

Glas-Metall-Verbindungen, eine Technologie, die keine Kompromisse verträgt

von Ingo Schmerda

Neben dem Apparatebau für Chemie und Pharmazie, hauptsächlich aus Borosilikatglas 3.3, ist der Röhrenbau mit den Problemstellungen Glas/Metall-Verbindungen und daraus folgernd auch Vakuumtechnik ein weiteres bedeutendes Fachgebiet des Berufsbildes Glasapparatebauer. Dies soll im Folgenden näher erläutert werden. (Da dieser Bericht sehr umfangreich ist, wurde er in 2 Teile aufgeteilt. Anmerkung der Redaktion)

Zunächst einige Begriffsklärungen bzw. Abkürzungen:

GMV – Abkürzung für Glas/Metall-Verbindungen

Vakua – Mehrzahl von Vakuum

Je größer die Viskosität, desto dickflüssiger das Medium– je niedriger die Viskosität, desto dünnflüssiger das Medium.

Bedeutung von Vakuumröhren – früher und heute

Die Geschichte der Vakuumröhren begann mit der Erfindung der Glühlampe vor weit über 100 Jahren. Erstmals mußte Strom über einen elektrischen Leiter in einen evakuierten Glaskolben gelangen. Im Zuge der fortschreitenden technischen Entwicklung wurden immer mehr und immer verschiedenartigere Röhren gebraucht, die vor der Entdeckung der Transistoren und integrierter Schaltkreise deren Funktionen übernahmen, so z.B. in der Fernseh-, Radio- und Rundfunktechnik. Ebenso bestanden die ersten Computer Ende der vierziger Jahre aus einer Raum füllenden, riesigen Anzahl zusammen geschalteter Röhren. Freilich ist heute jedes Handy wesentlich leistungsfähiger. Trotz des überwältigenden Fortschritts auf dem Gebiet der Mikroelektronik gerade der letzten vier Jahrzehnte gibt es einige Bereiche der Technik, in denen sich Röhren bis heute behaupten können, in der Medizintechnik (Röntgen, Computertomographie), Röhren für hochwertige Verstärker für HiFi-Anlagen oder etwa als Lehrmittel für Schulen und Universitäten, sowie einige weitere Spezialanwendungen.

Vorbereitung des Metalls für eine GMV

Wie in allen Bereichen unserer Themengebiete kommt es hier auf kompromissloses und genaues Arbeiten an. Nach der formgebenden Bearbeitung, z.B. dem Stanzen, wird das Metall entfettet. Das so gereinigte Teil wird jetzt entgratet und sandgestrahlt. Grate, die vom Stanzen noch überstehen, können bei der späteren Verarbeitung scharfe Kanten bilden, einer der größten Feinde des Glasapparatebauers. Außerdem entstehen durch das Sandstrahlen „Berge und Täler“ auf der Oberfläche, dies bedeutet sowohl eine gute Verzahnung des Glases in der Metalloberfläche als auch eine größere Haftfläche und sorgt somit für optimale Haltbarkeit.

Durch diesen Arbeitsgang entsteht eine starke Verunreinigung mit den Körnern des Strahlgutes. Diese lässt sich durch eine Reinigung im Ultraschallbad beheben. Die in der aufgerauten Oberfläche eingeklemmten Sandkörner werden dadurch regelrecht herausgeschüttelt.

Als nächstes erfolgt ein Glühvorgang bei etwa 800-1000°C in feuchter oder trockener Wasserstoffatmosphäre, mit dem Ziel, evtl. vorhandene Kohlenstoffreste auf der Metalloberfläche zu beseitigen. Außerdem wird das Metall hierdurch „porentief rein“ und blank. Sonst könnten die Verunreinigungen zu starker Blasenbildung führen. Das anschließende Hochvakuumglühen wiederum vertreibt den Wasserstoff, der im Vakuum der späteren Röhre stören würde, aus dem Metall, somit hat man schließlich den reinen Werkstoff Metall.

Jetzt muß das Metall oxydiert werden. Es gibt zwei Möglichkeiten: Entweder bringt man es in der Gebläseflamme kurzzeitig auf Rotglut, wobei die genaue Zeitdauer und Intensität Gefühls- und Erfahrungssache ist. Eine andere Möglichkeit, vor allem bei großen Stückzahlen bzw. bei kompliziert geformten Teilen, besteht in der Oxydierung im Ofen bei ca. 540°C, ungefähr 30 Minuten. Egal welche Methode angewandt wird, die Farbe (Anlauffarbe) sollte hinterher gleichmäßig mausgrau bis anthrazit sein, dies hängt aber auch mit der Art des Metalls zusammen.

