

К. ф.-м. н. М. В. ДМИТРИЕВ

Украина, г. Одесса, Науч.-исследов. технологический ин-т "Темп"

Дата поступления в редакцию

26.01 1999 г.

Оппонент к. ф.-м. н. М. А. ГЛАУБЕРМАН

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ СТЕКЛОКЕРАМИКИ С КРИСТАЛЛИЗУЕМЫМ СТЕКЛОМ

*Рассчитаны объемные доли и диэлектрическая проницаемость компонентов стеклокерамики для разных значений времени и температуры спекания.*

Освоение твердотельных диэлектриков в электронике характеризуется следующей последовательностью: керамика, неспекаемые стеклокристаллические материалы, стеклокерамика. В этой же последовательности в производстве диэлектрических изделий из них снижаются температура и время синтеза, энерго-, материало- и трудозатраты, а также — количество применяемого оборудования и используемых производственных площадей. Стеклокерамика получила особенно интенсивное развитие в 1980-е годы — после ее использования в многослойных коммутационных платах [1], в которых реализовались и технические преимущества от ее применения.

Стеклокерамика представляет собой широкий диапазон материалов, быстро спекаемых из порошков: стекла, кристаллизуемые стекла и стеклокерамические композиционные материалы (СКМ). Последние содержат сопоставимые количества стекла и керамического наполнителя, улучшающего свойства материала. СКМ, в свою очередь, могут быть либо с образуемой при спекании кристаллической фазой, либо без нее. При этом кристаллическая фаза может формироваться или на границе стекла и наполнителя за счет их взаимодействия [2], или за счет кристаллизации только стекла.

СКМ с кристаллической фазой имеют преимущества. Кроме придания нужных свойств такой стеклокерамике путем выбора материала компонентов, их количества и соотношения в композиции, можно дополнительно влиять на ее свойства за счет кристаллической фазы. Кроме того, такая стеклокерамика менее критична к неточности задания режимов спекания для получения беспористого материала, и изделия из нее могут выдерживать более высокую температуру.

Возможность влияния на свойства СКМ может появиться и при варьировании температуры и времени спекания — как за счет образования новой кристаллической фазы, так и за счет структурных превращений в стекле из-за изменения его химической и геометрической упорядоченности при повышенных температурах

[3, с. 7]. В этом случае важно знать величину объемной доли новой фазы ( $y_{\phi}$ ). Определение  $y_{\phi}$  методом количественного рентгенофазового анализа (РФА) [4, с. 192 — 193] либо иным известным методом исследования [5, с. 7 — 38] является сложным, трудоемким и дорогостоящим.

Задачами настоящей работы являются:

- поиск относительно несложного способа расчета объемных долей кристаллической фазы в стекле, остаточного стекла и керамического наполнителя;
- определение диэлектрической проницаемости компонентов;

- изучение влияния температуры и времени спекания на диэлектрическую проницаемость СКМ и его компонентов, а также на их объемные доли.

При этом поставлено условие использования минимума экспериментальных данных.

В работе изучен простейший СКМ, содержащий один наполнитель, одно стекло и одну кристаллическую фазу.

**Экспериментальные данные.** В качестве исходных материалов для изготовления исследуемых образцов использовался глинозем марки ГН-1 (95%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ГОСТ 6912 — 87 ТУ) и свинцовоборосиликатное стекло [6] состава (в % массы):  $\text{SiO}_2$  — 38,  $\text{PbO}$  — 19,  $\text{B}_2\text{O}_3$  — 13,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 12,  $\text{ZnO}$  — 5,  $\text{MgO}$  — 6,  $\text{CaO}$  — 7. Соотношение исходных массовых долей стекла  $m_c$  и наполнителя  $m_n$  составляло 0,45:0,55, соответственно.

Методика изготовления образцов и измерений приведена в [7]. Образцы спекались до практически беспористого состояния при 900 и 950°C. Время спекания ( $\tau$ ) составляло от 0,5 до 3,5 ч.

