

Lutowia szklane stosowane w elektronice

WSTĘP

Przy wykonywaniu złączy w różnego rodzaju obudowach do układów elektronicznych coraz szersze zastosowanie znajdują lutowia szklane stabilne i lutowia krystalizujące. Za pomocą lutów szklanych można łączyć wiele materiałów, takich jak: szkła techniczne, szkło kwarcowe, ceramikę i metale. Złącza takie są trwałe, gazoszczelne i odporne na zmiany klimatyczne, bardziej niż niektóre lutowia metaliczne, które ulegają korozji, zwłaszcza gdy pracują w środowisku chemicznie agresywnym.

Takie firmy zachodnie, jak "Corning Glas", "Sovirel", "Spezial Glas" produkują wiele szklaw mających zastosowanie jako lutowia dla ceramik: alundowej, berylowej, kordierytowej lub steatytowej - powszechnie stosowanych do wytwarzania obudów i przepustów ceramiczno-metalowych.

Znanych jest wiele publikacji i patentów [1 ÷ 8] na szkła o specjalnym zastosowaniu do wykonywania złączy z różnego rodzaju metalami, jak np. z molibdenem, wolframem, niklem, chromem, tytanem, złotem, platyną, lub też ze stopami: kowarem /Fe-Ni-Co/, Fe-Ni-Cr, Fe-Ni-Mn oraz stalami stopowymi.

Zastosowanie lutów szklanych do różnego typu złączy i wytwarzania obudów jest coraz szersze, zwłaszcza obecnie, gdy coraz więcej opracowuje się i produkuje różnych lutów i szkieł złączowych stabilnych /amorficznych/. Coraz też częściej stosuje się lutowia krystalizujące, które wypierają szkła stabilne - niekrystalizujące.

Szklaw krystalizujące stwarzają obecnie szerokie możliwości ich zastosowania, gdyż umożliwiają otrzymywanie lutów szklanych o szerokim zakresie rozszerzalności termicznej, a więc umożliwiają uzyskiwanie połączeń, np. takich materiałów, jak miedź z ceramiką alundową [13, 14]. Złącze to dotychczas uzyskiwano w wyniku zastosowania metalizacji wysokotemperaturowej molibdenowej lub wolframowej spiekanej no ceramice i następnie lutowania z miedzią za pomocą lutów srebrnych. Takie złącza, ze względu na skomplikowaną technologię, są pracochłonne i kosztowne.

Jako lutowia szklane stosuje się najczęściej szkła o różnych składach chemicznych, które po sfrytowaniu młie się na drobny proszek, najczęściej do uziarnienia poniżej 60 μm lub jeszcze drobniej i po wysuszeniu miesza się z dodatkami lepiszczy organicznych; otrzymuje się rodzaj pasty, którą można nakładać na odpowiednio przygotowane powierzchnie części metalowych, ceramicznych, szklanych, które mają być łączone ze sobą. Tak przygotowane części łączonych materiałów grzeje się za pomocą palnika lub w piecach, najczęściej tunelowych, aż do temperatury mięknięcia nałożonego lutowia lub nieco powyżej; w ten sposób następuje połączenie lutowanych części. W zależności od łączonych materiałów proces lutowania przebiega w atmosferze utleniającej /w powietrzu/, w obojętnej /azocie/ lub lekko redukującej /w azocie z dodatkiem wodoru/.

LUTOWIA SZKLANE AMORFICZNE

Są to przeważnie szkła krzemianowe: ołowiowe, ołowiowo-borowe lub borowe, o niskich temperaturach mięknięcia. Dla procesu lutowania najczęściej wystarczająca jest lepkość szkliva wynosząca 10^5 puazów, którą osiąga lutowie w temperaturze 400 - 900°C. Takimi lutowiami można łączyć oprócz ceramiki także wiele szkieł, przy czym temperatura lutowania powinna być o 100-200°C wyższa od temperatury transformacji łączonych szkieł.

Przy lutowaniu różnych elementów ceramicznych, metalowych lub szklanych dużą rolę odgrywa temperatura i czas lutowania, które muszą być dobrane doświadczalnie, aby uniknąć niepożądanych skutków, jak np.:

- a/ zbyt dużych wpływów lutowania,
- b/ deformacji łączonych części szklanych.

