

Emissionsspektroskopie an eisen- und chromhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern

Dissertation

zur Erlangung des Akademischen Grades
doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena
von

Dipl.-Ing. Anne Kroker
geb. am 07.09.1980 in Gera

Jena, August 2007

Betreuer: Prof. Dr. Dr. C. Rüssel
Dr. M. Müller

1. Gutachter: Prof. Dr. Dr. C. Rüssel
2. Gutachter: HDoz. Dr. D. Ehart

Tag der öffentlichen Verteidigung:

Inhaltsverzeichnis

1.	Motivation und Zielstellung	7
2.	Theoretische Grundlagen	14
2.1.	Stand der Technik auf dem Gebiet der Hochtemperaturspektroskopie von Gläsern	14
2.2.	Der Schwarze Strahler	19
2.3.	Kirchhoffsches Strahlungsgesetz	22
2.4.	Lambert-Beersches Gesetz	24
2.5.	Absorptionsbanden von Eisen	28
2.6.	Absorptionsbanden von Chrom	29
2.7.	Lichtemission von Glasschmelzen	31
2.7.1.	Lichtemission einer isothermen Glasschmelze	32
2.7.2.	Lichtemission einer nicht-isothermen Glasschmelze	33
3.	Experimenteller Teil.....	35
3.1.	Die Glasherstellung.....	35
3.2.	Der Versuchsaufbau zur Messung der Emissionsspektren.....	35
3.3.	Die Ermittlung des Temperaturprofils.....	42
4.	Ergebnisse und Diskussion.....	44
4.1.	Messungen mit dem Hohlraumstrahler zur Ermittlung der Korrekturkurven	44
4.2.	Sicherung der Reproduzierbarkeit der Messungen bei der Emissionsspektroskopie am Beispiel von Kalk- Natron-Silicat-Glas mit 1,0 Mol% Cr ₂ O ₃	46
4.3.	Simulation der Emissionsspektren	48
4.3.1.	Simulation der Emissionsspektren von eisenhaltigen Kalk- Natron-Silicat-Gläsern.....	49
4.3.2.	Simulation der Emissionsspektren von chromhaltigen Kalk- Natron-Silicat-Gläsern.....	60
4.4.	Temperaturprofile in den Glasschmelzen	69
4.5.	Emissionsspektren von eisenhaltigen Kalk-Natron-Silicat- Gläsern	73

4.6.	Emissionsspektren von chromhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern	81
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	90
6.	Literatur	94
7.	Abbildungsverzeichnis.....	104

Verwendete Abkürzungen

a	Absorptionskoeffizient
a_i	molare Absorptionskoeffizient
A	Fläche
A_r	Absorptionsvermögen einer Platte mit Ruß
A_s	Absorptionsvermögen einer polierten Platte
α	Absorptionsvermögen
Abb.	Abbildung
c	Konzentration
c_1	Konstante ($c_1 = 3,7417749 \cdot 10^{-16} \text{ Wm}^2$)
c_2	Konstante ($c_2 = 1,4387752 \cdot 10^{-2} \text{ mK}$)
cm	Zentimeter
E_r	Emissionsvermögen einer Platte mit Ruß
E_s	Emissionsvermögen einer polierten Platte
ε	Emissionsgrad
°C	Grad Celsius
HF	Hochfrequenz
I	Strahlungsintensität
IR	elektromagnetische Strahlung im Infrarotbereich
K	Kelvin
κ	Konstante
L_B	Emission des Schwarzen Strahlers
L_e	resultierende Emission des Systems
L_λ	spektrale spezifische Ausstrahlung Wm^{-3}
L_T	Emission des Tiegels
L_x	Emission der Glasschmelze
λ	Wellenlänge
m	Meter
min	Minute
mm	Millimeter
μm	Mikrometer
Mol%	Mol Prozent
n	Brechungsindex

ν	Frequenz
NIR	elektromagnetische Strahlung im nahen Infrarotbereich
nm	Nanometer
OF	Oberfläche
P	abgestrahlte Leistung
%	Prozent
PC	Personalcomputer
R	Reflexionsgrad
T	Temperatur
σ	Stefan-Boltzmann-Konstante
vis	elektromagnetische Strahlung im sichtbaren Bereich
x	Schichtdicke

1. Motivation und Zielstellung

Glas ist ein traditionsreicher und dennoch vielseitiger, moderner und innovativer Werkstoff, der seit langem in vielen Bereichen des täglichen Lebens aber auch in Verbindung mit den neusten Technologien eingesetzt wird. Doch ob als Spezialwerkstoff oder Massenware – eins haben die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete der verschiedenen Glassorten gemeinsam: der Herstellungsprozess soll möglichst gut kontrollierbar sein, um die gewünschten Eigenschaften optimal einstellen zu können und so beste Qualitäten zu erhalten. Der Überwachung der Temperatur in der Glasschmelzwanne kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. Es ist die wichtigste Messgröße im Glasformungsprozess, da bei vielen Glaszusammensetzungen oft schon eine Temperaturänderung von nur 1 % eine Viskositätsänderung von ca. 10 % zur Folge hat, was sich entscheidend auf die Verarbeitung des Glases und das Strömungsverhalten in der Glaswanne auswirken kann. Zur Erfassung der Temperatur dominiert, aufgrund der rauen Bedingungen in einem zum Glas schmelzen genutzten Ofen und um unnötige Störungen des Prozesses zu vermeiden, das berührungslose Temperaturmessverfahren. Die Grundlage für dieses Verfahren bildet dabei die optische Emission der Glasschmelze, die je nach Zusammensetzung, Temperatur und Wellenlänge variiert. Bei Wellenlängen mit $\lambda > 5000$ nm ist die Absorption oxidischer Gläser so groß, dass sich deren Emission ähnlich einem Schwarzen Strahler gleicher Temperatur verhält, was die Bestimmung der Oberflächentemperatur ermöglicht. Abhängig von der Glaszusammensetzung, der Temperatur und der Wellenlänge kann auch etwas weiter innen im Glas gemessen werden [1].

Die in der Schmelze vorliegenden färbenden Ionen, die entweder bewusst zugesetzt werden oder als Verunreinigung in den Rohstoffen bereits vorhanden sind, beeinflussen die optischen und auch die technologischen Eigenschaften des Glases zum Teil erheblich. Als die beiden wichtigsten färbenden Komponenten in der Behälter- und Flachglasindustrie sind die Eisen- und Chromionen zu nennen. Beide kommen in (mindestens) zwei verschiedenen Oxidationsstufen vor. Die Lage des Gleichgewichts hängt u. a. vom Glassystem, der Temperatur und der Zugabe von Reduktionsmitteln wie Kohlenstoff oder Oxida-

tionsmitteln wie Arsen, Antimon und Zinn ab [2-4]. Bei Raumtemperatur lassen sich die Fe^{2+} - und Fe^{3+} - Ionen gut mit Hilfe der UV-vis-Spektroskopie nachweisen [2, 4]. Fe^{3+} ist zudem paramagnetisch und kann mit der EPR-Spektroskopie quantitativ bestimmt werden [5, 6]. Bei hohen Temperaturen geben volumetrische Untersuchungen Aufschluss über das Redoxgleichgewicht von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [4, 5, 7, 8]. Bisherige Arbeiten zum Oxidationszustand von Schmelzen lassen sich in zwei große Gruppen einteilen: Zum einen können die Untersuchungen bei Schmelztemperaturen mit Hilfe elektrochemischer Methoden durchgeführt werden [9-16]. Hierbei lässt sich direkt bei Schmelztemperatur das Standardpotential des Redoxpaares $\text{Me}^{x+}/\text{Me}^{x+n}$ ermitteln. Werden die Messungen bei unterschiedlicher Temperatur durchgeführt, lassen sich weitere thermodynamische Größen, wie die Standardenthalpie, ΔH° , oder die Standardentropie, ΔS° , ermitteln. Die zweite große Gruppe bilden Untersuchungen an abgekühlten Gläsern. Hier wird nach Äquilibrierung einer Schmelze mit einem definierten Sauerstoffpartialdruck das abgekühlte Glas spektroskopisch untersucht [17-22] oder aber chemisch analysiert, was jedoch wegen des notwendigerweise verwendeten aggressiven Aufschlusses nicht besonders gut zur Untersuchung der Redoxzustände geeignet ist. Untersuchungen bei Raumtemperatur lassen aber nicht notwendigerweise Rückschlüsse auf das Redoxverhältnis der Schmelze zu, da manche polyvalente Elemente in mehr als zwei Oxidationsstufen oder aber in der Schmelze mehrere polyvalente Elemente nebeneinander vorliegen. In diesen Fällen können Redoxreaktionen beim Abkühlen der Gläser zu völlig falschen Rückschlüssen führen. Die Temperatur beeinflusst das Gleichgewicht des Redoxgleichgewichts maßgeblich und verschiebt es mit steigender Temperatur zur reduzierten Form, z. B. zum Fe^{2+} [4, 5, 7, 8, 23]. Bei polyvalenten Ionen hängt deren Gleichgewicht normalerweise nicht von der umgebenden Atmosphäre ab, da die Diffusion von Sauerstoff aus der Schmelze oder in diese hinein ein relativ langsamer Prozess ist und in der industriellen Herstellung dafür meist nicht genügend Zeit bleibt, um das Gleichgewicht einzustellen. Beim Abkühlen der Schmelze verändert sich das Gleichgewicht bei polyvalenten Elementen mit zwei unterschiedlichen Redoxstufen kaum, da die Konzentration von physikalisch gelöstem Sauerstoff wesentlich kleiner ist als die Konzentration von Eisen. Bei polyvalenten Ionen, die in mehr als zwei verschiedenen Oxidationsstufen vorkommen können, wie z. B.

beim Chrom (Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^{6+}) ist eine Änderung des Gleichgewicht jedoch möglich, da Dis- bzw. Synproportionierungen auftreten können [24]. Für quantitative Interpretationen der Spektren muss die Temperaturabhängigkeit der Absorptionskoeffizienten berücksichtigt werden. Systematische Untersuchungen zur Hochtemperaturspektroskopie an Glasschmelzen begannen im Jahr 1955 [25]. In den vergangenen Jahren wurden mehrere Arbeiten zu spektroskopischen Untersuchungen bei hohen Temperaturen publiziert [24, 26-48]. Trotz der wissenschaftlichen und technologischen Bedeutung ist deren Zahl jedoch im Vergleich zu Untersuchungen bei Raumtemperatur relativ gering. Bisher wurde die Hochtemperaturspektroskopie hauptsächlich dazu genutzt, um den Effekt der Temperatur auf Redoxreaktionen zwischen verschiedenen polyvalenten Ionen zu untersuchen, so z. B. zwischen Kupfer und Antimon [30] oder Chrom und Mangan [31].

Glas ist in weiten Spektralbereichen ein semitransparenter Strahler, dessen Absorption streng mit der Emissionsstrahlung bei hohen Temperaturen korreliert [27, 28] und ausschlaggebend für den Wärmetransport und damit für die Temperaturverteilung sowie die Konvektion in der Glasschmelzwanne ist. Es wäre deshalb wünschenswert, eine einfache Methode zur (halb-) quantitativen Bestimmung der Ionen noch während des Schmelzprozesses zu haben, um frühzeitig Abweichungen vom Sollwert zu erkennen und diese zu korrigieren. Konzentrationsbestimmungen von färbenden Ionen im Glas werden üblicherweise mit absorptionsspektroskopischen Methoden vorgenommen. Dies ist jedoch nicht möglich, da man ein Absorptionsspektrometer bzw. dessen Messzelle nicht in die Glaswanne bringen kann. Aufgrund des seit langem bekannten physikalischen Zusammenhangs zwischen dem Absorptions- und Emissionsvermögen eines Stoffes (nach Kirchhoff, Kirchhoffsches Strahlungsgesetz, 1860), die abhängig von der betrachteten Wellenlänge λ und Temperatur T , gleich sind, entstand die Idee, die emittierte Strahlung von Gläsern und Glasschmelzen zu nutzen, um deren Gehalt an färbenden Ionen zu bestimmen. Eingehendere Überlegungen zeigten, dass aus diesen Spektren ebenfalls Informationen zu der Temperaturverteilung im oberflächennahen Bereich gewonnen werden können [1]. In dieser Arbeit werden dazu grundlegende Gedanken und erste Experimente vorgestellt und diskutiert. Für die fertigen Glasprodukte

überwiegt die Bedeutung der optischen Transmission im sichtbaren Bereich, da hier die spezifisch gewünschten Färbungen sichtbar werden. Aus technologischer Sicht sind die Transmissions- und Emissionseigenschaften zwischen 1000 und 4500 nm (thermisches IR) besonders interessant, da sich hier eine veränderte Absorption, zum Beispiel hervorgerufen durch die enthaltenen Ionen, in der Temperaturverteilung innerhalb der Glasschmelze bemerkbar macht und somit einen direkten Einfluss auf die Viskosität der Schmelze hat. Kontinuierliche Messungen der Emission an Glasschmelzen ermöglichen so eine bessere Reproduzierbarkeit bei der Farbgebung der Endprodukte und bieten die Möglichkeit zur weiteren Optimierung der Schmelzföhrung. Beides hat einen direkten ökonomischen Nutzen für die industrielle Glasherstellung. Oft wird versucht, ungünstige Temperaturverteilungen, wie z. B. durch erhöhte Fe^{2+} -Konzentration an der Oberfläche einer Glasschmelze hervorgerufene zu hohe Temperaturgradienten, durch erzwungene Konvektion, wie Bubbling oder elektrisches Boosting zu beheben. Die optimale Schmelzföhrung, auch bei Anwesenheit unterschiedlicher färbender Ionen, ist deshalb Gegenstand vielfältiger Simulationsrechnungen. Hierbei ist allerdings die Kenntnis des optischen Verhaltens der Schmelze, d. h. die Konzentration von färbenden Ionen und Wasser, sowie die Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur Voraussetzung für eine exakte Berechnung. In der Literatur werden im Wesentlichen drei Methoden zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten bei hohen Temperaturen beschrieben, wie diese zu ermitteln sind:

- Ein Platingitter wird mit der Schmelze benetzt, die dann hinsichtlich ihrer Transmission untersucht wird [49-51].
- Die Schmelze wird auf einen beheizten Untergrund, der annähernd als Schwarzer Strahler wirkt, in einer Anordnung aufgebracht, in der sich ein Temperaturgradient in der Schmelze ausbildet [52]. Die Oberfläche der Schmelze ist hierbei kälter und die Emission wird gemessen.

Am Otto-Schott-Institut wurde eine Methode entwickelt, die es erlaubt, direkt Transmissionsspektren bei hoher Temperatur aufzunehmen. Hiermit wurden bereits Untersuchungen zum Wachsen von Halbleiter-Nanokristallen und Metallhalogeniden in Gläsern [53] sowie zum Absorptionsverhalten von chrom- und eisenhaltigen Gläsern durchgeführt. Die Ergebnisse sind in [54] zusammengefasst.

Bisher liegt nur eine sehr begrenzte Anzahl von Sensoren vor [38], die für den Einsatz in industriellen Glasschmelzaggregaten, d. h. auch für die Regelung und Steuerung des Glasschmelzprozesses geeignet sind. Hierbei sind neben Temperatursensoren (Thermoelementen) vor allem Sauerstoffaktivitäts- [55] sowie voltammetrische Sensoren [56, 57] zu erwähnen. Sie werden speziell im Feeder-Bereich bei Temperaturen bis 1250 °C eingesetzt, die Einführung als routinemäßiges Sensorsystem steht jedoch noch bevor. Daneben gibt es in der Literatur auch Berichte über Viskositätsmesssysteme [58]. Hierzu ist allerdings zu bemerken, dass die Viskosität hauptsächlich von der Temperatur abhängt und nur sehr wenig von Komponenten der Schmelze, die nur in geringer Konzentration vorliegen. Weitere Sensoren werden zur Kontrolle der Atmosphäre in Glasschmelzaggregaten eingesetzt. Es besteht ein erheblicher Bedarf an Sensoren, die zur Ermittlung von Eigenschaften der Schmelze eingesetzt werden können. Es ist beabsichtigt, ein Sensorsystem zu schaffen, das eine quantitative Bestimmung von Redoxspezies, aber auch von Wasser in der Schmelze erlaubt. Die messtechnische Erfassung soll bereits während des Glasschmelzens erfolgen, um so Abweichungen vom Sollzustand frühzeitig zu erkennen und entsprechende Korrekturmaßnahmen rechtzeitig einleiten zu können. So lässt sich eine konstante Färbung der Gläser durch besser reproduzierbare Produktionsbedingungen und somit eine bessere Produktqualität erreichen. Das geplante Sensorsystem auf Basis der Emissionsspektroskopie soll die o. g. Sensorsysteme nicht ersetzen, sondern ergänzen. Insbesondere mit elektrochemischen Sensoren, d. h. den Sauerstoffaktivitäts- und den voltammetrischen Sensoren, ist in einer Zusammenarbeit ein erheblicher Synergieeffekt zu erwarten.

Pyrometrische Messungen an Glasschmelzoberflächen, bei denen bis zu vier Kanäle mit Bandbreiten von 400 bis 1000 nm verwendet wurden [59, 60], zeigten, dass deutliche Variationen in der Signalintensität mit den Schmelzbedingungen festzustellen sind. Diese Messsignale konnten aber nicht zur quantitativen Erfassung des Fe^{2+} -, Fe^{3+} -, Cr^{3+} - und H_2O -Gehaltes genutzt werden. Aus den verschiedenen bereits genannten Gründen erscheint dies unter den anbei gemachten Annahmen auch nahezu unmöglich.

Für die Durchführung der hier vorgestellten Experimente wurden Bedingungen gewählt, die denen im Feeder ähneln: die Oberfläche der Glasschmelz hatte bei den durchgeführten Versuchen eine niedrigere Temperatur als der Bulk. Die Vorteile dieser Variante gegenüber einer dazu inversen Temperaturverteilung liegen eindeutig in der leichteren Realisierbarkeit im Labor. Grundsätzlich ist jedoch zu sagen, dass Messungen im Oberofen den Vorteil bieten würden, Abweichungen vom Sollzustand noch zeitiger zu erkennen und dementsprechend eher handeln zu können.

Im Otto-Schott-Institut für Glaschemie der Friedrich-Schiller-Universität wurde im Verlauf des Vorläufervorhabens „Emissionsspektroskopie zur quantitativen Bestimmung färbender Ionen“ ein Messaufbau für die Emissionsspektroskopie entwickelt. Dieser bestand aus einem Rohrofen mit einem vertikal verschiebbaren Al_2O_3 -Rohr, auf dem ein Tiegel justiert wurde. Der Ofen besaß zwei getrennte steuerbare Heizkreise und erlaubte die Einstellung eines Temperaturgradienten. Dieser konnte durch Anblasen der Glasoberfläche mit Luft aber noch verstärkt werden. Das senkrecht nach oben emittierte Licht fiel auf einen OffAxis-Parabolspiegel und wurde auf den Eingangsspalt eines Spektrometers fokussiert. Damit konnten Spektren im für die Emission von Glasschmelzen bei Temperaturen $< 1500 \text{ }^\circ\text{C}$ interessierenden Wellenlängenbereich von 400 bis 5000 nm aufgenommen werden. Gegenüber Messungen der Emission einer Glasschmelze bei wenigen (z. B. nur vier) ausgewählten Wellenlängen hat das am Otto-Schott-Institut eingesetzte Spektrometersystem grundsätzliche Vorteile:

1. Der gesamte für die Emission von technischen Glasschmelzen bei Temperaturen bis $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ relevante Spektralbereich (400 bis 5000 nm) kann erfasst werden.
2. Die Lage, die Intensität und die Halbwertsbreite der Absorptionsbanden wie auch die Strahlungscharakteristik eines Schwarzen Strahlers hängen von der Temperatur ab und verändern sich bei Temperaturänderungen. Das kann durch Messungen bei konstanten Wellenlängen nur als Effekt erfasst aber weder qualitativ noch gar quantitativ ausgewertet werden.
3. Da technische Glasschmelzen im Spektralbereich $> 3500 \text{ nm}$ stark absorbieren und sich deshalb praktisch wie Schwarze Strahler verhalten,

liefern die Messungen mit dem Spektrometer auch Informationen zur Oberflächentemperatur der Glasschmelze.

Es wurde gezeigt, dass das Messsystem prinzipiell geeignet ist, färbende Ionen (Fe^{2+} , Cr^{3+}) aus den gemessenen Emissionsspektren zu bestimmen [61, 62].

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Apparatur zur Erfassung der Emission von chrom- und eisenhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Glasschmelzen weiter zu verbessern, den Messfehler zu verringern, günstige Parametereinstellungen für die experimentellen Untersuchungen zu ermitteln und Simulationsrechnungen durchzuführen, um aus den gemessenen Spektren die Konzentration der färbenden Ionen zu ermitteln. Zur Lösung dieser Fragestellungen, waren folgende Probleme zu klären:

- die Optimierung des Labormessplatzes zur Messung der Emission von Glasschmelzen,
- die Eichung der Apparatur mit einem Kalibrierstrahler („Schwarzer Strahler“),
- die Messung der Emissionsspektren von Kalk-Natron-Silicat-Schmelzen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Eisen- oder Chromionen, Variation des Temperaturgradienten, der Schichtdicke und dem Temperaturverlauf in der Glasschmelze,
- Erstellung eines Simulationsmodells zur Auswertung der mittels Emissionsspektroskopie gewonnenen Daten unter Berücksichtigung des Absorptionsvermögens als Funktion der Wellenlänge.

Im Verlauf der Arbeit konnte der Labormessplatz zur Erfassung der Emissionsspektren von eisen- und chromhaltigen Glasschmelzen optimiert und günstige Parametereinstellungen für die Messungen gefunden werden. Die Einflüsse der wichtigsten Parameter, wie die Konzentration der Ionen, die Oberflächentemperatur, die Schichtdicke und der Temperaturgradient in der Schmelze, wurden untersucht und diskutiert. Durch die Kalibrierung der Messapparatur mittels eines Hohlraumstrahlers sowie die Simulation der Spektren wurde es ermöglicht, die gemessenen Emissionsspektren zu einander in Bezug zu setzen und auszuwerten.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Stand der Technik auf dem Gebiet der Hochtemperaturspektroskopie von Gläsern

Eine erste umfassende wissenschaftliche Untersuchung zum Absorptionsverhalten von Farbgläsern (im infraroten Spektralgebiet) bei hohen Temperaturen stammt von Neuroth und wurde 1953 veröffentlicht [47]. Er untersuchte mit Cr_2O_3 gefärbtes Fensterglas sowie ein so genanntes Kohlegelb-Glas im Bereich zwischen 1000 und 4500 nm bei Temperaturen von 18 bis 1270 °C. Dabei wurde eine Messtechnik [114] eingeführt, die moduliertes Licht verwendet, um den Einfluss der optischen Emission der Proben und des Ofens eliminieren zu können. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der beobachteten IR-Absorptionsbanden im Cr_2O_3 -haltigen Glas ab und verbreitern sich. Oberhalb 790 °C steigt die Absorption bei 1000 nm erneut an. Dagegen zeigt das Kohlegelb-Glas bei hohen Temperaturen im IR-Bereich praktisch keine derartigen Veränderungen, wohl aber nach dem Abkühlen in der Färbung.

Umfassendere Untersuchungen an $16\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-74\text{SiO}_2$ -Gläsern, die mit Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Chrom- oder Manganionen dotiert waren, im Bereich zwischen 200 und 4000 nm und bei Temperaturen bis zu 1500 °C [48] erbrachten Hinweise darauf, dass sich das Gleichgewicht zwischen den einzelnen Oxidationsstufen dieser polyvalenten Elemente mit der Temperatur verschieben und/oder dass sich die Koordinationszahl ändern kann.

Im Jahre 1980 stellten C. Ades et al. eine Methode vor, um den Temperatureinfluss auf die optischen Eigenschaften einer Glasschmelze zu untersuchen [115]. Sie nutzten dabei zwei kontinuierlich arbeitende Laser als Lichtquellen, da deren Eigenschaften eine hohe Auflösung und Präzision sowie eine recht einfache Anordnung der optischen Elemente ermöglichten. Die Temperatur und die Atmosphäre wurden in zwei automatisch betriebenen Öfen kontrolliert. Die Transmission und die Reflektivität, welche zeitgleich aufgenommen wurden, dienten zur Berechnung der Absorption und der Absorptionskoeffizienten von färbenden Elementen im Glas. Es wurden Ergebnisse vorgestellt, die an industriell genutzten Kalk-Natron-Silicat-Gläsern mit variierendem Eisengehalt ge-

wonnen werden konnten. C. Ades et al. publizierten 1989 eine Methode zur Kalkulation von Temperaturprofilen in Glasschmelzen [41]. Die verwendete Methode basierte auf der Identifikation von Parametern einer analytischen Funktion des Temperaturprofils sowie der Verwendung eines Modells, welches die Absorption von farbigem Glas bei hohen Temperaturen berücksichtigt. Die Gültigkeit der verwendeten analytischen Funktion wurde gezeigt und die sich daraus eröffnenden Möglichkeiten am Beispiel einer 12,5 cm dicken Glasschicht erörtert. Die für dieses Modell zugrunde gelegten Überlegungen sind auch in der hier vorliegenden Arbeit aufgegriffen worden. Ein Jahr später 1990 berichteten C. Ades et al. über ein Modell, um Absorptionsspektren von eisenhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern in GAUSS-Banden zu zerlegen [40]. Der Einfluss der Temperatur und der Komponenten auf die Absorptionsspektren wurden untersucht und die Beziehungen zueinander unter verschiedenen Bedingungen aufgestellt. Ein Modell zur Kalkulation des Wärmetransports konnte daraus abgeleitet werden. Zusammen mit J. P. Traverse und T. Toganidis veröffentlichte C. Ades 1993 einen weiteren Artikel [39]. Darin beschreiben sie die Möglichkeit, mittels Hochtemperaturlaserspektrometrie die Transmission und Reflexion bei Glasschmelzen bis 1500 °C ungestört zu untersuchen. Eine ausführliche Studie an eisenhaltigen Gläsern wurde durchgeführt und deren Ergebnisse mit unterschiedlichen Eisenkonzentrationen und Redoxverhältnissen dargestellt. Es wurde der Einfluss der Temperatur und der Zusammensetzung erforscht und die Zusammenhänge unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Die Interpretation der Ergebnisse berechtigt zu der Annahme, dass sich die Absorption mit der Temperatur ändert. So können sowohl die exponentiellen Variationen bei kleinen Wellenlängen als auch die Verlagerung der d-d-Übergänge im IR-Bereich erklärt und vorausgesagt werden. In [1] stellen sie eine Methode vor, um das Temperaturprofil in semi-transparenten Materialien bei hohen Temperaturen zu ermitteln. Diese Methode beruht auf der Verwendung einer einfachen mit vier Parametern ausgestatteten analytischen Funktion, die das thermische Profil des Materials beschreibt. Ist die Temperatur der Materialoberfläche und des Bodens bekannt, bringen vier weitere Messungen bei unterschiedlichen Wellenlängen mit einer möglichst großen Eindringtiefe zusätzliche Informationen. Liegt ein symmetrisches Temperaturprofil vor, genügen nur zwei weitere Messungen. Zwei Varianten wurden unter-

sucht: Zum einen, wenn das Glas aus dem Feeder fließt und zum anderen, wenn das Glas als Tropfen verarbeitet wird. Die erste Variante war Gegenstand einer numerischen Simulation während die zweite in experimentell durchgeführten Versuchsreihen untersucht wurde. Vergleiche mit der vorrangig genutzten Methode betreffend Wellenlänge und Qualität der Resultate wurden angestellt. Diese Arbeiten bildeten die Basis für die in [38] vorgestellten Resultate.

Aber auch andere Autoren befassten sich mit diesem Thema. So beschreiben Le Dez et al. in [116] Untersuchungen bezüglich der Emission an typischen Silicatgläsern mit unterschiedlichen einfachen Geometrien und berücksichtigen bei den vorgestellten Simulationen die Physik des Wärmetransports sowie die Phänomene der Vielfach- und Totalreflexion.

R. Fabris et al. untersuchten die IR-Absorptionsspektren von vier verschiedenen Kalk-Alumo-Silicat-Gläsern mit verschiedenen Eisenkonzentrationen in einem Spektralbereich zwischen 1000 und 5000 nm bis 1450 °C [26]. Die semitransparenten, dünnen, planparallelen Scheiben wurden in Platintiegeln aufgeheizt, um einen großen Temperaturgradienten zu erzeugen und der Absorptionskoeffizient wurde für jede Wellenlänge bestimmt.

K. Mausbach et al. beschäftigten sich ebenfalls mit der spektroskopischen Untersuchung von dünnen Glasschichten bis 1600 °C und erforschten den Einfluss von verschiedenen Kationen auf die Struktur der Silicatschmelzen, abgeleitet aus den Emissionsspektren im IR-Bereich [35]. Sie stellten dabei u. a. fest, dass sich die Basizität von geschmolzenen Silicatgläsern mittels Emissionsspektroskopie im IR-Bereich bestimmen lässt. Bei Untersuchungen der Emission im IR-Bereich von CaO-Al₂O₃-Schmelzen im Temperaturbereich von 20 bis 1600 °C zeigte sich, dass die Emission auf Al-O oder Si-O Schwingungen beruht [36]. Es wird von den Autoren auch berichtet, dass die entwickelte Apparatur [37] zur Untersuchung von Schmelzen bei Temperaturen bis 1400 °C zur Beobachtung der Redoxverhältnisse von polyvalenten Ionen mittels UV/vis-Spektroskopie genutzt werden kann [34]. So dotierten sie CaO-MgO-SiO₂-Glassysteme mit Konzentrationen an Fe₂O₃ zwischen 0,8 und 5,0 Ma%. Die spektroskopischen Resultate bei unterschiedlichen

Sauerstoffpartialdrücken lassen die Rückschlüsse zu, dass die untersuchten Charge-Transfer-Übergänge des Fe^{3+} im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm repräsentativ für das in der Schmelze vorliegende Redoxverhältnis sind. Die Position der Peaks beinhaltet zusätzlich Informationen zur optischen Basizität und Struktur der Schmelze. In mit Cr_2O_3 versetzten Silicatgläsern treten CrO_3^- - und Cr^{3+} -Spezies auf. Die verschiedenen CrO_3^- -Varianten konnten spektroskopisch identifiziert, quantifiziert und deren Einfluss auf die Eigenschaften der Schmelze erörtert werden.

O. A. Prokhorenko et al. fassten in zwei verschiedenen Artikeln bisher publizierte Ergebnisse über die Hochtemperaturspektroskopie im IR-Bereich bis 1500 °C anderer Autoren zusammen und berichteten über die verwendeten Apparaturen und Resultate der dort vorgestellten Untersuchungen [42, 43].

V. K. Leko et al. stellten in [44] den Einfluss der chemischen Komponenten und der Temperatur auf das Absorptionsverhalten von Wasser, reflektiert in den Spektren von 1000 bis 4000 nm, in verschiedenen Silicatgläsern vor. Das gebundene Wasser besitzt typische Absorptionsbanden um 2800 und 3600 nm. Unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der Gläser konnte mit den Messungen gezeigt werden, dass die Intensität der Bande bei 3600 nm sinkt, wenn sich die Temperatur erhöht, während die Intensität der Bande bei 2800 nm zunimmt. Die Ursache wird in den unterschiedlich starken Bindungen der OH-Gruppen gesucht.

