

Die Diffusion von Silizium in Nb₅Si₃*

Von

E. Fitzer und F. K. Schmidt

Aus dem Institut für Chemische Technik der Universität Karlsruhe,
D-75 Karlsruhe, Kaiserstr. 12

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 29. März 1971)

The Diffusion of Silicon in Nb₅Si₃

The kinetics of the reaction of NbSi₂ with Nb metal to form Nb₅Si₃ have been determined in the temperature range 700 to 1700° C. Growth of the Nb₅Si₃ layer depends on the diffusion of silicon through Nb₅Si₃. The homogeneity range of Nb₅Si₃ is found to be 1.5% from the concentration gradient, and the potential diffusion coefficient of silicon, derived from the layer growth coefficients, to be

$$D_{\text{Si}}^{\text{Nb}_5\text{Si}_3} = 0.51 \cdot 10^{-2} \exp(-48/RT) \text{ [cm}^2\text{/sec]}$$

The effect of the experimental arrangement on the absolute values of the layer growth constant is explained by derivations of the actual phase boundary concentrations from the equilibrium concentrations in dependence on the countercurrent diffusion flow.

Die Kinetik der Reaktion von NbSi₂ mit Nb-Metall zu Nb₅Si₃ wird im Temperaturbereich von 700—1700° C bestimmt. Das Wachstum der Nb₅Si₃-Schicht wird von der Silicium-Diffusion durch Nb₅Si₃ kontrolliert. Der Homogenitätsbereich von Nb₅Si₃ wird aus dem Konzentrationsgefälle zu 1,5 Atomprozent gefunden und der partielle Diffusionskoeffizient von Silicium aus den Schichtwachstumskoeffizienten zu

$$D_{\text{Si}}^{\text{Nb}_5\text{Si}_3} = 0,51 \cdot 10^{-2} \exp(-48/RT) \text{ [cm}^2\text{/sec]}$$

Der Einfluß der experimentellen Anordnung auf die Absolutwerte der Schichtwachstumskonstante wird durch Abweichungen der tatsächlichen Phasengrenzkonzentrationen von den Gleichgewichtskonzentrationen in Abhängigkeit vom gegenläufigen Diffusionsstrom erklärt.

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

Einleitung

Das Problem der Silicid-Schutzschichten auf den oxydationsempfindlichen, hochschmelzenden Metallen Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram war in den letzten 20 Jahren Gegenstand vieler Untersuchungen (z. B. *Huminik*¹, *Bartlett*², *Fitzer*³). Voraussetzung für die Wirksamkeit solcher Schutzschichten gegen Oxydation bei Temperaturen über

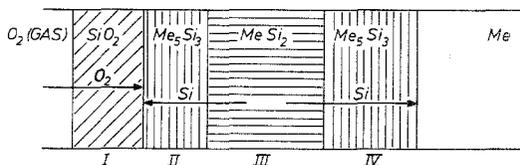


Abb. 1. Schematische Darstellung der Transportvorgänge

$1000^\circ C$ ist die Ausbildung einer den Sauerstofftransport kontrollierenden Oxiddeckschicht. Im Bereich der Oxydationsbeständigkeit der Disilicide der hochschmelzenden Metalle handelt es sich überwiegend um selektive Oxydation des Siliciums. In Abb. 1 sind die gleichzeitig ablaufenden Transportvorgänge in den einzelnen Phasen, die die Reaktionsgeschwindigkeit beim Verbrauch der Schutzschichten mitbestimmen, durch Pfeile angedeutet.

Die diffusionskontrollierte Nachlieferung des Siliciums durch die bei selektiver Oxydation an der Phasengrenze zum SiO_2 gebildete Me_5Si_3 -Phase (II) muß dann notwendigerweise schneller sein als der ebenfalls diffusionskontrollierte Sauerstofftransport durch die SiO_2 -Glasschicht (I). Eine schnelle Diffusion in der Me_5Si_3 -Phase bedingt allerdings auch, daß der größte Teil des Siliciums der $MeSi_2$ -Schutzschicht (III) infolge Abwanderung durch die Me_5Si_3 -Phase (IV) für die Ausbildung der oxydationshemmenden SiO_2 -Glasschicht (V) verlorengeht. Der Kenntnis der Siliciumdiffusion durch die Nb_5Si_3 -Phase kommt daher größte Bedeutung für die Zunderbeständigkeit von $NbSi_2/Me$ - und $MeSi_2/Nb$ -Systemen zu. Angaben über Diffusionskoeffizienten von Silicium in Nb_5Si_3 liegen bisher von *Arzhanyy*⁴ vor. Schichtwachstumskoeffizienten sind von *Bartlett*⁵ veröffentlicht worden.

¹ *J. Huminik*, High Temperature Inorganic Coatings. New York: Reinhold. 1963.

² *R. W. Bartlett*, *J. W. McCamont* und *P. R. Gage*, J. Amer. Ceram. Soc. **48**, 11 (1965).

³ *E. Fitzer*, Planseeberichte, Band 17, Nr. 1, April 1969.

⁴ *P. M. Arzhanyy*, *R. M. Volkova* und *D. V. Prokoshkin*, Met. Metallov. Fiz. Khim, Nr. 11, 78—82 (1962).

⁵ *R. W. Bartlett*, Trans. Met. Soc. AIME **236**, 1230 (1966).

In der vorliegenden Arbeit sind die Schichtwachstumskoeffizienten und deren Temperaturabhängigkeit in Diffusionsversuchen mit dem Paar NbSi_2/Nb bestimmt und mit Hilfe mikroanalytischer Bestimmung des Konzentrationsprofils in der Nb_5Si_3 -Schicht und zusätzlicher Markierungsversuche aus den Schichtwachstumskonstanten die Diffusionskoeffizienten abgeleitet worden.

Experimenteller Teil

Als Probenmaterial dienten zylindrische Scheiben aus Reinmetallen* theoretischer Dichte. Die als Siliciumspenderphase benötigten NbSi_2 -Schichten sind durch Silicierung nach dem Einpackverfahren („pack cementation“) zwischen 900 und 1000° C mit AlF_3 als Aktivator aufgebracht worden. Die NbSi_2 -Schichten waren homogen, riß- und porenfrei, festhaftend sowie ohne eine erkennbare Zwischenschicht niederer Silicide und ohne freies Silicium an der Oberfläche.

