

Diffusionsuntersuchungen im System Ti-Zr mittels Mikrosonde

A. Brunsch* und S. Steeb

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

(Z. Naturforsch. 29 a, 1319–1324 [1974]; eingegangen am 4. Mai 1974)

Interdiffusion in the System Ti-Zr

Diffusion processes were investigated by means of quantitative electron probe microanalysis in the system Ti-Zr. The annealing temperatures ranged from 650 °C up to 1050 °C. The law $d \sim t^{1/2}$ is valid for the growing process of the total diffusion zone at all temperatures under observation. Grain boundary diffusion can be excluded. The coefficient of interdiffusion was determined. It ranges from 10^{-10} up to $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ and shows a slight rise with increasing Ti-concentration. The Arrhenius plot of the coefficient of interdiffusion shows two regions with an Arrhenius law valid for each region. The frequency factors and activation energies of the two regions approach with rising Ti-concentration. At 800 °C the Kirkendall effect could be observed. It yields the intrinsic diffusion coefficients. The intrinsic coefficient of Zr is larger than that of Ti.

1. Einleitung

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Diffusion im ternären System Ti-V-Zr¹ wurde auch das Diffusionsverhalten in den binären Randsystemen studiert. Im folgenden soll über die Untersuchungen im System Ti-Zr berichtet werden.

2. Versuchsdurchführung

Aus Ti (Hauptverunreinigungen O₂ 0,07%; Fe 0,06%; C 0,03%) und Zr (Hauptverunreinigungen O₂ 0,05%; Fe 0,01%; C, Zn und Hf je 0,01%) wurden Quader der Größe $2 \times 7 \times 10 \text{ mm}^3$ hergestellt. Jeweils eine der großen Quaderflächen wurde geschliffen, poliert und mit Alkohol gereinigt. Als Markierung der ursprünglichen Schweißebene wurde ein Wolframdraht mit einem Durchmesser von 6μ verwendet, der einige Male um den einen Partner gelegt wurde. In einer Schraubzwinde aus Thermax wurden die Ti-Zr-Proben zusammengehalten und in dieser Anordnung einer kurzen Diffusionsglühung unterworfen. Die Dauer dieser ersten Glühung war so bemessen, daß die Proben unter Bildung einer praktisch nicht sichtbaren Diffusionsschicht gerade zusammengeschweißt wurden. Für weitere Diffusionsglühungen derselben Proben wurden diese dann aus der Schraubzwinde genommen und ohne Druck, bei konstanter Temperatur, im Temperaturbereich zwischen 650 und 1050 °C unter Vakuum (10^{-5} Torr) weitergeglüht. Zur Untersuchung wurden die Proben nach jeder Glühung parallel zur Diffusionsrichtung und senkrecht zu den verbliebe-

nen Wolframdrahtstücken angeschliffen und poliert, um Effekte der Oberflächendiffusion und Verunreinigung auszuschalten.

3. Untersuchung mit der Mikrosonde

Die Untersuchung in der Mikrosonde (Modell JXA 3 der Fa. JEOL, Tokio) erfolgte unter einem Abnahmewinkel der Röntgenstrahlung von 20°. Die Beschleunigungsspannung bzw. der Probenstrom betrugen 25 kV bzw. $0,1 \mu\text{A}$. Das Peak zu Background-Verhältnis betrug mit Quarzkristall für Ti 800 und für Zr 50 bei Impulsraten von 12 000 und 1500 Imp/sec. Die Diffusionsproben wurden im Probenhalter der Mikrosonde so justiert, daß die Diffusionsrichtung senkrecht zur Abnahmerichtung der Röntgenstrahlung verlief. Dies ist notwendig, damit die zu messende Röntgenstrahlung nicht durch Material verschiedener Zusammensetzung geht. Zur Bestimmung der Konzentrationsprofile wurden Linien-Scans herangezogen, wobei die Probe mit einer konstanten Geschwindigkeit unter dem feststehenden Elektronenstrahl bewegt und die auftretende Röntgenstrahlintensität des betreffenden Elements mit einem Schreiber registriert wurde. Wie schon in früheren Arbeiten festgestellt^{2,3}, ist infolge der hohen Impulsraten diese Art der Bestimmung des Konzentrationsprofils ebenso genau wie die Punkt-für-Punkt-Messung.