E. N. Boulos et al. befassten sich ebenfalls mit dem Thema. Sie untersuchten eine Reihe von Kalk-Natron-Silicat-Gläsern, die mit verschiedenen Konzentrationen an Eisen und Wasser versetzt waren [106]. Es wurde ein einfacher Algorithmus entwickelt, um die Absorption des Wassers und des Eisens bei den unterschiedlichen Gläsern zu beschreiben. Für die Simulationsrechnungen waren nur zwei Parameter, die aus den experimentell ermittelten Spektren entnommen werden können, erforderlich. Die Absorptionsspektren von unterschiedlichen Gläsern, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt worden sind, wurden mit den Absorptionsspektren von Hydroxylgruppen und Eisenionen im Bereich 1000 bis 2900 nm verglichen. Eine neue

Eisenbande konnte bei 2980 nm gefunden werden, welche einen nachweisbaren Einfluss auf die Absorptionsbande des Wassers, deren Maximum bei einer Wellenlänge von 2850 nm liegt, hat. In [104] und [107] präsentieren E. N. Boulos et al. Ergebnisse von Untersuchungen, die sie an einer Reihe von eisenhaltigen Gläsern der Zusammensetzung $13\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-6\text{MgO}-71\text{SiO}_2$ durchgeführt haben. Die Eisenkonzentration variierte zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und 0,9 Ma% und die Gemenge wurden in mit Gas oder elektrisch beheizten Öfen in Wannen aus Materialien, die auch in der Industriellen Herstellung verwendet werden, geschmolzen. Die Spektren wurden zwischen 1000 und 3000 nm aufgenommen und ausgewertet.

Auch die Niederländer haben sich mit der Hochtemperaturspektroskopie beschäftigt. P. A. van Nijnatten et al. beschrieben in [117] ein komplexes Spektrometer im Zweistrahlbetrieb, welches eine Messzelle für variable Schichtdicken enthält und bis zu einer Temperatur von 1450 °C genutzt werden kann. Es bietet zudem die Möglichkeit, die Atmosphäre über der Schmelze und die Sauerstoffaktivität in der Schmelze zu kontrollieren. Der Messbereich erstreckt sich von 2000 bis 4500 nm.

T. M. Nagtegaal et al. erläuterten in [45] und [46] eine Methode zur Ermittlung der Temperaturverteilung in einer Glasschmelze durch Messungen der Intensität bei verschiedenen Wellenlängen im IR-Bereich. Die dabei gewonnenen Ergebnisse standen in Einklang mit den Daten, die mit Hilfe eines Thermoelements aufgenommen werden konnten. Zudem wurde ein Modell entwickelt, mit welchem man den internen Wärmetransport innerhalb einer Glasschicht berechnen kann [46].

A. Blazek et al. beschäftigte sich ebenfalls mit der Problematik und untersuchte verschiedene Gläser hinsichtlich ihres Absorptionskoeffizienten im Spektralbereich zwischen 1000 und 4000 nm bei Temperaturen von 600 bis 1400 °C beim Aufheizen und Abkühlen. Dabei stellten sie fest, dass die Absorptionskoeffizienten größer waren, wenn das Glas begann zu schmelzen im Vergleich zu dem Zeitpunkt, wenn es kristallisierte [118, 119].

J. Smrcek et al. untersuchte die Absorptionskoeffizienten von Gläsern mit FeO, Cr₂O₃, MnO sowie von reinem Quarzglas [120]. J. Endrys et al. prüften die Absorptionskoeffizienten mit einem Einstrahl-Spektrometer im Wellenlängenbereich von 400 bis 4500 nm und einem Temperaturbereich von Raumtemperatur und 1400 °C [121].

2.2. Der Schwarze Strahler

Der Begriff „Schwarzer Strahler“ wurde bereits 1862 von Gustav Kirchhoff geprägt [63]. Bei einem Schwarzen Strahler, der auch als Schwarzer Körper oder Planckscher Strahler bezeichnet wird, handelt es sich um ein idealisiertes System [64-68], welches sämtliche einfallende Strahlung absorbiert [63-67, 69, 70] und im thermischen Gleichgewicht nach Kirchhoff auch wieder emittiert [67, 69, 71, 72]. Er dient als Grundlage für theoretische Betrachtungen und als Referenz für praktische Untersuchungen elektromagnetischer Strahlung [63]. Der Hohlraumstrahler kommt diesem Ideal in der Praxis am nächsten [63-65, 67, 70, 73-75] und besitzt einen Absorptionsgrad $\geq 95\%$. Seine Wände stehen im thermischen Gleichgewicht mit der Strahlung [63, 64, 73, 74], die durch ein kleines Loch ein- und austreten kann. Das Prinzip des Hohlraumstrahlers, welches auch Hohlraumeffekt genannt wird, kann unter anderem im sichtbaren Spektralbereich beobachtet werden [65]: Bei einem etwas entfernt stehenden Haus mit einem offenen Fenster sind im Inneren des Raumes für einen weit entfernten Beobachter keinerlei Strukturen erkennbar, obwohl es im Zimmer taghell ist. Die Fensteröffnung erscheint dunkel bzw. schwarz, da ein Großteil der einfallenden Strahlung durch Mehrfachreflexion im Zimmer absorbiert wird [65]. Auf der häufigen Reflexion der Strahlung innerhalb des Hohlraumstrahlers beruht auch dessen Prinzip in der Praxis, um dem Ideal des Schwarzen Strahlers möglichst nahe zu kommen.

Die Strahlung des Schwarzen Strahlers kann bei verschiedenen Temperaturen über unterschiedliche Wellenlängen gemessen werden. Die Kurve wird als Spektralverteilung bezeichnet [63, 64, 76-78]. Zunächst wurde diese Kurve durch zwei Funktionen beschrieben: Die Spektralverteilungsfunktion nach

Rayleigh-Jeans beschrieb den Kurvenverlauf für große Wellenlängen recht gut während das Wiensche Strahlungsgesetz die besseren Ergebnisse für die kürzeren Wellenlängen [64, 75] lieferte. 1900 ging Max Planck erstmals einen neuen Weg zur Beschreibung der Verteilungsfunktion über den gesamten Wellenlängenbereich [63, 64, 71]. Es wird dabei angenommen, dass die Energie des Schwarzen Strahlers nicht kontinuierlich über den gesamten Wellenlängenbereich sondern in winzigen Paketen (Quanten) abgegeben und absorbiert wird [63, 64, 71, 72, 75, 77, 79]. Planck fand heraus, dass die Energie eines Quants proportional zur Frequenz der Strahlung ist. Der Proportionalitätsfaktor wird als Naturkonstante oder auch Plancksche Konstante bzw. Plancksches Wirkungsquantum bezeichnet [64, 74, 75]. Die Quantisierung der Energie ließ sich nicht in die klassische Physik einfügen und war der Anfang zur Quantentheorie [64, 80]. Zur Beschreibung der Spektralverteilungsfunktion des Schwarzen Strahlers leitete Planck mit Hilfe dieser Annahmen folgende Formel her [64, 72, 75, 76, 78, 81, 82, 87]:

$$L_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{c_2}{\lambda \cdot T}\right) - 1 \right]} \quad (1)$$

L_{λ} ist die spektrale spezifische Ausstrahlung in Wm^{-3} , λ ist die Wellenlänge in m und T die Temperatur in K, c_1 und c_2 Konstanten mit $c_1=3,7417749 \cdot 10^{-16} \text{ Wm}^2$ und $c_2=1,4387752 \cdot 10^{-2} \text{ mK}$.

Das Maximum dieser Funktion verschiebt sich mit steigender Temperatur zu kleineren Wellenlängen und kann durch das Wiensche Verschiebungsgesetz beschrieben werden [64, 68, 70, 72, 75, 77, 78, 81]:

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T} \quad (2)$$

Mit $b = 2,898 \text{ mm} \cdot \text{K}$ und T in K.

Mit Hilfe der von Planck hergeleiteten Formel war es nun möglich, die Spektralverteilungsfunktion des Schwarzen Strahlers über den gesamten

Wellenlängenbereich mit einer Funktion zu beschreiben. Integriert man die Plancksche Strahlungsformel des Schwarzen Strahlers über alle Wellenlängen, erhält man die Strahlungsintensität, die durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz beschrieben werden kann [63, 68, 72, 75, 77]:

$$P = \sigma \cdot A \cdot T^4 \quad (3)$$

P bezeichnet die abgestrahlte Leistung, σ ist die Stefan-Boltzmann-Konstante und besitzt den Wert $\sigma = 5,669 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 \cdot K^4}$, A definiert die Fläche des Schwarzen Strahlers und T die Temperatur in K.

Die Intensitätsverteilungen des Schwarzen Strahlers [63, 76-78] bei verschiedenen Temperaturen sind in **Abb. 1** zusammengefasst und zeigen anschaulich, dass die Intensität eines Schwarzen Strahlers mit steigender Temperatur zunimmt und sich das Maximum zu kürzeren Wellenlängen verschiebt (Wiensches Verschiebungsgesetz [72, 77-79, 81, 83, 84]).

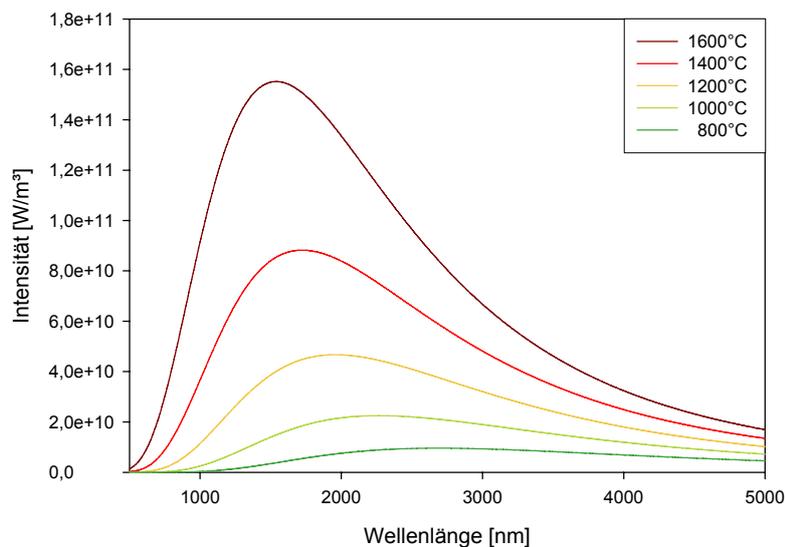


Abb. 1: Intensitätsverteilung des Schwarzen Strahlers nach Planck bei verschiedenen Temperaturen.

Neben dem Schwarzen Strahler existieren die Definitionen für den Grauen [63, 69] und den Selektiven Strahler [65]. Unter einem Grauen Strahler versteht man einen Körper, der einen Emissionsgrad von $\varepsilon < 1$ besitzt und dabei über alle betrachteten Wellenlängen konstant ist. Beispiele hierfür sind mit hinreichend genauer Näherung Holz, die menschliche Haut, starke Oxidschichten oder Mauerwerk [63, 69]. Beim Selektiven Strahler hingegen ist $\varepsilon < 1$ und ändert sich mit der Wellenlänge. Dies gilt vor allem für Lacke, Gase und Glasschmelzen [65]. Der Emissionsgrad ε ist wichtig für die Messung der Temperatur mittels Pyrometer. Um eine möglichst genaue Temperaturmessung vorzunehmen, ist es notwendig, den Emissionsgrad der zu messenden Fläche richtig abschätzen zu können. Schon eine Änderung der Oberflächenrauigkeit oder die Verschmutzung der Oberfläche führt in der Regel zu einer zum Teil drastischen Änderung dieses Wertes.

2.3. Kirchhoffsches Strahlungsgesetz

Gustav Kirchhoff formulierte bereits 1859 einen allgemein gültigen Zusammenhang zwischen der Absorption und der Emission von Körpern, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung befinden [68, 69, 72, 80, 81, 85, 86]. Dieser Zusammenhang wird als Kirchhoffsches Strahlungsgesetz bezeichnet und besagt, dass bei gegebener Wellenlänge und Temperatur der spektrale Emissionsgrad eines beliebigen Körpers gleich seinem Absorptionsgrad ist [68, 69, 71, 72, 75, 80-82, 85-88]. Ein Gedankenexperiment veranschaulicht diesen Zusammenhang [75]: In einem hermetisch abgeschlossenen Raum, der perfekt verspiegelt ist, stehen sich zwei beheizte Platten gegenüber. Die eine Platte ist mit Ruß geschwärzt und besitzt ein Emissionsvermögen von E_r und ein Absorptionsvermögen von A_r . Die zweite Platte ist blank poliert und weist ein Emissionsvermögen von E_s und ein Absorptionsvermögen von A_s auf. Die von den Platten abgegebene Strahlung kann den Raum nicht verlassen und wird irgendwann von der jeweils anderen Platte komplett absorbiert. Somit gilt:

$$E_r \cdot A_s = E_s \cdot A_r \quad \leftrightarrow \quad \frac{E_r}{A_r} = \frac{E_s}{A_s} \quad (4)$$

Daraus lässt sich schließen, dass starke Strahler auch stark absorbieren. Nimmt man nun an, dass die schwarze Fläche ideal schwarz ist und das Absorptionsvermögen mit $A_r = 1$ angenommen werden kann, erhält man für E_r des schwarzen Körpers eine Funktion, die nicht vom Material sondern nur von seiner Temperatur T und der Frequenz ν abhängt [75]:

$$E_r = \frac{E}{A} = f(\nu, T) \quad (5)$$

Somit entspricht nach dem Kirchhoffschen Strahlungsgesetz das Absorptionsvermögen α eines beliebigen Körpers gleich seinem Emissionsvermögen E und es gilt [82]:

$$\alpha(\lambda, T) = E(\lambda, T) = a(\lambda, T) \cdot dx \quad (6)$$

Bei gleicher Temperatur, Wellenlänge und Schichtdicke ergibt sich daraus [87]:

$$\alpha = \varepsilon = a \cdot dx \quad (7)$$

Dies ist in voller Allgemeinheit für den gerichteten spektralen Absorptionsgrad und den gerichteten spektralen Emissionsgrad gültig [80]. Sie beschreiben die explizite Richtungs- und Frequenzabhängigkeit der Absorptions- und Emissionsvorgänge eines Körpers [80]. Leider sind sie oft nicht bekannt. In der Praxis gilt das Kirchhoffsche Gesetz jedoch auch für Körper mit diffus strahlender Oberfläche, grau strahlender Oberfläche oder diffus und grau strahlender Oberfläche [80]. Dabei sind Nichtmetalle in der Regel mit guter Näherung diffuse Strahler, so dass das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz auf Glas angewendet werden kann [80].

2.4. Lambert-Beersches Gesetz

Das Lambert-Beersche-Gesetz vereinigt das Bouguer (1729)-Lambertsche (1760)-Gesetz mit dem Beerschen (1852)-Gesetz. Das Bouguer-Lambertsche-Gesetz beschreibt die Schwächung der Strahlungsintensität mit der Wellenlänge beim Durchgang durch eine absorbierende Substanz [89, 90]:

$$dI \sim I \cdot dx \quad (8)$$

I ist die Strahlungsintensität und dx die durchlaufene Schichtdicke.

Mit dem Beerschen Gesetz bringt man die Intensitätsschwächung mit der Konzentration der absorbierenden Spezies in Zusammenhang [81]:

$$a \sim c \quad (9)$$

a bezeichnet den Absorptionskoeffizienten und c die Konzentration der absorbierenden Spezies.

Dies bildet die Grundlage der modernen Photometrie als analytische Methode [89, 90]. Demnach erläutert das Lambert-Beersche-Gesetz folgendes: tritt Licht der Intensität I durch eine Probe der Dicke dx , die absorbierende Moleküle in der Konzentration c enthält, ist die Abnahme der Intensität proportional zur Schichtdicke dx , zur Konzentration c und zur ursprünglich eingetretenen Intensität I [76, 81, 91]. Mit der Einführung des Proportionalitätsfaktors $a(\lambda)$ folgt [81, 91]:

$$dI = a(\lambda) \cdot I \cdot dx \quad (10)$$

und das Lambert-Beersche-Gesetz ergibt sich zu [81]:

$$dI = -a(\lambda) \cdot c \cdot I \cdot dx \quad (11)$$

Mit der Integration über die Probendicke x erhält man [81, 89]:

$$I = I_0 \cdot e^{-a(\lambda) \cdot x \cdot c} \quad (12)$$

I_0 ist die einfallende Lichtintensität und I die an der Stelle x herrschende Lichtintensität. Durch die Umschreibung in die dekadische Form folgt [81]:

$$\log \frac{I_0}{I} = -a(\lambda) \cdot x \cdot c \cdot \log e \quad (13)$$

Mit dem dekadischen oder molaren Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$:

$$\varepsilon(\lambda) = a(\lambda) \cdot 0,4343 \left[\frac{1}{M \cdot cm} \right] \quad (14)$$

ergibt sich [81]:

$$\log \frac{I_0}{I} = \alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot x \cdot c \quad (15)$$

α ist das Absorptionsvermögen und proportional zu c , $E = \log \frac{I_0}{I}$ beschreibt die gesamte Lichtschwächung und beinhaltet sowohl die wahre Absorption wie auch die scheinbare (Streuung, Reflexion) [81]. Der Absorptionskoeffizient bezieht sich hingegen nur auf die reine Absorption des Moleküls [82, 89]:

$$\ln \frac{I_0}{I} = a_i(\lambda, T) \cdot c \cdot d = a(\lambda, T) \cdot d \quad (16)$$

a_i ist der molare Absorptionskoeffizient, c die Konzentration [ppm], d die Schichtdicke [cm] und a der Absorptionskoeffizient. Auf dieser Grundlage wird die Bestimmung der Konzentration der färbenden Ionen und auch an Wasser mittels Absorptionsspektroskopie im UV-vis-NIR-Bereich ermöglicht. Die Bestimmung der molaren Absorptionskoeffizienten der eine Färbung

verursachenden Ionen polyvalenter Elemente ist bei Gläsern jedoch im Allgemeinen nur mit einem relativ großen Aufwand möglich [92]. Mit ihnen könnte man nach Gl. (16) die Konzentration an färbenden Ionen direkt aus dem Absorptionsspektrum bestimmen. In den meisten Fällen bedient man sich daher einer Eichkurve, die allerdings ebenfalls mit relativ hohem Aufwand zuvor ermittelt werden muss. Ist dagegen der Absorptionskoeffizient a als Funktion der Temperatur bekannt, ergibt sich die Möglichkeit, die Konzentration der betreffenden Spezies aus der Intensität der von einem heißen Glas oder einer Glasschmelze emittierten Strahlung zu bestimmen. Dazu bedient man sich des Kirchhoffschen Strahlungssatzes, welcher besagt, dass das Absorptionsvermögen eines beliebigen Körpers seinem Emissionsvermögen bei gleicher Temperatur und Wellenlänge entspricht. Ein Körper kann also nur dort emittieren, wo er auch absorbiert. Dabei gilt, dass ein Körper umso stärker bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert, je größer sein entsprechendes Emissionsvermögen an dieser Stelle ist. Ermittelt man die Absorptionsspektren von Gläsern bei verschiedenen Temperaturen und zerlegt sie in GAUSS-Banden, können die Spektren durch die Variation der Bandenparameter bei unterschiedlichen Temperaturen berechnet werden und liefern somit die Grundlage für die Simulationsrechnungen zu den Emissionsspektren.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Absorptionsverhaltens von Gläsern, die Eisen- bzw. Chromionen enthalten, wurden deren Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 3200 nm bei verschiedenen Temperaturen zwischen 25 und 1400 °C mit dem in [30] beschriebenen Spektrometer aufgenommen. Diese Sätze von Spektren sind anschließend mit Hilfe der Software PeakFit so in GAUSS-Banden zerlegt worden, dass der gesamte Satz mit einer möglichst geringen Anzahl an Banden beschrieben werden kann. Für die Beschreibung reichen jeweils vier Banden aus. Deren Parameter (Position, Intensität und Breite) ändern sich in guter Näherung linear mit der Temperatur (siehe **Tab. 1** und **Tab. 2**), so dass mit ihrer Hilfe die Absorptionsspektren für alle im oben genannten Bereich liegenden Temperaturen simuliert werden können.

Es muss angemerkt werden, die für diese Simulation genutzten Banden keine physikalische Bedeutung etwa im Sinne der Ligandenfeld-Theorie haben. Sie werden lediglich für die Berechnung der Spektren bei einer bestimmten Temperatur benötigt.

Bisher ist lediglich das Absorptionsverhalten von Eisen- und Chromionen in Gläsern für die Simulation der temperaturabhängigen Absorptionsspektren berücksichtigt worden, wohingegen das Absorptionsverhalten von Wasser sowie die im Infraroten (> 3200 nm) liegende Absorption des Grundglases noch nicht entsprechend gemessen und einbezogen wurde. Dies führt bei der Simulation der Emissionsspektren, besonders bei den chromhaltigen Gläsern, dann dazu, dass im langwelligen Bereich deutliche Abweichungen zwischen gemessenen und simulierten Emissionsspektren auftreten, weil die der Simulation zugrunde liegenden Absorptionsspektren diesen Bereich nicht vollständig beschreiben. Bei den eisenhaltigen Gläsern fällt dieser Unterschied weniger ins Gewicht, da hier auch langwellig liegende Absorptionsbanden (bei ca. 2000 nm) mit einbezogen werden.

Die experimentell ermittelten, temperaturabhängigen Absorptionsspektren von eisen- bzw. chromhaltigen Gläsern konnten mit folgenden Bandenparametern beschrieben werden:

Tab. 1: Bandenparameter und ihre Temperaturabhängigkeit für Fe^{2+} im Kalk-Natron-Silicat-Glas.

	Position (in 1000 cm^{-1})	Intensität (in cm^{-1})	Halbwertsbreite (in 100 cm^{-1})
Bande 1	$4,709 + 0,00007 \cdot T$	$0,105 - 0,00004 \cdot T$	$1,378 + 0,0001 \cdot T$
Bande 2	$7,954 - 0,0005 \cdot T$	$0,355 - 0,00002 \cdot T$	$4,367 - 0,0001 \cdot T$
Bande 3	$11,498 - 0,0004 \cdot T$	$0,293 - 0,0001 \cdot T$	$5,005 - 0,014 \cdot T$
Bande 4	16,0001	$0,048 - 0,00003 \cdot T$	3,0613

Tab. 2: Bandenparameter und ihre Temperaturabhängigkeit für Cr⁶⁺/Cr³⁺ im Kalk-Natron-Silicat-Glas.

	Position (in 1000 cm ⁻¹)	Intensität (in cm ⁻¹)	Halbwertsbreite (in 100 cm ⁻¹)
Bande 1	27,397 – 0,0014·T	1,715 – 0,0009·T	2,7625 + 0,0006·T
Bande 2	23,622 – 0,0002·T	0,225 – 0,0009·T	1,7662 + 0,0003·T
Bande 3	15,290 – 0,0013·T	0,146 – 0,0013·T	1,5713 – 0,0011·T

Mit den in den **Tabn. 1** und **2** angegebenen GAUSS-Banden können alle gemessenen Spektren dargestellt werden, wobei die jeweiligen Bandenparameter (Position, Halbwertsbreite, Intensität) lineare Funktionen der Temperatur sind. Es ist zu beachten, dass diese Banden nicht notwendigerweise mit den durch die Wechselwirkung der färbenden Ionen mit einem Ligandenfeld entstehenden Absorptionsbanden übereinstimmen. Sie dienen nur der Berechnung des Verlaufs des Absorptionskoeffizienten bei den verschiedenen Temperaturen.

2.5. Absorptionsbanden von Eisen

Das Eisen kommt im Grundglas als Fe²⁺ und Fe³⁺ vor und tritt in tetraedrischer oder oktaedrischer Koordination auf. Diese beiden Ionen liegen, abhängig von den Rohstoffen, der Glasmatrix, der Schmelztemperatur und der Atmosphäre, im thermodynamischen Gleichgewicht vor und färben das Kalk-Natron-Silicat-Glas unter normalen Schmelzbedingungen grün. Dies ist die Mischung aus blau, welches durch das Fe²⁺-Ion hervorgerufen wird, und gelb, welches sich aus der Anwesenheit von Fe³⁺-Ionen ergibt. Die Absorptionsbanden des Fe³⁺ liegen bei folgenden Wellenlängen: 380, 412, 443, 497 und 574 nm [96]. Diese möglichen Elektronenübergänge sind alle spinverboten und zeigen daher nur geringe Intensitäten. Zur Bestimmung des Eisengehalts sind sie nicht geeignet [96]. Das Fe²⁺ weist Absorptionsbanden bei 1064 [18, 96-100] und 2040 nm

[18, 96, 101-103] auf. Beide Übergänge sind spinerlaubt und besitzen eine recht hohe Intensität [18, 96]. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Intensität bei 1064 nm linear von der Konzentration des im Glas enthaltenen Eisens abhängt [97, 96, 104-107]. Die beiden Absorptionsbanden des Eisens bei 1064 und 2040 nm überlappen sich gegenseitig. Nimmt die Temperatur zu, werden die Banden breiter und die Intensitäten sinken [96, 108-110]. Das Maximum verschiebt sich mit steigender Temperatur jedoch nur geringfügig zu größeren Wellenlängen [96]. Dieses Verhalten bestätigt die klassische Hypothese, dass sich das Ligandenfeld mit steigender Temperatur durch die Ausdehnung abschwächt [96]. Weitere Absorptionsbanden des Fe^{2+} wurden bei den Wellenlängen von 1670 und 2850 nm gefunden [82]. Steigt nun die Konzentration der Fe^{2+} -Ionen im Glas, sinkt die Emissionsintensität in einem Gradientenschichtsystem zwischen 1000 und 3000 nm ab [82]. Eine weitere Fe^{2+} -Absorptionsbande wurde bei 4000 nm von Weyl beschrieben [97, 104, 106, 107].

2.6. Absorptionsbanden von Chrom

Das Absorptionsspektrum der chromhaltigen Gläser Kalk-Natron-Silicat-Gläser setzt sich aus verschiedenen Banden zusammen. Aufgrund der großen Stabilisierungsenergie des Ligandenfelds existiert das Cr^{3+} nur in oktaedrischer Koordination in konventionellen Gläsern. Eine Absorptionsbande liegt bei 360 nm [23, 82, 111, 112], welches als intensive Charge-Transfer-Bande dem Cr^{6+} zugeordnet wird. Bei den Charge-Transfer-Übergängen der Elektronen erfolgt die Übertragung von Elektronen zwischen dem O-Liganden und dem Zentralatom durch die Absorption eines Photons. Charge-Transfer-Übergänge gehören zu den erlaubten Elektronenübergängen. Im Gegensatz dazu sind d-d-Übergänge von Elektronen formal nach der Laportschen Regel nicht erlaubt, da sich die Drehmomentquantenzahl bei diesem Übergang nicht ändert und alle d-Orbitale die gleiche Parität besitzen. Das Laport-Verbot kann jedoch durch asymmetrische Schwingungen aufgehoben werden. Dadurch werden Elektronenübergänge auch bei Raumtemperatur möglich, die sonst verboten sind. Steigt die Temperatur an, erhöht sich die thermische Bewegung der Teilchen

und somit die Asymmetrie der Moleküle sowie die Absorption der Ionen. Wie stark die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden von d-d Übergängen ist, hängt von der Masse des Liganden und ihrer Bindungsstärke ab. Bei leichten Liganden, die meist eine recht feste Bindung zum Zentralatom aufweisen, ist die Temperaturabhängigkeit eher klein. Durch die relativ schwache Bindung von großen Liganden zum Zentralatom ist deren Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten oft größer [82]. Abgeleitet von den Energieniveaus werden weiterhin folgende Absorptionsbanden erwartet: Eine Cr^{3+} -Bande liegt bei 440 nm eine weitere bei 660 nm [82], wobei letztere eigentlich aus drei Einzelbanden besteht, mit hinreichender Genauigkeit aber als einheitliche Bande behandelt wird. Bei sind spin-erlaubte Übergänge [23]. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität der Cr^{6+} -Bande deutlich ab. Sie wird dabei zu größeren Wellenlängen verschoben und verbreitert sich. Die beiden anderen Banden werden ebenfalls breiter und zu größeren Wellenlängen verschoben, ihre Intensität bleibt aber relativ konstant. Bei ca. 250 nm liegt eine weitere Charge-Transfer-Absorptionsbande, die ebenfalls mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Cr^{6+} zugeordnet wird [23, 82]. Auch diese ist spin-erlaubt [23]. Da die Absorptionsbanden des Chroms bei relativ geringen Wellenlängen zu finden sind, werden die emissionspektroskopischen Untersuchungen etwas schwieriger als bei den eisenhaltigen Gläsern. Es wird daher erforderlich sein, die Temperatur der Glasschmelze im Vergleich zu den mit Eisen dotierten Gläsern zu erhöhen. Dies verschiebt zum einen das Gleichgewicht vom $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ -Verhältnis zugunsten des Cr^{3+} und erhöht damit die Absorption im vis-Bereich [82]. Zum anderen verstärkt sich mit steigender Temperatur die thermische Bewegung und erhöht somit die Asymmetrie des oktaedrisch koordinierten Cr^{3+} . Da das $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ -Verhältnis das Spektrum wesentlich beeinflusst [78], wird die Temperaturerhöhung ebenso wie eine Zunahme der Schichtdicke einen Effekt auf die Emissionsspektren der chromhaltigen Gläser haben und die Intensität des Absorptionsbanden im vis-Bereich erhöhen [78].

2.7. Lichtemission von Glasschmelzen

Die Lichtemission von Glasschmelzen hängt maßgeblich von der Zusammensetzung der Schmelze, der Temperatur und der betrachteten Wellenlänge ab. Prinzipiell lässt sich das Verhalten von Glasschmelzen im Bezug auf die Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung in drei große Bereiche einteilen. Bei Wellenlängen $\lambda > 4500$ nm spricht man im Allgemeinen von dem opaken Bereich, da dort die Absorption der Schmelzen so groß ist, dass man sehr schnell die Emissionsintensität des Schwarzen Strahlers bei gleicher Temperatur erreicht hat [93]. Zurzeit wird die Emissionsstrahlung bei Wellenlängen > 5000 nm hauptsächlich zur Temperaturbestimmung im oberflächennahen Bereich der Schmelzen genutzt. Betrachtet man den Bereich zwischen $700 \text{ nm} < \lambda < 4500$ nm, spricht man vom semitransparenten Bereich [93]. Dort ist die emittierte Strahlung einer isothermen Glasschicht deutlich kleiner als die des Schwarzen Strahlers bei gleicher Temperatur und die Strahlung stammt auch aus dem Volumen. Im kurzwelligen Bereich mit $400 \text{ nm} < \lambda < 700$ nm befindet sich der transparente Bereich, da hier die Absorption relativ gering ist und das Licht fast ungestört die Schmelze passieren kann [93].

Über das Transmissionsverhalten von Glasschmelzen ist dennoch vergleichsweise wenig bekannt. Neben „klassischen“ Untersuchungen aus den sechziger Jahren liegt auch eine relativ kleine Zahl neuerer Forschungsergebnisse vor. Hierbei zeigt sich folgendes [52, 94]:

- die UV-Absorptionskante verschiebt sich mit steigender Temperatur zu größeren Wellenlängen,
- die Halbwertsbreite einer Absorptionsbande nimmt i. A. mit steigender Temperatur zu,
- die Absorptionspeaks verschieben sich meist geringfügig langwellig mit steigender Temperatur und
- die Höhe der Absorptionspeaks verändert sich nicht einheitlich mit der Temperatur, manche Absorptionspeaks werden intensiver, andere nehmen in ihrer Intensität ab. Normalerweise kommt es zu einer Abnahme der Intensität mit steigender Temperatur. nur in den Fällen, in denen

durch die gestörte Symmetrie der Koordinationspolyeder mit steigender Temperatur z. B. das Laporte-Verbot partiell aufgehoben bzw. aufgeweicht wird, kann die Intensität der betreffenden Bande bis zu einem bestimmten Temperatur zunehmen.

2.7.1. Lichtemission einer isothermen Glasschmelze

Zunächst ist erst einmal zu erwähnen, dass die Emission einer isothermen Glasschmelze analytisch beschreiben und berechnet werden kann, während man bei nicht-isothermen Glasschmelzen numerisch vorgehen muss. Die Grundlage für die Berechnung der Emission von nicht-isothermen Glasschmelzen bildet dabei die analytische Beschreibung von isothermen Schichten.

