

玻璃与金属之间润湿性的研究进展

陈长军^{1,2*} 李雷¹ 唐建¹ 陈宇¹ 张敏¹

1. 苏州大学机电工程学院激光加工中心, 江苏 苏州 215021
2. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001

[摘要] 玻璃与金属的气密性封接是将金属和玻璃密封起来实现真空级别的电连接、包装、馈通或光学窗口以及电子或电子系统中的光学系统的功能。为满足苛刻环境中的服役要求和高性能的使用需求, 玻璃与金属的密封就对封接体的可靠性显得至关重要。实现玻璃与金属封接体良好的热传导性能和强的抗应力和变形, 使得玻璃与金属封接体能够在更广阔的范围内得到应用。而要实现玻璃与金属的有效封接, 两者之间的润湿性就显得至关重要且伴随着诸多问题需要解决。因此, 文中对玻璃与金属之间的润湿机理和影响因素进行了综述。以期对玻璃与金属封接体的应用起到促进作用。

[关键词] 玻璃; 金属; 匹配封接; 封接; 润湿性

DOI: 10.33142/nsr.v1i2.14019

中图分类号: TQ171.73

文献标识码: A

Research Progress on Wettability between Glass and Metal

CHEN Changjun^{1,2*}, LI Lei¹, TANG Jian¹, CHEN Yu¹, ZHANG Min¹

1. Laser Processing Center, School of Mechanical and Electrical Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu, 215021, China
2. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang, 150001, China

Abstract: The airtight sealing of glass and metal is the process of sealing the metal and glass together to achieve vacuum level electrical connections, packaging, feedthrough or optical windows, as well as optical systems in electronic or electronic systems. In order to meet the service requirements and high-performance usage demands in harsh environments, the sealing between glass and metal is crucial for the reliability of the sealing body. Realize good thermal conductivity and strong resistance to stress and deformation of glass metal sealing bodies, enabling them to be applied in a wider range. In order to achieve effective sealing between glass and metal, the wettability between them is crucial and comes with many issues that need to be addressed. Therefore, the wetting mechanism and influencing factors between glass and metal were summarized in the article, so as to promote the application of glass and metal sealing bodies.

Keywords: glass; metal; match sealing; sealing; wettability

引言

玻璃, 作为一种卓越的材料, 展现出了令人瞩目的化学稳定性、高度的透光性、优异的抗氧化性以及耐腐蚀性, 同时, 其硬度高而比重小, 这些特性使其在多个领域具有潜在的应用价值。此外, 玻璃材料还因其高温耐磨、耐蚀、绝缘以及强抗氧化能力等特点, 被广泛应用于多个领域。然而, 玻璃材料的塑韧性和抗冲击能力相对较弱, 加工难度大, 这在很大程度上限制了其应用范围。为了克服这些局限性, 将玻璃与塑韧性良好、抗冲击能力强的金属进行连接, 成为了一种有效的解决方案。这种结合能够充分发挥玻璃和金属各自的优势, 从而拓宽其应用领域^[1-3]。

玻璃与金属的连接件在航空航天、汽车、微传感器、医疗、通信工程以及电子封装等领域中发挥着重要作用, 并日益受到业界的重视^[1-3]。因此, 深入研究玻璃与金属之间的封接技术, 对于推动相关领域的发展具有重要意义。而要实现玻璃与金属之间的有效连接, 首先就需要关注和研究两者之间的润湿问题。在玻璃与金属的连接过程中,

钎料与母材的润湿性问题是一个关键环节。因此, 深入探究玻璃与可伐合金表面的润湿机制及其界面结构特征, 对于优化玻璃与金属的连接过程具有至关重要的意义。

1 润湿性的影响因素

1.1 温度

润湿性首先受到温度的影响, 这是因为表面张力同温度密切相关, 表面张力与温度的关系式^[4]为:

$$k(T_c - T) = \sigma V_m^{1.5} \quad (1)$$

式(1)中, k 为普朗克常数, V_m 为液体摩尔体积, T_c 为液体表面张力接近于 0 时的临界温度, 由关系式可知, 对于液态钎料, 当钎焊温度 T 不超过临界温度 T_c 时, 随着温度的升高钎料表面张力下降, 固/液两相接触角 θ 变小, 润湿性提高。因此, 液态钎料表面张力随着温度的升高而降低, 升高温度可以促进固/液界面处发生化学反应生成金属间化合物, 加速钎料的溶解扩散和界面元素吸附。当温度过高, 会使母材和钎料表面氧化膜增厚, 氧化膜无法破除, 发生不润湿的情况。

