

Diffusionsfarben auf Glas

Von WERNER KIEFER, Mainz

(Mitteilung aus dem Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz)

(Eingegangen am 1. März 1973)

Die Verwendung von Diffusionsfarben bietet die Möglichkeit, Glas mit sehr resistenten Farben nachträglich einzufärben. Die gebräuchlichsten Diffusionsfarben sind die Silber- und Kupfer-Diffusionsfarben. Ihre Wirkungsweise wird an Hand der folgenden vier Einzelschritte erläutert: Kationenaustausch zwischen Beize und Glasoberfläche; Wanderung der Silber- und Kupferionen ins Glasinnere; Reduktion der

Silber- und Kupferionen zu neutralen, metallischen Ionen; Bildung von Farbzentren durch Aggregation und Kristallisation des Silbers und Kupfers.

Im weiteren wird auf die Schwierigkeiten eingegangen, die beim Einfärben von Borosilicatgläsern vom Typ D 50 bzw. Pyrex auftreten. Abschließend werden weitere Verfahren zum Einfärben durch Diffusion kurz angeführt.

Diffusion colours on glass

The use of diffusion colours gives the possibility of producing very durable colours in glass after manufacture. Those most often used are produced with copper and silver. Their formation can be accounted for by considering the following four steps: cation exchange between stain and glass surface, diffusion of silver and copper ions within the

glass, reduction of the metal ions to neutrality, formation of colour centres by aggregation and crystallization of silver and copper.

The difficulties of colouring D 50 borosilicate glass and Pyrex are considered. Lastly, other methods of producing colours by diffusion are briefly discussed.

Couleurs de diffusion dans le verre

L'utilisation de couleurs de diffusion offre la possibilité de colorer après coup le verre au moyen de couleurs très résistantes. Les couleurs de diffusion les plus courantes sont les couleurs à base d'argent ou de cuivre. Leur action peut se décomposer en quatre phases: échange de cations entre la couleur et la surface du verre, migration des ions Ag et Cu vers l'intérieur du verre, réduction des ions Ag et Cu,

qui deviennent des ions métalliques neutres, formation de centres de couleurs par agrégation et cristallisation de l'argent et du cuivre.

On insiste en outre sur les difficultés que présente la coloration des verres borosilicatés des types D 50 et Pyrex. On mentionne enfin brièvement d'autres procédés de coloration par diffusion.

Die Verwendung von Diffusionsfarbe bietet die Möglichkeit, Glas nachträglich einzufärben. Da die färbenden Ionen in das Glas eindiffundieren, ist die Farbe gegen äußere Einflüsse sehr resistent, es sei denn, die Glasoberfläche selbst wird abgelöst. Die gebräuchlichsten Diffusionsfarben, die heute angewendet werden, sind die Silber- und Kupfer-Diffusionsfarben. Im folgenden wird daher im wesentlichen auf die Wirkungsweise dieser beiden Diffusionsfarben eingegangen.

Beim Einfärben mit Diffusionsfarbe wird auf das Glas eine Paste oder Beize aufgebracht, die die färbenden Silber- oder Kupferionen enthält. Nach dem Antrocknen der Paste wird das Glas in normaler Atmosphäre auf die Tg-Temperatur oder bis maximal 50 °C oberhalb der Tg-Temperatur erhitzt und etwa 1 h bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abkühlen wird die Beize wieder entfernt. Bei der Kupfer-Diffusionsfarbe muß im allgemeinen noch eine zweite Temperung in stark reduzierender Atmosphäre vorgenommen werden. Der Vorgang der Diffusionsfärbung läßt sich in folgende vier Einzelschritte aufgliedern:

1. Kationenaustausch zwischen Beize und Glasoberfläche,
2. Wanderung der Silber- und Kupferionen ins Glasinnere,
3. Reduktion der Silber- und Kupferionen zu neutralen, metallischen Ionen,
4. Bildung von Farbzentren durch Aggregation und Kristallisation des Silbers und Kupfers.

1. Kationenaustausch zwischen Beize und Glasoberfläche

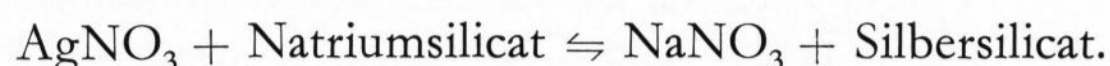
Der Kationenaustausch zwischen Beize und Glasoberfläche ist sehr stark abhängig von der Zusammensetzung der Beize. Die Beize besteht im wesentlichen aus einem Silber- und/oder Kupfersalz, einer Träger-substanz und einem Anmachöl.

