

# 银粉球磨过程中的晶粒变化研究

钟翔, 哈敏, 董宁利, 张晓烨, 师林娜  
(宁夏中色新材料有限公司, 宁夏石嘴山 753000)

**摘要:** 使用类球形银粉作为前驱体球磨得到片状银粉, 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等方法研究片状银粉机械球磨过程银粉发生的物理变化包括晶体择优取向、衍射峰角度位移和宽化、形貌及粒度分布。结果表明, 银粉球磨过程中(220)晶面出现择优取向, 衍射峰发生高角度位移且晶粒尺寸随着球磨时间延长显著减小。

**关键词:** 类球形银粉; 片状银粉; 球磨; X 射线衍射; 微观形貌

**中图分类号:** TB383.3; TG146.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)S1-0078-05

## Study of Grain Evolution during Ball Milling of Silver Powder

ZHONG Xiang, HA Min, DONG Ningli, ZHANG Xiaoye, SHI Linna  
(Ningxia NNMS New Material Company Ltd, Shizuishan 753000, Ningxia, China)

**Abstract:** Silver flake powder was obtained by mechanical ball milling of quasi spherical silver powder. Characterizing methods involving XRD, SEM were used to determine variation of crystal preferential orientation, peak pattern, morphology and physical property. Results indicate that (220) became preferred orientation, peak position shifted of to higher angle indicate lattice constant change, grain size decreased with prolonged milling.

**Key words:** spherical silver powder; flake silver powder; ball milling; XRD; micro morphology

片状银粉的主要技术指标特征是片状银粉直径与厚度之比, 例如高径厚比的低松比片状银粉应用在高银含量的薄膜导电银浆<sup>[1]</sup>, 低径厚比的高振实密度片状银粉应用于高银含量导电银胶<sup>[2-3]</sup>。目前对片状银粉的机械球磨研究集中在球磨分散剂<sup>[4]</sup>。研磨方式<sup>[5]</sup>、料球比例<sup>[6]</sup>、物理性能及形貌等对导电性<sup>[7]</sup>的影响。

Xiao 等<sup>[8]</sup>研究了片状镍粉和片状铜粉在酒精为介质条件下的球磨过程, 借助扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)研究了形貌、择优取向、晶粒尺寸、微观应力及位错密度的变化, 发现球磨片状镍粉和片状铜粉球磨过程中晶面结构系数  $TC_{(200)} > TC_{(111)}$ , 铜粉和镍粉高度片状化过程中(200)晶面发生择优取向。

银作为与铜、镍具有相同面心立方的结构, 尚

未有研究用 XRD 方法分析机械球磨片状银粉微观结构演化; 因此本文研究了类球形银粉机械球磨得到片状银粉过程中银粉的形貌和微观结构的变化。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及仪器

#### 1.1.1 原料和试剂

实验原料为类球形银粉, 比表面  $0.27 \text{ m}^2/\text{g}$ , 平均粒径为  $2.11 \mu\text{m}$ , 振实密度为  $4.21 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。在  $510 \text{ }^\circ\text{C}/50 \text{ min}$  测定, 银粉中有机物残留量为  $0.17\%$ 。主要试剂为乙醇(分析纯,  $99\%$ )和硬脂酸(分析纯)。

#### 1.1.2 主要设备

球磨设备为行星球磨机, 配置不锈钢钢珠  $\phi 1.2 \text{ mm}$ 。主要检测设备为: 粒度分布仪(Bettersize2000);

X 射线衍射仪(岛津 XRD-6100); 扫描电镜(JEOL JXA-8200); 动态氮气吸附比表面仪(JW-04); 振实密度仪; 松装密度仪。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 研磨

称取 200 g 原粉以料球比 1:5 添加钢珠, 加入 300 mL 乙醇, 2 g 硬脂酸按照相同的转速条件分别研磨 1~7 h 后停机、出料并过筛干燥。所得样品用于分析表征。

#### 1.2.2 XRD 测定和数据处理

XRD 测定条件: Cu 靶,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ , 电压 40 kV, 电流 300 mA, 使用  $\theta\text{-}2\theta$  扫描模式, 在  $0\text{-}80^\circ$  范围内以步进  $0.02^\circ$ , 计数时间 10 s 记录样品的布拉格衍射强度。

数据处理: 使用 Jade 5.0 软件分析扣除背底  $K_\alpha$ , 测量峰高及峰对应角度  $2\theta$ 、半峰宽 HWHM。为了测定机械球磨过程中择优取向, 按式(1)计算晶面  $(hkl)$  的织构系数  $(TC_{(hkl)})^{[9]}$ :

