

文章编号: 1004-0609(2006)11-1902-06

氧化锌对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃结构和性能的影响^①

陈国华

(桂林电子科技大学 材料科学与工程系, 桂林 541004)

摘 要: 采用熔融法制备不同氧化锌含量的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃, 采用差热分析法研究氧化锌含量对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃转变温度和晶化峰值温度的影响, 利用红外光谱技术研究氧化锌对玻璃结构的影响, 并验证玻璃的差热分析结果, 采用粉末 X 射线衍射分析对 950 °C 烧结后的微晶玻璃样品进行晶相分析。结果表明: 少量氧化锌的加入 ($w(\text{ZnO}) \leq 3\%$) 能够促进玻璃粉体的烧结致密化, 过多的氧化锌将阻止样品的烧结。样品的介电常数和膨胀系数随着氧化锌的增加而增加。样品的介电损耗随氧化锌的增加呈先降后升的变化, 与密度的变化规律相反。

关键词: 氧化锌; $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系; 玻璃结构; 性能

中图分类号: TQ 171

文献标识码: A

Effect of ZnO on structure and properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass

CHEN Guo-hua

(Department of Information Materials Science and Engineering,
Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The glasses of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system were prepared by quenching method. The effects of ZnO content on glass transition and crystallization temperature of the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system were investigated by differential thermal analysis (DTA). The effect of ZnO content on the glass structure was studied by FTIR spectra technology. The phase compositions of glass samples with different contents of ZnO sintered at 950 °C were determined by X-ray diffraction (XRD). The results show that the addition of small amount of ZnO ($w(\text{ZnO}) \leq 3\%$) obviously improves the sintering densification of samples, but more ZnO addition inhibits the sintering. The dielectric constant and thermal expansion coefficient of samples increase with the increase of ZnO content. The dielectric loss of samples initially decreases and then increases with ZnO content increasing, which is in opposition to that of the relative density.

Key words: zinc oxide; $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system; glass structure; properties

现代信息产业中电子、微电子和光电子元件的高功率化、高密度化、高集成化与高运行速度, 迫切需要新一代具有低介电常数、低介电损耗的低温共烧 (Low-temperature co-fired ceramic substrate, LTCCs) 陶瓷基板材料^[1-2]。堇青石 ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) 基微晶玻璃由于具有较低的热膨胀系数和优良的绝缘介电性能, 因此, 在微电子基板封装方面具有潜

在的应用前景^[3-4]。近年来, 烧结法是制备该系统微晶玻璃的常用方法。但是研究发现^[1, 5], 具有堇青石摩尔比的玻璃熔制温度高 (约 1 600 °C), 制备的玻璃粉体很难烧结致密化, 原因在于它的粘度大、烧结温度范围很窄和结晶速度快抑制了烧结。改善堇青石玻璃粉体烧结性能的方法有改变玻璃的组成使其富镁或少铝和添加一些烧结助剂如 CeO_2 、

① 基金项目: 广西自然科学基金资助项目 (0339066)

收稿日期: 2006-05-14; 修订日期: 2006-09-22

通讯作者: 陈国华, 教授; 电话: 0773-5601434; E-mail: cgh1682002@163.com; chengh@guet.edu.cn

Bi_2O_3 及低软化点玻璃等。有关堇青石基玻璃的烧结特性和添加剂的作用已经有了较多的文献报道^[6-8]，但对添加剂的种类选择及其作用机理仍是该领域研究的热点之一。研究表明^[9-10]：在 $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LAS) 系玻璃中添加少量的氧化锌能够降低玻璃的熔化温度和玻璃转变温度以及调节微晶玻璃的热膨胀系数，但氧化锌添加量过多，反而对玻璃的熔制不利，使玻璃的均匀性变差。其原因可能由于 Zn^{2+} 的场强较高，对周围的氧离子产生显著的有序效应，从而出现潜在的分相倾向，使玻璃的晶化速度加快，导致玻璃粘度增加。目前，向堇青石基 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃中添加氧化锌的研究尚未见报道。