Die Wanderung der Schweißebene wurde mit Hilfe der Wolframdrähte auf zwei Arten untersucht: Einmal wurden die Wolframdrähte anhand der Scanning-Bilder auf dem Leuchtschirm in der Dif-

* Part of thesis work of A. Brunsch, University of Stuttgart 1974.

Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. S. Steeb, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, D-7000 Stuttgart 1, Seestraße 92.



fusionszone aufgesucht und ihr Abstand zu den beiden Enden der Probe durch Verdrehen der die Probenbühne bewegendenden Mikrometer-Schrauben auf $\pm 5 \mu$ genau gemessen. Dann wurde mit dem Schreiber das Intensitätsprofil an der Stelle der Schicht aufgenommen, an der sich der Wolframdraht befand und seine Entfernung von der Matanoebene im Konzentrationsprofil bestimmt. Die Umrechnung der Intensitätsprofile in Konzentrationsprofile erfolgte über die in Abb. 1 gezeigten, experimentell ermittelten Eichkurven.

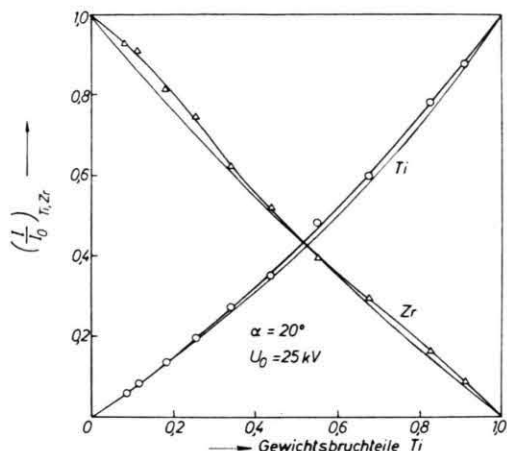


Abb. 1. Theoretische und experimentelle Eichkurven für das System Ti-Zr.

In Abb. 1 sind die aus Messungen an Eichlegierungen ermittelten Punkte eingetragen, welche die experimentellen Eichkurven ergeben. Die Kurven ohne Meßpunkte stellen die nach den Korrekturen von Duncumb und Shields⁴, Nelms⁵ sowie Philibert⁶ berechneten Eichkurven dar. Die verwendeten Massenabsorptionskoeffizienten stammen von Heinrich⁷.

4. Versuchsergebnisse und Diskussion

Abbildung 2 zeigt das Zustandsdiagramm des Systems Ti-Zr⁸. Nach Farrer et al.⁹ sowie Chatterji et al.¹⁰ sind einige Abweichungen von diesem Bild innerhalb des $(\alpha + \beta)$ -Zweiphasengebiets zwischen 500 °C und 900 °C vorhanden.

Abbildung 3 zeigt das mit der Mikrosonde aufgenommene Intensitätsprofil einer Ti-Zr-Diffusionsprobe, die bei 700 °C 102 Stunden geglüht worden war. Links befindet sich das reine Ti, die α -Phase erstreckt sich bis etwa 6 a/o Zr, nach dem Konzentrationssprung erscheint die β -Phase, in der sich auch der zur Schweißebenenmarkierung eingelegte

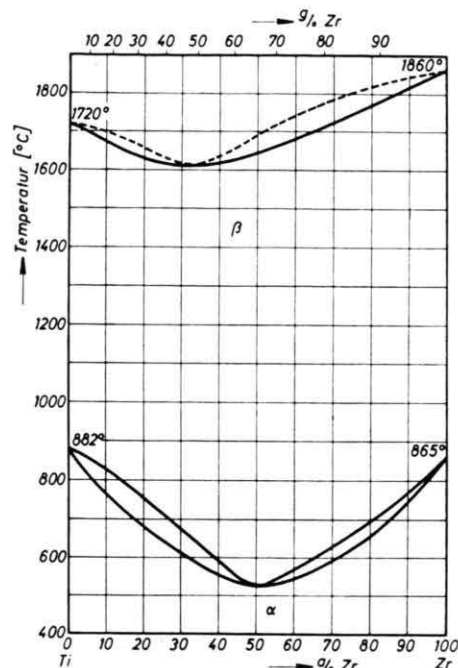


Abb. 2. Zustandsdiagramm des Systems Ti-Zr nach Hansen⁸.