С помощью качественного РФА в исследованных СКМ была выявлена кристаллическая фаза — кристобалит.

В табл. 1 приведены экспериментальные значения диэлектрической проницаемости изучаемого трехкомпонентного СКМ  $\epsilon_3$  для двух значений температуры спекания ( $t_{\text{сп}}$ , °C).

Таблица 1

*Диэлектрическая проницаемость СКМ ( $\epsilon_3$ ), закристаллизованного стекла ( $\epsilon_{c3}$ ) и остаточного стекла ( $\epsilon_{oc}$ )*

Время спекания, ч	$\epsilon_3$		$\epsilon_{c3}$		$\epsilon_{oc}$	
	$t_{\text{сп}}=950^\circ\text{C}$	900°C	950°C	900°C	950°C	$t_{\text{сп}}=900^\circ\text{C}$
0,5	7,92	7,90	5,7397	5,7105	5,872	5,778
1,0	8,30	7,90	6,2978	5,7105	6,717	5,845
2,0	8,21	7,77	6,1626	5,5256	6,909	5,747
3,5	7,90	7,54	5,7105	5,2067	6,528	5,445

**Результаты расчетов.** В соответствии с [7] связь между экспериментально наблюдаемым параметром стеклокерамики и параметрами ее компонентов хорошо описывается формулой Лихтенеккера и Ротера [8], которая для диэлектрической проницаемости рассматриваемого беспористого трехкомпонентного СКМ может быть представлена в виде

$$\ln \epsilon_3 = y_{н3} \ln \epsilon_n + y_{oc} \ln \epsilon_{oc} + y_{ф} \ln \epsilon_{ф} = y_{н3} \ln \epsilon_n + y_{c3} \ln \epsilon_{c3}, \quad (1)$$

где  $y_{н3}$ ,  $y_{oc}$ ,  $y_{ф}$ ,  $y_{c3}$  — объемная доля наполнителя, остаточного стекла, новой кристаллической фазы и закристаллизованного стекла, соответственно;

$\epsilon_n$ ,  $\epsilon_{oc}$ ,  $\epsilon_{ф}$ ,  $\epsilon_{c3}$  — диэлектрическая проницаемость тех же компонентов.

Свойства остаточного стекла по сравнению со свойствами стекла в СКМ без кристаллической фазы отличаются из-за расхождения части окислов  $\text{SiO}_2$  из состава стекла на образование кристобалита.

Объемные доли как наполнителя, так и стекла у трехкомпонентного и у двухкомпонентного СКМ без новой фазы практически не отличаются при одинаковых массовых долях стекла ( $m_c$ ) и наполнителя ( $m_n$ ), т. е.  $y_{c2} = y_{c3}$  и  $y_{н2} = y_{н3}$ . Это обусловлено пренебрежимо малым изменением плотности СКМ из-за образования новой фазы, т. к. значения плотности кристобалита и исходного стекла мало отличаются друг от друга и объемная доля новой фазы мала по сравнению с объемной долей стекла. Плотность кристобалита  $\rho_{ф} = 2,65 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  [9, с. 43], плотность стекла  $\rho_c = 2,97 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  (определена пикнометрически с применением ксилола).

Объемные доли  $y_{c2}$  и  $y_{н2}$  определим по формулам [2, (2) и (3)]. При этом используем величины плотности керамического наполнителя  $\rho_n = 3,70 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$  [7] и плотности закристаллизованного стекла  $\rho_{c3}$ , практически равной плотности исходного стекла  $\rho_c$  (благодаря малой величине объемной доли кристобалита). Рассчитанные значения объемных долей стекла и наполнителя в исследуемом СКМ составили:  $y_{c3} = y_{c2} = 0,505$  и  $y_{н3} = y_{н2} = 0,495$ . Они позволяют определить диэлектрическую проницаемость закристаллизованного стекла с помощью формулы, полученной из (1):

$$\ln \epsilon_{c3} = (\ln \epsilon_3 - y_{н3} \ln \epsilon_n) / y_{c3}, \quad (2)$$

где  $\epsilon_n = 11$  [7]. Результаты расчета  $\epsilon_{c3}$  для двух значений температуры спекания приведены в табл. 1.

