

封接玻璃预制件的激光选择性烧结制备技术

徐博, 殷先印, 祖成奎, 韩滨, 高锡平, 陈玮

中国建筑材料科学研究总院, 建材行业特种玻璃制备与加工重点实验室, 北京 100024

摘要 3D 打印技术可实现产品的快速无模制备, 有望解决封接玻璃预制件生产过程中模具加工、维护成本高的难题。以玻璃造粒粉和固化剂为原料, 将激光选择性烧结技术用于封接玻璃预制件的制备。实验结果表明: 封接玻璃造粒粉适用于逐层铺粉的激光选择性烧结成型; 制备造粒粉的黏结剂为聚乙二醇, 用于激光烧结成型的固化剂为聚苯乙烯, 其适宜的添加质量分数为 20%; 将固化剂与玻璃造粒粉均匀混合, 经激光选择性烧结后得到尺寸规则的预成型体, 再经加热排胶处理以充分去除黏结剂和固化剂, 获得强度符合要求的封接玻璃预制件; 该技术可用于封接玻璃预制件等产品的快速无模生产。

关键词 激光技术; 激光选择性烧结; 封接玻璃; 玻璃预制件; 玻璃造粒粉

中图分类号 TQ171.7 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.011416

Preparation of Sealing Glass Preforms by Selective Laser Sintering

Xu Bo, Yin Xianyin, Zu Chengkui, Han Bin, Gao Xiping, Chen Wei

Key Laboratory of Special Glass Preparation and Processing of Building Materials Industry,
China Building Materials Academy, Beijing 100024, China

Abstract As a rapid dieless production method, 3D printing is promising to avoid the high cost of mold manufacturing and maintenance in the preparation of sealing glass preforms. Glass preforms are prepared by selective laser sintering (SLS) with granule and curing agent as main ingredients. The experimental results show that sealing glass powder granule can be applied to SLS process by powder laying, while polyethylene glycol (PEG) is used as binder to form granule, and polystyrene (PS) with a proper mass fraction of 20% is used as curing agent for laser sintering. Preforms with regular size can be obtained by selective laser sintering the homogeneous mixture of curing agent and granule. After laser sintering, preforms have to be heated to expel the organic agent, and then it becomes the sealing glass preforms meeting the strength requirement. The technology can be applied to the rapid dieless manufacturing of sealing glass preforms.

Key words laser technique; selective laser sintering; sealing glass; glass preform; glass powder granule

OCIS codes 140.3390; 350.3390; 160.2750

1 引言

3D 打印通过材料的逐层叠加来制造实体产品, 不需要任何模具, 能简化工艺过程, 缩短产品的研制周期^[1-2]。目前实用化的 3D 打印技术主要以金属、有机物以及陶瓷为原料, 而对以玻璃为原料的 3D 打印技术的研究较少^[3]。这主要是由于玻璃制品通常有透明性、均匀性和尺寸精度等方面的要求, 而且其热导率低、易析晶、易软化变形, 增大了 3D 打印

玻璃材料的难度^[4-8]。

封接玻璃是高可靠性光电器件实现绝缘气密性封装的基础材料之一^[9-10]。封接玻璃的常用产品形式是预制件, 它是将玻璃粉末压制所需形状后再经排胶、烧结而形成的具有一定强度的预烧结体^[11]。使用预制件可以简化封装工艺, 提高封装精度, 但生产预制件首先需要制备专用模具, 成本高、周期长, 无法满足小批量定制的需求。生产微型和复杂形状预制件时, 所用模具种类繁多, 且易损坏,

收稿日期: 2017-08-15; 收到修改稿日期: 2017-09-25

作者简介: 徐博(1982—), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事特种玻璃粉体、封接玻璃及封装技术方面的研究。

E-mail: cbmaxubo@163.com

加工和维护费用高。作为一种无模快速成型方式,3D 打印技术有望解决上述生产难题。

与普通玻璃相比,封接玻璃预制件没有透明性和表面光泽度的要求,适合采用激光烧结工艺制备。本文提出以玻璃造粒粉和有机固化剂为原料,采用激光选择性烧结和逐层铺粉方法制备预成型体,而后通过排胶和加热烧结使玻璃粉黏结成型而成为所需要的预制件。与目前 3D 打印技术所用的玻璃微珠相比,玻璃造粒粉的流动性好,生产成本低,适用范围广,粒径分布易于控制;造粒粉中还可以添加多种功能性填料,使玻璃具备不同的性能^[12-13]。此外,本文采用激光烧结固化剂的方式使玻璃粉黏结成型,可使用功率较低的激光器,降低了 3D 打印设备的成本,而且激光烧结过程不影响玻璃性能,适用于封接玻璃预制件等产品的快速生产。