1.2 焊料成分

当钎料与母材中的元素溶解度较大时，相互溶解的原子之间表现出良好的亲和力，则固/液分子间的附着力大于液体分子之间的内聚力，使得固/液界面能降低，液体钎料与固体母材之间的润湿性提高。向钎料中添加活性元素（如 Ti、Zr、Hf、V、Cr 以及稀土元素等），通过活性元素在固/液界面和熔融钎料表面发生富集并吸附，降低固/液界面能及液态钎料表面张力，并且活性元素会在固/液界面发生化学反应生成金属间化合物，改善体系的润湿性。

1.3 母材表面状态

Wenzel[5]提出液体钎料在固体母材上的表观接触系数，式中：

$$\cos\theta_e = \gamma\cos\theta \quad (2)$$

θ 为杨氏方程中的平衡接触角， θ_e 是粗糙度为 γ 的固体表面上的接触角（表观接触角）， γ 为实际固体表面积与理想平面表面积之比， $\gamma > 1$ 。从上述关系式可知，提高固体母材表面粗糙度，有利于改善体系润湿性。预氧化的温度 500、600 和 750℃ 对应的动态润湿角的变化见图 1 所示^[6]。当润湿温度为 600℃ 的时候，封接的玻璃熔化并开始变形。只有当玻璃的封接在氧化的温度为 600℃ @120min 的时候才达到润湿的状态，润湿角为 85.26°。当润湿的温度增加到 650℃ 的时候，在不同的氧化状态下润湿角呈现出下降的趋势。氧化工艺为 600℃@120min 的时候润湿角达到了 24.68°。图 1 (d) 详细地反应了润湿角随着温度的变化在不同的热氧化工艺下的变化。对温度 580℃ 到 720℃ 之间变化时的润湿角的变化进行了对比。发现在较高的温度下氧化（750℃），表面润湿角比在 500℃ 和 600℃ 下氧化后进行相同温度保温后得到的润湿角要大。在 600~700℃ 温度范围，在 600℃ 进行预先氧化后的润湿角同在 500℃ 和 750℃ 下预氧化的润湿角要下降的更为显著。因此，预氧化可以显著地改善 Ti6Al4V 合金对基材的润湿性，然而，在一个更高的温度条件下进行氧化会降低合金表面上的润湿性^[6]。

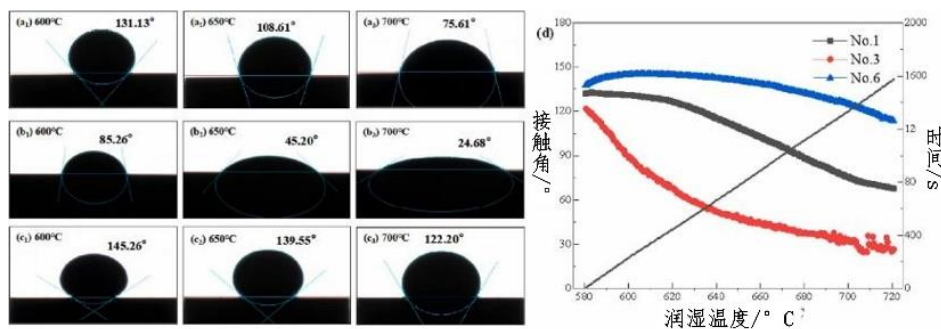


图 1 动态润湿角变化图：(a₁-a₃) 为预氧化工艺对表面润湿角的变化，表面为不同润湿温度时表面 No. 1 的分析结果；(b₁-b₃) 预氧化工艺时的润湿角随着表面状态为 No. 3 时在不同温度下的变化，(c₁-c₃) 预氧化工艺时表面润湿角随着表面状态为 No. 6 时不同润湿温度的结果；(d) 润湿角同时间和温度的变化结果

