

귀금속 (금, 은)–유리계의 젖음성과 부착성

김 종 희

쌍용중앙연구소

(1994년 7월 25일 접수)

Wettability and Adhesion of Noble Metal (Au, Ag)–Glass Systems

Jong-Hee Kim

SsangYong Research Center

(Received July 25, 1994)

요 약

금 및 은의 귀금속과 구성성분이 서로 다른 세종류의 borosilicate 유리에 대한 젖음성을 평가하기 위하여, sessile drop 방법으로 고체-액체상의 접촉각이 여러 온도와 유지시간에서 측정되었다. 상의 젖음은 재료의 종류 및 조성에 따른 열적/물리적 특성값에 의존하였으며, 또한 일정한 온도에서 접촉각을 시간의 지수함수로 표시한 $\theta = a \cdot t^b$ 의 관계식으로부터 계의 젖음성이 정량적으로 비교될 수 있었다. 이러한 금-유리계의 복합체에서 borosilicate 유리의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 점차 감소하고 탄성계수는 증가하는 경향을 보여 주었다.

ABSTRACT

In order to estimate the wettability of the borosilicate glasses with different compositions on the noble metals of gold and silver, the measurements of the contact angle between the solid and the liquid were made at various temperatures and holding times using the sessile-drop method. The wetting behavior and the adhesion of the phases were strongly influenced by the thermal or the physical characteristics of the materials. The dependence of wetting angle (θ) on the holding time (t) could be represented by the relation of $\theta = a \cdot t^b$, whereby the wettability of the systems was quantitatively compared. Also with increasing content of borosilicate glass in the glass-gold matrix composite, the tensile strength was decreased whereas the elastic modulus was increased.

Key words: Sessile drop, Contact angle, Work of adhesion, Borosilicate glass, Tensile strength, Elastic modulus

1. 서 론

Powder technology에 있어서 다상간의 계면현상은 복합재료의 성질을 이론적으로 다룰 수 있게 한다. 특히 cermet에서 세라믹-액체금속 사이의 젖음성(wettability)은 생성구조, adhesion 등의 상정계 특성을 결정하는 데 필요한 요소이므로, 재료의 액상소결 동안 계면에서의 wetting 거동은 계의 밀도, 미세구조 및 기계적 강도에 많은 영향을 끼친다.

재료의 계면특성은 상의 접촉각(wetting 각)을 측정함으로써 정할 수 있으며, 이것은 온도 및 상의 화학조성에 주로 의존하고, 주위의 분위기¹⁾나 미량원소²⁾에 의해서도 영향을 받게 된다. 접촉각은 대개 sessile drop 방법³⁾을

사용하여 drop 크기로부터 정확한 값을 얻는다. 이러한 wetting 기술은 핵재료 분야에서 산화물연료와 각종 금속피복재간의 계면에너지를 측정하고⁴⁾, 전자재료 분야에서 세라믹과 전극금속계의 부착성을 조사하는데⁵⁾ 사용되어 왔다. 한편 이 기술은 금 matrix에 저밀도의 유리성분으로 첨가함으로써 기념메달 등의 장식품을 제조하거나²⁾, 또는 유약에 귀금속 분말을 분산시켜 고급 도자기를 제조하기 위한 연구에도 응용할 수 있다.

본 연구는 금 및 은의 귀금속과 구성성분이 서로 다른 세종류의 유리계에 있어서 재료의 젖음성을 평가하기 위하여 wetting 거동을 sessile drop 방법으로 관찰하고 그 adhesion을 측정하였으며, 또한 이러한 유리-금 matrix 복합체로부터 유리함량에 따른 기계적 강도의 변화

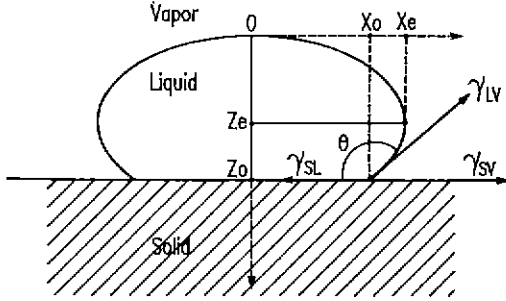


Fig. 1. Sessile drop of solid-liquid-vapour system in equilibrium.

를 조사하였다. 사용유리는 무색의 alkali-borosilicate 계로서 그들의 내화학성과 낮은 연화온도⁷⁾ 때문에 선택되었다.