本文作者研究了添加 0~ 6% (质量分数) 的 ZnO 对玻璃的结构、烧结特性和材料性能的影响。

1 实验

选用玻璃的组成为： MgO 16. 0%， Al_2O_3 26. 0%， SiO_2 53. 0%， B_2O_3 2. 5% 和 P_2O_5 2. 5% (质量分数)。在玻璃中分别添加不同质量分数 (0, 1. 5%, 3%, 6%) 的 ZnO 。 B_2O_3 和 P_2O_5 分别由分析纯的硼酸和磷酸二氢铵引入，玻璃其它组分以相应的分析纯氧化物原料引入。少量的 B_2O_3 和 P_2O_5 能够降低熔融温度并有利于玻璃的澄清和均化。不同组成的配合料充分混合均匀后置于刚玉坩埚内，于 1 520~ 1 560 $^{\circ}\text{C}$ 的硅钼棒电炉中熔融 4 h，玻璃熔化均匀后倒入水中淬冷成细小颗粒，烘干后备用。

将玻璃粉研磨过 75 μm 筛，将粒径小于 75 μm 玻璃粉在 WCT - 2A 型差热分析仪上进行 DTA 分析。所有样品保持相同的实验条件。加热速度为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

将不同组成的基础玻璃粉在玛瑙研钵中研磨成小于 2 μm 的粉末，在傅立叶红外光谱仪 (TENSOR27, Bruker) 上测定各粉末样品的红外透过光谱，测定波数范围为 400~ 1 300 cm^{-1} 。制样方法为悬浮法，悬浮液体为液体石蜡。

将烘干的细小玻璃颗粒湿法球磨 50 h，烘干过筛得到 D_{50} 为 3 μm 粉体。在粉体中加入 2% 的聚乙烯醇 (PVA) 作粘结剂，在 100 MPa 压力下干压成型，分别制成长条和圆片状生坯，将制成的生坯慢慢升温 (3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 到 500 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h 后排胶，之后以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至预定温度保温 2 h，然后随电炉自然冷却至室温。

根据阿基米德排水法测定烧结样品的体积密

度。样品的热膨胀系数采用 NETZSCH - DIL 402C 膨胀仪测定，试样尺寸为 4 mm × 4 mm × 20 mm，升温速度为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (25~ 300 $^{\circ}\text{C}$)。利用德国 Bruker D8 - Advance 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 测定烧结样品的相结构。样品的介电性能采用 Aglient 公司的 HP - 4294A 阻抗分析仪测量，测试频率为 1 MHz (室温)。

2 结果与讨论

2.1 玻璃的 DTA、IR 光谱和 X 射线衍射分析

各样品的 DTA 曲线如图 1 所示。相应的玻璃转变温度 (t_g) 和析晶放热峰值温度 (t_p) 如表 1 所列。由图 1 可知，所有玻璃样品都呈现为单一的析晶放热峰。随着氧化锌含量的增加， t_g 逐渐降低。析晶放热峰值温度 t_p 随氧化锌的增加呈现先升后降的变化。添加少量氧化锌 ($w(\text{ZnO}) \leq 3\%$) 能够降低玻璃的转变温度，拓宽玻璃转变温度 (t_g) 和晶化峰值温度 (t_p) 的范围，使放热峰的高度和尖锐程度降低，

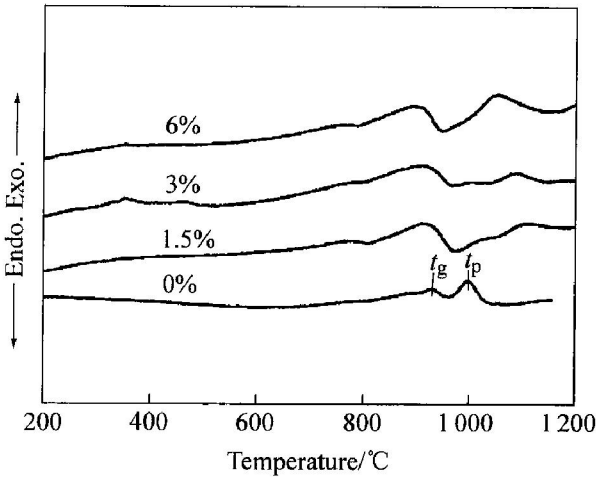


图 1 不同氧化锌含量玻璃样品的差热分析曲线
Fig. 1 DTA curves of glass with different contents of ZnO

表 1 不同氧化锌 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃的晶化特性
Table 1 Crystallization properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glasses with different contents of ZnO

