

Bereich von 0,5 bis 16 kG unabhängig vom Magnetfeld.

Die folgende Tabelle gibt Werte für die Defektelektronenkonzentration p und die zugehörige gemittelte Beweglichkeit $\bar{\mu}_p$, berechnet aus dem Sättigungswert des Hall-Koeffizienten bei hohen Magnetfeldern ($R_H = 1/e \cdot p$).

Probe	Zusammensetzung	T [°K]	p [cm ⁻³]	$\bar{\mu}_p$ [cm ² /Vsec]
P 6	Bi ₈₈ Sb ₁₂ + 0,2% Ga	10	$4,4 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^4$
P 5	Bi ₈₈ Sb ₁₂ + 0,2% Sn	17	$2,3 \cdot 10^{19}$	$1,5 \cdot 10^3$
P 8	Bi ₈₈ Sb ₁₂ + 0,05% Sn	17	$1,7 \cdot 10^{18}$	$5,8 \cdot 10^3$

Die Löcherkonzentration der Sn-dotierten Proben ist um zwei bis drei Zehnerpotenzen größer als bei den entsprechend mit Ga dotierten Proben. Dadurch wird der Störstellenleitungsbereich bis zu höheren Temperaturen ausgedehnt (vgl. auch Thermokraft). Für Probe P8 ergibt sich für tiefe Temperaturen für die Hall-Beweglichkeit der Defektelektroden ein Gesetz $\mu_p \sim T^{-0,5}$.

Herrn Prof. Dr. E. JUSTI danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Untersuchungen im Institut für Technische Physik der TU Braunschweig, der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Sachbeihilfen.

Diffusionsuntersuchungen in den Systemen Mo–Nb, Mo–Al und Nb–Al mittels Mikrosonde

S. STEEB und R. KEPPELER

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, Stuttgart

(Z. Naturforsch. 24 a, 1601–1606 [1969]; eingegangen am 16. Juli 1969)

Diffusion processes were investigated by means of quantitative electron-probe microanalysis in the systems Mo–Al, Nb–Al and Mo–Nb. With the system Mo–Nb the annealing temperature amounted to 980 °C and a smooth run of concentration versus distance was obtained. The diffusion coefficient was dependent on concentration and amounted to $0,7–3,0 \cdot 10^{-14}$ cm² sec⁻¹.

In the case of Mo–Al the diffusion zone was composed of the phases Al₈Mo₃, Al₄Mo and Al₁₂Mo. The breadth of these phases is discussed in dependence on annealing-temperature and -time. Occurrence of volume diffusion could be confirmed. Within the phase Al₈Mo₃ after annealing at 525 °C a concentration gradient was obtained, which yielded a diffusion coefficient of $8,47 \cdot 10^{-6}$ cm² sec⁻¹.

In the case of Nb–Al the diffusion zone consists of the intermetallic compound NbAl₃.

In der vorliegenden Arbeit wird über Diffusionsuntersuchungen in den Systemen Mo–Nb, Mo–Al und Nb–Al berichtet. Dabei handelt es sich im ersten Fall um die Diffusion zweier kubisch-raumzentrierter Metalle ineinander und in den beiden anderen Fällen um die Diffusion eines kubisch-raum- in ein kubisch-flächenzentriertes Metall. Für die Untersuchungen wurde eine Elektronenstrahl-Mikrosonde verwendet.

I. Quantitative Mikroanalyse

Der quantitativen Mikroanalyse liegen die Arbeiten von PHILIBERT¹, DUNCUMB und SHIELDS², REED und LONG³ sowie ZIEBOLD und OGILVIE⁴ zugrunde. Die Massenabsorptionskoeffizienten wurden den Tabellen von HEINRICH⁵ bzw. THEISEN und VOLLATH⁶ entnommen.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Priv.-Doz. Dr. S. STEEB, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Sondermetalle, D-7000 Stuttgart 1, Seestr. 92.

¹ J. PHILIBERT, Métaux, Corrosion, Industries, **40**, 157, 216, 325 [1964].

² P. DUNCUMB u. P. K. SHIELDS, Brit. J. Appl. Phys. **14**, 617 [1963].

