

热处理对 Ag-30Pd 粉末相结构与形貌的影响

熊庆丰¹, 李文琳¹, 曹 华², 霍 地², 孙旭东², 陈立桥^{3*}

(1. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106; 2. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819; 3. 浙江海洋学院 创新应用研究院, 浙江 舟山 316022)

摘 要: 研究了热处理条件对不同方法制备的 Ag-30Pd 粉末的相结构与形貌的影响。结果表明, 采用水合肼还原制备的 Ag-30Pd 共沉淀粉末, 在 335℃ 下经过油酸或氮气介质中液相或固相热处理后, 粉末均朝合金化结构转变; 采用抗坏血酸还原制备出的银钯合金粉初始为团聚颗粒, 经 400~450℃ 氮气气氛下热处理后, 颗粒发生烧结而变得密实, 结晶性提高; 总体上, 银钯共沉淀粉在 335℃, 合金粉在 450℃ 的氮气保护下保温处理 4 h 后, 粉末致密, 粒径为 1~3 μm, 可更好地满足银钯浆料的使用要求。

关键词: 金属材料; 银钯; 粉末; 热处理; 相结构; 形貌

中图分类号: TG146.3⁺2, O614.122 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)01-0037-05

The Effect of Heat Treatment on Phases and Morphologies of Ag-30Pd Powders

XIONG Qingfeng¹, LI Wenlin¹, CAO Hua², HUO Di², SUN Xudong², CHEN Liqiao^{3*}

(1. State Key Lab of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metal, Kunming 650106, China; 2. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 3. Innovation & Application Research Institute, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, Zhejiang, China)

Abstract: The effect of heat treatment condition on phase structures and morphologies of the Ag-30Pd powders prepared by different methods were investigated. The results show that Ag-30Pd coprecipitated powders produced by the hydrazine hydrate as reducing agent can transform to Ag-30Pd alloy by 335℃ heat treatment under the condition of either oleic acid or nitrogen. The Ag-Pd alloy powders reduced by the oleic acid are composed of some agglomerated particles, and the density and crystallinity of the particles increases after heat treatment at 400~450℃. Overall, the Ag-30Pd powders with 1~3 μm particle sizes and high density after heat treatment under 335℃/4 h for coprecipitation powders, and 450℃/4 h for alloy powders can better meet the use requirements of electronic paste.

Key words: metal materials; silver-palladium; powder; heat treatment; phase structure; morphology

与银电子浆料相比, 银钯电子浆料具有更好的抗焊料侵蚀与抗银迁移能力, 从而广泛应用于高可靠性厚膜电路中^[1-2]。而银钯合金粉作为一种连续固溶体, 可通过银、钯 2 种组分比例来调整其熔点, 进而实现烧结温度的调整, 从而能与多种介电陶瓷的共烧匹配, 这使得银钯合金电子浆料在叠层共烧

陶瓷元件如电容器、电感器、压敏等等元器件中具有难以替代的优势^[3]。

由于制备技术的限制, 传统的银钯浆料大多采用银粉与钯粉的混合粉作为导电相, 这在一定程度上限制了银钯浆料的性能优势。同时, 银钯电极电位的差异给液相法一步制备银钯合金粉带来困难,

收稿日期: 2015-07-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51261008)、昆明市科技局高新技术研究与开发项目 (2013-02-02-A-G-02-3040)。

第一作者: 熊庆丰, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属电子浆料。E-mail: xiongqf@ipm.com.cn

*通讯作者: 陈立桥, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 超细粉体与电子信息材料。E-mail: chenlq118@126.com

而即使通过电极电位的调整制备出合金态的银钯粉,其结晶度也通常较低,密度小,不利于银钯电子浆料在高温下的烧结并形成致密的导电膜层。通过后处理来提高银钯粉的合金度、结晶度和致密性在工业上具有重要的实际意义。