$w(\text{ZnO})/\%$	$t_g/^{\circ}\text{C}$	$t_p/^{\circ}\text{C}$	$(t_p - t_g)/^{\circ}\text{C}$
0	929	997	68
1. 5	918	1103	185
3. 0	914	1083	169
6. 0	900	1046	146

这有利于玻璃粉体在低温下烧结致密化^[6]。当氧化锌的含量超过 3% 时, 放热峰的高度又增加。这意味着玻璃容易析晶, 析晶使得玻璃粘度增加较快, 故不利于玻璃粉体的烧结。其原因可能是由于 Zn^{2+} 的场强较高, 对周围的氧离子产生显著的有序效应, 从而出现潜在的分相, 容易形成锌铝尖晶石^[9~10], 这表明添加氧化锌改变了玻璃的析晶过程。

玻璃转变温度随氧化锌含量的变化说明氧化锌的加入对玻璃结构有一定影响, 即氧化锌加入量的不同, 氧化锌在玻璃中的作用机理有所不同。图 2 所示为玻璃样品的红外光谱曲线, 各曲线上相应的吸收带及其特性如表 2 所列。由图 2 可知, 所有玻璃的 IR 谱基本相似, 但吸收峰的位置随氧化锌含量的不同有所差异。谱带可以划分为 3 个吸收带, 即 $400 \sim 550 \text{ cm}^{-1}$, $750 \sim 850 \text{ cm}^{-1}$ 和 $850 \sim 1\,300 \text{ cm}^{-1}$ 。其中 $650 \sim 750 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收带为悬浮液体石蜡(Paraffine)的 CH_2 平面摇摆振动。第 1 个吸收带和第 3 个吸收带强度较大, 而第 2 个吸收带强度较弱。在 $850 \sim 1\,300 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有 $1\,095 \text{ cm}^{-1}$ 处和 930 cm^{-1} 处 2 个强吸收峰。研究认为^[11~12], $1\,095 \text{ cm}^{-1}$ 和 930 cm^{-1} 处的 2 个强吸收峰分别归因于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-$ 的反对称伸缩振动, 且这 2 个强吸收峰的强度变化和位置迁移与添加剂的作用(产生“桥氧”和“非桥氧”)密切相关。 465 cm^{-1} 的吸收峰归结于 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 及 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ 的弯曲振

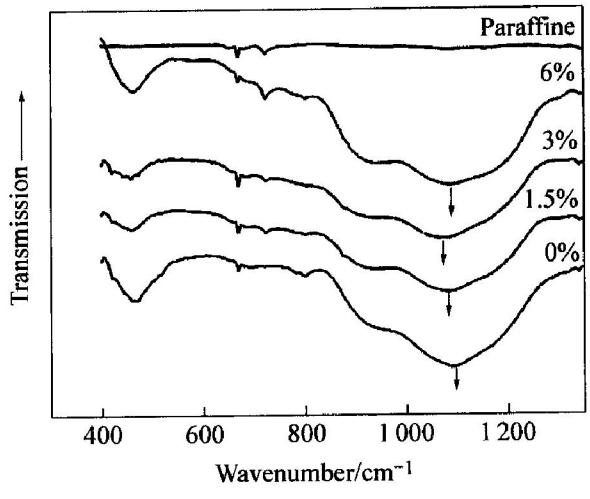


图 2 不同氧化锌含量玻璃样品的红外光谱
Fig. 2 FT-IR spectra of glasses with different contents of ZnO

动。 782 cm^{-1} 和 800 cm^{-1} 处弱吸收峰可认为是 $\text{B}-\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}$ 的对称伸缩振动总的贡献所致^[13~14]。从图 2 中没有发现在 750 cm^{-1} 处出现的 $[\text{AlO}_4]$ 基团特征峰, 说明在玻璃中 Al^{3+} 主要处于六配位^[11]。

