

Archiv

für

Lagerstättenforschung in den Ostalpen

Herausgegeben von O. M. Friedrich

10. Band

1970

Sonderband zur 4. Jahrestagung des Committee for Applied Mineralogy of the Mineralogical Society, London, des Institutes für Gesteinshüttenkunde und feuerfeste Baustoffe und des Institutes für Mineralogie und Gesteinskunde der Montanistischen Hochschule Leoben.

Verlag: Institut für Mineralogie und Gesteinskunde
der Montanistischen Hochschule Leoben

Inhalt:

Vorwort

O.M.FRIEDRICH:	Kurzer Rückblick auf die Entwicklung der Erzmikroskopie	I
H.KNOSP:	Die Anwendung der Mikroreflexionsmessung in der Metallographie	1
R.BLÖCH - K.SWOBODA:	Untersuchung von Schlackeneinschlüssen im Stahl mittels der Elektronenstrahlmikroanalyse	23
J.GAHM:	Systematische Fehler bei Mikrohärtmessungen	33
H.-E.BÜHLER:	Die Bestimmung optischer Konstanten durch Mikroreflexionsmessungen mit Hilfe des Interferenzschichten-Verfahrens	39
H.MEIXNER:	Anschliffbeobachtungen zu verschiedenen Metasomatosen in österreichischen Lagerstätten karbonatischer Eisenerze	61
M.P.JONES:	The Measurement of Size, Shape and Spatial Distribution of Minerals in Rocks	75
F.TROJER :	Der Phasenaufbau von LD-Schlacken	85
Fr.KORNDER:	Über den Einfluß des Strahlenteilers auf mikrophotometrische Reflexionsmessungen	93
G.BRESLMAIR:	Anwendungsmöglichkeiten der Auflichtmikroskopie in der Baukeramik	103
B.CERVELLE - C.LEVY - R.CAYE:	Dosage rapide du magnésium dans les ilménites par microréflexométrie	107
O.M.FRIEDRICH - J.G.HADITSCH:	Ergebnisse von Reflexionsmessungen	125
R.CAYE - K.MEDENBACH :	Détermination de l'indice de réfraction des minéraux transparents, a partir de la mesure de leur pouvoir réflecteur	139
Zusammenfassungen (englisch, französisch, deutsch)		147
K.v.GEHLEN:	Darstellende Flächen der optischen Eigenschaften von Covellin	172
S.KORITNIG:	Über Polarisationsfarben im Auflicht	175

J.SOMMERAUER:	Identifizierung feinsten Reaktionsränder an Sulfiden mit der Elektronenmikrosonde	179
D.G.JONES:	Electron Probe Microanalysis of a Greek Magnesite Brick Taken from a Kaldo Furnace	183
A.HAYHURST:	Examination of Crystallisation Processes in Ferro-Chromium Slags	187
E.A.BURKE:	Spectral Curves of Reflectance of some Ni-Minerals	189
E.F.STUMPFL -	A.C.DUNHAM: Microscopic and Electron Probe Data on Opaque Phases in Apollo XI Lunar Rocks	191
A.LOPEZ-SOLER -	J.M.BOSCH-FIGUEROA: Reflectance Values of Some Copper-Zinc Alloys	195
D.F.HENDRY -	A.J.CRIDDLE: Reflectance Values for Goethite	197
A.J.NALDRETT -	P.R.SIMPSON: Optical Properties of the Monosulfide Solid Solution in the System Fe-Ni-S	199
R.EULER:	Über ein Ätzverfahren zur schnellen Bestimmung von Apatit in phosphathaltigen LD-Schlacken	203

Für Inhalt und Form der Arbeiten sind die Verfasser verantwortlich.

Vorwort.

Die Institute für Gesteinshüttenkunde und feuerfeste Baustoffe (Prof.Dr.F.Trojer) und für Mineralogie und Gesteinskunde (Prof.O.M.Friedrich) der Montanistischen Hochschule veranstalteten vom 16. bis 18.April 1970 die 4.Jahrestagung des Committee for Applied Mineralogy of the Min.Soc.London.Hierfür waren die Vorträge und Kurzauszüge in geeigneter Form zu veröffentlichen.Da auf der Tagung vorwiegend erzmikroskopische Fragen behandelt worden sind und die Erzmikroskopie eng mit der Lagerstättenkunde verbunden ist,entschloß ich mich, sie in einem Sonderband des von mir herausgegebenen und von meinem Institut verlegten"Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen" herauszugeben.Der Plan, diesen Band bereits zur Tagung fertig vorzulegen, konnte leider nicht eingehalten werden, weil verschiedene Vortragende ihr Manuskript erst bei der Tagung selbst oder gar erst zwei Wochen nach dieser einreichten.

Das Bundesministerium für Unterricht und das Bundesministerium für Handel, Gewerbe und Industrie / Oberste Bergbehörde gewährten die Mittel für die Druckkosten.Dadurch konnten die Beiträge ungekürzt und mit den erforderlichen Beilagen gedruckt werden. Beiden Stellen sei dafür bestens gedankt.

Viel Mühe bereiteten die Aufsätze und Auszüge in den Fremdsprachen, die bei einer solchen internationalen Tagung unbedingt nötig sind. Um sie hat sich vor allem mein Mitarbeiter Herr Dozent Dr. J. G.Haditsch verdient gemacht. Ihm gebührt hierfür der Dank vor allem der Teilnehmer aus den verschiedenen Völkern, denen es dadurch wesentlich leichter ist, die Unterlagen zu benutzen.

Leoben, Mitte Mai 1970

O.M. Friedrich

Zur Einführung :

Kurzer Rückblick auf die Entwicklung der Erzmikroskopie

O.M.Friedrich

Die Tagungen dieser Arbeitsgruppe befassen sich vorwiegend mit der Erzmikroskopie. Deshalb ist es angezeigt, einen kurzen Überblick über die Entwicklung dieses Arbeitsgebietes und über den heutigen Stand den Vorträgen und Referaten (Kurzauszüge) dieser Tagung voran zu stellen.

Die Erzmikroskopie hat sich seit dem 1. Weltkrieg sprunghaft entwickelt. Die Anfänge der Mikroskopie überhaupt sind hinreichend bekannt, ebenso die Entwicklung der Metallmikroskopie. Sie sind beispielsweise in den entsprechenden Bänden des Freund'schen Handbuches der Mikroskopie in der Technik (4) ausführlich dargelegt.

Die Erzmikroskopie im heutigen Sinn beginnt 1906 und 1907 mit den Arbeiten von W. Campbell und von C.W. Knight in Nordamerika. Um diese Zeit ersinnt in Europa J. Königsberger Vorrichtungen, um die Anisotropieeffekte zu erkennen und zu messen. Fr. Klockmann, H.v. Scotti, Ehrenberg, vor allem aber H. Schneiderhöhn sind Pioniere auf dem Gebiete der Erzmikroskopie. M. Berek (1) schafft ab 1922 die theoretischen Grundlagen der Mineraloptik im auffallenden Licht und als Mitarbeiter der Optischen Werke E. Leitz / Wetzlar zugleich auch die geeigneten Apparaturen. Die Erscheinungen und Erkennungsmerkmale der einzelnen Minerale, vor allem der Erze, erarbeitet F. Ramdohr (18) in seinem ausführlichen Lehrbuch, das nunmehr schon in dritter Auflage vorliegt.

Die oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieerzeugnisse sind 1963 von F. Trojer (23) in einem grundlegenden Werk zusammengefaßt worden, denn diese Techniken, zu denen die Keramik, die Industrie der feuerfesten Steine, des Glases und Portlandzementes als die wichtigsten zählen, bedienen sich ebenfalls sehr weitgehend der Erzmikroskopie. 1966 erschien im Verlag Macmillan Comp. New York und Collier-Macmillan Ltd., London die englische Fassung des Freundlichen Handbuchs (5) unter dem Titel "Applied Ore Microscopy Theory and Technique". Darin ist der Stand der Erzmikroskopie bis zu diesem Jahr auch für Leser des englischen Sprachbereiches gebracht.

Zunächst galt es, die Anschließfertigkeit so zu verbessern, daß möglichst kratzer- und relieffreie Schlitze ohne zu großem Zeitaufwand und ohne übermäßiges handwerkliches Können des Schleifers erzielt werden. Hierzu fand F. Trojer (22), daß Holzscheiben als Träger für die Schleif- und Poliermittel ausgezeichnet geeignet sind. In ähnlicher Weise verwendet W. Siegl Folien (Fourniere) aus geeigneten Hölzern und G. Rehwald (19) entwickelt die Vanderwilt'sche Schleifmaschine wesentlich weiter. Durch sehr genau klassierte Diamantkörnungen, die von verschiedenen Diamant verarbeitenden Firmen angeboten werden, gelingt es heute leicht, auch von Verwachsungen sehr verschieden harter Minerale, beispielsweise von Pyrit in Graphit einwandfreie, reliefarme Schlitze herzustellen.

Große Fortschritte in der Kontrolle der Schliffgüte brachte das Phasenkontrastverfahren, das beispielsweise von K. Michel (12) zusammenfassend dargestellt wurde. Durch die darnach entwickelten Interferenzkontrastobjektive nach Francon bzw. nach dem Prinzip von Jamin-Lebedeff (H. Piller

(14) und J.Gahn 6) ist es nun möglich, sich leicht von der Güte einer Anschliff-Oberfläche zu überzeugen, zumal diese, wie H.Piller und K.v.Gehlen (15) zeigten, ausschlaggebend ist für die Meßzahlen des Reflexionsvermögens. Es wurden für solche Beobachtungen auch eigene Interferenz-Mikroskope geschaffen (Torge 21). Nach den heutigen Erfahrungen ist es unerlässlich, jede Schliffstelle, deren RV. man mißt, nach diesen Methoden zu prüfen.

In der seit den Arbeiten von M.Berek verflossenen Zeit bemühte man sich vor allem, die Meßmöglichkeiten der Erzmikroskopie auszubauen, um von den subjektiven Bestimmungsmöglichkeiten, die vor allem sehr große Erfahrung verlangten, zu möglichst objektiven, auf meßbare Zahlenwerte gegründete Verfahren zu gelangen. Viele der im durchfallenden Licht verwendeten Möglichkeiten, wie die Unterscheidung von optisch einachsigen und zweiachsigen Kristallen oder der optische Charakter usw. scheiden für das auffallende Licht (zur Zeit noch) aus. Schon Berek hat aber auf das Reflexionsvermögen als dem am ehesten meßbaren Wert hingewiesen und auch schon eine Meßapparatur geschaffen. Diesen Methoden hafteten aber vielfach Fehler an, die in der Beobachtungsgüte des Untersuchenden begründet sind, von beispielsweise der Farbtüchtigkeit seiner Augen. Deshalb versuchte man hier möglichst zu elektrischen Meßverfahren überzugehen. Einen großen Fortschritt brachten die Photovervielfacher. Verschiedene optische Firmen, z.B.E.Leitz, C.Zeiß und C.Reichert entwickelten entsprechende Mikroskop-Photometer (Leow 10, Weber Kl (24), die in neuester Zeit auch im elektrischen Teil wesentlich verbessert werden konnten. Aber auch die Farbwerte lassen sich nun messen und wie H.Piller (16) zeigte, diagnostisch auswerten. Mit den photoelektrischen

Meßmethoden ist das Reflexionsvermögen der Erzminerale nun so genau meßbar, daß man die Dispersionskurven konstruieren kann, die das Bestimmen der Minerale sehr sichern, da man dadurch die Farbe objektiv ansprechen und auch die Erzminerale nach den Zahlenwerten des Farbsystems reihen kann.

Lange Zeit verwendete man natürliche, kubisch kristallisierende Minerale als Eichsubstanz für die Photometer, vor allem Bleiglanz und Pyrit. Es zeigte sich aber immer wieder, daß diese Minerale dafür nur bedingt geeignet sind. Deshalb ging man in letzter Zeit, gerade auch auf Anregung dieser Tagungsreihe fußend, dazu über, bestimmte Gläser und total reflektierende Prismen dafür zu verwenden.

In der Mikroskopie der Metalle wurden schon länger Prüfverfahren der " M i k r o h ä r t e " angewendet. Durch die Eigenheiten vieler natürlicher Minerale, beispielsweise durch ihre vorzügliche Spaltbarkeit, konnten diese Verfahren in der Erzmikroskopie lange nicht angewendet werden. Durch den in letzter Zeit erfolgten Bau von Geräten, die auch für die Erzmikroskopie geeignet sind, ist nun die Mikrohärtung auch für diese eine in vielen Fällen brauchbare und auch viel verwendete Meßzahl geworden. Entsprechende Härteprüfgeräte werden von mehreren einschlägigen Firmen erzeugt, beispielsweise wieder von E. Leitz, C. Reichert und C. Zeiß, wie auch von dem Kent Cliff Labor, Peek's Hill, N.Y. Deren Mitarbeiter veröffentlichten auch Berichte über die Arbeitsmethoden und gemachten Erfahrungen mit diesen Geräten, so J. Gahn (7,7a) und L. Schwank (20).

Vereinigt man die Meßwerte für die Mikrohärtung mit jenen für das Reflexionsvermögen in graphischen Tabellen, so wie dies Bowie und Taylor (2) erstmals zeigten, kommt

man zu Tafeln, die das Bestimmen der Erzminerale wesentlich erleichtern und vom subjektiven Erfassen unabhängiger machen.

Wie weit sich ein in letzter Zeit von den Leitzwerken gebauter Heitzisch (9,25) in der Erzmikroskopie bewähren wird, muß wohl noch abgewartet werden, doch scheint dieses Gerät sowohl für die Lagerstättenforschung zur Ermittlung geologischer "Thermometerpunkte" wie auch für die Industrie (z.B. Keramik) hoffnungsvoll (25) zu sein. Versuche damit laufen auch an unserem Institut.

Hingegen dürfen sich Fluoreszenzuntersuchungen mit dem Erzmikroskop (Ploem 17, Gahn und Kornmann 8) mehr für die Kohlenmikroskopie eignen, als für die Mikroskopie der Erze und anorganischer Industrieprodukte, ausgenommen einige stark fluoreszierende Minerale wie Scheelit und dgl.

Unter dem Erzmikroskop werden namentlich für die Aufbereitung von Erzen vielfach Mengmessungen ausgeführt. Verwendete man dazu früher vorwiegend Kreuztisch und Mikrometerokular, so werden heute vielfach Meßokulare (Neuer 13) oder eigene Meßgeräte, z.B. Linearanalysator (Exner 3) oder Quantimet herangezogen.

Schließlich sei noch auf die durch ihre ausgezeichneten Lichtbilder bekannte Bildkartei von A. Maucher und G. Rehwald hingewiesen. (11)

So sehen wir, daß auf dem Gebiete der Erzmikroskopie viel gearbeitet wird. Die von M. Berek erarbeiteten Erkenntnisse der Mineraloptik sind nach wie vor die Grundlagen für den weiteren Ausbau dieses Faches, das nicht nur für viele Bereiche der Wissenschaft nicht mehr entbehrt werden könnte, beispielsweise für die Lagerstättenkunde oder die Mineralparagenesenforschung, sondern auch für die Aufbereitung, aber auch für viele Zweige der Technik anorganischer Stoffe unentbehrlich geworden ist. Gerade diese Anwendungen erheischen möglichst genaue Meßwerte, um Fehler,

die durch menschliche Schwächen, wie durch mangelnde Farbtüchtigkeit der Augen oder sonstige Sehfehler bedingt sind, auszuschalten. Dazu sind oft kostspielige Apparaturen nötig, wie die modernen Mikroskop-Photometer und gerade an solchen Geräten wurden in den letzten Jahren große Fortschritte erzielt, die vorstehend nur kurz angedeutet werden konnten. Dadurch wird es nötig, daß zahlreiche Fachkollegen zum Erfahrungsaustausch über sprachliche und staatliche Grenzen hinweg zusammenfinden, wie dies durch diese Tagung beabsichtigt ist.

Auszug aus dem Schrifttum der letzten Zeit:

- 1 Berek M. Optische Meßmethoden im polarisierten Auflicht, insonderheit zur Bestimmung der Erzminerale, mit einer Theorie der Optik absorbierender Kristalle. Fortschr.Min.22,1937,1-104 und viele weitere Arbeiten.
- 2 Bowie S.H.U. und K.Taylor A system of ore mineral identification.II.Atom.Energ.Conf.Genova A/Conf. 15/P/42,1958 (bezw.Atomic Energy Division,Geol. Survey of Great Britain,1958).
- 3 Exner H.E. Die Kennzeichen des geometrischen Gefügebaues mit Hilfe des Linearanalysators nach H. F.Fischmeister. Leitz,Mittg.Wiss.u.Techn.4,1967, 97- 102.
- 4 Freund H. Handbuch der Mikroskopie in der Technik. 8 Bände. Umschau-Verlag Frankfurt/Main ab 1959.

- 5 Freund H. Applied Ore Microscopy, Theory and Technique. 1966 Macmillan Comp. New York and Collier-Macmillan Ltd., London, 607 + XLI Seiten.
- 6 Gahm J. Quantitative Messungen mit der Interferenzanordnung von Jamin-Lebedeff. ZeiB Mittg. 3, 1965, 3-31.
- 7 Gahm J. Ein neuer Mikrohärtprüfer. ZeiB Informationen Nr. 22, 1966, 121- 127.
- 7a Gahm J. Einige Probleme der Mikrohärtmessung. ZeiB Mittg. 5, 1969, 40-80.
- 8 Grehn J. und Kornmann H. Kontrastfluoreszenz mit dem Opak-Illuminator. Leitz-Mittg. Wiss.u.Techn. 3, 1965, 108-111.
- 9 Kosel J. und R. Anschutz Der Leitz-Mikroskop-Heiztisch 1750 und seine Anwendung. Leitz, Wiss.u.Techn. 2, 1963, 129-142.
- 10 Leow J.G. Das Leitz-Mikroskopphotometer MPV und seine Anwendung für quantitative Reflexionsmessungen. Leitz Mittg. Wiss.u.Techn. 4, 1968, 176-180.
- 11 Maucher E. und G. Rehwald Bildkartei der Erzmikroskopie Umschau-Verlag Frankfurt/Main ab 1961.
- 12 Michel K. Phasenkontrast. ZeiB Mittg. 1, 1959, 243-268.
- 13 Neuer H. Mengenanalyse mit dem Mikroskop. ZeiB Informationen, 60, 1966, 65-69.
- 14 Piller H. Durchlicht-Interferenzmikroskopie nach dem Jamin-Lebedeff-Prinzip, ZeiB-Mittg. 2, 1962, 309-334.
- 15 Piller H. und K.v. Gehlen On Errors of Reflectivity Measurements and of Calculations of Refractive Index n and Absorption Coefficient k. Amer. Mineralogist 49, 1964, 867-887, Auszug in ZeiB-Mittg. 3, 1965, 441-442.
- 16 Piller H. Colour Measurements in Ore-Microscopy Min. Dep. 1, 1966, 175-192.
- 17 Ploem J.S. Ein neuer Illuminatortyp für die Auflicht-Fluoreszenzmikroskopie. Leitz Mitt. Wiss.u.Techn. 4, 225-238.

- 18 Ramdohr P. Die Erzminerale und ihre Verwachsungen. Akademie Verlag, Berlin 3.Auflage, 1960, 688 Abb. 1089 Seiten.
- 19 Rehwald G. Entwicklung und Zukunft der Erzmikroskopie. Leitz Mittg. Wiss. u. Techn. 2, 1962, 56-59.
- 20 Schwank L. Der Mikrohärteprüfer zum Metallmikroskop MM5. Leitz Mittg. Wiss. und Techn. 4, 1967, 7-13.
- 21 Torge H. Das Interferenz-Mikroskop. Zeits. Informationen 61, 1966, 100-103.
- 22 Trojer F. Herstellung von Dünn- und Anschliffen von oxydischen Industrieprodukten. Mikroskopie (Hammer, Wien) 2, 1947, 376-382.
- 23 Trojer F. Die oxydischen Kristallphasen der amorganischen Industrieprodukte. (OH) - und H₂O-freie Verbindungen. Schweizerbart, Stuttgart, 1963, 428 Seiten.
- 24 Weber Kl. Leitz-Mikroskop-Photometer MPV mit variabler Meßblende. Leitz Mittg. Wiss. u. Techn. 3, 1965, 103-107.
- 25 Zednicek W. Mineralogische Untersuchungen von Chromerzen verschiedener Lagerstätten der Erde. Radex-Rdsch, 1969, 650-680 und 693 -728.

Die Anwendung der Mikroreflexionsmessung
in der Metallographie

Helmut Knosp (Degussa, Pforzheim)

Die Anwendung der Mikroreflexionsmessung in der Metallographie ist noch relativ jungen Datums. Während für die speziellen Probleme der Erzmikroskopie bereits Anfang der 30er Jahre ein Mikroskop-Photometer entwickelt wurde, sind auf dem Gebiet der Metallographie erst vor etwa 8 Jahren Untersuchungen dieser Art bekannt geworden. Die Zahl der Anwendungen ist infolgedessen im Vergleich zu der in der Erzmikroskopie vorliegenden gering. Obwohl die Anwendungsmöglichkeiten in beiden Fachgebieten im großen und ganzen dieselben sind, haben sich, vom heutigen Standpunkt aus beurteilt, in der Metallographie doch andere Schwerpunkte gebildet.

Anwendungen

Eine Übersicht der Anwendungsmöglichkeiten der Mikroreflexionsmessung in der Metallographie ist in Tabelle 1 aufgezeigt. Diese können in zwei Bereiche aufgeteilt werden: einmal in die direkte Messung optischer Eigenschaften, zum andern in die Gefügeanalyse aufgrund unterschiedlicher optischer Eigenschaften.

Gefügeanalyse aufgrund unterschiedlicher optischer Eigenschaften

1. Identifizierung von Gefügebestandteilen
 - a. Erzminerale
 - b. metallische und nichtmetallische Phasen
 - c. nichtmetallische Werkstoffe
2. Konzentrationsbestimmung in Mischkristallen
3. Orientierungsbestimmung nicht-regulärer Kristalle
4. Stereometrische Analyse
(Phasenintegrator)

Messung optischer Eigenschaften

1. Oberflächeneigenschaften
(Geometrie und physikalisch-chemischer Zustand der Oberfläche)
2. Bestimmung der optischen Konstanten einzelner Gefügebestandteile
3. Anisotropieeffekte
(Indikatrix-Flächen nichtregulärer Kristalle)
4. Farb- und Glanzmessungen
(insbesondere an gekrümmten Oberflächen)

Tabelle 1. Anwendungen der Mikrophotometrie in der Metallographie

Im folgenden sollen nur einige wenige dieser Anwendungen anhand von Beispielen näher betrachtet werden. Die Auswahl wird aufgrund der erwähnten bisherigen Schwerpunkte getroffen. Diese liegen in der Erzmikroskopie in erster Linie bei der Identifizierung heterogener Phasen und der Messung von Anisotropieeffekten, in der Metallographie bei der Konzentrationsbestimmung in Mischkristallen und der Bestimmung der optischen Konstanten. Daneben sind gerade bei den Mikroreflexionsmessungen in der Metallographie die Oberflächeneigenschaften zu berücksichtigen. Der Zustand der Probenoberfläche kann, wie nachher noch gezeigt wird, insbesondere durch verschiedene Poliermethoden in unterschiedlicher Weise beeinflusst werden.

Mikroskop-Photometer

Das für die nachfolgenden Messungen verwendete Mikroskop-Photometer soll in seinen Grundzügen kurz beschrieben werden. Es handelt sich um ein Einstrahl-Photometer, dessen Strahlenverlauf im Auflicht in Bild 1 dargestellt ist.

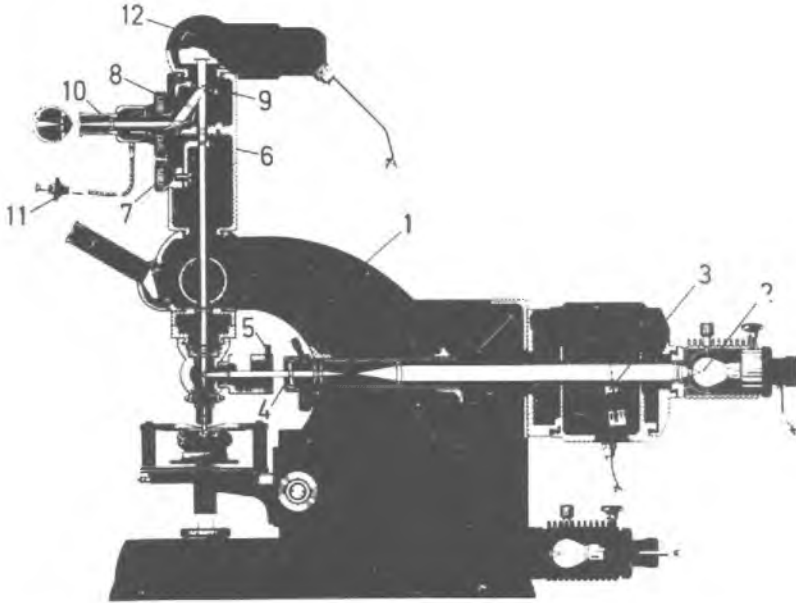


Bild 1. Strahlenverlauf im Mikroskop-Photometer bei Auflicht, 1 Stativ STANDARD UNIVERSAL, 2 Niedervoltlampe, 3 Lichtmodulator, 4 Filtermonochromator, 5 Leuchtfeldblenden-Revolver, 6 Photometerkopf, 7 Projektiv-Revolver, 8 Meßblenden-Revolver, 9 Ort der Meßblende im Strahlen-gang, 10 Beobachtungslupe, 11 Drahtauslöser zum Verschluss der Beobachtungslupe, 12 Gehäuse für Vervielfacher Typ RCA (Archivbild Carl Zeiss, Oberkochen/Württ.)

Die von einem Synchronmotor angetriebene Schwingblende moduliert den Lichtstrom mit doppelter Netzfrequenz, während gleichzeitig ein Signallämpchen über eine Photozelle eine Hilfsspannung zum Gleichrichten des vom Sekundärelektronenvervielfacher abgegebenen Photostroms steuert. Damit ist gewährleistet, daß die Messung weder vom Dunkelstrom des Vervielfachers noch von außen einfallendem Tageslicht gestört wird. Im Photometerkopf befinden sich Projektive für 10- bzw. 20-fache Vergrößerung. Auf einem Revolverring sind kreisrunde Meßblenden mit verschiedenem Durchmesser angeordnet. Das mikroskopische Objekt wird in die Ebene der Meßblende abgebildet. Es kann sowohl durch den normalen Tubus betrachtet, als auch durch eine Beobachtungslupe gleichzeitig mit den Meßblenden eingesehen werden. Da zur Ausschaltung von störendem Streulicht an Optik und Objekt das Bild der Leuchtfeldblende nur wenig größer sein sollte als das von der Meßblende im Photometerkopf begrenzte Meßfeld, wurde die Leuchtfeld-Irisblende durch feste Blenden von 0,1 bis 1,0 mm Durchmesser ersetzt. Der Durchmesser des Meßfeldes kann je nach Vergrößerung zwischen 1 und 200 μm variiert werden.

Die Absolutbestimmung des Reflexionsvermögens erfolgte durch Vergleichsmessung mit einem Carborund-Standard.

Oberflächeneigenschaften

Bei der Messung der Mikroreflexion ist, wie bereits erwähnt, der Oberflächenzustand von wesentlicher Bedeutung. Maßgebend hierfür sind insbesondere die verschiedenen Poliermethoden, die die Geometrie und den physikalisch-chemischen Zustand der Oberfläche in unterschiedlicher Weise beeinflussen und sich dadurch entscheidend auf die Meßgenauigkeit auswirken.

Den Einfluß verschiedener Poliermethoden auf die Reflexionsspektren von Gold und Kupfer zeigt Bild 2, wobei auf der Abszisse die Wellenlänge im sichtbaren Spektralbereich, auf der Ordinate das Reflexionsvermögen in % aufgetragen sind. In beiden Diagrammen wurden sowohl Messungen mit dem Mikroskop-Photometer als auch entsprechende Literaturwerte angegeben, die nach dem Drudeschen Verfahren gemessen worden sind und als Idealwerte betrachtet werden können. Die Übereinstimmung mit den Literaturwerten kann bei Gold als sehr gut bezeichnet werden; dies gilt für die Mikroreflexionsmessungen an elektrolytisch polierten und Mikrotom überschnittenen Oberflächen, die mit den Literaturwerten im gesamten Meßbereich praktisch zusammenfallen. Tonerdepoliertes Gold zeigt dagegen im ganzen sichtbaren Spektralbereich ein erheblich vermindertes Reflexionsvermögen. Bei Kupfer stimmen die Literaturwerte und die Reflexionsmessungen an elektrolytisch polierten bzw. Mikrotom überschnittenen Oberflächen nicht ganz so gut miteinander überein, wie dies bei Gold der Fall ist.

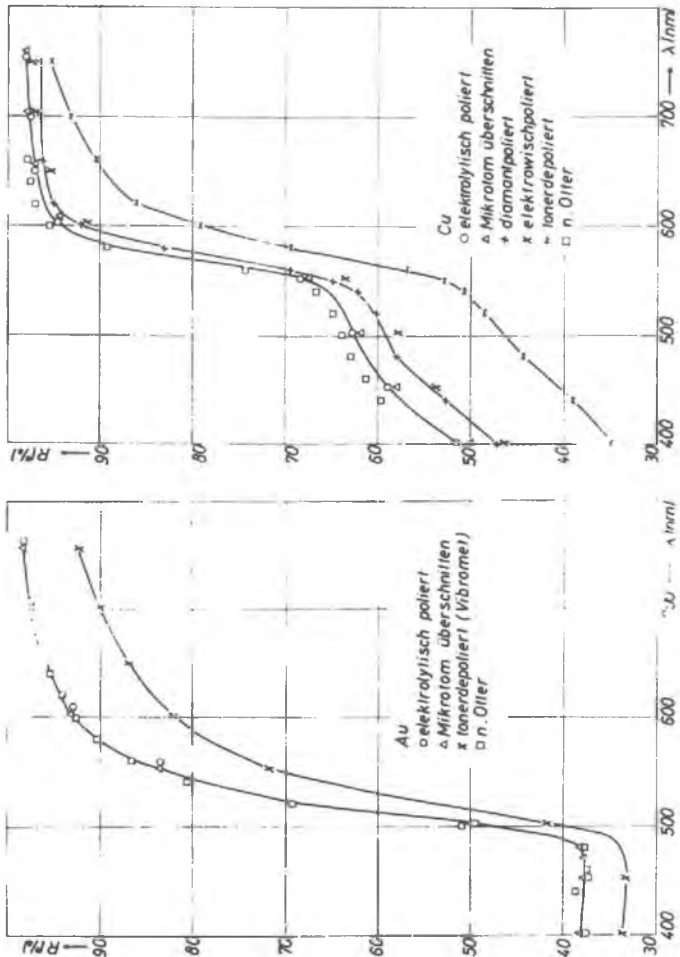


Bild 2.
Reflexionsspektren
von Gold und Kupfer
nach verschiedenen
Poliermethoden

Die Tonerdepolitur ergibt aber wiederum das schlechteste Reflexionsvermögen im gesamten Meßbereich, während Diamant- und Elektrowischpolieren dazwischen liegen.

Durch diese Messungen wird ersichtlich, in welchem starkem Maße der Oberflächenzustand durch verschiedene Poliermethoden beeinflusst werden kann. Um nochmals einen Überblick über diesen Einfluß zu gewinnen, sind in Bild 3 die über den gesamten Meßbereich gemittelten prozentualen Abweichungen des Reflexionsvermögens zwischen idealer und polierter Oberfläche für verschiedene Stoffe dargestellt.

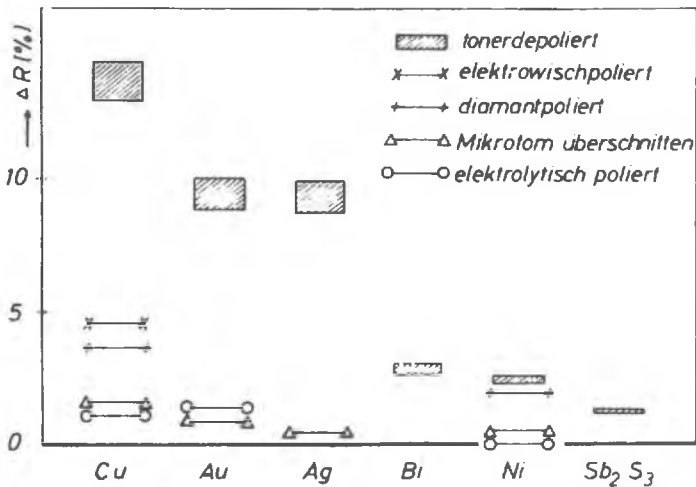


Bild 3. Mittlere prozentuale Abweichungen des Reflexionsvermögens ΔR zwischen polierter und idealer Oberfläche

Die Grundlinie gibt dabei den aus Literaturwerten bezogenen bzw. an frischen Spaltflächen gemessenen Idealwert des Reflexionsvermögens der betreffenden Oberfläche an; die mittleren prozentualen Abweichungen von diesem Idealwert sind für verschiedene Poliermethoden auf der Ordinate abgetragen. Beim Polieren mit Tonerde treten bei allen Stoffen die größten Abweichungen auf, während das elektrolytische Polieren und das Überschneiden mit dem Mikrotom den Idealwerten überall am nächsten kommen. Die verschiedenen Poliermethoden wirken sich außerdem bei den einzelnen Stoffen in recht unterschiedlicher Weise aus. Das Mineral Antimonglanz zeigt z.B. nach dem Polieren mit Tonerde etwa dieselben Abweichungen wie die Metalle Gold und Kupfer nach dem elektrolytischen Polieren oder nach dem Überschneiden mit dem Mikrotom.

Das Reflexionsvermögen ist daher nicht nur von der Poliermethode abhängig, sondern ein und dieselbe Poliermethode kann auch bei verschiedenen Stoffen unterschiedliche Abweichungen vom Idealwert zur Folge haben. Die Angabe des Reflexionswertes eines Metalls oder eines Gefügebestandteils sollte deshalb stets auch die hierbei verwendete Poliermethode mit enthalten.

Konzentrationsbestimmung in Mischkristallen

Als eine der wichtigsten Anwendungen der Mikroreflexionsmessung in der Metallographie soll die Konzentrationsbestimmung in Mischkristallen an einigen Beispielen erläutert werden. In Bild 4 sind Messungen von SCHEIDL an MnO-FeO Mischkristallen bei der Wellenlänge 589 nm dargestellt.

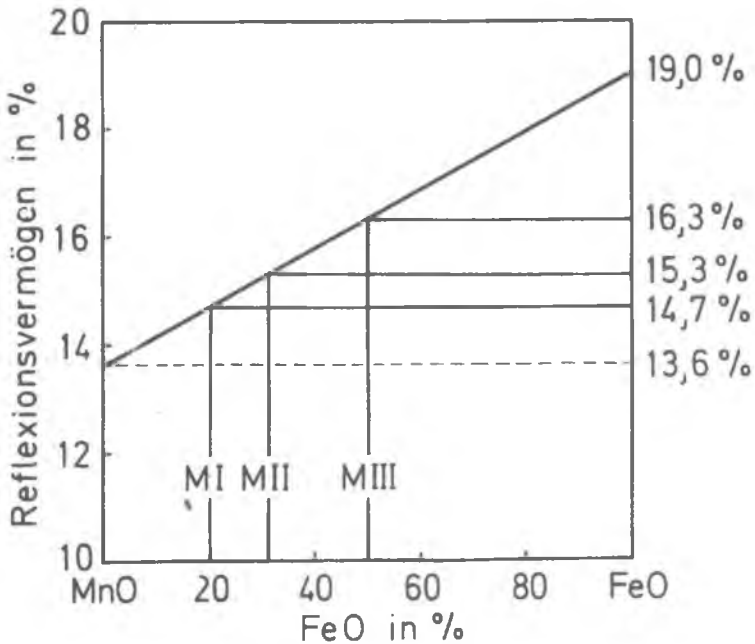


Bild 4. Reflexionsvermögen von MnO-FeO Mischkristallen bei $\lambda = 589 \text{ nm}$ (nach H. Scheidl)

Durch Reflexionsmessungen an verschiedenen Mischgliedern dieser lückenlosen Mischkristallreihe wurde eine Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Konzentration gefunden, die offenbar einer Vegardschen Geraden entspricht. Die chemische Zusammensetzung von MnO-FeO Einschlüssen kann somit sehr einfach bestimmt werden, wenn das Reflexionsvermögen der Randkomponenten Manganosit (MnO) und Wüstit (FeO) genau bekannt ist. Die Konzentrationen der Mischkristalleinschlüsse MI, MII und MIII sind daher über die gemessenen Reflexionswerte dem Diagramm zu entnehmen.

Die Vegardsche Regel ist noch bei weiteren Mischkristallreihen erfüllt, z.B. bei MnS-FeS , wie TROJER gezeigt hat; sie gilt insbesondere bei durchsichtigen und schwach absorbierenden Mineralen.

Eine ganze Reihe, wenn nicht gar die Mehrzahl der Mischkristallreihen, folgt jedoch komplizierteren, wenig durchschaubaren Gesetzen.

Als Beispiele hierfür können die Mischkristallreihen TiN-TiC und ZrN-ZrC gelten. Ihre Reflexionsspektren in Bild 5 lassen bereits erkennen, daß es keine Wellenlänge gibt, bei der die Konzentration aus dem Reflexionsvermögen eindeutig zu bestimmen wäre.

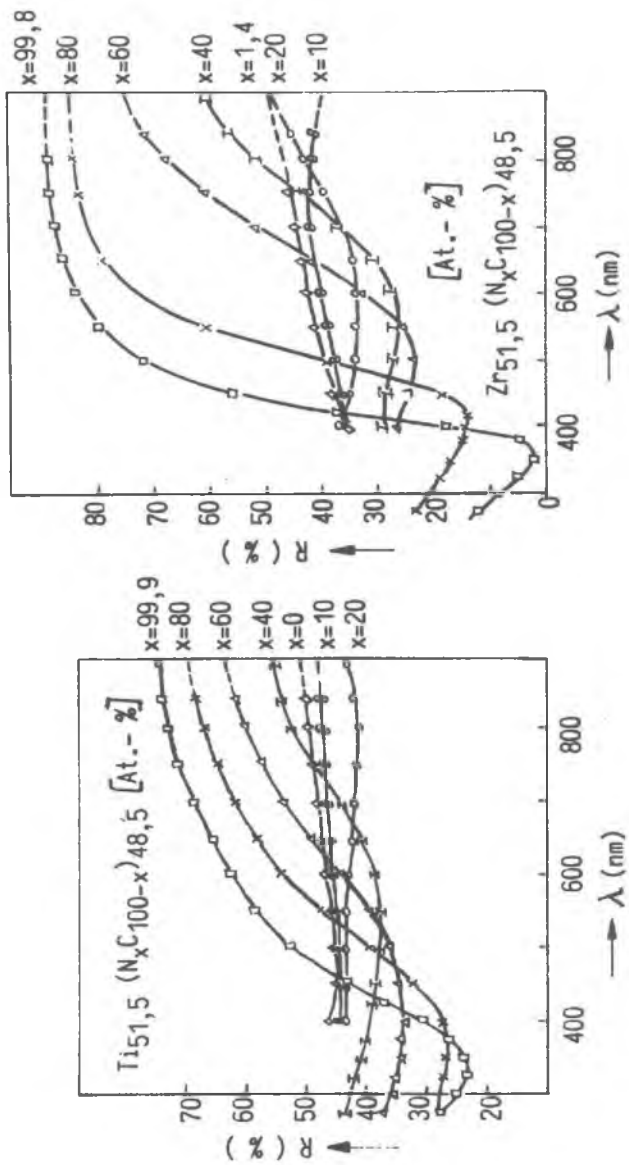


Bild 5. Reflexionsspektren der Mischkristalle von Titan- und Zirkonium-Karbonitriden

Der besseren Anschaulichkeit wegen ist in Bild 6 das Reflexionsvermögen der Zirkonium-Karbonitride für die drei verschiedenen Wellenlängen 450, 589 und 800 nm dargestellt.

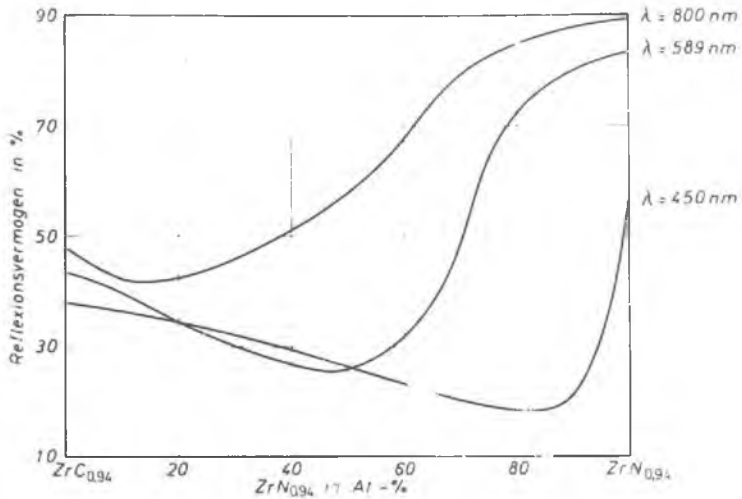


Bild 6. Reflexionsvermögen der Zirkonium-Karbonitride bei drei verschiedenen Wellenlängen

Aus dem Diagramm geht klar hervor, daß bei keiner Wellenlänge auch nur im entferntesten ein linearer Verlauf zwischen Reflexionsvermögen und Konzentration zu erwarten ist. Der Verlauf des Reflexionsvermögens ist sogar dergestalt, daß eine Bestimmung der Konzentration

bei einer Wellenlänge allein nicht mehr möglich ist; es müssen mindestens zwei möglichst weit auseinanderliegende Wellenlängen zur Messung herangezogen werden.

Die Bestimmung der Stickstoffkonzentration in Karbonitriden der Übergangsmetalle ist mit den zur Zeit gebräuchlichen Methoden sehr umständlich, zeitraubend und ungenau. Mit Hilfe der Mikroreflexionsmessung können einfache und rasche Stickstoffbestimmungen durchgeführt werden, da das Reflexionsvermögen, insbesondere bei den Nitriden der IV. Gruppe der Übergangsmetalle, schon auf kleine Änderungen der Stickstoffkonzentration sehr stark anspricht.

In Bild 7 sind die Reflexionsspektren von Zirkoniumnitrid mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt dargestellt; daneben ist das Reflexionsvermögen bei der Wellenlänge 800 nm in Abhängigkeit der Konzentration aufgetragen. Es nimmt mit abnehmendem Stickstoffgehalt zunächst sehr stark ab. Von 40 At.-% Stickstoff bis zur Phasengrenze, die etwa bei 32 At.-% liegt, ist eine geringere Abnahme zu beobachten. Eine Bestimmung des Stickstoffgehaltes ist also mindestens im Bereich des Steilabfalls mit hoher Genauigkeit durchzuführen.

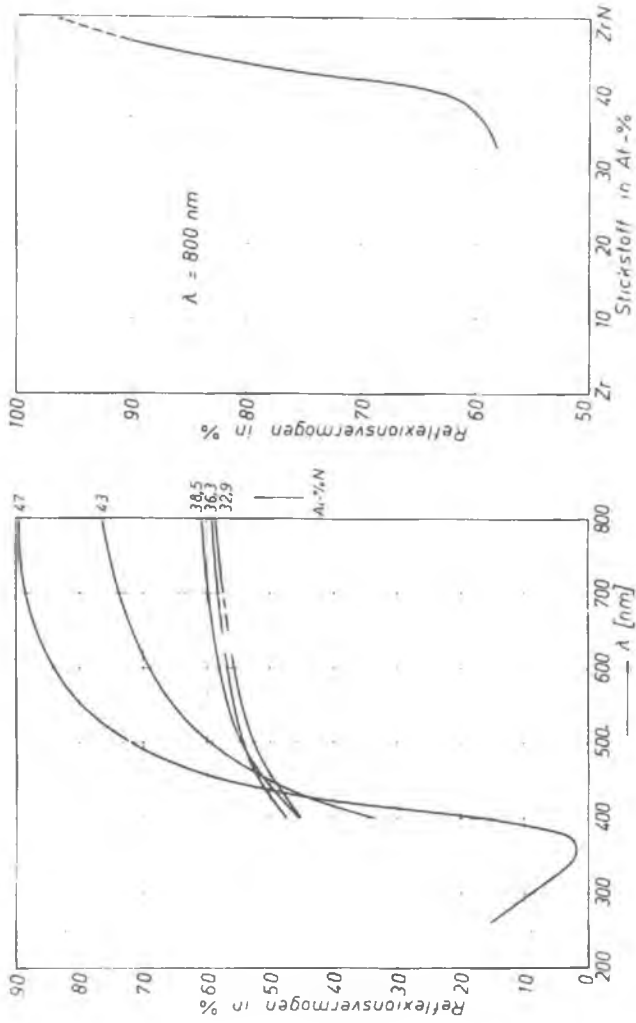


Bild 7. Reflexionsvermögen von Zirkoniumnitriden in Abhängigkeit von Wellenlänge und Konzentration

Bestimmung der optischen Konstanten

Die Messung der optischen Konstanten ist bei weitergehenden Untersuchungen der optischen Eigenschaften von Metallen und Legierungen unbedingt notwendig. Bei dem im Auflichtmikroskop annähernd verwirklichten senkrechten Lichteinfall auf die Probenoberfläche ist ihr Zusammenhang mit dem Reflexionsvermögen durch die Formel:

$$R = \frac{(n-n')^2 + k^2}{(n+n')^2 + k^2}$$

gegeben, wobei n und k die Brechzahl und den Absorptionskoeffizienten des Objekts, n' die Brechzahl des Immersionsmediums bedeuten. Durch Variation dieses Mediums, d.h. durch Messung gegen zwei Immersionsmedien mit verschiedener Brechzahl n' , können die optischen Konstanten n und k folglich aus zwei Reflexionsmessungen bestimmt werden.

