

微米级镀银铜粉的镀层结构及热稳定性

袁颖¹, 宋佩维², 赵康³

(1. 西安理工大学高等技术学院, 陕西 西安 710082, 2. 陕西理工学院机械工程学院, 陕西 汉中 723003,
3. 西安理工大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

[摘要] 为了提高铜粉的热稳定性, 采用滴入化学镀法在铜粉末表面包覆一层金属银, 用 SEM、X 射线衍射 (XRD)、粒度分布和热重分析表征了不同包覆厚度的镀银铜粉和原始铜粉的表面形貌、表面结构及抗氧化性。结果表明: 铜粉表面镀层结构与银离子形核长大机制和银含量有关; 镀银铜粉的热稳定与表面镀层结构有关; 完全包覆结构的镀银铜粉具有较好的热稳定性, 抗氧化温度可以达到 800℃ 以上。

[关键词] 铜粉; 镀银; 热稳定性; 镀层结构

[中图分类号] O614. 121; TQ153. 1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)01-0011-03

Plating Structure and Thermal Stability of Micro Silver-coated Copper Powder

YUAN Ying¹, SONG Pei-wei², ZHAO Kang³

(1. School of High Technology, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710082, China;

2. School of Mechanical Engineering, Shanxi University of Science and technology, Hanzhong 723003, China;

3. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710048, China)

[Abstract] The micro silver-coated copper powder with high temperature of oxidation resistance was prepared by chemistry substitutional and chemistry plating reaction. The surface topography, microstructure and oxidation resistance of the coated powder were characterized by SEM, XRD, TG and other methods. It is found that the plating structure of copper powder is related to mechanism of nucleus forming and content of silver; Thermal stability is affected by plating structure of silver-coated copper powder. Silver-coated copper powder with coated structure have higher thermal stability, it is not oxidized even at 800℃.

[Key words] Copper powder; Silver plating; Thermal stability; Plating structure

0 引言

铜粉由于其良好的导电性及低廉的价格, 在导电胶、导电涂料、电极材料等领域广泛应用^[1-3]。但是微细铜粉比表面积大, 化学性质活泼, 在空气中易发生氧化, 由于生成的铜氧化物不具有导电性, 使得铜粉的导电能力大大降低。因此, 如何防止铜粉被氧化, 是铜粉应用研究的关键问题。目前, 防止铜粉氧化的方法主要有以下 3 种: 1) 用缓蚀剂处理, 包括磷化处理、硅烷偶联剂处理^[4-5]等, 经过处理后, 在铜粉表面形成一层致密的保护膜, 提高了铜粉抗氧化性, 但由于这层保护膜较厚, 且绝缘, 使涂层导电性降低; 二是用还原剂处理^[6-8], 还原剂一般使用胺、醛等含有活泼氢的物质, 但是经过处理后, 铜粉的导电性及导电稳定性差; 3) 采用较不活泼的金属在铜粉表面进行镀覆, 如金、银等^[9-10]。铜粉镀银是目前防止铜粉氧化、提高其热稳定性最

好的方法。这是由于银不易氧化, 有很高的热稳定性, 因此, 可以得到在高温下能稳定存在的铜粉。另外, 银有良好的导电性, 因而使用镀银铜粉末比使用单一铜粉末的导电性有所提高。我们在铜粉表面镀银的研究中发现, 虽然铜粉银含量达到一定值, 但仍然不能得到包覆型结构, 而温度升高时, 表面银含量不同的镀银铜粉抗氧化温度也不同, 说明镀银铜粉的热稳定性与其表面镀层结构密切相关。

1 试验过程与条件

1.1 原料

铜粉: 昆明理工恒达科技有限公司 (粒度为 500 目, 球状); 硝酸银: 上海化学试剂一厂 (分析纯); 氨水、乙醇、甲醛: 西安化学试剂厂, 均为分析纯。

1.2 试验方法

取铜粉和硝酸银的摩尔比分别为 0.2、0.5、0.8 进行试验。铜粉先用无水乙醇浸泡除油, 然后用质量分数为 5% 稀硫酸的清洗, 以去除氧化物, 用去离子水再清洗 3 次, 倒入 SnCl₂ (质量

