

Einfluß der optischen Basizität auf die Farbe von TiO_2 -haltigen Gläsern

M. Seufert, A. Lenhart, Fachhochschule Nürnberg

1. Einleitung

Bleikristallglas zeichnet sich durch zahlreiche hervorragende Eigenschaften aus. Es ist leicht schmelzbar, maschinell verarbeitbar und weist herausragende optische Eigenschaften wie eine hohe Brechzahl von etwa 1,545, eine niedrige Abbézahl < 47 und eine hohe Reintransmission auf. Aufgrund der hohen Reintransmission und dem Transmissionskurvenverlauf lassen sich Bleikristallgläser in der Regel problemlos mit NiO entfärben. Des weiteren lassen sich Bleikristallgläser aufgrund ihrer niedrigen Härte leicht schleifen und sind auch säurepolierbar.

Bis heute gelang es in zahlreichen Versuchen nicht, ein gleichwertiges Ersatzglas zur Substitution des Bleikristallglases zu entwickeln.

An der Fachhochschule Nürnberg wird es im Rahmen eines Forschungsprojektes gelingen, ein solches Glas zu entwickeln. Dieses neue blei- und bariumfreie Kristallglas weist die hervorragenden optischen Eigenschaften des Bleikristallglases auf, wobei es sich durch eine hohe Brechzahl $> 1,55$ und eine niedrige Abbézahl < 47 , sowie einer hohen Reintransmission auszeichnet. Um diese hohen optischen Anforderungen zu erreichen ist der Einsatz von hochbrechenden Oxiden wie zum Beispiel TiO_2 oder ZrO_2 notwendig. Aufgrund von technischen und wirtschaftlichen Überlegungen wurde in der vorliegenden Arbeit das TiO_2 gewählt. Es ist jedoch bekannt, daß der Einsatz von hohen TiO_2 -Konzentrationen > 6 Gew.-% in Silikatgläsern immer eine gelbe Mißfärbung hervorruft. Diese Gelbfärbung kann zum einen auf die Verschiebung der UV-Kante in Richtung des sichtbaren Bereiches des Lichtspektrums und darüber hinaus auf Absorptionen im kurzwelligen Bereich des Lichtes durch Komplexchromophore im Zusammenhang mit Eisen zurückgeführt werden.

Ein Mittel zur Charekterisierung der Missfärbung stellte in dieser Arbeit die optische Spektroskopie dar. An dieser Stelle sei erwähnt, dass der messtechnische Aufwand zur Korrektur und Auswertung der Transmissionskurven erheblich ist. Mit Hilfe der Spektroskopie gelang es den Zusammenhang zwischen der Färbung und dem Eisen- und Titangehalt zu ermitteln. Innhalb einer Schmelzreihe wurde der Eisengehalt konstant gehalten und jeweils die Titankonzentration verändert. Es entstand so eine Messreihe mit steigenden Titankonzentrationen bei konstantem Eisengehalt. Es wurde ersichtlich, dass mit steigenden Titankonzentrationen die Färbung des Eisens zunimmt. Dies begründet sich in einer starken Zunahme des

Extinktionskoeffizienten des Eisens. Ob daneben noch ein Komplexchromophor wie der viel diskutierte Ilmenit die Färbung verstärkt ist unwahrscheinlich.

Um die Farbe der Gläser zu beurteilen wurde weiterhin die Farbmeterik eingesetzt. Mit Hilfe der Farbmessstechnik gelingt es die Farbtendenzen und Farbverschiebungen von Gläsern messtechnisch sehr schön zu erfassen und darzustellen. Aufbauend auf diese Messtechnik wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem es möglich ist aufgrund der Farbortbestimmung die notwendige Entfärbungseinwaage für Kristallgläser zu berechnen. Im Verlauf des Projektes wurde der Einfluß verschiedener Oxide auf die Färbung untersucht. In dieser Arbeit soll der Zusammenhang zwischen der optischen Basizität und der Titanmissfärbung erläutert werden. Hierzu wird kurz erklärt, was unter dem Begriff optische Basizität verstanden werden muß und wie die Bestimmung der optischen Basizität messtechnisch realisiert wird.

2. Experimente

Zur Ermittlung der Einflüsse wurden hochtitanhaltige Schmelzen gleicher Grundglaszusammensetzung mit verschiedenen Alkalien und Erdalkalien hergestellt. Die Gesamtalkalikonzentration wurde während dieser Untersuchungen konstant bei 20 Gew.-% gehalten. Es wurden die Alkalien Li, Na, K, Rb, Cs und die Erdalkalien Mg, Ca, Sr, Ba und daneben die zweiwertigen Elemente Zn und Pb untersucht. Um den technisch interessanten Bereich der Alkalien abzudecken wurde beginnend von einem Glas mit 20 Gew.-% K₂O jeweils 5 Gew.-% K₂O durch Na₂O ersetzt, bis ein Glas mit 20 Gew.-% Na₂O erschmolzen wurde.