Neben einer Reflexionsmessung an Luft mit $n' = 1$ muß also noch eine Messung gegen ein anderes Medium vorgenommen werden, das aus Gründen der Meßgenauigkeit eine möglichst weit über 1 liegende Brechzahl aufweisen sollte. Beim Interferenzschichten-Verfahren werden dünne Schichten absorptionsfreier Materialien auf die Probenoberfläche aufgedampft. Als geeignetes Schichtmaterial

hat sich für diese Zwecke z.B. Zinksulfid mit $n' = 2,36$ erwiesen. Da an anderer Stelle des Vortragsprogramms über diese Technik ausführlich berichtet wird, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Im folgenden seien lediglich Anwendungsbeispiele aus der Praxis des Interferenzschichten-Verfahrens aufgezeigt, mit dessen Hilfe die optischen Konstanten von Hartstofflegierungen bestimmt wurden.

Die Probenoberflächen wurden im Hochvakuum mit stufenförmigen Schichten aus Zinksulfid bedampft. In Bild 8 ist eine Reflexionsmessung an einem auf diese Weise präparierten TiN-TiC Mischkristall dargestellt.

Für jede Schichtdicke wird eine andere Lage des Interferenzminimums auf der Wellenlängenskala erhalten. Ein im sichtbaren Spektralbereich bei kurzen Wellen liegendes Minimum entspricht dabei einer gelben, ein in der Mitte befindliches einer violetten und ein bei langen Wellen auftretendes einer blauen Interferenzfarbe. Aus dem Reflexionsvermögen im Interferenzminimum und dem entsprechenden an Luft gemessenen Reflexionsvermögen bei derselben Wellenlänge können die optischen Konstanten berechnet werden.

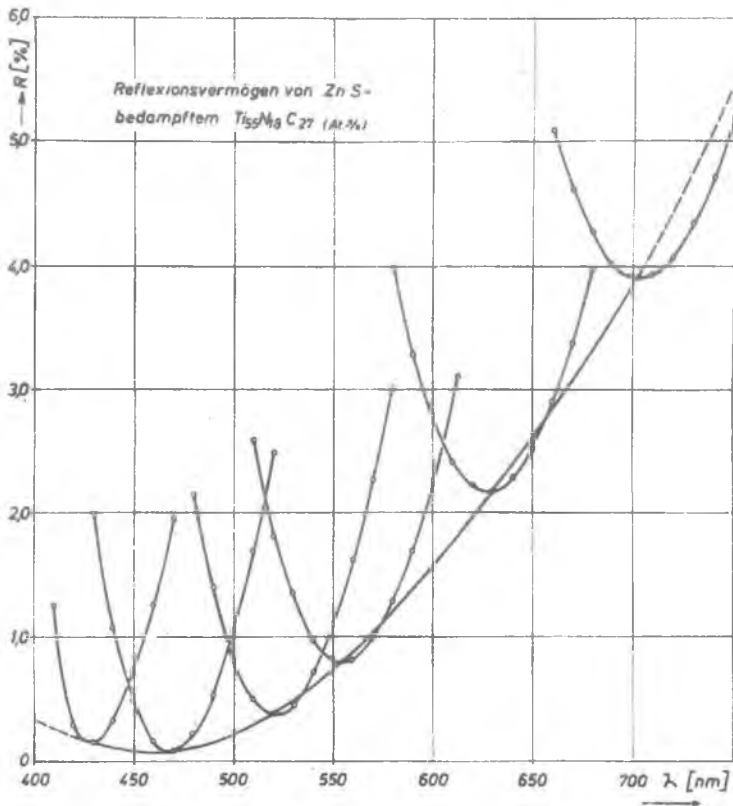


Bild 8. Interferenzminima einer stufenförmigen Zink-
sulfid-Schicht auf $Ti_{55}Ni_{18}C_{27}$ (At.-%)

Die an den Karbonitriden des Titans und Zirkoniums vorgenommenen Bestimmungen der optischen Konstanten sollten die bis jetzt nur in geringem Umfang vorhandenen optischen Untersuchungen an Hartstoffen mit Natriumchlorid-Struktur erweitern. Besonders interessant sind hierbei die Änderungen der optischen Eigenschaften beim gegenseitigen Austausch von Stickstoff und Kohlenstoff sowie bei unterschiedlicher Nichtmetall-Leerstellenkonzentration. Diese Änderungen machen sich schon rein äußerlich durch Farbunterschiede deutlich bemerkbar, so daß Messungen im sichtbaren Spektralbereich bereits einen Erfolg versprechen.

Die durch Drucksintern hergestellten Titan- und Zirkonium-Karbonitride liegen alle innerhalb der Homogenitätsbereiche dieser Systeme, deren Begrenzungen in Bild 9 durch die Mischkristallreihen TiN-TiC bzw. ZrN-ZrC und die Phasengrenzen der understöchiometrischen Legierungen AB dargestellt sind.

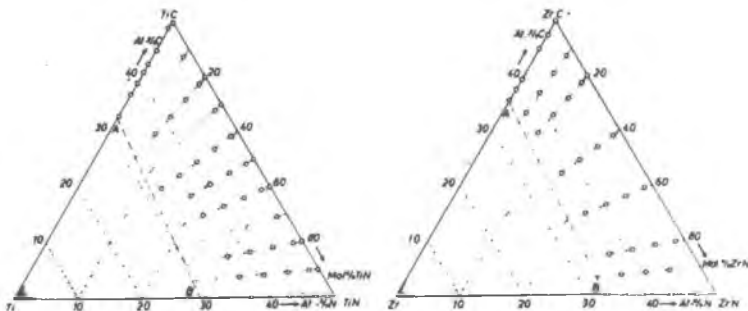


Bild 9. Lage der Proben in den Systemen Ti-TiN-TiC und Zr-ZrN-ZrC

Aus den an zahlreichen Legierungen dieser Systeme gemessenen optischen Konstanten konnte nach der Drudeschen Theorie die Zahl der freien Elektronen und der elektrische Widerstand berechnet werden; darüber hinaus waren Aussagen über verschiedene quantenhafte Absorptionsprozesse möglich. Die Zahl der freien Elektronen ergibt insbesondere Aufschluß über Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse in diesen Hartstoffen, wenn sie anstelle der Stickstoff- bzw. Kohlenstoffkonzentration in Abhängigkeit der Valenzelektronenkonzentration aufgetragen wird.

In Bild 10 ist diese Abhängigkeit für die Titan- und Zirkonium-Karbonitride gezeigt. Daneben sind noch Literaturwerte aus Halleffektmessungen an Titan-Karbonitriden in das Diagramm aufgenommen worden, die eine gute Übereinstimmung mit den optischen Messungen aufweisen.

Die Zahl der freien Elektronen in Abhängigkeit der Valenzelektronenkonzentration zeigt in beiden Hartstoffsystemen einen ähnlichen Verlauf. Sie fällt zwischen den Valenzelektronenzahlen 9 und 8, die den Nitriden bzw. Karbiden entsprechen, steil ab und bleibt unterhalb von 8 etwa konstant. Eine Erklärung dieses Verlaufs ist aufgrund bestehender Modelle zur Elektronenstruktur von Hartstoffen möglich, wobei Bändermodelle aus lockernden und bindenden Zustandsfunktionen zugrunde gelegt werden. Wenn die freien Elektronen die lockernden Zustände besetzen, so wird ihre Abnahme eine Entvölkerung

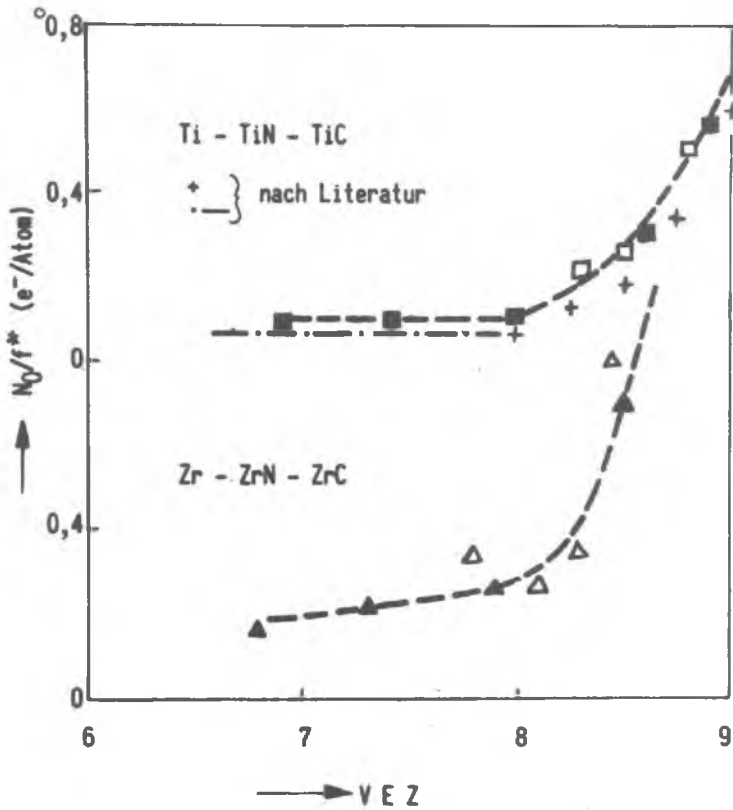


Bild 10. Freie Elektronen pro Metallatom in Abhängigkeit der Valenzelektronenzahl

dieser Zustände bewirken. Am Ende des Steilabfalls liegen demnach nur noch bindende Zustände vor. Aus den vorliegenden optischen Messungen kann deshalb der Schluß gezogen werden, daß das Maximum der Bindungsstabilität von Titan- und Zirkonium-Karbonitriden bei 8 Valenzelektronen liegen muß.

Zusammenfassung

Die Anwendungsgebiete der Mikroreflexionsmessung in der Metallographie werden kurz umrissen. Nach der Beschreibung eines Mikroskop-Photometers werden die wichtigsten Anwendungen - die Untersuchung von Oberflächeneigenschaften, die Konzentrationsbestimmung in Mischkristallen und die Bestimmung der optischen Konstanten - herausgegriffen und näher erläutert.

Der Oberflächenzustand wird durch verschiedene Poliermethoden in unterschiedlich starkem Maße beeinflusst. Bei Gold und Kupfer ergibt das elektrolytische Polieren und das Überschneiden mit dem Mikrotom das höchste Reflexionsvermögen.

Bei der Konzentrationsbestimmung in Mischkristallen ist häufig keine lineare Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Konzentration zu erwarten. Anhand der Reflexionsspektren der Mischkristalle TiN-TiC und ZrN-ZrC wird deutlich gemacht, daß eine Konzentrationsbestimmung nur durch Messung des Reflexionsvermögens bei mindestens zwei verschiedenen Wellenlängen möglich ist.

Die Kenntnis der optischen Konstanten erlaubt weitgehende Untersuchungen über die optischen Eigenschaften

von Metallen und Legierungen. Aus $d-n$ mit Hilfe des Interferenzschichten-Verfahrens an Legierungen der Hartstoffsysteme Ti-TiN-TiC und Zr-ZrN-ZrC bestimmten optischen Konstanten kann die Zahl der freien Elektronen berechnet werden. Diese ergeben, in Abhängigkeit der Valenzelektronenkonzentration aufgetragen, Aufschluß über Elektronenstruktur und Bindungszustände in Hartstoffen.

Untersuchung von Schlackeneinschlüssen im Stahl
mittels der Elektronenstrahlmikroanalyse

von

R.Blöch u. K.Swoboda, Kapfenberg

Mitteilung aus den Forschungsanstalten der Edelstahlwerke,
Gebr. Böhler & Co. Aktiengesellschaft

Einleitung:

Schon frühzeitig wurde der meist schädliche Einfluß von Schlackeneinschlüssen auf verschiedene Eigenschaften des Stahles bekannt. So kann eine stärkere "Verunreinigung" des Stahles durch Schlackeneinschlüsse z.B. zu einer Verringerung der Kerbschlagzähigkeit, einer Verschlechterung der Biegewechselhaftigkeit oder der Polierfähigkeit führen. Gewisse Schlackentypen beeinflussen wieder sehr stark die Zerspanungseigenschaften. Sie verschlechtern diese z.B. bei Anwesenheit sehr harter Einschlüsse durch Zerstörung der Werkzeugschneiden. Andere Einschlüsse wieder, wie z.B. sulfidische Einschlüsse, erleichtern die Zerspanung zufolge ihrer spanbrechenden Wirkung. Von dieser Möglichkeit wird insbesondere bei hochschwefelhaltigen Automatenstählen in großem Umfange Gebrauch gemacht.

Vor nunmehr 40 Jahren erschien bereits die erste umfassende Publikation über nichtmetallische Einschlüsse im Stahl von Benedicks und Löfquist (1); von den weiteren bedeutenden Beiträgen zur Identifizierung von Einschlüssen im Stahl

seien nur die Arbeiten von Rait und Pinder (2), von Allmand (3) sowie von Koch (4) angeführt. Zur Identifizierung wurden Methoden der Mikroskopie, der Petrographie, der Isolierungstechnik sowie die Röntgenbeugung herangezogen. Die Einführung der Elektronenstrahlmikroanalyse Mitte der fünfziger Jahre bedeutete einen revolutionierenden Fortschritt für die Untersuchung nichtmetallischer Einschlüsse, da hierbei erstmals eine quantitative Analyse der Mikroschlacken in situ möglich wurde. Die in den Schlackeneinschlüssen auftretenden Phasen sind zum größten Teil den Keramikfachleuten und Mineralogen wohlbekannt, es sei nur auf die zusammenfassenden Arbeiten von Trojer (5) sowie von Levin (6) hingewiesen, die in vielen Fällen wichtige Hinweise für die Interpretation von Mikrosondenanalysen liefern. Die umfassendste Zusammenstellung über die Analyse nichtmetallischer Einschlüsse im Stahl stellt derzeit die dreibändige Publikation von Kiessling und Lange (7) dar, die sich durchwegs der Elektronenstrahlmikroanalyse sowie zusätzlich der Röntgenbeugung bedienen. In dieser Arbeit finden sich rund 200 Schliffbilder von Schlackeneinschlüssen, womit den Schmelzmetallurgen und Werkstofffachleuten ein äußerst wertvolles Orientierungsmittel in die Hand gegeben wurde.

Spezielle Probleme bei der Elektronenstrahlmikroanalyse von Schlackeneinschlüssen-----

Die Elektronenstrahlmikroanalyse von Schlackeneinschlüssen im Stahl bringt einige spezielle Probleme, wie sie bei rein metallischen Systemen überhaupt nicht oder nur im wesentlich geringeren Maße auftreten. Bei der Probenvorbereitung wird eine glatte und vollkommen ebene Schlißfläche angestrebt, zumal viele Mikrosonden einen relativ niedrigen Abnahmewinkel besitzen und eine wellige Oberfläche der Probe besonders bei der Analyse der leichten Elemente zu Intensitätsverfälschungen infolge variierender Selbstabsorption führen kann. Wegen der meist relativ hohen Härteunterschiede zwischen Einschlüssen und umgebender Stahlmatrix muß das Schleifen und

Polieren mit größter Sorgfalt erfolgen. Bewährt hat sich Schleifen mit Korund und Polieren mit Diamantpaste bis zu 1 μ m herunter. Das sonst erfolgreiche Polieren mit Tonerde scheidet in diesem Falle aus, da in vielen Fällen Tonerde einen wesentlichen Bestandteil der Einschlüsse darstellt und nachträglich eine Unterscheidung zwischen eingedrückten Tonerdeteilchen und einem Tonerdeschleier im Stahl sehr schwierig wäre. Ferner bereitet das Ausbrechen von spröden Einschlussteilchen dem Metallographen oft großen Kummer. Die für spröde Gefügebestandteile in der Mineralogie entwickelten Schliffherstellungsverfahren scheiden wegen ihres großen Zeitaufwandes meist für die alltägliche Anwendung im Industrielabor aus.

Eine Bedampfung der Probe mit einer leitenden Substanz erübrigt sich bei den meisten Schlackeneinschlüssen, da offensichtlich die Kriechströme an der Oberfläche der meist nichtleitenden Einschlüsse eine störende statische Aufladung verhindern. Bei sehr großen Schlackeneinschlüssen und gelegentlich auch bei gewissen kleinen Schlacken muß die Probe mit einer wenige hundert Å dicken Cu-Schicht bedampft werden. Für genaue Messungen werden hierbei gleichzeitig die erforderlichen Eichstandards mitbedampft, um die zusätzliche Absorption der austretenden Röntgenstrahlung durch die Cu-Schicht zu kompensieren. Als Eichstandards können entweder Reinelemente oder homogene, möglichst reine Verbindungen verwendet werden. Bei der Analyse leichter Elemente ist eventuell die bindungsbedingte Linienverschiebung beim Übergang vom metallischen Standard auf ein oxydisches System zu beachten.

Da die Messung der Elemente B bis F mittels der Elektronenstrahlmikroanalyse erst seit wenigen Jahren durch den Einsatz metallorganischer Schichtkristalle (z.B. Pb-stearat oder Myristate) sowie von Gasdurchflußzählern mit extrem dünnwandigen Fenstern möglich ist, sind viele Besitzer älterer Modelle von Mikrosonden nicht in der Lage, diese genannten leichten Elemente nachzuweisen. Ein Überwiegender

Anteil der Schlackeneinschlüsse besteht jedoch aus oxydischen Phasen, bei denen eine Messung des Sauerstoffgehaltes von Interesse wäre. Bei der Analyse oxydischer Schlacken mit Mikrosonden ohne Meßmöglichkeit für Sauerstoff liegt somit ein unterbestimmtes System vor. Wenn die Wertigkeit des Metalles gegenüber dem Sauerstoff als fix betrachtet werden kann, gelangt man durch Umrechnungen auf die Oxyde zu klaren Verhältnissen, wie z.B. bei MgO , Al_2O_3 , SiO_2 und CaO . Für Elemente, die mehrere Oxyde bilden können, wie Ti, V, Cr oder Fe ist man entweder auf vertretbare Annahmen bezüglich der Oxydationsstufe angewiesen oder auf weitere Informationen, z.B. durch mikroskopische Untersuchungen. Die Methode, aus der Summenbilanz den Sauerstoffgehalt zu errechnen, führt bei komplexen Oxydsystemen meist nicht zum Ziel. Einerseits ist die Summenbilanz wegen der Fehlerfortpflanzung oft mit einer zu großen Unsicherheit behaftet, andererseits weisen die verschiedenen Oxydationsstufen von Metallen mittlerer und hoher Ordnungszahl nur geringe relative Unterschiede im Gewichtsanteil des Metalles auf und darüberhinaus sind die meisten Schlackeneinschlüsse inhomogen und oft sogar mehrphasig. Liegt nun ein Vielstoffsystem vor, in dem mehr als zwei Elemente bestimmt werden müssen, entsteht die Schwierigkeit, daß die meisten Mikrosonden nur die simultane Messung zweier Elemente erlauben. Es muß daher für die Messung von je zwei weiteren Elementen neuerlich auf die Eichstandards gefahren und dort die jeweils erforderliche Einstellung des Gerätes vorgenommen werden. Anschließend wird dann die entsprechende Probenstelle wieder unter den Elektronenstrahl gebracht. Im praktischen Routinebetrieb ist bei etwas größeren Schlackeneinschlüssen jedoch die Genauigkeit, mit der ein Meßpunkt wieder eingestellt werden kann, kaum besser als $2 \mu m$. Das bedeutet aber, daß die anfallenden Meßwerte nicht alle genau dem gleichen Punkt auf der Probenoberfläche entsprechen. Dadurch besteht aber bei der Bestimmung der nicht meßbaren leichten Elemente über die Summenbilanz eine zusätzliche Unsicherheit. Dies gilt insbesondere für Sauerstoff.

Die räumliche Auflösung der Mikrosonden für quantitative Analysen liegt in Abhängigkeit von den Meßbedingungen und der Probe bei ca. 2-3 μm und ist primär durch die Elektronenstreuung im Festkörper begrenzt. Der Sondenstrahldurchmesser beträgt im allgemeinen etwa 1 μm und kann bei modernen Geräten auf wenige Zehntel μm reduziert werden.

Die aufgezeigten Probleme beziehen sich naturgemäß auf relativ hohe Genauigkeitsforderungen bezüglich der Analyseergebnisse. Bei der Analyse von Schlackeneinschlüssen im Stahl liegen jedoch die Genauigkeitsforderungen im Gegensatz zu gewissen Bereichen der Mineralogie nicht so hoch. Meist genügt eine halbquantitative oder grobquantitative Analyse zur Charakterisierung des Einschlusstypes. Diese Vorgangsweise wird nicht nur von Erwägungen des zeitlichen Aufwandes diktiert, sondern auch von der Überlegung bestimmt, daß die genaue Punktanalyse in inhomogenen Einschlüssen wenig sinnvoll ist, wozu noch kommt, daß verschiedene Einschlüsse untereinander oft beträchtliche Unterschiede in ihrer durchschnittlichen Zusammensetzung aufweisen können. Beim Vorliegen von mehrphasigen Einschlüssen ist hingegen die Identifizierung der einzelnen Phasen von Interesse, da sich diese oft in der Härte und in ihrer Warmverformbarkeit stark voneinander unterscheiden, wie z.B. Tonerde im Vergleich zu Mn-Silikaten.

Bei der Analyse oxydischer Einschlüsse tritt oft eine durch Elektronenbeschuß ausgelöste Kathodolumineszenz auf, deren Intensität und Spektralverteilung von der Konzentration bestimmter Verunreinigungen abhängt. Die zumeist recht auffälligen Leuchterscheinungen lassen oft schon geringe Inhomogenitäten deutlich erkennen und stellen somit eine wertvolle zusätzliche Information dar. Über die umfangreichen Möglichkeiten der analytischen Anwendung der Kathodolumineszenz berichten insbesondere Long und Agrell (8).

Beispiele:

1) Kugelschlacke in einem Einsatzstahl

Bild 1 zeigt die Mikroaufnahme einer optisch bereits als zweiphasig erkennbaren Mikroschlacke zusammen mit Konzentrationsprofilen der Elemente Fe, Al, Ca, Mg und S entlang der schwarz in das Mikrofoto eingezeichneten Linie. Aus den Konzentrationsprofilen kann entnommen werden, daß der glasige Teil des Einschlusses aus einem (Ca,Mg)-Aluminat besteht, das starke (Ca,Mg)-Entmischungen aufweist. Der zentrale Teil des Einschlusses wird von einem (Ca,Mg)-Sulfidhäutchen umgeben.

2) Heterogene Schlacke in einem Vergütungsstahl für Turbinenscheiben

Bild 2 zeigt Mikrofotos einer heterogenen Schlacke in normalem und polarisiertem Licht sowie die zugehörigen Röntgenrasterbilder der Elemente Ca, S, Al und Fe. Es tritt Ca-Aluminat und Ca-Sulfid auf, wobei im Gegensatz zum Beispiel 1 das Sulfid nicht als Häutchen sondern in kompakter Ausbildungsform auftritt.

3) Schlacke in einem rostfreien Stahl

Bild 3 zeigt das Mikrofoto eines komplexen Schlackeneinschlusses. Im Einschluß sind deutlich drei verschiedene Phasen an ihrem Grauton zu unterscheiden. Eine quantitative Analyse der drei Phasen ergab folgendes: die hellgraue Phase besteht aus Ti-Oxyd mit etwa 12 % Al_2O_3 nebst geringen Anteilen an Ca, Cr und Mn. Bei der mittelgrauen Phase handelt es sich um Al_2O_3 mit 6 % Cr_2O_3 und rund 2 % Ti-Oxyd. Die dunkelgraue Phase schließlich ist ein (Ca, Al)-Silikat mit 41 % Al_2O_3 , 21 % CaO, 35 % SiO_2 nebst Spuren von Cr, Mn und Ti.

4) Schlacke in einem warmfesten, ferritischen Schweißgut

Als letztes Beispiel möge eine mehrphasige Schlacke in einem Schweißgut dienen. Die Mikroaufnahme eines geätzten Schliffes zeigt Bild 4, wobei in der Schlacke drei verschiedene Phasen unterschieden werden können: eine glasige mittelgraue Matrix, in diese eingebettet hellgraue kristalline Teilchen sowie ^{eine} dunkle, extrem fein angeordnete dendritische Phase. Die glasige Matrix erweist sich als ein Ca-Silikat mit rund 10 % Ti-Oxyd und 6 % MnO, während die hellgrauen Kristalle überraschenderweise aus 40 % V_2O_5 neben 12 % CrO, 25 % MnO, 12 % TiO_2 sowie je maximal 10 % CaO und FeO bestehen. Die feinen, dendritisch angeordneten Teilchen liegen in ihren Abmessungen bereits unter dem räumlichen Auflösungsvermögen der Mikrosonde, sodaß eine quantitative Analyse nicht mehr möglich ist. Qualitativ läßt sich gegenüber der Matrix ein wesentlich erhöhter MnO-Gehalt feststellen, während die Anteile an SiO_2 , CaO und TiO_2 sicher niedriger als in der Matrix liegen.

L i t e r a t u r :

- 1) C.Benedicks u. H.Löfquist, Non-metallic inclusions in iron and steel, 1930 London Chapman and Hall.
- 2) J.R.Rait u. H.W.Pinder, J.Iron Steel Inst. 154 (1946), 371
- 3) T.R.Allmand, Microscopic identification of inclusions in steel, 1962 London, BISRA.
- 4) W.Koch, Metallkundliche Analyse, 1965 Düsseldorf, Verlag Stahleisen.
- 5) F.Trojer, Die oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte, 1963 Stuttgart, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.

- 6) E.M.Levin et al., Phase diagrams for ceramists, 1964
Columbus, Ohio, Amer.Ceram.Soc.
- 7) R.Kiessling u. N.Lange, Non-metallic inclusions in steel,
Iron Steel Inst., London, I. Special Report 90 (1964),
II. Publication 100 (1966), III. Publication 115 (1968).
- 8) J.V.P.Long u. S.O.Agrell, Min. Mag. 34 (1965), 318.

Zusammenfassung:

Auf die Beeinflussung der Stahleigenschaften durch Schlackeneinschlüsse und auf die Möglichkeiten zur Identifizierung derselben wird hingewiesen.

Die quantitative Analyse von Mikroschlacken in situ wurde erst mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikroanalyse möglich. Hierbei bestehen jedoch eine Reihe von Problemen, die Schwierigkeiten verursachen können. Dazu gehören die sachgemäße Schliffherstellung und in manchen Fällen die Notwendigkeit des Bedampfens der Probe zur Vermeidung störender, statischer Aufladungen, das begrenzte räumliche Auflösungsvermögen bei der Analyse als Folge der Elektronenstreuung im Festkörper sowie bei Punktanalysen der Umstand, daß der zu analysierende Punkt mehrmals unter den Elektronenstrahl gebracht werden muß, wobei die in der Praxis mögliche Genauigkeit der Einstellung kaum besser als $2 \mu\text{m}$ ist.

Bei Verwendung älterer Geräte besteht außerdem das Problem, daß die Elemente B bis F nicht bestimmbar sind. Die fehlende Möglichkeit der Sauerstoff-Bestimmung wirkt sich z.B. im Falle von Einschlüssen aus komplexen Oxydsystemen dann besonders störend aus, wenn an der Einschlußbildung Elemente beteiligt sind, die in verschiedenen Oxydationsstufen vorliegen können.

Die Anforderungen an die Analysengenauigkeit sind jedoch nicht sehr hoch, weil zur Charakterisierung des Einschlußtyps eine halbquantitative Analyse im allgemeinen ausreichend ist.

Die Aussagefähigkeit der Elektronenstrahlmikroanalyse bei der Untersuchung von Mikroschlacken wird anhand von Schlackeneinschlüssen in verschiedenen Stahllegierungen und in einem warmfesten, ferritischen Schweißgut erläutert.

Bildtexte:

Bild 1: Kugelschlacke in einem Einsatzstahl mit 0,17 % C, 0,3 % Si, 1,1 % Mn, 1,0 % Cr. Mikrobild und Konzentrationsprofile verschiedener Elemente.

Bild 2: Heterogene Schlacke in einem Vergütungsstahl mit 0,35 % C, 0,3 % Si, 0,4 % Mn, 1,25 % Cr, 0,45 % Mo, 2 % Ni und 0,07 % V. Mikrobild und Röntgenrasterbilder verschiedener Elemente.

Bild 3: Dreiphasiger Schlackeneinschluß in einem rostfreien Stahl mit 0,08 % C, 0,7 % Si, 0,85 % Mn, 27,0 % Cr, 1,5 % Mo und 5,2 % Ni.

Bild 4: Schlackeneinschluß in einem warmfesten, ferritischen Schweißgut aus einer kalkbasisch ummantelten Schweißelektrode mit einem Kerndraht aus 0,07 % C, 0,4 % Si, 1,0 % Mn, 0,4 % Cr, 1,0 % Mo und 0,55 V.

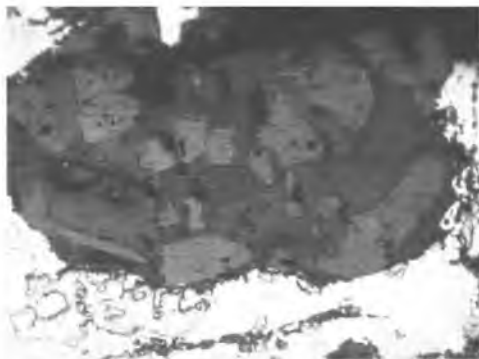
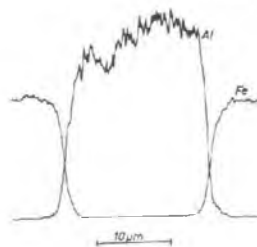
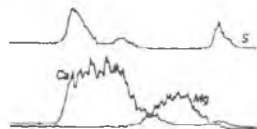


Bild 3

Bild 1

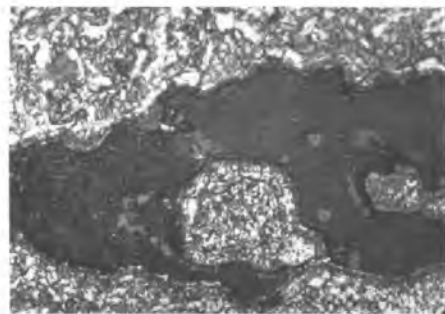
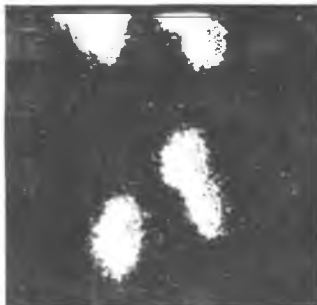


Bild 4

Ca



S



Mikrofoto
normal



Al



Fe



polarisiert



Systematische Fehler bei Mikrohärtemessungen

Dr. Josef Gahm

Es werden die verschiedenen Härte-Definitionen miteinander verglichen und es wird darauf verwiesen, daß die "Härte-Kennzahl" der "Comission on ore microscopy" eine gewisse Eigenständigkeit hat, so daß diese Zahl speziell bezeichnet werden muß.

Bei der Diskussion der systematischen Fehler ergeben sich gewisse Forderungen an die Wellenlänge, Objektiv- und Beleuchtungsapertur, das Lastgebssystem und die Definition der Diagonale. Der Einfluß der Belastungsgeschwindigkeit, Verweilzeit, Erschütterungen, Schliffjustierung, des Anisotropieverhaltens und von optischen Einstellkriterien wird untersucht. Zur Erreichung reproduzierbarer Relativwerte sollten diese Größen ebenfalls gewissen erarbeiteten Vorschriften genügen.

1. Definition der Härte.

Für die Härte wurden u.a. in zeitlicher Reihenfolge etwa nachfolgende Definitionen gegeben:

11. Hertz Härte ist der Widerstand eines Materials gegen bruchlose Verformung.

12. Meyer: "Statische Härtezahl" = Last pro Kontaktflächeneinheit.

$$H_M = P/A \text{ [kg/mm}^2 \text{]}$$

Die Definition 11) wird zusätzlich vorausgesetzt.

13. Eine genauere Analyse der Härte kann nur unter Einbeziehung des zeitlichen Ablaufes des Verformungsvorganges durchgeführt werden, so daß etwa Wigge in Anlehnung an die Meyer'sche Formulierung definiert:

$$\text{"Dynamische Härtezahl" } H(t) = P(t) / A(t)$$

Die Deformation muß dabei additiv in einen elastischen und inelastischen Anteil aufgespalten werden. Allgemein müssen die Deformationsanteile nach ihrem zeitlichen Verhalten gegliedert werden:

elastisch — zeitunabhängig (reinelastisch)
zeitabhängig (anelastisch, viskoelastisch)

inelastisch — zeitunabhängig (plastisch)
zeitabhängig (Kriechen, Viskosität).

14. Definition der "Comission on ore Microscopy"

Die Mikrohärteeindrücke sollen bei einer Belastung von 100 Pond und einer Verweilzeit von 15 Sekunden erzeugt werden.

Bei der Bestimmung der Mikrohärtigkeit wird allgemein die Definition nach Meyer der Messung zugrunde gelegt; hierbei werden mehr oder weniger die zeitabhängigen Vorgänge vernachlässigt.

Die Definition der "Comission on ore Microscopy" berücksichtigt zusätzlich nicht die wesentliche Forderung von Hertz, bei der eine bruchlose Verformung vorausgesetzt wird. Da ein Großteil der Minerale zu den spröden Materialien gezählt werden muß, werden bei der Last von 100 Pond Spalteffekte und Brucherscheinungen ausgelöst. Die gemessenen "Härtewerte" sind begrifflich und im Ergebnis deutlich verschieden zu den üblichen Mikrohärtewerten. Es muß damit klar herausgestellt werden, daß die Meßwerte der "Comission on ore microscopy" nicht an die übliche Härte-Definition anschließen und u.U. mit diesen Werten nicht vergleichbar sind. Aus sachlichen Gründen muß deshalb unbedingt gefordert werden, daß diese "Härtewerte" eindeutig gegenüber den üblicherweise gemessenen Härtegrößen durch eine spezielle Kennzeichnung unterschieden werden.

2. Fehler und deren Definition:

Es sollen hier nur die wichtigsten systematischen Fehler analysiert werden. Bei guten Kontrastierungsverhältnissen können im Mikroskop Einstellgenauigkeiten mit Standardabweichungen von ca. ± 1 bis $2/10 \mu\text{m}$ erreicht werden. Die absolute Meßgenauigkeit dürfte, wegen der vorgegebenen systematischen Fehler, nur selten diese Genauigkeit approximieren.

21. Personenbedingte Fehler

211. Auge – Augenfehler: Damit die hier anstehenden Fehlereinflüsse gemindert werden, sollte im Bereich des Maximums der Empfindlichkeit des Auges, d.h. mit der Wellenlänge $\lambda = 546 \text{ nm}$ gemessen werden.

212. Adaption: Im Mikroskop wird das Objekt in die Brennweite des Okulars abgebildet. Bei richtiger Einstellung kann das Zwischenbild deshalb mit adaptionsfreiem Auge beobachtet werden. Nach Möglichkeit sollten die Objekte bei guter Kontrastierung und starker Übervergrößerung betrachtet werden. Wenn möglich sollten nur Diagonalen größer $6 \mu\text{m}$ vermessen werden.

213. Wulst-Bildung beim Härteeindruck:

Durch die plastische Deformation wird die verdrängte Materie im Bereich des Härteeindrucks im "Wulst" gespeichert. Ohne optische Einstellkriterien kann die Eindrucksdiagonale nur mit einer relativ großen Streubreite eingemessen werden. Für die Kontrastierung und als Einstellkriterium bietet sich das Differentialinterferenz-Verfahren an. Mit den Differentialinterferenzen können bei optimalen Aperturen Kontraste ± 1 erzeugt werden. Zusätzlich kann entsprechend der differentiellen Änderung des Höhenprofils nach der Ortskoordinate $\delta h/\delta x$ ein wirksames Einstellkriterium für den Härteeindruck gewonnen werden. Es kann damit eine hohe optische Auflösung mit einer guten, reproduzierbaren Einstellgenauigkeit koordiniert werden.

22. Gerätebedingte Fehler:

221. Diamant: Die Schleif- und Justierfehler müssen bei der Fertigung und Justierung des Diamanten den Toleranzen entsprechen.

222. Lastsystem: Da der Lastfehler direkt proportional dem Härtefehler ist, sollte das Lastaufbringen etwa mit einer Genauigkeit von 1/2 bis 1 % vom Lastbereich erfolgen. Dadurch sind etwa folgende Zuordnungen gegeben:

Lastbereich	5 kp	Fehler:	± 25	pond
	500 pond		± 2,5	pond
	50 pc.nd		± 0,25	pond
	5 pond		± 0,025	pond

Aus diesen Daten leitet sich u.a. die Forderung nach einem speziellen Gerät für den Mikrohärtebereich ab und wird ein Gerät mit untergliederten, umschaltbaren Meßbereichen gerechtfertigt.

223. Beschleunigungskräfte: Die Beschleunigung des Lastgebessystems muß klein gehalten werden, damit Trägheitskräfte nur untergeordnet wirksam werden. Durch weitgehende Variation der Belastungsgeschwindigkeiten bei konstant gehaltener Last, kann dieser Einfluß kontrolliert werden. Bei den vorgegebenen kleinen Belastungsgeschwindigkeiten und trägen Massen bei Mikrohärteprüfern kann dieser Einfluß gewöhnlich vernachlässigt werden. Nach der Theorie und Praxis ist die plastische Verformung bei Kristallen weitgehend unabhängig von dem zeitlichen Ablauf der Verformung.
224. Erschütterungen: Jeder Lastgeber ist beim Aufbringen der Lasten auf das Objekt labil gelagert. Mit steigender Empfindlichkeit muß zudem der Lastgeber mehr und mehr entkoppelt werden. Es müssen deshalb bei einem Mikrohärteprüfer all die Regeln der Schwingungsentkopplung angewendet werden, die bei Präzisionswaagen selbstverständlich sind. Auf einfache Weise kann der gesamte Mikrohärteprüfer über spezielle Gummipuffer gewisser Gestalt und Shorehärte weitgehend vor Erschütterungen geschützt werden.
225. Verweilzeit: Sobald der Härteeindruck wesentlich durch die zeitabhängige Verformung mitgestaltet wird, muß unbedingt eine konstante Verweilzeit eingeplant werden, damit reproduzierbare Werte eingemessen werden. Diese Forderung erhebt zusätzlich bei Geräten, die nicht genügend gegen Erschütterungen geschützt sind.
226. Definition der Diagonale: Wegen der Massenanisotropie der Kristalle variiert die Form des Härteeindrucks mit der Flächensymmetrie der zu vermessenden Kristalloberfläche. Die Symmetrie des Eindrucks wird geformt durch das Zusammenwirken von Diamant- und Flächensymmetrie. Gewöhnlich wird die vierzählige Symmetrie der Diamantpyramide durch den Verformungsvorgang auf eine vollkommene Asymmetrie erniedrigt. Dabei unterscheiden sich die beiden Diagonalen systematisch in der Länge. Es muß deshalb festgelegt werden, was unter dem Begriff "Diagonale" zu verstehen ist. Es ist nicht gleichgültig, ob nur eine Diagonale eingemessen wird, ob beide Diagonalen hintereinander vermessen werden und anschließend das arithmetische Mittel errechnet wird, oder ob beide Diagonalen während des Meßvorganges direkt optisch gemittelt werden.
227. Schliffforientierung: Damit nur die der Flächennormalen zugeordneten Verformungen ausgelöst werden, muß eine einfache und wirksame Kontrolle der Schlifffjustierung vorge-

geben sein. Auf diese Weise kann das der Fläche und dem Azimuth zugeordnete Anisotropieverhalten eindeutig gegenüber Fehlmessungen differenziert werden. Eine diesbezügliche Justierung kann bequem im telezentrischen Strahlengang, d.h. in Autokollimation, des Mikroskopes durchgeführt werden.

228. Eichung der Messanordnung. Das gesamte optische System muß über ein Mikrometer geeicht und eventuell über einen ausziehbaren Tubus abgeglichen werden.
229. Optische Gesetzmäßigkeiten. Das Auflösungsvermögen eines optischen Systems wird durch die Wellenlänge, Objektiv- und Beleuchtungsapertur festgelegt. Damit vergleichbare Meßergebnisse erreicht werden, müssen diese Größen konstant gehalten werden. Da man möglichst genau messen und häufig kleine Teilchen erfassen will, muß eine möglichst hohe Objektivapertur eingeplant werden. Immersionssysteme sind schwer zu handhaben und können u.U. den Verformungsvorgang beeinflussen, so daß eine hohe Trockenapertur gefordert werden muß.

Äquivalente Bedingungen entstehen dadurch, daß an der Negativform der "Bipyramidenflächen" des Eindrucks das Licht schräg zur Mikroskopachse reflektiert wird und damit die Wände des Eindrucks unter einer "Seitlichen Hellfeldbeleuchtung" betrachtet werden. Je nach der vorgegebenen Objektiv- und Beleuchtungsapertur variiert die Kontrastschwelle an der Eindrucksberandung, so daß u.U. auf Grund der Kontrasteffekte verschieden große Diagonalen eingemessen werden.

Auf diese Apertureinflüsse sprechen besonders die spitzwinklig auslaufenden Knoopindrücke an. Je nach der vorgegebenen Konkav- oder Konvexform der Vickersecke schwankt auch die Länge der Vickersdiagonale entscheidend mit den Aperturwerten.

Bei konstant vorgegebener Wellenlänge und einer zugeordneten konstanten Beleuchtungsapertur können bei verschiedenen Objektivaperturen die Diagonalenlängen etwa zwischen 1/2 und einigen Mikrometern schwanken. Die gleichen Größenordnungen der Längendifferenzen werden bei konstanter Objektiv- und Beleuchtungsapertur, aber variabler Wellenlänge bzw. bei konstanter Objektivapertur und Wellenlänge, aber variabler Beleuchtungsapertur erhalten.

Bei eindeutig vorgegebenen gleichen optischen Arbeitsbedingungen kann eine Strecke von verschiedenen Beobachtern etwa mit einer Differenz von 1 bis 2/10 μm angesprochen werden.

23. Objektbedingte Fehler:

231. Anisotropieverhalten: Das Anisotropieverhalten der Mikrohärtigkeit wird gewöhnlich bei den Betrachtungen vernachlässigt. Vergleicht man die Meßwerte der verschiedensten Autoren, die unter Wiederholbedingungen gewonnen wurden, so kann man gewöhnlich neben einigen Ausreißern, eine Streubreite der Meßwerte von 5 bis 40 % beobachten. Abweichungen von 10 % sind normal und solche von 20 % häufig anzutreffen. Bei Mischkristallen ist diese Streubreite erwartungsgemäß häufig wesentlich aufgeweitet. Eine genaue Analyse des Anisotropieverhaltens an Einkristallen an wohldefinierten Flächen bestätigt diese Ergebnisse und liefert bei extremen Fällen Schwankungsbreiten bis zu 200 %.

232. Oberflächenschichten: Die Härten von Bearbeitungsschichten können die Härtewerte der Unterlage mehr oder weniger verfälschen. Bei der hier vorgegebenen relativ hohen Last und den üblicherweise anstehenden spröden Materialien kann die Verfälschung durch die Bearbeitungsschicht meistens vernachlässigt werden.
233. Kristalldimensionen: Die Einflußsphäre des jeweiligen Eindruckes kann bis zu zehn Diagonalenlängen überstreichen. Aus diesem Grunde sollte man für die Messung möglichst große Kristalle auswählen, die gewährleisten, daß der Verformungsvorgang ungestört abläuft.

3. Folgerungen:

Aus diesen Erörterungen und Meßergebnissen sollten etwa nachfolgende Konsequenzen von der "Comission on ore microscopy" gezogen werden:

31. Die Härtezah! muß eindeutig durch einen speziellen Namen - bzw. durch spezielle Buchstaben bezeichnet werden, damit keine Verwechslung mit den üblichen "Härtewerten" auftreten kann.
32. Die gerätebedingten Fehler können vom Hersteller weitgehend beherrscht werden. Damit das Aufbringen der Last von 100 pond mit der erforderlichen Genauigkeit erfolgen kann, müssen die Meßwerte über Mikrohärteprüfer gewonnen werden, d.h. Geräte, die etwa den Bereich $0 < P < 200$ pond erfassen.
33. Die Einmessung von Absolutwerten der Härte ist praktisch unmöglich. Damit vergleichbare Relativwerte registriert werden, müssen die Objektiv- und Beleuchtungsapertur sowie die Wellenlänge vorgeschrieben werden. Sinnvolle Werte sind: Objektivapertur 0,9 Beleuchtungsapertur 0,4; Wellenlänge $\lambda = 546$ nm.
34. Es muß eindeutig festgelegt werden, was unter dem Begriff "Diagonale" zu verstehen ist. Besonders geeignet wäre die direkte optische Mittelung beider Diagonalen.
35. Obwohl die Anisotropiewerte der Mikrohärte relativ hoch liegen, wird man diese Größen nicht systematisch erfassen können. Man muß diese Streubereiche als systematische Fehler hinnehmen und kann sie als Grenzwerte für die Meßgenauigkeit ansetzen.

Die Bestimmung optischer Konstanten durch Mikroreflexionsmessungen
mit Hilfe des Interferenzschichten-Verfahrens

von Hans-Eugen Bühler
in Duisburg-Hamborn

(Mitteilung aus der Forschung
der August Thyssen-Hütte AG)

Das optische Verhalten eines Werkstoffes gegenüber einer einfallenden Lichtwelle wird durch dessen optische Konstanten, die Brechzahl n und den Absorptionskoeffizienten k charakterisiert.

Zur Bestimmung von n und k wurden bisher verschiedene Verfahren angewendet¹⁻¹⁰⁾. Ziel der folgenden Arbeit soll es sein, die Möglichkeiten des Interferenzschichten-Verfahrens nach Pepperhoff⁹⁾ zur Bestimmung der optischen Konstanten zu beschreiben.

Grundlagen und Versuchsdurchführung

Beim Bestrahlen einer Probe, die mit einer interferenzfähigen Schicht bedampft wurde, mit weißem Licht wird dieses teilweise an der Grenzfläche Luft/Schicht, zum anderen an der Grenzfläche Schicht/Metall reflektiert.