³ S. J. B. REED u. J. V. P. LONG, 3rd Intern. Symp. X-Ray Optics and Microanalysis, Stanford 1962, p. 317.

⁴ T. O. ZIEBOLD u. R. E. OGILVIE, Analyt. Chem. **35**, 621 [1963].

⁵ K. F. J. HEINRICH, Einführung in die Grundlagen und Arbeitsmethoden der Elektronenstrahlmikroanalyse, R. Stickler, Kontron GmbH u. Co. KG., München 1966, p. 143.

⁶ R. THEISEN u. D. VOLLATH, Massenschwächungskoeffizienten von Röntgenstrahlen, Verlag Stahlisen, Düsseldorf 1967.



Ist die Zusammensetzung der Probe bekannt, dann können die zu erwartenden Intensitätsverhältnisse K_A und K_B in einem binären, aus den Komponenten A bzw. B aufgebauten System nach den obigen Arbeiten für verschiedene Konzentration c_i berechnet werden. Dabei gilt:

$$K_i = I_i(\text{Probe})/I_i(\text{Standard}), \quad (1)$$

wobei I_i jeweils die gemessene Intensität bedeutet. Für die K_i -Werte gilt

$$K_i = c_i \cdot F_1 \cdot F_2 \cdot F_3 \quad (2)$$

mit c_i = Konzentration der Komponente i in Gew.-% ($c_A + c_B = 1$); F_1 = Atomnummernkorrekturfaktor; F_2 = Absorptionskorrekturfaktor; F_3 = Fluoreszenzkorrekturfaktor für die Anregung einer charakteristischen Röntgen-Linie.

Die Auftragung von K_i über c_i für $i = A$ bzw. B liefert zwei Eichkurven, aus denen dann jeweils die von einer Probe unbekannter Zusammensetzung gesuchte Konzentration bestimmt werden kann.

Die zur Auswertung von Gl. (2) benötigten Werte von F_1 , F_2 und F_3 können für jede Kombination von Elementen A und B den angegebenen Literaturziten zahlenmäßig entnommen werden. Üblicherweise gibt Gl. (2) dann zuverlässige Werte, wenn die Differenz zwischen den Ordnungszahlen der beiden Komponenten A und B nicht allzu groß ist. Somit ist für das System Mo⁴²–Nb⁴¹ eine größere Genauigkeit zu erwarten als für die Systeme Mo⁴²–Al¹³ bzw. Nb⁴¹–Al¹³.

Im Lauf der vorliegenden Untersuchungen ergab sich (vgl. KEPPELER⁷), daß die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen K_i -Werten im System Mo–Nb für beide Elemente sehr gut ist. Bei den beiden anderen Systemen war sie für das schwerere Element ebenfalls verlässlich, für das leichtere Element dagegen lagen die berechneten Werte für K_i um bis etwa 15% unter den gemessenen. Selbst nach dem halbempirischen Verfahren von ZIEBOLD und OGILVIE⁴ konnten für die beiden letztgenannten Paarungen keine besseren Ergebnisse gewonnen werden. Um die möglichen Fehlerquellen festzulegen, sollten genau vermessene Werte der Massenabsorptionskoeffizienten vorliegen. Die Werte von HEINRICH⁵ bzw. THEISEN und VOLLATH⁶ weichen für Al, Mo und Nb je um etwa 10% voneinander ab.

⁷ R. KEPPELER, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1969.

⁸ W. SEITH, Diffusion in Metallen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.

⁹ Y. ADDA u. J. PHILIBERT, La Diffusion dans les Solides, Presses Universitaires de France, Paris 1966.

II. Diffusionsgesetze

Die Grundlagen der Diffusion sind ausführlich dargelegt in den Büchern von SEITH⁸, ADDA und PHILIBERT⁹ sowie SHEWMON¹⁰. In vorliegender Arbeit wurde den Auswertungen das zweite Fick'sche Gesetz zugrunde gelegt, durch welches ein konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient D ermittelt werden kann mit Hilfe des graphischen Auswertverfahrens nach Boltzmann-Matano (vgl. ⁸).