Die oxydierten Teile sollten hinterher nicht mehr mit bloßen Händen angefasst werden, da sonst dort fettige Abdrücke zurückbleiben. Diese Verunreinigungen würden zu Blasenbildung führen, was wiederum verringerte Haltbarkeit und eventuell auch Undichtigkeiten hervorrufen kann.

Die Oxydschicht

Die richtige Dicke der Oxydschicht sorgt für eine einwandfreie Verbindung zwischen Glas und Metall. Aus dem Metalloxyd unter Einwirkung von Hitze in Verbindung mit dem Glas bildet sich eine Übergangszone, die für die optimale Verbindung sorgt. Somit kann man diese Zone auch als eine Art Zwischenglas bezeichnen. Ist die Oxydschicht zu dünn, löst sie sich komplett im Glas auf, das bedeutet unzureichende Haltbarkeit. Eine zu dicke Oxydschicht führt zur Abblätterung der Schicht vom Metall.

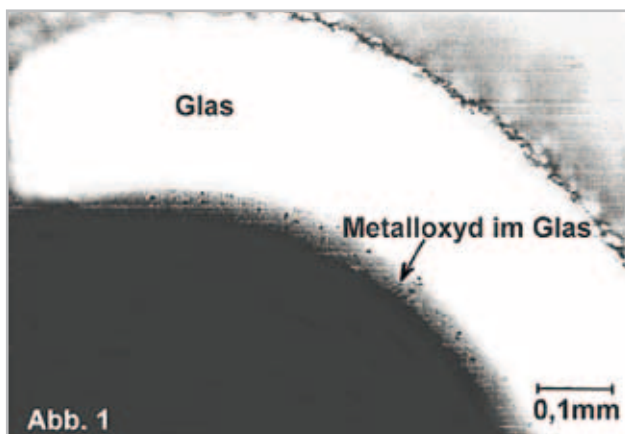
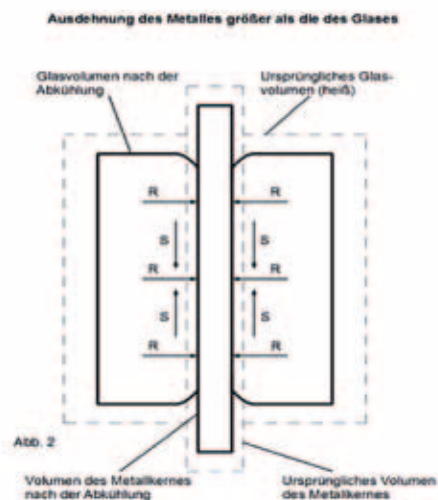


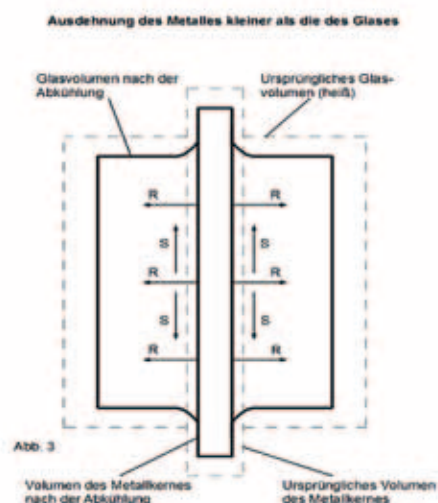
Abb. 1 : Mikraufnahme einer Übergangszone Metall-Metalloxyd + Glas – Glas im polarisierten Licht. Dicke der Mischzone ca. 0,05 mm.

Spannungen

Für die Herstellung einer spannungsarmen Verbindung müssen Ausdehnungskoeffizient und -kurve beider Werkstoffe, mit möglichst geringen Überschneidungen, annähernd gleich sein. Ist dies nicht der Fall, wird die Verbindung später reißen, da sich ein Werkstoff stärker zusammenzieht als der andere. Bei der Auswahl der Werkstoffe muss dies berücksichtigt werden. Die Auswahl ist auf Grund einiger sehr wichtiger Eigenschaften und verarbeitungstechnischer Faktoren sehr eng begrenzt, wahllos zusammengestellte Werkstoffe werden sich nicht miteinander verbinden lassen. Die Kombination wird man so wählen müssen, dass im Glas Druckspannungen entstehen, da die Druckfestigkeit bekanntlich etwa um den Faktor 10 höher ist als die Zugfestigkeit.



