

[文章编号] 1004- 0609(2001)S2- 0160- 04

钠硼硅酸玻璃与铝的阳极焊工艺及结合机理^①

张丽娜¹, 喻 萍¹, 周 彤², 米运卿¹, 孟庆森¹, 薛 锦¹

(1. 西安交通大学 机械工程学院, 西安 710049; 2. 北京市第六市政工程公司 金属结构网架厂, 北京 100026)

[摘 要] 研究了钠硼硅酸玻璃与铝的阳极焊工艺, 分析了工艺参数对焊接过程的影响, 指出减小或消除由于两者热膨胀系数不匹配而产生的影响是焊接的关键, 焊合率及焊接电流受焊接温度与电压的影响。同时对其结合机理进行了进一步的探讨, 发现玻璃与铝在阳极焊过程中形成以硅, 铝, 氧, 钠, 锌化合物为主的过渡层。

[关键词] 钠硼硅酸玻璃; 铝; 工艺参数; 结合机理

[中图分类号] TG 457

[文献标识码] A

随着科学技术的发展, 异种材料的连接结构在航空航天、汽车制造以及机械制造等领域得到了越来越广泛的应用, 异种材料的连接技术也得到了高度的重视与相应的发展。阳极焊又名场致扩散焊^[1], 是一种用于连接金属或半导体与非金属的焊接方法。焊接时金属接阳极, 非金属接阴极, 加热至一定温度后, 通以适当的直流电, 经过一定的时间后实现两者的连接^[2]。它不同于传统的焊接方法, 焊接时无需任何中间材料, 且焊接温度低于材料的软化点, 既能在真空或保护气氛下焊接, 也可在空气中进行焊接^[3]。这些特点都表明阳极焊有着广阔的发展前景。

阳极焊自 Pomerantz 申请专利 30 余年来, 已用于实现玻璃或陶瓷与金属如 Al, Kovar, Nb 等或半导体 Si 的连接。其主要应用于电子传感器、加速度传感器等封接器件中, 还可用于光学及电子光学、气体层析、喷墨装置及太阳能电池中^[4]等。

目前, 阳极焊的研究在国内还处于起步阶段, 是一个比较新的课题。K₄ 玻璃属钠硼硅酸玻璃, 是一种含氧化锌较多的冕牌玻璃, 它具有较低的热膨胀系数($4.92 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 因此可替代 Pyrex 玻璃用于制造大尺寸产品及封接产品^[5]。作者就 K₄ 玻璃与铝的阳极焊工艺与结合机理进行进一步探讨。

1 实验方法

1.1 实验材料

1.1.1 材料化学组成

该实验材料为 K₄ 玻璃与纯铝, 其化学组成分

别见表 1 和表 2。

表 1 K₄ 玻璃的化学组成

Table 1 Chemical composition of K₄ glass(mass fraction, %)

SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	ZnO	As ₂ O ₃
63.70	10.00	4.00	7.80	14.0	0.5

表 2 纯铝的化学组成

Table 2 Chemical composition of aluminum(mass fraction, %)

Al	Fe	Si	Fe+ Si	Cu	Impurities
99.3	0.35	0.40	0.60	0.05	0.03

1.1.2 材料尺寸

实验时将 K₄ 玻璃制成 12 mm × 12 mm × 2 mm 的薄片, 并采用 12 mm × 12 mm × 1.4 mm 和 12 mm × 12 mm × 1.0 mm 的纯铝薄片以及 12 mm × 12 mm × 0.015 mm 的铝箔进行对比实验。玻璃与铝片表面均需进行机械抛光, 并分别在丙酮与酒精中清洗。

1.1.3 材料的热膨胀系数

纯铝的热膨胀系数为 $25.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (20~ 300 ℃); K₄ 玻璃的热膨胀系数为 $4.92 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (25~ 600 ℃)。

