

Es darf auch nicht unberücksichtigt bleiben, daß der benutzte Weg einer zweifachen graphischen Differentiation zu einer nur beschränkten Genauigkeit insbesondere der hier interessierenden Beschleunigungskurven führt. Eine weitere nicht unerhebliche Fehlerquelle liegt in der Schwierigkeit einer zeichnerischen Aufnahme vorhandener Kurvenscheiben begründet.

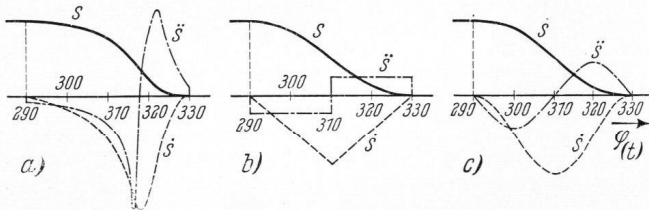


Bild 10. Zurückschwenken des Blaskopfes einer Roirant-B-Maschine. Vergleich der Wege, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen.

- a) gegebene Kurvenscheibe; b) parabolisches Bewegungsgesetz;
c) höhere Sinoide als Bewegungsgesetz.

Verallgemeinernd kann man aber feststellen, daß fast ausnahmslos noch erhebliche Verbesserungen der Wegkurven im Hinblick auf eine Vermeidung von Beschleunigungssprüngen bzw. Verminderung der Spitzenwerte der Beschleunigungen möglich sind. Am Beispiel der Schwenkbewegung des Blaskopfes der Roirant-B-

Maschine ist für das Zurückschwenken durch eine Gegenüberstellung der tatsächlichen und einer parabolischen Wegkurve bzw. einer als höhere Sinoide ausgebildeten Wegkurve gezeigt, in wie starkem Maße ein Abbau der Beschleunigungsspitzen noch gelingt (Bild 10). Eine Minderung der Beschleunigungsspitzen auf weniger als ein Drittel des ursprünglichen Wertes bei gleichzeitiger Ausschaltung von Beschleunigungssprüngen führt mit Sicherheit zu einem erheblich verbesserten Laufverhalten des Getriebes.

Von besonderer Bedeutung ist der Beschleunigungsverlauf in den Fällen, in denen es gilt, erhebliche Massen zu bewegen. Eine eingehende und sehr sorgfältige Analyse der Bewegungsverhältnisse scheint gerade hier geboten. Sofern diese wesentliche Mängel erkennen läßt, sollte geprüft werden, ob etwa durch unruhigen Lauf des betreffenden Getriebes eine technologisch nicht bedingte Leistungsgrenze der Maschine entsteht oder zumindest hierfür die Möglichkeit gegeben ist. Wenn dies zutrifft, sollte immer eine Verbesserung des Kurvenverlaufs entsprechend den dargelegten Gesichtspunkten vorgenommen werden. Dabei ist einer bestmöglichen Verwirklichung des theoretisch angenommenen Bewegungsgesetzes besondere Sorgfalt zu widmen.

5. Schrifttum.

- [1] AWF-Getriebeblätter. Hrsg. vom Ausschuß für wirtschaftliche Fertigung. Berlin, Köln, Frankfurt: Beuth-Vertrieb.
[2] BEYER, R.: Zur Synthese ebener Kurvenscheibengetriebe. Konstruktion 4 (1952) S. 208–210.
[3] FLOCKE, K. A.: Zur Konstruktion von Kurvenscheiben bei Verarbeitungsmaschinen. VDI-Forschungsheft Nr. 345 (1931) S. 1–20.
[4] JAHR, W. und KNECHTEL, P.: Grundzüge der Getriebelehre. Bd. 2. Leipzig: Jänecke 1943. (27061)

DK 666.1.037.5:532.696.1:539.4

Benetzungseigenschaften und mechanische Festigkeit bei Glas-Metall-Verschmelzungen.

VON WERNER WEISS, Berlin-Siemensstadt.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Osram GmbH, Glaswerk Berlin-Siemensstadt.

(Vortrag auf der 30. Glastechnischen Tagung in Tübingen am 15. Mai 1956.)

(Eingegangen am 9. Juni 1956.)

Für die Metalle Platin, Molybdän und Wolfram werden bei 1300° C in reduzierender und oxydierender Atmosphäre die Benetzbarkeiten durch verschiedene systematisch variierte Gläser untersucht. Benetzbarkeiten und Oberflächenspannungen der Gläser stehen miteinander in keinem Zusammenhang, vielmehr sind für die Benetzungseigenschaften die Grenzflächenkräfte zwischen Glas und Unterlage verantwortlich. Die gleichen Kräfte bestimmen die Haftfestigkeit einer Glas-Platin-Verbindung bei Zimmertemperatur. Platin haftet in oxydierender Atmosphäre am Glase um so besser, je besser die Benetzbarkeit und je höher die Oberflächenspannung des Glases ist.

1. Einleitung.

Die Herstellung von Glas-Metall-Verschmelzungen ist im Laufe der letzten fünf Jahrzehnte in der elektrotechnischen Industrie zu einem bedeutenden Spezialgebiet angewachsen, und ständig wird daran gearbeitet, diese Verschmelzungen immer fester, beständiger und vakuumdichter zu gestalten und bequemer herstellen zu können. Die Methodik ihrer Herstellungsverfahren ist dabei so verschiedenartig wie die Mannigfaltigkeit der Kombinationsmöglichkeiten von Glasart und Metallart. Die Ansichten und Verfahren über die Methoden zur Herstellung der Verschmelzungen von Gläsern selbst mit nur einer einzigen Metallart weichen in den verschiedenen Fabrikationsbetrieben stark voneinander ab.

Zwei wesentliche Voraussetzungen sind bei der Herstellung guter Glas-Metall-Verschmelzungen zu erfüllen: Das Glas muß auf der Metalloberfläche haften, und beide

Komponenten müssen in ihren thermischen Ausdehnungseigenschaften aufeinander abgeglichen sein, um dauernde starke Spannungen innerhalb der Verbindungen zu vermeiden. Die zweite Bedingung wird seit langer Zeit hinreichend gut durch passende Wahl der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Glas und Metall, der Metall- und Glasdicke und der Kühlcharakteristik beherrscht und dürfte allgemein beachtet werden. Das Problem der Haftung dagegen ist zwar theoretisch mehrfach durchleuchtet worden [1, 2], gibt aber in der Praxis Anlaß zu den erwähnten Uneinheitlichkeiten der Herstellungsverfahren.