Wolframdraht befindet. An die β -Phase, die sich zwischen 24 a/o und 72 a/o Zr ausgebildet hat, schließt sich nach einem weiteren Konzentrationsprung die α -Zr-Phase an.

Die Dicke d der gesamten Diffusionsschicht sowie die Dicke d_β der β -Phase allein wuchsen, wie es in Abb. 4 für die Gesamtschichtdicke d dargestellt ist, bei allen Temperaturen proportional mit der Wurzel aus der Glühzeit, d. h. es gilt:

$$d = k \sqrt{t}.$$

Dabei ist k die sogenannte Wachstumskonstante der Gesamtschicht; mit k_β wird entsprechend diejenige der β -Phase bezeichnet.

Abbildung 5 zeigt die Auftragung von $\lg k^2$ und $\lg k_\beta^2$ gegen die reziproke absolute Temperatur. Die Kreise sind kennzeichnend für das Wachstum der gesamten Diffusionsschicht, während die Quadrate das Wachstum der β -Phase allein charakterisieren. In Abb. 5 sind deutlich zwei Temperaturbereiche I und II zu unterscheiden. Oberhalb 800 °C (Bereich I) erfüllen die Meßpunkte innerhalb der Meßgenauigkeit ein Arrheniusgesetz:

$$k_I^2 = k_{I0}^2 \exp \left\{ \frac{\bar{Q}_I}{RT} \right\}.$$

Mit der Aktivierungsenergie $\bar{Q}_I = (59,8 \pm 2,0)$ kcal/Mol und dem Faktor $k_{I0}^2 = (1,0 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{sec}$.

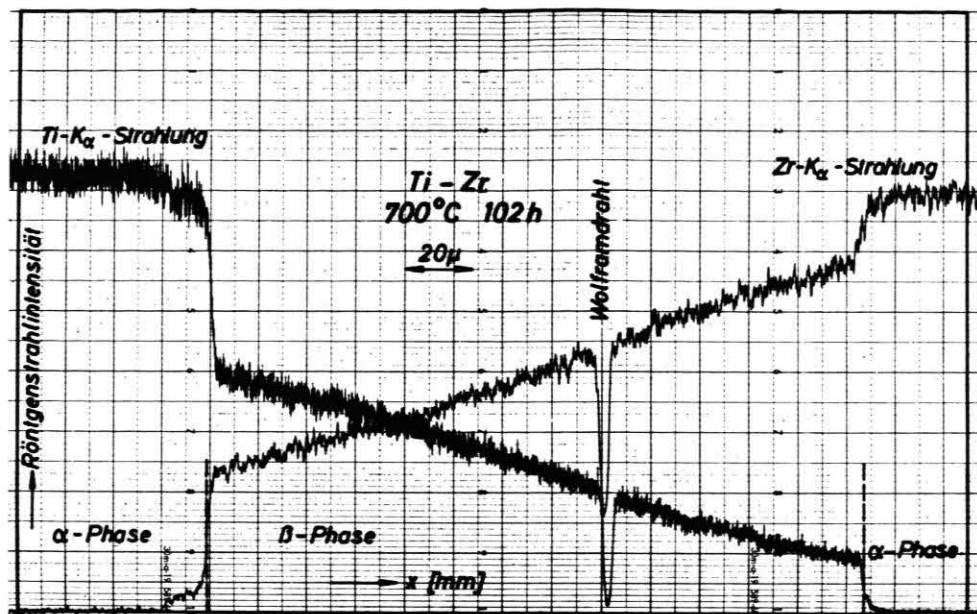


Abb. 3. System Ti-Zr: Intensitätsprofil einer Diffusionsprobe (700 °C, 102 h).