Диэлектрическая проницаемость закристаллизованного стекла зависит от диэлектрической проницаемости новой фазы  $\epsilon_{ф}$  и остаточного стекла  $\epsilon_{oc}$ . Величину  $\epsilon_{oc}$  можно выразить формулой, полученной из (1):

$$\ln \epsilon_{oc} = (y_{c3} \ln \epsilon_{c3} - y_{ф} \ln \epsilon_{ф}) / (y_{c3} - y_{ф}), \quad (3)$$

поскольку  $y_{oc} = y_{c3} - y_{ф}$ .

Преобразовав (3), получим:

$$y_{ф} = y_{c3} \ln \frac{\epsilon_{oc}}{\epsilon_{c3}} / \ln \frac{\epsilon_{oc}}{\epsilon_{ф}}. \quad (4)$$

Диэлектрическая проницаемость кристобалита  $\epsilon_{ф}$  равна 4,6 [9, с. 49]. Диэлектрическая проницаемость

остаточного стекла неизвестна. Однако можно принять во внимание, что в случае малого времени ( $\tau$ ) спекания СКМ (до 0,5 ч) объемная доля кристобалита настолько мала, что качественный и количественный состав стекла мало изменяется из-за образования новой фазы. При этом  $y_{ф} \ll y_{oc}$ , и диэлектрическая проницаемость остаточного стекла  $\epsilon_{oc}$  мало отличается от диэлектрической проницаемости незакристаллизованного стекла  $\epsilon_c$ , т. е.  $\epsilon_{oc} \approx \epsilon_c$ .

Диэлектрическую проницаемость такого стекла  $\epsilon_c$  можно определить в отдельно приготовленном образце стекла, спеченном при температуре синтеза СКМ, но за существенно меньшее время, в течение которого в стекле не успевает образоваться кристобалит (примерно 2–3 мин). Контроль отсутствия кристобалита в стекле можно осуществить с помощью качественного РФА. Найденная таким образом диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_c$  составила величину 5,872 при  $t_{сп} = 950^\circ\text{C}$  и 5,778 при  $900^\circ\text{C}$ .

Полученные значения  $\epsilon_c$  позволили вычислить с помощью формулы (4) объемные доли кристобалита при спекании СКМ в течение 0,5 ч (см. табл. 2).

Таблица 2

Объемные доли составляющих СКМ при разных режимах спекания

$\tau$ , ч	$t_{сп} = 950^\circ\text{C}$ , $B = 0,42$		$t_{сп} = 900^\circ\text{C}$ , $B = 0,22$		$t_{сп} = 970^\circ\text{C}$ , $B = 0,30$	
	$y_{ф}$	$y_{oc}$	$y_{ф}$	$y_{oc}$	$y_{ф}$	$y_{oc}$
0,5	0,047	0,458	0,026	0,479	0,035	0,470
1,0	0,086	0,419	0,049	0,456	0,065	0,440
2,0	0,142	0,363	0,089	0,416	0,113	0,392
3,5	0,193	0,312	0,134	0,371	0,163	0,342

Для определения объемных долей кристобалита  $y_{ф}$  при времени спекания выше 0,5 ч воспользуемся аналитической зависимостью  $y_{ф}$  от  $\tau$ . Эту зависимость можно представить формулой

$$y_{ф} = y_{фм} [1 - \exp(-B\tau)], \quad (5)$$

где  $B$  — коэффициент, связанный со скоростью роста кристаллов и зависящий от температуры спекания;

$y_{фм}$  — максимально возможная величина объемной доли новой фазы.