Eine Glasschmelze ist ein semi-transparenter Körper. Deshalb muss der Verlauf der Absorption und deren Temperaturabhängigkeit in die Betrachtungen einbezogen werden. Die Absorption einer Glasschmelze wird durch das Lambert-Beersche-Gesetz beschrieben [95]:

$$\alpha(\lambda, T) = 1 - e^{-a(\lambda, T)dx} \quad (17)$$

Die Emission einer isothermen Glasschmelze der Temperatur T , der Schichtdicke d und dem Absorptionskoeffizienten $a(\lambda)$ ist gegeben durch:

$$L_x = (1 - R)L_B \int_0^d a \cdot e^{(-ax)} dx = (1 - R)L_B [1 - e^{-ad}] \quad (18)$$

R ist der Fresnelsche Reflexionsfaktor mit $R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}$, der bei den untersuchten

Gläsern ($n \approx 1,5$) 0,04 ist, so dass sich $(1-R) = 0,96$ ergibt und der Einfachheit halber 1 gesetzt wird L_B ist die Intensität des Schwarzen Strahlers bei gleicher Temperatur und kann nach Gl. (1) berechnet werden. Aus der Gl. (18) ist ersichtlich, dass mit zunehmender Schichtdicke und/oder mit steigendem Absorptionskoeffizienten a die Intensität der von einer isothermen Glasschmel-

ze emittierten Strahlung sich schnell der des Schwarzen Strahlers mit gleicher Temperatur annähert. In diesem Fall könnten keine Informationen zur Konzentration der enthaltenen Spezies gewonnen werden. Hinzu kommt, dass der strahlende Untergrund, im Allgemeinen ein Tiegel, bei der Betrachtung berücksichtigt werden muss und sein Strahlungsanteil zur Emission der isothermen Glasschicht hinzukommt. Mit guter Näherung kann man den oft verwendeten Platintiegel wie einen Grauen Strahler betrachten und seine Emission mit $0,7 \cdot L_B$ annehmen. Dies führt dazu, dass sich die Emission einer isothermen Schmelze mit einem Tiegel als strahlenden Hintergrund noch schneller an die Emissionsintensität des Schwarzen Strahlers bei gleicher Temperatur annähert und keine spezifischen Informationen über das Verhalten der Glasschmelze und der in ihr enthaltenen Ionen liefert:

$$L_e = L_B [1 - e^{-ad}] + L_T \cdot e^{-ad} \quad (19)$$

$L_T \cdot e^{-ad}$ beschreibt dabei den von der Glasschmelze absorbierten Anteil der Strahlung des Tiegels L_T an der Gesamtstrahlung L_e .

2.7.2. Lichtemission einer nicht-isothermen Glasschmelze

Üblicher Weise ist eine Glasschmelze jedoch nicht isotherm sondern besitzt einen Temperaturgradienten. Dabei ist die Temperatur in der Schmelze eine Funktion des Ortes x und die Emission berechnet sich wie folgt:

$$L_x = (1 - R) \int_0^d a L_B(x) \cdot e^{-ax} dx \quad (20)$$

Diese Gleichung kann jedoch nicht mehr analytisch gelöst werden sondern nur noch numerisch. Dabei geht man davon aus, dass die betrachtete Glasschmelze aus einer Vielzahl von dünnen und damit (quasi-)isothermen Schichten besteht, von der jede entsprechend Gl. (18) behandelt werden kann. Ein strahlender Untergrund, z. B. ein Tiegel, kann gleichfalls problemlos in die Rechnung einbezogen werden.

Zur Simulation einer Gradientenschicht geht man daher folgender Maßen vor:

Der Tiegel mit einer Temperatur T_0 emittiert die Strahlung der Intensität $L_0(\lambda)$ gemäß Gl. (18).

$L_0(\lambda)$ wird in der darüber liegenden, dünnen Glasschicht 1 mit der Temperatur T_1 und dem Absorptionskoeffizienten a_1 entsprechend $\exp[-a(\lambda, T_1)]$ zum Teil absorbiert. Dafür emittiert diese Schicht 1 aber auch Strahlung entsprechend $a(\lambda, T_1) \cdot L_B$, woraus sich die Schicht 1 emittierte Intensität $L_1(\lambda)$ ergibt, die in Schicht 2 eingestrahlt wird.

Das wird nun für alle quasi-isothermen Glasschichten berechnet und ergibt schließlich die aus der Oberflächenschicht austretende Gesamtintensität $L_n(\lambda)$.

Für die Simulationen werden die experimentell mittels Hochtemperaturspektroskopie ermittelten Absorptionskoeffizienten $a(\lambda, T)$ (**Tab. 1** und **Tab. 2**) genutzt.

Diese Überlegungen bilden die Basis für die Simulationsrechnungen, die einen entscheidenden Anteil zum Verständnis der experimentell gewonnenen Spektren beitragen und die Interpretation erheblich erleichtern.

3. Experimenteller Teil

3.1. Die Glasherstellung

Das Grundglas, welches für viele Untersuchungen als Modellglas für industriell produziertes Flachglas genutzt wird, hat eine Zusammensetzung von 74 Mol% SiO_2 (Rohstoff SiO_2 , Carl Roth GmbH & Co), 16 Mol% Na_2O (Rohstoff Na_2CO_3 , VK Labor- und Feinchemikalien) und 10 Mol% CaO (Rohstoff CaCO_3 , Merck). Zunächst wurden die Ausgangsstoffe abgewogen und in einem Sieb mit einer Maschenweite von 630 μm gut durchgeseibt und anschließend gründlich vermischt. Im Quarztiegel schmolz das Gemenge bei einer Temperatur von zunächst 1350 °C in einem Superkanthalofen. Im Abstand von je 15 Minuten wurde in zwei Durchgängen das restliche Gemenge eingelegt. 20 Minuten nach dem letzten Einlegen erhöhte man die Temperatur auf 1500 °C, um sie nach 45 Minuten auf 1400 °C zu senken. Weitere 15 Minuten später wurde das Glas aus dem Ofen genommen und in eine Graphitform gegossen. Der so erhaltene Glasblock kam in einen 530 °C warmen Kühllofen und kühlte dort über Nacht ab. Die Spannungen innerhalb des Glases konnten so relativ gering gehalten werden. Die Dotierung mit Eisen- bzw. Chromionen des Grundglases erfolgte über die Zugabe von Fe_2O_3 (Reanal, Ungarn) bzw. Cr_2O_3 (VK Labor- und Feinchemikalien) in das zu ersmelzende Gemenge.

3.2. Der Versuchsaufbau zur Messung der Emissionsspektren

Für die Messungen der von den Glasschmelzen emittierten Intensitäten ist der in [76] beschriebene Emissionsmessplatz auf Grund der gemachten Erfahrungen noch einmal überarbeitet und verbessert worden. So wurde der bisher verwendete Ofen mit Widerstandsbeheizung durch einen Hochfrequenz-Induktionsofen ersetzt, der schneller reagiert und leichter zu kontrollieren ist. Der schematische Versuchsaufbau der Apparatur ist in **Abb. 2** dargestellt. Der Platintiegel, in dem sich die zu untersuchende Glasschmelze direkt befindet, wird induktiv über die Kupferspule geheizt. Das vorher genutzte Erhitzen in Al_2O_3 -Tiegeln erwies sich wegen zu vieler Tiegelbrüche als zunehmend problematisch. Für die zu untersuchenden Gläser mit verschiedenen Konzen-

trationen an färbenden Elementen standen fünf gleichartige Platintiegel zur Verfügung, so dass die Wiederholbarkeit der Messungen gewährleistet war. Die Emissionsstrahlung trifft auf einen Parabolspiegel, der diese durch den optischen Chopper in den Monochromator (TRIAX320, Jobin-Yvon, Frankreich) lenkt. Je nach Messbereich wird die Strahlung über einen weiteren Spiegel auf den Si- oder PbS- Detektor umgelenkt. Beide Detektoren sind gekühlt. Von dort gelangt das Signal in den LockIn Amplifier (SR830, Stanford Research, USA), wird verstärkt und an den PC weiter gegeben. Mittels einer speziellen Software werden die Daten aufgezeichnet und graphisch dargestellt. Das eingezeichnete Pyrometer der Firma impac misst bei einer Wellenlänge von $5,5 \mu\text{m}$ und wird für die Kontrolle der Oberflächentemperatur der Glasschmelze benötigt. Ein weiteres Pyrometer misst bei $3,4 \mu\text{m}$. Entsprechend dem Absorptionskoeffizienten der untersuchten Gläser wird dabei die Temperatur knapp unter der Oberfläche gemessen. Die Daten beider Messungen lassen erste Rückschlüsse auf die Temperaturverteilung im oberflächennahen Bereich der Schmelze zu. Anhand der Temperaturdaten wird der Generator über den PC gesteuert und die gewünschte Oberflächentemperatur der Schmelze eingestellt.

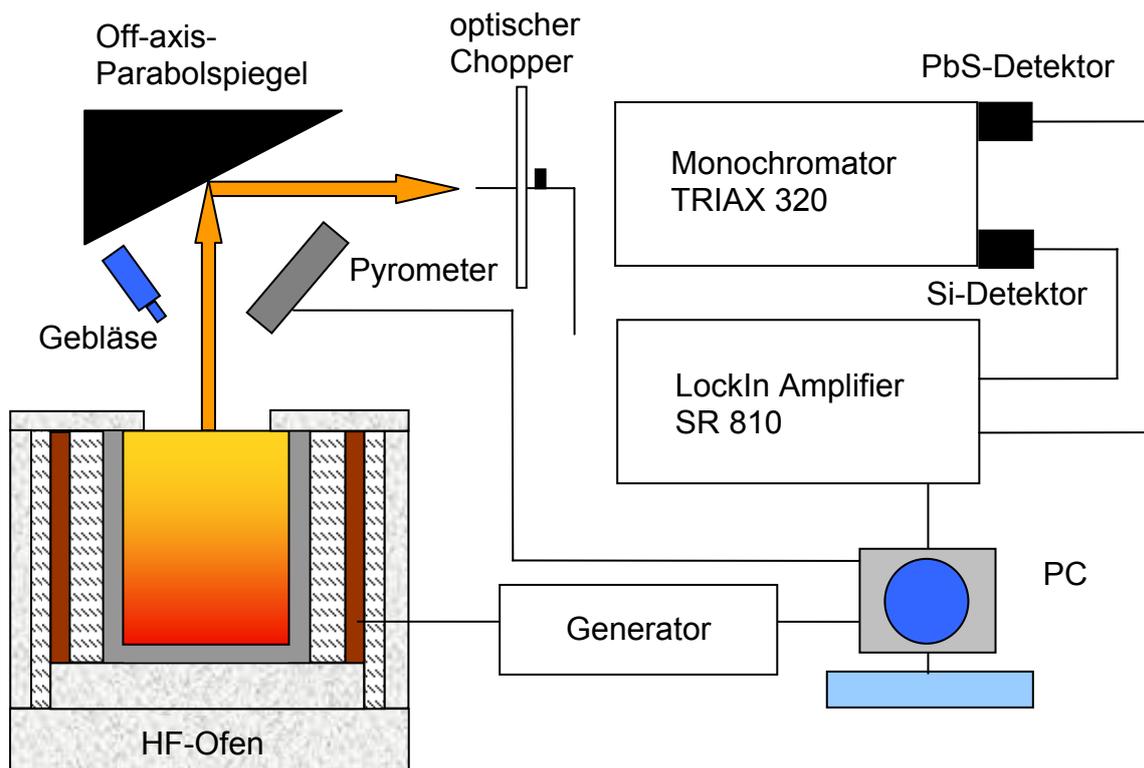


Abb. 2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung der Emission von Glasschmelzen.

Mit dem Gebläse kann die Oberfläche der Glasschmelze angeblasen und somit der Temperaturgradient in der Schmelze erhöht werden. Die Ergebnisse, die an zwei Glasschmelzen erhalten wurden (eine mit kleinem Temperaturgradienten, eine mit großem Temperaturgradienten durch Anblasen der Glasoberfläche mit Luft) sind beispielhaft in **Abb. 3** dargestellt. Die Vorgehensweise zur Ermittlung des Temperaturprofils in der Schmelze ist in Kapitel 3.3 erläutert.

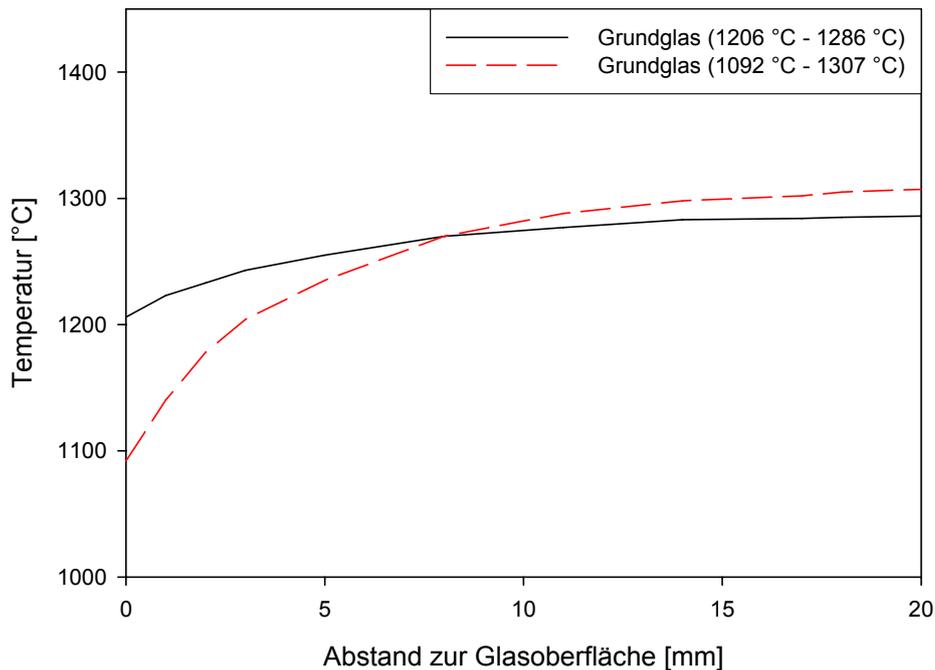


Abb. 3: Temperaturprofil in untersuchten Schmelzen, exemplarisch ist das Grundglas mit einem kleinen und einem großen Temperaturgradienten dargestellt bei einem Glasstand von 2,0 cm.

Ein wichtiger Aspekt der Arbeit war die Entwicklung und Optimierung des bereits vorhandenen Labormessplatzes zur experimentellen Bestimmung der Emission von eisen- bzw. chromhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern. Im Folgenden werden die wichtigsten Verbesserungsschritte kurz beschrieben, um die Umbauten und deren Wirkung auf die Erfassung der Emissionsspektren besser nachvollziehen zu können. In **Abb. 4** ist eine der ersten genutzten Versionen des Versuchsaufbaus gezeigt. Die Glasschmelze (grün dargestellt) befindet sich in einem Korundtiegel (gelb), der in einem Platintiegel (grau) steht und von diesem mittels Wärmestrahlung aufgeheizt wird. Die äußere Kupferspule (braun) beheizt den Platintiegel durch Induktion. Der Quarztiegel (hellblau) dient der leichten Wärmeisolation. Der Schamottestein (hell, marmoriert) bildet die Unterlage und schirmt die darunter befindliche Tischoberfläche von der abgestrahlten Wärme ab.

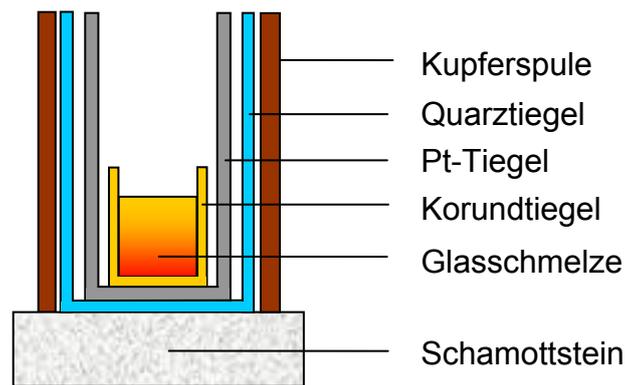


Abb. 4: Querschnitt der ersten Versuchsanordnung von Tiegeln und Spule.

In den sich nun anschließenden Experimenten stellte sich jedoch heraus, dass weitere Umbauten für eine gesicherte Ermittlung der Emissionsspektren notwendig sind. Zunächst wurde die gesamte Konstruktion mit Schamottsteinen umschlossen, ein Deckel mit einem Loch aufgelegt und Al_2O_3 -Wolle zwischen die Steine und die Kupferspule sowie zwischen die Spule und den Platintiegel gebracht. Die Wärmeisolierung verbesserte sich dadurch deutlich, so dass wesentlich höhere und konstante Temperaturen bei den Versuchen erreicht werden konnten. Der Deckel hatte zudem die Funktion, dass die Strahlung des Platintiegels bei den Messungen etwas abgeschirmt wurde und nicht weiterhin so dominant in den Spektren vertreten war. Die Verwendung eines größeren Korundtiegels brachte sowohl den Vorteil, dass die Wärmeübertragung von Platintiegel zu dem Korund besser funktionierte, wie auch, dass eine größere Oberfläche bei der Messung zur Verfügung stand. Ein zweiter Korundtiegel, der unter den mit Glas gefüllten Tiegel in den Platintiegel gestellt wurde, bewirkte, dass der obere Tiegelrand mit dem Tiegelrand des Platintiegels abschloss und die Glasschmelze somit näher an die Öffnung des Deckels gebracht werden konnte. Ein Korundring im Platintiegel zentrierte die Korundtiegel und sorgte somit für eine gleichmäßigere Aufheizung des Tiegels durch seine zentrale Lage. In **Abb. 5** ist der verbesserte Versuchsaufbau schematisch dargestellt.

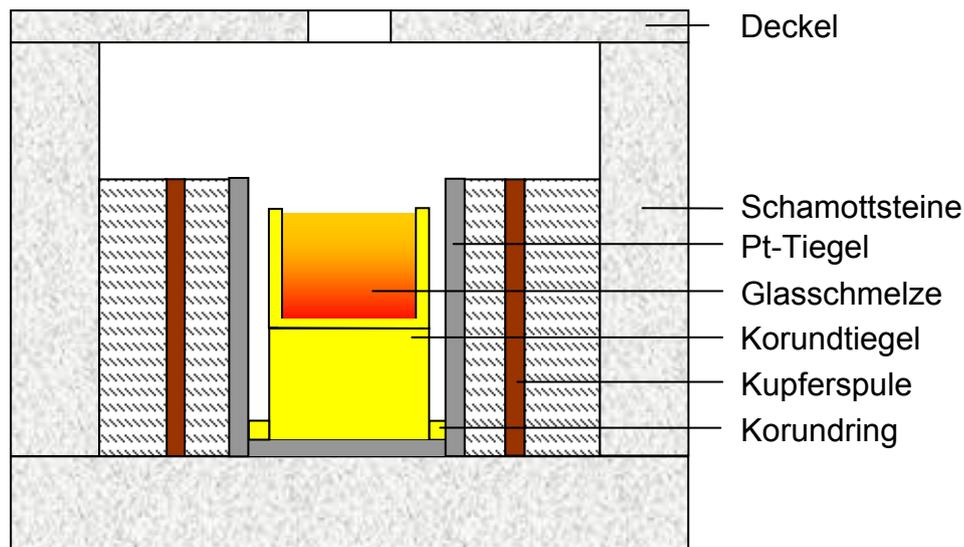


Abb. 5: Querschnitt durch den Versuchsaufbau mit zweitem Korundtiegel, dem Korundring zur Zentrierung sowie den Schamottsteinen, dem Deckel und der Al_2O_3 -Wolle zur besseren Wärmeisolierung.

Die Erkenntnisse, die bei verschiedenen Messungen mit diesem Versuchsaufbau gewonnen werden konnten, gaben den Anlass, den experimentellen Aufbau weiter zu verändern. Die Stabilität und die Verteilung der Temperatur war nicht konstant genug, die Intensitäten waren zu niedrig und die Schwankungen bei Wiederholungsmessungen waren derart groß, dass eine gesicherte Auswertung der aufgenommenen Emissionsspektren nicht möglich war. Daher wurde als nächstes ein stabiles Tischgestell konstruiert und gebaut, auf welches eine mehrere Zentimeter dicke Granitplatte gelegt wurde. So konnte eine stabilere Unterlage für die Messinstrumente geschaffen werden. Ein Umbau des Generators schloss sich an, wobei man eine Steuereinheit integrierte, die es ermöglichte, das Gerät über den PC anzusteuern, die Temperaturdaten des Pyrometers aufzuzeichnen und eine Feineinstellung der Oberflächentemperatur der Glasschmelze erlaubte. Des Weiteren wurden in verschiedenen Versuchsreihen die Position und der Abstand des Parabolspiegels, sowohl zwischen Spiegel und Glasoberfläche wie auch zwischen Spiegel und Monochromatoreingang, optimiert. Eine Anpassung der Ein- und Ausgangsspalte des Monochromators an den jeweiligen Messbereich und Detektor erfolgte ebenso wie die Justierung der Abdeckplatte des Choppers, um diesen vor einer

Überhitzung zu schützen, des Deckels vom Ofenraum und dessen Fixierung. Dabei stellte sich wiederholt heraus, dass die gemessenen Emissionsspektren sowohl in der Qualität als auch in der Quantität deutlich auf kleine Veränderungen zahlreicher Parameter reagieren. Um einen kleinen Überblick über die Komplexität des Problems zu geben, werden im Folgenden nur einige der einflußreichsten Parameter aufgezählt: Die Platzierung des Deckels, der Abschirmplatte des Choppers, die Anordnung des Tiegels in der Spule sowie dessen Position zum Spiegel und damit zum Eingang des Monochromators spielen eine entscheidende Rolle bei den Messungen und den dabei gewonnenen Informationen aus dem Emissionsspektrum. Die Spaltgrößen bei den Ein- und Ausgängen des Monochromators beeinflussen die Intensität der Spektren ebenso erheblich. Eine weitere sehr wichtige Rolle spielt die Position des Parabolspiegels. Kleinste Veränderungen seiner Lage verursachen zum Teil erhebliche Änderungen in den gemessenen Spektren und können somit die Vergleichbarkeit verschiedener Gläser empfindlich stören. Daraus ergibt sich für den Experimentator, dass nach einer Justierung aller Komponenten mit der größten Sorgfalt vorgegangen werden muss, um Geräte und Aufbau bedingte Einflussgrößen möglichst gering zu halten. In **Abb. 6** ist der nach diesen Experimenten umgestaltete Versuchsaufbau dargestellt. Die wichtigsten Veränderungen bestehen darin, dass der Korundtiegel nicht mehr genutzt wird und sich die Glasschmelze nun direkt im Platintiegel befindet. Wie bereits erwähnt, stellte sich die Verwendung der Korundtiegel wegen zu vieler Tiegelbrüche als zunehmend problematisch heraus. Der Durchmesser der Kupferspule sowie der Abstand der Windungen wurden eigens für die verwendeten Platintiegel optimiert. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass der Platintiegel direkt unter den Deckel geschoben wurde und die Öffnung des Deckels erheblich vergrößert wurde, da bei einem zu großen Abstand der Glasoberfläche zu einer verhältnismäßig kleinen Öffnung des Deckels sich die Emission der Schmelze der des Schwarzen Strahlers nähert. Diese Veränderungen hatten zur Folge, dass der Temperaturverlauf in der Glasschmelze weiter stabilisiert und auch besser über längere Zeit gehalten werden konnte. Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Spektren steigerte sich deutlich und die Oberflächentemperatur der Schmelze konnte nochmals erhöht werden.

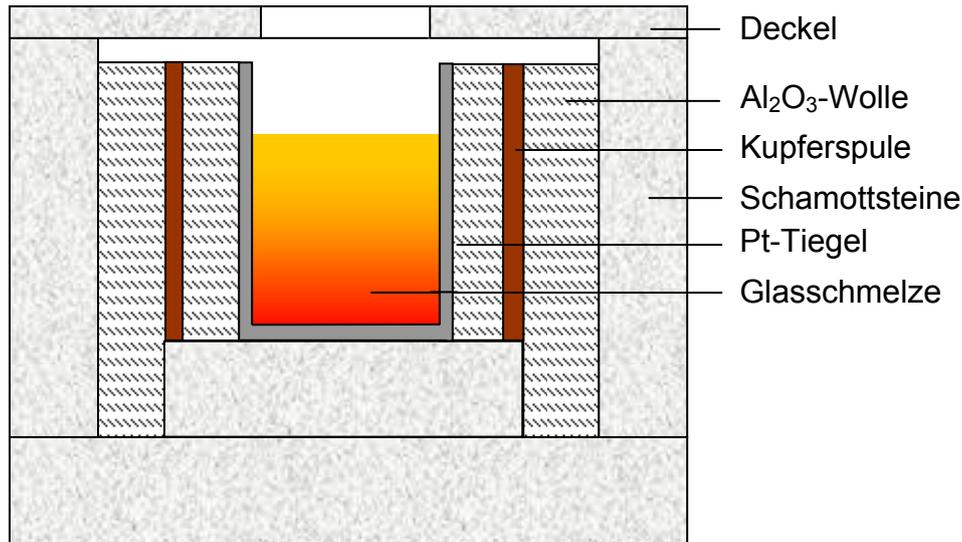


Abb. 6: Optimierter Versuchsaufbau der Messanlage. Die Glasschmelze befindet sich hier direkt im Platintiegel, welcher deutlich an den Deckel angehoben wurde. Zudem wurde die Öffnung des Deckels vergrößert.

3.3. Die Ermittlung des Temperaturprofils

Zur Ermittlung des Temperaturprofils diente ein Thermoelement, welches von oben durch die Aussparung des Deckels in die Glasschmelze eingeführt wurde. Zur Anwendung kam dabei ein Pt/PtRh10-Draht, mit einem Durchmesser von 0,35 mm. Das Anbringen des Thermoelementes an einer vertikal verstellbaren Klemme mit Skala, die horizontal keine Freiheitsgrade hatte, ermöglichte ein präzises Eintauchen in definierte Tiefen der Glasschmelze zur Aufnahme des Temperaturprofils. Durch die Variation des Eintauchpunktes im Bezug auf den Rand des Platintiegels konnte der Temperaturverlauf im Tiegel ermittelt werden.

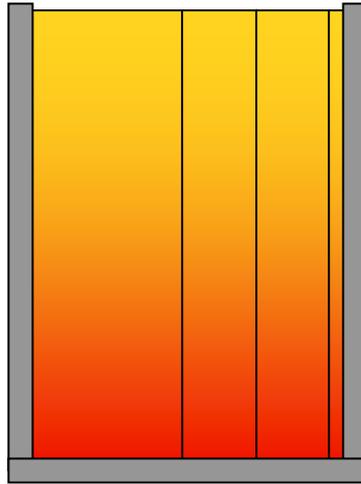


Abb. 7: Platintiegel mit Glasschmelze. Entlang der eingezeichneten Linien wurde mittels eines Thermoelements der Temperaturverlauf in der Schmelze erfasst.

In **Abb. 7** ist skizziert, entlang welcher senkrechten Linien die Temperaturprofile aufgenommen wurden: Im Mittelpunkt des Tiegels, auf der Hälfte der Strecke von der Tiegelmitte zur Tiegelwand sowie so nahe wie möglich an der Tiegelwand wurde je eine Messreihe aufgenommen. Die Schrittweite betrug jeweils 1 mm und man begann an der Oberfläche die Temperaturwerte aufzuzeichnen. Die Erfassung des Temperaturprofils war notwendig, um die Simulationsrechnungen mit realen Daten durchführen zu können.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Messungen mit dem Hohlraumstrahler zur Ermittlung der Korrekturkurven

Die experimentell mit dem beschriebenen Messplatz aufgenommenen Intensitäten der von den Glasschmelzen (und den Tiegeln) emittierten Strahlung ist noch durch die Empfindlichkeit des Systems (Monochromator, Detektoren) gefaltet. Um die gemessenen Intensitäten in Emissionsspektren umwandeln zu können, muss das Messsystem mit einem Hohlraumstrahler kalibriert werden. Das entspricht dem Messen der 100 %- Linie in der Absorptionsspektroskopie. Für die Ermittlung dieser Korrekturkurven wurden die Emissionen eines Hohlraumstrahlers (Kalibrierstrahler SW11, Heitronics, Deutschland) mit dem Versuchsaufbau bestimmt, die dieser bei verschiedenen Temperaturen zwischen 700 und 1000 °C abgibt, und anschließend auf die theoretische Intensität des Schwarzen Strahlers der entsprechenden Temperatur bezogen. Für alle Temperaturen ergaben sich dabei gut übereinstimmende Korrekturkurven, die für beide Detektoren und alle drei Messbereiche in **Abb. 8** dargestellt sind.

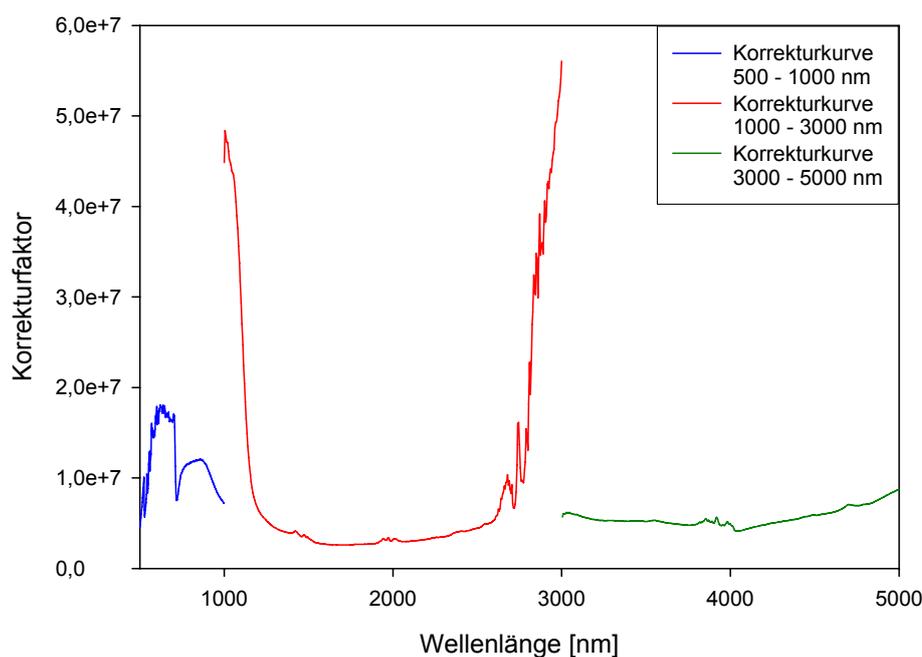


Abb. 8: Korrekturfunktionen für den Emissionsmessplatz mit den verschiedenen Detektoren und Messbereichen.

Multipliziert man die gemessenen Intensitäten der Glasschmelzen mit diesen Korrekturfunktionen, ergeben sich Emissionsspektren. Die mit zwei verschiedenen Detektoren über die drei unterschiedlichen Bereiche gemessenen Abschnitte passen dabei gut zusammen und ergeben einheitliche Emissionsspektren für den gesamten Messbereich. Da die Korrekturfunktion auf Grund der relativ geringen Intensität des Schwarzen Strahlers bei 1000 °C bei Wellenlängen < 600 nm ein deutliches Rauschen aufweist, ist die Auswertung der Emissionsspektren in diesem Bereich so schwierig, dass im Prinzip keine gesicherten Informationen gewonnen werden können. Der Einsatz eines Hohlraumstrahlers, der auch bei höheren Temperaturen arbeitet (mindestens 1200 °C, besser 1500 °C) wäre dafür erforderlich. Deshalb sind Ionen polyvalenter Elemente, die in diesem Bereich absorbieren, wenigstens zurzeit und unter den angegebenen (Temperatur-) Bedingungen nicht oder nur schwer quantitativ bestimmbar.

