

热处理对片状银粉微观结构的影响

车 龙^{1,2}, 堵永国^{1*}, 杨 初³

(1. 国防科学技术大学, 长沙 410073; 2. 中国空气动力研究与发展中心 设备设计及测试技术研究所, 四川 绵阳 621000;
3. 第二炮兵装备研究院, 北京 100085)

摘要: 通过高能球磨制备的片状银粉将产生大量的晶体缺陷, 这些缺陷的存在将影响银粉的导电性能。对高能球磨制得的片状银粉进行了热处理研究, 以减少或消除片状银粉内部的晶体缺陷, 改善其微观组织, 提高银粉的导电性。结果表明, 热处理使塑性变形后的银粉发生回复和再结晶, 晶格畸变和晶体缺陷明显减少或者部分去除。

关键词: 金属材料; 片状银粉; 球磨; 热处理; 晶体缺陷

中图分类号: TG146.3⁺2, TM241 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)02-0033-05

Effect of Annealing on the Microstructure of Silver Flakes

CHE Long^{1,2}, DU Yongguo^{1*}, YANG Chu³

(1. National University of Defense Technology, Changsha 410073, China;
2. Facility Design and Instrumentation Institute, China Aerodynamics Research and Development Center, Mianyang 621000, Sichuan, China; 3. The Second Artillery Equipment Academy, Beijing 100085, China)

Abstract: Silver flakes made by ball milling contain large quantities of crystal defects that have negative influences on the electric conductivity of silver powders. To decrease crystal defects, ameliorate the microstructure and improve the electric conductivity, an appropriate heat treatment was established in our work. The results indicated that annealing could make milled silver flakes recover and re-crystallize, resulting in the decrease and even elimination of these lattice distortion and crystal defects.

Key words: metal materials; silver flakes; ball milling; annealing; crystal defects

导电银浆是印制电子器件的关键材料, 广泛应用于太阳能电池、柔性显示、照明、电子器件与电路、无线射频识别(RFID)等电子元器件的制备。因此, 作为导电浆料重要导电功能相的银粉受到人们日益广泛的关注, 并对它的形貌、尺寸、导电性等性能提出了更高的要求。

银粉的形貌主要有球形、片状及线状等。其中, 片状银粉在固化型银浆中应用更为广泛。一方面, 片粉之间具有更大的接触面积, 显著降低银粉间的接触电阻, 使导电膜层具有更好的导电性能^[1]; 另一方面, 银粉的片状化(大径厚比)以及其具有的高比表面积特性等有助于改善浆料的流变特性^[2-3], 可

以更好地满足高分辨率布线的丝网印刷工艺要求。目前, 片状银粉主要通过球磨工艺制得。通过高能磨球对银粉的撞击及磨压等产生剧烈塑性变形制得的片状银粉, 往往会伴随有材料微观结构与组织的改变, 如产生晶格畸变、位错、孪晶以及孔洞等缺陷^[4]。这些缺陷对于运动的电子具有很强的散射作用, 导致银粉本征电阻的增大, 直接影响到导电膜层的导电性能。依据材料科学原理, 选用合适的热处理工艺, 可减少冷塑性加工带来的各类缺陷^[5], 改善银粉的本征导电性。本文主要研究热处理前后银粉微观结构与组织的变化。

收稿日期: 2014-08-21

第一作者: 车 龙, 男, 硕士研究生, 研究方向: 电子浆料的研发及生产工艺管理。E-mail: 365511253@qq.com

*通讯作者: 堵永国, 男, 教授, 研究方向: 电工电子材料。E-mail: nudtdyg@126.com

1 实验

1.1 原料

经化学还原制得的银粉可分为 2 种, 一种是超细粉, 另一种是类球粉。前者制备的片粉往往存在大量的颗粒焊接, 这种焊接方式将不可避免地在片粉中形成孔隙等组织缺陷, 降低片状银粉的本征电导。本文选用类球粉作为原始粉, 经球磨制得片状银粉, 银粉的主要性能参数如表 1 所示。

表 1 片状银粉的主要性能参数

Tab.1 Main performance parameters of silver flakes

指标	数值	指标	数值
含水率(110℃, 1 h)/%	0.05	振实密度/(g/cm ³)	3.56
烧损率(538℃, 1 h)/%	0.73	比表面积/(m ² /g)	1.22
松装密度/(g/cm ³)	1.87	粒径分布/(D ₅₀ , μm)	2.01