Unterhalb 800 °C ergeben sich starke Abweichungen von dieser Arrheniusgeraden, und zwar sowohl bezüglich des Wachstums der Gesamtschicht, als auch desjenigen der β -Phase allein. In dem Konzentrationsbereich, in dem die β -Phase existiert, wurde nach der Methode von Matano¹¹ der chemische Diffusionskoeffizient \tilde{D} für die verschiedenen Temperaturen berechnet.

In Tab. 1 sind die chemischen Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen zusammengestellt.

Abbildung 6 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit von \tilde{D} (Ti, Zr) als durchgezogene Linien. Mit gestrichelten Linien sind die Werte von Raghunathan et al.¹² eingezeichnet, die qualitativ im Verlauf

mit den eigenen Messungen übereinstimmen, aber durchschnittlich um 30 °C zu niedrigeren Temperaturen verschoben sind. Aus Abb. 6 geht hervor, daß die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten sehr gering ist. Er nimmt mit wachsender Ti-Konzentration leicht zu. Ein Maximum zwischen 55 a/o und 65 a/o Ti, wie es Raghunathan et al.¹² aus ihren Daten schlossen, konnte in vorliegender Arbeit nicht festgestellt werden. Die Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten kommt in Abb. 7 zum Ausdruck, wo $\lg \tilde{D}$ gegen die reziproke absolute Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen aufgetragen wurde. Wie bei der Wachstumskonstanten (Abb. 5) ergeben sich zwei Temperaturbereiche I und II, der eine

Tab. 1. System Ti-Zr: Diffusionskoeffizient in $10^{10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen.

a/o Ti \ °C	650	700	750	800	850	875	900	950	1000	1050
10					3,0	4,5	6,3	12,5	25	42
25		1,45	2,2	3,1	5,0	7,0	9,7	17,5	32	54
40	1,0	1,65	2,6	3,65	6,0	8,4	11,5	20,8	37	62
50	1,05	1,75	2,8	4,0	6,5	9,0	12,5	22,2	39,5	66
65	1,1	1,9	3,0	4,3	7,0	10,0	13,5	23,5	41	70
80		2,1	3,3	5,0	8,0	11,5	15	26	45	73
90				5,5	8,6	12,8	17	28	48	76

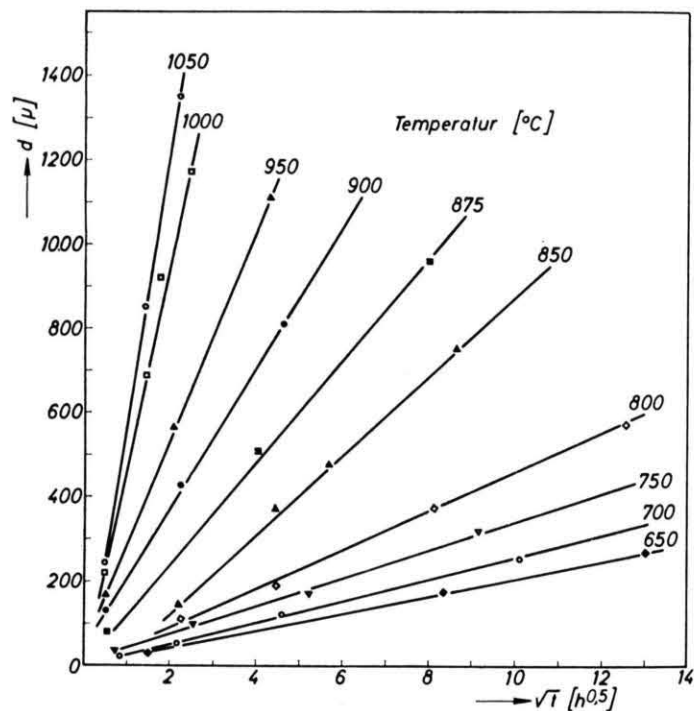


Abb. 4. System Ti-Zr: Wachstum der bei verschiedenen Temperaturen geglühten Diffusionsproben.