随着氧化锌含量的增加 ($w(\text{ZnO}) \leq 3\%$), $1\,095 \text{ cm}^{-1}$ 和 930 cm^{-1} 吸收带强度明显减小并向低波数方向移动, 表明硅氧网络聚合度下降, 即网络无序度增大, 使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 或 $\text{Si}-\text{O}-$ 的力常数降低。此时氧化锌起网络修饰体的作用, 即起到断网的作用, 导致更多的“非桥氧”产生, 这时玻璃的结

表 2 玻璃的红外吸收带及其特性

Table 2 Absorbing bands and characteristics of glasses

$w(\text{ZnO})/\%$	Absorbing band/ cm^{-1}	Group	Chemical bond	Vibration type	References
0	1095, 930	$[\text{SiO}_4]$, $[\text{Si}_2\text{O}_7]$	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{O}^-$, $\text{O}^- -\text{Si}-\text{O}^-$	as [★]	[11~12]
	465	$[\text{SiO}_4]$	$\text{Si}-\text{O}$	b [★]	[11]
	782, 800	$[\text{BO}_4]$, $[\text{BO}_3]$, $[\text{P}_2\text{O}_7]$	$\text{P}-\text{O}-\text{P}$, $\text{B}-\text{O}-\text{B}$	as	[13~14]
1.5	1088, 928	$[\text{SiO}_4]$, $[\text{Si}_2\text{O}_7]$	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{O}^-$, $\text{O}^- -\text{Si}-\text{O}^-$	as	[11~12]
	461	$[\text{SiO}_4]$	$\text{Si}-\text{O}$	b	[11]
	800	$[\text{BO}_4]$, $[\text{BO}_3]$, $[\text{P}_2\text{O}_7]$	$\text{P}-\text{O}-\text{P}$, $\text{B}-\text{O}-\text{B}$	as	[13~14]
3.0	1077, 920	$[\text{SiO}_4]$, $[\text{Si}_2\text{O}_7]$	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{O}^-$, $\text{O}^- -\text{Si}-\text{O}^-$	as	[11~12]
	461	$[\text{SiO}_4]$	$\text{Si}-\text{O}$	b	[11]
	800	$[\text{BO}_4]$, $[\text{BO}_3]$, $[\text{P}_2\text{O}_7]$	$\text{P}-\text{O}-\text{P}$, $\text{B}-\text{O}-\text{B}$	as	[13~14]
6.0	1090, 928	$[\text{SiO}_4]$, $[\text{Si}_2\text{O}_7]$	$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{O}^-$, $\text{O}^- -\text{Si}-\text{O}^-$	as	[11~12]
	461	$[\text{SiO}_4]$	$\text{Si}-\text{O}$	b	[11]
	800	$[\text{BO}_4]$, $[\text{BO}_3]$, $[\text{P}_2\text{O}_7]$	$\text{P}-\text{O}-\text{P}$, $\text{B}-\text{O}-\text{B}$	as	[13~14]

★ as: asymmetric stretching vibration; b: bending vibration

构较为疏松。这与 DTA 曲线上玻璃转变温度(t_g)的下降是吻合的。随着氧化锌的继续增加($w(\text{ZnO}) > 3\%$), 1095 cm^{-1} 吸收带范围逐渐变窄、吸收强度增加并移向高波数, 但与未添加氧化锌的样品相比, 吸收峰强度和波数都较低。这说明玻璃中的“非桥氧”有所减少, 玻璃网络结构的强度有所增加。这可能是由于 Zn^{2+} 的高场强引起的“积聚”作用的结果。此时氧化锌起到断网和降低玻璃稳定性的双重作用。这与相应玻璃的 t_g 降低、 t_p 的下降和尖锐程度增加相吻合。 465 cm^{-1} 处由 Si—O 弯曲振动所引起的吸收带受氧化锌含量变化的影响较小。

