

Effect of an Additive on the Physical and Electrical Properties of the B_2O_3 -ZnO- Bi_2O_3 Glass System for a Sheath Heater Module

Jinsam Choi[†], Dong Woo Shin, and Won Tae Bae

Department of Ceramic Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea
(Received September 14, 2012; Revised November 1, November 30, 2012; Accepted December 3, 2012)

Sheath Heater 모듈 실링용 B_2O_3 -ZnO- Bi_2O_3 계 유리소재 및 첨가제에 따른 물성 변화

최진삼[†] · 신동우 · 배원태

경상대학교 세라믹공학전공

(2012년 9월 14일 접수 ; 2012년 11월 1일, 11월 30일 수정 ; 2012년 12월 3일 채택)

ABSTRACT

We investigated the thermal and electrical properties of the B_2O_3 -ZnO- Bi_2O_3 glass system as a sealing material in sheath heater modules. A composition with over 90 wt% Bi_2O_3 in the B_2O_3 -ZnO- Bi_2O_3 system was glassified by controlling the cooling rate. The glass transition temperature and thermal expansion coefficient in bismate glass could be controlled by the minor ingredients of ZnO, SiO_2 , BaO_2 , and K_2O . The B_2O_3 -ZnO- Bi_2O_3 glass system bonded well to metal, and bismate glass insulating properties were comparable to those of bismate glass B_2O_3 -ZnO-PbO glass system in a sheath heater module.

Key words : Pb-free glass, B_2O_3 -ZnO- Bi_2O_3 system, Sheath heater, Hermetic sealing, Insulation

1. 서 론

85 wt% 이상의 Pb를 포함하는 B_2O_3 -ZnO-PbO계 중금속유리는 복합체, 세라믹, 유리, 그리고 금속간의 접합용도와 열안정성 때문에 전기·전자산업에서 광범위하게 사용되고 있다.^{1,2)}

이런 장점에도 불구하고 B_2O_3 -ZnO-PbO계 중금속 유리를 함유한 각종 전기·전자기기들은 폐기과정에서 용출된 Pb 원소는 지하수와 토양 오염을 야기하고 자연계의 최종 소비자인 인간에게 축적되어 중추 신경계와 뇌 등 인체기관의 기능에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.³⁾ 최근 Pb, Cd, Cr^{+6} 등의 원소가 포함된 소재의 사용에 국제적인 법규가 마련되었다.⁴⁾ 이로 인해서 전기·전자분야에서 접합 및 밀봉용으로 사용되는 B_2O_3 -ZnO-PbO계 유리를 대체하는 다수의 연구가 시도 되어 왔다.^{5,6)} 이들 전기전자 모듈 중에서 열교환기,⁷⁾ 화학반응촉진 열원으로 사용되는 시즈히타(sheath heater)는 SUS, inconel 등 각종 금속봉속에 Ni-Cr 금속발열선과 열전달 매개물질인 MgO를 충진

하여 구성한다. 여기서 시즈히타는 전원인입단자를 중심으로 하나의 폐회로를 형성하는 금속발열체를 총칭한다.

시즈히타의 열전달 매개물질인 MgO는 대기수분 확산에 의한 수화반응이 나타난다. MgO 수화반응에 따른 절연파괴는 누설전류를 야기하여 안전에 심각한 문제점을 발생시킨다. 이런 문제점을 차단하기 위한 밀봉소재는 허메틱(hermetic)구성에 적합한 열팽창계수와 $10^{-12}(\Omega \cdot m)^{-1}$ 정도의 절연성을 가지는 무알칼리 조성의 유리가 적합하다.

M. I. Zargarova와 M. F. Kasumova⁸⁾는 B_2O_3 -ZnO- Bi_2O_3 계 유리의 제한적인 합성영역을 보고하였다. 그러나 시즈히타 등 전기모듈에 1000 V, 2000 M Ω 인가 조건에서 $\infty M\Omega$ 의 절연저항 값과 250°C에서 10 M Ω 이상의 절연특성을 가지는 B_2O_3 -ZnO-PbO계 유리에 대한 연구¹⁾는 알려져 있지만 B_2O_3 -ZnO- Bi_2O_3 계 비정질의 고절연소재에 대한보고는 희소하다. 이는 유리의 전기적물성은 유리조성에 포함되는 알칼리이온과 연관성이 있기 때문이다.⁹⁾

현재까지 알려진 대체 후보물질로서 Pb 원소와 동일한 6주기를 가지는 Ba, La, Tl, Bi 등이 있다. 이 후보 원소 중에서 Bi는 원자번호 82, 원자량 207.2, 이온반경 0.175~0.084로서 원자번호 83, 원자량 208.9, 이온반경 0.155~0.196인 Pb 원소와 상당히 유사하다. 그러나 이 원소의 산