1.2 热处理

将片状银粉置于真空干燥箱内, 170℃保温 6 h,

然后随炉冷却。随后对热处理的银粉进行分散处理。

1.3 测试与分析

采用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM, 日本电子株式会社) 观察银粉的微观形貌。用 MS2000+2000MU 型激光粒度测试仪 (英国马尔文公司) 测试粉体的粒径分布特性。银粉晶体结构的分析选用转靶 X 射线衍射仪 (XRD, 日本 Rigaku)。用透射电子显微镜 (TEM, JEM-3010 型, 日本电子株式会社) 进一步分析银粉的微观结构并测得样品微区的衍衬图像。采用差示扫描量热仪 (DSC, DSC 200 F3 型, 德国 Netzsch 公司) 在氦气氛下对银粉进行分析测试, 研究热处理对片状银粉畸变能的影响, 测试温度范围为 25℃~400℃, 升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 微观形貌的变化

片状银粉热处理前后的微观形貌如图 1 所示。

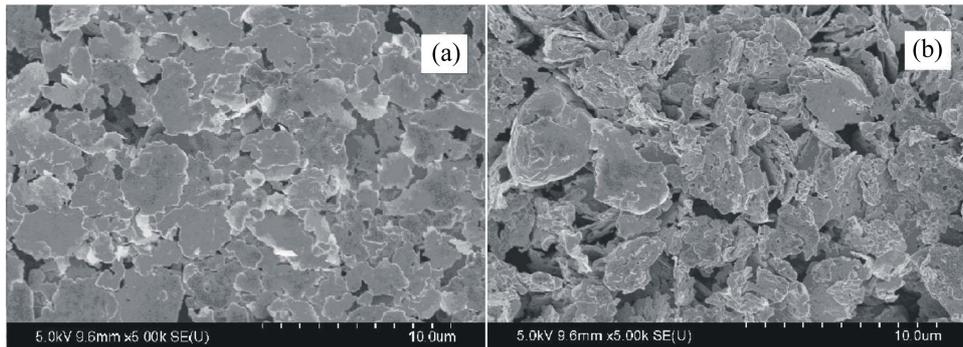


图 1 片状银粉热处理前(a)后(b)的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of silver flakes (a) before and (b) after annealing

由图 1(a)可知, 高能球磨后的银粉呈不规则片状结构, 其表面平整性好、径厚比较大、内部无明显孔隙。对比图 1(a)和图 1(b)发现, 热处理后, 片状结构略有收缩, 片层边缘变得圆润。为了进一步分析热处理前后银粉尺寸的变化, 用激光粒度分析仪测试片状银粉的粒径分布, 结果如表 2 所示。

表 2 热处理前后片状银粉的粒径分布

Tab.2 Particle size distribution of silver flakes before and after annealing

工艺状态	D ₁₀ /μm	D ₅₀ /μm	D ₉₀ /μm
未热处理	1.05	2.01	3.89
热处理	0.72	1.77	3.53

由表 2 可以看出, 热处理后的片状银粉的粒径有所减小。分析认为, 球磨后的片状结构具有高的表面自由能^[6], 热处理(回复和再结晶)过程中, 银粉通过片状结构的收缩降低体系的能量, 趋于更稳定的状态。表象是片状结构的径厚比下降, 银粉的平均尺寸减小。

2.2 X 射线衍射(XRD)分析

片状银粉热处理前后的 XRD 分析结果如图 2 所示。可以看出, 热处理前后银粉的 XRD 图谱轮廓非常相像, 物相检索结果与 JCPDF 中的 NO.87-0718 卡片完全一致, 为面心立方晶体银。进一步分析发现, 衍射峰的位置、强度、半高宽等并不完全相同, 这些微小的差异反映出热处理前后片