高温下金属复合体系由于原子扩散与组分偏析等作用,材料的微观结构会发生很大的变化。如 Park 等^[4]将 CoPt 核壳通过热还原退火处理获得了铁磁性的纳米合金。铁的氧化物与钯也能在特定条件下转化为铁钯的合金^[5]。FePd 合金也能够相分离并氧化为氧化铁与钯两相结构^[6]。武斌等^[7]研究了银钯基合金作为牙科材料在热处理下的晶相、强度等变化,但目前关于银钯粉的固相热处理对其形貌和结构的影响报道较少。银钯合金在加热条件下的形貌与物相演化规律的研究,可为高性能银钯浆料的研制、使用提供有益帮助。

本文以 Ag-30Pd(质量分数,%)共沉淀粉和合金粉为原料,将粉末在油酸或氮气氛围下进行不同条件下的热处理,研究银钯共沉淀粉末在不同热处理方式下的合金化过程。同时,研究了热处理温度和时间对合金粉末的物相结构、颗粒尺寸及表面形态等的影响。

1 实验

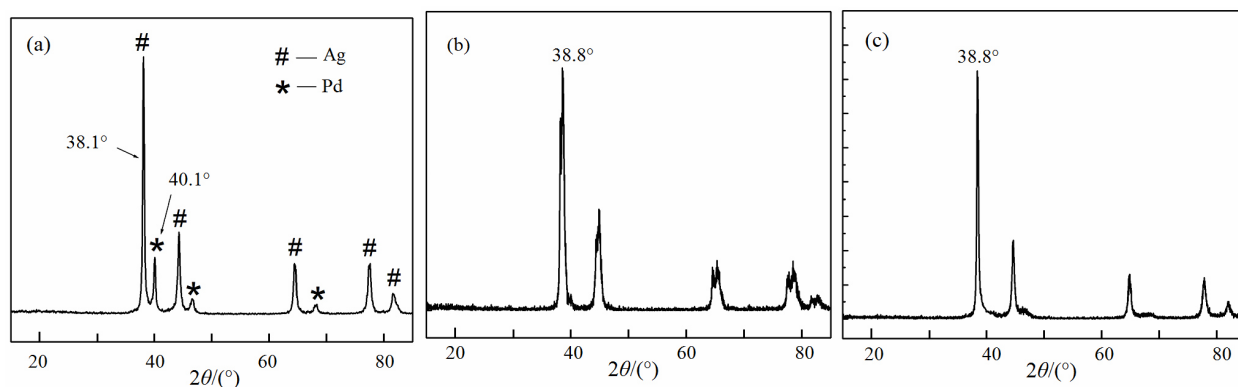
分别采用 2 种方法合成 Ag-30Pd 粉末:①以水合肼为还原剂的共沉淀方法^[8],得到共沉淀的粉末;②采用抗坏血酸为还原剂的化学还原方法,得到合金化的粉末^[9]。分别采用高沸点的溶剂-油酸为液相热处理介质(沸点为 350℃)和氮气为固相热处理的介质,在 335℃对银钯共沉淀粉末进行 4 h 的热处理。对于抗坏血酸还原法制备的合金化的银钯粉,由于粉体颗粒呈团聚状态,在更高温度下(400~500℃)进行热处理。

粉末的形貌和颗粒大小通过扫描电子显微镜(日本岛津 SSX-550 型)观测;采用 X 射线衍射仪(日本岛津 XD-3A 型)进行物相分析,Cu 靶管电压 40 kV、管电流 300 mA, K_{α} 辐射波长 0.1540 nm)。

2 结果与讨论

2.1 热处理对银钯共沉淀粉的物相与形貌的影响

考察了银钯共沉淀粉末在不同热处理条件下的结构与形态变化。对处理的样品采用 X 射线衍射进行了分析,所得图谱如图 1 所示。



(a). 未处理的共沉淀粉末; (b). 335℃, 油酸中处理 4 h; (c). 335℃, N₂ 中处理 4 h

图 1 不同热处理方法获得的银钯复合粉的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the Ag-30Pd powders prepared by different heat treatment:

(a). Without treat; (b). Treated at 335℃ in oleic acid for 4 h; (c). Treated at 335℃ in nitrogen for 4 h