[收稿日期] 2006-11-11

[作者简介] 袁颖 (1970-), 女, 陕西礼泉人, 硕士, 西安理工大学高等技术学院讲师, 主要从事工程材料的教学与研究工作。

分数为 5%) 溶液中进行敏化。将敏化后的铜粉加入到 0.5g/L 的 PdCl_2 中,在室温下活化 10min,用去离子水清洗至无 Cl^- ;将活化后的铜粉加入浓度为 20g/L 的明胶溶液中,在超声波下分散 10min,然后以 2~3mL/min 的流速滴入配制好的 0.12mol/L 的银氨溶液,在磁力搅拌下反应,温度控制在 50℃。滴完后,向悬浮液中滴加用甲醛、乙醇按一定比例制得的还原剂,在超声波下再反应 30min,即制得 3 种镀银铜粉。具体 AgNO_3 用量和工艺见表 1。

表 1 制备镀银铜粉的 AgNO_3 用量和工艺

Table 1 Content and processing of AgNO_3 for preparing silver-coated copper particle

编号	铜粉 /g	硝酸银 /g	反应温度 /℃	滴速 /(mL·min ⁻¹)	理论 Ag 含量 (质量分数)/%
1 [#]	2	1.1	50	2~3	27.2
2 [#]	2	2.7	50	2~3	52.9
3 [#]	2	4.3	50	2~3	69.2

1.3 性能表征

用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察粉末的表面形貌;用日本理学 X-7000 型 X 射线衍射仪测定所得镀银铜粉的 X-ray 衍射谱图;用 JL-1155 型激光粒度分布仪测定粉末的平均粒径和分布;用 STA449C 型热重分析仪分析粉末在加热过程中的重量变化。

2 试验结果与分析

2.1 包覆层评价

对所得的镀银铜粉与原始铜粉进行粒度分析测试,以比较包覆前后粉末的粒径变化,结果如图 1 所示。

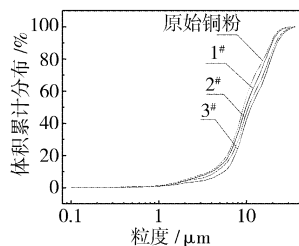


图 1 镀银铜粉和原始铜粉的粒度分析
Figure 1 Grading analysis photograph of silver coated and uncoated copper particles

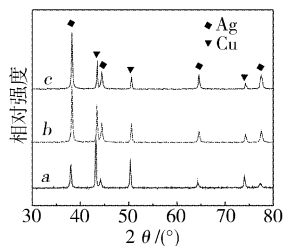


图 2 包覆粉的 XRD 图谱
Figure 2 XRD spectra of Cu-Ag bimetallic powder

从图 1 可以看出,镀银铜粉粒度曲线随着银含量的增加依次右移。测试原始铜粉的平均粒径为 10.96μm,包覆粉 1[#]的平均粒径为 11.97μm,包覆粉 2[#]的平均粒径为 12.84μm,包覆粉 3[#]的平均粒径为 13.06μm。说明包覆粉末比原始粉末粒径大,而且随着银含量的增加,粒径依次增大,证明原始粉末表面包覆了一层金属银,使粉末粒径增大。

将 3 种粉末进行 XRD 图谱分析,如图 2 所示。其中 a、b、c 分别为 1[#]、2[#]、3[#]包覆粉的 XRD 图谱。

从图谱可以看出有 7 个峰,峰值为: $d = 2.3540$ 、 2.0869 、 2.0456 、 1.8071 、 1.4407 、 1.2784 、 1.2306 , 而银的 PDF (04-0836) 值为: $d = 2.359$ 、 2.044 、 1.445 ; 铜的 PDF (04-0783) 值为: $d =$

2.088 、 1.808 、 1.278 。说明该图谱中只存在铜和银的特征峰,而无 CuO 和 Cu_2O 的特征峰,则该粉末中含有铜、银两种金属,并且,不同银含量的包覆粉颗粒,铜银特征峰的峰强也不同。根据峰强的不同,我们对包覆粉表面成分进行定量分析,得出了 1[#]、2[#]、3[#]双金属粉表面银的质量分数分别为 33.27%、78.5%、85.73%。所测表面银含量均高于理论值。如果粉为混合粉,则测试值应与理论值相符,通过理论值与测试值的对比,可以说明试验所得银铜粉为包覆型粉,铜粉表面包覆了一层银,减少了铜对 X 射线的吸收,因此得到了测试值大于理论值的测试结果。