状银粉微观结构的变化。

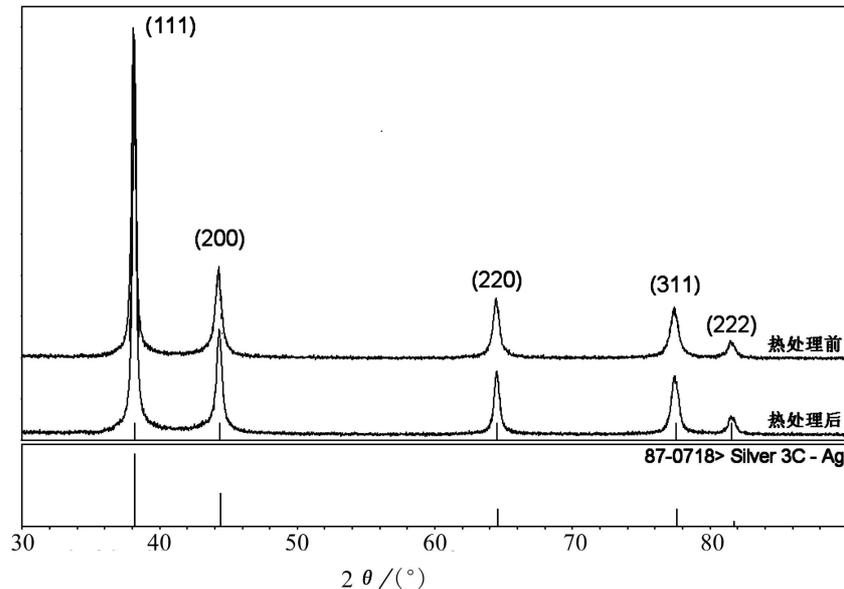


图 2 片状银粉热处理前后 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of silver flakes before and after annealing

通过 JADE^[7]分析 XRD 测试数据, 分别计算热处理前后银粉的晶格常数、结晶度、晶粒尺寸以及微观应变, 结果如表 3 所示。表 3 结果表明, 热处理使片状银粉发生了再结晶, 片状银粉中的晶粒尺寸和结晶度增大; 同时, 强烈塑性形变产生的残余应力和应变在热处理过程中得到消除, 使得晶格畸变减小。

表 3 片状银粉热处理前后晶格常数、结晶度、晶粒尺寸以及微观应变

Tab.3 Lattice constant, crystallinity, grain size and micro-strain of silver flakes before and after annealing

工艺状态	晶格常数/nm	结晶度/%	晶粒尺寸/nm	微观应变/%
热处理前	0.40868	87.47	87.7	0.313
热处理后	0.40834	88.40	137.1	0.261

2.3 透射电子显微镜(TEM)分析

热处理前片状银粉的 TEM 分析结果如图 3 所示。由图 3(a)可知, 球磨后的银粉晶粒尺寸较小, 同时还存在许多细小的亚晶粒; 其平均晶粒尺寸只有几十纳米, 这与 XRD 分析结果相近。球磨采用的原始粉为多晶类球形颗粒, 多晶类球形颗粒加工成片状的过程中将发生强烈的塑性形变, 一般认为, 这种塑性形变来自晶界的滑移和晶粒内部的形变^[8]。通常认为产生晶界明显滑移的形变温度应高

于金属熔点的 0.5 倍^[9]($0.5 T_m$), 也就是说, 银发生晶界滑移的形变温度应在 345℃ 以上。而本文的高能球磨在室温下进行, 高能球磨产生的热量也会被球磨介质(乙醇等)传导、分散和吸收。所以银粉中晶界滑移不明显, 银粉的形变主要源于晶粒的形变, 而晶粒的形变又主要依靠原子密排面的滑移。通常这种滑移不是刚性滑移, 而是借助位错在滑移面上的运动来进行。随着滑移的进行, 大量的位错沿同一滑移面移动到晶粒表面或边缘, 在晶粒的表面(或晶界)处发生塞积, 并形成许多贯穿和未贯穿的滑移线或者滑移带, 如图 3(a)、(b)所示。从图 3 中还可以发现, 对于同一个晶粒, 其内部的滑移线或者滑移带基本保持平行。这是因为银为面心立方结构, 滑移多在晶体结构的密排面并沿密排方向发生, 银的密排面为 $\{111\}$, 密排方向为 $\langle 110 \rangle$ ^[10]。由于多晶类球形颗粒中的晶粒数有限, 其表面晶粒的形变受到相邻晶粒的约束很小, 可沿某一滑移系完成形变过程, 故出现平直的滑移线或滑移带。进一步分析高分辨率透射电子显微图像图 3(b), 可以看出, 晶粒内部存在带状的孪晶结构。对晶界上 O 点进一步做电子衍射, 得到衍射斑点如图 3(b)插图所示, 两套衍射斑点呈镜面对称, 通过计算可知是以 (111) 为孪晶面的孪晶。这个结果说明晶粒的形变不仅仅是依靠滑移来完成, 而是依靠滑移和孪生的协同作用。从应力角度来考虑, 孪生所需的临界切应力较滑移的大很多^[9], 所以形变是以滑移作为起始。