Das Anmachöl, bestehend aus einem leicht und einem schwer flüchtigen Lösungsmittel, ermöglicht das Aufbringen der Beize nach dem Spritzverfahren und verleiht der Beize die nötige Haftung auf der Glasoberfläche bei niedrigen Temperaturen.

Die Trägersubstanz sorgt für eine gleichmäßige Verteilung der Silber- und Kupferionen auf der Glasoberfläche und erlaubt eine genaue Einstellung der Silber- und Kupferkonzentration in der Beize. Wie schon der Name sagt, soll darüber hinaus die Trägersubstanz der Beize bei höheren Temperaturen den nötigen Halt verleihen, besonders, wenn es sich bei den Silber- und Kupfersalzen um leicht schmelzbare Verbindungen handelt. Die Trägersubstanz soll auf der Glasoberfläche gut haften, ohne dabei auf das Glas aufzusintern. Sie darf ebensowenig wie die Salze die Glasoberfläche chemisch angreifen.

Da metallisches Silber und Kupfer gegen die Kationen des Glases nicht ausgetauscht werden, müssen Silber und Kupfer in der Beize in Form von Salzen vorliegen, es sei denn, die Diffusion findet in stark oxidierender Atmosphäre, z. B. in Sauerstoffatmosphäre statt.

Zwischen der Beize und der Glasoberfläche stellt sich beim Austausch ein Gleichgewicht ein. Zunächst soll das Gleichgewicht zwischen einem Silbersalz (AgNO_3) und dem Natrium des Glases, hier als Natriumsilicat bezeichnet, betrachtet werden. Auf der linken Seite der Gleichgewichtsgleichung stehen dann das AgNO_3 und das Natriumsilicat und auf der rechten Seite das NaNO_3 und das Silbersilicat:



Hiernach ist der Silberaustausch um so größer, je höher die AgNO_3 -Konzentration in der Beize und die Natriumkonzentration in dem Glas ist. Da aber nicht das AgNO_3 und das Natriumsilicat direkt an dem Austausch teilnehmen, sondern nur die Ag^+ - und Na^+ -Ionen, hängt die Lage des Gleichgewichtes außer von der Konzentration des AgNO_3 und Natriumsilicats auch davon ab, wie fest das Ag^+ in seinem Salz und das Na^+ im Glas gebunden sind.

GÜNTHERSCHULZE und MOHR [1] konnten zeigen, daß aus einer Nitratschmelze, die Silber- und Natriumionen enthält, beim Anlegen eines elektrischen Feldes die Ag^+ -Ionen wesentlich leichter in das Glas einwandern als Na^+ -Ionen. Umgekehrt können aus einer Bromidschmelze, die ebenfalls Ag^- und Na^- -Ionen enthält, die Ag^- -Ionen erst ins Glas einwandern, nachdem alle Na^+ -Ionen aus der Schmelze ins Glas eingewandert sind. Als geeignete Silberverbindung für Silber-Diffusionsfarben werden AgNO_3 , Ag_2CO_3 , Ag_2SO_4 , Ag_2S und Ag_2O angegeben [2]. Weniger geeignet soll AgCl sein, da es auf Grund seiner hohen Oberflächenspannung eine fleckige Färbung liefert.

Das Gleichgewicht mit AgNO_3 und Natriumsilicat auf der einen und NaNO_3 und Silbersilicat auf der anderen Seite kann weiter zugunsten des Silbersilicates und damit zugunsten eines Silberaustausches verschoben werden, wenn sowohl das NaNO_3 als auch das Silbersilicat ständig aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Eine Entfernung des Silbersilicats aus dem Gleichgewicht kommt dadurch zustande, daß Ag^+ von der Glasoberfläche gegen Na^+ aus dem Glasinnern ausgetauscht wird. Hierdurch hängt die Menge an ausgetauschtem Silber auch von dem Interdiffusionskoeffizienten zwischen Ag^+ und Na^+ im Glas ab.

Es ist bekannt, daß je nach Zusammensetzung der Beize und des Glases bereits bei einer geringen Natriumkonzentration der Beize der Silberaustausch stark herabgesetzt wird. Zur Verbesserung des Silberaustausches muß daher das Natriumsalz ständig aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Dies kann dadurch geschehen, daß als Trägersubstanz der Beize eine Verbindung verwendet wird, die die Alkalimetallionen bindet und damit ihre Aktivität reduziert.

