

## DE MECHANISCHE EN CHEMISCHE ASPEKTEN VAN GLASVERBINDINGEN DEEL II

Marcus P. Borom

Metallurgy en Ceramics Laboratory General Electric Co., Schenectady, N.Y.

*De chemische aspecten van het lassen. Dit artikel is het vervolg van het twee-delig artikel waarvan het eerste deel vorige maand is verschenen. Het eerste deel behandelde de mechanische aspecten van glasverbindingen.*

## 1. Glas-laslassen

Het vormen van een chemische binding in een glas kan het beste worden gedefinieerd als de ontwikkeling van aantrekkingskrachten van de eerste orde in de laszone die gelijkwaardig zijn aan de aantrekkingskrachten tussen de atomen in een materiaal, dat slechts uit één fase bestaat. De vorming van een chemische hechting in een glas-glas is goed te begrijpen. Glazen zijn gewoonlijk wederzijds in elkaar oplosbaar en vormen een metastabiele vloeistofstructuur van variërende samenstelling in de omgeving van de verbinding wanneer ze aan elkaar worden gezet.

Een typisch concentratieverloop in een glas-glasverbinding is voorgesteld in Fig. 6(a) als een geleidelijk veranderende concentratie van  $\text{SiO}_2$ . De andere componenten in de twee glazen zullen ook geleidelijk over de lasplaats in concentratie verlopen, waardoor een bindingsovergang wordt gevormd van het ene naar het andere samenstellende deel van de las. De uitzettingseigenschappen van glazen over een gebied van volledige mengbaarheid veranderen ook geleidelijk met de samenstelling. De wederzijdse diffusie van twee glazen in elkaar ter plaatse van de las veroorzaakt daardoor eerder een geleidelijke verandering in contractie-verschillen dan een spronggewijze verandering en draagt er toe bij de permanente thermische spanningen gelijkelyk te verdelen over een eindige hoeveelheid materiaal.

## 2. Kwarts aan glas

Een uitzondering op de formatie van een geleidelijk veranderende samenstelling over een glas-glasverbinding wordt aangetroffen bij kwartsglas. De glasinstrumentmaker moet zich er doorlopend van bewust zijn dat zijn uitgangsmateriaal thermodynamisch instabiel is. Onder de juiste condities van tijd en temperatuur zal het glas overgaan in een stabiele kristallijne vaste stof. De kristallisatie of het ontglazingsproces begint – behoudens in bepaalde gevallen, die later zullen worden besproken – aan het oppervlak van het glas en schrijft als een kristallisatiefront voort naar het inwendige van het glas. Men heeft onlangs waargenomen, dat de aanwezigheid van zelfs kleine hoeveelheden alkali-ionen in een glas, dat aan kwartsglas moet worden gelast, de omzetting van kwartsglas in de kristallijne fase, cristobaliet, in de laszone inleedt. (Ref. 22, 23, 24).

De snelheid van de vorming van cristobaliet uit kwartsglas is groter dan de snelheid van oplossing door het aan te lassen glas, dat alkali-ionen bevat. Ten gevolge hiervan zal zich steeds een aantoonbare laag cristobaliet bevinden tussen het alkalihoudende glas en het kwartsglas. Het concentratieverloop in een verbinding tussen een kwartsglas en een natriumhoudend glas werd onderzocht met een elektronenmicroscop en vertoonde een spronggewijze verandering zoals bij de reactie tussen een glas in de vloeistoffase en het stabiele kristallijne oxyde<sup>25</sup>. De span-

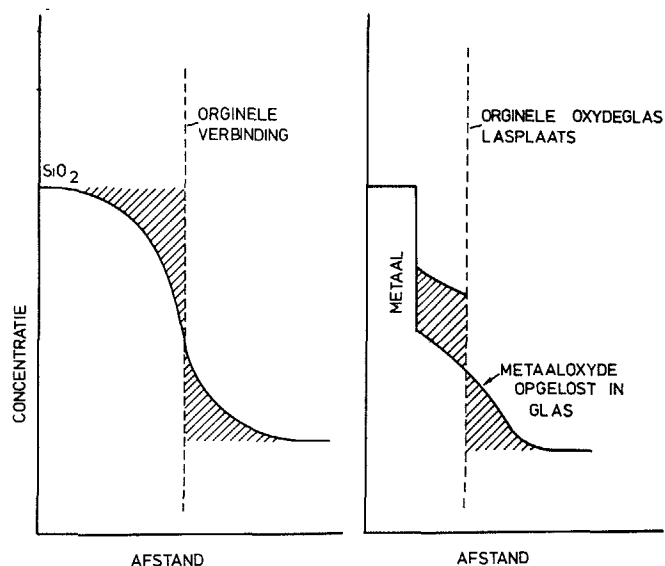


Fig. 6 – schematische voorstelling van het concentratieverloop zoals dat algemeen wordt aangetroffen bij het maken van een glas-glasverbinding – (a) aan de linker zijde – waarbij glazen van een verschillende samenstelling worden gebruikt, en (b) een glas-metaalverbinding, met gebruikmaking van een vooraf geoxydeerd stuk metaal. De gearceerde gebieden geven het materiaal aan, dat wordt verplaatst door diffusie gedurende de lasbewerking.

ningsverdeling in een kwartsglas-glasverbinding zal daardoor scherper verlopen in de laszone dan die in vele andere aangepaste glas-glasverbinding dan ook. Bovendien ondergaat cristobaliet een polymorfe omzetting van de hoge naar de lage vorm hetgeen gepaard gaat met een grote volumevermindering. De polymorfe omzetting kan de las stuk maken als de kristallijne laag voldoende dik aangroeit.