4.2. Sicherung der Reproduzierbarkeit der Messungen bei der Emissionsspektroskopie am Beispiel von Kalk-Natron-Silicat-Glas mit 1,0 Mol% Cr₂O₃

Die Reproduzierbarkeit der Messungen mit einem möglichst geringen Fehler sowohl an einem Tag (**Abb. 9 a**) wie auch an verschiedenen Tagen (**Abb. 9 b**) war zu Beginn der experimentellen Arbeiten ein sehr großes Problem. Die Reproduzierbarkeit ist jedoch die Grundvoraussetzung dafür, dass man die Ergebnisse überhaupt verwerten und beurteilen kann. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten, ist es notwendig, das Temperaturprofil sowie möglichst alle weiteren Einflussgrößen im Tiegel konstant zu halten. Dazu war es erforderlich, den Versuchsaufbau Schritt für Schritt zu verbessern und somit die Messbedingungen zu optimieren.

In **Abb. 9** sind exemplarisch die Ergebnisse des Glases mit 1,0 Mol% Chrom, einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem kleinen Temperaturgradienten in der Schmelze dargestellt. Nachdem der Messfehler bei den Wiederholungsmessungen an einem Tag deutlich verringert werden konnte (**Abb. 9 a**) gelang es auch, die Abweichung bei Messungen an verschiedenen Tagen zu senken (**Abb. 9 b**).

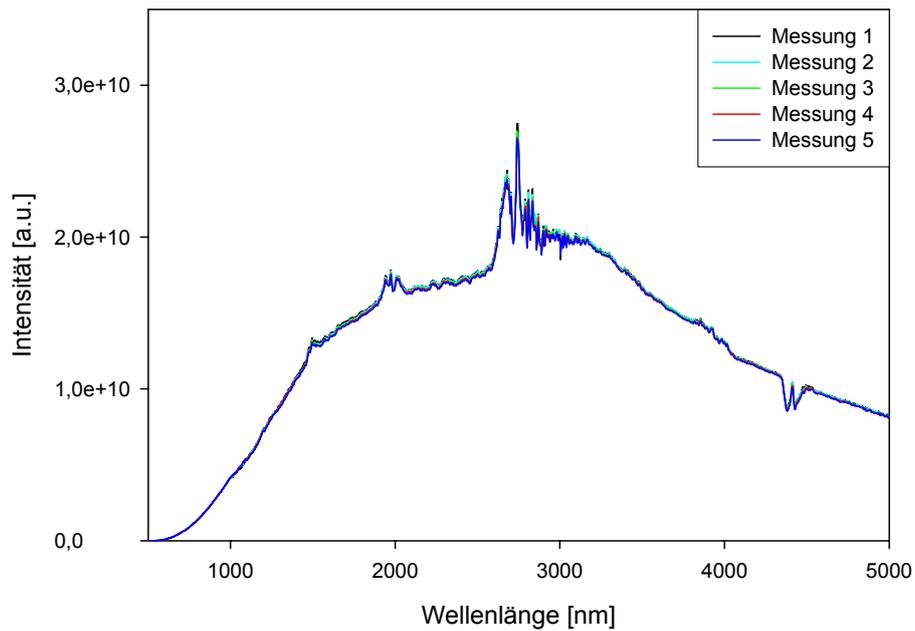


Abb. 9 (a)

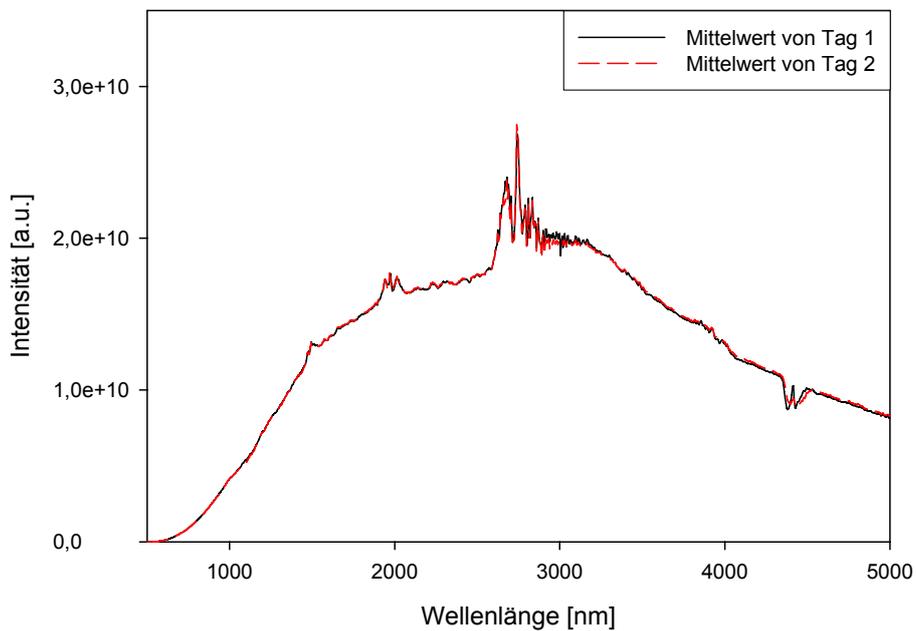


Abb. 9 (b)

Abb. 9: Emissionsspektren des Glases mit 1,0 Mol% Chrom dotiert, bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem kleinen Temperaturgradienten, gemessen an einem Tag (a) bzw. an verschiedenen Tagen (b).

Bei diesen fünf verschiedenen Messungen beträgt die mittlere Standardabweichung über den gesamten Wellenlängenbereich $< 1 \%$. Dieser Wert veranschaulicht deutlich, dass die Umbauten und die damit verbundenen Verbesserungen am experimentellen Versuchsaufbau einen großen Fortschritt für die Sicherung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse darstellten. Die mittlere Standardabweichung der Messwerte von anfänglich ca. 50% auf rund 1% gesenkt werden.

4.3. Simulation der Emissionsspektren

Die Simulationsrechnungen basieren auf den experimentell bestimmten, wellenlängen- und temperaturabhängigen Absorptionskoeffizienten der Eisen- bzw. Chromionen im untersuchten Glassystem und berücksichtigen deren verändertes Verhalten mit zunehmender Temperatur. Durch die Simulation der Spektren mit unterschiedlichen Parametern und Parameterkombinationen ist es möglich, die gemessenen Emissionsspektren sowie den Einfluss der einzelnen Parameter zu verstehen, da diese mit der Intensität des Schwarzen Strahlers „gefaltet“ sind. Indem man die Werte der anderen Einflussgrößen konstant hält oder ebenfalls variiert, bekommt man einen Überblick über die Wirkungen der verschiedenen Parameter. Dieses Vorgehen ist auf experimentellem Wege kaum realisierbar, da die Variation eines Parameters auch eine gewisse Änderung weiterer Variablen zur Folge hat. Diese gegenseitige Beeinflussung kann in der Praxis oft nicht unterbunden werden. So bewirkt z. B. eine Erhöhung der Eisenkonzentration auch eine Veränderung des Temperaturgradienten in der Schmelze. Das daraus resultierende Emissionsspektrum enthält damit sowohl die Veränderungen in der Intensitätsverteilung, die aus der Variation der Konzentration resultiert wie auch den Einfluss der neuen Temperaturverteilung beinhaltet. Da einige Parameteränderungen gegenläufige Wirkungen auf die Intensität der Emissionsspektren besitzen, ist es mit rein experimentell ermittelten Werten sehr schwierig, gesichert den Einfluss der einzelnen Variablen zu bestimmen. Hier helfen zum besseren Verständnis die Simulationsrechnungen entscheidend weiter. Zudem wäre der experimentelle Aufwand für einige Messungen, wie zum Beispiel die Untersuchung einer $50,0 \text{ cm}$

dicken, isothermen Glasschicht, viel zu aufwendig bzw. im Labor nicht realisierbar.

Zusätzlich können sie einmal dafür genutzt werden, Emissionsspektren von Glasschmelzen mit unbekanntem Konzentrationen an färbenden Ionen auszuwerten. Im Folgenden werden verschiedene Simulationsrechnungen vorgestellt, die den Einfluss der wichtigsten Parameter wie die Konzentration des Eisens bzw. Chroms, die Wirkung der Schichtdicke, der Oberflächentemperatur sowie des Temperaturgradienten veranschaulichen. Für alle dargestellten Spektren wurde die Hintergrundstrahlung des Tiegels mit 70 % von der Emissionsstrahlung des Schwarzen Strahlers bei gleicher Temperatur angenommen. Es ist jeweils die berechnete Strahlungsintensität über die Wellenlänge aufgetragen.

4.3.1. Simulation der Emissionsspektren von eisenhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern

In **Abb. 10** sind die simulierten Emissionsspektren des Schwarzen Strahlers und von isothermen Glasschichten bei einer Temperatur von 1150 bzw. 1200 °C dargestellt. Die Glasschichten haben eine Schichtdicke von 3,0 cm und einen Eisengehalt von 1,0 Mol%.

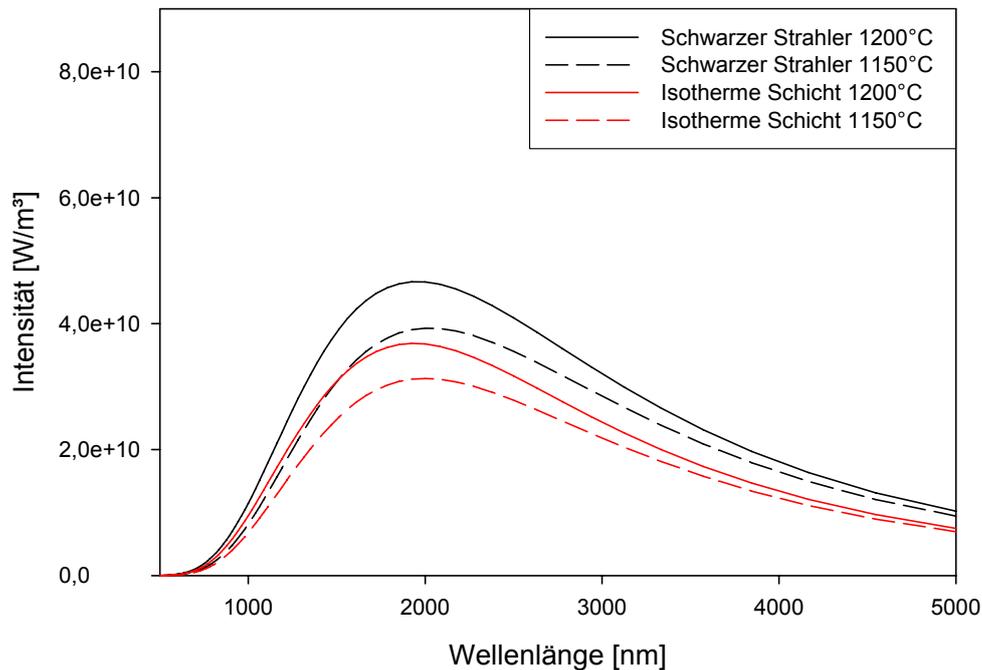


Abb. 10: Simulation des Schwarzen Strahlers und einer isothermen Schicht bei je 1150 und 1200 °C. Die isotherme Schicht besitzt eine Schichtdicke von 3,0 cm und einen Eisengehalt von 1,0 Mol%.

Abb. 10 zeigt, dass die Intensitäten der Emissionsspektren der isothermen Glasschichten mit ihren Intensitäten wie erwartet generell deutlich unter den Emissionskurven des Schwarzen Strahlers bei entsprechender Temperatur liegen. Die Emissionskurve des Schwarzen Strahlers mit einer Temperatur von 1200 °C weist über der gesamten betrachteten Wellenlängenbereich die höchste Intensität auf. Das mit 1,0 Mol% dotierte Glas, mit einer Schichtdicke von 3,0 cm und einer konstanten Temperatur von 1200 °C über die gesamte Schichtdicke hebt sich in seiner Emissionsintensität über weite Teile des betrachteten Wellenlängenbereichs deutlich von der Kurve des Schwarzen Strahlers bei gleicher Temperatur ab. Die größten Differenzen der beiden Kurven sind um die Wellenlänge von 1900 nm zu beobachten. Im langwelligeren Bereich laufen die beiden Graphen zusammen, um bei 5000 nm fast die gleiche Intensität anzunehmen. Vergleicht man nun die Kurvenverläufe der 3,0 cm dicken, isothermen Glasschicht mit einer Temperatur von 1150 °C und einem Eisengehalt von ebenfalls 1,0 Mol% Eisen mit der des Schwarzen

Strahlers bei gleicher Temperatur, kann man schnell erkennen, dass sich die Intensitäten ähnlich wie die der beiden Spektren bei 1200 °C verhalten. Im kürzerwelligen Bereich ist die Differenz der Intensität vom Schwarzen Strahler im Vergleich zur Intensität der isothermen Glasschicht eher gering. Sie nimmt jedoch mit steigender Wellenlänge deutlich zu. Bei ca. 1900 nm ist der Unterschied der beiden Kurven am größten. Danach laufen die Graphen wieder zusammen, um ebenfalls bei 5000 nm annähernd die gleiche Intensität anzunehmen. Bei der Untersuchung von isothermen Glasschmelzen könnte man die Intensität der Emissionsspektren bei $\lambda > 5000$ nm dazu nutzen, um deren Temperatur zu bestimmen, da sie dort annähernd die gleiche Intensität wie die des Schwarzen Strahlers bei gleicher Temperatur aufweisen.

Die **Abb. 11** veranschaulicht den Einfluss der Schichtdicke auf die Emissionsintensität von isothermen, eisenhaltigen Glasschichten. Auch hier weist die Schmelze eine Schichtdicke von 3,0 cm und eine konstante Temperatur von 1200 °C auf. Die Schichtdicke variiert von 3,0 über 10,0 bis hin zu 50,0 cm. Es wird veranschaulicht, dass sich die Intensität einer isothermen Glasschicht mit steigender Schichtdicke immer mehr der Intensität des Schwarzen Strahlers bei gleicher Temperatur annähert. Bereits bei einer Dicke von 10,0 cm ist die Differenz um das Maximum der beiden Kurven deutlich geringer als bei der Kurve mit einer Schichtdicke von nur 3,0 cm. Die Intensität der isothermen Glasschmelze mit einer Schichtdicke von 50,0 cm ist nicht mehr eindeutig von der Emissionskurve des Schwarzen Strahlers bei ebenfalls 1200 °C zu unterscheiden. Deshalb können keine Informationen zu enthaltenen färbenden Ionen mehr gewonnen werden. Diese Berechnungen zeigten, dass bei isothermen Glasschichten die Schichtdicke ein begrenzender Faktor für eine Aussage über eventuell enthaltene färbende Ionen in der Glasschmelze ist.

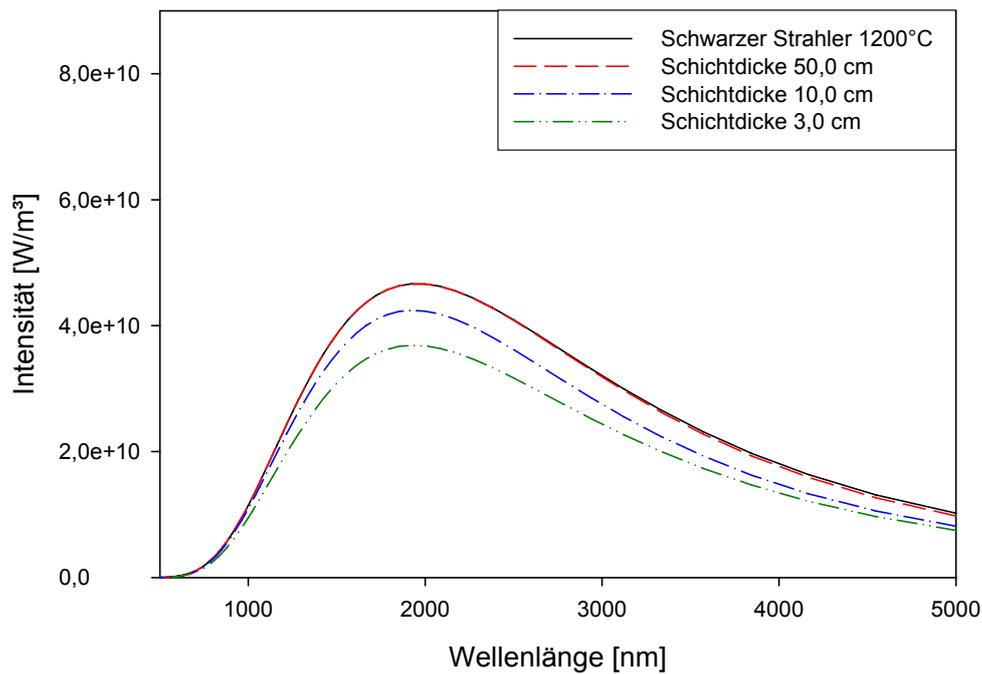


Abb. 11: Simulation des Schwarzen Strahlers bei 1200 °C und einer isothermen Schicht mit variierenden Schichtdicken von 3,0, 10,0 und 50,0 cm, einer Temperatur von 1200 °C und einem Eisen-gehalt von 1,0 Mol%.

Die **Abb. 12** veranschaulicht den Einfluss des Eisengehalts auf die Emission von isothermen Glasschmelzen bei einer Temperatur von 1200 °C und einer Schichtdicke von 3,0 cm. Die für die dargestellten Simulationsrechnungen gewählten Eisenkonzentrationen betragen 0,5, 1,0 und 5,0 Mol%.

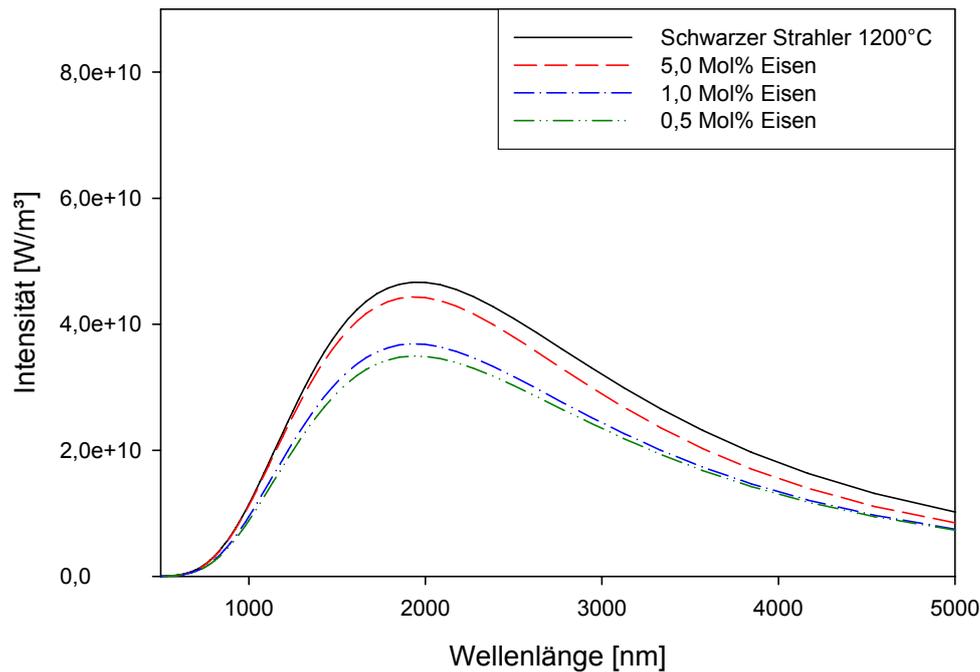


Abb. 12: Simulation des Schwarzen Strahlers bei 1200 °C und einer isothermen Schicht mit einer Schichtdicke von 3,0 cm und einer Temperatur von 1200 °C. Der Eisengehalt variiert zwischen 0,5, 1,0 und 5,0 Mol%.

Die in **Abb. 12** graphisch dargestellten, simulierten Graphen demonstrieren, dass die Intensität der Spektren mit steigendem Gehalt an färbenden Ionen zunimmt. So besitzt die Glasschicht mit einem Gehalt von 0,5 Mol% Eisen über den gesamten betrachteten Wellenlängenbereich die niedrigste Intensität. Die Glasschmelze mit 5,0 Mol% weist die höchste Intensität der drei dargestellten Spektren von Schmelzen auf, liegt jedoch wie erwartet unterhalb der Intensität des Schwarzen Strahlers. Die Glasschicht, welche 1,0 Mol% Eisen enthält, liegt zwischen den Intensitäten der beiden anderen Glasschichten, wobei ihre Differenz zum mit 0,5 Mol% Eisen dotierten Glas deutlich geringer ist als zum mit 5,0 Mol% am höchsten dotierten Glas. Es ist auffällig, dass sich die Intensitäten der verschiedenen Gläser bei kleinen Wellenlängen nur geringfügig von der Kurve des Schwarzen Strahlers unterscheiden. Erst mit zunehmender Wellenlänge vergrößert sich die Differenz der Spektren. Das mit 0,5 Mol% am niedrigsten dotierte Glas weicht dabei als erstes deutlich von der Intensität des

Schwarzen Strahlers ab. Am schlechtesten ist die 5,0 Mol%ige Glasschmelze von dem Spektrum des Schwarzen Strahlers zu separieren, da eine Differenz bei dem hier gewählten Maßstab erst ab ca. 1300 nm sichtbar wird. Die größten Unterschiede der dargestellten Emissionsspektren sind um die Wellenlänge von ca. 1900 nm zu erkennen. Mit größer werdender Wellenlänge laufen die Graphen dann wieder zusammen und nähern sich insgesamt wieder mehr der Kurve des Schwarzen Strahlers an. Bei der Simulation der Spektren wurde auch für die höheren Konzentrationen wie 5,0 Mol% Eisen bei den Berechnungen angenommen, dass das Lambert-Beersche Gesetz gilt, obwohl dies in der Praxis nicht der Fall ist.

Mit den Simulationsrechnungen der isothermen Glasschichten konnte gezeigt werden, dass sich die Emissionsintensitäten der Schmelzen sowohl mit steigender Schichtdicke als auch mit steigendem Eisengehalt der Emission des Schwarzen Strahlers annähern. Hinzu kommt die Emission des Tiegels, der bewirkt, dass sie die Intensität des Systems noch schneller der des Schwarzen Strahlers bei gleicher Temperatur nähert. Aufgrund dieser Entwicklung sind isotherme Glasschmelzen nur bedingt geeignet, um mit der Emissionsspektroskopie auf ihren Gehalt an färbenden Ionen untersucht zu werden. Für dünne und gering dotierte Schichten können Informationen zu den Ionen aus den Emissionsspektren gewonnen werden. In der Praxis liegt jedoch meist ein Temperaturgradient vor, der, wie in den folgenden Abbildungen gezeigt wird, von Vorteil für die Gewinnung von Informationen zu färbenden Ionen im Glas ist.

Die erste Simulationsrechnung mit eisenhaltigen Gläsern in einem Gradientenschichtsystem ist in **Abb. 13** veranschaulicht. Die Schmelzen besitzen einen Eisengehalt von 1,0 Mol%, einen linearen Temperaturgradienten von 1117 °C an der Oberfläche bis 1332 °C am Tiegelboden, wie in der Schmelze gemessen, sowie Schichtdicken von 3,0, 10,0 und 50,0 cm. Im Gegensatz zum Verhalten der Emissionsspektren von isothermen Glasschichten sinkt bei den Gradientenschichten die Emission mit steigender Schichtdicke, wenn die Oberflächentemperatur, wie im Experiment, kleiner als die Temperatur am Tiegelboden ist. So zeigt die Gradientenschicht mit einer Schichtdicke von

3,0 cm die höchste Intensität während die Glasschicht mit 50,0 cm bis ca. 3100 nm die geringste Emissionsintensität besitzt. Das System mit einer Dicke von 10,0 cm liegt zwischen diesen beiden, wobei die Differenz zur Emissionskurve der dünnsten Schicht deutlich geringer ist als zur Kurve der dicksten. Bei großen Wellenlängen liegen die Graphen der drei Spektren recht dicht zusammen, wobei sich auch die Reihenfolge in der Höhe der Intensität verändert hat. Im längerwelligen Bereich besitzt die Schmelze mit der größten Schichtdicke knapp die höchste Intensität und die mit nur 3,0 cm Schichtdicke die niedrigste. Das System mit 10,0 cm ist erneut dazwischen platziert, wobei die Abstände der verschiedenen Emissionsspektren sehr gering sind. Ein weiterer bemerkenswerter Unterschied von den Emissionsspektren der Gradientenschichten zu den Emissionsspektren der isothermen Glasschmelzen ist, dass die Differenz zum Schwarzen Strahler bei vergleichbarer Temperatur bei den Gradientenschichten größer ist. Dies ist ein Vorteil für die Auswertung der Messungen, da durch die größeren Abstände die Interpretation der Spektren und die Zuordnung zu den verschiedenen Konzentrationen der einzelnen färbenden Ionen erleichtert wird.

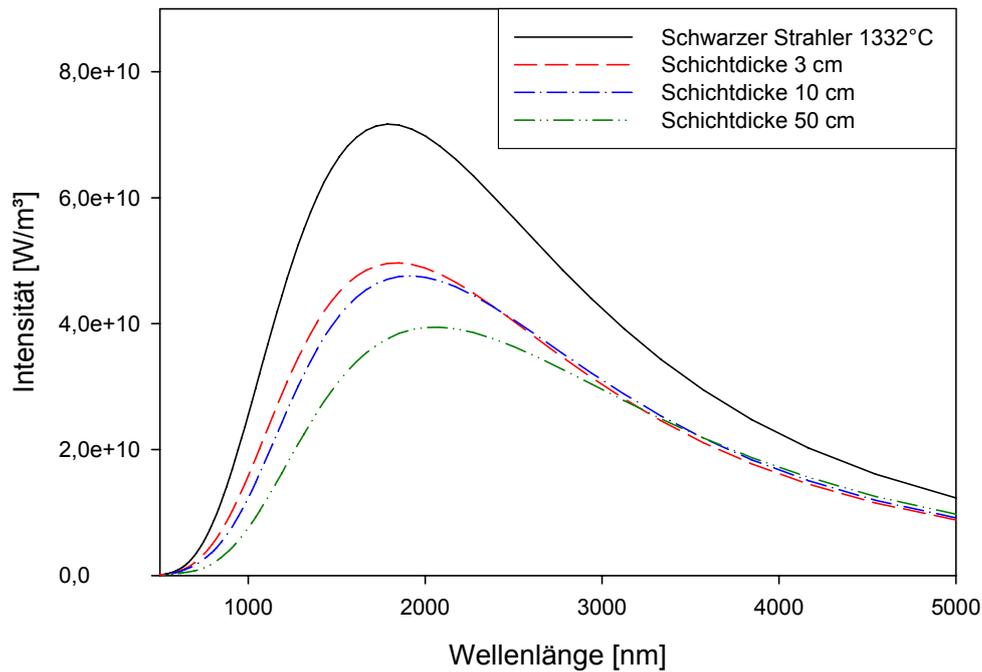


Abb. 13: Simulation des Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 1332 °C sowie von drei Gradientenschichten mit einem Eisengehalt von 1,0 Mol%, einem linearen Temperaturgradienten von 1117 bis 1332 °C und Schichtdicken von 3,0, 10,0 und 50,0 cm.

In der nun folgenden **Abb. 14** wird die Wirkung unterschiedlicher Eisengehalte auf das Emissionsspektrum der Gradientenschicht veranschaulicht. Die Schichtdicke der dargestellten Systeme beträgt 3,0 cm und es liegt ein linearer Temperaturgradient von 1117 °C an der Oberfläche und 1332 °C am Tiegelboden vor. Der Eisengehalt variiert zwischen 1,0, 5,0 und 10,0 Mol%.

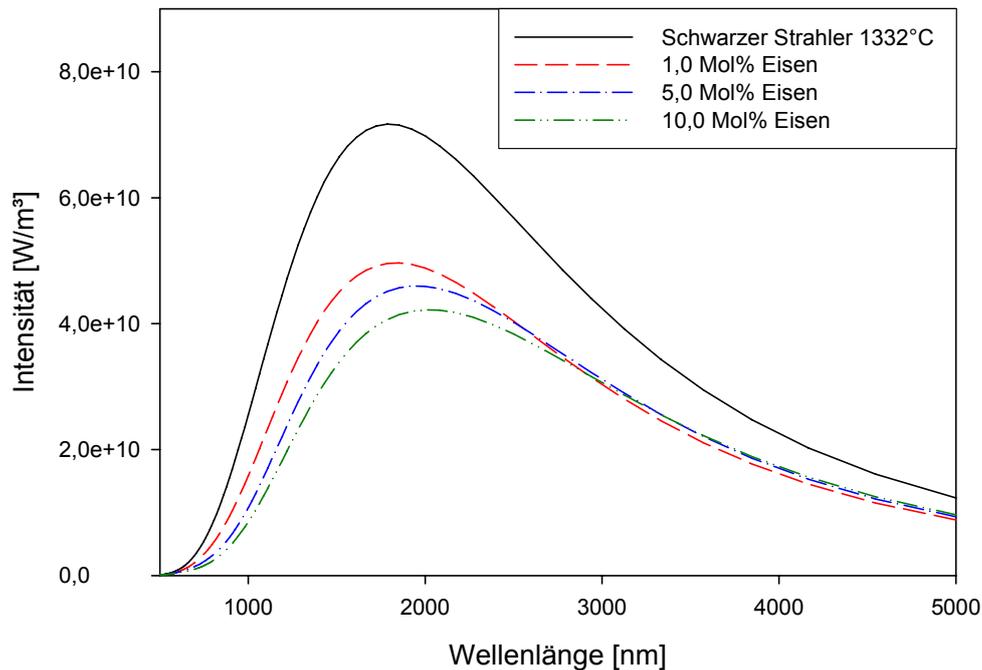


Abb. 14: Simulation des Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 1332 °C sowie von drei Gradientenschichten mit einer Schichtdicken von 3,0 cm, einem linearen Temperaturgradienten von 1117 bis 1332 °C und Eisengehalten von 1,0, 5,0 und 10,0 Mol%.

Die Graphen in **Abb. 14** zeigen, dass mit zunehmendem Eisengehalt die Intensität der untersuchten Gradientenschichten abnimmt. Der Schwarze Strahler besitzt auch hier über den gesamten Wellenlängenbereich die höchste Intensität. In deutlichem Abstand dazu folgt die Glasschmelze mit einem Eisengehalt von 1,0 Mol% Eisen, darauf die Schmelze mit 5,0 Mol% Eisen und schließlich die Gradientenschicht mit 10,0 Mol% Eisen. Es ist zu sehen, dass auch bei dieser Simulation die Kurven bei größeren Wellenlängen zusammenlaufen und sich die Reihenfolge der Spektren umkehrt. Im vorderen und mittleren Wellenlängenbereich sind die Graphen gut zu separieren. Auffällig ist, dass der Abstand der Glasschmelze mit 5,0 Mol% Eisen zur Emission der Schmelze mit 1,0 Mol% Eisen annähernd so groß ist wie zur Schicht mit 10,0 Mol% Eisen. Des Weiteren verschiebt sich das Maximum der Spektren mit zunehmender Konzentration an Eisenionen zu größeren Wellenlängen, obwohl der Temperaturgradient und die Schichtdicke die gleichen Werte besitzen.

Die Auswirkungen unterschiedlicher linearer Temperaturgradienten in Glasschmelzen mit einer einheitlichen Schichtdicke von 3,0 cm und einem Eisengehalt von 1,0 Mol% sind in **Abb. 15** graphisch dargestellt. Der ebenfalls eingezeichnete Schwarze Strahler weist eine Temperatur von 1332 °C auf. Die jeweils linearen Temperaturgradienten bewegen sich zwischen 1017, 1117 sowie 1217 °C an der Glasoberfläche und jeweils 1332 °C am Tiegelboden.