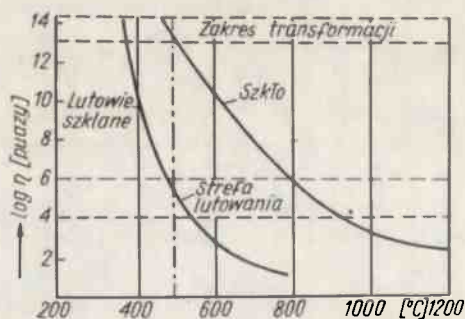
Wybór odpowiedniego lutowia szklanego do łączenia elementów wykonanych z różnych materiałów powinien wynikać głównie z następujących warunków:

- a/ maksymalnej temperatury lutowania,
- b/ dopuszczalnych różnic współczynników rozszerzalności łączonych materiałów,
- c/ czasu potrzebnego na wykonanie złącza.

Dla dobrego zlutowania elementu ważne jest, aby lutowie szklane zmiękło na tyle, by łączone części zostały dobrze zwilżone. Kąt zwilżenia powinien być mniejszy od 90°.

Mięknienie lutowia i zwilżenie lutowanych części można osiągnąć przez dobranie odpowiedniej temperatury i czasu.

Zależność lepkości od temperatury dla złącza szkło - lutowie szklane podano na wykresie /rys. 1/[9].



Rys. 1. Zależność lepkości od temperatury dla złącza szkło - lutowie szklane

Przy lepkościach $10^4 - 10^5$ puazów zlutowanie można osiągnąć w czasie kilku minut, natomiast przy lepkościach $10^6 - 10^7$ puazów czas ten wydłuża się do kilkudziesięciu minut. Dla skrócenia czasu lutowania pomocne jest często stosowanie niewielkiego obciążenia lutowanych części w wyniku zastosowania odpowiednich szablonów grafitowych z obciążnikami.

Według danych firm "Speziolglas" i "Sovirel" [9 i 20] dotychczas opracowane lutowia szklane stabilne, amorficzne mają własności podane w tabelicy 1.

Ze szkieł dostępnych w kraju jako lutowia szklane mogą być stosowane - po odpowiednim ich zmieleniu i przygotowaniu - szkła, których składy i własności podano w tabelicy 2 [23].

Lutowia szklane firmy "Spezial Glas" i "Sovirel"

Tablica 1

Nr szkła	Rodzaj szkła	Dla lutowania materiałów o współczynniku rozszerzalności $\alpha \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$	Temperatura lutowania $^{\circ}\text{C}$	Liniiowy współczynnik rozszerzalności $\alpha \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	Temperatura transformacji $^{\circ}\text{C}$	Temperatury przy których lepkości wynoszą			Gęstość g/cm^3	$T_{\text{st}} - 100$ $^{\circ}\text{C}$	ξ 1 MHz	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$ 20 $^{\circ}\text{C}$
						10 ^{7,6} p	10 ⁵ p	10 ⁴ p				
8462	glinowo-boro-krzem.	60-70	650	55	429	565	660	737	2,31	350	5,4	16,5
8465	ołowiowo-borowe	85-95	520	82	385	461	525	566	5,38	375	14,9	27
8467	"	90-105	490	91	354	418	487	518	5,69	361	15,4	29
8468	"	95-110	450	96	340	405	425	460	5,98	333	16,3	31
8470	bezołowiowe	105-115	680	100	439	570	680	748	2,84	295	7,7	15,5
8471	ołowiowo-borowe	110-125	440	106	332	389	427	456	6,23	330	17	32
8472	"	125-140	410	120	298	360	400	426	6,75	281	18,2	31
8474	alkaliczno-fosforowe	~ 200	480	190	326	420	473	512	2,56	173	7,5	27
732.11	-	32-42	900	32	455	715	-	1070	2,13	419	4,1	6
735.05	-	36-45	950	35	482	770	-	-	2,93	497	5,86	5
740.01	-	38-48	950	38	515	770	-	1130	2,26	310	4,8	30
140.01	-	42-52	1050	42	670	915	-	1190	2,53	461	7,2	-
150.01	-	46-56	1030	46	670	910	-	1175	2,63	637	6,3	16
744.02	borowo-krzemianowe	45-55	930	45	460	710	-	1040	2,27	385	4,8	15
746.09	"	46-56	950	46	435	710	-	1115	2,27	313	4,9	26
750.01	"	49-58	850	48,5	475	710	-	970	2,27	255	5,10	39
750.02	"	50-60	900	50	490	725	-	1000	2,29	227	5,20	56
747.01	alkaliczno-boro-krzem.	50-60	900	50	475	715	-	1040	2,27	375	5,35	28
747.50	"	50-60	900	50	475	715	-	1040	2,27	375	5,35	28
991.50	"	89-99	850	89	425	659	-	981	2,64	293	6,65	20
190.01	ołowiowe	90-100	850	89,5	395	630	-	986	3,05	350	6,7	13
191.03	ołowiowe	91-101	720	91	380	580	-	805	4,26	464	-	9,5
6 A	-	90-100	880	90	475	675	-	980	2,64	464	7	21

