

GLAS – EEN VOORTDURENDE UITDAGING AAN DE CHEMIE

Dit is het vervolg van bovengenoemd artikel waarvan het eerste deel in het mei-nummer van Mikroniek heeft gestaan.

Glaskeramieken zijn gewoonlijk ondoorzichtig, maar er zijn ook transparante soorten ontwikkeld.⁹ Daarvoor is het nodig dat of de kristallieten van alle aanwezige soorten veel kleiner zijn dan de golflengte van het zichtbare licht, of de dubbelbreking binnen de kristallen en het verschil in brekingsindex tussen kristallen en moederglas moeten zeer klein zijn. Deze voorwaarden worden vervuld door sommige aluminiumsilicaatsystemen waarin β -kwarts-mengkristallen, spinel of mulliet de voornaamste kristal-fasen zijn. De β -kwartsfamilie levert materialen die zich kenmerken door vuurvastheid, ultra-lage uitzetting en hoge elektrische weerstand.

Alle leden van deze familie hebben hoge weerstand tegen warmteschokken en een goede chemische duurzaamheid. De spinel en mulliet-glaskeramieken bevatten veel glasfase, maar zijn niet-temin buitengewoon doorzichtig, zelfs na langdurige blootstelling aan temperaturen boven de 1000° C. Deze fijnkorrelige materialen kunnen tot optische kwaliteit worden gepolijst, zodat ze geschikt voor optisch-reflecterende toepassingen zijn wanneer men van hun bijzondere eigenschap van extreem lage warmteuitzetting gebruik wenst te maken.

Een verder aspect van kiemvorming en kristallisatie wordt duidelijk bij bestudering van het optreden van deze processen in de speciale familie van fotochromatische glassoorten.^{10, 11} Zilverhalogenide, de lichtgevoelige fase, wordt uit het matrixglas afgescheiden. Zulke materialen, die zich bij blootstelling aan ultraviolet licht donker kleuren en weer opklaren als de ultraviolette straling wordt weggenomen, schijnen dit vermogen nooit te verliezen. Ze hebben een hoog oplossingsvermogen en een grote zwartingsgevoeligheid; de snelheid waarmee ze opklaren kan binnen wijde grenzen worden gevarieerd.

Dit maakt het mogelijk speciale glassoorten voor vele toepassingen te ontwikkelen, want hun overige fysische eigenschappen zijn onafhankelijk van de optische eigenschappen, en het optische bleekproces (omkering) wordt niet door het thermische bleekproces beïnvloed.

Het grondglas van het meest intensief bestudeerde fotochromatische systeem is een alkalibooraluminiumsilicaat. In het glas zijn zilver- en halogenide-ionen opgelost; de zilverhalogenide-kristallieten worden afgescheiden door het homogene glas gedurende 15 minuten tot 4 uur aan een warmtebehandeling tussen de 500 en 700° C te onderwerpen. De meest praktische kristalliet-grootte ligt tussen 50 en 200 Å. Als de kristallen kleiner zijn, wordt het glas slecht gezwart; als ze groter zijn, is het wazig. De gemiddelde afstand tussen de deeltjes bedraagt ongeveer 1000 Å. Een kleine hoeveelheid koper verhoogt de zwartingsgevoeligheid tot het honderdvoudige of meer, terwijl de keuze van het halogeen de fotochromatische eigenschappen eveneens sterk beïnvloedt: met toenemend atoomnummer van het halogeen verschuift de absorptiekant van het zilverhalogenide naar langere golflengten, waardoor de verdonkeringsgevoeligheid wordt verhoogd. Overigens bestaan er aanzienlijke verschillen in oplosbaarheid van de zilverhalogeniden in de meeste grondglazen. Natuurlijk beïnvloedt de samenstelling van het 'grondglas' – dus de hoeveelheden alkali, lood en boorzuur – de fysische eigenschappen van het glas; de belangrijkste invloed van de samenstelling van het moederglas heeft echter betrekking op de temperatuurafhankelijkheid van de oplosbaarheid van het zilverhalogenide. In een goed 'grondglas' is de oplosbaarheid van het zilverhalogenide groot bij de hoge temperatuur die wordt toegepast om het glas te smelten, maar gering bij gemiddelde tempera-

turen. Bijgevolg kan het glas met het halogenide worden oververzadigd, waarna het overschot aan opgelost halogenide door verwarming op de gemiddelde temperatuur kan worden neergeslagen en verwijderd.