1.4 表面粗糙度

在采用激光对样品进行不同次数的扫描后，我们获得了如图 2 (a) 到图 2 (d) 所示的 3D 形貌图和表面轮廓曲线。图 2 (a) 为机械抛光后的表面 (MP) 作为参考样品，机械抛光后的表面展现出极低的粗糙度，其 Ra 值仅为 0.27。这为后续激光处理后的样品提供了对比基准。图 2 (b) 为激光扫描一次得到的 3D 形貌表面非常平整，坑的形貌清晰且无明显沉积物。X 轴和 Y 轴的轮廓曲线显示坑的间隔约为 100 μm。最大的坑深度在 X 轴和 Y 轴方向分别为 22.17 μm 和 24.17 μm。坑周围几乎无波动，最大的坑高度在 X 轴和 Y 轴方向上分别为 3.62 μm 和 5.17 μm。图 2 (c) 为激光扫描 5 次后的 3D 形貌和轮廓曲线坑比激光扫描一次时更深，这是由于激光重复熔化所造成的。图 2 (d) 和 (e) 为激光扫描 10 次和 15 次后的 3D 形貌沟槽进一步加深并趋于稳定。在 X 轴方向，最大的深度分别为 24.87 μm 和 23.37 μm；在 Y 轴方向，最大深度分别为 28.25 μm 和 27.36 μm。随着激光辐照的重复，坑周围的粗糙度也持续增加。然而，在 15 次激光扫描时，材料在坑周围的聚集变得过高，限制了等离子体羽流的飞溅角度，从而降低了表面的粗糙度。

下图 3 所示为钛合金表面经过机械抛光和不同的激光扫描道次后对 Ti6Al4V/ZrO₂ 进行钎焊后得到的界面^[7]。图 3 (a) 显示当表面为机械抛光的时候，合金和玻璃之间的连接是非常弱的，可以观察到明显的裂纹和没有发生结晶过程，界面处的不均匀现象是由于表面氧化膜的不均匀造成的。然而，当采用焊料的时候，具有热软化连接的作用。在加热后，玻璃发生软化、熔化和变成流体并发生粘附。因此，封接的玻璃就会填充激光加工所形成的沟槽，并在界面处同氧化物发生反应而形成结晶。激光扫描道次增加的时候，会增加其沟槽的深度、沟槽内部的宽度（直径）和沟槽外部的直径。结合激光扫描道次影响的解释，其沟槽的变化随着扫描道次的增加而降低。机械和化学反应的结合就在激光处理的 Ti6Al4V 合金表面形成，于是玻璃和金属的封接也借此形成。

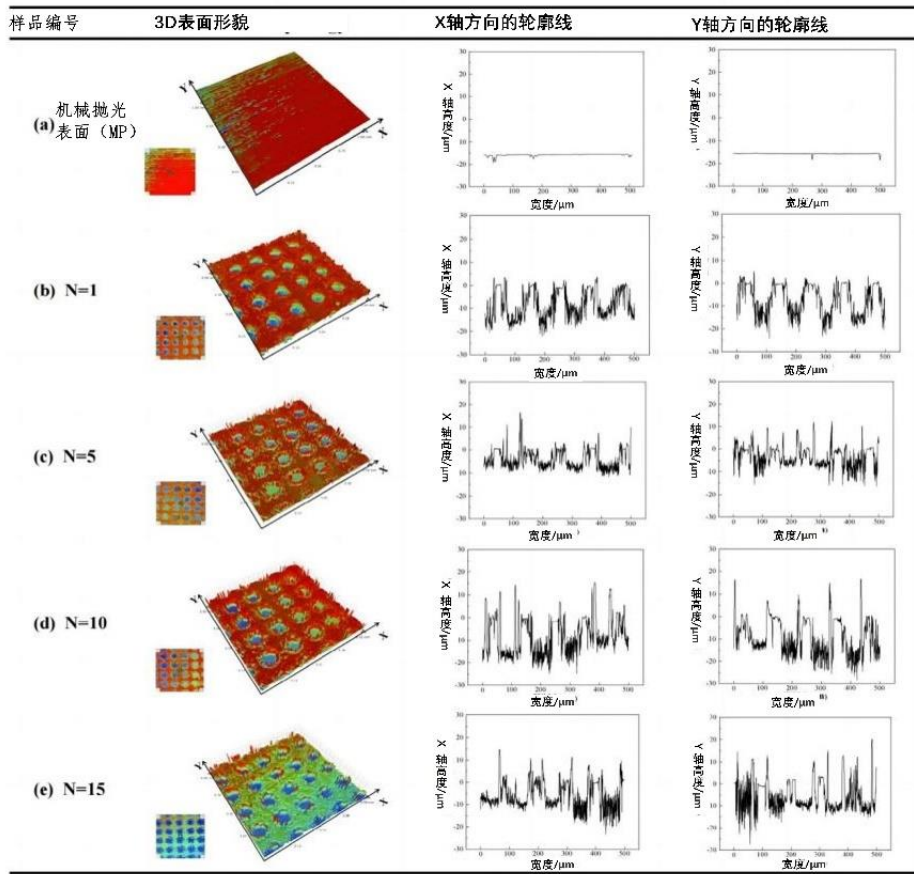


图2 在不同激光扫描次数后得到的3D形貌图和表面轮廓图：(a) 机械抛光的表面 (mechanical polishing (MP))；激光扫描次数分别为：(b) N=1；(c) N=5；(d) N=15；(e) N=15^[7]