Oznaczenie szkła	Skład teoretyczny w % wagowych	Przeznaczenie do łączenia z materiałami	Gęstość g/cm ³	Śr. liniowy współ. rozsz. cieplnej $\alpha \cdot 10^7$ /20-300°C/	Odporność na nagłe zmiany temperatury °C	Lepkość w funkcji temperatury 10 ⁷ , dp	Temperatura mięknięcia wg Littletona °C	T _g -100 MHz	tg δ · 10 ⁴ 20°C 3000 MHz	ε 20°C 3000 MHz
SL-98,1	SiO ₂ - 69,5 B ₂ O ₃ - 2,0 CaO - 5,5 MgO - 3,5 K ₂ O - 6,5 Na ₂ O 11,0 BaO - 2,0	z FeCr 25 i ze szkłem SL-94,1	2,55	98,5	120	695	655	-	-	-
SL-94,1	SiO ₂ - 56,7 Al ₂ O ₃ 0,35 PbO - 30,0 Na ₂ O - 4,15 K ₂ O - 8,65	z FeCr 25 FeNi 42Cu i ze szkłami. SL-94,2 SL-96,1	3,00	94,0	110	620	600	320	-	-
SL-66,1	SiO ₂ - 64,0 Al ₂ O ₃ - 3,5 B ₂ O ₃ - 21,7 BaO - 2,5 NaO - 3,4 K ₂ O - 4,5 Li ₂ O - 0,4	FeNiCo ceramika glinowa-cytrylowa lub korundowa	2,33	56	180	710	690	270	-	-
SL-52,1	SiO ₂ - 66,9 Al ₂ O ₃ - 3,5 B ₂ O ₃ - 20,3 Na ₂ O - 3,9 K ₂ O - 5,4	Mo ceramika glinowa-cytrylowa	2,29	52	180	710	710	285	-	-
SL-41,1	SiO ₂ - 77,3 Al ₂ O ₃ - 0,5 B ₂ O ₃ - 15,6 K ₂ O - 0,8 Na ₂ O - 5,8	W	2,30	41,5	240	760	760	275	max. 56	max. 4,8
SL-38,1	SiO ₂ - 68,5 Al ₂ O ₂ - 1,2 B ₂ O ₃ - 25,5 BaO - 1,5 ZnO - 0,5 Na ₂ O - 0,5 K ₂ O - 2,3	W	2,20	38	280	740	725	-	max. 29	max. 4,5

Dla zmniejszenia naprężeń pomiędzy lutowiem szklanym a szkłem, ceramiką i metalami, łączonymi za pomocą tego lutowia, konieczne jest dobranie takiego lutowia szklanego, aby jego liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej był o $5-10 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ niższy niż współczynnik części łączonych. [9]. Wówczas można uniknąć powstawania pęknięć włóskowatych w grubszych warstwach lutowia szklanego, ponieważ lutowie znajduje się pod działaniem sił ściskających.

Lutowie szklane, we wstępnym procesie wypalania części organicznych z nałożonej pasty na elementy łączone ze sobą, powinno być tak długo wygrzewane w atmosferze utleniającej, aż części organiczne zostaną całkowicie spalone. Końcowa faza ogrzewania, aż do osiągnięcia żądanej lepkości lutowia, może odbywać się w atmosferze obojętnej lub w lekko redukującej.

