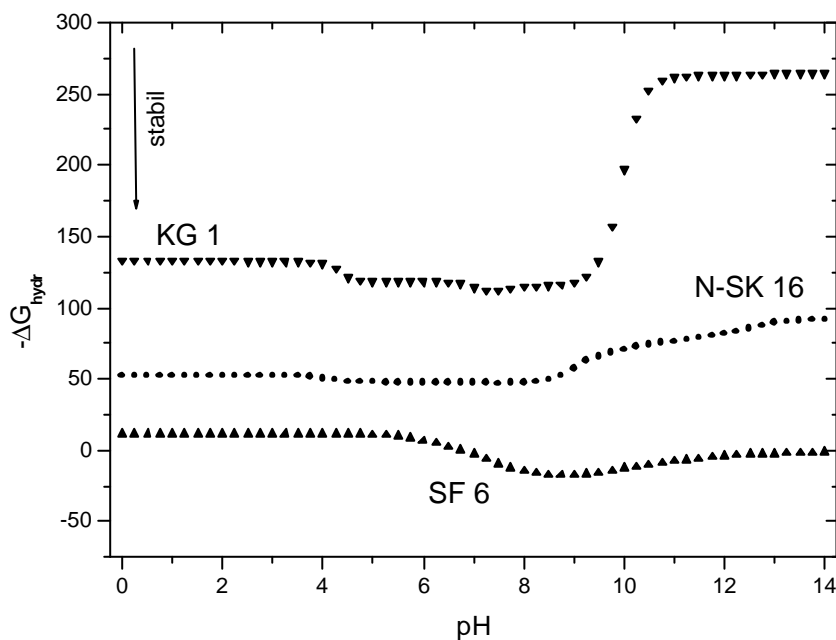


Bild 5. Berechnete Hydratationsenthalpie der Gläser KG 1, N-SK 16 und SF 6 in Abhängigkeit des pH-Wertes bei 298 K gegenüber wässrigen Lösungen, zur Berechnung siehe [10]

Bei der Modellierung wird zur Beurteilung der Stabilität von Gläsern in wässrigen Lösungen die Hydratationsenthalpie herangezogen, zur Berechnung siehe [10]. Sie stellt

die thermodynamische Triebkraft der Auflösungsreaktion vom jeweiligen Glas in einer wässrigen Lösung dar. Je negativer die Hydratationsenthalpie, um so instabiler ist das Glas. Bild 5 lässt erkennen, daß das Glas KG 1 das instabilste der dargestellten Gläser ist. Es ist bis pH 9 nahezu konstant in seiner Stabilität, diese nimmt jedoch im basischen Bereich signifikant und sprunghaft ab. Die Stabilität von N-SK 16 ist nahezu konstant über einen weiten pH Bereich (bis pH 9) und nimmt nur leicht zu basischen pH-Werten ab. Das Glas SF 6 ist das stabilste der berechneten Gläser mit einem stabilen Verhalten bis pH 6 und einer maximalen Stabilität bei pH 9.

Nach ersten Überprüfungen stimmen die Berechnungen mit den Katalogangaben des Herstellers gut überein. Dabei ergibt sich aber die prinzipielle Schwierigkeit, dass der Hersteller bei Gläsern mit hohen Gehalten an flüchtigen Substanzen keine genauen Angaben zur Zusammensetzung liefert.

Zur Verifikation der Berechnungen und zur Bestimmung der kinetischen Parameter der Glasauflösung wurden Auflösungsversuche durchgeführt, bei denen die Projektgläser in Form von geätzten Glaschips verschiedenen wässrigen Lösungen ausgesetzt wurden. Die sechs verschiedenen optischen Gläser wurden von Schott als Lin senpresslinge zur Verfügung gestellt. Um einheitliche Plättchen für die Korrosionsversuche zu erhalten, wurden die Linsen in kleine Scheibchen zersägt und deren Oberfläche anschließend durch Ätzen modifiziert. Optimale Sägeergebnisse erhielt man mit einer Rotationsgeschwindigkeit des Sägeblatts von 1000 U/min und einem Andruckgewicht von 150 g. Da die Gläser sehr unterschiedliche Zusammensetzungen haben, war es notwendig, verschiedene Ätzlösungen zu benutzen, (siehe Tabelle 5). Die Proben wurden im Ultraschallbad bei Raumtemperatur mit der Ätzlösung behandelt. Oberflächenanlagerungen wurden im Ultraschallbad bei Raumtemperatur entfernt. Dann wurden die Proben mit destilliertem Wasser abgespült, in Aceton eingetaucht und im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Tabelle 5. Rezeptur der Ätzlösungen.

Glas	Ätzlösung	Dauer des Ätzens	Ultraschall
SF 6	5 % HF in 20 % HNO ₃	5 min	
KG 1	KOH 20%	30 min	
N-BaSF 64	5 % HF in konzentrierter HCl	5 min	60 min
N-FK 51	konzentrierte HCl	20 min	60 min
N-LaK 8	konzentrierte HCl	10 min	
N-SK 16	konzentrierte HCl	10 min	90 min

Die so präparierten Chips wurden senkrecht in Probenhalter aus Polyethylen eingespannt, die dann in die Versuchsgefäße mit der jeweiligen Korrosionslösung hereingestellt werden (Bild 6). Die Chips sind so von allen Seiten von der Korrosionslösung umgeben. Das Oberflächen- zu Volumenverhältnis war bei allen Proben konstant und betrug $s = 0.06 \text{ cm}^{-1}$.

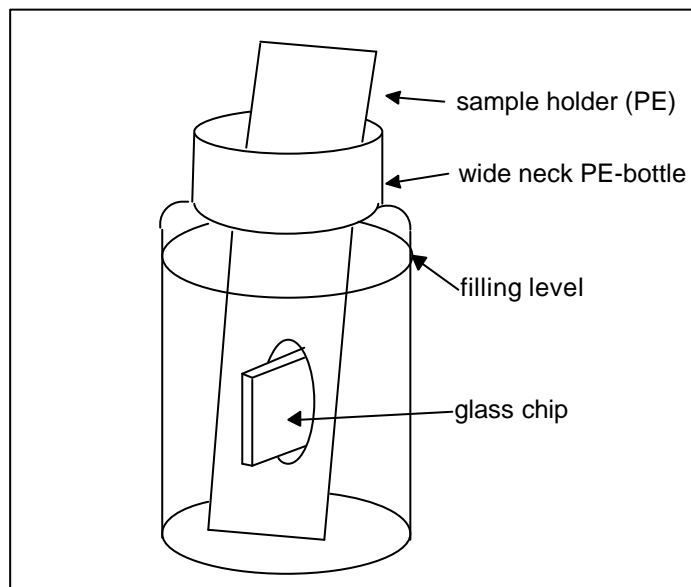


Bild 6. Versuchsanordnung bei den Korrosionsversuchen

Für pH=3 wurde ein Puffer aus KH-Phtalat und 30 %iger HCl ausgewählt, für pH=7.2 einer aus Tris(hydroxymethyl)aminomethan und 30 %iger HCl und für pH=12 einer aus KCl und KOH. Die Pufferlösungen sind 0.05 molare Lösungen.

Tabelle 6. Einwaage der Edukte zur Bereitung der Pufferlösungen

	pH=3	pH=7,2	pH=12
KH-Phthlat	17,616 g	-	-
30 %ige HCl	1,412 g (3,2 ml)	1,007 g (2,3 ml)	-
TRIS	-	3,775 g	-
KCl	-	-	7,509 g
KOH	-	-	1,36 g
H ₂ O bidest.	auf 2500 ml	auf 2500 ml	auf 2500 ml

Die Glasproben, eingetaucht in ihrer jeweiligen Korrosionslösung, wurden während einer Versuchslaufzeit von 41 Tagen für einen Versuch mit periodisch ausgetauschter Korrosionsflüssigkeit (quasistationär) einerseits ohne Opaline für alle drei pH-Werte und 42 Tagen und andererseits für einen Versuch mit Opaline bei pH-Wert = 7.2 bei einer Temperatur von 70 °C aufbewahrt.

Die pH-Werte der Korrosionslösungen wurden täglich überprüft und bei Schwankungen größer als 0.05 pH-Einheit durch Zugabe von verdünnter Salzsäure oder Natronlauge wieder auf den ursprünglichen Wert eingestellt. Lösungsverluste aufgrund von Verdunstungserscheinungen im Wärmeschrank wurden durch Zugabe von bidestilliertem Wasser ausgeglichen.

Zur Feststellung des Massenverlustes wurden die Proben gemäß ihrer Empfindlichkeit ein- oder zweimal pro Woche den Lösungen entnommen, erst mit destilliertem Wasser, anschließend mit Aceton abgespült und im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur 30 Minuten lang getrocknet. Die Masse wurde mit einer sechsstelligen Waage bestimmt.

Die Proben beider Versuchsreihen, die unter quasistationären Bedingungen ablaufen sollen, wurden in frisch angesetzte Korrosionslösungen eingebracht. Die Proben des Versuches mit Opaline wurden in eine frische Mischung Opaline und Korrosionslösungen eingebracht.

In den folgenden Diagrammen sind die experimentell bestimmten flächenbezogenen Massenverluste q gegen die Zeit t aufgetragen. Dabei wurde q als

$$q(t) = \sum \frac{\Delta m}{OF} \quad (6)$$

berechnet, wobei Δm den Massenverlust und OF die Oberfläche der jeweiligen Probe bezeichnet. q trägt die Einheit mg/cm^2 . Die folgenden Bilder 7-12 zeigen die graphische Auswertung des Einflusses der Zugabe von Opaline auf das Auflösungsverhalten der Gläser bei pH-Wert=7.2.

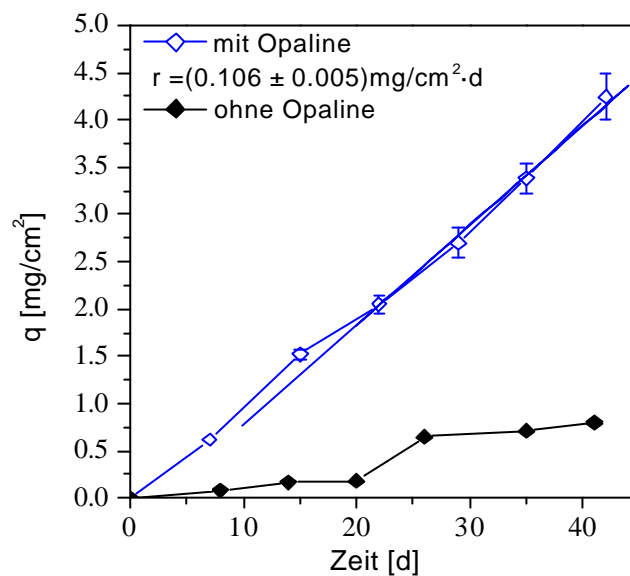


Bild 7. Flächenbezogener Massenverlust von KG 1, bei pH=7.2, mit und ohne Opaline, quasistatisch.

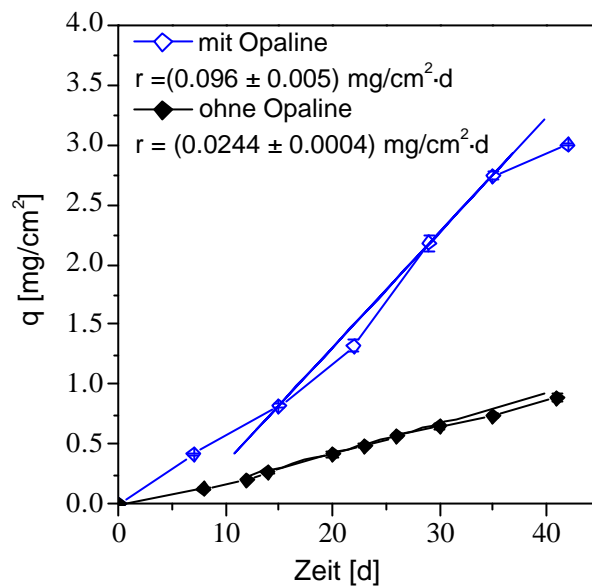


Bild 8. Flächenbezogener Massenverlust von N-BaSF 64, bei pH=7.2, mit und ohne Opaline, quasistatisch.