Die Verbesserung der Hafteigenschaften ist im wesentlichen von der metallurgischen Seite aus betrieben worden: Man hat gewisse Richtlinien über Reinigung und Vorbehandlung der Metalloberflächen in der Flamme gegeben und Spezialeinschmelzlegierungen ent-

wickelt [3]. Von den Glaspartnern verlangt man lediglich gute Verarbeitbarkeit beim Zusammenschmelzen und Angleichung der thermischen Ausdehnungseigenschaften an die des Metalles, abgesehen von Vorschriften über andere physikalische und chemische Qualitäten, wie elektrische Leitfähigkeit, Wärmeabschreckfestigkeit, chemische Widerstandsfestigkeit usw., die mit dem Verschmelzproblem direkt nichts zu tun haben.

Im Gegensatz zur Emailentwicklung, bei der man sehr wohl weiß, wie die Haftfestigkeit auf Eisenblech durch Zusatz von Haftoxyden zum Emailslicker und durch Beeinflussung der Oberflächenspannung zu verbessern ist [4–6], scheint man auf dem Glasgebiet mit wenigen Ausnahmen [1, 2] der Ansicht zu sein, daß alle Gläser auf einer Metalloberfläche unter gleichen Bedingungen mit der gleichen Festigkeit haften.

Übereinstimmend findet man in der Literatur [1, 2, 7] die Angabe, für eine gute Glashaftung auf der Metalloberfläche müsse gute Benetzbarkeit vorausgesetzt werden. Es gibt aber weder quantitative Aussagen über die Abhängigkeit der Benetzbarkeit von der Glaszusammensetzung noch über die der Haftung von der Benetzbarkeit. In der vorliegenden Arbeit soll daher der Versuch gemacht werden, diese grundsätzliche und für die Praxis wichtige Frage an einfachen Beispielen zu studieren.

2. Benetzbarkeit von Platin, Molybdän und Wolfram durch systematisch variierte Gläser unter oxydierenden und reduzierenden Bedingungen bei 1300° C.

2.1. Allgemeines.

Die Grenzfläche zwischen Metall und aufschmelzendem Glase ist chemischen und physikalischen Einwirkungen unterworfen [1, 2], die im allgemeinen quantitativ schlecht faßbar sind. Eine zahlenmäßige Aussage über die „Affinität“ kann die Beobachtung des Benetzungswinkels liefern, den die Tangente einer auf einer ebenen Metalloberfläche aufgeschmolzenen Glaskalotte an der Grenzfläche zum Metall mit der Metalloberfläche bildet. Macht man einen solchen Versuch im Vakuum mit einer reinen und mit dem Glase nicht reagierenden Metalloberfläche und vernachlässigt die Schwere des Glaströpfchens, so erhält man eine durch drei am Umfang der Grenzfläche angreifende Kräfte definierte Gleichgewichtsfigur (Bild 1). Die Geschwindigkeit der

Gleichgewichtseinstellung hängt von der Viskosität des Glases ab. Die Differenz der Messung nicht einzeln zugänglichen Metall-Oberflächenspannung τ und Grenzflächenspannung λ ist durch die YOUNGSche Beziehung $\sigma \cos \theta = \tau - \lambda$ mit dem Benetzungswinkel θ und der Oberflächenspannung des flüssigen Glases σ verknüpft [8]. Ein Gleichgewicht stellt sich auch dann ein, wenn man das Vakuum durch eine Gasatmosphäre ersetzt, sofern der Glastropfen nicht dauernd Bestandteile der Metalloberfläche, z. B. Oxyde, löst oder mit dem Metall dauernd, z. B. unter Blasenbildung, reagiert. Die Werte der Oberflächenspannungen τ und σ werden unter dem Einfluß einer Atmosphäre zwar geändert, bleiben aber zeitlich konstant, wenn keine Reaktionen auftreten. Das

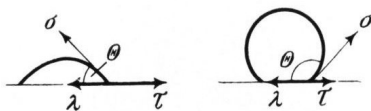


Bild 1. Benetzbarkeit einer ebenen Fläche durch einen flüssigen Tropfen. $\tau - \lambda = \sigma \cos \theta$.

Wesentliche bei dieser Betrachtung ist die Tatsache, daß bei ein und demselben Metall der Benetzungswinkel als Maß für die Benetzbarkeit nicht allein von der Oberflächenspannung des flüssigen Glases abhängt, sondern von der gegenseitigen „Affinität“ von Glas und Metall, wie sie in der Größe λ zum Ausdruck kommt. Aus diesem Grunde kann man von einer kleinen Oberflächenspannung des Glases nicht ohne weiteres auf gute Benetzbarkeit der Metalloberfläche durch das Glas schließen. Während über das Benetzungsverhalten verschiedener Edelmetalloberflächen durch sehr weiche, einfach zusammengesetzte Gläser einige Erfahrungen vorliegen [9 bis 11], sind Beobachtungen über das Verhalten der Benetzbarkeit bei starker Variation der Glaszusammensetzung dem Verfasser nicht bekannt geworden, obwohl sie für die Glasentwicklung von Bedeutung sein könnten. Es erschien deshalb interessant, auf einige Metalloberflächen unter verschiedenen atmosphärischen Bedingungen Gläser sehr verschiedener Zusammensetzungen aufzuschmelzen und das Benetzungsverhalten zu untersuchen.

2.2. Experimentelles.

2.21. Ofen und Winkelmessung.

Die Versuche erfolgten in einem mit mechanischer und Quecksilber-Diffusionspumpe evakuierbaren Platin-Rohr-Ofen, in dessen durch elektrischen Strom direkt auf 1300° C aufgeheizter Mitte eine Glaskugel von 2,5 bis 3 mm Durchmesser auf ein Metallblech von $1,0 \times 1,0 \text{ cm}^2$ Fläche aufgeschmolzen wurde. Die Temperatur wurde pyrometrisch gemessen. Der Aufschmelzvorgang wurde durch Schattenwurf auf einen Schirm projiziert (Bild 2).