WEYL [3] konnte zeigen, daß mit ZrO_2 als Trägersubstanz eine gute Färbung und mit ThO_2 kaum eine Färbung zu erreichen ist. Die unterschiedliche Färbung ist darauf zurückzuführen, daß ZrO_2 mit Natrium unter Bildung von Na_2ZrO_3 reagiert, während ThO_2 keine Natriumverbindung bildet. Als Trägersubstanzen für Beizen, die die genannten Bedingungen erfüllen und außerdem noch mit Alkalimetallen leicht Verbindungen eingehen, werden hauptsächlich Verbindungen wie SiO_2 , Kaolin, Ocker usw. verwendet.

Für die einwertigen Kupferverbindungen, wie CuCl und Cu_2S , gilt das gleiche wie für die Silberverbindungen. Bei zweiwertigen Kupferverbindungen liegen die Verhältnisse insofern anders, als zweiwertige Ionen eine wesentlich geringere Diffusionsgeschwindigkeit aufweisen. Es ist daher zweckmäßig, beim Vorliegen von zweiwertigen Kupferverbindungen in der Beize in einer schwach reduzierenden Atmosphäre, z. B. in einer Schwefeloxidatmosphäre, zu tempern. Die Beize sollte in diesen Fällen Schwefel oder Schwefelverbindungen enthalten.

Das Einbrennen der Diffusionsfarbe darf aber nicht in stark reduzierender Atmosphäre stattfinden, da sonst Silber und Kupfer bereits in der Beize reduziert werden und sich auf der Glasoberfläche ein metallischer Spiegel ausbildet, ohne daß eine wesentliche Diffusion von Silber- und Kupferionen ins Glasinnere erfolgt.

2. Wanderung der Silber- und Kupferionen ins Glasinnere

Nachdem unmittelbar an der Glasoberfläche der Ionenaustausch zwischen den Silber- und Kupferionen einerseits und den Alkalimetallionen andererseits stattgefunden hat, diffundieren die Silber- und Kupferionen ins Glasinnere.

Die Diffusion von Kationen ist bei konstanter Temperatur im wesentlichen abhängig von deren Ionenradien und Ladung und der Art ihrer Bindung im Glas. Da die Ionenradien von Na^+ und Cu^+ mit $0,95 \text{ \AA}$ sehr ähnlich sind, ist der Na^+ - und Cu^+ -Austausch besonders günstig. Das Ag^+ liegt mit einem Ionenradius von $1,26 \text{ \AA}$ zwischen dem des Na^+ ($0,95 \text{ \AA}$) und des K^+ ($1,35 \text{ \AA}$).

Zweiwertige Ionen diffundieren auf Grund ihrer Ladung wesentlich langsamer als einwertige. Deshalb findet der Ionenaustausch auch hauptsächlich zwischen den Ag^+ - bzw. Cu^+ -Ionen und den Alkalimetallionen statt. Unmittelbar an der Oberfläche können zwar auch zweiwertige Ionen ausgetauscht werden, aber dieser Austausch erreicht schnell seinen Sättigungswert, da kaum zweiwertige Ionen aus dem Glasinneren nachgeliefert werden. In den letzten Jahren wurden intensive Untersuchungen zur chemischen Vorspannung von Glas durch Ionenaustausch durchgeführt, so daß man jetzt recht klare Vorstellungen von den Zusammenhängen zwischen Ionenaustausch und Glaszusammensetzung hat.

2.1. Alumosilicatgläser

Am besten geeignet für den Ionenaustausch sind nach diesen Untersuchungen die Alumosilicatgläser, und zwar bei einem Molverhältnis von Alkalimetalloxid zu Aluminiumoxid von 1. Der Interdiffusionskoeffizient — und somit die Austauschgeschwindigkeit — nimmt wieder ab, wenn das Molverhältnis größer oder kleiner als 1 wird. Die Abhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten von dem genannten Molverhältnis läßt sich folgendermaßen erklären: Ein anfänglicher Ersatz des SiO_2 durch Al_2O_3 bewirkt in einem Alkalisilicatglas eine Schließung von Trennstellen. Das Alkalimetallion wird hierdurch weniger fest gebunden, da „sein“ Sauerstoff zur Brückenverbindung verwendet wurde. Es erhält dadurch eine größere Beweglichkeit. Diese Beweglichkeit der Alkalimetallionen in den Alumosilicatgläsern bewirkt deren gute Eignung für den Ionenaustausch.

2.2. Kalk-Natron-Gläser

Bei den üblichen Kalk-Natron-Gläsern (z. B. Fenstergläsern) erfolgt die Silberdiffusion wesentlich langsamer als bei den Alumosilicatgläsern. Entsprechend sind auch die Austauschschichten unter vergleichbaren Bedingungen geringer. Die günstigsten Austauschbedingungen liegen bei etwa 5% CaO und 16% Na₂O vor. Bei steigendem CaO-Gehalt und konstantem Na₂O-Gehalt nimmt der Silberaustausch wieder ab [4].