2. Wetting 이론

대칭적으로 포화되어 있는 상 내부의 원자들과는 대조적으로 계면 또는 표면의 원자결합은 비대칭으로 분포된다. 이러한 표면 원자들은 상 내부의 위치로 이동하여 표면적을 작게 만들려고 하므로 내부쪽으로 압력을 야기시킨다. 그러므로 상의 내부에서 표면으로 원자 또는 분자를 가져오기 위해서는 일이 필요하고, 입계나 상 경계의 경우에 있어서 이것은 계면에너지에 해당된다.

고체금속상과 용융유리상이 접촉하게 되면(Fig. 1), 제 종류의 장력, 즉 금속상의 surface tension(γ_{SV}), 유리상의 surface tension(γ_{LV}) 그리고 고체-액체상 간의 interfacial tension(γ_{SL})이 야기된다. 열역학적 평형에 있는 sessile drop을 고려하면, 접촉각 θ 에서 식(1)이 성립한다.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

θ 가 90° 를 넘는 drop은 회전타원체의 형태로 간주되며, 그 반면영상에서 x_e, z_e, x_0, z_0 (Fig. 1 참조)가 직접 측정될 수 있다. 여기에서 x 와 z 는 각각 drop의 가장 큰 높이를 기점으로 하는 수평 및 수직성분이며, 그 기점으로부터 고체-액체상의 접촉부까지 길이는 x_0, z_0 그리고 접촉각이 90° 를 이루는 지점까지의 길이는 x_e, z_e 로 표시된다. Sessile drop 방법은 Bashforth and Adams의 Table Works⁴⁾를 사용하여 중앙선분비인 x_e/z_e 로부터 비례계수(proportional factor)와 곡률반경(radius of curvature) b 를 찾고, 이 값들과 x_0 및 z_0 값을 가지고 접촉각 θ 와 drop 부피 V 를 차례로 구한다. 액상의 표면에너지는 drop 질량 M 및 중력가속도 g 를 관련시킴으로써 식(2)

으로부터 계산된다^{3,4,8)}.

$$\gamma_{LV} = \frac{M \cdot g \cdot b^2}{V \cdot \beta} \quad (2)$$

90° 이하의 접촉각에서는 drop이 회전구의 일부분으로 고려되고^{3,8)}, 따라서 θ 는 식(3)에서 구할 수 있다.

$$\theta = 2 \arctan(z_0/x_0) \quad (3)$$

이 경우에 액상의 표면에너지는 sessile drop 방법으로 정해질 수 없으나³⁾, 부피 V 는 관련 Table⁹⁾ 또는 식(4)로부터 얻어진다.

$$V = \frac{\pi}{3} z_0^3 \left[3 \left(\frac{x_0^2/z_0 + z_0}{2} \right) - z_0 \right] \quad (4)$$

일정한 wetting 온도의 범위에서 θ 에 대한 유지시간 t 의 영향은 지수함수로 식(5)와 같이 표시할 수 있다¹⁰⁾.

$$\theta(t) = a \cdot t^{(c - m \cdot \log \eta) \cdot k} \quad (5)$$

t 의 지수부호인 c 및 m 과 k 는 각각 유리조성과 시편 형상에 의존하는 상수이고, η 는 poise로 점도를 나타낸다. 대칭적으로 안정한 drop을 형성하는 시편에서 k 의 값은 1이므로, 식(5)는 간단히 식(6)으로 단순화 된다.

$$\theta = a \cdot t^b \quad (6)$$

한편 고체-액체-기체계의 계면에서 wetting과 bonding 서동간의 상관관계는 식(7)과 같다.

$$W = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (7)$$

여기에서 W 는 work of adhesion으로서 금속과 유리의 계면을 분리하는데 행하여진 일(free energy 증가)을 나타낸다¹⁾. 식(1)과 (7)을 결합하면 이러한 adhesion energy는 단지 액상의 표면에너지와 접촉각의 함수만으로 식(8)과 같이 표현된다.

$$W = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (8)$$

3. 실험방법

실험재료로서 금속기판은 독일 Degussa 제의 Au 및 Ag(approx. 100% pure) 박판을 사용하였으며, 그 표면은 diamond paste로 미세연마되었다. 유리는 분말 형태로 또한 Degussa에서 공급되었다. 분말은 백금도가니에서 약 1300°C 로 가열, 용융되고 탄소거푸집에서 24 hr 동안 서냉시킴으로써, 균열이 없는 유리블럭을 제조할 수 있

Table 1. Some Measurements of Metal Substrate and Glass Cylinder

Metal substrate	Glass cylinder
Diameter : 12 mm	Diameter : 3±0.2 mm
Thickness : 2 mm	Height : 4±0.5 mm
Roughness : <3 μm	Weight : 0.07±0.01 g

었다. 블럭은 다이아몬드 톱과 연마원판을 사용하여 직경과 높이가 각각 약 3mm 및 4mm의 cylinder 형으로 가공되었다. 이러한 시편형상은 실험결과에 대한 영향을 최소화시켜 주므로, 제조된 시편은 실험수행에 앞서 그 크기를 정확히 측정하였다(Table 1).