## 3. Kristallijne keramiek aan glas

De vorming van de hechting tussen glas en kristallijn keramisch materiaal, zoals aluminiumoxyde of mulliet, laat zich ook gemakkelijk beschrijven. Als een glas wordt verhit in contact met een kristallijn keramisch materiaal zullen er chemische reacties optreden met het doel de vrije energie van het systeem te verlagen. De twee delen die worden aaneengelast kunnen worden

beschouwd als samenstellingen in een fazediagram, zoals in het ternaire diagram van Fig. 7 voor de reactie tussen kristallijn FeO en gesmolten  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Natriumdisilikaat ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) is een glasvormend materiaal. Als de twee delen aanvankelijk niet bestaan uit in evenwicht zijnde fasen zullen er chemische reacties optreden om evenwichtssamenstellingen te vormen op de lasplaats. Een samenstellingsverloop zal worden gevormd in beide fasen, hoewel zij misschien niet aantoonbaar zijn in de kristallijne fase ten gevolge van de lage graad van oplosbaarheid van de samenstellende delen van het gesmolten materiaal in de kristallijne fase. Het verloop van de samenstellingen kan worden uitgezet in het fazediagram langs een lijn zoals getoond in Fig. 7.

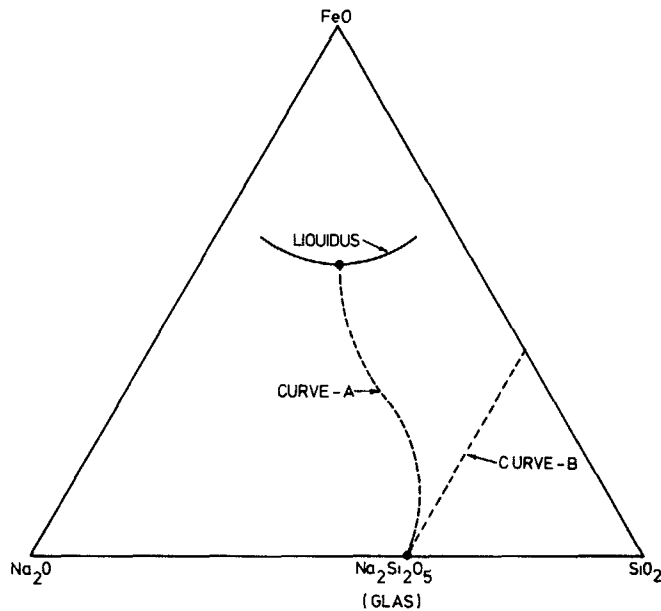


Fig. 7 – Schematische isotherme doorsnede van het FeO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O fazediagram dat mogelijke reaktiewegen aangeeft. Kurve (A) wordt veroorzaakt door de oplossing van een laag ijzeroxyde. Kurve (B) door de direkte interactie tussen glas en een zuiver ijzersubstraat. De vloeistoffkromme is de vloeistoffasegrens bij de reaktietemperatuur.

Als er een reactie plaatsvindt tussen het glas en het keramische materiaal in het onderkoelde-vloeistof-gebied van het glas, zoals dat in de praktijk meestal het geval is, moet men overgaan tot een diagram voor de metastabiele fasen om het verloop van de samenstellingen te kunnen voorspellen. Slechts enkele diagrammen voor de metastabiele fasen van glasvormende systemen zijn bepaald (bijv. het  $\text{Na}_2\text{O-Si}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ -systeem)<sup>26</sup>. In eerste benadering kan echter de lasvlak-samenstelling in het gebied van de onderkoelde vloeistof worden bepaald door een metastabiele extrapolatie van het liquidus oppervlak van de kristallijne vaste stof. De metastabiele uitbreiding van dit vloeistofoppervlak wordt schematisch getoond voor een binair systeem in Fig. 8.

Komplikaties in de mikrostructuur kunnen optreden indien de reactie- en diffusieprocessen samenstellingen opleveren die bij lagere temperaturen noch als glazen noch als onderkoelde vloeistoffen metastabiel kunnen worden gehandhaafd. Het gebruikelijke resultaat is de vorming van een multifazengebied, bestaande uit kristallieten, ingebed in het glas, dat direkt tegen het kristallijne keramiek aanligt. Een juiste interpretatie van de mikrostructuur van een glas-keramiekverbinding vergt daarom niet alleen kennis van fazediagrammen, maar ook kennis van de kinetische onderlinge betrekkingen, verbonden met de metastabiliteit van een glasstructuur.

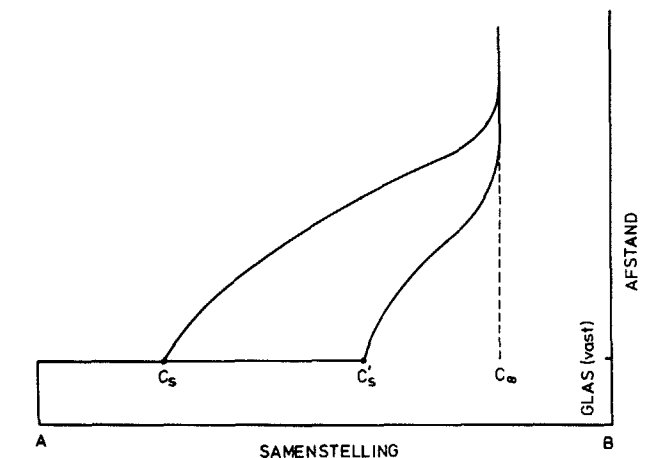
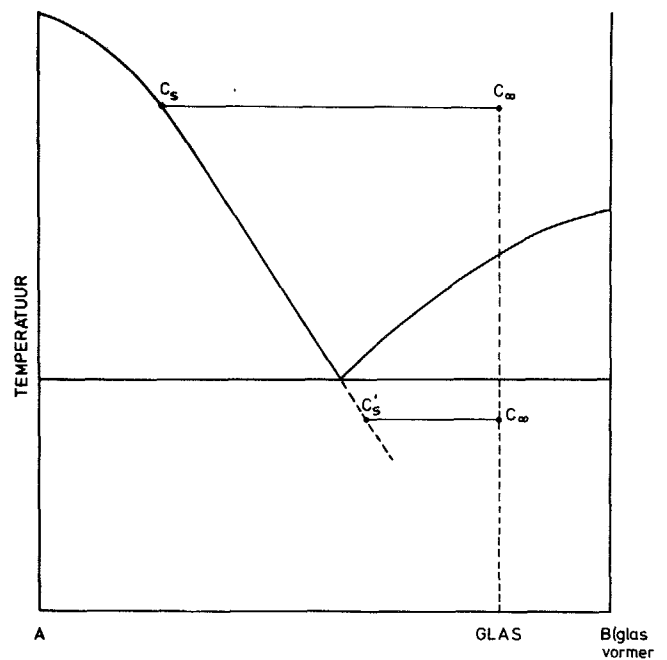