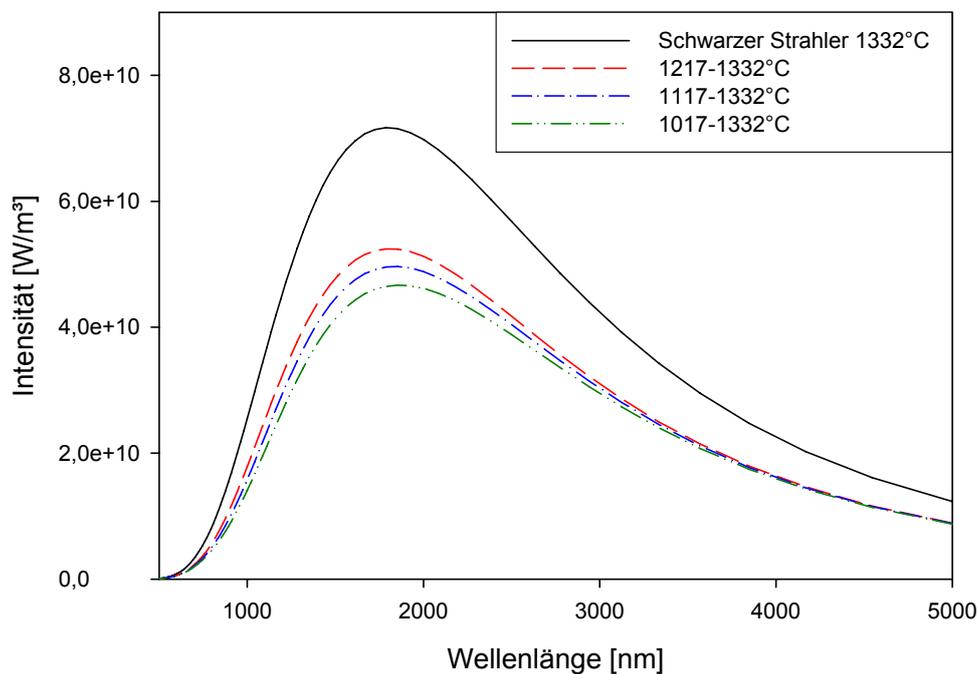


Abb. 15: Simulation des Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 1332 °C sowie von drei Gradientenschichten mit einer Schichtdicke von 3,0 cm, einem Eisengehalt von 1,0 Mol% und linearen Temperaturgradienten von 1017 bis 1332 °C, von 1117 bis 1332 °C und von 1217 bis 1332 °C.

In **Abb. 15** ist zu erkennen, dass die Glasschmelze mit dem kleinsten Temperaturgradienten und der höchsten Oberflächentemperatur die höchste Emissionsintensität aufweist. Das Maximum verschiebt sich zu größeren Wellenlängen, was ebenfalls ein Hinweis auf den Einfluss, den die Oberflächentemperatur auf die Spektren und deren Verlauf ausübt, ist. Die

Differenzen der Glasschmelze mit dem mittleren Temperaturgradienten zu der Schmelze mit dem größten bzw. kleinsten Temperaturgradienten sind annähernd gleich groß. Der Abstand der drei Graphen zur Emissionskurve des Schwarzen Strahlers ist über den gesamten Wellenlängenbereich deutlich ausgeprägt. Die Emissionen der drei unterschiedlichen Gradientenschichtsysteme lassen sich über weite Bereiche gut voneinander separieren, vor allem im mittleren Wellenlängenbereich sind die Abstände recht groß.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass ein Gradient in einer Schmelze einen entscheidenden Einfluss auf die Emissionsspektren von Glasschmelzen besitzt. Sowohl die Höhe des Gradienten wie auch die Tatsache, dass überhaupt einer vorliegt, verändert die Spektren der Gläser erheblich im Vergleich zu den Emissionsspektren der isothermen Glasschmelzen. So verschieben sich die Maxima der Graphen mit steigendem Eisengehalt deutlicher zu größeren Wellenlängen als bei den isothermen Schichten. Die Differenz zum Schwarzen Strahler ist bei den Gradientenschichten generell größer, was ein Vorteil für die Interpretation von Emissionsspektren mit unbekanntem Eisengehalt ist. Eine weitere sehr positive Wirkung des Temperaturgradienten in der Glasschmelze ist, dass die Emission sowohl mit steigender Schichtdicke als auch mit steigendem Gehalt an färbenden Ionen sinkt. Aufgrund dieser Tatsache erhält man die Möglichkeit, auch bei größeren Schichtdicken die Emissionsspektren auszuwerten. Voraussetzung dafür ist jedoch, dass der in der Schmelze vorliegende Temperaturgradient groß genug ist, da sich sonst die Intensität der Schmelzen schnell der Emission des Schwarzen Strahlers nähert und man keine Informationen mehr zu der Art und Konzentration der enthaltenen Ionen bekommt. Diese Entwicklung der Intensitäten der Emissionsspektren konnte bei den Simulationen der isothermen Schichten gezeigt werden. Die Erkenntnisse aus den Simulationsrechnungen bestätigen die experimentell gewonnenen Ergebnisse und lassen diese überhaupt erst verstehen. Prinzipiell ist es möglich, anhand der Emissionsspektren die Konzentration der färbenden Ionen zu ermitteln. Um gut auswertbare Kurven zu erhalten, ist es von Vorteil, wenn ein möglichst großer Temperaturgradient in einer nicht zu kleinen Schichtdicke vorliegt. Auch in der Praxis konnten damit die besten Resultate erzielt werden.

4.3.2. Simulation der Emissionsspektren von chromhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern

In den folgenden Abbildungen sind Simulationen von chromhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern mit unterschiedlichen Parameterkombinationen dargestellt. In **Abb. 16** sind die Emissionsspektren des Schwarzen Strahlers und der isothermen Schichten bei Temperaturen von jeweils 1200 und 1250 °C dargestellt. Die isothermen Schichten des Kalk-Natron-Silicat-Glases besitzen einen Chromgehalt von 1,0 Mol% und eine Schichtdicke von 3,0 cm. Der Schwarze Strahler mit einer Temperatur von 1250 °C weist die höchste Intensität auf während der mit einer Temperatur von 1200 °C die zweithöchste besitzt. Das Maximum der Emissionskurve des Schwarzen Strahlers mit der niedrigeren Temperatur liegt, wie es das Wiensche Verschiebungsgesetz beschreibt, bei einer größeren Wellenlänge als das Maximum des anderen Schwarzen Körpers. Die Intensitäten der 3,0 cm isothermen Glasschichten verhalten sich dies bezüglich zueinander ebenso. Vergleicht man jedoch die Kurvenverläufe des Schwarzen Strahlers und die der isothermen Schicht bei gleicher Temperatur, stellt man fest, dass das Maximum der Glasschichten bei größeren Wellenlängen liegt als das Maximum des Schwarzen Strahlers. Die Simulation zeigt außerdem, dass sich die Intensitäten des Schwarzen Strahlers und der isothermen Glasschicht bei gleicher Temperatur bei der hier verwendeten Skalierung der y-Achse bei kleineren Wellenlängen nur schwer voneinander unterscheiden lassen. Ab ca. 1200 nm vergrößert sich der Abstand der berechneten Intensitäten und die Separierung der verschiedenen Spektren wird leichter. Im darauf folgenden mittleren Wellenlängenbereich sind die Unterschiede bei den verschiedenen Emissionsspektren am größten bevor sie im Langwelligen wieder enger zusammen laufen.

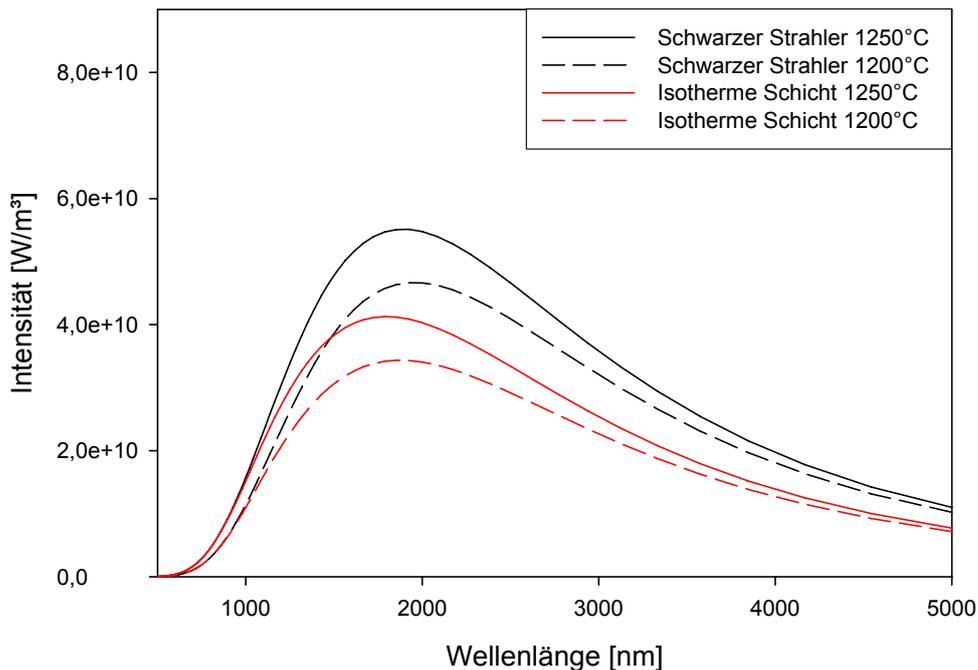


Abb. 16: Simulation des Schwarzen Strahlers und einer isothermen Schicht bei je 1200 und 1250 °C. Die isotherme Schicht besitzt eine Schichtdicke von 3,0 cm und einen Chromgehalt von 1,0 Mol%.

Die Emissionsspektren in **Abb. 17** zeigen die Intensitäten des Schwarzen Strahlers und dreier isothermer Glasschichten mit unterschiedlichen Schichtdicken von 3,0, 10,0 und 50,0 cm, einem Chromgehalt von 1,0 Mol% und einer Temperatur von 1250 °C. Die Emissionskurve des Glases mit einer Schichtdicke von 50,0 cm weist nach dem Schwarzen Strahler die höchste Intensität auf. Bis ca. 1800 nm ist zwischen diesen beiden Kurven bei dem hier gewählten Maßstab kein Unterschied in den Spektren zu erkennen, da sie so dicht beieinander liegen. Anschließend laufen die Graphen auseinander. Zudem ist zu erkennen, dass das Maximum des Schwarzen Strahlers bei einer größeren Wellenlänge liegt als das Maximum der isothermen Glasschicht mit einer Schichtdicke von 50,0 cm. Die Emissionsspektren der isothermen Glasschmelzen mit einer Schichtdicke von 10,0 bzw. 3,0 cm liegen in ihren Intensitäten unter den beiden anderen, wobei das Glas mit einer Schichtdicke von 3,0 cm die niedrigste Intensität aufweist. Zwischen 500 und ca. 1000 nm sind die vier verschiedenen Graphen kaum voneinander zu differenzieren. Erst danach gehen die Intensitäten auseinander, wobei sich die Emissionskurve umso eher

von der des Schwarzen Strahlers unterscheidet, je geringer die Schichtdicke der Glasschmelze ist. Bei großen Wellenlängen ab ca. 4000 nm laufen die Graphen der Glasschichten deutlich dichter zusammen. Die Intensität des Schwarzen Strahlers liegt mit einem gewissen Abstand darüber. Interessant ist zudem die Lageänderung der Maxima bei den vier verschiedenen Kurven. Während sich die Lage des Maximums im Vergleich zum Schwarzen Strahler von einer Schichtdicke von 50,0 zu 10,0 cm leicht zu kürzeren Wellenlängen verschiebt, liegt das Maximum des Emissionsspektrums der Glasschmelze mit einer Schichtdicke von 3,0 cm im Bezug dazu wieder bei einer etwas größeren Wellenlänge.

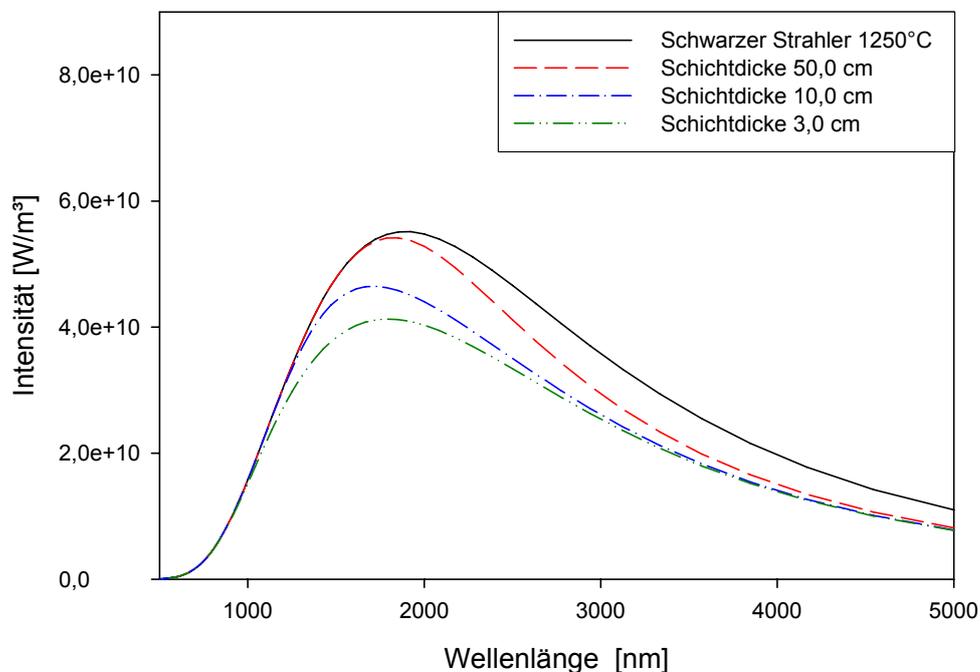


Abb. 17: Simulation des Schwarzen Strahlers bei 1250 °C und einer isothermen Schicht mit variierenden Schichtdicken von 3,0, 10,0 und 50,0 cm, einer Temperatur von 1250 °C und einem Chromgehalt von 1,0 Mol%.

In **Abb. 18** sind der Schwarze Strahler und isotherme Glasschichten bei einer Temperatur von 1250 °C dargestellt. Die Glasschmelzen besitzen eine Schichtdicke von 3,0 cm und der Chromgehalt variiert von 0,5 über 1,0 zu 5,0 Mol%.

Der Schwarze Strahler weist auch bei dieser Simulation über den gesamten betrachteten Wellenlängenbereich die höchste Intensität auf. Auch hier sind die verschiedenen Graphen bei dem gewählten Maßstab bis ca. 900 nm schlecht zu unterscheiden. Die isotherme Glasschicht mit einem Chromgehalt von 5,0 Mol% besitzt die höchste Intensität der drei verschiedenen Emissionsspektren der isothermen Schichten und hebt sich im vorderen Messbereich als letzte von ihnen von der Intensität des Schwarzen Strahlers ab. Die Glasschmelze mit 0,5 Mol% Chrom weist die niedrigste Intensität auf und unterscheidet sich als erste von der des Schwarzen Strahlers. Die dritte Glasschmelze mit 1,0 Mol% Chrom liegt bei beiden Eigenschaften zwischen den anderen zwei berechneten Kurven. Ein weiterer interessanter Aspekt ist die Lageänderung des Maximums der vier verschiedenen Graphen. Das Emissionsspektrum des Glases mit einem Chromgehalt von 5,0 Mol% weist sein Maximum bei einer kleineren Wellenlänge auf als die Kurve des Schwarzen Strahlers. Die Lage des Maximums der beiden anderen Glasschmelzen verschiebt sich mit sinkendem Chromgehalt wieder zu größeren Wellenlängen. Bei großen Wellenlängen laufen die Kurven der verschiedenen isothermen Glasschichten eng zusammen, wobei die Graphen der Schmelzen mit einem Chromgehalt von 1,0 und 0,5 Mol% schon deutlich eher wieder dicht beisammen liegen (ab ca. 2600 nm).

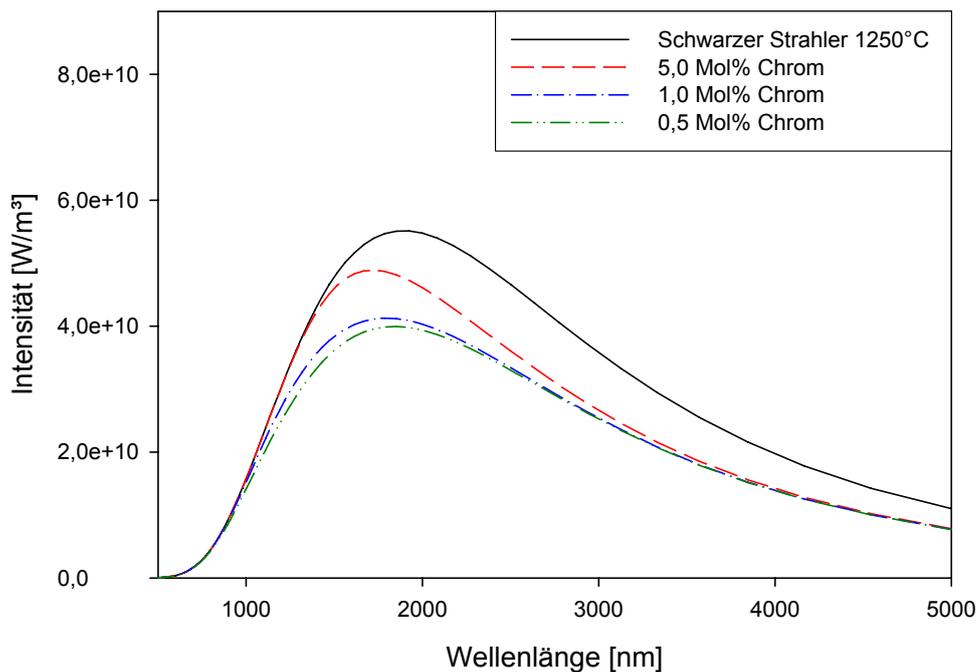


Abb. 18: Simulation des Schwarzen Strahlers bei 1250 °C und einer isothermen Schicht mit einer Schichtdicke von 3,0 cm und einer Temperatur von 1250 °C. Der Chromgehalt variiert zwischen 0,5, 1,0 und 5,0 Mol%.

Diese Simulationen zeigen, dass sich die Form und Lage der Emissionsspektren von unterschiedlichen isothermen Glasschmelzen mit variierendem Chromgehalt nicht banal erklären lassen. Die Spektren ergeben sich aus einer Vielzahl von Einzelfaktoren, die zum Teil entgegen gesetzte Wirkungen besitzen und so die korrekte Auswertung der Emissionsspektren zu einer komplexen Angelegenheit werden lassen. Die Intensitäten der Schmelzen nähern sich auch bei einem Zusatz von Chromionen wie erwartet mit steigender Konzentration bzw. Schichtdicke der Intensität des Schwarzen Strahlers bei gleicher Temperatur an. Ein solches Verhalten erschwert auch in diesem Fall die Auswertung der Spektren erheblich und lässt kaum Rückschlüsse auf die Art und Konzentration der enthaltenen Ionen zu. Für die Simulationen wurde angenommen, dass das Lambert-Beersche Gesetz auch für höhere Konzentrationen wie 5,0 Mol% Chrom gilt, obwohl dies in der Praxis nicht ganz korrekt ist.

In den folgenden Abbildungen werden die Simulationen mit chromhaltigen Gradientenschichten vorgestellt und die Einflüsse der verschiedenen Parameter diskutiert. In **Abb. 19** liegt ein linearer Temperaturgradient von 1080 bis 1588 °C vor, der ebenfalls in realen Schmelzen vorlag. Der Chromgehalt beträgt 1,0 Mol% und die Schichtdicken variieren zwischen 3,0, 10,0 und 50,0 cm. Die Intensität des Schwarzen Strahlers weist erneut, wie erwartet, über den gesamten Wellenlängenbereich die höchste Intensität auf. Auch sein Maximum liegt von allen dargestellten Graphen am weitesten links. Die Glasschmelze mit einer Schichtdicke von 3,0 cm besitzt die höchste Intensität der drei dargestellten Schmelzen. Ihr Intensitätsmaximum liegt bei einer höheren Wellenlängen als das Maximum des Schwarzen Strahlers. Mit zunehmender Schichtdicke verschiebt sich das Maximum zu größeren Wellenlängen und die Emissionsintensität nimmt ab. Auffällig ist zunächst, dass die Emissionsspektren der Glasschmelzen schon bei kleinen Wellenlängen deutlich von der Intensität des Schwarzen Strahlers abweichen. Bei größeren Wellenlängen laufen sie zu unterschiedlichen Zeitpunkten wieder zusammen. Dabei nähert sich zuerst die Kurve der Gradientenschicht mit einer Schichtdicke von 10,0 cm dem Graphen des Systems mit 3,0 cm. Schließlich stößt die Intensitätskurve der Glasschmelze mit einer Schichtdicke von 50,0 cm bei ca. 2700 nm ebenfalls dazu.

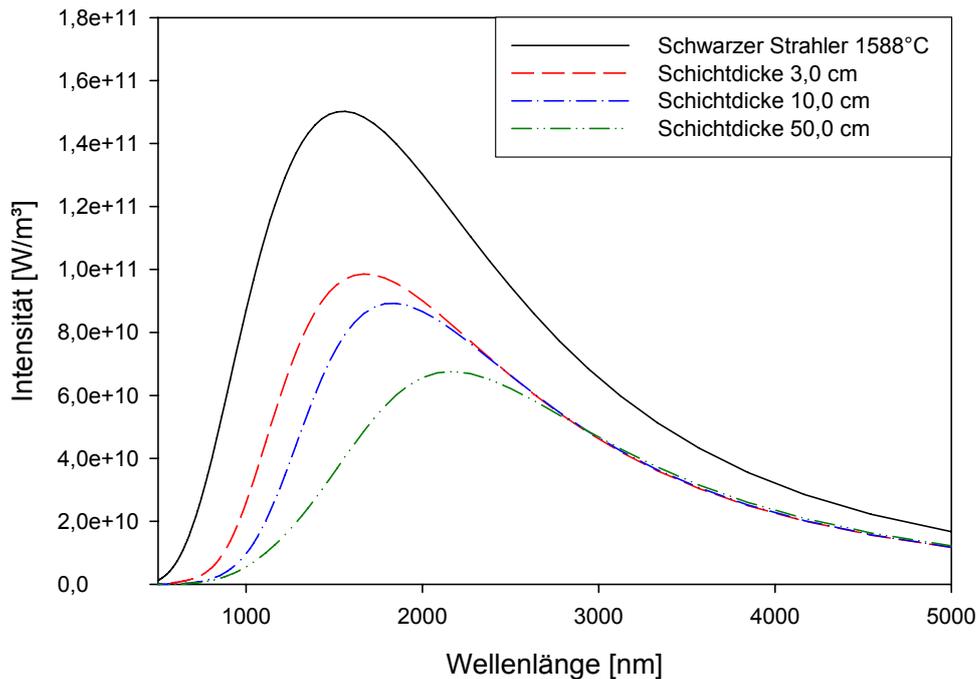


Abb. 19: Simulation des Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 1588 °C sowie von drei Gradientenschichten mit einem Chromgehalt von 1,0 Mol%, einem linearen Temperaturgradienten von 1080 bis 1588 °C und Schichtdicken von 3,0, 10,0 und 50,0 cm.

In **Abb. 20** werden die verschiedenen Emissionsspektren des Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 1588 °C sowie die Intensitäten von drei Gradientenschichten mit einer Schichtdicke von 3,0 cm, einem Temperaturgradienten von 1080 bis 1588 °C sowie den unterschiedlichen Chromgehalten von 1,0, 5,0 und 10,0 Mol% vorgestellt. Auch bei dieser Abbildung besitzt der Schwarze Strahler über den gesamten betrachteten Wellenlängenbereich die höchste Intensität. Sein Maximum liegt am weitesten links. Bei den Graphen der Gradientenschichtsysteme nimmt die Intensität der Spektren mit steigendem Chromgehalt ab und ihr Maximum verschiebt sich zu größeren Wellenlängen. Wie bei der Abbildung zuvor wird auch hier sichtbar, dass sich die Emissionsspektren der Glasschmelzen schon zeitig von dem Graphen des Schwarzen Strahlers unterscheiden und sich bei größeren Wellenlängen wieder einander annähern.

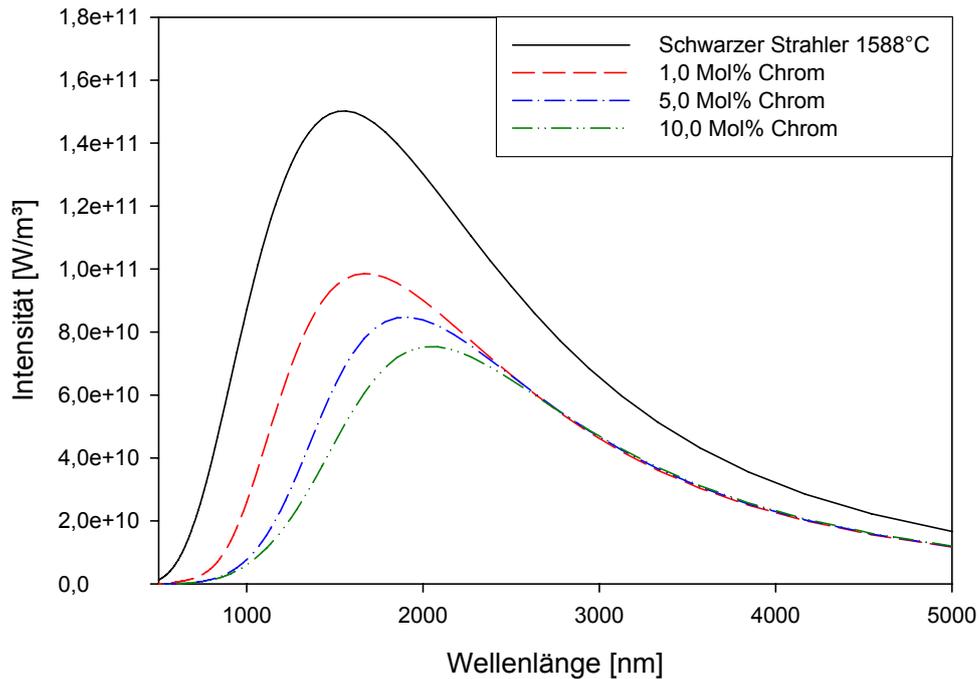


Abb. 20: Simulation des Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 1588 °C sowie von drei Gradientenschichten mit einer Schichtdicke von 3,0 cm, einem linearen Temperaturgradienten von 1080 bis 1588 °C und Chromgehalten von 1,0, 5,0 und 10,0 Mol%.

In **Abb. 21** ist das Emissionsspektrum des Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 1588 °C sowie die Spektren von Glasschmelzen mit einer Schichtdicke von 3,0 cm, einem Chromgehalt von 1,0 Mol% und verschiedenen linear verlaufenden Temperaturgradienten (von 1080 bis 1588 °C, von 1180 bis 1588 °C und von 1280 bis 1588 °C) dargestellt. Der Schwarze Strahler weist über den gesamten Wellenlängenbereich die höchste Intensität auf, gefolgt von dem Gradientenschichtsystem mit dem kleinsten Temperaturgradienten und gleichzeitig der höchsten Oberflächentemperatur. Das Glassystem mit dem größten Temperaturgradienten und der kleinsten Oberflächentemperatur besitzt die niedrigste Intensität. Die verschiedenen Graphen unterscheiden sich gleich zu Beginn des Messbereichs deutlich voneinander, laufen jedoch bereits, wie erwartet, bei ca. 2100 nm wieder eng zusammen. Mit zunehmendem Temperaturgradienten verschiebt sich das Maximum zu größeren Wellenlängen.

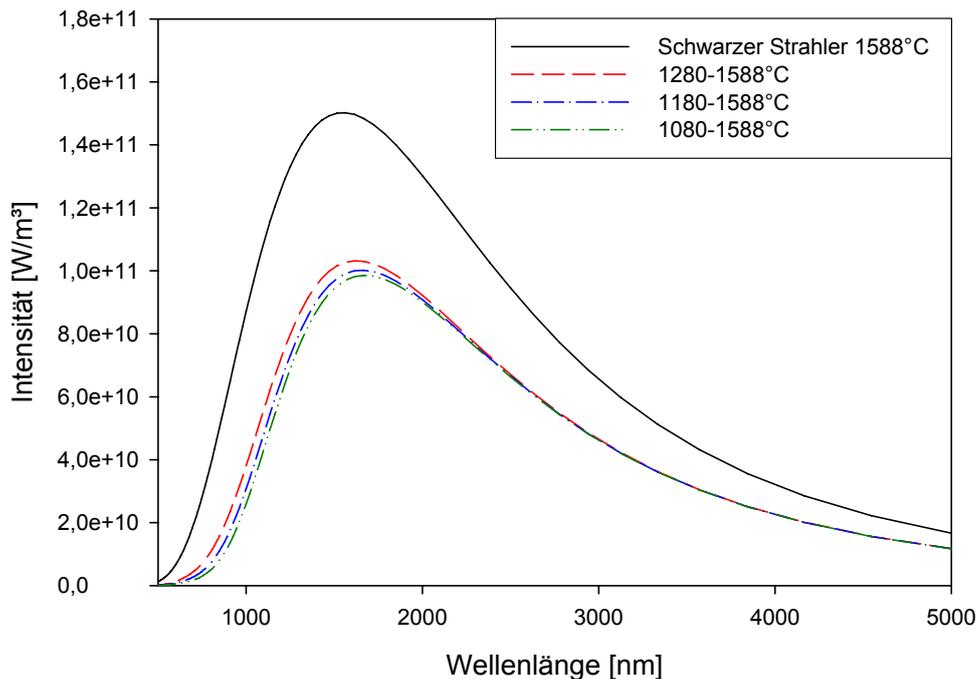


Abb. 21: Simulation des Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 1588 °C sowie von drei Gradientenschichten mit einer Schichtdicken von 3,0 cm, einem Chromgehalt von 1,0 Mol% und linearen Temperaturgradienten von 1080 bis 1588 °C, von 1180 bis 1588 °C und von 1280 bis 1588 °C.

Auch bei der Simulation der Emissionsspektren von chromhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern mit einem Temperaturgradienten konnte gezeigt werden, dass dieser einen großen Einfluss auf die Intensität der Spektren besitzt. Wie bei den eisenhaltigen Gläsern nimmt die Emission sowohl mit steigendem Chromgehalt wie auch mit steigender Schichtdicke ab, wenn der vorliegende Temperaturgradient groß genug und die Schichtdicke nicht zu klein ist. Die Intensitäten laufen im Vergleich zu den eisenhaltigen Gläsern mit größer werdender Wellenlänge jedoch eher wieder dicht zusammen. Dies ist auch zu erwarten gewesen, da das Chrom bei diesen Wellenlängen keine Absorptionsbanden mehr besitzt und dort auch keinen Einfluss auf die Intensitätsverteilung der Spektren haben dürfte. Dies konnte mit den Berechnungen bestätigt werden und korreliert mit den experimentell gewonnenen Erkenntnissen. Die Ursache für die Abweichung der Intensitäten bei den Emissionsspektren der

Glasschmelzen bei großen Wellenlängen von der Intensität des Schwarzen Strahlers liegt daran, dass die Werte mittels Hochtemperaturabsorptionsspektroskopie nur bis 3200 nm gemessen werden konnte und die Hintergrundstrahlung des Tiegels mit 70 % der des Schwarzen Strahlers bei gleicher Temperatur angenommen wurde. Somit fehlen für die Simulationsrechnungen die Werte für diesen Bereich, und es ergibt sich die gezeigte Differenz, die bei den experimentell ermittelten Spektren jedoch nicht auftritt.

4.4. Temperaturprofile in den Glasschmelzen

Als Bezugspunkt für die Einstellung der Temperatur diente die Messung der Oberflächentemperatur mit einem Pyrometer bei einer Wellenlänge von 5,5 μm . Während der experimentellen Untersuchungen stellte sich heraus, dass es nicht möglich ist, bei verschiedenen Gehalten an färbenden Ionen die gleichen Temperaturprofile innerhalb der Schmelze zu erreichen. Somit nutzte man zwar die Oberflächentemperatur als Bezugspunkt, um überhaupt eine Vergleichsmöglichkeit der Emissionsspektren zu schaffen, aber auf den weiteren Verlauf der Temperatur in die Schmelze hinein, hatte man keinen Einfluss. Mit einem Thermoelement, welches Schritt für Schritt in die Schmelze eingetaucht wurde, erhielt man einen Überblick über die verschiedenen Temperaturverläufe in den unterschiedlich dotierten Gläsern. Dabei stellte sich heraus, dass der Temperaturgradient mit steigendem Gehalt an Eisenionen im Vergleich zum Grundglas sinkt und mit steigendem Chromgehalt im Vergleich zum Grundglas zunimmt, immer bezogen auf die gleiche Oberflächentemperatur in der Mitte des Tiegels. Dies war bei der Ermittlung des Temperaturprofils eine der wichtigsten Erkenntnisse, da die Temperatur der Parameter mit dem wohl größten Einfluss auf die Intensitäten der Emissionsspektren ist.