随着滑移的进行，滑移层开始改变空间位向，滑移的有效分切应力下降，当低于临界切应力时，滑移受阻；而垂直滑移方向的结构层将导致应力的积

累，应力达到一定数值后就将生成形变孪晶。这种孪生的方式将改变晶体的空间方位，有效分切应力增加或者某些滑系处于有利的位向，使形变持续。

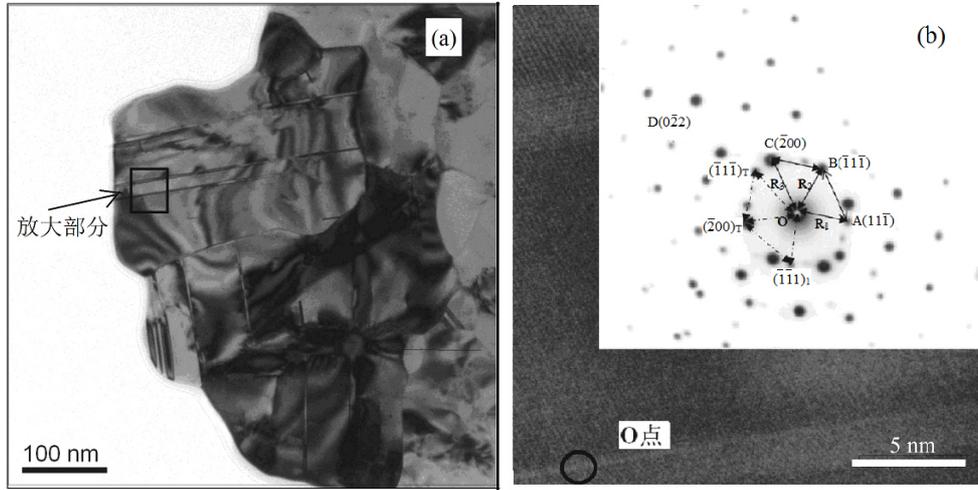


图 3 热处理前片状银粉的 TEM 图像

[(a). 低倍图像; (b). a 中放大部分的高分辨率透射显微图像，插图为 O 点的电子衍射斑点]

Fig.3 TEM images of silver flakes before annealing

[(a). The low magnification image; (b). The high-resolution TEM image of a in same magnified part and the illustration is electron diffraction spots of point O]

热处理后片状银粉的 TEM 图像如图 4 所示。对比图 3 和图 4 可以发现，银粉晶粒尺寸增加，内部无明显的孪晶结构。孪晶的消失说明在 170℃ 下进行热处理的过程中，银粉不仅发生了回复，还发生了再结晶。因为回复阶段只会发生点缺陷的迁移、位错运动以及位错的重新分布，并不会使孪晶消失，

只有发生了再结晶并形成新的无畸变晶粒才会使得孪晶消失。一般情况下银的再结晶温度为 200℃ 以上^[11]，在 170℃ 下发生再结晶说明球磨过程中银粉内部储存了非常高的畸变能，这部分能量作为再结晶的驱动力使得再结晶在较低的温度即可发生。

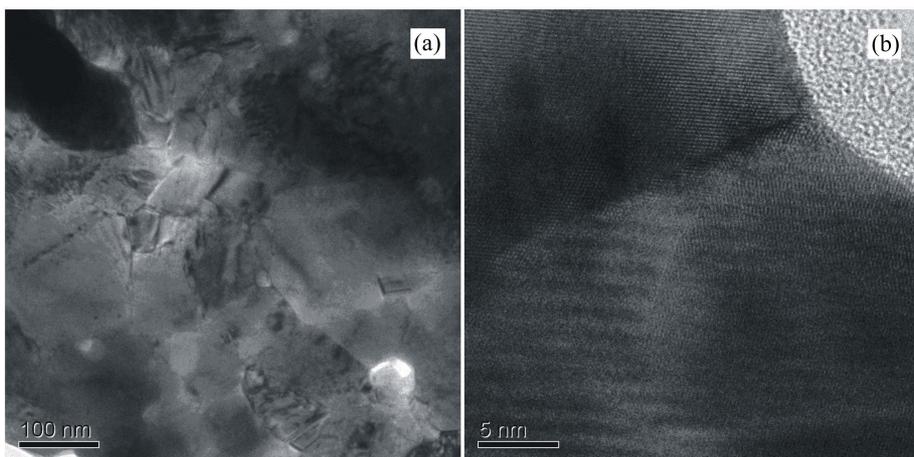


图 4 热处理后片状银粉的 TEM 图像

[(a). 低倍图像; (b). 高倍图像]

Fig.4 TEM images of silver flakes after annealing

[(a). The low magnification image; (b). The high magnification image]