对原始粉末和试验所得粉末用扫描电镜观察其表面形貌,如图 3 所示。

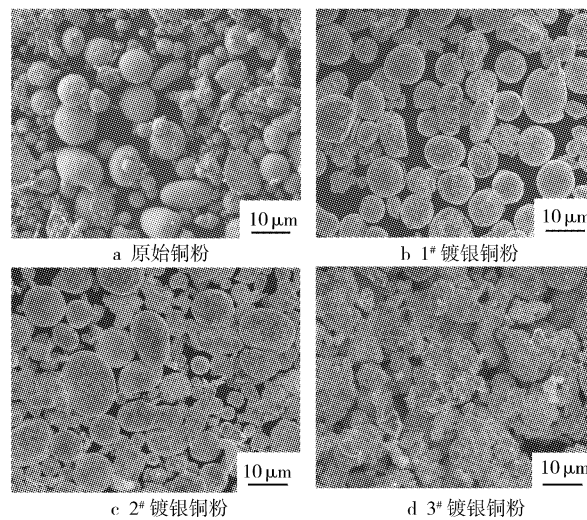


图 3 包覆粉和原始粉的 SEM 图

Figure 3 SEM photographs of uncoated and coated copper particles

从图 3 可以看出:图 3a 中原始铜粉不均匀性明显,铜粉颗粒细小;图 3b 中铜粉表面已经包覆一层银,但没有完全包覆,为未完全包覆型结构;从图 3c 可以看出,铜粉表面已完全包覆,铜粉表面变得规则,铜粉形状变均匀,基本为球形,而且颗粒度变大,包覆层致密;由图 3d 可以看出,有部分银析出,形核在镀银铜粉表面,逐渐长大,所以粉体形状又变得不均匀。

由以上分析可知,对于微米级铜粉,银铜摩尔比不同,得到镀银铜粉的镀层结构不同。银铜摩尔比为 0.2 反应时,得到的铜粉为未完全包覆型结构;当银铜摩尔比为 0.5 反应时,得到的铜粉已完全被银包覆,镀层结构为完全包覆型。当银铜摩尔比为 0.8 反应时,粉体为完全包覆型结构,粒度继续增大,粉体形状变得不均匀。同时,从粒度测试值可以看到,虽然 1[#]粉包覆厚度达到 0.5μm,但是未达到完全包覆,这可能和银离子在铜粉表面的形核和长大机制有关。我们认为,在铜粉镀银时,银离子形核为非均匀形核,由于铜粉表面有很多缺陷,界面能低,因此银离子在铜粉表面得到电子,优先在晶体缺陷部位形核,由于浓度差的存在,晶核沿法线方向生长,形成小晶粒。当银析出到一定量后,在光滑无缺陷表面处,可能形成小的二维晶核,然后这些二维晶核再向四周铺展,与其它晶粒汇合,最后形成包覆层。并不是银粒子在铜粉表面均匀形核,均匀包覆。

2.2 不同银含量的镀银铜粉热稳定性分析

我们用高温抗氧化性来表示镀银铜粉的热稳定性。图 4 为

1[#]、2[#]、3[#]三种不同银含量的镀银铜粉在大气下的热重曲线图(升温速率:20℃/min)。

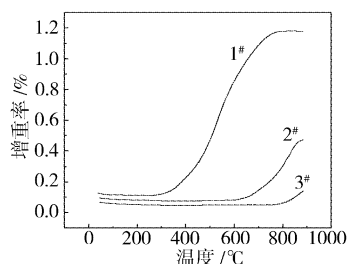


图4 镀银铜粉 TG 曲线

Figure 4 TG curves of Cu-Ag bimetallic powder

由图4可见,3种镀银铜粉随着温度的升高,都有一个轻微失重的过程,这是因为粉末吸附了空气中的水分蒸发所致。之后每种粉的热稳定性随着银含量的不同而有所区别。1[#]粉的热重曲线在300℃以后开始上升,到达700℃后趋于平缓,表明此粉在300℃以后开始被氧化,当温度达到700℃左右铜粉氧化反应停止;从2[#]粉的热重曲线可以看出,在650℃以后曲线开始上升,说明其在650℃时开始被氧化;从3[#]粉的热重曲线可以看出,在800℃以内曲线无上升趋势,说明3[#]粉末在800℃以内没有增重,即粉末在800℃以内没有氧化现象发生,在800~885℃增重率为0.2%,可见,3[#]粉在885℃以内有很好的热稳定性。通过对镀银铜粉的SEM图、粒度分析以及XRD图、热重曲线的分析,我们可以得出结论:银含量较少时,表面形成未完全包覆型结构;其热稳定性较低,300℃即开始氧化;银含量较多时,表面形成包覆型结构,其热稳定性较高。分析原因,可以这样解释:铜粉微细化后,粉末晶体暴露出各种晶面,这些晶面上有许多缺陷,因此,这些位置上的原子活性较高,铜粉氧化时,首先是这些高活性的表面原子发生氧化。铜粉表面镀银时,银原子首先占据铜粉表面的活性位置,由于银惰性较高,不易发生氧化反应,因此,铜粉表面的银含量达到一定值后,其热稳定性大大提高。化学吸附速率常数为 $k_a = \exp(-E_a/RT)$, 随着温度的升高,氧分子在这些惰性铜原子上化学吸附的速率加快,使这些铜原子也变得易于氧化。对于未完全包覆型结构的镀银铜粉,由于表面还有裸露的铜原子,当温度升高到一定值时,表面铜原子会被空气中的氧气氧化;而完全包覆结构的镀银铜粉,由于银的抗氧化性很高,故温度升到800℃仍不会发生氧化,具有较高的热稳定性。