De fotochromatische eigenschappen worden evenzeer door de warmtebehandeling als door de samenstelling bepaald. Zo kunnen bijvoorbeeld het aantal en de grootte van de deeltjes onafhankelijk van elkaar worden geregeld door de tijden voor kiemvorming en groei in te stellen. De constante voor de snelheid van het opklaren neemt met toenemende deeltjesgrootte af, maar deeltjes beneden een kritische grootte veroorzaken geen zwarting meer.

De UV-absorptie is onafhankelijk van de deeltjesgrootte. De bereikte zwarting wordt door de indringingdiepte van het licht bepaald. De snelheid van de zwarting en opklaring hangt van de deeltjesgrootteverdeling af omdat de zwartings- en opklaringsconstanten van de deeltjesgrootte afhangen, zodat de UV-absorptie afhankelijk is van de totale hoeveelheid neergeslagen zilverhalogenide. Bovendien verandert de vorm van het fotochromatische absorptiespectrum met de deeltjesgrootte: kleine deeltjes laten een glas roze schijnen, terwijl grote deeltjes het glas een blauw-grijs voorkomen geven.

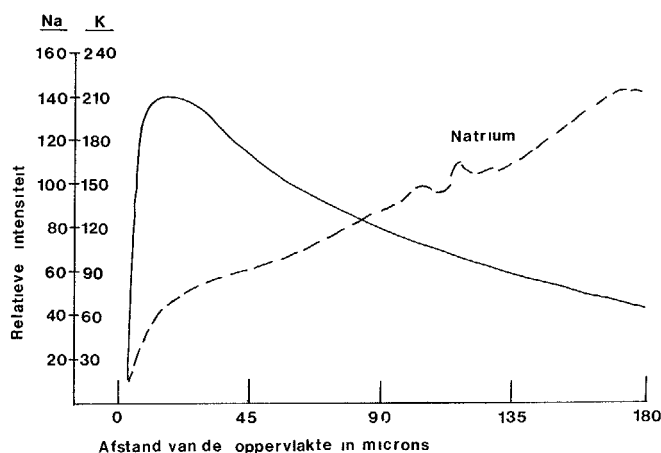
Samengestelde structuren of systemen van glas zijn op ieder niveau bekend: macroscopisch, microscopisch, submicroscopisch en atomair. Zo bestaan de gecompliceerde lenzenstels in de meeste camera's uit verscheidene lenselementen, waarvan elk een andere samenstelling en andere eigenschappen heeft; op microscopisch niveau heeft de glazuur op een porseleinen schaalte een andere samenstelling en andere eigenschappen dan het grondmateriaal. Op submicroscopisch niveau bestaan er verschillen in samenstelling en eigenschappen tussen onmengbare glassoorten die door vloeistof-vloeistof-ontmenging zijn vervaardigd, hetgeen duidelijk waar te nemen is als men een fase aanetst en het materiaal in de elektronenmicroscopie onderzoekt.

Op atomair niveau is glas in zover een samengestelde structuur dat het uit vele verschillende ionen bestaat, maar als de smelt grondig wordt gemengd, is het glas in hoofdzaak homogeen. De laatstgenoemde toestand kan echter worden gewijzigd met het doel atomair samengestelde, dat wil zeggen heterogene structuren of systemen te produceren, die van groot nut zijn. Dit proces omvat veranderingen vóór of nadat de definitieve vorm aan het artikel wordt gegeven.

Na het vormen van het glazen voorwerp kan het aan twee soorten van behandeling worden onderworpen: verandering van samenstelling aan de oppervlakte door ionenuitwisseling, en verandering van fase aan de oppervlakte door kristallisatie. In het eerste geval ontstaan er druk- of trekspanningen aan de oppervlakte ten gevolge van verschillen in warmte-uitzetting. Zo zal bijvoorbeeld na de uitwisseling van lithium-ionen uit een zoutbad (zoals lithium- en natriumsulfaat) voor natrium-ionen in het grondglas, boven de koeltemperatuur van het glas, de warmte-uitzetting van de laag aan de oppervlakte geringer dan die van de kern zijn. Bij het afkoelen zet de samentrekking van de sterker krimpende kern de oppervlaktelaag onder drukspanning.