Für Systeme, in denen intermetallische Verbindungen auftreten, wird die Auswertung nach Heumann (vgl. ⁸) herangezogen, welche einen mittleren konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten für jede Phase liefert, jedoch nur dann, wenn innerhalb des Phasengebietes ein meßbarer Konzentrationsgradient auftritt. Nach KIDSON¹¹ erfolgt das Dickenwachstum einer Phase β bei Vorliegen von Volumendiffusion nach folgender Gesetzmäßigkeit:

$$d_\beta = B_\beta \cdot \sqrt{t}, \quad (3)$$

wobei B_β eine von der Temperatur abhängige Größe ist. Somit ist es zweckmäßig, die Dickenwerte d_β als Funktion von \sqrt{t} darzustellen.

III. Versuchsdurchführung

Die Reinheit der verwendeten Metalle betrug für Nb 99,82%, Mo 99,93% und Al 99,99%. Zur Probenherstellung der Mo–Nb-Proben wurden die polierten Seiten der entsprechend bearbeiteten Metallproben mittels Schraubzwingen aufeinandergepreßt und danach die Diffusionsglühung durchgeführt.

Bei Paarungen, welche Aluminium enthalten, war dieses Verfahren wegen der stets vorhandenen Aluminiumoxydhaut nicht durchführbar, in diesen Fällen wurde deshalb Aluminium unter Argon erschmolzen, in diese Schmelze bei etwa 800 °C die polierten Niob- oder Molybdänproben eingetaucht und nach kurzer Zeit die Schmelze an Luft abgekühlt. Danach wurden die Proben entsprechend angeschliffen und poliert.

Der so erhaltene Zustand wird im folgenden als Ausgangszustand bezeichnet, obwohl vorausgesetzt werden muß, daß dabei die Diffusion schon in einem gewissen Maß eingesetzt hat.

Die Diffusionsglühungen wurden unter einem Vakuum von etwa 10^{-5} Torr vorgenommen. Dabei befanden sich die Proben in einem Quarzrohr, über das der Ofen nach Erreichen der Glühtemperatur geschoben wurde. Dadurch erreichten die Proben sehr rasch die

¹⁰ P. G. SHEWMON, Diffusion in Solids, McGraw-Hill Book Co., New York 1963.

¹¹ G. V. KIDSON, J. Nucl. Mater. 3, 21 [1961].

Glühtemperatur, wodurch auch Kurzzeitglühungen ermöglicht wurden.

Die Konzentrationsprofile wurden in der Mikrosonde auf zwei Arten aufgenommen: Einmal wurde die Probe mit einem Motor mit definierter Geschwindigkeit unter dem Elektronenstrahl in einer Richtung bewegt. Dasselbe konnte manuell durchgeführt werden, wobei man das Profil punktweise aufnahm. Die Breite der Diffusionszonen wurde aus den Konzentrationsprofilen bestimmt, die an mehreren Stellen der Probe aufgenommen wurden. Es wurde dann jeweils ein Mittelwert gebildet. Bei der punktuellen Auszählung der Impulszahlen wurde entweder mit Impuls- oder Zeitvorwahl gearbeitet und die Intensitätswerte auf Untergrundstrahlung korrigiert. Die Untergrundstrahlung wird einfach nach Verdrehung des Spektrometers um ein bis zwei Grad aus der Linienmitte heraus gemessen. Die Intensitätswerte wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren in Konzentrationen umgerechnet. Außerdem wurden Scanning-Bilder hergestellt.

IV. Versuchsergebnisse

1. System Mo-Nb

Das System Mo-Nb wurde schon von BIRKS und SEEBOLD¹² bei einer Temperatur von 1100 °C untersucht. Der erhaltene Diffusionskoeffizient variierte im gesamten Konzentrationsbereich zwischen 3 und $7 \cdot 10^{-14}$ cm²/sec.

