

# Ag-Ti 二元系在 980, 1100 和 1200 °C 下的 相平衡测量 \*

傅晓亮 李长荣 李梅 张维敬  
(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要** 使用纯 Ti 粉和纯 Ag 块压制紧密接触的 Ag-Ti 二元扩散偶, 在 980, 1100 和 1200 °C 下分别进行退火处理. 通过金相观察和电子探针微区分析, 对退火处理后的试样进行相分析和成分测定, 从而获得了相应温度下的 Ag-Ti 二元体系的相平衡关系和共轭平衡成分. 特别是针对液相、 $\beta$ (Ti) 相和 (TiAg) 中间相, 将实验所得的结果与文献报道的评估数据进行了比较.

**关键词** Ag-Ti 二元系, 相平衡, 扩散偶

中图分类号 TG113, TG146 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2005)07-0691-04

## DETERMINATION OF THE PHASE EQUILIBRIUM OF THE Ag-Ti BINARY SYSTEM AT 980, 1100 AND 1200 °C

FU Xiaoliang, LI Changrong, LI Mei, ZHANG Weijing

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: LI Changrong, professor, Tel: (010)62333607, E-mail: crli@mater.ustb.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50371008) and National Doctorate Fund of the State Education Ministry of China (No.20030008016)

Manuscript received 2004-10-11, in revised form 2005-02-04

**ABSTRACT** The Ag-Ti diffusion couples were prepared by small pure silver plate closely packed in pure titanium powder and annealed at 980, 1100 and 1200 °C respectively. The phase equilibrium relationship and the equilibrium composition of conjugate phases in Ag-Ti system were determined by means of metallographic microscope and electron probe microanalysis. Especially for the liquid phase the  $\beta$ (Ti) phase and the intermediated phase (TiAg). The experimental results of the present work were compared with the assessed data of the available literature.

**KEY WORDS** Ag-Ti binary system, phase equilibrium, diffusion couple

1943 年 Wallbaum<sup>[1]</sup> 提出 Ag 和 Ti 两种组元在液相中完全不互溶. 1952 年 Raub 等<sup>[2]</sup> 首次采用实验的方法研究了 Ag-Ti 体系, 揭示了在 Ag-Ti 体系中存在 ( $\beta$ -Ti)+L 的两相区, 由于合金的制备比较困难, 并没有给出液相区准确的数据. 1953 年 van Thye 等<sup>[3]</sup> 发现了金属间化合物 TiAg 的存在. 在随后的时间里, Adenstedt 和 Freeman<sup>[4]</sup>、McQuillan<sup>[5]</sup>、Eremenko 等<sup>[6]</sup> 和 Plichta 和 Aaronson<sup>[7]</sup> 分别做了大量的针对 Ag-Ti 热力学的研究工作. 但由于 Ag 在高温条件下容易挥发, 使得 Ag-Ti 二元体系至今仍没有准确的液相区实验

数据.

近年来, Ag 和 Ti 被广泛应用于半导体和金属材料的焊接<sup>[8-11]</sup>, 完善 Ag-Ti 二元体系相图有助于金属半导体接触材料体系的深入研究. 本实验考虑到了 Ag 的高温挥发性, 采用了包埋法制备扩散偶技术压制 Ag-Ti 二元扩散偶, 将压制好的扩散偶试样进行长时间等温处理, 而后通过电子探针进行微区分析, 获得了 980, 1100 和 1200 °C 温度下 Ag-Ti 二元系的相平衡关系和共轭平衡成分.

### 1 实验方法

#### 1.1 扩散偶试样的制备

本实验中制备 Ag-Ti 二元扩散偶的原料分别是 99.99% 的纯 Ag 块和 99.9% 的纯 Ti 粉. 扩散偶的制作过程如下: 首先用线切割将 Ag 块切成 5 mm×5 mm×2 mm 的小块, 随后把切割好的 Ag 块用 1000 号砂纸磨

\* 国家自然科学基金项目 50371008 和国家教委博士点基金项目 20030008016 资助

收到初稿日期: 2004-10-11, 收到修改稿日期: 2005-02-04

作者简介: 傅晓亮, 男, 1980 年生, 硕士生

平,然后用无水乙醇清洗各接触面.将洗净的 Ag 块包裹在 Ti 粉中,在 10 t 的油压机上压制直径 10 mm,高 10 mm 的圆柱型试样,压胚密度为 67%.最后把压制好的扩散偶试样封入石英管中(真空度  $10^{-4}$  Pa),1200 °C 处理时为防止石英管破裂需充适当的氩气保护.