2.3. Borosilicatgläser

Bei der chemischen Vorspannung durch Ionenaustausch wurde gefunden [5], daß Bor und Blei den Ionenaustausch verringern. Selbst bei Borosilicatgläsern mit über 4% Alkalimetallgehalt ist nur mit einem geringen Silber- und Kupferaustausch zu rechnen.

Die Menge an ausgetauschtem Silber und Kupfer und ihre Eindringtiefe hängen also sehr stark von der Zusammensetzung des zu färbenden Glases ab. Da aber die Färbung der Gläser nicht durch die Silber- und Kupferionen, sondern durch die metallischen Silber- und Kupferatome bewirkt wird, müssen die eindiffundierten Silber- und Kupferionen erst reduziert werden.

3. Reduktion der Silber- und Kupferionen

In der Reduktion ihrer Ionen unterscheiden sich Silber und Kupfer erheblich voneinander, so daß sie hier getrennt behandelt werden.

3.1. Reduktion der Silberionen

Die Silberionen bzw. das Silbersilicat im Glas sind farblos, erst mit der Reduktion des Silbers zum Metall tritt eine Färbung ein. Mit Silber-Beizen ohne Kupferzusatz erhält man in normaler Atmosphäre meist nur eine sehr schwache Färbung, die erst nach einem reduzierenden Erhitzen im Wasserstoffstrom die normale Diffusionsfärbung erreicht. Bei gemischten Silber-Kupfer-Beizen erscheint dagegen die Diffusionsfarbe bereits beim Einbrennen in neutraler Atmosphäre. Für die Reduktion des Silbers ist in diesem Falle die Anwesenheit der Cu⁺-Ionen im Glas mitverantwortlich. Das Ag⁺-Ion wird unter Aufnahme eines Elektrons von dem Cu⁺-Ion zu metallischem Silber reduziert. Ähnlich dem Cu⁺-Ion, das durch Diffusion nachträglich in das Glas eingeführt wird, wirken auch bereits im Glas vorhandene Reduktionsmittel, wie z. B. die Läutermittel As₂O₃ und Sb₂O₃ oder das als Verunreinigung oft vorhandene Fe₂O₃. Aber auch andere, zweiwertige Übergangselemente, wie SnO, CoO, NiO, wirken sich positiv auf

die Reduktion von Silber aus. Eine Verbesserung der Silber-Färbung läßt sich zum Teil durch eine nachträgliche Reduktion in einer Wasserstoff- oder Kohlenmonoxidatmosphäre erreichen.

3.2. Reduktion der Kupferionen

Kupfer steht in der Spannungsreihe links von Silber, d. h. es läßt sich schwerer zum Metall reduzieren als Silber. Kupfer muß daher durch stärkere Reduktionsmittel, wie z. B. H₂ und CO, reduziert werden. Dies geschieht im allgemeinen in einem zweiten Einbrennvorgang in der entsprechenden reduzierenden Atmosphäre. Die Reduktion des Kupfers wird durch das Vorhandensein von Reduktionsmitteln im Glas, wie z. B. As₂O₃, FeO und SnO, begünstigt, ohne daß die Reduktionsmittel für sich allein die Reduktion des Cu⁺ zum metallischen Kupfer bewirken können. Vor dem zweiten reduzierenden Einbrennvorgang ist es zweckmäßig, die Beize zu entfernen, da sich sonst an der Glasoberfläche, wie bereits erwähnt, ein metallischer Spiegel abscheidet.

4. Bildung von Farbzentren

Das metallische Silber, das bei der Reduktion entsteht, weist nur eine geringe Löslichkeit im Glas auf. Bei der hohen Temperatur, bei der die Reduktion im Anschluß an die Diffusion stattfindet, besitzt Silber eine so hohe Beweglichkeit, daß es sich leicht zu Kolloiden und Aggregationen zusammenlagern kann, aus denen sich ihrerseits submikroskopische Kristalle bilden. WEYL [6] konnte bereits zeigen, daß Silber schon bei 100 °C mit Wasserstoff reduziert werden kann. Es bleibt dann aber farblos und erst, wenn das Glas auf höhere Temperaturen erhitzt wird, können sich im Glasinneren die Silberatome zusammenlagern und die Färbung bewirken. Daß sich die Silberatome tatsächlich zu Aggregationen zusammenlagern und submikroskopische Kristalle bilden, konnte BACH [7] mit den Bildern 1 und 2 zeigen. Bild 1 zeigt eine Durchstrahlungsaufnahme einer im Ionenstrahl dünneätzten Probe eines mit Silber-Beize eingefärbten Borosilicatglases. Die schwarzen Punkte stellen die Zusammenlagerungen der Silberatome dar. An der Elektronenbeugungsaufnahme (Bild 2) ist deutlich zu erkennen, daß es sich bei den Silberzusammenlagerungen tatsächlich um Silberkristalle handelt.

