

LTCC 基板材料的化学腐蚀研究进展 和基于玻璃相烧结助剂的耐蚀能力优化

常德疆, 汪丰麟, 张为军

(国防科技大学 空天科学学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 低温共烧陶瓷 (Low Temperature Co-fired Ceramics, LTCC) 技术是最具潜力的三维立体封装技术之一, 随着其导体浆料由金浆料向银、铜浆料发展, 为防止基板内导线在烧成后因氧化或电迁移失效, 化学镀镍钯金已成为 LTCC 基板制造中的重要步骤。为减轻化学镀工艺中酸、碱、水溶液对 LTCC 材料的侵蚀, 确保器件的可靠性, 低成本、高可靠的 LTCC 基板材料必须具备优异的耐化学腐蚀能力。基于化学镀工艺背景, 本文对 LTCC 基板材料在酸碱环境中的腐蚀问题展开综述, 分析 LTCC 基板材料的典型腐蚀行为与失效案例, 并揭示其共性规律, 系统总结 LTCC 用烧结助剂玻璃在不同酸碱腐蚀环境下成分-结构-耐蚀性之间的内在关联, 进一步探讨了可化学镀 LTCC 基板材料用烧结助剂玻璃材料的设计思路, 为低成本、高可靠 LTCC 材料的开发提供了理论支撑。

关键词: 低温共烧陶瓷; 腐蚀; 综述; 化学镀; 耐蚀性

中图分类号: TM215.7

文献标识码: A

DOI: 10.14106/j.cnki.1001-2028.2025.0260

引用格式: 常德疆, 汪丰麟, 张为军. LTCC 基板材料的化学腐蚀研究进展和基于玻璃相烧结助剂的耐蚀能力优化 [J]. 电子元件与材料, 2025, 44(10): 1119-1127.

Reference format: CHANG Dejiang, WANG Fenglin, ZHANG Weijun. Research advances in chemical corrosion mechanisms and corrosion resistance optimization of LTCC substrate materials [J]. Electronic Components and Materials, 2025, 44(10): 1119-1127.

Research advances in chemical corrosion of LTCC substrate materials and optimization of corrosion resistance based on glass sintering additives

CHANG Dejiang, WANG Fenglin, ZHANG Weijun

(College of Aerospace and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC) technology is recognized as one of the most promising three-dimensional packaging technologies. As the pastes used in LTCC technology evolve from gold to silver and copper, electroless Ni/Pd/Au (ENEPIG) plating has become a crucial step to prevent post-sintering oxidation or electromigration failures of embedded circuits. Based on this context, this study comprehensively reviews the corrosion mechanisms of LTCC substrates in acidic/alkaline environments. Typical corrosion behaviors and failure cases are analyzed to reveal their common degradation patterns. The intrinsic relationships among the composition, structure, and corrosion resistance of LTCC sintering additive glasses under diverse corrosive conditions are systematically summarized. Furthermore, design principles for sintering additive glasses applicable to electroless-plated LTCC substrates are discussed, providing theoretical guidance for developing low-cost and high-reliability LTCC materials.

Keywords: low temperature co-fired ceramics (LTCC); corrosion; review; electroless plating; corrosion resistance

随着通信技术由 5G 向 6G 迅速发展, 通信频段正从毫米波级向太赫兹频段演进。低温共烧陶瓷 (Low Temperature Co-fired Ceramics, LTCC) 技术凭借其多层布线兼容性和优异的高频介电特性, 已成为毫米波射频模块的主流封装方案, 并逐步向太赫兹级射频模块与高可靠性功率器件的封装应用领域拓展。然而, 当前 LTCC 技术普遍采用的金基导体浆料面临原材料成本持续攀升的问题, 严重制约了该技术的规模化应用。采用银或铜基导体浆料可将 LTCC 技术的原材料成本降低约 60%, 但此类金属在高温和氧化服役环境中易发生氧化失效与电泳失效。为此, 业界通常采用化学镀镍钯金工艺保护表面电路和电极。该工艺中的强酸性或碱性镀液环境可能诱使 LTCC 基板中的玻璃相发生活性离子选择性浸出, 进而导致玻璃网络结构解聚和界面微裂纹萌生, 严重影响 LTCC 封装体的性能和可靠性。因此, 开发兼具低成本与高可靠性的新型 LTCC 基板材料已成为行业的迫切需求。

银电极镀镍金工艺大多在酸性或接近中性 pH 的镀液中进行, 且工艺过程中需经过酸性/碱性溶液刻蚀处理。若 LTCC 基板材料不耐酸/碱溶液腐蚀, 将导致基板发生溶蚀以及削弱导体与衬底 LTCC 之间的结合强度, 从而降低电路的长期可靠性。因此, 面向银/铜导体的 LTCC 基板材料必须具备化学耐蚀性, 进而在镀层工艺下获取更优异的综合性能。

本文系统综述了 LTCC 基板材料在化学镀工艺过程中的腐蚀问题研究进展, 重点聚焦 LTCC 用烧结助剂玻璃的化学腐蚀失效行为与防护机制。分析 LTCC 基板材料在化学镀工艺环境中的典型腐蚀行为与失效案例, 揭示其共性规律。在此基础上, 系统总结 LTCC 用烧结助剂玻璃在不同酸碱腐蚀环境下成分-结构-耐蚀性之间的内在关联, 梳理可化学镀 LTCC 基板材料用烧结助剂玻璃材料的基本设计思路, 为低成本、高可靠 LTCC 材料的发展提供理论支撑。

1 LTCC 材料的腐蚀行为

在低成本、高可靠 LTCC 材料的研发过程中, 为调控基板表面形貌与界面结合强度, 应针对 LTCC 化学镀工艺中的化学腐蚀行为展开研究。

1.1 化学镀工艺的腐蚀环境特征

一般而言, 在化学镀镍钯金工艺中, 基板需依次经历酸洗、微蚀、活化、催化、镀镍、镀钯、镀金等工艺处理, 故 LTCC 材料在工艺过程中需要面临酸性镀液与碱性除油剂的腐蚀。其中最具风险的环节为:

(1) 碱性除油; (2) 强酸微蚀; (3) 还原性镀液镀膜。据中国电子科技集团公司第二研究所王颖麟等^[1]报道, 一种典型的化学镀工艺如表 1 所示。

表 1 一种典型的化学镀工艺^[1]

Tab. 1 Typical electroless plating process conditions^[1]