## 1.2 金相观察和电子探针分析

利用线切割将平衡处理后的试样沿扩散方向剖开,用 1000 号金相砂纸磨平并机械抛光,制成金相试样供组织观察和电子探针成分分析.当退火处理温度高于 Ag 的熔点(962 °C)时,由包埋法制备的 Ag-Ti 二元扩散偶中的 Ag 块便熔化为液态 Ag,而由 Ti 粉烧结成的 Ti 块中存在着较多的孔洞,液态 Ag 很容易被吸入孔洞中,这样就造成了一些弯曲状的相界面.在微区成分分析时为保证所测得的相平衡成分不受曲率的影响,选择平直的相界面沿垂直于扩散层的方向逐点进行,分析点的间隔为 3—10  $\mu\text{m}$ ,对扩散层较厚的相区,在靠近相分界处取分析点的密度较大,中心部位取分析点的密度较小.电子探针成分分析在 EPMA—1600 型电子探针仪上进行,测量成分的绝对误差小于 2%.利用电子探针所测得的实验点由计算机拟合外推至相边界处,就可得到相边界处的平衡成分.

表 1 扩散偶热处理制度

Table 1 Equilibrium heat treatment of diffusion couples

Sample No.	Annealing temperature, °C	Annealing time, h	Quenched medium
1	980	72	Water
2	1100	40	Water
3	1100	50	Water
4	1200	24	Water

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 Ag-Ti 二元系在 980 °C 下的相平衡关系与成分

图 1a 为 980 °C 下 Ag-Ti 二元扩散偶的背散射电子相.图 1a 中左方灰白色区域为富 Ag 相,中间黑色区域为中间相 TiAg,右方灰黑色区域为富 Ti 相.图中所示的部分 TiAg 相被包裹在富 Ag 相中,说明在 980 °C 时, TiAg 相在液态 Ag 和  $\beta$ -Ti 的液固界面处生成.由于 TiAg 与  $\beta$ -Ti 在相界面处结合力较弱,在淬火条件下,液相 Ag 急速冷却,产生极大的挤压力,使得部分 TiAg 被从母体  $\beta$ -Ti 上剥离下来,从而形成了部分 TiAg 相被富 Ag 相包裹的现象.

沿图 1a 虚线所示方向逐点进行点分析,得到该扩散方向各点成分分布,如图 1b 所示. TiAg 相被从母体  $\beta$ -Ti 上剥离下来,这样在两部分 TiAg 相中间形成的是由一个许多微小的 TiAg 相和富 Ag 相相交杂的区域,用电子探针测量该区域的成分值是介于富 Ag 相和 TiAg 相之间的一个值,成分值波动比较大,这一混合区域的成分值不能用于成分分布的测量,故在图 1b 中予以省略.从图 1b 可见,在各相内成分的变化是连续的,而在两相

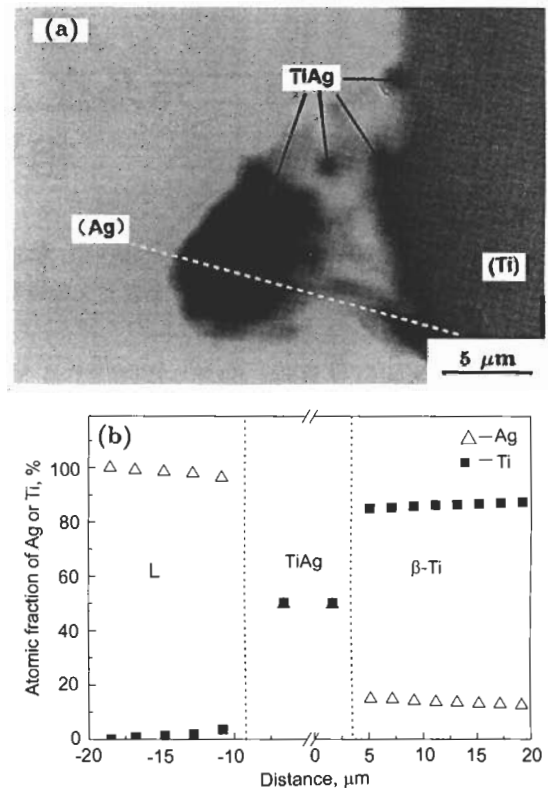


图 1 Ag/Ti 扩散偶 980 °C 退火 72 h 的背散射照片及相成分分布

Fig.1 BSE micrograph (a) and the measured composition distribution along the dashed line in Fig.1a (b) for Ag/Ti diffusion couple annealed at 980 °C for 72 h

的相界面成分均有突变,这样就可以确定在该扩散方向存在的相平衡关系和成分.由计算机拟合外推至相边界处得到的相平衡成分见表 2.

