

- ¹⁵ M. BRUUN, W. WETTLING, and N. I. MEYER, Phys. Letters **31 A**, 31 [1970].
- ¹⁶ D. L. SPEARS, Phys. Rev. **B 2**, 1931 [1970].
- ¹⁷ A. MOORE, J. Appl. Phys. **38**, 2327 [1967].
- ¹⁸ R. K. L. GAY and H. L. HARTNAGEL, Brit. J. Phys. **D 2**, 1589 [1969].
- ¹⁹ W. WÖNNEBERGER, Phys. Stat. Sol. **40**, 127 [1970].
- ²⁰ W. WÖNNEBERGER, H. G. REIK, and A. KNOLL, Phys. Letters **30 A**, 46 [1969].
- ²¹ P. K. TIEN, Phys. Rev. **171**, 970 [1968].
- ²² W. H. HAYDL, K. HARKER, and C. F. QUATE, J. Appl. Phys. **38**, 4295 [1967] and W. H. HAYDL (private communication).
- ²³ W. WÖNNEBERGER and M. SCHULZ, Z. Naturforsch. **26 a**, 1005 [1971].
- ²⁴ P. N. BUTCHER and N. R. OGG, Brit. J. Phys. **C 3**, 706 [1970].
- ²⁵ D. L. SPEARS and R. BRAY, Appl. Phys. Letters **13**, 268 [1968].
- ²⁶ E. G. S. PAIGE and H. D. REES, Phys. Rev. Letters **16**, 444 [1966].
- ²⁷ J. ZUCKER and S. ZEMON, Appl. Phys. Letters **9**, 398 [1966].
- ²⁸ W. WETTLING and M. BRUUN, Phys. Stat. Sol. **34**, 221 [1969].

Diffusionsuntersuchungen im System Palladium–Vanadium mit Hilfe der Mikrosonde

PETER LAMPARTER, TRAUDL KRABICHLER und SIEGFRIED STEEB

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

(Z. Naturforsch. **27 a**, 960–965 [1972]; eingegangen am 25. März 1972)

Diffusion in the System Pd–V Investigated by Means of an Electron Microprobe

Diffusion processes (600 to 1300 °C) were investigated by means of quantitative electron-probe-microanalysis. The composition of the diffusion zone corresponds quite well with the phase diagram. The following phases were observed: Pd-solid solubility, Pd₃V, Pd₂V, and V-solid solubility. Below 900 °C the growth of the diffusion zone is retarded; above 900 °C the layer grows according to $d = k \cdot \sqrt{t}$. For all phases observed, according to Matano's method the coefficients of the interdiffusion were determined. The temperature dependency of these coefficients as well as that of the k -values follows an Arrhenius law. Thus the activation energies of the layer growth and of the interdiffusion were obtained. The determination of the intrinsic diffusion coefficients by the observation of the Kirkendall-effect is discussed.

In früheren Arbeiten wurde über Diffusionsuntersuchungen an den Systemen Pd–Ta¹, Nb–Pd² und Pd–Ti³ berichtet.

Das Ziel dieser Arbeiten ist einerseits, eine Reihe von Diffusionspaarungen zu untersuchen, bei denen der eine Partner – das kubisch flächenzentrierte Pd – immer derselbe ist, um dadurch aus den gewonnenen Daten Aufschlüsse über den Diffusionsmechanismus solcher Paarungen zu erhalten; andererseits ergab sich die Wahl des zweiten Partners aus dem Interesse, das der Entwicklung von Schutzschichten auf Sondermetallen entgegengebracht wird.

Die Reihe der Palladium-Sondermetall-Paarungen wurde inzwischen durch Untersuchungen an den Systemen Pd–V³ und Pd–Mo⁴ ergänzt. Im folgenden soll über die Diffusionsvorgänge im System Pd–V berichtet werden.

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

I. Quantitative Mikroanalyse

Bezüglich der Auswertung der Messungen mit den Methoden der quantitativen Mikroanalyse sei auf eine frühere Arbeit¹ verwiesen. Danach gilt für das Intensitätsverhältnis $I_{(\text{Probe})}^A / I_{(\text{Standard})}^A$

$$(I/I_0)^A = C_G^A F_1^A F_2^A F_3^A \quad (1)$$

wobei C_G^A der Gewichtsbruchteil des Elementes A und F_1^A , F_2^A , F_3^A die Atomnummer-, Absorptions- und Fluoreszenzkorrektur bedeuten (vgl. ¹). Nach Gl. (1) wurden die zu erwartenden Intensitätsverhältnisse $(I/I_0)^A$ für verschiedene C_G^A -Werte berechnet, wobei sich die durchgezogenen Linien in Abb. 1 als theoretische Eichkurven ergaben.