유리는 각기 조성을 달리한 세종류의 borosilicate glass(transparent frit)로서 그 성분 및 물성은 Table 2에 보여진다. 여기에서 frit 들은 귀금속의 용융점(Au: 1063°C, Ag: 960.5°C)에 비하여 모두 낮은 연화온도를 가리키고 있다. 이들 조성은 대개 SiO₂: 70 w/o, B₂O₃: 10 w/o 정도이고, 나머지가 알칼리 및 알칼리토류 금속 산화물 등으로 구성된다.

실험은 잘 알려진 wetting 장치(Fig. 2)에서 수행하였으며, 거기에서 quartz 판 내부의 초기압력은 diffusion pump를 사용함으로써 10⁻⁴ mbar 이하로 유지되었다. 이어서 노내의 산소성분을 최대한 제거하기 위하여, Ar gas (purity: 99.9999%)를 연속적으로 도입하고 배출시켰다. 실험시편은 이러한 가스 분위기에서 유도코일로부터 30 °C/min의 승온속도로 가열되었으며, 온도측정은 시편이

위치한 graphite 판에 NiCr-Ni 열전대를 접촉시켜 행하였다. 실험온도는 각 금속기판의 용융점과 유리시편의 연화점 사이를 백하여 설정하고, 온도편차는 ±5°C 이내로 유지되었다. 설정온도에 도달 후, 유리의 용융상태는 technoscope에 의하여 1~5 min의 간격으로 약 1 hr 동안 관찰되었으며, 그 영상사진으로부터 drop의 크기 (Fig. 1에서 x_e, z_e, x_m, z_m)를 측정하였다. drop 된 상의 한 예는 상온에서의 배치사진과 함께 Fig. 3에 보여지며, 이러한 상은 시편뒤에 별도의 광원을 위치시킴으로써 얻을 수 있다.

금-유리의 복합물에서 유리첨가량에 따른 기계적 강도를 조사하기 위하여, 미세 금분말에 유리함량 5, 10, 15 및 20 vol.%를 1 wt.%의 wax와 함께 첨가시켜 건식 혼합하고, 이 혼합분말을 인장시편의 형태(DIN 50125 참조)로 성형한 후에 소결 처리하였다(Table 3). 이러한 시편은 하나의 실험수준에 대하여 적어도 5개 이상을 제조하였으며, 인장시험기(DIN 51221)에서 인장속도 L2 mm/min 및 하중 4905N으로부터 그 강도와 탄성계수를 구하였다(DIN 50145).

4. 결과 및 고찰

4.1. Wetting 거동

두 성분간의 adhesion을 위한 필요조건은 양호한 젖음성이며, 이 성질은 상의 접촉각을 가지고 정성적으로 고찰된다. 실험은 먼저 금 및 은의 기판에 대한 세가지 borosilicate glasses(90347, 90449, 90506)의 wetting으

Table 2. Technical Data of Frits

Frit No.*	Seger formula			Linear TEC (10 ⁻⁷ /K)	Temperature (°C)			Density (g/cm ³)
					Transformation	Softening	Half ball	
90347	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	83	485	670	770	-
	Li ₂ O		B ₂ O ₃					
	K ₂ O		ZrO ₂					
	MgO							
	CaO							
90449	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	97	510	705	850	2.4
	K ₂ O		B ₂ O ₃					
	CaO							
	CdO							
90506	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	79	564	720	900	-
	K ₂ O		B ₂ O ₃					

TEC: Thermal expansion coefficient (from 50 to 400°C), *: from Degussa (analytical composition was not available)