1.2 试验过程

实验材料在如图 1 所示的实验设备中进行焊接。焊后随炉冷却至室温。焊接完成后, 对界面进行了扫描电镜分析(SEM)及能谱分析(EDX)。

① [收稿日期] 2001- 07- 24; [修订日期] 2001- 09- 03

[作者简介] 张丽娜(1976-), 女, 硕士。

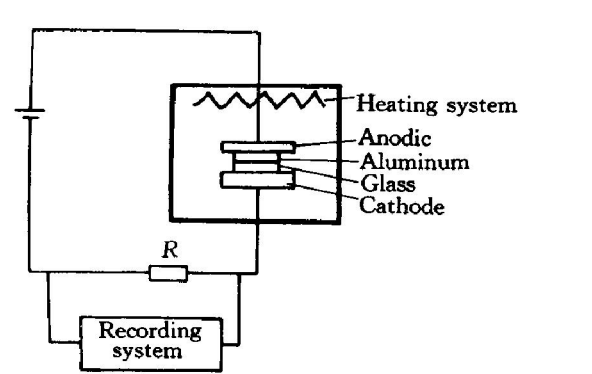


图 1 阳极焊设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for anodic bonding

2 结果与讨论

2.1 工艺参数

2.1.1 热膨胀系数的影响

实验时部分试件从玻璃处横向断开。采用 12 mm×12 mm×1.4 mm 铝片, 全部试件发生了断裂; 采用 12 mm×12 mm×1.0 mm 铝片时, 80% 的试件发生了断裂; 采用 12 mm×12 mm×0.015 mm 的铝箔时, 则无断裂现象发生。分析认为试件在经受一定的焊接热循环后, 在冷却过程中产生较大的残余应力。

纯铝和 K₄ 玻璃的热膨胀系数相差近 5.2 倍, 这种差异引起材料膨胀与收缩时出现应力集中, 当断裂源处裂纹尖端所受的横向拉应力正好等于结合强度时, 裂纹产生突发性扩展。裂纹一旦扩展, 会引起周围应力再分配, 导致裂纹的加速扩展, 最终出现断裂^[6]。

观察断面可以看到断裂源处呈波纹状扩展。分析认为这是由材料表面的机械损伤(如切割、划伤等)形成表面裂纹, 在外界环境作用下, 出现裂纹的扩展, 最终导致断裂。

通过减薄铝片厚度或用铝箔代替铝片, 可有效减小这种断裂现象的发生。另外, 在工艺允许的条件下, 采用较低的温度(250~300℃)以及尽量减少表面的机械损伤, 均可有效减少断裂的发生。

2.1.2 焊接参数对焊接电流与焊合率的影响

实验发现, 温度与电压是影响阳极焊效果的两个重要参数。从图 2 可看出, 随着焊接电压与焊接温度的提高, 最大电流及稳态电流值均增大, 且温度的变化对焊接电流的影响较大。从图 3 可以看出, 在最佳工艺参数范围(250~400℃, 600~800 V)内, 焊合率随着温度与电压的增大而增

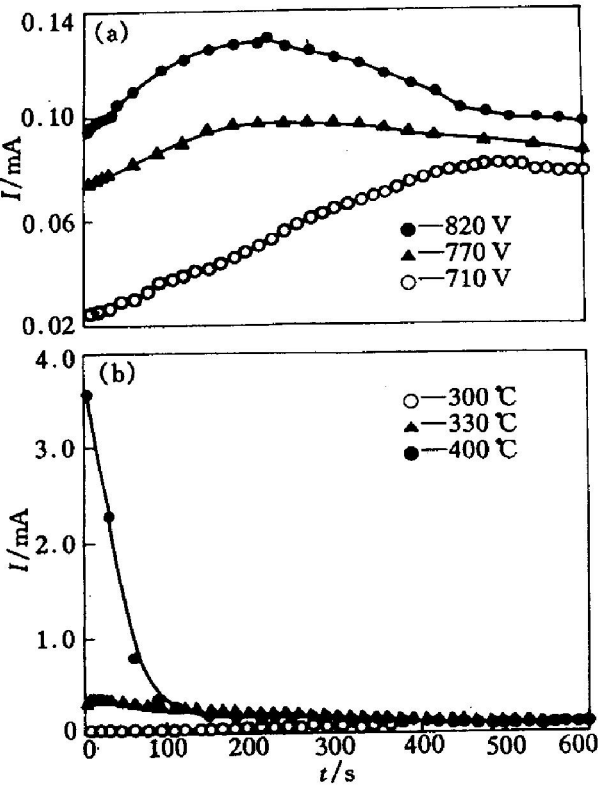


图 2 300℃或 710 V 时电流随时间的变化曲线
Fig. 2 Relationship between current and bonding time at 300℃(a) or 710 V(b)