2 实验

2.1 原材料

选用 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃,通过引入 Na_2O 、 K_2O 和 CaO 等成分调节熔制温度,各组分分别以 SiO_2 、 Al_2O_3 、 H_3BO_3 和 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 等形式加入。原料混合均匀后,在 $1560\text{ }^\circ\text{C}$ 下熔制 2 h,而后水淬成为均匀的碎玻璃。干燥后使用行星式球磨机研磨 2 h,之后过 300 目(300 目 = $48\text{ }\mu\text{m}$)筛,得到封接玻璃粉末。

2.2 实验方法

将上述玻璃粉末与黏结剂、水调制成浆料,在喷雾干燥塔中喷射成均匀的雾滴,雾滴经热风干燥后形成球形造粒粉;将造粒粉与固化剂搅拌均匀,再经多次过筛后成为均匀的混合物。实验所用激光烧结设备中 CO_2 激光器的最大功率为 55 W,采用振镜扫描方式,扫描速率为 2000 mm/s 。

将激光烧结所得的造粒粉预成型体放入马弗炉中,按设定的升温程序进行排胶、烧结,得到封接玻璃预制件;使用分析天平称量预制件的质量,采用显微镜测量预制件的外径,取 10 个样品的平均值作为质量和外径的最终结果;将玻璃粉末压制、烧结后打磨成标准长度的条状样品,进行热膨胀系数测试,所用仪器为 DIL402 型热膨胀仪;样品喷金后用 S4800 型扫描电子显微镜观察造粒粉的微观形貌。

3 实验结果与讨论

3.1 造粒粉黏结剂与固化成型剂的选择

实验所用玻璃的密度为 2.52 g/cm^3 ,热膨胀系数

(CTE)曲线如图 1 所示。由图 1 可知,玻璃的软化变形温度约为 $615\text{ }^\circ\text{C}$,考虑后续玻璃粉末的排胶、烧结工艺,有机黏结剂和固化剂的挥发温度应小于 $500\text{ }^\circ\text{C}$,以便在玻璃粉末软化变形前充分分解挥发。造粒和激光烧结中常用的有机物包括聚乙二醇(PEG)和聚苯乙烯(PS)等,其性能参数如表 1 所示。

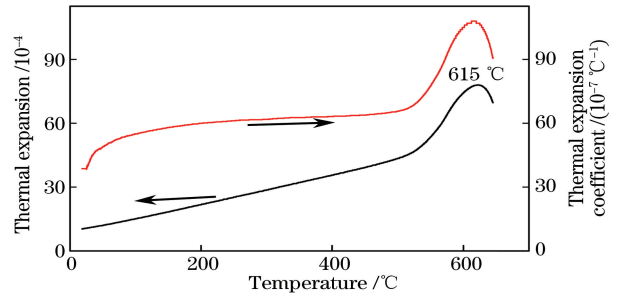


图 1 基础玻璃的膨胀系数曲线

Fig. 1 Curves of thermal expansion coefficient for glass

表 1 聚乙二醇和聚苯乙烯的性能

Table 1 Performances of PEG and PS

Compound	Melting point / $^\circ\text{C}$	Glass transition temperature / $^\circ\text{C}$	Decomposition temperature / $^\circ\text{C}$
PEG	64		300
PS		80-100	330-380

PEG 黏结剂的软化温度为 $64\text{ }^\circ\text{C}$,可在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上完全分解、挥发,适用于玻璃粉体的黏结。将质量分数为 5% 的 PEG 与玻璃粉调制成浆料,采用喷雾造粒方法得到颗粒圆滑、流动性好的球形造粒粉,造粒粉的扫描电子显微镜(SEM)图像如图 2 所示。通过筛分和喷雾工艺调节可控制造粒粉的粒径分布。实验所用造粒粉全部通过 120 目筛网。