Für die Diffusionsglühungen wurden zwei verschiedene Versuchstechniken angewendet:

1. Diffusionsglühungen der silicierten Nb-Proben im Bereich von 700 bis 1700° C im Rohrofen unter Schutzgas.

2. Heißpreßverschweißung der silicierten Niobproben mit Molybdän- und Niobmetallplättchen gleicher Geometrie und Diffusionsglühung unter mechanischem Druck bei Temperaturen zwischen 1400 und 1700° C. Das Heißpressen wurde in einer Graphitmatrize unter Induktionserhitzung durchgeführt. Der Druck betrug bei 1450° C 550—600 Atü, bei 1700° C 200—250 Atü, um eine Deformation des Probenmaterials zu verhindern.

Das experimentell beobachtete Wachstum der Nb_5Si_3 -Schichten senkrecht zu den ebenen Grenzflächen wird hinsichtlich Schichtwachstumskoeffizienten ausgewertet. Markierungsversuche und mikroanalytische Konzentrationsbestimmungen ermöglichen die Berechnung des partiellen Diffusionskoeffizienten für Silicium in Nb_5Si_3 .

Ergebnisse der Glühversuche im Rohrofen

Die Querschliffaufnahmen der bei Normaldruck unter strömendem Inertgas geglühten Proben zeigten in fast allen Fällen ein dreiphasiges Schichtsystem. Die Phasenfolge ist in Abb. 2 schematisch dargestellt und in Abb. 3 in einer typischen photographischen Querschliffaufnahme deutlich zu erkennen.

Die äußere Nb_5Si_3 -Schicht — entstanden durch Siliciumverdampfung — war in vielen Fällen porös und von unregelmäßiger Dicke, während die innere Nb_5Si_3 -Schicht, die durch Silicierung des Niobgrundmaterials gebildet wird, weitgehend riß- und porenfrei war. Zur quantitativen Auswertung wurden nur die porenfreien Zonen der inneren Nb_5Si_3 -Schicht herangezogen. Bei langen Versuchszeiten und bei hohen Tempe-

* Die Autoren danken der Metallwerk Plansee AG für die kostenlose Überlassung der Metalle.

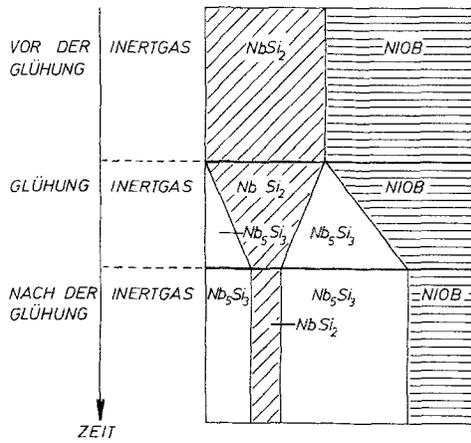


Abb. 2. Schematische Darstellung der Diffusionsverhältnisse bei $NbSi_2/Nb$ -Proben

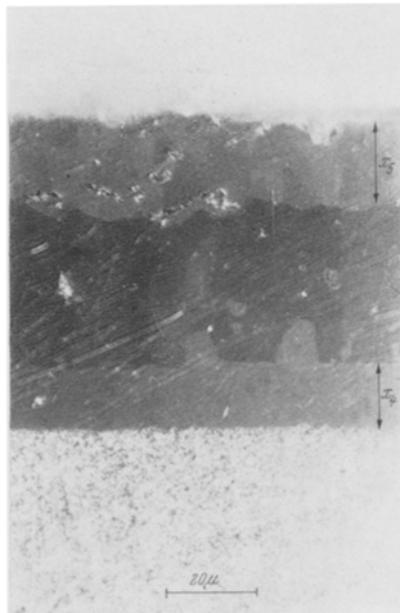


Abb. 3. Lichtmikroskopische Aufnahme einer getemperten $NbSi_2/Nb$ -Probe. Temperatur: $1510^\circ C$; Temperzeit: $3\frac{1}{2}$ Stdn.

raturen zeigte sich auch bei der inneren Nb_5Si_3 -Schicht Porenbildung, die sich als Störung des Schichtwachstums auswirkte und eine Folgeerscheinung des Kirkendall-Effektes, d. h. asymmetrische Diffusion bei

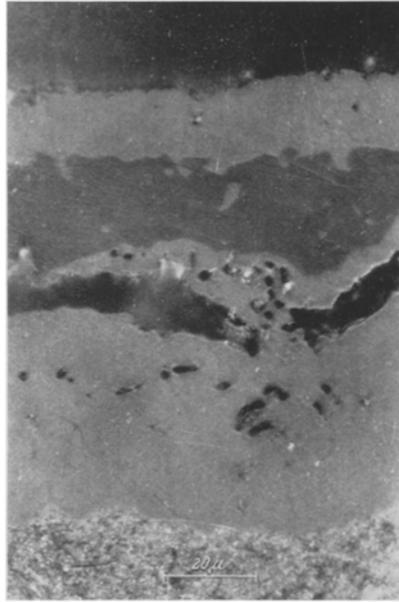


Abb. 4. Lichtmikroskopische Aufnahme einer getemperten NbSi_2/Nb -Probe mit Porenbildung (Temperatur 1510°C , 5 Stdn.)

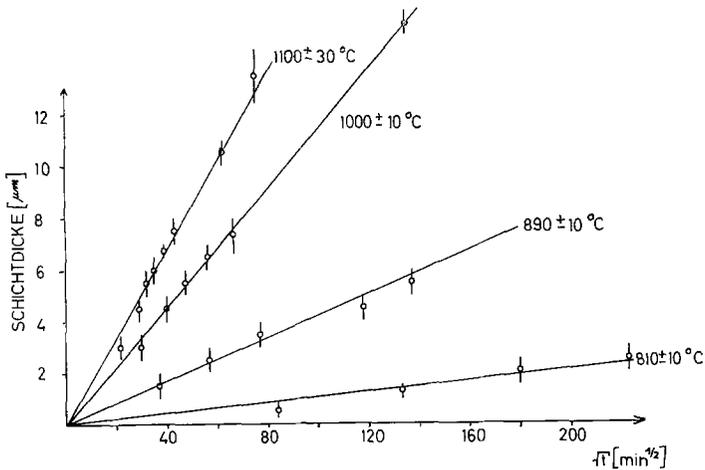


Abb. 5. Nb_5Si_3 -Schichtwachstum im Temperaturbereich 800 bis 1100°C

zu langsamer Fehlstellenausheilung, ist. In Abb. 4 erkennt man die starke Porenbildung in der inneren Nb_5Si_3 -Zone.