Zur Überprüfung der Korrekturen und damit der theoretischen Eichkurven wurden als Eichstandards Legierungen im Lichtbogenofen erschmolzen und danach homogen geüht.

Die an diesen Eichstandards erhaltenen Meßwerte sind als Meßpunkte in Abb. 1 eingezeichnet und er-



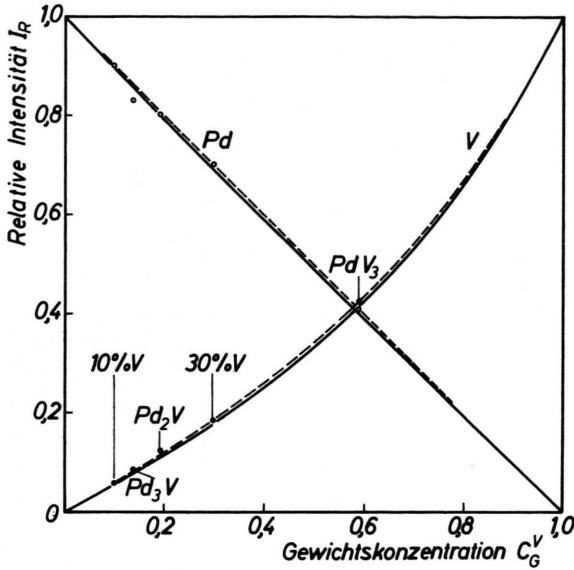


Abb. 1. Gemessene (gestrichelt) bzw. berechnete (durchgezogen) relative Intensität (I/I_0) über der Gewichtskonzentration des Vanadiums (C_G^V). Bei allen Messungen: Beschleunigungsspannung 25 kV; Abnahmewinkel 20° ; Pd: L_α -Linie; V: K_α -Linie.

gaben die gestrichelten Linien als experimentelle Eichkurven. Die Meßpunkte sind markiert mit Bruttoformeln, welche lediglich zur Angabe der chemischen Zusammensetzung eingetragen wurden und zunächst nicht die Existenz entsprechender intermetallischer Verbindungen andeuten sollen. Wie ersichtlich, weichen die experimentellen Kurven maximal um 1% von den durch die Korrekturrechnung bestimmten Eichkurven ab, d. h. die Korrekturrechnungen sind trotz des großen Unterschiedes in den Ordnungszahlen der beiden Komponenten sehr genau.

II. Versuchsdurchführung

Zur Probenherstellung wurde Palladium (technisch rein, 99,9%) und Vanadium (Si 0,17%; C 0,05%; O₂ 0,02%; N₂ 0,02%, sowie Spuren von Ti, Ca, Al; Fa. Gesellschaft für Elektrometallurgie) verwendet. Im übrigen sei für die Präparation der Diffusionsproben, die Diffusionsglühungen (Temperaturbereich von 600 bis 1300 °C) und die Untersuchung in der Mikrosonde auf frühere Ausführungen^{1,3} verwiesen. Zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Schweißebene wurden die polierten Vanadiumproben mit einem Wolframdraht (Dicke 6 μ) umwickelt und erst dann mit den Palladiumproben zusammengedrückt.

Zur Ermittlung des konzentrationsabhängigen chemischen Diffusionskoeffizienten nach der Matano-Methode⁵ wurden die Konzentrationsprofile der Diffusionsschichten in Volumenprozenten aufgetragen.

III. Versuchsergebnisse

1. Konzentrationsprofile

Abb. 2 zeigt das Zustandsschaubild⁶ des Systems Pd-V. In dieses wurden für die Mischkristallgebiete die Beziehungen α' (Pd), α'' (Pd), α (Pd) und β (V) eingeführt, die im folgenden verwendet werden.