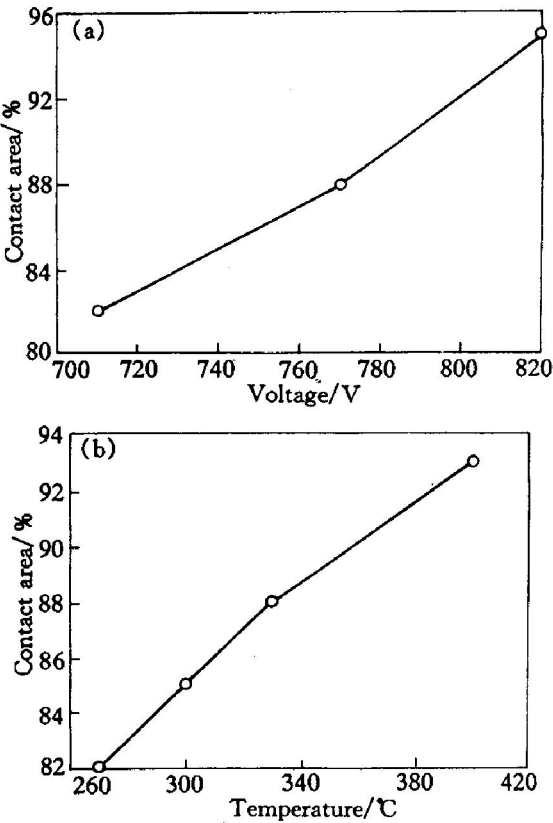


图 3 焊合率随电压或温度的变化曲线
Fig. 3 Relationship between contact area and voltage (a) or temperature (b)

大。
温度的作用是使玻璃中连接较弱的离子脱离束

缚, 在电场作用下发生极化。同时温度的提高有利于离子扩散的进行。但温度较高, 使得两种材料的热膨胀系数不匹配问题加剧, 同时温度提高到一定限值($\geq 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 800V) 后, 将很容易发生击穿。此外, 电压的作用是形成电场, 紧密两试件。同样, 当电压加到一定值($\geq 800\text{V}$) 后, 也很容易发生击穿。总之, 温度与电压是综合作用, 相互影响的^[7]。

从图 4 看出温度 $\leq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 在电流达到峰值的过程中将产生较长的延时, 这可能同玻璃与铝的物理特性以及在此温度下离子的传输特性有关。玻璃的活化能与温度相关, 在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 活化能与玻璃的粘性流动有关, 而在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, 其活化能则与玻璃的传导性有关^[8]。

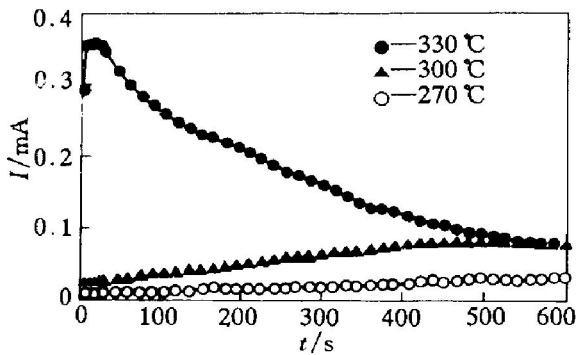


图 4 不同温度下电流随时间的变化曲线

Fig. 4 Relationship between current and time at different temperatures

2. 1. 3 其他影响因素

1) 表面处理

尽管玻璃与铝的表面进行了机械抛光, 但仍存在着微观不平, 当表面处理未达到一定的要求($\geq 1.5\text{ }\mu\text{m}$) 时, 将产生小面积局部的焊接。分析认为, 表面不平使得焊接面同时存在接触部分和未接触部分, 接触部分在电场的作用下, 形成极化区, 最终焊合; 而未接触部分在电场作用下, 电位分布随着缝隙宽度的增加而降低, 同时静电引力也随之降低, 这使得焊接过程受到抑制而难以焊合^[9]。本实验材料的表面不平度控制在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

2) 焊后冷速的影响

冷速过大, 容易产生较大的残余应力, 从而导致焊接失败。本实验将冷速控制在 $4\sim 5\text{ K/s}$ 。

3) 除此之外, 时间、压力、升温速度、电极的形状等因素均对焊接过程有着不容忽视的作用。

2. 2 结合机理探讨

2. 2. 1 界面过渡层

通过对玻璃与铝界面的 SEM 和 EDX 分析发现, 界面两端存在着明显的元素扩散, 如图 5 和表 3 所示。连接区域中, 硅, 铝, 锌, 钠等元素呈梯度分布, 玻璃与铝在阳极焊过程中形成以硅, 铝, 锌, 氧, 钠组成的复合物为主的过渡层。