序号	工序	镀液及浓度	时间 (min)	温度 (°C)
1	除油剂	表面活性剂 50 mL · L ⁻¹	5	50
2	刻蚀	氢氧化钠 40 g · L ⁻¹	5	50
3	中和	-	5	50
4	活化	中性活化液 100 mL · L ⁻¹	5	50
5	化学镀镍	KPR11-M 100 mL · L ⁻¹ KPR11-B 100 mL · L ⁻¹	5	50
6	预镀钯	KPR11-M 100 mL · L ⁻¹ KPR11-B 100 mL · L ⁻¹ KPR11-B 100 mL · L ⁻¹	5	50
7	镀钯	KPR11-M 100 mL · L ⁻¹ KPR11-B 100 mL · L ⁻¹	5	50
8	化学镀金	KPR11-M 100 mL · L ⁻¹ KPR11-B 100 mL · L ⁻¹	5	50

由表 1 可知, 在刻蚀过程中, 基板需在 50 °C 下受到强碱性溶液的作用。此外, 为在电极表面形成致密的非晶态 Pd-P 合金镀层, 通常采用次磷酸钠作为还原剂、盐酸作为配位剂。因此, 在工艺过程中, 基板将受到强酸性溶液与次磷酸根离子的协同腐蚀。

1.2 酸对 LTCC 材料的腐蚀行为

酸对 LTCC 材料的腐蚀行为可以分为晶相溶解主导型、玻璃相溶解主导型和晶相玻璃相协同溶解主导型。

对晶相溶解主导的腐蚀行为而言, Lee 等^[2]在研究高结晶 BaO-Nd₂O₃-TiO₂-B₂O₃玻璃和 Al₂O₃/BaTiO₃填料复相材料在盐酸或硫酸中的酸蚀行为时发现: 使用 BaTiO₃填料的复相材料在体积分数 10% 盐酸中失重百分比高于 35%, 其高失重源于 NdBO₃ 和 BaTi(BO₃)₂ 的结晶硼酸盐化合物的选择性浸出, 而 BaNd₂Ti₅O₁₄ 和 Nd₂Ti₄O₁₁ 未显示出该效应。

万欢欢^[3]针对四种 LTCC 材料的耐腐蚀性开展研究, 结果显示: 酸溶液优先腐蚀基板材料中钙长石等晶相, 导致样品表面形成不同程度的孔洞缺陷, 而以 Li 元素为主要成分的晶相未受到优先腐蚀, 这印证了晶相化学稳定性差异对腐蚀行为的决定性作用。

对玻璃相溶解主导的腐蚀行为而言, 由于酸对玻璃相腐蚀导致的 LTCC 失效主要发生在低硅玻璃中,

Nair 等^[4]以 LTCC 基板的失重来衡量酸性溶液对基板的侵蚀程度, 进而评估 LTCC 基板的化学稳定性。其实验结论如表 2 所示, 不同 LTCC 基板的耐蚀能力存在显著差异。

表 2 部分 LTCC 材料在酸溶液中的腐蚀特性^[4]

Tab. 2 Corrosion behavior of LTCC materials in acids^[4]

样品	失重($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$)	
	HCl(10%)	H ₂ SO ₄ (10%)
DuPont 9k7	0.10	0.11
DuPont 943	0.42	0.23
DuPont 951	0.01	0.01
SMI-ED	0.59	1.23
KH30	0.53	0.32

硼玻璃体系是 LTCC 材料中的主流体系之一, 其中硼硼玻璃具备优异性能, 是常用的 LTCC 烧结助剂。Chakraborty 等^[5]研究了其在不同 pH 值下的溶解速率。随着 pH 值降低(腐蚀试剂酸性增强), 硼硼玻璃的溶解失重急剧增加。这说明腐蚀试剂的酸性达到一定程度时, 该玻璃的溶解速率会出现突变。文献指出, 该行为在双硼酸盐玻璃中普遍存在, 表明其硼酸盐玻璃的链结构被反应, 生成硼酸从而溶解。该研究证实该体系的玻璃耐碱能力明显强于耐酸能力。

对于晶相与玻璃相协同溶解主导的腐蚀行为而言, 罗淑文^[6]针对 Ca-B-Si-Ba 体系 LTCC 材料的腐蚀行为开展研究, 其结果表明: Ca-B-Si 体系 LTCC 材料在酸液中出现高失重现象。该体系基板在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中浸泡 300 min 后失重 54.96%, 可知该体系基板材料的耐蚀能力较弱。相比之下, 在掺杂 Zr 的 Ca-B-Si-Zr 体系中, 由于生成了耐蚀性良好的 BaZrSi₃O₉ 晶相, 导致其耐蚀能力提升 3 倍, 说明不同材料对酸环境的耐蚀能力存在明显差异。

在 Mg-Al-Si 体系玻璃中, Kang 等^[7]对混合碱效应展开了研究。调节碱金属比例后, 玻璃的析晶能力发生了变化, 并且碱金属的配比直接影响了析出晶相的种类。随着主要结晶相从 μ -堇青石变为 α -堇青石, 玻璃陶瓷的耐酸性下降。 α -堇青石具有蜂窝状结构, 这种结构允许水分子通过其通道快速扩散, 从而增加了酸溶液与玻璃的接触面积, 导致耐酸性能下降, 这种结构效应在酸蚀行为中发挥了关键作用。除通过影响析晶调控玻璃耐蚀能力外, 碱金属比例也可能会通过影响网络骨架紧密程度, 进而影响玻璃化转变温度,

最终影响玻璃的耐蚀能力。

1.3 碱对 LTCC 材料的腐蚀行为

碱对 LTCC 材料的腐蚀多以玻璃相溶解为主导, 玻璃表面层在腐蚀中显现出较为关键的作用。

罗淑文^[6]关于 Ca-B-Si-Ba 体系的研究表明, 该体系材料对碱蚀的耐受能力良好, 陈晓勇等^[7]对 Ferro A6M、Dupont 951 和 9k7 三种商品化 LTCC 材料在碱溶液中的腐蚀行为进行了研究。观察试样表面发现: Ferro A6M 表面呈现酥松粉末状; Dupont 9k7 表面发白, 存在腐蚀痕迹; Dupont 951 表面未见明显的腐蚀现象。