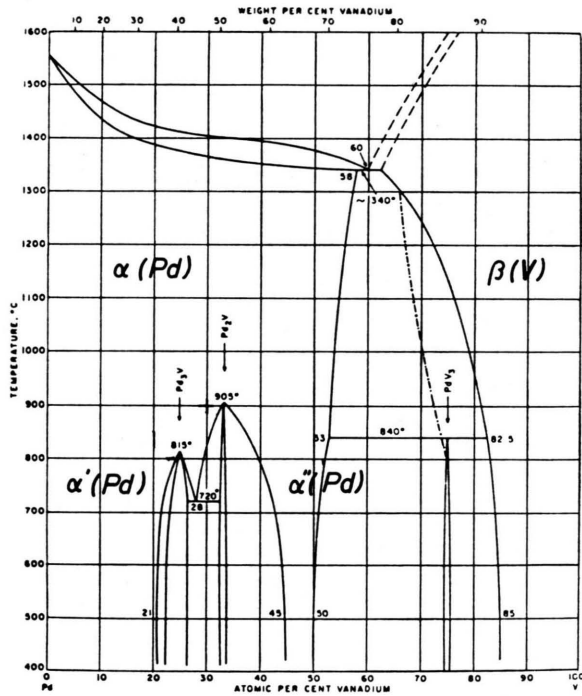


Abb. 2. Zustandsschaubild des Systems Pd-V nach⁶.

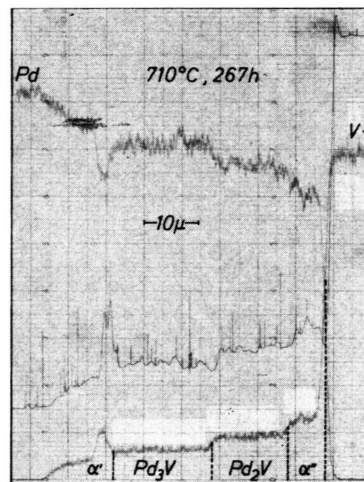


Abb. 3. Verlauf der gemessenen Intensitäten I_{Pd} bzw. I_V über dem Diffusionsweg. Glüh Temperatur 710 °C; Glühdauer 267 h.

In den Abb. 3 (710 °C), 4 (810 °C) und 5 (950 °C) werden Beispiele für die Intensitäts-Wegkurven wiedergegeben, wie man sie mit der Mikrosonde erhält (jeweils Pd-K_α- bzw. V-L_α-Strahlung). Sämtliche Intensitätsprofile der Diffusionschichten zeigen im allgemeinen den nach dem Zustandsschaubild zu erwartenden Verlauf. So erscheint in der Diffusionszone die Pd₃V-Phase nur bei Glühung unter 800 °C (Abb. 3) und die Pd₂V-Phase nur bei Glühung bis 900 °C (Abb. 3 u. 4). Ferner wird im Bereich bis 900 °C die α(Pd)-Phase in zwei Zwischenschichten α' und α'' gebildet. Die PdV₃-Phase trat in der Diffusionszone nicht auf.

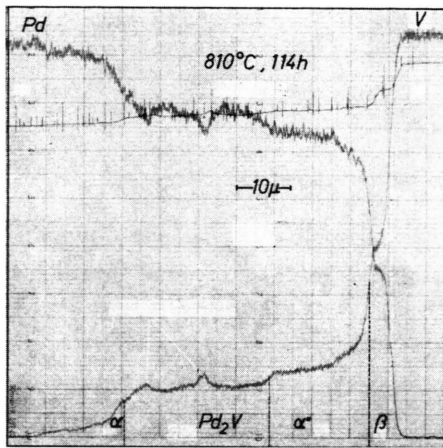


Abb. 4. Verlauf der gemessenen Intensitäten I_{Pd} bzw. I_V über dem Diffusionsweg. Glühtemperatur 810 °C; Glühdauer 114 h.

Bei Glühung über 900 °C erscheinen nur die beiden Mischphasen α(Pd) und β(V) (Abb. 5).

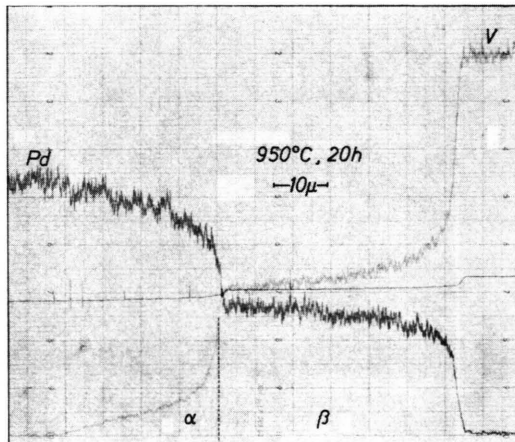


Abb. 5. Verlauf der gemessenen Intensitäten I_{Pd} bzw. I_V über dem Diffusionsweg. Glühtemperatur 950 °C; Glühdauer 20 h.

