

DK 666.1.037.5:621.791.9:666.192:669.15'24'25:669.295:669.35'225

Direkte Kieselglas-Metallverbindung durch Lötung mittels eines aktiven Metalls —**Derzeitiger Stand der Technik**

Von LUC VERHEYDEN, KLAUS KLEIN und HERBERT KIND, Ispra (Italien)

(Mitteilung aus dem Forschungszentrum des Euratom, Ispra (Italien))

(Vortrag auf der 44. Glastechnischen Tagung am 27. Mai 1970 in Lindau)

(Eingegangen am 27. Mai 1970)

Das Lötverfahren für eine Verbindung von Kieselglas mit Kovarteilen (Fe 54 %, Ni 28 %, Co 18 %) wird beschrieben. Als Lötmaterial wird dabei ein Gemisch von 8 % Titan als aktives Metall und eine Ag-Cu-Legierung (28 %, 72 %) verwendet. Die Schmelztemperatur des Lötmaterials liegt bei 850 °C. Die hohe Affinität des Titans zum SiO₂ ergibt die Benetzung des Glases, während die Cu-Ag-Legierung die Verbindung mit dem Kovarteil herstellt.

Bisher wurden nach diesem Verfahren Kieselglasfenster mit maximal 60 mm Außendurchmesser sowie Kieselglas-

rohre von bis zu 25 mm Innendurchmesser an Kovargehäuse angelötet.

Auf die Dichtheit dieser Verbindungen wird eingegangen, ebenso wie auf die auftretenden inneren Spannungen in den Kieselglasanteilen.

Anschließend werden einige Anwendungsbeispiele für die Lötverbindung gezeigt und zusammenfassend die im allgemeinen bekannten Kieselglas-Metallverbindungen kurz besprochen.

Direct vitreous silica-metal sealing by soldering with an active metal — The present state of the technique

A process for soldering vitreous silica to Kovar (54 % Fe, 28 % Ni, 18 % Co) is described. The sealing material a 28 % Ag, 72 % Cu alloy mixed with 8 % Ti as active metal. The sealing temperature is about 850 °C and the high affinity of Ti for SiO₂ gives wetting of the glass whilst the Ag-Cu alloy combines with the Kovar. Windows of fused silica up to 60 mm diameter and silica tubes up to 25 mm internal dia-

meter have already been successfully sealed to Kovar bodies by this technique.

The gas tightness of the seals and the stresses in the silica parts are considered.

Examples of uses for such seals are described and the generally known methods of sealing silica to metals summarized.

Scellement direct de la silice vitreuse à un métal par soudage à l'aide d'un métal actif. Etat actuel de la technique

On décrit le procédé de soudage mis en œuvre pour le scellement de la silice vitreuse à des éléments en Kovar (Fe 54 %, Ni 28 %, Co 18 %). Un mélange de 8 % de titane joue le rôle de métal actif et un alliage Ag-Cu (28 %, 72 %) est utilisé comme matériau de soudage. La température de fusion de cette soudure se situe aux alentours de 850 °C. L'affinité élevée du titane vis-à-vis de SiO₂ contribue à mouiller le verre tandis que l'alliage Cu-Ag permet le scellement aux éléments en Kovar.

On a pu, jusqu'à présent, souder à l'aide de ce procédé des hublots de la silice vitreuse d'un diamètre extérieur maximal de 60 mm, de même que des tubes de la silice vitreuse d'un diamètre intérieur pouvant atteindre 25 mm, à des boîtiers en Kovar.

On étudie l'étanchéité de ces scellements et les tensions internes qui apparaissent dans les éléments de la silice vitreuse.

On fournit enfin quelques exemples d'application et on discute brièvement les soudures silice-métaux généralement connues.

Fenster und Rohre aus Kieselglas werden im physikalischen Apparatebau und bei anderen speziellen Anwendungen eingesetzt, z. B. bei Strahlungsmessungen oder bei Temperaturen über 400 °C. Kieselglas kann einerseits verwendet werden im Bereich von 1500 bis 45000 Å, wobei zwischen 2000 und 12000 Å die Absorption vernachlässigbar gering ist. Andererseits kann es wegen seiner guten Wärmebeständigkeit bis zu Temperaturen von 1200 °C verwendet werden [1].