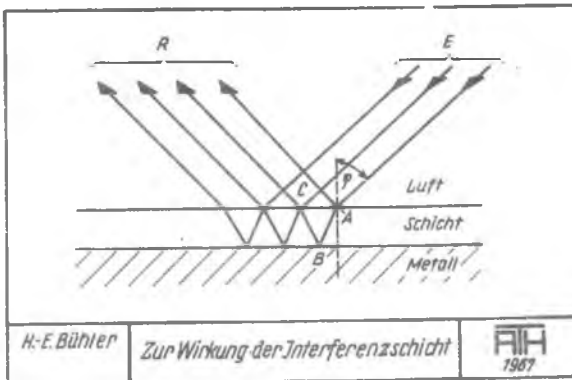


Bild 1

Bild 1 zeigt, daß sich im reflektierten Lichtbündel R die von der oberen Grenzfläche Schicht/Metall gespiegelten Anteile des einfallenden Lichtes E überlagern. Aus dem polychromatischen Lichtbündel E wird dabei ein Wellenlängenbereich durch Interferenz besonders geschwächt, wobei maximale Auslöschung bei der Wellenlänge λ_{\min} auftritt. Bei λ_{\min} besteht zwischen den sich überlagernden Wellenzügen ein Gangunterschied von $\frac{\lambda}{2}$ oder 180 grad. Die Wellenlänge maximaler Interferenz läßt sich unter der Voraussetzung der Verwendung absorptionsfreier Schichtwerkstoffe durch Gleichung (1) rechnerisch erfassen:

$$\lambda_{\min} = 4 n_s \left(s + \frac{\sigma_r}{2} \right) \quad (1)$$

Danach wird die spektrale Lage der Auslöschung einer Phase bestimmt durch die Brechzahl n_s der Schicht, die Dicke s der aufgedampften Schicht sowie durch die Größe des Phasensprunges σ_r , den das Licht an der Grenzfläche Schicht/Metall erfährt.

Die Größe von σ_r ist nach Gleichung (2) abhängig von den optischen Konstanten n_p und k_p der zu untersuchenden Phasen:

$$\tan \sigma_r = \frac{-2n_s \cdot k_p}{(n_p^2 + k_p^2) - n_s^2} \quad (2)$$

Wird die spektrale Lage der Interferenzwellenlängen λ_{\min} weitgehend von der Größe des Phasensprunges bestimmt, so muß zur vollständigen Auslöschung durch Interferenz zusätzlich die Amplitudenbedingung erfüllt sein. Die Brechzahl der Schicht, die theoretisch zur Auslöschung des Lichtes einer Wellenlänge führt, ist durch Gleichung (3) gegeben:

$$n_s = \sqrt{n_p + \frac{k_p^2}{n_p - 1}} \quad (3)$$

Während für Objekte mit geringeren Reflexionsvermögen die Amplitudenbedingung mit den in Bild 2 aufgeführten Schicht-

Stoff	Brechzahl ($\lambda = 550\text{nm}$)	Schmelz- punkt [°C]	Verdampfungs- temperaturbereich [°C]	Verdampfungs- quelle	Bemerkungen
MgAl ₂	1,25	1000	300 - 1000	Mg	gut geeignet
MgF ₂	1,38	1220	1200 - 1600	Ta, Al ₂ O ₃	Verdampf aus der Schmelze
SiO ₂	1,5 - 1,8		1200 - 1600	Mg	starker Einfluß des Druckes u der Verdampfungsbedingungen
In ₂ S ₃	1,52			Mg, Ta	gut geeignet
LaF ₃	1,5		1300 - 1600	Mg, Ta	Verdampf aus der Schmelze
CeF ₃	1,6	1325	1300 - 1600	Mg, Ta	Verdampf aus der Schmelze
PbF ₂	1,75	820	800 - 1100	W, Al ₂ O ₃	Verdampf aus der Schmelze, gut geeignet
Sb ₂ S ₃	2,3 - 2,4	330	300 - 400	Mg, Ta	für $\lambda < 800$ nm stärkere Absorption, sonst gut geeignet
ZnS	2,4	1750	800 - 1000	Mg	gut geeignet
CdS	2,4	1780	800 - 1000	W, Mg, Ta	Reindegut schlecht auf der Schmelzoberfläche
ZnSe	2,65	1400	500 - 800	Mg, W	sehr gut geeignet
SiO ₂	2,7				hohe strahlte SiO ₂ -Bedampfung
TiO ₂		1700	1700 - 2000	W	10 ³ bzw 10 ⁴ Torr
Sb ₂ P ₂	2,9 - 3,5		~ 800	Mg, Ta	hohe Konzentration in aktiveren Spektralbereich
ZnTe	3,25	1240	800 - 1000	Mg, Ta	gut geeignet
CdTe	3,3	975	800 - 1000	Mg, Ta	hohe Zerstrahlung möglich
InP	3,4 - 3,5			W	Verdampf aus der Schmelze

Bühler
Jackel
Thiemann

**Zusammenstellung der gebräuchlichsten Schicht-
werkstoffe**




Bild 2

werkstoffen voll befriedigt werden kann, erfordert die völlige Auslöschung bei höher reflektierenden Oberflächen sehr hohe Brechzahlen. So werden im Falle der Übergangsmetalle und deren Legierungen häufig Brechzahlen von etwa 4 und für Edelmetalle oder Aluminium sogar noch höhere Brechzahlen benötigt. Diese Forderung kann aber mit den zur Verfügung stehenden Schichtsubstanzen (Bild 2) nicht erfüllt werden.

Die Betrachtung der Optik nichtabsorbierender Aufdampfschichten zeigt, daß aus der Kenntnis des Reflexionsvermögens R_{Min} bei der Wellenlänge λ_{min} und dem Reflexionsvermögen R in unbedampften Zustand eine geschlossene mathematische Darstellung der optischen Eigenschaften n_p und k_p eines Objektes möglich ist.

die) Faßt man zur Bestimmung von n_p und k_p notwendigen Rechenoperationen zusammen, so zeigt Bild 3, daß sich der Gesamtrechnen-

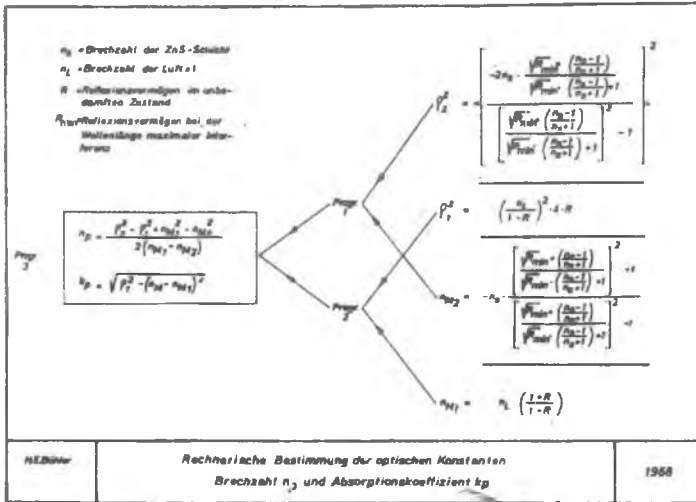


Bild 3

gang in übersichtlicher Weise in mehrere Einzelschritte zerlegen läßt, die zur schnellen Datenverarbeitung in der vorliegenden Form in eine elektronische Tischrechenmaschine eingegeben wurden¹¹⁾. Bild 3 zeigt ferner, daß zur Ermittlung der Zwischengrößen Q_1 , Q_2 , n_{M1} und n_{M2} nur die gemessenen Werte von R , k_{Min} sowie die Brechzahlen n_S und n_L ($n_{Luft} = 1$) bekannt sein müssen.

Zur Bestimmung der Größen R und R_{Min} müssen eine Reihe von versuchstechnischen Voraussetzungen erfüllt sein.

Die zu untersuchenden ungeätzten, polierten Anschlüsse werden in einem Vakuum bedampft, das besser als 10^{-5} Torr sein sollte. Von den Interferenzfähigen Schichten wird gefordert, daß sie

Spektralbereich

absorptionsfrei sind und im sichtbaren keine oder nur sehr geringe Dispersion aufweisen. Von den in Bild 2 aufgeführten Schichtwerkstoffen werden diese Bedingungen am besten von Zinksulfid erfüllt, das bei Absorptionsfreiheit folgende Brechzahlen aufweist¹¹⁾:

λ (nm)	0,45	0,50	0,60	0,70
n_{ZnS}	2,4109	2,4208	2,3640	2,3330

Die Schichten lassen sich in reproduzierbarer Dicke bei Verwendung optischer Schichtdickenmeßsysteme aufdampfen, jedoch hat die Erfahrung gezeigt, daß die visuelle Einstellung einer gewünschten Schichtdicke bei sorgfältiger Bedampfung mit einer Genauigkeit von ± 5 nm erfolgen kann¹²⁾.

Die Bedampfung sollte so erfolgen, daß infolge der schärfer ausgeprägten Interferenzbanden die Beschichtung in der 1. Ordnung erfolgt.

Die Schichthaltbarkeit läßt sich durch Messen der Proben in einem klimatisierten Raum (21 - 22° C Raumtemperatur, < 30 % relative Feuchte) entsprechend verbessern. Langzeitmessungen an mit ZnS bedampften Eisenanschliffen zeigten Konstanz der Meßwerte bis zu einer Dauer von etwa 30 Minuten¹³⁾

Bei der Betrachtung der bei der Messung möglichen Fehler sollte unterschieden werden zwischen der gerätemäßig bedingten und der vom Oberflächenzustand der Proben abhängigen Reproduzierbarkeit. Beide Einflußgrößen wurden in einer Reihe von Arbeiten untersucht. So wird von S. Demirsoy¹⁴⁾, H. Piller und K.v. Gehlen¹⁵⁾ sowie von R. Mitsche und H. Scheidl¹⁶⁾ als Fehler bei der Mikroreflexionsmessung von der Geräteseite etwa 1 % (relativ) genannt. Den Einfluß des Polierverfahrens beschreibt H. Knosp¹⁷⁾. Polierkratzer sowie durch Oberflächenverformung hervorgerufene Deck- und Adsorptionsschichten gehen als Fehler in die Bestimmung der Konstanten ein.

n_0 = Brechzahl der ZnS-Schicht
 n_1 = Brechzahl der Luft (= 1)
 R = Reflexionsvermögen im bestimmten Zustand
 R_{max} = Reflexionsvermögen bei der Wellenlänge maximaler Interferenz

$$n_D = \frac{p_2^2 - p_1^2 + n_{M1}^2 - n_{M2}^2}{2(n_{M1} \cdot n_{M2})}$$

$$k_D = \sqrt{p_1^2 - (n_{M1} \cdot n_{M2})^2}$$

ρ_{opt}^2
 ρ_{opt}^2

$\rho_2^2 = \left(\frac{n_1}{1-R}\right)^2 + R$
 $n_{M2} = n_0 \cdot \frac{\sqrt{R_{\text{max}}} \cdot \left(\frac{n_0-1}{n_0+1}\right)^2}{\sqrt{R_{\text{max}}} \cdot \left(\frac{n_0-1}{n_0+1}\right) + 1}$
 $n_{M1} = n_0 \cdot \frac{\sqrt{R_{\text{max}}} \cdot \left(\frac{n_0-1}{n_0+1}\right)^2}{\sqrt{R_{\text{max}}} \cdot \left(\frac{n_0-1}{n_0+1}\right) - 1}$
 $n_{M1} = n_0 \cdot \left(\frac{1+R}{1-R}\right)$

$\rho_1^2 = \left[\frac{-2n_0 \frac{\sqrt{R_{\text{max}}} \cdot \left(\frac{n_0-1}{n_0+1}\right)^2}{\sqrt{R_{\text{max}}} \cdot \left(\frac{n_0-1}{n_0+1}\right) + 1}}{\frac{\sqrt{R_{\text{max}}} \cdot \left(\frac{n_0-1}{n_0+1}\right)^2}{\sqrt{R_{\text{max}}} \cdot \left(\frac{n_0-1}{n_0+1}\right) + 1}} + 1 \right]^2$

H.E. Bühler	Rechnerische Bestimmung der optischen Konstanten Brechzahl n_D und Absorptionskoeffizient k_D	1958
-------------	--	------

Bild 3

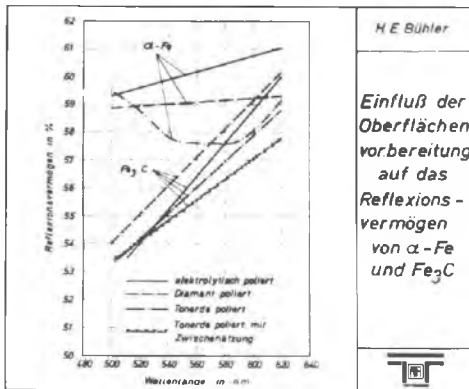


Bild 4

Die Ergebnisse von H. Knosp konnten durch eigene Versuche bestätigt werden.

So zeigt Bild 4 den Einfluß der Schliffvorbehandlung - Politur mit Tonerde, Diamant oder auf elektrochemischem Wege -

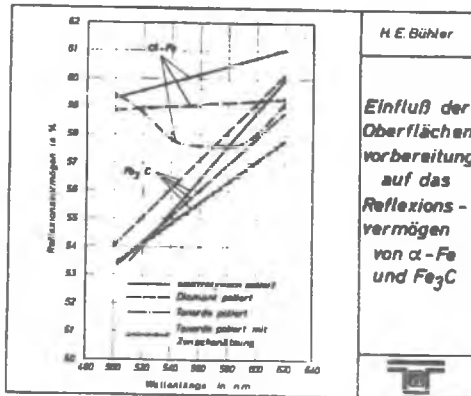


Bild 4

auf das Reflexionsvermögen von α -Eisen und Fe_3C . Die Darstellung zeigt, daß die besten Ergebnisse durch elektrolytisches Polieren gewonnen werden, während die mit einer mechanischen Vorbehandlung der Proben verbundene Verfahren niedrige Reflexionswerte liefern.

Die Beziehungen zwischen dem Reflexionsvermögen im Interferenzminimum R_{Kin} und den optischen Konstanten sind in Bild 5 für eine ZnS-Interferenzschicht im grünen Spektralbereich dargestellt (gestrichelte Kreisbogen).

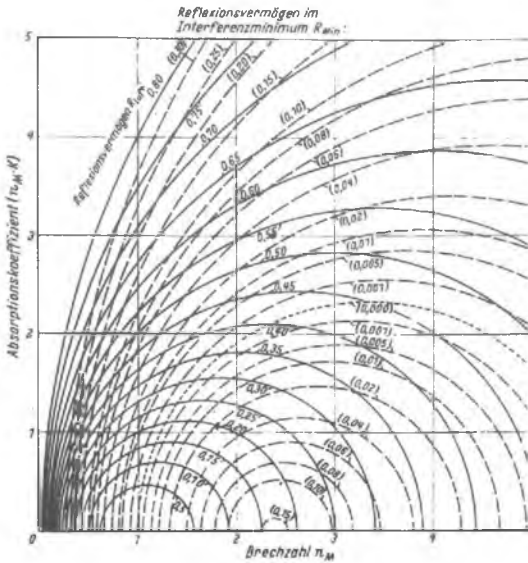
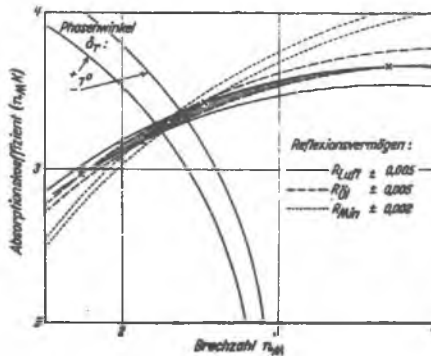


Bild 5

Durch gleichzeitiges Eintragen der Kreise für das Reflexionsvermögen an Luft läßt sich die Verstärkung von Amplitudenunterschieden unmittelbar ablesen⁹⁾.

W. Pepperhoff⁹⁾ hat versucht, den bei der Bestimmung der optischen Konstanten möglichen Fehler abzuschätzen. Hierzu sei auf Bild 6 verwiesen.



Für eine Probenoberfläche mit den Konstanten $n_p = 2,3$ und $k_p = 3,3$ ergibt sich aus den Schnittpunkten der Kreisbogen für $R_{Luft} \pm 0,005$ (ausgezogene Linien) und $R_{J1} \pm 0,005$ (gestrichelte Linien) ein Fehler für

$$n_p = 2,3 \pm \begin{matrix} 60 \% \\ 30 \% \end{matrix} \quad (4a)$$

und für

$$k_p = 3,3 \pm 10 \% \quad (4b)$$

Dieser Fehlerbereich ist in Bild 6 durch die einfach schraffierte Fläche gekennzeichnet. Der Vergleich mit dem Interferenzschichten-Verfahren liefert unter Zugrundelegung von $R_{Min} \pm 0,002$ und $R_{Luft} \pm 0,005$ den durch die doppelt schraffierte Fläche ausgedrückten Fehler von

$$n_p = 2,3 \pm 10 \% \quad (4c)$$

und

$$k_p = 3,3 \pm 4 \% \quad (4d)$$

Diese Verbesserung der Genauigkeit kann durch die Möglichkeit noch verstärkt werden, Phasenwinkelunterschiede in der Größenordnung von $\pm 1^\circ$ zwischen zwei Phasen genau zu bestimmen. Dadurch verringert sich der Fehler bei der Bestimmung optischer Konstanten auf

$$n_p = 2,3 \pm < 5 \% \quad (4e)$$

und

$$k_p = 3,3 \pm < 2 \% \quad (4f)$$

Für niedrig reflektierende und schwach absorbierende Objekte (z. B. oxidische Phasen) scheint der durch das Interferenzschichten-Verfahren bedingte Fehler nach Bild 5 größer zu werden, da durch geringe Veränderungen des Reflexionsvermögens im unbedampften Zustand und im Interferenzminimum größere Fehler bei der graphischen Bestimmung des Absorptionskoeffizienten k_p auftreten können.

Man wird die Verwendung des Interferenzschichten-Verfahrens infolgedessen bei der Untersuchung solcher Objekte auf Schichtwerkstoffe einstellen müssen, die der Erfüllung der Amplitudenbedingung in Gleichung (3) näher kommen als Zinksulfid.

Dies bedeutet, daß anstelle der Kreisbögen für $R_{\text{Min-ZnS}}$ die graphische Auswertung für solche Schichtwerkstoffe durchgeführt werden mußte, deren Brechzahlen zwischen 1,5 und 2,0 liegen.

Versuchsergebnisse

Wie Bild 7 in Spalte 8 zeigt, werden zur Erfüllung der Amplitudenbedingung für die verschiedenen Phasen je nach Größe der optischen Konstanten n_p und k_p (Spalten 5 und 6) unterschiedliche

Phase	Chem. Zus.	R	R_{min}	n_p	k_p	Δn_m	n_s	Ampl. Werkstoff
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
a-Fe	1% C, 0,6% Mn	0,570	0,055	2,00	3,20	500	1,80	ZnSe, ZnTe
"	"	0,581	0,056	2,00	3,20	550	1,50	"
"	"	0,184	0,048	2,00	1,75	475	1,60	"
b-Fe	Fe - 12,5% B	0,117	0,077	2,00	1,00	500	1,80	ZnSe, ZnTe
"	20Cr-Ni-Si-254	0,621	0,085	2,05	1,75	550	1,18	"
"	"	0,637	0,075	2,00	2,00	570	2,45	"
c-Fe	1% C, 0,8% Mn	0,619	0,082	2,10	3,85	550	1,70	ZnSe, ZnTe
"	"	0,622	0,088	2,00	1,50	575	1,78	"
d-Fe	12% Ni	0,458	0,065	1,85	1,25	515	1,20	ZnSe, ZnTe
"	20Cr-Ni-Si-254	0,635	0,083	2,00	1,75	500	1,50	"
"	"	0,675	0,098	2,00	1,35	550	1,00	"
"	"	0,655	0,10	2,00	1,15	575	1,80	"
Mg-Al ₂ O ₃	(n-0,8)	0,46	0,005	1,85	2,25	345	2,30	ZnSe
"	"	0,46	0,005	1,85	2,25	555	1,80	"
Mg-Al ₂ O ₃	"	0,497	0,004	2,05	2,40	500	2,80	ZnSe
"	"	0,480	0,045	1,95	2,75	505	2,95	"
Fe-Al ₂ O ₃	"	0,446	0,035	1,80	1,45	361	2,55	ZnSe
"	"	0,487	0,005	1,75	3,35	515	3,00	"
W-Pb ₂ O ₃	"	0,29	0,054	3,00	0,85	535	1,85	PbF ₂ , LaF ₃
"	"	0,29	0,098	3,00	0,80	510 / 515	1,85	"
"	"	0,29	0,182	3,00	0,85	535	1,85	"
"	"	0,29	0,035	3,00	0,85	525	1,85	"
"	"	0,29	0,007	3,00	0,85	500	1,85	"
Pb ₂ O ₃	"	0,28	0,040	2,30	0,70	475 / 580	1,65	LaF ₃ , PbF ₂
"	"	0,28	0,098	2,25	0,70	555 / 560	1,65	"
"	"	0,19	0,155	2,60	0,30	590	1,80	"
"	"	0,19	0,005	2,70	0,75	540	1,85	"
"	"	0,19	0,02	2,70	0,9	520	1,80	"
Kalziumdihärit	"	0,176	0,176	2,20	1,30	505	1,50	LaF ₃
"	"	0,149	0,071	2,20	1,30	515	1,50	"
"	"	0,1625	0,115	2,2	1,1	545	1,50	"

Bücher
Jackel
Thiemann

Tabelle zur quantitativen Metallographie mit aufgedampften Interferenzschichten (Einschichtsystem)



Bild 7

Brechzahlen benötigt. Diese Aufstellung soll als Beispiel für die Konstantenbestimmung einer Vielzahl bisher untersuchter Phasen dienen¹⁸⁾. Sie läßt erkennen, daß die Erfüllung der Amplitudenbedingung für die im Rahmen dieser Arbeit besonders interessierenden nichtmetallischen Phasen, z. B. α - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 oder Kalziumdiferrit Brechzahlen zwischen 1,5 und 1,85 erfordert. Ein Vergleich mit Bild 2 lehrt, daß hierzu als Schichtwerkstoffe mit gutem Erfolg die niedrig brechenden Fluoride der Seltenen Erdmetalle oder des Bleis herangezogen werden können. Die Oxide α - Fe_2O_3 und Fe_3O_4 in Bild 7 wurden in der Reihenfolge mit ZnS , ZnSe , ZnTe , ThF_4 und PbF_2 beschichtet. Die in Spalte (4) des Bildes 7 gemessenen Werte für R_{Min} zeigen z. B. für Fe_3O_4 weitgehende Erfüllung der Amplitudenbedingung im grüngelben Spektralbereich bei Verwendung von PbF_2 als Schichtwerkstoff ($n_g \sim 1,75$). Bild 7 läßt ferner erkennen, daß für metallische Phasen zur Erfüllung der Amplitudenbedingung höhere Brechzahlen benötigt werden, für die eine Reihe von Schichtwerkstoffen zur Verfügung stehen. Die Konstanten für die metallischen Objekte des Bildes 7 wurden nach Bedampfen mit ZnS (α - und γ - Fe) bzw. ZnSe (Fe_2Al_5 , FeAl_2 und Fe_3AlC_x) bestimmt. In Spalte (9) schließlich ist der Schichtwerkstoff angegeben, dessen Brechzahl der Erfüllung der Amplitudenbedingung am nächsten kommt.

Unter der nicht ganz zulässigen Vereinfachung fast gleichbleibender optischer Konstanten für Fe_3O_4 und Fe_2O_3 im sichtbaren Spektralbereich wurden die Werte für R_{Min} in Bild 8 zusammengestellt. Sie zeigen, in Übereinstimmung mit den Angaben in Bild 7, daß durch Verwendung verschiedener Schichtwerkstoffe, deren Absorption gering ist, die Brechzahl zur Erfüllung der Amplitudenbedingung ($R_{\text{Min}} = 0$) für α - Fe_2O_3 und Fe_3O_4 mit guter Genauigkeit auch graphisch qualitativ extrapoliert werden kann.

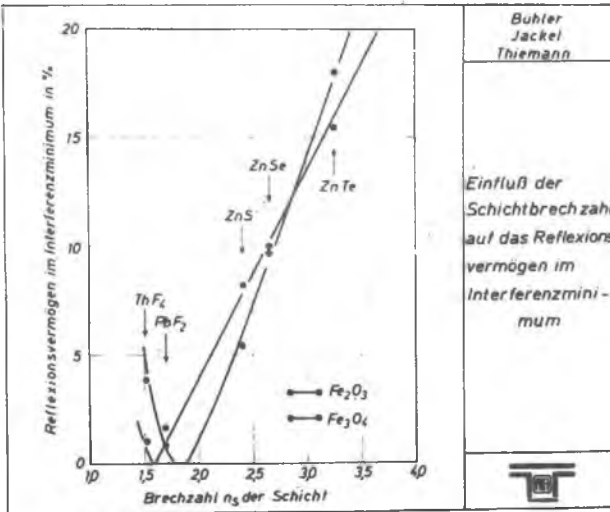


Bild 8

Optische Konstanten mit Hilfe des Interferenzschichten-Verfahrens wurden bisher von W. Pepperhoff⁹⁾, H.-E. Bühler und Mitarbeitern¹⁷⁾ sowie von H. Knosp¹⁰⁾ bestimmt.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei auf der Bestimmung der Konstanten metallischer Systeme. Beispiele hierfür zeigen die Bilder 9 und 10⁹⁾¹³⁾, in denen Ergebnisse an den

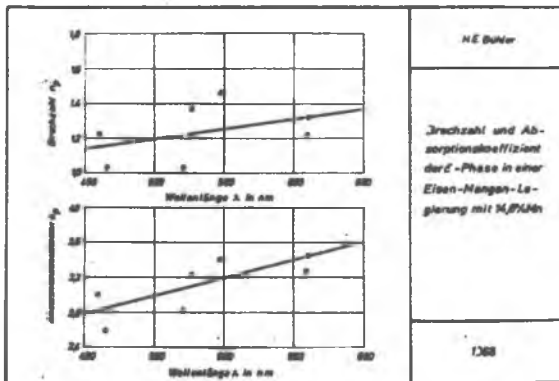
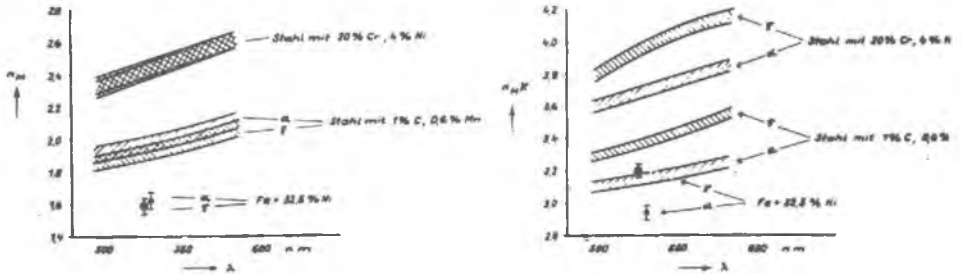


Bild 9



Optische Konstanten der α - und γ -Phase von Eisenlegierungen (nach W. Pepperhoff)

Bild 10

drei allotropen Modifikationen des Eisens, dem kubisch raumzentrierten α -Fe, dem flächenzentrierten γ -Fe sowie dem hexagonalen ϵ -Fe mitgeteilt werden.

H. Knosp¹⁰⁾ hat in umfangreichen Untersuchungen das optische Verhalten der Hartstoffsysteme ZrC - ZrN und TiN - TiC beschrieben.

Ferner wurden in mehreren Arbeiten^{13,18)} die optischen Eigenschaften von Phasen der binären und ternären Systeme Eisen-Aluminium, Eisen-Aluminium-Kohlenstoff, Eisen-Mangan, Eisen-Nickel, Eisen-Sauerstoff und Eisen-Kalzium-Sauerstoff untersucht.

Die Bestimmung der optischen Konstanten n_p und k_p verschiedener Phasen wird von uns mit dem Ziel der praktischen Nutzung des Interferenzschichten-Verfahrens durchgeführt.

Nach Gleichung (3) und Bild 7 besteht die Möglichkeit, die zur Erfüllung der Amplitudenbedingung notwendige Brechzahl n_g zu errechnen. Hieraus läßt sich in der praktischen Handhabung der Schichtwerkstoff auswählen, der zur weitgehenden Auslöschung einer Phase durch Interferenz führt und somit ihre Hell-Dunkel-Kontrastierung in der Schwarz-Weiß-Wiedergabe verbessert. Dies sei anhand zweier Beispiele an Phasen der Systeme Eisen-Sauerstoff und Eisen-Sauerstoff-Kalzium-Silizium erläutert.

Bild 11 zeigt den Einfluß der Schichtbrechzahl auf den Helligkeitskontrast zwischen Fe_2O_3 und Fe_3O_4 . Gewählt wurden drei

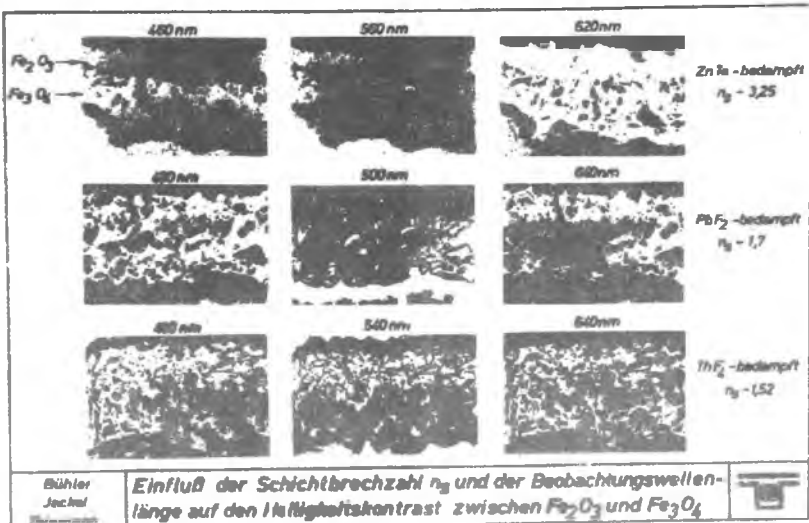


Bild 11

Schichtwerkstoffe - ZnTe, PbF₂ und ThF₄ - von denen die Brechzahlen der beiden letztgenannten der Erfüllung der Amplitudenbedingung der beiden Oxide nahekommen. Entsprechend sind die Hell-Dunkel-Kontraste in der fotografischen Wiedergabe wesent-

lich stärker als bei Verwendung von ZnTe. Die Proben wurden in der 1. Ordnung bedampft, die Vergrößerung im Originalbild betrug 500 : 1.

In Bild 12 wurde eine Gefügestelle einer sauren Sinter-

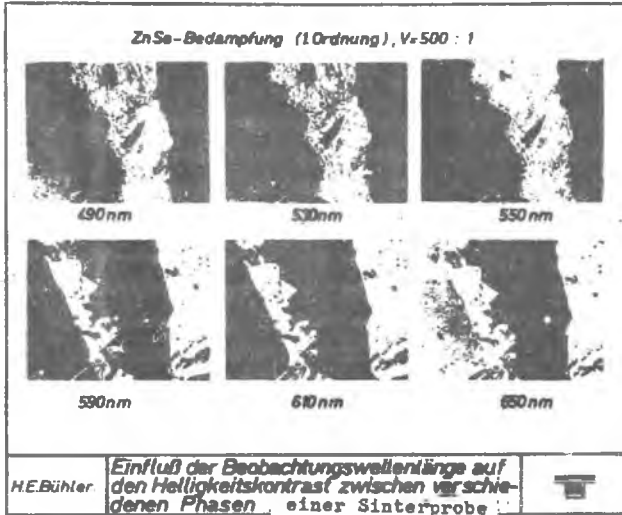


Bild 12

probe bedampft, in der neben Magnetit und Hämatit (in der linken Bildhälfte) eine silikatreiche Glasphase und Kalziumdiferrit nebeneinander vorliegen. Dabei erscheint in der bei 490 nm betrachteten Probe Kalziumdiferrit in der Bildmitte in einem dunkleren Grauton gegenüber der Glasphase. Die beiden Bilder 11 und 12 zeigen somit, daß die Kenntnis der optischen Konstanten neben der Möglichkeit der Identifizierung von Phasen auch deren kontrastreiche Wiedergabe erlaubt. Das gilt nicht nur für die fotografische Technik, vielmehr folgt aus Gleichung (2), daß durch die Änderung der Schicht-

brechzahl n_s , auch die Größe des Phasenwinkels σ_r variiert werden kann. Die damit verbundene Verschiebung der Wellenlängen maximaler Interferenz kann in gleicher Weise zur Identifizierung von Gefügebestandteilen beitragen.

Als Beispiel seien ebenfalls die beiden Oxide α - Fe_2O_3 und Fe_3O_4 betrachtet. In Bild 13 ist der spektrale Abstand des Interferenzminimums beider Phasen in Abhängigkeit von der

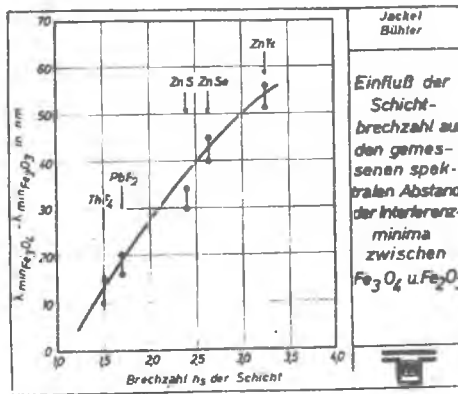


Bild 13

Schichtbrechzahl aufgetragen. Man erkennt, daß mit steigender Brechzahl der Abstand $\Delta \lambda_{\min}$ größer wird. Wird beispielsweise ein Schliff, in dem beide Phasen nebeneinander vorliegen so bedampft, daß bei ZnTe -Beschichtung das Interferenzminimum für α - Fe_2O_3 im grünen Spektralbereich liegt, so wird der Magnetit eine blaue Interferenzfarbe aufweisen. Weniger deutliche Farbdifferenzierungen werden dagegen z. B. mit ThF_4 oder PbF_2 erreicht, zwei Schichtwerkstoffe, die für das beschriebene System jedoch hohe Hell-Dunkel-Kontraste erbringen.

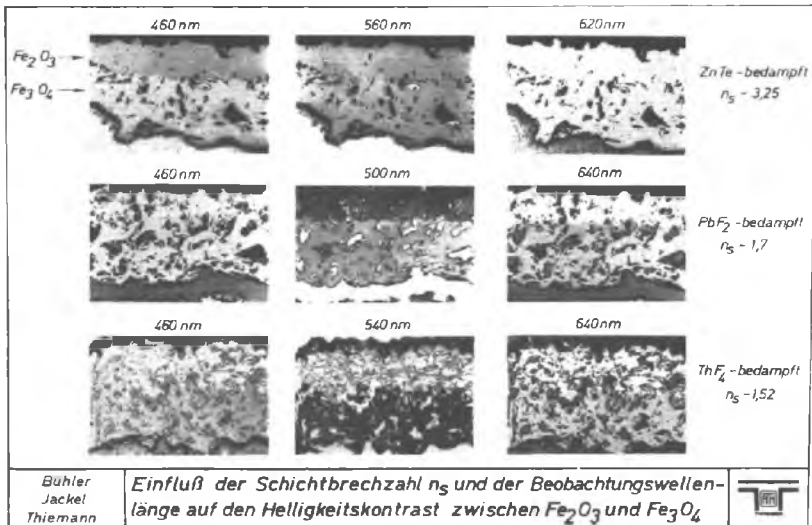


Bild 11

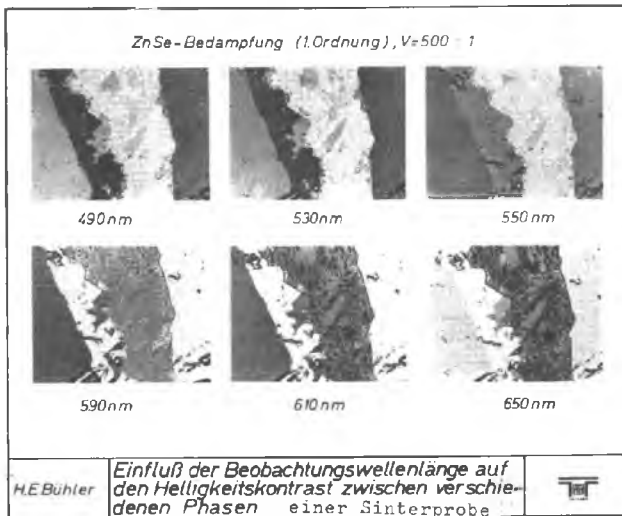


Bild 12

Daß nicht nur die unterschiedlichsten Phasen mit Hilfe des Interferenzschichten-Verfahrens differenziert werden können, sondern auch Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung von Mischkristallen sichtbar gemacht werden können, wurde ebenfalls in mehreren Arbeiten beschrieben^{10,19)}

Im System Eisen-Aluminium wird eine Löslichkeit des Aluminiums im α -Eisen bis zu 33 % gemessen.

In Bild 14 wurde das spektrale Reflexionsvermögen in einer

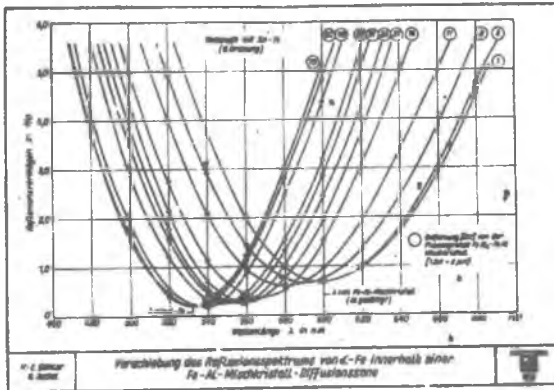


Bild 14

Diffusionszone aus Stahl und Aluminium bestimmt, in der der Aluminiumgehalt vom reinen α -Fe auf die Sättigungskonzentration ansteigt. Man erkennt, daß mit steigendem Aluminiumgehalt die Wellenlänge maximaler Interferenz in den langwelligen Bereich verschoben wird. In diesem System lassen sich Konzentrationsunterschiede von + 1,5 % Al sicher angeben.

Die Bestimmung der optischen Konstanten, die zur Aufstellung von Tabellen mit Angaben der Werte für \bar{R} , R_{\min} , n_p , k_p und n_s führen kann (Bild 7), wird deshalb in der Auflichtmikroskopie nicht nur metallischer Phasen mit hohem Reflexionsvermögen zur Phasenidentifizierung und -kontrastierung mit Erfolg eingesetzt werden können.

In der vorstehenden Betrachtung wurden bewußt die Schwierigkeiten nicht behandelt, die sich z. B. bei der Bestimmung der optischen Konstanten bei anisotropen Phasen ergeben. In Bild 7 wurden für die Objekte Fe_2Al_3 , FeAl_2 , ∞ $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Kalziumdiferrit Mittelwerte für n_p und k_p angegeben. Auf die Möglichkeiten der Bestimmung der Anisotropieparameter mit Hilfe des Interferenzschichten-Verfahrens sei auf die Arbeit von H.H. Ettwig und W. Pepperhoff hingewiesen²⁰⁾.

In jüngster Zeit zeichnen sich weitere Entwicklungsrichtungen des Interferenzschichten-Verfahrens ab, die zum Schluß kurz erwähnt werden sollen.

Neben der Möglichkeit, die Amplitudenbedingung durch Aufdampfen eines Einschichtensystems weitgehend zu erreichen, bietet die Anwendung von Mehrschichten aus alternierend aufgetragenen Werkstoffen bessere Bedingungen der Kontraststeigerung zwischen verschiedenen Phasen²¹⁾.

Ferner ist bei Verwendung absorbierender Schichtwerkstoffe in vielen Fällen die Erfüllung der Amplitudenbedingung besser zu erreichen. Als Schichtwerkstoffe sollten in diesem Falle die in Bild 2 aufgeführten Substanzen GaP, InP, CdS und auch reines Silizium näher untersucht werden²¹⁾.

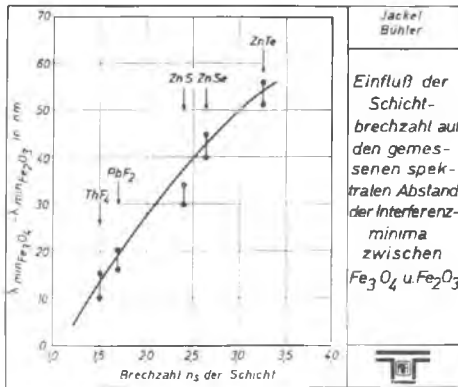


Bild 13

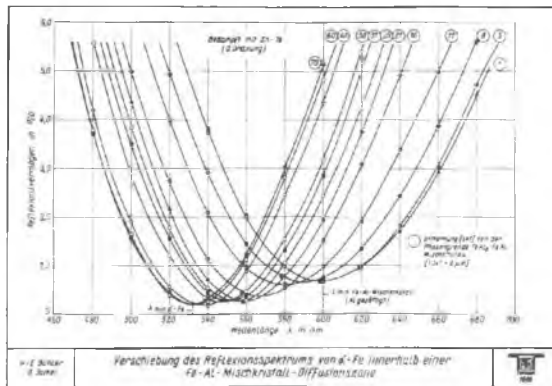


Bild 14

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Möglichkeiten des Interferenzschichten-Verfahrens nach Pepperhoff zur Bestimmung der optischen Konstanten Brechzahl und Absorptionskoeffizient. Neben der mathematischen Behandlung der Optik des Verfahrens wird versucht, die Frage nach der Reproduzierbarkeit der Meßwerte von der apparativen und der präparativen Seite zu stellen.

Es zeigt sich, daß der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit die Hauptfehlerquelle bei den Mikroreflexionsmessungen, insbesondere an metallischen Systemen, darstellt.

Die bisher mit Hilfe des Verfahrens ermittelten optischen Konstanten der verschiedenen metallischen und nichtmetallischen Mehrstoffsysteme werden mitgeteilt.

Ferner wird gezeigt, welche Möglichkeiten bestehen, aus der Kenntnis der optischen Konstanten das Interferenzschichten-Verfahren in der Praxis der Auflichtmikroskopie zur Phasenidentifizierung zu benutzen. Hierbei bietet sich durch geeignete Wahl der Schichtwerkstoffe die Möglichkeit an, den Hell-Dunkel-Kontrast zwischen verschiedenen Phasen beliebig zu verändern. Zusätzlich kann durch die Veränderung der Brechzahl der aufgedampften Schicht der Phasenwinkel und somit die Interferenzfarbe der einzelnen Phasenobjekte gewählt werden.

Die im Brechzahlbereich zwischen 1,3 und 3,5 zur Verfügung stehenden Schichtwerkstoffe werden angegeben.

S c h r i f t t u m

- 1) Drude, P.: Wied. Ann. 39 (1890) 481; 64 (1898) 159
- 2) Goos, F.: Z. Physik 100 (1936) 95
- 3) Joos G. und A. Klopfer: Z. Physik 138 (1954) 251
- 4) Grivens M. P. in: F. Seitz und D. Turnbull (Ed.), Solid State Physics, Vol. 6, N.Y. (1958)
- 5) Schulz, L.G.: J. Opt. Soc. Am. 44 (1954) 357
- 6) Schopper, H.: Z. Physik 150 (1951) 427 und 565
131 (1952) 215
- 7) Rimmer, M. P. und D. L. Dexter: J. Appl. Physics 31 (1960), 775
- 8) Ehrenreich, H., H. R. Philip und B. Segall: Phys. Rev. 132 (1963), 1918
- 9) Pepperhoff, W.: Archiv Eisenhüttenwesen 36 (1965) 941
- 10) Knosp, H.: Dissertation TU Stuttgart 1968
- 11) Bond, W. L.: J. appl. Phys. 36 (1965), 1674
- 12) Bühler, H.-E., G. Jackel und E. Thiemann: Archiv Eisenhüttenwesen, demnächst
- 13) Bühler, H.-E., G. Jackel, E. Thiemann und S. Baumgartl: Praktische Metallographie Bd 6 (1969), 279
- 14) Demirsoy, S.: Zeiss-Mitteilungen 4 (1967), 254
- 15) Piller, H. und K.v.Gehlen: The American Mineralogist 49 (1964), 867

- 16) Nitsche, H. und K. Scheidl: Berg- und Hüttenmänn. Mh.
109 (1964), 82
- 17) Knosp, H.: Vortrag auf der Metallographie-
Tagung Gießen 1968
- 18) Bühler, H.-E. und G. Jackel: Archiv Eisenhüttenwesen,
demnächst
- 19) Bühler, H.-E. und L. Meyer: Zeiss-Informationen 66 (1967), 118
- 20) Ettwig, H. H. und Radex-Rundschau, Heft 3/4 (1967),
W. Pepperhoff: 667
- 21) Ettwig, H.H. und Z. Metallkunde 59 (1969), 277
W. Pepperhoff:
- 22) Ettwig, H.H. und H.-E.Bühler: Archiv Eisenhüttenwesen,
demnächst

Zusammenstellung der Bildunterschriften:

- Bild 1 Zur Wirkung der Interferenzschicht
- Bild 2 Zusammenstellung der gebräuchlichsten Schichtwerkstoffe
- Bild 3 Rechnerische Bestimmung der optischen konstanten Brechzahl n_p und Absorptionskoeffizient k_p
- Bild 4 Einfluß der Oberflächenvorbereitung auf das Reflexionsvermögen von α -Fe und Fe_3O_4
- Bild 5 Zusammenhang zwischen dem Reflexionsvermögen R_{Luft} und R_{Min} und den optischen Konstanten
- Bild 6 Zur Genauigkeit der Konstantenbestimmung
- Bild 7 Tabellen zur quantitativen Metallographie mit aufgedampften Interferenzschichten (Einschichtsystem)
- Bild 8 Einfluß der Schichtbrechzahl auf das Reflexionsvermögen im Interferenzminimum
- Bild 9 Brechzahl und Absorptionskoeffizient der ϵ -Phase in einer Eisen-Mangan-Legierung mit 13,8 % Mn
- Bild 10 Optische Konstanten der α - und ϵ -Phase von Eisenlegierungen (nach W. Pepperhoff⁹⁾).
- Bild 11 Einfluß der Schichtbrechzahl n_s und der Beobachtungswellenlänge auf den Helligkeitskontrast zwischen Fe_2O_3 und Fe_3O_4
- Bild 12 Einfluß der Beobachtungswellenlänge auf den Helligkeitskontrast zwischen Phasen einer Sinterprobe
- Bild 13 Einfluß der Schichtbrechzahl auf den gemessenen spektralen Abstand der Interferenzminima zwischen Fe_3O_4 und Fe_2O_3
- Bild 14 Verschiebung des Reflexionsspektrums von α -Fe innerhalb einer Fe-Al-Mischkristall-Diffusionszone

ANSCHLIFFBEOBACHTUNGEN ZU VERSCHIEDENEN METASOMATOSEN IN
ÖSTERREICHISCHEN LAGERSTÄTTEN KARBONATISCHER EISENERZE .