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Diffusionsglühung bei 980 °C. Die Diffusionskoeffizienten variierten zwischen 0,7 und $3,0 \cdot 10^{-14}$ cm²/sec. In Abb. 1 wurden die Werte von BIRKS und SEEBOLD¹² zusammen mit den in dieser Arbeit erhaltenen ein-

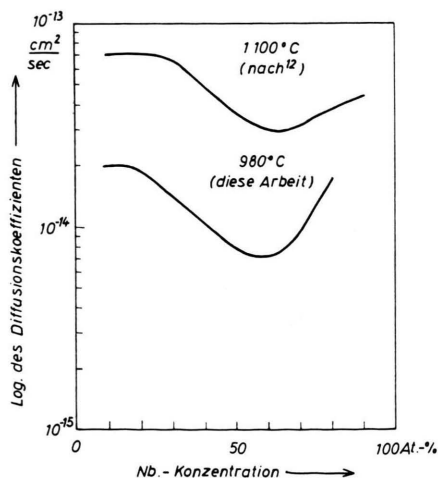


Abb. 1. Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System Mo-Nb bei zwei Temperaturen.

gezeichnet. Zieht man die Verschiedenheit der Diffusionstemperatur in Betracht und die Unsicherheiten bei der graphischen Ermittlung der D -Werte, dann ist die Übereinstimmung der beiden gezeigten Kurven als gut zu bezeichnen.

2. System Mo-Al

Die Molybdänproben mit den Abmessungen von $15 \times 8 \times 5$ mm³ wurden 1/2 Min. in einer Aluminiumschmelze belassen. Nach dem Abkühlen wurden die Proben in drei Teile zersägt und poliert. Der so erhaltene Anfangszustand wurde mit der Mikrosonde untersucht. Es hatte sich eine Diffusionszone von etwa 10 μ Breite gebildet (vgl. Abb. 2), in der zwei intermetallische Phasen enthalten waren, nämlich Al_8Mo_3 und Al_4Mo . Die Proben wurden nur einer Diffusionsglühung unterworfen, da es sich gezeigt hatte, daß die Proben, wenn sie zwei oder mehrere Male geglüht wurden, auseinanderbrachen und dann nicht weiter untersucht werden konnten. Selbst nach einmaliger Glühung traten Risse auf, wenn die Diffusionszone die Breite von 70 bis 90 μ erreicht hatte.

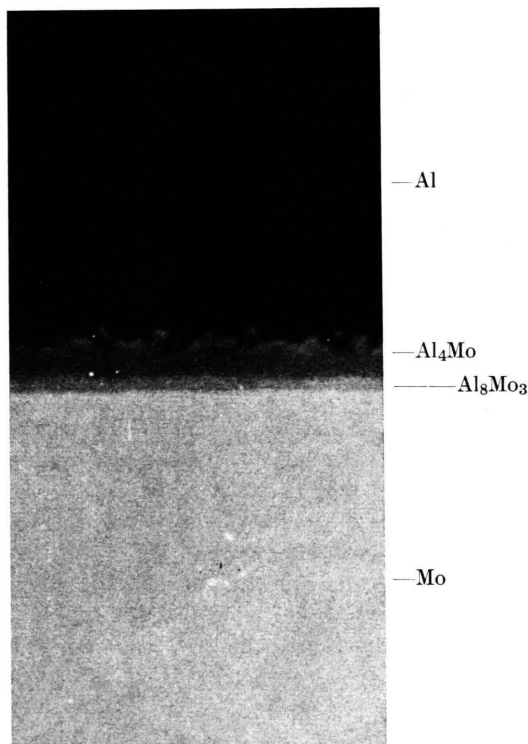


Abb. 2. Bild der rückgestreuten Elektronen vom Ausgangszustand (600 \times). Schwarz: Al; dann folgen Al_4Mo , Al_8Mo_3 und schließlich Weiß: Mo.

¹² L. S. BIRKS u. R. E. SEEBOLD, J. Nucl. Mater. 3, 249 [1961].

Nach der Glühung wurden die Proben zur Ausschaltung von Oberflächeneffekten parallel zur Diffusionsrichtung um etwa 0,5 mm abgeschliffen, anschließend poliert und dann in der Mikrosonde untersucht.

In Abb. 3 ist die Dicke η der gesamten Diffusionszone über \sqrt{t} aufgetragen. Wie zu erwarten, nimmt die Steigung der Geraden mit der Temperatur zu.