[†]Corresponding author : Jinsam Choi

E-mail : jnsamchoi@gnu.ac.kr

Tel : +82-55-752-8091 Fax : +82-55-752-8291

화물인 Bi₂O₃는 유리 형성제, 수식제, 그리고 중간제 등 하나의 유리형성 구성체로 명백히 분류되어 있지 않다.¹⁰⁾

또한 기존의 연구에서 Bi₂O₃ 함유량에 따른 유리화의 제한성 때문에 30 mol% 정도의 Bi₂O₃를 함유하는 무연유약과 광학유리에 관한 것이 주를 이루고 있다.^{8,11,12)} 이는 85 wt% PbO를 포함하는 납유리¹⁾와 유사한 고유물성을 발현하는 B₂O₃-ZnO-Bi₂O₃계 유리합성이 난해함을 의미한다. 이런 이유로 PbO계를 대체하는 P₂O₅계¹³⁾와 TeO계¹⁴⁾가 알려져 있지만 SUS, Kovar, 그리고 inconel 등 금속과의 물리·화학접합성과 10⁻¹²(Ω·m)⁻¹정도의 절연특성 발현에 대한 세부적인 연구가 필요하다.

이런 문제점을 해결하기 위해서 본 연구에는 산화 용융물의 냉각속도에 따른 유리화에 주목하였다. 이는 산화 용융물에 존재하는 결정 핵이 핵형성과 성장 에너지를 냉각속도로 최소화시키면 유리화가 가능하다는 이론에 근거를 두었다.^{15,16)}

따라서 현 연구에서는 냉각속도 조절로 90 wt%의 Bi₂O₃를 함유하는 bismate 유리 합성과 물리·화학적 고유물성 평가를 통해서 B₂O₃-ZnO-PbO계 유리 대체가능성을 조사하였다.

2. 실험방법

설계된 모물질의 B₂O₃-ZnO-Bi₂O₃계 유리조성 영역과 부첨가제(minor ingredient) 종류와 함량을 Fig. 1과 Table 1에 각각 나타내었다.^{6,17)} 합성과정에 일급시약의 출발물질(Junsei Chem., Co. Jpn)인 ZnO, SiO₂, Bi₂O₃, H₃BO₃, BaO₂, 그리고 K₂CO₃ 등을 조성별로 칭량하여 12 h 동안 볼밀 혼합하여 배치(batch)로 하였다. 조성별 배치를 Al₂O₃ 도가니에 담아 780°C의 전기로에서 30 min 유지하여 용융하였다. 이 용융물을 Fig. 2의 장치¹⁸⁾를 이용하여 두께 0.5 mm 리본 형태로 고화된 모물질을 획득하였다. 조성별로 합성

된 모물질의 결정상, 유리전이 온도, 열팽창계수 등을 XRD(Bruker D8 Advance, US), Tg/DTA(TA Instruments Q600/Q200, US)와 열팽창 측정기(Netzsch TMA402, Ger) 등으로 각각 관찰하였다.

시즈히타 모듈에 B₂O₃-ZnO-Bi₂O₃계 유리를 적용하여 밀봉성과 절연성 평가를 위한 가형성비드(pre-form bead)는 아래의 방법으로 제조하였다.

합성된 S8 모물질을 ZrO₂ 볼밀로 1 h 30 min 동안 분쇄한 후 150 mesh로 체가름한 파우더에 3 wt%의 polyethylene glycol-20000(Sanyo Co. LTD., Jpn)을 성형바인더로 첨가하였다. 80°C에서 24 h 건조한 파우더를 100 kg/cm² (Tamagawa press Summit-10, Jpn)압으로 성형한 후 240°C에서 12 h 유지하여 성형바인더를 탈지 시켰다. 이후 430°C에서 3 h 동안 소결하여 강도를 부여하였다. 최종 얻어진 비드의 치수는 5.40 × 3.00 × 6.00 mm(외경 × 내경 × 높이), 중량 0.35 g/pcs였다(Fig. 3).