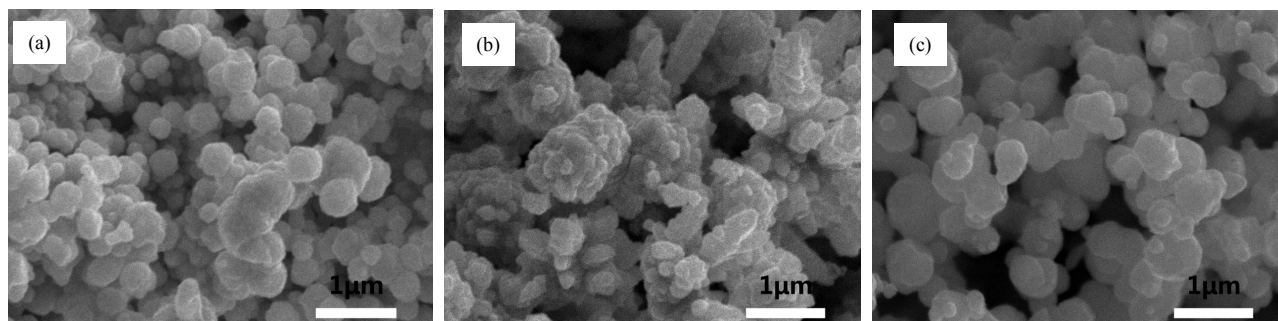
从图 1(a)水合肼中还原得样品的 XRD 图谱可以看出,处理前银、钯单质结构的衍射峰完全分离,峰位分别与立方相单质银的标准图谱(04-0783)以及钯的标准图谱(PDF# 46-1043)对应,银和钯对应晶面(111)的最强峰分别在 38.1°与 40.1°,未发生偏移。这说明热处理前银钯共沉淀粉为银和钯的混合物,

没有形成合金。对于 Ag-10Pd,此前的研究^[8]采用相同的工艺可获得合金化的结构,而本研究中当钯的含量提高到 30%后,不再为合金结构。说明随着钯含量的提高,银钯形成合金的难度增加。当粉末在油酸中热处理 4 h 后(图 1(b)),银和钯的(111)单质峰均消失,在原来的两个峰中间形成了一个新峰,

最强峰对应的峰位为 38.8° ，表明此时粉末已发生合金化。但峰形中有一些劈裂峰，说明尚未完全成为合金相。在氮气保护下 335°C 固相热处理 4 h 后(图

1(c))，合金化比较完全。

采用扫描电子显微镜(SEM)对处理前后的样品进行了观察，结果如图 2 所示。



(a). 未处理; (b). 335°C ，油酸中处理 4 h; (c). 335°C ， N_2 中处理 4 h

图 2 不同热处理方法获得的银钯复合粉的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of the Ag-30Pd alloy powders prepared by different heat treatments:

(a). Without treat; (b). Treated at 335°C in oleic acid for 4 h; (c). Treated at 335°C in nitrogen for 4 h

由图 2 可见，处理前的粉末(如图 2(a))为近球形，表面有些粗糙，存在一些小颗粒。在油酸中热处理后(如图 2(b))，一些颗粒变小而同时另一些颗粒变大，说明采用油酸作为介质进行液相热处理时，经历了典型的“奥斯特-瓦尔德熟化”过程，并伴随着原子的相互扩散从而形成合金相。而在氮气中固相热处理后(如图 2(c))，粉末的大小和粒径分布未明显变化，但颗粒表面比油酸处理的样品更加光滑致密。油酸处理时奥斯特-瓦尔德熟化和扩散两个过程同时发生，熟化是小颗粒溶解、再长大，从而使得晶粒和形貌会发生改变，但不利于银钯两种物相间的相互扩散，从而相同时间内，扩散没有固相热

处理时彻底，合金化程度也就更低，与前文的 XRD 结果一致。

2.2 热处理温度和时间对银钯合金粉形貌及结构的影响

上述实验结果表明，银钯混合粉在 335°C 以上热处理可实现从非合金到合金相的转变。据此继续研究了采用抗坏血酸还原法制备的合金化的银钯粉在更高温度下的热稳定性。将获得的合金粉在不同温度、氮气气氛下进行热处理，研究粉末的形态与物相变化。图 3 为不同热处理温度下保温 4 h 后粉末的形貌。

