

多次封接对金属-玻璃封接绝缘子性能的影响

任利娜^{1,2}, 张建勋¹, 冯生², 鞠鹤²

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710049)

(2. 西北有色金属研究院 西安泰金工业电化学技术有限公司, 陕西 西安 710016)



任利娜

摘要: 玻璃与金属封接件以其优良的气密性、密封性能、机械强度等综合性能, 广泛应用于军品及民品行业中。针对应用于锂电池领域的玻璃金属封接绝缘子生产过程中出现的残次品, 玻璃封接界面中出现的气泡、漏洞、炸裂等缺陷, 分组设计返烧封接试验, 通过对多次返烧绝缘子的玻璃状态、封接气密性、抗拉强度、拉伸量、拉拔时间等综合因素的观察和测试, 发现多次封接过程中, 绝缘子气密性、抗拉强度表现出来的量变趋势与玻璃-金属封接界面表现出的质变状态高度一致: 玻璃整体状态较好, 绝缘子性能较好。试验结果表明: 第一次封接后产品综合性能最高, 随着封接次数的增多, 玻璃状态、气密性、抗拉强度均有明显下降, 产品一致性越来越差; 且发现玻璃坏的质地密实、尺寸精准、返烧前对绝缘子进行酸洗表面处理等因素都能有效提高产品封接的综合性能, 并通过反复试验确定了保证产品性能的最多返烧次数。

关键词: 封接; 绝缘子; 气密性; 抗拉强度

中图分类号: TG 146.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)07-0605-05

Research on Repeated Glass-to-Metal Sealing

REN Lina^{1,2}, ZHANG Jianxun¹, FENG Sheng², JU He²

(1. School of materials Science & Engineering, Xi'an Jiao Tong University, Xi'an 710049, China)

(2. Xi'an Tai Jin Industrial Electrochemical Technology Co., Ltd., Northwest Institute For Non-Ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Glass-to-metal elements are widely used in military and civilian areas because of their excellent air tightness, sealing performance, mechanical strength and other comprehensive characteristics. There are some bad defects such as bubbles, holes, cracks in the interface of lithium battery insulator production. Repeated glass-to-metal seal experiments had been designed and made to analyze and observe the glass state, sealing properties, tensile strength and time of the insulators in this paper. As a result, we get the conclusion that multi-times glass-to-metal seal have great influence on sealing characteristics such as air tightness, tensile strength, etc. With the increasing times of glass-to-metal sealing, the comprehensive performance of the products get worse, and the max repeated seal times which can ensure the products performance have been discussed.

Key words: glass-to-metal seal; insulator; gas tightness; tensile strength

1 前言

玻璃与金属的封接由于可实现高密封、强冲击、耐腐蚀等优良性能而广泛应用于电源、电真空器件、激光器、红外线器件、汽车电子等军品和民品行业^[1-3]。在实际生产和应用中, 玻璃-金属绝缘子作为电子元器件

的重要组成部分, 不仅要求具有一定的机械强度, 而且要求在高真空的情况下, 有极好的气密性、封接强度及导电性等特性。封接质量的好坏在很大程度上取决于金属-玻璃封接界面的质量^[4], 如果玻璃绝缘子出现缺陷, 这些元器件的密封性、电性能、机械性能等都会因此下降^[5]。气泡、漏洞、炸裂等是金属-玻璃封接界面在生产过程中容易产生的主要缺陷, 不仅影响玻璃绝缘子的外观, 更重要的是它会降低产品的各项性能, 存在质量隐患甚至完全不能使用, 造成了产品的极大浪费。目前, 针对绝缘子生产过程中出现的不良品或残品, 国内各厂家通常采用的方法是返烧, 即将玻璃和金属进行再次封接。那么一次或多次返烧封接是否会给产品的性能带来影响, 在保证产品性能

收稿日期: 2015-01-28

基金项目: 2014年西安市工业发展专项(转型升级)资金项目 GY-ZX14-02-12

第一作者: 任利娜, 女, 1980年生, 工程师, 博士研究生,
Email: caie8201@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.07.16