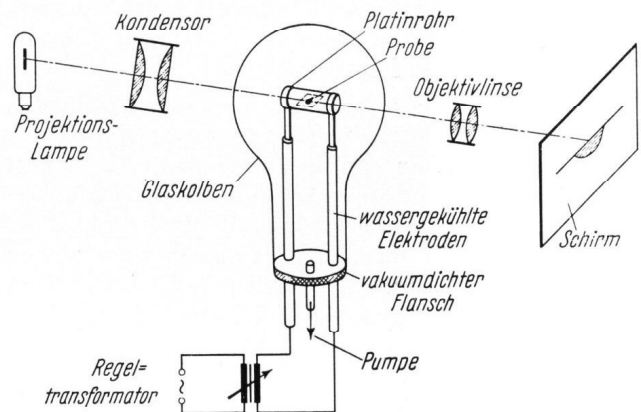


Bild 2. Schema der Anordnung zum Messen von Benetzungswinkeln schmelzflüssiger Glastropfen auf ebenen Metallunterlagen.

Der oben definierte Benetzungswinkel, der sich als zeitlicher Grenzwert des jeweiligen Tangentenwinkels je nach Zähigkeit des Glases bei 1300° C nach 1/2 bis 10 Stunden einstellt und als Maß für die Benetzbarkeit dient, wurde mit Lineal und Winkelmesser oder rechnerisch aus Tropfenbreite und Tropfenhöhe bestimmt. Die Winkelmeßgenauigkeit nach diesen Verfahren betrug etwa $\pm 3^\circ$, während die im folgenden zu beschreibenden Meßwerte auf ungefähr $\pm 5^\circ$ reproduzierbar waren.

2.22. Atmosphärische Bedingungen und Vorbehandlung der Metalle.

Der Aufbau des Vakuumofens machte es möglich, die drei verwendeten Metalle Platin, Molybdän und

Wolfram während des Aufschmelzens definierten atmosphärischen Bedingungen zu unterwerfen.

Als reduzierende Atmosphäre diente das Gemisch 740 Torr Stickstoff + 20 Torr Wasserstoff¹⁾, das nach Evakuieren des Ofens bei 800° C auf 10⁻⁵ Torr in den Exsiccator eingeleitet wurde. Eine mit flüssiger Luft gekühlte Kühlfalle unterdrückte Quecksilber- und Wasserdampf.

Die oxydierende Atmosphäre mußte bei den Metallen etwas verschieden gewählt werden. So reichten 750 Torr N₂ + 0,2 Torr O₂ (= 750 Torr N₂ + 1 Torr Luft) für die Bedeckung von Molybdän und Wolfram bei 1300° C mit einer dünnen, sichtbaren Oxydhaut aus, die sich unter diesen Bedingungen bei Molybdän auch trotz Verdampfens während des Versuches wieder regenerieren konnte. Bei Wolfram verarmte die Oberfläche nach einiger Zeit durch Verdampfung an Oxyd, so daß sich hier kein Oxydationsgleichgewicht einstellte. Für die Versuche mit Platin wurde das Gemisch 730 Torr N₂ + 20 Torr O₂ (= 650 Torr N₂ + 100 Torr Luft) gewählt, um den Einfluß des Oxydationseffektes auf den Benetzungswinkel deutlich erkennbar zu machen. Die oxydierende Atmosphäre verlangte nur eine Vorevakuierung des Ofens auf etwa 10⁻¹ Torr.

Die angegebenen Atmosphären-Zusammensetzungen erscheinen als die günstigsten: Wurden bei den reduzierenden Bedingungen mehr als 20 Torr H₂ verwendet, so erhöhte sich die Entglasungsgefahr einiger vom technischen Standpunkt recht extrem zusammengesetzter Gläser (s. u.). Weniger H₂ erhöht vielleicht die Oxydationsgefahr für die Metallbleche. 1 Torr Luft reichte für genügend starke Oxydation der Molybdän- und Wolfram-Oberflächen aus. Höherer O₂-Gehalt ergab zu starke Oxydschichten, die die Messung des Winkels erschweren bzw. unreproduzierbar machten.

Die Metallbleche wurden vor dem Verschmelzen gereinigt. Die Platinbleche wurden nur in heißem Königswasser und anschließend in destilliertem Wasser gewaschen, die Molybdän- und Wolfram-Bleche in 10prozentiger Natronlauge elektrolytisch blank geätzt. Vor den Versuchen in reduzierender Atmosphäre wurden Molybdän und Wolfram zusätzlich noch im Hochvakuum und reinem Wasserstoff bei 1300° C ausgeglüht.

2.23. Die Gläser.

Die erschmolzenen Versuchsgläser stellen homologe Reihen mit jeweils einer systematisch variierten Komponente dar. Die Grundzusammensetzungen wurden so gewählt, daß einerseits möglichst einfache und im Laboratorium gut erschmelzbare, andererseits aber stabile, bei den langdauernden Versuchen nicht entglasende Gläser erhalten wurden.

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen der Gemenge für die untersuchten Gläser angegeben.

Gewisse Änderungen der Zusammensetzung, vor allem durch Verdampfung von B₂O₃, bei lang dauernden Aufschmelzversuchen waren freilich unvermeidbar. So verringerte sich beim Glase [Gew.-%] 64,2 SiO₂, 10,3 B₂O₃, 4,5 Al₂O₃, 21,0 K₂O nach dreistündiger Behandlung in 740 Torr N₂ + 20 Torr H₂ bei 1300° C der B₂O₃-Gehalt auf 9,8 Gew.-%. Auf den Gang der

¹⁾ Nach Angabe der Lieferfirma (OSRAM GmbH) enthielten der Stickstoff 2 · 10⁻⁵ Vol.-% O₂, der Wasserstoff 0,1 Vol.-% N₂ + 10⁻² bis 10⁻⁵ Vol.-% O₂.

Benetzungswinkel dürften diese Verschiebungen jedoch kaum Einfluß haben.

2.3. Ergebnisse.

Die Messungen in reduzierender Atmosphäre waren bei allen Metallen reproduzierbar, es stellte sich stets ein Gleichgewicht der Tropfenform ein. In oxydierender Atmosphäre verifizieren die drei verschiedenen Metalle die drei verschiedenen Eigenarten eines Aufschmelzvorgangs:

Platin

verhält sich dem Anschein nach ideal im Sinne der YOUNG-schen Beziehung; es stellt sich ein Benetzungsgleichgewicht ein.

Molybdän.

Die Oxydhaut wird von den verschiedenen Gläsern sehr verschieden stark angegriffen, die Gläser zeigen aber kaum eine mit bloßem Auge sichtbare Veränderung. Der Benetzungswinkel als zeitlicher Grenzwert ist reproduzierbar. Den ver-

Tabelle 1. Zusammensetzung der Gemenge für Gläser, mit denen Benetzversuche durchgeführt wurden.