Eine direkte Verbindung zwischen Kieselglas und Metall wurde früher folgendermaßen erreicht: Von Kieselglas ausgehend wurden sieben verschiedene Übergangsgläser geschmolzen, wobei das letzte „Kovarglas“ direkt am Kovar angeschmolzen wurde (Fe-Ni-Co-Legierung). Auf diese Weise ließen sich die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten überbrücken.

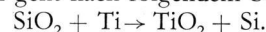
Wegen der sehr unterschiedlichen Wärmedehnungen ist der Einsatz von Gummidichtungen oder auch der bekannten dünnen Metaldichtungen [2] zwischen Glas und Kovar nicht möglich, sobald eine Temperaturänderung von mehreren Graden Celsius zu erwarten ist.

Im folgenden wird eine Methode beschrieben, nach der sich eine vakuumdichte, temperaturfeste und direkte Verbindung von Kieselglas- und Kovarteilen herstellen läßt. Kovar ist eine Legierung aus (in %): 54 Fe, 28 Ni, 18 Co und 0,4 Mn, die auch unter dem Namen Vacon 10 bekannt ist.

Zunächst wird die Methode allgemein erläutert, sodann wird der praktische Arbeitsvorgang zur Verbindung von Platten und Rohrteilen beschrieben. Zum Schluß werden einige Anwendungsbeispiele gezeigt und die hierbei gewonnenen Versuchsergebnisse mitgeteilt.

1. Grundlagen der Methode

Die Methode verwendet eine Lötung zwischen Kieselglas und Kovar mit Hilfe eines aktiven Metalls. Es ist bekannt, daß die Metalle der Gruppe IV des Periodischen Systems, also Zirkonium, Titan, Hafnium eine große Affinität zu Oxiden haben. Unter diesen drei Metallen wurde Titan wegen seiner relativ niedrigen eutektischen Schmelzpunkte mit Silber und Kupfer ausgewählt. Die Benetzung des Kieselglases beim Lötvorgang mit Titan geht nach folgendem Schema vor sich:



Der Lötendraht selbst ist ein handelsüblicher Mantelendraht. Um die Titanseele, die 8 % des Gesamtgewichts ausmacht, liegt eine Ummantelung aus einer Silber-Kupfer-Legierung (72 % Ag und 28 % Cu) mit eutektischer Schmelztemperatur bei 780 °C. Die Schmelztemperatur des Lötendrahtes liegt bei ungefähr 850 °C.

Beim Auskühlen der Lötung ergibt sich eine Druckverbindung, wobei im Kieselglas Vorspannungen entstehen. Es kommt nun darauf an, Risse im Glas infolge dieser Spannungen zu vermeiden. Um die Schub-

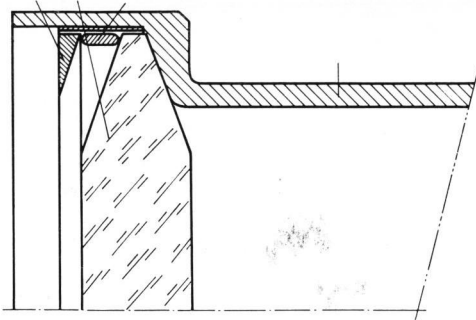


Bild 1. Anordnung vor dem Lötten (Fenster).

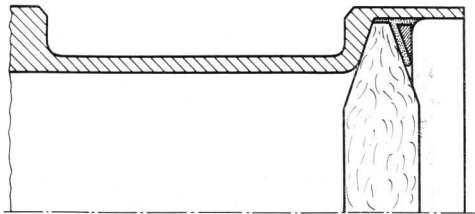


Bild 2. Verbindung nach dem Lötten (Fenster).

spannungen gering zu halten, werden deshalb die Anschlußränder der Glasteile, die in Verbindung mit dem Lötmaterial kommen, mit einem Winkel von 20 bis 25° angefertigt und geschliffen. Die Schwierigkeiten der Verbindungen liegen in folgenden Punkten:

1. Für das Lötten müssen das Kieselglas oder mindestens die äußeren Lötänder auch auf Löttemperatur gebracht werden.

2. Die Ausdehnung des Kovarteiles ist während der Lötung selbst größer als die des Glases, so daß unter Umständen bei 850 °C ein relativ großer Spalt entsteht. Dieser Spalt füllt sich mit Lötmaterial; da das Lötmaterial einen größeren Ausdehnungskoeffizienten hat als Kovar, ergibt sich eine Druckverbindung. Die entsprechenden Spannungen im Glas hängen von der Breite des genannten Spaltes ab. Der Spalt muß also so gewählt werden, daß Brüche des Glases vermieden werden.