的前提下,返烧的最多次数等问题却一直鲜有研究和关注,业内也没有此方面精确的数据可供参考。因此通过试验的方法探讨返烧及返烧次数对产品性能的影响具有广泛的理论研究意义和实际生产价值。

本文将生产现场出现的锂亚电池不锈钢-玻璃绝缘子残次品分组进行多次返烧封接试验,通过对多次返烧中绝缘子的玻璃状态、封接气密性、抗拉强度、拉伸量、拉拔时间等综合性能进行观察和测试,确定保证产品各方面性能的最多返烧次数。

2 实验方法

2.1 实验材料准备

准备型号为 ER14505(材质为 304 不锈钢,中心孔尺寸为 $\phi 4.03 \pm 0.02$ mm)的盖板 150 只、自制 $\phi 4.0$ mm 玻璃坯(重量均为 45 ± 3 mg)100 只、外购机器压制 $\phi 4.0$ mm 玻璃坯(重量均为 45.3 ± 1 mg)50 只、自制芯柱(材质为 4J28,尺寸为 $\phi[(1.98-2.00) \pm 0.01]$ mm \times 46 mm)150 只。将 304 不锈钢盖板、4J28 芯柱及玻璃坯在石墨模具中进行一一对应装配,放入网带炉,在 N_2 气保护下经大约 1 020 $^{\circ}C$ 高温熔封制成锂亚电池绝缘子,以备实验所用。采购硫酸、硝酸、磷酸、氢氟酸(浓度均为化学分析纯)及缓蚀剂等化学药品以备需时用。准备小水槽、量杯、量筒等若干以备表面处理所用。(备注:实验所用玻璃坯材质均为 Elan 公司同牌号玻璃粉,尺寸在公差范围内,区别在于外购玻璃坯相对与手工自制玻璃坯质地密实,形状规整)。

2.2 返烧实验过程及方法

试验分 3 组进行,每组为 50 只,分别对 3 组试验所用盖板进行编号 1~50#,然后将玻璃坯、芯柱与之装配,入炉封接,得到 50 只 ER14505 的绝缘子。实验所用仪器及设备为:隧道式网带炉、RGD-5 电子拉力试验机、ZQJ-530 氦质谱检漏仪、超声波清洗机。具体方法如下所述:

实验 1:外购机制玻璃坯+304 盖板+4J28 芯柱,每次封接结束后不经过表面氧化皮处理。第一次封接后,对 1~50#进行玻璃状态、封接气密性检测,抽取 1~10#

进行抗拉强度测试,记录所有检测结果;其余入炉进行第二次封接,后对 11~50#进行玻璃状态、封接气密性检测,抽取 11~20#进行抗拉强度测试,记录所有检测结果;其余入炉进行第 3 次封接,后对 21~50#进行玻璃状态、封接气密性检测,抽取 21~30#进行抗拉强度测试,记录所有检测结果;其余入炉进行第四次封接,后对 31~50#进行玻璃状态、气密性检测,抽取 31~40#进行抗拉强度测试,记录所有检测结果;其余入炉进行第五次封接,后对 41~50#进行玻璃状态、封接气密性、抗拉强度测试,并进行记录。实验 1 结束。

实验 2:手工自制玻璃坯+304 盖板+4J28 芯柱,每次封接结束不经过表面氧化皮处理。其它工序与实验 1 相同。

实验 3:手工自制玻璃坯+304 盖板+4J28 芯柱,每次封接结束要经过表面氧化皮处理。其它工序与实验 1 相同。

表面氧化皮处理方法:配制酸洗溶液(体积比)HCl:HNO₃:HF:H₂O=1:0.5:0.5:7 的溶液,返烧前,将绝缘子置于温度为 85 $^{\circ}C$ 左右酸洗溶液浸泡 15 s 后,放入超声波清洗机中振动清洗,后用流动水冲洗干净,烘干备用。

3 结果及讨论

分别对 3 组实验对应的 5 次封接的结果,从玻璃状态、气密性及抗拉强度等影响其使用性能的因素进行详细观察、检测和统计,发现封接次数对绝缘子的综合性能有较大影响,同时实验方法的差异也会引起结果的不同。