Fig. 8 – Schematisch fazediagram en diffusieverloop, dat de oplossing van een vast kristallijn materiaal (A) aangeeft door een glas in de vloeistoffase (samenstelling lasgebied C<sub>s</sub>) en de onderkoelde vloeistoftoestand (samenstelling C'<sub>s</sub>). De samenstelling van het glas in de lasplaats, dat zich in de vloeistoffase bevindt, is in eerste benadering bepaald door een metastabiele uitbreiding van de vloeistoffkromme van de vaste stof.

De ontwikkeling van een binding in een glas-glas- en glas-keramiekverbinding kan worden beschreven – zelfs met de komplikatie van ontglazing van het glas – als de vorming van een overgangsstructuur in een eindige hoeveelheid materiaal. De gradatie in de structuur kan een sprongsgewijze verandering in samenstelling inhouden, zoals getoond in Fig. 8, maar er is altijd een geleidelijke verandering in de chemische potentiaal of chemische activiteit van elk der componenten van het ene samen-

stellende deel naar het andere. Het resultaat is een vloeiende overgang in chemische binding van één deel naar het andere waarbij slechts covalente en/of ionenbindingen in het spel zijn. Enkele mechanische moeilijkheden kunnen optreden ter plaatse van de las van een glas-keramiekverbinding waar een sprongsgewijze overgang bestaat zowel in de samenstelling als in de structuur van het gehele materiaal. De structuren op de lasplaats zullen trachten de best aangepaste kristallaag te vormen teneinde de mechanische spanning in het systeem zo klein mogelijk te maken. Als men zou trachten twee kristallijne fasen aaneen te lassen zou de mate van aanpassing van de kristallagen beperkt zijn en worden bepaald door de vast aanwezige kristalroosters van de twee fasen. Waar echter sprake is van een glas kan een grotere mate van aanpassing worden bereikt door de bijkomende mate van vrijheid, mogelijk door de structurele herschikkingen in het glas zelf.

4. Glas aan metaal

De ontwikkeling van hechting tussen een glas en een metaal is ingewikkelder en is minder volledig bekend. Zowel uit praktische ervaring als uit wetenschappelijk onderzoek is echter gebleken, dat voor er sprake is van hechting bevochtiging van het metaal door het glas moet plaatsvinden.

Bevochtiging kan worden beschreven onder verwijzing naar Fig. 9 waarin de contactshoek  $\ominus$  is aangegeven voor een vloeistofdruppel op het oppervlak van een vaste stof voor het geval van 'bevochtiging' ( $\ominus < 90^\circ$ ) en van 'niet-bevochtiging' ( $\ominus > 90^\circ$ ). De vektoren geven de oppervlaktespanningen of de oppervlakte vrije energieën aan op de raakvlakken vast-vloeibaar ( $\gamma_1$ ), vaste stof-gas ( $\gamma^g$ ) en vloeistof-gas ( $\gamma_g$ ). Elke vektor stelt de kracht voor die tracht het bezette oppervlak zo klein mogelijk te maken. De configuratie van de druppel is het resultaat van het evenwicht tussen deze krachten volgens de vergelijking van Young:  $s\gamma_g = s\gamma_1 + \gamma_g \cos \ominus$ .<sup>3</sup>

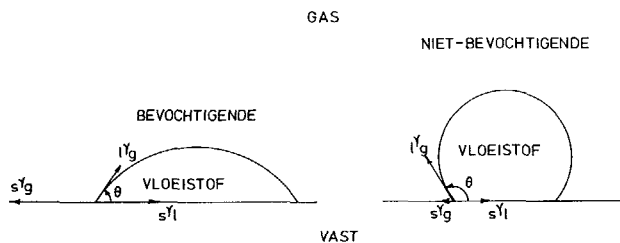


Fig. 9 – Configuratie van vloeistofdruppels aan het oppervlak van vaste stoffen ten gevolge van bevochtigende en niet-bevochtigende kondities. De oppervlaktespanningen en de bijbehorende kontakthoeken worden voor elk geval aangegeven.

De oppervlaktespanning of oppervlakte-vrije energie van een materiaal komt voort uit het feit, dat de atomen aan een vrij oppervlak niet volledig gekoördineerd zijn en ten gevolge daarvan trachten zich terug te trekken in de richting van de hoofdmassa in een poging om te voldoen aan hun koördinatiebehoefte. Als een druppel van een vloeistof met een lage oppervlaktespanning (glas 0,3 tot 0,6 J/m<sup>2</sup>) wordt aangebracht op een oppervlakte met grotere oppervlaktespanning (metalen 1,0 tot 1,2 J/m<sup>2</sup>) treedt er in het algemeen een wederzijdse afscherming van de atomen aan het vaste stof-vloeistof raakvlak op, die een verlaging van de oppervlakte-vrije energie en een kontakthoek voor ht glas van minder dan 90° ten gevolge heeft. Hoeveel kleiner dan 40° de kontakthoek is hangt af van de grootte van de afschermende wisselwerking van materialen op het grensvlak vaste-stof-vloeistof.