Der Wärmeausdehnungskoeffizient von Kieselglas beträgt zwischen 20 und 900 °C $5,56 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ und zwischen 20 und 400 °C $6,35 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Der Wärmeausdehnungskoeffizient von Kovar liegt zwischen 20 und 900 °C bei $10,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ und zwischen 20 und 400 °C bei $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Eine schematische Zusammenstellung der einzelnen Teile einer Lötverbindung vor und nach dem Lötvorgang ist in den Bildern 1 und 2 dargestellt. Es handelt sich hierbei um den Einbau eines Glasfensters in ein Kovarrohr. Die Bilder 3a und 3b zeigen vergrößerte Aufnahmen von einem Querschnitt durch eine derartige Lötstelle: Man sieht deutlich die Benetzung des Kieselglases durch einen Titanfilm, während das Kovar mit dem Ag-Cu-Eutektikum überzogen ist.

2. Arbeitsvorgang

Es werden immer zwei Löttringe verwendet, wie Bild 4 zeigt. Der erste ist 0,09 mm dick und liegt über dem äußeren Rand der Glasscheibe, der zweite ist 0,4 mm dick und wird von der Seite gegen die Glasscheibe gedrückt. Diese Ringe werden aus dem handels-

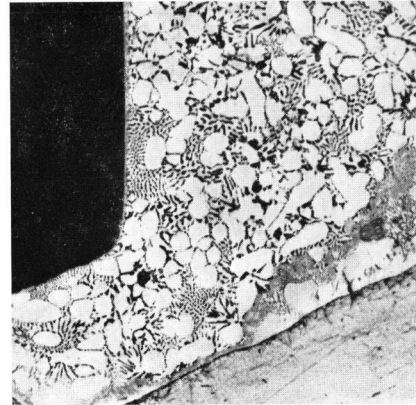


Bild 3a. Vergrößerter Ausschnitt aus einem Querschnitt durch die Lötung.

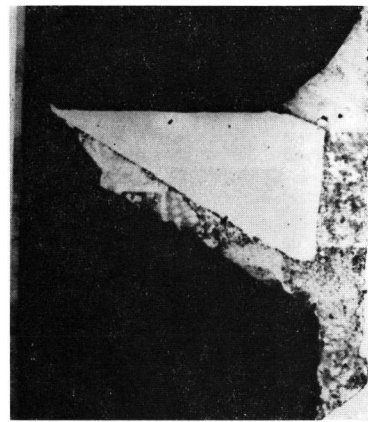


Bild 3b. Vergrößerter Querschnitt durch die Lötung.

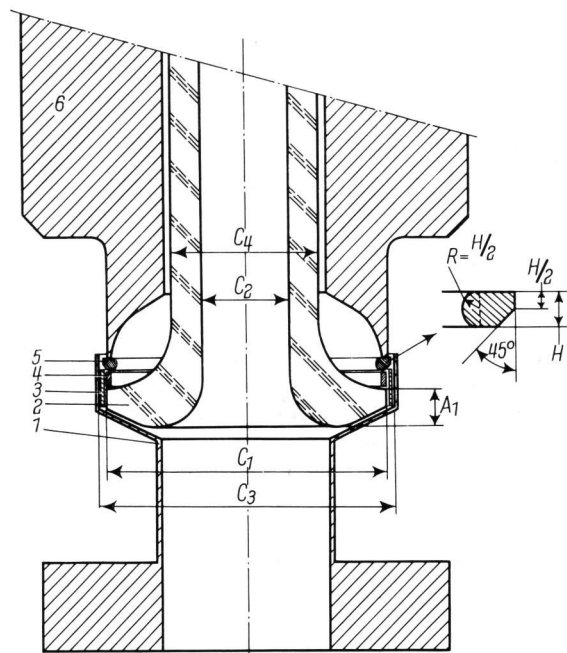


Bild 4. Anordnung vor dem Lötten einer Rohrverbindung.