H. MEIXNER (Inst. f. Min. u. Petrogr. d. Univ. Salzburg)

Zusammenfassung :

Von zwei Haupttypen der österr. Eisenspatlagerstätten (Steir. Erzberg bzw. Hüttenberger Erzberg) ist besonders der letztere auch für anschliffoptische Metasomatosestudien hervorragend geeignet. Ausgangsmaterial waren hier hochkristalline, z.T. Quarz, Graphit und verschiedene Silikate führende Marmore des varistischen Altkristallins der Saualpe. Bei Zufuhr von Mg- und Fe-Lösungen in der alpidischen Ära wurde der Kalkspat der Marmore teilweise in Dolomit/Ankerit oder / und Eisenspat (Siderit bis Sideroplesit) überführt, wobei die akzessorischen Minerale des Marmors teils stofflich unverändert als Relikte in den Erzzen verbleiben, teils charakteristische Umwandlungen erfuhren (Muskovit, Phlogopit, Tremolit, Graphit, z.T. auch Quarz als Relikte; Titanit in Anatas + Quarz pseudomorphosiert, Skapolith zersetzt). Der Fe-Zufuhr folgte in Hüttenberg (und z.B. auch Oberzeiring) eine Ba-Zufuhr, die gelegentlich ebenso metasomatische Wirkungen verursacht. Durch die angeführten Relikte war es beim Hüttenberger Erzberg auch möglich, örtlich gar nicht ganz unbedeutende Cölestin- und Gipsmetasomatosen nachzuweisen, neben entsprechenden Kluffüllungen.

Von besonderem Interesse erwies sich die Anschliffuntersuchung von Grenzbereichen zwischen chemisch-mineralogisch verschiedenen Karbonatmineralen mit der Feststellung des Verlaufs der jeweiligen Richtung der Metasomatose. Ein überraschendes Ergebnis war die Auffindung von Rekalzitisierungen, die ebenso auch an Proben vom Steirischen Erzberg angetroffen wurden und die in Hüttenberg örtlich solche Ausmaße erreichen, daß einzelne Lagerstättenteile unbauwürdig werden. Als Endergebnis dieser Untersuchung hat sich herausgestellt, daß je nach den uns nicht bekannten P-T-X-Bedingungen zwischen den beteiligten Karbonaten Kalzit, Siderit/Sideroplesit, Ankerit/Fe-haltiger Dolomit (Braunspat) in beiden Richtungen metasomatische Verdrängungen stattgefunden haben können. Für unsere Eisenspatlagerstätte ist dies ein Parallelfall zu den von F. ANGEJ. und F. TROJER beobachteten Redolomitierungen und Rekalzitisierungen in den Spatmagnetitlagerstätten.

* * *

Die wichtigsten und bekanntesten Arten österreicher Eisenspatlagerstätten werden durch die Typen "Steirischer Erzberg" und "Hüttenberger Erzberg" verkörpert. Im vorigen Jahrhundert und vereinzelt auch noch in diesem wurden sie für syngenetisch - sedimentär gebildet gehalten. Die Lagerstätten nach der Art des Steirischen Erzberges liegen hauptsächlich in teilweise noch fossilführendem Paläozoikum, diejenigen vom Hüttenberger Typ in hochkristallinen Marmoren der Saualpe; für diese ist mehrfach wenigstens vermutet worden, daß auch sie altpaläozoische Kalke wären, die jedoch bereits in der variszischen Ära metamorphosiert wurden. Die Hüttenberger Marmore enthalten oft neben etwas Pyrit noch Graphit, Quarz, Glimmer und weitere Silikate als akzessorische Bildung dieser Metamorphose. Nach den Zusammenhängen der Vererzung mit tertiären Störungen wird in beiden Fällen das Vererzungsalter als alpidisch bezeichnet, wobei die näheren Einstufungen mit Miocän oder Alttertiär oder/und selbst Kreide (W. PETRASCHECK, 1966) noch stark auseinandergehen. Es war ein langer Weg, der von den sedimentären Deutungen zur heutigen Anschauung von Metasomatose und Hohlraumfüllung führte.

Für den Steirischen Erzberg äußerte H. HÖFER, Leoben (Brief an M. J. TAFFANEL) im Jahre 1903 den Gedanken einer metasomatischen Entstehung dieser Erzlagerstätten und im selben Jahre hat K. A. REDLICH, Leoben, diese Anschauungen ausführlicher dargelegt, wie auch in vielen weiteren Arbeiten (u. A. 1913, 1916, 1931) vertreten. F. HERITSCH (1908), H. LEITMEIER (1913), W. PETRASCHECK (1932), F. ANGEL (1939),

E. RAGUIN (1958) und viele andere schlossen sich dieser Auffassung an und erbrachten weitere Belege. Den Beweis der Metasomatose sah REDLICH zunächst in chemischen Überlegungen, Gleichungen und Analysen, denen durch ihn und die späteren Bearbeiter instruktive Veränderungsbeobachtungen vom Handstück bis in den Großaufschluß der Lagerstätte folgten. - Wie R. BECK (1902) vermutete auch F. KERN (1927) eine sedimentäre Uranlage, die später metasomatisch überprägt wurde.

Etwas anders verlief dieser Weg für den Hüttenberger Erzberg. Nachdem noch A. BRUNLECHNER (1891 und 1893) den sedimentären Absatz dieser Lagerstätte ausführlich zu belegen versuchte, wies R. CANAVAL (1894) in einem Referat zur letztgenannten Arbeit auf Hüttenbergs Pegmatite hin und vermutete darauf eine epigenetische Bildung. B. BAUMGÄRTEL (1902) griff in seiner bei E. WEINSCHENK (München) ausgeführten Dissertation diesen Gedanken auf, hielt mit R. CANAVAL die Hüttenberger Pegmatite für granatische Nachschübe, denen unter teilweiser kaolinitischer Zersetzung der Pegmatite hydrothermale Lösungen folgten, die zur metasomatischen Umwandlung von Marmor in Ankerit und Siderit geführt haben. Den Beweis erblickte bereits BAUMGÄRTEL darin, daß die "Schichtung des ursprünglichen Kalkes" im Erz erhalten geblieben ist. R. BECK (1909) und andere haben diese Vorstellungen übernommen.

Erstaunlich berührt uns die Ansicht von K. A. REDLICH und H. HABERFELNER (1928, S. 118/122), worin der Metasomatiker REDLICH für den Hüttenberger Erzberg wegen der der Schichtung parallel eingelagerter Muskovitschüppchen für einen Großteil der Erze eine metamorphe Entstehung vertritt: "Die ältesten Erzmassen passen sich vollständig der kristallinen

Schieferbildung an "1 Vermutet wird die Anlage der Vererzung als Nachhang zum Eindringen der Pegmatite in die Marmore (gemäß CANAVAL und BAUMGÄRTEL) und eine spätere mit Diaphthorese zusammenfallende, zweite Vererzungsphase, die auch Baryt und Sulfide mitbringt, eine drusenreiche Gangnatur hat und " der größte Teil der zu kristallinen Schiefen erstarrten Erze ist dieser Durchtränkung zum Opfer gefallen". Wenig später, K. A. REDLICH (1931, S. 32), erscheint die gleiche Lage-stätte als eine in mehreren Generationen abgesehiedene Spaltenfüllung. - Doch schon O. FRIEDRICH (1929) hat bei der Hüttenbergrecht verwandten Siderit-Ankerit-Eisenglimmer - Vererzung von Waldenstein/Kärnten auf den aus dem Marmor übernommenen Glimmergehalt in den karbonatischen Erzen hingewiesen, der für die Metasomatose beweisend ist. Bald darauf lieferte E. CLAR (1933; siehe auch 1954) an Hand mikroskopischen Verdrängungsstudien von Siderit nach Marmor für Hüttenberger Erze den Nachweis der Metasomatose. Die statistische Anisotropie des Ausgangsgefüges ist vom neugebildeten Korngefüge durch "Regelung nach dem Baugrund" übernommen worden. Ebenfalls CLAR wies bereits auf den Verbleib von Quarz und Glimmerblättchen des Marmor im metasomatischen Erze hin, wie auf die daneben entstandenen, mindestens teilweise durch den für Fe²⁺ kleineren Ionenradius bedingten, reinen Kluftfüllungen.

Die Untersuchung der Hüttenberger Marmore, vgl. E. CLAR & H. MEIXNER (1953), hat allein bei den Kalzitmarmoren eine ganze Reihe von Abarten unterscheiden lassen, u. a. reine weiße Marmore, grau gebänderte Marmore, Glimmermarmore und Silikatmarmore. Die Vererzung erfolgte selektiv, indem die erstgenannten, reineren Typen bevorzugt verdrängt wurden und zwar, wie E. CLAR vor allem in Aufschlußbildern feststel-

len konnte, oft zuerst durch Dolomit, Fe-haltigen Dolomit (Braunspat) bis Ankerit: Dolomit- und Ankeritmarmore als Vorläufer, teilweise aber auch als Nachläufer der Eisenspatmetasomatose.

Die Hüttenberger Glimmer- und Silikatmarmore enthalten nun als Erzeugnisse der variszischen Metamorphose akzessorisch z.B. Graphit, Quarz, Muskovit, Fuchsit, Phlogopit, Tremolit, Skapolith, Zoisit, Uvit, Titanit u.a. Werden solche Minerale oder Abbau- bzw. Umbildungsprodukte von ihnen als eindeutige Relikte der hochkristallinen Marmore in unseren Erzen der alpidischen Lagerstättenbildung gefunden, so handelt es sich um eindeutige Belege für metasomatische Prozesse. In vielen Fällen genügen Dünnschliffe, oft, besonders in Grenzbereichen, wenn der Richtungsverlauf der Metasomatose festgestellt werden soll, sind Anschliffe vorzuziehen. Daraufhin hat schon F. TROJER (1955) hingewiesen, und z. B. seine zusammen mit F. ANGEL (1953, 1955) veröffentlichten Magnesitmetasomatosestudien, ebenso wie solche von O.M. FRIEDRICH (z.B. 1959) beweisen die Überlegenheit von Anschliffuntersuchungen in solchen Fällen. Sie wurden im ungefähr gleichen Zeitraum vom Vortragenden für die Bearbeitung der Eisenspatlagerstätten, neben Dünnschliffen verwendet. Der Anschliff liefert, wie F. TROJER schon ausführte, wegen des Wegfalles der in Dünnschliffen oft störend auftretenden Überlagerungserscheinungen viel schärfere Abbildungen von Korngrenzbereichen und kleinen Einschlüssen, er gestattet die Unterscheidung der Karbonate durch Ausnützung von Polierhärte, Reflexionsvermögen, Bireflexion, sowie Ätzdiagnosen und überdies können Kontrollen an herausgebohrtem Pulver mittels Licht-

brechungsbestimmungen nach der Einbettmethode oder röntgenographische Pulveraufnahmen durchgeführt werden.

Es wurden im Laufe der Jahre sehr viele von E. CLAR, K. MATZ, W. FRITSCH und vom Verf. aufgesammelte Proben von Karbonat-Grenzbereichen angeschliffen, poliert und untersucht, wovon mangels eigener Einrichtungen nur ein Bruchteil dank freundlichen Hilfen von O.M. FRIEDRICH (Leoben) und F. TROJER (damals Radenthein) photographisch festgehalten werden konnten.

Die Metasomatose verläuft vom Kalkmarmor zu Ankerit, vom Kalkmarmor zu Siderit, aber auch über Ankerit zu Siderit. Dies gilt für Typ Hüttenberg, wie auch für den Steirischen Erzberg.

Im Hüttenberger Erzberg fiel zunächst im Aufschluß, wie in Handstücken eine beachtliche rückläufige Metasomatose (Remetasomatose. H. MEIXNER, 1953) in Form von Rekalzitisierung auf, bei der manchmal noch die ursprüngliche Pigmentierung des Bändermarmors, über Bändersiderit im schließlich rekalzitisierten Produkt zu sehen ist. Ebenso ~~z~~igten Anschliffbilder in hervorragender Weise diese Rekalzitisierung, wie Kalkspat längs Korngrenzen, längs Spaltungen und Sprüngen in den Sideritkornverband eindringt, wobei der Siderit in allen Übergangsstadien aufgezehrt wird. Gleichartige Kalzitisierungen konnten auch an Sideriterzen vom Steirischen Erzberg beobachtet werden. An vereinzelt Stellen hat im Hüttenberger Erzberg die Rekalzitisierung von Siderit solche Ausmaße erreicht, daß das Erz dadurch unbaubar wurde und stehen gelassen werden mußte.

F. TROJER hat mehrfach auf Karbonatunterscheidungen durch verschiedene Ätzungen von Anschliffteilen aufmerksam gemacht. Besonders bewährt hat sich die wohl durch diesen Autor eingeführte Anätzung von Kalzit mittels einer 10 %igen $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung in wenigen Sekunden, die auch bei meinen Untersuchungen oftmals verwendet werden konnte, wie auch Dolomit- anätzungen mit einer 30 % igen $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung während 5 Minuten; Siderit und Magnesit werden dabei, vom Herauskommen von Schleifkratzern abgesehen, nicht verändert.

Die rückläufigen Metasomatosen sind dabei nicht auf die Rekalzitisierung von Siderit beschränkt, auch Ankerit ist örtlich rekalzitiert worden, wie auch Ankeritisierungen von Siderit gefunden werden konnten. Das sind ganz analoge Vorgänge, wie sie durch F. ANGEL & F. TROJER (1953, 1955) als Redolomitisierung und Rekalzitisierung aus Spatmagnesit-lagerstätten beschrieben worden sind.

Während es bisher darauf ankam, in Grenzbereichen den Richtungsverlauf der jeweiligen Verdrängung festzuhalten, kommen nun einige Beispiele der Bedeutung von Relikten aus dem mesozonal kristallisierten Marmor im daraus metasomatierten Erzeugnis. Freilich sind oft bereits die Glimmer (Phlogopit und Muskovit), gelegentlich auch der braune Ca-Mg-Turmalin Uvit in Dolomit, Ankerit oder Siderit zu erkennen. Besonders bezeichnend - nur selten im Handstück sichtbar - aber häufig in Anschliffen sind aus Anatas + Quarz bestehende Pseudomorphosen nach Titanitkristallen (der typischen Briefumschlagform) in den Erzen und deren Umgebung als Überbleibsel aus dem Kalkmarmor zu finden. Bei

der Untersuchung von Bohrkernen weisen sie auf Vererzungsnähe ! Für Waldenstein hat bereits FRIEDRICH (1928) diese Umwandlung in Amphiboliten des dortigen Lagerstättenbereiches angetroffen und J.G. HADITSCH (1967, S. 172) erwähnte solche Pseudomorphosen kürzlich auch für Oberzeiring. Die vorgeführten Bilder bringen ein Musterbeispiel solcher Pseudomorphosen aus dem Hüttenberger Erzberg, wobei die Anatase in Ankerit liegen, der in einzelnen Teilen aber selbst wieder durch Pyrit verdrängt worden ist; die Briefumschlagsform des Titanits ist auch darin noch klar erkennbar.

Zum Abschluß kommen wir zu einigen für unsere Eisenspatlagerstätten ganz neuartigen Metasomatosen, wie sie im Hüttenberger Erzberg in den letzten 15 Jahren aufgedeckt werden konnten. Das gezeigte Profil, vgl. H. MEIXNER (1957, Abb. 1) durch den Revierteil Gossen des Hüttenberger Erzberges zeigt für das Jahr 1956 die damals größtenteils abgebauten Sideritkörper mit ihren Begleitgesteinen vom Tag (etwa 1100 m SH.) bis Heinrichssole (1009 m SH.), die damals noch zum Abbau vorgerichteten Teile bis Albertssole (943 m SH.) und darunter das durch fächerförmige Tiefbohrungen erschlossene Gebiet bis unter Niveau Bahnhof Hüttenberg (770 m SH.). In diesem untersten Abschnitt fanden sich keine Erze, dafür aber als große - für unsere Erzsuche hier unerfreuliche - Überraschung das reichliche Auftreten von Gipsmarmoren. In den gleichen Mächtigkeiten, wie höher oben im Profil der Eisenspatlagerstättenbildend auftritt, sind hier diese Gipsmarmore vorhanden; gipsreich, mit 30 bis 70 Vol. % Gips, machen sie in den Bohrlöchern zusammengezählt 20 bis 55 laufende Meter aus, gipsarm, mit 5 bis 30 Vol. % Gips, mit 14 bis 24 laufenden Metern. Der Mantel

der Bohrkerne zeigt ein kräftiges Relief, da durch die Spülung Gips gegenüber Kalzit weggelöst worden ist. An- und Dünnschliffe solcher Bohrkerne zeigen auch hier neben Kluffüllungen den im wesentlichen metasomatischen Vorgang, in dem der Gips den Kalkspat der Marmore in ganz verschieden starkem Ausmaß verdrängt hat. Oft schwimmen im Gips allein als eindeutige Relikte Phlogopit und Tremolit, als Zeugen der früheren Glimmer- und Silikatmarmore, vgl. Gipsmetasomatose, H. MEIXNER (1957).- Während wir die Gipsmarmore nur aus den Bohrungen kennen, wurden wenig später im selben Profil auf Albertschle außer Cölestinkristallen in Klüften von Kalk- und Dolomitmarmoren auch bis zu 30 cm mächtige Cölestinmarmore angetroffen, denen, wie im Anschliffbild zu sehen ist, der Cölestin (SrSO_4) den Kalkspat verdrängt hat und wiederum Phlogopit als Relikt vorhanden ist, Cölestinmetasomatose. vgl. H. MEIXNER (1958). Der damals gefolgerte Zusammenhang mit der Eisenspatvererzung ist inzwischen erhärtet worden, da an zahlreichen benachbarten Stellen in Eisenspat- Ankerit- Klüften auch Cölestin gefunden werden konnte.

In den tiefsten Teilen zeigt das Gossener Profil also Gipsmetasomatose, darüber Cölestin, der noch in den Eisenspat hineinreicht und höher oben ist es neben dem Erz auch zur Barytabscheidung gekommen. Der Baryt folgt im allgemeinen der Sideritbildung, oft als Kluffüllung, seltener war im Hüttenberger Erzberg auch Barytmetasomatose nachzuweisen. Doch kann hier darauf hingewiesen werden, daß J.G. HADITSCH (1967) für die unserem Vorkommen nahe verwandte Lagerstätte Oberzeiring neben anderem Baryt auch "metasomatische rundliche

Schwerspatblasen" anführt. Es muß ausdrücklich betont werden, daß alle diese Sulfatmineralmetasomatosen (Gips, Cölestin, Baryt) auf die Lagerstätten beschränkt und den zahllosen durch Steinbrüche vielfach gut aufgeschlossenen Marmorvorkommen des Alt - kristallins Ost- und Mittelkärntens völlig fremd sind.

Mit diesen Ausführungen glaube ich gezeigt zu haben, daß Anschliffuntersuchungen von Proben aus unseren Eisenspatlagerstätten wesentlich zur Charakterisierung der Erze beitragen können, die nötigen Grundlagen für die Berechnung von Erzanalysen und für eine eventuelle Erzaufbereitung liefern. Darüber hinaus erhalten wir aber genauere Feststellungen zur Bildung dieser Lagerstätte, wie zur Erkennung von Stoffumsätzen innerhalb derselben.

Auswahl aus einschlägigem Schrifttum :

- ANGEL, F. (1939) : Unser Erzberg. - Mitteil.Naturw. Verein Stmk., 75, Graz, 227 -321.
- ANGEL, F. (1939) : Lehrfahrt auf den steirischen Erzberg.-Fortschr.Miner.,23, Berlin , LIV-LXXVI.
- ANGEL, F. & F.TROJER (1953) : Der Ablauf der Spatmagnesiit-Metasomatose.-Radex-Rdsch., 315-334.
- ANGEL, F. & F.TROJER (1955) : Zur Frage des Alters und der Genesis alpiner Spatmagnesite.-Radex-Rdsch., 374- 392.
- BAUMGÄRTEL, B.(1902) : Der Erzberg bei Hüttenberg in Kärnten.-Jb.k.k.geol.R.A.Wien 52, 219-244.
- BECK, R.(1902 bzw. 1909) : Lehre von den Erzlagerstätten.-2. bzw. 3. Aufl., Berlin.

- BRUNLECHNER, A. (1891) : Die Abstammung der Eisenerze und der Charakter der Lagerstätten im nordöstlichen Kärnten.- Carinthia II, 81, Klagenfurt, 33 - 51.
- BRUNLECHNER, A. (1893) : Die Form der Eisenspatlagerstätten in Hüttenberg.-Zs.prakt. Geol., 1, Berlin, 301 - 307.
- CANAVAL, R. (1894) : Referat über A.BRUNLECHNER (1893) Carinthia II, 84, Klagenfurt, 47.
- CLAR, E. (1932) : Gefügestatistisches zur Metasomatose - Min.u.petr.Mitteil., 43, Leipzig, 129-143 .
- CLAR, E. & H.MEIXNER (1953) : Die Eisenspatlagerstätte von Hüttenberg und ihre Umgebung.-Carinthia II, 143, 67- 92.
- CLAR, E. (1954) : Über Parallel-, Schräg- und Kreuzbänderung in Spatlagerstätten.- Tscherm. min.u.petr. Mitteil., 3.F., 4, Wien, 55-64 .
- FRIEDRICH, O. (1929) : Die Siderit - Eisenglimmer - Lagerstätte von Waldenstein in Ostkärnten .- Berg- und Hüttenmänn.Jb., 77, Wien, 131 - 145.
- FRIEDRICH, O.M. (1959) : Zur Genesis der ostalpinen Spatmagnetit-Lagerstätten.-Radex-Rdsch., 393 - 420.
- GRANIGG, B. (1912) : Bilder über metasomatische Prozesse auf alpinen Erzlagerstätten.- Wien, 675.
- HADITSCH, J.G. (1967) : Die Zeiringer Lagerstätten.- "Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen", 6, Leoben, 4- 196.
- HERITSCH, F. (1908) : Zur Genesis des Spateisensteinlagers des Erzberges bei Eisenerz in Obersteiermark.-Mitteil. Geol. Ges., 1, Wien, 396 - 401.

- HIESSLEITNER ,G. (1929) : Zur Geologie der Umgebung des Steirischen Erzberges.-Jb.Geol.B.A.,79, Wien, 203 -240.
- KERN, A. (1927) : Zur geologischen Aufnahme des steirischen Erzberges 1925-1926.-Berg- und Hüttenmänn.Jb.,75. Wien, 24 - 30, 49 - 55.
- LEITMEIER,H.(1912) : Vorkommen und Genesis des Siderites.- DOELTERS Handbuch der Mineralchemie, 1, Wien-Leipzig, 433 -440.
- MEIXNER, H.(1957) : Eine Gipsmetasomatose in der Eisenspatlagerstätte des Hüttenberger Erzberges, Kärnten.- Abh.N.Jb.Mineral.,91, Festband SCHNEIDERHÖHN, Stuttgart, 421-440.
- MEIXNER, H. (1958) : Über das Vorkommen von Zölestinkristallen und von Zölestinmetasomatose in den Silikatmarmoren des Hüttenberger Erzberges in Kärnten.-Fortschr.Mineral., 36 , Stuttgart, 53 - 54.
- MEIXNER,H. (1960) :Stoffwanderungen bei der Eisenspatmetasomatose des Lagerstättentypus Hüttenberg.-Forschr.Mineral.,38.Stuttgart, 152 - 154.
- MEIXNER, H. (1963) : Die Metasomatose in der Eisenspatlagerstätte Hüttenberg, Kärnten.-Tscherm. Min.u.petr.Mitteil., J.F.,8,Wien,640- 646.
- PETRASCHECK, W.E.(1966) :Die zeitliche Gliederung der ostalpinen Metallogene.-Sitzber.d.Österr. Akad.d.Wiss.,Math.-nat.Kl.,I, 175.Wien ,57-74.
- PETRASCHECK,W.(1932) : Die Magnesite und Siderite der Alpen.-Sitzber.d.Akad.d.Wiss.,Math.-nat.Kl., 1, 141. Wien, 195 - 242.

- RAGUIN, E. (1958) : Erscheinungen der Siderit - Metasomatose.- Berg- und Hüttenmänn.Mh.,103, 240 - 243.
- REDLICH, K.A. (1903) : Über das Alter und die Entstehung einiger Erz- und Magnesitlagerstätten der steirischen Alpen.-Jb.k.k.geol. R.A., 53, Wien 285 - 294.
- REDLICH, K. A. & O.GROSSPIETSCH (1913): Die Genesis der krystallinen Magnesite und Siderite.- Zs.prakt.Geol., 21, Berlin, 90- 110.
- REDLICH, K.A. (1916) : Der Steirische Erzberg.- Mitteil.Geol.Ges.,2, Wien (Leoben), 1- 62.
- REDLICH, K.A. & H.HABERFELNER (1928): IV.Die Entstehung der Hüttenberger Sideritlagerstätten.- Berg- und Hüttenmänn. Jb.,76, Wien, 117-126.
- REDLICH, K.A.(1931) : Die Geologie der innerösterreichischen Eisenerzlagerstätten.- Beitr. z.Gesch.d.österr.Eisenwesens,I/1,Wien-Berlin - Düsseldorf, 165 S.
- TROJER, F.(1955) : Die mikroskopische Untersuchung von Karbonatgesteinen im Auflicht.- Berg- und Hüttenmänn. Mh., 100. Wien, 73 - 79.

THE MEASUREMENT OF SIZE, SHAPE AND SPATIAL DISTRIBUTION OF MINERALS IN ROCKS

M.P.JONES (Imperial College of Science and Technology, London).

Abstract

Accurate information about the size, shape and spatial distribution of minerals is seldom available because of the time and effort required to collect the necessary data.

The automatic measuring devices that are now becoming available can readily collect numbers of mineralogical data and these devices are briefly described and compared with the old manual methods. Examples are given of the manner in which the two-dimensional information that is usually obtained in this way must be stereologically assessed in three-dimensional terms.

*

* *

There are many mineralogical parameters which are of enormous potential value to the mineralogist but which are seldom measured and assessed in a reliable manner. The main reasons for this deficiency are the great difficulty and the tedium involved during the manual collection of the necessary data. There is, however, an ever-increasing need to obtain accurate information about the nature, and the size, shape and spatial distribution of minerals in rocks and in mineral treatment plant products. It is also important that such information be obtained cheaply and rapidly.

Consequently, a variety of automatic measuring devices have recently been produced in an attempt to fulfill this need. These instruments can provide rapidly large amounts of data which are subsequently interpreted with the aid of computers and of the new science of stereology.

Although the basic principles have been known for over 100 years the term stereology was only coined in 1961 when the International Society for Stereology was formed. Stereology is the study of the relationships that exist between quantities measured on two-dimensional planes and the features that these quantities represent in three-dimensional space. In other words, stereology is the study of solid rocks by the uniaxial examination of plane surfaces.

Stereology differs from stereoscopy which is the biaxial viewing of a transparent material for the same ultimate purpose. The mineralogist cannot of course, use stereoscopy for the examination of opaque specimens nor can he use it when the

internal structures are complex. The term "stereoscopy" is sometimes used in mineralogical circles as the equivalent of stereology but stereometry is defined in the Oxford dictionary as "the art or science of measuring solids; the application of solid geometry to the measurement of solid bodies; or the art of measuring specific gravities with a stereometer". None of these definitions is applicable in our context and it is suggested that the term stereology should be used whenever we mean the interpretation of two-dimensional (planar) information in three-dimensional (solid) terms.

This interpretation can be carried out either with the aid of serial sections or by statistical-geometrical methods. Serial sections are essential for the disjointed but continuous features, such as veins or pores, or for the study of specimens in which only a single feature is present and to which statistical methods cannot be applied. Usually, however, the statistical method is much more useful in mineralogy; it is only strictly applicable to the analysis of features that occur in large numbers in the specimen being examined. These features must either be randomly distributed in the solid under investigation or it must be possible to create a random distribution of any orientated features by suitable sampling methods.

The most readily determinable stereological measurements are the volume fractions of the various components of a solid. The measurements have been manually determined for over a century by a variety of areal, linear and point counting methods.

The sizes of the various features in a rock are more difficult to measure. In the first place, it is extremely difficult to define the "size" of an irregular-shaped feature. Secondly, the "apparent size" of a feature depends on the position of the plane surface that is being examined relative to the "centre" of the feature. Some mineralogical features, for example, equi-axial mineral grains, can be roughly equated to spheres and, in these instances, the definition of, and the determination of "size" are comparatively easy. On the other hand, the platy and acicular grains that are often found in rocks present difficulties of size measurements that are, as yet, incompletely resolved. A number of correction procedures has been developed to convert the apparent size of particles to true size and, despite the problems of definition it is possible to make comparative measurements without using correction procedures.

The shape of mineral grains is a quantitative property of great value to the mineral technologist and to the petrogenetisist e.g. the shape of the constituent grains affects the strength of rocks and also provides some indication of the conditions under which the rocks was formed. Although mineral grains are frequently anisodiametric the shapes are, on the whole, comparatively simple; for example; it is not usual to encounter deeply embayed grains whilst convoluted grains are almost unknown.

The most complex of the commonly-seen mineral shapes are plates and fibres which from some view

points cannot be distinguished from each other; however, their true nature can be determined by viewing the specimen from a number of directions. A shape factor can best be determined if the grains show no preferred orientation and if all the grains of a mineral are of similar general shape. In the case of rocks that contain two generations of the same mineral having different shapes (e.g. ilmenite in lunar specimens) it is only possible to determine an average shape factor for the combined generations. The most commonly determined shape factor is the axial ratio of the grain. $Q = \frac{L}{W}$ where L is the caliper diameter and W is the minimum width. This shape factor involves a measurement of size and, again, illustrates the interdependence of the size and shape parameters.

The total number of grains per unit area is also an important variable and must be determined in order to calculate the number of grains per unit volume, the mean grain size and other compound factors.*

The spatial distribution parameters of rocks are rather more complex than the size and shape measurements. A particular feature, such as a mineral grain, can be described by its nature,

$NA = N_V D$	$N = \text{no. per unit vol}$ V	$\left. \begin{array}{l} \text{with} \\ \text{randomly} \\ \text{oriented} \\ \text{grains} \end{array} \right\}$
	$N_A = \text{no. per unit area}$	
	$D = \text{average caliper diameter}$	

size and orientation and also by its position in space relative to the neighbouring grains. This spatial parameter is qualitatively described by mineralogists in terms of texture. The quantification of textural data is not easy but this information is nowadays being demanded by the mineral technologist. Parameters such as the "mean free path-length" between grains of a specific mineral provide useful data for studies of mineral liberation; free path-length distribution data are even more valuable for mineral process design purposes. Furthermore, the quantitative determination of preferred orientations of mineral grains (or spatial anisotropy) is of great potential value to the mineralogist and petrologist. Other spatial parameters that need to be measured quantitatively include the connectivity and/or continuity of single features such as veinlets but as mentioned earlier, these single features can only be measured by using serial sections.

Most stereological parameters can be determined by a simple microscope equipped with a counting eyepiece. However, in order to make the statistical-geometrical measurements as accurate as possible it is essential that very large numbers of observations be made and, the only effective way to make such measurements is by instrumental methods.

The history of mineralogical measuring devices began in the 1840's with Delesse's experiments with tin foil and scissors. Since that time more sophisticated devices have been slowly developed and these have allowed the mineralogist to collect

better information more quickly than was previously possible. The mechanical micrometers of Shand and the so-called "automatic" point counting device by Swift were superseded in the 1960's by semi-automatic optical instruments which included microscopes equipped with moving light beams, moving light-detection devices or moving specimen stages. In these later instruments the individual intercepts made by a light beam across a specified mineral can either be sorted into size groups or added up to measure the proportion of that mineral in the specimen.

All of the instruments that rely on mechanically - moved parts suffer from the inherently slow speeds of mechanical movement. Much greater speeds are possible when electron beams are employed either to illuminate a specimen or to "move" a detecting device. For example, the image analysing computers that have recently become available use an electronically -moved detection device. An optical image of a specimen is focused onto the face of a vidicon tube in a television camera where it produces a pattern of electrical charges that are of similar intensity to the original optical pattern. The electrical pattern is examined by an electron beam which acts, as a detection device. The signal produced by the electron beam is passed to a computer which analyses it (and consequently, the original optical image) in terms of the proportions of various signal levels (i. e. mineral phases), signal lengths (grain sizes), numbers of various signals (numbers of grains), etc.

These instruments are very fast and thirty or more mineral parameters can be measured on a single field of view in one second. The field of view can then be automatically changed and the measurements repeated until a statistically viable number of observations have been made.

The image analysing devices now available still suffer from a number of deficiencies; for example they do not provide the type and degree of mineral discrimination or the pattern-recognition capacity of the skilled mineralogist. Current research aims to improve the discrimination of these optical devices either by more sophisticated electronic circuitry or by using the traditional mineralogical techniques of etching, staining and choice of illumination.

Another rewarding approach to the problem of mineral discrimination lies in the use of computers to assess the data provided by electron probe analysers. These devices can now provide rapid and detailed information on mineralogical parameters such as the proportions, the sizes and the locations of the various minerals in a rock specimen. The major drawback of electron probe (and similar, non-optical) instruments is their high capital cost. However, the unit cost of the information that they provide is usually lower than of manual examination and comparable with that of automatic optical machines.

The mineralogist is, in general, more familiar with optically determined parameters than with the effects of electron, ion or proton beams and for him the image analysing computers may, at

present, be the most attractive of the automatic measuring techniques. However, the greater flexibility, the improved mineral discrimination and the better spatial resolution of the microanalyser - type equipment may eventually more than balance the drawback of the high capital cost. The use of computers is becoming commonplace in mineralogy and one can expect an ever greater awareness of the value of statistical stereology in the determination of mineralogical parameters. The use of stereology will involve the acceptance by the mineralogist of a number of new techniques and a more mathematical approach to mineralogy than has been common in the past.

The increasing use of automatic, instrumental techniques of measurement will not, in any way, impair the status or reduce the functions and responsibilities of the mineralogist. On the contrary, he will be in some danger of being swamped by large amounts of unaccustomed, but exciting, new information that will be of enormous value in his continuing struggle to understand the minerals and rocks.

Der Phasenaufbau von LD-Schlacken

von

F.Trojer, Leoben

Die Wirtschaft und insbesondere die Hüttentechnik bedarf immer mehr des Einsatzes wissenschaftlicher Methoden zur Verbesserung ihrer Produktionsmethoden und der Qualitätseigenschaften der Erzeugnisse, sowie zur Entwicklung neuer Erzeugnisse. In diesem Sinne befaßt sich dieses Referat mit einem Schlackenthema des Blasstahlverfahrens. Es wird hierbei der Phasenaufbau von 2 LD-Schlacken (Linz-Donawitz) beschrieben, wie er sich durch Kombination von mikroskopischen Methoden (Reflexionsvermögen, Polierhärte, Ätzeigenschaften und optische Eigenschaften im Durchlicht) und Untersuchungen mittels Elektronensonde ergibt. Die beiden Schlacken haben die folgende chemische Analyse:

Bild 1 :

	8min.Blasdauer	Blasende
SiO ₂	23.2	14.5
FeO	9.9	14.1
Fe ₂ O ₃	2.4	6.6
Al ₂ O ₃	2.9	2.6
MnO	23.1	10.1
CaO	32.5	44.6
MgO	2.9	5.2
P ₂ O ₅	1.1	1.0
SO ₃	0.4	0.3
Fe	9.4	15.6
Mn	17.9	7.8
P	0.5	0.4
S	0.2	0.1

Sie sind hochbasischer Natur, das heißt, sie besitzen hohe Gehalte an CaO neben wenig SiO₂ bei Gegenwart von MnO, FeO und anderer kleinerer Oxydkomponenten. Die beiden Schlacken würden bei sehr starker Vereinfachung unter Zusammenziehung von MnO, FeO und MgO dem System CaO-MnO-SiO₂ (Bild 2) angehören. Demnach sind als Kristallphasen zuerst in der Schlacke nach 8 min. Blasdauer, abgesehen von den untergeordneten Bestandteilen zu erwarten: Wüstit, α -oder α' -Ca₂SiO₄ und Glaukochroit. In der Tat erkennt man im Bild 3 Primärdendriten von Wüstit, durch Ätzung mit alkoholischer HNO₃ dunkel gefärbtes primäres Ca₂SiO₄ neben länglichem Glaukochroit. Dasselbe zeigt Bild 4, die Glaukochroit-Leisten, nun querschnitts, und darüber hinaus noch eine Restschmelze, die eine Menge kleinster Spinellkeime enthält. Auch die Wüstit-Dendriten enthalten zahllose schwach reflektierende Spinell-Entmischungen der Zusammensetzung (Fe, Mn) Al₂O₄. Die Schlacke war bei ihrer Entnahme aus dem Converter nicht homogen zusammengesetzt, dies zeigt das stellenweise Auftreten eines Ca₂SiO₄-FeAl₂O₄-Eutektikums.

Will man über die chemische Zusammensetzung der Kristallphasen der ersteren Schlacke näher aussagen, es liegen samt und sonders Mischkristalle vor, dann reichen ihre optischen Eigenschaften nicht aus, die Röntgendiffraktometrie gibt nur Ergänzungen, die Elektronen-sonde rundet das Bild jedoch weitgehend ab.

Von den kleinen Ca₂SiO₄-Primärausscheidungen ließen sich keine optischen Konstanten ermitteln, wohl aber von den Glaukochroitkristallen, die sich nach dem Entwurf der Optik der Mischkristallserie (Bild 5) und dem Schmelzdiagramm des Bildes 6 als Mischkristalle mit max 62 Mol-% Ca₂SiO₄ erwiesen. Das heißt, ihre Zusammensetzung

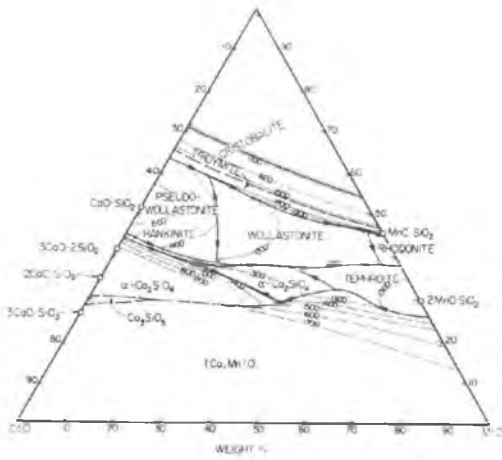


Bild 2

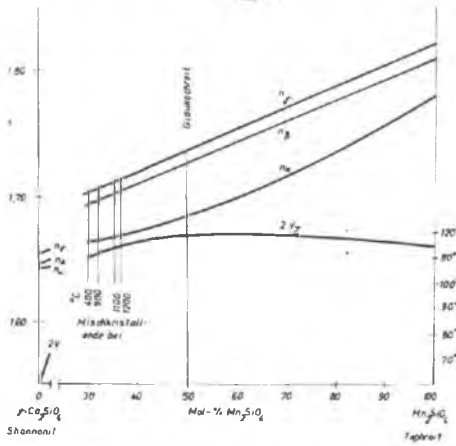


Bild 5

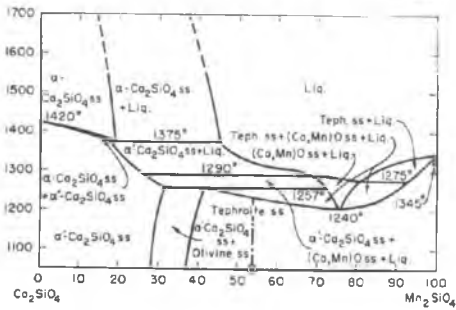


Bild 6

liegt an der Mischkristallgrenze bei $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ und bei diesen Verhältnissen dürfen wir für das primäre Ca_2SiO_4 auch beträchtliche Mangangehalte annehmen. Nach der Elektronensonde enthalten die Glaukochroitkristalle auch praktisch das gesamte MgO (2.9%) der Schlacke, jedoch kein FeO .

Die Wüstitprimärdentriten sind durchsichtig braun, daher keinesfalls reines FeO , sondern dem mäßiger Reflexionsvermögen entsprechend und nach der Elektronensonde (Mn,Fe)O also MgO -frei! Sowohl der eutektische Spinell, wie auch der Spinell der Restschmelze könnte auf Grund der Optik $(\text{Fe,Mn,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$ sein, nach der Elektronensonde handelt es sich aber praktisch um reinen Herzynit = FeAl_2O_4 .

Über den "Aufenthalt" des P_2O_5 läßt sich mikroskopisch wenig aussagen, außer daß hierfür Ca_2SiO_4 wegen seines hohen Reflexionsvermögens nicht in Betracht kommt. Nach der Elektronensonde befindet sich das P_2O_5 allein in der Restschmelze, ob als Phosphat kann nicht ausgesagt werden. Die Restschmelze enthält weniger SiO_2 und CaO als dem Glaukochroit entspricht, wenig MnO , kein MgO , dagegen reichlich Al_2O_3 als Herzynit und eben P_2O_5 . Bild 7 faßt alle Untersuchungsergebnisse zusammen. (Tabelle siehe Seite 88)

Betrachtet man die 2. LD-Schlacke nach dem Blasen, inzwischen war die Basizität der Schlacke durch Kalkzugabe erhöht und zur Erhaltung einer niedrigen Viskosität Flußspat zugesetzt worden, so hat sich die Kristallgesellschaft erheblich geändert. Nunmehr bestehen die Silikate aus α' - Ca_2SiO_4 und stellenweise aus Ca_3SiO_5 . Wüstit, Brownmillerit, freies CaO von der unvollständig gelösten Kalkzugabe, Flußspat und schließlich idiomorphe Fe-Kristalle sind die weiteren Kristall-

	Reflex.	Polier- härte	kons. HF	1% H ₂ SO ₄	1% HNO ₃	
(Ca, Mn, Mg) ₂ SiO ₄ = Glaukochroit 7) 6)	+++5)	++	F	+	+	n _D =1.671 Nischkristall n _D =1.706 entsprechend n _D =1.720 1257° oder -2V=60° 38Wol% Mn ₂ SiO ₄
n _D ² (CaMn) ₂ SiO ₄	≈+++	+	FFF	FF	FF	auf Grund des Bildes 311
RO	+++++	++	-	-	-	braun durchsichtig, MgO-frei 7) daher (Mn, Fe)O, R=14,8%
RO aus ff. Bau- stoffen	+++	+++	-	-	-	im Kristallinneren hellgelb und reich an MgO, R=8,0%
Spinell, eutektisch	++++	++++	-	-	-	braun durchsichtig "MgO-frei" 7)
dunkle Phase in der Restschmelze	<+		-	+	+	Fe ₂ O ₃ -Träger 7)
Restschmelze mit Spinell	+++	+	-		++	"FeAl ₂ O ₄ " 7)

- 5) Achtung: die Reihung mit der Zeichenschl. betrifft jeweils nur die be-
sprechene Schleife, da verschiedene Mischkristallzusammensetzungen ver-
schiedene Eigenschaften haben.
- 6) Zusammensetzung siehe Bild 32.
- 7) Ergänzungen mittels Elektrosonde.

phasen. Bild 8 enthält polysynthetisch verzwilligtes Ca_2SiO_4 neben hellgrauem Brownmillerit = $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ und hellen Wüstit. Bild 9 zeigt, durch $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ -Ätzung dunkel gefärbtes Ca_3SiO_5 (Trikalziumsilikat), ein Wüstit- Ca_2SiO_4 -Eutektikum und $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$. Bild 10 gibt die Schlacke ungeätzt wieder. Hier ist Flußspat schwarz, dunkelgrau Ca_2SiO_4 , grau $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, nur wenig heller ist Wüstit und hellweiß reflektierend metallisches Fe. Bild 11 erfaßt im linken Bildteil nicht aufgelöste CaO-Kristalle, die randlich aus dem Wüstit MnO in Lösung nahmen, erkenntlich an der randlichen Zunahme des Reflexionsvermögens. Die Silikate sind hier ausnahmslos Ca_3SiO_5 . Spinell fehlt in dieser Schlacke, wie es die einschlägigen Phasengleichgewichte verlangen.

Das Dikalziumsilikat gehört seinen optischen Eigenschaften der α' -Modifikation an, die Modifikation des Ca_3SiO_5 war optisch nicht feststellbar, auch nicht röntgendiffraktometrisch. Der Brownmillerit entspricht der Mischkristallzusammensetzung $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$, die Wüstite enthalten nachweislich außer FeO, MnO und das gesamte (5.2%) MgO. Das Ca_2SiO_4 enthält nach Aussage der Elektronensonde kein MgO und kein MnO, so auch der Brownmillerit. Bemerkenswerterweise befindet sich die Phosphorsäure ausschließlich im Dikalziumsilikat, bildet also trotz der Gegenwart von Flußspat keine Apatitphase. Bild 12 faßt alle Untersuchungsergebnisse zusammen.