Lfd. Nr.	Varierte Gemengekomponente	Oxydische Gemengezusammensetzung [Mol-%]	Kurven in Bild 4	
1	Na ₂ O	SiO ₂ + Na ₂ O B ₂ O ₃ Al ₂ O ₃	80 18 2	a
2	K ₂ O	SiO ₂ B ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Na ₂ O + K ₂ O	70 18 2 10	b
3	Li ₂ O	SiO ₂ B ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Na ₂ O + Li ₂ O	70 18 2 10	b
4	K ₂ O	SiO ₂ B ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Na ₂ O + K ₂ O	60 18 2 20	c
5	Li ₂ O	SiO ₂ B ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Na ₂ O + Li ₂ O	60 18 2 20	c
6	MgO	SiO ₂ + MgO B ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ K ₂ O	70 18 2 10	d
7	CaO	SiO ₂ + CaO B ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Na ₂ O	70 18 2 10	e
8	BaO	SiO ₂ + BaO B ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Na ₂ O	70 18 2 10	f
9	Al ₂ O ₃	SiO ₂ + Al ₂ O ₃ B ₂ O ₃ Na ₂ O	78*) 4*) 18*)	g
10	B ₂ O ₃	SiO ₂ + B ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ K ₂ O	82 3 15	h

*) Zusammensetzung bei Nr. 9 in Gew.-%.

schieden starken Angriff der Oxydhaut durch Gläser der B_2O_3 -Reihe zeigt Bild 3.

Wolfram.

Durch Verdampfung und starke Auflösung der Oxydhaut im Glase erreicht das System kein Gleichgewicht. Es wurde allerdings beobachtet, daß der jeweilige Tangentenwinkel zunächst auf ein reproduzierbares und für die Messung verwertetes Minimum absinkt, dann sich aber in völlig unrepro-

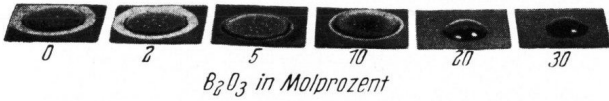


Bild 3. Aufschmelzungen von Gläsern auf oxydierte Molybdän-Bleche.

duzierbarer Weise, zumeist unter Wiederanwachsen, ändert. Die Beeinflussung der Gläser durch die Auflösung des Wolframoxids ist so stark, daß sie nach einiger Zeit entglast bzw. völlig zerstört werden. Im Anfangsstadium dieses Prozesses erhält die Grenzfläche zwischen Glas und Metall eine Farbe, die von der Art der Alkaliionen des Glases abhängt. Überwiegt Na_2O als Alkali-Träger, so erhält man die bekannte goldgelbe Farbe, die auf Bildung von Natrium-Wolfram-Bronze zurückzuführen ist [3]. Stärker Kalium- oder Lithiumoxyd-haltige Gläser dagegen erzeugen eine graue, braune oder dunkelblaue Grenzflächenfarbe.

Den Verlauf der Benetzungswinkel mit der Glaszusammensetzung bei den oben angegebenen Bedingungen zeigt Bild 4. Jeder Meßpunkt entspricht dem Mittelwert aus zwei bis drei Messungen. Von den Kurven des oxydierten Wolframs, die den jeweiligen Wert des reproduzierbaren Minimums angeben, soll im folgenden abgesehen werden, da es sich bei diesem Zustand nicht um ein Gleichgewicht handelt.

Man erkennt, wie stark die Alkali- und Erdalkalioxyde die Benetzbarkeit aller drei Metalle, und zwar in beiden Atmosphären, begünstigen. Man bemerkt auch, wie wenig Benetzbarkeit und Oberflächenspannung des Glases miteinander zu tun haben. Laufen zwar abnehmender Benetzungswinkel und abnehmende Oberflächenspannung bei Substitution von SiO_2 durch Na_2O (Bild 4a) in gleicher Richtung, so ist die starke Erniedrigung des Winkels bei Ersatz von SiO_2 durch MgO , CaO und BaO (Bild 4d bis f) offenbar nur durch Abnahme der Grenzflächenspannung Glas-Metall λ zu erklären, denn aus der Literatur [8, 12–15] ist die starke Vergrößerung der Oberflächenspannung des Glases durch Anwesenheit der Erdalkalioxyde bekannt. Ähnliches gilt für den Ersatz von Na_2O durch K_2O oder Li_2O (Bild 4b, c). Auch hier verhält sich der Benetzungswinkel gerade entgegengesetzt wie die Oberflächenspannungen, die im Falle K_2O abnehmen, bei Li_2O zunehmen. Die starke Vergrößerung der Oberflächenspannung durch Erhöhung des Al_2O_3 -Gehaltes im Glase (Bild 4g) zieht ebenfalls keine entsprechende Änderung des Benetzungswinkels nach sich. Ein anderes interessantes Beispiel ist das Verhalten des Boroxids (Bild 4h). Bei Emails verwendet man Borax zur Erhöhung der Benetzbarkeit des Stahlbleches durch Erniedrigung der Grenz-