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}} \frac{1}{\sum_n \frac{I_{(hkl)}}{I_{0(hkl)}}} \quad (1)$$

式中,  $n$  为衍射峰个数,  $I_{0(hkl)}$  为 JCPDS 卡片中银单质(04-0783)标准衍射峰高,  $I_{(hkl)}$  为测量峰高。

## 2 结果与讨论

### 2.1 片状银粉微观结构随球磨时间的变化

片状银粉球磨时间(0~6 h)对应的 XRD 衍射图, 如图 1 所示。由图 1 可见, 球磨 0~6 h 衍射峰对应单质银在  $10\text{-}80^\circ$  范围内的 4 个特征峰, 即在标准峰位  $38.11^\circ$ ,  $44.27^\circ$ ,  $64.42^\circ$  和  $77.47^\circ$  附近分别对应面心立方晶系的(111)、(200)、(220)、(311)晶面且衍射峰强度随着球磨时间的延长降低; 表明银粉结晶度随着球磨时间的延长降低, 经过球磨银粉衍射峰发生高角度位移。

对于给定的一个晶面, 依据布拉格方程式(2)和晶面间距(立方晶面)计算公式(3):

$$\left(\frac{\lambda}{2\alpha}\right)^2 = \frac{\sin^2\theta}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3)$$

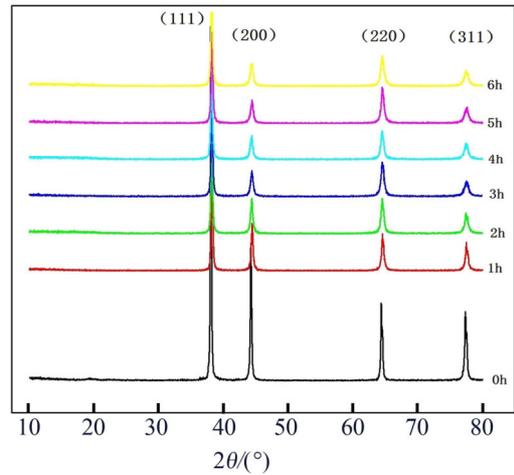


图 1 不同球磨时间的片状银粉 XRD 衍射图

Fig.1 XRD pattern versus ball milling time

当衍射角度比标准值偏大相应的晶格常数  $d$  值减小说明银粉经过球磨后其密度略微高于银的本征密度。以(111)晶面为例, 球磨 6 h 后  $2\theta$  为  $38.23^\circ$ , 用式(2)计算得到  $a=0.23349 \text{ nm}$ , 较本征值  $a=0.23377 \text{ nm}$  减少 0.12%, 相应的体积略微减少 0.244%。为量化银粉在球磨过程中的晶粒大小的变迁, 使用谢乐公式:

$$D_p = k\lambda / \beta_{FWHM} \cos\theta \quad (4)$$

计算晶面的晶粒的尺寸并进行分析, 如图 2 所示, TC 计算值列于表 1。

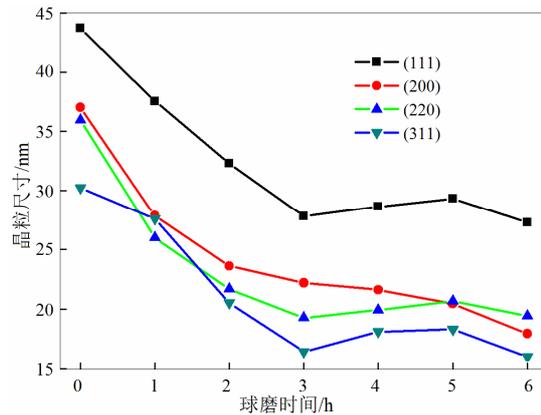


图 2 不同球磨时间的片状银粉晶粒尺寸变化

Fig.2 Crystalline size versus ball milling time

由图 2 可见, 球磨 0~3 h, 各晶面晶粒尺寸急剧减小, 球磨 3 h 后晶粒尺寸不再变小而维持稳定的状态。TC 计算值在球磨 2 h 后大于 1, 明显高于(200)、(220)、(311)晶面织构系数, 说明随着银粉在球磨过程中出现了各向异性的特征。