In den Abb. 5 und 6 sind die Schichtdicken der inneren Nb_5Si_3 -Schichten unter Berücksichtigung der maximalen Fehlerbreite für einige Temperaturen gegen einen parabolischen Zeitmaßstab aufgetragen. Die Übereinstimmung mit dem parabolischen Wachstumsgesetz $x = k \cdot t^{1/2}$,

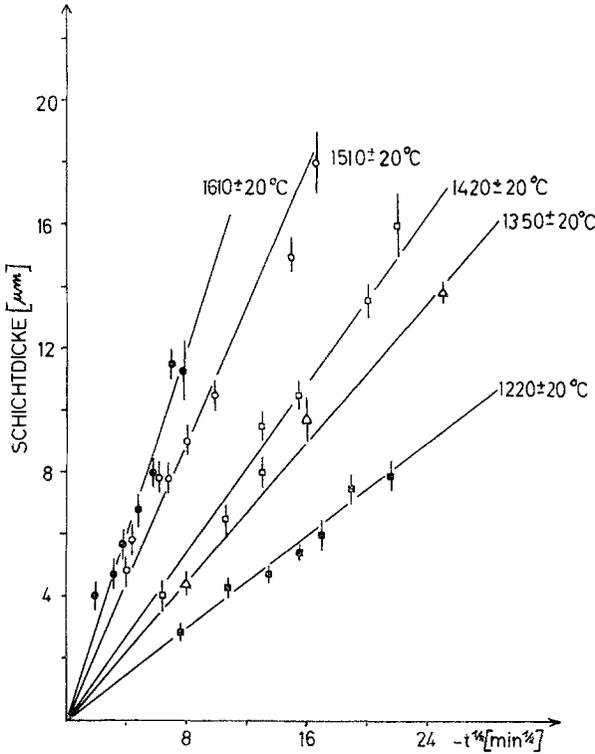


Abb. 6. Nb_5Si_3 -Schichtwachstum im Temperaturbereich 1200—1600° C

wobei $x = Nb_5Si_3$ -Schichtdicke, $k =$ Schichtwachstumskoeffizient und $t =$ Zeit bedeuten, kann als recht gut bezeichnet werden.

Die Temperaturabhängigkeit des Schichtwachstumskoeffizienten ist in dem *Arrhenius*diagramm in Abb. 7 dargestellt. Die Ergebnisse von *Bartlett*⁵, der eine ähnliche Versuchsanordnung verwendet hat, sind in diese Darstellung mitaufgenommen. Aus der Steigung der *Arrhenius*-Geraden und dem Ordinatenabschnitt sind der Frequenzfaktor und die Aktivierungsenergie des Schichtwachstumskoeffizienten bestimmt worden.

Der Schichtwachstumskoeffizient ergibt sich in der *Arrhenius*-Form zu

$$k_{Nb_5Si_3} = 1,1 \cdot 10^3 \exp(-24/RT) [\mu \cdot \text{min}^{-1/2}]$$

Während die Ergebnisse von *Bartlett*⁵ bezüglich der Aktivierungsenergie eine gute Übereinstimmung zeigen, weicht der Frequenzfaktor beträchtlich ab und erreicht bei *Bartlett* den Wert für die Siliciumdiffusion in Mo_5Si_3 ⁶.

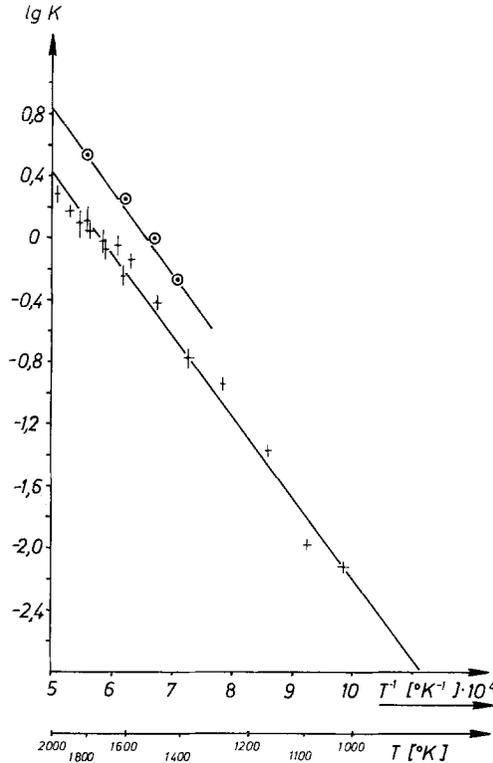


Abb. 7. Arrheniusdiagramm des Nb_5Si_3 -Schichtwachstums. k = Schichtwachstumskonstante [$\mu \cdot \text{min}^{-1/2}$], \odot Meßwerte nach *Bartlett*, $K^{\text{Nb}_5\text{Si}_3} = 3,3 \cdot 10^8 \exp[-29/RT]$; \dagger eigene Werte. $K^{\text{Nb}_5\text{Si}_3} = 1,1 \cdot 10^8 \exp[-24/RT]$

Ergebnisse der Heißpreßversuche

Bei den Heißpreßversuchen wurde an der gleichen Probe simultan die eine Seite der silicierten Niob-Probe mit Niob, die andere mit Molybdän verschweißt. Nach der Glühung wird das in Bild 8 schematisch dargestellte Schichtsystem gefunden. Die schichtbildenden Transportvorgänge sind durch Pfeile angedeutet.

Die Untersuchung der Querschliffaufnahmen zeigte, daß auch hier das Schichtwachstum der verschiedenen Nb_5Si_3 -Schichten einem para-

⁶ E. Fitzer und K. Matthias, 6. Planseeseminar 1968, Reutte/Tirol.

bolischen Zeitgesetz folgt. Da die Schweißebene auch nach den verschiedenen Diffusionsglühungen auf den Querschliffen zu erkennen war, konnte aus dem Verhältnis der Nb₅Si₃-Schichtdicken beiderseits der Schweißebene der Anteil der Silicium- und Niob-Diffusion am Schicht-

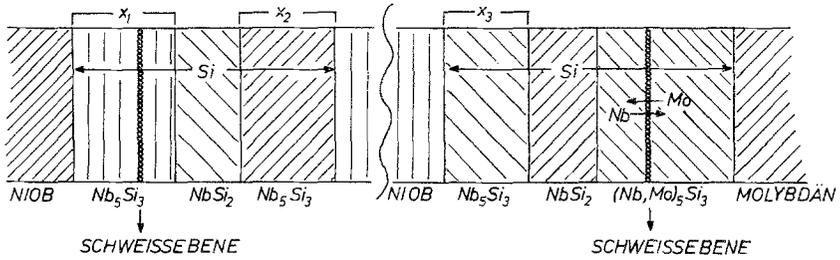


Abb. 8. Schematische Darstellung der Schichtenfolgen

wachstum abgeschätzt werden. Die beiden Schichtanteile sind in Abb. 9 mit 1 a und 1 b gekennzeichnet. Bei Kenntnis des Verhältnisses $Q = 1 a/1 b$ kann aus der Stöchiometrie der silicidbildenden Reaktionen der Anteil