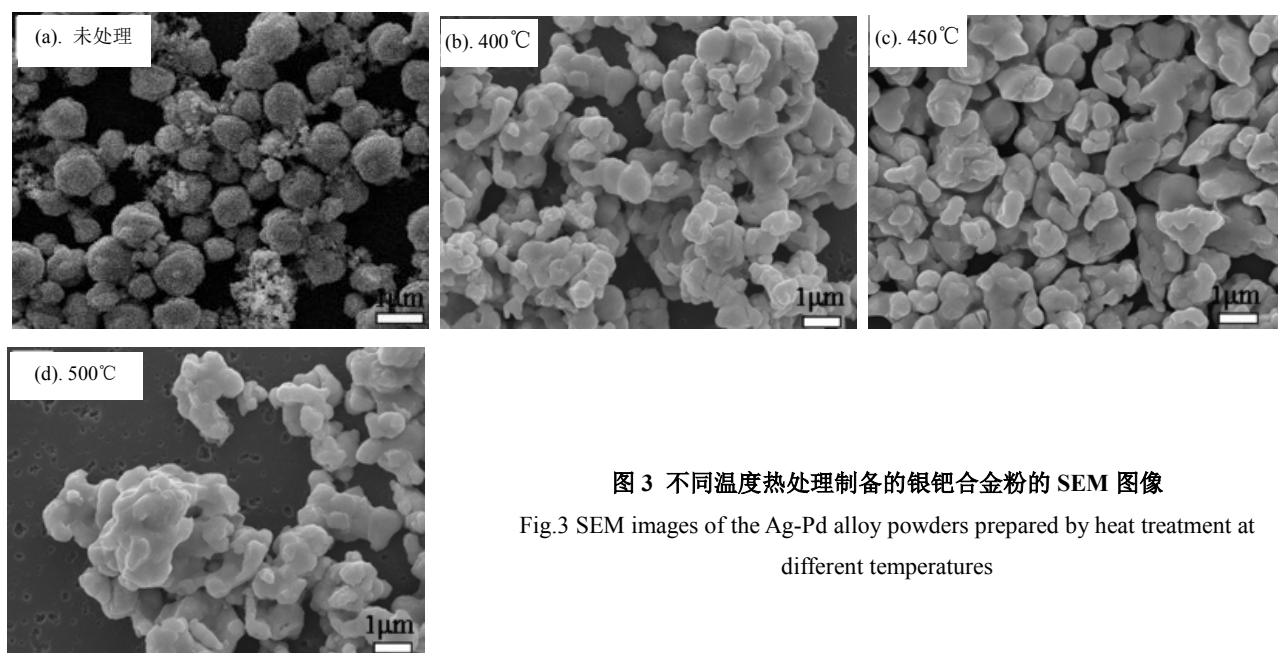


图 3 不同温度热处理制备的银钯合金粉的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of the Ag-Pd alloy powders prepared by heat treatment at different temperatures

由图 3(a)可以看出, 处理前合金粉为由许多小颗粒组成的球形粉末, 粒径 $1\ \mu\text{m}$ 左右。经 400°C 热处理后, 颗粒表面更加光滑, 但粒径变得更小, 出现了烧结收缩现象(如图 3(b))。这是由于热处理前的银钯合金颗粒为团聚的颗粒, 比表面积大。处理过程中颗粒发生烧结致密化, 表面高活性点减少, 粉末调制成浆料后, 有利于形成致密的导电膜层,

进而提高膜层的导电性和耐焊性。当热处理温度为 450°C 时(如图 3(c)), 颗粒开始长大。温度升高为 500°C 处理后(如图 3(d)), 银钯颗粒发生团聚现象。