Hajian 等^[8]针对氢氧化钾腐蚀 Ca-Al-Si 系商用 LTCC 基板材料过程展开研究, 结果表明: 在碱刻蚀表面过程中, 长石相优先出现腐蚀, 形成了具备狭窄开口和较宽腔体的微孔隙结构, 成功降低了 LTCC 基板表面的相对介电常数, 且与磷酸腐蚀相比, 碱蚀不会导致腐蚀表面粗糙, 这可能是酸碱腐蚀中表面层腐蚀机理不同所致。而在其针对氢氧化钠腐蚀另一种商用 LTCC 基板材料展开研究时^[9], 观察到在较高浓度氢氧化钠、90 °C 条件下腐蚀 6 h 后, 基板发生严重破坏, 厚度减少约 57%。这说明在碱性溶液中, 阳离子种类的不同可能导致玻璃腐蚀速率不同。

1.4 小结

LTCC 材料的腐蚀多以烧结助剂的腐蚀破坏为主, 若以非晶玻璃作为烧结助剂, 则玻璃网络结构对 LTCC 材料耐蚀能力起决定性作用; 若以微晶玻璃作为烧结助剂, 则析出晶体的耐蚀性与析晶后的玻璃组分均对 LTCC 材料耐蚀能力起决定性作用。上述研究表明, 现有 LTCC 材料在酸碱环境中普遍存在腐蚀现象, 导致其难以适配化学镀工艺。然而, 部分 LTCC 材料对化学腐蚀的耐受性较好, 若针对其耐化学腐蚀性质的形成机理开展研究, 则有望开发出可化学镀的 LTCC 材料。

就文献研究现状来看, LTCC 材料耐蚀能力的研究仍缺乏行业标准, 且存在显著局限性, 尤其是部分文献仅对腐蚀后样品的表面进行形貌观察而缺乏量化标准, 导致不同研究结果之间难以进行量化对比。此外, 由于 LTCC 材料耐蚀性需求提出较晚, 相关文献较少, 导致仅着眼于 LTCC 材料耐蚀相关领域展开研究时所得成果有限, 难以总结出制备耐蚀 LTCC 材料的规律性认知。

2 一般玻璃材料的腐蚀行为

为更好解决 LTCC 材料腐蚀领域相关研究的缺失

问题,对一般玻璃材料的耐蚀能力展开研究,并将其与 LTCC 烧结助剂玻璃材料领域的相关知识相结合,有望形成更成熟的耐蚀 LTCC 材料制备指导策略。

2.1 一般玻璃材料的酸蚀行为

2.1.1 一般玻璃材料的酸蚀机理

在经典玻璃腐蚀理论中,硅酸盐玻璃酸腐蚀过程主要涉及 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等碱金属离子与 H^+ 或 H_3O^+ 离子之间的交换,可用多步骤互扩散机制来解释。在溶解的全过程中,常规的氢离子酸溶液对玻璃表面的刻蚀仅仅较易破坏或溶解玻璃结构中的 RO 、 R_2O_3 、 RO_2 (其中 R 为金属元素) 等组分,即碱金属、碱土金属等,而对硅氧四面体的破坏相对较难。一般而言,反应过程可分为两步:第一步为玻璃中的碱金属离子被氢离子置换,导致玻璃网络结构变得松散。这一过程是玻璃腐蚀的控速步,对玻璃的腐蚀速率起决定性作用,如式(1)所示:



第二步为硅酸基团在水的作用下发生溶解或破坏,从而导致玻璃失重的过程。这一过程反应速率较缓慢,从而使得玻璃被腐蚀一段时间后,表面形成 Si 的富集层。这一富集层能够阻碍内部离子与水的扩散作用,导致玻璃整体的腐蚀失重速率随时间减缓,随着表面层厚度的稳定而最终使失重速率保持稳定。

Geisler 等^[10-11]在研究硼硅酸盐玻璃在酸性条件下腐蚀情况时,借助同位素示踪法(^{18}O 与 ^{26}Mg),提出了一种新的玻璃腐蚀机理,称为界面耦合溶解-沉淀模型。与传统的离子交换模型不同,该模型认为,玻璃在酸溶液中的腐蚀过程涉及玻璃网络的溶解以及在界面处的沉淀反应。文章实时观察了玻璃表面在酸性溶液中的变化,包括表面变化层(Surface Alteration Layer, SAL)的形成和演化。文章指出,主要由水合非晶硅酸盐组成的 SAL 可能是通过界面耦合的溶解-沉淀过程从溶液中沉淀形成,随着反应进行,该结构的硅酸盐网络聚合程度增加。玻璃表面的硅醇基团数量和吸附水分子的能力随着 SAL 的聚合而改变,这影响了 SAL 的表面性质和水吸附行为,尤其是在腐蚀速率的残余阶段, SAL 的传输特性极大影响了玻璃的腐蚀速率。如图 1 所示,在玻璃和 SAL 之间形成了一个水富集区,这一现象在低 pH 值的溶液中十分罕见,但其存在表明,腐蚀过程中涉及的物理和化学变化,既能影响基体玻璃与 SAL 之间的物质传输与动力学,也

能影响化学反应的发生。

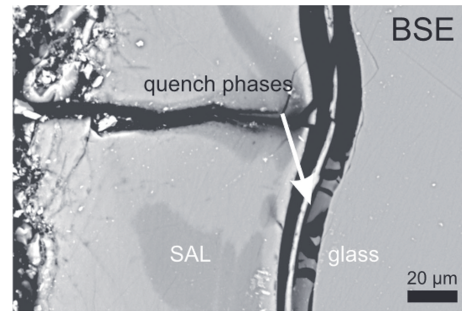


图 1 表面变化层的背散射电子图像^[8]

Fig. 1 Backscattered electron image of the SAL^[8]

在该模型中,界面耦合的玻璃溶解-硅再沉淀过程分为六个步骤:(1)硅不饱和溶液中的玻璃共溶;(2)硅酸在溶液中聚合形成二聚体和低聚物;(3)硅在玻璃表面的羟基化位点成核;(4)硅元素通过直接沉淀或奥斯特瓦尔德熟化继续生长;(5)腐蚀层增厚导致的界面孔隙溶液-腐蚀介质成分发生偏离;(6)腐蚀层达到临界厚度后形成具有特定微结构的致密钝化层。

通过构建新模型,该研究解释了层状/多孔结构和同位素分带现象。

2.1.2 掺杂对一般玻璃材料酸蚀行为的影响

玻璃中的元素通常被分为网络形成体、网络外体与网络中间体。玻璃中除 Si 元素外,常见的网络形成体主要包含 B 元素和 P 元素。网络形成体通常仅参与构成玻璃网络相互连接的骨架,而较少以其他形式存在于玻璃中。