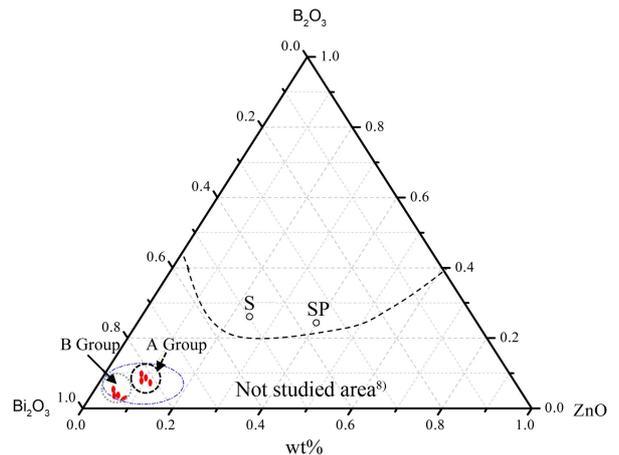


Fig. 1. Composition designed of B₂O₃-ZnO-Bi₂O₃ glass system (wt%)⁶⁾. Subsidius; dashed line shows glass-forming area (mol%)⁸⁾; S = ZnBi₂O₁₀ Sp=ZnBiBO₄.

Table 1. Glass Composition of Bi₂O₃ based⁶⁾

No.	Glass system (wt%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BaO ₂	K ₂ O
S1		0.2	0.1	0.9	-
S2		0.3	0.1	0.9	-
S3	7B ₂ O ₃ - 10ZnO - 80-83Bi ₂ O ₃	0.3	0.4	0.9	-
S4	A Group	1.0	0.3	1.0	-
S5		5.0	0.3	-	-
S6		1.0	-	-	-
S7		2.0	0.3	-	-
S8	5B ₂ O ₃ - 2ZnO - 90-93Bi ₂ O ₃	2.0	0.5	-	-
S9	B Group	2.0	0.5	-	0.05
S10		2.0	0.5	-	0.10

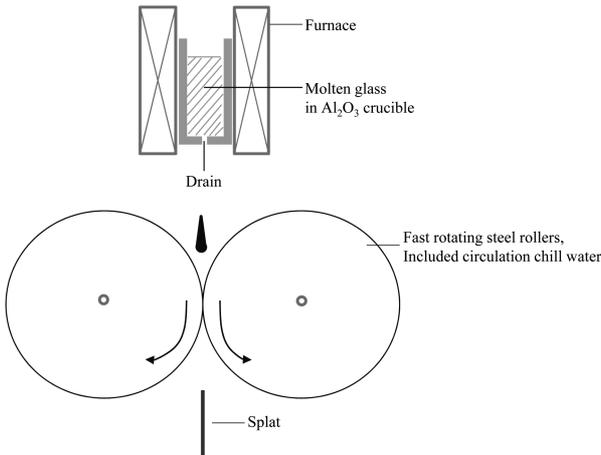


Fig. 2. Schematic of rollers splat-cooling device¹⁸⁾ in present works.

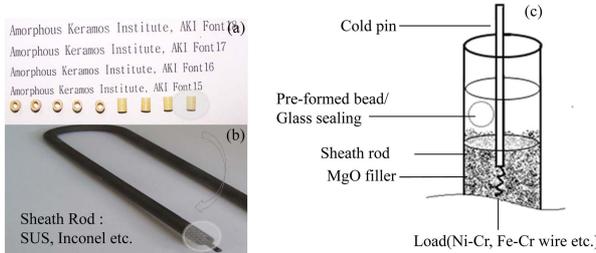


Fig. 3. Sketch of sheath heater. (a) Pre-formed glass bead, (b) Shape of a sheath heater module, and (c) Structure of cold zone at sheath heater after glass sealing.

이 비드를 시즈히타 모듈의 전기인입부에 삽입하여 720°C에서 120 sec 동안 가열한 밀봉시편을 B. Wilburk¹⁹⁾가 제안한 방법과 고습도와 침수저항성, 고온반복가열, 그리고 열간절연 저항성의 평가방법⁶⁾을 조합한 전기적 특성을 20개 시편으로 조사하였다. 연구 전체에 걸쳐 절연특성과 누설전류측정에 사용된 기기는 절연(Kikusue TOS7200, Jpn)과 누설전류 측정기(Yokogawa 3226, Jpn)이며, 시즈히타 전기인입 단자의 접합과 밀봉미세구조는 SEM/EDS(Jeol JSM-6380LV, Jpn)로 분석하였다. 그러나 내전압은 시즈히타의 소비전력에 의존하기 때문에 현 연구에서 평가항목으로 고려하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

냉각조건에 따른 B₂O₃-ZnO-Bi₂O₃계 용융 고화물의 XRD 패턴을 Fig. 4에 나타내었다. 예비실험에서 용융물을 25°C 물에 부어 냉각한 시편에서는 Bi₂O₃, Bi₄ZnO₇ 등 여러 결정상들이 혼재하여 나타났다. 반면에 P. Dwez et al.¹⁸⁾이 고안한 장치로 냉각한 시편은 Fig. 4(b)에서와 같이 2θ 전체에 걸쳐 완만한 전형적인 비결정질의 XRD 패턴을 나타내었다.