5. Einfärben von Borosilicatgläsern

Nachdem die Vorgänge, die beim Einfärben mit Silber und Kupfer-Diffusionsfarbe eine Rolle spielen,

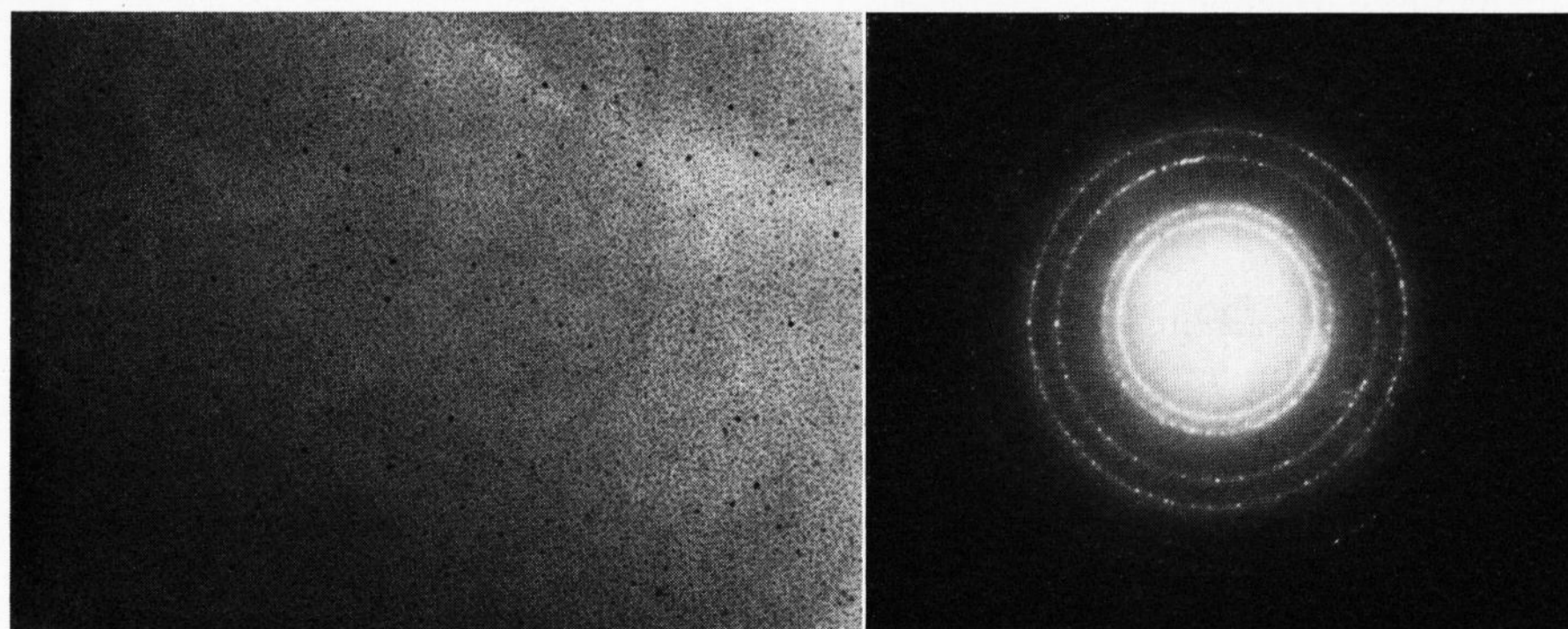


Bild 1. Durchstrahlungsaufnahme eines mit Silber-Kupfer-Diffusionsfarbe eingefärbten Borosilicatglases.

Bild 2. Elektronenbeugungsaufnahme eines mit Silber-Kupfer-Diffusionsfarbe eingefärbten Borosilicatglases.