图 3 所示为不同氧化锌含量玻璃在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 后的 X 射线衍射谱。由图 3 可知, 未加氧化锌的样品含有 α 堇青石和少量的 μ 堇青石。随氧化锌含量的增加($w(\text{ZnO}) \leq 3\%$), 样品中 μ 堇青石消失, α 堇青石有所减少, 表现为 X 射线衍射谱上其主衍射峰强度下降(α 堇青石在 2θ 为 $26^\circ \sim 27^\circ$ 的第 3 强衍射峰与石英的主衍射峰重叠; α 堇青石析出的数量主要看它在 2θ 为 $10^\circ \sim 11^\circ$ 时主衍射峰强度的变化)。此时, 锌铝尖晶石(ZnAl_2O_4) 数量明显增加, 并有少量的石英(JCPDS: 02-0458) 出现。当氧化锌加入量为 6% 时, 样品的主晶相将变为锌铝尖晶石和石英, 此时 α 堇青石数量明显减少(在 2θ 为 $10^\circ \sim 11^\circ$ 的主衍射峰强度明显减弱)。随氧化锌的增加导致石英的析出, 其原因主要是由于锌铝尖晶石(ZnAl_2O_4) 的形成, 必然导致残余玻璃相中的 SiO_2 成分含量增加。从 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元相图可知, 此时已经偏离堇青石主相区, 从富 SiO_2 玻璃

中容易析出石英^[15-16]。随着氧化锌的增加, 从玻璃中析出的石英数量也增加。总体上来说, 添加氧化锌抑制了 α 堇青石的析出, 促进了锌铝尖晶石和石英的形成。样品中物相的变化必然影响到样品的物理性能。

图 4 所示为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 后样品的相对密度和介电常数随氧化锌含量的变化。由图 4 可见, 样品的相对密度随氧化锌的增加呈先增后降的变化, 在氧化锌为 1.5% 时, 相对密度达到最大值(为 97.5%)。影响样品致密化的原因可从图 1 中的 DTA 曲线得到解释: 随氧化锌的量从 0 增加到 3% 时, 玻璃转变温度从 $929\text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $914\text{ }^\circ\text{C}$, 而且 t_p 和 t_g 的温差明显增加, 这意味着玻璃的晶化受到一定程度的抑制, 因此玻璃粉体在相对低的温度下容易发生粘滞流动进而促进烧结体的致密化。当氧化锌为 6% 时, 虽然样品的玻璃转变温度降到 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 但晶化放热峰形变得尖锐, t_p 和 t_g 的温差也减小, 同时样品中析出较多的石英(见图 3), 这都不利于玻璃粉体的粘滞流动和烧结样品的致密化^[6]。样品的介电常数随氧化锌的增加而增加。在氧化锌含量较低时($w(\text{ZnO}) \leq 3\%$) 样品介电常数的增加与烧结样品的致密度增加和析出介电常数较大的锌铝尖晶石(介电常数约为 5.5) 有关^[8, 17]。氧化锌含量较高时(6%) 介电常数的增加则主要归因于析出大量的锌铝尖晶石。

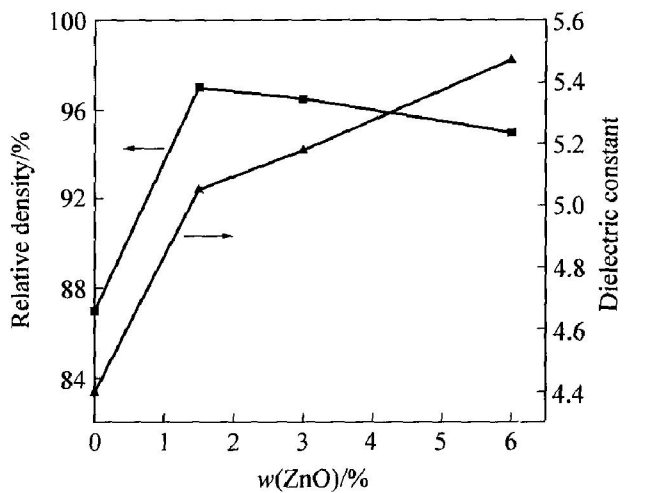


图 4 样品的相对密度和介电常数随氧化锌含量的变化曲线

Fig. 4 Change curves of relative density and dielectric constant of samples with different ZnO contents

图 5 所示为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 后样品的介电损耗和热膨胀系数随氧化锌含量的变化。由图 5 看出,