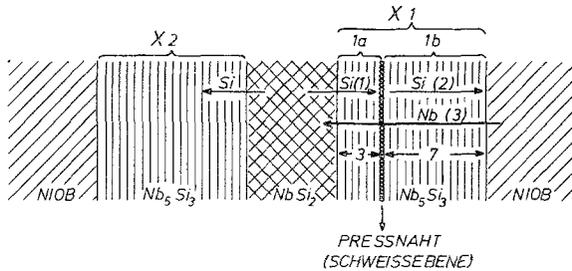
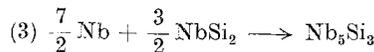
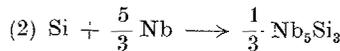
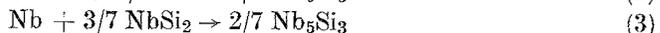
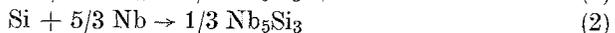


Abb. 9. Schema der Transportvorgänge bei der Nb₅Si₃-Bildung.



des Si- und des Nb-Transportes an dem Schichtwachstum berechnet werden.



Dabei tragen die Reaktionen (1) und (3) zum Wachstum des mit 1 *a* bezeichneten, die Reaktion (2) zum Wachstum des mit 1 *b* bezeichneten Nb₅Si₃-Schichtanteils bei.

Es ist bereits aus den Reaktionsgleichungen zu erkennen, daß sich die Schichtdicken von *x*_{1*a*} und *x*_{1*b*} genau dann wie 3 : 7 verhalten, wenn die Niob-Diffusion nicht meßbar zum Nb₅Si₃-Schichtwachstum beiträgt. Für den Quotienten *Q* aus den Schichtdicken gilt:

$$Q = \frac{x_{1a}}{x_{1b}} = \frac{k_a}{k_b} = \frac{6 D_{\text{Si}} + 12 D_{\text{Nb}}}{14 D_{\text{Si}}}$$

*k*_{*a*, *b*} = Schichtwachstumskoeffizienten.

*D*_{Si(Nb)} = Diffusion von Silicium (Niob) in Nb₅Si₃.

Die aus den Schichtwachstumskonstanten ermittelten *Q*-Werte sind für die verschiedenen Versuchstemperaturen in Tab. 1 aufgeführt.

Tabelle 1. *Q*-Mittelwerte als Funktion der Temperatur

1450° C	<i>Q</i> = 0,40
1500° C	<i>Q</i> = 0,46
1550° C	<i>Q</i> = 0,41
1600° C	<i>Q</i> = 0,45
1650° C	<i>Q</i> = 0,40
1700° C	<i>Q</i> = 0,50
Mittelwert	<i>Q</i> = 0,44 ± 0,03
Theor. Wert	<i>Q</i> = 0,43

Man erkennt, daß die *Q*-Werte keine signifikante Temperaturabhängigkeit zeigen und daß der Mittelwert $\bar{Q} = 0,44 \pm 0,03$ gut mit dem *Q*-Wert übereinstimmt, der für vernachlässigbare Niobdiffusion gilt. Daraus ist zu schließen, daß das Nb₅Si₃-Schichtwachstum bis 1700° C tatsächlich nur von der Siliciumdiffusion in dieser Phase bestimmt wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Schichtwachstumskoeffizienten für die verschiedenen Nb₅Si₃-Schichten *x*₁, *x*₂ und *x*₃ (s. Abb. 8 und 9) ist in einer *Arrhenius*-Darstellung in den Abb. 10a und b wiedergegeben.

Bezüglich der Bewertung dieser Ergebnisse sei darauf hingewiesen, daß die Diffusionsglühungen unter Druck für alle drei Schichten simultan erfolgt sind, also systematische Versuchsfehler (Temperatur, Zeit) sich gleichmäßig auswirken. Es muß sich daher bei den aus den Diagrammen ersichtlichen Streubereichen um signifikante Unterschiede im Schichtwachstum für die verschiedenen Nb₅Si₃-Schichten handeln. In Abb. 10 a zeigt die Schweißstelle eine besonders bei tiefen Temperaturen größere Wachstumsgeschwindigkeit. Dies ist durch ein Siliciumaktivitätsgefälle in der durch Packzementation aufgebrachtten NbSi₂-Schicht zu erklären.

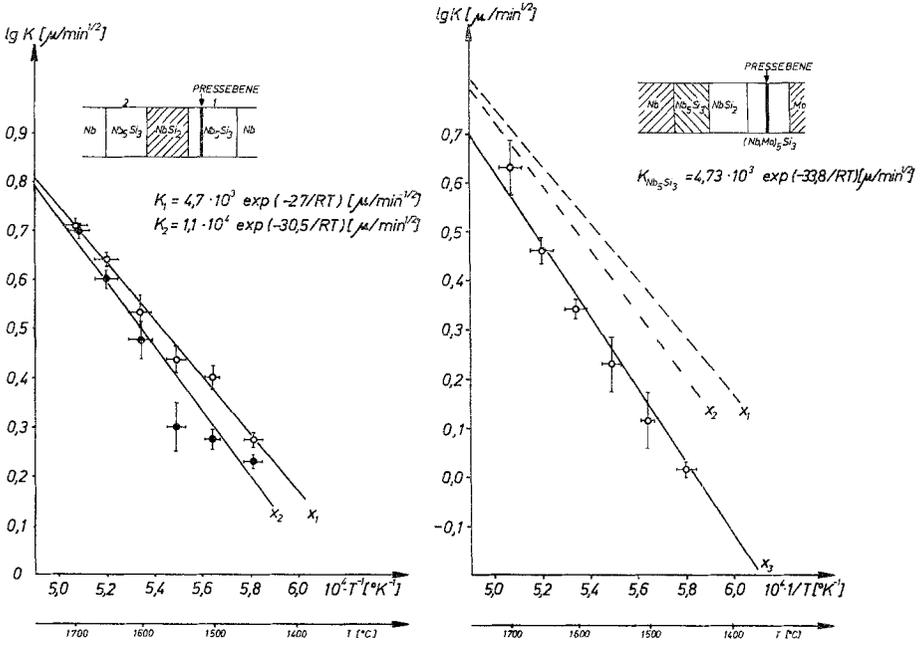


Abb. 10a und b. Arrheniusdiagramm für das Wachstum der Nb₅Si₃-Schichten a) x₁ und x₂ (aus Nb/NbSi₂ → Nb), b) x₃ (aus Nb/NbSi₂ → Mo); zum Vergleich x₁ und x₂ miteingezeichnet