	Polier- härte	Reflex.	$(\text{NH}_4)_2\text{Sx}$	1% HNO_3	HF	H_2O	
RO	+++	++++	-	-	-	-	isotrop, honiggelb durchsichtig $R=12.2-12.8\%$
$\alpha\text{-C}_2\text{S}$	++	+	+	FF	FF	< +	$n_{\alpha}=1.712$ $n_{\beta}=1.720$ +2Vw40° $n_{\gamma}=1.735$
C_3S	++	+	FFF	FF	F	+	
$(\text{Ca,Mn,Fe})\text{O}$	++	≈ +++	F	F	-	≈ F	
C_4AF	+	+++	-	-	-	-	im Durchlicht stark anisotrop, schwach pleochroitisch, gelb- braun, $R=11.0-12.0\%$
CaF_2	> ++	< +	-	-	-	-	
met. Fe	> +	≈++++	-	-	-	-	
(CaO	+	++	FF	FF	-	FF	zum Vergleich)

Abschließend ließe sich noch hinzufügen, daß die beiden Schlacken wegen des hohen Mangan- und niedrigen Phosphatgehaltes typisch für die Herkunft des Roheisens aus karbonatischen Erzen sind, daß die geringen Phosphorsäuregehalte je nach dem Basizitätsgrad der Schlacke in verschiedenen Formen auftritt und daß die Kristallphasengesellschaft einem Gleichgewichtszustand weitgehend nahekommt.

Verbindlichst danke ich der Gebr. Böhler Edelstahlwerke A.G. für die Elektronensonden-Untersuchungen.

Zusammenfassung

An zwei LD-Konverter-Schlacken wird mit Hilfe des Reflexionsvermögens, der Polierhärte, des Ätzverhaltens, der Durchlichtkennzahlen und Untersuchungen mittels Elektronensonde der Phasenaufbau ermittelt. Die Phasengesellschaft bei der Schlacke mit 8 min. Blasdauer: Wüstit, Glaukochroit, α' - C_2S , Herzynit. In welcher Form die Phosphorsäure gebunden ist, konnte nicht ermittelt werden. Die Schlacke nach Blasende: Wüstit, α' - C_2S mit der gesamten Phosphorsäure als C_3P in fester Lösung, C_2S , C_4AF , Flußspat und met. Fe. Apatit konnte als selbstständige Phase nicht gefunden werden.
($CaO=C$, $P = P_2O_5$, $A=Al_2O_3$, $F = Fe_2O_3$).

Literatur

A. Muan und E. F. Osborn: Phase Equilibria among oxides in Steelmaking; American Iron and Steel Institute 1965.

Text zu den Bildern

- Bild 1 Tabelle auf Seite 85
- Bild 2 Das Schmelzgleichgewicht CaO-MnO-SiO_2
- Bild 3 300 x, geätzt mit 1 % HNO_3 , grau und leistenrörmig, kaum geätzt $(\text{Ca,Mn})_2\text{SiO}_4$, im Bilde schwarz $\alpha'-(\text{Ca Mn})_2\text{SiO}_4$, weiß dendritisch und globular RO, grau und geätzt "Restschmelze"
- Bild 4 300 x, gleich Bild 3, $(\text{CaMn})_2\text{SiO}_4$ -Leisten aber quergeschnitten und stärker geätzt
- Bild 5 Entwurf der optischen Eigenschaften der $(\text{CaMn})_2\text{SiO}_4$ - Mischkristalle
- Bild 6 Das Schmelzdiagramm $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}_2\text{SiO}_4$
- Bild 7 Tabelle auf Seite 88
- Bild 8 830 x, geätzt mit 1 % HNO_3 , dunkel gefärbt sind $\alpha'-\text{C}_2\text{S}$ (verzwillingt), hellgrau RO und grau C_4AF
- Bild 9 280 x, geätzt mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$, dunkel gefärbt ist jetzt nur C_3S , RO hellgrau globular, C_4AF grau im Eutektikum mit C_3S .
- Bild 10 830 x, ungeätzt. Hellweiß met. Fe, schwarz Flußapat, dunkelgrau C_2S , grau C_4AF und hellgrau RO
- Bild 11 320 x, ungeätzt. Links $(\text{Ca,Mn,Fe})\text{O}$, im Kristallinneren etwas dunkler, Bildmitte restierendes $(\text{Mg,Fe})\text{O}$, dunkelgrau C_3S , hellgrau RO und grau C_4AF
- Bild 12 Tabelle auf Seite 90

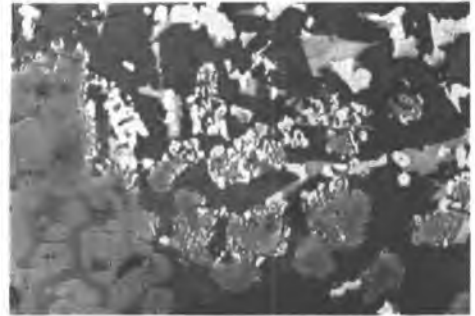
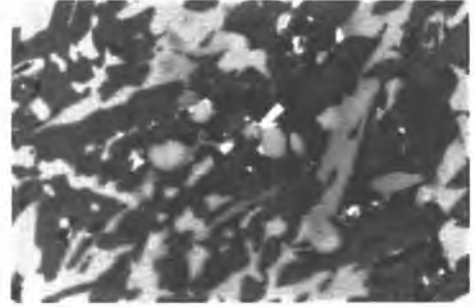
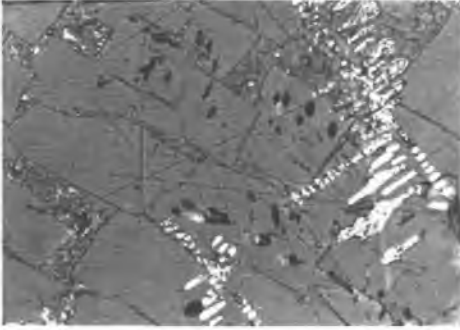
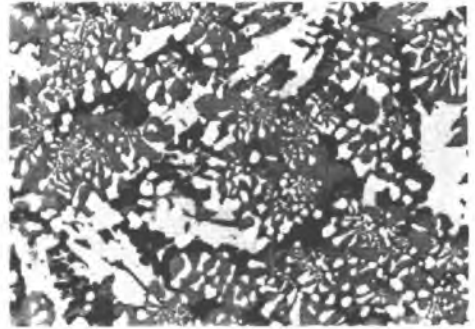
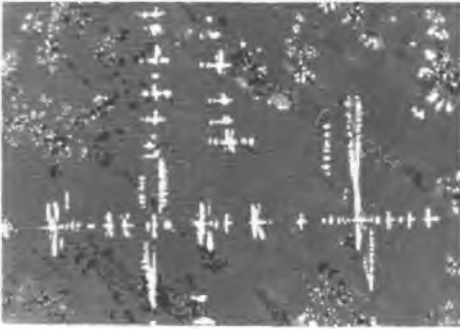


Bild 3

Bild 4

Bild 8

Bild 9

Bild 10

Bild 11

Über den Einfluß des Strahlenteilers auf mikro-
photometrische Reflexionsmessungen

von

Fr. Kornder

Das Reflexionsvermögen R ist bekanntlich als das Verhältnis der Intensität des reflektierten Lichtes I zu der des einfallenden Lichtes E definiert :

$$R = \frac{I}{E}$$

Da nun die Intensität des reflektierten Lichtes sowohl vom Einfallswinkel α als auch von der Schwingungsrichtung σ abhängt, muß also auch das Reflexionsvermögen eine Funktion des Einfallswinkel und der Schwingungsrichtung sein :

$$R(\alpha, \sigma) = \frac{I(\alpha, \sigma)}{E} \quad (1)$$

Das Reflexionsvermögen wird im allgemeinen unter dem Azimut $\sigma = 0^\circ$ und $\sigma = 90^\circ$ gemessen, also für parallel oder senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht, da bei anderen Azimuten eine elliptische Polarisation oder zumindest eine Verdrehung der Schwingungsrichtung auftritt.

Die Messung des Reflexionsvermögens in Abhängigkeit vom Einfallswinkel erfolgt auf einem Goniometer. Man erhält den in Abb. 1 gezeigten Verlauf des Reflexionsvermögens. Kurvenpaar a) zeigt eine nicht absorbierende Sub -

stanz, Kurvenpaar b) eine absorbierende Substanz. Voraussetzung für derartige Messungen ist, daß die geometrische Abmessung der Probe hinreichend groß ist. Diese Voraussetzung ist natürlich bei der Untersuchung der Erze, Gesteine oder dergleichen nicht gegeben. Wir sind gezwungen, das zu untersuchende Objektdetail vergrößert abzubilden, um es aus seiner Umgebung optisch zu isolieren. Infolge des geringen Arbeitsabstandes der Mikroskopobjektive ist eine vollständige Vermessung des Reflexionsvermögens als Funktion des Einfallswinkels nur schwer möglich. Man beschränkt sich daher darauf, das Reflexionsvermögen für senkrechten Lichteinfall $\alpha=0$ zu bestimmen. Dieser Parameter ist unabhängig von der Schwingungsrichtung des Lichtes, sodaß Beziehung (1) geschrieben werden kann :

$$R(\alpha) = \frac{I(\alpha)}{E} \quad (2a)$$

Diese Definition läßt sich jedoch nicht unmittelbar auf die mikroskopische Meßanordnung übertragen. Da die Intensität des einfallenden und des reflektierten Lichtes nicht direkt gemessen werden kann, sondern dieses Objektiv, Strahlenteiler usw. durchsetzt, bevor es auf die Photozelle fällt, ist eine Eichmessung mit einer Substanz von bekanntem Reflexionsvermögen R_s notwendig :

$$R_s(\alpha) = \frac{I_s(\alpha)}{E} \quad (2b)$$

Durch eliminieren von E ergibt sich dann aus (2a) und (2b) der bekannte Ausdruck für das Reflexionsvermögen :

$$R(0) = \frac{I(0)}{I_s(0)} \cdot R_s(0) \quad (2)$$

Hierbei wurde jedoch implizit die Voraussetzung getroffen, daß das von Probe und Eichsubstanz reflektierte Licht von den genannten optischen Elementen, wie Objektiv, Strahlenteiler usw. in gleichem Maße beeinflusst wird, daß also keine Abhängigkeit von der Intensität, dem Schwingungszustand oder anderen Parametern besteht. Diese Voraussetzung ist jedoch nicht in jedem Falle erfüllt. Piller und von Gehlen zeigten, daß wegen der intensitätsabhängigen Reflexionsverluste an den Objektiven die genannte Forderung nur erfüllt ist, wenn das Reflexionsvermögen der Probe gleich oder zumindest nahezu gleich dem der Eichsubstanz ist.

Eine weitere Fehlerquelle, auf die bereits von Berek hingewiesen wurde, soll in den folgenden Ausführungen näher diskutiert werden, nämlich der Einfluß des Strahlenteilers auf die mikrophotometrische Reflexionsmessung. Das Ziel einer derartigen Messung ist, wie bereits eingangs erwähnt, die möglichst exakte Bestimmung von $R(0)$. Der hierfür notwendige senkrechte Lichteinfall ist jedoch bei den üblichen erzmikroskopischen Anordnungen im allgemeinen nur annähernd verifiziert. Am nächsten kommt dieser Forderung der in der Metallmikroskopie übliche physikalische Strahlenteiler (Abb. 2) und eine möglichst weit geschlossene Aperturblende. Für die Erzmikroskopie entstehen hierbei jedoch erhebliche Nachteile :

- a) die Lichtverluste durch einen derartigen Strahlenteiler betragen minimal 75%, was bei den in der Erzmikroskopie häufig auftretenden geringen Reflexionsvermögen nicht tragbar ist (Abb. 2a)

- b) Das an den Flächen der Objektive reflektierte Licht überlagert sich dem von der Probe reflektierten Licht und kann bei Objekten mit geringem Reflexionsvermögen zu Fehlmessungen führen. (Abb. 2b)
- c) Die Messungen von Anisotropieeffekten wie z.B. die Bireflexion, verlangen ein weitgehend homogen polarisiertes Feld, was mittels des physikalischen Strahlenteilers nur mangelhaft zu erreichen ist.

Diese Nachteile entfallen bei der Verwendung eines geometrischen Strahlenteilers wie z.B. von Berek vorgeschlagen wurde (Abb. 2c, 2d). Jedoch bringt diese Art der Strahlenteilung eine erhebliche Schwierigkeit: Wir erhalten schiefe Beleuchtung, d.h. der Achsenstrahl fällt unter einem Winkel $\alpha \neq 0$ auf die Probe. Die Intensität des reflektierten Lichtes ist somit von der Schwingungsrichtung und der Einfallrichtung des Lichtes abhängig. Es muß also nun unterschieden werden zwischen den Intensitätsverhältnissen:

$$\frac{I^{\perp}(\alpha)}{I_s^{\perp}(\alpha)} \quad \text{und} \quad \frac{I^{\parallel}(\alpha)}{I_s^{\parallel}(\alpha)}$$

und somit auch zwischen den gemessenen Reflexionsvermögen:

$$R_g^{\perp} = \frac{I^{\perp}(\alpha)}{I_s^{\perp}(\alpha)} \cdot R_s(0) \quad \text{und} \quad R_g^{\parallel} = \frac{I^{\parallel}(\alpha)}{I_s^{\parallel}(\alpha)} \cdot R_s(0) \quad (3)$$

Diese Werte $R_g^{\perp/\parallel}$ sind von dem Reflexionsvermögen $R(0)$ verschieden, Berek hat darauf hingewiesen, daß dieser

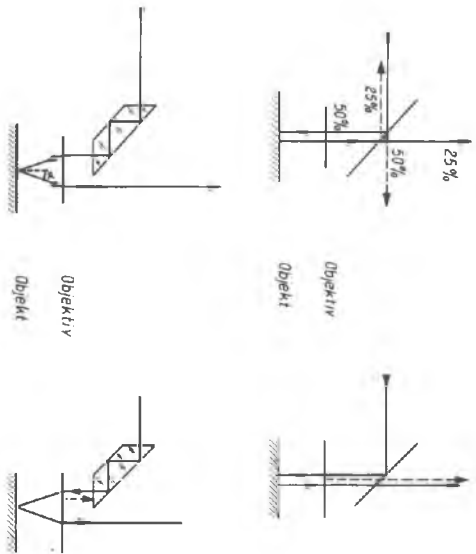


Abb. 2

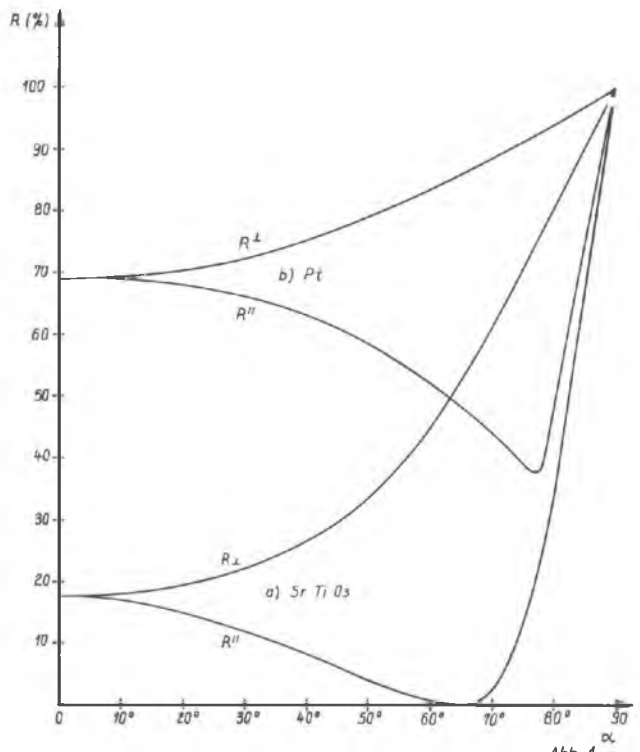


Abb. 1

Fehler mit dem Unterschied zwischen den Reflexionsvermögen von Objekt und Eichsubstanz wächst. Er hat die Existenz dieses Fehlers am Beispiel der Messung von Platin gegen Quarz experimentell bestätigt.

Es soll nun versucht werden, diese auf Berek zurückgehenden Überlegungen in eine mathematisch einfache Form zu bringen, um hieraus Aussagen über die zu erwartenden Fehler zu finden.

Die Intensitäten $I^{\perp/\parallel}$ lassen sich aus den reflektierten Amplituden wie sie durch die Fresnel'schen Formeln gegeben sind, berechnen.

$$\frac{r^{\perp}}{e^{\perp}} = \frac{\sin(\alpha - \beta)}{\sin(\alpha + \beta)} \quad \text{und} \quad \frac{r^{\parallel}}{e^{\parallel}} = \frac{\text{tg}(\alpha - \beta)}{\text{tg}(\alpha + \beta)}$$

Für den allgemeinen Fall der absorbierenden Medien wird der Berechnungswinkel β und damit auch die reflektierte Amplitude komplex. Es ist jedoch möglich, den komplexen Brechungswinkel mittels des Brechungsgesetzes

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n$$

zu eliminieren. Hierbei ist $n = n(1 - ik)$, wobei n der Brechungsindex und k der Absorptionsindex sein soll. Wir erhalten so die Amplituden als eine Funktion des komplexen Brechungsindex n und des reellen Einfallswinkels α :

$$-\frac{r^{\perp}}{e^{\perp}} = \frac{\{\sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} - \cos \alpha\}^2}{n^2 - 1} ; \quad \frac{r^{\parallel}}{e^{\parallel}} = \frac{n^2 \cos \alpha - \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}}{n^2 \cos \alpha + \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}} \quad (4)$$

Die Intensitäten $I^{\perp||}$ lassen sich hieraus durch Multiplikation mit den jeweiligen konjugiert komplexen Ausdrücken bzw. bei nicht absorbierenden Medien durch Quadrierung erhalten. Die Einführung dieser Fresnelschen Ausdrücke in (2) führt zu relativ unübersichtlichen Gleichungen. Für die uns in der Praxis interessierenden Fälle können wir die Voraussetzung machen, daß der Einfallswinkel α klein ist sodaß die obigen Gleichungen (3) in einer Reihe, nach α entwickelt werden können, bei der wir die Glieder mit α^n ($n > 3$) vernachlässigen. Wir erhalten somit für die Amplituden :

$$\frac{r^{\perp||}}{e^{\perp||}} = \frac{n-1}{n+1} \left\{ 1 \pm \frac{\alpha^2}{n} \right\}$$

Hieraus ergeben sich dann die Intensitäten wie bereits erwähnt durch Multiplikation mit den entsprechenden konjugiert komplexen Ausdrücken :

$$\frac{I^{\perp||}}{E^{\perp||}} = \frac{(n-1)^2 + n^2 k^2}{(n+1)^2 + n^2 k^2} \left\{ 1 \pm \frac{2\alpha^2 n}{n^2 + n^2 k^2} \right\}$$

In dem vor der Klammer stehenden Ausdruck erkennen wir die Beer'sche Formel für das Reflexionsvermögen $R(0)$. Setzen wir diesen Ausdruck in (3) ein, so erhalten wir:

$$R_g^{\perp||} = \frac{R(0) \left\{ 1 \pm \frac{2\alpha^2 n}{n^2 + n^2 k^2} \right\}}{R(0) \left\{ 1 \pm \frac{2\alpha^2 n_s}{n_s^2 + n_s^2 k_s^2} \right\}} \cdot R_s(0)$$

$R_s(0)$ und n_s, k_s sind das Reflexionsvermögen und die optischen Konstanten der Eichsubstanz. Entwickeln wir diesen Ausdruck wiederum in einer Reihe, so erhalten wir

für das gemessene Reflexionsvermögen $R_g^{\perp//}$:

$$R_g^{\perp//} = R(0) \left\{ 1 \pm 2\alpha^2 \left(\frac{n}{n^2 + n^2 k^2} - \frac{n_s}{n_s^2 + n_s^2 k_s^2} \right) \right\}$$

Somit bekommen wir für den relativen Fehler :

$$\Delta R^{\perp//} = \frac{R_g^{\perp//} - R(0)}{R(0)} = \pm 2\alpha^2 \left(\frac{n}{n^2 + n^2 k^2} - \frac{n_s}{n_s^2 + n_s^2 k_s^2} \right)$$

Hieraus ist zu entnehmen, daß der relative Fehler 0 wird, wenn

$$\frac{n}{n_s} = \frac{n + n^2 k^2}{n_s^2 + n_s^2 k^2}$$

Die so abgeleitete Folgerung ist für nicht absorbierende Objekte mit der Forderung Berreks identisch, der für $\Delta R = 0$ Gleichheit der Reflexionsvermögen von Objekt und Eichsubstanz fordert. Im Falle absorbierender Substanzen können deren Reflexionsvermögen durchaus identisch sein, was jedoch nicht die Gleichheit der optischen Konstanten n und k zur Folge haben muß, sodaß der relative Fehler beim Vergleich von zwei derartigen Medien von 0 verschieden sein kann.

In der folgenden graphischen Darstellung (3) ist der relative Fehler für den Vergleich zweier nichtabsorbierender Medien als Funktion des Einfallswinkels α aufgetragen. Es wurde eine Eichsubstanz im Brechungsindex $n = 2,5$ vorausgesetzt, was einem Reflexionsvermögen von ca. 18,5% entspricht; das Reflexionsvermögen der Eichsubstanz liegt also in der Größenordnung von SiC und SrTiO_3 . Die Brechwerte der zu messenden Proben wurden mit $n = 2.25; 2.0; 1.75; 1.5$ angenommen, was den Reflexionsvermögen von 15; 11; 7.5; 4(%) entspricht. Die am Erzmikroskop auftretenden Einfallswin-

kel sind abhängig von den jeweils verwendeten Objektivten und betragen bei schwächerem System ca 5° bis 10° , bei stärkerem Trockensystem etwa 10° - 18° . Es ist aus den Kurven zu entnehmen, daß der relative Fehler bis zu 6% ansteigen kann. Die in der graphischen Darstellung eingezeichneten Punkte sind experimentell ermittelte Werte, die eine recht gute Übereinstimmung mit den theoretisch gerechneten Werten ergeben.

Die folgende Abbildung (4) zeigt den Verlauf des Fehlers beim Vergleich zweier absorbierender Substanzen bzw. einer absorbierenden Substanz mit einer nicht absorbierenden. Die Kurven wurden gerechnet für die Beispiele Aluminium-Platin, Quecksilber-Strontiumtitanat und Platin-Strontiumtitanat. Bei diesen Beispielen ist zu erkennen, daß der relative Fehler bis zu 6% ansteigen kann, was für exakte Messungen nicht mehr tragbar ist. Besonders bei Verwendung der modernen hoch empfindlichen und genau arbeitenden photoelektrischen Meßeinrichtung ist es also angebracht, falls die optischen Konstanten von Eiche substanz und Objekt voneinander abweichen, das Reflexionsvermögen $R(0)$ aus dem Mittelwert der beiden Messungen R_{λ}^{\perp} und R_{λ}^{\parallel} zu bestimmen.

Zusammenfassung :

Die senkrechte Inzidenz des Lichtes ist am Erzmikroskop infolge der hier meist benutzten geometrischen Strahlenteilung nicht gewährleistet. Damit ist das mikroskopisch bestimmte Reflexionsvermögen sowohl vom Einfallswinkel als auch von der Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes abhängig und von dem Beer'schen Reflexionsvermögen, das genau senkrechte

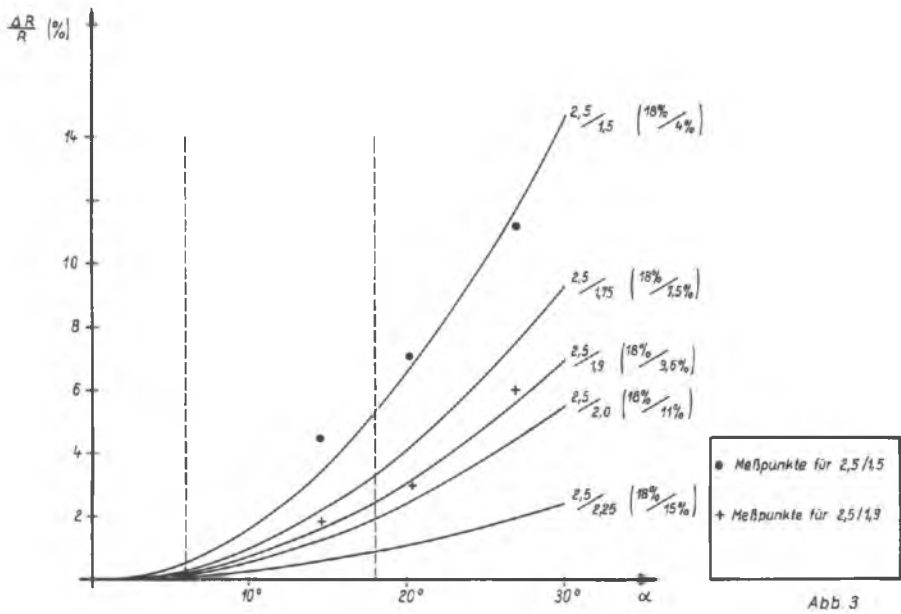


Abb 3

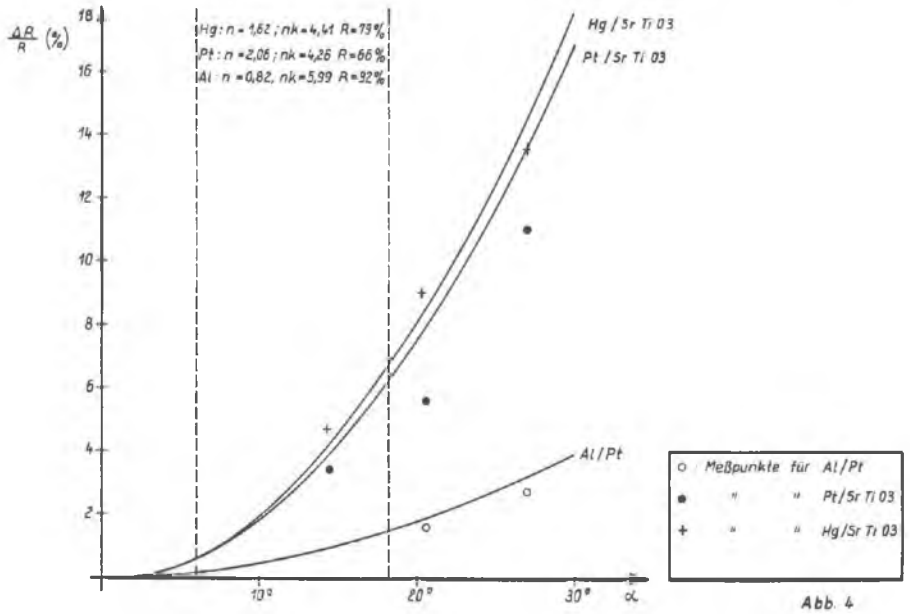


Abb 4

Inzidenz des Lichtes voraussetzt, verschieden. Berek hat vorgeschlagen, das Reflexionsvermögen auch isotroper Objekte generell im polarisierten Licht zu bestimmen und die Reflexionsvermögen des parallel und senkrecht zur Einfallsebene schwingenden Lichtes zu messen. Das gesuchte Beer'sche Reflexionsvermögen ergibt sich dann als der arithmetische Mittelwert der beiden Messungen, was Berek durch Meßreihen am Platin-Quarz experimentell bestätigt hat.

Dieser Sachverhalt läßt sich sowohl für nicht absorbierende als auch für absorbierende Objekte mittels der Fresnel'schen Formeln exakt beschreiben. Die Anwendung der Fresnel'schen Formel auf die in der Mikrophotometrie üblichen Vergleichsmessungen führt jedoch, insbesondere bei absorbierenden Objekten und Eichsubstanzen zu wenig übersichtlichen mathematischen Formen. Zur Diskussion der durch den Schrägeinfall des Lichtes am Mikroskop bedingten Abweichungen der Messungen von dem tatsächlichen Reflexionsvermögen wird daher eine Näherung benutzt, die auf einer Reihenentwicklung der Fresnel'schen Formel beruht. Es ergibt sich ein einfacher funktioneller Zusammenhang des relativen Fehlers mit dem Einfallswinkel und den optischen Konstanten des Objektes und der Eichsubstanz, derart, daß der relative Fehler mit dem Einfallswinkel und dem Unterschied der optischen Konstanten von Objekt und Eichsubstanz wächst. Die Fehlerkurven zeigen, daß die relativen Fehler in der Praxis zwischen 1% und 6% liegen. Die theoretisch erhaltenen Fehlerkurven wurden durch Messungen an Objekten mit bekannten optischen Konstanten experimentell bestätigt.

Anwendungsmöglichkeiten der Auflichtmikroskopie in der Baukeramik

von G. Breslmair (Leoben)

Die technischen Produkte wie die der Zementindustrie, der Grob- und Feinkeramik, die technischen Nebenprodukte, wie z.B. Schlacken, die gesinterten und gerösteten Erze und vor allem die Erzeugnisse der Eisen- und NE-Metalle bestehen überwiegend aus Kristallgesellschaften, die naturgemäß die Eigenschaften dieser Erzeugnisse weitgehend bestimmen. Soweit es sich dabei um genügend große, über $1/4$ messende Kristalle handelt, kann man sich bei ihrer Bestimmung der in der Mineralogie bestens ausgearbeiteten optischen Untersuchungsmethoden bedienen.^{1,)}

Ein Stoffgebiet, bei dem sich die Mikroskopie, insbesondere jene mittels Auflicht im Augenblick bewährt und ferner bewähren wird, ist das der Baukeramik. Unter "Baukeramik" müge man alle jene, in der Bauindustrie verwendeten Produkte verstehen, die im Rahmen ihrer Herstellungstechnologie einem keramischen Brand unterworfen wurden, z.B. Steinzeug, Klinkerplatten, Fliesen, Rotziegel etc. Den Letzteren soll das Augenmerk dieses Referates geschenkt werden.

Als "Rotziegel" kann man die Erzeugnisse ansprechen, die aus Ton bzw. Lehm erbrannt, ein rötliches, in der Anwesenheit von Hämatit begründetes Aussehen besitzen. Zum Überwiegenden Teil handelt es sich dabei um die verschiedensten Ausbildungsformen der Mauer- und Dachziegel, wie sie auf nahezu jeder Baustelle zu finden sind.

Um die Rotziegelproben im auffallenden Licht mikroskopieren zu können, bedarf es einer geeigneten Vorbereitung bzw. Präparation, damit die Anfertigung eines Anschliffs möglich ist. Zu diesem Zweck bettet man die auf ca. 1 mm dünn geschliffene Probe in Kunstharz ein, schleift und poliert sie plan.

Es sollen nun einzelne Probleme der Rotziegelherstellung und deren Eigenschaften an Hand von auflichtmikroskopischen Untersuchungen dargestellt, zunächst aber der Chemismus erläutert werden. Die Brennprodukte, der bei etwa 900 - 1000°C gebrannten Rohstoffe (Ton, Lehm, mit oder ohne Beimengungen) bestehen im wesentlichen aus den Oxydkomponenten SiO_2 , Al_2O_3 , Alkalien und Fe_2O_3 . Demzufolge liegt das Gebiet des Rotziegels, unter Vernachlässigung des Fe_2O_3 (5 - 10 Gew.-%) im schraffierten Bereich des Systems Al_2O_3 - SiO_2 - K_2O (Bild 1). Die erwähnten niedrigen Brenntemperaturen lassen

mikroskopisch die Bildung der Phase KAS_6 nicht erkennen, wohl ist sie röntgenographisch anzunehmen, insbesondere deutet ein Anwachsen der dafür charakteristischen Peaks bei Brenntemperaturen über $1000^\circ C$ auf eine vermehrte Anwesenheit von KAS_6 . Obgleich dem System nach Mullit (Al_2S_2) zu erwarten wäre, ist er nur in den seltensten Fällen und nur bei Anwesenheit von K_2O im Rotziegel vorzufinden. Die Betrachtung der Anschliffbilder zeigt, daß die Temperatureinwirkung lediglich zur teilweisen bzw. vollständigen Disproportionierung der im Ton vorhandenen Glimmer und zur Bildung von größeren Mengen Schmelzphase, die auf Flußmittelgehalten beruht, geführt hat. Bedingt durch die in der Keramik niedrigen Reaktions- und Umsetzungsgeschwindigkeiten, genügen die Haltezeiten von 2 - 6 Stunden nicht, um bei den üblichen Brenntemperaturen zu einer gleichmäßig zusammengesetzten Schmelzphase zu gelangen. Untersuchungen mit der Elektronenstrahl - Mikroanalyse ergeben beträchtliche, oft auf engem Raum vorhandene Konzentrationsunterschiede, welche für den Ungleichgewichtszustand, in dem sich nahezu alle keramischen Produkte befinden, charakteristisch sind. Jene Minerale, die im Rohstoff Ton vorzufinden waren und die nicht an der Schmelzphasenbildung teilgenommen haben, liegen in ihren "alten" Korngrößen vor, z.T. blieb auch bei weitgehend disproportionierten Glimmern die äußere Gestalt erhalten.

Die nun folgenden Mikrobilder von Ziegelanschliffen sollen als Beispiel dafür dienen, welche Schlüsse die auflichtmikroskopischen Untersuchungen ermöglichen:

Bild 2.170x. zeigt am oberen Bildrand ein Magerungskorn in einem Dachziegel, von dem sich die "Ziegelgrundmasse" (=ehemalige Tonfeinstsubstanz) deutlich abgehoben hat. Eine derartige Ausbildung von, die Magerungskomponenten umgebenden Poren läßt die Deutung zu, daß es sich um Trockenschwindrisse handelt, deren Ursache vornehmlich in höherem montmorillonitischen Anteilen des Rohstoffes Ton liegt. Daß die mangelhafte Einbindung der Magerungskörner die Ziegelseigenschaften nachteilig beeinflusst, ist naheliegend, so gab es in diesem Fall nicht allzueltene Klagen über einen zu geringen Frostwiderstand.³⁺⁾

Bild 3.130x. normales Auflicht. Auf den ersten Blick ist eine deutlich ausgebildete Textur zu erkennen, sie verläuft diagonal über das Bild. Derartige Texturen im Rotziegel sind ein Beweis für die Verwendung einer Strangpresse als Formgebungsaggregat. Darüberhinaus deutet die gute Einbindung der Quarzkörner (die im Prinzip immer ein Magerungsmittel darstellen) auf einen Ton als Rohstoff, der keine

Bild 1

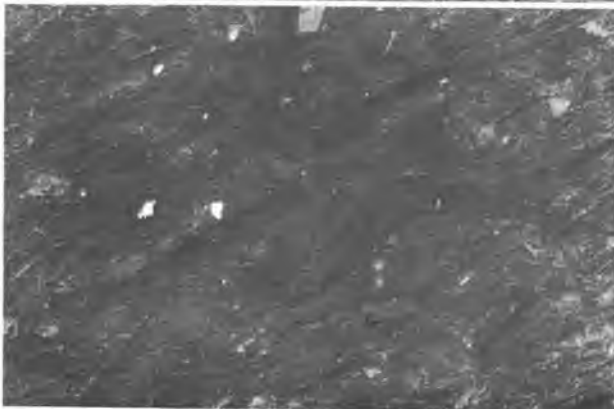
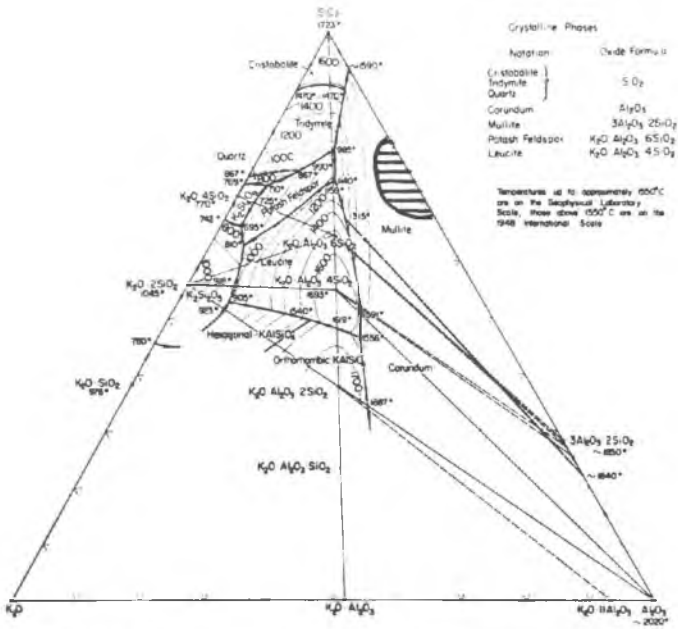


Bild 2

Bild 4

Bild 3

größeren Montmorillonitenteile besaß bzw. wenig Fauchte zur Plastifizierung benötigte. Die Trocknung dieses Strangfalzziegels kann keine Probleme aufgeworfen haben. Aus dem Bild, wie auch aus dem vorhergehenden geht die Anwesenheit von Glimmer hervor, der in Sedimentgesteinen nahezu immer vorhanden ist. Hier, im gebrannten Produkt, kann er zur ungefähren Bestimmung der Brenntemperatur herangezogen werden. Betrachtet man die größeren Muskowitteleiten unter gekreuzten Nicols, so zeigen sie noch Anisotropieeffekte, d.h. diese Muskowite sind trotz des Brandes noch ziemlich unbeschädigt. Die kleineren Muskowite dagegen scheinen unter gekreuzten Nicols isotrop zu sein, ihre Anschlifffläche macht außerdem einen aufgerauhten Eindruck, bedingt durch eine erfolgte thermische Disproportionierung. Man weiß, daß die "Schmelztemperatur" des Muskowits bei 1000°C liegt^{2.)}, somit können wir den Muskovit in diesem Fall als mineralogisches Thermometer ansehen und die Brenntemperatur dieses Ziegels mit $950 - 980^{\circ}\text{C}$ annehmen, auf jeden Fall aber unter 1000°C . Die röntgendiffraktometrische Untersuchung eines Tones bei verschiedenen Brenntemperaturen gibt dieselben Verhältnisse wieder: Mit steigender Brenntemperatur steigt der Anteil des disproportionierten Muskowits, während der unbeschädigte, im Auflicht optisch anisotrope, sicherlich grobe Glimmeranteil proportional dazu sinkt.^{3.)}

Bild 4, 200x, zeigt nur die Randzone eines Dachbibers, der etwa 50 Jahre der natürlichen Bewitterung ausgesetzt war. Man erkennt deutlich die, durch die Frostvorgänge bewirkte, aufgelockerte Randzone, bei der die weichere Schmelzphase abgetragen wurde und nur die erheblich härteren Komponenten (Quarz, Glimmer etc.) der Erosion Widerstand geleistet haben. Die noch ungeschädigte Grundmasse zeigt fast keine Strangpreßtexturen, sodaß der betrachtete Ziegel mit Sicherheit als handgeschlagen zu bezeichnen ist. Dieses Bild muß außerdem als Hinweis dafür angesehen werden, daß für den Frostwiderstand die Beschaffenheit der ehemaligen, nun weitgehend verglasten Tonfeinfraktion ausschlaggebend sein muß, natürlich im Zusammenhang mit den Magerungskomponenten.

- 1.) Trojer, F.: Reflexionsmessungen in der Mikroskopie hüttenmännischer Produkte; RADEX - Rundschau 1962, S. 43.
- 2.) Träger, W.E.: Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, Bd. II; Schweizerbart-Verlag, Stuttgart 1967, S. 512.
- 3.) Unveröffentlichte Untersuchungsberichte des Inst. f. Gesteins- hüttenkunde u. feuerfeste Baustoffe, Leoben.

DOSAGE RAPIDE DU MAGNESIUM DANS LES ILMENITES PAR MICROREFLECTOMETRIE

Bernard CERVELLE et Claude LEVY

Laboratoire de Minéralogie, Cristallographie
associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences de PARIS

et René CAYE

Direction du Service Géologique National,
B.R.G.M., ORLEANS.

RESUME

Une méthode rapide et un appareil simple sont proposés pour la détermination de la teneur en magnésium d'échantillons microscopiques d'ilménites.

Fondée sur la proportionnalité entre le pouvoir réflecteur et le pourcentage de MgO des termes de la série ilménite-geikielite, cette méthode est précise, rapide, peu onéreuse et non destructive. Servie par un appareil très simple, le "magnésiomètre" (Brevet B.R.G.M. numéro 1553 106), utilisable dans un laboratoire de terrain, elle peut être pratiquée par un personnel non spécialisé. Cet appareil trouve des applications dans la détection des ilménites provenant de kimberlites, et de manière plus générale, dans tout autre domaine où la variation de composition chimique d'un matériau entraîne une variation proportionnelle des propriétés optiques, tel qu'en pétrologie, minéralogie, métallogénie et métallurgie.

INTRODUCTION

On sait que la recherche des gisements diamantifères est faite, en général, à l'aide de méthodes indirectes. En raison de la très faible teneur en diamant des roches qui le contiennent et même des alluvions issues de ces dernières, la prospection alluvionnaire, notamment, ne peut être axée sur ce minéral dont la probabilité de rencontre est trop faible. La prospection est donc orientée sur la recherche des minéraux "satellites" du diamant, c'est-à-dire de minéraux qui lui sont associés en quantité plus importante dans les roches où il s'est mis en place, et dont la probabilité de rencontre dans les alluvions est donc beaucoup plus forte. Ces "satellites", en plus de leur fréquence relativement élevée, doivent présenter, pour être des indicateurs valables, des caractéristiques minéralogiques spécifiques des roches diamantifères auxquelles ils appartiennent. Les géologues ont ainsi retenu, comme satellites les plus caractéristiques, une variété de pyroxène - le diopside chromifère -, une variété de grenat - la pyrope chromifère -, et une variété d'ilménite, dite "ilménite magnésienne" considérée comme "l'accompagnateur spécifique du diamant le plus constant, le plus fréquent et le plus abondant" (M. BARDET, 1863).

Les "ilménites" au sens large, constituent des séries de formule générale $R\text{TiO}_3$, dans lesquelles R peut être Fe, Mg, Mn et ... La crichtonite - FeTiO_3 - et la geikielite - MgTiO_3 - représentent les termes extrêmes de la série la plus commune entre lesquels existe une miscibilité complète. Dans cette série, l'ilménite des kimberlites se caractérise par une teneur en MgO de l'ordre de 10 % (de 8 à 12 % selon les auteurs) (BOBRIEVITCH 1957, NIXON 1960, BARDET 1969). Il ne nous appartient pas de discuter ici si cette teneur représente effectivement la condition nécessaire et suffisante pour que le minéral soit d'origine kimberlitique : nous avons seulement constaté qu'en prospection, un échantillon présentant une telle teneur constitue un indice suffisant pour déclencher une recherche de kimberlite dans la région où on l'a trouvé. En conséquence, nous parlerons par la suite d'ilménite "magnésienne" plutôt que d'ilménite kimberlitique.

L'ilménite est un minéral très répandu dans les roches, notamment dans les schistes métamorphiques et elle représente donc un constituant fréquent et important des concentrés alluvionnaires. Les corps kimberlitiques qui affleurent que sur des surfaces restreintes, libèrent très peu d'ilménite, par érosion, par rapport aux roches qui les entourent. Un concentré alluvionnaire pourra donc contenir seulement quelques grains d'ilménite magnésienne, associés à de très nombreux grains d'ilménite banale. La teneur moyenne en MgO d'un tel concentré - même débarrassé des minéraux autres que l'ilménite - est pratiquement la même que celle d'un concentré à ilménite banale et l'analyse chimique globale ne permet évidemment pas d'y décaler l'ilménite magnésienne.

De manière générale, les concentrés alluvionnaires recueillis pour la prospection du diamant font simplement l'objet d'un examen visuel. Si certains des spécialistes qui effectuent cet examen sont réellement à même de reconnaître l'ilménite magnésienne à son faciès (couleur, aspect de la cassure, etc.), la méthode n'en est pas moins subjective et peut donc toujours être entachée d'erreur, quelle que soit la valeur des spécialistes qu'il n'est nullement question d'incriminer ici. Pour devenir définitif, l'examen visuel doit au minimum être complété par une méthode objective, indépendante de l'observateur, et pouvant être appliquée sur chaque grain supposé être d'ilménite magnésienne ou même sur chaque grain des concentrés.

Le microsonde électronique semblait toute indiquée pour obtenir la composition de chacun des grains - et nous l'avons utilisée - mais pour des raisons d'ordre économique, il s'est avéré impossible de l'utiliser systématiquement : pour effectuer les calculs de corrections (d'autant plus nécessaires que la différence de numéro atomique ^{entre} Mg et Ti-Fe est considérable) il faut doser tous les éléments contenus dans le minéral et le prix de revient d'une telle analyse devient prohibitif.

PROPRIETES PHYSIQUES DE L'ILMENITE

Il semblait possible d'utiliser la variation des propriétés physiques de l'ilménite en fonction de sa composition pour essayer d'aboutir, par une mesure précise de ces propriétés, à une analyse indirecte du minéral. La substitution du fer par le magnésium dans le ~~réseau~~ de l'ilménite introduit, en effet, des variations certaines dans sa densité, sa susceptibilité magnétique, ses paramètres cristallins, etc. Des essais ont ainsi été effectués pour sélectionner "l'ilménite magnésienne" par immersion en milieu dense, séparation électromagnétique, etc., ou pour identifier des grains déjà triés par étude radiocristallographique ou par analyse par voie sèche.

Les résultats obtenus ont été peu concluants, soit parce que certaines méthodes étaient difficiles à mettre en oeuvre, (obtention de liquides de très haute densité) soit parce qu'elles manquaient de sélectivité (séparation électromagnétique, rayons X) (CERVELLE 1966, FRANCESSON 1962).

Parmi les nombreuses propriétés des minéraux, encore peu étudiées, on pouvait espérer, par contre, que la variation d'absorption due à la variation de la teneur en fer amènerait à une variation importante du pouvoir réflecteur de ces minéraux. Dans le cas où cette variation se serait montrée effectivement assez importante pour qu'il soit possible d'établir une corrélation entre le pouvoir réflecteur et la teneur en Mg de l'échantillon, la mesure de cette propriété optique (faite par l'intermédiaire d'un microscope, et donc applicable à des grains microscopiques) pouvait être utilisée comme méthode d'analyse ponctuelle indirecte, au même titre que la méthode d'analyse par microsonde électronique. La première approche consistait donc en l'établissement systématique des

propriétés optiques quantitatives des ilménites de la série crichtonite-geikielite.