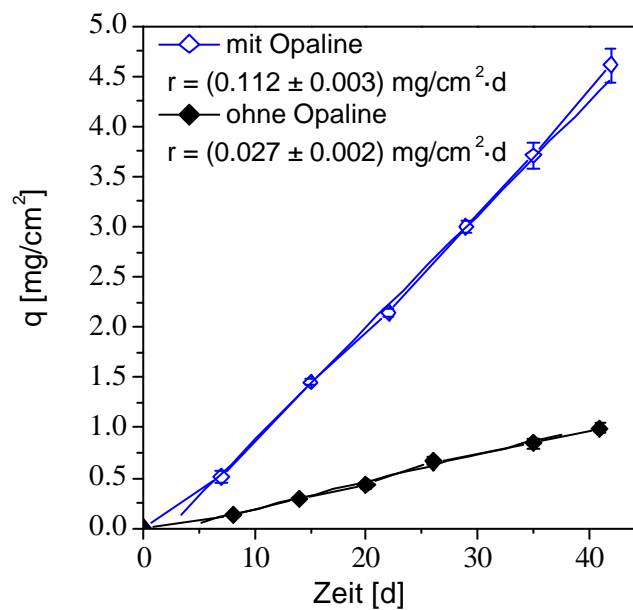


Bild 9. Flächenbezogener Massenverlust von N-FK 51, bei pH=7.2, mit und ohne Opaline, quasistatisch

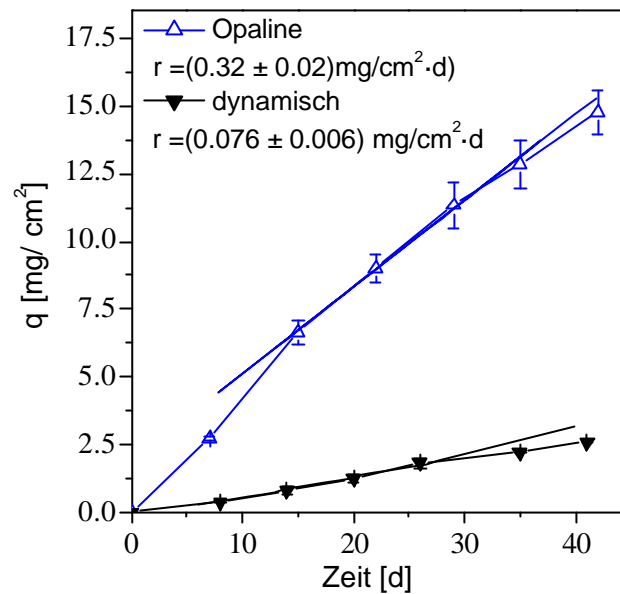


Bild 10. Flächenbezogener Massenverlust von N-SF 6, bei pH=7.2, mit und ohne Opaline, quasistatisch

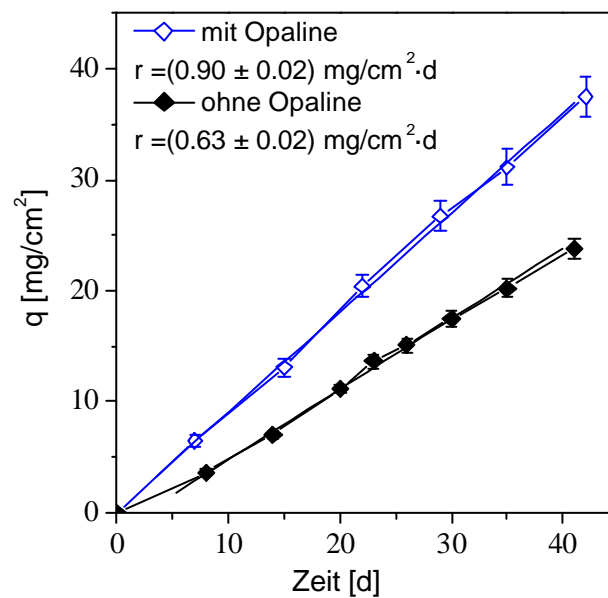


Bild 11. Flächenbezogener Massenverlust von N-LaK 8, bei pH=7.2, mit und ohne Opaline, quasistatisch

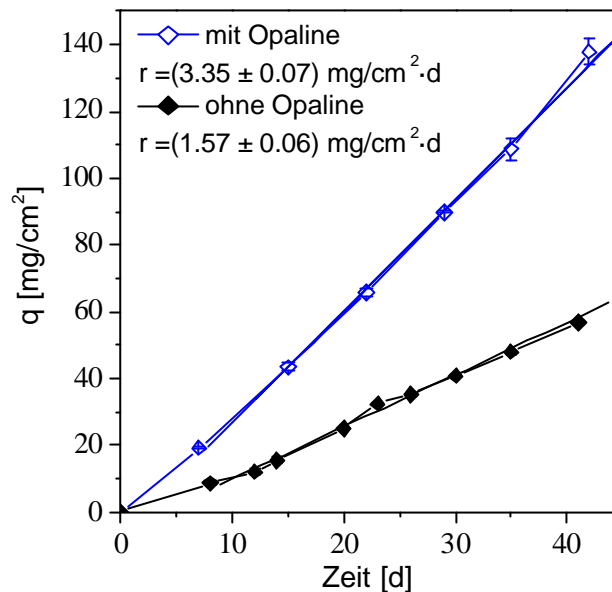


Bild 12. Flächenbezogener Massenverlust von N-SK 16, bei pH=7.2, mit und ohne Opaline, quasistatisch

1. Bei den quasistationären Versuchen sind die Auflösungsraten der Gläser abhängig von dem pH-Wert der Lösung.

Bei pH=3 gibt es drei Bereiche des Massenverlustes. Im Bereich der größten Korrosionsrate ($r > 9 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{d}$) liegen die empfindlichen Borosilicatgläser N-LaK 8 und N-SK 16, dem Bereich der widerstandsfähigeren Gläser ($r < 0.05 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{d}$) gehören das Silicatglas N-BaSF 64 und das Phosphoritglas KG 1 an. Empfindliche Gläser mit $r \sim 0.7 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{d}$ sind das Fluoritglas N-FK 51 und das Bleioxidglas N-SF 6.

Für pH=7.2 (siehe Bild 7-12) wurden nur zwei Bereiche des Massenverlustes festgestellt, wobei der Massenverlust viel kleiner als in sauren Lösungen ist. Im Bereich der empfindlichen Gläser ($0.6 > r > 1.6 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{d}$) liegen die Borosilicatgläser N-LaK 8 und SK 16. Im Bereich des niedrigeren Massenverlustes ($r < 0.07 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{d}$) gibt es eine Streuung zwischen dem Bleioxidglas SF 6 ($r \sim 0.07 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{d}$) und den Gläsern N-BaSF 64 und N-FK 51 ($r \sim 0.03 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{d}$).

Bei pH=12 wurden ebenfalls drei verschiedene Bereiche des Massenverlustes festgestellt. Im Bereich des größten Massenverlustes ($r \sim 5.5 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{d}$) findet man KG 1. In den Bereich der widerstandsfähigeren Gläser ($r < 0.015 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{d}$) gehören das Si-

licatglas N-BaSF 64 und das Borosilicatglas N-LaK 8. Im Bereich der empfindlichen Gläser gibt es eine breite Streuung zwischen dem Bleioxidglas SF 6, dem Borosilicatglas N-SK 16 ($r \sim 1.5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{d.}$) und dem Fluoritglas N-FK 51 ($r \sim 0.15 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{d.}$).

2. Im Falle der Anwesenheit von Opaline in der Lösung sind die Auflösungsraten von 1.5 bis 4 mal größer als die bei dynamischen Versuchen ohne Opaline. Ein mögliches Adsorptionsgleichgewicht zwischen höherwertigen Ionen wie Ca^{2+} , La^{3+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} etc. und den Kornoberflächen der Opaline könnte eine Erklärung der besonders starken Zunahme der Auflösungsraten sein. Diese Hypothese soll im folgenden detaillierter erläutert werden:

Beim Eintauchen der Polierkörner in die Lösung bildet sich auf der CeO_2 -Oberfläche eine Ladung aus, die durch die Ionen der Lösung abgesättigt werden. Auf diesem Weg bleibt die Ladungsneutralität der Lösung erhalten. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Ladungsschichten wird ζ -Potential genannt.

Im bidestilliertem Wasser ergibt sich ein deutlicher Mangel an geladenen Teilchen. Hier können ausschließlich Protonen oder Hydroxidionen an der elektrostatischen Absättigung mitwirken. Jedes Ion, das aus der Glasmatrix herausgelöst wird, nimmt daher direkt am Adsorptionsgleichgewicht der Polierkornoberfläche teil. Damit werden jedoch die „freien“ Korrosionsprodukte aus der Auflösung des Glases gebunden und dem Reaktionssystem entzogen. Demnach verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht nach dem Prinzip von le Châtelier zu den Produkten hin und die Auflösungsrate wird größer.

Da es für die Hypothese des Adsorptionsverhaltens noch keinen Nachweis gibt, müssen die geschilderten Zusammenhänge in Zukunft weiterhin kritisch diskutiert und experimentell verifiziert werden. Darauf sollen die zukünftigen Aktivitäten am GHI, die in Zusammenarbeit mit dem IPT als Anschlussantrag mit dem Titel „Einfluss des Agglomerationsverhaltens von Polierkörnern, Glasabrieb und verwendetem Poliermittelträger auf das Polierergebnis optischer Gläser“ bis Ende 2001 bei der AiF eingereicht werden soll, abzielen.

6.2. H-Profile in polierten Gläsern und ihr Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften

Um den Einbau von Wasser in den Oberflächen des Glases besser beurteilen zu können, wurden mit Hilfe der nuklearen Mikrosonde (Prof. Rauch, Institut für Kernphysik, Johann Wolfgang Goethe Universität, Frankfurt am Main) Wasserstoff-Profilmessungen an den Projektgläsern durchgeführt. Zum Prinzip der Messung siehe [3].

Die Bilder 13 und 14 stellen die Ergebnisse der Untersuchungen dar. Die hohen H-Konzentrationswerte in den äußeren 10 nm, die man auch bei anderen Materialien findet, rühren von adsorbiertem Wasser und eventuell als Verunreinigung aus der Umgebung auftretenden Kohlenwasserstoffen her. Bei allen Gläsern fällt die Konzentration nach diesem "Oberflächenpeak" schnell auf einen nahezu konstanten Wert ab, der den H-Grundgehalt der Gläser widerspiegelt. Es ist keine durch das Polieren entstandene hydratisierte Schicht zu erkennen. Bei KG 1 zeigt sich eine deutlich erhöhte Volumenkonzentration, die auf den hohen Phosphatanteil des Glases zurückzuführen ist.