Im Folgenden werden einige Temperaturverläufe in den verschieden dotierten Gläsern vorgestellt, um die Änderungen des Temperaturprofils im Zusammenhang mit den sich ändernden Gehalten an färbenden Ionen zu veranschaulichen (**Abbn. 22** und **23**).

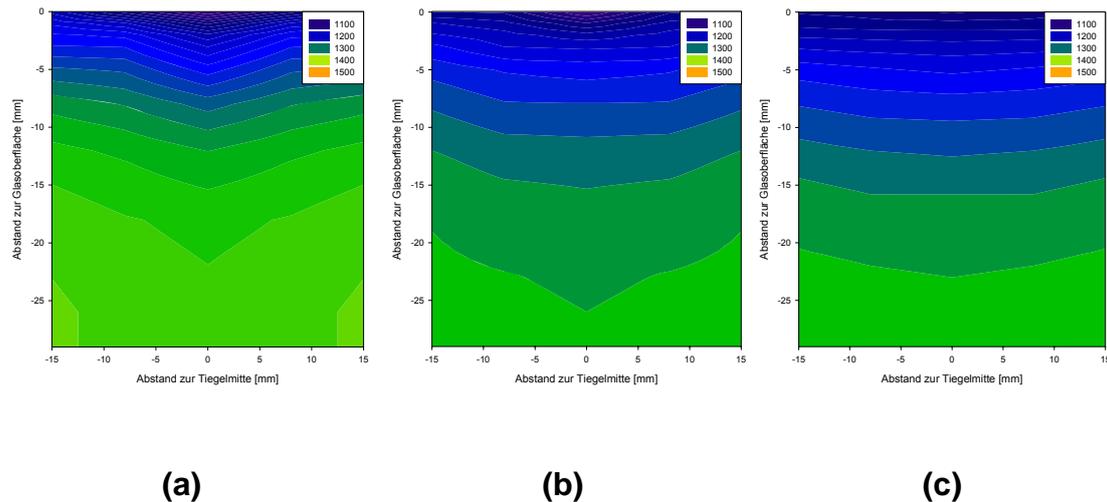


Abb. 22: Temperaturprofile des Grundglases (a) und der mit 0,5 (b) bzw. 1,0 Mol% (c) Eisen dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 3,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.

In **Abb. 22** sind exemplarisch die Temperaturverläufe des Grundglases (**Abb. 22 a**), des mit 0,5 (**Abb. 22 b**) sowie des mit 1,0 Mol% (**Abb. 22 c**) Eisen dotierten Glases bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 3,0 cm und einem großen Temperaturgradienten dargestellt. Die Graphiken veranschaulichen deutlich, dass mit der Zugabe des Eisens der Temperaturgradient in der Schmelze abnimmt. Das Grundglas weist somit die höchste Temperatur am Tiegelboden auf, während zwischen den beiden verschieden dotierten eisenhaltigen Gläsern kein signifikanter Unterschied zu erkennen ist. Aufgrund dieser Beobachtungen ist zu sagen, dass die Differenzen der aufgenommenen Emissionsspektren eine Kombination aus der Wirkung des Eisens im Glassystem und dem sich dadurch veränderten Temperaturprofil ist. Im Fall der eisenhaltigen Gläser bewirken beide Effekte eine Verringerung der Intensität in den Emissionsspektren, so dass sich die Wirkungen addieren und die Separation der Spektren durch die Änderung des Temperaturprofils erleichtert wird.

In **Abb. 23** sind die Temperaturverläufe im Tiegel dargestellt, in welchem sich das Grundglas (**Abb. 23 a**), das mit 0,5 (**Abb. 23 b**) und mit 1,0 Mol%

(Abb. 23 c) Chrom dotierte Glas befindet und bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem großen Temperaturgradienten aufgenommen wurden.

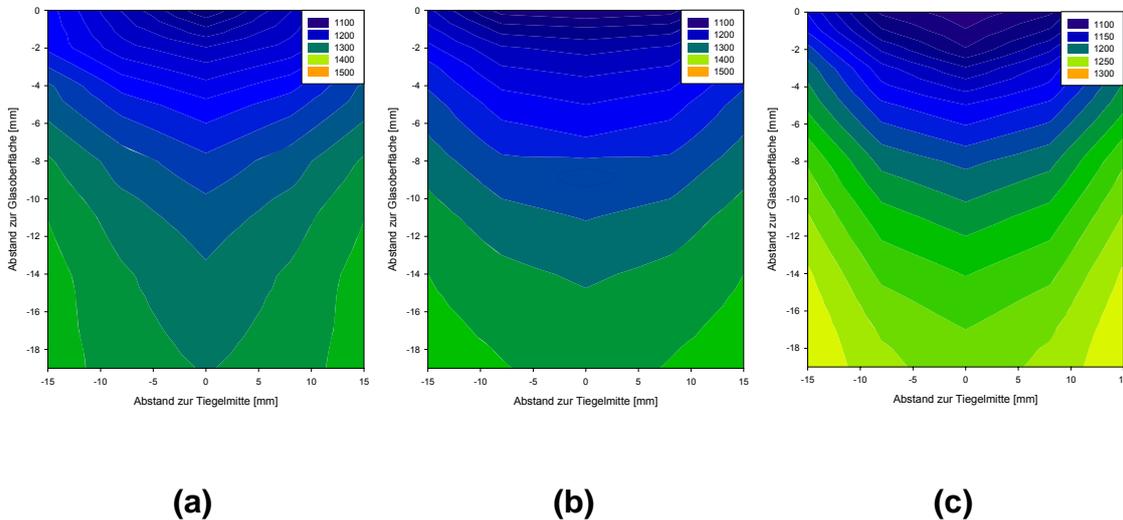


Abb. 23: Temperaturprofile des Grundglases (a) und der mit 0,5 (b) bzw. 1,0 Mol% (c) Chrom dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.

Hier verhält sich die Änderung des Temperaturverlaufs in den Gläsern im Vergleich zu den eisendotierten Systemen entgegengesetzt. Mit steigendem Chromgehalt in den Glasschmelzen steigt auch der Temperaturgradient im untersuchten System. Die Graphiken verdeutlichen anschaulich, dass der Temperaturgradient im Grundglas am kleinsten ist und mit steigendem Chromgehalt zunimmt. Bei der Dotierung mit Chrom ist auch zu erwähnen, dass sich die Unterschiede von 0,5 zu 1,0 Mol% Chrom im Temperaturprofil deutlich wider spiegeln und so auch zwischen den beiden dotierten Gläsern Abweichungen bei den Temperaturverläufen festzustellen sind. Um auf eine bei dem Grundglas herrschende, vergleichbare Oberflächentemperatur zu kommen, muss bei den chromhaltigen Gläsern mehr Energie in das System eingebracht werden. Dadurch erhöht sich die Temperatur am Tiegelboden und der Temperaturgradient steigt an. Somit ist die Temperatur im Mittel bei den chromhaltigen Gläsern höher, als beim Grundglas. Solch ein Verhalten er-

schwert die Emissionsmessungen zusätzlich, da hier zwei Effekte einander entgegen gesetzt wirken. Zum einen verringert die Zugabe von Chrom die Intensität in den Emissionsspektren, wenn man Gradientenschichtsysteme betrachtet, an den Stellen, wo diese Ionen auch absorbieren. Zum anderen erhöht eine steigende Temperatur natürlich in erheblichem Maße die Intensität der gemessenen Spektren. Da der Temperatureinfluss bei diesen Experimenten sehr groß ist, war es schwierig, geeignete Versuchsparameter zu finden, um beiden Effekten in der Auswertung der Spektren gerecht zu werden ohne dass sie sich gegenseitig zu sehr negativ beeinflussen.

Die **Abb. 24** zeigt die Temperaturprofile des Grundglases (**Abb. 24 a**), des mit 0,5 (**Abb. 24 b**) und 1,0 Mol% (**Abb. 24 c**) Chrom dotierten Glases. Die Oberflächentemperatur betrug 1250 °C, die Schichtdicke 3,0 cm und der Temperaturgradient wurde durch das gezielte Anblasen der Glasoberfläche mit Luft erhöht, so dass ein großer Temperaturgradient vorlag.

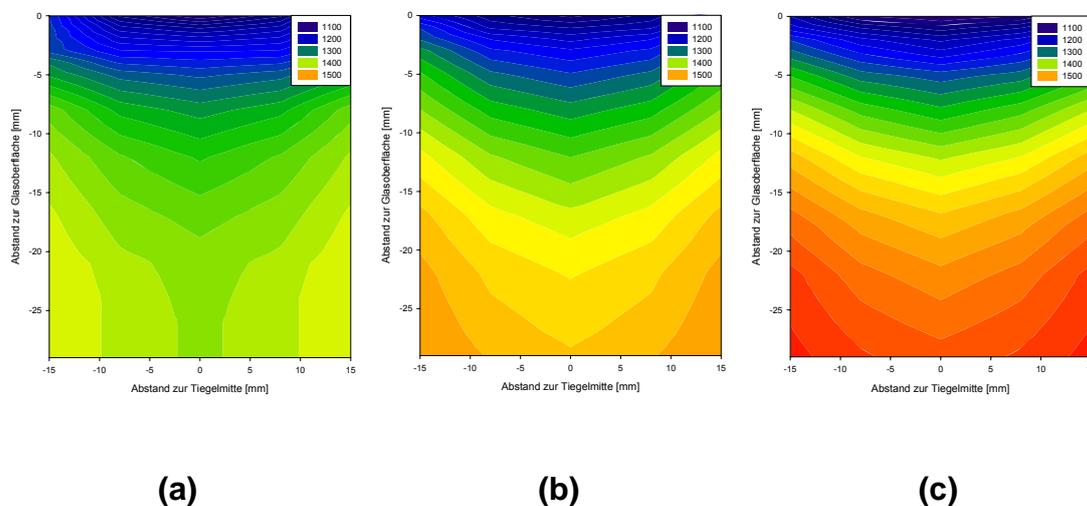


Abb. 24: Temperaturprofile des Grundglases (a) und der mit 0,5 (b) bzw. 1,0 Mol% (c) Chrom dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1250 °C, einer Schichtdicke von 3,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.

In den Graphiken ist gut zu erkennen, dass die Temperaturgradienten in den vorliegenden Schmelzen, im Vergleich zu den Schmelzen mit einer Schicht-

dicke von 2,0 cm, vergrößert werden konnten. Die daraus resultierenden Vorteile für die Auswertung der gemessenen Emissionsspektren konnten bei den Simulationsrechnungen gezeigt werden. Der Zusatz von Chromionen verursacht eine Erhöhung des Temperaturgradienten in der Schmelze, was zu einer Erhöhung der Intensität der Emissionsspektren führt. Die Chromionen senken jedoch die Emissionsintensität im Vergleich zum Grundglas. Somit wirken zwei Effekte entgegen gesetzt und erschweren die Auswertung der Messergebnisse. Daher wäre es vorteilhaft, durch weitere Messungen zusätzliche Informationen zum Temperaturverlauf in der Glasschmelze zu erhalten. Dies könnte z.B. durch die Verwendung mehrerer Pyrometer, die bei unterschiedlichen Wellenlängen messen und somit unterschiedlich weit in die Schmelze hinein sehen können, erreicht werden. Diese zusätzlichen Informationen können dann zur besseren Einordnung und Interpretation der Messergebnisse beitragen.

4.5. Emissionsspektren von eisenhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern

Die Emissionsspektren des Grundglases und der eisenhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläser wurden mit dem Versuchsaufbau, der in **Abb. 2** dargestellt ist, aufgenommen. Während der experimentellen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass sich einige Kombinationen der Parameter (Schichtdicke, Temperatur, Temperaturgradient) besser zur Erfassung der Spektren eigneten als andere. In den folgenden Abbildungen wird dies an exemplarisch ausgewählten Versuchen veranschaulicht.

Abb. 25 zeigt den Verlauf der Emissionsspektren bei einer Oberflächentemperatur von 1150 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem kleinen Temperaturgradienten. Das Grundglas weist über weite Teile des Messbereiches die höchste Intensität auf, etwas tiefer liegt das Glas mit einem Anteil von 0,5 darunter das mit 1,0 Mol% Eisen. Es ist gut zu erkennen, dass sich die Spektren der verschieden dotierten Gläser zwischen 1000 und 2000 nm sowie zwischen 3000 und 3800 nm recht gut differenzieren lassen. Zwischen 2000 und 3000 nm liegen die Kurven so dicht beieinander, dass eine Separierung

kaum möglich ist. Dies könnte unter Umständen mit daran liegen, dass hier die Absorption des Wassers liegt, welche bei allen Gläsern annähernd gleich groß sein dürfte. Auch bei großen Wellenlängen ab ca. 4000 nm liegen die Graphen sehr eng zusammen. Da bei diesen Versuchen die Schichtdicke mit 2,0 cm und der Temperaturgradient klein waren, stimmen diese Ergebnisse mit den aus den Simulationsrechnungen erhaltenen Erkenntnissen gut überein. Die ausgeprägten Peakspitzen in den Abbildungen beruhen auf den Rotationsbanden des Wassers und überlagern die Spektren der Gläser.

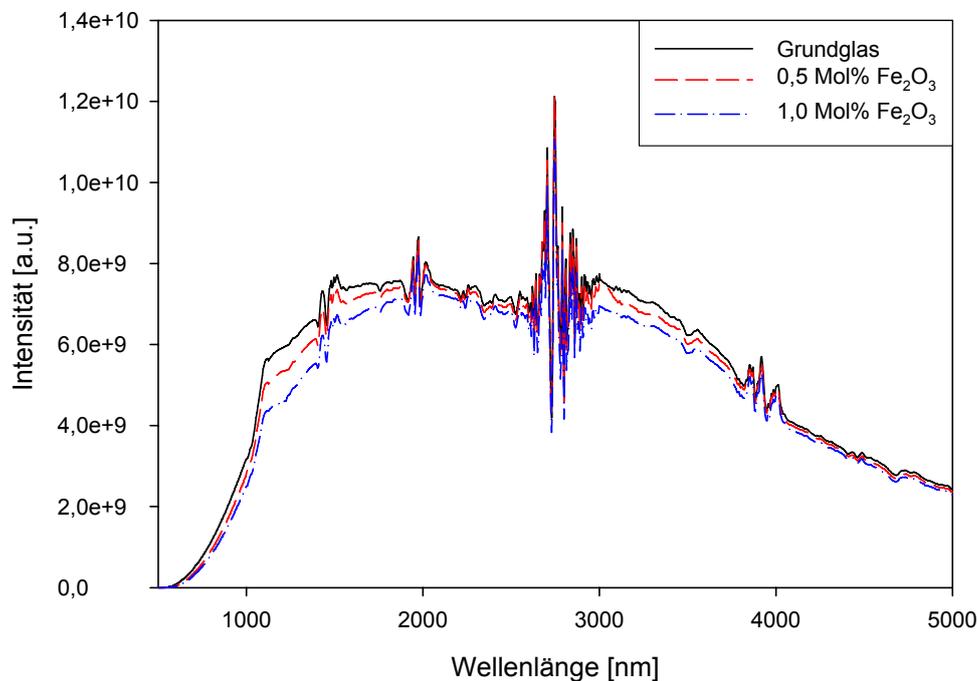


Abb. 25: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Eisen dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1150 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem kleinem Temperaturgradienten.

Um die Messbedingungen weiter zu verbessern, wurde zunächst die Oberflächentemperatur um 50 K auf 1200 °C erhöht. In **Abb. 26** sind die Resultate dieser Maßnahme veranschaulicht. Die Schichtdicke und der Temperaturgradient wurden noch nicht verändert. Die Graphen zeigen deutlich, dass durch die Temperaturerhöhung an der Oberfläche und somit auch im

Volumen der Schmelze zunächst die Intensität der Spektren insgesamt erhöht werden konnte. Das Grundglas weist über den gesamten Messbereich die höchste Intensität auf, gefolgt von der Intensität des Glases mit 0,5 und schließlich dem mit 1,0 Mol% Eisen. Der Abstand der Intensitäten zwischen dem Glas mit 0,5 Mol% Eisen und dem Grundglas ist über den gesamten beobachteten Wellenlängenbereich größer als zu dem Glas mit dem höheren Eisengehalt. Ab einer Wellenlänge größer 3000 nm verringert sich der Abstand in den Intensitäten zwischen den verschiedenen Gläsern wieder und die mit unterschiedlichem Eisengehalt dotierten Gläser sind kaum noch voneinander zu separieren. Es ist festzuhalten, dass mit der Erhöhung der Oberflächentemperatur von 1150 auf 1200 °C eine leichte Verbesserung in der Differenzierung der unterschiedlichen Emissionsspektren erreicht werden konnte.

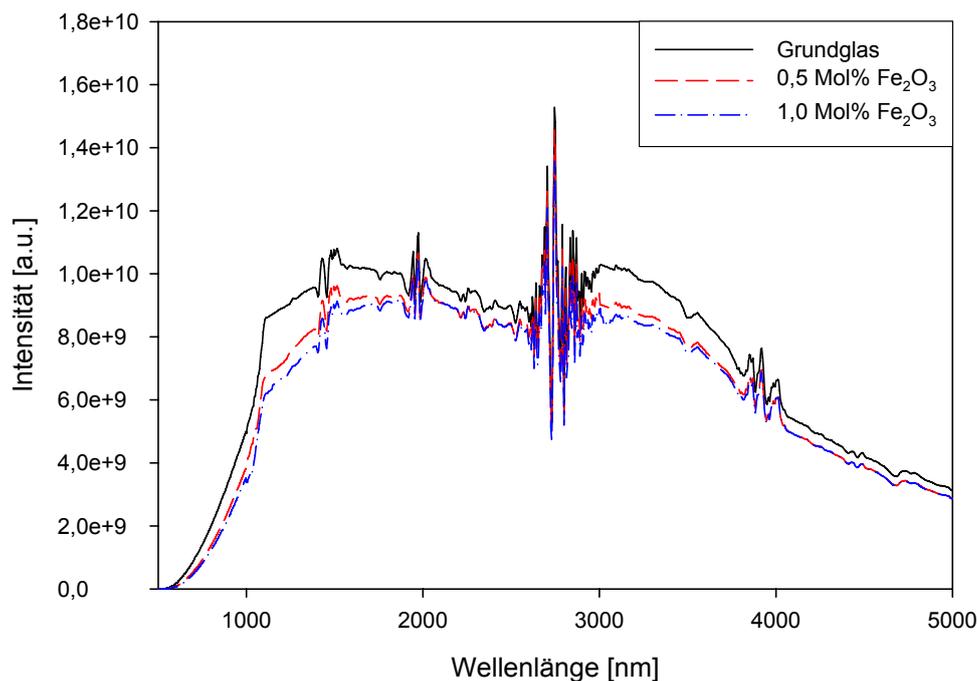


Abb. 26: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Eisen dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem kleinen Temperaturgradienten.

Im nächsten Versuch, dessen Resultate in **Abb. 27** zusammengefasst sind, wurde der Temperaturgradient durch Anblasen der Oberfläche der Glasschmelze erhöht. Es ist gut zu erkennen, dass sich die Intensitäten, im Vergleich zu den zuvor vorgestellten Emissionsspektren, nochmals erhöht haben. Das Grundglas weist erneut über den gesamten betrachteten Wellenlängenbereich die höchste Intensität auf. Die Abstände zwischen den Kurven des Grundglases und der verschiedenen dotierten Gläser haben sich vergrößert. Eine Separation der verschiedenen mit Eisen dotierten Gläser wird bei dieser Parameterkombination (Oberflächentemperatur von 1200 °C, Schichtdicke 2,0 cm und großer Temperaturgradient) im Vergleich zu den vorangegangenen weiter verbessert. Gerade zwischen 1200 und 1500 nm bzw. zwischen 3000 und 4000 nm konnte eine größere Differenz der Spektren erzielt werden. Im hinteren Messbereich laufen die Intensitäten der Emissionsspektren erneut enger zusammen.

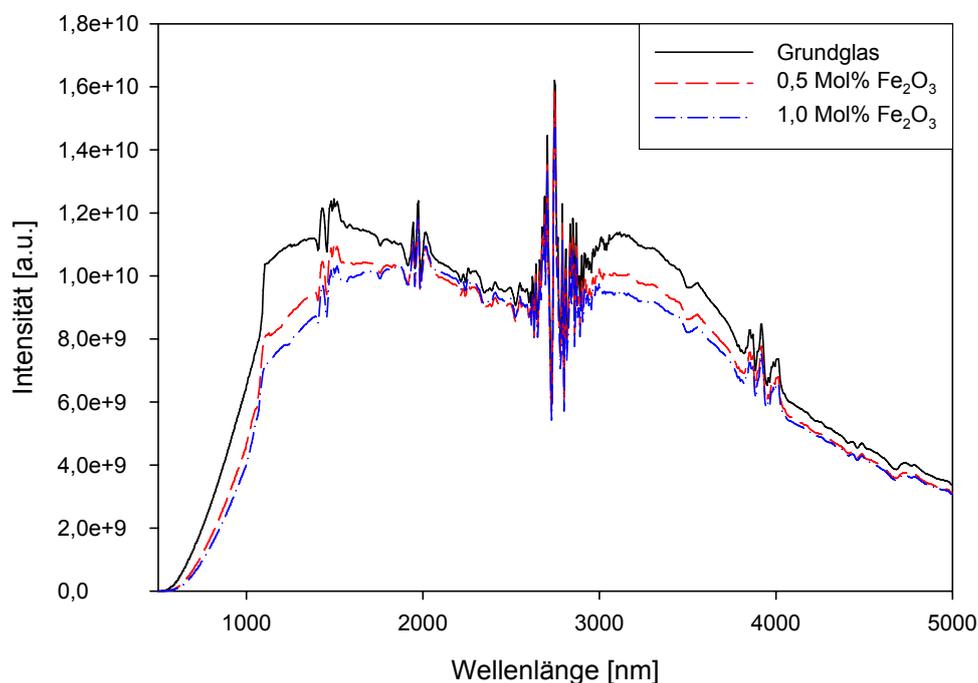


Abb. 27: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Eisen dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.

In den **Abbildungen 28** und **29** sind die Ergebnisse zusammengefasst, die bei einer Erhöhung der Schichtdicke erzielt werden konnten. Die Oberflächentemperatur betrug ebenfalls 1200 °C, der Temperaturgradient war durch das Anblasen der Glasoberfläche mit Luft groß und die Schichtdicken wurden von 2,0 (**Abb. 27**) über 2,5 (**Abb. 28**) auf 3,0 cm (**Abb. 29**) erhöht. In **Abb. 28** ist zunächst zu sehen, dass sich die Emissionsintensität durch die Anhebung der Schichtdicke nochmals etwas erhöht hat, vor allem die des Grundglases. Zudem konnten die Unterschiede, gerade im Bereich zwischen ca. 2000 und 3000 nm, der dotierten Gläser zum Grundglas vergrößert werden. Am Profil der Intensität des Grundglases ist auffällig, dass sich die Anstiege der Messdaten zwischen 1000 und ca. 1400 nm sowie zwischen 1500 und 2000 nm deutlich von denen der dotierten Gläser unterscheiden. Das undotierte Glas zeigt zwischen 1000 und 1400 nm eine geringe positive Steigung während die mit Eisen versetzten Gläser hier wesentlich steiler in ihrer Intensität ansteigen. Im zweiten betrachteten Wellenlängenbereich von 1500 bis 2000 nm verhalten sich die Intensitäten sogar invers. Während das Grundglas in seiner Intensität wieder abnimmt, steigt der Graph bei den mit Eisen dotierten Gläsern sogar noch leicht an. Dies hängt wahrscheinlich mit der Verschiebung des Maximums zu größeren Wellenlängen zusammen, wie anhand der Simulationen bereits gezeigt werden konnte. Auch im längerwelligen Bereich von ca. 2900 bis 3800 nm sinkt die Intensität des Grundglases stärker ab als die Intensitäten der dotierten Gläser im gleichen Wellenlängenabschnitt.

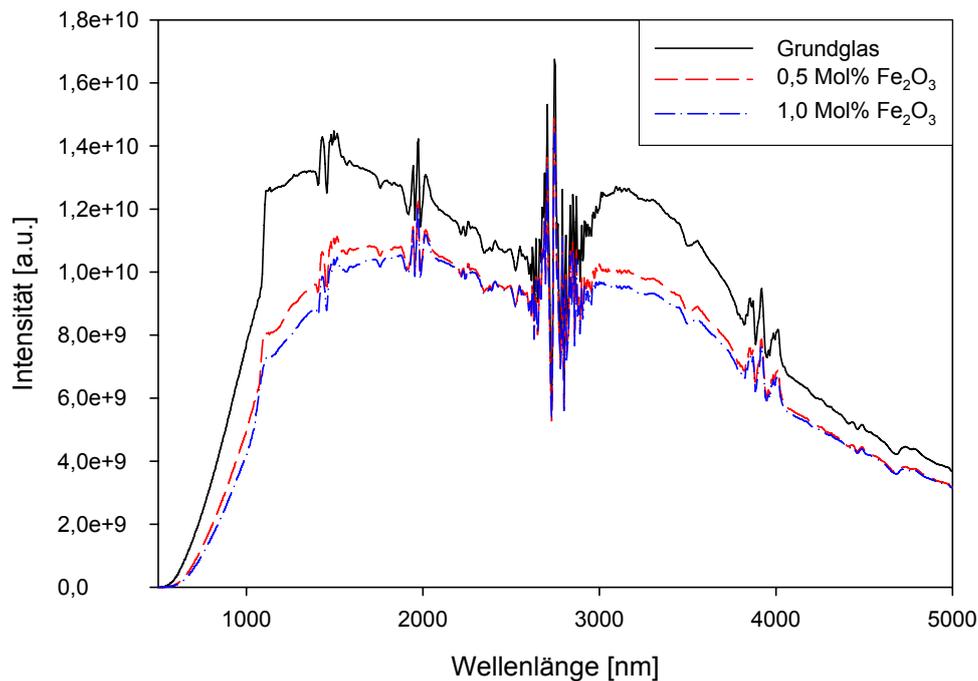


Abb. 28: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Eisen dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,5 cm und einem großen Temperaturgradienten.

Da bei den Simulationsrechnungen die Erkenntnis gewonnen werden konnte, dass eine weitere Erhöhung der Schichtdicke, die Separation der Emissionsspektren nochmals verbessern könnte, wurde die Schichtdicke auf 3,0 cm erhöht. Die Oberflächentemperatur des Grundglases sowie der Gläser mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Eisen betrug erneut 1200 °C und der Temperaturgradient wurde durch Anblasen erhöht. In **Abb. 29** sind die Ergebnisse graphisch festgehalten. Die unterschiedlichen Spektren lassen sich gut über den gesamten betrachteten Wellenlängenbereich von 500 bis 5000 nm differenzieren. Das Grundglas weist die höchste Intensität auf und zeichnet sich somit klar von den mit Fe_2O_3 dotierten Gläsern ab. Es ist ebenfalls sehr gut zu erkennen, dass sich die Intensitäten des mit 0,5 Mol% Eisen angereicherten Glases über den gesamten betrachteten Messbereich von denen des mit 1,0 Mol% Eisen dotierten Glases abheben. Dies gilt bei den hier gewählten Parameterkombinationen auch für die Messergebnisse zwischen 2000 und

2800 nm sowie ab 3000 nm bis hin zu den hohen Wellenlängen, was bei den vorangegangenen Experimenten in diesen Wellenlängenbereichen noch nicht der Fall gewesen ist. Auch Unterschiede bei den Anstiegen der verschiedenen Graphen in den unterschiedlichen Wellenlängenabschnitten treten klar hervor, verbessern die Auswertbarkeit der experimentell ermittelten Emissionsspektren und bestätigen die Erkenntnisse aus den Simulationsrechnungen.

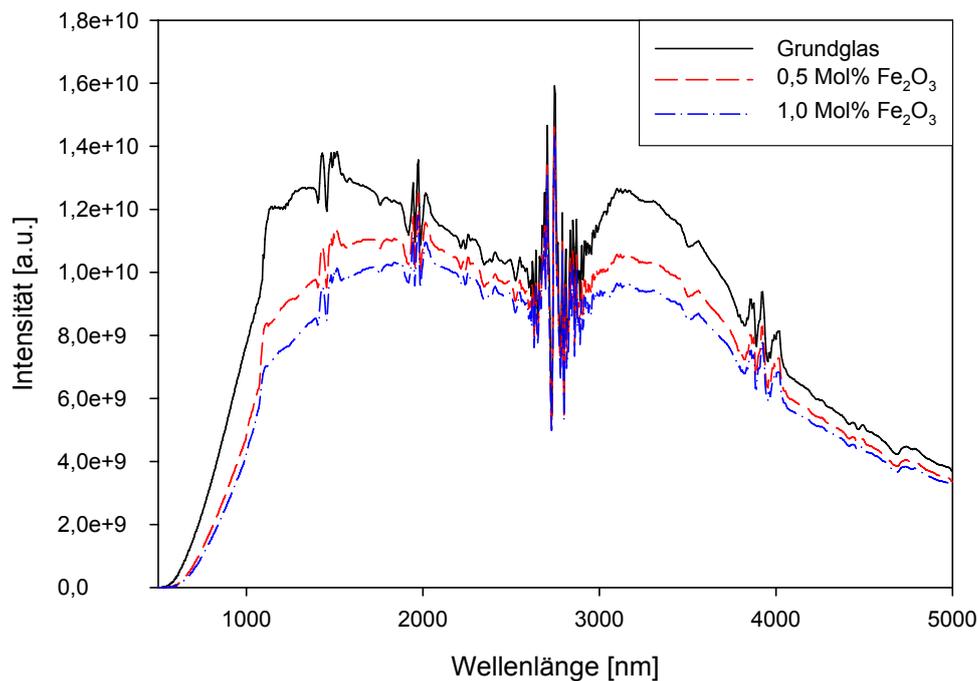


Abb. 29: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Eisen dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 3,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.

Prinzipiell bestätigen die experimentell gewonnenen Emissionsspektren die Tendenzen der Simulationsrechnungen. So konnte mit der Erhöhung der Oberflächentemperatur, der Vergrößerung des Temperaturgradienten sowie der Schichtdicke eine Parameterkombination gefunden werden, die es erlaubt, die Intensitäten der Emissionen den verschiedenen eisenhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern zuzuordnen. In **Abb. 30** sind die simulierten Spektren der Gläser mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Eisen dargestellt wobei der Temperaturverlauf dem entspricht, was in den Gläsern mit einer Schichtdicke von 3,0 cm, einer

Oberflächentemperatur von 1200 °C sowie einem großen Temperaturgradienten (**Abb. 29**) mittels Thermoelement erfasst wurde.

Bei den berechneten Spektren liegen die Intensitätsmaxima ebenso um die 1900 nm wie bei den experimentell ermittelten. Bei kleinen Wellenlängen unterscheiden sich die Graphen der beiden Glasschmelzen, wie bei den gemessenen Daten, mit unterschiedlichen Konzentrationen kaum voneinander. Erst mit zunehmender Wellenlänge lassen sich die Intensitäten besser voneinander separieren und bekommen einen größer werdenden Abstand zueinander, welcher um das Intensitätsmaximum am größten ist. Dies liegt wie bei den experimentell aufgenommenen Spektren um die 2000 nm. Mit zunehmender Wellenlänge laufen die beiden Graphen wieder aufeinander zu und verringern so ihre Differenz zueinander. Dieses Verhalten ist sowohl bei den gemessenen wie auch bei den simulierten Spektren zu beobachten. Dass die Kurven bei den gemessenen Spektren enger zusammen laufen als bei den simulierten, liegt hauptsächlich daran, dass die Hochtemperaturabsorptionsspektroskopie nur bis zu einer Wellenlänge von 3200 nm durchgeführt werden konnte und somit die Werte für größere Wellenlängen bei den Simulationen fehlen.