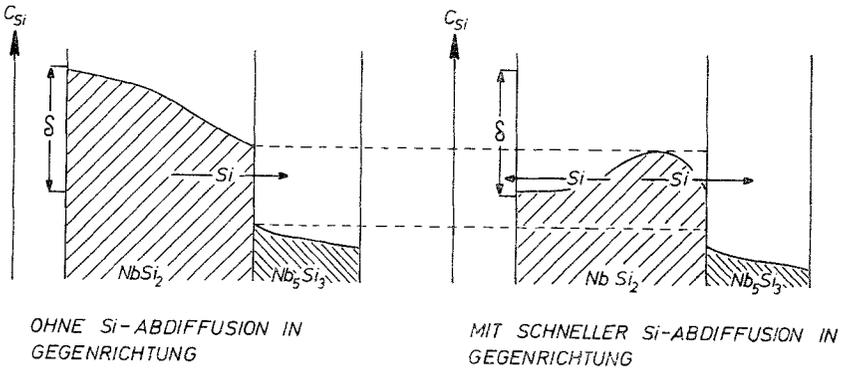


Abb. 11. Beeinflussung des Nb₅Si₃-Wachstums durch Silicium-Abdiffusion in Gegenrichtung

Aus Abb. 10 b geht die noch stärkere Verzögerung der Siliciumdiffusion in Richtung Niob-Basiskörper hervor, wenn eine Molybdänmetallprobe auf die NbSi₂-Schicht aufgeschweißt ist. Die oben angeführte Ursache

unterschiedlicher Siliciumaktivität in NbSi_2 wird offensichtlich durch den schnelleren Abtransport des Siliciums in Richtung des Molybdäns verstärkt. Diese Erklärung erfordert gleichzeitig die Annahme, daß an den $\text{NbSi}_2/\text{Nb}_5\text{Si}_3$ -Phasengrenzen nicht immer thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen von Silicium in NbSi_2 und Nb_5Si_3 herrscht. Demzufolge würde sich durch eine schnelle Abdiffusion in der einen Richtung die Phasengrenzkonzentration auf beiden $\text{NbSi}_2/\text{Nb}_5\text{Si}_3$ -Phasengrenzen erniedrigen und damit den Siliciumtransport in der Gegenrichtung verlangsamen. So ist in diesem Fall das Nb_5Si_3 -Schichtwachstum bei dem Diffusionspaar $\text{Mo}/\text{NbSi}_2/\text{Nb}$ kleiner als bei dem Diffusionspaar $\text{Nb}/\text{NbSi}_2/\text{Nb}$, da der Siliciumtransport durch Mo_5Si_3 schneller ist als der durch Nb_5Si_3 . Diese Hypothese ist in Abb. 11 veranschaulicht.

Röntgenographische und mikroanalytische Untersuchung

Durch *Debye—Scherrer*-Aufnahmen des pulverisierten und damit vermischten Schichtmaterials konnte neben der NbSi_2 -Phase an Proben bis 1700°C nur die Niedertemperaturform des Nb_5Si_3 ($\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$) nachgewiesen werden. Dies steht im Einklang mit der Literatur, wonach die Hochtemperaturform erst oberhalb 1800°C existent ist (vgl. z. B. *Samsonov*⁷). Die metallographisch gefundene und röntgenographisch nachgewiesene Phasenfolge konnte durch Röntgenemissionsdiagramme, die mit einer Elektronenstrahlmikrosonde aufgenommen wurden, bestätigt werden. Abb. 12 zeigt ein solches Intensitätsdiagramm als Beispiel. Man erkennt deutlich die innere und die äußere Nb_5Si_3 -Phase und die NbSi_2 -Spenderphase in der Mitte.

Die Intensitätsdiagramme wurden mit Hilfe einer experimentell erstellten Eichkurve auf Konzentrationsdiagramme umgewertet und die Konzentrationsdifferenzen zwischen der $\text{NbSi}_2/\text{Nb}_5\text{Si}_3$ - und der $\text{Nb}_5\text{Si}_3/\text{Nb}$ -Phasengrenze bestimmt. Der Meßfehler war allerdings von der gleichen Größe wie der Meßwert selbst. Dies ist insbesondere durch die Unschärfe des anregenden Elektronenstrahls, den niedrigen Abnahmewinkel der verwendeten Mikrosonde (JEOL XIII A), die dadurch bedingten starken Phasengrenzeffekte, die Kathodeninstabilität und die statistische Schwankung bedingt. Deshalb wurden aus über 70 Messungen Mittelwerte gebildet. In Tab. 2 sind die verwendeten Intensitätsdifferenzen zwischen den Phasengrenzen der Nb_5Si_3 -Schicht angegeben. Abb. 13 zeigt das graphische Auswerteverfahren zur Berechnung der Konzentrationsdifferenzen in der Nb_5Si_3 -Phase.

⁷ G. V. *Samsonov*, Plenum Press Handbooks of High Temperature Materials, Nr. 2, 1964.

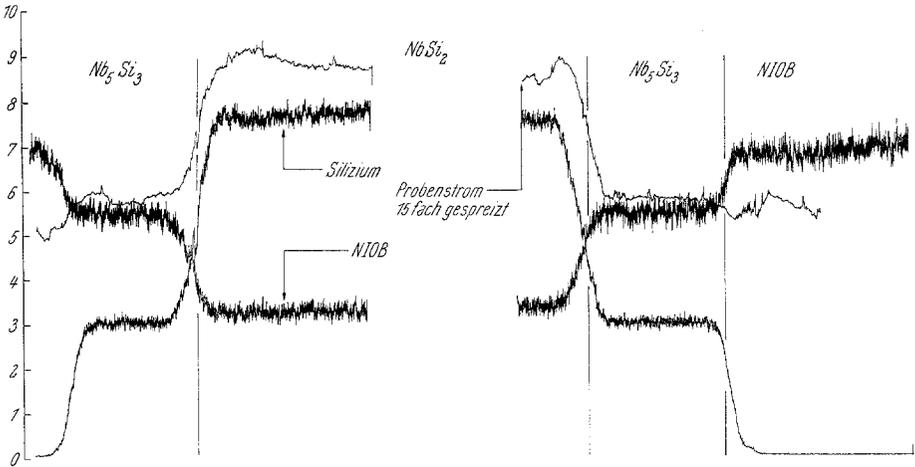


Abb. 12. Intensitätsdiagramm der Elektronenstrahlmikrosonde einer getemperten NbSi₂/Nb-Probe (1350° C, 10 Stdn.)