- | | |
|-------------------|--------------------------------|
| 1 = Kovargehäuse, | 4 = 2. Löttring, Dicke 0,4 mm, |
| 2 = Kieselglas, | 5 = konischer Kovarring, |
| 3 = 1. Löttring, | 6 = Gewicht, entsprechend dem |
| Dicke 0,09 mm, | Außendurchmesser C_1 . |

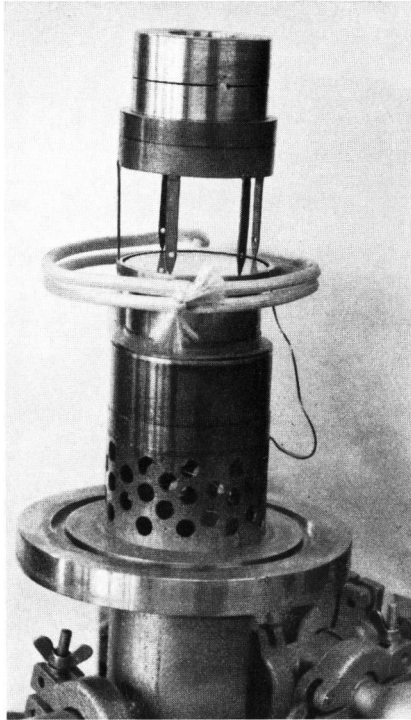


Bild 5. Eine große Linse auf dem Lötstand.

üblichen Manteldraht von 0,8 mm Ausgangsdurchmesser hergestellt. Von außen wird ein konischer Ring aus Kovar angelegt, um die mechanische Festigkeit der Verbindung zu erhöhen. Dieser Ring hat abgerundete Ecken, um Brüche zu vermeiden. Das im Bild erkennbare Gewicht hat die Aufgabe, den Oberflächenspannungen des Lötmaterials entgegenzuwirken, um es in den Spalt zu drücken. Die Kapillarkraft allein würde hierfür bei dem relativ großen Spalt nicht ausreichen. Die Aufheizung wird unter einem Vakuum von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr langsam vorgenommen, wobei man die Temperatur mit einem Thermoelement an der Außenseite des Kovargehäuses kontrolliert. Für die Heizung wird eine Hochfrequenz-Induktionsspule verwendet, soweit der Außendurchmesser C_3 der Kieselglasteile etwa 15 mm nicht überschreitet. Bei größeren Teilen kann man neben der Induktionsspule auch ein System von Infrarotlampen einsetzen. Hierbei werden sechs Lampen von je 250 Watt mit elliptischen Reflektoren aufgestellt, die die Heizstrahlung auf das Lötteil konzentrieren. Das Aufheizen mit Infrarotstrahlung hat den Vorteil, durch vielfache Reflexion auch das Kieselglasteil selbst zu erwärmen. Tatsächlich würde eine Erwärmung über das Kovargehäuse allein bei größeren Teilen nicht ausreichen, um den Glasrand auf die benötigte Temperatur von 850°C zu bringen. Durch die Lampen allein kann das Glas schon auf 650°C erwärmt werden. Das Vakuum fällt während der Lötung bis auf Werte von 10^{-4} Torr ab. Für die Aufheizung werden ungefähr 30 min benötigt; die maximale Temperatur wird ungefähr 10 min eingehalten, und dann schließt sich eine langsame Abkühlung von etwa 3 h an. Die Abkühlung wird kontrolliert durch wechselnde Lampen- und Induktionsheizung. Eine Anordnung zur Lötung einer großen Linse ist in Bild 5 gezeigt; in Bild 6 sind die Lampen zusätzlich zu sehen.

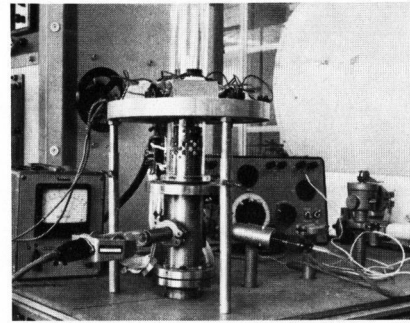


Bild 6. Aufstellung der Lampen.