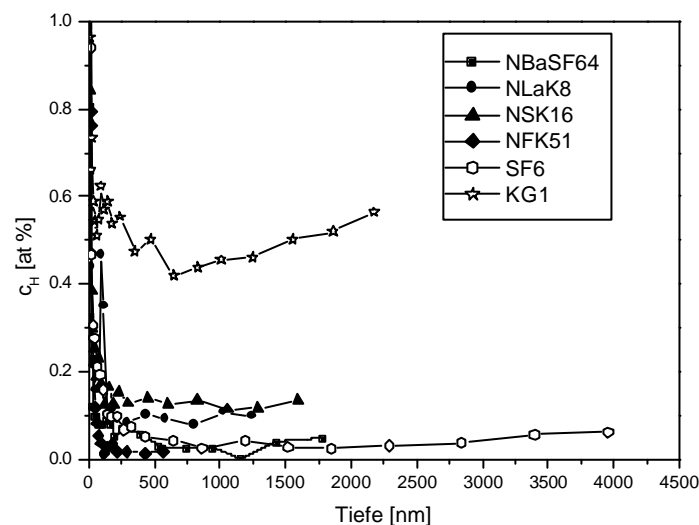


Bild 13. Gesamt-H-Profile von optischen Gläsern nach 10 min Politur mit Opaline

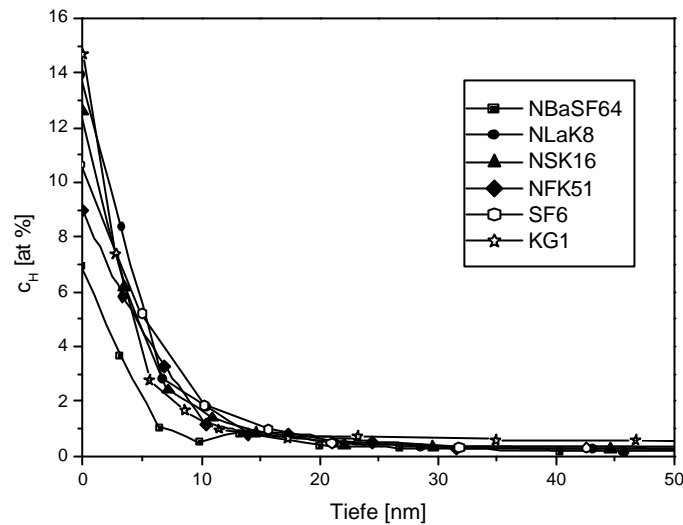


Bild 14. Ausschnittvergrößerung der H-Profile in den obersten Glasschichten bis 50 nm Tiefe nach 10 min Politur mit Opaline

Schätzt man den H-Gehalt durch die Fläche unter den Messkurven ab und rechnet sie auf einen stöchiometrischen H_2O -Gehalt um, so ergibt sich in den ersten Oberflächenschichten (bis 10 nm) bei allen Gläsern ein H_2O -Gehalt von 0.2 bis 1.9 Masse-%.

Entsprechend der in Bild 1 dargestellten Absenkung des T_g mit zunehmendem Wassergehalt bedeutet dies eine Senkung des Transformationspunktes um ca. 80 bis 300 K (siehe Tabelle 1). Diese Abschätzung kann jedoch nur bei den silicatischen Gläsern vorgenommen werden, da ein quantifizierbarer Zusammenhang bei anderen Hauptoxiden der Gläser noch nicht möglich ist.

Tabelle 8. Änderung der Transformationstemperatur durch Einbau von Wasser in die Oberfläche silicatischer, optischer Gläser

	N-BaSF64	N-SK16	SF6	N-LaK8	N-FK51	KG1
$c_{10\text{nm}}(\text{H}_2\text{O})$ [Masse-%]	0.25	0.75	1.87	0.71	0.18	0.51
T_g [°C]	582	659	426	643	420	581
$T_{g,OF}$ [°C]	550	630	400	*)	*)	*)

*) Bei Gläsern nicht silicatischer Zusammensetzung ist eine Berechnung nicht möglich.

Basierend auf der Berechnung der adiabatischen Temperaturerhöhung (Tabelle 8) tritt parallel zu diesem Effekt eine lokal erhöhte Prozesstemperatur auf. Dies führt zu einer signifikanten Annäherung oder sogar zur Überschreitung der Transformationstemperatur, möglicherweise verbunden mit einem plastischen Fließen der Glasoberfläche entsprechend der Fließhypothese.

7. Suspensionsverhalten während des Polierprozesses

7.1. Suspensionsverhalten in Abhängigkeit von der Prozessdauer

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Glas und Suspension während der Politur, wurden Politurversuche mit anschließender Analysen der gebrauchten Suspensionen vorgenommen. Als mechanische Versuchsparameter wurden die bereits im AiF-Vorgängerprojekt (AiF-Nr.: 10607 N, [1]) in Tabelle 3 spezifizierten Werte eingestellt. In dem Versuch wurden von den Gläsern BaK4, BaSF64A, KzFSN4 und FK51 jeweils ein Linse 10 Minuten einpoliert und danach 3 Minuten feinpoliert. Diese Gläser aus dem Vorgängerprojekt wurden zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit in einer ersten Versuchsreihe analysiert. Tabelle 9 stellt die Ergebnisse des gemessenen Mittenabtrags, Massenabtrags und der Rauheit dar. Vor dem Versuch wurde die Anlage gründlich gereinigt und vor, bei und nach dem Polierversuch wurden Suspensionsproben entnommen. Die Proben wurden zentrifugiert und der wässrige Teil wurde mittels AAS analysiert. Die Zusammensetzung des wässrigen Teils der Suspensionen ist in Bild 15 dargestellt.

Tabelle 9. Mittenabtrag, Massenabtrag und Rauheit der polierten Glasproben aus Bild 7 (Politur und Messung erfolgte beim IPT)

Glas	Nr.	Mittenabtrag [μm]	Massenabtrag [mg]	Δz [μm]	R_a [nm] Mitte	R_a [nm] Rand
BaK4	1	30	310	29.79	1.33	1.43
BaK4	2	30	280	26.91	1.5	1.79
BaSF64A	1	26	260	21.16	1.3	1.92

BaSF64A	2	27	270	21.98	1.52	1.75
KzFSN4	1	38	380	35.37	1.26	1.45
KzFSN4	2	37	370	34.44	1.56	1.48
FK51	1	19	210	16.77	1.51	1.86
FK51	2	18	230	18.37	1.3	1.68

Die Abtrags- und Rauigkeitsergebnisse erreichen akzeptable Polierergebnisse.

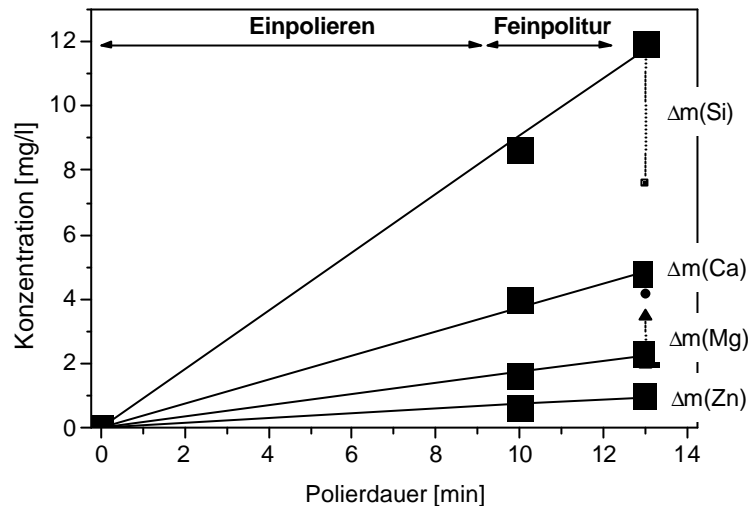


Bild 9. Experimentelle (AAS-Untersuchung, offene Symbole) und aus dem Materialabtrag berechnete (geschlossene Symbole) Elementkonzentrationen nach der Politur von vier optischen Gläsern unterschiedlicher Zusammensetzung.

Der Anstieg der Konzentration der untersuchten Elemente verläuft mit der Polierdauer nahezu linear. Die Berechnung der Elementkonzentrationen in der Poliersuspension erfolgte unter Berücksichtigung der Dichte des Glases, des Massenanteil der Oxide im Glas und des Massenabtrags der einzelnen Linsen. Die aus dem Materialabtrag der Gläser berechneten Konzentrationen stimmen mit den gemessenen Ergebnissen sehr gut überein. Die Ergebnisse geben Hinweise auf die Alterung der Poliersuspension im Prozesses gibt.

7.2. Einteilung von Glasgruppen

Im folgenden Versuch wurden nach 40 min Einpolieren unter Verwendung von BaK4, BaSF64A, KzFSN4 und FK51 jeweils 6 Linsen aller Projektgläser 10 min feingepolieret. Die Konzentrationen der Suspensionen wurden zu Beginn, nach 50, 70 und 100 min analysiert. Der Mittenabtrag und die Rauigkeit ergaben bei allen Linsen gute Werte bzw. optische Qualität.

Die Ergebnisse der Elementanalyse sind in den Bildern 15, 16 und 17 exemplarisch für die Gläser BaK4, BaSF64A und FK51 dargestellt.

7.2.1. BaK4

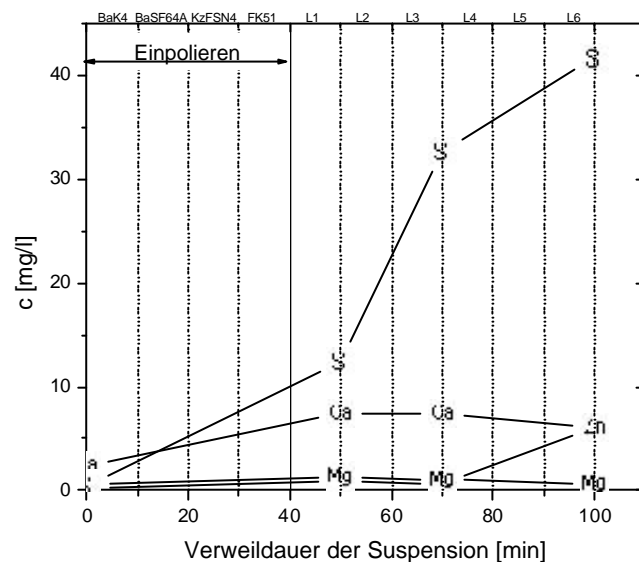


Bild 15. Si-, Mg-, Ca- und Zn-Konzentrationen der Poliersuspension bei der Politur von BaK4

Das Glas BaK4 enthält von den untersuchten Elementen (Si, Mg, Ca, Zn) 50 Masse-% SiO_2 und 10 Masse-% ZnO in seiner Matrix. Mg- und Ca-Ionen gelangen während des Einpolierens der Glassorten BaSF64A und FK51 in die Suspension. Der Absolutgehalt an Silicium (siehe Bild 15) in der Lösung ist im Vergleich zu anderen Gläsern mit 40 mg/l (100 min) hoch. Die Ca-Konzentration bleibt nach dem Einpolieren nahezu konstant bei ca. 7 mg/l, die Mg-Konzentration bei ca. 2 mg/l. Der Zn-Gehalt liegt bei etwa 2 mg/l und steigt zu Ende des Versuches auf ca. 7 mg/l an. Der Mittenabtrag be-

trägt beim Einpolieren ca. 70 μm . Bei der weiteren polierten Linsen erhöht sich dieser während der Feinpolitur auf einen Wert von ca. 90 μm bei 70 min Suspensionsverweildauer und fällt danach auf ca. 80 μm . Der pH-Wert steigt mit dem Verbleiben der Suspension im System von 5.5 auf 7.5.