表1 不同球磨时间的片状银粉的织构系数( $TC_{(hkl)}$ )Tab.1 Crystal plane texture coefficient ( $TC_{(hkl)}$ ) versus ball milling time

time	$TC_{(111)}$	$TC_{(200)}$	$TC_{(220)}$	$TC_{(311)}$
1 h	0.934	0.859	1.182	1.023
2 h	0.932	0.776	1.385	0.906
3 h	0.875	0.710	1.654	0.760
4 h	0.988	0.678	1.452	0.877
5 h	0.928	0.616	1.644	0.811
6 h	0.969	0.617	1.458	0.954

由表1可见,(220)晶面的织构系数计算值在球磨2 h后大于1,明显高于(111)、(200)和(311)晶面,判断在球磨过程中(220)晶面发生择优取向。车龙等人<sup>[10]</sup>测定了热处理片状银粉的XRD,发现在170℃下处理球磨片状银粉使片状银粉的衍射峰变窄,结晶度提高。本文结果证实了银粉在球磨过程中晶粒尺寸的减小和晶格参数 $d$ 值发生变化的结论。

## 2.2 片状银粉形貌随球磨时间的变化

图3列出了球磨不同时间后银粉的SEM图像。

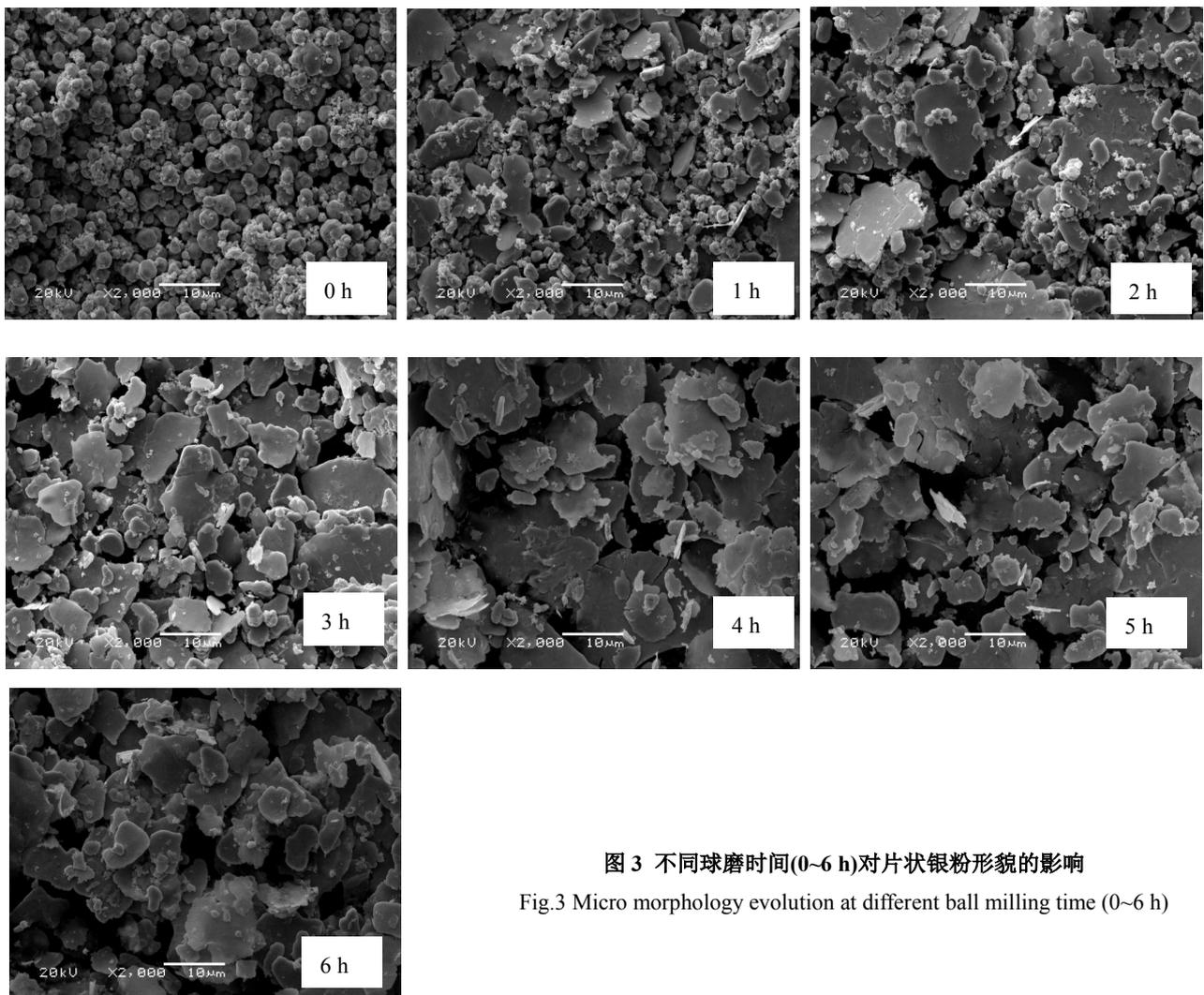


图3 不同球磨时间(0~6 h)对片状银粉形貌的影响

Fig.3 Micro morphology evolution at different ball milling time (0~6 h)