2.4 DSC 曲线分析

为了分析热处理对银粉畸变能的影响，分别对

热处理前后的片状银粉进行 DSC 测试，结果如图 5 所示。

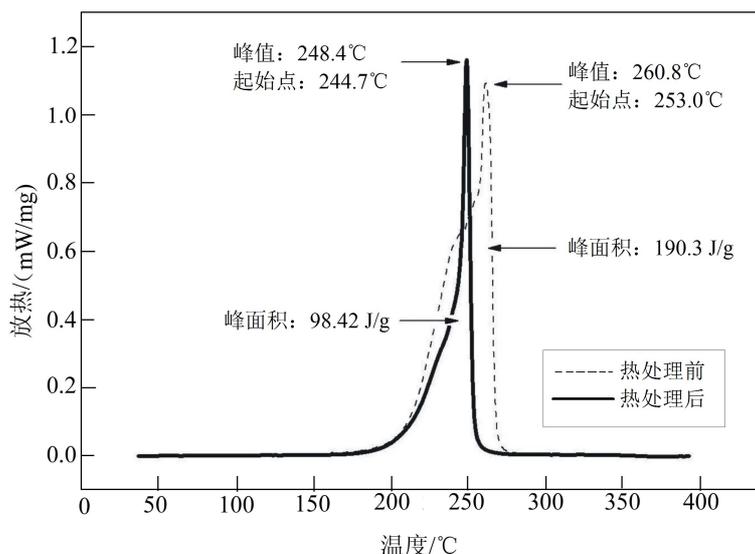


图 5 热处理前后片状银粉的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of silver flakes before and after annealing

图 5 表明, 热处理前的放热峰比热处理后的要宽, 前者的面积大约为后者的 2 倍。由前述的微观结构分析可知, 球磨后的银粉存在严重的晶格畸变以及大量孪晶、位错等缺陷, 而热处理使得银粉发生回复和再结晶, 晶格畸变和缺陷减少。伴随微观结构变化的同时, 粉末的畸变能得到释放, 热处理后的银粉处于更稳定的结构形式和能量状态, 在 DSC 分析结果中表现为放热量更少。

3 结论

(1) 热处理后的片状银粉, 片状结构收缩, 径厚比下降, 平均尺寸减小。

(2) 热处理使得银粉发生再结晶, 晶粒尺寸和结晶度增大; 同时, 强烈塑性形变产生的残余应力和应变在热处理过程中得到消除, 晶格畸变减小。

(3) 球磨得到的片状银粉中存在大量位错、孪晶等晶体缺陷, 热处理可明显减少这些缺陷。

(4) 热处理可使片状银粉的畸变能得到释放, 处于更稳定的结构形式和能量状态。

参考文献:

- [1] 赵彬, 殷有亮. 银粉的形状对低温固化导电银浆导电性能的影响[J]. 印制电路信息, 2013(9): 27-29.
Zhao Bin, Yin Youliang. Effect of silver powder on low temperature curing conductive silver paste[J]. Printed Circuit Information, 2013(9): 27-29.

- [2] 杨初, 堵永国, 汪晓, 等. 银粉形貌和质量分数对油墨粘度特性和固化膜电阻的影响[J]. 贵金属, 2012, 33(4): 1-5.

Yang Chu, Du Yongguo, Wang Xiao, et al. Effects of morphology and mass fraction of silver on the ink viscosity characteristics and resistance of conductive film[J]. Precious Metals, 2012, 33(4): 1-5.

- [3] 肖爽, 堵永国, 刘其城, 等. 片状导电填料对银碳浆方阻和流变性能的影响[J]. 涂料工业, 2013, 43(5): 1-5.

Xiao Shuang, Du Yongguo, Liu Qicheng, et al. Effect of conductive filler on square resistance and rheological properties of silver carbon paste[J]. Paint & Coatings Industry, 2013, 43(5): 1-5.

- [4] 朱张校. 工程材料[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.

- [5] 谢明, 张吉明, 王松, 等. 冷变形和热处理对 Cu-Cr-Zr-Ag 合金组织与性能的影响[J]. 贵金属, 2014, 35(1): 48-51.

Xie Ming, Zhang Jiming, Wang Song, et al. Effect of cold working and heat treatment on microstructures and properties of Cu-Cr-Zr-Ag alloy[J]. Precious Metals, 2014, 35(1): 48-51.

- [6] 谭富彬, 赵玲, 潘云昆, 等. 热处理对片状银粉表面性能的影响[J]. 贵金属, 2000, 21(4): 21-24.

Tan Fubin, Zhao Ling, Pan Yunkun, et al. Effect of thermal treatment on surface property of flaked Ag powder[J]. Precious Metals, 2000, 21(4): 21-24.