Формула (5) справедлива, если коэффициент  $B$  является постоянным в исследуемом временном диапазоне спекания для всех образцов, синтезированных при заданной температуре.

Величина  $y_{фм}$  имеет теоретически возможное предельное значение, равное объемной доле окисла  $\text{SiO}_2$  в СКМ —  $y_{\text{SiO}_2\text{СКМ}}$ . Объемная доля  $y_{\text{SiO}_2\text{СКМ}}$  может быть выражена через объемную долю стекла в СКМ  $y_{c3}$  и объемную долю  $\text{SiO}_2$  в стекле  $y_{\text{SiO}_2c}$  с помощью формулы

$$y_{\text{SiO}_2\text{СКМ}} = y_{c3} y_{\text{SiO}_2c} = y_{c3} \frac{m_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} / \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\rho_i}, \quad (6)$$

где  $m_{\text{SiO}_2}$ ,  $m_i$  — массовая доля  $\text{SiO}_2$  и  $i$ -го окисла в стекле (приведены выше);

$\rho_{\text{SiO}_2}$ ,  $\rho_i$  — плотность тех же компонентов [10, с. 29].

Вычисленная с помощью (6) величина  $y_{\text{SiO}_2\text{СКМ}}$  равна 0,25. Такое же значение получается при вычислении по формуле

$$y_{\text{SiO}_2\text{СКМ}} = m_{\text{SiO}_2\text{СКМ}} (p_{\text{СКМ}} / p_{\text{SiO}_2}), \quad (7)$$

где  $m_{\text{SiO}_2\text{СКМ}}$  — массовая доля  $\text{SiO}_2$  в СКМ;  
 $p_{\text{СКМ}}$  — плотность СКМ.

$$m_{\text{SiO}_2\text{СКМ}} = m_{\text{SiO}_2} m_c = 0,38 \cdot 0,45 = 0,171;$$

$p_{\text{СКМ}} = 3,33 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , определена пикнометрически с применением ксилола для времени спекания  $\tau = 1$  ч (предполагается, что  $p_{\text{СКМ}}$  не зависит от  $\tau$ ).

Формула (7) справедлива, поскольку

$$m_{\text{SiO}_2\text{СКМ}} = \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{СКМ}}} = \frac{V_{\text{SiO}_2} p_{\text{SiO}_2}}{V_{\text{СКМ}} p_{\text{СКМ}}} = y_{\text{SiO}_2\text{СКМ}} \frac{p_{\text{SiO}_2}}{p_{\text{СКМ}}}, \quad (8)$$

где  $M_{\text{SiO}_2}$ ,  $M_{\text{СКМ}}$  — масса  $\text{SiO}_2$  и СКМ, соответственно;  
 $V_{\text{SiO}_2}$ ,  $V_{\text{СКМ}}$  — объем  $\text{SiO}_2$  и СКМ, соответственно.

Величину коэффициента  $B$  можно вычислить с помощью формулы, полученной из (5) для случая малого времени спекания СКМ ( $\leq 0,5$  ч):

$$B = \left[ \ln \frac{1}{1 - y_{\text{ф}}/y_{\text{фм}}} \right] / \tau. \quad (9)$$

Подставив в (9) значение  $y_{\text{фм}} = 0,25$  и величины  $y_{\text{ф}}$  при времени спекания 0,5 ч (табл. 2), получим, что при  $t_{\text{сп}} = 950^\circ\text{C}$  величина  $B$  равна 0,42, а при  $t_{\text{сп}} = 900^\circ\text{C}$  — 0,22. Заметим, что большей температуре спекания соответствует больший коэффициент  $B$ , а значит, и большая скорость роста кристаллов.