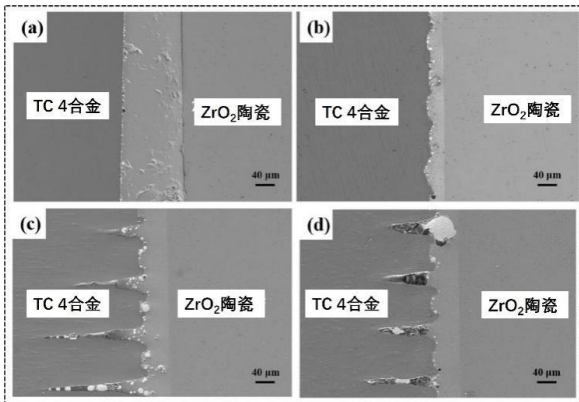


图3 玻璃和钛合金 Ti6Al4V 进行焊接的时候其界面随着表面状态变化的分析解读：(a) 机械抛光的金属表面；激光扫描次数分别为 (b) N=1；(c) N=10；(d) N=15 的分析结果^[18]

2 改善润湿性的方法

根据杨氏方程可知,改善体系润湿性的方法主要有以下三种^[8-9]: (1) 提高固相表面能; (2) 降低固/液界面能; (3) 降低液态金属的表面张力,按照这三个方面,可以通过添加活性元素(合金化)、表面金属化、外加物理场来改善体系的润湿性。

2.1 添加合金元素

在工业生产中,添加活性元素改善金属与非金属体系的润湿性是目前最为普遍的方法。向钎料中添加活性元素(如 Ti、Zr、Hf、V、Cr 以及稀土元素等),通过活性元素在固/液界面和熔融钎料表面发生富集并吸附,降低固/液界面能及液态钎料表面张力,并且活性元素会在固/液界面发生化学反应生成金属间化合物,从而改善体系的润湿性。如 Xu Yang 等人在进行 $Ti_{32.8}Zr_{30.2}Fe_xCu_{14.3-3x}Be_{22.7}$ (at.%, $x=0, 2.5, 5.3$) 块体金属玻璃同 W 基材的润湿的研究时采用了座滴法在不同温度下进行了研究^[10]。在特定的温度下,随后 Fe 的含量从 0 at.% 增加 5.3 at.% 变化,接触角在一开始是增加的,然后开始降低。当 Fe 的含量达到 5.3 at.%, Fe 元素在玻璃中的显著的丰度,加上 W 中 Cu 元素的扩散,决定了系统的润湿性。这一发现不仅揭示了 Fe 元素含量对 TiZr 基块体金属玻璃同 W 之间的润湿规律,同时还提供了非原位制备块体金属玻璃复合体的一个理论依据。

如在添加不同比例 SiO_2/B_2O_3 的时候,封接的玻璃在 SS304 不锈钢上的润湿铺张行为如下图 4 (a) 所示^[11]。接触角随着 SiO_2/B_2O_3 比例的降低而降低,则意味着在金属

体系上的润湿性得到了增加。封接的玻璃在 SS304 不锈钢上的铺展行为随着 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比例的降低而得到增加。最大的玻璃与金属之间的封接强度出现在较低比例的 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 的情形。在 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 比例比较低的时候，封接玻璃的化学成分具有足够高的润湿性和玻璃与金属之间足够高的结合强度。采用 BG6 这一化学成分来对 SS304 不锈钢和硼硅玻璃进行压力封接，得到的实物图如下图 4 (b) 所示^[11]。