Die Eisenkonzentration der Gläser wurde konstant bei 80 ppm gehalten. Sie wurden in einem induktiv beheizten Pt/Rh-Tiegel in 5 h bei etwa 1500 °C geschmolzen. Die Schmelze wurde in dieser Zeit für 1 h mit einem Pt-Rührer homogenisiert. Nach dem Ausgießen wurden die Proben feingekühlt, präpariert und mit dem Spektrophotometer untersucht. Abschließend wurden die Transmissionskurven mit Hilfe der gemessenen Reflexionskurven korrigiert und auf 1 cm Probendicke normiert. Mit Hilfe der gemessenen Transmissionskurven wurde dann der Farbort der Proben nach Lab (2° Normbeobachter, D₆₅, reflexionskorrigiert, dickennormiert auf 1 cm) bestimmt. Um Rückschlüsse auf den Zusammenhang zwischen der Färbung und der Basizität ziehen zu können, wurden die jeweiligen optischen Basizitäten der Gläser berechnet. In der Regel lässt sich die optische Basizität mit verschiedenen Eigenschaften wie zum Beispiel dem mittleren Radius, der Elektronegativität oder anderen Eigenschaften der entsprechenden Elemente

korrelieren. Diese Vorgehensweise macht es möglich, für Substanzen mit unbekannter optischer Basizität diese abzuschätzen.

3. Ergebnisse

Im Rahmen der Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Glaszusammensetzung und der Missfärbung der Gläser besteht, wie in der nachfolgenden Abbildung dargestellt ist.

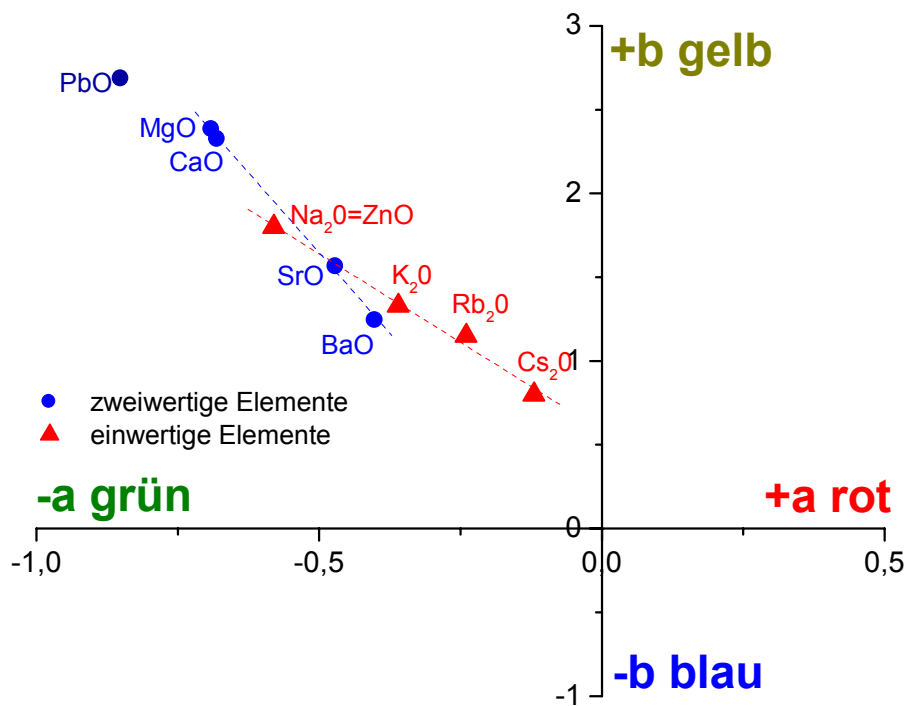


Abbildung 1: Farbortdarstellung der untersuchten einwertigen und zweiwertigen Elemente. Da bei der Schmelzreihe der einwertigen Elemente Zink als zweiwertiges Element und bei der Schmelzreihe der zweiwertigen Elemente Natrium als Flussmittel eingesetzt wurden, entspricht die Probe Na₂O der Zinkprobe.