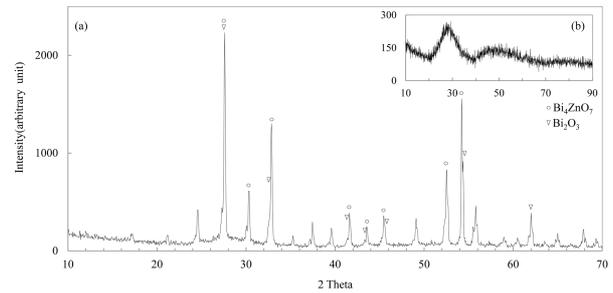


Fig. 4. XRD patterns of B₂O₃-ZnO-Bi₂O₃⁶⁾ glass system:(a) Quenched by water, (b) Quenched by rollers splat-cooling device.¹⁸⁾

Fig. 4(a)와 (b)의 결과로부터 90 wt% 이상의 Bi₂O₃ 함유한 조성도 유리화가 가능한 것으로 나타났다. 이는 냉각 속도로 핵형성과 성장 에너지를 최소화시키면 유리화가 가능하다는 이론에 상응함을 보이고 있다.^{15,16)}

시간과 온도의 함수로 핵형성과 성장에 의존하는 결정의 체적 분율, ν 는 등은 상태에서 식 (1)과 같이 주어진다.

$$\nu \approx \frac{\pi}{3} I_v u^3 t^4 \quad (1)$$

여기서 I_v , u , 그리고 t 는 핵형성과 성장, 그리고 시간을 각각 나타낸다. 식 (1)에서 I_v 와 u 가 재료의 매개 상수이기 때문에 ν 는 t 에 의존한다. 마찬가지로 액상이 결정을 포함하지 않고 고상으로 전이하는 임계냉각속도, R_c 는 시간과 온도에 의해서 결정되기 때문에 식 (2)와 같다.

$$R \approx (T_L - T_n) / t_n \quad (2)$$

여기서 T_m , t_m 그리고 T_L 은 가장 빠른 변형비율에 상응하는 온도와 시간 그리고 액상의 온도를 각각 나타낸다. 따라서 식 (1)과 (2)로부터 냉각속도가 유리화형성의 조건임을 확인할 수 있었다.

이는 유리화에 냉각속도가 상당한 영향을 미친다고 알려진 기존의 이론과 일치함을 보여주었다. 식 (1)과 (2)에서 용융물의 냉각시간이 짧아지면 결정체적분율, ν 와 임계냉각속도, R_c 값이 최소화되기 때문에 비정질상의 합성이 가능한 것으로 판단된다.

기존의 연구에서 용융물의 결정체적분율, $\nu \approx 10^{-6}$ 정도가 결정질과 비정질을 결정하는 기준선으로 알려져 있다.^{15,16)} Fig. 4(b)의 결과로부터 냉각속도 조절과 용융산화물의 결정분율 형성 최소화로부터 유리화가 가능하다는 현 연구의 출발 아이디어와 부합함을 나타내고 있다.

Fig. 5에 시즈히타 모듈의 구조스케치와 허메틱형태로 밀봉한 B₂O₃-ZnO-Bi₂O₃계 유리와 inconel 금속계면의 미세구조와 성분분포의 SEM/EDS 분석을 나타내었다.