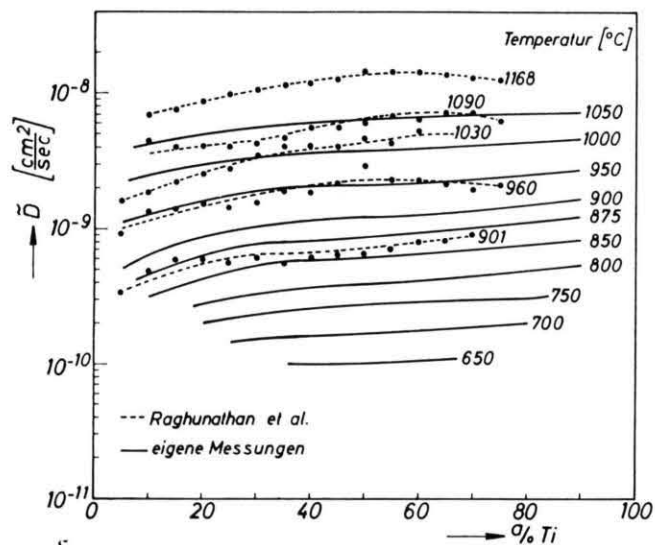


Abb. 6. System Ti-Zr: Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten für verschiedene Temperaturen.

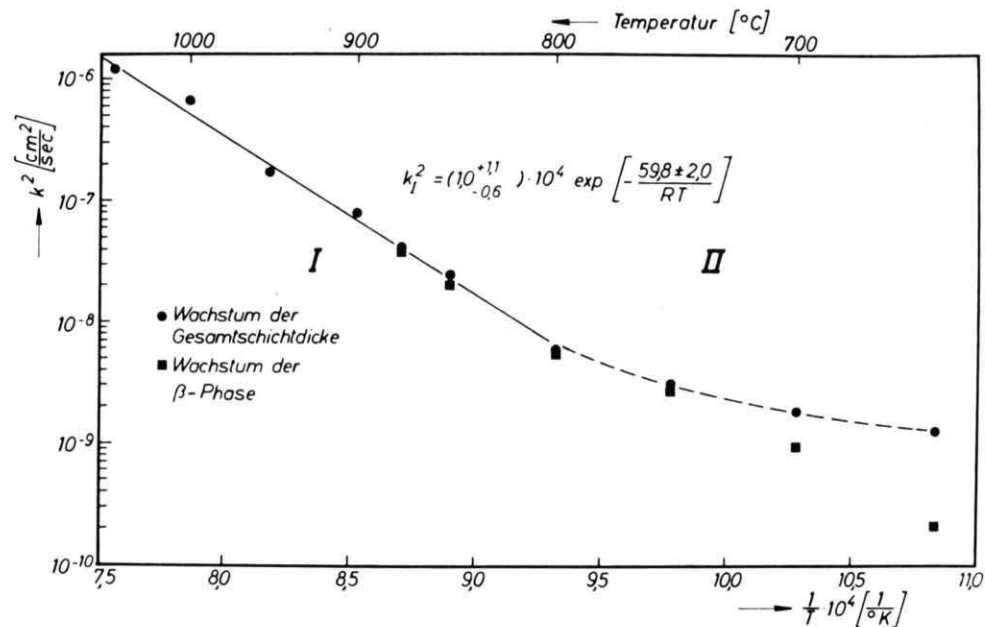


Abb. 5. System Ti-Zr: $\lg k^2$ als Funktion der reziproken Temperatur.