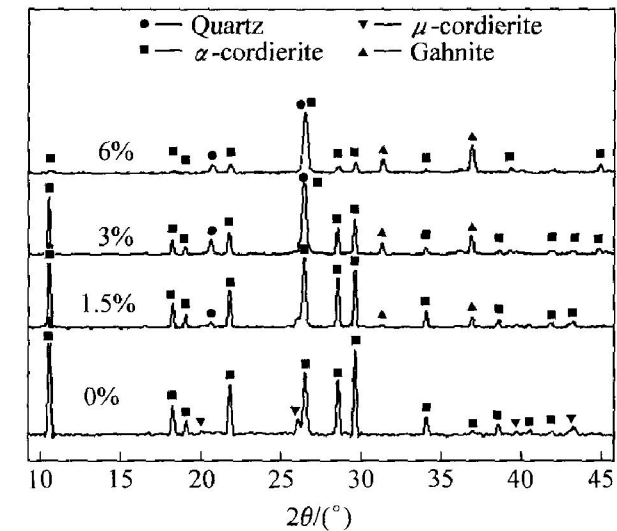


图 3 不同样品在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 2 h 的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of samples sintered at $950\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h

样品的膨胀系数随着氧化锌的增加近似呈线性增加。作为多晶材料,微晶玻璃的热膨胀系数与其相组成(各种晶相和残余玻璃相)间符合加和性质^[15]。实验中微晶玻璃的物相有 μ 堇青石、 α 堇青石、锌铝尖晶石、石英和残余玻璃相(为了方便讨论,假定残余玻璃相的数量不变)。从图3可知,当未添加氧化锌时,烧结样品的主晶相为 α 堇青石和少量 μ 堇青石。由于 α 堇青石的膨胀系数较小($1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)^[14],因此样品的膨胀系数较低。随着氧化锌的加入($w(\text{ZnO}) \leq 3\%$),低膨胀相 α 堇青石的数量有所减少,膨胀系数较大的锌铝尖晶石(约 $7.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)^[17]和石英(约 $11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)^[18]的数量增加,故样品的膨胀系数逐渐增加。

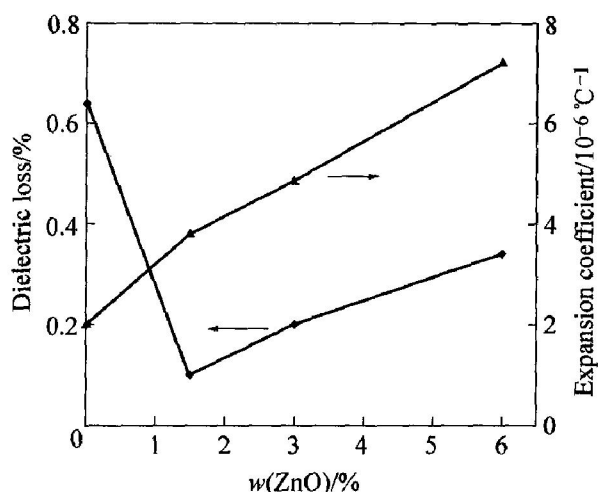


图5 样品介电损耗和热膨胀系数随氧化锌含量的变化曲线

Fig. 5 Change curves of dielectric loss and thermal expansion coefficient of samples with different ZnO contents

当氧化锌为6%时,锌铝尖晶石和石英数量明显增加, α 堇青石数量明显减少,总的结果势必使样品的膨胀系数增幅较大。样品介电损耗随氧化锌含量的变化与相对密度的变化规律正好相反(见图4)。这意味着气孔率的大小对介电损耗起决定性的作用^[19]。

3 结论

1) 在 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃中添加少量的氧化锌能够降低玻璃转变温度和促进玻璃粉体的烧结致密化,但添加量过多将起到相反作用。

2) 样品的介电常数和膨胀系数随氧化锌含量

的增加而增加。介电损耗随氧化锌的增加呈现先降后升的变化,与相对密度变化规律相反。

3) 添加1.5%~3%氧化锌的样品950 $^\circ\text{C}$ 烧结2h具有较低的介电常数(5.0~5.2)、较低的介电损耗($w(\text{ZnO}) \leq 0.2\%$)和较低的热膨胀系数($3.8 \times 10^{-6} \sim 4.85 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$),是电子封装有竞争力的材料。