表 2 扩散偶 - 电子探针法测得的 Ag-Ti 二元系 980 °C 下 72 h 的相平衡成分

Table 2 Phase equilibrium compositions of Ag-Ti system at 980 °C for 72 h obtained by EPMA

(atomic fraction, %)							
L/TiAg				TiAg/ $\beta$ -Ti			
L		TiAg		TiAg		$\beta$ -Ti	
Ag	Ti	Ag	Ti	Ag	Ti	Ag	Ti
96.36	3.64	50.21	49.79	49.86	50.14	15.16	84.84

### 2.2 Ag-Ti 二元系 1100 °C 下的相平衡关系与成分

1100 °C 下的 Ag-Ti 二元扩散偶选定了 40 和 50 h 两个不同的退火保温时间进行对比性实验,目的是为了确保 Ag-Ti 二元扩散偶有足够的时间形成电子探针可探测到的局部相平衡,同时为 1200 °C 下的退火时间选取提供参考.

图 2a 和图 3a 分别为 Ag-Ti 二元扩散偶在 1100 °C 下平衡扩散 40 和 50 h 后的背散射照片.图中灰色区域为富 Ag 相,黑色区域为富 Ti 相.图中富 Ag 相和富 Ti

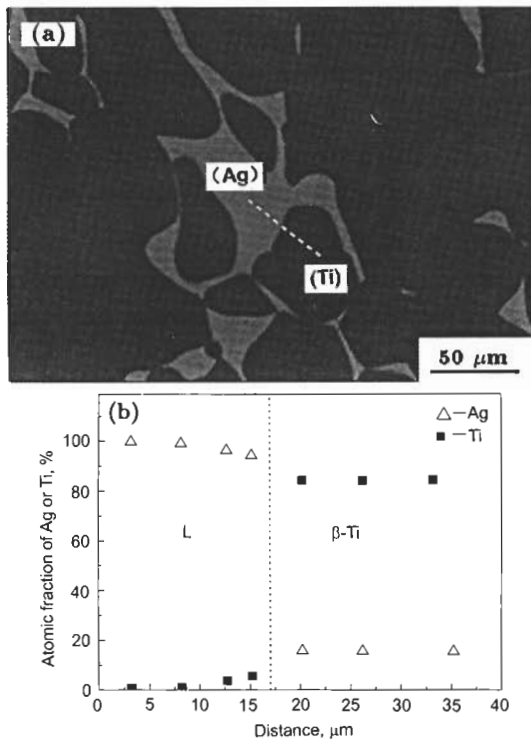


图 2 Ag/Ti 扩散偶 1100 °C 退火 40 h 的背散射照片及相成分分布  
 Fig.2 BSE micrograph (a) and composition distribution along the dashed line in Fig.2a (b) for Ag/Ti diffusion couple annealed at 1100 °C for 40 h