Найденные значения коэффициента  $B$  позволяют оценить по формуле (5) величины  $y_{\text{ф}}$  для  $\tau > 0,5$  ч. Результаты этих вычислений приведены в табл. 2. В этой же таблице приведены величины объемных долей остаточного стекла  $y_{\text{ос}}$ , рассчитанные по формуле

$$y_{\text{ос}} = y_{\text{сз}} - y_{\text{ф}}, \quad (10)$$

где  $y_{\text{сз}} = 0,505$  для всех исследованных образцов СКМ.

Фигурирующее в формуле (5) время  $\tau$  для более строгого учета процессов кристаллизации в стекле при спекании в общем случае должно быть заменено на величину  $\tau - \tau_{\text{п}} + \Delta\tau$ . Это связано с тем, что стекла начинают кристаллизоваться лишь после предкристаллизационного периода длительностью  $\tau_{\text{п}}$ . В случае стеклокристаллических неспекаемых материалов время  $\tau_{\text{п}}$  относительно велико и составляет примерно 25 мин [4, с. 10]. Кроме того, существует промежуток времени  $\Delta\tau$ , когда СКМ находится в пределах температур, хотя и меньших максимальной температуры спекания, но достаточных для зарождения ядер кристаллизации.

Предкристаллизационный период в неспекаемых стеклах включает в себя время образования предзародышевых групп и время, затрачиваемое на ядрообразование [5, с. 39—64]. В порошковой технологии время образования предзародышевых групп в стекле исключается, поскольку их роль играет развитая активная поверхность стеклосыпучков [11], а также поры перед окончанием спекания и пузырьки субмикроскопических размеров, име-

ющиеся даже в сформированном стекле [5, с. 46—47]. По этой причине в спекаемом СКМ  $\tau_{\text{п}} \ll 25$  мин. Учитывая, что время достижения максимальной температуры с начала нагрева составляло примерно 40 мин, можно предположить, что время  $\Delta\tau$  составляло несколько минут и что  $\Delta\tau \approx \tau_{\text{п}}$ . При этих условиях формула (5) в представленном виде является справедливой.

Найденные значения  $y_{\text{ф}}$  (табл. 2) позволяют определить диэлектрическую проницаемость остаточного стекла  $\epsilon_{\text{ос}}$  по формуле (3). Результаты расчета приведены в табл. 1 для двух значений температуры спекания.

**Обсуждение результатов.** Анализ табл. 2 показывает, что во всем исследованном временном интервале объемная доля кристобалита выше при температуре спекания  $950^\circ\text{C}$ , чем при  $900^\circ\text{C}$ . Как известно [4, с. 84], зависимость скорости роста кристаллов от температуры нагрева описывается кривой с максимумом при определенной температуре. Вероятно, температура спекания исследуемого СКМ  $950^\circ\text{C}$  ближе к такому максимуму, чем  $900^\circ\text{C}$ .

Применяемые режимы спекания не влияют на диэлектрическую проницаемость тугоплавкого наполнителя. Изменения  $\epsilon_3$  (табл. 1) обусловлены изменениями диэлектрической проницаемости только в стекле.

Анализ табл. 1 позволяет сделать вывод о том, что на диэлектрическую проницаемость СКМ влияет не только кристобалит, но также и структурные превращения в стекле, которые, как отмечалось выше, происходят из-за изменения химической и геометрической упорядоченности в нем при нагреве [3, с. 7]. Такое влияние отражается в форме зависимости от времени спекания величин  $\epsilon_3$ ,  $\epsilon_{\text{сз}}$  и  $\epsilon_{\text{ос}}$ : подъем до максимума с последующим спадом (табл. 1). По-видимому, это относится и к диэлектрической проницаемости СКМ без кристаллической фазы. Отличие исследуемого материала заключается в том, что на такую форму зависимости диэлектрической проницаемости от времени спекания накладывается изменение из-за появления кристобалита. Диэлектрическая проницаемость остаточного стекла определяется обоими механизмами.