Die Löslichkeitsgrenze der β(V)-Phase für Pd bei der Diffusion ergibt sich nach den vorliegenden Messungen so, wie in Abb. 2 strichpunktiert eingezeichnet.

Unter 900 °C ist in den Intensitätsprofilen auf der Pd-Seite ein nochmaliger ungewöhnlicher Anstieg der V-Konzentration zu erkennen, der unter 800 °C am Rand der Pd₃V-Phase (Abb. 3) und über 800 °C am Rand der Pd₂V-Phase (Abb. 4) liegt.

Diese Konzentrationsspitzen nehmen einen Bereich von wenigen μ ein; die Vanadiumkonzentration an ihrer Stelle erreicht zum Teil Werte von 45 bis 70 Atomprozent(!). Diese Vanadium-reichen Stellen werden durch wiederholtes Glühen während des Wachstums der Pd₃V- bzw. Pd₂V-Schichten in diese eingelagert. Innerhalb dieser Zonen diffundieren sie dann auseinander, während sie sich beim erneuten Abkühlen am Rande dieser Phasen wieder bilden.

2. Wachstum der Diffusionsschichten

Bei der Untersuchung der Gültigkeit des Gesetzes: $d_i = k_i \sqrt{t}$ für alle Phasen i (d_i = Dicke der Diffusionszone der betreffenden Phase, k_i = Wachstumskonstante, t = Glühzeit) erwies sich, daß das Wachstum der gesamten Diffusionsschicht unter 900 °C nicht dem \sqrt{t} -Gesetz folgt, sondern durch ein Gesetz der Form:

$$d \sim t^n \quad \text{mit } n \approx 0,4$$

beschrieben werden kann (dabei wurde der α'-Mischkristall nicht mit berücksichtigt, da dessen Ausbildung in allen Fällen sehr unregelmäßig erfolgte).

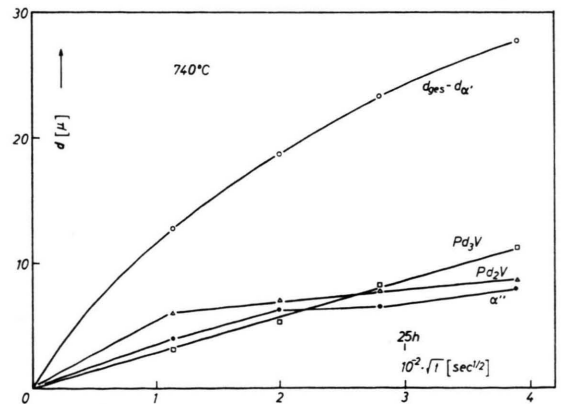


Abb. 6. Dicke der Schichten in der Diffusionszone über \sqrt{t} bei 740 °C.

Abbildung 6 zeigt das Schichtdickenwachstum der einzelnen Phasen in einer Probe, die bei 740 °C gegläht worden war. Als einzige Schicht wächst die Pd₃V-Phase von Anfang an mit \sqrt{t} , während die Pd₂V-Phase und der Mischkristall α'' anfangs schneller und dann langsamer weiterwachsen, indem sie annähernd in ein \sqrt{t} -Gesetz einmünden. Als Ursache für diese Behinderung werden die negativen Konzentrationsgradienten angesehen, die sich an der Vanadium-seitigen Flanke der weiter oben besprochenen Vanadium-reichen Gebiete (vgl. Abb. 3 und 4) befinden.

Abbildung 7 zeigt das Wachstum der beiden Löslichkeitsgebiete α (Pd) und β (V) bei 950 °C. Da in diesem Temperaturbereich die oben erwähnte Behinderung nicht auftritt, wachsen beide Schichten mit \sqrt{t} .