7.2.2. BaSF64A

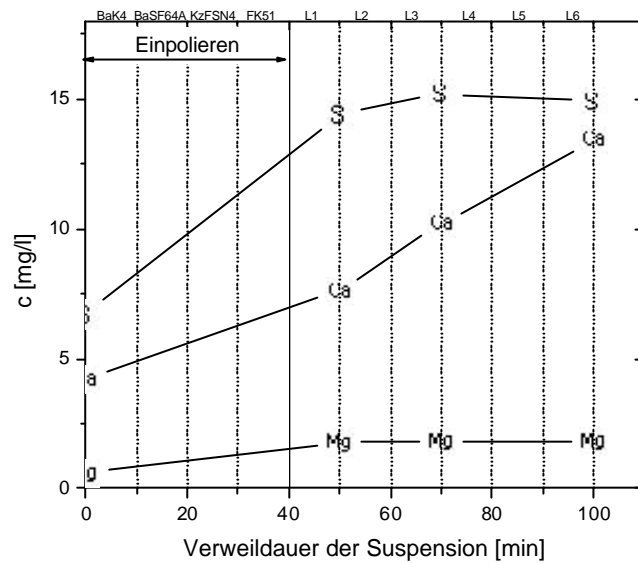


Bild 16. Si-, Mg- und Ca-Konzentrationen der Poliersuspension bei der Politur von BaSF64A

Das Glas BaSF64A enthält 30 Si, 13 Ca und 3 Masse-% Mg in der Matrix. Die Konzentration an Mg nimmt im Laufe des Einpolierens geringfügig zu und bleibt beim Feinpolieren konstant. Der Ca-Gehalt nimmt stärker zu, der Siliciumgehalt nimmt einen konstanten Wert an (ca. 15 mg/l). Der Mittenabtrag beträgt beim Einpolieren ca. 70 μm und nimmt bei der Feinpolitur weiterer Linsen von ca. 56 μm auf ca. 50 μm leicht ab. Der pH-Wert steigt mit dem Verbleiben der Suspension im System von 6.4 auf 7.9.

7.2.3. FK51

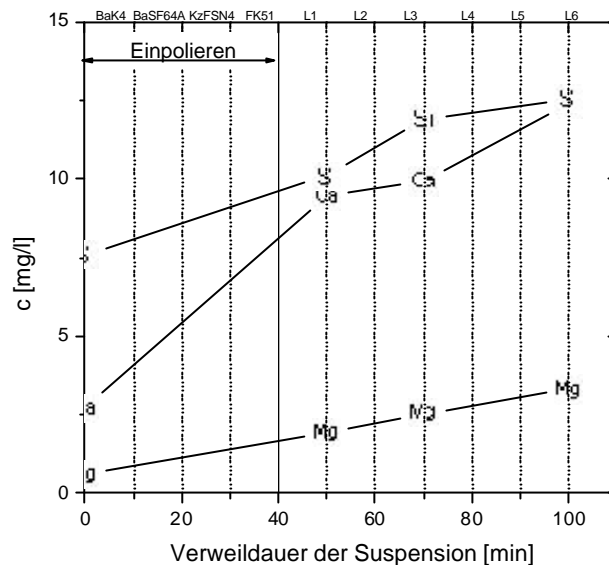


Bild 17. Si-, Mg- und Ca-Konzentrationen der Poliersuspension bei der Politur von FK51

Das Glas FK51 enthält 8 Ca und 3 Masse-% Mg. Mit zunehmender Anzahl der polierten Linsen nehmen die Gehalte an Ca, Mg und Si in der Poliersuspension zu. Der Mitlenabtrag beträgt beim Einpolieren und zu Beginn der Feinpolitur ca. 30 μm , nach 70 min (vierte Linse) wird ein Minimum von ca. 20 μm erreicht, der Abtragswert steigt danach auf 26 μm leicht an. Der pH-Wert-Anstieg von 6.2 auf 6.8 ist vernachlässigbar.

Die Auswertung der Analyseergebnisse zeigt im wesentlichen drei unterschiedliche Verhaltensmuster hinsichtlich der Veränderung der Si-Konzentration der Polierlösung (siehe Tabelle 10 a, b): die Siliciumkonzentration bleibt bei ca. 10 – 15 mg/l konstant, die Siliciumkonzentration bleibt bei ca. 5 mg/l konstant oder steigt über die Versuchsdauer stetig an.

Das erste Verhaltensmuster zeigen die Gläser BaSF64A, N-BaSF64, FK51, N-FK51 und KG1. Diese Gläser zeichnen sich durch einen Calcium- und Magnesiumgehalt größer 5 Masse-% aus. Das Verhältnis von SiO_2 zu der Summe von CaO und MgO liegt zwischen 0 und 2.

Das zweite Verhaltensmuster zeigen die Gläser KzFSN4 und N-LaK8. Diese Gläser haben sehr niedrige SiO_2 -Gehalte und einen stöchiometrischen Unterschuß an R_2O_3 .

Das dritte Verhaltensmuster zeigen die Gläser BaK4, SF6 und N-SK16. Die Gläser enthalten weder Calcium noch Magnesium, dafür einen erhöhten Anteil an basischen Elementen (K_2O , Na_2O , BaO).

Der pH-Wert der Suspension liegt bei Gläsern, die K_2O und Na_2O enthalten, zwischen 7 und 8. Bei den übrigen Gläsern liegt der pH-Wert zwischen 6 und 7 (siehe Tabelle 10 b).

Tabelle 10 a. Charakteristische Verhältnisse von Oxiden der Gläser

	BaSF 64	N-BaSF 64	FK 51	N-FK 51	KG 1	KzFSN4	N-LaK 8	BaK4	N-SK 16	SF 6
CaO+MgO	16.0	15.4	11.0	11.7	5.7	-	5.8	-	-	-
$\text{SiO}_2/$ (CaO+MgO)	1.9	2.0	-	-	0.4	-	0.4	-	-	-
CaO/MgO	4.3	4.2	2.7	2.5	0.7	-	-	-	-	-
$\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ Basische Oxide	8.0	6.7	-	-	-	-	-	10.0	-	1.5
	8.0	6.7	16.0	16.5	-	-	-	30.0	47.1	1.5

Tabelle 10 b. Si-Gehalte und pH-Wert der Suspension

	BaSF 64	N-BaSF 64	FK 51	N-FK 51	KG 1	KzFSN4	N-LaK 8	BaK4	N-SK 16	SF 6
Si-Verhalten Si (100 min) [mg/l]	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.	konst.	steigt	steigt	steigt
	14.90	10.65	12.57	10.37	15.30	4.43	5.70	41.60	19.17	29.60
pH	8.00	7.40	6.50	6.20	6.00	6-7	7.00	8.00	7.25	6.25

Aus den oben beschriebenen Ergebnissen ließen sich die folgenden Arbeitshypothesen ableiten:

- Hypothese:

Die Siliciumkonzentration in der Suspension ist abhängig vom Konzentrationsverhältnis an Silicium zu den Erdalkalien (besonders Ca) im Glas.

- Hypothese:

Der zeitliche Verlauf und Grenzwert des pH-Wertes hängt von der Konzentration an basischen Oxiden im Glas (K_2O , Na_2O , BaO) ab.

7.3. Polierverhalten bei angereicherten Suspensionen

Basierend auf den Ergebnissen des Kap. 7.2. wurden die Versuchsgläser zunächst in "Glas-Familien" bzw. "Glas-Gruppen" eingeteilt¹:

- Gruppe 1: SiO₂-reich und CaO-frei (BaK4, SF6, N-SK16);
- Gruppe 2: SiO₂-arm und CaO-haltig (N-FK51, N-LaK8, KG1);
- Gruppe 3: "spezial" wie z.B. N-BaSF64 (SiO₂- & CaO-reich)
oder KzFSN4 (SiO₂-haltig, CaO-frei).

Dieser Einteilung folgend wurden neue Versuchsreihen entwickelt, die zunächst mit stellvertretenden Gläsern für die einzelnen Glas-Familien (BaK4, N-FK51 und N-BaSF64) durchgeführt wurden und folgende Parameter berücksichtigten:

1. Einstellen der Si-Konzentration in der Polierlösung:

Mit Aerosil OX50 (200 mg/l) wurde die Poliersuspension mit Si gesättigt. Dazu wurde ein 1 l-Konzentrat 7 d lang bei 55 °C gehalten, damit sich das Gleichgewicht zwischen Lösung und festem Aerosil einstellen konnte. Eine granulometrische Analyse zeigte keine für die Politur störenden Partikelgrößen.

2. Einstellen der Ca-/Mg-Konzentrationen:

Dazu wurde 15l Poliersuspension 1 g/l CaCl₂·2H₂O als festes Pulver zugegeben.

3. Einstellen der Suspension mit Abrieb:

Der Poliersuspension wurde gemahlenes Glas zugegeben. Dazu wurden die jeweiligen Gläser gemahlen und die Partikel < 63 µm abgesiebt. Ein 1 l-Konzentrat wurde 7 d bei 55 °C gehalten, die Lösung wurde zentrifugiert und dekantiert. Eine granulometrische Analyse ergab keine für die Politur störenden Partikelgrößen.

Bei der neuen Versuchsreihe an Polierversuchen wurde die Poliersuspension mit jeweils nur der Glassorte einpoliert, deren Linsen im Anschluß feinpoliert wurden. Als Zielparameter wurden die Rauigkeit und der Materialabtrag definiert. Während des

¹ Der Begriff bezieht sich ausschließlich auf das Verhalten von Gläsern bei der Politur, nicht auf ihre chemische Zusammensetzung oder optischen Eigenschaften.

Versuchsdauer wurden pH-Wert, Leitfähigkeit, Temperatur der Suspension und die Leistungsaufnahme der zu polierenden Linse (siehe Kap. 7.4.) on-line gemessen.

Die Rauigkeiten ergaben bei allen Glassorten im Versuch einen R_a bzw. RMS zwischen 1.0 und 1.5 nm (bei BaK4 waren die Werte etwas einheitlicher als bei den übrigen Glassorten). Damit haben alle Oberflächen der analysierten Linsen optische Qualität.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe können wie folgt zusammengefasst werden (zu den detaillierten Ergebnissen siehe Anhang):

- Unterschiede in den on-line erfassten Temperaturen und Leitfähigkeiten sind zu vernachlässigen.
- Die on-line bestimmten pH-Werte geben lediglich Aufschluss über den Alterungsfortschritt der Poliersuspension, aber nicht genügend über den Fortschritt des Politurprozesses in Hinblick auf Materialabtrag (Bilder 18a und b).
- Unabhängig von der Anreicherung an Ionen in der Poliersuspension steigt der pH-Wert silicatischer Gläser mit zunehmender Versuchsdauer. Bild 18a zeigt dies beispielhaft für das Glas N-BaSF64.
- Das fluorhaltige Glas NFK51 zeigt dagegen eine Pufferung des pH-Wertes bei 5.3 (Bild 18b).
- Bei gleich konditionierter Poliersuspension weisen alle untersuchten Gläser deutlich unterschiedliche pH-Wertverläufe mit steigender Polierdauer auf. Bei den basischen silicatischen Gläsern steigt der pH-Wert stärker an als bei den anderen. Der Einfluss der Basizität ist aufgrund der Pufferung durch F^- für das basische Fluoridglas N-FK51 nicht feststellbar. Beispielhaft sind diese Zusammenhänge für die $CaCl_2$ -angereicherte Suspension in Bild 19 dargestellt.
- Die Anreicherung der Suspension mit Glasabrieb ergibt einen höheren Abtrag bei der Politur und minimiert die Schwankungen (Bild 20a). Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass der Einpolierprozess wesentlich als Konditionierung der Polierlösung aufzufassen ist. $CaCl_2$ verringert den Abtrag bei N-BaSF64 und BaK4, bei N-FK51 wird der Abtrag erhöht. Umgekehrte Verhältnisse gelten für Aerosil (Bild 20b). Aufgrund der Sättigung der Suspension mit Si durch Aerosil wird eine Auflö-

sung der silicatischen Matrix der Gläser N-BaSF64 und BaK4 erschwert und der Materialabtrag reduziert. Für das fluorhaltige Glas ist eine Bildung von leichtlöslichen Hexafluorid-Komplexen anzunehmen, die zu einer Erhöhung der Auflösungsrate führen.