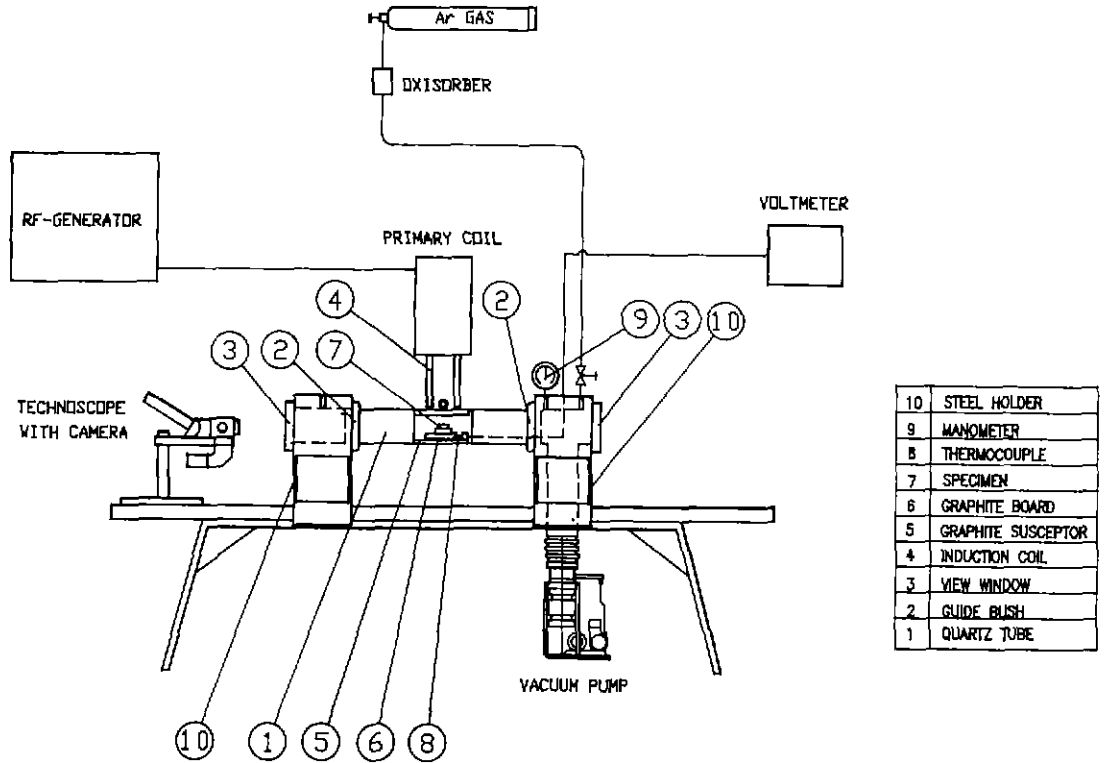


Fig. 2. Schematic construction of wetting apparatus.

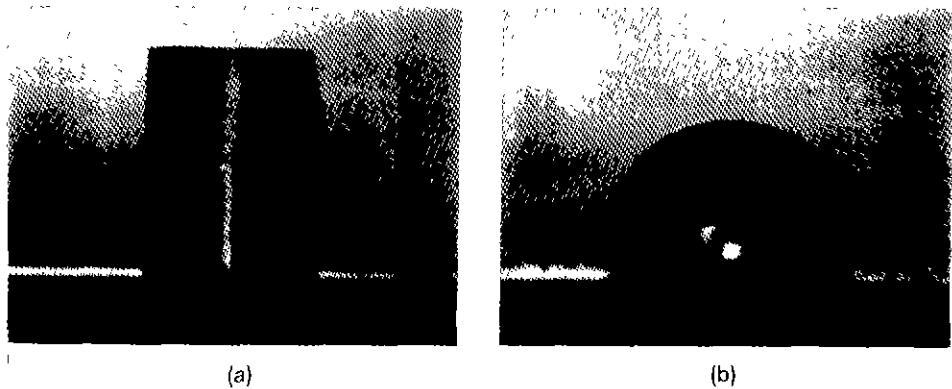


Fig. 3. (a) Arrangement of specimen (glass cylinder/gold substrate) at room temperature and (b) a shape of molten drop in wetting process (for 4 min at 950°C).

로부터 온도 T 와 시간 t 가 접촉각 θ 에 미치는 영향을 조사하였다. 접촉각은 sessile drop 방법으로 구하여 wetting의 척도로서 사용하였으며, 온도별로 유지시간에 따른 접촉각의 변화는 Fig. 4(a) 및 (b)에 나타내었다.

이 결과는 온도와 시간에 대한 wetting의 의존성을 가지고, 초기시간에서 θ 의 급격한 감소를 보여주고 있다.

그러나 Nikolopoulos 등¹¹⁾은 ZrO_2 -금속(Sn, Bi 및 Pb)계의 경우에, 그것들의 매우 낮은 젖음성으로 인하여 접촉각이 시간에 무관하게 단지 온도에 의해서만 변화됨을 보고하였다. 세종류의 유리중에서 90449는 두 기판 모두에 대해 가장 양호한 wetting을 나타내고, 이것은 900°C 및 1 hr의 조건에서 금 및 은의 기판에 대하여 각각 71°

Table 3. Data for Preparation of Tensile Specimen

Forming		Sintering		
Total length	: 65.1 mm	Process	Temperature (°C)	Time (hr)
Head width	: 7.15 mm			
Specimen width	: 4.1 mm	Dewaxing	480	1
Specimen thickness	: 4 mm	Sintering	900	2
Surface area	: 340 mm ²	Reduced atmosphere		
Pressure	: 450 MPa			