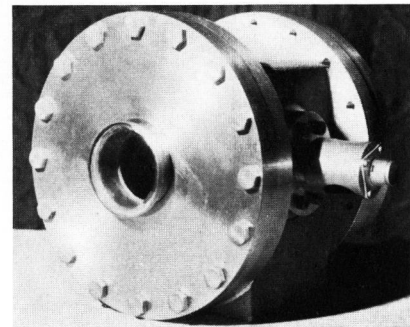


Bild 7. Einbau einer Linse.

3. Prüfungen, Anwendungen und Ergebnisse

Etwa 50 Kieselglasfenster mit Außendurchmessern von 15 mm sind nach dieser Methode verlötet worden. Hiervon ergaben 40 Verbindungen ein Leck von weniger als 10^{-9} atm cm^3/s unter Heliumatmosphäre bei 20°C und einem Außendruck von 26 bar. Bei den restlichen Lötungen wurden Lecks in der Größenordnung zwischen 10^{-8} und $5 \cdot 10^{-6}$ atm cm^3/s festgestellt, nur zwei waren unbrauchbar. Einige der Fenster wurden nach einer Aufheizung auf 450°C getestet und wiesen keine Änderungen der Leckdichtheit auf. Eine Prüfung während des Aufheizvorganges bis 400°C ergab ebenfalls die gleichen guten Ergebnisse für die Dichtheit. Verschiedene Fenster wurden in Hochvakuumssysteme eingebaut und zeigten auch nach vielfachem Ausheizen gute Ergebnisse. Fenster dieser Abmessung waren in einem von den Autoren entwickelten Spektroskop eingebaut, das für die kontinuierliche Messung der Ultraviolett-Absorption organischer Dämpfe bei 450°C verwendet wurde [7]. Sechs solcher Fenster waren 3 Jahre lang im Arbeitseinsatz und wurden wöchentlich 2- bis 3mal aufgeheizt und abgekühlt zwischen 20 und 450°C in der Zeitspanne von 40 min.

Weiter wurden 12 Fenster mit einem Außendurchmesser von 64 mm hergestellt. Hierbei variierte die Leckanzeige zwischen 10^{-8} und 10^{-6} atm cm^3/s bei einer Temperatur von 20°C . Diese Werte blieben auch nach Aufheizen auf 450°C erhalten. Diese Fenster wurden gebaut, um in ein Gerät zur Untersuchung der fotoelektrischen Eigenschaften dünner Schichten von Cs_3Sb in einem Temperaturbereich von 90 bis 300°K eingesetzt zu werden (Bild 7) [8].

Schließlich wurde eine Verbindung zwischen Kieselglasrohr und Kovarrohr hergestellt. Hierbei wurde an

das Glasrohr ein Wulst angebracht, um die auftretenden Kräfte aufzunehmen. Dieser Wulst läuft mit einem Winkel von 25° konisch aus und hat abgerundete Übergänge zum Rohr (Bild 4). Bei Vorversuchen wurden Glasrohre mit einem Innendurchmesser von 8 mm und einem Wulstaußendurchmesser von 25 mm getestet. Von drei Ausführungen waren zwei leckdicht. Anschließend wurde ein kompletter Versuchskanal aus Kieselglasrohr angefertigt, dessen Innendurchmesser 20 mm, dessen Wulstaußendurchmesser 34 mm und dessen Länge 180 mm betragen (Bild 8). Dieser Kanal wurde in einen Natriumkreislauf mit Arbeitstemperaturen von 500 bis 550°C eingebaut. In diesem Kreislauf werden Modelle von Reaktorbrennelementen in ein Natriumbad getaucht und anschließend in den Glaskanal gebracht, wo die Benetzung und Verdampfung des Natriums an der Brennelementoberfläche beobachtet werden kann. Die Anlage muß unter einer äußerst reinen Argonatmosphäre (10 ppm Sauerstoff) arbeiten, damit das Natrium ohne Oxydation verdampfen kann. Dieses Gas strömt mit hoher Geschwindigkeit von etwa 30 m/s und mit einer Temperatur von 550°C durch den Kanal. Bisher hat der Versuchskanal zufriedenstellend gearbeitet [9].

In früheren Veröffentlichungen [4] wurden Handformeln angegeben, um entsprechend den auftretenden Kräften in verlöteten Kieselglasrohren Wulstabmessungen, Wanddicken für Glas und Metallgehäuse zu bestimmen.