Aan de ionenuitwisseling kunnen ook grotere ionen deelnemen: zo kan bijvoorbeeld K^+ uit de smelt tegen kleinere ionen, zoals Na^+ , in het glas worden uitgewisseld. De zich bij de hogere

temperatuur uitzettende oppervlakte wordt opgevuld en zal zich bij afkoeling niet zo sterk samentrekken als de kern. Wederom versterkt de onder druk staande oppervlaktelaag het glas aanzienlijk. Dit proces wordt beneden de koeltemperatuur van het grondglas uitgevoerd; bijgevolg berust de uitwerking op het onvermogen van het glas de ingevoerde spanningen te ontlasten. Een dergelijk proces van 'opvulling' voltrekt zich ook bij de vervanging van Li^+ -ionen in het glas door Na^+ -ionen uit een zoutsmelt, maar wordt wegens de hoge kosten van lithium minder vaak toegepast. Het gangbaarste en meest bevestigende grondglas zal dus een glas uit het systeem $\text{Na}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ zijn. De verandering in samenstelling kan met de elektronenstraal-microsonde worden bepaald (figuur 7).



Figuur 7. – Relatieve verandering van de concentratie van alkali-metaal-ionen in de oppervlaktelaag van natriumglas na behandeling en een kaliumzoutbad.

Deze uitwisseling wordt bij een temperatuur beneden het transformatiebereik van het glas uitgevoerd; langdurige blootstelling aan temperaturen boven $200\text{ }^\circ\text{C}$ kan echter ten gevolge van diffusie van de ionen een aanzienlijke vermindering van sterkte tot gevolg hebben. Evenals dat bij de ramen met gelaagd glas in ruimtevaartcapsules is gedaan, kan zulk chemisch versterkt glas met behulp van andere ruiten van hittebestendig, maar minder sterk glas tegen tijdelijk optredende hoge omgevingstemperaturen worden afgeschermd.

Lithiumhoudende glazen zijn duurder dan die met natrium; een belangrijker verschil is echter in hun snelheden van ionenuitwisseling gelegen. Bij $400\text{ }^\circ\text{C}$ verloopt de uitwisseling van Li^+ tegen Na^+ in een smelt van NaNO_3 tienmaal sneller dan de uitwisseling van Na^+ tegen K^+ . Om voldoende indringdiepte voor het verkrijgen van een slijtbestendige oppervlaktelaag te bewerkstelligen, moet men $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -glas in kaliumnitraat bij 100 tot $150\text{ }^\circ\text{C}$ hogere temperaturen behandelen dan $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -glas. Na de ionenuitwisseling is het glas chemisch bestendiger en duurzamer dan het grondglas, zodat het voor de hand ligt dat de uitloogbaarheid van de in het glas heersende spanning afhangt. Oppervlakteversterking kan ook door kristallisatie aan de oppervlakte van materialen met een bepaalde samenstelling worden verkregen, zoals bijvoorbeeld $67\% \text{SiO}_2$, $26\% \text{Al}_2\text{O}_3$ en $5\% \text{Li}_2\text{O}$, met als nevenbestanddelen $0,1\% \text{K}_2\text{O}$, $0,3\% \text{Na}_2\text{O}$, $0,1\% \text{B}_2\text{O}_3$, $0,8\% \text{TiO}_2$ en $0,5\% \text{As}_2\text{O}_3$. Sommige monsters uit het systeem $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ bereikten na de oppervlaktekristallisatie een breekvastheid van meer dan 70 kg/mm^2 , vergeleken met de sterkte van ongekristalliseerd glas van ongeveer 3 kg/mm^2 .

De verklaring van het mechanisme luidt als volgt: Voor de afscheiding van een kwartsachtige fase is voor elk Al^{3+} -ion één Li^+ -ion nodig. Aangezien het glas een tekort aan Li^+ -ionen heeft, onttrekt de kristallisatie van de oppervlaktelaag Li^+ -ionen aan het aangrenzende naar binnen toe gelegen gebied. De relatieve groeisnelheid is evenredig aan de concentratie van de Li^+ -ionen, zodat het proces uiteindelijk door diffusie wordt bepaald.

Alle tegenwoordig gebruikelijke glasversterkingsmethoden hebben de verhoging van de drukspanning in de oppervlaktelaag gemeen. Met uitzondering van het thermische versterkingsprocédé wordt de verandering steeds bereikt door de samenstelling van de oppervlaktelaag ten opzichte van de kern te wijzigen.