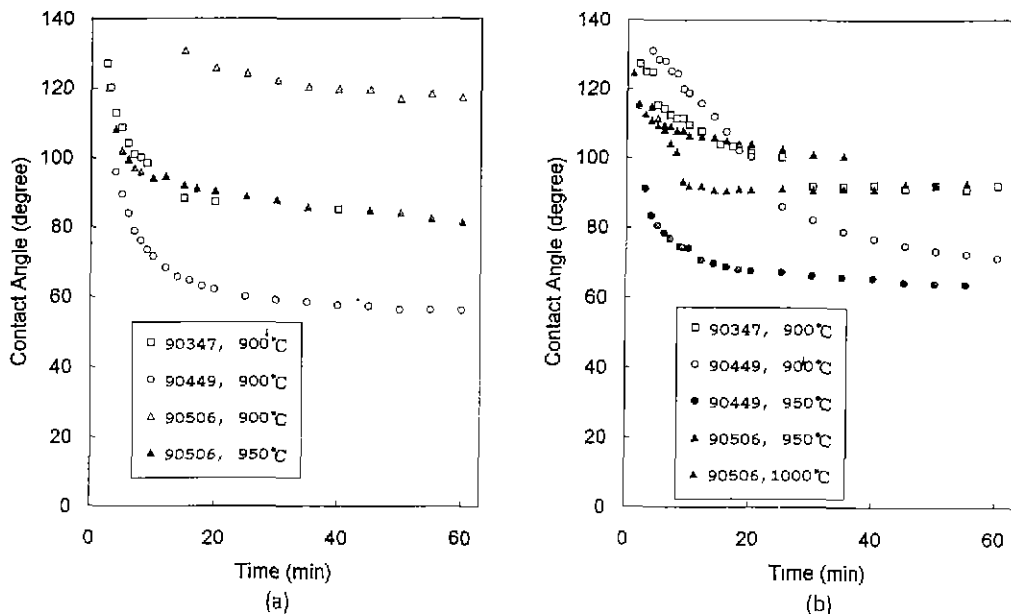


Fig. 4. Wetting behavior for glasses on (a) silver substrate and (b) gold substrate.

와 56°를 가리키고 있다. 이 현상은 drop 형상이 주로 표면장력 및 점도에 의존⁸⁾하지만, 각기 다른 첨가산화물에 의한 borosilicate 유리의 팽창저동 차이에도 기인한다고 추측된다. 유리의 열팽창 크기는 Table 2에서 90449(alkali-CdO-borosilicate), 90347(alkali-ZrO₂-borosilicate), 90506(simple alkali-borosilicate) 순으로 나타나고 있다. Zackay 등¹²⁾은 또한 이와 같은 금속들과 sodium silicate 유리의 wetting 실험으로부터 일정한 범위 내에서 유리조성의 변화는 접촉각에 거의 영향을 주지 않는다고 보고한 바가 있다. 기판재료에서는 금에 비하여 은에서 더 양호한 wetting을 나타내고 있다. 예로 90449 유리가 70°의 wetting 각에 도달하기 위하여 금 기판은 900°C에서 약 60 min 그리고 950°C에서 14 min이 필요한 반면, 은 기판은 900°C에서 단지 10 min 정도 만이 소요된다. 이 원인은 기판의 표면장력 이외에 또한 금이

은보다 높은 용융점을 가지고 있어 화학적으로 더 안정하기 때문이라고 여겨진다. 금 기판에 대하여 Heidsiek 등²⁾은 기지에 합금성분을 첨가하여 재료의 free energy를 증가시킴으로써 젖음성이 향상될 수 있음을 보여주었다.

금-90449 유리 및 은-90506 유리에서 각각 온도별로 wetting 거동을 비교하면, 불과 50°C의 온도증가에서 θ 값의 큰 차이를 보이고 있으므로 온도가 drop 형성에 크게 영향을 끼친다는 것을 알 수 있다. 따라서 기판과 drop 간의 반응은 각 실험계마다 서로 다르게 나타나게 된다. 식(6)로부터 최소제곱법으로 구한 회귀계수들을 각 계에 대하여 Table 4에 정리하였다.