Lutowia szklane stosowane są w postaci płytek, rurek, pastylek lub w formie proszków o uziarnieniu $< 60 \mu\text{m}$. Proszki lutowia miesza się z alkoholowym roztworem nitrocelulozy lub z roztworem nitrocelulozy w octanie amylu, do wytworzenia konsystencji pasty. Najczęściej stosuje się np. 3% roztwór nitrocelulozy w octanie amylu/. Nałożoną warstwę pasty suszy się w temperaturze pokojowej w celu odparowania części lotnych i stwardnienia lutowia. Dalsze operacje wykonuje się w piecu strefowym. W pierwszej fazie podgrzewania temperatura nie może być podnoszona zbyt szybko, ze względu na możliwość powstawania pęcherzy przy spalaniu się części organicznych. Prócz tego wymagana jest w tym okresie atmosfera utleniająca.

Przy nałożonych grubszych warstwach lutowia szklanego zalecane jest przetrzymanie łączonych części w czasie od 15-30 min w temperaturze $250-300^{\circ}\text{C}$ i powolne podnoszenie temperatury w tym zakresie. Przy łączeniu metali korzystne jest szybkie stąpienie lutowia w temperaturach odpowiadających lepkości $10^4 - 10^3$ puaza.

Aby uniknąć szkodliwych naprężeń przy studzeniu stopionego szkła należy stosować odpowiednią szybkość studzenia około $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do temperatury 50°C poniżej punktu transformacji lutowia szklanego.

LUTOWIA KRYSTALIZUJĄCE

Ciekawe własności mają lutowia szklane ulegające odszkleniu przez odpowiednią obróbkę cieplną, co kiedyś uważane było za wadę. Lutowia tego typu są niestabilne, gdyż w czasie lutowania następuje tak zwane odszklenie częściowe lub całkowite, co fizycznie oznacza powstanie fazy krystalicznej. Przez wydzielanie się w miękącym szkłe fazy krystalicznej następuje zmiana jego postaci oraz zmiana własności fizycznych w stosunku do szkła wyjściowego. Te nowe własności fizyczne zależne są od:

- a/ składu chemicznego,
- b/ ilości wydzielonej fazy krystalicznej,
- c/ wielkości występujących kryształów,
- d/ ilości pozostałej fazy szklistej.

Stosunek $\frac{b}{d}$ powinien być tak dobrany, aby następowała dobro zwilżalność łączonych elementów przez fazę szklistą, o współczynnik rozszerzalności nie odbiegał zbyttnio od współczynników rozszerzalności łączonych części. Lutowia szklane krystalizujące mają tę przewagę nad lutowiami stabilnymi, że ich własności fizyczne, takie jak: wytrzymałość mechaniczno no zginonie, rozciąganie i udarność, są wyższe, Poza tymi własnościami wykazują one także lepsze przewodnictwo cieplne i lepsze parametry

dielektryczne. Ważniejsze własności lutowi szklanych krystalizujących produkowanych przez firmę "Spezial-Glos" [9] podano w tablicy 3 i 4.

Własności w stanie szklistym

Tablica 3

Nr szkła	Współczynnik rozszerzalności cieplnej	Temperatura transformacji	Gęstość	Temperatura lutowania	Czas lutowania	Dla materiałów o współczynniku rozszerzalności
	$\alpha \cdot 10^7 / ^\circ\text{C}$ /20-300°C/	°C	g/cm ³	°C	min.	$\alpha \cdot 10^7 / ^\circ\text{C}$ /20-300°C/
8584	102 /20-200°C/	312	6,47	445	60	95 - 105
8585	98 /20-200°C/	325	6,52	445	60	95 - 105
8593	88	300	-	520	30	70 - 80
8595	75	365	5,78	500	60	60 - 70
8596	97 /20-200°C/	322	6,43	450	60	80 - 90
8597	103 /20-200°C/	306	6,56	450	120	88 - 98

Własności po krystalizacji

Tablica 4

Nr szkła	Współczynnik rozszerzalności cieplnej	Temperatura krzepnięcia 1013p	Gęstość	T _g +100	ϵ	tg $\delta \cdot 10^4$
	$\alpha \cdot 10^7 / ^\circ\text{C}$ /20-300°C/	°C	g/cm ³	°C	przy f = 1 MHz i t = 25°C	
8584	97	~ 440	6,08	268	19,5	85
8585	98	~ 440	6,28	255	20,7	90
8593	77	~ 480	5,76	255	21,3	260
8595	65	470	5,11	352	13,9	100
8596	87	435	5,93	282	17,4	58
8597	92	435	6,09	266	18,5	109

Wszystkie znane lutowia krystalizujące zawierają w swym składzie: SiO₂, PbO B₂O₃, ZnO oraz inne tlenki dodawane jako modyfikatory.