유리-금속간 밀봉이 발달한 형상을 Fig. 5(a)에서 보이고 있

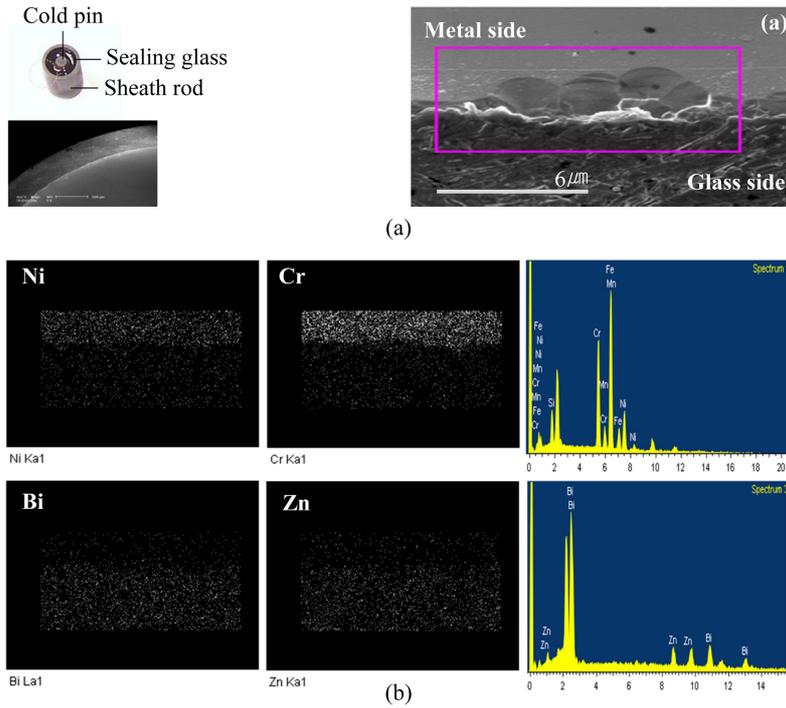


Fig. 5. SEM/EDS image of interface between sheath rod and $B_2O_3-ZnO-Bi_2O_3$, S8 glass, as a hermatical sealing. (a) Microstructure of interface between glass and metals, (b) Digital mapping, Ni and Cr across the interfaces of the glassy phase of iniconel for 120sec at $720^\circ C$ in air.

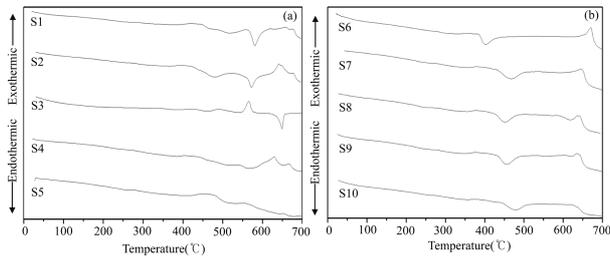


Fig. 6. Tg curves for $B_2O_3-ZnO-Bi_2O_3$ with added minor ingredients in present works.

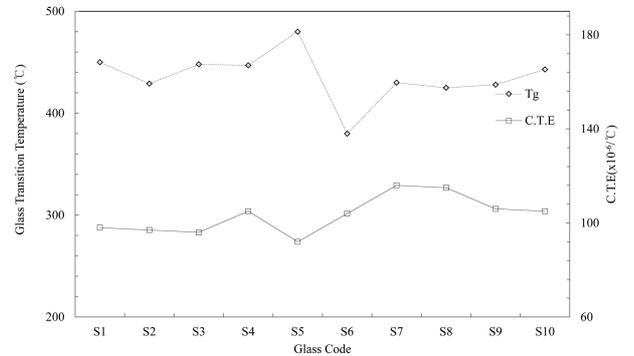


Fig. 7. Dependence of glass compositions between Tg and C.T.E.

다. 이는 합성된 bismate 유리와 열팽창계수가 $11.5 \times 10^{-6}/^\circ C$ 인 Ni-Cr-Fe계 합금인 iniconel 금속과 열팽창계수가 유사함을 의미한다. 이는 금속의 열팽창계수와 유사한 뿔납용 유리를 이용한 연구결과와 유사하다^{20,21}. 실제로 조성별로 합성된 bismate 유리는 $8.0 \sim 11.0 \times 10^{-6}/^\circ C$ 의 열팽창계수 범위를 나타내었다(Fig. 7).

금속-유리 계면에서 금속측으로 물질이동은 Bi와 Zn, 유리측으로는 Cr과 Ni의 이동을 보이고 있다. 이는 계면에서 물질간의 상호이동은 구성물의 농도와 이온반경 및 전하가 등에 의존하기 때문으로 판단된다.

금속-유리간의 접합은 먼저 금속계면 산화층의 산소가 고갈되면 유리에서 이동한 산소와 만난 금속의 산화·환원 반응 및 농도차에 의한 물질의 확산과정으로 진행된다.^{21,22} 이 반응들의 결과는 통상적으로 금속과 유리측에서 이동한 원소들에 의해서 계면에서 2차상을 형성하는 것으로

알려져 있다. 이와 같은 경향은 시즈히타 모듈의 금속-유리계면 성분의 SEM/EDS 분석 결과인 Fig. 5(b)에서 Cr-Bi-rich의 2차상관찰로 확인할 수 있었다. 이 금속-유리 계면간의 화학결합은 밀봉성 증가를 의미한다.²³

$B_2O_3-ZnO-Bi_2O_3$ 계 유리조성에 SiO_2 , Al_2O_3 , BaO_2 , 그리고 K_2O 의 첨가가 미치는 유리전이온도(Tg)와 열팽창계수(C.T.E) 거동을 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다.