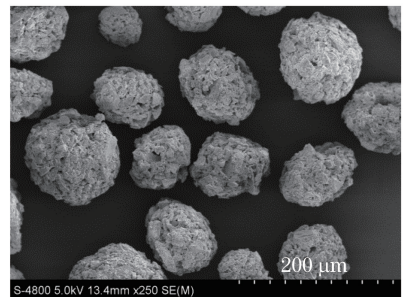


图 2 玻璃造粒粉的 SEM 图像

Fig. 2 SEM image of glass powder granule

将造粒粉直接用于激光烧结实验,结果发现,PEG 黏结剂的熔融温度低,在较低功率激光作用下即可软化变形,但 PEG 的塑性也较低,成型能力弱,不能将玻璃粉固化成所需形状。因此,需要选择软化温度较低、热塑性较好的高分子聚合物作为固化剂。

PS 的玻璃化温度 T_g 为 $80\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$,加热至 T_g

以上时 PS 转变为高弹态,并且能在较宽的温度范围内保持该状态,便于激光烧结成型。此外,PS 在 330~380 °C 可发生剧烈降解,该温度范围低于实验用玻璃粉末的软化变形温度。将 PS 粉末与造粒粉混合均匀,激光加热时 PS 成为熔融态,流入造粒粉之间的空隙,冷却后将造粒粉黏结在一起。

3.2 固化剂含量对激光烧结的影响

分别将不同含量的 PS 粉末掺入造粒粉中并多次过筛,使两者均匀混合。在最大功率为 55 W 的激光快速成型机上,选择 30% 的输出功率进行激光选择性烧结。每层铺粉厚度 0.2 mm,通过逐层铺粉制备高度为 1.2~1.5 mm、内外径不同的圆环,激光烧结搭接率设定为 40%。实验结果表明:当 PS 质量分数低于 10% 时,激光烧结后的样品松散,强度很低;当 PS 质量分数大于 15% 后,激光烧结所得预成型体开始成为规则的形状。这是由于 PS 粉末与造粒粉的结合方式为机械混合,激光烧结后,需要有足够多的熔融 PS 包裹、黏结造粒粉,并在冷却后固化成型。因此,造粒粉中 PS 固化剂的质量分数应大于 15%。

当 PS 的质量分数在 20% 以上时,激光烧结的预成型体形状趋于规则一致,如图 3 所示。将预成型体置于 20 cm 高度处,使其自由下落,落地后其外形仍保持完整,无开裂变形。可见,PS 质量分数在 20% 以上时可使预成型体具备足够的强度,能满足运输、夹持的要求。对于内外径、厚度相似的预成型体,随着 PS 加入量增加,预成型体的平均质量增加,不同 PS 含量样品的性能对比如表 2 所示。激光烧结后,预成型体的致密度随着 PS 含量的增加而增大,因此相似尺寸的圆环质量也随之增加。



图 3 激光选择性烧结制备的封接玻璃预成型体

Fig. 3 Sealing glass preforms prepared by selective laser sintering

3.3 固化剂含量对封接玻璃性能的影响

影响封接玻璃预制件性能的关键因素是有机物的排除。玻璃粉末烧结软化后,未分解挥发的有机

表 2 不同 PS 含量样品的性能
Table 2 Performances of samples with different PS mass fractions

Mass fraction of curing agent / %	Average weight after laser sintering / g	Average diameter after laser sintering / mm	Average diameter after thermal sintering / mm
15	0.0133	5.27	4.15
20	0.0151	5.28	4.23
30	0.0164	5.31	4.30

物被包裹在玻璃体内。加热到封接温度时,残留有机物在软化的玻璃体内发泡,降低了玻璃强度,导致封接失效。针对基础玻璃和 PEG、PS 的特点,制定了图 4 所示的排胶、烧结曲线。激光烧结所得预成型体在 350~450 °C 的排胶温度下保温 30~100 min,而后升温至烧结温度,使玻璃预制件充分致密化。实验发现:造粒粉有较宽的排胶温度范围,随着排胶温度升高,保温时间可相应减少;在 450 °C 的排胶温度下保温 30 min,可充分去除样品中的 PEG 黏结剂和 PS 固化剂。