Tabelle 2. Intensitätsdifferenzen von 36 Diagrammen der Elektronenmikrosonde von NbSi₂/Nb-Proben zwischen den Grenzen der Nb₅Si₃-Schichten

$10^3 \frac{\Delta J}{J_0}$ (Si)	25	40	20	25	20	30	0	10	17	20	27	60	100	100	30	25	35	25
$10^3 \frac{\Delta J}{J_0}$ (Si)	30	20	25	20	20	20	10	20	0	20	50	30	100	60	0	10	30	40
$10^3 \frac{\Delta J}{J_0}$ (Nb)	10	20	20	18	27	15	15	12	13	30	15	10	50	50	10	15	25	15
$10^2 \frac{\Delta J}{J_0}$ (Nb)	20	25	20	18	10	15	10	16	30	15	30	18	50	30	10	10	20	15

$$\text{Mittelwerte: } \overline{\frac{\Delta J}{J_0}} (\text{Si}) = 3 \cdot 10^2 \quad \overline{\frac{\Delta J}{J_0}} (\text{Nb}) = 2,1 \cdot 10^1$$

mit Hilfe der Eichkurve $c = F \left(\frac{J}{J_0} \right)$ ergibt sich

$$\left(\frac{dc}{d \frac{J}{J_0}} \right)_{\text{Nb}_5\text{Si}_3}^{\text{Nb}} = 1,56 \quad \left(\frac{dc}{d \frac{J}{J_0}} \right)_{\text{Nb}_5\text{Si}_3}^{\text{Si}} = 1,76$$

$$\overline{\Delta C} = (15 \pm 6) \cdot 10^{-1} \text{ [Atomprozent]}$$

$$\overline{\Delta Y} = (45 \pm 18) \cdot 10^{-3} \text{ [Mol}_{\text{Si}} \cdot \text{Mol}_{\text{Nb}_5\text{Si}_3}^{-1}]}$$

Für die Konzentrationsdifferenz zwischen der NbSi₂/Nb₅Si₃- und Nb₅Si₃/Nb-Phasengrenze wurde ein mittlerer Wert von

$$\Delta \bar{c} = (15 \pm 6) 10^{-1} \text{ Atomprozent}$$

oder

$$\Delta \bar{y} = (45 \pm 18) 10^{-3} \text{ Mol Si} \cdot \text{Mol Nb}_5\text{Si}_3^{-1}$$

bestimmt. Die zu erwartende Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzkonzentrationen konnte durch die Messung an den im Temperaturbereich von 1300—1700° C geglähten Proben infolge der unempfindlichen

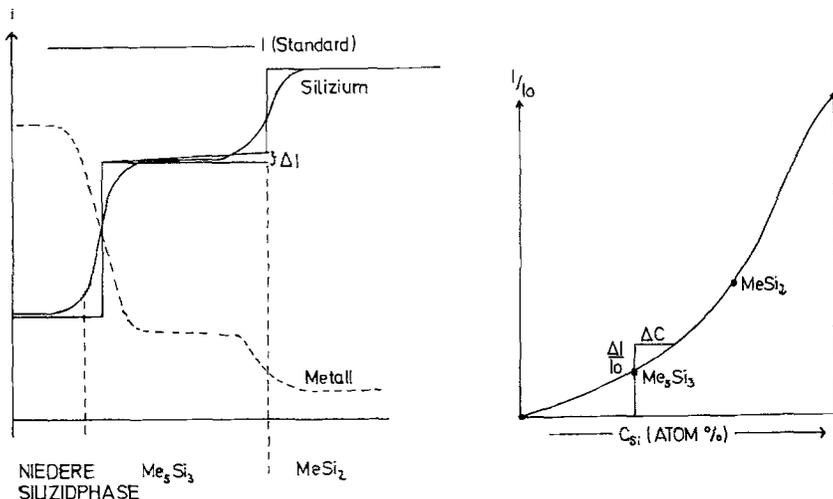


Abb. 13. Auswertung der mit Hilfe der Elektronenstrahlmikrosonde aufgenommenen Intensitätsdiagramme der Nb_5Si_3 -Schichten. I = Impulszahl pro Zeit; I_0 = Impulszahl pro Zeit des reinen Stoffes

Meßmethode nicht erfaßt werden. Der von *Alyamovskii* u. a.⁸ gemessene Wert für den Homogenitätsbereich des Nb_5Si_3 (3,8 Atomprozent) muß deshalb trotz der erheblichen Fehlerbreite der eigenen Messungen als zu hoch angesehen werden.

Diffusionskoeffizienten

Aus der gefundenen Differenz der Phasengrenzkonzentrationen und den Schichtwachstumskonstanten aus Abb. 7 sind die Diffusionskoeffizienten berechnet worden. Dabei wurden zwei verschiedene Berechnungsverfahren angewendet. Die eine Methode geht auf *Wagner*⁹ zurück und wurde von *Matthias*¹⁰ für die Diffusion in Mo_5Si_3 angewendet.

⁸ *S. I. Alyamovskii, P. V. Gel'd und I. I. Matveenko, J. Neorg. Khim 7, 836 (1962).*

⁹ *C. Wagner, In: Fortschritte der Physikalischen Chemie, Band 1, Diffusion (Hrsg. W. Jost).*

¹⁰ *K. Matthias, Dissertation, Universität Karlsruhe (1969).*

Dabei wird die vereinfachende Voraussetzung gemacht, daß die Konzentrationen an den Phasengrenzen konstant sind und die Phasengrenze Nb_5Si_3/Nb für Silicium undurchlässig ist. Bei dem zweiten Verfahren nach *Bartlett*¹¹ muß zusätzlich ein lineares Konzentrationsprofil in der Nb_5Si_3 -Phase gefordert werden. Das zweite Verfahren hat dafür den

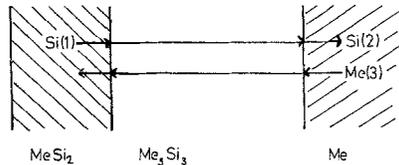
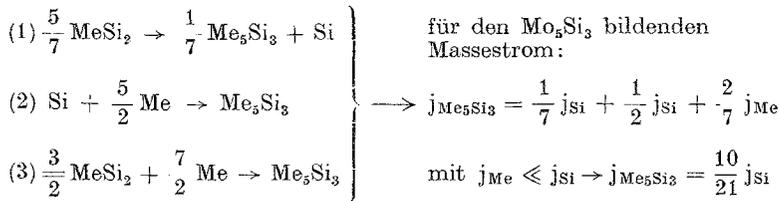