- Bei der Anreicherung der Suspension spielen Löslichkeitsprodukte, besonders die Wechselwirkungen zwischen Ca und Si, eine wichtige Rolle. Zunächst sättigt sich die Poliersuspension mit Ca-Ionen. Sobald eine konstante Konzentration erreicht ist, steigt der Gehalt an Si-Ionen weiter an (Bild 21). Bei Versuchen mit Aerosil angereicherten Suspensionen werden hohe Abträge erreicht (Bild 21a).
- Dem Si-Ca-Gleichgewicht sind je nach Glaszusammensetzung andere Gleichgewichte überlagert. Beim Zn-haltigen BaK4 (Bild 22) bildet sich je nach Anreicherung der Suspension Willemit ($2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2$) nach unterschiedlicher Prozessdauer und entzieht der Lösung Zn-Ionen. Analog bildet sich beim Pb-haltigen SF6 Bleisilicate und beim Ba-haltigen N-SK16 Bariumsilicate.
- Gläser innerhalb einer Glasgruppe (z.B. Gruppe 1: BaK4, SF6 und N-SK16) zeigen einen einheitlichen Typ des Polierverhaltens, auch bezüglich des zeitlichen Verlaufs. Bei der Politur dieser Gläser ist keine Querverbeeinflussung von Ionen, die schwerlösliche Verbindungen bilden können (Gruppe 1: Zn, Pb und Ba), zu erwarten. Nur die Summe der Konzentrationen dieser Ionen ($\text{Zn} + \text{Pb} + \text{Ba}$) wirkt auf die Gesamtkonstitution der Poliersuspension. Unterschiedliche Glasgruppen (im Sinne der wässrigen Chemie) sollten auf jeden Fall getrennt poliert werden, da die Veränderung der Konzentration einer Ionensorte auf das Polierergebnis ganz unterschiedlich wirkt.

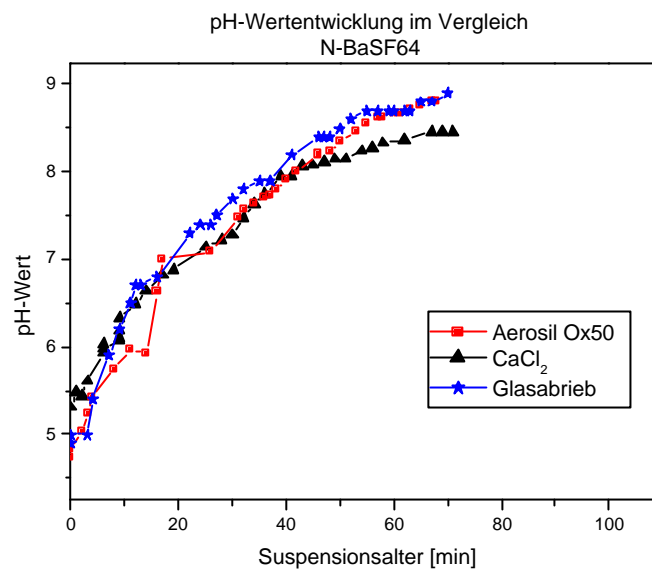


Bild 18a. Entwicklung des pH-Wertes in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei N-BaSF64 für die verschiedenen angereicherten Suspensionen; Politur je Linse: 10 min

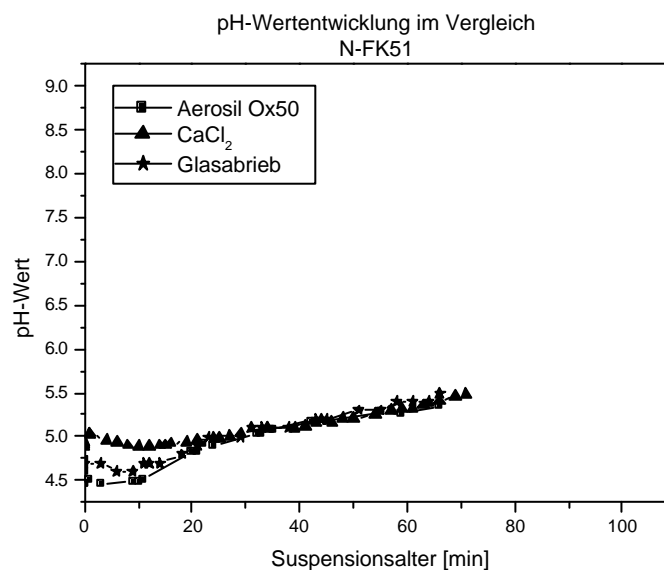


Bild 18b. Entwicklung des pH-Wertes in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei N-FK51 für die verschiedenen angereicherten Suspensionen; Politur je Linse: 10 min

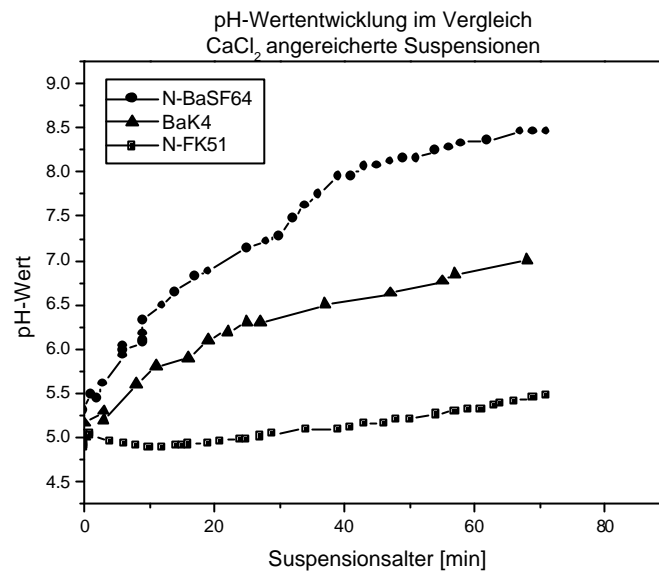


Bild 19. Entwicklung des pH-Wertes in Abhängigkeit der Glassorten für CaCl₂ angereicherte Suspensionen; Politur je Linse: 10 min. Die Basizität der Gläser bestimmt die Entwicklung des pH-Wertes

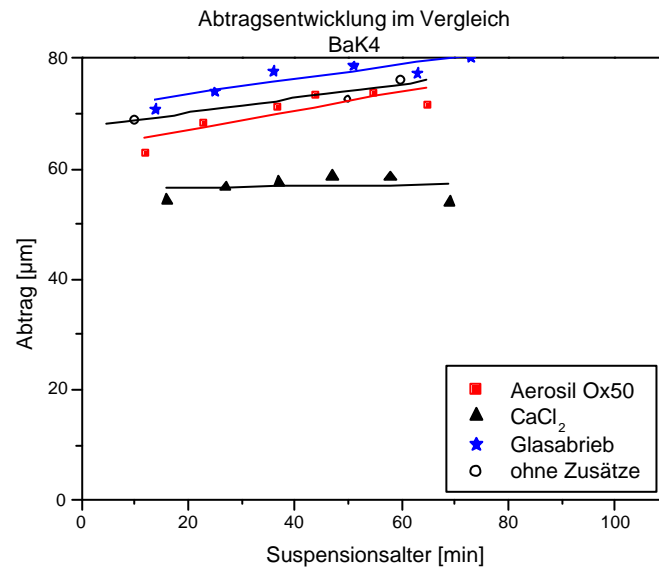


Bild 20a. Entwicklung des Abtrages in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei BaK4 für die verschiedenen angereicherten Suspensionen; Politur je Linse: 10 min. Glasabrieb und Aerosil erhöhen leicht den Abtrag, CaCl₂ vermindert den Abtrag

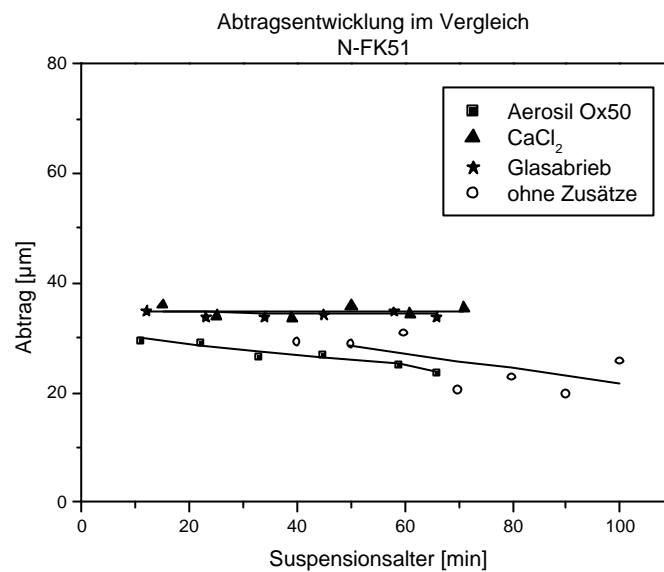


Bild 20b. Entwicklung des Abtrages in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei N-FK51 für die verschiedenen angereicherten Suspensionen; Politur je Linse: 10 min. Glasabrieb und CaCl₂ erhöhen leicht den Abtrag, Aerosil vermindert den Abtrag

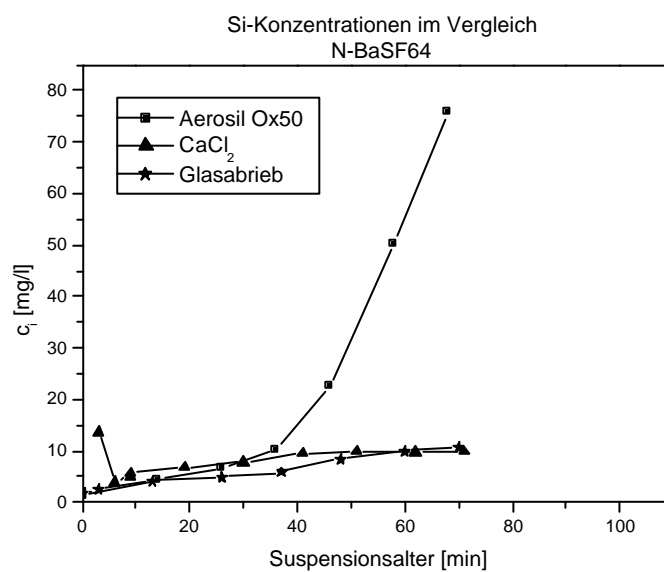


Bild 21a. Entwicklung der Si-Konzentration in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei N-BaSF64 für die verschiedenen angereicherten Suspensionen; Politur je Linse: 10 min

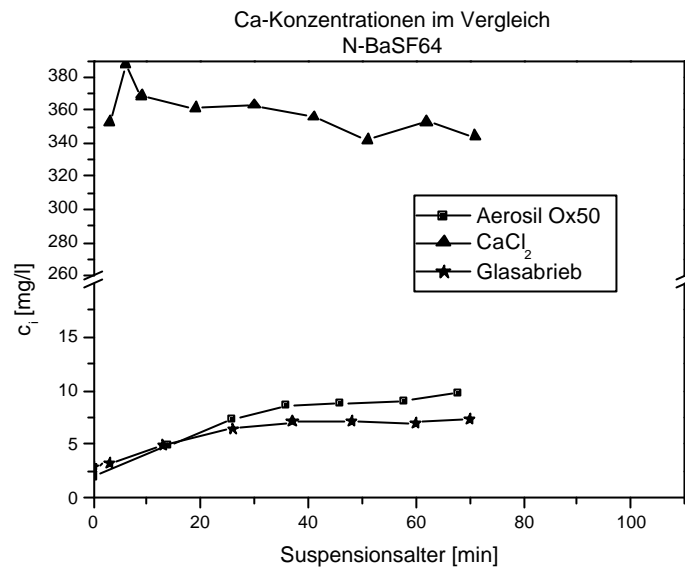


Bild 21b. Entwicklung der Ca-Konzentration in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei N-BaSF64 für die verschiedenen angereicherten Suspensionen; Politur je Linse: 10 min. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Si- und der Ca-Konzentration ein