In het geval van gesmolten glas en vaste metalen is aangetoond, dat de bevochtiging van het metaal door het glas afhangt van de samenstelling van het glas, waarbij de mate van bevochtiging een maximum bereikt als het glas verzadigd geraakt met het lage valentie oxyde van het onderliggende metaal<sup>27</sup>. Ook goede bevochtigingsomstandigheden zijn in verband gebracht met een verbeterde hechting tussen het glas en het metaal.<sup>20, 29</sup> De exakte kwantitatieve betrekking tussen de sterkte van de las en de samenstelling van het glas kon tot nu toe niet worden bepaald.

Het is interessant hier te vermelden, dat er slechts twee praktische manieren zijn om een verzadigde glassamenstelling te bereiken aan het raakvlak glas-metaal: (1) omschrijving (receptuur) van een homogeen glas van een passende samenstelling, of (2) het vormen van een plaatselijke samenstelling in het raakvlak voortkomende uit het losmaken van het oxyde uit het onderliggende metaal. De samenstellingsweg van methode (2) is uitgezet als weg (a) in het ternaire fazediagram van Fig. 7.

Men zou ook de vraag kunnen stellen waarom directe uitwisselingsreacties van het oxydatie-reduktietype tussen het glas en het oxydevrije metaal geen liquidussamenstellingen op het raakvlak zouden kunnen opleveren. In antwoord daarop kan eenvoudig worden gesteld, dat de uitwisseling van kationen, samenhangende met een redox-reactie in het glasmetaal raakvlak leidt tot het ontstaan van een samenstellingsweg als de weg (b) van Fig. 7, die nooit de gewenste samenstelling ter plaatse van het raakvlak kan opleveren.

Methode (1) is vaak ongewenst doordat het kan leiden tot een verlies van vereiste eigenschappen in de glasmasa, zoals chemische resistentie, warmte-uitzetting, verwerkingspunt enz. Methode (2) heeft het nadeel een kinetisch proces te zijn dat het noodzakelijk maakt, dat de tijd-temperatuur-betrekkingen nauwkeurig worden beheerst.

Methode (2) wordt het meeste gebruikt bij de vervaardiging van glas-metaalverbindingen. Het proces van het losmaken van het oxyde uit het onderliggende metaal wordt beheerst door diffusie en is goed bekend.<sup>30</sup> De hoofdkenmerken van het concentratieverloop zijn aangegeven in Fig. 6(b). Als het oxyde is opgelost door het glas wordt de verzadigingsconcentratie aan het raakvlak onmiddellijk bereikt en wordt slechts zo lang in stand gehouden als er onopgelost oxyde aanwezig blijft. Het opgeloste oxyde wordt een integraal deel van de glasstructuur en beweegt zich van het raakvlak af door diffusie, hetgeen leidt tot het verloop, aangegeven in Fig. 6(b).

Wanneer de laatste hoeveelheid oxyde is opgelost zal de voortgaande diffusie de oxydekonzentratie in het glas ter plaatse van het raakvlak doen dalen tot waarden beneden de verzadigingsconcentratie. De kwaliteit van de hechting begint ook minder te worden. De meest wenselijke toestand is dat alle oxyde wordt opgelost en dat de verzadigde glassamenstelling in direct contact komt met het schone metaaloppervlak, zonder een tussenlaag van oxyde. De afwezigheid van een tussenliggende oxyde-laag vermindert de problemen van aanpassing van de kristallagen, die zou bestaan tussen de twee kristallijne materialen, te weten substraat en oxyde. Als het oxyde echter sterk hecht aan het basismetaleel, zoals het geval is bij sommige chroom-ijzerlegeringen, zal de aanwezigheid van een restlaag van oxyde de las niet verzwakken. In het laatste geval zijn de voorwaarden voor het ontstaan van een goede verbinding minder kritisch en, in chemisch opzicht, behoren zij tot de categorie glas-keramiekverbindingen.

Speciale lastechnieken

A. Glaskeramiek-metaalverbindingen

Glaskeramiek is een materiaal, dat wordt gevormd als glas en dat wordt omgezet in een polykristallijn kermiek door een passende warmtebehandeling. De mate waarin de kristallisatie zich voortzet hangt zowel van de samenstelling als van de warmtebehandeling af. Kristallisatie van glaskeramiek verschilt in zoverre van de ontglazing van gewone glazen dat zich overal in het inwendige

van het materiaal kristallieten vormen en niet alleen aan het oppervlak. McMillan<sup>55</sup> aangetoond, dat in vele gevallen de omzetting van een glasachtig materiaal in een gedeeltelijk of geheel kristallijn glaskeramiek gepaard gaat met een verbetering van mechanische, elektrische en chemische eigenschappen. De mogelijkheid van het maken van een glaskermiek-metaalverbinding door een stuk metaal in een vorm in glas in te gieten en dit vervolgens om te zetten in glaskeramiek is aantrekkelijk vanuit een productie-oogpunt. Er treedt echter een bijkomende verwikkeling op door het feit, dat de uitzettingseigenschappen van het glaskeramiek en dat van het glas, waarvan werd uitgegaan, zelden dezelfde zijn.<sup>55</sup> Teneinde een goed aangepaste verbinding teweeg te brengen, moet het metaal zijn aangepast aan de thermische eigenschappen van het eindmateriaal, het glaskeramiek.