Предложенная методика определения объемных долей компонентов СКМ позволяет прогнозировать временную зависимость этих долей по измеренной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_3$  СКМ, синтезированного всего лишь при одном конкретном времени спекания. В качестве примера такого прогнозирования определим значения  $y_{\text{ф}}$  и  $y_{\text{ос}}$  в интервале  $\tau$  от 0,5 до 3,5 ч по измеренной величине  $\epsilon_3 = 7,91$  в СКМ, спеченном при  $970^\circ\text{C}$  в течение 0,5 ч. Вычисленное по формуле (2) значение  $\epsilon_{\text{сз}} = 5,7253$ . По приведенной выше методике найдено с помощью (3) значение  $\epsilon_{\text{ос}} \approx \epsilon_{\text{ос}} = 5,819$ . Используя (4), получим, что величина  $y_{\text{ф}} = 0,035$  при  $t_{\text{сп}} = 970^\circ\text{C}$  и  $\tau = 0,5$  ч. Подставив в уравнение (9)  $\tau = 0,5$  ч и  $y_{\text{ф}} = 0,035$ , получим, что величина коэффициента  $B$  составляет 0,30. Вычисленные с помощью (4) значения  $y_{\text{ф}}$  для всего диапазона времени спекания приведены в табл. 2 вместе с долями остаточного стекла, найденными с помощью (10).

Для наглядности и сопоставления на **рис. 1** приведены зависимости  $y_{\phi}=f(\tau)$  для трех значений температуры спекания. Наблюдаемое соотношение объемных долей кристобалита при  $t_{\text{сп}}=970^{\circ}\text{C}$  и  $t_{\text{сп}}=950^{\circ}\text{C}$  обусловлено тем, что скорость роста кристаллов становится ниже при  $t_{\text{сп}}>950^{\circ}\text{C}$  ( $B=0,30$  меньше, чем  $B=0,42$ ).

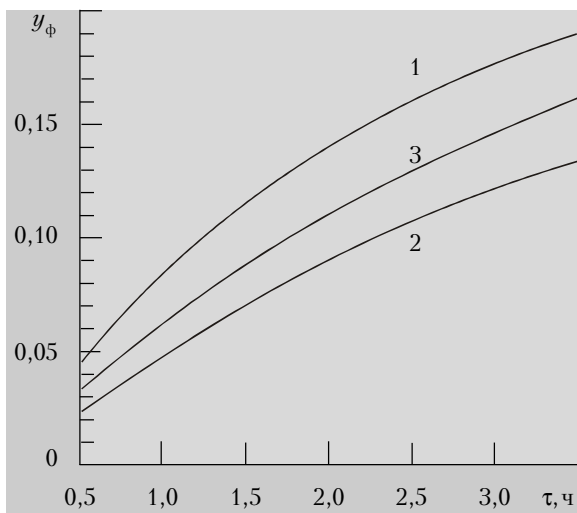


Рис. 1. Зависимость объемной доли новой фазы от времени спекания при температуре спекания  $950^{\circ}\text{C}$  (1),  $900^{\circ}\text{C}$  (2) и  $970^{\circ}\text{C}$  (3)

Наблюдаемое превышение  $\epsilon_{\text{oc}}$  над  $\epsilon_{\text{сз}}$  (табл. 1) вызвано тем, что из состава исходного стекла часть окисла  $\text{SiO}_2$  пошла на образование кристобалита. Низкая диэлектрическая проницаемость кристобалита (4,6) приводит к снижению диэлектрической проницаемости стекла до уровня  $\epsilon_{\text{сз}}$ . Это снижение тем больше, чем выше содержание кристобалита, т. е. чем больше время и температура спекания. Это наглядно видно в зависимостях  $\epsilon_{\text{oc}}/\epsilon_{\text{сз}}$  от времени спекания (**рис. 2**). Стремление этих зависимостей к насыщению объясняется соответствующим стремлением к насыщению зависимостей  $y_{\phi}(\tau)$  (рис. 1).