其中, B 原子掺杂时通常会出现“硼反常现象”,其本质在于:当碱金属离子与 B 的添加量达到一定比例时, B 在玻璃网络内的结构会在 $[\text{BO}_3]$ 与 $[\text{BO}_4]$ 之间调整。其中,四配位的 $[\text{BO}_4]$ 一般被认为更有利于玻璃网络结构的致密化,且 $[\text{BO}_3]$ 基团使玻璃网络结构被削弱,通常使得玻璃材料的耐蚀能力降低^[12]。而 P 原子在玻璃中具有多种效应。一方面, Van Wazer 等^[13]在研究磷酸盐的酸蚀时发现,磷酸盐链的末端磷酸基团、中段磷酸基团以及桥接磷酸基团可与多个氢离子结合,形成不同阶段的质子化产物。这些复杂的酸腐蚀致使磷酸盐长链遭受多类型的破坏,降低了磷酸盐基玻璃的化学稳定性。但另一方面, Hench 等^[14]认为,在溶液腐蚀玻璃材料的过程中, P 原子与 Al 原子能够在材料表面生成双层保护膜,通过沉积的氧化铝硅酸盐或钙磷酸盐保护层减缓材料的酸蚀过程。

增强玻璃网络骨架的网络形成体能够提升玻璃的

耐酸蚀能力, 这是由于较强的玻璃网络能够减缓玻璃中离子与酸液中氢离子的置换过程; 同理, 削弱网络骨架的网络形成体一般会削弱玻璃的耐酸能力。

玻璃中常见的网络外体主要包含碱金属元素、碱土金属元素与稀土元素。网络外体通常仅在玻璃网络外发挥电荷补偿与网络填隙的作用, 而不进入玻璃网络。

Li、Na、K 是玻璃中常见的元素组分。作为小半径网络外体离子, 碱金属多以扩散形式最先被酸溶液腐蚀, 导致玻璃失重。碱金属的添加还能够影响玻璃的网络结构。碱金属通常以氧化物形式进入玻璃, 导致具有多种配位状态的原子在玻璃网络中形成的结构发生转变, 其中关于 $[\text{BO}_3]$ 与 $[\text{BO}_4]$ 、 $[\text{AlO}_4]$ 与 $[\text{AlO}_6]$ 之间的转化尤为常见。随着 Na 元素的添加, B 元素逐渐由 $[\text{BO}_3]$ 转化为 $[\text{BO}_4]$, 促使玻璃网络结构增强; 当原子比 Na : B = 1 : 1 时, 网络结构达到最强, 而后由于 Na 离子的填隙效应导致玻璃网络结构发生扭曲, 使得玻璃网络结构被削弱。玻璃的耐蚀性受碱金属扩散与玻璃网络结构变化的共同影响, 一般存在极值。此外, 关于混合碱效应对玻璃耐蚀能力的影响存在不同观点, 赵秀梅^[15]的研究结论认为, 混合碱效应能够大幅提升玻璃的化学稳定性。而 SMETS 等^[16]的研究中未体现出混合碱效应, 这可能是由于碱金属总量不同所致, 低碱金属总量使混合碱效应显著, 而高碱金属总量可能削弱混合碱效应。

玻璃中常见以 Ca、Mg、Ba 元素为主的碱土金属组分, 且上述元素在 LTCC 烧结助剂中也常见报道, 是值得关注的玻璃组分。对于 Ca-Al-Si 体系而言, CaO 含量越高, 网络解聚程度越高, 且高钙区有利于 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 进入网络^[17-18]。故当 Al 元素存在时, 掺入适量 Ca 元素有利于提升玻璃烧结助剂的耐酸蚀能力; Mg 总是以 $[\text{MgO}_6]$ 的形式存在于网络结构外, 一般认为引入 Mg 离子起填隙作用, 虽然会导致硅氧四面体的链接断裂、解聚区增加, 但不会引起玻璃网络扩大, 且能够堵塞碱金属元素扩散的通道, 从而抑制 Na 的交换反应^[19-22]; Ba 元素的添加通常使玻璃的耐蚀性降低。

稀土元素具有较大的原子半径, 在填隙过程中, 其对玻璃耐酸耐水能力的主要影响体现在两方面: 其一, 稀土离子填充于玻璃网络结构中, 增强了其致密性, 从而增强玻璃的耐腐蚀能力; 其二, 是由于稀土离子不参与网络结构的形成, 且其离子半径较大, 导致玻璃网络结构发生变形, 增大了玻璃结构的不规则性, 加剧了玻璃的腐蚀。在上述两种因素的共同作用

下, 稀土离子的掺杂量通常需要控制, 以获得优异的性能^[15]。而对于不同稀土离子的掺杂, 通常离子场强越高的稀土离子其增强效果越显著。倪亚茹等^[23]研究了 Er^{3+} 、 Dy^{3+} 和 Y^{3+} 对玻璃化学稳定性的影响。研究表明, 不论是在酸溶液、水或是碱溶液中, 玻璃的化学稳定性都因掺杂了稀土离子而提高, 并且由于稀土离子的场强为 $\text{Er}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Y}^{3+}$, 故而玻璃的化学稳定性显示 $\text{Er}^{3+} > \text{Dy}^{3+} > \text{Y}^{3+}$ 。与 Mg 元素类似, 王觅堂等^[24]研究发现, 稀土掺杂对 Na-Ca-Si 玻璃中的碱金属离子存在“压制效应”, 即稀土掺杂能够抑制 R^+ 与 H^+ 之间的交换作用, 从而提升玻璃的化学稳定性。与碱金属元素类似, 在多种稀土共同掺杂时, 玻璃的化学稳定性未出现单调变化, 而是出现了类似混合碱效应的极值现象。该现象可归因于稀土掺杂对玻璃结构单元以及自由体积等因素的影响。

网络外体原子对玻璃耐蚀能力的影响主要体现在两方面: 通过电价补偿间接影响玻璃网络结构, 和通过填隙作用直接影响离子交换过程。电价补偿作用主要在于促使多配位原子在玻璃网络中的配位结构发生转变, 而填隙作用主要体现在堵塞扩散通道、改变网络致密与改变不规则性三个方面。

玻璃中常见的网络中间体主要包含 Al 元素、V 元素与 Pb 元素等。网络中间体通常能够部分进入玻璃网络骨架中, 从而改变玻璃网络结构, 另一部分则以其形式填充在玻璃网络骨架间。