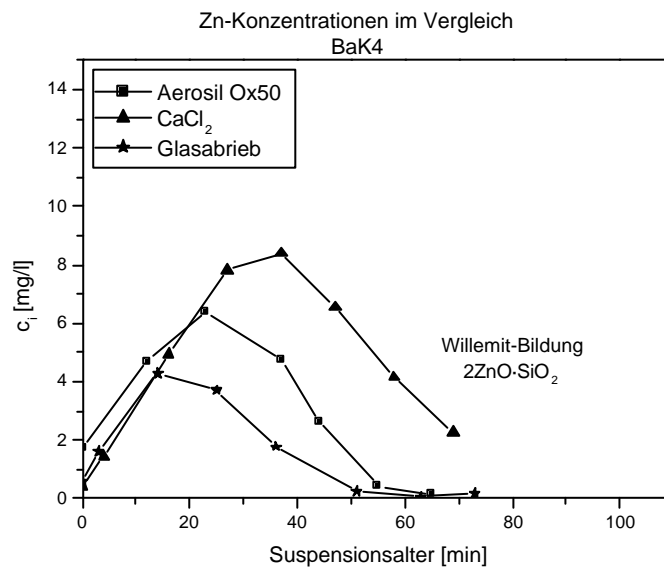


Bild 22. Entwicklung des pH-Wertes in Abhängigkeit der Versuchsdauer bei BaK4 für die verschiedenen angereicherten Suspensionen; Politur je Linse: 10 min. Aufgrund von Willemitbildung ist die Bildung von Fällungsprodukten wahrscheinlich

7.4. Leistungsaufnahme als Prozessparameter

Bei konventionellen Schleif- und Fräsprozessen werden Messgrößen wie Leistung und Kraft zur Prozessverfolgung genutzt. Durch die Messung dieser Kenngrößen kann neben der Wirkung von Parametern auf das Bearbeitungsergebnis eine zusätzliche Information gewonnen werden. Die Nutzung derartiger Größen bei Polierprozessen ist aus der Literatur bisher nicht bekannt. Im Rahmen dieses Projektes wird mit Hilfe des Synchrospeedverfahrens die Schnellpolitur von sphärischen Optiken untersucht. Die dafür genutzten Maschinen verfügen über eine direkt angetriebene Werkzeug- und Werkstückspindel. Die Leistung dieser Spindeln wurde am Frequenzumrichter abgegriffen und während der Versuche aufgezeich-

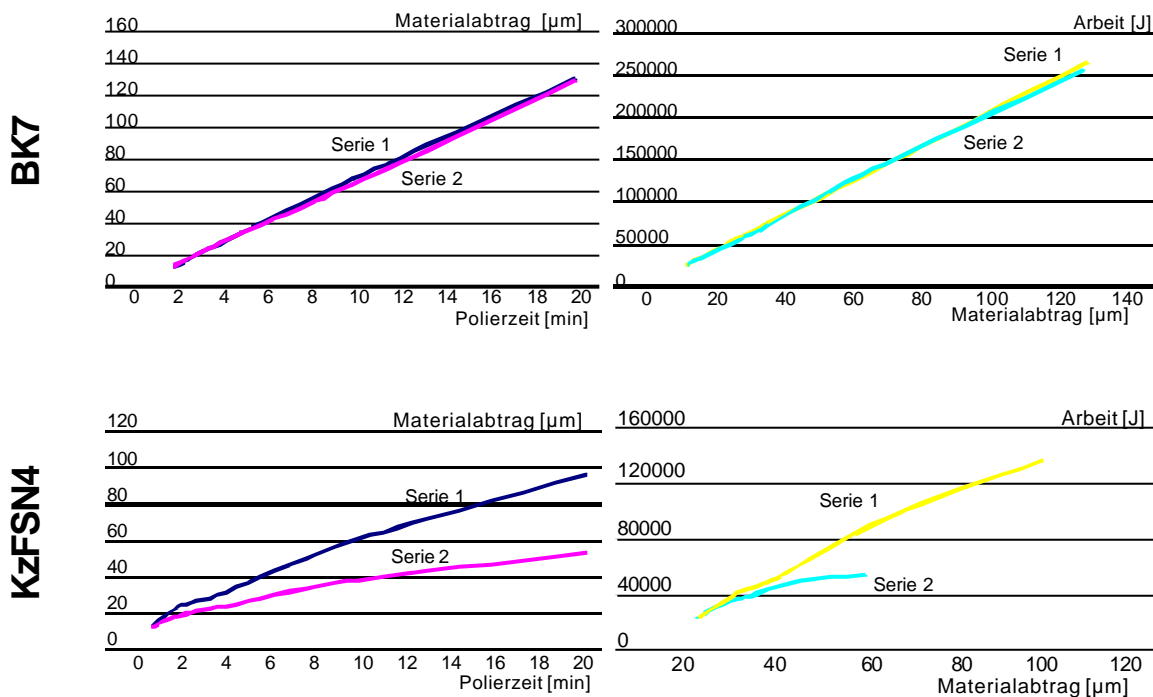


Bild 23. Einfluss der Glassorte auf Abtragverhalten und eingebrachte Energie

net. Durch die Integration der Werte über der Messzeit kann die Arbeit bestimmt werden, die in den Prozess einfließt. An anderer Stelle konnte nachgewiesen werden, dass es eine Korrelation zwischen der in den Polierprozess eingebrachten Arbeit und dem Materialabtrag besteht (Bild 23) [12]. Dabei kann zwischen den Maschinenverlusten (d.h., der von der Maschine aufgenommenen Energie) und der Nutzarbeit unterschieden werden. Nur die letztere trägt zur Vergütung der Oberfläche bei.

Versuch mit KzFSN4 und BK7

Bei diesem Versuch wurden KzFSN4 und BK7 Bauteile mit unterschiedlichen und ansteigenden Polierzeiten bearbeitet. Als Polierbelag wurde ein mittelharter PU-Schaum verwendet, der vor jedem Versuch abgerichtet wurde. Für jede Glassorte wurde die Poliersuspension, die mit DI-Wasser in einer Konzentration von 60g/l angesetzt wurde, gewechselt. Die Suspensionsvorbereitung erfolgt durch eine jeweils zehninütige Politur der Glassorten BaK4, BaSF64A, KzFSN4 und FK51. Die Grobpasse wurde derart eingestellt, dass der Radiusfehler kleiner als 3 NR ist. Bei der Durchführung dieser Versuche konnten zwei unterschiedliche Werkstoffverhalten beobachtet werden (Bild 23). Bei dem Werkstoff BK7 weist das Abtragverhalten eine sehr hohe Reproduzierbarkeit auf. Eine Wiederholung des Versuchs führt zum gleichen Materialabtrag. Der Abtrag korreliert dabei mit der in den Prozess eingebrachten Arbeit. Diese Korrelation gilt auch für den Werkstoff KzFSN4. Jedoch ist zu erkennen, dass mit zunehmender Versuchsdauer der Abtrag abfällt. Zum einen wird dies dadurch verursacht, dass weniger Energie in den Prozess eingetragen wird, zum anderen wird die für den Abtrag benötigte Nutzenergie größer. Dieses Materialverhalten wird durch den Verschleiß des Poliermittelträgers verursacht, denn durch das Abrichten des Belags kann das Abtragverhalten der Serie 1 wieder erreicht werden. Weitere getestete Werkstoffe lassen sich diesen unterschiedlichen Verhalten zuordnen. Die Intensität der Wechselwirkung hängt dabei von der Glassorte ab und kann über die Wahl des Polierbelags und der Konzentration der Poliersuspension beeinflusst werden.

Neben dem eigentlichen Abtrag stehen somit weitere Kenngrößen aus dem Prozess zur Verfügung. Zum einen kann die in den Prozess eingebrachte Arbeit respektive Energie beschrieben werden. Zum anderen kann eine Kenngröße aus gemessenem Abtrag und der eingebrachten Arbeit berechnet werden, die im folgendem als Nutzenergie bezeichnet wird. Diese Kenngröße beschreibt die Energie, die notwendig ist um ein μm auf einer Fläche von 1 mm^2 abzutragen. Der Vorteil dieser Größe liegt in der Tatsache, dass damit die Reibeigenschaften der unterschiedlichen Glassorten respektive des gesamten Systems eliminiert werden können. Denn sollte ein Glas einen geringeren Reibungskoeffizienten aufweisen, wird nach obigen Ausführungen ein ge-

ringerer Materialabtrag auftreten, auch wenn die Energie, die zur Aktivierung des Abtrags erforderlich ist, vergleichbar mit anderen Werkstoffen ist. Damit ist eine Entkopplung der Reibeigenschaften des Poliersystems und der für den Materialabtrag entscheidenden Werkstoffeigenschaften möglich. Im folgenden werden nun die chemischen Untersuchungen mit der gemessenen Leistungsaufnahme korreliert.

Versuch mit BaK4

In Bild 24 ist der Einfluss der Anreicherung mit CaCl_2 in der Polierflüssigkeit auf die beschriebenen Größen beim Werkstoff BaK4 dargestellt. Der Werkstoff BaK4 zeigt gemäß Bild 23 ein Polierverhalten, dass dem des Werkstoffs BK7 entspricht, d.h. die Wechselwirkung zwischen Polierbelag und Glaswerkstoff ist gering. Der Abtrag durch die Anreicherung mit Aerosil und Glasabrieb gegenüber dem Abtrag ohne Anreicherung wurde nicht signifikant beeinflusst. Auch die in den Prozess eingetragene Energie und die Aktivierungsenergie verändern sich deshalb durch die Zugabe dieser Bestandteile nicht.

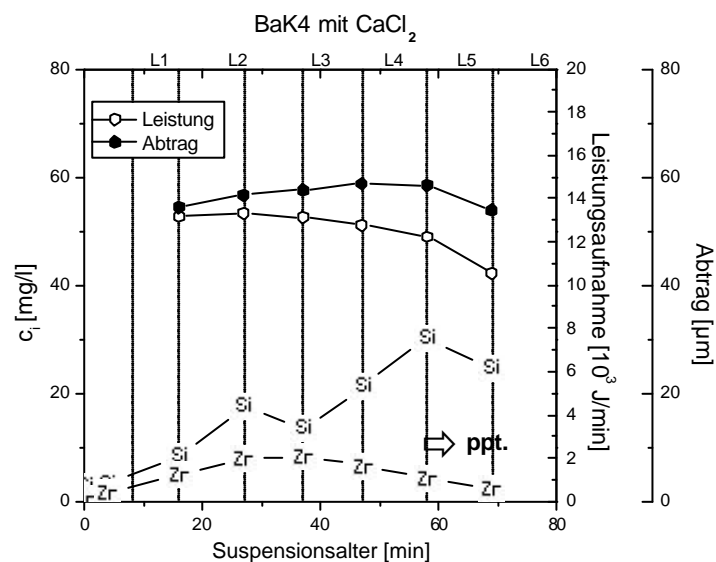


Bild 24. Einfluss der Anreicherung der Poliersuspension beim Werkstoff BaK4

Anders sieht das Verhalten bei der Anreicherung der Suspension mit Calcium aus. Der Abtrag sinkt um ca. 20% ab. Zum einen wird dies durch einen geringeren Energieeintrag ausgelöst, zum anderen steigt die für den Abtrag benötigte Nutzenergie um ca. 14% an. Dies ist wie folgt zu deuten: Zum einen werden die Reibeigenschaften des Systems verändert. Dies kann über eine Veränderung der Suspension oder durch eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften der Glaswerkstoffe erfolgen. Zum anderen wird eine Systemgröße verändert, so dass eine höhere Energie zum Initiieren des Abtrags erforderlich ist. In dieser Nutzenergie werden alle Energien der Prozesse zusammengefasst, die Energie verbrauchen. So fällt beispielsweise auf, dass das Poliermittel bei der Zugabe von Calcium eine stärkere Neigung zum Absetzen zeigt. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Agglomeratbildung gefördert wird oder die Bildung von Präzipitaten auftritt. Als Präzipitat könnten sich Zn-Silikate bilden. Diese Agglomerate/Präzipitate müssen im Polierprozess durch die Zuführung mechanischer Energie "zerquetscht" (dispergiert) werden. Damit steht dieser Anteil der Energie nicht für den eigentlichen Materialabtrag zur Verfügung.