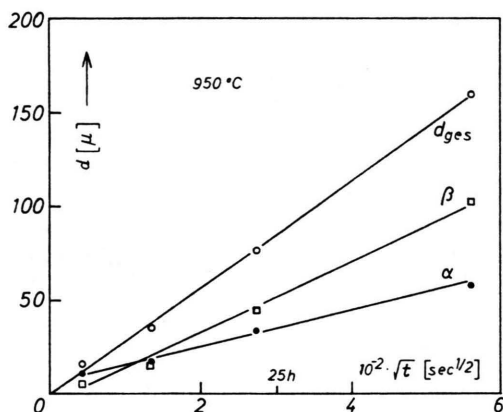


Abb. 7. System Pd-V: Dicke der Schichten in der Diffusionszone über \sqrt{t} bei 950 °C.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Wachstumskonstanten k_i . Bezüglich der β -Phase ist zu bemer-

Tab. 1. System Pd-V: Wachstumskonstanten der Phasen in $(\mu/\text{sec}^{1/2}) \cdot 10^{-3}$.

T [°C]	Pd ₃ V	Pd ₂ V	α''	α	β	Ges.- schicht ohne α'
608	7,77	8,15	—	—	—	19,7
634	9,96	9,3	—	—	—	25,4
664	13,4	9,1	—	—	—	27,2
710	21,3	15,0	—	—	—	44,0
740	29,6	22,0	—	—	—	70,0
810	47,0	47,0	25,4	—	—	92,3
850	—	38,2	24,8	—	29,1	102,0
900	—	60,5	34,2	—	36,4	130,0
950	—	—	—	100,0	178,0	—
1200	—	—	—	360,0	625,0	—
1300	—	—	—	716,0	1130,0	—

ken, daß diese bei Temperaturen unterhalb 810 °C kaum in Erscheinung tritt, daß dagegen ihr Anteil an der Gesamtschicht oberhalb 850 °C dem der anderen Teilschichten vergleichbar ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumskonstanten läßt sich durch ein Arrhenius-Gesetz beschreiben:

$$k_i^2 = k_{i0}^2 \cdot \exp(-\bar{Q}_i/RT). \quad (2)$$

Die Auftragung von $\log k_i^2$ gegen $1/T$ ergab für jede Phase i eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie des Schichtdickenwachstums \bar{Q}_i ermittelt wurde (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. System Pd-V: Aktivierungsenergie \bar{Q} des Schichtwachstums.

Phase	\bar{Q} [kcal/Mol]
Pd ₃ V	35,2
Pd ₂ V	33,3
Gesamtschicht unter 900 °C	27,9
α	58,8
β	58,3

Die schon bei früher untersuchten Systemen^{1,2} bestätigte Übereinstimmung der Aktivierungsenergien für das Schichtwachstum mit den aus den chemischen Diffusionskoeffizienten gewonnenen Aktivierungsenergien zeigt sich auch in diesem System (vgl. Tab. 2 und 3).

3. Chemische Diffusionskoeffizienten

Die Werte der chemischen Diffusionskoeffizienten wurden für sämtliche auftretenden Phasen nach der Matano-Methode durch Mittelwertbildung aus je zehn Konzentrationsprofilen berechnet. Für die Löslichkeitsbereiche α (Pd) und β (V) konnte über 900 °C die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bestimmt werden (vgl. Abb. 8). Ihr ist zu entnehmen, daß der Diffusionskoeffizient mit steigender V-Konzentration abnimmt. Dabei tritt in der α -Phase bei etwa 20 At-% V ein Maximum auf. Dieses Verhalten zeigt sich auch im Temperaturbereich unter 900 °C. So ist bei 664 °C der Wert des chemischen Diffusionskoeffizienten für die Pd₃V-Phase $11,1 \cdot 10^{-12}$ cm²/sec, für die Pd₂V-Phase $16,2 \cdot 10^{-12}$ cm²/sec und für die α'' -Phase $1,7 \cdot 10^{-12}$ cm²/sec.

In den Abbn. 9, 10 und 11 werden die Werte der chemischen Diffusionskoeffizienten für diese Phasen in einer Arrhenius-Darstellung ($\log D$ über $1/T$)

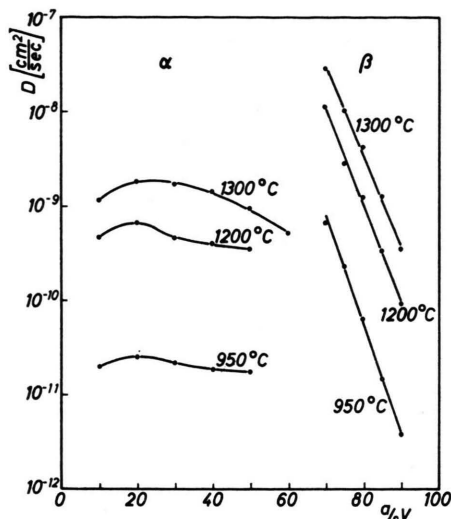


Abb. 8. $\lg D$ gegen die Vanadiumkonzentration.