Al 原子对玻璃化学稳定性的影响通常是正面的。其影响玻璃腐蚀行为的机理主要有三方面: 其一, 为维持静电平衡, 部分 R^+ 离子会与带负电荷的 $[\text{AlO}_4]^-$ 四面体中和, 从而降低可迁移 R^+ 离子的有效浓度, 导致 R^+ 离子的迁移受到抑制, 进而增强化学稳定性; 其二, 由于 $[\text{AlO}_4]^-$ 四面体的体积比 $[\text{SiO}_4]$ 四面体大, 随着 $[\text{AlO}_4]^-$ 四面体数量增加, 体积较大的 $[\text{AlO}_4]^-$ 四面体可能形成有利于 R^+ 离子迁移的“通道”, 这种现象也被称为“通道效应”。该效应提升了 R^+ 离子的迁移能力, 促使玻璃的化学稳定性减弱。张战营等^[25]对通过不同工艺制备得到的平板玻璃展开了耐腐蚀性研究, 其实验结论表明, 玻璃制备工艺与 Al 含量均影响玻璃的耐蚀能力。由于 R^+ 离子的迁移活化能随 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比的增加而增大, 在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 0.2 时达到最大值; 此后, 随 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比值的增加, 离子迁移活化能逐渐减小, 在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比为 1 时达到最小值。即在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔比 ≤ 0.2 时, 在玻璃中增加 Al_2O_3 含量将有益于玻璃化学稳定性的提高。此外, 含 Al_2O_3 的玻璃在受到化学侵蚀时, 其表

面可能形成铝硅酸盐保护膜。

Zr 元素、Ti 元素等高配位原子对玻璃化学稳定性的影响通常是正面的。Li 等^[26]认为：高配位离子掺杂能够提高骨架致密度，进而提升玻璃的耐酸能力。此外，通过陶瓷基板中离子向玻璃熔体的扩散，成功增强了封接玻璃的耐酸能力。类似地，邢作新等^[27]在硼硅酸盐中掺杂五氧化二钽，发现适量掺杂可使玻璃的耐腐蚀性显著提升。

一般而言，铅玻璃不耐酸蚀， Pb^{2+} 离子在醋酸溶液中的浸出率仅比碱金属离子低两个量级。 Pb 在玻璃中以网络中间体的形式存在。根据 Zhong 等^[28]与 Angeli 等^[29]的研究，在低 PbO 含量下， Pb^{2+} 发挥电荷补偿和网络改性的作用，并更趋向在网络骨架中参与形成 $Pb-O-Si$ 键。若体系中含有碱金属，以钾离子为例，部分 K 位于 Pb 附近，形成混合的 $Si-O-(Pb, K)$ 结构。随着 PbO 含量不断增加，体系中可能生成不耐腐蚀的 $Pb-O-Pb$ 团簇。当 PbO 含量超过摩尔分数 30% 时，部分 Pb^{2+} 离子将被引入网络，导致网络结构重排。如果体系内含 Al 原子，在 Pb^{2+} 离子进入玻璃网络后， Pb^{2+} 离子首先破坏 $Al-O-Si$ 键并形成 $Si-O-Pb$ 和 $Al-O-Pb$ 键，剩余的 Pb^{2+} 离子优先形成 $Pb-O-Pb$ 键。随着 PbO 含量的增加，离子态 Pb 元素比例减少，共价态 Pb 元素比例增加，网络结构先变紧密，然后逐渐解聚并松散化。

当网络中间体原子半径较小、极化能力较强且电负性较大时，增加其参与网络骨架的比例则能增强玻璃网络结构，进而提升材料的耐酸蚀能力。相应的，若网络中间体原子半径较大、极化能力较弱且电负性较低时，增加其参与网络骨架的比例，则会减弱玻璃网络结构，导致结构中产生优先腐蚀位点，进而在腐蚀过程中加剧网络结构的破坏。此外，当其形成离子态，在玻璃网络骨架外发挥平衡电价的作用时，其离子半径越大，离子场强越强，则材料的耐蚀性越强。这是由于在形成离子时，网络中间体离子与网络外体类似，使腐蚀行为基于扩散机制发生，从而以空间位阻效应与电价补偿效应共同作用，最终决定该离子扩散过程的速率。

3.2 一般玻璃材料的碱蚀行为

3.2.1 一般玻璃材料的碱蚀机理

对于硅玻璃而言，其耐碱蚀能力通常弱于耐受一般氢离子酸蚀的能力。这是由于碱中的 OH^- 基团能破坏硅氧骨架。在该过程中，碱溶液中的阳离子首先吸附在玻璃表面并束缚周围的 OH^- ，导致 $Si-O$ 键断

裂、网络解体，产生 $\equiv Si-OH$ 群。上述过程中在玻璃表面形成的 $-Si-OH$ 胶膜比未经水合反应的 $[SiO_4]^-$ 或 $[BO_4]^-$ 、 $[AlO_4]^-$ 更易水解。

王德宪等^[30]从玻璃的网络结构、平均线热膨胀系数及玻璃熔体的表面张力计算等方面展开研究，借助硅酸盐结构中的桥氧数量对其化学稳定性进行近似估算。他提出，桥氧数目与化学稳定性呈正相关。因此，平均桥氧数可作为评判玻璃化学稳定性的关键指标。他在文中也阐述了计算桥氧数目的具体方法。首先，计算玻璃中氧原子与硅原子数的比值，并将该值记作 R ；然后，依据 $Y=8-2R$ 计算得到平均桥氧数；如需计算平均非桥氧数，可通过 $X=4-Y$ 计算。文中还指出，玻璃的化学稳定性与线膨胀系数呈负相关、与表面张力呈正相关。

Hench 等^[14]把不同 pH 溶液腐蚀后的玻璃表面分为五类。其一为原始玻璃溶液表面，这类表面经历了极薄层的水合作用，未发生脱碱或硅氧网络溶解等显著的组成变化，其表面组成与玻璃的本体组成几乎相同；其二为选择性脱碱表面，由于碱金属离子被浸出或置换，玻璃表面残留了硅富集的保护膜。一般而言，这类表面在 pH 值小于 9 的溶液中具有较好的耐久性；其三为双层保护膜表面，这类表面上沉积了两层保护性表面膜。这类表面产生于含 Al 与 P 的玻璃，能够在硅质富集层上沉积氧化铝硅酸盐或钙磷酸盐保护层。这种玻璃在酸和碱溶液中均非常耐腐蚀；其四为硅质不足的保护膜表面，当硅浓度不足以保护玻璃免受脱碱或网络溶解的腐蚀时，便会形成此类表面。其常见于富碱的二元或三元钠硅酸盐或钾硅酸盐玻璃中，化学稳定性较差；其五为一致溶解表面，此时碱金属和硅的损失相当，表面组成与本体组成相同。但与具有第一类腐蚀表面的玻璃相比，表现出第五类行为的玻璃会向溶液中溶解大量离子。在硅酸盐玻璃中，当 pH 值大于 9~10 时，通常能够观察到该现象。