3.1 多次封接对绝缘子玻璃状态的影响

观测 3 组实验的返烧绝缘子,发现第一次封接的玻璃状态均呈现饱满、光亮的最佳形态,随着封接次数的增加,玻璃逐渐出现粘黑、色泽发暗、凹陷甚至出现爬杆或者飞溅等严重不合格现象,如表 1 对比结果。因此如果必须进行返烧,建议不要超过 3 次。同时,返烧前进行去氧化皮表面处理有利于二次封接的玻璃整体状态的提升,且外购的玻璃坯由于质地密实,在封接和返烧过程中,有利于成品率提高。

表 1 返烧后玻璃状态对比

Table 1 Comparison of glass state after repeated seal

Serial	Experiment 1				Experiment 2				Experiment 3			
	State of insulator	Surface condition of glass	Quantity of glass	FTQ (%)	State of insulator	Surface condition of glass	Quantity of glass	FTQ (%)	State of insulator	Surface condition of glass	Quantity of glass	FTQ (%)
1	Excellent	Brightness	Solid	100	Good	Brightness	Solid	100	Good	Brightness	solid	100
2	Good	Brightness	Solid	100	Normal	Brightness	Solid	97.5	Good	Brightness	solid	100
3	Black spot	Darkness	Climbing pole	80	Black spot	Darkness	Climbing pole	73.3	Good	Brightness	Climbing pole	93.3
4	Black spot	Darkness	Hollow /spatter	60	Much more black spot	Black	Hollow. / spatter	60	Normal	Darkness	Hollow	60

3.2 多次封接对绝缘子气密性的影响

气密性是衡量玻璃-金属封接件的重要指标之一^[6], 根据 GJB548A 中的方法 1014A 所规定的“测量的漏率 $\leq 1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ Pa/s}$ (氮), 则元器件视为合格”, 利用氦质谱检漏仪对绝缘子进行气密性检测, 结果如表 2 所示。

随着封接次数的增加, 绝缘子的气密性呈现降低趋势, 尤其是经过 3 次返烧后, 合格率大幅度降低, 如图 1 所示, 其中竖线为 $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ Pa/s}$ 合格界限。第一次

封接的气密性最优, 均出现在竖线左侧, 且非常集中, 产品高度一致; 随着封接次数的增加, 数据趋于离散和向右移, 产品一致性较差。这与表 1 所示的玻璃状态也是相对应和吻合的。因此, 密实的玻璃坯有助于封接气密性的提高, 同时, 返烧封接时, 表面氧化皮的清除, 也有利于提高产品气密性, 如表 2 中, 实验 3 由于返烧前进行了表面氧化皮处理, 2 次、3 次返烧的气密性降低很少, 甚至有所回升。如果必须进行返烧, 建议不要超过 3 次。

表 2 返烧后气密性对比

Table 2 Comparison of gas-tightness in repeated seal

Serial	Experiment 1		Experiment 2		Experiment 3	
	Gas tightness $\leq 1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ Pa/s}$	FTQ (%)	Gas tightness $\leq 1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ Pa/s}$	FTQ (%)	Gas tightness $\leq 1.0 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \text{ Pa/s}$	FTQ (%)
1	Excellent	100	Good	96	Preferable	94
2	Good	97.5	Good	95	Preferable	90
3	Preferable	96	Preferable	93.3	Good	100
4	Bad	90	Bad	90	Bad	85
5	Bad	70	Bad	70	Bad	80