Da zwischen der Grundglaszusammensetzung und der Farbe ein Zusammenhang besteht, liegt es nahe, dass auch ein Zusammenhang zwischen der optischen Basizität besteht. In der nachfolgenden Abbildung ist die Farbentwicklung jeweils des Gelb- und des Grünanteils aufgetragen über der optischen Summenbasizität der Gläser. Es wird ersichtlich, dass die Farbentwicklung und die optische Summenbasizität linear korreliert werden kann. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Basizität der Gläser die Missfärbung entsprechend abnimmt. Interessant ist weiterhin, dass das Zinkglas trotz niedriger Basizität in seinem Farbort verhältnismäßig gut liegt.

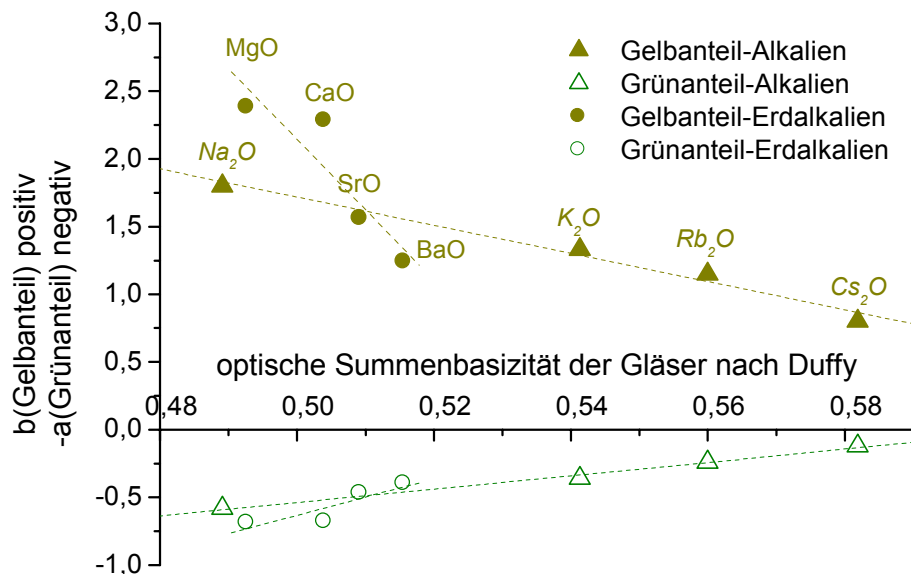


Abbildung 2 zeigt die Entwicklung der Farbanteile aufgetragen über der Summenbasizität der Alkalien- und Erdalkalienschmelzreihe.

Eine Untersuchung der Mischgläser zwischen dem Kalium- und dem Natriumglas führte zur Erkenntnis, dass die Farbänderung nicht wie erwartet linear erfolgte. Vielmehr konnte eine Sprungfunktion beobachtet werden, die an den bekannten Mischoxideffekt erinnert. Die Missfärbung verändert sich bis zu einem Kalium zu Natrium Verhältnis von etwa eins kaum, um danach sehr stark zuzunehmen.

4. Zusammenfassung

Die Titanzugabe führt zu einer starken Erhöhung des Extinktionskoeffizienten sowohl des Fe³⁺ als auch des Fe²⁺. Auf diese Wechselwirkung ist die Missfärbung von titanhaltigen Gläsern zurückzuführen. Die führt zu der Forderung möglichst eisenarme Rohstoffe für die Produktion von hochtitanhaltigen Gläsern zu verwenden.

Die Untersuchungen zahlreicher weiterer Glasproben brachten die Erkenntnis, dass zwar prinzipiell sehr wohl ein Zusammenhang zwischen der optischen Basizität und der Missfärbung zu beobachten ist, dass jedoch auch Gläser mit identischer oder ähnlicher Summenbasizität hergestellt werden können, die deutlich unterschiedliche Missfärbungen aufweisen. Es kann somit festgestellt werden, dass die Summenbasizität von hochtitanhaltigen Gläsern keinerlei Auskunft über die Missfärbung der Gläser geben kann. Andererseits ist es nicht möglich, ein

farbarmes, entfärbbares Glas zu erschmelzen, ohne die Zusammenhänge zwischen der Entwicklung der Missfärbung und den verschiedenen Oxiden zu kennen. Weiterhin wurde festgestellt, dass die beobachteten Zusammenhänge nur innerhalb der Schmelzreihen, also bei Gläsern, die nur ein zwei- oder ein einwertiges Oxid enthalten. Werden Mischgläser hergestellt, in denen zum Beispiel zwei oder mehr einwertige Elemente nebeneinander vorliegen, so sind die Zusammenhänge zwischen der Missfärbung und der optischen Basizität nicht mehr linear.