REFERENCES

- [1] Tummala R R. Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(5): 895 - 908.
- [2] Shimada Y, Kobayashi Y, Kata K, et al. Large scale multilayer glass ceramic substrate for supercomputer [J]. IEEE Trans Comp Hybrids Manuf Technol, 1990, 13(4): 751 - 758.
- [3] Bridge D R, McMillan P W. Development of the α -cordierite phase in glass-ceramics for use in electronic devices[J]. Glass Technol, 1985, 26(6): 286 - 292.
- [4] Sarah H K, Ananda H K, Herron L W. Cordierite glass-ceramics for multilayer ceramic packaging [J]. Am Ceram Soc Bull, 1993, 72(1): 90 - 95.
- [5] Kumar A, McMillan P W, Tummala R R. Glass-ceramic structures and sintered multilayer substrate thereof with circuit patterns of gold, silver or copper [P]. US 4301324, 1981.
- [6] CHEN Guo-hua, LIU Xir-yu. Fabrication, characterization and sintering of glass ceramics for low temperature co-fired ceramic substrates[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2004, 15(9): 595 - 600.
- [7] Hu Y, Tsai H T. Compositional effect on the crystallization of the cordierite-type glasses[J]. J Mater Sci, 2001, 36(1): 123 - 129.
- [8] Chen L S, Fu S L. Densification and dielectric properties of cordierite-lead borosilicate glasses [J]. Jpn J Appl Phys, 1992, 31(12A): 3917 - 3921.
- [9] 秦辰, 闵嗣桂. $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统微晶玻璃的研究[J]. 硅酸盐学报, 1966, 5(1): 26 - 31.
QIN Chen, MIN Sr gui. Study of glass-ceramics in the $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system[J]. J Chin Ceram Soc, 1966, 5(1): 26 - 31.
- [10] Hu A M, Li M, Mao D L, et al. Crystallization and properties of a spodumene-willemite glass ceramic [J]. Thermochimica Acta, 2005, 437(1/2): 110 - 113.

- [11] 程继健, 张关林, 毕昌华. $\text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统玻璃的结构与性质[J]. 硅酸盐学报, 1979, 7(3): 244 - 253.
- CHENG Jijian, ZHANG Guanlin, BI Changhua. Structure and properties of $\text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glasses[J]. J Chin Ceram Soc, 1979, 7(3): 244 - 253.
- [12] 迟玉山, 沈菊云, 陈学贤. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃的 IR、DTA 和 XRD 研究[J]. 无机材料学报, 2002, 17(1): 45 - 50.
- CHI Yushan, SHEN Juyun, CHEN Xuexian. IR, DTA and XRD study of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic[J]. J Inorganic Materials, 2002, 17(1): 45 - 50.
- [13] Mei S, Yang J, Ferreira J M F. Sol-gel derived P_2O_5 -doped cordierite powders: characterization and phase transformation[J]. Mater Res Bull, 2001, 36(5-6): 799 - 810.
- [14] 张丽娟, 陈一鹏. $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统玻璃结构的光谱研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 1996, 29(6): 93 - 97.
- ZHANG Lijuan, CHEN Yipeng. Study of $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass structure with infrared and Raman spectra[J]. J Harbin Univ Arch Eng, 1996, 29(6): 93 - 97.
- [15] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. Introduction to Ceramics (Second Edition) [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1975: 603 - 608.
- [16] Pascual M J, Durán A, Pascual L. Sintering behaviour of composite materials borosilicate glass- ZrO_2 fibre composite materials[J]. J Euro Ceram Soc, 2002, 22(9-10): 1513 - 1524.
- [17] Pinckney L R. Transparent, high strain point spinel glass-ceramics[J]. J Non-Cryst Solids, 1999, 255(2/3): 171 - 177.
- [18] El-Kheshen A A. Effect of alumina addition on properties of glass/ceramic composite[J]. Br Ceram Trans, 2003, 102(5): 205 - 209.
- [19] Camerucci M A, Urretavizcaya G, Castro M S, et al. Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials[J]. J Euro Ceram Soc, 2001, 21(16): 2917 - 2923.

(编辑 李艳红)