Indem sich das Metall stärker zusammenzieht als das Glas, entstehen Richtung der Metallkernachse „axiale“ Druckkräfte S auf das Glas, während senkrecht auf die innere Glasoberfläche „radiale“ Zugkräfte R wirken.



Da sich das Glas stärker zusammenzieht als der Metallkern, treten jetzt in axialer Richtung im Glas Zugkräfte S auf, während senkrecht auf die innere Glasoberfläche radiale Druckkräfte R wirken. Aus dieser Betrachtung am Modell, die eine weitere Spannungskomponente, die tangential, noch nicht berücksichtigt, ist leider zu entnehmen, dass auch die Arbeit nur im Gebiet von Druckspannungen nicht möglich ist, da die „schädliche“ Zugspannung als Komponente speziell bei Einschmelzungen von Metallen in Gläser nicht zu vermeiden ist. Es wird also ein Kompromiss dahingehend zu suchen sein, dass die Spannungskomponente, die auf das Glas Zugkräfte ausübt, wenigstens die kleinste ist und unter der kritischen Grenze liegt.

Schachtelhalm

Das Verhalten von Glas bei gleichen und bei zwei artverschiedenen Glaspartnern sei an folgenden Beispielen erklärt:

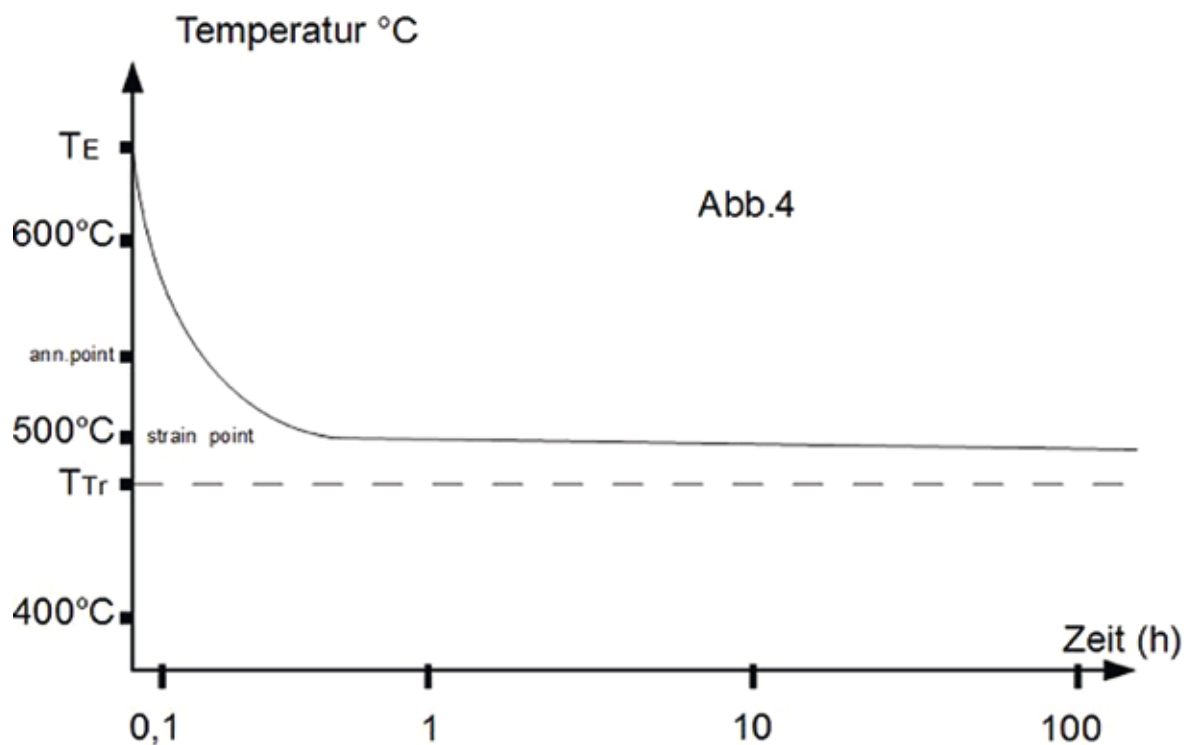
Beim Verschmelzen von zwei Rohrenden derselben Glassorte laufen die Enden bei einer Viskosität von etwa 10^6 und 10^4 wunderbar ineinander. Es bildet sich eine vollkommen homogene Schmelzzone an der Schweißstelle, beide Enden werden eine Einheit – die Durchmischung ist vollkommen. Bei fachkundiger Verarbeitung sind weder eine ungleichmäßige Verteilung der Glasmasse noch Verschmelzringe zu sehen.