Er kunnen verbindingen worden gemaakt met glaskeramieken waarvan de thermische eigenschappen aanmerkelijk verschillen van die van het uitgangsglas door er voor te zorgen dat de las in de glastoestand nooit kouder wordt dan het punt waarbij thermische spanningen breuk zouden kunnen veroorzaken. Het is echter wenselijker om verbindingen te maken met glaskeramieken waarvan de thermische eigenschappen niet aanmerkelijk veranderen gedurende de warmtebehandeling, zodat de las op kamertemperatuur kan worden gebracht in zowel de glas- als de glaskeramische toestand.

**B. Lassen met gebruik van elektrostatische velden**

Gebruikelijke glas-metaalverbindingen worden tot stand gebracht bij temperaturen die hoger liggen dan het verwekingspunt van het glas. Er kunnen zich omstandigheden voordoen, waarbij het produkt het zou begeven als het zou worden blootgesteld aan de temperaturen die nodig zijn voor gangbare lasprocessen (bijv. bij de halfgeleidertechnologie). Wallis en Pomerantz<sup>56</sup> publiceerden in 1969 een techniek waarbij een las kan worden gevormd tussen een glas en een metaal bij temperaturen die aanzienlijk beneden het verwerkingspunt van het glas liggen. Het door Wallis en Pomerantz beschreven procédé wordt aangeduid als 'anodische hechting' of verbindingen met behulp van elektrische velden. Het proces houdt in het aanbrengen van een sterk elektrisch veld over de lasplaats bij de juiste lastemperatuur. Men vond dat elektrische polariteit belangrijk was voor het succes van de las en dat het glas daarbij kathode en het metaal anode moest zijn. Een verdere eis was, dat beide te lassen vlakken optisch vlak gemaakt dienden te worden. Ongelukkigerwijs wordt het procédé hierdoor beperkt tot eenvoudige geometrieën. De optische afwerking is noodzakelijk om een zo nauw mogelijke aansluiting tussen glas en metaal te bewerkstelligen ter voorkoming van een diëlektrische doorslag in de spleet als het sterke veld wordt aangelegd. Wallis en Pomerantz hebben het succes van hun lastechniek toegeschreven aan het zeer nauwe

onderlinge contact tussen de twee materialen door de sterke elektrostatische krachten, veroorzaakt door het aangelegde veld.

Borom<sup>57</sup> bestudeerde de elektrochemische processen, die optreden tijdens het lassen met een elektrisch veld en stelde het volgende mechanisme voor met betrekking tot de totstandkoming van de verbinding. Als combinatie wordt verhit, wordt het metaal geoxydeerd, door de zuurstof uit de lucht dan wel door ontleding van het glas aan de anode. De diëlektrische krachten van het veld drukken de spleet tussen het glas en het metaal dicht. De dunne oxydelaag wordt in oplossing genomen in een veel lager tempo dan bij het gebruikelijke lassen doordat de temperatuur lager is. Het opgeloste oxyde diffundeert ook veel langzamer weg uit het raakvlak. De langzamer werkende kinetische krachten verschaffen daarbij een verlengde tijdsduur voor de lasbewerking. Nadat alle oxyde is opgelost vindt door elektrochemische reacties overbrenging van metaalionen in het glas plaats die de hechtingsstructuur in het lasvlak onderhouden op een wijze, die vergelijkbaar is met de rol die hechtingsoxyden spelen bij het glazuren van porselein. De elektrode reacties die optreden gedurende de veldlasmethode van ijzer aan natriumdisilicaatglas zijn opgenomen in Tabel I<sup>57</sup>. Alhoewel de mechanismen van de veldlasmethode verschillen van die van de gebruikelijke glas-metaalverbindingen blijkt de chemie van beide procédés dezelfde te zijn.

**C. Inkapseling van halfgeleiderprodukten**

Bij halfgeleiders bestaan sterke elektrische lekvelen op de plaats waar P-N-overgangen het oppervlak snijden. Het inperken van deze lekvelen of passivering om de overgang is een van de problemen, die verbonden zijn aan de productie van vermogenshalfgeleiders. De noodzaak voor zulk een inperking klemt tmeer naar mate het vermogen toeneemt. De oplossing van het probleem wordt in de eerste plaats benaderd door het bedekken van de P-N-overgang met diverse materialen, silikonlak en -rubber inbegrepen. Bovendien worden de produkten verder beschermd tegen vocht en vuil door inkapseling in hermetisch afgesloten metalen omhulsels of kunststoffen. In vele gevallen betekent de inkapseling de grootste kostenfaktor van het produkt. De passivering van P-N-overgang door het direkt aanbrengen van een glasomhulsel vormt een potentiële verbetering van het rendement. Zowel de passivering als de complete inkapseling van het produkt met een glaslaag betekent een duidelijk kostenvoordeel. Bij slechts enkele produkten wordt tegenwoordig glas gebruikt voor deze tweeledige functie van passivering en inkapseling.

De grondprincipes van de glas-metaalverbindingen zijn ook van toepassing voor het aanbrengen van glas op sflicium halfgeleiders. Er treden echter verdere komplikaties op door beperkingen die voortvloeien uit de chemische aspecten van het produkt en de voorafgaande fazen van de productie.

Tabel I. Electrode reacties welke voorkomen tijdens de veldlasmethode van ijzer en natriumdisilicaat glas.

Voorkomende omstandigheden	Omgeving	Electronen-stroom	Ionen-stroom	Electrode Reacties	
				Anode	Kathode
slecht contact aan anode	vacuum of edelgas	over anode-opening	Na <sup>+</sup>	$O^{\cdot-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$	$2 Na^+ + 2e^- \rightarrow 2 Na^{\circ}$
anode opening gesloten	{ vacuum of edelgas lucht	over uitwendig circuit	Na <sup>+</sup>	$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^-$	$2 Na^+ + 2e^- \rightarrow 2 Na^{\circ}$
		over uitwendig circuit	Na <sup>+</sup>	$Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e^-$	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{\cdot-}$

De aanwezigheid van kleine hoeveelheden alkali-ionen in de nabijheid van een P-N-overgang veroorzaakt instabiliteit en kan leiden tot het stukgaan van het produkt<sup>58</sup>. Het glas dat wordt gekozen voor de passivering mag daarom geen 'vergiftigende' ionen of ionen met een hoge mobiliteit, zoals Na<sup>+</sup>, aan het siliciumoppervlak afgeven. Het glas moet ook bestand zijn tegen aantasting door en indringing van vocht.