3 结 论

- 1) 铜粉镀银后,表面镀层结构与银离子形核长大机制和银含量有关。
- 2) 镀银铜粉的热稳定性与表面镀层结构有关。完全包覆结构的镀银铜粉热稳定性较好。
- 3) 当银铜摩尔比为0.5反应时,可以得到完全包覆的镀银铜粉,包覆层随银含量的增加变厚,更加致密,当银铜摩尔比为0.8时,得到的镀银铜粉抗氧化温度可以达到800℃以上。

[参 考 文 献]

- [1] 路庆华,和田弘. 新型导电胶的研究(I)[J]. 功能材料, 1997, 28(5): 546-549
- [2] 林硕,吴年强,李志章. 黄铜系复合导电涂料的研究[J]. 涂料工业, 1997, (2): 8-9
- [3] Hori T, Otani A, Ogura Y, et al. The novel type of conductive paste using functionally gradient Ag-Cu powder[A]. IEMT/ IMC Proceedings [C]. Japan, 2-1, Samejima, Fuji-city, Shizuoka-ken, 416, Electronics Materials and Devices Laboratory, Asahi Chemical Industry Co. Ltd., 1997. 337-341
- [4] Zhao Bin, Liu Zhijie, Zhang Zongtao, et al. Improvement of oxidation resistance of ultrafine copper powders by phosphating treatment[J]. Solid State Chemistry, 1997, 130: 157-160
- [5] 王晓丽,杜仕国. 铜粉处理对涂料导电性能的影响[J]. 表面技术, 2003, 32(1): 49-54
- [6] 许佩新,陈治中,谢文明. 铜导电胶电性能的研究[J]. 材料科学与工程, 1998, 16(1): 75-77
- [7] Cheng K B, Ramakrishna S, Lee K C. Electrostatic discharge properties of knitted copper wire glass fiber fabric reinforced polypropylene composites[J]. Polymer Composites, 2001, 22(2): 185-196
- [8] Xu Xinrui, Luo Xiaojun, Zhuang Hanrui, et al. Electroless silver coating on fine copper powder and its effects on oxidation resistance[J]. Materials Letters, 2003, 57: 3987
- [9] Djokic D. Process for the production of silver coated particles[P]. US Pat: 5945158, 1999-08-31.
- [10] Wang B, Ji Z. A technique for sputter coating of ceramic reinforcement particles[J]. Surf. Coat Technol., 1997, 91: 64

广州电镀展即将举办

由中国表面工程协会、中国表面工程协会电镀分会、中国腐蚀与防护协会、广东电镀协会主办的第三届广东国际电镀工业及防腐展览会展定于2007年6月21至23日在广州国际会议展览中心隆重举行。本展会已在广州成功举办两届,深获表面处理、电镀及防腐蚀行业各同仁的肯定与支持。同时,各二级协会及地方行业协会二十多家参与支持协办,共同打造中国表面处理、电镀行业的盛事。展会同期将举办如下活动:

1. 十省市电镀协会联谊会: 汇聚五百多位行业专家、领导及知名企业,举办多场技术论坛及行业论坛。
2. 表面处理、电镀行业发展高峰论坛: 参与者将涉及多个国家的协会及专家。
3. 电镀原材料、设备企业及厂家供需交流大会。

展览会、联谊会、技术研究会,各种活动相互促进,相互影响,共同打造表面处理、电镀及防腐蚀行业盛事。

第三届广东国际电镀工业及防腐展览会展正招展中,详情请登陆: <http://www.tushi365.com> 或致电 020-37599157, 37599008 查询。