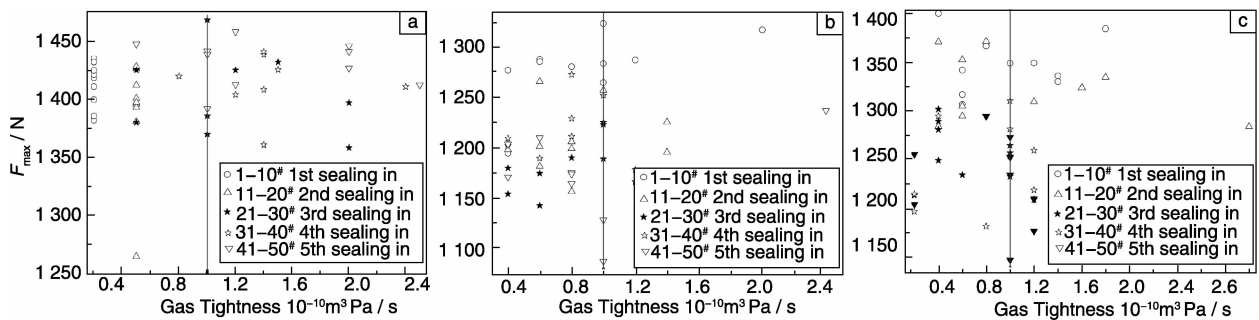


图 1 抗拉强度与气密性的关系: (a) 外购玻璃坯、无表面处理的绝缘子; (b) 自制玻璃坯、无表面处理的绝缘子; (c) 自制玻璃坯、表面处理的绝缘子

Fig. 1 Relationship between strength of extension and gas tightness: (a) insulator with external purchase glass ring and no acid-washing; (b) insulator with self-made glass ring and no acid-washing, and (c) insulator with self-developed glass ring and acid-washing

3.3 多次封接对绝缘子抗拉强度的影响

玻璃-金属元器件主要用于军用或者民用的电子产品或者高可靠产品中, 因此除了严苛的气密性要求外, 抗拉强度也是一个值得重视的指标; 它直接反映了金属玻璃封接面的结合力及元件抵抗外界冲击的性能^[7]。根据 GTJB01-2012 规定“抗拉力 $\geq 1250 \text{ N}$ 的元件视为合格”, 利用电子拉力试验机对封接后绝缘子的抗拉强度

进行检测, 结果如表 3 所示。发现随着封接次数的增加, 绝缘子的抗拉强度整体呈现降低趋势, 产品一致性降低。

为了更直观地反应返烧绝缘子的动态抗外界冲击性能趋势, 对拉力试验中的变形量、抗拉时间及抗拉强度进行分析, 如图 2 和 3 所示, 其中图中的横线为国标、企标规定的 1250 N 合格界限。

表 3 返烧后抗拉强度对比

Table 3 Comparison for strength of extension

	Experiment 1		Experiment 2		Experiment 3	
	Strength of extension /N	Tensile deformation /mm	Strength of extension /N	Tensile deformation /mm	Strength of extension /N	Tensile deformation /mm
1	1 381 ~ 1 435	4.711 3 ~ 5.061 7	1 192 ~ 1 322	3.651 9 ~ 4.852 9	1 304 ~ 1 397	4.646 ~ 6.075 6
2	1 264 ~ 1 428	3.808 ~ 5.104 8	1 154 ~ 1 264	4.512 5 ~ 4.724 4	1 281 ~ 1 369	4.503 5 ~ 4.835 8
3	1 358 ~ 1 468	4.757 5 ~ 6.202 1	1 137 ~ 1 223	4.330 8 ~ 4.774 5	1 211 ~ 1 299	4.465 3 ~ 4.804 7
4	1 360 ~ 1 441	4.782 6 ~ 7.541 3	1 164 ~ 1 271	4.446 3 ~ 4.777 6	1 179 ~ 1 308	4.538 6 ~ 4.734 4
5	1 392 ~ 1 458	4.729 4 ~ 6.088 7	1 084 ~ 1 235	4.163 2 ~ 4.838 8	1 145 ~ 1 292	4.163 2 ~ 4.792 6