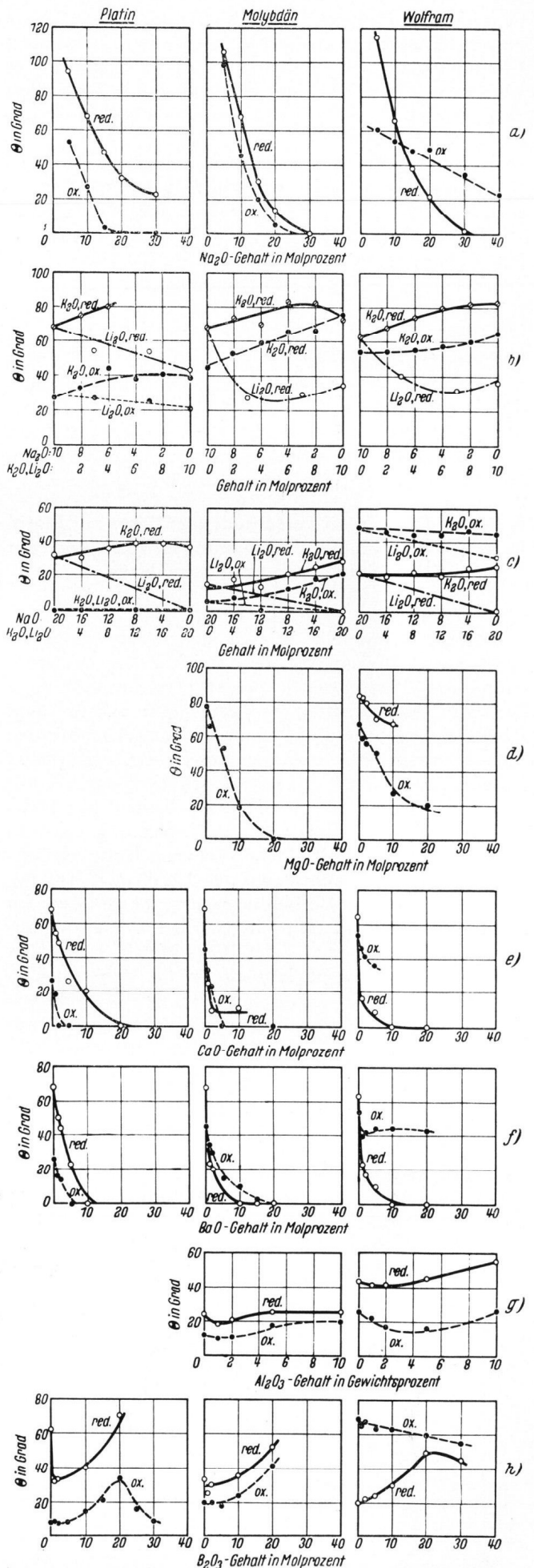


Bild 4. Benetzungswinkel θ auf Platin, Molybdän und Wolfram in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung bei $1300^\circ C$ in reduzierender und oxydierender Atmosphäre. Reduzierende Atmosphäre: 740 Torr N_2 + 20 Torr O_2 , Oxydierende Atmosphäre, bei Verschmelzung mit Platin: 730 Torr N_2 + 20 Torr O_2 , bei Verschmelzung mit Molybdän bzw. Wolfram: 750 Torr N_2 + 0,2 Torr O_2 . Zusammensetzung der Gemenge siehe Tabelle 1.

flächenspannung Blech-Email. Man gewinnt dadurch ein besseres Einfließen in die elektrochemisch korrodierte Eisenoberfläche [4] und somit bessere Haftung des Emails am Eisen. Die Versuche ergaben bei Ersatz von SiO_2 durch B_2O_3 überraschenderweise ein anderes Resultat: Bei einem Gehalt an Boroxyd bis zu 20 Mol-% verschlechtert sich die Benetzbarkeit mit wachsendem B_2O_3 -Gehalt trotz starker Erniedrigung der Oberflächenspannung. Oberhalb eines Gehaltes von 20 Mol-% B_2O_3 scheint der Benetzungswinkel dann wieder abzunehmen. Bemerkenswert an diesem Ergebnis ist, daß mit steigendem Benetzungswinkel bei Erhöhung der B_2O_3 -Konzentration beim Versuch mit oxydierter Molybdän-Oberfläche das Auflösungsbestreben des Oxyds im Glase abnimmt (Bild 3).

Die bessere Benetzbarkeit der Metalle in oxydierender Atmosphäre ist außer auf die Änderung der Glasoberflächenspannung auf den Einfluß der Oxydhaut zurückzuführen, deren Bildung man auch auf der Platinoberfläche annimmt [9–11].

3. Die Haftfestigkeit verschiedener Gläser auf Platin in Abhängigkeit vom Benetzungswinkel und der Oberflächenspannung des Glases.

3.1. Allgemeines.

Für die drei Metalle ist nun ein Arbeitsschema erhalten worden, das vorschreibt, wie die Zusammensetzung eines Glases gewählt werden muß, um bestimmte Benetzungseigenschaften zu gewinnen: Alkali- und Erdalkalioxyd-arme und Boroxyd-reiche Gläser werden schlechter benetzen als Gläser mit hohem Alkali- und Erdalkalioxyd-Gehalt. Es erhebt sich die Frage, ob mit diesem Verhalten ein ähnliches Verhalten der Haftfestigkeit, also der Zug- oder Druckspannung, die man braucht, um eine Glas-Metall-Verschmelzung zu zerstören, einhergeht. Man weiß aus Erfahrung, daß der Bruch einer solchen Verbindung entweder im Glase, im Metalloxyd oder an den Grenzflächen Metall/Metalloxyd, Glas/Metalloxyd oder Glas/Metall stattfinden kann. Wenn überhaupt, können nur die letzten beiden Festigkeiten an der Glasgrenze mit den Benetzungseigenschaften im Zusammenhange stehen. Von diesen beiden Möglichkeiten kommt der Bruch zwischen Glas und Metalloxyd so selten vor, daß die Versuche auf die Grenze Glas/reines Metall beschränkt wurden. Als Versuchsmetalle kamen also jene in Frage, die unter gewis-

sen Versuchsbedingungen keine kompakten Oxydhäute bilden. Die Haftfestigkeitsversuche wurden deshalb zunächst nur mit Platin durchgeführt, der Versuchsaufbau aber so gewählt, daß gegebenenfalls auch andere Metalle verwendet werden können. Außer der Haftfestigkeit wurden die Benetzungswinkel auf Platin und die Glasoberflächenspannungen gemessen.

3.2. Experimentelles.

3.2.1. Die Gläser.

Auf Grund der Erfahrungen über die Benetzungseigenschaften wurden für die Herstellung der Verschmelzungen zehn Silikatgläser mit Zusammensetzungen erschmolzen, die möglichst sehr verschiedene Werte für Oberflächenspannung und Benetzungswinkel auf Platin ergaben. Die Werte der thermischen Ausdehnungen sind mittels Erhitzungsmikroskops auf die des Platins abgestimmt worden. Die Zusammensetzung der Gläser ist in Tabelle 2 angegeben.

3.2.2. Benetzungswinkel.

Die Benetzungswinkel der zehn Gläser auf Platin in oxydierender Atmosphäre (730 Torr N_2 + 20 Torr O_2) bei 1300°C wurden in der im Abschnitt 2.21 mitgeteilten Weise gemessen. Die in Spalte 5 der Tabelle 2 mitgeteilten Meßwerte sind aus zwei bis drei Messungen gemittelt.