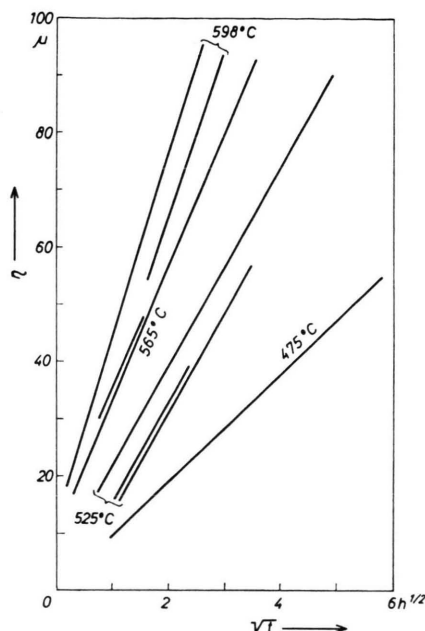


Abb. 3. Breite η der Diffusionszone in Abhängigkeit von \sqrt{t} für das System Mo—Al für verschiedene Glühtemperaturen.

Bezüglich der Temperaturabhängigkeit ist folgendes zu bemerken: Bei der Glühtemperatur von 475 °C bildeten sich außer den beiden schon im Ausgangszustand enthaltenen Phasen Al_8Mo_3 und Al_4Mo keine weiteren Zwischenphasen. Die Breite der Gebiete, in denen die einzelnen Phasen auftraten, konnten für diese Glühtemperatur nicht exakt bestimmt werden, da die betreffenden Bezirke Löcher enthielten. Quantitative Breitenbestimmungen werden nämlich nicht nach den Scanning-Bildern durchgeführt, sondern den Konzentrationsprofilen entnommen. Dieser aber sind durch die erwähnten Löcher stark verfälscht.

Bei den Glühtemperaturen von 525 °C, 565 °C und 598 °C wurde die Dicke η der gesamten Zone und außerdem noch diejenige der einzelnen Phasen gemessen und in den Abb. 4, 5 und 6 über \sqrt{t} auf-

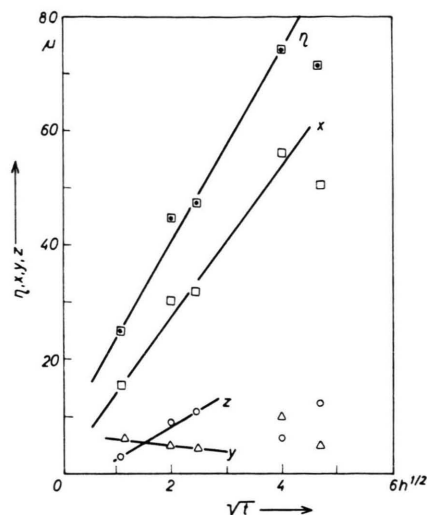


Abb. 4. Breite der Diffusionszone $\eta = x + y + z$ und der Gebiete von Al_8Mo_3 (x), Al_4Mo (y) und Al_{12}Mo (z) bei 525 °C.

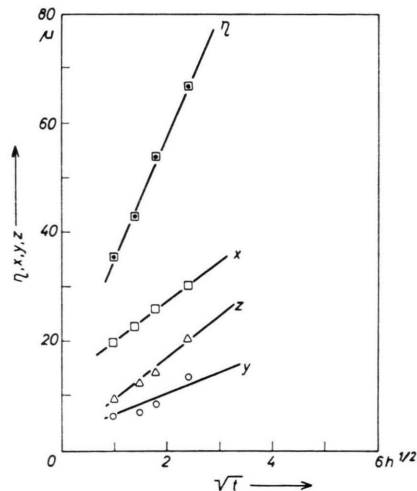


Abb. 5. Breite der Diffusionszone $\eta = x + y + z$ und der Gebiete von Al_8Mo_3 (x), Al_4Mo (y) und Al_{12}Mo (z) bei 565 °C.

getragen. Dabei sind die einzelnen Dicken bezeichnet mit x, y bzw. z für Al_8Mo_3 , Al_4Mo bzw. Al_{12}Mo .

Wie ersichtlich, kommt bei der Temperatur von 525 °C und darüber zu den Phasen Al_8Mo_3 und Al_4Mo jeweils immer noch die Phase Al_{12}Mo hinzu. Die Phasen Al_8Mo_3 und Al_{12}Mo wachsen mit der Zeit, während die Phase Al_4Mo , die schon zur Zeit $t = 0$ vorhanden war, im Laufe der Zeit abnimmt. Bei den Konzentrationsprofilen konnte bei der Temperatur von 525 °C ein Gradient in der Phase Al_8Mo_3 festgestellt und daraus nach der Methode von Heumann ein mittlerer Diffusionskoeffizient von $D_{\text{Al}_8\text{Mo}_3} = 8,47 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ bestimmt werden.