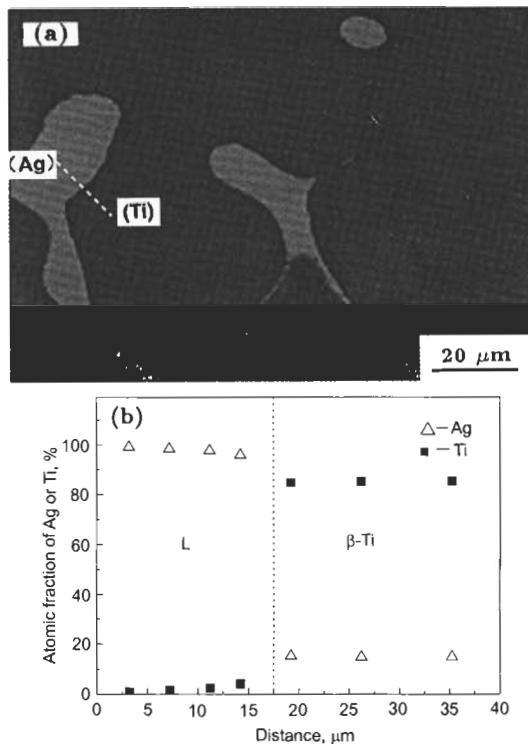


图 3 Ag/Ti 扩散偶 1100 °C 退火 50 h 的背散射照片及相成分分布  
 Fig.3 BSE micrograph (a) and composition distribution along the dashed line in Fig.3a (b) for Ag/Ti diffusion couple annealed at 1100 °C for 50 h

相相界线清晰, 沿图 2a 和图 3a 中虚线所示方向进行微区成分分析测得的 Ag, Ti 元素的成分分布示于图 2b 与图 3b. 在相界面处有明显的成分跳跃, 说明相界面两侧是不同的相, 由计算机拟合外推至相边界处得到的相平衡成分见表 3.

对比两个不同处理时间下所测得的相成分分布, 发现 40 h 退火处理后的 Ag-Ti 二元扩散偶就已经形成了电子探针可探测到的局部相平衡. 同时对比两个不同处理时间在相同放大倍数下的背散射照片 (图 4), 可以看出经过 50 h 退火处理后的试样中富 Ag 相的含量明显减少. 为避免长时间的退火处理出现富 Ag 相消失的现象, 1200 °C

表 3 扩散偶-电子探针法测得的 Ag-Ti 二元系 1100 °C 和 1200 °C 下的相平衡成分

Annealing temperature, °C	Annealing time, h	L				β-Ti	
		Ag	Ti	Ag	Ti		
1100	40	92.67	7.33	17.39	82.61		
1100	50	93.70	6.30	16.65	83.35		
1200	24	87.50	12.50	19.23	80.77		

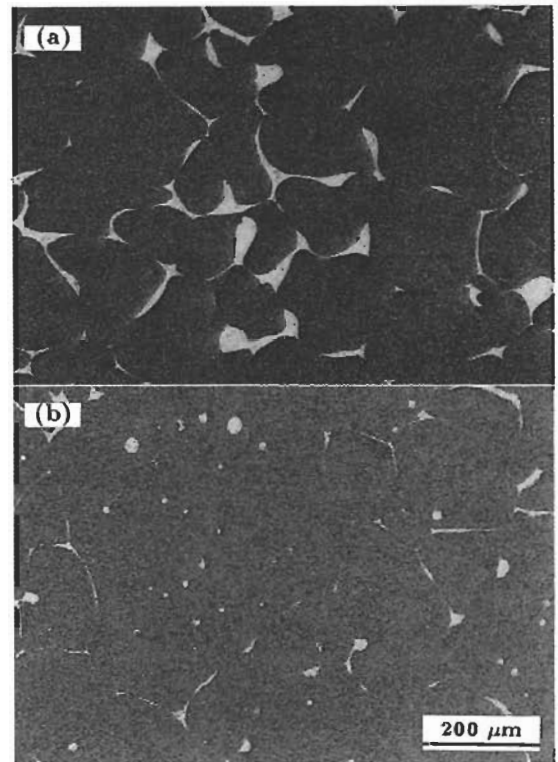


图 4 相同放大倍数下 Ag/Ti 扩散偶 1100 °C 退火 40 和 50 h 的背散射照片  
 Fig.4 BSE micrographs of Ag/Ti diffusion couple annealed at 1100 °C for 40 (a) and 50 h (b) at the same magnification