3.2.3. Haftfestigkeit.

Die Haftfestigkeit ergab sich aus einfachen Zerreißversuchen. Die zu prüfenden Glas-Metall-Verschmelzungen mußten selbstverständlich unter den gleichen Bedingungen hergestellt werden, unter denen die Benetzungswinkel gemessen wurden, also im von außen abgeschlossenen Vakuumofen. Die Verschmelzzeit wurde genau so lange bemessen, wie es zur Einstellung des Benetzungsgleichgewichtes erforderlich war.

Die Proben für den Zerreißversuch bestanden aus einem ebenen Platinblech der Abmessungen $10 \cdot 10 \cdot 0,3 \text{ mm}^3$ und einem senkrecht darauf stehenden Platinröhrchen von 9 mm Länge, 3,4 mm Innendurchmesser und 0,2 mm Wanddicke. Das Röhrchen dieses Systems wurde mit zwei Glaskügelchen von 2 bis 3 mm Durchmesser gefüllt, so daß die Höhe des Glasmeniskus 2 bis 3 mm betrug, und im Ofen durch das schmelzende Glas mit dem Blech verbunden. So wurde eine stets konstante

Tabelle 2. Zusammensetzung der Gemenge für Gläser, mit denen Haftfestigkeitsversuche durchgeführt wurden, und gewonnene Meßergebnisse.

1 Glas Nr.	2 Oxydische Zusammensetzung der Glasgemenge [Gew.-%]										3 $\sigma_{900^\circ\text{C}}$ berechnet [dyn/cm]	4 $\sigma_{\approx 900^\circ\text{C}^*}$ gemessen [dyn/cm]	5 $\theta_{1300^\circ\text{C}}$ [°]	6 $\sigma(1 + \cos\theta)$ [erg/cm ²]	7 H [kp/cm ²]
	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO	BaO	PbO	Li_2O	Na_2O	K_2O					
1	48,0	2,0	3,0		5,0	38,0		4,0			363	345 ± 5	17	675	108 ± 8
2	71,0	0,2	2,3		5,5	3,6		15,3	2,1		318	300 ± 4	18	585	90 ± 20
3	54,0		10,0	10,0	8,0	10,0		8,0			426	363 ± 6	47	610	87 ± 13
4	77,0		3,0		5,0	2,0		3,0	10,0		341	311 ± 3	32	575	64 ± 6
5	79,7		2,0	1,0		3,0		0,5	13,8		324	295 ± 5	16	578	55 ± 11
6	64,5	15,0	3,0						4,5	13,0	255	269 ± 4	25	513	35 ± 3
7	53,4	20,4	4,5							21,7	244	255 ± 8	33	469	29 ± 8
8	49,7	26,3	4,5							20,5	220	220 ± 6	21	425	27 ± 5
9	58,7		0,4						28,2	4,0	242	237 ± 3	45	404	20 ± 3
10	49,2				2,2				37,0	1,2	241	228 ± 3	50	375	9 ± 2

*) Mittelwerte aus je 10 Messungen. Die Fehler bedeuten mittlere Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert.

Benetzungsfläche als Grenzfläche zwischen Glas und Metall erreicht (Bild 5).

Nach dem Verschmelzen wurde kurz getempert und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Prüfvorrichtung ist in Bild 6 skizziert. Das aufgeschmolzene Röhrchen wird waagrecht so durch ein genau gebohrtes Loch einer 3 mm dicken Stahlplatte geschoben, daß das mit ihm verbundene Blech plan auf der Rückseite der Stahlplatte aufliegt. Gegebenenfalls kann das Blech noch mit einer zweiten Platte an die erste fest angedrückt werden, damit Deformationen des Bleches beim Zugversuch vermieden werden. Das auf der anderen Seite der Stahlplatte herausragende Rohrende nimmt einen dem Innendurchmesser des Röhrchens genau angepaßten Bolzen auf, der mit der Zugfeder gekoppelt ist, wie es die Photographie Bild 7 zeigt. Röhrchen und Bolzen werden dann durch eine auf Führungsbolzen laufende Klemmbacke fest miteinander verklemmt. Die Zugkraft wirkt in Richtung der Röhrchenachse mit einer Laständerungsgeschwindigkeit von 4 kp/min. Sie wird mit elektromotorisch gezogenen, in den Bereichen 0—5 kp und 0—50 kp geeichten Stahlschraubenfedern aufgebracht. Die Zerreißfestigkeit ist die auf die Verschmelzfläche bezogene Zugkraft, bei der unter der angegebenen Ziehbedingung die Verbindung reißt. Jeder Versuch wurde 4 bis 8mal an entsprechend vielen Proben wiederholt. Die Ergebnisse in Tabelle 2 sind Mittelwerte dieser Messungen. Die mittleren Streuungen der Einzelwerte gegen den Mittelwert H betragen ± 10 bis $\pm 20\%$. Orientierende Messungen an zwei Gläsern verschiedener Benetzbarkeit ergaben innerhalb dieser Fehlergrenzen keine Änderung der Größe der Haftfestigkeit, wenn die Glashöhe h von 1,5 bis 5 mm variiert wurde. Bei kleineren Höhen als 1 mm stellten sich jedoch Abweichungen ein.

3.24. Oberflächenspannung der Gläser.

Die Oberflächenspannung der Gläser wurde nach der Methode von BERGGREN gemessen, bei der ein dünner, vertikal hängender Glasfaden durch eine elektrisch erhitze Drahtschleife lokal bis zum Erweichen an der Stelle erhitzt wird, an der die über den Umfang des Fadens verteilten Oberflächenkräfte der Schwere des Restfadens das Gleichgewicht halten [16, 17]. Dieses Verfahren hat den Vorteil der Einfachheit. Es ist aber schwierig, die Temperatur bei der Messung zu bestimmen. Sie liegt etwa zwischen 900 und 1100° C. Genau genommen müßte man die Oberflächenspannung auch unter den Bedingungen der Benetzungsversuche messen. Dies ist jedoch wegen der geringen Zähigkeit der Gläser bei derart hoher Temperatur mit der Fadenmethode nicht möglich. Man macht sicher einen nur geringen Fehler, wenn man die nach der Fadenmethode in Luft erhaltenen Oberflächenspannungswerte denen gleichsetzt, die sich unter den Aufschmelzbedingungen im Ofen einstellen. Das liegt einmal daran, daß die Atmosphären wegen der Indifferenz des Stickstoffs wenig voneinander verschieden sind (Luft, etwa 610 Torr N_2 + 150 Torr O_2 gegen 730 Torr N_2 + 20 Torr O_2), und bezüglich der Temperaturdifferenz an dem sehr geringen und ziemlich gleichartigen Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung aller Gläser [12—14].