1)

2)

eingehend behandelt wurden, soll noch kurz auf die speziellen Probleme eingegangen werden, die beim Einfärben von hoch borsäurehaltigen Gläsern auftreten. Auf Grund ihrer hervorragenden chemischen Eigenschaften und ihrer recht guten Temperaturwechselbeständigkeit werden die Borosilicatgläser vom Typ D 50 und Pyrex mit einem Borsäuregehalt über 10 Gew.-% B_2O_3 besonders für Laborgeräte und chemische Großanlagen eingesetzt. Zur Graduierung und zum Schutz gegen UV- und sichtbares Licht müssen diese Gläser mit Silber- und Kupfer-Diffusionsfarbe eingefärbt werden. Es ist aber bekannt, daß sich gerade die Borosilicatgläser nur sehr schwer einfärben lassen. Die Gründe hierfür sind im folgenden zu suchen:

- Der Gehalt an Alkalimetallionen ist mit kleiner 5% relativ gering.
- Wie bereits bei der Wanderung der Metallionen (Abschnitt 2.) erwähnt, eignen sich gerade die Borosilicatgläser besonders schlecht für einen Ionenaustausch.
- Auf Grund von Forderungen aus der Industrie müssen diese Borosilicatgläser frei von Arsen oder Antimon sein und sollen außerdem möglichst wenig Farboxide, wie FeO , CoO und NiO , enthalten. Diese hoch borsäurehaltigen Gläser enthalten daher im Glas keine zusätzlichen reduzierenden Stoffe.

Wenn die Glaszusammensetzung festgelegt ist, kann die Diffusionsfärbung nur noch durch das Temperatur-Zeit-Programm beim Einbrennen und durch die Zusammensetzung der Beize beeinflusst werden. Bei den bisherigen Betrachtungen über die Silber- und Kupferdiffusion wurden die Temperaturen, bei der die Diffusion stattfindet, und die Dauer der Diffusion außer acht gelassen.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Färbung vom Borosilicatglas D 50 vom Temperatur-Zeit-Programm wurden die Einbrenntemperatur zwischen 460 und 600 °C und die Einbrenndauer zwischen 15 und 60 min variiert. Eine deutliche Farbvertiefung ist sowohl mit steigender Einbrenntemperatur als auch mit zunehmender Einbrenndauer festzustellen. Da T_g für dieses Glas bei 530 °C liegt, sollte es aus Gründen der Formstabilität im allgemeinen nicht über 600 °C erhitzt werden. Eine weitere Farbvertiefung durch längeres Einbrennen bei Temperaturen zwischen 560 und 600 °C ist nur bedingt möglich, da diese hoch borsäurehaltigen Gläser bei längerer Temperaturbehandlung zwischen 560 und 600 °C leicht entmischen, wie Bild 3 zeigt. In diesem Bild ist der Gehalt an Na_2O , der pro Gramm Glas gelöst wird, gegen die Einbrenntemperatur aufgetragen. Die Untersuchungen von REHM [8] zeigen, wie zwischen 580 und 600 °C, in dem Temperaturbereich also, in dem die beste Färbung zu erwarten ist, bei einer 8stündigen Temperung die hydrolytische Beständigkeit so weit herabgesetzt wird, daß das Glas in die III. hydrolytische Klasse absinkt (Kurve I). Die Kurve II gibt die hydrolytische Beständigkeit nach 1stündiger Temperung wieder, auch hierbei verschlechtert sich die hydrolytische Beständigkeit etwas, aber nicht so weit, daß das Glas in die II. Klasse abrutscht. Als günstige Einbrennbedingung muß daher 1 h bei 580 °C angesehen werden, wobei zu beachten ist, daß sich hierbei die hydrolytische Beständigkeit geringfügig verschlechtert. Für Präzisionsgeräte kann die Temperatur von 580 °C bereits zu