De behandeling van siliciumchips voorafgaand aan de passivering met glas introduceert twee specifieke problemen bij de keuze van een passend glas. De siliciumchip ( $\alpha = 30 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) wordt vaak gelast aan molybdeen ( $\alpha = 55 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) of aan wolfram ( $\alpha = 44 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ , waardoor vereist wordt, dat de kontraktiecoëfficiënt van het passiverende glas zowel een relatief lage waarde heeft als ook het midden houdt tussen de uitzettingscoëfficiënten van beide verbonden metalen. Aluminium wordt gebruikt als een vloeimiddel tussen het silicium en de hittebestendige metalen. De eutektische temperatuur van aluminium-silicium van 577°C legt een verdere begrenzing op aan de keuze van de glazen.

De eigenschappen die gewenst zijn voor een passiveringsglas omvatten: een laag alkaligehalte, een lage kontraktiecoëfficiënt en een laag verwekingspunt of lage transformatietemperatuur. De combinatie van een lage kontraktiecoëfficiënt en een lage verwekingspunt is bijna tegennatuurlijk. Deze tegenpraak is te zien in Fig. 10 waarin ruwweg de beschikbare uitzettingscoëfficiënten van oxydegelzen zijn uitgezet als functie van de transformatietemperatuur van het glas en de verschillende families van glassamenstellingen. Fig. 10 geeft tevens de uitzettingsbereiken aan van een aantal metalen, gebruikt bij gangbare lassen. De grafische voorstelling werd door Anderson<sup>59</sup> opgebouwd met gegevens die voor Volfr<sup>13</sup> werden verzameld. Uit de grafiek kan worden opgemaakt, dat vloeimiddelen zoals PbO, die de transformatietemperatuur verlagen, de neiging hebben om de uitzettingscoëfficiënt te doen stijgen boven die van de hogere-temperatuur-glazen.

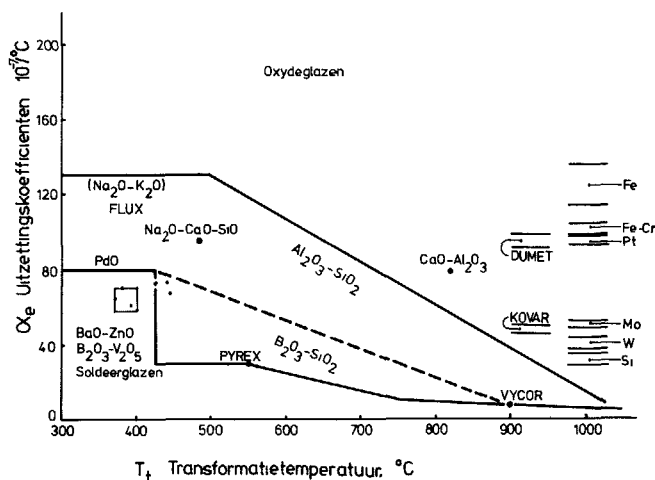


Fig. 10 - Overzicht van beschikbare uitzettingscoëfficiënten  $\alpha_e$  ten opzichte van de transformatietemperatuur van glas  $T_t$  voor verschillende glasfamilies.

Lood-borosilikaatglazen met uitzettingscoëfficiënten in het bereik van  $70 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  tot  $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  zijn gebruikt in dikten van mikrons voor de passivering, maar een betere aanpassing aan het silicium is noodzakelijk als men dickere deklagen voor de inkapseling nodig heeft. Veelbelovende glassamenstellingen voor inkapseling, die abnormale karakteristieken vertonen voor zowel lage uitzetting als een laag verwekingspunt, kunnen worden gevonden en de ternaire systemen van zink-borosilikaat<sup>61</sup>. De problemen die verbonden zijn met de inkapseling met glas en de passivering van halfgeleiderprodukten zijn nog niet opgelost en blijven een uitdaging voor de glastechnoloog.

Samenvatting.

De volgende punten met betrekking tot glasprocédé's zijn besproken:

1. Glas bezit door zijn viskeuze eigenschappen de structuur van een vloeistof met hoge temperatuur en wordt gekenmerkt door een glas-transformatiepunt.
  2. De tijds- en temperatuurafhankelijkheid van de viskositeit kan aanleiding geven tot het optreden van spanning in een glasprodukt van uniforme samenstelling.
  3. De viskositeit van het materiaal en het bestaan van een glas-transformatiepunt compliceert de thermische aanpassing van glazen met metalen, kristallijne keramieken en andere glazen en doet de behoefte ontstaan aan de term 'kontraktiecoëfficiënt'.
  4. Juiste metaal-oxydatieprocédé's zijn een eerste vereiste voor een succesvolle afwerking van een glas-metaalverbinding.
- Voor verdere informatie worden de volgende verwijzingen voorgesteld: Barr en Anhorn<sup>1</sup>, Partridge<sup>2</sup>, Kohl<sup>3</sup>, Hull en Berger<sup>12</sup>, Hull, Berger en Navias<sup>20</sup>, King, Tripp en Duckworth<sup>29</sup>, Borom, Longwell en Pask<sup>32</sup>.

Literatuurverwijzingen

(22) K. Schwerdtfeger. 'Dissolution of Solid Oxides in Oxide Melts. The Rate of Dissolution of Solid Silica in Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> and K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> Melts', *J. Phys. Chem.* 70 [7], 2131-2137 (1966).