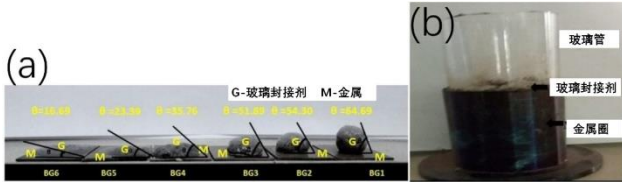


图 4 (a) 封接玻璃在 SS304 不锈钢上发生润湿和铺展的行为；(b) 使用 BG6 玻璃封接焊料封接时提不锈钢和硼硅玻璃所得到的连接体

2.2 表面金属化

通过物理气相沉积 (PVD)、化学气相沉积 (CVD)、物理化学气相沉积 (PCVD)、电化学沉积 (EVD)、磁控溅射、等离子喷涂等方法^[12]涂覆或溅射一层亲合力优于基材的物质，使得钎料与该层物质接触，从而达到改善润湿性的目的。常用的表面喷涂的金属材料主要有 Ag、Au、Ti、Pd、Zr、Cr、Cu、Ni 等^[12]。封接 Al_2O_3 陶瓷和铜加热管需要在较低的温度下进行，因为当温度超过 320°C 的时候铜就会开始失效。由于低温焊料在 Al_2O_3 陶瓷上具有较低的润湿性，这样在 Al_2O_3 陶瓷进行封接 Al_2O_3 陶瓷和铜时对 Al_2O_3 陶瓷进行金属化就非常有必要了。 Al_2O_3 陶瓷表面的金属化采用 Ag-Cu-Ti 活性金属填充料在 900°C 的时候对 Al_2O_3 陶瓷进行表面金属化处理。微观分析表明在活性金属和 Al_2O_3 陶瓷之间的界面发生了界面反应，导致在 Al_2O_3 陶瓷表面形成了 $\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ 反应层。在随后的剪切测试中，断裂发生在焊料层的位置，这表明焊料的强度相对较低。金属化的陶瓷 Al_2O_3 和焊料层以及 Cu 之间的界面反应还是令人满意的，如下图 5 所示。

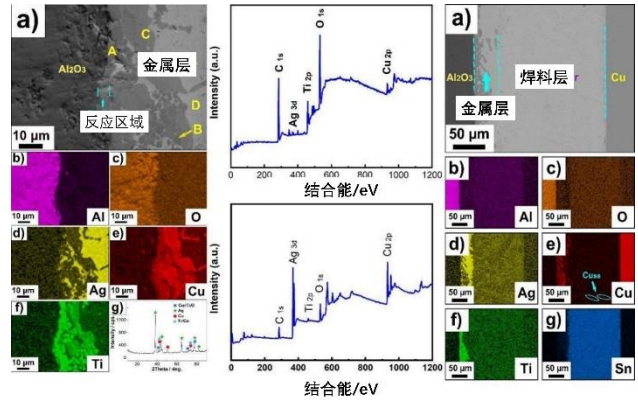


图 5 金属化后封接 Al_2O_3 陶瓷和铜加热管

2.3 外加物理场

通过外加物理场，打破固/液界面原有的平衡状态，重新形成一种新的化学平衡状态。常见的物理场主要有电场、声场、磁场及复合场等^[13-15]。如 Yuming Feng 等人使用超声和不使用超声对凝固的 Sn 熔滴的最终接触角进行了观察，如图 6 所示^[13]。图 6 (a) 和 (b) 显示的是接触角同电压之间的关系。其中电压的变化同相应的超声工作的频率相对应，其中没有使用超声的润湿称之为系统 I (system I) 和有超声伴随所发生润湿的系统，称之为 System II，参数设置分别为：0~130V (18.2~18.4kHz) 和 0~90V (18.2~18.4kHz)。如图 6 (a) 所示为系统 I 的结果，可以观察到接触角随着电压的增加而降低。图 6 (c) 则显示凝固的液滴在不同的电压下的快照，平均润湿角在电压变化为 0~130V 的时候自 142.4° 降低到 106.3° 。尽管液滴的平整程度会影响到润湿角的减少，润湿角仍然在振动挤出和瞬态凝固的过程中得到了增加，与此同时在液滴的上部非凝固的 Sn 快速向上收回。图 6 (d) 所示为凝固的液滴在不同的电压下所得到的快照。结果表明超声对降低润湿角是有效果的，降低了 $\Delta\theta=8.8^\circ$ ，远小于系统 I 中的 32.8° 。因此，超声振动可以降低润湿角。