$\equiv Si-O-Si \equiv$ 是一种极性键， Si 原子上的增量正电荷对亲核剂十分敏感，故在一般理论中，硅酸盐玻璃网络的腐蚀机理可通过图 2 表示：

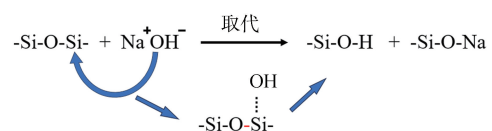


图 2 硅玻璃的酸蚀机理示意图

Fig. 2 The schematic diagram of the alkali etching mechanism of silica glass

Rimstidt 等^[31]借助 285 组溶解实验数据, 通过经验回归方法, 建立了玻璃溶解通量与溶液中 Na^+ 和 OH^- 浓度的关系, 如式(2)所示:

$$J_{\text{Na}} = 11200 \left(10^{-\frac{71600}{2.303RT}} \right) m_{\text{Na}^+}^{0.33} a_{\text{OH}^-}^{0.44} \quad (2)$$

式中: J 为溶解通量; m 为摩尔浓度; a 为活度。玻璃溶解通量与温度的关系拟合如图 3。

这一研究结果表明, Si 玻璃在碱性环境下, 其溶解动力学不仅与温度有关, 还与 Na^+ 以及 OH^- 的浓度有关。此外, 与过去认为晶面和特定键合结构对 Si 玻璃溶解动力学具有重要影响的结论不同, 该研究指出, 在同一 pH 区间内, Si 玻璃的溶解动力学机理与 Si 玻璃的结晶度或长程结构无关。

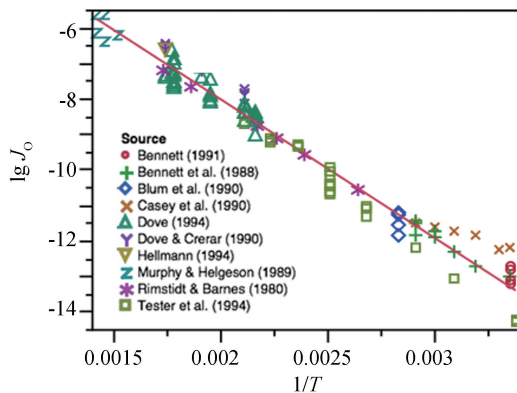


图 3 经验回归方法拟合所得玻璃碱蚀溶解通量与温度的关系

Fig. 3 Empirical modeling of temperature effects on glass dissolution rates in alkaline media

与 Geisler 的研究类似, 张宇轩^[32]在微晶玻璃结构的研究中表示, 表面蚀变层(SAL)在碱腐蚀行为中同样起到重要作用。

Molchanov 等^[33]对碳酸钠悖论展开研究。碳酸钠悖论是指在特定 pH 范围内, 碳酸钠对玻璃的腐蚀效果强于氢氧化钠。实验结果表明, 碳酸钠悖论在成分不稳定硅酸盐玻璃的处理中普遍存在, 这源于碳酸根离子对硅酸盐玻璃结构的特定溶解作用。碳酸根离子可能直接作用于玻璃结构中的硅酸盐基团, 并与阳离子形成难溶性化合物。类似的, 正磷酸根离子也对硅酸盐玻璃产生强烈破坏。

3.2.2 掺杂对一般玻璃材料碱蚀行为的影响

对于网络形成体在玻璃材料中的掺杂而言, 与在酸蚀中的“硼反常现象”类似, 在 Si 玻璃中添加适量

B 通常会使玻璃的耐碱能力出现极值。B 原子更易被酸腐蚀而耐碱腐蚀。马新林等^[34]研究了 $\text{pH}=10$ 的氢氧化钠-甘氨酸混合溶液对硼硅酸盐玻璃的腐蚀情况。失重率与 AFM 测试结果表明, 腐蚀速率随时间增加而减缓, 腐蚀后的玻璃表面形成均匀分布的波浪起伏小山峰状腐蚀痕迹, 但依然能够保持相对平坦, 其表面粗糙度的变化趋势与失重率一致。在腐蚀界面处, B 和 Na 呈优先浸出趋势。通过纳米压痕测试进一步研究表明, 腐蚀过程对玻璃表面压痕形貌和力学性能的影响可分为三个阶段: 第一阶段力学性能降低、堆积体积 V^* 减小且压痕残留体积 V 增大, 这是由于微裂纹生长所致。第二阶段玻璃表面压痕形貌和力学性能的变化与第一阶段相反, 此时微裂纹尖端被钝化。第三阶段长时间的腐蚀导致玻璃表面的微裂纹结构被破坏并形成微孔, 从而导致其力学性能进一步降低, 堆积体积 V^* 略减小, 压痕残留体积 V 小幅增大。该研究表明, 碱性环境对玻璃表面的力学性能乃至 LTCC 基板的可靠性存在显著影响。与此同时, 添加适量 B 元素使玻璃的耐碱蚀能力增强。顾期斌等^[12]在研究 Si-P-B-Ca-Na-Li 玻璃中 Si-B 比例对玻璃耐蚀能力的影响时发现, 添加一定量的 B 元素能够抑制酸与碱对玻璃的腐蚀。并且在该体系中, 碱腐蚀失重比酸腐蚀失重小一个数量级, 可能是由于 B 与 P 等共同改变了网络结构, 抑制了 Si 网络受碱侵蚀的破坏。