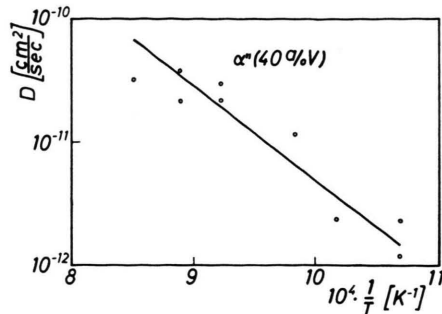


Abb. 11. $\lg D$ gegen $1/T$ für den α' -Mischkristall bei 40 At.-% V.

wiedergegeben. Dabei zeigt sich die Gültigkeit der Beziehung:

$$D = D_0 \exp(Q/RT), \quad (3)$$

D_0 = Frequenzfaktor, Q = Aktivierungsenergie der chemischen Diffusion.

Außerdem wurden in die Abbn. 9 bzw. 10 die Werte für die $\alpha(\text{Pd})$ -Phase bei der Konzentration der Pd_3V - bzw. der Pd_2V -Phase eingetragen. Daraus ist zu entnehmen, daß die Aktivierungsenergie der Diffusion in den intermetallischen Verbindungen Pd_3V und Pd_2V kleiner ist, als die Aktivierungsenergie der Diffusion im α -Mischkristall bei den entsprechenden Konzentrationen.

Auch für die $\alpha(\text{Pd})$ - und $\beta(\text{V})$ -Phase erwies sich im gesamten Konzentrationsbereich die Gültigkeit eines Arrhenius-Gesetzes für die Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten³.

Tabelle 3 gibt einen Überblick über die für das System Pd–V ermittelten D_0 - und Q -Werte.

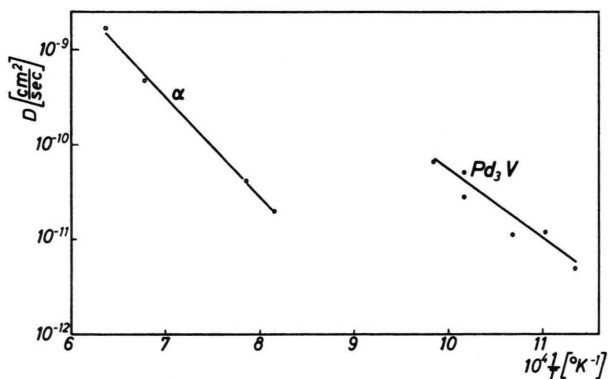


Abb. 9. $\lg D$ gegen $1/T$ für Pd_3V bzw. den α -Mischkristall bei 25 At.-% V.

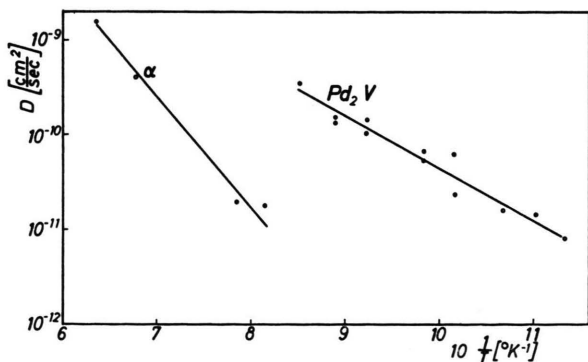


Abb. 10. $\lg D$ gegen $1/T$ für Pd_2V bzw. den α -Mischkristall bei 33,3 At.-% V.

Tab. 3. System Pd–V: D_0 -Werte und Aktivierungsenergie Q der chemischen Diffusion.