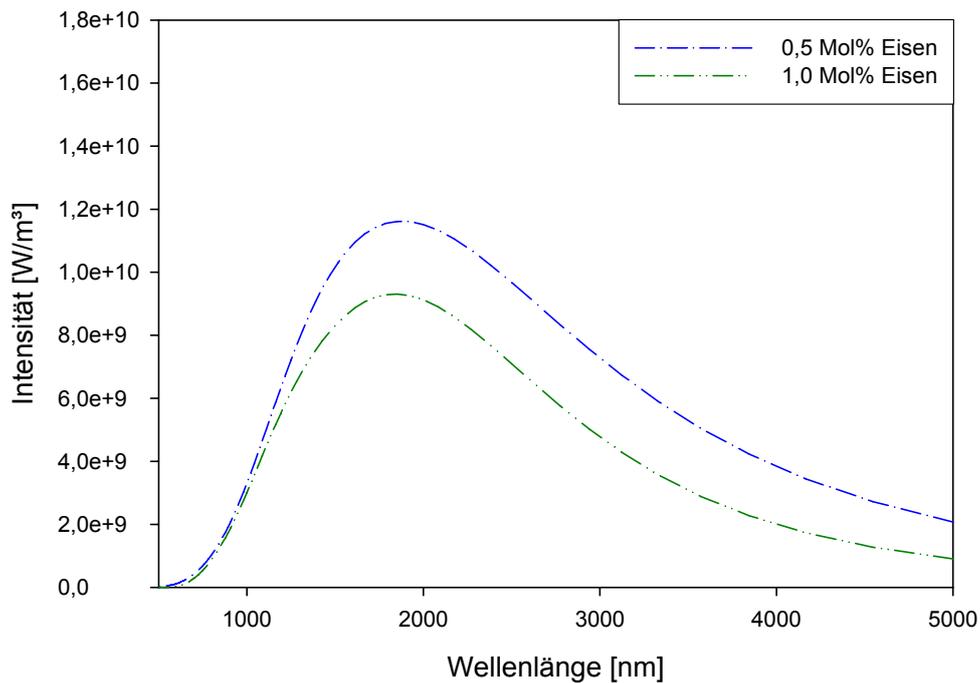


Abb. 30: Simulation der Gläser mit einem Eisengehalt von 0,5 und 1,0 Mol%, den real gemessenen Temperaturverläufen und einer Schichtdicke von 3,0 cm.

4.6. Emissionsspektren von chromhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern

Neben den Untersuchungen von eisenhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern war die Ermittlung der Emissionsspektren von chromhaltigen Schmelzen ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit. Im Folgenden werden einige ausgewählte Ergebnisse präsentiert, um die Wirkung der einzelnen Parameter auf die Messungen der Emissionsspektren von chromhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern zu veranschaulichen und mit den Ergebnissen der Simulationsrechnungen zu vergleichen. In **Abb. 31** sind die Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Chrom dotierten Gläser dargestellt. Die Messungen wurden bei einer Oberflächentemperatur von 1250 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem kleinen Temperaturgradienten durchgeführt. Anhand der Graphen ist zu erkennen, dass die Versuchsbedingungen, wie durch die Erkenntnisse der Simulationsrechnungen vermutet, noch nicht

optimal für eine gute Differenzierbarkeit der verschiedenen dotierten Gläser waren. Zwar zeigt sich gleich zu Beginn des Messbereichs bis ca. 2000 nm ein recht deutlicher Unterschied zwischen dem Grundglas und den mit Chrom dotierten Gläsern, doch dann sind sie kaum noch voneinander zu separieren. Erschwerend kommt hinzu, dass eine Unterscheidung der verschiedenen Chromgehalte (0,5 und 1,0 Mol%) über den gesamten gemessenen Wellenlängenbereich schwierig erscheint. Daraus kann geschlossen werden, dass trotz der hohen Oberflächentemperatur von 1250 °C eine weitere Optimierung der Parameter notwendig ist, da sonst keine verlässliche Aussage zum Chromgehalt der Gläser getroffen werden kann.

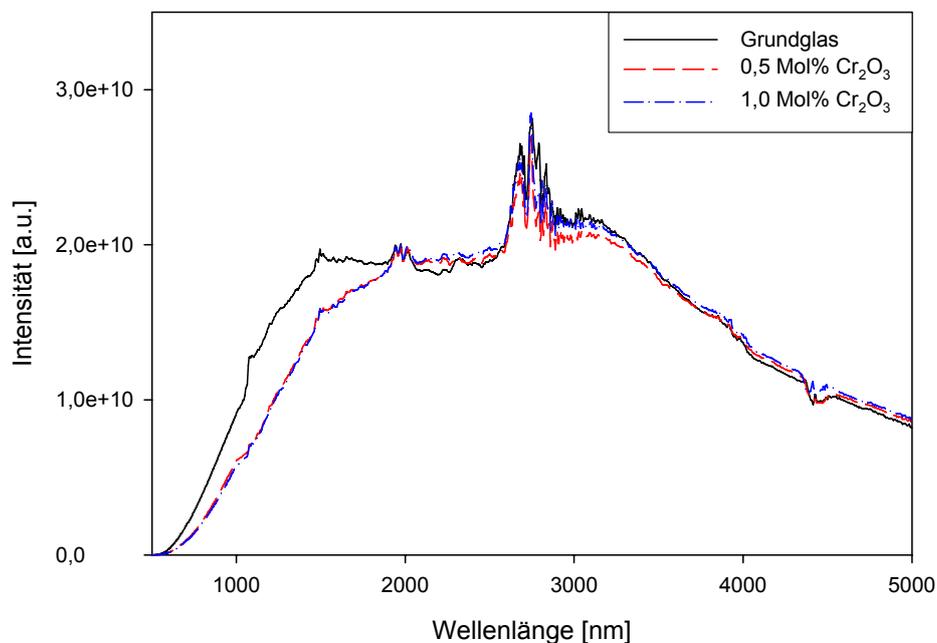


Abb. 31: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Chrom dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1250 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem kleinen Temperaturgradienten.

Um eine bessere Trennung der verschiedenen Chromgehalte in den Gläsern zu erreichen, erhöhte man zunächst den Temperaturgradienten in der Schmelze durch Anblasen der Oberfläche mit Luft. Die Ergebnisse sind in **Abb. 32**

zusammengefasst. Die Oberflächentemperatur betrug 1250 °C und die Schichtdicke 2,0 cm. Das Grundglas weist über fast den gesamten Messbereich die höchste Intensität auf. Nur zwischen ca. 2000 und 2600 nm liegt es kurzzeitig leicht unterhalb der Kurven, die bei den chromhaltigen Gläsern gemessen wurden. Von ca. 2800 bis 3700 nm ist die Differenz zu den beiden anderen untersuchten Gläsern, im Vergleich zu den Messungen, die bei einem kleinen Temperaturgradienten durchgeführt wurden, deutlich gestiegen, so dass in diesem Bereich durch die Erhöhung des Temperaturgradienten in den Schmelzen eine Verbesserung in der Separation der unterschiedlichen Dotierungen erzielt werden konnte. Auch die dotierten Gläser können bei diesen Messbedingungen zwischen ca. 1000 und 2600 nm etwas besser unterschieden werden. Für die schlechtere Differenzierung der unterschiedlichen Chromgehalte in den Gläsern sind, wie die Berechnungen zeigten, die Positionen der verschiedenen Absorptionsbanden verantwortlich. Dass die leicht verbesserte Differenzierbarkeit der Messergebnisse ein Resultat aus der kombinierten Wirkungsweise des erhöhten Temperaturgradienten in der Schmelze und der hohen Oberflächentemperatur von 1250 °C ist, kann anhand der **Abb. 33** demonstriert werden.

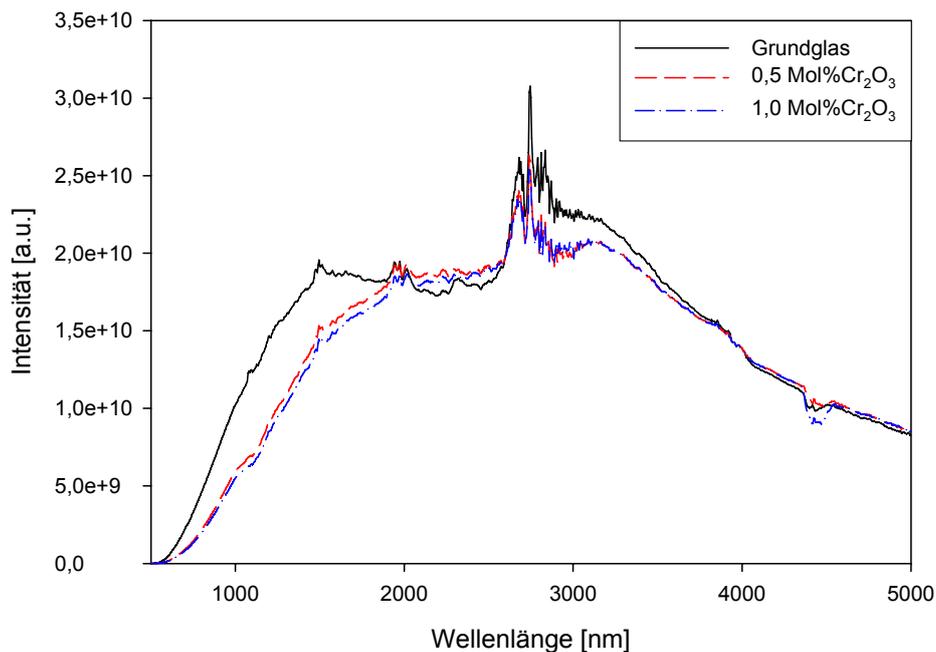


Abb. 32: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Chrom dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1250 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.

Abb. 33 zeigt die Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Chrom dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem großen Temperaturgradienten in der Schmelze. Diese Änderung der Parameter hat, wie gut zu erkennen ist, bewirkt, dass die Intensitäten leicht sinken und enger beisammen liegen als in den voran gegangenen Diagrammen dies der Fall gewesen ist. Das Grundglas besitzt auch hier über weite Teile des Messbereichs die höchste Intensität und liegt nur zwischen ca. 2000 und 2600 nm etwas unterhalb der mit Chrom dotierten Gläser. Doch die mit Hilfe des größeren Temperaturgradienten gewonnenen Differenzen zwischen den verschiedenen Chromgehalten im vorderen Wellenlängenbereich wurden hier durch die Absenkung der Oberflächentemperatur um nur 50 K wieder eingebüßt. Auch im weiteren Wellenlängenbereich ist kaum eine genaue Zuordnung der verschiedenen Chromgehalte möglich, da sie größten Teils sehr eng beisammen liegen.

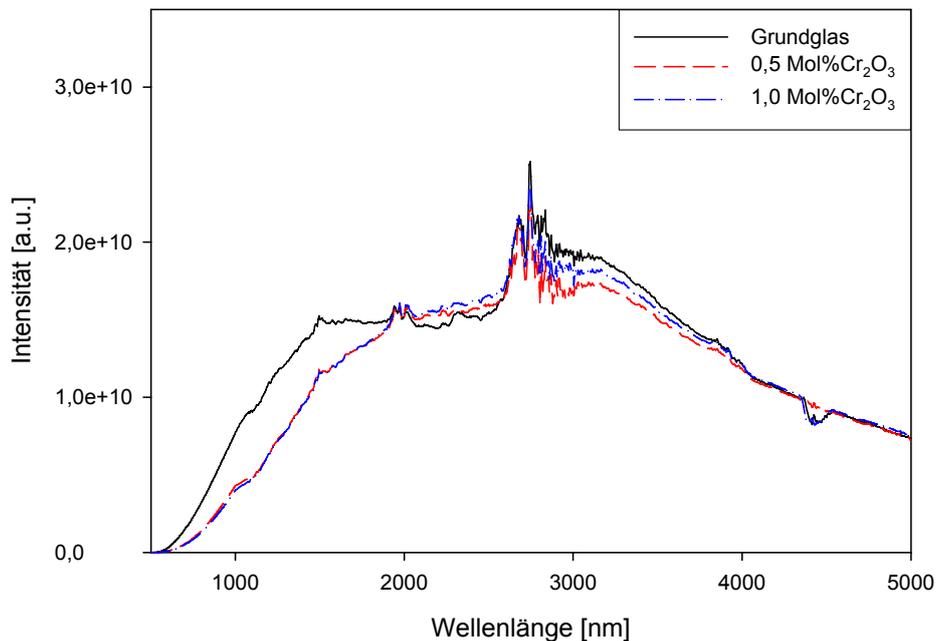


Abb. 33: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Chrom dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.

Bei den beiden sich nun anschließenden **Abbildungen 34** und **35** wurde die Schichtdicke um 0,5 bzw. 1,0 cm im Vergleich zu den in **Abb. 32** dargestellten Emissionsspektren erhöht. In **Abb. 33** sind die Intensitäten der Emissionsspektren des Grundglases, der mit 0,5 und 1,0 Mol% Chrom dotierten Gläser dargestellt, die eine Oberflächentemperatur von 1250 °C, eine Schichtdicke von 2,5 cm und einen großen Temperaturgradient aufwiesen. Es ist gut zu erkennen, dass sich bei dieser Konstellation, das Emissionsspektrum des Grundglases über den gesamten Messbereich, auch im kritischen Wellenlängenbereich zwischen ca. 2000 und 2600 nm, deutlich von den Spektren der Gläser abhebt, die mit Cr₂O₃ dotiert wurden. Die Differenzierbarkeit der verschiedenen Chromkonzentrationen ist im Gegensatz dazu noch unzureichend. Zu Beginn des Messbereiches ist zwar ein, wenn auch geringer, Abstand der Daten von den unterschiedlich dotierten Gläsern zu verzeichnen, aber bereits bei 2500 nm laufen die Graphen wieder eng zusammen. Somit musste

eine weitere Verbesserung der Messbedingungen erfolgen, um auch die Separierbarkeit der verschiedenen chromhaltigen Gläser zu gewährleisten.

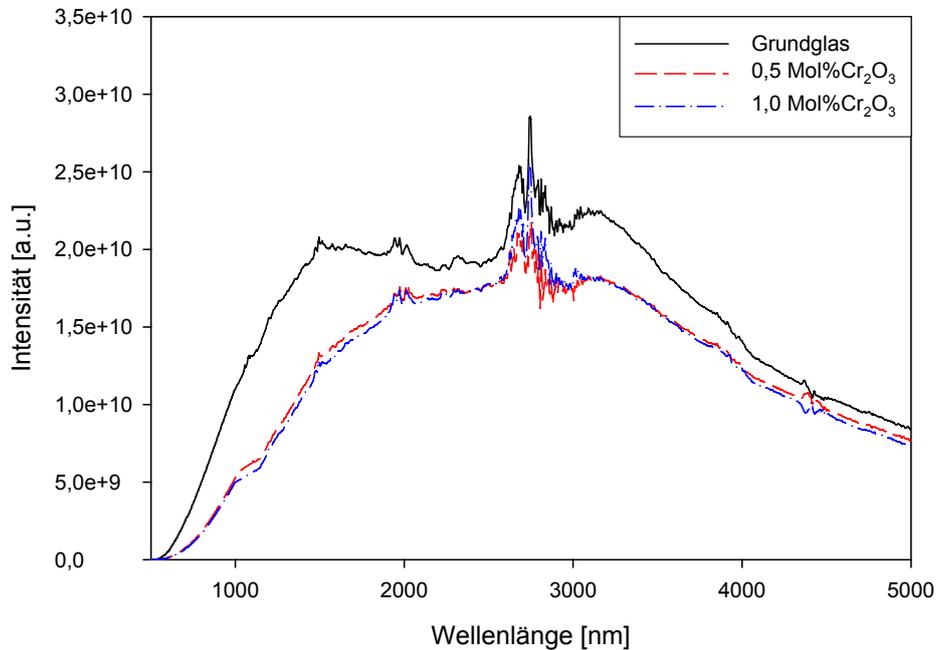


Abb. 34: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Chrom dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1250 °C, einer Schichtdicke von 2,5 cm und einem großen Temperaturgradienten.

Die weitere Vorgehensweise, um die Parameter so zu variieren, dass sich die Spektren besser unterscheiden lassen, ergab sich aus den Simulationsrechnungen. So wurde die Schichtdicke um weitere 0,5 auf 3,0 cm erhöht. Die dabei gewonnenen Ergebnisse sind in **Abb. 35** dargestellt. Die Oberflächentemperatur betrug ebenfalls 1250 °C und es herrschte ein großer Temperaturgradient in der Schmelze. Der Erfolg dieser Maßnahme ist anhand der gezeigten Daten gut zu erkennen. Das Grundglas liegt in seiner Intensität bis ca. 4000 nm eindeutig über den Werten der mit Cr₂O₃ dotierten Gläser. Auch die mit verschiedenen Gehalten an Cr₂O₃ dotierten Gläser sind nun gut voneinander zu unterscheiden. Bis ca. 4000 nm weisen die Emissionsspektren der verschiedenen Gläser hinreichend große Unterschiede in den Intensitäten ihrer

Emissionsspektren auf. Danach laufen die Graphen wieder, wie erwartet, da das Chrom dort keine Absorptionsbanden besitzt, eng zusammen.

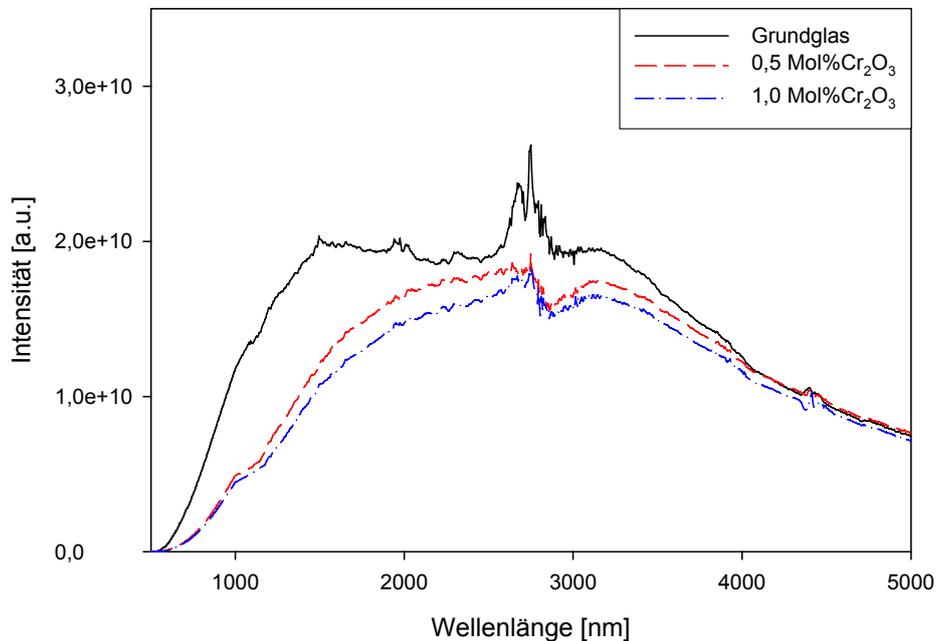


Abb. 35: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Chrom dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1250 °C, einer Schichtdicke von 3,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.

Die Ergebnisse aus den Experimenten bestätigen auch bei den chromhaltigen Gläsern die Erkenntnisse, die mittels der Simulationsrechnungen gewonnen werden konnten. Da das Chrom keine Absorptionsbanden im IR-Bereich aufweist, unterscheiden sich die Spektren der verschiedenen dotierten Gläser oberhalb von ca. 4000 nm kaum voneinander. Da, wie bereits erwähnt, die verwendeten Korrekturkurven unterhalb von 600 nm ein relativ großes Rauschen aufweisen, ist auch hier eine Differenzierung der Emissionsintensitäten schwierig. Dennoch konnten Messbedingungen ermittelt werden, die es erlauben, die verschiedenen Chromgehalte der Kalk-Natron-Silicat-Gläser im mittleren Wellenlängenbereich auseinander zu halten. Eine Erhöhung der Oberflächentemperatur und ein großer Temperaturgradient in der Schmelze trugen

ebenso wie eine Vergrößerung der Schichtdicke dazu bei, die Intensitäten besser separieren zu können.

In **Abb. 36** sind die Simulationsrechnungen für die Glasschmelzen mit einem Gehalt von 0,5 und 1,0 Mol% Chrom dargestellt. Die Schichtdicke beträgt jeweils 3,0 cm und die Temperaturgradienten entsprechen denen, die in den experimentell untersuchten Schmelzen mittels Thermoelement gemessen wurden. Die experimentell ermittelten Emissionsspektren zu dieser Simulation veranschaulicht die **Abb. 35**. Die Kurvenverläufe der Simulationsrechnungen in **Abb. 36** veranschaulichen, dass die berechneten Spektren mit den experimentell ermittelten recht gut übereinstimmen. Zu Beginn liegen die Kurven sowohl bei den gemessenen wie auch bei den berechneten Intensitäten relativ dicht zusammen, vergrößern dann ihren Abstand zueinander und laufen bei größer werdenden Wellenlängen erneut enger aufeinander zu. Dieser Vergleich der simulierten und experimentell ermittelten Emissionsspektren zeigt, dass es prinzipiell möglich ist, die gemessenen Intensitäten unter Verwendung der realen Versuchsbedingungen in den Modellen zu berechnen.

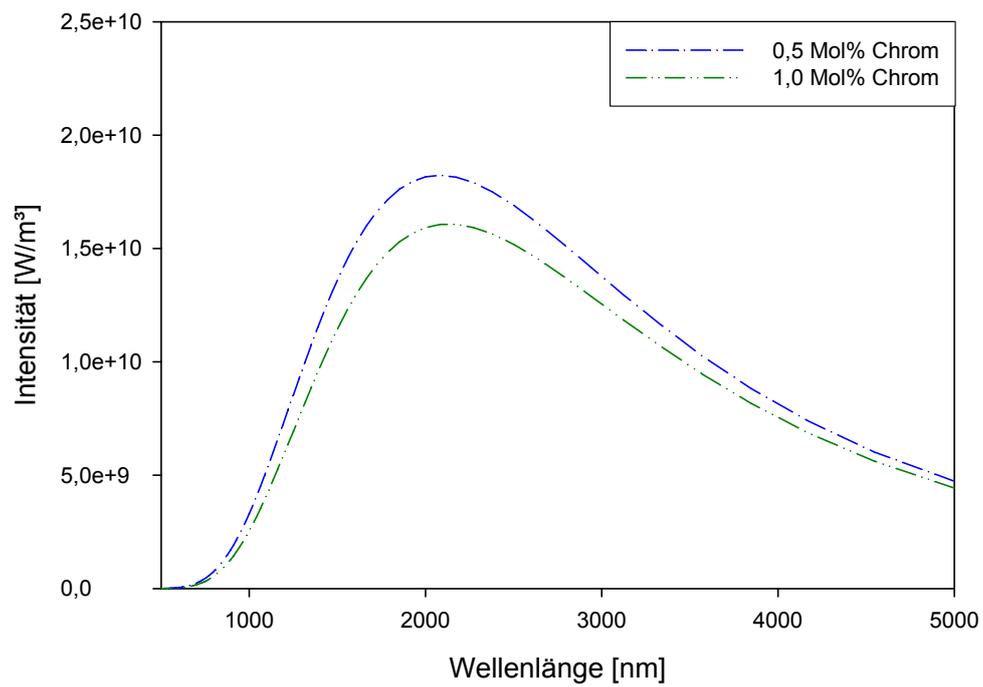


Abb. 36: Simulation der Gläser mit einem Chromgehalt von 0,5 und 1,0 Mol%, den real gemessenen Temperaturverläufen und einer Schichtdicke von 3,0 cm.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Glas ist ein ganz besonderer Werkstoff, der sowohl in traditionsreichen wie auch hochtechnologischen Gebieten zum Einsatz kommt. So begegnet er einem als Massenware oder Hightechprodukt und überrascht so manchen durch seine Vielseitigkeit. Aufgrund dieser Bandbreite an Einsatzgebieten wird trotz der langen Tradition bei der Herstellung von Gläsern weiter geforscht, um die Qualität des Produktes Glas zu verbessern, Kosten zu senken und zeitsparend zu arbeiten. Im Rahmen dieser Arbeit mit dem Thema „Emissionsspektroskopie an eisen- und chromhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern“ wird die Emissionsspektroskopie als eine Methode vorgestellt, mit der es denkbar ist, rechtzeitig die Zusammensetzung der Glasschmelze zu kontrollieren. Somit erhält man die Möglichkeit, frühzeitig durch die Zugabe von weiteren Komponenten, die Glaszusammensetzung zu beeinflussen, die Qualität des Produktes zu verbessern und zeitsparend zu arbeiten.

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurden die Emissionseigenschaften von eisen- bzw. chromhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern untersucht, wobei die Konzentration der Ionen, die Oberflächentemperatur, die Schichtdicke sowie der Temperaturgradient der Schmelze variiert wurden. Im Verlauf der Untersuchungen konnte durch die experimentell gewonnenen Daten der Messplatz zur Erfassung der Emissionsspektren verbessert und die Reproduzierbarkeit der Messungen gesichert werden. So verkleinerte sich der Messfehler von anfänglich ca. 50 % auf unter 5 %. Das verwendete Spektrometersystem bestand aus einem TRIAX320-Monochromator, einem Si- und PbS-Detektor sowie dem LockIn-Verstärker SR810 und erlaubte Messungen zwischen 500 und 5000 nm. Die Proben wurden in Platintiegeln in einem Hochfrequenz-Induktionsofen erhitzt. Die emittierte Strahlung gelang mittels goldbedampftem OffAxis-Parabolspiegel auf den Eintrittsspalt des Monochromators, wurde umgelenkt und fokussiert.

Mit Hilfe eines Kalibrierstrahlers (Schwarzer Strahler) konnten die Korrekturfunktionen für den Labormessplatz ermittelt werden. Diese sind für die Umrechnung der gemessenen Intensitäten der emittierten Strahlung in

Emissionsspektren notwendig, da sie die spektrale Empfindlichkeit der Detektoren zugänglich machen. Unter Verwendung dieser Korrekturfunktionen berechnete man die Emissionsspektren und verglich ihre Intensitäten direkt mit denen der simulierten Emissionsspektren. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung, um die Messergebnisse hinsichtlich ihrer Konzentration an färbenden Ionen richtig interpretieren und Rückschlüsse auf den Temperaturgradienten im oberflächennahen Bereich ziehen zu können.

Für die Durchführung der notwendigen, umfangreichen Simulationsrechnungen zum Emissionsverhalten der untersuchten Gläser, ist eine spezielle Software entwickelt worden. Die Grundlage für diese Berechnungen bildeten die gemessenen Absorptionseigenschaften der dotierten Gläser und deren Temperaturabhängigkeit. Mit Hilfe dieser Berechnungen war es möglich, sowohl das Emissionsverhalten von isothermen Schichten analytisch zu berechnen wie auch von nicht-isothermen Schichten numerisch eine Lösung zu erhalten. Angelehnt an die Bedingungen im Labor wurden Temperaturgradienten in den Simulationen angenommen, bei denen die Oberfläche kühler war als das Volumen. Dies entspricht der Situation im Feeder einer Glasschmelzwanne. Die Rechnungen ergaben, dass sich unter diesen Bedingungen an den Stellen, wo die Probe absorbiert, z. B. bei den Absorptionsbanden der zugesetzten färbenden Ionen oder des Wassers, die emittierte Intensität verringert. Dies geschieht umso mehr, je stärker die Absorption, die u. a. von der Konzentration der Ionen abhängt, je dicker die Gradientenschicht und je größer ihr Temperaturgradient ist. Die Ursache für dieses Verhalten ist, dass in einer Gradientenschicht mit einer kühleren Oberfläche als das Volumen der Schmelze mehr Strahlung absorbiert als emittiert wird. Umgekehrt entspricht die Emission in den Bereichen, wo die Schmelze nicht absorbiert, praktisch der Emission einer isothermen Schicht. Es ist also möglich, aus Emissionsspektren sowohl die Konzentration an färbenden Ionen wie auch in Oberflächennähe die herrschenden Temperaturgradienten zu ermitteln.

Die Untersuchungen an eisenhaltigen Kalk-Natron-Silicat-Gläsern zeigten deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von der Konzentration der färbenden Ionen. Die unterschiedlichen Fe^{2+} -Konzentrationen werden praktisch quantitativ

wiedergegeben. Der Einfluss des Temperaturgradienten, der Schichtdicke und der Oberflächentemperatur konnten bei den experimentell ermittelten Spektren gezeigt und mit Hilfe der Simulationsrechnungen bestätigt werden. An einem Beispiel wurde demonstriert, dass die Intensitäten der gemessenen Spektren mit den simulierten, bei denen die real vorliegenden Parameter zur Berechnung genutzt wurden, recht gut übereinstimmen und sich nur bei größeren Wellenlängen kleinere Abweichungen ergeben. Diese resultieren aus der Tatsache, dass die Hochtemperaturabsorptionsspektren nur bis zu einer Wellenlänge von 3200 nm aufgenommen werden konnten und somit die Daten für größere Wellenlängen bei der Simulation fehlen.

Für die chromhaltigen Gläser war es aufgrund der ungünstigen Lage der Absorptionsbanden (< 700 nm) zunächst schwieriger, Versuchsbedingungen zu ermitteln, die es erlaubten, die unterschiedlichen Gehalte an Chromionen zu bestimmen. So musste im Vergleich zu den Untersuchungen mit den eisenhaltigen Gläsern die Oberflächentemperatur erhöht werden und erst bei einer Schichtdicke von 3,0 cm und einem großen in der Schmelze vorliegenden Temperaturgradienten konnten recht gut differenzierbare Spektren aufgenommen werden. Die dabei erhaltenen Resultate stimmten schließlich auch gut mit den Simulationsrechnungen überein, bei denen die real vorliegenden Parameter wie Schichtdicke, Temperaturverlauf in der Schmelze und Konzentration der Ionen für die Berechnungen genutzt wurden.

Mit den erzielten Ergebnissen sind die Grundlagen geschaffen worden, die im Labormaßstab gewonnenen Erkenntnisse zum Aufbau eines Messsystems für die Erfassung der optischen Emission von Glasschmelzen und zur Interpretation der gemessenen Emissionsspektren mit Hilfe der entwickelten Modellierungs- und Auswertesoftware so weiter zu entwickeln, dass Messungen am Feeder einer Glasschmelzwanne vorbereitet und begonnen werden können.

Weiteres Potenzial für eingehendere Untersuchungen bietet der Einfluss des Wassers. Die Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbanden des Wassers könnten in nachfolgenden Projekten untersucht und beschrieben werden. Es wäre sinnvoll, die daraus gewonnen Ergebnisse in die Simulationsrechnungen

zu integrieren und somit die Möglichkeit zu erhalten, nähere Informationen zum Wassergehalt der Gläser aus den Emissionsspektren zu gewinnen.

Die Produktion von Farbgläsern erfolgt überwiegend in klein- und mittelständischen Unternehmen der Behälterglasindustrie. Das Messsystem zur Erfassung der Emission von Glasschmelzen kann helfen, den Ausschuss bei der Herstellung zu minimieren und die Qualität der Produkte weiter zu steigern. Zudem bietet die Erfassung des oberflächennahen Temperaturprofils die Möglichkeit, die Schmelzföhrung hinsichtlich eines minimalen Energieverbrauchs zu optimieren. Dies würde zu einem direkten wirtschaftlichen Vorteil und der Erhöhung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit föhren.