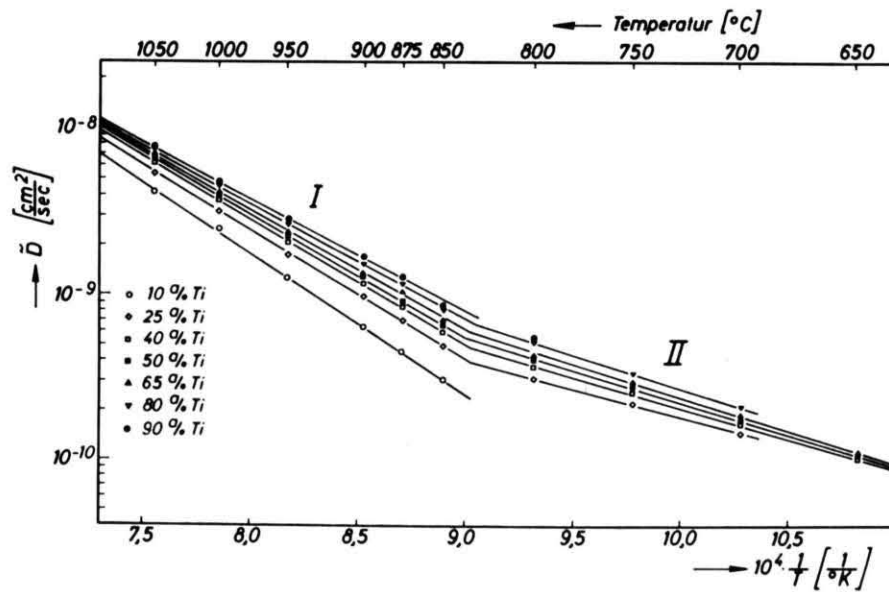
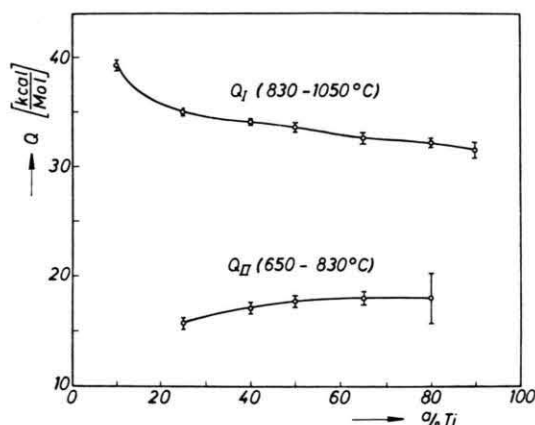


Abb. 7. System Ti-Zr: Temperaturabhängigkeit des chemischen Diffusionskoeffizienten für verschiedene Ti-Konzentrationen.

a/o Ti	$Q_I \left[\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$	$D_{0I} [\text{cm}^2/\text{sec}]$	$Q_{II} \left[\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right]$	$D_{0II} [\text{cm}^2/\text{sec}]$
10	$39,3 \pm 0,5$	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$		
25	$35,0 \pm 0,3$	$(3,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$15,7 \pm 0,5$	$\left(5,0 \begin{smallmatrix} +1,4 \\ -1,1 \end{smallmatrix} \right) \cdot 10^{-7}$
40	$34,1 \pm 0,2$	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$17,1 \pm 0,5$	$\left(1,2 \begin{smallmatrix} +0,6 \\ -0,5 \end{smallmatrix} \right) \cdot 10^{-6}$
50	$33,6 \pm 0,4$	$(2,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$17,7 \pm 0,5$	$\left(1,7 \begin{smallmatrix} +0,8 \\ -0,6 \end{smallmatrix} \right) \cdot 10^{-6}$
65	$32,6 \pm 0,5$	$\left(1,6 \begin{smallmatrix} +0,6 \\ -0,5 \end{smallmatrix} \right) \cdot 10^{-3}$	$18,0 \pm 0,6$	$\left(2,0 \begin{smallmatrix} +1,1 \\ -0,8 \end{smallmatrix} \right) \cdot 10^{-6}$
80	$32,2 \pm 0,4$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$18,0 \pm 2,3$	$\left(2,2 \begin{smallmatrix} +4,8 \\ -1,5 \end{smallmatrix} \right) \cdot 10^{-6}$
90	$31,5 \pm 0,7$	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$		