由图3可看出,球磨1~3 h时,类球形银粉逐渐片式化。球磨1 h部分粒径大的原粉磨成片状,粒径小的原粉颗粒仍然保持原有形貌;球磨2 h后片径大的片状银粉片径继续增加,粒径小的原粉颗粒开始被磨制片化;球磨3 h后银粉形貌全部为片状,这与图2中3 h以后晶粒尺寸不再发生明显变化相对应,表明在片状银粉球磨过程中宏观上当完

全片式化时微观的晶粒尺寸也达到稳定的状态;球磨4~7 h片状银粉片厚不断变小。

## 2.3 银粉粒度特征变化

机械球磨得到的片状银粉的粒度分布( $D_{10}$ 、 $D_{50}$ 和 $D_{97}$ )、比表面、填充密度数据与对应的球磨时间的关系如图4~6所示。球磨时间控制对片状银粉的性能影响非常大,一般生产上通过控制球磨时间控

制片状银粉径厚比。球磨时间较短, 银粉片状化程度低, 银粉的导电性能差(片状银粉通过面-面接触和线-面接触得到导电通路)。球磨时间过长, 会造成片状银粉之间的叠片和冷焊。所应用的片状银粉分为低径厚比的银粉, 这种银粉应用在高银含量的导电导热胶用于增强导电胶固化后的导热性能, 而高径厚比松装片状银粉具有良好的遮盖性和经济性应用于低银含量的薄膜键盘开关导电银浆。

图 4 中, 球磨时间 0~3 h,  $D_{97}$  增加大速度明显快于  $D_{10}$  和  $D_{50}$ , 表明原始粒径大的颗粒先受到球磨剪切力大于原始粒径小的颗粒; 当球磨时间大于 3 h 后, 粒径变化不大, 但是从形貌图片(图 2)可以看出, 银片进一步变薄, 径厚比继续增加。由图 5 可以看出, 片状银粉的比表面随着球磨时间的延长缓慢增加。图 6 中, 银粉的松装密度随球磨时间延长缓慢下降; 而振实密度在球磨 1 h 后升高到  $4.84 \text{ g/cm}^3$ 、比表面  $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ , 后缓慢下降, 表明类球形前驱体可以经过短时间的分散、球磨形成低径厚比片状银粉, 随着球磨时间延长径厚比增加比表面缓慢增加松装密度和振实密度密度下降。对照 XRD 衍射晶粒尺寸变化(图 2)、形貌变化(图 3)、粒度分布(图 4), 若想得到低径厚比片状银粉, 需控制球磨时间在晶粒尺寸减小趋势达到稳定前更为适宜。

### 2.4 片状银粉微观结构-形貌对应关系

随着球磨时间延长, 银粉在多向剪切、挤压作用下不断变薄, 形变逐渐增加。对应的 XRD 衍射峰峰宽逐渐增加晶粒尺寸减小(如图 2 所示), 晶粒尺寸的减小是由于位错和空穴密度的增加。由于前驱体银粉是一种扩散机制生长的结晶状类球形银粉, 即初始形成的晶粒通过缓慢吸附银原子生长得到大尺寸银粉颗粒。这种颗粒中存在极少的晶界, 体现出规则的多面体类球形形貌特征, 织构系数计算表明(220)晶面形成了择优取向。对照形貌演化图片, (220)晶面发生择优取向与银粉的片化有关: 在银粉片状化程度逐渐增加过程中银粉内部晶粒发生重排, 晶体中大部分晶粒的(220)晶面自发地沿着平行于片状银粉表面的方向重新排列行成择优取向[11-12]。