热处理时间也是影响银钯形貌与结构的重要因素。选取在 450°C 的氮气气氛下分别保温 3、4 和 5 h, 热处理后的粉末 SEM 形貌如图 4 所示。

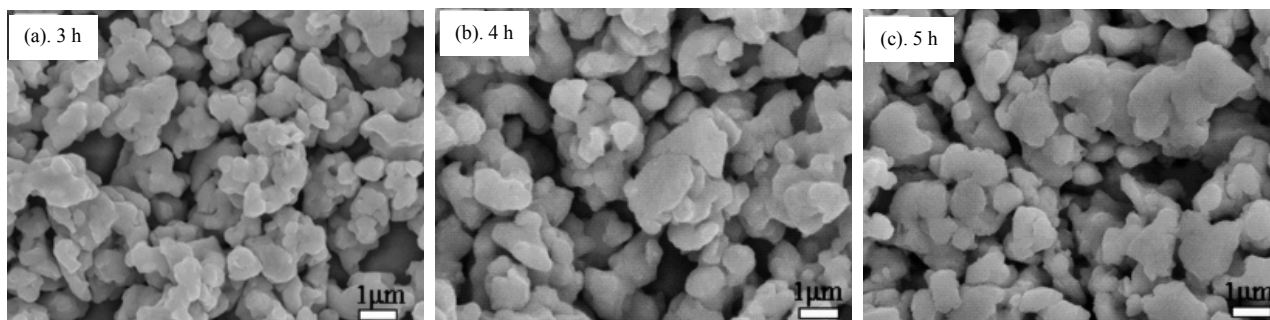


图 4 热处理保温时间对银钯合金粉的形貌的影响

Fig.4 Effect of heat treatment time on morphology of the Ag-Pd alloy powders

由图 4 可见, 随着热处理保温时间的延长, 银钯合金颗粒逐渐长大, 表面变得更加平整光滑。但在保温时间为 5 h 时(如图 4(c)), 发现银钯合金粉末出现轻微的结块。

进一步分析合金粉在 450°C 热处理 4 h 后的 XRD 图谱(如图 5 所示), 发现热处理后衍射峰由宽变窄, 表明热处理后银钯合金粉末的残余应力消除, 结晶性变得更好。

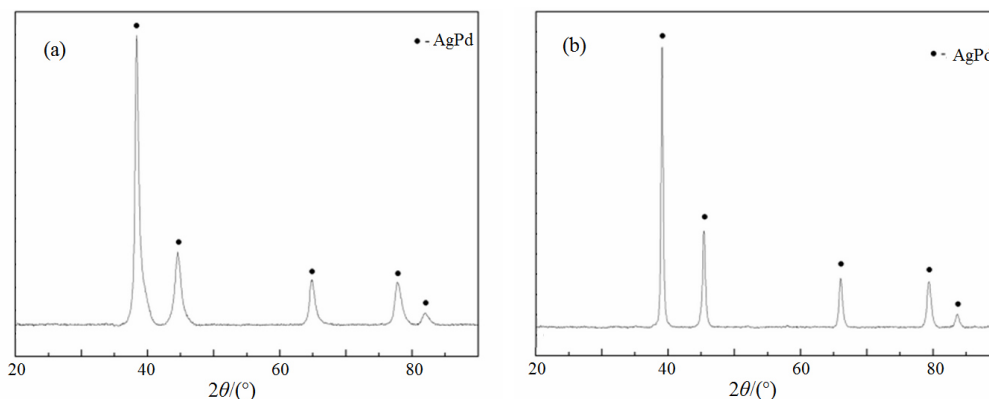


图 5 450°C 热处理(a)前、(b)后的银钯合金粉的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the Ag-Pd alloy powders (a) before and (b) after heat treatment at 450°C

3 结论

1) 由水合肼还原制得的银钯共沉淀粉末, 分别在油酸或氮气条件下经过 335°C 、4 h 的后期液相或固相热处理后, 均可实现银钯粉末合金化。

2) 共沉淀粉在油酸中液相热处理后, 由于发

生了熟化现象, 粉体的粒度状态发生明显变化; 在氮气中热处理时, 颗粒粒径基本不变, 颗粒表面趋于光滑, 有利于后续作为电子浆料的应用。

3) 对银钯合金粉的后期氮气中热处理的研究发现, 随着热处理温度的升高, 银钯合金颗粒先出现烧结收缩, 颗粒密度增高现象; 随温度进一步升高至 500°C 时, 颗粒发生长大, 并出现颗粒的团聚,