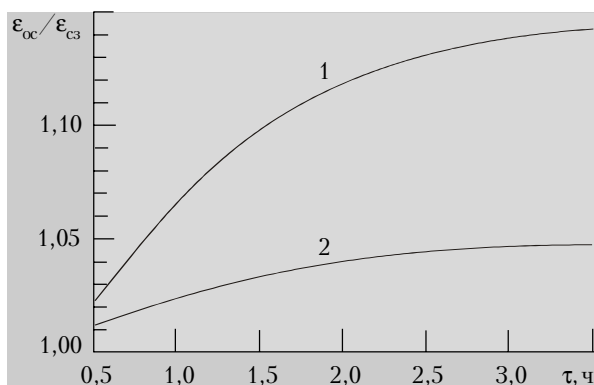


Рис. 2. Зависимость отношения  $\epsilon_{\text{oc}}/\epsilon_{\text{сз}}$  от времени спекания при  $t_{\text{сп}}=950^{\circ}\text{C}$  (1) и  $900^{\circ}\text{C}$  (2)

Дополнительно к проведенным исследованиям был синтезирован СКМ при  $t_{\text{сп}}=850^{\circ}\text{C}$  в течение 0,5 ч, в котором диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_3=7,87$ . Как и все полученные в данной работе

образцы СКМ, этот материал практически не содержал пор, что контролировалось по величине относительной линейной усадки  $\Delta l_0=19,8\pm 0,3\%$  по методике [7].

Исследованный СКМ отличается от СКМ без кристаллической фазы широким диапазоном температур спекания ( $850-970^{\circ}\text{C}$ ) до беспористого состояния и без вытеснения избытков стекла к наружной поверхности. Образование пор и остекловывание характерны для СКМ без кристаллической фазы в случае синтеза при небольшом отклонении от оптимальной температуры спекания [7].

Из табл. 1 видно, что варьирование как температуры, так и времени спекания позволяет ощутимо влиять на диэлектрическую проницаемость СКМ, кристаллизующего и остаточного стекол.

\* \* \*

Выполненные исследования показывают путь сокращения объема работ при решении задач, возникающих при разработке СКМ, за счет выполнения несложных расчетов при минимальном объеме экспериментов. Это может оказаться полезным и при разработке подобных композитов.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Shimada Y., Utsumi K. et al. Firing low temperature multilayer glass-ceramic substrate // IEEE Transactions of Components, Hybrids and Manufacturing Technology. — 1983. — Vol. 6, N 4. — P. 382—386.
2. Дмитриев М. В. Стеклокерамика с продуктом взаимодействия стекла и наполнителя: электросопротивление // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 1998. — №3—4. — С. 56—61.
3. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах / Под ред. Н. А. Торопова и Е. А. Порай-Кошица. — М. — Л.: Наука, 1965.
4. Безбородов М. А. Стеклокристаллические материалы. — Минск: Наука и техника, 1982.
5. Безбородов М. А. Самопроизвольная кристаллизация силикатных стекол. — Минск: Наука и техника, 1981.
6. А. с. 1782947 СССР. Стеклокерамический композиционный материал / Л. В. Буран, М. В. Дмитриев, В. Д. Лемза, Л. Н. Тартаковская. — 22.08.92.
7. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрическую проницаемость стеклокерамики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 1997. — № 4. — С. 34—38.
8. Lichteneker K., Rother K. Die herleitung des logarithmischen mischungsgesetzes des allgemeinen prinzi pien der stationaren strömung // Physikliche Zeitschrift. — 1931. — Bd 32, N 6. — S. 255—267.
9. Природный кварц и его физико-химические свойства. — М.: Недра, 1985.
10. Физико-химические свойства окислов / Справочник под ред. Г. В. Самсонова. — М.: Металлургия, 1978.
11. Соловьев В. И. Роль катализаторов кристаллизации в порошковой технологии кристаллов // В сб.: Катализирующая кристаллизация стекла. — М.: ГНИИС. — 1986. — С. 111—113.