Het lamineren van glas voor kunstzinnige doeleinden is reeds zeer lang bekend; vermoedelijk is Schott de eerste geweest die om technische redenen een glas met een laag van een ander glas bedekte. Volgens de moderne techniek echter worden drie banden gelijktijdig getrokken, zodat er een structuur ontstaat die uit twee gelijke oppervlaktelagen bestaat met een daar tussenin gelegen middenlaag van andere samenstelling. Bij zulke glaspalen zijn vooral de relatieve fysische eigenschappen buitengewoon belangrijk: de rheologische eigenschappen voor het trekprocédé, en het uitzettingsgedrag voor het duurzame samenhouden van de lagen en het verkrijgen en handhaven van een hoge sterkte.

Het meest interessant voor de chemicus is de aard van de diffusie door het grensvlak tussen de oppervlakte en het kernglas.¹² De diffusiediepten voor natrium- en andere ionen kunnen betrouwbaar met de elektronenstraal-microsonde worden bepaald en hebben heel hoge waarden. Bij commerciële systemen van gelaagd glas zijn diffusiediepten van minder dan 8 tot 30 micron vastgesteld. Volgens de verwachting verloopt de diffusie het snelst in het glas met het lagere verwekingspunt.

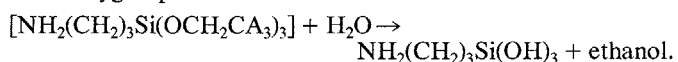
Er is reeds veel geschreven over de opzienbarende prestaties van optische golfgeleiders voor telefoonsystemen, overbrenging van gegevens en nieuw ontwikkelde instrumenten. De gebruikelijke kabel heeft zes trapsgewijs gedoteerde optische golfgeleiders van kiezelzuur met een maximale afzwakking van 20 dB/km bij een golflengte van 820 nm . De afzonderlijke vezels in een kabel hebben een buitendiameter van $135 \mu\text{m}$, waarvan $85 \mu\text{m}$ voor de kern. Voor de vervaardiging werden glassoorten gekozen die kwarts bevatten, waardoor de verliezen door inwendige dispersie en absorptie gering zijn. Ten gevolge van de dotering wordt bovendien de brekingsindex van het glas verhoogd.

Deze functioneel gecompliceerde vezel wordt door middel van een zeer nauwkeurig berekend en ingesteld chemisch proces in buitengewoon zuivere vorm verkregen. Overgangselementen mogen wegens hun optische absorptie slechts in concentraties van minder dan een paar honderd delen per miljard aanwezig zijn. De uiteindelijke keus van het proces omvatte dan ook een dampfasereactie met zeer zuivere dampen die uit vloeibare uitgangsmaterialen worden verkregen. Een dergelijke door middel van destillatie voortgebrachte damp wordt op een trekpen of spindel gecondenseerd en levert aldus het ruwe glas dat tot vezels kan worden uitgetrokken. Om de brekingsindex op het gewenste punt in dit glas te verhogen, wordt GeO_2 toegevoegd, eveneens door middel van een dampfasereactie. Ook TiO_2 heeft een gunstige invloed op brekingsindex en uitzettingseigenschappen, maar bij de vereiste hoge temperatuur wordt het gereduceerd, zodat de absorptieverliezen stijgen.

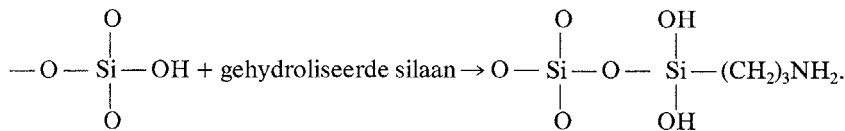
Oppervlakactieve glazen

Het gebruik van glazen vaten voor het bewaren van duizenden verschillende vloeistoffen verleidt ons tot de mening dat glas chemisch inert zou zijn. Hoewel dit in de praktijk opgaat, is natuurlijk niets minder waar: de weerstand van het glas tegen chemische aantasting is een fundamenteel kenmerk van de doeltreffendheid van een bepaalde glassamenstelling. Minder bekend is de oppervlakactiviteit van glazen, die het in staat stelt zowel organische als anorganische stoffen chemisch te binden.