SiO_2 , Al_2O_3 , 그리고 BaO_2 등이 첨가된 A-군에서 Tg 변화 거동은 SiO_2 첨가량에 비례하여 증가하는 경향을 Fig. 6(a)에서 보이고 있다. 5 wt% SiO_2 가 첨가된 S4의 Tg는 $570^\circ C$ 부근이지만, 0.2~0.3 wt%의 SiO_2 가 첨가된 S1~S3, 그리고 S5 유리의 Tg는 $470 \sim 500^\circ C$ 범위에서 나타났다.

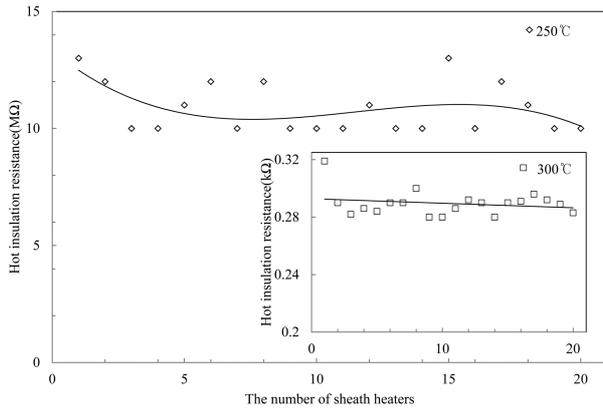


Fig. 8. Dependence upon hot insulation resistance at thermal energy.

BaO₂ 대신에 K₂O를 첨가한 Fig. 6(b)의 S7~S10 유리의 T_g는 460°C 정도로서 첨가물에 따른 열간거동의 변화는 미미하였다. 그러나 SiO₂ 첨가량이 가장 낮은 S6 유리의 T_g는 380°C에서 나타났다. Fig. 6의 결과로부터 Al₂O₃, BaO₂, 그리고 K₂O의 부첨가제는 유리구조에서의 전하균형 기여 및 산화억제제, 그리고 용제역활외의 특이점을 알 수 없다.²⁴⁾ 그러나 SiO₂ 첨가는 T_g를 높이는 것으로 Fig. 7에서 나타났다. 이는 B₂O₃-ZnO-Bi₂O₃계 유리 조성에서 SiO₂의 첨가량이 증가하면 강력한 유리형성제 역할을 하기 때문으로 판단 된다.²⁴⁾

이러한 경향은 C.T.E 분석에서 $94 \sim 96 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 분포하는 것으로 나타나 부첨가제의 의존성은 매우 제한적이다.^{17,24)} 이는 부첨가제에 의한 C.T.E 변화범위로 알려진 $\pm 0.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 에 상응함을 보여 주고 있다.²²⁾ 그러나 5 wt% SiO₂가 첨가된 S4 유리의 C.T.E는 $10.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 나타났다. SiO₂ 첨가는 유리내에서 SiO₄⁴⁻인 Silanol군을 형성하고, 이 군이 비가교산소와 양이온의 배위수변화를 야기하여 궁극적으로 유리구조의 안정성 증가가 결합같이 변화를 야기하기 때문에 Fig. 6의 T_g 고온이동과 Fig. 7의 C.T.E 변화 거동이 나타나는 것으로 판단된다.²⁵⁻²⁷⁾

온도에 따른 열간저항을 나타낸 Fig. 8에서 250°C에서는 10~13 MΩ 분포를 나타내다가 300°C로 증가하면 300Ω 이하로 급격히 낮아지고 있다. 일반적으로 유리의 전기전도도는 이동자 역할을 하는 알칼리 이온 양과 종류, 그리고 온도²²⁾에 강한 의존성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 산화물 유리에서 알칼리이온이 15 mol%에서 45 mol%로 증가하면 전도도는 약 100배 증가한다고 알려져 있지만,⁹⁾ S8 유리는 Li, Na, K 등 1가 알칼리이온을 포함하는 것이 아니라 알칼리 토류인 ZnO가 2 wt% 첨가된 조성이다. 따라서 고온에서 전기전도도 증가는 유리구조의 변화와 밀접한 연관성을 가지는 것으로 추론된다. 그러나 현 연구결과는 이에 대한 명확한 증거를 제시하고 있지는 않지만 용융SiO₂는 고온에서 network 구조변화