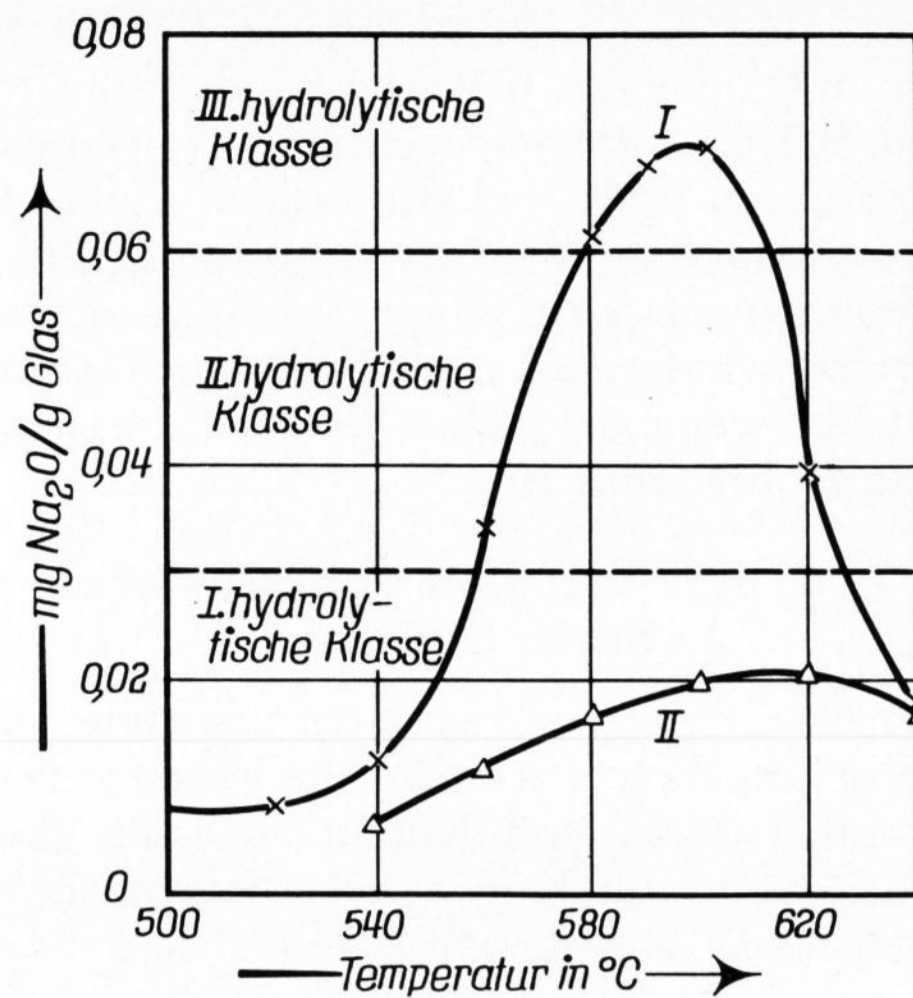


Bild 3. Abhängigkeit der hydrolytischen Beständigkeit der Borosilicatgläser von der Temperatur.

Kurve I: 8 h Temperung; Kurve II: 1 h Temperung.

hoch sein, da bei diesen Geräten schon kleinste Volumenänderungen stören.

GREIL [9] führte daher Versuche mit dem Ziel durch, hochempfindliche Meßgeräte durch Einbrennen mit Infrarotstrahlung zu graduieren.

Die schlechte Reduktion des eingewanderten Silbers beruht, wie bereits erwähnt, auf dem Mangel an Reduktionsmitteln in diesem Glas. Da das Silber aber außer durch die im Glas bereits vorliegenden Reduktionsmittel auch durch das gleichzeitig mit dem Silber einwandernde Cu^+ reduziert wird, kann eine bessere Färbung auch durch die Erhöhung der Kupferkonzentration in der Beize erreicht werden. So ergibt z. B. die Silber-Diffusionsfarbe 73021 von der Firma Degussa mit etwa 53% Cu und 8% Ag bei gleicher Einbrennzeit und -temperatur einen deutlich tieferen Farbton als die bisherige Farbe 76037 mit etwa 11,5% Cu und 21,5% Ag, obwohl der Silbergehalt verringert wurde.

Eine weitere Vertiefung der Silber-Färbung läßt sich besonders im tieferen Temperaturgebiet erzielen, wenn nach dem oxidierenden Brand noch ein zweiter reduzierender Brand in einer Wasserstoffatmosphäre durchgeführt wird.

Für die Rotfärbung dieser hoch borsäurehaltigen Gläser durch Kupfer-Diffusionsfarbe trifft in bezug auf die Ionenwanderung und damit auf die Menge an ausgetauschtem Kupfer das gleiche zu wie beim Silber. Die Reduktion der eingewanderten Kupferionen wird hingegen nur geringfügig durch die fehlenden Reduktionsmittel im Glas beeinflusst, da die Kupferreduktion nur durch stärkere Reduktionsmittel, wie z. B. H_2 , erfolgt.

6. Unterschiede zwischen Silber- und Kupferdiffusionsfarbe

Nach dem Einbrennen in normaler Ofenatmosphäre weisen die mit einer gemischten Silber-Kupfer-Beize behandelten Proben eine mehr oder weniger intensive Braunfärbung auf, während die mit einer Kupfer-Beize behandelten Proben farblos bis schwach gelblich sind. Erst nach dem zweiten, reduzierenden Brand werden die mit Kupferdiffusionsfarbe eingefärbten Proben hellrot bis tiefrot. Ein weiterer Unterschied zwischen

der Silber- und Kupferdiffusionsfarbe liegt in der Absorption im UV-Gebiet. Während bei der Silberfärbung zwischen 300 und 400 nm noch eine Transmission bis zu 20% auftritt, findet bei den reinen Kupfer-Beizen, nach der Reduktion in Wasserstoffatmosphäre, keine Transmission mehr statt. Diese Transmission im UV-Gebiet verschwindet auch beim Einbrennen in normaler Atmosphäre, wenn die Silber-Beize eine ausreichende Menge an Kupfer enthält.