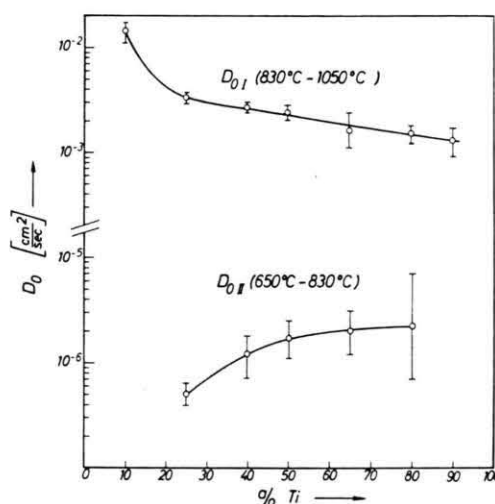
Tab. 2. System Ti-Zr: Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren bei verschiedenen Konzentrationen.

oberhalb und der andere unterhalb 830°C . Im Gegensatz zur Wachstumskonstanten lassen sich beim Diffusionskoeffizienten der β -Phase in jedem der beiden Bereiche die Meßpunkte durch ein Arrheniusgesetz beschreiben. Die Auswertung der nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhaltenen Geraden nach Steigung und Achsenabschnitt ergibt die in Tab. 2 enthaltenen Werte.

Abb. 8. System Ti-Zr: Aktivierungsenergien Q_I und Q_{II} als Funktion der Ti-Konzentration.

In Abb. 8 sind die Aktivierungsenergien Q_I sowie Q_{II} und in Abb. 9 die Frequenzfaktoren D_{0I} und D_{0II} über der Ti-Konzentration aufgetragen. Auffallend an der Konzentrationsabhängigkeit ist, daß Q_I und D_{0I} mit der Ti-Konzentration abnehmen, während Q_{II} und D_{0II} mit der Ti-Konzentration zunehmen.

Als Ursache für den Knick in der Arrhenius-Geraden kann im vorliegenden Fall eine Korngrenzendiffusion ausgeschlossen werden, da der mittlere

Abb. 9. System Ti-Zr: Frequenzfaktoren D_{0I} und D_{0II} als Funktion der Ti-Konzentration.

Korndurchmesser mit seiner Größe von 300 bis 400μ in der Größenordnung der Diffusionszonenausdehnung liegt und außerdem für eine zur Schweißebene parallele Ebene ($x = \text{const}$) keine Konzentrationsunterschiede zwischen Korn und Korngrenze festzustellen sind. Dagegen müssen die Phasenumwandlungen $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$, die zwangsläufig durch das Abkühlen von der Diffusionstemperatur auf Raumtemperatur zur Untersuchung der Probe, und das Wiederaufheizen auf Diffusionstemperatur vorkommen, als Ursache für die zwei entstandenen Temperaturbereiche in Betracht gezogen werden.

Durch diese Phasenumwandlungen werden eine große Anzahl von Gitterdefekten, Leerstellen, Versetzungen etc. erzeugt. Die gegenüber dem thermodynamischen Gleichgewicht nach den Umwandlungen zunächst im Überschuß vorhandenen Leerstellen ver-

schwinden nach¹³ im Temperaturbereich von 650 bis 1050 °C bei den Metallen Ti und Zr in einigen Sekunden bis Millisekunden. Die Ausheilung der durch die Umwandlungen gebildeten Versetzungen aber erfolgt im unteren Teil des hier betrachteten Temperaturbereiches relativ langsam.

Um den Kurvenverlauf in Abb. 7 interpretieren zu können, muß angenommen werden, daß im System Ti-Zr eine verstärkte Rekristallisation erst bei Temperaturen von 800 bis 850 °C einsetzt, und zwar bei sämtlichen Konzentrationen zwischen 10 a/o und 90 a/o Ti. Oberhalb dieses Temperaturbereiches verschwindet die hohe Versetzungsdichte, künstlich erzeugt durch eine zweimalige Phasenumwandlung, relativ rasch; unterhalb dagegen bleibt sie längere Zeit erhalten, und es findet in dem derart gestörten