## 3 结论

1) 片状银粉随着球磨时间的延长(220)晶面发生择优取向, 片状银粉较类球形银粉 X 射线衍射峰发生高角度位移, 即球磨后银粉晶粒尺寸晶面间距减小。

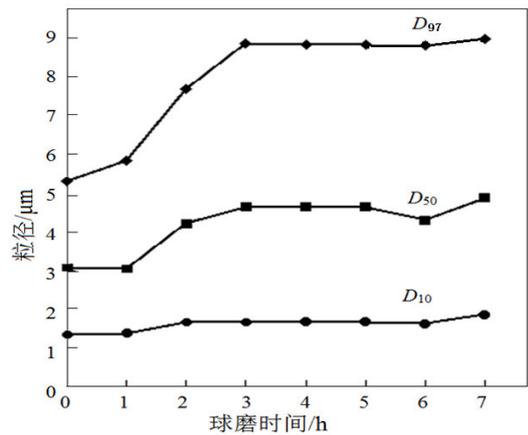


图 4 不同球磨时间对片状银粉粒径的影响

Fig.4 Particle size distribution vs ball milling time

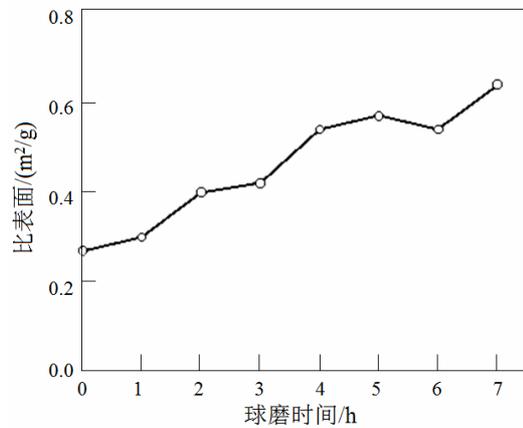


图 5 不同球磨时间对片状银粉比表面的影响

Fig.5 Surface area variation vs ball milling time

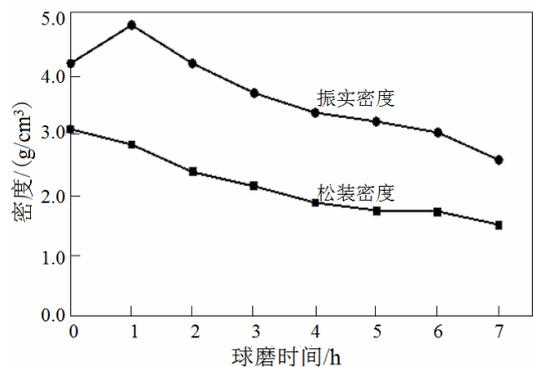


图 6 不同球磨时间对片状银粉填充密度的影响

Fig.6 Fill density vs ball milling time

2) 片状银粉机械球磨过程中形貌和晶粒尺寸的变化存在一定的对应关系。片状银粉球磨过程可以适当采用 XRD 分析为参照来确定片式化的状态得到不同径厚比银粉。

**参考文献:**

- [1] 董宁利, 刘芳, 哈敏, 等. 银粉对薄膜电路用导电银浆导电性的影响分析[J]. 世界有色金属, 2017(22): 243-244.
- [2] 梁云, 李世鸿, 金勿毁, 等. 导电胶的研究进展[J]. 贵金属, 2015, 36(1): 75-81.
- [3] 琚伟, 马望京, 彭丹, 等. 导电银胶用片状银粉的制备[J]. 贵金属, 2015, 36(2): 29-33.
- [4] 张继国. 片状银粉的制备工艺研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2005.
- [5] 甘卫平, 甘梅, 刘妍. 高能球磨对片状银粉的改性研究[J]. 材料导报, 2007, 21(s1): 325-327.
- [6] 王崇国, 陈卫东. 球料比对高密度片状银粉的影响[J]. 中国冶金, 2015(8): 15-17
- [7] 金炳界, 朱晓云, 郭忠诚. 电磁屏蔽用低松比片状银粉的制备[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(10): 62-65.
- [8] XIAO X, ZENG Z G, ZHAO Z W. et al. Flaking behavior and micro structure evolution of nickel and copper powder during mechanical milling in liquid environment[J]. Materials science and engineering A, 2008, 475: 166-171.
- [9] 刘惠粤, 刘平安. X 射线衍射分析原理及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 235-240.
- [10] 车龙, 堵永国, 杨初. 热处理对片状银粉微观结构的影响[J]. 贵金属, 2015, 36(2): 33-37.
- [11] 杜楠, 舒伟发, 赵晴. (110)晶面全择优取向镀锌层的制备及其耐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2) : 421-429.
- [12] 辜敏, 杨防祖, 黄令 等. 高择优取向 Cu 电沉积层的 XRD 研究[J]. 电化学, 2002, 8(3): 282-288.