3.3. Ergebnisse.

Die gemessenen Werte der Oberflächenspannungen sind in Spalte 4 der Tabelle 2 angegeben. Zum Vergleich sind in Spalte 3 dieser Tabelle auch die nach

DIETZEL [13] aus der Zusammensetzung errechneten Werte mitgeteilt.

Die Ergebnisse der Haftfestigkeitsmessungen sind in Spalte 7 der Tabelle 2 zusammengestellt. Die Haftfestigkeitswerte variieren bei den verschiedenen Gläsern um eine Zehnerpotenz. Man erkennt keinen Zusammenhang der Haftfestigkeit H mit dem Benetzungswinkel θ einerseits und der Oberflächenspannung σ andererseits, wohl aber einen Gang der Haftfestigkeit mit dem Ausdruck $\sigma (1 + \cos \theta)$. Bei der Berechnung dieser Größe ist vorausgesetzt worden, daß sich σ beim Aufschmelzen des Glases auf die Platin-Oberfläche in oxydierender Atmosphäre nicht ändert. Genaue Kenntnisse darüber bestehen jedoch noch nicht. — Die angegebenen Meßfehler von H , θ und σ lassen es zu, in doppelt logarithmischen Koordinaten H gegen $\sigma (1 + \cos \theta)$ aufzutragen (Bild 8a). Man erkennt eine Gerade mit dem Anstieg etwa 4. Demnach resultiert für die Abhängigkeit zwischen H und $\sigma (1 + \cos \theta)$ eine Parabel vierter Ordnung der Form $H^{1/4} \sim \sigma (1 + \cos \theta)$.

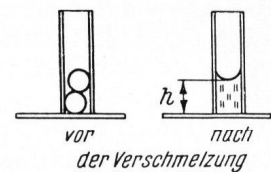


Bild 5. Glas-Metallverschmelzung für den Haftfestigkeitsversuch: Platin-Blech und Platin-Röhrchen werden durch Glas miteinander verschmolzen.

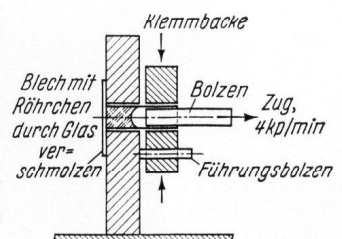


Bild 6. Schema der Anordnung zum Messen der Zerreißfestigkeit einer Glas-Metall-Verschmelzung.

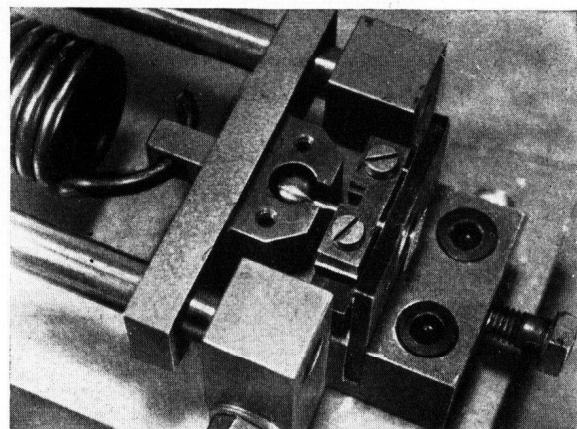


Bild 7. Anordnung zur Messung der Zerreißfestigkeit von Glas-Metallverschmelzungen.

Die Haftung ist also um so besser, je kleiner der Benetzungswinkel und je größer die Oberflächenspannung des Glases ist. In Bild 8b sind die gleichen Verhältnisse mit den nach DIETZEL berechneten Oberflächenspannungen eingetragen. Man bemerkt, daß die Gläser mit hohem Erdalkalioxyd- und Lithiumoxyd Gehalt, also hoher Oberflächenspannung und guter Benetzbarkeit, viel besser haften als Boroxyd- oder Bleioxyd-haltige Gläser mit kleiner Oberflächenspannung und schlechter Benetzbarkeit. Das Glas 3 erscheint in diesem Zusammenhang besonders interessant: Die hohe Oberflächenspannung gewährleistet trotz relativ schlechter Benetzbarkeit gute Haftung.

Die Größe $\sigma(1 + \cos\theta)$ mit den Grenzen 0 und 2σ (für $\theta = 180^\circ$ bzw. 0°) läßt eine einfache Deutung zu. Sie ist nach der YOUNGSchen Beziehung der Ausdruck $\tau - \lambda + \sigma$ und identisch mit der spezifischen Adhäsionsenergie α des schmelzflüssigen Glases am Metall, d. h. mit der Energie, die man aufwenden muß, um bei den Bedingungen im Aufschmelzofen das flüssige Glas vom Metall auf der Einheitsfläche abzuheben [18].

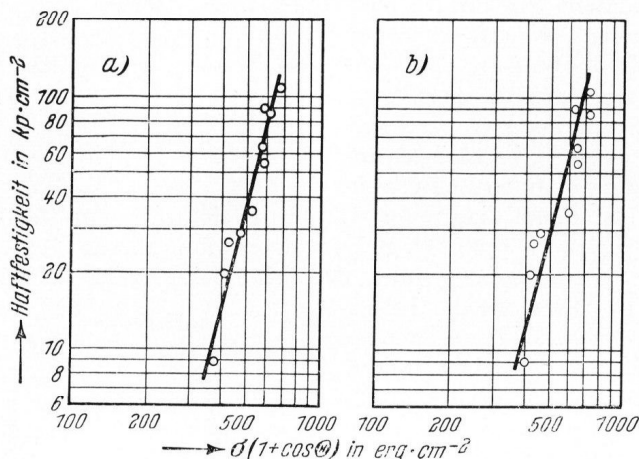


Bild 8. Glas-Platin-Verschmelzungen: Haftfestigkeit H bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit von der spezifischen Adhäsionsenergie $\sigma(1 + \cos\theta)$ bei 1300°C in $730\text{ Torr N}_2 + 20\text{ Torr O}_2$.

a: Glas-Oberflächenspannung σ gemessen bei $900\text{--}1100^\circ\text{C}$.
b: σ berechnet nach DIETZEL für etwa 900°C .