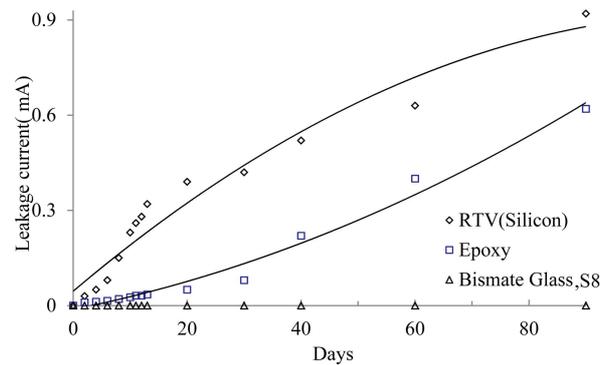
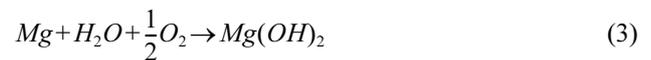


Fig. 9. Leakage current with various sealing materials at sheath heaters.

때문에 전기전도도가 영향을 받는 보고가 있다.⁹⁾

5일간 침수, R.T ~ 250°C의 10회 반복가열, 그리고 90% 습도에서 5일간 노출 후의 시즈히타 모듈의 절연저항은 1000 V, 2000 MΩ 인가조건에서 ∞MΩ를 나타내었다. 이 결과로부터 B₂O₃-ZnO-Bi₂O₃계 밀봉유리는 시즈히타 전기인 입부의 허메틱형 구성과 외부 수분유입차단으로 $10^{-12}(\Omega\text{-m})^{-1}$ 정도의 절연저항을 발현하는 것을 알 수 있었다.

시즈히타 모듈에서 통상적으로 외부수분 침투방지를 위해 사용하는 에폭시(epoxy) 및 액상실리콘(RTV)과 bismate계 유리의 누설전류 거동을 Fig. 9에 비교하여 나타내었다. 일반적으로 시즈히타 모듈에서 나타나는 누설전류의 원인은 충전제인 MgO에 외부수분이 침입하여 식 (3)의 반응이 쉽게 일어나기 때문이다.



이 MgO의 수화반응은 절연과외에 따른 누설전류에 직접적인 영향을 미치기 때문에 외부수분의 차단이 필요하다.¹⁹⁾

액상실리콘을 이용한 시즈단자의 절연에서는 2일째부터 누설전류, 0.08 mA가 나타나기 시작하였고 에폭시는 관찰 10일째부터 0.04 mA가 나타난 후 지속적인 누설전류의 증가거동을 보이고 있다. 그러나 bismate계 유리를 이용한 밀봉에는 0 mA로 유지되어 B₂O₃-ZnO-PbO계 소재와 마찬가지로 전류의 누설거동은 관찰되지 않았다.¹⁾

이는 시즈금속과 bismate 유리간의 화학적 결합과 기계적인 밀봉성이 지속된다(Fig.5(b)). 반면에 유기물 밀봉은 수축·경화로 금속계면에 생성된 미세채널의 개방은 수분의 침투경로로 작용하기 때문으로 판단된다.²⁸⁾

4. 결 론

B₂O₃-ZnO-Bi₂O₃계 유리의 고유물성과 전기적 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

90 wt% 이상의 Bi_2O_3 함유하는 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 계 용융물은 냉각속도에 의존하여 핵형성과 성장을 억제함으로써 유리화가 가능하였다. 이는 Bi_2O_3 함유량보다는 냉각속도가 유리형성에 강한 영향을 미침을 알 수 있었다. $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 계 유리의 T_g 와 C.T.E 거동은 부첨가제의 종류와 양에 의존하였다.

시즈히타 모듈에 적용된 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 계 유리는 금속-유리간의 계면에서 2차상 형성과 장기간 밀봉안정성, 그리고 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-PbO}$ 계 소재와 유사한 절연성을 나타내었다.