Table 4에서 실험값에 대한 함수의 근사정도를 평가하는 결정계수 r^2 이 모두 0.88 이상을 가리킴으로써, 이 회귀곡선은 실험온도에서 접촉각이 급격히 감소하는 시

Table 4. Coefficients of Linear Regression for Wetting Behavior up to 20 min

Substrate	Glass	Temp. (°C)	a	b	r ²
Silver	90347	900	146.37	-0.18	0.98
	90449	900	132.90	-0.26	0.98
	90506	900	158.30	-0.07	0.95
	90506	950	118.79	-0.09	0.92
Gold	90347	900	138.61	-0.10	0.97
	90449	900	183.86	-0.20	0.88
	90449	950	113.22	-0.18	0.88
	90506	950	121.72	-0.05	0.93
	90506	1000	127.05	-0.12	0.91

r²: Coefficient of determination

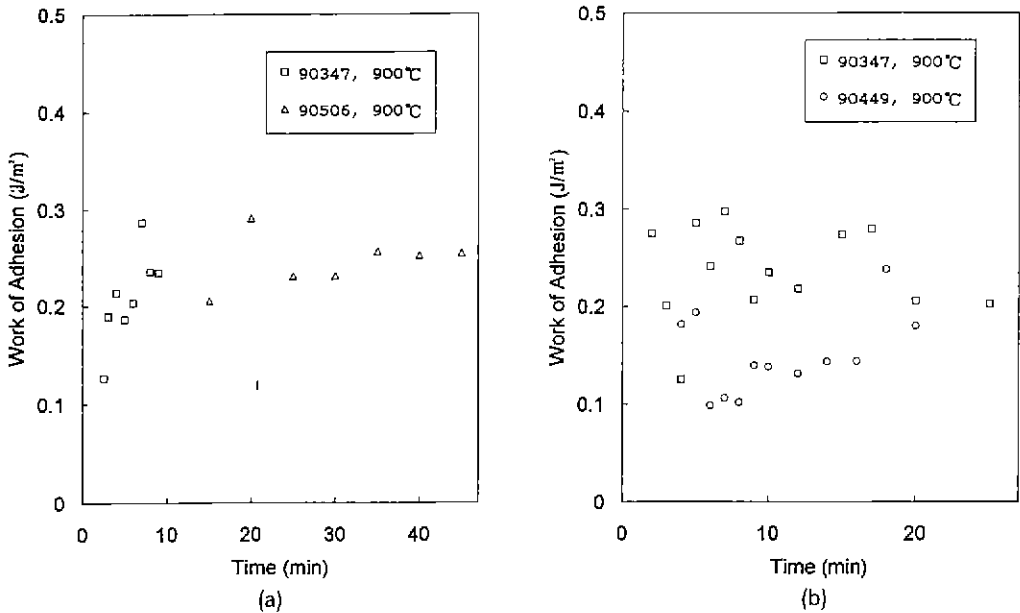


Fig. 5. Work of adhesion for wetting angles of more than 90 at temperature of 900°C in (a) silver-glass system and (b) gold-glass system.

간까지(t: 0~20 min) 관측된 모든 점들을 만족시키고 있다. t=0에서의 접촉각을 나타내는 a 값은 온도가 높을수록 대체로 감소하지만, 직선의 기울기인 b 값은 이러한 온도증가에서 거의 변화되지 않고 있다. 900°C의 온도에서 -b의 크기는 90449, 90347, 90506 순으로 나타나고, 이것은 금에 비하여 은 기판에서 더 큰 값을 보이고 있다. 이러한 회귀값들의 차이는 재료의 종류 및 조성에 따른 열적/물리적 특성 변화로 인하여 기판과 drop 간의 반응이 상이하다는 것을 가리킨다. Wetting 시간을 더 이상 증가시키면 에너지평형에 의해 접근적

으로 평형각에 도달하고, 이 평형은 기판-유리계의 반응속도에 의존하므로 일정한 온도에서 유지시간에 대한 접촉각의 변화는 반응속도의 강도를 나타내게 된다.

4.2. Adhesion

금속과 유리의 adhesion은 상의 계면에서 기계적 및 화학적 결합상태에 기인하므로, wetting의 관련에너지로부터 이해될 수 있다. 따라서 금 또는 은과 유리의 표면에너지의 합에 비하여 계면에너지가 더 적다면 양호한 adhesion을 나타내고, 식(5)로부터 이러한 두 에너지의