Man überzeugt sich von der Richtigkeit der Beziehung $\alpha = \tau - \lambda + \sigma$, indem man sich die Trennung beider Oberflächen durch Scherung ausgeführt denkt. Dann muß die Scherarbeit die Energie $\tau - \lambda + \sigma$ überwinden [18]. So erscheint der gleiche Gang von Haftfestigkeit im kalten Zustand und Adhäsionsenergie in flüssigem Zustand des Glases physikalisch zumindest plausibel. Vielleicht liegt der Erscheinung des Haftens ein eingefrorener Zustand der bei flüssiger Form des Glases vorhandenen Adhäsionsverhältnisse zugrunde.

4. Schrifttum.

- [1] DIETZEL, A.: Reaktionen und Haftung zwischen Glas und Metall beim Verschmelzen. Glastechn. Ber. **24** (1951) S. 263–268.
- [2] DÜSING, W.: Vakuumdichte Glas-Metall-Verschmelzungen für die Elektrotechnik. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 232–238.
- [3] PARTRIDGE, J. H.: Glass-to-metal-seals. Sheffield 1949.
- [4] DIETZEL, A.: Theorie des Haftens von Email an Eisen. Sprechsaal **78** (1945) S. 19–20, 34–36.
- [5] ENBANKS, A. G. und MOORE, D. G.: Effect of oxygen content of furnace atmosphere on adherence of vitreous coatings to iron. J. Amer. ceram. Soc. **38** (1955) S. 226 bis 230.
- [6] MOORE, D. G., PITTS, J. W., RICHMOND, J. C. und HARRISON, W. N.: Galvanic corrosion theory for adherence of porcelain enamel ground coats to steel. J. Amer. ceram. Soc. **37** (1954) S. 1–6.
- [7] HULL, A. W. und BURGER, E. E.: Glass-to-metal-seals. Physics **5** (1934) S. 384–405.
- [8] MITCHELL, D. W., MITOFF, S. P., ZACKAY, V. F. und PASK, J. A.: Measurement of surface tension of glass. Glass Ind. **33** (1952) S. 453–457, 482, 515–523. [Ref. Glastechn. Ber. **26** (1953) S. 176.]
- [9] ZACKAY, V. F., MITCHELL, D. W., MITOFF, S. P. und PASK, J. A.: Fundamentals of glass-to-metal-bonding: I, Wettability of some group I and group VIII metals by sodium silicate glass. J. Amer. ceram. Soc. **35** (1953) S. 84 bis 89. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 265.]
- [10] PASK, J. A., KAMINSKI, A. und MITCHELL, D. W.: Fundamentals of glass-to-metal-bonding: IV, Wettability of some metals by potassium silicate and sodium borate glasses. University of California, June 24, 1954.
- [11] FULRATH, R. M., MITOFF, S. P. und PASK, J. A.: Fundamentals of glass-to-metal-bonding: V, Temperature and pressure dependence of the wettability of metals by glass. University of California, June 24, 1955.
- [12] DIETZEL, A.: Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung und Struktur von Glasschmelzen. Kolloid-Z. **100** (1942) S. 368–380.
- [13] DIETZEL, A.: Praktische Bedeutung und Berechnung der Oberflächenspannung von Gläsern, Glasuren, Emails. Sprechsaal **75** (1942) S. 82–85.
- [14] PETZOLD, A.: Versuch zur Klassifizierung von Komponenten nach ihrem Einfluß auf die Oberflächenspannung von Silikatschmelzen. Silikatechn. **5** (1954) S. 11–12.
- [15] SHARTSIS, L. und SPINNER, S.: Oberflächenspannung geschmolzener Alkali-Silikate. J. Res. Nat. Bur. Stand. **46** (1951) S. 385–390. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 324.]
- [16] THIENE, H.: Glas. Bd. I. Jena: Fischer. 1931. Hier bes. S. 109.
- [17] DIETZEL, A. und WEGNER, E.: Einfluß von SO_3 auf die Oberflächenspannung von Gläsern. Atti III. Congr. Internat. Vetro, Venedig 1953, S. 354–363. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 166.]
- [18] EUCKEN, A.: Lehrbuch der Chemischen Physik. Bd. II. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1949. Hier bes. S. 1276. (27146)

3.4. Schlußbemerkung.

Die Versuche mit Platin mußten auf oxydierende Bedingungen beschränkt werden. Messungen in reduzierender ($740\text{ Torr N}_2 + 20\text{ Torr H}_2$) oder reiner Stickstoffatmosphäre führten in den Haftfestigkeitswerten bisher nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen. Die Gläser gasten stark, die entstehenden Blasen mußten unter starkem Aufblähen der Schmelze abgepumpt werden. Dadurch verglasten oft die Innenwände der Röhrchen und machten eine Messung unmöglich. Messungen mit blankem Molybdän sind in Angriff genommen worden, zeigen aber noch keine Ergebnisse. Die Notwendigkeit, bei unedlen Metallen in reduzierender Atmosphäre arbeiten zu müssen, schließt noch die Forderung ein, auch die Oberflächenspannung der verwendeten Gläser in reduzierender Atmosphäre zu messen. Eine prinzipielle Schwierigkeit liegt ferner in der unteren Begrenzung der Haftkraftmeßwerte nach der hier verwendeten Methode. Sie liegt etwa bei $0,2\text{ kp}$. In der Gegend dieses Wertes liegen die Fehler, die sich durch den Führungs- und Einklemm-Mechanismus der Anordnung ergeben. Es ist notwendig, darauf hinzuweisen, denn bei unedlen Metallen geringer Wärmeausdehnung wird man wegen der entsprechend zusammengesetzten alkaliärmeren Gläser mit schlechterer Benetzung in reduzierender Atmosphäre und damit, sofern ähnliche Zusammenhänge wie hier beschrieben bestehen, mit schlechterer Haftung rechnen müssen. Zweckmäßig wäre es deshalb, auch vom Gesichtspunkt der größeren Möglichkeit für die Glasvariation, zunächst die Versuche auf Metalle größerer thermischer Ausdehnung, etwa Kupfer, Eisen, Eisen-Nickel-Legierungen, Silber usw. zu erweitern.

Ähnliche Versuche auch für oxydierte Metalloberflächen sind denkbar. Die Verhältnisse sind jedoch hier wesentlich komplizierter, einmal wegen der Reaktionsmöglichkeit von Glas und Oxydhaut, zum anderen wegen der dadurch bedingten Änderung der Glasoberflächenspannung und der nicht definierten Reißfläche der Verbindung.