Abb. 14. Berechnungsmethode nach *Bartlett*¹¹



$$j_{Me_5Si_3} = \frac{10}{21} j_{Si} = \frac{\rho_{Me_5Si_3}}{M_{Me_5Si_3}} \cdot \frac{d\xi}{dt} = D \frac{10}{21} \frac{\Delta C}{\xi} \rightarrow \xi d\xi = \frac{10}{21} \frac{\Delta C \cdot D \cdot M_{Me_5Si_2}}{\rho_{Me_5Si_3}} dt$$

$$\left. \begin{array}{l} \int_0^x \xi d\xi = \frac{10}{21} y_{Si} \cdot D \int_0^x dt \rightarrow x^2 = \frac{20}{21} y_{Si} \cdot D \\ x^2 = k^2 \cdot t \end{array} \right\} \rightarrow D = \frac{21}{20} \frac{k^2}{y_{Si}}$$

ΔC = Konzentrationsdifferenz, k = Schichtwachstumskonstante, ξ = Ortskoordinate, x = Me_5Si_3 -Schichtdicke, ρ = Dichte, y_{Si} = dem Konzentrationsgefälle entsprechender Molenbruch, M = Molekulargewicht

Vorteil eines erheblich geringeren rechnerischen Aufwandes. In den Abb. 14 und 15 sind die beiden Berechnungsmethoden dargestellt.

Nach der Methode von *Wagner* ergibt sich für den partiellen Diffusionskoeffizienten von Silicium in Nb_5Si_3 ein Wert von

$$D_{Si}^{Nb_5Si_3} = (0,51 \pm 0,19) 10^{-2} \exp(-48/RT) [\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}],$$

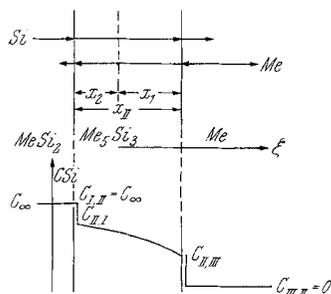
bei Anwendung der Methode nach *Bartlett*

$$D_{Si}^{Nb_5Si_3} = (0,41 \pm 0,16) 10^{-2} \exp(-48/RT) [\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}].$$

Die angegebene Ungenauigkeit bei beiden Werten ist durch den großen Fehler der Konzentrationsdifferenzmessung bedingt. Da er deutlich

¹¹ *E. Fitzer, J. Schlichting und F. K. Schmidt, High Temperatures — High Pressures (im Druck).*

größer ist als die Abweichung auf Grund der verschiedenen Berechnungsverfahren, sollte auch das einfache Berechnungsverfahren nach Bartlett den Erfordernissen der Genauigkeit genügen.



1. $\frac{\partial C_{II}}{\partial t} = D_{II} \frac{\partial^2 C_{II}}{\partial \xi^2}$ für $x_2 \leq \xi \leq x_1$
2. Randbedingungen $C_{II}(x_2, 0) = C_{II,I}$
 $C_{II}(x_1, 0) = C_{II,III}$
 $C_{II}(x_2, t) = C_{II,I}$
 $C_{II}(x_1, t) = C_{II,III}$
3. Bilanz an den Phasengrenzen I, II und II, III
 $(C_{II,II} - C_{II,I}) \frac{\partial x_2}{\partial t} = -D_I \left(\frac{\partial C_I}{\partial \xi} \right)_{\xi=x_2} + D_{II} \left(\frac{\partial C_{II}}{\partial \xi} \right)_{\xi=x_2} \approx 0$
 $(C_{II,III} - C_{II,II}) \frac{\partial x_1}{\partial t} = -D_{II} \left(\frac{\partial C_{II}}{\partial \xi} \right)_{\xi=x_1} + D_{III} \left(\frac{\partial C_{III}}{\partial \xi} \right)_{\xi=x_1} \approx 0$
4. Lösung:

$$C_{II}(\xi, t) = C_{II,I} + \frac{C_{II,I} - C_{II,III}}{\text{erf}\left(\frac{k_2}{2\sqrt{D_{II}t}}\right) - \text{erf}\left(\frac{k_1}{2\sqrt{D_{II}t}}\right)} \left[\text{erf}\left(\frac{\xi}{2\sqrt{D_{II}t}}\right) - \text{erf}\left(\frac{k_2}{2\sqrt{D_{II}t}}\right) \right]$$
5. $\left. \begin{array}{l} u = \frac{k_1}{2\sqrt{D_{II}t}} \\ k_2 = \alpha k_1 \end{array} \right\} \sqrt{\frac{C_{II,I} - C_{II,III}}{C_{II,III} - C_{II,II}}} = \pi^{1/2} u [\text{erf}(u) - \text{erf}(\alpha u)] \exp u^2$
 Durch 5. ist u implizit gegeben und berechenbar
 mit $u = \frac{k_1}{2\sqrt{D_{II}t}} \sqrt{\frac{C_{II,I} - C_{II,III}}{C_{II,III} - C_{II,II}}}$

Abb. 15. Berechnungsmethode nach C. Wagner⁹

Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man die unter verschiedenen Bedingungen gemessenen Schichtwachstumskoeffizienten für die Nb₅Si₃-Phase, so ist festzustellen, daß die Ergebnisse über den durch die Streuung der einzelnen Verfahren bedingten Fehlerbereich voneinander abweichen. In Abb. 16 sind

deshalb die Ergebnisse aus den verschiedenen Versuchsreihen in einem *Arrhenius*-Diagramm zusammengestellt, und zwar die Ergebnisse aus den Heißpreßversuchen (Nb_5Si_3 -Schichten x_1 , x_2 , x_3 ; vgl. Abb. 10 a und b) und die aus den Glühversuchen im Rohröfen (Nb_5Si_3 -Schicht x_4 ; vgl. Abb. 7). Die bereits zitierten Literaturwerte (*Bartlett*⁵) sind noch einmal mit eingezeichnet.