图 5 界面 SEM 形貌

Fig. 5 SEM morphology of interface between K₄ glass and aluminum

表 3 能谱分析结果(元素含量)

Table 3 Data of EDX from A to E point in K₄-Al interface

	$w(\text{Al})/\%$	$w(\text{Na})/\%$	$w(\text{Si})/\%$	$w(\text{Zn})/\%$	$w(\text{O})/\%$
A	6.76	10.29	65.51	14.84	2.60
B	7.17	8.99	66.04	17.43	0.37
C	11.21	8.04	63.81	16.94	0
D	47.10	1.71	37.98	13.30	0
E	56.06	0.80	12.77	23.45	6.92

2. 2. 2 离子传输机制

玻璃与铝的阳极焊是通过玻璃中的碱性阳离子 Na^+ , O^{2-} , H^+ 的传输而进行的^[7], 实验发现, 当采用全部含 K^+ 的玻璃(QK₁) 替代 K₄ 玻璃后将难以实现焊接, 这可能与 K^+ 的半径大, 难以移动有关。因此, 玻璃中的 Na^+ 是主要的传导离子。

2. 2. 3 大气中焊接的影响

由于铝的表面在形成一层薄且致密的氧化膜后, 将不再被氧化, 这使得铝与玻璃能够在大气中实现良好的封接。

3 结论

1) 在异种材料的连接过程中, 热膨胀系数的

匹配是主要问题。K₄ 玻璃与铝存在着严重的热膨胀系数匹配问题, 通过减薄铝片的厚度可减小其不利影响; 温度与电压是影响阳极焊的两个重要因素, 两者相互配合, 综合作用于焊接过程。实验得出最佳参数范围为 250~ 400 °C, 600~ 800 V; 另外表面处理及焊后冷速对焊接过程有着重要的影响。

2) 阳极焊是通过离子传输机制进行的, 玻璃与铝最终形成硅, 铝, 锌, 氧, 钠组成的复合物为主的过渡层; 玻璃中的 Na⁺ 是主要的传导离子。

[REFERENCES]

- [1] Albaugh. Electrode phenomena during anodic bonding of silicon to sodium borosilicate glass [J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(10): 3089.
- [2] Wallis G, Pomerantz D I. Field assisted glass-metal sealing [J]. J Appl Phys, 1969, 40: 3946.
- [3] LIU Lian-bao(刘联宝), KE Chun-he(柯春和), YANG Yur-ping(杨钰平), et al. 陶瓷-金属封接技术指南 [M]. National Defence Industry Publishing Company, 1990. 145- 147.
- [4] Yozo Kanda, Kazunori Matsuda, Chizuko Murayama, et al. The mechanism of field-assisted silicon-glass bonding [J]. Sensor and Actuators, 1990, A21- A23: 939- 943.
- [5] GAN Fur-xi(干福熹), JIANG Ya-si(蒋亚丝). 光学玻璃中册 [M]. Science Publishing Company, 1982.
- [6] GUAN Zhen-duo(关振铎). 无机材料的物理特性 [M]. Tsinghua University Press, 1992.
- [7] WEI Xiao-jia(蔚晓佳). 阳极焊工艺特性研究 [D]. Xi'an Jiaotong University, 1998.
- [8] Morsy A M, Kenji I. Mechanism of enlargement of intimately contacted area in anodic bonding of kovar alloy to borosilicate glass materials transactions [J]. JIM, 1996, 37(9): 1511- 1517.
- [9] DeNee P B. Low energy metal glass bonding [J]. J Appl Phys, 1969, 40: 5396.

Techniques and mechanism of anodic bonding between sodium borosilicate glass and aluminum

ZHANG Li-na¹, YU Ping¹, ZHOU Tong², MI Yun-qing¹, MENG Qing-sen¹, XUE Jin¹

(1. Institute of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China;

2. Metal Structure Network Factory, Beijing City Number Six Municipal Engineering Company, Beijing 100026, P. R. China)

[Abstract] The techniques and the mechanism of anodic bonding between aluminum and sodium borosilicate glass were analyzed. The effect of technical parameters on welding process was studied. It is pointed out that thermal expansion coefficient difference between them plays an important role in the bonding process, and the intimate contact area and the current are influenced by the bonding temperature and voltage. Through analysing the joining mechanism, it is suggested that the interface is mainly made up of the compounds which contain silicon, aluminum, oxygen, sodium and zinc.

[Key words] sodium borosilicate glass; aluminum; technical parameter; joining mechanism

(编辑 杨 兵)