Bei Glasfenstern ergeben sich entsprechend der geometrischen Anordnung durch die Lötung nur Druckspannungen, da das Lötmaterial bei eventuellen Unrundheiten des Fensters ausgleichend wirkt. Druckspannungen im Glas bilden wegen der hohen Druckfestigkeit (200 kp/mm^2) dieses Materials keine Gefahr.

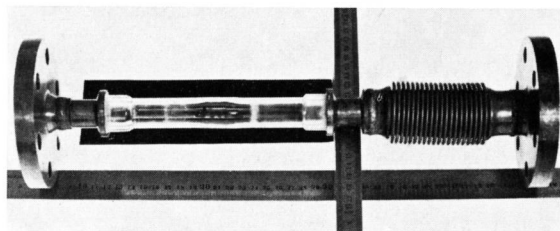


Bild 8. Versuchskanal aus Kieselglas.

4. Derzeit bekannte Kieselglas-Metallverbindungen

Es sind nur wenige Methoden für Kieselglas-Metallverbindungen bekannt, die sich bis auf 500°C aufheizen lassen. So wird z. B. bei der Methode von ARMAND und LAPUJOLADE [10] in einer ersten Phase das Glasfenster in ein Titanrohr eingeschrumpft und auf diese Weise vorgespannt. Anschließend wird in einer zweiten Phase die Leckdichtheit durch Verlöten hergestellt. Im Prinzip läßt sich diese Methode mit der hier vorgestellten vergleichen, jedoch arbeitet sie in zwei Stufen, und durch das Einschrumpfen wird das Kieselglas stark beansprucht.

5. Zusammenfassung

Die hier vorgestellte Verbindungsmethode hat gute Ergebnisse gebracht bei verschiedenen Anwendungen zum Einbau von Kieselglasfenstern und -rohren. Über das Verfahren wurden zwei Patente von Euratom angemeldet. Eine französische Firma ist der erste Lizenznehmer und hat diese Verbindungen bereits auf den Markt gebracht.

Die Autoren sind den Herren G. BARATTI und L. BONOMI zu Dank verpflichtet für ihre Mithilfe bei der Entwicklung und Prüfung des Verfahrens.

6. Literatur

- [1] Quartz and Silice: Technical leaflet S 1 A.
- [2] COMSA, G., MARIN, G. und SIMONESCU, C.: Ultra-thin gaskets for ultrahigh vacuum. Journées du vide, Paris, 20 - 23 mai 1969. S. 27 - 32.
- [3] KLEIN, K. und VERHEYDEN, L.: A bakeable quartz-metal sealed window. *J. sci. Instrum.* **44**(1967) S. 174 - 176.
- [4] VERHEYDEN, L., KLEIN, K. und KIND, H.: A bakeable and direct joint between a fused quartz tube and a metal tube. *J. sci. Instrum. (J. Physics E) Ser. 2* **1** (1968) S. 145 - 147.
- [5] ADAMS, O., KLEIN, K. und VERHEYDEN, L.: A bakeable quartz-metal sealed window. *J. sci. Instrum.* **44** (1967) S. 1059.
- [6] LAPUJOLADE, J.: Brasure sous vide des métaux. *Le Vide* (1961) S. 207 - 227.
- [7] VERHEYDEN, L. und KLEIN, K.: Mesures en continu de concentrations de vapeur d'organique dans un gaz porteur. *Mesucora*, Paris, 17 - 21 avril 1967. 20 A/6, S. 1 - 18.
- [8] MUNARI, G. M. DE, MAMBRIANI, G. und GIUSIANO, F.: Apparecchiature per lo studio delle proprietà fotoelettriche di strati sottili nell'intervallo di temperatura $90^\circ\text{K} \dots 300^\circ\text{K}$. Bericht aus dem Istituto di Fisica, Università di Parma.
- [9] DIEVOET, J. VAN, MICHEL, A. und LANCKMAN, R.: Sodium evaporation in an argon flow. *Internat. Conference on Sodium Technology* 1968.
- [10] ARMAND, G. und LAPUJOLADE, J.: Liaisons quartz métal étuvables. *Le Vide* (1963) S. 318 - 321. 71-0036