W tablicy 5 podano składy [12] lutowi szklanych ołowionych o $\alpha = 80-105 \cdot 10^{-7}$, a w tablicy 6 [10 i 11] - składy lutowi szklanych krystalizujących bezołowionych o współczynnikach $30-50 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$

Lutowia ołowiowe

Tablica 5

Składniki szkiele	Zawartości w % ciężarowych							
	1	2	3	4	5	6	7	8
PbO	77,5	75,5	76	76	77,5	75	75	76,5
ZnO	10	11	11	10	10	10	10	11
B ₂ O ₃	7,5	9	9	9	10	9	9	9
SiO ₂	2,5	2	2	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Al ₂ O ₃	2,5	0,5	-	1	-	1	1	1
BaO	-	2	2	-	-	-	-	-
Na ₂ O	-	-	-	0,3	-	-	-	-
Li ₂ O	-	-	-	0,2	-	-	-	-
CdO	-	-	-	-	-	-	2,5	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	2,5	-	-
Temperatura mięknięcia w °C	372	370	366	370	366	382	379	374

Lutowia szklane bezołowiowe

Tablica 6

Składniki szkiele	Zawartości w % ciężarowych					
	1	2	3	4	5	6
ZnO	65	65	65	65	62,5	60
B ₂ O ₃	22,5	20	25	23	22,5	22,5
SiO ₂	12,5	15	10	10	12,5	12,5
Al ₂ O ₃	-	-	-	2	-	-
MgO	-	-	-	-	2,5	-
BaO	-	-	-	-	-	5,0

Szklta układu ZnO-B₂O₃-SiO₂ topią się w temperaturze 1300°C. Szklta te poddane ogrzewaniu do temperatury 700°C krystalizują, przy czym występują w nich fazy krystaliczne następujących związków: ZnO, B₂O₃, 5 ZnO · 2B₂O₃ i wilemit 2 ZnO · SiO₂

Szklto o zestawie nr 1 ma współczynnik rozszerzalności $\alpha = 42 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ w zakresie 20-300°C, a po krystalizacji w temperaturach 700 i 750°C i po przetrzymaniu 1 godz. w tych temperaturach wynosi on odpowiednio: $36 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ i $24 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$

Wszystkie pozostałe szklta, o składach podanych w tablicy 6, po krystalizacji w temperaturze 750°C i po przetrzymaniu w tej temperaturze 1 godz mają współczynniki rozszerzalności $\alpha \approx 23 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$. Łatwotopliwe, ołowiowe, krystalizujące szklta [16] o składach: 71÷80% PbO, 6÷11% B₂O₃ i 9÷15% ZnO stosowane są jako lutowia do metali, ceramiki i szkiele z wprowadzeniem do ich składu około 1% Pd, Pt, Rh, Au, V₂O₅, Al₂O₃, TiO₂, SnO₂, ZrSiO₄, AgCl+SnO₂, CaF₂+ NaF.

Szklta układu: PbO-ZnO-B₂O₃-SiO₂ dają lutowia szklane o niskich temperaturach powstawania złącza.

Szklta [17] o zestawach: 16-18% PbO, 48-52% ZnO, 12-15% B₂O₃, 18-20% SiO₂ wykazują po krystalizacji w temperaturze 675-750°C współczynnik rozszerzalności

$\alpha = 50 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}$. Temperatury mięknienia tych szkliv mieszczą się w granicach $600 \div 700^\circ\text{C}$, a więc szkliva te nadają się do łączenia ceramiki korundowej z kowarem lub szkła z kowarem.

Zestaw szkła: 73% PbO , 24% B_2O_3 i 3% V_2O_5 odznacza się wysoką opornością elektryczną i daje nieporowate złącza [18].

Szklva przewodzące elektryczność stosowane w celu łączenia stożków szklanych z ekranami telewizyjnymi w telewizji kolorowej mają składy: 75-82% PbO , 7-14% ZnO , 6,5-12% B_2O_3 , 1,5-3% Na_2O , 0,3% Al_2O_3 i 5-7% Ag_2O . W procesie łączenia części w temperaturach $450-475^\circ\text{C}$ tlenek srebra redukuje się do srebra metalicznego, które zapewnia kontakt aluminiowej warstwy, naparowanej na stożku i ekranie [19].