POUVOIR REFLECTEUR

Le pouvoir réflecteur d'un minéral est le rapport entre l'intensité d'un faisceau lumineux réfléchi par la surface spéculaire (section polie) d'un échantillon et l'intensité du faisceau incident ($R = \frac{I}{I_0}$). Il varie avec l'angle d'incidence et il est mesuré en principe à l'aide des microscopes métallographiques polarisants sous l'incidence normale ($i = 0^\circ$).

Le pouvoir réflecteur varie avec la longueur d'onde et sa mesure effectuée dans différentes radiations du spectre visible permet d'aboutir à l'établissement d'une courbe de dispersion des pouvoirs réflecteurs. Dans le cas où le faisceau incident est polarisé, toute section d'un minéral anisotrope présente 2 pouvoirs réflecteurs principaux à partir desquels il est possible, dans certains cas, de retrouver les pouvoirs réflecteurs absolus du minéral (C. LEVY, 1967).

L'appareillage nécessaire à l'établissement des pouvoirs réflecteurs d'un minéral est un microréflexomètre. Sans en donner ici une description détaillée, on peut rappeler qu'il comprend, schématiquement, une source lumineuse stabilisée, un monochromateur, un microscope métallographique polarisant, un photomultiplicateur lui-même alimenté par une haute tension stabilisée, et un appareil de mesure galvanométrique ou potentiométrique. La complexité d'un tel appareillage peut faire penser, *a priori*, que la méthode de mesure des pouvoirs réflecteurs est inapplicable en prospection, mais on verra qu'il n'en est rien : la connaissance des propriétés optiques de l'ilménite a permis de construire un appareil très simple, car il ne fait qu'utiliser les résultats déjà établis par le microréflexomètre ; cet appareil dit "magnésiomètre" (brevet B.R.G.M. n° 1 553 106, du 2-12-68) permet à un personnel peu spécialisé d'obtenir directement la teneur en Mg d'un grain d'ilménite microscopique.

I - ETABLISSEMENT DES COURBES DE DISPERSION DES POUVOIRS REFLECTEURS DES ILMÉNITES DE LA SÉRIE CRICHTONITE-GEIKIELITE

a) Composition chimique

Après un polissage très soigné, 13 échantillons représentant des termes régulièrement répartie $(Fe, Mg)TiO_3$ de la série continue ilménite-geikielite ont été analysés par voie non destructive à la microsonde électronique.

Les résultats de ces analyses sont exprimés dans le tableau 1.

b) Mesure des pouvoirs réflecteurs

Les plages analysées ont été repérées sur chaque section polie, et des mesures de pouvoirs réflecteurs ont été faites sur ces mêmes plages. L'ilménite se prête très bien à de telles mesures : la dureté, et la cohésion de ce minéral permettant un polissage reproductible d'excellente qualité. Cette qualité qui est nécessaire pour établir les propriétés optiques des différents termes de la série, a été obtenue par l'utilisation d'une méthode de polissage au diamant dérivée de celle de MALLIMOND (1960) ; par contre, nous verrons plus loin que l'exploitation des résultats obtenus pour déterminer la teneur en Mg des échantillons est indépendante de la méthode de polissage utilisée.

L'ilménite, rhomboédrique, est un minéral uniaxe : il s'en suit que celui des deux pouvoirs réflecteurs principaux qui correspond à la vibration ordinaire de l'onde lumineuse (R_w) est constant pour une λ donnée quelle que soit l'orientation de la section cristalline étudiée (J. CERVELLE, 1966).

Dans le cas de l'ilménite, uniaxe négatif, on trouve R_w en recherchant, par simple rotation de la platine du microscope, le pouvoir réflecteur maximum présenté par toute plage monocristalline montée en section polie, sans qu'il soit donc nécessaire d'en connaître l'orientation. Il sera fait mention, dans la suite de cette étude consacrée à la variation du pouvoir réflecteur en fonction de la composition, de ce seul pouvoir réflecteur R_w , constant pour un terme donné (et pour une longueur d'onde donnée).

TABLEAU I : COMPOSITION CHIMIQUE DES ILMENITES

$\% \text{ oxydes}$ / n°	1	2	3	7	16	21	26	29	33	34	35	3	39
TiO ₂	50,6	51	60,6	60,3	46	51,4	51,6	47	48	47,4	60,5	66,5	65,5
FeO et Fe ₂ O ₃	36	36	8	27,1	49,7	48	45,6	47,4	43,7	41,4	30	3,85	12,7
MgO	10,2	10,4	25,7	15,6	-	-	-	5,35	7,3	10	11,4	29,4	24
Cr ₂ O ₃	2,1	1,75	-	-	-	-	-	-	tr	tr	tr	-	-
MnO	-	-	-	-	3,9	4,65	3,2	0,30	0,26	0,39	-	-	-
TOTAUX	96,9	99,15	101	102	99,7	102,05	100,4	100,05	99,26	99,19	101,9	99,75	102,2

La méthode de mesure utilisée, désormais classique (ORCEL, 1935) consiste à substituer dans la microréflectométrie, dont on trouvera par ailleurs la description détaillée (C. LEVY, 1967), les échantillons inconnus à un étalon de pouvoir réflecteur connu. L'étalon était constitué par une section basale de SiC, elle-même étalonnée par rapport à un étalon international de SiC fourni par la Commission of Ore Microscopy de l'Association Internationale de Minéralogie, et dont les pouvoirs réflecteurs avaient été mesurés par une méthode absolue (BOWIE, 1967). Les mesures ont été effectuées dans l'air (objectif X 16, d'ouverture numérique 0,40) en jalonnant tous les 20nm la partie du spectre visible comprise entre 420 nm et 620 nm. La précision dans la reproductibilité des mesures était de 1 % relatif.

C) Résultats obtenus

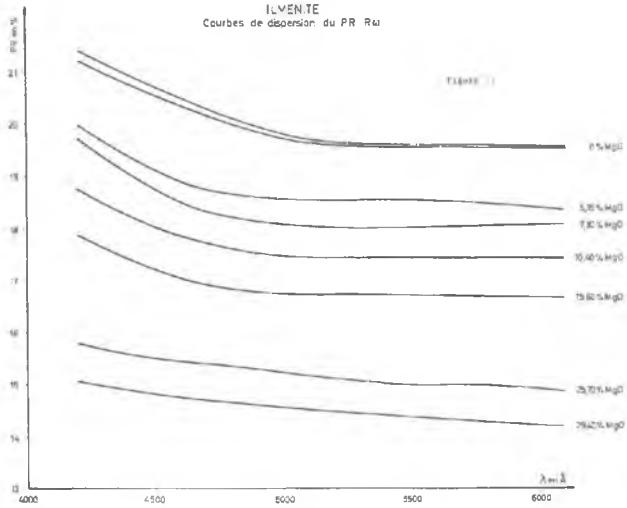
La figure 1 présente les courbes de dispersion des pouvoirs réflecteurs R_w pour des échantillons choisis parmi ceux qui ne contenaient que le fer et le magnésium comme éléments majeurs.

d) Discussion des résultats

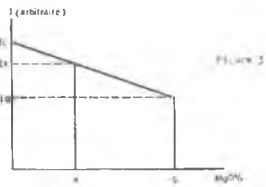
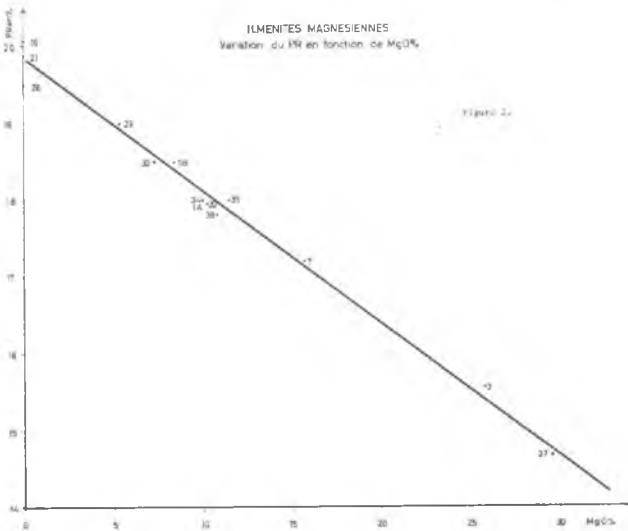
1 - La première constatation qui s'impose est qu'entre 450 et 600 nm, le pouvoir réflecteur d'une ilménite quelconque est pratiquement constant : il n'y a pas de dispersion du pouvoir réflecteur dans ce domaine de longueur d'onde qui correspond à la partie médiane du spectre visible, pour laquelle les réflectomètres sont les plus sensibles.

Puisque le pouvoir réflecteur est pratiquement égal dans toute radiation appartenant à ce domaine, il peut être indifféremment mesuré dans chacune d'entre elles ou bien dans l'ensemble de ces radiations simultanément, c'est-à-dire en "lumière blanche". La conséquence pratique importante de cette observations réside dans le fait qu'il ne sera pas nécessaire pour exploiter ces résultats, de disposer d'une source monochromatique : il suffira d'une simple source de lumière blanche.

ILMENTE
 Courbes de dispersion du PR Ru



ILMENTES MAGNÉSIENNES
 Variation du PR en fonction de MgO%



Une conséquence secondaire, non moins importante, en découle : comme l'intensité du faisceau de lumière blanche est de beaucoup supérieure à celle d'un faisceau monochromatique, le photomultiplicateur et son alimentation à haute tension pourront être remplacés par un récepteur beaucoup moins sensible et plus simple, tel qu'une cellule photoélectrique.

2 - La seconde constatation fait apparaître une diminution du pouvoir réflecteur ordinaire R_w pour une augmentation du pourcentage de magnésium entrant dans la composition de l'ilménite. R_w est de l'ordre de 14 % pour une geikielite pure $MgTiO_3$, il augmente régulièrement jusqu'à 20 % pour une crichtonite pure $FeTiO_3$. Entre ces deux termes extrêmes, la variation de R_w en fonction de MgO % est linéaire, comme le montre la figure 2.

La présence d'éléments autres que Fe^{2+} et Mg^{2+} n'entraîne pas de modifications fondamentales de cette loi : le chrome et le manganèse - immédiatement voisins du fer dans la charte périodique des éléments - ont une action équivalente à celle du fer sur les propriétés de réflexion de ces minéraux et peuvent lui être assimilés.

La conséquence de ces diverses observations est qu'il n'a pas été nécessaire, pour connaître la teneur en magnésium d'une ilménite, d'en mesurer le pouvoir réflecteur vrai par rapport à un étalon absolu. Il suffit de comparer l'intensité du faisceau réfléchi par l'échantillon inconnu à celle du faisceau réfléchi par une ilménite de composition connue. Il ne sera donc pas nécessaire de disposer d'un étalon même secondaire, de pouvoir réflecteur connu.

e) Conclusion partielle

Compte tenu de ces résultats, on pouvait donc prévoir qu'il serait possible, pour connaître la teneur en magnésium d'une ilménite, de comparer directement en lumière blanche l'intensité du faisceau réfléchi par une ilménite inconnue à l'intensité du faisceau réfléchi par une ilménite étalon, à l'aide d'une cellule photoélectrique placée sur l'oculaire d'un microscope à réflexion.

Cette possibilité a été vérifiée par des séries de mesures effectuées sur un appareillage très simple dit "magnésiomètre" dont le principe, la réalisation

et la méthode d'emploi vont être décrits ci-dessous.

II - DOSAGE RAPIDE DU MAGNESIUM DANS LES ILMÉNITES A L'AIDE DU "MAGNESIOMETRE"

a) Principe de la mesure

On a vu que la variation du pouvoir réflecteur R_w des ilménites en fonction de leur teneur en Mg est linéaire et qu'il est donc possible de substituer à la fonction $R_w = f(\text{Mg})$, la fonction $I_w = f(\text{Mg})$ qui lui est directement proportionnelle, I_w étant l'intensité du faisceau réfléchi par l'échantillon poli. Pour tracer la droite représentant cette dernière fonction, il suffit de mesurer les intensités des faisceaux respectivement réfléchis par les 2 termes extrêmes de la série crichtonite-geikielite et de porter ces valeurs sur un graphique (fig. 3) dont l'axe des ordonnées représente les intensités (en unités arbitraires) et l'axe des abscisses, les teneurs en Mg (en % pondéral de MgO).

Soit : x la teneur en MgO de l'échantillon à doser,

g la teneur en MgO de la geikielite,

I_x l'intensité du faisceau réfléchi par l'échantillon de teneur inconnue,

I_g l'intensité du faisceau réfléchi par la geikielite,

I_c l'intensité du faisceau réfléchi par la crichtonite.

On voit immédiatement que :

$$\frac{g}{g - x} = \frac{I_c - I_g}{I_x - I_g} \quad (1)$$

D'où l'on tire aisément la valeur de x :

$$x = g \left(\frac{I_c - I_x}{I_c - I_g} \right) \quad (2)$$

selon un processus analogue à celui utilisé dans la méthode de la double pesée de GAUSS.

Remarques :

1 - La fonction $I_w = f(\text{MgO})$ étant linéaire, il n'est pas nécessaire, en principe, que les échantillons de teneurs c et g représentent exactement les termes extrêmes de la série crichtonite geikielite. Il est, néanmoins, préférable qu'ils possèdent les teneurs en MgO les plus éloignées possible, de façon à ce que les valeurs expérimentales de I_c et I_g soient également les plus éloignées possible, ce qui accroît la précision obtenue dans l'établissement du rapport $\frac{I_c - I_x}{I_c - I_g}$. Par ailleurs, si la teneur en MgO de l'échantillon de crichtonite n'est pas nulle, il faut, évidemment remplacer dans la formule (1) l'expression g par $g-c$ et, l'expression de x devient plus compliquée.

2 - La relation (2) reste valable quelle que soit la pente de la droite. Autrement dit, la pente étant fonction de la sensibilité du récepteur, n'importe quelle cellule photoélectrique peut être utilisée à condition que sa réponse soit proportionnelle au flux lumineux reçu et que sa sensibilité soit suffisamment grande pour permettre d'obtenir des valeurs de I_c , I_x et I_g suffisamment écartées.

3 - L'étude des différentes causes d'erreur affectant, en général, les mesures microphotométriques, permet de conclure que, dans cette méthode simple de dosage du magnésium, leur effet est nul ou négligeable.

Certaines d'entre elles (réflexions entre l'illuminateur et l'objectif, diffraction par le diaphragme de champ) introduisent une erreur constante qui a pour effet de déplacer la droite $I_c I_g$ parallèlement à elle-même. D'autres, (diffraction par le diaphragme de mesure) introduisent, à l'inverse, une erreur proportionnelle au pouvoir réflecteur de l'échantillon qui a pour effet de modifier la pente de la droite. Ainsi qu'on l'a vu précédemment, la relation (2) reste valable dans ces deux cas.

Un troisième type d'erreur (n'intervient d'ailleurs que pour certains types d'illuminateur) est dû aux réflexions multiples entre la surface polie de l'échantillon et l'objectif : l'erreur n'est, cette fois-ci, ni constante, ni proportionnelle. Son incidence est donc réelle, mais, sans entrer ici dans

le détail des travaux effectués à son sujet par CAPDECOMME (1938), PILLER (1967) et CAYE (1970), un calcul simple permet de constater que l'erreur maximale introduite dans la détermination de la teneur en MgO peut aboutir à une surestimation de 1 % (cas d'un échantillon dont la teneur est égale à $\frac{C + g}{2}$). Cette erreur est d'ailleurs évitée dans l'emploi du magnésiomètre pour lequel un autre type d'illuminateur a été choisi.

b) Description du "magnésiomètre" (fig. 4)

La description du magnésiomètre construit au B.R.G.M. et qui a fait l'objet d'une prise de brevet (brevet n° 1 553 106) sera rapide, en raison de la simplicité de l'appareil. Son équipement de base (fig. 4) est constitué d'un microscopie-métallographique polarisant éclairé par une source blanche classique et surmonté d'une cellule photoélectrique dont la sensibilité et la linéarité ont été vérifiées. Il est accompagné d'un dispositif destiné à stabiliser la source lumineuse (qui doit rester stable pendant la durée des mesures) et surtout à permettre de lire directement, sur l'appareil de mesure gradué en conséquence, la teneur en MgO de l'échantillon à analyser.

Il est possible, en effet, de régler les différentes parties de l'appareillage de manière, que la différence des intensités des faisceaux réfléchis par la crichtonite et la geikielite ($I_c - I_g$, en unités arbitraires) s'exprime par un nombre de graduations du l'appareil de mesure, égal à la teneur en MgO de la geikielite (g en %). La relation (2) :

$$x = g \frac{I_c - I_x}{I_c - I_g}$$

devient alors simplement, si $I_c - I_g = g$:

$$x = I_c - I_x \quad (3)$$

Si on arrange, par ailleurs, grâce à un décalage d'origine, la valeur I_c à coïncider avec le zéro de l'échelle de mesure, la valeur I_x lue sur la graduation fournit immédiatement la teneur en MgO de l'échantillon analysé.

Remarque :

Pour pouvoir utiliser ce procédé extrêmement rapide, il est nécessaire que la crichtonite de référence ait une teneur nulle (ou négligeable) en MgO.

c) Mode opératoire

1 - Préparation des échantillons :

Les grains d'ilménite à analyser sont inclus dans un plastique durcissant, de façon à pouvoir être polis. Ils doivent être bien séparés au cours du montage afin de faciliter leur repérage pour la mesure. On peut utiliser n'importe quelle méthode de polissage, à condition d'appliquer la même méthode aux échantillons de référence et aux échantillons à analyser, qui doivent présenter, après polissage, le même état de surface.

2 - Etalonnage et mesure :

Les sections polies de crichtonite et de géikielite sont placées successivement sur la platine du microscope. Pour chacune d'entre elles, on cherche, par rotation de la platine la direction correspondant au pouvoir réflecteur maximum R_w , c'est-à-dire la direction pour laquelle les valeurs maximales I_c et I_g sont lues sur l'appareil de mesure.

La différence des intensités des faisceaux réfléchis par la crichtonite et la géikielite (en nombre de graduations de l'échelle de mesure) est ensuite rendue égale à la teneur en MgO (en %) de la géikielite.

Enfin, un décalage de l'échelle de l'appareil de mesure permet de faire coïncider I_c avec le zéro de cette échelle.

Il suffit alors de placer la section polie contenant les grains d'ilménite à analyser sur la platine du microscope et de chercher, par rotation de la platine, la déviation maximale de l'appareil de mesure pour chacun des grains. La graduation correspondant à chacune de ces déviations fournit directement la

teneur en MgO des grains analysés.

Remarque :

Il serait possible, en principe, d'étalonner une fois pour toutes le "magnésiomètre", mais il est préférable de répéter l'étalonnage avant toute série de mesures, le rendement de la source lumineuse (intensité, température de couleur, etc.) et la sensibilité de la cellule, pouvant varier avec le temps.

d) Précision des mesures

Une dizaine de grains d'ilménite dont la teneur en MgO avait été établie par le magnésiomètre ont été analysés à la microsonde électronique. Le tableau 2 permet de comparer les résultats obtenus par les deux méthodes.

La différence entre les teneurs établies est inférieure à 2 % en MgO ce qui permet au moins, de conclure que, compte tenu notamment des limites entre lesquelles est supposée varier la teneur en MgO des ilménites kimberlitiques (8 à 12 %), le magnésiomètre fournit une précision suffisante pour détecter ce minéral. Mais il n'est pas du tout établi que cette différence de 2 % correspond à une erreur introduite par l'emploi du magnésiomètre. Le dosage du magnésium dans les ilménites est particulièrement difficile à réaliser à la microsonde en raison des très forts coefficients de correction à apporter aux résultats expérimentaux dits "de première approximation" et la reproductibilité dans les analyses est de ± 2 % alors qu'elle est de ± 1 % pour le magnésiomètre.

Depuis la mise au point du magnésiomètre, plusieurs milliers de grains d'ilménite ont été analysés. De très nombreux contrôles ont été effectués sans qu'aucune des valeurs établies à ce jour ait pu être contestée.

e) Contrôle minéralogique

Il est bien évident que les résultats exposés ci-dessus ne sont valables que si la méthode est appliquée à des grains d'ilménite de la série crichtomite-gaikielita. Un examen visuel des grains montés en section polie, doit donc pré-

TABLEAU II : TABLEAU DE COMPARAISON DES TENEURS EN MgO DE DIFFERENTES ILMENITES, OBTENUES PAR MESURE DU PR ET A LA MICROSONDE ELECTRONIQUE.

N° échantillon	Division du Galvanomètre	% MgO \pm 1 % à partir du PR	% MgO \pm 2 % à la microsonde	Différence
Geikielite étalon	87	25,7 %	25,7 %	Etalon
23 divisions correspondant à 25,7 %				
Ilménite étalon	110	0 %	0 %	Etalon
39 A	91	21,3 %	23 %	1,7
39 B	90	22,4 %	24 %	1,6
39 C	90	22,4 %	24 %	1,6
39 D	91	21,3 %	23 %	1,7
34	101	10,1 %	10 %	0,1
1 A	100,5	10,8 %	10,2 %	0,4
1 B	102,5	8,4 %	8 %	0,4
2	100	11,2 %	10,4 %	0,8
26	110	0 %	0 %	0
7	97	14,5 %	15,6 %	1,1

céder les mesures, mais il faut se méfier des minéraux tels que la titanomagnétite, la colobotantalite, certains spinelles, etc. dont les propriétés optiques se rapprochent de celles des ilménites et que seul un œil très exercé est à même de distinguer. Des contrôles ultérieurs (par diagramme Debye-Scherrer, par exemple) sont parfois nécessaires, mais on peut ne les effectuer qu'a *posteriori* sur les grains dont les teneurs indiquent qu'ils présentent un intérêt particulier.

Il faut également vérifier (au besoin avec des objectifs à très fort grossissement) que la surface du minéral analysé (d'environ 250 microns de diamètre) ne contient pas d'exsolutions d'hématite, rutile, etc. qui fausseraient, évidemment, l'interprétation des mesures.

III - APPLICATION PRATIQUE A LA DETECTION DE L'ILMENITE MAGNÉSIEUSE DANS LES CONCENTRÉS ALLUVIONNAIRES

L'analyse des ilménites au magnésiomètre est très rapide : une quinzaine de minutes suffisent (y compris pour l'étalonnage) pour mesurer la teneur en MgO de la quinzaine de grains normalement contenus dans une section polie. Une part importante du temps est consacrée au repérage des grains (au minimum pour s'assurer que tous auront bien été analysés) et une amélioration certaine du rendement pourrait être apportée par l'emploi de grandes sections parallélépipédiques dans lesquelles les grains pourraient être alignés selon un quadrillage précis.

Mais le rendement global de l'analyse est surtout influencé (comme pour toutes les méthodes de microanalyse de minéraux) par les préparations nécessaires pour extraire du concentré alluvionnaire, avant le montage en section polie, les grains d'ilménite à analyser (séparations granulométriques, densimétriques, magnétiques, électromagnétiques, etc., attaque préalable des grains qui pourraient être éliminés en raison d'une couverture étrangère, etc.)."

Jous remercions vivement A. PARFENOFF, Chef du Laboratoire des minéraux alluvionnaires au B.R.G.M., dont l'expérience acquise depuis de nombreuses années dans l'étude des concentrés alluvionnaires nous a été précieuse.

Par ailleurs, le temps consacré à l'analyse dépend de la quantité d'ilménite recueillie après toutes les préparations et du problème posé par la prospection. Si la quantité est faible, tous les grains peuvent être analysés. Si, à l'inverse, elle est très importante, plusieurs solutions peuvent être envisagées selon que l'on cherche à détecter à coup sûr "l'ilménite magnésienne" contenue dans un concentré, même si elle y est très rare, selon que l'on considère que la présence du minéral n'est intéressante que s'il existe dans le concentré en quantité importante, ou encore selon que l'on cherche seulement à contrôler la nature de minéraux déjà sélectionnés.

La solution la plus rigoureuse consiste à analyser tous les grains recueillis ; elle peut demander beaucoup de temps, mais constitue la méthode de détection la plus sûre. Une solution plus rapide consiste à quarter l'échantillon et à en analyser les grains d'une fraction espérée représentative, mais les problèmes posés par la représentativité d'une telle fraction font que la méthode n'est sûre que pour une teneur minimale en ilménite de l'échantillon. Une troisième solution consiste à trier à vue, sous la loupe binoculaire, les grains supposés être d'ilménite magnésienne, en prenant soin d'opérer de manière très large, de façon à englober, dans le tri, même les minéraux douteux et ne pas risquer d'éliminer *a priori* des grains du minéral recherché. Cette méthode que certains jugent la plus efficace, introduit une opération subjective dans un cycle jusqu'alors objectif et transforme, quelle que soit la compétence du "trieur", la méthode de détection en une méthode de contrôle d'échantillons sélectionnés. Des variantes nombreuses à ces solutions peuvent, évidemment, être trouvées en fonction des données géologiques, des résultats déjà obtenus par la prospection, des résultats déjà acquis par d'autres méthodes telles que la géochimie, etc.

Les possibilités offertes par l'emploi du magnésiomètre dans la prospection du diamant sont évidemment utilisables dans tout autre domaine, tel que la pétrologie, la métallogénie, etc. La méthode de dosage du MgO dans des grains d'ilménite microscopiques, à partir de la connaissance des propriétés optiques quantitatives de la série crichtonita-gaikielita, s'est avérée rapide et sûre : servie par un appareillage très simple, le magnésiomètre, utilisable dans un laboratoire de terrain, elle peut être pratiquée par un personnel ne disposant pas d'une formation particulière en photométrie, ni même en microscopie.

- BIBLIOGRAPHIE -

- BARDET M. (1963) - Note int. B.R.G.M.-DT 63 B 16.
- BARDET M. (1969) - Rep. Int. B.R.G.M. 69 SGL 206 GIT.
- BOBRIEVITCH A.P. (1957) - Diamants de Sibérie - Ed. Minist. Geol. U.R.S.S. Trad. MOROSSOF.
- BOWIE S.H.U. (1967) - Sec. Int. Sum. on quant. methods... Bensheim (Germany).
- CAPDECOMME L. (1938) - Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr., 61, 5-118.
- CAYE R. (1970) - Bull. Soc. fr. Miner. Crist., sous presse.
- CERVELLE B. (1966) - Bull. B.R.G.M.
- FRANCESSON E.V. (1962) - Akad. Nauk. S.S.S.R., Sibirsk. Otdel., Geol. Geofiz., n° 6, p. 89-96, 2 fig., 2 tabl. - Trad. SIG, B.R.G.M., n° 4691, 8 p.
- HALLIMOND A.F. (1960) - Wenas Jb, Mineral, Abhdlg Dtsch., 94, 1441-1446.
- LEVY C. (1968) - Mem. B.R.G.M., n° 54.
- NIXON P.H. (1960) - Thèse, Univ. Leeds. G.B.
- ORCEL J. (1935) - Arch. Mus. nat. Hist. Nat., 12, 171-189.
- PILLER (1967) - Mineral. Mag. 36, 242-259.

ERGEBNISSE VON REFLEXIONSMESSUNGEN

O.M.FRIEDRICH und J.G.HADITSCH, (Leoben)

Derzeit wird am Institut für Mineralogie und Ge-
steinskunde der Montanistischen Hochschule Leoben ein
umfangreiches Forschungsprogramm auf den Gebieten der
Reflexionsmessung, der Mikrohärtigkeit und des Heiztisches
durchgeführt, wofür die Firma E.LEITZ (Wetzlar) die Ge-
räte in dankenswerter Weise kostenlos zur Verfügung
stellte. Im folgenden soll nun kurz über einige Ergeb-
nisse von Reflexionsmessungen berichtet werden und
zwar:

- a) Über den Einfluß des Polierverfahrens auf die
Ergebnisse der Reflexionsmessungen und über die
Möglichkeiten diese Ergebnisse durch eine ge-
eignete Auswahl und Kontrolle des Meßfeldes zu
verbessern;
- b) über die Form der Normalverteilung und die Lage
des Mittelwertes und die Abweichung dieser Da-
ten von den Reflexionswerten ausgesuchter Fel-
der und des Schrifttums;
- c) über den Einfluß der Differenz $R-R_g$ auf das Meß-
ergebnis; und
- d) über das mangelnde Sehvermögen des Beobachters
als mögliche Fehlerquelle.

Für die Messungen stand uns ein LEITZ-Mikroskop-Photometer MPV mit einer KNOTT-Elektronik und einem NORMA-Galvanometer zur Verfügung. Es wurde in allen Fällen mit dem Objektiv 16/0.40 bei 590 nm gemessen. Die Größe des Meßfeldes betrug jeweils 100 my^2 .

Folgende Minerale wurden untersucht:

- 1) Gold (Seifengold aus der Salzach, Salzburg)
- 2) Awaruit (South Fork, Smith River, California)
- 3) Platin (Seife Nischne Tagilsk)
- 4) Meteoreisen (Toluacatal, Mexiko)
- 5) Skutterudit (Bou Azzer, Marokko)
- 6) Pentlandit (Lynn Lake, Manitoba, Canada)
- 7) Fahlerz (Finstergraben, Johnsbach, Steiermark)
- 8) Hämatit (Elba)
- 9) Magnetit (Wöllmisberg, Voitsberg, Steiermark)

Erläuterung der Abbildungen:

Abbildung 1: Die Meßeinrichtung (Ortholux, MPV-Aufsatz (Leitz), Knott-Netzgerät, usw.)

Abbildung 2: Eichstandard (Glasprisma, $n_{589} = 1.8930$, $R_{L, 589} = 9.53$)

Abbildung 3: Pol-Interferenzkontrastobjektive nach FRANÇON 8/0.15, 16/0.22, 25/0.20

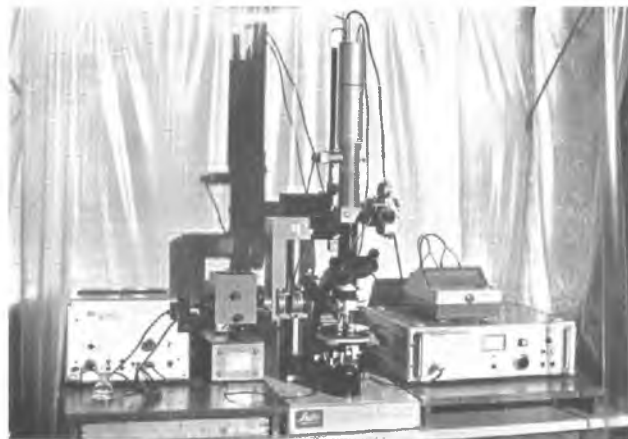


Abbildung 1
Abbildung 2

Abbildung 3

- 10) Zinkblende (Honigblende, Förolach, Kärnten)
- 11) Zinkblende (dunkle Blende vom Kulmburg bei St. Veit/Glan, Kärnten)
- 12) Chromit (Kraubath, Steiermark)

Alle Proben wurden in gleicher Weise mit Carborundum angeschliffen und nach sorgfältigem Feinschliff mit Tonerde auf Holzscheiben poliert. Die Anschliffe waren deshalb als "quasi-relieffrei" zu bezeichnen. Von jedem Mineral wurden mindestens 100 verschiedene Stellen gemessen. Die Gesamtzahl der Messungen liegt bei 1400.

Der Einfluß des Polierverfahrens, und damit der Anschliffgüte, auf die Reflexionsmessungen ist schon wiederholt dargestellt worden, zuletzt von H. KNOSP (1970). Es wurde auch schon oft auf die Vorzüge der Mikrotomie und des elektrolytischen und Elektrowisch-Polierens für die Probenvorbereitung hingewiesen. Leider können diese Methoden aber bei spröden und chemisch widerstandsfähigen Mineralen nicht angewendet werden. Der Auswahl der Meßfelder kommt daher eine besondere Bedeutung zu.

Trotz größter Vorsicht zeigte sich bei den Messungen nicht nur unter verschiedenen Körnern, sondern auch innerhalb eines Kornes selbst eine beträchtliche Streuung der Werte. Da selbstverständlich auch besonders auf die Ausrichtung

der Schliße senkrecht zur Mikroskopachse geachtet worden war, kamen als Ursache für diese Streuungen nur mehr geringe, mit den üblichen mikroskopischen Mitteln nicht mehr erfaßbare Niveauunterschiede in Betracht. Einer Anregung S.KORITNIGs (Göttingen) folgend, prüften wir die "relieffreien" Anschliffoberflächen mit Pol-Interferenzkontrastobjektiven auf ihre Güte. An solchen standen uns die FRANÇON-Objektive 8/0.15, 16/0.22 und 25/0.20 zur Verfügung. In diesen Systemen ist vor der Frontlinse der Objektive eine SAVART-Doppelplatte in geeigneter Weise montiert. Das Licht wird durch sie in zwei Strahlen gespalten. Der optimale Kontrast kann durch Drehen einer Rändelfassung und damit durch das Kippen der Platte erzielt werden. Auf diese Weise kommen Niveauunterschiede durch Farb- und Helligkeitsunterschiede wie auch durch verschiedenen graue Chagrins zum Ausdruck.

J.GAHM hat schon 1966 anhand eindrucksvoller Bilder auf diese sehr vorteilhafte Methode der Kontrastierung aufmerksam gemacht.

Nun zu den Messungen:

Das bester Ergebnis brachte das Fahlerz von Johnsbach (zum Vergleich: Abb.4): Die Messungen ergaben eine gute Übereinstimmung des Maximums (100 Messungen, 22% davon bei 32.4%RV.) mit dem Wert für das mit dem Françonobjektiv ausgewählten Meßfeld. Dieser Wert (32.4%) paßt gut zu den von MOSES (30.0 - 32.8), weniger gut zu den von BOWIE und BOWIE-TAYLOR genannten Zahlen (29.4 bzw.30.7%).

Abb. 4

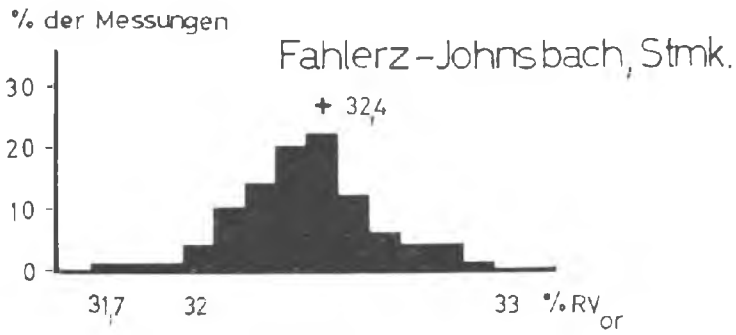
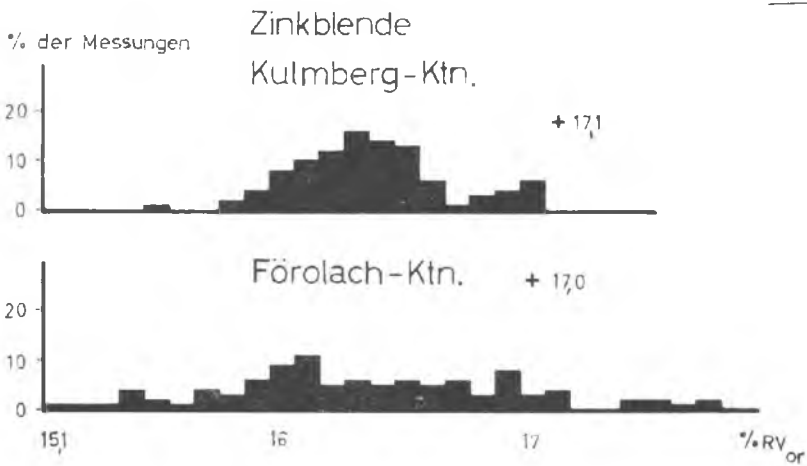


Abb. 5



Abb. 6



Die Mikrohärtigkeit des Fahlerzes wird im Schrifttum mit 351 angegeben, die Talmage-Härte mit B?

Auch Skutterudit erbrachte, allerdings nur für das geprüfte Meßfeld, ein gutes Ergebnis: Er zeigte bei 100 Messungen eine relativ gleichmäßige Verteilung der Daten und wies ein nur schwach entwickeltes Maximum (14% der Messungen) bei einem RV. von 55,0% auf. Die Messung des geprüften Feldes ergab ein RV. von 55,4% (Abb.5). Diese Werte stimmen sehr gut mit den veröffentlichten Daten überein: ORCEL gab 57,5 - 53,5% und BOWIE 55,8% an. Die Differenz unseres Wertes und des BOWIEs liegt also hier bei nur 0,4%. Hier erreichte also nur das aus einer großen Anzahl von Messungen ermittelte Maximum annähernd den Wert des mit dem Françonobjektiv ermittelten Meßfeldes. Die Mikrohärtigkeit des Skutterudits beträgt 653, die Talmage-Härte E-F.

Die beiden Zinkblenden zeitigten recht unterschiedliche und interessante Ergebnisse (Abb.6): Das Histogramm der dunklen Blende vom Kulberg weist ein deutlicher ausgeprägtes Maximum als jenes der Honigblende von Förolach auf. Bei dieser machen sich wohl (obwohl in Luft gemessen wurde und zum Unterschied von jener), wenn auch im geringem Maße in den Werten über 17% die Innenreflexe bemerkbar. Nach der Prüfung mit dem Françonobjektiv wurde für das RV. 17,0% (helle Blende), bzw. 17,1% (dunkle Blende) erhalten. Beide Werte liegen um absolut 0,8 - 0,9% über dem Maximum der Blockdiagramme. Die Werte der geprüften Felder stimmen ausgezeichnet mit den von RAMDOHR genannten Zahlen (BOWIE: 16,9%, berechnet : 17,2%) überein. Die Mi-

krohärtezahl wird für Zinkblende mit 198 angegeben.

Aus diesen Tatsachen kann der Schluß gezogen werden, daß für die erwähnten Minerale (Fahlerz, Skutterudit, Zinkblende) das Polieren mit Tonerde auf Holzscheiben bei späterer Auswahl des Meßfeldes mittels eines Interferenzkontrastobjektives genügt.

Eine interessante Eigenheit zeigte sich beim Pentlandit. 100 Messungen hatten hier nämlich ihr Maximum zwischen 50.2 und 51.5%, was gut mit den von RAMDOHR und BOWIE veröffentlichten Werten (51,52.0%) übereinstimmt (Abb.7). Der Wert für das geprüfte Feld liegt bei 55.0%, zeigt demnach eine deutliche Abweichung von rund 4%. Es entspricht in diesem Falle also das Maximum eher den bisher veröffentlichten Werten als der Wert des mit dem Interferenzkontrastobjektiv ausgesuchten Meßfeldes. Dieser merkwürdige Sonderfall wurde erst durch die Untersuchung des Platins deutbar: Aus einer vorliegenden Waschprobe von Nischne Tagilsk wurden 7 größere Körner, die mehrere Messungen erlaubten, ausgewählt ("a"- "g") und zusätzlich unter "h" eine Reihe von Messungen, die von kleineren Körnern stammen, zusammengefaßt (Abb.8).

Abb.7

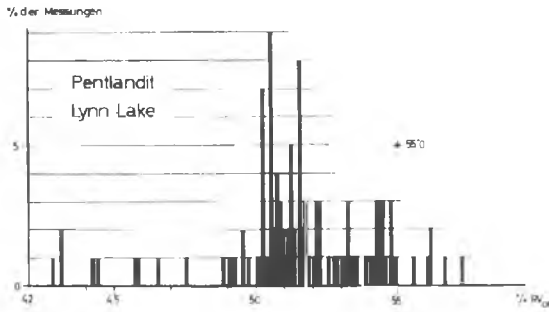


Abb.8

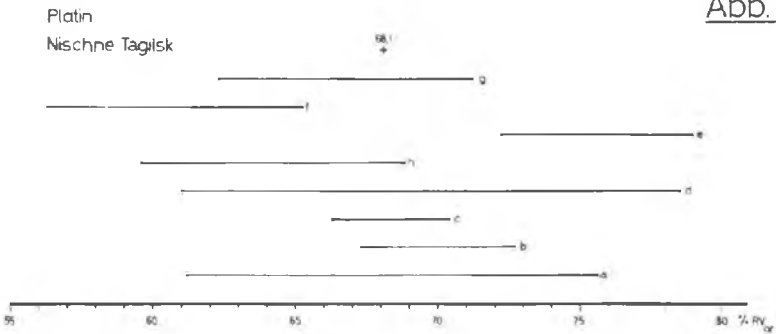


Abb.9

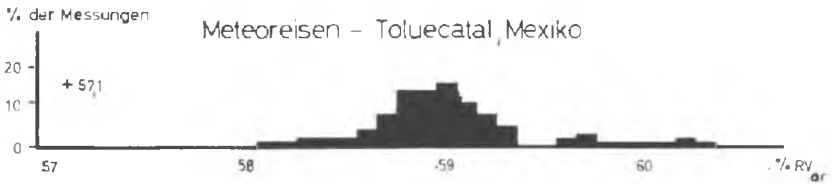


Abb.10



	Zahl der Messungen	R _{or,L} Streuung
a	30	61.2 - 75.6 %
b	30	67.3 - 72.7 %
c	30	66.3 - 70.4 %
d	31	61.0 - 78.5 %
e	20	72.2 - 78.9 %
f	7	56.3 - 65.2 %
g	12	62.3 - 71.2 %
h	68	59.6 - 68.8 %
	228	56.3 - 78.9 %

Eine mit dem Françonobjektiv ausgewählte Probe hatte ein Reflexionsvermögen von 68.1%. Die maximale Streuung beträgt hier also + 10.8% bzw. - 11.8%. Diese starke Streuung bleibt, auch wenn man geringe Niveauunterschiede, die erst mit dem Interferenzkontrastobjektiv zur Geltung kommen, in Rechnung stellt, nicht erklärlich. Sie erfährt ihre Aufklärung, wenn man nicht nur das Meßfeld selbst, sondern auch dessen unmittelbare Umgebung betrachtet. Es stellt sich nämlich bei genauer Analyse der Meßergebnisse heraus, daß alle jene Werte, die unter 64.0 und über 70.5 liegen, von Meßfeldern stammen, die weniger als eine Meßfeldbreite (10 μ m) vom nächsten Schleifkratzer oder von der nächsten Korngrenze entfernt lagen. Besonders bei kleinen Meßbereichen hat also die unmittelbare Umgebung des Meßfeldes für die Meßdaten eine große Bedeutung. Berücksichtigt man

das eben Gesagte, mißt also nur alle kratzer- und korngrößenfernen Bereiche, so verringert sich im geschilderten Fall die Streuung der Werte auf +2.4 bzw. - 4.1%. Interessanterweise, und zum Unterschied vom später noch zu besprechenden Gold, hat die Kornform anscheinend keinen großen Einfluß auf die Meßdaten, was wohl auf unterschiedliche Schleif- und Polierverhalten, wie auch auf den Mikrohärteunterschied (130 bei Platin gegenüber 51 für Gold) zurückgeführt werden darf. Die Abweichung vom Wert BOWIEs (70.0) beträgt absolut 1.9% und relativ 2.7%.

Auf den Pentlandit zurückkommend sei vermerkt, daß auch hier die niedrigsten Daten (bei 42.8%, usw.) von einem Bereich erhalten wurden, der immerhin noch die doppelte Meßfeldbreite (20 my) von einer Korngröße entfernt lag. Gegen die Grenze zu stiegen die Werte mehr oder minder gleichmäßig an, bis unmittelbar an der Korngröße in der Lichtlinie 74.7% gemessen wurden! (Diese Werte wurden in der Abbildung 8 nicht dargestellt!)

Noch ein drittes Beispiel läßt sich in diesem Zusammenhang anführen: Meteoreisen. RAMDOHR führt einen gemessenen Reflexionswert für orange von 59% und einen für Na-Licht berechneten von 56.1% an. Unsere Messungen ergaben auch ein Maximum bei 59.0% (Abb.9). Für den mit dem Fraunhoferobjektiv ausgewählten Bereich konnte aber ein Reflexionsvermögen von nur 57.1% festgestellt werden. Auch in diesem Beispiel erkennen wir den Einfluß der Korngrößen (d.h. der Nähe der SCHNEIDERHÖHN'schen Linie) auf das Meßergebnis.

Beim Awaruit zeigt sich eine ziemlich regelmäßige Verteilung der 100 Meßdaten. Wie die Abbildung 10 zeigt, tritt kein Maximum hervor. Die Messungen liegen

zwischen 62.5 und 67.2%. Die Messung eines mit dem Françonobjektiv ausgewählten Feldes ergab einen Wert von 69.0%. Leider gibt es unseres Wissen noch wenige andere Meßdaten (RAMDOHR schätzte 1960 das Reflexionsvermögen auf 75-80 %,SCHOUTEN gab 58% an).

Der Magnetit (100 Messungen, Abb. 11) hat ein ausgeprägtes Maximum zwischen 19.8 und 20.0% (insgesamt 76% der Messungen!), liegt also etwas unter dem Wert BOWIEs (20.9). Der Wert für das mit dem Françonobjektiv geprüfte Feld (20.4) kommt dem BOWIEs näher.

Die bisher dargelegten Resultate zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei allen Mineralen der Einsatz des Interferenzobjektivs vorteilhaft war und daß, wenn man von Pentlandit absieht, bei Mineralen der Mikrohärtezahlen 198 bis 653 die absoluten Abweichungen höchstens 1% und die relativen höchstens 2.4% erreichten, womit uns erwiesen scheint, daß für Minerale der oben angegebenen Härte das Polieren mit Tonerde ausreicht, sofern die Meßfelder besonders ausgesucht werden. Anders wird es, wenn man weichere oder härtere Minerale untersucht.

Als Beispiele für harte Minerale seien hier Hämatit (Mikrohärtezahl 1009, Talmage-Härte G) und Chromit (Mikrohärtezahl 1206, Talmage-Härte G+) angeführt.