Organische moleculen worden door de bekende silaankoppeling aan glas gebonden. In de aanwezigheid van water hydrolyseert een monomere silaan die een organofunctionele groep heeft aan de alkoxygroep:



De gehydrolyseerde silaan reageert dan met de OH -groep aan het glasoppervlak tot een alkylamine-glas-verbinding:



Het geactiveerde glasoppervlak kan met standaard-reacties uit de organische scheikunde rechtstreeks met biologische moleculen worden gekoppeld. Proteïnen¹³ worden gemakkelijk aangekoppeld, bijvoorbeeld de enzymen die gewoonlijk als katalysatoren voor reacties in de voedingsmiddelenindustrie worden gebruikt. Het voordeel van het fixeren van zulke substanties bestaat daarin dat de processen nu continu kunnen worden uitgevoerd, de opbrengst stijgt, en de houdbaarheid van de enzymen wordt sterk verbeterd. Zetmeel kan in glucose worden omgevoerd, en wel tot een nuttig vast bestanddeel van melk.

Bij een andere toepassing, waarbij radio-immunologische tests in de vaste toestand worden uitgevoerd, gebruikt men glas van een bepaalde poriegrootte als drager voor het substraat. Antilichamen worden geïmmobiliseerd door silanisering van het glas, bij welke reactie glasdeeltjes van ongeveer 1µ m doorsnede en een porie-oppervlakte tot 200 m²/g worden toegepast. Van deze nieuwe tak van de glaschemie worden vele toepassingen op de gebieden van de voedingsmiddelenindustrie, de geneeskunde, de chemische analyse en de farmacie verwacht.

Tabel 1. Samenstelling van een aantal glassoorten en glaskeramieken (gew. %)

Glas Code	Voornaamste toepassingen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	PbO	Andere bestanddelen
0010	buisglas voor lampen	63	1			7	7			22	
0080	gloeilampen	73	1			17		4	5		
0120	buisglas voor lampen	56	2			4	9			29	
1720	gasontladingsbuizen	62	17	5		1		7	8		
1723	electronenbuizen	57	15	5				7	10		6% BaO
1990	ijzer-versmeltingen	41			2	5	12			40	
2405	algemeen	70	1	12		5					11% ZnO + CdS, Se
2475	neon verlichting	67				10	7				12% ZnO, 2% CdO + F ⁻
3320	wolfram versmeltingen	76	3	14		4	2				1% U ₂ O ₃
6720	algemeen	60	10	1		9	9		5		9% ZnO + 4% F ⁻
6750	verlichtingsartikelen	61	11	1		15					9% BaO + 3% F ⁻
6810	verlichtingsartikelen	56	10	1		7	1		4	3	12% ZnO + 6% F ⁻
7040	kovar versmelting	67	3	23		4	3				
7050	serie versmelting	67	2	24		7					
7052	kovar versmelting	65	7	18	1	2	3				3% BaO + F ⁻
7056	kovar versmelting	70	3	17	1	1	8				
7070	laag electrisch verlies	71	1	26	0.5	0.5	1				
7250	'seal beam' lampen	78	2	15		5					
7570	soldeer versmeltingen	3	11	11						75	
7720	wolfram versmelting	73	2	15		4				6	
7740	algemeen	81	2	13		4					
7760	algemeen	79	2	15		2	2				
7900	hitte bestendig	96	0.3	3							
7913	hitte bestendig	96.5	0.5	3							
7940	ultrasonoor	99.9									0.1% H ₂ O
8160	electronenbuizen	56	2			3	10		1	23	5% BaO + F ⁻
8161	electronenbuizen	40					5			51	2% BaO + 2% Rb ₂ O
8363	stralingsafscherming	5	3	10						82	
8871	condensatoren	42			1	2	6			49	
9010	TV-beeldbuizen (zwart/wit)	67	4		1	7	7			2	12% BaO + Co ₃ O ₄ + NiO + F ⁻
9606	radomes	56	20					15			9% TiO ₂
9700	UV-doorlatend	80	2	13		5					
9741	UV-doorlatend	66	6	24	1	2					1% F ⁻
G-20	laboratorium glas	75.7	5.1	6.9		6.2	1.2		1.3		3.6% BaO
N-51a	laboratorium glas	74.7	5.6	9.6		6.4	0.5		0.9		2.2% BaO
X4	gloeilampen/bekerglazen	72.5	1.3			15.9	0.3	3	6.5		0.3% SO ₂
E glas	glasvezelversterking	54	14	10				4.5	17.5		
T glas	glasvezelisolatie	59	4.5	3.5		11	0.5	5.5	16		
C glas	zuurbestendige glasvezel	65	4	5.5		8	0.5	3	14		
SF glas	glasvezelisolatie	59.5	5	7		14.5					4% ZrO ₂ + 8% TiO ₂ + F ⁻
S glas	extra-sterke glasvezel	65	25					10			