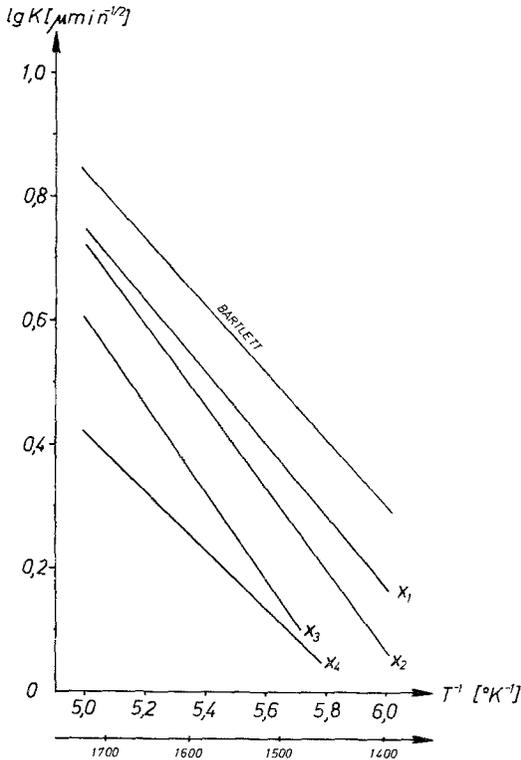


Abb. 16. *Arrhenius*diagramm des Nb_5Si_3 -Schichtwachstums. x_4 : Temper-
versuche, x_3 : Heißpreßversuche $\text{Nb}/\text{NbSi}_2 \rightarrow \text{Mo}$, x_1 , x_2 : Heißpreßversuche
 $\text{Nb}/\text{NbSi}_2 \rightarrow \text{Nb}$

Der Einfluß des Druckes während der Diffusionsglühung ist bei Vergleich der Ergebnisse für die Nb_5Si_3 -Schichten x_2 und x_4 zu erkennen. Bei beiden handelt es sich um die Diffusion aus der dem Einpackmittel abgewandten NbSi_2 -Phasengrenze in das Niob-Basismetall. Dieser Einfluß kann nicht durch eine nur sehr geringe Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten des Reaktionsgleichgewichts bzw. der Löslichkeit erklärt werden. Vielmehr bietet sich eine Erklärung über die geringere Auswirkung des *Kirkendall*-Effektes bei Druckeinwirkung an. Vor

allem wird die Leerstellenanhäufung durch den beim Heißpressen auf-gebrachten Druck verhindert.

Auf die Abhängigkeit von der Siliciumaktivität auf der dem Einpackmittel zugewandten NbSi_2 -Phasengrenze ist bereits oben hingewiesen worden. Diese geht aus dem Vergleich der Kurven für x_1 und x_2 hervor. Ebenso ist auf die wechselseitige Abhängigkeit des Siliciumtransports von der Abdiffusion in der Gegenrichtung bei der Deutung der Heißpreßversuche schon eingegangen worden. Auch bei den Glühversuchen im Rohrofen beeinflußt die Inertgasströmungsgeschwindigkeit über die Verdampfungsgeschwindigkeit nicht nur das durch Siliciumverdampfung bedingte Wachstum der äußeren Nb_5Si_3 -Schicht (die als x_5 in Abb. 3 gezeigt ist), sondern auch das durch Abtransport in die Metallbasis bedingte Wachstum der inneren Nb_5Si_3 -Schicht (x_4).

Will man die Geschwindigkeit des Siliciumtransportes durch die verschiedenen Nb_5Si_3 -Schichten vergleichen, so kommt man zu folgender Wertung: Auf Grund qualitativer Vergleiche kann der Si-Transport durch die äußere Nb_5Si_3 -Schicht (x_5), die infolge Siliciumverdampfung entsteht, schneller sein als die schnellste nur durch Transport im Feststoff verursachte Diffusion.

Auf die Beeinflussung des Nb_5Si_3 -Schichtwachstums durch die Geschwindigkeit der Abdiffusion in der Gegenrichtung (hier: Verdampfungsgeschwindigkeit) wurde bereits hingewiesen. Dadurch konnte die Bildung der Abweichungen gegenüber den von *Bartlett*⁵ veröffentlichten Nb_5Si_3 -Schichtwachstumskonstanten erklärt werden (falls *Bartlett* bei sehr niedrigen Inertgasströmungsgeschwindigkeiten geglüht hat), nicht aber das Ausmaß der Unterschiede.

Die quantitativen Vergleiche der verschiedenen Nb_5Si_3 -Schichtwachstumskonstanten ermöglicht die Betrachtung von Abb. 16. Die höchsten Nb_5Si_3 -Schichtwachstumskonstanten wurden bei dem Diffusionssystem $\text{Nb}/\text{NbSi}_2 \rightarrow \text{Nb}$ (x_1 , x_2), die nächsthöheren bei dem System $\text{Nb}/\text{NbSi}_2 \rightarrow \text{Mo}$ (x_3) und die niedrigsten bei dem System $\text{Nb}/\text{NbSi}_2/\text{Inertgas}$ (x_4) gemessen.

Die Betrachtung zeigt, daß Schichtwachstumskoeffizienten nur dann miteinander verglichen werden dürfen, wenn sie unter gleichen oder wenigstens in dem oben angeführten Sinne vergleichbaren Versuchsbedingungen gewonnen wurden.

Die Aktivierungsenergie, wie sie sich sowohl aus der Temperaturabhängigkeit der Schichtwachstumskoeffizienten als auch aus den daraus errechneten Diffusionskoeffizienten ergibt, ist andererseits weniger empfindlich auf experimentelle Anordnungsunterschiede. So stimmt der von *Arzhanyy*⁴ angegebene Wert von 49 kcal/Mol mit dem eigenen (48 kcal/Mol) überein, nicht aber der Frequenzfaktor, der bei

Arzhanyy mit $D_0 = 5 \cdot 10^{-4}$, aus den eigenen Werten jedoch mit $0,51 \pm 0,19 \cdot 10^{-2}$ gemessen wurde.

Es empfiehlt sich daher, wie bei den Heißpreßversuchen beschrieben, auch die Diffusionsversuche simultan mit verschiedenen Partnern durchzuführen, um so von systematischen Fehlern freie Vergleichsmöglichkeiten der Diffusion in isotypen Verbindungen zu erhalten.

Auf die große Bedeutung der Silicium-Diffusion in Nb_5Si_3 im Vergleich zu der schnelleren in Mo_5Si_3 sei im Zusammenhang mit der Diffusionsbarrierewirkung von Niob hingewiesen^{11, 12, *}.

* Diese Untersuchungen sind durch Forschungszuschüsse der Bundesrepublik Deutschland ermöglicht worden.

¹² *E. Fitzer* und *F. K. Schmidt*, Plansee-Seminar 1971, Reutte/Tirol (in Vorbereitung).