Schwieriger zu handhaben ist hingegen eine Verschmelzung zweier verschiedenartiger Glassorten. Anfangs ist es genauso, die beiden Enden erreichen die Verarbeitungstemperatur. Beim Versuch, die Gläser miteinander zu verschmelzen, merkt man jedoch, dass sie sich etwas sträuben. Auch im sehr flüssigen Zustand fällt auf, dass sich die Gläser nicht wesentlich mischen, außerdem ist oft die Färbung unterschiedlich. Nur bei in der Zusammensetzung und in den thermischen Eigenschaften ähnlichen Gläsern gelingt es, eine homogene Verbindung hinzubekommen bzw. es kann sogar eine Art Zwischenglas entstehen. In den meisten Fällen bleibt jedoch ein Verschmelzring zurück.

Das weichere Glas lappt bei genauerer Betrachtung etwas über das härtere Glas. Beim Ziehen im flüssigen Zustand zieht sich das Glas mit der in der entsprechenden Verarbeitungstemperatur niedrigeren Viskosität, das weichere Glas also, von dem anderen Glas größtenteils wieder weg. Wird die Verbindungsstelle aus der Flamme genommen, ziehen sich die unterschiedlichen Gläser bis zum Erreichen der jeweiligen Transformationstemperaturen noch soweit zusammen, dass sie flexibel Bewegungen ausgleichen können. Irgendwann jedoch kommt der Punkt, an dem die Gläser starr sind. Jetzt treten durch die unterschiedlichen Wärmeausdehnungen Spannungen auf, die der jeweils andere Partner nicht ausgleichen kann. Das überlappende, weichere Glas hat während des Erkaltes und der Verfestigung das Bestreben, sich weit mehr zusammenzuziehen als das härtere Glas. In diesem Bestreben wird das weichere Glas vom härteren Glas ganz wesentlich gebremst. Die aufeinander stoßenden Kräfte werden im Laufe der Abkühlung schließlich so stark, dass das überlappende, weichere Glas infolge großer Zugspannungen zerspringt. Das härtere Glas ist bei diesem Beispiel sehr starken Druckspannungen ausgesetzt. Da die Druckfestigkeit der Gläser wesentlich größer ist als die Zugfestigkeit, wird das härtere Glas dieser Druckbeanspruchung meist widerstehen können. An diesen Beispielen sieht man, dass sich Gläser gleicher Art miteinander verschmelzen lassen. Der Ausdehnungsverlauf vom Transformationspunkt bis

herab zur Zimmertemperatur muss ähnlich oder nahezu gleich sein. Der Ausdehnungskoeffizient der Gläser ist das wichtigste Kriterium für die Auswahl der zu verbindenden Gläser, er sollte einigermaßen zusammenpassen. Als Faustregel dient die Zahl von etwa 15%, weiter sollten die Ausdehnungskoeffizienten nicht auseinander liegen. Dies ist auch wichtiger als eine etwaige Durchmischung der Glaspartner an der Verschmelzstelle. Bei einem großen Verschmelzungsdurchmesser muss die Ausdehnungsdifferenz von einem zum anderen Glas kleiner als 10% sein. Die Länge der einzelnen, in die Verbindungen eingesetzten Zwischenglasstücke soll etwas kleiner sein als der Durchmesser der Rohre. Außerdem werden, je größer der Durchmesser ist, umso mehr Zwischengläser benötigt. Werden mehrere verschiedene Gläser (z.B. kurze Rohrabchnitte) aneinandergesetzt, so spricht man vom sogenannten „Schachtelhalm“. Mit dieser Technik lassen sich sehr weiche Gläser (z.B. AR) mit sehr hartem Glas (z.B. Quarz) über mehrere Zwischengläser verbinden. Eine weitere Möglichkeit dieser Technik besteht darin, ein Verschmelzglas für ein Metall über die richtige Kombination von Zwischengläsern mit jedem beliebigen Glasgerät zu verbinden und somit außerordentlich viele Anforderungen, die an den Glasapparatebauer gestellt werden können, zu erfüllen. Weitere Probleme stellen sich beim Tempern ein: In der Aufheizphase gehen die Spannungen, die in der Brauseflamme des Gebläses minimiert wurden, natürlich wieder weg, wenn der Transformationspunkt erreicht wird. In der Abkühlphase kommen sie jedoch wieder, da sich die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten wieder bemerkbar machen. Die Flexibilität, welche die Gläser hatten, um sich einander anzuschmiegen, geht erneut verloren. Bei Schachtelhalmen mit mehreren Gläsern muss ein Kompromiss gesucht werden: Nimmt man die Temperatur, bei der das härteste Glas sich entspannt, könnte das weichste Glas sich schon verformen. Nimmt man jedoch die Temperatur, bei der sich das weichste Glas schon entspannt, tut sich beim härtesten Glas noch gar nichts. Längeres Entspannen kann hier Abhilfe schaffen. Noch ein Problem besteht darin, dass unterschiedliche Gläser bei gleicher Temperatur völlig unterschiedlich viskos sein können, was bei benachbarten Gläsern schwierig zu verarbeiten ist: Beim Einblasen tut sich bei dem einen Glas noch gar nichts, während das andere Glas sich schon verformt. Auch hier kommt es auf die richtige Auswahl der Gläser an.