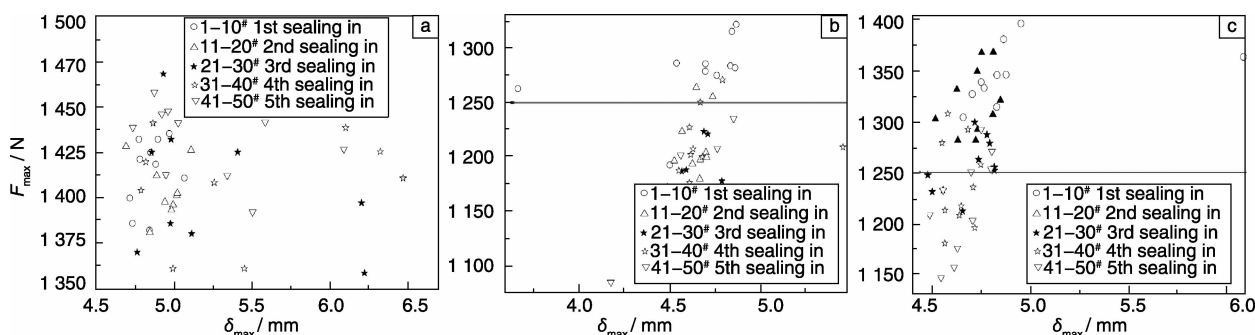


图 2 抗拉强度与形变量的关系: (a) 外购玻璃环、无表面处理的绝缘子; (b) 自制玻璃环、无表面处理的绝缘子; (c) 自制玻璃环、表面处理的绝缘子

Fig. 2 Relationship between strength of extension and tensile: (a) insulator with external purchase glass ring and no acid-washing; (b) insulator with self-made glass ring and no acid-washing; (c) insulator with self-made glass ring and acid-washing

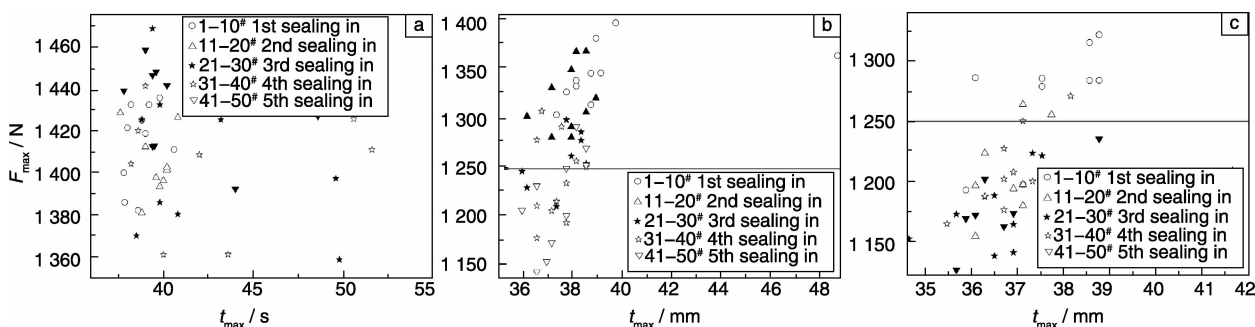


图 3 抗拉强度与时间的关系: (a) 外购玻璃环、无表面处理的绝缘子; (b) 自制玻璃环、无表面处理的绝缘子; (c) 自制玻璃环、表面处理的绝缘子

Fig. 3 Relationship between strength of extension and time: (a) insulator with external purchase glass ring and no acid-washing; (b) insulator with self-developed glass ring and no acid-washing; (c) insulator with self-developed glass ring and acid-washing

随着封接次数的增加,绝缘子的抗拉强度整体呈现降低但也存在个别上扬点,但是总体趋于离散分布,产品一致性降低。图 2 所示的抗拉强度与冲击变量伴随着返烧次数增加,呈现的“先增大后减小,有增大有减小”的总体不规则趋势,与玻璃-金属的封接机理有密切关系。玻璃-金属的封接过程,是通过液态玻璃与金属氧化膜相互浸润,形成稳定的化学键结合力而使得元件具有足够的抗拉及抗冲击强度^[8-9]。封接的过程,其实是预氧化和封接同时进行的,随着返烧次数的增多,氧化膜厚度增加,抗拉强度有个别微上扬现象,抗拉伸变形量增大;但是如果氧化膜过厚,封接过渡区强度降低,玻璃-金属封接界面形成多孔疏松的氧化膜,导致强度降低。抗拉伸变形量由于返烧过程中金属经过多次热处理,反而韧性增加,变形量呈现不规则增大。