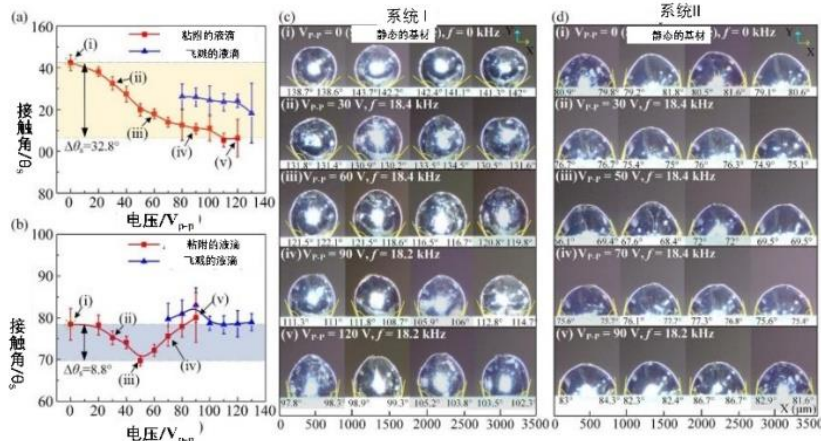


图 6 在使用超声辅助振动的时候接触角随着电压的变化在非润湿系统 (system I) (a) 和润湿系统中 (system II) (b) 的变化 system I (c) 和 system II (d) 则显示的是在不同的电压下得到的润湿角的快照

3 结束语

玻璃与金属之间润湿性的改善是一个十分重要且具有实际应用需求的课题,目前关于玻璃与金属润湿性的研究目前还远远不能满足日益增长的使用需求,现有的研究方法虽然解决和满足了一部分需求,但还远远不够。并且不同的方法还存在一定的局限性。需要科研工作者在界面反应机理、表面改性、外场的施加等各个方面继续攻坚克难,提高玻璃与金属之间的润湿性,从而推动其在各个领域中的应用。

基金项目:江苏省重点研发计划资助,编号:BE2021049,先进焊接与连接国家重点实验室开放课题基金资助,资助编号:AWJ-23Z01。

[参考文献]

- [1] Mckelvy E C, Taylor C S. Glass to metal joints [J]. Journal of The American Chemical Society, 2002, 42(7): 1364-1374.
- [2] 李卓然,徐晓龙. 玻璃与金属连接技术研究进展[J]. 失效分析与预防, 2013, 8(2): 123-130.
- [3] 陶星空,高增,牛济泰. 玻璃与金属连接方法的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(12): 4066-4071.
- [4] 左庆寿. 润湿与不润湿的微观实质[J]. 北京师范学院学报, 1987, 4(8): 59-61.
- [5] 冯吉才,方洪渊. 材料连接过程中的界面行为[M]. 黑龙江:哈尔滨工业大学出版社, 2005.
- [6] Fei Ji, Yuanxing Li, Wenxin Dong, et al.. Effect of the pre-oxidation process on the surface properties of the Ti6Al4V and the wettability of sealing glass[J]. Journal of Materials Research and Technology, Volume 30, 2024(5): 8054-8066.
- [7] Fei Ji, Yuanxing Li, Wenxin Dong, Hui. Chen Dissimilar brazing welding of Ti6Al4V/lead-free bismuthate glass/ZrO₂ assisted by laser surface texturing[J]. Optics

& Laser Technology, 2024(179): 377.

- [8] Ibrahim I A, Mohamed F A, Lavernia E J. Particulate reinforced metal matrix composites—a review[J]. Journal of Materials Science, 1991, 26(5): 1137-1156.
- [9] 魏芳. 液态金属在石墨表面润湿的研究现状[J]. 甘肃科技, 2019, 35(1): 38-41.
- [10] Xu Yang, Long Zhang, Wen Li, et al.. Effect of Fe content on wetting behaviors and interfacial characteristics of TiZr-based bulk metallic glass/W substrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, Volume 973, 2024(2): 172970.
- [11] Rakesh Joshi, Rahul Chhibber. Effect of SiO₂/B₂O₃ ratio on the thermophysical and wetting properties of borosilicate glass sealant for glass-metal joint [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2018(9): 186-194.
- [12] 李富祥. 锡基钎料分别在 Cu₆Sn₅ 金属间化合物和纯铜表面的润湿行为及界面结构[D]. 兰州:兰州理工大学, 2019.
- [13] Hongtao Hu, Longkun Huang, Biao Xu, et al.. Microstructural characterizations of metallized Al₂O₃ before/after surface treatment and Al₂O₃/Cu soldered joint[J]. Materials Characterization, 2024(217): 376.
- [14] Yuming Feng, Junkao Liu, Hengyu Li, et al.. Liu Investigations into wetting and spreading behaviors of impacting metal droplet under ultrasonic vibration control[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023(97): 469.
- 作者简介: 陈长军(1976.3—),男,毕业院校:中国科学院金属研究所,专业:材料学,当前就职单位:苏州大学,职称:教授从事激光增材制造与再制造和激光焊接的科研与产业化。