(23) E. F. Riebling, 'Silicon Dioxide Dissolution in Molten Glass', *Bull. Am. Ceram. Soc.* 48 [8], 766-769 (1969).

(24) J. Hlavac and H. Nademlynska. 'Dissolution of Spherical Silica Particles in Molten Sodium Disilicate', *Glass Technol.* 10 [2], 54-58 (1969).

(25) M. P. Borom, unpublished data.

(26a) R. J. Charles and F. E. Wagstaff. 'Metastable Immiscibility in the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System', *J. Am. Ceram. Soc.* 51 [1], 16-20 (1968).

(26b) W. Haller, D. H. Blackburn, F. E. Wagstaff and R. J. Charles, 'Metastable Immiscibility Surface in the System Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>', *J. Am. Ceram. Soc.* 53 [1], 34-39 (1970).

(27) R. B. Adams and J. A. Pask, 'Fundamentals of Glass-to-Metal Bonding: VII. Wettability of Iron by Molten Sodium Silicate containing Iron Oxide', 44 [9], 430-433 (1961).

(28) J. A. Pask and R. M. Fulrath, 'Fundamentals of Glass-to-Metal Bonding: VIII. Nature of Wetting and Adherence', *J. Am. Ceram. Soc.* 45 [12], 592-596 (1962).

(29) B. W. King, H. P. Tripp, and W. H. Duckworth, 'Nature of Adherence of Porcelain Enamels to Metals', *J. Am. Ceram. Soc.* 42 [11], 504-525 (1959).

(30) M. P. Borom and J. A. Pask, 'Kinetics of Dissolution and Diffusion of the Oxides of Iron in Sodium Disilicate Glass', *J. Am. Ceram. Soc.* 51 [9], 490-498 (1968).

(31) M. P. Borom and J. A. Pask, 'Role of Adherence Oxides in the Development of Chemical Bonding at Glass-Metal Interfaces', *J. Am. Ceram. Soc.* 49 [1], 1-6 (1966).

(32) M. P. Borom, J. A. Longwell, and J. A. Pask, 'Reactions Between Metallic Iron and Cobalt Oxide-Bearing sodium Disilicate Glass', *J. Am. Ceram. Soc.* 50 [2], 61-66 (1967).

(33) R. D. Cooke, 'Effect of Furnace Atmosphere on the Firing of Enamel', *J. Am. Ceram. Soc.* 7 [4], 277-281 (1924).

(34) A. Konetschnigg, 'Bonding Between Iron and Adherence Oxides for White Ground Coats' (in German), *Emallewaren-Ind.* 6 [20] 159-160 (1929).

(35a) K. Kautz, 'Further Data on Enamel Adherence', *J. Am. Ceram. Soc.* 19 [4], 93-108 (1936).

(35b) K. Kautz, 'Effect of Iron-Surface Preparation Upon Enamel Adherence', *J. Am. Ceram. Soc.* 20 [9], 288-295 (1937).

(35c) K. Kautz, 'Chemical Determination of Metallic Particles and Oxides of Iron, Nickel, and Cobalt in Fired Ground Coats', *J. Am. Ceram. Soc.* 21 [9], 307-311 (1938).

(35d) K. Kautz, 'Random Experiments on Enamel Adherence, *ibid.*, pp. 303-307.

(35e) K. Kautz, 'Oxide Film Between Fired Ground-Coat Enamels and Iron', *J. Am. Ceram. Soc.* 22 [8], 247-250 (1939).