Beim Hämatit handelte es sich um einen grobkristallinen Eisenglanz von Elba, der senkrecht zur optischen Achse angeschliffen wurde und der auch als Eichstandard dienen sollte. Das Ergebnis von 100 Messungen ist im Blockdiagramm (Abb. 12) dargestellt. Der Wert für das geprüfte Meßfeld beträgt

31.0%. Hier gibt es also Abweichungen zu den bisher veröffentlichten Werten von 27.2, 27.5, 27.8% (berechnet ohne Berücksichtigung von Kappa), wobei der Wert für das geprüfte Meßfeld noch stärker, und zwar nach oben, abweicht als das Maximum. Ähnliches kann vom Chromit gesagt werden: 100 Messungen hatten ihr Maximum bei 14.3% (Abb.13). Der Wert des ausgesuchten Feldes liegt bei 14.5% . RAMDOHR gibt für orange 12.5% an. Berechnet man unter Vernachlässigung von Kappa das Reflexionsvermögen für $n = 2.16$, so erhält man für R_L : 13.47%. Die Abweichung (auch hier nach oben) ist also immer noch beträchtlich.

Als Beispiel für die weichen Minerale sei hier das Gold (Mikrohärtezahl: 51) angeführt (Abb.14):

Es wurden fünf Körner gemessen. Entsprechend der Größe ermöglichten sie bei einem Meßfeld von (wie schon oben erwähnt) jeweils 100 my^2 die folgende Anzahl von Messungen und erbrachte nachstehende Streuung:

a)	32 Messungen :	63.1 - 90.4
b)	22 Messungen :	70.1 - 88.7
c)	15 Messungen :	84.1 - 89.2
d)	14 Messungen :	70.1 - 89.9
e)	17 Messungen :	54.2 - 92.1

Die stärkste Streuung wies das Korn e, ein gut gerundeter Flitter der Anisometrie (L:B) 13 auf. Die übrigen Körner waren alle \pm isometrisch und größer.

Die Messung eines mit dem Françonobjektiv ausgesuchten Meßfeldes in Korn a ergab ein RV. von 89.7, ein weiteres Korn (c) ein RV. von 90.2%. Angesichts der Silberarmut des Goldes der Hohen Tauern durfte der Reflexionswert für orange in keinem Fall 82.5% übersteigen. BOWIE bestimmte das Reflexionsvermögen

Abb.11

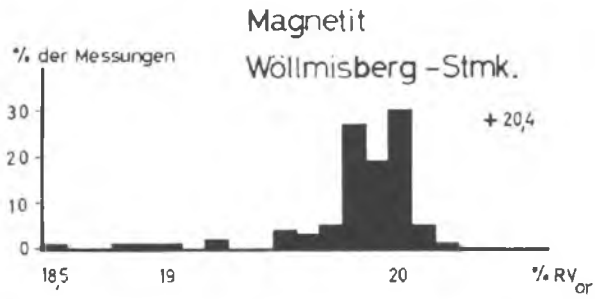


Abb.12

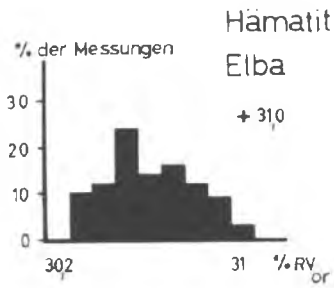


Abb.13

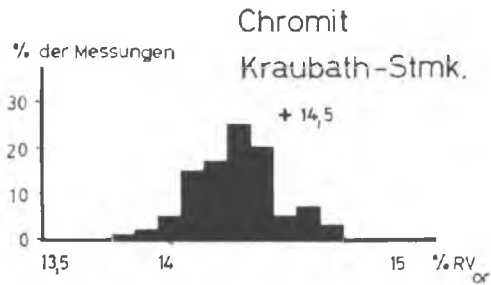
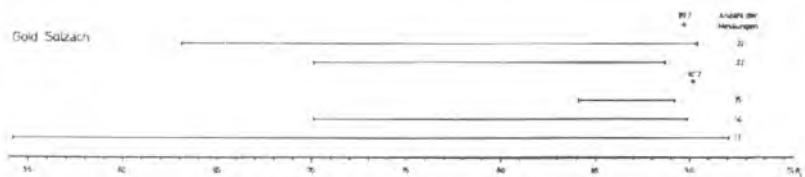


Abb.14



des Goldes mit 80.6% (nach P.RAMDOHR, 1960, p.309,310, Abb. 284). Der Fehler beträgt somit absolut mindestens 7.2 bzw. 7.7% oder, relativ, mindestens 8.7 bzw.9.3%. Der Unterschied der Reflexionswerte des Eichstandards und des Goldes liegt bei 71%. Auch hier also wieder die Abweichung nach oben. Man wäre versucht anzunehmen, daß sich beim Gold auch der hohe Unterschied zwischen dem Reflexionsvermögen des Eichstandards und dem der Probe ($R-R_s$) bemerkbar macht, und tatsächlich hat sich ja durch die Untersuchungen von H.PILLER und K.v.GEHLEN herausgestellt, daß die Genauigkeit der Bestimmung des Reflexionsvermögens von den gewählten Eichstandards abhängt. Konstruktionsbedingt wird nämlich das reflektierte Licht entsprechend seiner Intensität verschieden stark geschwächt, sodaß beispielsweise Minerale mit hohem Reflexionsvermögen nicht auf einen Eichstandard mit niedrigem RV. bezogen werden können. Aus den Ergebnissen der beiden vorgenannten Verfasser geht hervor, daß streng genommen, genaue Messungen einen Eichstandard voraussetzen, der genau dem Reflexionsvermögen der zu messenden Substanz entspricht. Auch die Untersuchungen und theoretischen Ableitungen von KORNDER (1970) gehen in dieselbe Richtung.

Wir haben unsere Messungen mit einem Glasprisma ("J11" der Fa. Leitz) mit einem RV. in Luft bei 589 nm von $R_L=9.53\%$ durchgeführt. Dementsprechend betrug beim Gold $R-R_s = 73$, beim Hämatit, je nach den Literaturwerten, zwischen 17.3 und 18.3 und beim Chromit zwischen 3.0 und rund 3.9%. Es war also anzunehmen, daß das Gold angesichts der hohen Differenz auch die stärksten absoluten und relativen Abweichungen aufweist. Die entsprechenden Zahlen (8.7-9.3% für Gold, ca.12.7% für Hämatit und 8.2 - 16.0 % für Chromit) zeigen aber ganz offensichtlich, daß dem Aus-

druck $R-R_s$ gegenüber der Oberflächengüte nur eine zweitrangige Bedeutung zukommt. Es zeigt sich also, daß bei harten wie auch besonders weichen Mineralen das Interferenzkontrastobjektiv zur Auswahl geeigneter Meßflächen nicht mehr ausreicht, daß vielmehr in diesen Fällen zu einer anderen Präparationstechnik (Mikrotomie, Polieren mit Diamant, elektrolytisches oder Elektro-wisch-Polieren) übergegangen werden muß. Zukünftigen und derzeit noch laufenden Untersuchungen muß es vorbehalten bleiben zu klären, auf wie hoch der tatsächliche Fehler der Messungen bei $R \neq R_s$ anzusetzen ist. Diese Frage ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil bisher für die Reflexionsmessungen nur eine geringe Anzahl an geeigneten Standards angeboten werden und sich daher in der Praxis immer wieder die Frage nach dem Meßfehler erhebt. Sollte sich, wie es nach unseren bisherigen Untersuchungen aussieht, herausstellen, daß die Fehler bis zu einer Differenz von $R - R_s = 46\%$ oder noch mehr kaum ins Gewicht fallen, so würde das bedeuten, daß man für die Reflexionsmessungen mit tatsächlich nur zwei Eichsubstanzen (für die höheren Reflexionswerte etwa mit Rhodium oder Wolframcarbid) auskommen würde.

Schließlich sei noch auf eine Fehlerquelle hingewiesen: Es ist für die Reflexionsmessung bekanntlich unbedingt erforderlich, daß die zu messende Stelle scharf eingestellt wird. Dies setzt aber die "Normal-sichtigkeit" des Beobachters voraus. Versuchsreihen in unserem Institut, die aber noch nicht abgeschlossen sind, haben für Personen mit geschwächtem Sehvermögen beträchtliche Meßfehler ergeben. Es ist noch verfrüht darüber abschließend zu berichten. Die endgülti-

gen Ergebnisse werden an anderer Stelle bekannt gemacht werden. Jedenfalls sei jetzt schon vorweggenommen, daß bei einer bestimmten Phase mit einem R_L (590 nm) von 68.0%, im Bereich der landläufigen Kurz- und Weitsichtigkeit (ohne Berücksichtigung einer allfälligen Geräte-Myopie) absolute Fehler bis zu 2.5%, entsprechend einem relativen Fehler von bis zu 3.6%, auftreten können. Die von uns erhaltenen Kurven fordern, zumindest nach unseren bisherigen Ergebnissen, eine vom Beobachter unabhängige Scharfeinstellung, um genauere, "objektivere" Meßdaten erzielen zu können.

Zusammenfassung:

H.PILLER und K.v.GEHLEN bewiesen für Reflexionsmessungen eine Abhängigkeit vom Unterschied des Reflexionsvermögens der Probe und des Eichstandards, d. h. mit anderen Worten, daß exakte Ergebnisse eigentlich nur dann möglich sind, wenn das R gleich dem R_s ist. Da bisher für alle Meßbereiche geeignete Eichsubstanzen noch nicht zur Verfügung stehen, wurde versucht, die Meßfehler für verschiedene Minerale (Gold, Pentlandit, Zinkblende, Fahlerz, Skutterudit, Magnetit, Chromit, Hämatit u.a.) in Bezug auf eine bestimmte Wellenlänge (590 nm) und einen Eichstandard (311 der Firma E.Leitz: $R_L = 9.53\%$) festzustellen.

Die gemessenen Ausschnitte wurden dabei stets mit dem Interferenzkontrastobjektiv nach FRANÇON kontrolliert. Dabei ergab sich für die Messungen verschiedener Minerale mit bestimmten Schleif- und Poliereigenschaften die unabdingbare Forderung nach derartigen Kontrollen.

Außerdem werden Angaben über den Einfluß der Sektüchtigkeit des Beobachters auf die Meßergebnisse gemacht.

Ausgewähltes Schrifttum:

- BOWIE, H. S. U.-K. TAYLOR: A system of ore identification.-
Atom. Energ. Confer., Genova, A/Conf. 15/P/42,
1958.
- GAHM, J.: Ein neuer Mikrohärteprüfer.-Zeitschrift für Infor-
mation.- 1966, 62, :120- 127.
- KNOSP, H.: Die Anwendung der Mikroreflexionsmessung in
der Metallographie.-Archiv f. Lagerstätten-
forschung in den Ostalpen, 10, 1970: 1- 22.
- KORNDER, Fr.: Der Einfluß des Strahlenteilers auf mikro-
photometrische Reflexionsmessungen.-Archiv
f. Lagerstättenforschung in den Ostalpen, 10,
1970: 93 - 101.
- PILLER, H.-K. v. GEHLEN: On Errors of Reflectivity Measure-
ments and of Calculations of Refractive In-
dex n and Absorption Coefficient k .-Am.
Min., 49, 1964: 867 -882.
- RAMDOHR, P.: Die Erzminerale und ihre Verwachsungen.-
Akademie-Verlag, Berlin, 1960, 1089p.
- SCHOUTEN, C.: Determination Tables for Ore Microscopy.-
Elsevier Publ. Comp., Amsterdam-New York,
1962, 242p.

DETERMINATION DE L'INDICE DE REFRACTION
DES MINERAUX TRANSPARENTS. A PARTIR DE LA MESURE
DE LEUR POUVOIR REFLECTEUR

par

René GAYE
B.R.G.M. - FRANCE

et

Dr. Karl MEDENBACH
Société LEITZ - ALLEMAGNE Fédérale.

L'étude des fonctions de Fresnel (Cf. publication du Dr. KORNDER), montre l'importance de l'erreur couramment commise lorsque, employant un microscope polarisant à réflexion, équipé d'un illuminateur à prisme, on néglige de tenir compte de l'angle d'incidence. En fait, on doit considérer que cette erreur n'est pas une erreur de mesure à proprement parler, mais plutôt, une erreur d'interprétation, puisqu'on applique, pour des flux réfléchis sous une incidence oblique, des formules relatives à l'incidence normale.

On peut se demander pourquoi cette erreur, bien connue par les travaux de Berch en 1934 et de Capdecamme en 1937, reste toujours négligée ?

Il y a plusieurs raisons ; on doit, tout d'abord remarquer, qu'il y a 40 ans, le manque de sensibilité et de fidélité des photomètres, autorisait les expérimentateurs à négliger de nombreuses causes d'erreurs et celle-ci plus que toutes les autres, car le microscope classique était alors équipé d'un illuminateur à lame, pour lequel, à condition que l'ouverture numérique du faisceau incident ne soit pas trop grande ($< 0,65$), on avait toujours une incidence moyenne, assimilable à l'incidence normale. Depuis cette époque, on utilise généralement des illuminateurs à prisme, mais l'habitude de cette assimilation a été conservée.

Ensuite, il faut reconnaître, que les formules relatives à l'incidence normale sont beaucoup plus faciles à appliquer que les formules relatives à l'incidence oblique, et, par exemple, le calcul de n et X_1 pour les minéraux opaques, à partir de 2 mesures, dans l'air et dans l'huile, rebuiterait bien des chercheurs, si l'on devait tenir compte d'un angle d'incidence différent de zéro degré.

Pour ces raisons, les valeurs obtenues, avec un microscope équipé d'un illuminateur à prisme, sont souvent entachées d'une certaine erreur, d'autant plus importante que l'ouverture numérique de l'objectif utilisé est élevée.

EMPLOI DE L'ILLUMINATEUR A PRISME.

Pour obtenir des valeurs de pouvoirs réflecteurs, sous l'incidence normale, lorsqu'on utilise un tel illuminateur, il faut envisager deux possibilités :

1°) L'importance de l'angle d'incidence peut-être réduite, en déplaçant verticalement le diaphragme d'ouverture de l'illuminateur, de manière à ce que le faisceau incident forme avec la normale à la préparation un angle voisin de zéro degré. Mais cet angle ne peut jamais être nul, surtout pour les grossissements élevés et cette approximation n'est plus valable lorsque le pouvoir réflecteur des échantillons mesurés est très éloigné de celui de l'étalon. (C'est le cas des métaux, mesurés à partir de l'étalon international Si C).

Photos I et II. Diaphragme d'ouverture placé le plus près possible de l'axe vertical du microscope. Bien que faible (27°), l'angle que forme le rayon moyen du faisceau incident, avec la normale à la préparation, n'est pas nul.

Photo III. A partir de 0° , R_{\perp} et R_{\parallel} divergent; leur moyenne arithmétique reste égale à $R_i = 0^\circ$, si $i < 25^\circ$

$$R_i = 0^\circ = \frac{R_{\perp} + R_{\parallel}}{2}$$



Objektiv 44/0,65
 Aperturblende:
 $\sin i : 0,05 - 0,25$
 $i : 3^\circ - 15^\circ$

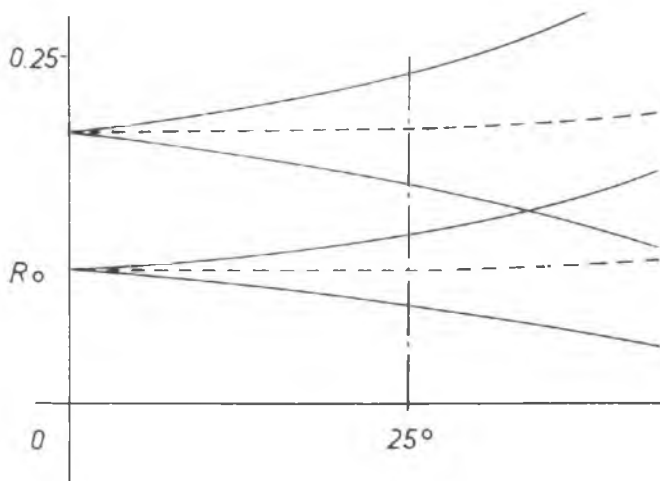


Photo I

Photo II

Photo III

2°) La valeur du pouvoir réflecteur sous l'incidence normale, peut être déterminée par le calcul, à partir des 2 mesures R_{\perp} et R_{\parallel} .

En effet, l'étude des fonctions de Fresnel montre que, jusqu'à des incidences voisines de 25°, la moyenne des 2 fonctions principales est égale à la valeur du pouvoir réflecteur sous l'incidence normale. (photo III).

Cette seconde solution est agréable, car elle écarte toute ambiguïté quant à la valeur de l'angle d'incidence. Elle a pour seul inconvénient de multiplier par 2 le nombre de mesures. Toutefois, nous l'appliquons et la préconisons pour l'étude des minéraux opaques.

APPLICATION AUX MINÉRAUX TRANSPARENTS.

Si on compulse les données de la littérature depuis 40 ans, on se rend compte que les travaux portant sur l'étude par réflexion des minéraux transparents sont rares et que les quelques résultats qui ont été publiés, relativement à cette catégorie de minéraux étaient parfois, tellement aberrants qu'ils ont donné lieu à de vives critiques, dont l'effet a été de discréditer, pendant un certain temps, et notamment dans l'esprit des pétrographes, la méthode de mesure des pouvoirs réflecteurs.

Pourtant, les cas où elle aurait rendu service sont nombreux, car on sait que la connaissance de l'indice de réfraction des minéraux transparents est une donnée importante, dont on doit souvent se priver quand les méthodes classiques ne sont pas applicables. La méthode du liseré de Becke ou même du contraste de phase exigent toujours que le grain ou les grains à étudier soient extraits de leur support, et cette extraction est généralement impossible, lorsque ces grains sont de dimensions inférieures à 50 microns.

En outre, ces méthodes sont inapplicables pour des indices supérieurs à 2 et les données que l'on possède sur ces minéraux ont été établies par la méthode du prisme, c'est-à-dire sur des cristaux de très grandes dimensions.

C'est pourquoi nous avons pensé que la mesure des pouvoirs réflecteurs ne devait pas rester l'instrument d'étude exclusif des minéraux opaques et nous avons recherché les conditions d'application de la microréflexométrie, permettant d'accéder à l'étude particulière des minéraux transparents.

La première cause d'erreur qui apparaît, est due aux réflexions sur la face inférieure du cristal transparent. En réalité, cette réflexion est parfois incomplète, selon l'état de rugosité de la face inférieure, mais, quelle que soit son importance, on doit rechercher les conditions pour lesquelles on ne la mesure pas.

En lame mince, cette réflexion existe toujours, pour des rayons atteignant la préparation sous l'incidence normale.

En section polie, et toujours sous l'incidence normale, elle dépend de l'épaisseur du cristal mesuré et du profil de sa face inférieure; elle peut être plus ou moins importante, exceptionnellement nulle, mais la mesure du flux réfléchi, dans ces conditions, reste toujours aléatoire.

De ces observations, on peut conclure que l'illuminateur à lame, dont la principale caractéristique consiste à envoyer son faisceau perpendiculairement à la préparation est inutilisable pour la mesure du pouvoir réflecteur des minéraux transparents.

Lorsqu'on emploie un illuminateur à prisme, le faisceau incident ne peut pas être perpendiculaire à la préparation. L'angle d'incidence est plus ou moins grand, selon le réglage vertical du diaphragme d'ouverture et selon l'ouverture numérique des objectifs.

Nous avons recherché expérimentalement, quelle doit être la valeur minimale de cet angle, pour que, sous l'épaisseur pétrographique de 30 microns, on n'ait aucune chance de mesurer tout en partie, du flux réfléchi par la seconde face, lorsque la mise au point étant faite sur la face supérieure de la préparation, on délimite, par le diaphragme de champ de l'illuminateur, une surface de mesure, de 10 microns de diamètre : L'expérience montre et le calcul confirme, qu'il n'est pas possible d'éviter la réflexion due à la seconde face, lorsque l'angle d'incidence est inférieur à 20°.

Cette limite inférieure de 20°, permet de déterminer le choix des objectifs et le réglage du diaphragme d'ouverture de l'illuminateur.

Il est évident que la lame mince ne doit pas être munie d'un couvre-objet, et qu'elle doit être polie. Cette opération est souvent délicate, et toutes les fois où cela est possible, il est préférable de travailler sur sections polies.

Il est intéressant de remarquer que cet angle de 20° peut être facilement obtenu, sur un microscope classique, en employant un objectif 44/0,65, qui permet, sans qu'il soit besoin de faire usage d'un grossissement intermédiaire élevé, de délimiter des plages de mesures, d'un diamètre voisin de 10 microns.

La valeur de l'angle d'incidence varie avec le microscope et doit être mesurée une fois pour toutes, pour chaque objectif; la position du diaphragme d'ouverture doit être repérée avec soin et son dérèglement éventuel nécessite une nouvelle mesure de l'angle d'incidence.

Pour mesurer cet angle, on peut, soit faire usage d'un apertomètre, soit mesurer sur une photographie, l'image du faisceau se propageant dans un prisme opale diffusant. Dans ce dernier cas on mesure l'angle de réfraction, pour un objectif à sec, ou l'angle d'incidence, pour un objectif à immersion, à condition que l'indice de l'huile soit égal à l'indice du prisme.

On peut également mesurer le déplacement latéral de l'impact du faisceau incident sur une feuille de papier disposée sur la platine du microscope, lorsqu'on déplace verticalement cette dernière. Un simple calcul trigonométrique permet alors de calculer l'angle d'incidence.

Lorsque cet angle est connu, il n'est plus nécessaire, pour déterminer l'indice de réfraction d'un minéral transparent à partir de la mesure de son pouvoir réflecteur, de faire, comme pour les minéraux opaques, la moyenne de 2 mesures pour les 2 orientations principales du polariseur.

En effet, les relations combinées de Fresnel et de Descartes, nous permettent de déterminer \bar{n} , directement, lorsqu'on connaît i d'une part et l'orientation du plan de vibration par rapport au plan d'incidence, d'autre part.

$$R = \left\{ - \frac{n \cos r - \cos i}{n \cos r + \cos i} \right\}^2 \quad \text{et} \quad \bar{n} = \left\{ - \frac{n \cos i - \cos r}{n \cos i + \cos r} \right\}^2$$

Il suffit de tracer graphiquement, pour i donné, les 2 fonctions $R = f(n)$ et $\bar{n} = f(n)$, pour déterminer rapidement, moyennant une échelle convenable, l'indice de réfraction, avec une précision graphique de 1 unité de la 3^e décimale, à partir de l'une ou l'autre, des valeurs R_1 ou \bar{n} .

Toutefois, le raisonnement précédent s'appuie sur l'hypothèse d'un faisceau incident assimilé à un rayon théorique. Pratiquement, le faisceau incident est un cône, dont l'angle au sommet est fonction du diamètre du diaphragme d'ouverture. Il est bien évident que les formules de Fresnel seront d'autant mieux appliquées que l'angle de ce cône sera petit ce qui implique que le diaphragme d'ouverture ait le plus petit diamètre possible.

D'autre part, et notamment lors de comparaisons dans l'huile et dans l'air, il faut, pour rester rigoureux, que l'angle des faisceaux issus de différents objectifs soit identique, malgré les ouvertures numériques différentes des objectifs utilisés.

On doit donc mesurer et apparier l'angle d'ouverture des faisceaux à l'aide de l'apertomètre (photo I et IV).

Photos IV et V. Le diaphragme de mesure a été écarté de l'axe vertical du microscope. L'angle que forme le rayon moyen avec la normale à la préparation est voisin de 30° , c'est-à-dire plus grand que la limite inférieure définie ci-dessus.



Objektiv 44/0,65

Aperturblende :

$\sin i : 0,4 - 0,6$

$i : 24^{\circ} - 37^{\circ}$

Photo IV



Photo V

TABLEAU I

	R mesuré en %	n calculé Na	n publié Na	R calculé	A n absolu
Fluorine	3,84	1,430	1,430	3,84	0
Quartz no	5,63	1,541	1,544	5,68	- 0,003
Calcite no	7,27	1,660	1,658	7,32	+ 0,002
Enlytite	13,16	2,02	2,05	13,64	- 0,03
Sanarwantite	13,89	2,065	2,085	14,22	- 0,02
Blende	18,36	2,35	2,37	18,66	- 0,02
Rutile no	22,04	2,597	2,609	22,22	- 0,012
Honorite	23,25	2,68	2,69	23,40	- 0,01
Alabandine	23,84	2,72	2,70	23,56	+ 0,02
Cuprite	25,86	2,87	2,85	25,60	+ 0,02

Valeurs de n, calculées pour quelques minéraux à partir de la mesure de $R_1 = 22^\circ$ (objectif 44/0,65).

RESULTATS.

Le tableau ci-dessus présente les résultats obtenus, tout d'abord, sur une série de minéraux dont l'indice, relativement peu élevé, aurait pu être déterminé par la méthode classique du liseré de Becke. On voit que pour ces minéraux d'indice moyen, l'imprécision n'affecte que la 3^e. décimale, alors que pour fixer les idées, l'erreur faite sur la fluorine (n = 1,430), en ne tenant pas compte de l'angle d'incidence, serait, selon l'orientation

du plan de polarisation, de l'ordre de 7 unités de la 2^e. décimale, si l'on ne tenait pas compte de l'angle d'incidence égal à 22°, que nous avons choisi.

En ce qui concerne les minéraux d'indice supérieur à 2, l'imprécision est de ± 2 unités de la 2^e. décimale, par rapport aux données de la littérature.

Ces divergences peuvent s'expliquer par le fait que la composition chimique des espèces, dont les valeurs publiées ont été déterminées par la méthode du prisme, peut ne pas être rigoureusement identique à celle des échantillons que nous avons mesurés. On peut ainsi envisager une erreur due à l'état de Surface, parfois imparfait, surtout dans le cas des minéraux tendres, et aussi une certaine imprécision due notamment à l'électronique qui limite encore partiellement la précision des mesures photométriques.

CONCLUSIONS.

Pour relativement imprécis qu'ils puissent paraître, encore que notre précision soit généralement suffisante pour les déterminations pétrographiques courantes, il nous a semblé intéressant de mentionner ces résultats.

Grâce aux pouvoirs réflecteurs, nous pouvons aujourd'hui, déterminer l'indice de réfraction d'un minéral transparent, isolé ou disséminé dans un agrégat de roche ou de minéral, lorsque ses dimensions sont trop faibles pour qu'on puisse l'extraire en vue d'appliquer la méthode classique du liseré de Becke. La méthode est, en outre applicable, quelle que soit la valeur de l'indice, ce qui nous permet d'affronter l'étude des minéraux d'indice supérieur à 2.

Ainsi, la microréflectométrie, par l'application rigoureuse des formules de Fresnel, nous permet de fournir une donnée supplémentaire pour l'identification des constituants des roches et des minerais.

ZUSAMMENFASSUNGEN

H. KNOSP

THE APPLICATION OF REFLECTANCE MEASUREMENTS IN METALLOGRAPHY

The fields of application of microreflectance measurements in metallography are shortly outlined. After the description of a microscope photometer the most important applications - the examination of surface properties, the determination of concentrations in mixed crystals and the determination of optical constants - are illustrated.

The quality of the surface is influenced by different polishing methods in a different manner. The highest reflectances of gold and copper are obtained when these materials are polished electrolytically and cut with a microtome.

The reflectances of mixed crystals often do not vary linearly with the concentrations. It is demonstrated by means of the spectral reflectance curves of the

mixed crystals TiN-TiC and ZrN-ZrC that the determination of the concentration by reflectance measurements only is possible when two wavelenghts are used.

The knowledge of the optical constants allows extensive examinations of the optical properties of metals and alloys. From the optical constants of the alloys of the hard material systems Ti-TiN-TiC and Zr-ZrN-ZrC which were determined by using the interference-layer technique the number of free electrons have been calculated. These give informations on the structural properties of the electrons and of the bondings in hard materials when they are plotted against the concentration of valence electrons.

L'UTILISATION DE LA MICROREFLECTOMETRIE EN METALLOGRAPHIE

L'auteur décrit brièvement les possibilités d'utilisation de la microrélectométrie en métallographie. Après descriptier d'un microphotomètre, il aborde plus en détail les applications les plus importantes: l'investigation des propriétés de surface, la détermination de la concentration dans des cristaux mixtes et la mesure des constantes optiques.

L'état de surface est influencé à un degré varié par différentes méthodes de polissage. Dans l'or et le cuivre le polissage électrolytique et la coupe au mi-

crotome donnent le pouvoir réflecteur maximum.

La détermination de la concentration dans des cristaux mixtes ne donne fréquemment pas une dépendance linéaire du pouvoir réflecteur de la concentration. A l'aide des spectres de réflexion des cristaux mixtes TiN-TiC et ZrN-ZrC il est nettement montré que seule la mesure du pouvoir réflecteur à au moins deux longueurs d'ondes différentes permet de déterminer la concentration.

La connaissance des constantes optiques autorise l'étude approfondie des propriétés optiques de métaux et d'alliages. A l'aide des constantes optiques déterminées par la méthode des couches d'interférence sur des alliages des systèmes Ti-TiN-TiC et Zr-ZrN-ZrC, on peut calculer le nombre des électrons libres. Appliqués en fonction de la concentration en électrons de valence, elles informent sur les structures des électrons et les états de liaison dans des alliages durs.

R. ELÖCH - K. SWOBODA

EXAMINATION OF SLAG INCLUSIONS IN STEEL BY ELECTRON
PROBE MICRO ANALYSIS

It is pointed to the influence of slag inclusions on the properties of steel and to the possibilities of identifying the inclusions.

The quantitative analysis of micro slags in situ was possible only by means of the microprobe analysis. But there are still some problems causing difficulties. These are the preparation of polished sections and sometimes the necessity of coating the specimen in order to avoid disturbing charges; furthermore, the limited spatial resolution resulting from the scattering of electrons in the solid body and the fact that during point analyses the points to be analyzed are to be localized several times under the electron beam and that accuracy of positioning is in practice not better than 2 μ m.

When using older instruments there is also the problem that the elements B to F cannot be determined. It is also disturbing that oxygen cannot be determined and this is specially important when the inclusions contain elements in different stages of oxydations.

However, the demands set with respect to the accuracy of the analyses are not very high because a semi-quantitative analysis is mostly sufficient for specifying the type of the inclusion.

The information content that can be obtained by the microprobe analysis of micro slags is demonstrated by the slag inclusions in different steel alloys and in a ferritic welding material.

ETUDE D'INCLUSIONS DE SCORIES DANS L'ACIER AU MOYEN DE LA MICROANALYSE A FAISCEAU ELECTRONIQUE

L'auteur examine l'influence exercée par les inclusions de scories sur les propriétés de l'acier et les possibilités de leur identification.

L'analyse quantitative de microscories in situ n'a été possible qu'avec la microanalyse à faisceau électronique. Il se pose, toutefois, une série de problèmes susceptibles d'entraîner des difficultés. Parmi d'autres, la confection correcte de la coupe, et dans certains cas la nécessité de vaporiser l'échantillon pour éviter les charges statiques perturbatrices, le pouvoir de résolution limité dans l'espace au cours de l'analyse comme conséquence de la dispersion des électrons dans le corps solide, et dans les analyses ponctuelles, le fait que le point à analyser doit être mis plusieurs fois sous le faisceau électronique, la précision du réglage possible dans la pratique ne dépassant guère $2 \mu\text{m}$.

L'utilisation d'appareils plus anciens pose, d'autre part, le problème que les éléments B à F ne sont pas dé-

terminables. L'impossibilité de pouvoir déterminer l'oxygène est particulièrement gênant dans le cas d'inclusions de systèmes d'oxyde complexes, si les inclusions comprennent des éléments susceptibles de se former à différentes phases de l'oxydation.

La précision de l'analyse n'est pas nécessairement très grande, car une analyse semi-quantitative est en général suffisante pour caractériser le type des inclusions.

Les inclusions de scories dans différents alliages d'acier et dans un métal déposé ferritique résistant à la chaleur sont présentées pour illustrer les résultats obtenus avec la microanalyse à faisceau électronique dans l'examen de microscories.

J. GAHM

SYSTEMATIC ERRORS OF MICRO INDENTATION MEASUREMENTS

The different definitions of hardness are compared with each other and it is pointed out that the hardness number of the COM has a certain special meaning.

When discussing the systematic errors certain demands in respect to the wavelenght, to the N.A. of the objective and of the illumination, to the system of indentation and to the definition of the diagonal must be fulfilled. The influence of the velocity of the indentation, of the time of indentation, of percussions, of adjusting the polished section, of the anisotropism and of several other manipulations are investigated. It is necessary to agree on certain standard procedures.

ERREURS SYSTEMATIQUES DANS LES MICROSLEROMETRIES

L'auteur compare différentes définitions de la dureté, et montre que "l'indice de dureté" de la "Commission on ore microscopy" possède une certaine indépendance, de sorte que ce chiffre doit être désigné spécialement.

La discussion des erreurs systématiques soulève certains impératifs concernant la longueur d'onde, l'ouverture de l'objectif et de l'éclairage, le système transmetteur de charge et la définition de la diagonale. L'influence de la vitesse de charge, du temps d'exposition, des vibrations, du réglage de la coupe polie, du comportement anisotropique et des critères du réglage optique est étudiée. Pour obtenir des valeurs relatives reproductibles, ces grandeurs devraient aussi répondre à certaines prescriptions élaborées.

H.E. BÜHLER

THE DETERMINATION OF OPTICAL CONSTANTS BY MICRO
REFLECTANCE MEASUREMENTS AND USING THE INTERFER-
ENCE-LAYER TECHNIQUE

This paper describes the possibility of using the interference-layer technique after Pepperhoff for the determination of the optical constants such as refractive index and absorption coefficient. The mathematical basis of the procedure and the reproducibility of the measured values in respect to instrumental and preparative influences is treated.

It is found that the influence of the quality of the surface is the most important source of error in reflectance measurements specially of metallic systems.

The optical constants of different metallic and nonmetallic complex systems which have been obtained by this method until now are communicated.

Furthermore the possibilities of using the knowledge of the optical constants which have been obtained by this method for identifying phases are demonstrated. By selecting different materials for coating, the bright-dark contrast between different phases can be varied as desired. In addition, the phase angle and consequently the interference colour of objects of individual phases can be controlled by varying the refractive index of the coating.

The materials used for coating and having refractive indices between 1.3 and 3.5 are communicated.

LA DETERMINATION DE CONSTANTES OPTIQUES PAR MICRO-
REFLECTOMETRIE A L'AIDE DE LA TECHNIQUE DES COUCHES
D'INTERFERENCE

L'auteur décrit les possibilités de la technique des couches d'interférence d'après Pepperhoff pour déterminer l'indice de réfraction et les coefficients d'absorption optiques constants. A côté du traitement mathématique de l'optique du procédé, l'auteur pose la question de la reproduction des grandeurs mesurées en abordant le problème de l'appareillage et de la préparation.

Il s'avère que l'influence de l'état de surface constitue la source d'erreur principale dans les micro-réflexométries, particulièrement dans les systèmes métalliques.

Présentation des constantes optiques des différents systèmes à plusieurs constituants métalliques et non métalliques qui ont été déterminées à l'aide du procédé.

En outre, il montre les applications pratiques possibles en microscopie par réflexion, les constantes optiques étant connues, du procédé des couches d'interférence pour identifier les phases. Un choix adéquat des matériaux stratifiés permet de modifier à volonté le contraste clair-obscur entre les différentes phases. Par la modification de l'indice de réfraction de la couche vaporisée on peut aussi choisir la phase et, de ce fait, la couleur d'interférence des différents objets de phase.

Les matériaux stratifiés disponibles entre les indices de réfraction de 1.3 et 3.5 sont indiqués.

H. MEIXNER

OBSERVATIONS ON POLISHED SURFACES AS TO VARIOUS METASOMATOSES IN AUSTRIAN DEPOSITS OF CARBONATED IRON ORES

Of the two main types of Austrian iron spar deposits (the Styrian Ore Mountain = Erzberg or the Erzberg at Hüttenberg), the latter is particularly suited for optical observations on polished surfaces of metasomatoses, the here initial materials were high-crystalline minerals, partly quartz, graphite and marbles of the variscic old crystalline of the "Saualpe" containing silicates. Due to addition of Mg- and Fe- solutions during the alpidic era the calcite of the marbles was partly transformed into dolomite/ankerite or/ and iron spar (siderite up to sideroplesite), the accessory minerals of the marble remaining partly unchanged as relics in the ores, partly suffering characteristic changes (muscovite, phlogopite, tremolite, graphite, partly also quartz as relics; titanite in anatas + quartz pseudomorphosed, scapolite decomposed). After the addition of Fe at Hüttenberg (and e.g. also at Oberzeiring), there came an addition of Ba, which also caused metasomatic effects at times. Due to the quoted relics it was possible at Hüttenberg to prove locally not at all unimportant "Cölestin" and gypsite metasomatoses, as well as relevant cleft fillings.

The investigation of polished surfaces proved of special interest in the border areas between mineralogically different carbonate minerals allo-

wing the determination of the direction taken by the metasomatose in question. The find of recalcitisations, also discovered in the samples from the Styrian "Erzberg", reached such local extensions at Hüttenberg, that parts of the deposits were found to be no longer workable. As final result of our investigations it was found that metasomatic shifts had occurred in both directions in accordance with the unknown P-T-X-conditions, i. e. between the participating carbonates calcite, siderite/sideroplesite, ankerite/Fe-containing dolomite. For our iron spar deposit this is a parallel case to the re-dolomitisations and recalcitisations in spar magnesite deposits observed by F. ANGEL and F. TROJER.

OBSERVATIONS SUR ÉCHANTILLONS POLIS DE DIFFÉRENTES
METASOMATOSSES DANS DES GISEMENTS AUTRICHIENS DE MINÉ-
RAIS DE FER À CARBONATE

Sur les deux principaux types de gisements autrichiens de sidérose (Steir. Erzberg et Hüttenberger Erzberg), le dernier se prête tout particulièrement à l'étude optique de la métasomatose sur échantillon poli. Nous avons examiné des marbres hautement cristallins de la vieille roche cristalline varisque de la Saualpe qui contient en partie du quartz, du graphite et différents silicates. L'apport de solutions de Mg et Fe à l'époque alpidique a transformé la calcite des marbres partiellement en dolomite/ankérite ou/et sidérose (sidérose à sideroplésite), les minéraux accessoires du marbre restant en partie inchangés dans les minéraux, sous forme de reliques, ou subissaient, en partie, des changements caractéristiques (muscovite, phlogopite, tremolite, graphite,

partiellement aussi quartz comme reliques; titanite en anatase + quartz pseudomorphosé, scapolithe décomposé). L'apport de Fe était suivi à Hüttenberg (et par exemple aussi à Oberzeiring) d'un apport de Ba, qui a aussi provoqué parfois des activités métasomatiques. Dans la Hüttenberger Erzberg, ces reliques ont permis de mettre localement en évidence des métasomatoses relativement importantes de coelestine et de gypse, à côté de remplissages de diacrase correspondants.

L'étude d'échantillons polis provenant de zones limitrophes entre des minéraux à carbonate, présentant des différences chimio-minéralogiques, avec constatation de l'évolution du sens de la métasomatose, s'avérait d'un intérêt particulier. Un résultat surprenant fut la découverte de recalcitisation, qui ont été observées aussi sur des échantillons de la Steirische Erzberg, et qui, à Hüttenberg, atteignent localement une importance telle que certaines parties du gisement deviennent inexploitable. Cette étude montre que selon les conditions P-T-X, que nous ne connaissons pas, des déplacements métasomatiques se sont peut-être produits dans les deux sens entre les carbonates concernés: calcite, sidérose/sidéroplesite, ankérite/dolomite ferreux (spath brunissant). Il s'agit pour nos gisements de sidérose d'un cas parallèle à celui de F. ANGEL et F. TROJER qui ont observé des redolomitisations et des recalcitisations dans les gisements de spath magnésien.

M.P. JONES

MESURE DE LA TAILLE, DE LA FORME ET DE LA DISTRIBUTION SPATIALE DE MINERAUX DANS LA ROCHE

On dispose rarement d'informations précises concernant la taille, la forme et la distribution spatiale des minéraux en raison du temps et du travail qu'implique la réunion des données nécessaires.

Les dispositifs de mesure automatiques, mis actuellement à notre disposition peuvent rapidement collecter un nombre important de données minéralogiques. L'auteur donne une description succincte de ces appareils et les compare aux anciennes méthodes manuelles. A l'aide d'exemple, il montre comment l'information bi-dimensionnelle, que l'on obtient d'habitude de cette manière, doit être transformée stéréologiquement en termes tridimensionnels.

GRÖßEN-, FORM- UND RÄUMLICHE VERTEILUNGSMESSUNG BEI MINERALIEN IN GESTEINEN

Genauere Angaben über die Größe, die Form und die räumliche Verteilung von Mineralien sind nur selten verfügbar, weil zur Sammlung der notwendigen Daten viel Zeit und Mühe notwendig ist.

Die automatischen Meßvorrichtungen, die nun verfügbar sind, können diese mineralogischen Angaben in größeren Mengen aufnehmen. Sie werden beschrieben und mit den alten manuellen Methoden verglichen. Beispiele werden angeführt, wie diese zwei-dimensionale Information, die erzielt wird, stereologisch in drei-dimensionale Begriffe umgewandelt wird.

F. TROJER

THE PHASE CONSTRUCTION OF LD - SLAG

Two types of LD-converter slag were used to study phase construction by means of reflectance, planishing hardness, etching behavior, the transmitted light index number and studies by means of electron sonde. The co-phase in 8-minute blown slag: of wüstite, glaukochroite, α -C₂S, hertymite. The form in which phosphoric acid is bound could not be found. Slag after blowing has ended: wüstite, α -C₂S, with the whole phosphoric acid as C₃P in solid solution, C₃S, C₄AF, fluorite and met. Fe. Apatite was nowhere found as an independent phase.

(CaO = C, P = P₂O₅, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃).

LA STRUCTURE DE PHASE DE LAITIERS LD

La structure de phase de deux laitiers de convertisseur LD est déterminée à l'aide du pouvoir réflecteur, de la dureté de polissage, de la tenue au dérochage, des indices d'éclairage par transmission, ainsi que par des explorations au moyen de la sonde électronique. Les composants de la phase du laitier après 8 mn de soufflage: wüstite, glaukochroite, alpha-C₂S, hertymite. La forme de fixation de l'acide phosphorique n'a pas pu être mise en évidence. Laitier après soufflage: wüstite, alpha-C₂S avec tout l'acide phosphorique sous forme de C₃P en solution solide, C₃S, C₄ AF, spath fluor et Fe. met. Apatite n'a pas pu être trouvé sous forme de phase autonome.

(CaO = C, P = P₂O₅, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃).

F. KORNDER

THE INFLUENCE OF DIVISION OF RAYS ON MICROSCOPIC MEASUREMENTS OF REFLEXION

The vertical incidence of light is not guaranteed at the ore -microscope on account of the geometrical separation of rays used in most cases. Thus the reflexion ability determined by means of the microscope depends upon the angle of incidence as well as on the vibration direction of the penetrating light, and is distinct from the Beer reflexion ability which presupposes vertical incidence of light. Berek has suggested to have the reflexion ability amongst others of isotropic objects generally determined in polarized light and to measure the reflexion abilities of the light vibrating parallel to as well as vertical to the plane of incidence. The wanted Beer reflexion ability will then result as the arithmetic mean of the two measurements, which was experimentally confirmed by Berek by means of a series of measurements with platinum-quartz.

These facts can be described exactly by means of the Fresnel formula for non-absorbing objects as well as for absorbing objects. The application of the Fresnel formula to comparative measurements, as is conventional in microphotometry, however results in unclear mathematical formulas, especially with absorbing objects and calibration substances. In discussing the deviations of measurements from the genuine reflexion ability, due to the oblique incidence of the light in the microscope, we therefore use an approximate value which is based on a development into series of the Fresnel formula. There results a simple functional connection between the erroneous estimate on the one hand and the angle of incidence, the optical constant of the object and the calibration substance on the other in such a way that

the erroneous estimate increases with the angle of incidence and with the difference between the optical constants of object and calibration substance. The error lines in the diagram show that the erroneous estimates lie between 1% and 6%. The theoretically determined error lines were confirmed experimentally by measurements of objects with known optical constants.

A PROPOS DE L'INFLUENCE DE LA DIVISION DES RAYONS SUR
LA REFLECTOMETRIE MICROPHOTOMETRIQUE

L'incidence verticale de la lumière n'est pas assurée sur le microscope des minerais en raison de la division géométrique des rayons généralement utilisée ici. Le pouvoir réflecteur déterminé microscopiquement dépend donc tant de l'angle d'incidence que du sens oscillatoire de la lumière incidente, et diffère du pouvoir réflecteur de Beer qui suppose une incidence strictement verticale de la lumière. Berek a proposé de déterminer le pouvoir réflecteur, même d'objets isotropiques, dans la lumière polarisée, et de mesurer les pouvoirs réflecteurs de la lumière oscillante parallèlement et verticalement par rapport au plan d'incidence. Le pouvoir réflecteur de Beer cherché est alors la moyenne arithmétique des deux mesures, comme cela a été confirmé expérimentalement par Berek dans des séries de mesures sur platine-quartz.

Les formules de Fresnel permettent de décrire exactement ce phénomène, tant pour les objets absorbants que pour les objets non absorbants. L'application des formules de Fresnel sur les mesures comparatives usuelles en microphotométrie conduit toutefois à des formes mathématiques peu claires, en particulier dans le cas d'objets absorbants et substances étalons. Pour discuter les écarts de mesure du pouvoir réflecteur réel, écarts dus à l'incidence oblique de la lumière sur le microscope, nous utilisons une approximation qui repose sur un développement en série des formules de Fresnel. Il en résulte une corrélation fonctionnelle simple de l'erreur relative avec l'angle d'incidence et les constantes optiques de l'objet et de la substance étalon, de sorte que l'erreur relative croît avec l'angle d'incidence et la différence des constantes optiques de l'objet et de la substance étalon. Les courbes des erreurs montrent que les erreurs relatives se situent en pratique entre 1% et 6%. Les courbes des erreurs obtenues théoriquement ont été confirmées expérimentalement par des mesures sur objets à constantes optiques connues.