7. Weitere Verfahren zum Einfärben durch Diffusion

Silber und Kupfer müssen nicht unbedingt in Form einer Beize aufgebracht werden. Bei höheren Temperaturen können Silber und Kupfer auch als gas- oder dampfförmige Verbindungen auf die einzufärbenden Glasgegenstände aufgebracht werden und eindiffundieren.

Glasscheiben, die nach dem Floatglasverfahren hergestellt wurden, enthalten in einer der beiden Glasoberflächen SnO, da diese Seite während des Herstellungsprozesses mit geschmolzenem Zinn oder einer Zinnlegierung in Kontakt war. Nach der Behandlung mit

einer Silber- bzw. Kupferlösung oder -paste zwischen 600 und 700 °C weist die Glasseite, die der Zinnschmelze zugewandt war, eine gelbe bis braune bzw. hellrote bis rubinrote Färbung auf. Eine gesonderte Reduktion ist in diesem Fall auch bei der Kupferfärbung nicht nötig [10]. Die Kupferreduktion erfolgt wie bei den Anlaufgläsern.

Für die Diffusionsfärbung unterhalb T_g bis etwa 50 °C oberhalb T_g kommen nur die Kupfer- und Silberdiffusionsfarben in Betracht, da in diesem Temperaturbereich nur mit einwertigen Ionen ein ausreichender Ionenaustausch erzielt werden kann. In Sonderfällen, z. B. direkt bei der Herstellung, kann ein Ionenaustausch auch weit oberhalb T_g, etwa zwischen 600 und 700 °C, stattfinden. Bei diesen Temperaturen können dann auch zweiwertige Ionen, wie z. B. Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺ und Mn²⁺, in die Glasoberfläche eindiffundieren und Gläser, die starke Reduktionsmittel enthalten, wie etwa die nach dem Floatglasverfahren hergestellten Gläser, färben [11].

Von einigen Sonderfällen abgesehen, werden auch weiterhin die Silber- und Kupferdiffusionsfarben zur Anwendung kommen.

8. Literatur

- [1] GÜNTHERSCHULZE, A. und MOHR, O.: Verteilung von Silber und Natrium zwischen Glas und Nitrat- oder Bromidschmelzen im Gleichgewichtszustand. *Z. techn. Phys.* **13** (1932) S. 356 – 358. [Ref. *Glastechn. Ber.* **11** (1933) S. 140.]
- [2] GREGO, P. und HOWWELL, R. G.: Verfahren zum Kupferfärbem oder -beizen von Kalk-Natron-Glas und nach diesem Verfahren hergestellte Glasgegenstände. OS. — Nr. 1596763. Kl. 32b, Gr. 21/00. Anm. 1. 9. 1966, Offenleg. 18. 3. 1971.
- [3] WEYL, W. A.: Coloured glasses. Sheffield: Soc. Glass Technol. 1951. [Ref. *Glastechn. Ber.* **25** (1952) S. 302.]
- [4] BOGUSLAVSKII, I. A.; ABROSIMOV, V. A. und MARKILOVA, M. YA.: Strengthening sodium-calcium-silicate glass during low temperature ion exchange.
- [5] NORDBERG, M. E.; MOCHEL, E. L.; GARFINKEL, H. M. u. a.: Strengthening by ion exchange. *J. Amer. ceram. Soc.* **47** (1964) S. 215 – 219. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 368.]
- [6] WEYL, W. A.: Ein Beitrag zur Fluoreszenz der Gläser. *Sprechsaal* **70** (1937) S. 578 – 582.
- [7] BACH, H. (Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz): Persönl. Mitt.
- [8] REHM, K. (Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz): Persönl. Mitt.
- [9] GREIL, E.: Das Einbrennen von Meßgeräteskalen auf Glas mit Strahlungswärme. *GIT, Fachz. Lab.* **14** (1970) S. 1027, 1028, 1030, 1032 – 1034, 1037 – 1040.
- [10] NAVEZ, M. und BEZOMBES, A.: Verfahren zum Färben von durch Gießen auf ein Bad aus geschmolzenem Zinn oder einer Zinnlegierung hergestellten Glasscheiben. DBP. — Nr. 1421840. Kl. 32b, Gr. 17/26. Pat. ab 10. 3. 1962, ausgeg. 30. 7. 1970. [Ref. *Glastechn. Ber.* **43** (1970) S. P 125.]
- [11] LOUKES, D. G. und BUCKLEY, E. A.: Method of coloring glass. USA. — Pat. Nr. 3438760. 15. 4. 1969. [Ref. *Glastechn. Ber.* **45** (1972) Nr. 3, 72P0609.]

73R0930