Bei einer GMV sieht das ganze nun wieder anders aus, da hier ein dem Glas „artfremdes“ Material mit größtenteils völlig anderen Eigenschaften zur Anwendung kommt. Zunächst ist zu bedenken, dass der Erstarrungs- oder Schmelzpunkt wesentlich höher sein muss als die Verarbeitungstemperatur des Glases.



Vom Einschmelzmetall weiß man, dass es in dem Temperaturbereich, in dem es mit dem Glas verarbeitet wird, in jedem Fall fest ist, so dass nur auf die Wärmeausdehnung des Metalls zu achten ist. Bei Gläsern sind die Wärmeausdehnung und die Viskosität, die sich mit steigender Temperatur ändert, zu beachten. Glas ist als erstarrte Flüssigkeit zu betrachten; es hat keinen Schmelzpunkt, sondern geht allmählich mit steigender Temperatur in den zähflüssigen Bereich über. Dieses Übergangsgebiet jedoch ist es, in dem sich bei der Verschmelzung mit einem Metall die Spannung ausbildet. Zur Erläuterung dieses Prozesses sei zunächst die Definition der wichtigsten Punkte der Übergangszone erwähnt. Anschließend die Kurve, deren Verlauf die Zeit beschreibt, in der, in Abhängigkeit von der Temperatur, im Glas noch völlige Entspannung stattfinden kann (siehe Abb.4).

Entspannungszeit in Abhängigkeit von der Temperatur, bei der die Entspannung stattfindet. Beispiel für ein Weichglas mit $T_{TR} = 480^{\circ}\text{C}$ und $T_E = 650^{\circ}\text{C}$.

Definition der als charakteristisch bezeichneten Bereich (Temperaturen), die für alle Gläser gelten:

1. Transformationstemperatur = T_{TR} :

Temperatur, bei der in unendlich langer Zeit gerade noch Entspannung stattfindet. Beginn der Sprödigkeit.

2. Untere Entspannungstemperatur = strain point:

Temperatur (etwa 20°C über T_{TR}), bei der das Glas innerhalb von 15 Stunden entspannt ist. Viskosität $10^{14,5}$ Poise.

3. Obere Entspannungstemperatur:

Temperatur ($50\text{-}60^{\circ}\text{C}$ über T_{TR}), bei der das Glas innerhalb von 15 Minuten entspannt ist. Viskosität 10^{13} Poise.

4. Erweichungstemperatur = T_E :

Temperatur, bei der die Deformation durch Eigengewicht beginnt. Das Glas ist sofort entspannt. Viskosität $10^{7,6}$ Poise.

Oberhalb der Erweichungstemperatur ist das Glas so plastisch, dass es sich jeder Formänderung seines Partners sofort anpassen kann. Liegt die Temperatur jedoch unter T_E , dann braucht das Glas für die Anpassung, seine Entspannung, Zeit. Wenn man dem Glas viel Zeit lässt, kann es dem sich zusammenziehenden Metall weiter folgen als bei kurzer Kühlzeit.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Glas bei der Heißverarbeitung flüssig ist und sich in die durch das Sandstrahlen entstandenen Unebenheiten krallt, das Metall jedoch fest bleibt, sich nur thermisch verhält. Beim Erkalten des Werkstückes wird allmählich auch der flüssige Werkstoff Glas wieder fest.

Teil 2 im Folgeheft behandelt im Wesentlichen folgende Themen:

„Verschiedene Arten bzw. Herstellungsweisen von GMV“ sowie „Verschiedene Gläser und Metalle“