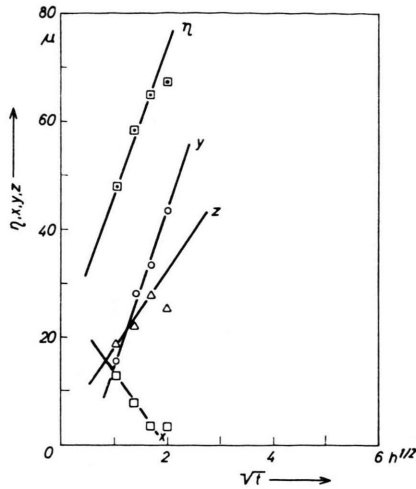


Abb. 6. Breite der Diffusionszone $\eta = x + y + z$ und der Gebiete von Al_8Mo_3 (x), Al_4Mo (y) und Al_{12}Mo (z) bei 598°C .

Bei der Glüh­temperatur von 565°C nimmt die Breite der Gebiete, in denen die betreffenden Phasen vorliegen, mit \sqrt{t} linear zu, wie aus Abb. 5 deutlich zu entnehmen ist. Beim Vergleich von Abb. 4, 5

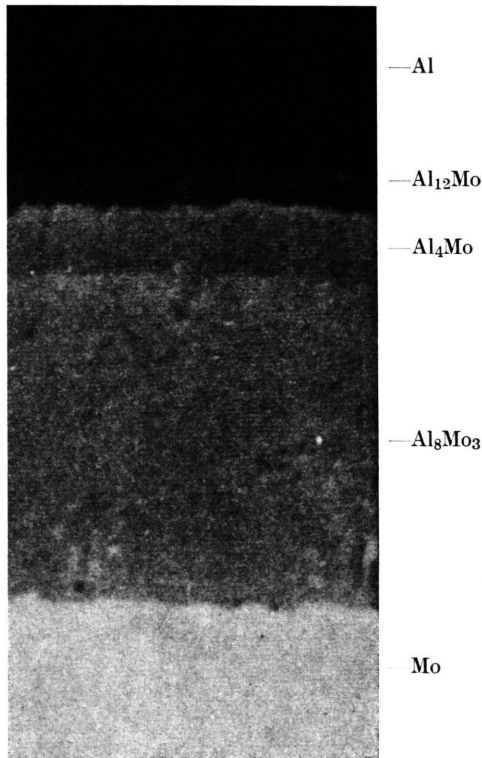


Abb. 7. Bild der rückgestreuten Elektronen nach Glühung bei 525°C zur Zeit $t=6\text{ h}$ ($600\times$). Schwarz: Al; dann folgen Al_{12}Mo , Al_4Mo , Al_8Mo_3 ; Weiß: Mo.

und 6 fällt auf, daß nur bei der Temperatur von 565°C (Abb. 5) alle drei Phasen gleichmäßig wachsen. Anschaulich geht das Wachstum der verschiedenen Phasenbereiche aus den Scanning-Bildern Abb. 7 und 8 hervor.

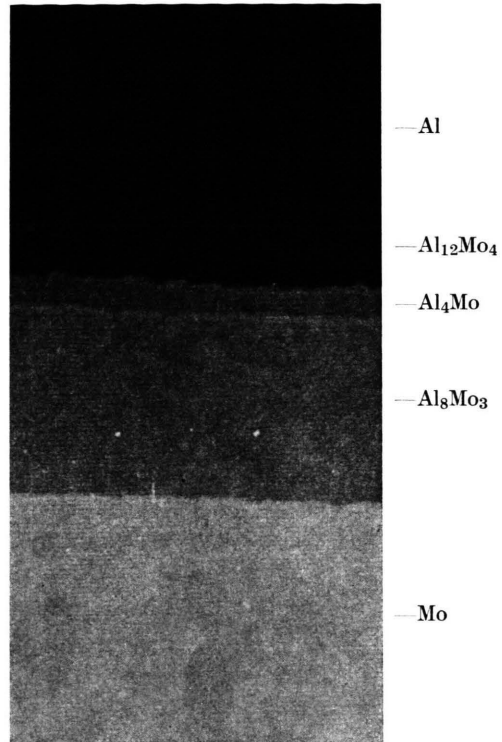


Abb. 8. Bild der rückgestreuten Elektronen nach Glühung bei 525°C zur Zeit $t=16,67\text{ h}$ ($600\times$). Schwarz: Al; dann folgen Al_{12}Mo , Al_4Mo , Al_8Mo_3 und schließlich Weiß: Mo.