- (35f) K. Kautz, 'Function of Adherence Promoting Oxides in Ground-Coat Enamels', *ibid.*, pp. 250-255.
- (36) H. Lang, 'Practical Determinations of the Influence of the Firing Process on the Adherence of Ground-Coat Enamel', *Glashütte* 62 [17] 285-287 (1932).
- (36) W. C. Rueckel and R. M. King, 'Mechanics of Enamel Adherence: II. Effect of Composition and Firing Atmospheres on the Adherence of Ground-Coat Enamels', *J. Am. Ceram. Soc.* 14 [10], 782-788 (1931).
- (38) J. O. Lord, 'A Critical Analysis of Some Statements and Experiments on the Adherence of Sheet-Steel Ground Coats', *J. Am. Ceram. Soc.* 20 [4], 111-114 (1937).
- (39) E. E. Howe, 'Observations on the Adherence Phenomena of Sheet-Iron Ground Coats', *Better Enamelling* 9 [9], 13-29 (1938).
- (40) C. D. Clawson, 'A Study of Adherence of Ground Coats to Sheet Steel', *Ceram. Ind.* 13 [2], 164-166 (1929).
- (41) H. Schaarschuh, 'Adherence of Sheet-Iron Ground-Coat Enamel', *Glashütte* 63 [48], 811-819 (1933).
- (42a) A. Dietzel, 'The Explanation of the Bonding Problem in Sheet Steel Enamels' (in German), *Sprechsaal* 67 [18], 265 (1934) and 68 [1] (1935).
- (42b) A. Dietzel, 'Reactions and Bonding Between Glass and Metal During Firing' (in German), *Glastech. Ber.* 24 [11] (1951).
- (43) K. Schwartzwalder and R. M. King, 'Mechanics of Enamel Adherence: VI. Petrographic Metallographic and X-Ray Study of Enamel-Metal Contact Zones', *J. Am. Ceram. Soc.* 15 [9], 483-486 (1932).
- (44) R. M. King, 'Mechanics of Enamel Adherence: X. The Iron Oxide-Layer in Sheet-Steel Ground Coats', *J. Am. Ceram. Soc.* 17 [7], 215-219 (1934).
- (45) R. M. King, 'Mechanics of Enamel Adherence: XIV. (1) Role of Cobalt Oxide in Metal and Oxide Precipitation During Ground-Coat Firing Cycle and (2) Determination of Temperature and Time Intervals of Precipitation', *J. Am. Ceram. Soc.* 26 [2], 41-48 (1943).
- (46) R. M. King, 'Mechanics of Enamel Adherence: XIII. A Review of the Theoretical Explanations for Formation of Metal Particles in Cobalt Ground Coats and Some Pertinent Experiments', *J. Am. Ceram. Soc.* 20 [2], 53-55 (1937).
- (47) W. A. Deringer, 'Relation of Hydrogen to Adherence of Sheet-Steel Enamels', *J. Am. Ceram. Soc.* 26 [5], 151-159 (1943).
- (48) J. H. Healy and A. I. Andrews, 'The Cobalt-Reduction Theory for the Adherence of Sheet-Iron Ground Coats', *J. Am. Ceram. Soc.* 34 [7], 207-221 (1951).
- (49) M. Tashiro, 'Mechanism of Adherence of Enamel to Steel Surface: 'I', *J. Japan Ceram. Assoc.* 57 [637], 70-71 (1949); 'II', *ibid.*, [638], 86-88; 'III', *ibid.*, 57 [640], 124-125 (1949); 'IV', *ibid.* [641], 149-150 (1949); cf. *Ceram. Abstracts*, p. 3e (1951).
- (50) G. S. Douglas and J. M. Zander, 'X-Ray Diffraction Study of the Oxidation Characteristics of Mickle-Picked Sheet Iron as Related to Enamel Adherence', *J. Am. Ceram. Soc.* 34 [2], 52-59 (1951).
- (51) R. F. Patrick, E. G. Porst, and G. H. Spencer-Strong, 'Study of Some Phenomena Associated With the Adherence of Sheet Iron Ground Coats', *J. Am. Ceram. Soc.* 36 [9], 305-313 (1953).
- (52) D. G. Moore, J. W. Pitts, J. C. Richmond, and W. N. Harrison, 'Galvanic Corrosion Theory for Adherence of Porcelain Enamel Ground Coats to Steel', *J. Am. Ceram. Soc.* 37 [1], 1-6 (1954).
- (53) J. Berk and J. de Jong, 'On the Adherence of Porcelain Enamel to Sheet Steel', *J. Am. Ceram. Soc.* 41 [8], 287-292 (1958).
- (54) J. A. Pask, 'Glass-Metal Interfaces and Bonding' in *Modern Aspects of the Vitreous State*, Vol. 3, J. D. Mackenzie, ed., Butterworths, Inc., Washington, D.C. (1964), pp. 1-28.
- (55) P. W. McMillan, *Glass-Ceramics*, Academic Press, London (1964).
- (56) G. Wallis and D. I. Pomerantz, 'Field-Assisted Glass-Metal Sealing', *J. Appl. Phys.* 40 [10], 3946-3949 (1969).
- (57) M. P. Borom, 'Electron Microprobe Study of Field-Assisted Bonding of Glasses to Metals', *J. Am. Ceram. Soc.* 56 [5], 254-259 (1973).
- (58) E. H. Snow, A. S. Grove, B. E. Deal, and C. T. Sah, 'Ion Transport Phenomena in Insulating Films', *J. Appl. Phys.* 36 [5], 1664-1673 (1965).
- (59) R. C. Anderson, personal communication.
- (60) M. Dumesnil and R. Hewitt, 'Some Recent Developments in Fused Glass Films on Semi-Conductor Devices', *J. Electrochem. Soc.* 117 [1], 100-106 (1970).
- (61) J. N. Carmen, 'Glass Encapsulated Electronic Devices', U.S. Patent 3,392,312 (1968).
- (62) M. P. Borom, 'The Mechanical and Chemical Aspects of Glass Sealing', in *Proc. of the 14th Symposium on the Art of Glassblowing*, Amer. Sci. Glassblowers Soc., Wilmington, Del. (1970).

## HET GEDRAG VAN LABORATORIUMGLAS IN SPOELAUTOMATEN

Dr. A. Peters

Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz

De steeds verdergaande verspreiding van vaatwasmachines, in bijzondere uitvoeringen ook voor laboratoriumgebruik, werpt zekere vragen op. De belangrijkste vraag ligt op het gebied van het chemische gedrag van oppervlakken van laboratoriumglas in dergelijke spoelmachines. Laboratoriumspoelmachines werken in principe bijvoorbeeld met de volgende stappen van het procédé:

Voorweken (= voorspoelen)

– 1 Hoofdspoelgang (alkalisch) – tussenspoelgang (kan vervallen)

– 2 Hoofdspoelgang (meestal zuur) – Naspoelgang

Daardoor wordt glas door alle drie wisselwerkingen, die in een waterige oplossing mogelijk zijn, belast: de hydrolytische, de zure en de alkalische. Laboratoriumglas, voor zover dat uit borosilikaatglas bestaat, zoals bijv. DURAN®, is chemisch

dermate resistent, dat een waarneembare korrosie van het glasoppervlak daarbij praktisch niet optreedt. Toch kunnen er bij laboratoriumglas ongewenste veranderingen in het oppervlak optreden.

Deze kenmerken en oorzaken zullen in het volgende kort worden toegelicht.

1. 'Troebeligen' in de vorm van vlekken, veelal in de buurt van de hals of de bodem van het glas. Worden dergelijke vlekken bij het bekijken onder een microscoop zichtbaar als een verzameling van fijne krassen, dan heeft men te doen met een voorafgaande beschadiging ten gevolge van mechanische reiniging.
2. 'Troebeligen' in een wolkige of vlekkerige vorm, bij voorkeur op plaatsen waar het glas werd nabewerkt, duiden op een verandering in samenstelling door verdamping.