6. Literatur

- [1] J. P. Traverse, R. Tsiava, C. Ades : Advanced method for the determination of temperature profiles in semi transparent materials at high temperature, *Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires* (1993), Volume Date 28 (1992) 91-9.
- [2] J.-Y. Tilquin, P. Duveiller, P. Glibert, P. Claes: Comparison between high temperature UV-visible spectroscopy and electrochemistry for the in situ of redox equilibria in glass-forming melts, *J. Non-Cryst. Solids*, 224 (1998) 216-224.
- [3] C. Rüssel, *Glastech. Ber.* 82 (1989) 199.
- [4] O. Claußen, C. Rüssel: Thermodynamics of some transition metal ions in a borosilicate glass melt, *Phys. and Chem. Glasses* 38 (1997) 227-231.
- [5] D. L. Griscom: Electron spin resonance in glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 40 (1980) 211-272.
- [6] G. Gravanis, C. Rüssel: Redox reactions in Fe_2O_3 , As_2O_5 and Mn_2O_3 doped soda-lime-silica-glasses during cooling. A high-temperature ESR investigation, *Glastech. Ber.* 62 (1989) 345-350.
- [7] A. Wiedenroth, C. Rüssel: The effect of MgO on the thermodynamics of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -redox equilibrium and the incorporation of iron in soda-magnesia-alumosilicate melts, *J. Non-Cryst. Solids* 320 (2003) 238-245.
- [8] C. Rüssel: The electrochemical behaviour of some polyvalent elements in soda-limesilica glass melts, *J. Non-Cryst. Solids* 119 (1990) 303.
- [9] K. Takahashi, Y. Miura: "Electrochemical Studies on Diffusion and Redox Behavior of Various Metal Ions in some Molten Glasses", *J. Non-Cryst. Solids* 38&39 (1980) 527-532.
- [10] K. Takahashi, Y. Miura: "Electrochemical Studies on Redox Behavior of Metallic Ions in Molten Oxide Glasses", *Glastech. Ber.* 56K (1983) 928-933.
- [11] K. Takahashi, Y. Miura: "Electrochemical Studies on Ionic Behavior in Molten Glasses", *J. Non-Cryst. Solids* 80 (1986) 11-19.
- [12] A. Sasahira, T. Yokokawa: " $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ Redox Equilibrium in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ Melts by Linear Sweep Voltammetry", *Electrochim. Acta* 29 (1984) 533-540.

- [13] A. Sasahira, T. Yokokawa: "Fe³⁺/Fe²⁺ Redox Equilibrium in the Molten Na₂O-B₂O₃ System by Linear Sweep Voltammetry", *Electrochim. Acta* 30 (1985) 865-870.
- [14] B. Strzelbicka, A. Bogacz: "Chronopotentiometric investigation of Pb(II)/Pt electrode process in molten Na₂Si₂O₅", *Electrochim. Acta* 30 (1985) 441-448.
- [15] E. Freude, C. Rüssel: "Voltammetric Methods for Determining Polyvalent Ions in Glass Melts", *Glastech. Ber.* 60 (1987) 202-204.
- [16] C. Montel, C. Rüssel, E. Freude: "Square-Wave-Voltammetry as a Method for the Quantitative in-situ Determination of Polyvalent Elements in Molten Glass", *Glastech. Ber.* 61 (1988) 59-63.
- [17] J. H. Lee, R. Brückner: "Zum Redoxgleichgewicht Chrom - Mangan in Silicat- und Borat-Gläsern", *Glastech. Ber.* 57 (1984) 7-11.
- [18] A. Paul, R. W. Douglas: "Mutual interaction of different redox pairs in glass", *Phys. and Chem. Glasses* 7 (1966) 1.
- [19] R. Brückner, G. Demharter, J. H. Lee: "Beeinflussung des Manganoxid-Gleichgewichtes durch Chromoxid in Silicat- und Boratgläsern", *Glastech. Ber.* 53 (1980) 195-200.
- [20] D. Lahiri, B. Mukherjee, R. N. Majumdar: "Mechanismus der Wechselwirkung zweier Redoxoxide in Glas.", *Glastech. Ber.* 47 (1974) 4-9.
- [21] H. D. Schreiber, A. L. Hockman: "Redox Chemistry in Candidate Glass for Nuclear Waste Immobilization", *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 591-594.
- [22] H. D. Schreiber: "Redox Processes in Glass Forming Melts", *J. Non-Cryst. Solids* 84 (1986) 129-141.
- [23] A. Paul: *Chemistry of Glasses*, Chapman and Hall, 2. edition, New York, 1990.
- [24] D. Gödeke, M. Müller, C. Rüssel: High-temperature UV-vis-NIR spectroscopy of chromium-doped glasses, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 74 (2001) 177-182.
- [25] N. Neuroth, *Glastechn. Ber.* 28 (1955) 411.
- [26] R. Fabris, J. C. Hudin: Identification method for infrared absorption spectra of semitransparent media by their emission data. Application to

- lime-soda-alumosilicate glasses at high temperature, *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* 67, 4 (1994) 81-86.
- [27] D. Gödeke, M. Müller, C. Rüssel: Thermal radiation of chromium-doped glass melts, *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* 74 (2001) 277-282.
- [28] D. Gödeke, M. Müller, C. Rüssel: High-temperature UV-vis-NIR spectroscopy, *Glass Sci. Technol.* 76 (2003) 28-33.
- [29] H. Schirmer, M. Müller, C. Rüssel: High-temperature spectroscopic study of redox reactions in iron- and arsenic-doped melts, *Glass Sci. Technol.* 76 (2003) 49-55.
- [30] L. Kido, M. Müller, C. Rüssel: Redox reactions occurring during temperature change in soda-lime-silicate melts doped with copper and antimony or copper and tin, *Phys. and Chem. Glasses* 45 (2004) 21-26.
- [31] L. Kido, M. Müller, C. Rüssel: High temperature spectroscopy of manganese and chromium doped glasses with the basic composition $16\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 74\text{SiO}_2$, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 523-529.
- [32] L. Kido, M. Müller, C. Rüssel: Evidence of Redox Relaxation during Thermal Treatment of Soda Lime Silica Glasses Doped with Chromium and Manganese, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3929-3934.
- [33] K. Mausbach, N. Nowack, F. Schlegelmilch: UV/vis-spectroscopy of aluminates in liquid and solid oxide slags, *Steel Res.* 68 (1997) 392-397.
- [34] S. Okretic, N. Nowack, K. Mausbach: UV/vis spectroscopy of molten and solid CaO-MgO-SiO₂ slags, *Steel Res.* 69 (1998) 259-567.
- [35] K. Mausbach, N. Nowack, F. Schlegelmilch: Correlations between infrared emission and structure of silicates in the temperature range between 1000 and 1600 °C, *Steel Research* 64(2) (1993) 114-122.
- [36] K. Mausbach, N. Nowack, F. Schlegelmilch: Comparison between IR-emission spectra of CaO-Al₂O₃-melts (1873 K) and IR-absorption spectra (293 K), *Phys. and Chem. Glasses* 98(2) (1994) 257-259.
- [37] S. Okretic, N. Nowack, K. Mausbach: UV/vis-spectroscopical investigation of the redox-state of liquid metallurgy slags, *Molten Salt Forum* 5-6 (1998) 559-562.
- [38] J. P. Traverse, R. Tsiava, C. Ades, G. Flamant, G. Olalde, D. Schwander: A route for intelligent processing of silicate glass:

- temperature control of molten material in feeders, *J. of Mater. Syn. Proc.* 3(2) (1995) 133-41.
- [39] J. P. Traverse, C. Ades, T. Toganidis: Optical properties at high temperature of molten soda-lime-silica glasses containing iron oxide, *Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires* (1993), Volume Date 28 (1992-1993) 49-58.
- [40] C. Ades, T. Toganidis, J. P. Traverse: High-temperature optical spectra of soda-lime-silica glasses and modelization in view of energetic applications, *J. Non-Cryst. Solids* 125 (1990) 272-9.
- [41] C. Ades, G. Flamant, G. Olalde, D. Schwander, R. Tsiava, J. P. Traverse: Simplified calculation of thermal gradients in molten glass for the optimization of thermal conditioning processes, *Entropie* 146-147 (1989) 105-112.
- [42] O. A. Prokhorenko, O. V. Mazurin: Problems of spectrophotometry of glass-forming melts: I. The current state of the problem of reliable experimental data acquisition, *Glass Phys. Chem. (Translation of Fizika i Khimiya Stekla)* 25 (1999) 159-162.
- [43] O. A. Prokhorenko, O. V. Mazurin, M. V. Chistokolova, S. V. Tarakanov, Yu. E. Reznik, I. N. Anfimova: Problems of spectrophotometry of glass-forming melts: II. a technique for measuring the absorption spectra of glasses and melts in the red and near-infrared ranges at temperatures from 20 to 1500 °C, *Glass Phys. Chem. (Translation of Fizika i Khimiya Stekla)* 26 (2000) 187-198.
- [44] V. K. Leko, M. V. Chistokolova, M. V. Prokhorenko, O. V. Mazurin, A. O. Termeks: Influence of composition and temperature on the absorption band intensity for water in alkali silicate glasses, *Glass Phys. Chem. (Translation of Fizika i Khimiya Stekla)* 23 (1997) 214-224.
- [45] T. M. Nagtegaal, C. C. Rindt, A. A. Van Steenhoven: Temperature measurements in hot glass melts, *Proc. 19th Int. Congr. Glass, Edinburgh, United Kingdom, 2001* (2001) 579-580.
- [46] T. M. Nagtegaal, C. C. Rindt, A. A. Van Steenhoven: Numerical analysis of an optical method to determine temperature profiles in hot glass melts, *Measurement Sc. and Technol.* 15 (2004) 279-289.

- [47] N. Neuroth: Temperature function of the spectral absorption of glasses in the infrared range, *Glastech. Ber.* 26 (1953) 66-70.
- [48] M. Coenen: Transmission of radiation through colored glass melts, *Glastech. Ber.* 41 (1968) 1-10.
- [49] K. Mausbach, N. Nowak, F. Schlegelmilch: Structural Statements, Coordination Numbers and Water Vapour Solubility in Aluminate Slags, *Steel. Res.* 64 (1993) 239-245.
- [50] S. Okretic, N. Nowack, K. Mausbach: UV/vis-Spectroscopy of Molten and Solid CaO-MgO-SiO₂-Slags, *Steel Res.* 69 (1998) 259-267.
- [51] K. Mausbach, N. Nowack, F. Schlegelmilch: UV/vis-Spectroscopy of Aluminates in Liquid and Solid Oxide Slags, *Steel. Res.* 68 (1997) 392-397.
- [52] M. A. Hitchmann, M. J. Riley: Polarized absorption spectroscopy In: Solomon, E. I.; Lever, A. B. P. (Eds.), *Inorganic electronic structure and spectroscopy*, vol. 1: Methodology, John Wiley & Sons, New York etc. 199, 223 ff.
- [53] M. Müller, A. Kritz, T. Kittel: Investigation of nucleation and crystal growth by in situ uv-vis spectroscopic measurements, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 68 C1 (1995) 163-168.
- [54] D. Gödeke, M. Müller, C. Rüssel: Hochtemperaturspektroskopie eisen- und chromhaltiger Schmelzen, Vortrag zur 75. Glastechnischen Tagung 2001, *Kurzreferate* 259-262.
- [55] H. Müller-Simon: Advances in the on-line oxygen measurement in industrial glass melts, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 68 C2 (1995) 262-269.
- [56] M. Zink, C. Rüssel, H. Müller-Simon, W. Mergler: Voltammetric sensor for glass tanks, *Glastech. Ber.* 65 (1992) 25-31.
- [57] H. Müller-Simon, K. Mergler: On-line determination of the iron concentration in industrial amber glass melts, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 68 (1995) 273-277.
- [58] U. Roger, H. Hessenkemper, P. Roth: Glass conditioning by viscosity control, *Glastech. Ber. Glass. Sci. Technol.* 69 (1996) 242-245.

- [59] T. Breitfelder: Erste Ergebnisse einer online-Bestimmung von Fe^{2+} und Wasser in Glasschmelzen, Vortrag vor dem Fachausschuss III der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft am 10.10.1996 in Würzburg.
- [60] H. Hessenkemper: Verfahren zur kontinuierlichen Bestimmung des Redoxzustandes und Wassergehaltes und dessen Verwendung, DE 195 24550 C2.
- [61] M. Müller, C. Rüssel: Emissionsspektroskopie zur quantitativen Bestimmung färbender Ionen, AiF-Abschlussbericht (12064 B).
- [62] M. Müller, D. Gödeke, C. Rüssel: Absorption and Emission of Semi-Transparent Glass Melts, Proc. 19th Int. Congr. Glass, Edinburgh, United Kingdom, 2001 (2001).
- [63] [de.wikipedia.org/wiki/Emission_\(Physik\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Emission_(Physik)).
- [64] www.greier-greiner.at/hc/planck.htm.
- [65] www.thermographie-schweiger.de/theorie.htm.
- [66] www.infobitte.de/free/lex/allgLex0/s/schwarzerStrahler.htm.
- [67] www.geographie.uni-muenchen.de/mauser/klima/Schwarzer_Strahler.htm.
- [68] www.dlr.de/schoollab/Portaldata/24/Resources/dokumente/la/Flyer_Gluehfaden.pdf.
- [69] www.lti.uni-karlsruhe.de/lehre/optischesysteme/ws0304/script/2003-12-02.pdf.
- [70] H. Hauser: Messung und Simulation von kleinschaligen Austauschvorgängen an der Ozonoberfläche mittels Thermographie, Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde der Naturwissenschaftlich- mathematischen Gesamtfakultät der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [71] B. Welz, M. Sperling: Absorptionsspektroskopie, 4. Auflage, Wiley-VCH, Berlin (1997).
- [72] www.uni-koblenz.de/~odsleis/klinma/grundlagen.html.
- [73] A. Paul, Chemistry of Glasses, 2. Edition, Chapman & Hall, Weinheim (1995).
- [74] tumb1.ub.tum.de/pbl/TBPhy/daten/kap_20/node3.htm.
- [75] www.display-magazin.net/index.php5?side=at66.

- [76] D. Gödeke, M. Müller, C. Rüssel: High-temperature UV-vis-NIR absorption and emission spektroskopie of soda-lime-silica glasses doped with Nd_2O_3 , *Glass Sci. Technol.* 76 (2003) 28-32.
- [77] mars.geographie.uni-halle.de/glossar/glossar_win.php?begriff=schwarzer%20Strahler&typ=suche.
- [78] D. Gödeke, M. Müller, C. Rüssel: Thermal radiation of chromium-doped glass melts, Otto-Schott-Institut für Glaschemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena.
- [79] www.abenteuer-universum.de/schwarz.html.
- [80] de.wikipedia.org/wiki/Kirchhoffsches_Strahlungsgesetz.
- [81] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie-Eine Einführung*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (2000) 5ff.
- [82] D. Gödecke: Untersuchungen zum Lichtabsorptionsverhalten und Emissionsverhalten Silicatischer Gläser bei Temperaturen bis 1400 °C, Dissertation (2001).
- [83] www.quantenwelt.de/quantenmechanik/historisch/schwarze_korper.html.
- [84] library.thinkquest.org/C007571/german/advance/background4.htm.
- [85] www.pi1.physik.uni-stuttgart.de/teaching/vorlesungsversuche/V103.html.
- [86] www.biologie.de/biowiki/Kirchhoffsches_Strahlungsgesetz.
- [87] D. P. DeWitt, G. D. Nutter: *Theorie and Practice of Radiation Thermometrie*, Wiley Interscience publication, New York 1988, p. 41.
- [88] de.wikipedia.org/wiki/Gustav_Robert_Kirchhoff.
- [89] de.wikipedia.org/wiki/Lambert-Beersches_Gesetz.
- [90] www.faes.de/MKA/MKA_Photometrieinfuehrung/mka_photometrie_einfuehrung.html.
- [91] J. P. Linge: Zeitaufgelöste UV/vis-, FTIR- und ESR-spektroskopische Untersuchung der Faltung von Cytochrom c, Diplomarbeit, Fakultät der Ruhr-Universität Bochum (1997).
- [92] M. Cable, Z. D. Xiang: The optical spectra of copper ions in alkali- lime-silica glasses, *Phys. Chem. Glasses* 33 (1992) 154-160.
- [93] M. Brinkmann, N. Siedow, U. Fotheringham: Fundamentals of pyrometric temperature measurements in hot glass, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 73, C2 (2000) 33-35.

- [94] J. Brynestad, H. L. Yakel, G. P. Smith: Temperature dependence of the absorption spectrum of Nickel (II)-doped KMgCl_3 and the crystal structure of KMgCl_3 , *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 4652-4664.
- [95] R. Baber: Glass industry application in D. P. Dewitt, G. D. Nutter: *Theory and Praxis of Radiation Thermometry*, Wiley, New York (1989) 975-985.
- [96] H. Schirmer, C. Rüssel: *Untersuchung von Redoxreaktionen polyvalenter Elemente im Glas mit Hochtemperaturspektroskopie*, Diplomarbeit (2001).
- [97] W. A. Weyl: *Coloured Glasses*, The Soc. of Glass Technol., Sheffield (1951).
- [98] C. R. Bamford: *Colour Generation and Control in Glass*, Elsevier, Amsterdam (1977).
- [99] W. Vogel, D. R. Uhlmann, N. J. Kreidl: Optical properties of oxide glasses in: *Optical properties of glasses*, J. Am. Ceram. Soc., Westerville, OH (1991).
- [100] H. Scholze: *Glass: Nature, Structure and Properties*, Springer, New York (1991).
- [101] A. Bishay, A. Kinawi, *Phys. Non-Cryst. Solids*, Proc. Int. Conf. Delft (1964) p. 589.
- [102] R. J. Edwards, A. Paul, R. W. Douglas: Spectroscopy and Oxidation-Reduction of Iron in $\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ Glasses, *Phys. Chem. Glasses* 13 (1972) 131-135.
- [103] C. Ades, T. Toganidis, J. P. Traverse: High temperature optical spectra of soda-lime-silica glasses and modelisation in view of energetic applications, *J. Non - Cryst. Solids* 125 (1990) 272 - 279.
- [104] E. N. Boulos, L. B. Glebov, T. V. Smirnova: Absorption of iron and water in $\text{NaO}_2\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ glasses, 1. Separation of ferrous and hydroxyl spectra in the near IR region, *J. Non-Cryst. Solids* 221 (1997) 213-221.
- [105] G. Schwedt: *Flourimetrische Analyse – Methoden und Anwendungen*, Verlag Chemie, Weilheim (1981).
- [106] E. N. Boulos, L. B. Glebov: Separation of bands for ferrous and hydroxyl groups in the spectra of $\text{Na}_2\text{O-CaO-MgO-SiO}_2$ glasses, *Ceramic Transactions* 82 (Advances in Fusion and Processing of Glass II) (1998) 305-313.

- [107] L. B. Glebov, E. N. Boulos : Absorption of iron and water in the Na₂O-CaO-MgO-SiO₂ glasses, II. Selection of intrinsic, ferric, and ferrous spectra in the visible and UV regions, *J. Non-Cryst. Solids* 242 (1998) 49-62.
- [108] B. Wedding: Measurement of high-temperature absorption coefficients of glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 58 (1975) 102-105.
- [109] M. Coenen: Durchstrahlung des Glasbades bei Farbgläsern, *Glastechn. Ber.* 41 (1968) 1-10.
- [110] Bamford, Hudson: A Spectrophotometric method for the determination of ferrous/ferric ratio of iron in soda-lime-glass, *VII Int. Congr. Glass* (1965) 6.1-6.11.
- [111] J. K. Tilquin, P. Duveiller, J. Gilbert, P. Claes: Comparison between high temperature UV - visible spectroscopy and electrochemistry for in situ study of redox equilibria in glass forming melts, *J. Non-Cryst. Solids* 224 (1998) 216-224.
- [112] J. K. Tilquin, P. Duveiller, J. Gilbert, P. Claes: High temperature study of multivalent elements in glass-forming melts: the particular case of iron, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100 (1996) 1489-1492.
- [113] Genzel, L., Neuroth, N.: Interrupted-light method for the measurement of infrared absorption at high temperatures. *Z. Physik* 134 (1953) 127-135.
- [114] L. Genzel, N. Neuroth: Interrupted-light method for the measurement of infrared absorption at high temperatures, *Z. Phys.* 134 (1953) 127-35.
- [115] C. Ades, J. P. Traverse, F. Naudin: Effect of temperature on the optical properties of molten glass containing transition metal oxides, *J. Non-Cryst. Sol.* 38-39(1) (1980) 257-62.
- [116] v. Le Dez, J. C. Huclin, M. Lallemand: Directional emissivities of semi-transparent media. Cases of dihedron, infinite cylinder and cone, *Glastechn. Ber.* 66 (1993) 127-137.
- [117] P. A. van Nijnatten, J.A. Faber: High temperature radiation conductivity of glass and glass melts, *Kurzreferate* 72. *Glastechnische Tagung, Münster* (1998) 67-70.
- [118] A. Blazek, J. Endrys, V. Tydlitát, J. Kada, J. Stanek: Measurement of radiation conductivity of glass with temperatures up to 1400.deg, *Int. Congr. Glass, Sci. Technol. Commun*, 9th 1 (1971) 735-55.

- [119] A. Blazek, J. Endrys, J. Kada, J. Stanek: Thermal radiation conductivity of glass – Effect of glass composition on its heat transmission, *Glastechnische Berichte* 49 (1976) 75-81.
- [120] J. Smrcek, J. Endrys: Spectral transmittance of a glass melt at high temperatures. (How much heat does a glass melt transmit by radiation?), *Sklar a Keramik* 56 (2006) 1-6.
- [121] J. Endrys, F. Geotti-Bianchini, L. De Riu: Study of the high-temperature spectral behavior of container glass: *Glass Science and Technology*, Frankfurt/Main 70 (1997) 126-136.

7. Abbildungsverzeichnis

- Abb. 1: Intensitätsverteilung des Schwarzen Strahlers nach Planck bei verschiedenen Temperaturen.
- Abb. 2: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung der Emission von Glasschmelzen.
- Abb. 3: Temperaturprofil in untersuchten Schmelzen, exemplarisch ist das Grundglas mit einem kleinen und einem großen Temperaturgradienten dargestellt bei einem Glasstand von 2,0 cm.
- Abb. 4: Querschnitt der ersten Versuchsanordnung von Tiegeln und Spule.
- Abb. 5: Querschnitt durch den Versuchsaufbau mit zweitem Korundtiegel, dem Korundring zur Zentrierung sowie den Schamottsteinen, dem Deckel und der Al_2O_3 -Wolle zur besseren Wärmeisolierung.
- Abb. 6: Optimierter Versuchsaufbau der Messanlage. Die Glasschmelze befindet sich hier direkt im Platintiegel, welcher deutlich an den Deckel angehoben wurde. Zudem wurde die Öffnung des Deckels vergrößert.
- Abb. 7: Platintiegel mit Glasschmelze. Entlang der eingezeichneten Linien wurde mittels eines Thermoelements der Temperaturverlauf in der Schmelze erfasst.
- Abb. 8: Korrekturfunktionen für den Emissionsmessplatz bei den verschiedenen Detektoren und Messbereichen.
- Abb. 9: Emissionsspektren des Glases mit 1,0 Mol% Chrom dotiert, bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem kleinen Temperaturgradienten, gemessen an einem Tag (a) bzw. verschiedenen Tagen (b).
- Abb. 10: Simulation des Schwarzen Strahlers und einer isothermen Schicht bei je 1150 und 1200 °C. Die isotherme Schicht besitzt eine Schichtdicke von 3,0 cm und einen Eisengehalt von 1,0 Mol%.
- Abb. 11: Simulation des Schwarzen Strahlers bei 1200 °C und einer isothermen Schicht mit variierenden Schichtdicken von 3,0, 10,0

und 50,0 cm, einer Temperatur von 1200 °C und einem Eisengehalt von 1,0 Mol%.

Abb. 12: Simulation des Schwarzen Strahlers bei 1200 °C und einer isothermen Schicht mit einer Schichtdicke von 3,0 cm und einer Temperatur von 1200 °C. Der Eisengehalt variiert zwischen 0,5, 1,0 und 5,0 Mol%.

Abb. 13: Simulation des Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 1332 °C sowie von drei Gradientenschichten mit einem Eisengehalt von 1,0 Mol%, einem linearen Temperaturgradienten von 1117 bis 1332 °C und Schichtdicken von 3,0, 10,0 und 50,0 cm.

Abb. 14: Simulation des Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 1332 °C sowie von drei Gradientenschichten mit einer Schichtdicke von 3,0 cm, einem linearen Temperaturgradienten von 1117 bis 1332 °C und Eisengehalten von 1,0, 5,0 und 10,0 Mol%.

Abb. 15: Simulation des Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 1332 °C sowie von drei Gradientenschichten mit einer Schichtdicken von 3,0 cm, einem Eisengehalt von 1,0 Mol% und linearen Temperaturgradienten von 1017 bis 1332 °C, von 1117 bis 1332 °C und von 1217 bis 1332 °C.

Abb. 16: Simulation des Schwarzen Strahlers und einer isothermen Schicht bei je 1200 und 1250 °C. Die isotherme Schicht besitzt eine Schichtdicke von 3,0 cm und einen Chromgehalt von 1,0 Mol%.

Abb. 17: Simulation des Schwarzen Strahlers bei 1250 °C und einer isothermen Schicht mit variierenden Schichtdicken von 3,0, 10,0 und 50,0 cm, einer Temperatur von 1250 °C und einem Chromgehalt von 1,0 Mol%.

Abb. 18: Simulation des Schwarzen Strahlers bei 1250 °C und einer isothermen Schicht mit einer Schichtdicke von 3,0 cm und einer Temperatur von 1250 °C. Der Chromgehalt variiert zwischen 0,5, 1,0 und 5,0 Mol%.

Abb. 19: Simulation des Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 1588 °C sowie von drei Gradientenschichten mit einem

Chromgehalt von 1,0 Mol%, einem linearen Temperaturgradienten von 1080 bis 1588 °C und Schichtdicken von 3,0, 10,0 und 50,0 cm.

Abb. 20: Simulation des Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 1588 °C sowie von drei Gradientenschichten mit einer Schichtdicke von 3,0 cm, einem linearen Temperaturgradienten von 1080 bis 1588 °C und Chromgehalten von 1,0, 5,0 und 10,0 Mol%.

Abb. 21: Simulation des Schwarzen Strahlers bei einer Temperatur von 1588 °C sowie von drei Gradientenschichten mit einer Schichtdicken von 3,0 cm, einem Chromgehalt von 1,0 Mol% und linearen Temperaturgradienten von 1080 bis 1588 °C, von 1180 bis 1588 °C und von 1280 bis 1588 °C.

Abb. 22: Temperaturprofile des Grundglases (a) und der mit 0,5 (b) bzw. 1,0 Mol% (c) Eisen dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 3,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.

Abb. 23: Temperaturprofile des Grundglases (a) und der mit 0,5 (b) bzw. 1,0 Mol% (c) Chrom dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.

Abb. 24: Temperaturprofile des Grundglases (a) und der mit 0,5 (b) bzw. 1,0 Mol% (c) Chrom dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1250 °C, einer Schichtdicke von 3,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.

Abb. 25: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Eisen dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1150 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem kleinem Temperaturgradienten.

Abb. 26: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Eisen dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem kleinen Temperaturgradienten.

- Abb. 27: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Eisen dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.
- Abb. 28: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Eisen dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,5 cm und einem großen Temperaturgradienten.
- Abb. 29: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Eisen dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 3,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.
- Abb. 30: Simulation der Gläser mit einem Eisengehalt von 0,5 und 1,0 Mol%, den real gemessenen Temperaturverläufen und einer Schichtdicke von 3,0 cm.
- Abb. 31: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Chrom dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1250 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem kleinen Temperaturgradienten.
- Abb. 32: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Chrom dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1250 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.
- Abb. 33: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Chrom dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.
- Abb. 34: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Chrom dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1250 °C, einer Schichtdicke von 2,5 cm und einem großen Temperaturgradienten.
- Abb. 35: Emissionsspektren des Grundglases und der mit 0,5 bzw. 1,0 Mol% Chrom dotierten Gläser bei einer Oberflächentemperatur von 1200 °C, einer Schichtdicke von 2,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.

temperatur von 1250 °C, einer Schichtdicke von 3,0 cm und einem großen Temperaturgradienten.

Abb. 36: Simulation der Gläser mit einem Chromgehalt von 0,5 und 1,0 Mol%, den real gemessenen Temperaturverläufen und einer Schichtdicke von 3,0 cm.

Danksagung

Meinem Betreuer Prof. Dr. Dr. C. Rüssel danke ich für die sehr interessante Themenstellung, die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit mit der Bereitstellung der umfangreichen Materialien und Geräte sowie die vielen, hilfreichen fachlichen Anregungen und Diskussionen. Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Dr. C. Rüssel für die Anfertigung des Erstgutachtens.

Frau HDoz. Dr. D. Ehrt danke ich für ihre Hilfe in Fragen der Spektroskopie sowie für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. M. Müller für die zahllosen, sehr hilfreichen Gespräche mit vielen Anregungen sowie für seine unermüdliche Unterstützung bei der Lösungsfindung verschiedenster Probleme.

Herrn Dr. habil. R. Keding und Dipl.-Chem. T. Kittel danke ich für die bereitwillige Unterstützung bei allgemeinen technischen Problemen.

Herrn R. Weiß und L. Preißer danke ich für die konstruktive Unterstützung und gute Zusammenarbeit bei der Umsetzung neuer Ideen zur Optimierung des Versuchsaufbaus sowie deren Hilfe bei technischen Problemen.

Herrn Dr. O. Anspach und Herrn Dipl.-Chem. R. Carl danke ich für die anregenden Dialoge und das sehr angenehme Arbeitsklima.

Allen Mitarbeitern des Otto-Schott-Instituts danke ich für die vielfältige Unterstützung bei der Durchführung meiner Arbeit.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meinem Mann Oliver und meinem Sohn Ole für ihre großartige Unterstützung.

Meinen Eltern danke ich für die jahrelange Unterstützung, auch materieller Art, die mein Studium und letztlich diese Arbeit ermöglicht haben.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Anne Kroker, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

Anne Kroker

Jena, August 2007

Lebenslauf

Name	Anne Kroker, geb. Baum	
Geburtstag	07.09.1980	
Geburtsort	Gera/Thüringen	
Familienstand	verheiratet	
Kinder	Sohn Ole, geb. am 23.01.2007	
1987-1991	Besuch der Grundschule in Hainspitz	
1991-1999	Besuch des Friedrich-Schiller Gymnasiums in Eisenberg, Abschluss mit 1,7	
Okt. 1999- Aug. 2001	Grundstudium im Diplomstudiengang Werkstoffwissenschaften an der Friedrich-Schiller Universität Jena, Abschluss mit 2,3	
Praktika	März 2000	Betriebspraktikum bei Tridelta in Hermsdorf
	Juli- Sept. 2000	Betriebspraktikum beim Institut für Fügetechnik und Werkstoffprüfung in Jena
Okt. 2001- März 2004	Hauptstudium im Diplomstudiengang Werkstoffwissenschaften an der Friedrich-Schiller Universität Jena, Abschluss mit 1,6	
Auslands- aufenthalt	Juli- Sept. 2002	Anfertigung der Studienarbeit bei der schweizer Firma Sulzer Hexis in Winterthur, Thema: „Rheologische Untersuchungen einer Kathodenpaste zur Herstellung von Brennstoffzellen“, Abschluss mit 1,0

Diplom- arbeit	Aug. 2003- Febr. 2004	Anfertigung der Diplomarbeit bei der Firma INNOVENT e.V. mit dem Thema: „Herstellung und Charakterisierung von β -Tricalciumphosphat sowie porösen β - Tricaliumphosphat-Keramiken“, Abschluss mit 1,1
seit April 2004		Promotion am Otto-Schott-Institut für Glaschemie an der Friedrich-Schiller Universität Jena, Thema: „Emissionsspektroskopie an eisen- und chromhaltigen Kalk- Natron-Silicat-Gläsern“
Dez. 2006- Jan. 2008		Mutterschutz und Elternzeit mit Sohn Ole, geb. am 23.01.2007 in Jena

Anne Kroker

Jena, August 2007