Versuch mit N-BaSF64

Beim Werkstoff N-BaSF64 wird die Nutzenergie durch die Zugabe der Bestandteile ebenfalls nicht verändert. Das Werkstoffverhalten von N-BaSF64 entspricht gemäß Bild 23 dem Verhalten von KzFSN4. Die Wechselwirkung ist jedoch nicht so stark. Eine starke Streuung der Werte der Aktivierungsenergie bei der Anreicherung mit Calcium entsteht durch den Verschleiß des Polierbelags. Dementsprechend fällt der Abtrag mit zunehmender Anzahl bearbeiteter Werkstücke ab. Dies ist bei der Zugabe von Aerosil und Glasabrieb nicht zu beobachten, d.h., der Verschleiß des Polierbelags wird durch die Zugabe der Bestandteile verringert. Die unterschiedlichen Abträge sind auf die unterschiedlichen Energieeinträge zurückzuführen. Bei der Zugabe von Calcium wird die Reibleistung des Systems stark reduziert, wogegen die Zugabe von Aerosil und Glasabrieb zu einer höheren Polierleistung führt (Bild 25).

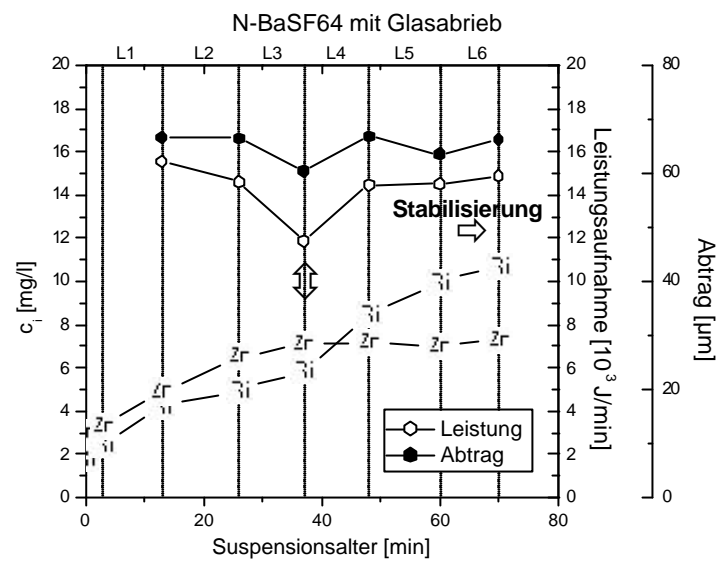


Bild 25. Einfluss der Anreicherung der Poliersuspension beim Werkstoff N-BaSF64

Die Ergebnisse zum Werkstoff N-FK51 mit Glasabrieb sind in Bild 26 zusammengefasst.

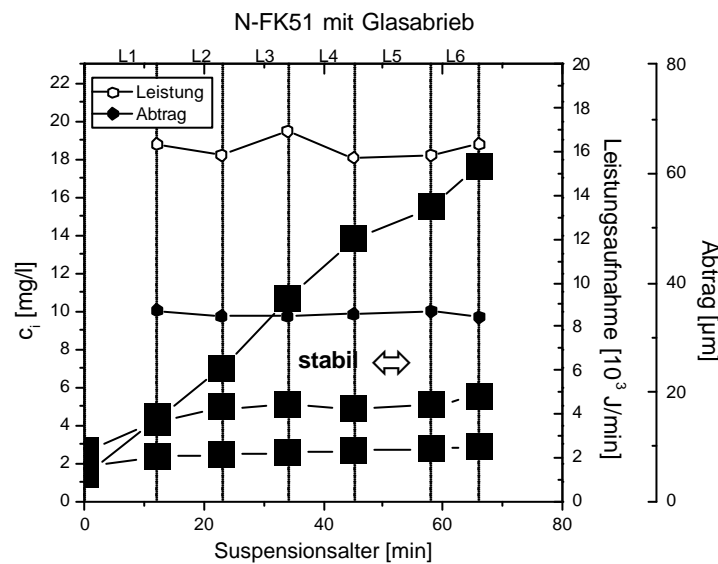


Bild 26. Einfluss der Anreicherung der Poliersuspension beim Werkstoff N-FK51

Es zeigt sich, dass die Nutzenergie deutlich höher liegt als bei den beiden anderen Werkstoffen. Eine Beeinflussung der Nutzenergie durch die Zugabe von Aerosil, Glasabrieb und Calcium ist bei diesem Glastype jedoch nicht zu beobachten. Die unterschiedlichen Abträge entstehen allein durch eine Veränderung der Reibleistung. Die eingebrachte Energie wird durch die Zugabe von Calcium und Glasabrieb erhöht und damit entsteht ein höherer Materialabtrag.

Letztlich wird nur beim Werkstoff BaK4 die Aktivierungsenergie durch die Zugabe von Calcium erhöht. Auffällig dagegen ist die unterschiedliche Wirkung der Zusätze auf die eingetragene Energie. Der Energieeintrag ist durch eine Veränderung der Reibeigenschaften der Glasoberfläche und/oder der Veränderung der Suspensionseigenschaften zu beeinflussen. Desweiteren ist interessant, dass das Verschleißverhalten von Belag und Glaswerkstoff durch die Zusätze verändert wird.

8. Oberflächenbelegung und ihre Auswirkung

Um weitere Parameter zur Beeinflussung der mechanischen Politur zu untersuchen, wurden ergänzende Analysen zur Charakterisierung der Suspension durchgeführt. Neben Benetzungsversuchen Wasser/Glas und Suspension/Glas wurde auch das Sedimentationsverhalten vom Poliermittel Opaline in der Suspension beobachtet.

Bei den Benetzungsversuchen wurde ein von der Glaszusammensetzung abhängige Benetzung festgestellt. Die einzelnen Ergebnisse zu den Messungen sind in Tabelle 11 für die Benetzungsverhalten durch deionisiertes Wasser bzw. Poliersuspension (DI-Wasser + 60 g/l Opaline) dargestellt. Mit Ausnahme des Fluoridglases N-FK51 ist der Benetzungswinkel für die Suspension größer als für Wasser. Der Unterschied zwischen der Benetzung der beiden Medien ist kleiner 10° , lediglich bei N-SK16 ist der Unterschied mit 21.6° wesentlich größer. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich der hohe BaO-Anteil im Glas N-SK16. Die Benetzung steht direkt im Zusammenhang mit einer möglichen Oberflächenbelegung durch geladene Teilchen, die ihrerseits wieder zu aktivierten Komplexen bei der Auflösung der Glasmatrix beitragen können. Die bessere Benetzung der Gläser durch Suspension bestätigt die unterstützende Wirkung des Po-

liermittels nicht nur im mechanischen Reibsystem, sondern auch bei den physikalisch-chemischen Vorgängen der Politur. Um diese Zusammenhänge jedoch weiter zu quantifizieren, müssen fortführende Untersuchungen durchgeführt werden.

Tabelle 11. Kontaktwinkel von optischen Gläsern mit Poliersuspension (DI-Wasser + 60 mg/l Opaline) und deionisiertes Wasser

Glas	Medium	Kontaktwinkel[°]
N-BaSF64	Opaline	84,7
	Wasser	80,1
N-FK51	Opaline	78,0
	Wasser	86,6
N-LaK8	Opaline	89,9
	Wasser	85,9
N-SK16	Opaline	75,6
	Wasser	54,0

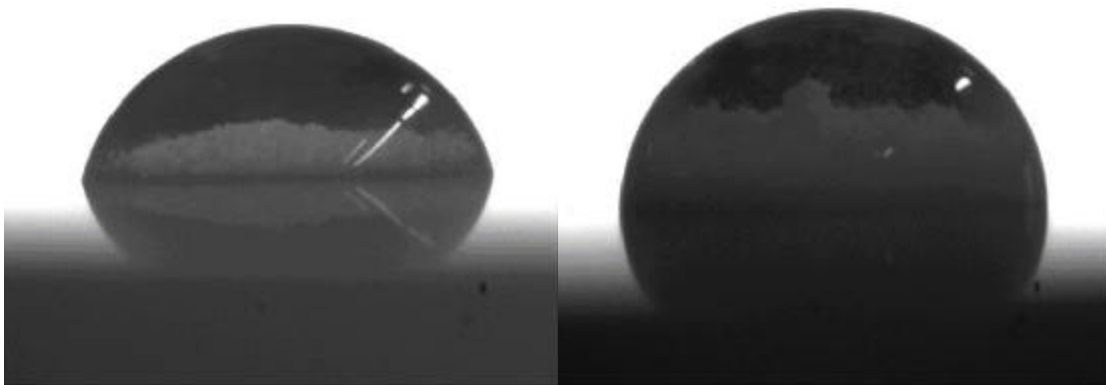


Bild 27. Benetzung von N-FK51 (links) und N-BaSF64 (rechts) mit Poliersuspension.

Desweiteren wurden bei den Suspensionen Sedimentationsanalysen durchgeführt, um auf das Absinkverhalten des Poliermittels Rückschlüsse ziehen zu können. Dazu wurde in ein PE-Gefäß ein definiertes Volumen an Poliersuspension eingefüllt. Die Suspension wurde vor dem Versuch kräftig geschüttelt. In das PE-Gefäß wurde die Wagschale einer Präzisionswaage eingehängt. Nach dem Umrühren mit der Schale (30 s)

im Gefäß wurde das Sedimentationsverhalten des Poliermittels quantitativ erfasst. Die Massenänderung wurde in Abhängigkeit von der Zeit notiert. Bild 27 stellt die Ergebnisse des Versuches für die verschieden angereicherten Suspensionen dar. Es wird deutlich, dass die angereicherten Suspensionen ein schnelleres Absinkverhalten aufweisen als eine Suspension ohne Zusätze. Alleine aufgrund der durch die Zugabe von Stoffen veränderten Dichte der Suspension lässt sich das Sedimentationsverhalten nicht erklären, da z.B. die Suspension mit Glasabrieb (Glasdichte für N-BaSF64: 3.2 g/cm^3) sich wesentlich schneller absetzen müsste. Deshalb wirken neben der Dichte weitere Mechanismen, die bisher nicht in die Überlegung mit eingegangen sind.

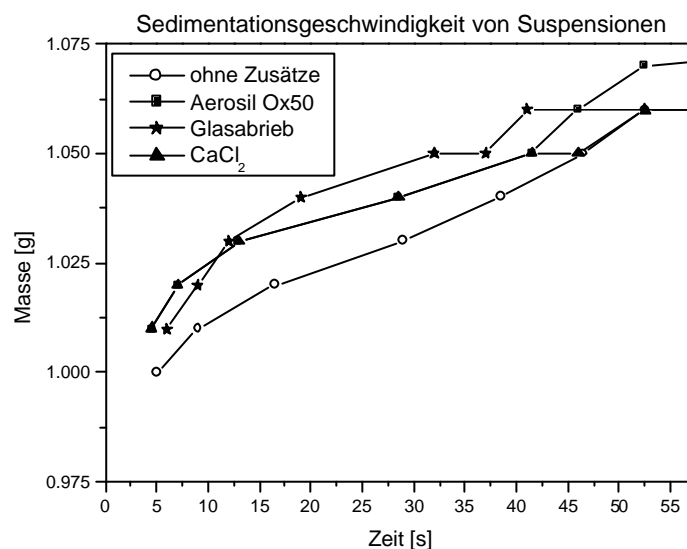


Bild 28. Sedimentation verschieden angereicherter Poliersuspensionen ($c_{\text{Opaline}} = 60 \text{ g/l}$)

Hier ist die Belegung der Oberfläche einzelner Poliermittelteilchen durch geladene Ionen und die daraus resultierende unterschiedlich große Solvatationshülle höchstwahrscheinlich ein wichtiger Parameter aus der Kolloidchemie, der zu einer enormen Beeinflussung des Dispersionsvermögens führt. Um diese Einflüsse näher zu betrachten sind jedoch Folgeuntersuchungen notwendig.