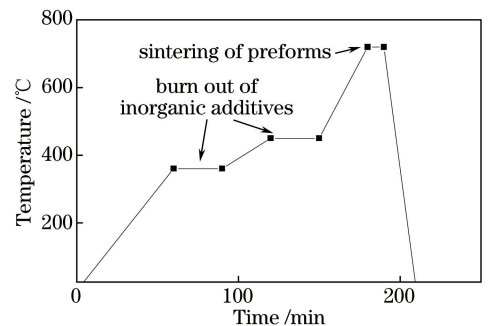


图 4 预成型体的排胶、预烧结曲线

Fig. 4 Binder removing and presintering curve for preforms

不同 PS 含量烧结样品的 SEM 图像如图 5 所示。经排胶和烧结处理后,PS 固化剂完全烧蚀,部分玻璃造粒粉仍保持球形,但表面熔融,相互黏结,成为具有一定力学强度且较为致密的封接玻璃预制件。随着 PS 加入量增加,预制件部分区域出现了较大的孔洞,这主要是由固化剂烧蚀后形成的,与固化剂颗粒的团聚有关。对比表 2 中的数据可知,激光烧结后,不同 PS 含量预成型体的外径变化不大,经烧结工艺处理后,样品外径随 PS 含量增加而增大,这也说明过多的 PS 增加了预制件的气孔率,影响了预制件的烧结收缩和致密化。因此,在激光选择性烧结过程中,应选择合适的固化剂含量,并提高固化剂与造粒粉混合的均匀性,以减少烧结缺陷,提高预制件的质量均匀性和尺寸一致性。

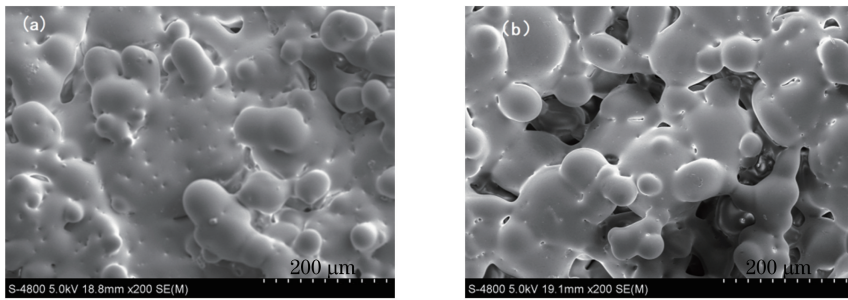


图5 不同 PS 含量样品预烧结后的 SEM 图像。(a)质量分数 20%;(b)质量分数 30%

Fig. 5 SEM images of samples with different PS contents after presintering.

(a) Mass fraction of 20%; (b) mass fraction of 30%

激光选择性烧结制备的封接玻璃预制件形貌如图 6 所示,经排胶、烧结工艺处理后,样品仍保持激光烧结后的形状。将预制件与可伐插针装配,并在 920 °C 下封接,预制件熔融成为致密的玻璃态,与可伐插针紧密结合,无明显的气泡残留。以上表明,采用激光选择性烧结玻璃造粒粉和固化剂,可以得到实用的封接玻璃制品。这种方法不需要借助模具压制成型,也不影响封接玻璃的性能,适合于预制件样品的快速无模制备。目前存在的问题主要是有机物

用量较大,激光烧结成型后需要通过加热排胶去除黏结剂和固化剂,从而导致预制件气孔率较高,封装过程中烧结收缩较大。在后续的研究中,可通过优选黏结剂、固化剂的类型和混合方式来降低有机物的用量;同时优化参数设置,以提高激光烧结样品的致密度^[14-15]。通过以上方法,有望降低预制件的气孔率,改善预制件尺寸与质量的稳定性,从而进一步提高激光选择性烧结制备封接玻璃预制件的使用价值。

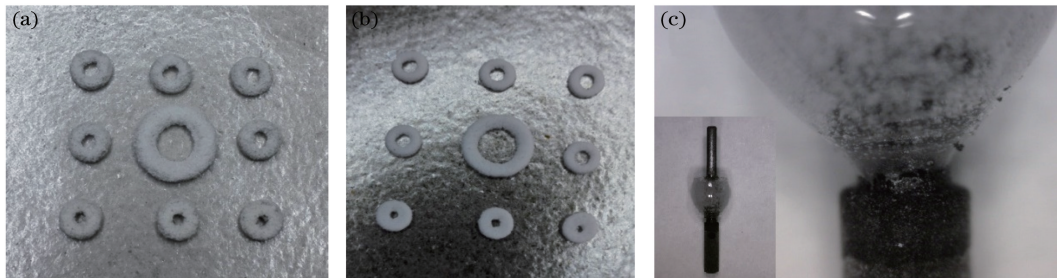


图6 封接玻璃预制件的照片。(a)激光烧结后;(b)加热烧结后;(c)与可伐插针封接后

Fig. 6 Photos of sealing glass preforms. (a) After laser sintering;