网络形成体主要通过影响玻璃网络结构的致密程度以调控材料的耐碱蚀能力, 这与酸蚀过程类似。

对于网络外体在玻璃材料中的掺杂而言, Mg 元素在碱蚀时能与 Si 元素共同形成致密氧化膜。彭瑞欣等^[35]对 Mg 在 Li-Al-Si 系玻璃中的作用展开研究, 结果表明, 碱蚀破坏 Si-O 键后, Mg 元素将与表面解离出的 Si-O^- 基团结合, 形成溶解度较低的氧化镁, 这种致密的保护膜减缓了进一步侵蚀。类似的, Ca 元素也能够参与形成难溶物以减缓后续碱蚀过程。Qin 等^[36]研究了强碱环境下铝硼硅酸盐玻璃的腐蚀行为, 以及 Ca^{2+} 与 Nb^{5+} 、 Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 、 La^{3+} 等高强阳离子之间的协同作用。在硅酸盐基玻璃中, 由于其在碱性条件下的溶解度有限, Ca^{2+} 沉淀过程可以发生在玻璃溶解的早期阶段, 从而能够快速形成连续的无定形 Ca-Si, 进而形成玻璃表面的钝化层。研究结果表明, 在 $\text{pH}=13$ 的条件下, 研究的所有玻璃都通过溶解-沉淀机制钝化, 其中 Ca^{2+} 的沉淀是玻璃表面钝化的关键。大多高场强阳离子在此过程中能够产生协同效应, 有利于产生钝化层, 而镧元素未产生协同效应。稀土元素^[37]在玻璃中可能通过高电场特性产生聚集体, 并且通过

填隙作用促使玻璃网络更致密,从而提升微晶玻璃的耐蚀能力。

网络外体在碱蚀过程中仍然具备空间位阻效应与电荷补偿效应,这与酸蚀过程类似。但与酸蚀不同的是,以碱土金属为代表的网络外体通过与 Si 原子或 OH⁻基团形成难溶物附着,进而形成致密保护层以减缓腐蚀,在碱蚀过程中发挥关键作用,而其他作用在碱蚀过程中发挥次要作用。

对于网络中间体在玻璃材料中的掺杂而言,根据 Zhong 等^[28]与 Angeli 等^[29]的研究, Pb 原子通常起到电荷补偿与网络改性的作用,但由于 Pb 可能会形成可溶性盐,如铅酸钠(Na₂PbO₂)或铅酸钾(K₂PbO₂),从而导致含铅玻璃不耐碱腐蚀。对于 Zr 元素而言,研究者的观点分为两类,其一认为 Zr 能够参与表面保护膜的形成^[38],另一则认为各组分在碱蚀中发生选择性交替溶解,Zr 在表面富集的现象仅在某一阶段发生^[39]。也有文献认为这两种观点并不矛盾,并提出了溶解-表面富集产生保护膜-保护膜破裂-溶解循环以解释含 Zr 元素玻璃的碱蚀行为^[40]。

4 基于玻璃相烧结助剂的 LTCC 材料耐蚀能力优化方法

本综述基于第二章所述 LTCC 材料的腐蚀失效规律以及第三章所述玻璃相的腐蚀微观机理,提出了基于玻璃相烧结助剂的 LTCC 材料耐蚀组分设计准则与能力优化方法,具体如下。

(1)网络形成体调控。引入网络形成体能够增强玻璃网络的致密性与解聚能垒。在耐蚀性优化过程中,通常通过改善网络结构以增强玻璃耐酸耐碱能力。适当提升各网络形成体的比例,有利于形成更紧密的玻璃网络,进而提升玻璃耐蚀能力。基于玻璃酸蚀机理,可以认为提升 Si 元素比例有利于提升玻璃耐酸蚀能力,添加适量 Al 元素、B 元素有利于提升玻璃耐酸碱腐蚀能力。

(2)网络外体调控。引入恰当的网络外体能够抑制离子迁移,并构建腐蚀钝化层。在耐蚀性优化过程中,网络外体通常通过电荷补偿机制、空间位阻机制和难溶保护膜机制对玻璃耐蚀能力产生影响。在酸蚀中主要以前两种机理为主,其中电荷补偿机制通过改变网络形成体成键的空间配位状态,也即间接调节玻璃网络结构以影响玻璃耐蚀能力。空间位阻机制既包含大原子填隙本身难以进行离子交换导致玻璃耐腐蚀,又包含大半径网络外体通过“压制效应”减缓小半径网络外体扩散,还包含大原子掺杂导致的网络结构扭

曲以影响玻璃网络结构的规则程度,最终影响玻璃耐蚀能力。而碱蚀中主要以最后一种机理为主,若材料中能够形成难溶的、致密的钝化层以减缓材料进一步腐蚀,则该材料通常具备较好的耐碱蚀能力。以碱金属和稀土元素为代表的部分网络外体存在“混合碱效应”,即材料的耐蚀能力随网络外体添加量出现极值,但并不是任意网络外体或任意组成比例都具备此效应。

(3)网络中间体调控。引入网络中间体既能够直接参与玻璃网络结构形成,又能以类似于网络外体的形式存在于玻璃网络间隙。若参与玻璃网络形成,则一般而言,具有高电场与小半径的离子能够增强玻璃网络,而具有低电场与大半径的离子将削弱玻璃网络,进而调节玻璃的耐酸耐碱能力。而网络中间体不参与玻璃网络形成时,其与网络外体行为类似。

(4)析晶行为调控。若微晶玻璃在热处理后析出晶体,则可能产生多方面作用。根据析出相的不同,析晶过程将引起材料的耐蚀能力产生不同的变化。若析出相较原玻璃耐腐蚀,通常能使材料耐蚀性增强;若析出相较原玻璃不耐腐蚀,则通常导致材料耐蚀性减弱。

5 总结

总体来看,LTCC 材料可能受析晶影响而在烧结前后产生不同的腐蚀行为。其中,玻璃相网络结构的紧密程度与烧结后材料内部晶相的耐蚀能力同时对材料的整体耐蚀能力产生决定性影响。若不存在析晶行为与界面反应,则 LTCC 材料腐蚀行为相对简单;若存在析晶行为或界面反应,则 LTCC 材料腐蚀行为相对复杂。本综述未对析晶后微晶玻璃体系的腐蚀动力学行为进行系统讨论,特别是晶相-玻璃相复合结构的协同耐蚀机制尚未完全阐明。后续研究可针对晶体试样在腐蚀介质中的界面反应过程展开,这将为完善微晶玻璃材料在析晶状态下的腐蚀失效理论提供关键实验依据。

参考文献:

- [1] 王颖麟,李俊. LTCC 基板化学镀镍镀钯浸金工艺研究 [J]. 印制电路信息, 2020(7): 49-54.
- [2] Lee S M, Lim W B, Cho Y S. Corrosion behavior of highly - crystallizable BaO-Nd₂O₃-TiO₂-B₂O₃ glass-based composites [J]. Corrosion Science, 2013, 66: 399-403.
- [3] 万欢欢. LTCC 基板材料酸蚀行为与化学镀技术研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2018.
- [4] Nair K M, Skurski M A, Voultos J D. Nickel-gold plateable thick film silver paste: CN8609256 [P]. 2013-12-17.