Bei den Konzentrationsprofilen konnten keine Gradienten innerhalb der Phasen festgestellt werden. Deshalb entfiel auch die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten. Dies gilt ebenso für die Glüh­temperatur von 598°C .

Bei der Glüh­temperatur von 598°C nimmt zwar die Breite für die Phasengebiete Al_4Mo und Al_8Mo_3 linear mit \sqrt{t} zu (vgl. Abb. 6), jedoch diejenige für Al_8Mo_3 ebenso linear ab. Die Phase Al_4Mo zeigt für diese Temperatur die größte Wachstumsrate. Insgesamt ist zu den Abb. 4, 5 und 6 noch zu bemerken, daß mit steigender Temperatur erst die Phase Al_8Mo_3 , dann die Phase Al_{12}Mo und schließlich die Phase Al_4Mo die größte Wachstumsrate aufweist. Die kleinsten bzw. sogar negativen Wachstumsraten traten mit steigender Temperatur auf bei Al_4Mo , Al_4Mo bzw. Al_8Mo_3 .

3. System Nb – Al

Die Proben in diesem System wurden wie im Falle von Mo – Al hergestellt. Allerdings mußten die Niob-Proben 10 min in der Schmelze sein, damit sich eine Diffusionszone ausbilden konnte. Die intermetallische Phase, die gebildet wurde, konnte als Al_3Nb identifiziert werden. Bei den Diffusionsglühungen bei 600 °C erschien keine weitere Phase.

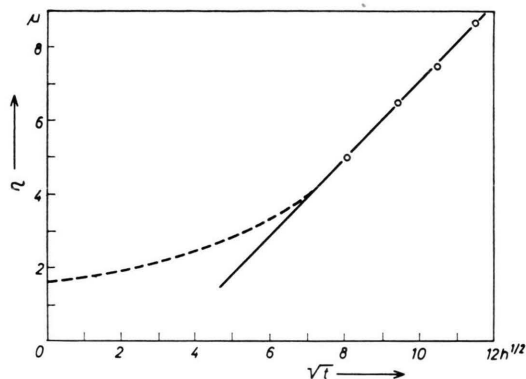


Abb. 9. Breite der Diffusionszone von Al_3Nb nach Glühung bei 600 °C.

Das Breitenwachstum von Al_3Nb über \sqrt{t} wurde in Abb. 9 aufgezeichnet. Nach Extrapolation der Geraden auf $t=0$ ergibt sich ein negativer Anfangswert der Breite. Offenbar muß durch die Diffusion zuerst die stöchiometrische Zusammensetzung hergestellt werden, bevor die Zone weiterwächst. Die Gerade muß deshalb in Abb. 9 bei kleinen Werten von \sqrt{t} durch die gestrichelt eingezeichnete, gekrümmte Kurve mit der Ordinatenachse verbunden werden, wo sie bei dem experimentell beobachteten Wert von $1,5 \mu$ in diese Achse einmündet. Schließlich sei noch auf die unlängst erschienene Arbeit von RONAMI et al.¹³ verwiesen, in der die im System Nb – Al bei Glühtemperaturen oberhalb von 1000 °C auftretenden Phasen zu Nb_3Al , Nb_2Al und NbAl_3 bestimmt wurden.

Der Fraunhofer-Gesellschaft sei für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Untersuchung bestens gedankt.

¹³ G. N. RONAMI, S. M. KUSNEZOVA, YA. N. KUNAKOV u. N. S. VOROBÉVA, Vestnik Moskovskoy Universiteta, Moskva, Fizika i Astronomiya, Nr. 6, 101 [1968].