* De uit 4 cijfers bestaande glasscodes, b.v. 0010, hebben betrekking op produkten van Corning Glass Works; G-20 is een samenstelling van Jenaer Glaswerk Schott & Gen.; N-51a is een glas van Owens-Illinois, Inc.; de glassoorten E, T, C, SF en S zijn produkten van de Owens-Corning Fiberglass Corporation waaruit glasvezels worden vervaardigd.

Tot de meest interessante ontwikkelingen op anorganisch gebied behoren ijzeroxyde- en chroomlagen voor fotomaskers uit glas. Chroommaskers zijn sinds het eind van de jaren zestig heel bekend geworden, daar het hier om een technologie gaat die met enige verfijning rechtstreeks kon worden toegepast toen de behoefte aan deze maskers ontstond. Maskers van ijzeroxyde¹⁴ worden op soortgelijke wijze, namelijk door hoog-energetische reactieve verstuiving, vervaardigd; de kosten hiervan zijn ongeveer gelijk, maar hun dichtheid van defecten (gaten, inhomogeniteiten) is veel lager, en vermoedelijk zullen zij de chroommaskers geleidelijk vervangen. Het glas heeft hierbij een veel belangrijker functie dan alleen die van een transparant dragermateriaal met lage uitzetting.

Een geschikt glassoort biedt grotere duurzaamheid, verbeterde krasvastheid, betere UV-doorlating, verbeterde vlakheid, verminderde verontreiniging door afbrokkelen van de maskerranden en betere maatnauwkeurigheid van de gevormde patronen. Het glastype dat wordt gekozen speelt een uitermate belangrijke rol bij de prestatie van het masker. Duurzaamheid is in dit opzicht minder belangrijk dan krasvastheid. De krasweerstand van de boorsilicaatglas aangebrachte films is ongeveer 2½ maal zo hoog als van die op een soda-kalkglas.

De oppervlaktechemie van glas is complex en hangt van een aantal parameters af: de begin-pH van de corroderende oplossing, de verandering in de pH-waarde door de uitloging van het glas, het effect van een op het glas aangebrachte film of van een film die tengevolge van een reactie op het glasoppervlak wordt afgescheiden, de uitwerking die de samenstelling van het glas op de ionenuitwisseling tussen het glas en de corroderende oplossing heeft, en de ontmenging die binnenin het glas optreedt en tot ongelijkmatige aantasting leidt.

Wat het fundamentele aantastingsmechanisme betreft, glas wordt door water niet opgelost, maar hydrolytisch ontleed. De hydrolyse tast daarbij niet zozeer de Si-O-Si-binding als wel de Si-O-M-binding (waar M voor alkali- of aardalkalimetaal staat). De Si-O-M-groep reageert daarbij tot een Si-OH-groep en een hydroxyde van M, waarbij zich een oppervlaktegel vormt die zowel de oorspronkelijke Si-O-Si-groepen als de nieuwgevormde Si-OH-groepen bevat.

Het verdere binnendringen van de protonen (H^+) in de glasstructuur geschiedt door diffusie, maar als de toenemende hoeveelheid alkalische hydrolyseproducten niet wordt verwijderd, komt het tot een proces dat op een alkalische aantasting lijkt, waardoor het hydrolytische proces wordt belemmerd en tot stilstand gebracht. Beneden $pH = 7$ worden de alkali- of aardalkalimetaal-ionen door H^+ vervangen, maar de Si-O-Si-binding blijft onaangestast. De Si-O-Si-groepen worden door alkalische oplossingen opengemaakt, waarna er groepen van Si-O-M (i.c. Si-O-Na) en Si-OH ontstaan. De aantasting door het alkali wordt dan lineair als functie van de tijd, en deze aanval is meer intensief dan die van hetzij water of zuur.¹⁵

Conclusie

Uit dit overzicht van de moderne glaschemie blijkt dat silicaatglazen buitengewoon reactieve stoffen zijn. De samenstellingen, fasen, oppervlakten en structuren kunnen tot in het oneindige worden gevarieerd en gemanipuleerd, zodat er voorlopig nog geen grenzen aan de nuttige toepassingen gesteld zijn die wij van het voortgezette onderzoek op dit gebied mogen verwachten.