而银钯合金粉在 450℃保温处理 4 h 可使得粉末达到致密, 颗粒尺寸在 1~3 μm , 这种特性粉末银钯粉有利于调配高固含量的浆料并形成致密的膜层, 从而提高浆料的耐焊性和导电性^[10]。

参考文献:

- [1] LIN J C, CHUANG J Y. Resistance to silver electrolytic migration for thick-film conductors prepared from mixed and alloyed powders of Ag-15Pd and Ag-30Pd[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(5): 1652-1659.
 - [2] YAMAMOTO M, KAKIUCHI H, KASHIWAGI Y, et al. Synthesis of Ag-Pd alloy nanoparticles suitable as precursors for ionic migration-resistant conductive film[J]. Bulletin of the chemical society of Japan 2010, 83: 1386-1391.
 - [3] FARRELL B P, ANDREESCU D, EASTMAN C M, et al. Novel Ag and AgPd nanoparticles for MLCC's with ultrathin electrodes: a case for the revival of PM MLC technology[C]. Carts USA: Palm Springs, 2005: 275-282.
 - [4] PARK J I, KIM M G, JUN Y W, et al. Characterization of superparamagnetic "core-shell" nanoparticles and monitoring their anisotropic phase transition to ferromagnetic "solid solution" nanoalloys[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(29): 9072-9078.
 - [5] WUNDER R, PHILLIPS J. Dynamic phase behavior of graphite-supported bimetallic particles: 4. Equimolar Fe-Pd[J]. J Phys Chem, 1994, 98(47): 12329-12336.
 - [6] WUNDER R W, PHILLIPS J. Structure of bimetallic particles: nonequimolar graphite-supported Fe-Pd[J]. J Phys Chem, 1996, 100(34): 14430-14436.
 - [7] 武斌, 杜新雅, 朱志高, 等. 牙科用银钯合金时效处理后的晶相结构变化与显微硬度的关系研究[J]. 四川医学, 2013, 34(5): 557.
 - [8] 陈立桥, 李世鸿, 金勿毁, 等. 表面活性剂对 Ag-10Pd 复合粉形貌的影响[J]. 贵金属, 2013, 34(4): 17-21.
 - [9] 熊庆丰, 林智杰, 姬爱青, 等. 亚微米级球形银钯合金粉末的制备[J]. 材料与冶金学报, 2013(2): 124-127.
 - [10] 金勿毁, 陈立桥, 李世鸿, 等. 金铂钯合金粉末的特性对低温共烧电子浆料性能的影响[J]. 贵金属, 2015, 36(1): 1-5.
- WU B, DU X Y, ZHU Z G, et al. Effects of metallographic changes on the micro-hardness of an Ag-Pd dental casting alloy after different age hardening treatments[J]. Sichuan medical journal, 2013, 34(5): 557.
- CHEN L Q, LI S H, JIN W H, et al. Effect of surfactants on the shape of Ag-10Pd composited powder[J]. Precious metals, 2013, 34(4): 17-21.
- JIN W H, CHEN L Q, LI S H, et al. The influence of Au Pt Pd alloy powder properties on electronic paste for LTCC[J]. Precious metals, 2015, 36(1): 1-5.

用稿声明

《贵金属》已加入科技期刊学术不端文献检测系统 (AMLC), 根据严重疑似学术不端文献 (ALM) 的判定标准:

- (1) 本文与发表在前的且本文未注明引用的其他文献的文字重合度大于 40%。
- (2) 一稿多发稿件中第一次发表以后重复发表的稿件, 包括同一作者改动已经发表的文献再次投稿发表的文章, 其改动部分少于 10%。

经系统检测, 对存在严重抄袭的稿件, 本刊将予退稿处理。

《贵金属》编辑部
2016 年 2 月