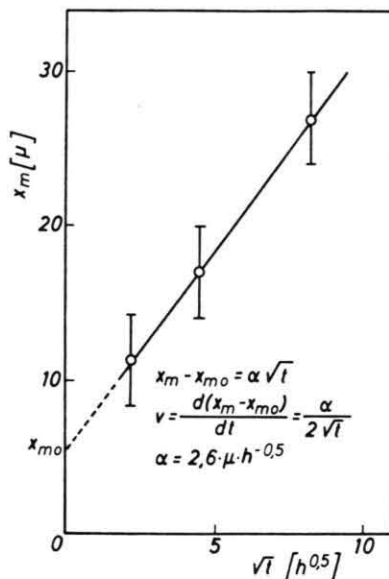


Abb. 10. System Ti-Zr: Abstand der Kirkendall-Ebene von der Matano-Ebene als Funktion der Wurzel aus der Glühzeit.

Kristallgitter deshalb die Diffusion mit einer geringen Aktivierungsenergie statt.

Bei 800 °C wurde die Wanderung der ursprünglichen Schweißebene gemessen. Der Abstand x_M der zu diesem Zweck eingelegten W-Draht-Marker von der als volumenfest angenommenen Matano-Ebene ist in Abb. 10 gegen \sqrt{t} aufgetragen. Die Schweißebene wandert auf die Zr-Seite zu, d. h. Zr ist im System Ti-Zr der schneller diffundierende Partner. Die Konzentration an der Stelle der wandernden Schweißebene beträgt zeitunabhängig immer 50,5 a/o Zr bei 800 °C. Aus Abb. 10 kann der Faktor α , definiert durch

$$x_M - x_{M0} = \alpha \sqrt{t}$$

entnommen werden zu $(2,6 \mu/\sqrt{h})$. x_{M0} ist dabei der Abstand Kirkendall-Ebene – Matano-Ebene zum Zeitpunkt $t = 0$. Die Wanderungsgeschwindigkeit v der Kirkendall-Ebene ergibt sich aus der Ableitung des Abstandes $x_M - x_{M0}$ nach der Zeit:

$$v = \frac{d(x_M - x_{M0})}{dt} = \frac{\alpha}{2\sqrt{t}} = \frac{x_M - x_{M0}}{2t}$$

Mit Hilfe der gemessenen Wanderungsgeschwindigkeit v der Schweißebene und dem gemessenen chemischen Diffusionskoeffizienten \tilde{D} bei der Konzentration der Schweißebene können die partiellen Diffusionskoeffizienten D_{Ti} und D_{Zr} nach Darken¹⁴ bestimmt werden zu:

$$D_{Zr} = 5,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

$$\text{und } D_{Ti} = 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

für 800 °C und 50,5 a/o Zr.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit bestens gedankt.

¹ A. Brunsch, Dissertation 1974, Universität Stuttgart.

² A. Brunsch u. S. Steeb, Z. Naturforsch. **26 a**, 274 [1971].

³ A. Brunsch u. S. Steeb, Z. Metallkunde **62**, 247 [1971].

⁴ P. Duncumb u. P. K. Shields, Brit. J. Appl. Phys. **14**, 617 [1963].

⁵ A. T. Nelms, Nat. Bur. Stds. Circular **577** (1956) and Supplement (1958).

⁶ J. Philibert, Métaux, Corrosion, Industries **40**, 157, 216, 325 [1964].

⁷ K. F. J. Heinrich, "X-Ray Absorption Uncertainty", The Electron Microprobe, T. D. McKinley Ed., J. Wiley, New York 1966.

⁸ M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill, New York 1958.

⁹ P. A. Farrer u. S. Adler, Trans. AIME **236**, 1061 [1966].

¹⁰ D. Chatterji, M. T. Hepworth u. S. J. Hruska, Met. Trans. **2**, 1271 [1971].

¹¹ C. Matano, Jap. J. Phys. **8**, 109 [1933].

¹² V. S. Raghunathan, G. P. Tiwari u. B. D. Sharma, Met. Trans. **3**, 783 [1972].

¹³ H. Schultz, Private Mitteilung.

¹⁴ L. S. Darken, Trans. AIME **175**, 184 [1948] und **180**, 430 [1949].