图 3 所示的抗拉强度与抗拉伸时间的曲线规律也呈现出与图 2 类似的结果。同时,对比 3 组实验结果,只有实验 1 在经过多次返烧后,仍能达到相应的国标和企标(≥ 1250 N)。这是因为在实验 1 中,玻璃环的密实及无表面处理,使得玻璃在熔封过程中有少量金属氧化物

进入,打破绝缘层只有金属的简单介质,形成含有金属晶须等混合掺杂玻璃层,强度反而增加,但是同时绝缘性差。

4 结 论

(1) 对比 3 次实验结果,发现第一次封接后产品综合性能最高:气密性、抗拉强度的合格比例远大于后几次封接的结果;多次返烧对玻璃状态、封接气密性、抗拉强度等封接性能都影响较大,如有必要进行返烧,最好不要超过 3 次。

(2) 测试结果表明,随着封接次数的增多,玻璃状态、气密性、抗拉强度均有明显下降,产品一致性越来越差;且发现使用外购机制玻璃环的绝缘子由于玻璃质地密实,尺寸精准,返烧过程中各种性能明显优于使用自制玻璃环的测试结果;返烧前对绝缘子进行酸洗表面处理,能有效提高产品的封接综合性能。

(3) 多次封接过程中,绝缘子气密性、抗拉强度表现出来的量变趋势与玻璃-金属封接界面表现出的质变状态高度一致:玻璃整体状态较好,绝缘子性能较好;

因此, 保证玻璃-金属绝缘子封接界面及表面状态是返烧的前提。

参考文献 References

- [1] Chen Wenli(陈文莉), Hu Junsui(胡军遂), Du Yongguo(堵永国). 金属氧化物增强封接玻璃的研究[J]. *Glass & Enamel* (玻璃与搪瓷), 2005, 33(4): 7-10.
- [2] Zhao Shuhua(赵书华), Song Chunling(宋春玲). 金属与玻璃封接工艺的研究[J]. *Journal of Jilin Normal University (Natural Science Edition)*(吉林师范大学学报(自然科学版)), 2005, 2(1): 85-87.
- [3] Hu Zhongwu(胡忠武), Wang Jingwei(王警卫), Yang Qinghai(杨清海). 氧化膜对玻璃-Kovar合金封接的影响[J]. *Rare metal materials and engineering*(稀有金属材料与工程), 2000, 29(6): 427-429.
- [4] Mu Daobin(穆道斌), Cheng Hui(程辉), Leng Wenbo(冷文波), et al. 金属-玻璃封接中4J29可伐合金的氧化研究[J]. *New Technology & New Process*(新技术新工艺), 2003, 10: 38-40.
- [5] Seleuk A, Atkinson A, Senerveratne D. Mechanical Strength of Glass-to-Metal Joints[J]. *Metal Abstract*, 1999, 32(2): 202-205.
- [6] Cao Run(曹 闰). 可伐预氧化工艺因素对金属-玻璃封接气密性的影响[C]. *The 14th National Conference on Hybrid Integrated Circuit* (第十四届全国混合集成电路学术会议). An Hui: 2005: 281-285.
- [7] Huo Wude(霍武德). 玻璃封接的程控器连接器[J]. *Electronic Component & Device Applications*(电子元器件应用), 2002, 4(7): 23-25.
- [8] Zhu Qinong(朱奇农), Ma Jusheng(马莒生), Tang Xiangyun(唐祥云). 工艺因素对玻璃与可伐合金浸润性的影响[J]. *Electronic Components & Materials*(电子元件与材料), 1995, 12(2): 54-56.
- [9] Huang Le(黄 乐), Ma Jusheng(马莒生), Tang Xiangyun(唐祥云), et al. 氧化工艺对玻璃-金属封接管壳气密性的影响[J]. *Electronic Industrial and Technology*(电子工业技术), 1995(1): 6-8.

(编辑 盖少飞)