	D_0 [cm^2/sec]	Q [kcal/Mol]
Pd_3V	$5,37 \cdot 10^{-4}$	32,0
Pd_2V	$0,162 \cdot 10^{-4}$	25,4
α'	$2,75 \cdot 10^{-4}$	35,4
At.-% V		α - bzw. β -Phase
10	$37,2 \cdot 10^{-3}$	46,3
20	$7,94 \cdot 10^{-3}$	47,5
25	$9,55 \cdot 10^{-3}$	48,7
30	$10,5 \cdot 10^{-3}$	48,9
33,3	$46,8 \cdot 10^{-3}$	53,8
40	$22,4 \cdot 10^{-3}$	51,8
70	$1,91 \cdot 10^{-3}$	34,7
75	$1,51 \cdot 10^{-3}$	38,4
80	$14,1 \cdot 10^{-3}$	47,2
85	$14,8 \cdot 10^{-3}$	50,8

Dieser Tabelle ist zu entnehmen, daß die Aktivierungsenergie in den beiden Mischphasen α (Pd) und β (V) mit steigender Vanadiumkonzentration zunimmt.

4. Partielle Diffusionskoeffizienten

Für die Temperaturen 710 °C, 810 °C und 950 °C wurde die Wanderung der ursprünglichen Schweißebene während der Diffusion mit Hilfe von Wolframdrähten als Marker gemessen. Diese Messung erfolgte zum einen gegenüber den Probenenden, zum anderen gegenüber der Matano-Ebene anhand von Konzentrationsprofilen der Diffusionschicht, die längs einer Spur aufgenommen worden waren, in der sich ein Wolframdraht befand. Eine meßbare Verschiebung des Markers gegenüber den Probenenden fand nicht statt. Daraus folgt nach den Darken'schen Gleichungen⁷, daß die partiellen Diffusionskoeffizienten von Pd und V in diesem System untereinander gleich und damit gleich dem chemischen Diffusionskoeffizienten sind.

Andererseits wurde gegenüber der Matano-Ebene in einigen Fällen eine Verschiebung von wenigen μ zur Pd-Seite hin beobachtet. Diese war jedoch so gering und unregelmäßig, daß sie nicht quantitativ ausgewertet wurde. Dazu ist zu bemerken, daß nach⁷ die Wanderungsgeschwindigkeit der Marker vom Konzentrationsgradienten dc/dx längs derjenigen Phase abhängt, in der sich die Marker befinden.

So liegt z. B. in diesem System die ursprüngliche Schweißebene mit den Wolframdrähten nach einer

Diffusionsglühung bei 710 °C in der Pd₂V-Phase, deren Konzentrationsgradient nach einer Glühdauer von 270 Stunden den sehr kleinen Wert von $1,8 \text{ cm}^{-1}$ hat. Die Wolframdrähte hatten von der Matano-Ebene einen Abstand in Richtung zur Pd-Seite, der ungefähr 6μ betrug. Nach⁷ wurde nun die Differenz der partiellen Diffusionskoeffizienten ΔD bestimmt. Es ergab sich:

$$\Delta D = D_{\text{Pd}} - D_{\text{V}} = 17 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Die Größe des chemischen Diffusionskoeffizienten beträgt in diesem Fall:

$$D = 44 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Es ergibt sich also, daß selbst bei einer Differenz der partiellen Diffusionskoeffizienten, die 50% des Wertes des chemischen Diffusionskoeffizienten beträgt, nach einer Glühdauer von 270 Stunden eine Verschiebung der Marker um nur wenige μ stattfindet.

Diese Verschiebung fällt bei einem Markerdurchmesser von einigen μ unter die Meßgrenze. Daraus folgt, daß die Methode der Ermittlung der partiellen Diffusionskoeffizienten aus der Beobachtung der Markerverschiebung zu sehr ungenauen Ergebnissen führen kann, wenn die Diffusionszone bei einem mehrphasigen System aus Schichten mit sehr geringem Konzentrationsgradienten besteht.

Der Fraunhofer-Gesellschaft sei für die Förderung dieser Arbeiten gedankt.

¹ A. BRUNSCH u. S. STEEB, Z. Naturforsch. **26 a**, 274 [1971].

² A. BRUNSCH u. S. STEEB, Z. Metallkde. **62**, 247 [1971].

³ P. LAMPARTER, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1971.

⁴ W. ZAISS, Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1971. — W. ZAISS, S. STEEB u. T. KRABICHLER, Z. Metallkde. **63**, 180 [1972].

⁵ W. SEITH, Diffusion in Metallen, Springer-Verlag, Berlin 1955.

⁶ R. P. ELLIOTT, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York 1965.

⁷ L. S. DARKEN, Trans. AIME **175**, 184 [1948]; **180**, 430 [1949].