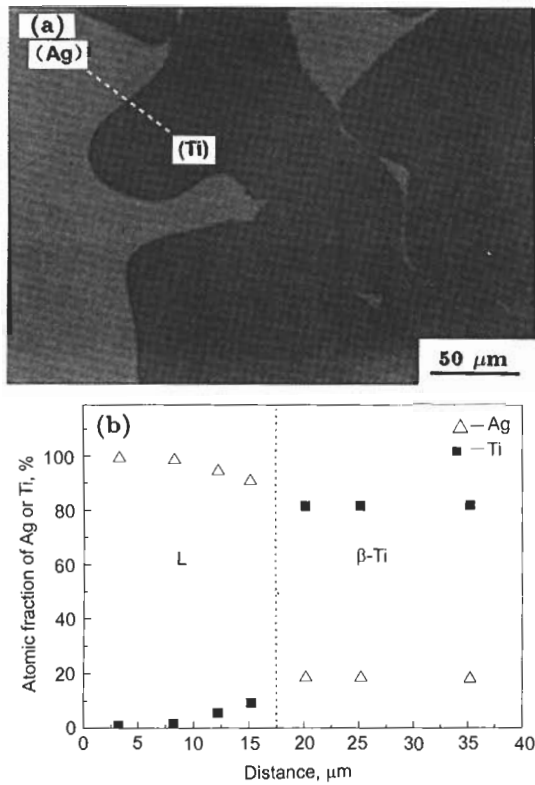


图5 Ag/Ti 扩散偶 1200 °C 退火 24 h 的背散射照片及相成分分布

Fig.5 BSE micrograph (a) and measured composition distribution along the dashed line in Fig.5a (b) for Ag/Ti diffusion couple annealed at 1200 °C for 24 h

下的 Ag-Ti 二元扩散偶的退火时间选为 24 h.

### 2.3 Ag-Ti 二元系 1200 °C 下的相平衡关系与成分

图 5a 为 1200 °C 下 Ag-Ti 二元扩散偶退火 24 h 的背散射电子相。图中灰色区域为富 Ag 相，黑色区域为富 Ti 相。图中富 Ag 相和富 Ti 相之间的相界线清晰，沿图 5a 虚线所示方向进行微区成分分析测得的 Ag, Ti 元素的成分分布见图 5b, 在相界面处有明显的成分跳跃, 由计算机拟合外推至相边界处得到的相平衡成分也示于表 3.

## 4 结论

采用包埋法制备扩散偶技术, 将纯 Ti 粉和纯 Ag 块压制成 Ag-Ti 二元扩散偶, 然后借助于恒温扩散退火和电子探针微区成分分析, 获得了 Ag-Ti 二元系在 980, 1100 和 1200 °C 下的相平衡关系和共轭平衡成分.

对比本文的实验数据和文献 [12] 报道的结果, 本文对 Ag-Ti 二元系做出如下的修正:

(1) 液相线. 本文实测的液相线的含 Ag 量比 Murray 等人利用热力学计算而后外推出的液相线的含 Ag 量略高.

(2)  $\beta$ -Ti 固溶体. 本文实测的  $\beta$ -Ti 固溶体的含 Ag 量与文献 [12] 利用热力学计算而后外推出的  $\beta$ -Ti 固溶体的含 Ag 量基本一致.

(3) TiAg 中间相. 在 980 °C 下 TiAg 中间相具有很窄的溶解度区间, 为 49.86%—50.21%Ag. 本文的结果与以后更低温度下的进一步实验相结合, 将给定 TiAg 中间相的溶解度范围.

## 参考文献

- [1] Wallbaum H J. *Naturwissenschaften*, 1943; 31: 91
- [2] Raub E, Walter P, Engel M. *Z Metallkd*, 1952; 43: 112
- [3] van Thype R J, Rostoker W, Kessler H D. *J Met*, 1953; 3: 670
- [4] Adenstedt H K, Freeman W. *WADC Technol Rep*, Part 1 1953: 53
- [5] McQuillan M K. *J Inst Met*, 1960; 88: 235.
- [6] Eremenko V N, Buyanov Y I, Panchenko N M. *Porosh Metall*, 1969; 79: 55
- [7] Plichta M R, Aaronson H I. *Acta Metall*, 1978; 26: 1293
- [8] Zhang Q Y, Zhuang H S. *Handbook of Welding*. Beijing: China Machine Press, 1998: 38  
(张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册. 北京: 机械工业出版社, 1998: 38)
- [9] Pan W, Li R T, Chen J, Sun R F, Lian J. *Mater Sci Eng*, 2000; 287: 72
- [10] Cui P. *J Hefei Univ Technol*, 2002; 25: 365  
(崔 鹏. 合肥工业大学学报, 2002; 25: 365)
- [11] Yang X M. *Semicond Optoelect*, 2002; 23: 274  
(杨雪梅. 半导体光电, 2002; 23: 274)
- [12] Murray J L, Bhansali K J. *Bull Alloy Phase Diagram*, 1983; 4: 178