Oprócz lutów szklanych krzemianowych stosowane są również szkła alkaliczno-fosforanowe, których katalizatorami krystalizacji są fosforany: litu, sodu, potasu, wapnia, magnezu i innych pierwiastków metalicznych.

W ONPMP [15] opracowano szkło krystalizujące do złącz z kowarem /vacon 10/ oznaczone SKL-46, w którym główną fazą krystaliczną są krzemiany litu. Jest to szkło krzemianowo-fosforowe, bezołowiowe. Temperatura mięknienia tego szkła wynosi 750°C , a temperatura powstawania złącza z kowarem $850-900^\circ\text{C}$. Szkło to w zakresie temperatur $20-400^\circ\text{C}$ ma oporność właściwą $10^{14} \text{ om} \cdot \text{cm}$, a współczynnik rozszerzalności cieplnej $\alpha = 46,5 \div 10^{-7} / ^\circ\text{C}$.

Łączenie tego szkła z kowarem odbywa się w piecu taśmowym, w odpowiednio dobranej atmosferze obojętnej /azot/ lub lekko redukującej /azot z dodatkiem wodoru/ Szkło to może być również wykorzystywane do łączenia ceramiki korundowej z kowarem.

PODSUMOWANIE

Jak wynika z dokonanego przeglądu lutów szklanych przytoczonych w niniejszym artykule lutowia te obejmują dość duży zakres temperaturowy $>400^\circ\text{C}$ do 900°C i mają tę zaletę, że nie są zbyt wrażliwe na przekroczenie optymalnej dla danego lutowia temperatury, gdyż zmiany ich lepkości związane są nie tylko z temperaturą, ale i z czasem.

Zastosowanie lutów krystalizujących daje możliwość wykonywania złącz z większą liczbą materiałów ceramicznych i metalowych niż przy tradycyjnych złączach opartych na szklach amorficznych.

W dalszym ciągu poszukiwane są lutowia szklane o jeszcze niższych temperaturach mięknienia, poniżej 400°C , które nadawałyby się do hermetyzacji wielu typów obudów stosowanych w przemyśle elektronicznym. Poszukiwania idą w kierunku otrzymania szkieł nie tylko krzemianowych, ołowiowo-borowych, ale i szkieł opartych na innych związkach, np. wanadawo-fosforanowych [21] lub talowo-krzemianowych [22], których temperatury mięknienia leżą poniżej 400°C .

Literatura

1. J.R. Little, D.H. Hall: Material Protection, 6, 1, 1962.
2. Patent USA 3, 551, 171: $\text{BaO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ Semiconductor encapsulation glass.
3. Patent USA 3, 482, 419: Process for fabricating hermetic glass seals.
4. Ceramic Age, 70, 6, 5, 1957.
5. Verres et Refractaires, 16, 4, 261, 1962.
6. H.E. Simpson: Glass Industry, 39, 1, 23-25, 49, 52, 1958.
7. " " " " 40, 1, 12-20, 38, 40, 42, 1957.

8. Glass Industry, 42, 9, 500-504; 536-540, 576-579, 1961.
9. Spezial-Glas GMBH "MAINZ", Technische Gläser, 1971.
10. Coming Glass Works, BP 899, 901, 1962.
11. " " " BP 863, 500, 1961.
12. Austral. Pat. 213.411, 1961.
13. Mc Millan, Hodgson, Patridge: Sealing glass-ceramics to metal glass technology, 7, 4, 121-133, 1966.
14. Dovies, Patridge, Mc Millan: Glass-ceramic-copper microwave encapsulation and mountings. Electronics Letters, 1972, 8, 19, 483-484.
15. Z. Gołojewski, P. Kusnierek: Badania nad łączeniem szkła krystalicznego z kowalem - ONPMP - 1973 /praca nie publikowana/.
16. R. Yokota, S. Nakajama: Japoński pat. nr 6264, 1962.
17. P.P. Pirooz: pat. USA - 3088804, 1961.
18. C.L. Babcock: pat. USA - 3063198, 1962.
19. G.F. Berridge, BP 900912, 1962.
20. Verres speciaux, pour l' électronique - katalog f-my "Sovirel".
21. M.E. Dumesnil: pat. USA - 3, 408, 212.
22. Дупон А.А.: Химия стекла Издательство "Химия" 1970
23. BN-67/6855-05.