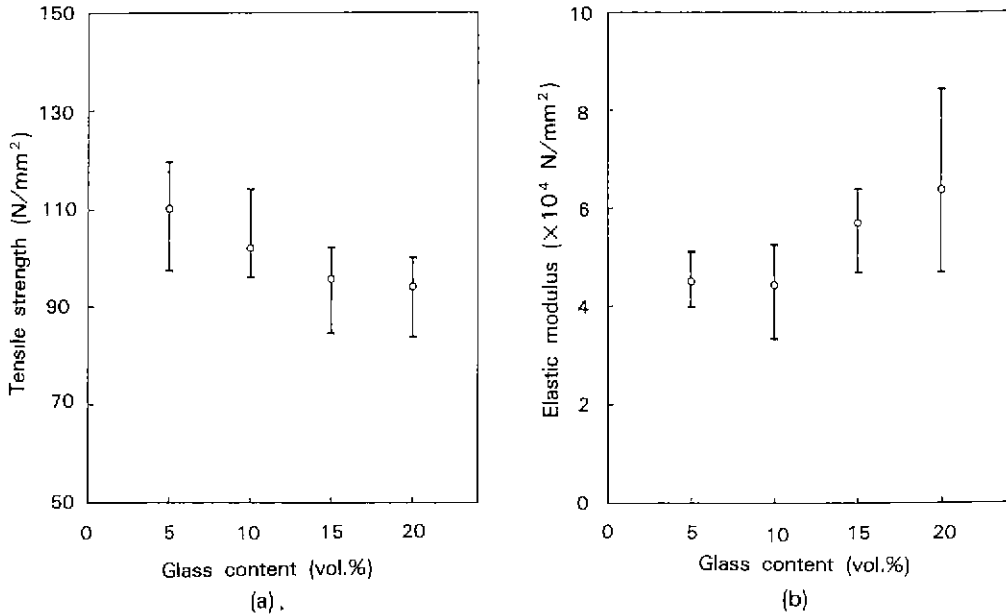


Fig. 6. Dependence of (a) tensile strength and (b) elastic modulus on content of borosilicate glass in gold-glass composites.

차이가 클수록 두 물질의 계면을 분리하기 위하여 더 많은 일이 필요하게 된다. 양호한 wetting을 나타내는 90° 이하의 접촉각에서는 sessile drop 방법을 적용하여 액상의 표면에너지를 구할 수 없으므로³⁾, 단지 90°가 넘는 각도에서 얻어진 에너지값들로부터 work of adhesion이 계산되었다. 이 결과는 900°C의 wetting 온도에 있어서 각 실험체에 대하여 Fig. 5(a) 및 (b)에 표시하였다.

Fig. 5에서 나타나고 있는 바와 같이, 은-유리계로부터 90506 유리는 900°C에서 45 min 동안을 유지하더라도 0.2~0.3 J/m²의 범위에서 평균 0.25 J/m²의 일정한 값을 보이고 있다. 반면 90347에서는 초기 10 min 동안 0.13 부터 0.24 J/m²까지 증가하고 있으나, Fig. 4(a)의 wetting 결과를 고려하면, 그 이후는 이러한 값에서 큰 변화가 없을 것으로 예상된다. 그러나 90449는 900°C에 도달한 순간부터 이미 양호한 wetting 거동을 보임으로써, 다른 두 종류의 유리체와 정량적으로 비교할 수가 없었다. 또한 금-유리계로부터 900°C에 있어서 90347 유리는 25 min에 이르기까지 0.2~0.3 J/m²의 범위에 있고, 시간증가에 따라 0.20 J/m²로 일정한 값을 가리킨다. 이에 비하여 90449는 20 min까지 0.1과 0.2 J/m² 사이에서 비교적 낮은 값을 나타내고 있으나, adhesion 값의 점차적인 증가경향과 이미 관측된 wetting 거동(Fig. 4(b))으로부터

Table 5. Tensile Strength and Elastic Modulus of Materials Used in Gold-Glass Composite

Material	Tensile strength (N/mm ²)	Elastic modulus (N/mm ²)
Gold	93.5	55000
Glass	67.0	63500

그 이후 시간에서는 더 큰 값이 기대된다. 한편 adhesion 향상을 위한 표면처리 방법으로는 금속기판에 전해연마나 sandblasting을 행함으로써 유리와의 결합에 적합한 표면을 생성시키는 기계적 방법과 금속에 산소를 확산시켜 표면층의 산소원자를 매개로 하는 화학적 방법¹³⁾이 있다.

금-유리 복합재에서 borosilicate 유리(No. 90449)의 첨가량에 대한 인장강도와 탄성계수의 변화는 Fig. 6(a) 및 (b)에 나타내었으며, 여기에서 순수한 금 및 유리의 기계적 특성값은 Table 5에 보여진다.

인장강도는 유리성분의 vol.% 함량이 증가함에 따라 완만하게 감소하여 20%에서는 순수 금에 대한 값과 거의 같은 94 N/mm²을 가리키고 있다. 또한 탄성계수는 5 및 10%의 함량에서 각각 45100과 44400 N/mm²의 값으로

변화가 없으나, 더 높은 유리함량을 가지고 점차 증가하여 20%에서는 63700 N/mm²로 이미 유리의 탄성계수와 거의 같은 값을 나타내고 있다. 철-유리계¹⁰⁾에 있어서 유리첨가량의 증가에 따른 탄성계수의 감소와는 달리, 금-유리계에서 이와 같은 값의 변화경향은 액상 소결체 내 두 물질간의 adhesion 증가에 기인한다고 생각된다. 그러나 유리가 금 matrix에 비록 균일하게 분산되더라도, 유리성분의 증가에 의한 부착면의 확대는 결국 인장강도를 감소시키므로, 유리의 첨가량은 어느 정도로 한정되어야 한다.