- [5] Chakraborty I N, Shelby J E, Condrate R A, et al. Properties and structure of lanthanum borate glasses [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1984, 67(12): 782-785.
- [6] 罗淑文. LTCC 材料的腐蚀行为及耐蚀性研究 [D]. 上海: 上海师范大学, 2023.
- [7] Kang J F, Wang J, Zhou X Y, et al. Effects of alkali metal oxides on crystallization behavior and acid corrosion resistance of cordierite-based glass-ceramics [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2018, 481: 184-190.
- [8] Hajian A, Stöger-pollach M, Schneider M, et al. Porosification behaviour of LTCC substrates with potassium hydroxide [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, 38: 2369-2377.
- [9] Hajian A, Müftüoğlu D, Konegger T, et al. On the porosification of LTCC substrates with sodium hydroxide [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 157: 14-23.
- [10] Lenting C, Geisler T. Corrosion of ternary borosilicate glass in acidic solution studied in operando by fluid-cell Raman spectroscopy [J]. *NPJ Materials Degradation*, 2021, 5: 37.
- [11] Geisler T, Nagel T, Kilburn M R, et al. The mechanism of borosilicate glass corrosion revisited [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, (158): 112-125.
- [12] 顾期斌, 黄诣敏. B₂O₃对磷锌硼餐具玻璃结构和化学稳定性的影响 [J]. *湖北第二师范学院学报*, 2018, 35(8): 1-3.
- [13] Van Wazer L R. *Phosphorus and Its Compounds* [M]. New York: John Wiley & Sons; Toronto: John Wiley & Sons Canada, 1958.
- [14] Hench L L. Physical chemistry of glass surfaces [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1977, 25(1): 343-369.
- [15] 赵秀梅. 混合碱效应对玻璃化学稳定性的影响 [J]. *科技情报开发与经济*, 2002(2): 75-76.
- [16] Smets B M J, Tholen M G W. The absence of a mixed-alkali effect in the leaching of corrosion-resistant glasses [J]. *Journal of Materials Science*, 1985, 20(5): 1027-1032.
- [17] 王文, 滕元成, 吴浪, 等. ZnO 掺杂对 CaO-Al₂O₃-SiO₂系玻璃的结构和化学稳定性的影响 [J]. *玻璃*, 2019, 46(12): 1-9.
- [18] Kucharczyk S, Sitarz M, Zajac M, et al. The effect of CaO/SiO₂ molar ratio of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses on their structure and reactivity in alkali activated system [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 194: 163-171.
- [19] 熊艺帆, 张行泉, 霍冀川, 等. MgO 对富铝硼硅酸盐玻璃结晶倾向、微结构及化学稳定性的影响 [J]. *玻璃*, 2022, 371(8): 10-17.
- [20] 张彬, 王静, 汤何锐, 等. 碱土金属氧化物对无碱铝硼硅酸盐玻璃性能的影响 [J]. *材料科学与工程学报*, 2018, 36(5): 824-828.
- [21] Al-noaman A, Rawlison S C F, et al. The role of MgO on thermal properties, structure and bioactivity of bioactive glass coating for dental implants [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(22): 3019-3027.
- [22] 刘小波, 傅勇坚, 肖秋国. Na₂O-Al₂O₃-SiO₂系统霞石微晶玻璃化学稳定性的研究 [J]. *玻璃与搪瓷*, 1998, 26(2): 53-56.
- [23] 倪亚茹, 陆春华, 崔运国, 等. 高掺杂氧化铈的BSA玻璃的制备稳定性研究 [J]. *材料科学与工艺*, 2004, 12(5): 467-470.
- [24] 王觅堂. 稀土掺杂对 Na₂O-CaO-SiO₂系玻璃结构与性能的影响 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
- [25] 张战营, 李淑珍, 刘万生. Al₂O₃对平板玻璃化学稳定性的影响 [J]. *硅酸盐通报*, 1990, (2): 46-50.
- [26] Li A, Chen C Y, Jia Q C, et al. Enhancing the acid resistance of oxide glass through ion diffusion at the glass/ceramic interface [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 693: 162784.
- [27] 邢作新. 一种耐化学腐蚀的硼硅酸盐玻璃及其制备方法: CN116514392A [P]. 2023-08-01.
- [28] Zhong C, Yan J, Jiang Q, et al. Experimental characterizations and molecular dynamics simulations of the structures of lead aluminosilicate glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2022, 576: 121252.
- [29] Angeli, F, Jollivet P, Charpentier T, et al. Structure and chemical durability of lead crystal glass [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(21): 11549-11558.
- [30] 王德宪, 刘广财, 陈芳, 等. 玻璃化学稳定性的近似估算 [J]. *玻璃*, 2004, 31(6): 29-32.
- [31] Rimstidt J D. Rate equations for sodium catalyzed quartz dissolution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 167: 195-204.
- [32] 张宇轩. 酸碱溶液中微晶玻璃结构对其腐蚀行为影响的研究 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2024.
- [33] Molchanov V S, Prikhidko N E. Corrosion of silicate glasses by alkaline solutions [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1957, 6(10): 1179-1184.
- [34] 马新林. 硼硅药用玻璃的腐蚀动力学研究 [D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2024.
- [35] 彭瑞欣, 韩韩, 林鸿剑, 等. MgO 含量对微晶玻璃结构及性能的影响 [J]. *硅酸盐通报*, 2021, 40(10): 3496-3502.
- [36] Qin Q, Stone-weiss N, Shi N, Mukherjee P, et al. between Ca²⁺ and high ionic field-strength cations during the corrosion of alkali aluminoborosilicate glasses in hyper-alkaline media [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, 107(11): 7153-7174.
- [37] 陈华, 李保卫, 赵鸣, 等. La³⁺存在形式对白云鄂博稀选尾矿微晶玻璃性能的影响 [J]. *物理学报*, 2015, 64(19): 247-254.
- [38] 土桥正二. *玻璃表面物理化学* [M]. 北京: 科学出版社, 1986.
- [39] 陈祖熊. MgO-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂玻璃受碱侵蚀过程的 X 射线能谱和扫描电镜研究 [J]. *硅酸盐学报*, 1987, 15(6): 515-521.
- [40] 赵青林, 吴正明, 步恒祉. 含 ZrO₂、Al₂O₃耐碱玻璃受碱侵蚀的影响因素及机理研究 [J]. *玻璃与搪瓷*, 2002, 30(6): 18-23.