(b) after thermal sintering; (c) after sealing with Kovar pins

4 结 论

以封接玻璃造粒粉和有机固化剂为原料,采用逐层铺粉的激光选择性烧结可以实现玻璃预制件的快速无模生产。制备造粒粉的黏结剂为 PEG,用于激光烧结成型的固化剂为 PS。在激光烧结过程中,PS 固化剂的适宜添加量为 20%(质量分数)。造粒粉与 PS 固化成型后,需要进行排胶和加热烧结,以充分去除有机黏结剂和固化剂,从而得到形状规则的封接玻璃预制件。改善固化剂与玻璃造粒粉的混合均匀性可提高激光选择性烧结样品的成型精度,得到尺寸和质量一致性均较高的封接玻璃预制件;通过优选黏结剂和固化剂类型以及优化激光烧结参数设置,有望进一步降低预制件的气孔率和封装过

程的烧结收缩,提高其使用价值。

参 考 文 献

- [1] Vaezi M, Seitz H, Yang S F. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, 67 (5/6/7/8): 1721-1754.
- [2] Bo F X, He B, Zong X M. Experimental study on selective laser sintering of coated sand[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(9): 091405. 薄夫祥, 何冰, 蹤雪梅. 覆膜砂选择性激光烧结工艺研究[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(9): 091405.
- [3] Wang Y Q, Shen J X, Wu H Q. Application and research status of alternative materials for 3D-

- printing technology [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2016, 36(4): 89-98.
- 王延庆, 沈竞兴, 吴海全. 3D 打印材料应用和研究现状[J]. *航空材料学报*, 2016, 36(4): 89-98.
- [4] Comesaña R, Lusquiños F, del Val J, *et al.* Three-dimensional bioactive glass implants fabricated by rapid prototyping based on CO₂ laser cladding [J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(9): 3476-3487.
- [5] Fateri M, Gebhardt A. Selective laser melting of soda-lime glass powder [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, 12(1): 53-61.
- [6] Klocke F, McClung A, Ader C. Direct laser sintering of borosilicate glass [C]//*Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium*. 2004, 4: 214-219.
- [7] Manob G, Lu L, Fuh J, *et al.* Selective laser melting of Li₂O · Al₂O₃ · SiO₂ (LAS) glass powders [J]. *Materials Science Forum*, 2003, 437: 249-252.
- [8] Tanga Y, Fuh J Y H, Loh H T, *et al.* Direct laser sintering of a silica sand [J]. *Materials and Design*, 2003, 24(8): 623-629.
- [9] Donald I W, Mallinson P M, Metcalfe B L, *et al.* Recent developments in the preparation, characterization and applications of glass- and glass-ceramic-to-metal seals and coatings [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(7): 1975-2000.
- [10] Maeder T. Review of Bi₂O₃ based glasses for electronics and related applications [J]. *International Materials Reviews*, 2013, 58(1): 3-40.
- [11] Dietz R L. Optical fiber sealing with solder glass: design guidelines [C]. SPIE, 2004, 5578: 642-651.
- [12] Chen P. Characterization of glass sealing powder prepared by spray drying [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2009, 29(5): 552-555.
- 陈培. 绝缘封接粉体造粒颗粒特性的研究 [J]. *真空科学与技术学报*, 2009, 29(5): 552-555.
- [13] Lu X C, Xu T X, Li J Y, *et al.* Morphology, microstructure and molding characteristics of spray-dried zirconia granules [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1997, 25(3): 364-367.
- 卢旭晨, 徐廷献, 李金有, 等. ZrO₂ 粉料喷雾造粒颗粒的形貌、显微结构及其成型性能 [J]. *硅酸盐学报*, 1997, 25(3): 364-367.
- [14] Wu H H, Li T F, Xiao L N, *et al.* Research on forming of flake graphite powder by selective laser sintering [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(10): 101409.
- 吴海华, 李腾飞, 肖林楠, 等. 鳞片石墨粉末选择性激光烧结成型工艺研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(10): 101409.
- [15] Wu H H, Yan J N, Li T F, *et al.* Experimental study on molding precision for graphite/phenolic resin mixed powders processed by selective laser sintering [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(8): 081405.
- 吴海华, 鄢俊能, 李腾飞, 等. 石墨/酚醛树脂混合粉末选择性激光烧结成型精度实验研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(8): 081405.