5. 결 론

1. 금 및 은의 귀금속과 구성성분이 서로 다른 세 종류의 borosilicate 유리계에 대한 젖음성을 sessile drop 방법으로 평가한 결과, 고체-액체상의 젖음은 재료의 종류 및 조성에 따른 열적/물리적 특성값에 의존함을 알 수 있었다.

2. 일정한 온도에서 접촉각 θ 가 급격히 감소하는 시간 t 까지의 wetting 거동은 $\theta = a \cdot t^b$ 의 반응속도식으로 표시할 수 있었으며, 이 식에서 계수 a 및 b 값의 감소는 더 큰 젖음성을 나타내었다.

3. 900°C의 wetting 온도와 90° 이상의 접촉각으로부터 측정된 work of adhesion은 은-유리계 및 금-유리계에서 시간증가에 따라 각각 약 0.25와 0.20 J/m²의 일정한 값에 접근하였다.

4. 유리-금 복합재에서 borosilicate 유리의 첨가량을 5에서 20 vol.%까지 증가시킴에 따라, 인장강도는 110으로부터 94 N/mm²까지 점차 감소하였으나, 탄성계수는 5 및 10%에서 약 45000 N/mm²의 일정한 값을 나타내고 15 및 20%에서 각각 57000과 64000 N/mm²로 증가경향을 보였다.

REFERENCES

1. M. Humenik, Jr. and W.D. Kingery, "Metal-Ceramic Interactions: III," *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 18-23 (1954).
2. H. Heidsiek, U. Naumann and G. Ondracek, "P/M

- Gold-Glass Composites for Commemorative Medals," *Int. J. Powder Metall.*, **22**(2), 113-117 (1986).
3. L. Zagar and W. Bernhardt, "Beitrag zur Frage der Bindefähigkeit verschiedener Metalle mit Nichtmetallen als Grundbedingung bei der Herstellung von Cermetts," Nr. 1733, Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Westdeutscher Verlag-Köln und Opladen, 1966.
4. J.F. Padday, "Theory of Surface Tension," pp. 39-251 in *Surface and Colloid Science*, Vol 1, Ed. by E. Matijevic, Plenum Press, New York and London, 1969.
5. P. Nikolopoulos and G. Ondracek, "Interfacial Energies between Uranium Dioxide and Liquid Metals," *J. Nucl. Mater.*, **98**, 306-312 (1981).
6. S. Sugihara and K. Okazaki, "Interfaces and Wetting Properties between PLZT Ceramics and Electrode Metals," *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**(1), 129-132 (1993).
7. H. Rasch, "Bor und sein schleierhaftes Verhalten," *Keramische Zeitschrift*, **43**(6), 382-386 (1991).
8. P. Nikolopoulos und G. Ondracek, "Zur Bestimmung von Oxid-Metall-Phasengrenzflächenenergien," *Z. Werkstofftech.*, **13**, 60-69 (1982).
9. G.L. Mack, "The Determination of Contact Angles from Measurements of the Dimensions of Small Bubbles and Drops. I," *J Phys. Chem.*, **40**(2), 159-167 (1936).
10. H. Schulz, "Entwicklung eines Metall-Glass-Stoffverbundes für den Bau von Sensoren zur kontaktlosen Wegmessung," Diplomarbeit (Matrikel-Nr.: 28599), Universität (TH) Karlsruhe/Germany, 27-30 (1984).
11. P. Nikolopoulos, G. Ondracek and D. Sotiropoulou, "Wettability and Interfacial Energies between Zirconia Ceramic and Liquid Metals," *Ceramics International*, **15**, 201-206 (1989).
12. V.F. Zackay, D.W. Mitchell, S.P. Mitoff, and J.A. Pask, "Fundamentals of Glass-to-Metal Bonding: I," *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**(3), 84-89 (1953).
13. A. Dietzel and O. v.d. Rhön, "Reaktionen und Haftung zwischen Glas und Metall beim Verschmelzen." *Glastechnische Berichte*, **24**(11), 263-268 (1951).
14. Yu. A. Kashtalyan, V.V. Pereverzeva, I.D. Radomyselfskii, and N.I. Shcherban, "Elasticity Characteristics of Iron-Glass Materials," *Soviet Powder Metall. and Metal Ceram.* **3**(63), 231-232 (1968).