Aanbevolen literatuur

E. B. Shand: *Glass Engineering Handbook*. New York. McGraw-Hill, 1958

J. R. Hutchins en R. V. Harrington: 'Glass,' in Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2de dr., Deel 10, pp. 533-604. New York en Londen: John Wiley & Sons, 1966.

E. U. Condon: 'Physics of the glassy state,' *American Journal of Physics* 22: 43, 132, 224, 310 (1954).

M. B. Volf: *Technical Glasses*. Londen: Sir Isaac Pitman & Sons, 1961.

F. V. Tooley: *Handbook of Glass Manufacture*, Dl. I en II. New York: Books for Industry, Inc. (777 Third Avenue), 1974.

S. D. Stookey: 'Glass,' in Condon & Odishaw: *Handbook of Physics*, 2de dr. New York: McGraw-Hill, 1967.

Verwijzingen

1. Harris en Tishler: *Chemistry in the Economy*, pp. 343-353. Washington, D.C.: American Society, 1973.

2. W. H. Dumbaugh Jr. en Joseph W. Malmendier: 'Refractory glasses,' in *High Temperature Oxides*, Part IV, *Refractory Glasses, Glass-Ceramics, and Ceramics*, onder redactie van Allen M. Alper. *Refractory Materials*, Dl. 5, pp. 1-14. New York & Londen: Academic Press, 1971.

3. W. H. Dumbaugh en P. C. Schultz: 'Vitreous silica,' in Kirk-Othmer: *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2de dr., Dl. 18, pp. 73-105. New York & Londen: Wiley.

4. Peter C. Schultz: 'New zero-expansion glasses in the TiO_2 - SiO_2 system,' voordracht op de jaarvergaderingen van de Optical Society of America, San Francisco, 17-20 oktober 1972.

5. Joseph W. Malmendier: 'Vitreous silicates,' in *Proceedings of the Sixteenth Symposium on the Art of Glass Blowing*, pp. 12-20. Wilmington, Delaware: American Scientific Glassblowers Society, 1971.

6. S. D. Stookey: 'The chemistry of metallic precipitates in glass,' voordracht voor het National Materials Board Ad Hoc Committee on the Fundamentals of Damage in Laser Glass, Washington, D.C., 7 november 1969.

7. George H. Beall en David A. Duke: 'Glass crystallization' (hoofdstuk in een nog niet uitgegeven boek).

8. K. Chyung, G. H. Beall en D. G. Grossman: 'Fluorophlogopite mica glass-ceramics,' Tenth International Congress on Glass, *Proceedings*, Dl. 2, No. 14, pp. 33-40. Samengesteld door Japanese National Committee for Xth Congress, Ceramic Society of Japan, 1974.

9. G. H. Beall en D. A. Duke: 'Transparent glass-ceramics,' *Journal of Materials Science* 4: 340-352 (1969).

10. R. J. Araujo: 'Photochromatisches Glas,' *Feinwerktechnik Micronic* 77 (2): 52-55 (febr.-mrt. 1973).

11. R. J. Araujo: 'Photochromic glasses,' in *Photochromism* (Glenn H. Brown, red.), Dl. 3 van *Techniques of Organic Chemistry* (Arnold Weissberger, red.), pp. 667-686. New York & Londen: Wiley-Interscience, 1971.

J.P. Williams en W. T. Kane: 'Ion diffusion and glass-to-glass interfaces,' Tenth International Congress on Glass, *Proceedings*, Dl. 1, No. 8, pp. 50-54. Samengesteld door Japanese National Committee for Xth Congress, Ceramic Society of Japan, 1974.

13. G. Odstrchel: 'Immobilization of biological materials' (voordracht aan de Cornell University, Ithaca, New York, 17 en 19 febr. 1975).

14. R. E. Szupillo: 'The new iron oxide photofabrication mask' (voordracht op de Internecon-Europa-Conferentie, Brussel, 20 juni 1973).

A. M. Filbert: 'Surface chemistry and corrosion of glass,' in Dl. 5 van *Advances in Corrosion Sciences and Technology*. New York: Plenum Publishing Co.