In Bild 29 sind Ergebnisse von Zeta-Potential-Messungen für eine CeO_2 -haltige Poliersuspension (durchgeführt bei der Firma PA Partikelanalytik in Frechen) dargestellt. Die Analyse basiert auf dem Prinzip der elektroakustischen Spektroskopie und ist direkt in der unverdünnten Poliersuspension (hoher Feststoffgehalt) durchführbar. Mit Hilfe von Wechselstrom ($\nu = 1 - 50 \text{ MHz}$) werden Teilchen in wässriger Lösung durch ihre Ladungsdoppelschicht an der Grenzfläche in Bewegung versetzt. Die Bewegung erzeugt einen Ultraschallimpuls, dessen Frequenz mit Hilfe von Detektoren gemessen wird. In die Auswertung der Messung gehen Angaben über Geometrie und Dichte der Teilchen ein. Bei der Voruntersuchung für das laufende Projekt wurde von kugelförmigen Partikeln ausgegangen, die eine Dichte von reinem CeO_2 ($\rho = 1.6 \text{ g/cm}^3$) haben. Die Poliersuspension zeigt keinen Ladungsnullpunkt über einen pH-Bereich von 2 bis 11. Die Dispersionsfähigkeit erscheint nach ersten Messungen im sauren Bereich besser zu sein als im Alkalischen, da eine geringere Abstoßung der Teilchen untereinander stattfindet. Eine Anreicherung oder Alterung der Suspension mit Fremdelementen verändert das Zeta-Potential. Details zur dieser Veränderung der Poliersuspension und damit des Polierprozesses über Alterungsprozesse müssen durch kommende Aktivitäten untersucht werden.

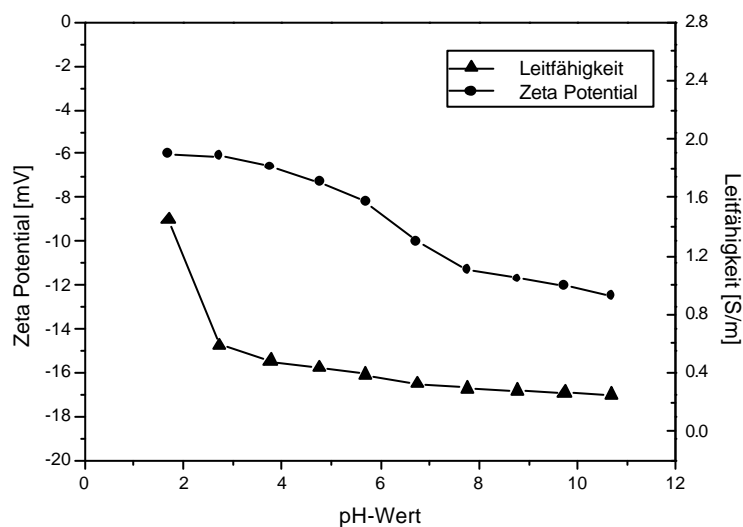


Bild 29. Leitfähigkeit und Zeta-Potential von Opaline ($c_{\text{Opaline}} = 60 \text{ g/l}$) in destilliertem Wasser

Zu den Untersuchungen, die nach neuesten wissenschaftlichen Ergebnissen notwendig geworden sind, wird in Kürze ein Anschlussantrag bei der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschung eingehen.

Zusammenfassende Bewertung:

Zu Beginn des Projekts waren wir von folgenden Ergebnissen und Arbeitshypothesen ausgegangen:

1. Einstellung und Optimierung der mechanischen Parameter bei der Politur haben erwartungsgemäß einen wesentlichen Einfluß auf das Polierergebnis.
2. Das Ergebnis ist abhängig von der Art des polierten Glases einerseits und vom Zustand der Poliersuspension andererseits. Während der erstere Befund wenigstens zum Teil durch die thermoelastischen und thermomechanischen Eigenschaften der Gläser gedeutet werden kann, weist der zuletzt genannte Befund eindeutig auf den erheblichen Einfluß chemischer Parameter hin.
3. Die pauschal mit „chemischen Einfluß“ zusammengefaßten Parameter umfassen
 - die Wechselwirkung zwischen Lösung und Glasoberflächen (Glaskorrosion) und die dadurch veränderten thermoelastischen und thermomechanischen Eigenschaften der Oberfläche,
 - die Ad- und Desorptionsgleichgewichte an der Oberfläche mit ihrem Einfluß sowohl auf die Oberflächen-Reibung als auch auf die Stärke der Bindungen (z.B. $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ in vorwiegend silicatischem Glas),
 - Agglomerations- und Dispersionseigenschaften von Korn und Abrieb als Funktion der Zusammensetzung der Lösung,
 - die Adhäsion von Polierkörnern an der Oberfläche,
 - die Aufnahme von gelösten Glasbestandteilen und Glasabrieb in die Suspension und die dadurch bedingten Veränderungen der Suspension.

Durch die bisherigen Arbeiten konnte die sehr breit angelegte chemische Arbeitshypothese eingengt und auf wenige – offensichtlich aber die entscheidenden – Einflüsse reduziert werden.

- A. Mit der Ausnahme sehr korrosionsempfindlicher Gläser (FK 51) bleibt die chemisch veränderte Oberfläche während der Politur auf eine wenige nm tiefe Zone beschränkt. Das Polierkorn „sieht“ und erzeugt eine zwar oberflächenchemisch veränderte, aber stets gleichgeartete „frische“ Glasoberfläche. Korrosionsprozesse laufen also nicht vor der Polierfront ins Glas hinein.
- B. Als wesentlich für den Zustand der Poliersuspension sind die Löslichkeitsprodukte der von der Suspension aufgenommenen Glasbestandteile anzusehen. Immer dann, wenn die Bildung eines Präzipitates möglich wird, verändert sich auch das Polierverhalten (was sich in einer Änderung von Leistungsaufnahme, Abtrag und abtragsbezogenen Arbeit ausdrückt; diese Größen können an der Poliermaschine direkt gemessen werden).
- C. Die Anwesenheit von gelösten Ionen aus der Glassubstanz wirkt auf das Agglomerationsverhalten sowohl der Polierkörner als auch des noch festen Glasabriebs. Die unter B. beschriebenen Beobachtungen wird also durch den Wechsel Ion (gelöst) → Ion (gebunden im Niederschlag) gedeutet.
- D. Anwesenheit und Festigkeit von Agglomeraten wirkt sich negativ auf das Polierergebnis aus. Die Agglomerate müssen sozusagen mechanisch zerquetscht werden, bevor sie im Polierprozeß wirksam werden.

Die chemische Arbeitshypothese wird daher wie folgt eingegrenzt:

Auftreten und Festigkeit von Agglomeraten in der Poliersuspension sind als die vorrangigen chemischen Parameter anzusehen. Sie werden durch die komplexen Lösungsgleichgewichte sowie durch die Oberflächenladungen der Feststoffe in der Suspension bestimmt.

Daraus ergeben sich folgende Lösungsansätze zur Verbesserung des Politurprozesses:

- Einteilung der zu polierenden Gläser in wenige Typengruppen. Dies geschieht nach thermodynamisch-chemischen Gesichtspunkten und zielt auf das Lösungsverhalten in wässriger Lösung. Vermeidung der Politur von Typen sehr unterschiedlichen Verhaltens im gleichen Poliermittel-Kreislauf.
- Aufnahme der eingetragenen Energie als direkter Indikator für den aktuellen Zustand der Polierlösung.

9. Ausblick

Nachdem jetzt das grundsätzliche Verständnis des Zusammenwirkens von Mechanik und Chemie erarbeitet wurde, sollen die Vorgänge im Wirkspalt in einem Anschlussprojekt detailliert untersucht werden. Als wesentliches neues Instrument, dass die Brücke von der Mechanik zur Chemie schlägt, wird auf der Suspensionsseite das Zeta(ζ)-Potential und auf der Werkstückseite die Energie- und Leistungsbilanz des Prozesses gesehen.

Anschlussantrag

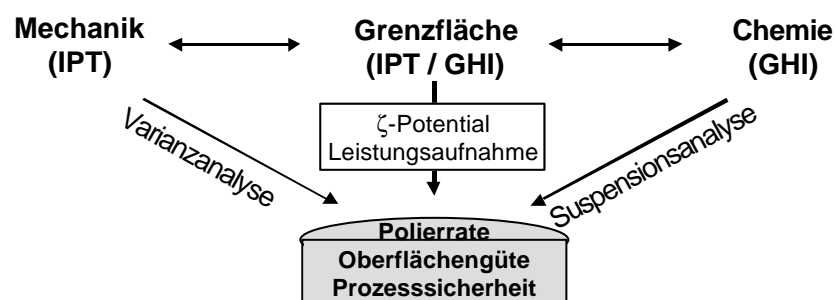


Bild 30. Zusammenhänge zwischen Mechanik und Chemie des Polierprozesses und Lösungsansatz mittels Zeta(ζ)-Potentials und Leistungsaufnahme.

10. Literatur

- [1] S. Hambücker: Abschlußbericht zum AiF-FV-Nr. 10607 N "Wirtschaftlichkeitssteigerung bei der Politur optischer Gläser".
- [2] A. Kaller: On the polishing of glass, particularly the precision polishing of optical surfaces. *Glastech. Ber.* 64 (1991), 241-25.
- [3] H. Bach, K. Großkopf, P. March, F. Rauch: In-depth analysis of elements and properties of hydrated subsurface layers on optical surfaces of a $\text{SiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ glass with SIMS, IBSCA, RBS and NRA. Part 1. Experimental procedure and results. *Glastech. Ber.* 60 (1987), 21-30.
- [4] R. Conradt: Interne Literaturstudie zur Abhängigkeit des Glasüberganges vom Einbau des Wassers in Glas.
- [5] H. Koller, G. Engelhardt, J. Felsche: Variable temperature ^1H , ^{23}Na and ^{29}Si MAS NMR studies on sodium silicate hydrates of composition $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 9, 6, 5$): Local structure in crystals, melts, supercooled melts, and glasses. *Z. anorg. allg. Chem.* 621 (1995), 301-310.
- [6] H. Richter, M. Schinker: Vergleichende Untersuchungen zum Einfluß von Flüssigkeiten auf den Abrieb und auf die Ausbreitung eines Einzelrisses in Silicatglas. *Glastechn. Ber.* 50 (1977), 129-136.
- [7] The American Ceramic Society: Phasediagrams Equilibria Diagrams; Vol. XI, No. 9283.
- [8] O. Knacke, O. Kubaschewski: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer Verlag Berlin, 1991.
- [9] Software Code für thermodynamische Berechnungen von Outokumpu Research Oy: HSC Chemistry.
- [10] R. Conradt, P. Geasee: An improved thermodynamic approach to the stability of multicomponent silicate glasses in aqueous solutions. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1996), 1408-1410.
- [11] Zwischenbericht zum AiF-Vorhaben 12063 N: Optimierung der chemischen Einflüsse bei der mechanischen Politur von Glas. Berichtszeitraum 1999.
- [12] S. Hambücker: Interne Untersuchung des Fraunhofer IPT zum Thema „Politur sphärischer Optiken aus Glas mit Hilfe der Synchrospeedkinematik.“