G. BRESLMAIR

POSSIBILITIES OF EMPLOYMENT OF INCIDENT LIGHT MICROSCOPY IN ARCHITECTURALLY APPLIED CERAMICS

The making of polished surfaces and the mineralogical structure of red brick are shortly dealt with. Several micro-fotos serve as examples of what can be said about the conditions of production and of the properties of tiles, special emphasis being laid upon the clotted mass. A thin section indicates the role of muscovite as a mineralogical thermometer as well as it elucidates pressure textures of parallel mica-flake. The foto of a weathered surface of tiles clearly shows the effect of frost-proof product of ceramics and, in this connection, especially the role of melting stages.

These conclusions can only be reached at with the help of reflected light microscopy; they emphasize the importance of this method of investigation even for the sector of ceramics.

POSSIBILITES D'APPLICATION DE LA MICROSCOPIE PAR REFLEXION DANS LA CERAMIQUE DE CONSTRUCTION

L'auteur aborde brièvement la production de coupes polies et la structure minéralogique des briques rouges. Quelques micro-photographies servent d'exemples pour montrer les conditions de la production et les propriétés de briques, en insistant particulièrement sur la masse. Sur une micrographie, on reconnaît le rôle de thermomètre minéralogique de la muscovite,

de même que la netteté de textures pressées par des lamelles de mica à direction parallèle. La photo de la surface d'une tuile exposée aux intempéries montre nettement l'attaque du gel sur un produit céramique résistant aux basses températures, et dans ce contexte tout particulièrement le rôle des phases de fusion.

Seule la microscopie par réflexion permet ces constatations qui soulignent l'importance de cette méthode d'examen en céramique.

R. CAYE - K. MEDENBACH

DIE BESTIMMUNG DER BRECHUNGSINDIZES TRANSPARENTER MINERALE DURCH MESSUNG DES REFLEXIONSVERMÖGENS

Die mit einem Objektiv hoher Apertur und einem Trapez-Prisma nach Berek mikroskopisch gemessenen Reflexionsvermögen transparenter Objekte werden, unter Berücksichtigung der Fresnel'schen Formel für schiefen Lichteinfall, zur Bestimmung der Brechungsindizes benutzt.

Die besonderen Vorteile dieser Methode sind darin zu sehen, daß sie, entgegen den klassischen Metho-

den, anwendbar ist für Messungen an Mineralen im Gesteinsverband bis zu 10μ Durchmesser und an Mineralen bzw. transparenten Stoffen mit sehr hohem Brechungsindex, für die bei den oben angegebenen Größen alle anderen Messungen versagen.

Es werden einige Anwendungsbeispiele mit den erreichten Genauigkeiten der Meßergebnisse angegeben.

THE DETERMINATION OF REFRACTIVE INDICES OF TRANSPARENT MINERALS BY MEASUREMENT OF REFLEXION ABILITY

Reflexion abilities of transparent objects measured by means of an object-lens of high aperture and a trapezoid prism (according to Berek), in reference to the Fresnel formula, are used for the determination of refractive indices.

The special advantages of this method are that - in contrast to the classical methods - it is applicable for measurements of minerals within a body of rock up to a diameter of 10μ , as well as for minerals or transparent matter with a very high refractive index for which, in the above mentioned sizes, all other methods fail.

A number of practical examples with the degree of precision reached in measuring results are given.

O.M.FRIEDRICH - J.G.HADITSCH

RECENT RESULTS OF INVESTIGATIONS BY MEANS OF INCIDENT
LIGHT

H.PILLER and K.v.GEHLLEN proved for measurement of reflexion a dependence from the difference of the reflexion ability of the sample and the standard measure, i.e. in other words, that exact measurements are possible only if R is the same as R_{st} . As, so far, appropriate calibration substances are not yet existing for all measuring ranges the attempt was made to ascertain the measuring defects for different minerals (gold, pentlandite, sphalerite, tetrahedrite, skutterudite, magnetite, chromite, hematite a.o.) with reference to a certain wave-length (590nm) and a standard measure (J11 of the firm of E.Leitz: $R_{\text{Air}} = 9.53\%$).

The measured sectors were runningly controlled with the aid of the interference contrast objective (after Françon). It followed that for measurements of various minerals with certain properties in grinding and polishing such controls were inevitably necessary.

Furthermore, the influence of the observer's eyesight on the measurement results was tested: based on this new proposals are offered for a further increase of objectivity in measurements.

RECENTS RESULTATS D'EXAMENS EN MICROSCOPIE PAR
REFLEXION

H. PILLER et K.v. GEHLEN ont démontré pour les réflectométries une dépendance de la différence du pouvoir réflecteur de la sonde et de l'étalon, c'est-à-dire, en d'autres termes, que des résultats exacts sont seulement possibles si R est égal à R_0 . Ne disposant pas encore d'étalons adéquats pour toutes les étendues de mesure, on a essayé de préciser les erreurs de mesure pour différents minéraux (or, pentlandite, blende, cuivre gris, arséniure de cobalt, magnétite, chromite, hématite et autres) par rapport à une longueur d'onde déterminée (590 nm) et à un étalon (311 de la maison E. Leitz: $R_L = 9.53\%$).

Les coupes mesurées ont toujours été contrôlées à l'aide de l'objectif de contraste interférentiel de FRANÇON. II s'avéra que ces contrôles sont impératifs pour les mesures de différents minéraux possédant certaines propriétés de meulage et de polissage.

Nous avons en outre examiné l'influence de l'acuité visuelle de l'observateur sur les résultats des mesures. Des nouvelles propositions pour une autre objectivation des mesures sont faites.

RAPID DETERMINATION OF MAGNESIUM IN ILMENITES BY MICRO-
REFLECTOMETRY

R.CAYE, Orléans , B.CERVELLE & C.LÉVY, Paris

A rapid method with simple apparatus is proposed for the determination of the magnesium content of microscopic crystals of ilmenite. The method is based upon the proportional relation existing in the series ilmenite-geikielite between the percentage of MgO and the reflectance. The method is precise, rapid, trouble-free and non-destructive. A very simple apparatus, the "magnesiometer" (Brevet B.R.G.M.No.1553 106), can be used in a field laboratory by operators without special training. This apparatus can be used in the detection of ilmenites coming from kimberlites. It also has a very general application to any problem where the variation of the optical properties of a substance is proportional to the variation of its chemical composition, as in petrology, mineralogy, ore mineralogy and metallurgy.

DIE SCHNELLE BESTIMMUNG VON MAGNESIUM IN ILMENITEN -
MITTELS MIKRO-REFLEKTOMETRIE

Für die Bestimmung des Magnesiumgehaltes mikroskopischer Ilmenitkristalle wird eine rasche Methode mit einer einfachen Apparatur vorgeschlagen. Die Methode beruht auf einer Proportionalbeziehung, die in den Serien Ilmenit-Geikielit zwischen dem Prozentsatz des MgO und dem Reflexionswert besteht. Die Methode ist präzise ,

problemlos und zerstörungsfrei. Ein sehr einfacher Apparat, das "Magnesiometer" (Patent B.R.G.M. Nr. 1553 106) kann im Feldlabor durch unausgebildete Kräfte betätigt werden. Dieser Apparat kann dazu verwendet werden Ilmenite zu orten, die von Kimberliten stammen. Er besitzt auch eine sehr allgemeine Anwendung auf jedes Problem, bei dem die Variation der optischen Eigenschaften einer Substanz proportional ist, wie z.B. in der Petrologie, der Mineralogie, der Erzmineralogie und der Metallurgie.

KURZBEITRÄGE

SHORT COMMUNICATIONS

DARSTELLENDEN FLÄCHEN DER OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN
VON COVELLIN

K.v.GEHLEN (Frankfurt)

Die von v.GEHLEN und PILLER (1964) veröffentlichten optischen Daten von Covellin (CuS) sind inzwischen mit etwas verbesserter Apparatur kontrolliert worden, wobei wieder dieselbe Serie von orientierten Schnitten durch Einkristalle von Alghero benutzt wurde. Die in der damaligen Tabelle 3 angegebenen "wahrscheinlichsten Werte" für die verschiedenen optischen Daten konnten weitgehend wieder innerhalb der damals angegebenen Fehlergrenzen gemessen und berechnet werden. Dies zeigt, daß die damalige Fehlerabschätzung realistisch war, und daß man deshalb allgemein durchaus mit 5% relativem Fehler für die Genauigkeit (nicht Reproduzierbarkeit!) von Reflexionsmessungen rechnen muß, zumindest bei Mineralen mit starker Wellenlängen- Abhängigkeit der Daten wie Covellin.

Die beiden damals (Abb. 8 und 9) veröffentlichten Abbildungen von Schnitten durch die "darstellenden Flächen" der optischen Eigenschaften konnten jetzt durch eine Serie solcher Darstellungen für 550, 600, 650, 700, 750 und 800 nm erweitert werden. Diese Abbildungen zeigen zahlreiche interessante Einzelheiten (z.B. unterschiedlich wechselnder optischer Charakter für die einzelnen Daten), die vor allem durch das weitere starke Ansteigen von κ_{\perp} und damit auch von R_{\perp} zum Infraroten hin hervorgerufen werden. Eine Tendenz zu metallischer Bindung beim Covellin in der Gitterebene $\perp c$ wird dadurch deutlich erkennbar.

DESCRIPTIVE PLANES OF THE OPTICAL PROPERTIES OF COVELLITE

The optical data of covellite (CuS) published by GEHLEN and PILLER (1964) have since been checked by means of improved apparatus, the same series of orientated section of idioblasts from Alghero. The most-probable values given in the Table 3 for the different optical data could again be measured and calculated within the tolerance given at the time. This indicates that the then formed tolerance estimate was realistic and that therefore an erroneous estimate of 5 % has to be generally reckoned with in the exactness (though not in the reproduction) of measurements of reflexion, at least with minerals like covellite whose data are greatly subject to wave-lengths.

The two published illustration (Fig.8 and 9) of polished surfaces through descriptive planes of optical properties have now been extended by a series of similar representations for 550, 600, 650, 700, 750 and 800 nm. These illustrations show numerous interesting details (f.i. a differently changing optical character for the individual data) due, in the first line, to the continued strong rise of κ_{ω} - and with it of R_{ω} - in the direction of infra-red. A tendency towards metallic cohesion in the case of covellite in the grid plane $\perp c$ is made clearly distinguishable by it.

SURFACES REPRESENTATIVES DES PROPRIETES OPTIQUES DE
COVELLINE

Les données optiques de Covelline (CuS) publiées par v. Gehlen & Piller (1964) ont été contrôlées depuis à l'aide d'un appareillage plus perfectionné en utilisant de nouveau la même série de coupes orientées de monocristaux d'Alghero. Les "valeurs les plus probables" des différentes données optiques, qui ont été consignées dans l'ancien tableau 3, ont pu être de nouveau mesurées et calculées dans les limites d'erreur indiqués alors. Cela montre que l'évaluation des erreurs était réaliste, et qu'en général il faut prévoir une erreur relative de 5% dans la précision (non pas reproductibilité!) des réflectométries, tout au moins pour les minéraux dont les données, comme Covelline dépendent fortement des longueurs d'onde.

Les deux figures (8 et 9), publiées à cette époque, qui illustrent des coupes à travers les "surfaces représentatives" des propriétés optiques ont pu être complétées maintenant par une série de représentations pour 550, 600, 650, 700, 750 et 800 nm. Ces figures montrent de nombreux détails intéressants (par exemple le caractère optique variable des diverses données) qui sont surtout dus à une autre forte augmentation de K_{ij} , et de ce fait aussi de R_{ij} , vers l'infrarouge. On peut ainsi reconnaître nettement dans Covelline une tendance à la liaison métallique dans le plan réticulaire 100 .

ÜBER POLARISATIONSFARBEN IM AUFLICHT

S.KORITNIG (Göttingen)

Die Polarisationsfarben im Auflicht sind eine charakteristische Stoffkonstante opaker, anisotroper Substanzen. Beim Verdrehen der gekreuzten Polarisatoren tritt bekanntlich eine für die Substanz immer wiederkehrende gleiche Farbfolge auf, wobei oft schon nach den ersten Zehntelgraden Drehung des einen Polarisators ein sprunghafter Farbwechsel auftreten kann. Diese Eigenschaft, die für die einzelne Substanz und Schlifflage eine oft sehr charakteristische Farbfolge ergibt, hat somit auch diagnostischen Wert.

Es wurden aus den spektralen Remissionskurven der verschiedenen Polarisationsfarben, die beim Verdrehen des Analysators im Laufe von 180° auftreten, mittels Farbmessung nach dem Normalvalenzsystem (C.I.E.-System) deren Farbwerte ermittelt. Die Farbfolgen können damit als Kurven in der Normfarbtafel dargestellt werden. Ihre Eigenschaften im Unterschied zu den gewöhnlichen Polarisationsfarben, wie sie im Dünnschliff auftreten, können so gut verdeutlicht werden. In den meisten Fällen, solange am Anfang kein sprunghafter Farbwechsel eintritt, handelt es sich um verschieden große und verschieden geartete Ellypsen.

Die z-Werte des C.I.E.-Systems sind ein Maß für die Helligkeit des Farbeindrucks. Sie sind für die Farbe in der 45° -Stellung bei vollkommen gekreuzten Polarisatoren gleichzeitig ein Maß für die Höhe des Anisotropie-Effektes, wie er dem menschlichen Auge erscheint.

ON COLOURS OF POLARISATION IN REFLECTED LIGHT

The polarisation colours in reflected light are a constant characteristic of opaque, anisotropic substances. Twisting the crossed polarizers, as is known, produces in the same substance an ever-repeated subsequence of the same colours; often the twisting of one polarizer by a few tenths of a degree may produce a sudden change of colour. This property resulting in an often most characteristic subsequence of colours, for an individual substance and for the inclination of the polished surface has consequently the value of a diagnostic.

By means of measurement of colours according to the C.I.E. system the colour tones from spectral reflexion curves of different polarisation colours were found which appear while the tubus analyser is turned by 180 degrees. The subsequence of colours can thus be represented by curves in the standard colour table. Their properties, by way of contrast to the normal brief ~~refringence~~ colours, as in a thin section, can thus be clearly illustrated. In most of the cases - as long as no sudden change of colour occurs in the beginning - it is a matter of ellipses different in size as well as in character.

The z-values of the C.I.E. system are a measure for the intensity of light in the colour perception. With entirely crossed polarisators they are for colour in the 45-degree position at the same time a measure of the anisotropic effect as it appears to the human eye.

A PROPOS DE COULEURS DE POLARISATION A L'ECLAIRAGE
INCIDENT

Les couleurs de polarisation à l'éclairage incident sont une constante caractéristique de substances opaques anisotropiques. Le fait de tourner les polariseurs croisés produit, comme on sait, une séquence de couleurs toujours identique pour la substance, et après avoir tourné un des polariseurs de quelques dixième de degrés seulement, il peut se manifester déjà un changement de couleur subit. Cette propriété, qui donne pour une substance et pour une position de la coupe polie une séquence de couleurs souvent très caractéristique, revêt donc une valeur diagnostique. A partir des courbes de réflexion spectrale des différentes couleurs de polarisation, qui se manifestent en tournant l'analyseur au cours de 180° , nous avons déterminé leurs composantes trichromatiques au moyen de la colorimétrie d'après le système de valence chromatique normalisé (système CIE). Les séquences de couleur peuvent être représentées sous forme de courbe dans la carte des couleurs standard. Leurs propriétés, à la différence des couleurs de polarisation usuelles, comme on les voit dans la lame mince polie, peuvent ainsi être représentées clairement. Dans la majorité des cas, tant qu'un changement de couleur subit ne se produit pas au début, il s'agit d'une ellipse de grandeur et de nature différentes.

Les valeurs z du système CIE représentent une mesure de la clarté de l'impression colorée. En position 45° et avec des polariseurs totalement

croisés, elles sont en même temps pour la couleur une mesure pour la puissance de l'effet anisotropique, tel qu'il apparaît à l'oeil humain.

IDENTIFIZIERUNG FEINSTER REAKTIONSRÄNDER AN SULFIDEN
MIT DER ELEKTONENMIKROSONDE

J. SOMMERAUER, Zürich

Reaktionsränder an sulfidischen Erzen, deren Bestimmung unter dem Mikroskop ihrer Kleinheit wegen nicht mehr ausgeführt werden kann, lassen sich mit gerichteten, langsamen Linienprofilen und Aufnahmen von der zweidimensionalen Verteilung der interessierenden Elemente, sowie semiquantitativen Punktmessungen mit der Elektronenmikrosonde auf einfache Weise oft identifizieren. Bei diesen Rändern handelt es sich vor allem um Umlagerungs- und Verdrängungsprodukte, sowie Oxydations- und Zementationserze, die feinzuklische, häufig kompliziert zusammengesetzte Säume um primäre Erze aufbauen. Die Bestimmung der Reaktionsränder und die Art ihrer Struktur sind unerlässlich für die Lagerstättenkundliche Forschung eines Erzvorkommens.

Zur Demonstration wird ein Umlagerungssaum eines Sulfosalzes aus der Mischreihe "Polybasit-Pearceit" an einem Ag-Tennantit und eine feinzuklische Fällung von Argentit und einfachem Kupfererz (Covellin, Kupferglanz) an einem primären Bleiglantz diskutiert.

Die Grössenordnung der Ränder erstreckt sich von $1 \sim 30 \mu m$, die einzelnen dünnen Schichten liegen im Bereiche von $1 \mu m$, sie sind damit mit der Elektronenmikrosonde noch ausreichend auflösbar.

IDENTIFICATION OF FINEST REACTION RIMS IN SULPHIDES BY
MEANS OF THE ELECTRON - PROBE

Reaction rims of sulphides ores, whose determination is no longer possible by means of the microscope on account of their fineness can often be easily identified by means of the electron probe using both a slow line scan across the rim and a semi-quantitative point analysis for elements. These rims are in the first line products of alteration and of replacement, or oxidated ores and ores of the cementation zone, which build up fine crusts, in many cases complicated combines around primary ores. The determination of reaction rims and of their structural composition are indispensable for the exploration of an ore-deposit .

By way of demonstration a seam deposit of a sulphide from the mixed series "polybasite-pearceite" found on an Ag-tennantite and a finebanded precipitation of argentite and simple copper-ore (covellite, chalcocite) found on a primary galena are discussed.

The width of these rims is from on $1 \sim 30 \mu m$, the individual thin layers are within a range of $1 \mu m$ and thus are sufficiently within reach of the electronic micro-probe.

IDENTIFICATION DE TRES FINS BORDS DE REACTION SUR DES
SULFURES A L'AIDE DE LA MICROSONDE ELECTRONIQUE

Les bords de réaction de minéraux sulfurés, dont l'identification sous le microscope n'est plus possible en raison de leur finesse, peuvent être déterminés simplement à l'aide de profils linéaires lents dirigés et de photos de la distribution bi-dimensionnelle des éléments intéressés, ainsi que par des mesures ponctuelles semiquantitatives moyennant la microsonde électronique. Ces bords sont surtout des produits dus à un changement de position et à un déplacement, et des minerais d'oxydation et de cémentation qui édifient fréquemment autour des minerais primaires des épontes finement cycliques à composition fréquemment compliquée. La détermination des bords de réaction et la nature de leur structure sont indispensables pour la prospection d'un gisement de minéral.

A titre de démonstration l'auteur présente une éponte de changement de position d'un sel au sulfure de la série mixte "polybasite-pearceite" sur un Agtennantite, et une précipitation finement cyclique d'argentite et d'un simple minéral de cuivre (covellite, chalcosine) sur une galène.

L'ordre de grandeur des bords s'étend de $1 \sim 30 \mu\text{m}$, les différentes couches minces se situent au niveau de $1 \mu\text{m}$; elles sont ainsi encore résolues par la microsonde électronique.

ELECTRON PROBE MICROANALYSIS OF A GREEK MAGNESITE
BRICK TAKEN FROM A KALDO FURNACE

D.G. JONES

(Tube Investments Research Laboratories, Hinxton
Hall, nr Saffron Walden, Essex.)

The electron probe microanalyser has been used to study the composition and distribution of phases found in the wear zone of a magnesite refractory in an attempt to define the mechanism of erosion during service.

Despite the fact that the CaO/SiO_2 of unused Greek magnesite frequently exceeds 2:1, the principal bonding phases have been found to be merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg Si}_2\text{O}_8$) and a compound close in composition to $\text{Ca}_{1.7}\text{Mg}_{0.30}\text{SiO}_4$.

In the used refractory, there is no evidence for the presence of these phases in the slag affected region. A variety of other phases have been found, however, containing aluminium, phosphorus, sulphur, titanium and manganese, in addition to magnesium, calcium and silicon. The iron penetration in particular has been closely examined and found to extend beyond the zone where reduction to the metallic state had occurred.

These observations are used to support a suggested mechanism for the erosion process.

ELEKTRONENSONDEN-MIKROANALYSE EINES GRIECHISCHEN
MAGNESITZIEGELS AUS EINEM KALDO-OFEN

Man hat das Elektrosonden-Mikroanalysiergerät dazu verwendet, um die Phasenzusammensetzung und die Phasen-

verteilung eines Magnesit-Feuerfeststeins in dessen Verschleißzone festzustellen und sich bemüht, auf diese Weise den Erosionsmechanismus während des Einsatzes zu ergründen.

Obwohl das CaO/SiO_2 des ungebrauchten griechischen Magnesits meist in einem höheren Verhältnis als 2:1 vorliegt, wurden Merwinit ($\text{Ca}_3\text{Mg Si}_2\text{O}_8$) und ein Gemisch mit einer $\text{Ca}_{1,7}\text{Mg}_{0,3}\text{SiO}_4$ sehr ähnlichen Zusammensetzung als die Hauptbindephasen ermittelt.

Bei dem bereits gebrauchten Feuerfestmaterial ließ sich die Anwesenheit dieser Phasen in den Bereichen des Schlackeanfalls nicht nachweisen. Verschiedene andere Phasen wurden jedoch gefunden; diese enthielten zusätzlich zu Magnesium, Kalzium und Silizium noch Aluminium, Phosphor, Schwefel, Titan und Mangan. Man hat insbesondere die Eiseneindringung sehr gründlich untersucht und gefunden, daß sie über jene Zone hinausreicht, in der die Reduktion zu einem metallischen Zustand stattgefunden hat.

Man hat diese Beobachtung dazu benutzt, um einen vorgeschlagenen Mechanismus für den Erosionsvorgang zu untermauern.

MICROANALYSE PAR SONDE ELECTRONIQUE D'UNE BRIQUE MAGNESITE GRECQUE PROVENANT D'UN FOUR KALDO

Le microanalyseur à sonde électronique a été utilisé pour étudier la composition et la distribution des phases trouvées dans la zone d'usure d'une magnésite réfractaire en vue de définir le mécanisme érosif durant le service.

En dépit du fait que CaO/SiO_2 de la magnésite grecque in-utilisée dépasse fréquemment 2:1, les phases de liaison principales sont la merwinite ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$) et un composé d'une composition analogue à $\text{Ca}_{1.7}\text{MgO}_{.30}\text{SiO}_4$.

Dans le matériau réfractaire utilisé, on n'a pas pu mettre en évidence la présence de ces phases dans la région affectée par les scories. Différentes autres phases ont été toutefois trouvées qui contiennent de l'aluminium, du phosphore, soufre, titane et du manganèse en plus du magnésium, calcium et silicium. La pénétration du fer a été étudiée en détail, et on a constaté qu'elle dépassait la zone où se produisait la réduction à l'état métallique.

Ces observations servant à étayer la proposition d'un mécanisme du processus d'érosion.

EXAMINATION OF CRYSTALLISATION PROCESSES IN FERRO-
CHROMIUM SLAGS

A. HAYHURST

(Vereeniging, South Africa)

Chemical analysis of slags from a ferrochromium furnace has shown the slags to belong to the spinel-forsterite-anorthite-cordierite phase composition but only spinel and forsterite with small amounts of enstatite were identified in the slag as received. Prolonged annealing in the laboratory crystallised anorthite and more enstatite. The presence of enstatite is explained as a reaction product caused by arrested crystallisation of the slag. The crystallisation behaviour of the slag is described.

UNTERSUCHUNG DER KRISTALLISATIONSPROZESSE IN FERRO-
CHROM - SCHLACKEN

Chemische Analysen von Schlacken eines Ferrochromofens haben zwar gezeigt, daß die Schlacken zum Spinell-Forsterit-Anorthit-Cordierit-System gehören, doch konnten nur Spinell und Forsterit mit kleinen Mengen Enstatit nachgewiesen werden. Verlängertes Tempern im Laboratorium führte zur Kristallisation von Anorthit und mehr Enstatit. Der Enstatit wird als ein Reaktionsprodukt, entstanden durch eine gehemmte Kristallisation, gedeutet. Es wird auch das Kristallisationsverhalten beschrieben.

EXAMEN DES PROCESSUS DE CRISTALLISATION DANS DES
SCORIES FERRO-CHROMES

L'analyse chimique des scories d'un four ferro-chrome a montré que les scories appartiennent à la phase spinelle-forstérite-anorthite-cordiérite, mais seulement spinelle et forstérite, avec des quantités mineures d'enstatite, ont été identifiées dans les scories reçues. La recuite prolongée au laboratoire cristallisait l'anorthite et en quantité plus forte l'enstatite. La présence d'enstatite est due à un produit de réaction provoqué par l'arrêt de la cristallisation dans les scories. Le comportement des scories dans la cristallisation est décrit.

SPECTRAL CURVES OF REFLECTANCE OF SOME Ni-MINERALS

E.A.BURKE

(Institute for Earth Sciences, Free University, Amsterdam).

The spectral reflectance of some optically isotropic and uniaxial Ni-minerals has been measured in air with a Leitz MPV microscope photometer. The measurements have been carried out at every 20nm from 430 to 690 nm, including the four standard wave-lengths. Monochromatic light was obtained with a Schott continuous -band interference filter, type Veril B-200. A polished section of silicon, issued by the IMA-COM, has been used as a standard.

The following minerals and compounds have been investigated : electrolytically pure nickel, niccolite NiAs , breithauptite NiSb , skutterudite NiAs_3 , maucherite Ni_3As_2 , synthetic oregonite Ni_2FeAs_2 , pentlandite $(\text{NiFe})_9\text{S}_8$, millerite NiS , gersdorffite NiAsS , ullmannite NiSbS , polydymite Ni_3S_4 , tyrrillite $(\text{Ni,Co,Cu})_3\text{Se}_4$, kitkaite NiTeSe , and melonite NiTe_2 .

SPKTRALE REFLEXIONSKURVEN EINIGER Ni-MINERALE

Es wurde das Reflexionsvermögen einiger optisch isotroper und einachsiger Ni-Mineralen in Luft mit dem Leitz-MPV -Mikroskopphotometer gemessen. Diese Messungen wurden zwischen 430 und 690 nm alle 20 nm, auch bei den vier Standard-Wellenlängen, durchgeführt. Das monochromatische Licht wurde mit einem Schott-Interferenzverlauf-filter der Type Veril B-200 erzeugt. Ein Si-Anschliff (IMA-COM) wurde als Standard verwendet.

Folgende Minerale und Verbindungen wurden untersucht:

Reines Elektrolyt-Nickel, Maucherit Ni_3As_2 , synthetischer Oregonit Ni_2FeAs_2 , Pentlandit $(Ni,Fe)_9S_8$, Millerit NiS, Gersdorffit NiAsS, Ullmannit NiSbS, Polydymit Ni_3S_4 , Tyrrellit $(Ni,Co,Cu)_3Se_4$, Kitkait NiTeSe und Melonit $NiTe_2$.

COURBES SPECTRALES DU FRACTEUR DE REFLEXION DE QUELQUES
MINERAUX Ni

Le facteur de réflexion spectral de quelques minéraux Ni optiquement isotropiques et uniaxiaux a été mesuré dans l'air avec un microscope photométrique Leitz MPV. Les mesures ont été faites tous les 20 nm de 430 à 690 nm, y compris les quatre longueurs d'onde standards. La lumière monochromatique a été obtenue avec un filtre interférentiel à bande continue Schott, du type Vériel B-200. Une coupe polie de silice, du IMA-COM, a été utilisée comme standard.

Nous avons exploré les minéraux et composés ci-après: nickel électrolytiquement pur, niccolite NiAs, breithauptite NiSb, skutterudite $NiAs_3$, mauchérite Ni_3As_2 , orégonite synthétique Ni_2FeAs_2 , pentlandite $(Ni,Fe)_9S_8$, millérite NiS, gersdorffite NiAsS, ullmannite NiSbS, polydymite Ni_3S_4 , tyrrérite $(Ni,Co,Cu)_3Se_4$, kitkaite NiTeSe et mélonite $NiTe_2$.

MICROSCOPIC AND ELECTRON PROBE DATA ON OPAQUE PHASES IN
APOLLO XI LUNAR ROCKS.

E.F. STUMPFL and A.C. DUNHAM

(Department of Geology, University of Manchester, U.K.)

Different rock types from Apollo XI samples have been investigated by reflected light microscopy and by electron microanalysis. Ilmenite is the main opaque constituent. Electron probe analyses show it to be virtually free of Fe_2O_3 . Grain size and textural distribution of ilmenite can serve as a basis for subdivision of the rocks in question. There are distinct types of igneous rocks as well as polymictic and glassy breccias. Troilite, native iron and ulvöspinel are present in minor amounts. Native iron in the igneous rocks is virtually free of Ni and Co; native iron in the breccias contains a few percent of these elements. The occurrence of glass "bubbles" in a granular igneous rock suggests incomplete degassing and rapid crystallization. Some preliminary data on Apollo XII material will also be discussed.

MIKROSKOPISCHE UND MIKROSONDEN-DATEN ÜBER DIE OPAKEN
PHASEN IN DEN MONDGESTEINEN VON APOLLO XI

Verschiedene Gesteinstypen der Apollo XI - Proben wurden auflichtmikroskopisch und mit der Mikrosonde untersucht. Der Hauptbestandteil unter den Opaziten ist Ilmenit. Die Mikrosondenanalysen haben ergeben, daß er im wesentlichen frei von Fe_2O_3 ist. Die Korngröße und die Verteilung des Ilmenites kann als Grundlage für eine Untergliederung der in Rede stehenden Gesteine dienen. Es gibt verschiedene Typen von Erstarrungsgesteinen wie auch polymikte und glasige Breccien. Troilit, gediegen Eisen und Ulvöspinell kommen in kleineren Mengen vor. Das Eisen in den Erstarrungsgesteinen ist im wesentlichen Ni- und Co-frei; das in den Breccien enthält wenige Prozente dieser Elemente. Das Auftreten von "Glasblasen" in einem körnigen Erstarrungsgestein weist auf eine unvollständige Entgasung und rasche Kristallisation hin. Es werden auch einige vorläufige Daten über das Material von Apollo XII erörtert.

DONNEES DE SONDE MICROSCOPIQUE ET ELECTRONIQUE DANS
LES PHASES OPAQUES DES ROCHES LUNAIRES D'APOLLO XI

Différents types de roche des échantillons d'Apollo XI ont été examinés en microscopie par réflexion et par la microanalyse à sonde électronique. Ilmenite est le principal constituant opaque. Les analyses par sonde électronique montrent qu'elle est virtuellement dépourvue de Fe_2O_3 . La taille des grains et la distribution texturale de l'ilmenite peuvent servir de base pour une sous-division des roches en question. Il y a six différentes types de roches ignées ainsi que de brèches polymictiques et vitreuses. Troilite, fer natif et ulvoespinnelle sont présentes en quantités mineures. Le fer natif des roches ignées est virtuellement dépourvu de Ni et Co; le fer natif des brèches contient quelques pour cent de ces éléments. L'apparition de "bulles" gazeuses dans une roche ignée granulaire suggère un dégazage incomplet et une cristallisation rapide. Quelques données préliminaires sur les roches d'Apollo XII seront également discutées.

REFLECTANCE VALUES OF SOME COPPER-ZINC ALLOYS

A. LOPEZ-SOLER - J. M. BOSCH-FIGUEROA

(Universidad de Barcelona)

The absolute spectral reflectances of α and β phases in the Cu-Zn alloys had been determined.

The dispersion curves of R in air from 440 nm. to 660 nm. in every 10 nm. are given. Measurements were obtained in crystals belonging to α pure phase, β pure phase, and in crystals containing both phases. The relationship of reflectance to composition will be discussed.

DAS REFLEXIONSVERMÖGEN EINIGER KUPFER-ZINK-LEGIERUNGEN

Die absoluten Spektral-Reflexionswerte der α - und β -Phase in den Cu-Zn-Legierungen wurden bestimmt.

Die R-Dispersionskurve in der Luft von 440 nm bis 660 nm in je 10 nm werden angegeben. Man stellte Messungen in Kristallen der reinen α -Phase, der reinen β -Phase und bei Kristallen, die beide Phasen enthalten, an. Die Beziehungen der Reflexionswerte zur Zusammensetzung werden besprochen.

FACTEURS DE REFLEXION DE QUELQUES ALLIAGES CUIVRE-ZINC

Les facteurs de réflexion spectraux absolus des phases α et β dans les alliages Cu-Zn ont été déterminés.

Les courbes de dispersion de R dans l'air de 440 nm à 660 nm, tous les 10 nm, sont données. Les mesures ont été obtenues dans des cristaux appartenant à la phase pure α , phase pure β et dans des cristaux contenant les deux phases. La relation entre le facteur de réflexion et la composition sera discutée.

REFLECTANCE VALUES FOR GOETHITE

D.F.HENDRY - A.J.CRIDDLE

(Department of Mineralogy, Cambridge; British Museum, London).

Oriented sections were cut on thin tabular crystals of Goethite (orthorhombic) and the principal reflectances were measured for the visible spectrum in air and in oil. Values for the constants n and k were derived. The use of a jig for cutting the sections on brittle crystals is described.

REFLEXIONSWERTE VON GOETHIT

Von dünntafeligen Goethit -xx (orthorhomb.) wurden orientierte Schlitze gemacht und die Hauptreflexionswerte für das sichtbare Licht in Luft und Öl bestimmt. Die Konstanten n und k wurden abgeleitet. Der Gebrauch einer Vorrichtung für das Schneiden spröder Kristalle wird beschrieben.

FACTEURS DE REFLEXION DE LA GOETHITE

Des sections orientées ont été coupées sur de minces cristaux tabulaires de goethite (orthorhombique) et les facteurs de réflexion principaux du spectre visible ont été mesurés dans l'air et l'huile. Les constantes n et k ont été déduites. L'emploi d'un dispositif de serrage pour la coupe des sections sur des cristaux cassants est décrit.

OPTICAL PROPERTIES OF THE MONOSULPHIDE SOLID SOLUTION IN THE SYSTEM Fe-Ni-S

A.J.NALDRETT - P.R.SIMPSON

(Toronto; Inst. Geol. Sci. London)

Reflectance measurements are presented for thirty six quenched sulphide samples which represent the monosulphide solid solution in the Fe-Ni-S system. Sample compositions are determined by electron-probe micro-analysis. The results obtained are sufficiently comprehensive to permit reflectance contours to be drawn for the monosulphide solid solution. The minimum reflectance for R_0 at 546 nm is 34.7 (for $Fe_{1-x}S$) and the maximum reflectance is 47.4 (for $Ni_{1-x}S$). Measurements are performed on a maximum of five grains in each sample. The grains must be greater than fifteen microns in diameter to be suitable for measurement. However, the material is mostly fine grained and seven samples values are based on measurements of three grains or less. The reflectance contours are dependent on the Fe ratio near $Fe_{1-x}S$ and for compositions with less $Ni+S$ than 20 wt per cent Fe. Between these compositions the contours are principally dependent on the sulphur:metal ratio. A sharp bend in the contours is present at approximately 25 wt per cent Fe where Schewman and Clark (Can. Jour. Earth Sciences, Vol. 7, no 1 67-85) report a break in the X-ray versus composition curves. High angle intersections between the reflectance contours and the d spacing contours for the 102 reflection occur where the reflectance is dependent on the Fe ratio but elsewhere they intersect at an angle of $Ni+S$ about 20° or less. The reflectance is strongly dispersed

and work is in progress to determine the reflectance contour shape for other wavelengths.

PROPRIETES OPTIQUES DE LA SOLUTION SOLIDE DE MONOSULFURE DANS LE SYSTEME Fe-Ni-S

Présentation des mesures du facteur de réflexion de quarante-six échantillons de sulfure trempés qui représentent la solution solide de monosulfure dans le système Fe-Ni-S. Les compositions de l'échantillon sont déterminées par micro-analyse à la sonde électronique. Les résultats obtenus sont suffisamment clairs pour tracer les contours du facteur de réflexion de la solution solide de monosulfure. Le facteur de réflexion minimum de R_0 à 546 nm est 34.7 (pour $Fe_{1-x}S$) et le facteur de réflexion maximum 47.4 (pour $Ni_{1-x}S$). Les mesures sont faites sur un maximum de cinq grains dans chaque échantillon. Pour pouvoir être mesuré, le diamètre des grains doit dépasser quinze microns. Le matériau est généralement finement granulé, et sept valeurs d'échantillon sont basées sur les mesures de trois grains au moins. Les contours du facteur de réflexion dépendent du rapport $\frac{Fe}{Ni+S}$ près de $Fe_{1-x}S$, et pour des compositions de moins de 20 pour cent pondéral Fe.

Dans ces compositions, les contours dépendent principalement du rapport sulfure : métal. On trouve dans les contours une forte angulation à 25 pour cent pondéral, où Schewman et Clark (Can. Jour. Earth Sciences, vol. 7, No. 1 67-85) rapportent une rupture dans les rayons X contre les courbes de composition. Des intersections à grand angle entre les contours du facteur de réflexion et les contours spatiaux d pour réflexion 102 appa-

raissent là où le facteur de réflexion dépend du rapport $\frac{Fe}{Ni+S}$ mais ailleurs ils se coupent à un angle de 20° ou moins. Le facteur de réflexion est fortement dispersé. Une étude est en cours pour déterminer la forme du contour du facteur de réflexion pour d'autres longueurs d'onde.

OPTISCHE EIGENSCHAFTEN DER MONOSULFID-MISCHKRISTALLE IM SYSTEM Fe-Ni-S

Es werden Reflexionsmessungen von sechszwanzig Sulfidproben, die Monosulfid-Mischkristalle des Systems Fe-Ni-S darstellen, vorgelegt. Die Probenzusammensetzung wurde mit Hilfe der Elektronensonden-Mikroanalyse bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind so umfassend, daß sie erlauben Reflexionskurven der Monosulfid-Mischkristalle zu zeichnen. Das minimale Reflexionsvermögen für R_0 bei 546 nm beträgt 34.7 (für $Fe_{1-x}S$), das maximale 47.4% (für $Ni_{1-x}S$).

Die Messungen wurden bei maximal fünf Körnern jeder Probe durchgeführt. Um für eine Messung brauchbar zu sein, müssen die Körner einen größeren Durchmesser als 15 Mikron haben.

Das Material ist meist feinkörnig; die Werte von sieben Proben beruhen auf Messungen von drei oder weniger Körnern. Die Reflexionskurven hängen nahe $Fe_{1-x}S$ und für Verbindungen mit weniger als 20 Gewichtsprozenten Fe vom Verhältnis Fe:Ni+S ab. Zwischen diesen beiden Extremen werden die Kurven prinzipiell durch das Verhältnis Schwefel:Metall bedingt. Bei annähernd 25 Gewichtsprozenten Fe tritt eine scharfe

Kurvenkrümmung auf; von dort geben SCHEWMAN & CLARK (Can. Jour. Earth Sciences, 7, 1, 67-85) einen Bruch der Röntgen/Zusammensetzung-Kurven an. Schnittlinien mit großem Winkel zwischen den Reflexionskurven und den d-Kurven für die 102-Reflexion treten dort auf wo die Reflexion vom Verhältnis Fe : Ni+S abhängt; an den anderen Orten überschneiden sich die Kurven unter einem Winkel von rund 20° oder weniger.

Die Reflexion ist stark dispergiert und es wird gerade an der Bestimmung des Verlaufs der Reflexionskurve für andere Wellenlängen gearbeitet.

ÜBER EIN ÄTZVERFAHREN ZUR SCHNELLEN BESTIMMUNG VON
APATIT IN PHOSPHATHALTIGEN LD-SCHLACKEN

R.EULER

(Metallurgische Abteilung der Fried.Krupp Hüttenwerke AG,
Werk Rheinhausen)

Bei der Umstellung der Schlackenwirtschaft der beim Verblasen von phosphorreicherem Roheisen anfallenden LD-Schlacken auf gleislose Abfuhr mit schneller Abkühlung in einem Schlackenbett fiel die Zitronensäurelöslichkeit der Phosphorsäure im Thomasmehl ab. Mineralogische Untersuchungen an den Konverterschlacken und an den Bettschlacken sollten die Gründe für die schlechtere Löslichkeit aufzeigen. Röntgenaufnahmen ergaben, daß Konverter- und Bettschlacken aus den gut löslichen Phosphatträgern Silicoarnotit (S-Phase) und Nagelschmidtit (R-Phase) neben Wüstit, Dicalciumferrit und freiem Kalk bestanden. Schlecht lösliche Phasen konnten so nicht gefunden werden. Mikroskopische Auflichtuntersuchungen von Schlackenanschliffen ließen den in Zitronensäure unlöslichen Apatit erkennen, der in einigen Schmelzen in geringer Menge vorhanden war. Es zeigte sich eine Abhängigkeit der Zitronensäurelöslichkeit der Schlacke vom Apatitgehalt.

Als Schnellmethode zum Erkennen vom Apatit ist eine Ätzung der Anschliffe 15 sec mit verdünnter Salzsäure 1 : 30 geeignet. Nur Apatit und Wüstit bleiben sichtbar, alle anderen Schlackenphasen werden gelöst. Mit Hilfe dieser Ätzung sind auch Spuren von Apatit schnell und sicher in phosphathaltigen LD-Schlacken anzusprechen.

Chemische Fluorbestimmungen zeigten eine Abhängigkeit des Apatitgehaltes und damit der Löslichkeit vom Fluor-

gehalt der Schlacke. Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde ergaben, daß das in der Schlacke vorhandene Fluor im Apatit gebunden ist. Die im Apatit festgestellte Fluormasse entspricht dem stöchiometrisch errechneten Gehalt eines Fluorapatits.

Betriebliche Maßnahmen nach dieser Untersuchung sorgten dafür, daß kein Fluor mehr in die Schlacke gelangen kann und ergaben eine fast vollständige Zitroneisensäurelöslichkeit der Phosphorsäure in der Schlacke.

ON A CAUSTIC PROCESS WITH A VIEW TO QUICKLY DISCOVERING
APATITE IN PHOSPHORIC LD-SLAGS

In the conversion of the management of LD-slags from blowing phosphoric pig-iron on to non-rail dispatch under quick cooling into slagbeds the citric acid solubility of the phosphoric acid in the ground Thomas slag diminished. Mineralogical tests of the converter-slag as well as the bed-slag were carried out to discover the reasons for the diminished solubility. Röntgenograms demonstrated that the converter-slags and bed-slags consisted of the easily soluble carriers of phosphates silicocarnotite (S-phase) and Nagelschmidite (R-phase) apart from Wüstite, Dicalciumferrite and free lime. Phases of poor solubility have not been found this way. Microscopic incident-light checks of polished surfaces of slags showed up apatite indissoluble in citric

acid, which was present in small quantities in some of the smelts. A dependency of the citric-acid solubility of the slag from the apatite content was discovered.

For a quick method of discovering apatite a corrosion of polished surfaces with a weak solution of hydrochloric acid 1 : 30 for 15 seconds serves best. Only apatite und Wüstite remain visible, all other slag-phases are dissolved. With the aid of this corrosion traces of apatite can also easily and quickly be detected in phosphoric LD-slugs.

Chemical determination of fluoride showed a dependency of apatite-content, and with it of solubility, from the F-contents of the slag. Tests with the electronic microprobe showed that the fluoride present in the slag is combined with apatite. The quantity of fluoride established in the apatite corresponds to the content in fluoride apatite as calculated stochiometrically.

After these tests precaution measures in the plant provided that fluoride could no longer find its way into the slag so that a nearly hundred per cent citric acid solubility of the phosphoric acid in the slag was the result.

A PROPOS D'UNE TECHNIQUE DE CORROSION POUR LA DETERMINATION RAPIDE DE L'APATITE DANS LES SCORIES LD PHOSPHORIQUES

Au cours du passage d'un dispositif d'évacuation du laitier LD, provenant du soufflage de fer brut riche en phosphore, à un système sans rails avec refroidissement rapide dans un lit de scories, nous avons constaté

une diminution de la solubilité citrique de l'acide phosphorique dans la scorie Thomas. Des examens minéralogiques du laitier de convertisseur et des scories du lit devaient montrer les raisons de la mauvaise solubilité. Des radiographies révélèrent que les scories du convertisseur et du lit étaient composées des supports de phosphate bien solubles silicocarnotite (phase S) et de nagelschmidtite (phase R), à côté de wustite, ferrite bicalcique et de chaux libre. La microscopie par réflexion de coupes polies de scories ont permis d'identifier l'apatite insoluble dans l'acide citrique qui était contenue en quantité réduite dans quelques fusions. Il s'avérait que la solubilité des scories dans l'acide citrique était fonction de la teneur en apatite.

Une méthode rapide pour permettre en évidence l'apatite consiste dans une application d'acide chlorhydrique dilué 1 : 30 pendant 15 secondes sur les coupes polies. Seulement l'apatite et le wustite restent visibles, toutes les autres phases des scories sont dissoutes. A l'aide de cette méthode, on peut aussi reconnaître rapidement et sûrement des traces d'apatite dans les scories LD phosphoriques.

Les déterminations chimiques du fluor montrent que la teneur en apatite, et de ce fait la solubilité, sont fonction de la teneur en fluor des scories. Les examens avec la micro-sonde à faisceau électronique ont montré que le fluor contenu dans les scories est fixé à l'apatite. La quantité de fluor constatée dans l'apatite correspond à la teneur calculée stoechiométriquement dans une fluorure d'apatite.

Les mesures prises après cet examen supprimaient la pénétration de fluor dans les scories, et conduisaient à

une solubilité citrique presque totale de l'acide
phosphorique dans les scories.