REFERENCES

1. J. S. Choi, "Re-work Paste for Flip Chip Adhesion with Nano Scale Glass Frit," *Kr Patented*, 10-0928044 (2009).
2. W. G. Housekeeper, "The Art of Sealing Base Metals Through Glass," *J. Am. Inst. Elec. Eng.*, **42** 840-76 (1923).
3. J. L. Lin, D. T. Tan, H. H. Ho, and C. C. Yu, "Environmental Lead Exposure and Urate Excretion in the General Population," *Am. J. Med.*, **113** [7] 563-8 (2002).
4. The European Parliament and the Council of the European Union, *Directive of the European Parliament and of the Council on Batteries and Accumulators and Waste Batteries and Accumulators and Repealing Directive 91/157/EEC*, 2003/0282(COD), C6-0154 (2006).
5. A. Oladele, "Health and Environmental Benefits of Adopting Lead-Free Solders," *J. Mat.*, **59** [7] 12-7 (2007).
6. J. S. Choi, "Pb-Free Sealing Materials for Sheath Heater Module," *Jpn Patented*, 2006-201457 (2006).
7. D. Eryener, "Thermoeconomic Optimization of Baffle Spacing for Shell and Tube Heat Exchangers," *Ener. Conser. and Manag.*, **47** [11-12] 1478-89 (2005).
8. M. I. Zargarova and M. F. Kasumova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **26** [8] 1687-1681 (1990); *Inorg. Mater.(Engl. Transl)*, **26** [8] 1427-1430 (1990).
9. F. V. Natrup, H. Bracht, S. Murugavel, and B. Roling, "Cation Diffusion and Ionic Conductivity in Soda-lime Silicate Glasses," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7** 2279-86 (2005).
10. R. H. Doremus, *Glass Science*, pp.14-21, 2nd Ed. John Wiley & Sonc Inc., New York, 1994.
11. N. B. Nofziger, "Sealing Glass Compositions and Pastes and Use Thereof," *U.S. Patented* 4,006,028 (1977).
12. S. Bale and S. Rahman, "Optical Absorption and EPR Studies on $(70x)\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-xLi}_2\text{O}_3\text{-}(0 \leq x \leq 20)$ Glasses," *J. Non-Cryst. Sol.*, **355** [43-44] 2127-33 (2009).
13. I. Ahmed, M. P. Lewis, S. N. Nazhat, and J. C. Knowles, "Quantification of Anion and Cation Release from a Range of Ternary Phosphate-based Glasses with Fixed 45 mol% P_2O_5 ," *J. Biomat. App.*, **20** [1] 65-80 (2005).
14. M. Udovic, M. Valant, and D. Suvorov, "Phase Formation and Dielectric Characterization of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ System Prepared in an Oxygen Atmosphere," *J. Am. Ceram. Soc.*, **87** 591-97 (2004).
15. R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer, "Material Science and Technology," pp. 129-134 in *A Comprehensive Treatment, Vol. 9, Glasses and Amorphous Materials*. Ed. by J. Zarzycki, VCH, Weinheim, 1991.
16. D. Simatos, G. Blond, G. Roudaut, D. Champion, J. Perez, and A. L. Faivre, "Influence of Heating and Cooling Rates on the Glass Transition Temperature and the Fragility Parameter of Sorbitol and Fructose as Measured by DSC," *J. Therm. Anal. Calori.*, **47** [5] 1419-36 (1996).
17. Alexis G. Pincus and David H. Davies, "Raw Materials in the Glass Industry: Minor Ingredients," pp.10-20, Ashlee Publishing, New York, 1983.
18. P. Duwez, R. H. Wikkens, and W. Jr Klement, "Continuous Series of Metastable Solid Solutions in Silver-Copper Alloys," *J. Appl. Phys.*, **31** 1136-73 (1960).
19. B. Wilburk, "Evaluation of an 80Ni-20Cr Alloy in an Enclosed Heating Element," *J. Test Eva.*, **3** [2] 85-156 (1975).
20. J. A. Pask, "New Techniques in Glass-to-Metal Sealing," *Proc. IRC*, **26** [2] 286-89 (1948).
21. P. W. McMillan, B. P. Hodgson, and G. Partridge, "Sealing Glass Ceramics to Metals," in Part I, Selection of Materials and Direct Sealing Methods, *Glass Tech.*, **7** [5] 121-27 (1966).
22. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics," pp. 390-91, 625-27, 2nd Ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 1976.
23. C. I. Helgessen, "Ceramics to Metal Seals of Heavy Metals to Beryllia Ceramics," pp.28,109, Boston Technical Publishers, Cambridge, MA, 1968.
24. A. Paul, "Chemistry of Glasses," pp. 176-77, Chapman and Hall, London, 1982.
25. A. Bajaj, A. Khanna, B. Chen, "Structural Investigation of Bismuth Borate Glasses and Crystalline Phases," *J. Non-Cryst. Sol.*, **355** [1] 45-53 (2009).
26. H. Rawson, "Inorganic Glass-Forming System," pp. 47-48, Vol. 2, Ed by J. P. Roberts, and P. Popper, Academy Press, London, 1967.
27. S. J. Schneider, Jr., "Engineered Materials Handbook," pp. 550-52 in *Chemical Synthesis, Vol. 4, Ceramics and Glass* Ed. by ASM International Handbook Committee, ASM International, Ohio, 1991.
28. R. J. Morgan, "in Epoxy Resins and Composites I," pp. 1-2, Springer-Verlag, Berlin, 1985.