

均匀合金自扩散的准化学模型*

高樹濬 錢知強
(中国科学院)

提 要

在准化学模型基础上, 导出了具有面心立方及体心立方点阵的完全无序二元固溶体的自扩散激活能与组元浓度的关系。这种关系表明: (1) 当两组元的原子尺寸接近相同时, 两组元自扩散激活能之差与组元浓度的关系为一直线。这和 Ag-Au 系统自扩散实验数据符合很好。(2) 在低浓度范围内, 溶剂自扩散激活能与浓度亦应为一直线关系, 其斜率的符号可由纯溶剂中自扩散和杂质扩散激活能的相对大小推知。结果与已知的银基固溶体中九种溶质原子对银自扩散影响的实验数据都符合。

一、引 言

研究均匀合金中组元自扩散的规律有助于了解固溶体中各组元原子之间以及它们和缺陷之间的交互作用。近几年来由于应用了放射性同位素, 在这方面已进行了很多实验工作, 积累了不少数据。例如, 溶质原子在银基固溶体中对银的自扩散的影响已研究过的有: Cu^[1], Cd^[2], Al^[1], In^[2], Tl^[3], Ge^[1], Sn^[2], Pb^[1], Sb^[2,4], Pd^[5]。结果表明, 在低浓度范围内遵守如下的经验规律:

$$D_{Ag} = D_{Ag}^0 e^{bc}, \quad (1)$$

其中 D_{Ag} 为在原子浓度 c 的固溶体中银的扩散系数, D_{Ag}^0 为纯银自扩散系数, b 为和温度有关的常数。对于 Cu, Al, Tl, Ge 和 Pb, 常数 b 大于零; 对于 Pd, 常数 b 则是负的。最近, Mallard 等人^[6]准确地测定了 Ag-Au 固溶体在整个浓度范围内两种组元的扩散参数。因为银和金原子大小很接近, 又都是单价的, 形成面心立方的连续固溶体, 具有热力学上简单的相图, 所以 Ag-Au 系统用来建立均匀合金自扩散的理论是非常有利的。此外, 也测定过 Au-Ni^[7,8] 和 Pb-Tl^[9] 等系统中的自扩散参数, 它们随浓度变化的规律较 Ag-Au 系统的复杂。

均匀合金自扩散的理论目前还很不完善。曾有人从原子尺寸效应^[10]或从静电效应^[11]方面讨论过均匀合金的自扩散问题, 也有人用统计理论^[1,12-15]研究过这一问题。但是这些结果都只能适用于低浓度固溶体。Nachtrieb 等人^[5]曾试图把由纯金属自扩散数据总结出来的经验规律, 即扩散激活能与熔点成正比关系, 推广到固溶体情况中去。但在 Pb-Tl^[9] 和 Ag-Au^[6] 等系统中遭遇到困难。在这些情况下, 加入溶质原子会使熔点降低, 而自扩散激活能却升高。Кривоглаз 和 Смирнов^[16] 根据准化学模型提出一个包括有序-无

* 1964 年 2 月 26 日收到。

序转变的固溶体的自扩散理论，可以应用到高浓度范围。但是他们在处理原子跃迁时采用了整个固溶体中的平均空位浓度。事实上不同组元的原子附近的空位浓度通常是不同的，而扩散原子的跳跃频率只与该原子附近的空位浓度直接有关。

本文在准化学模型基础上，导出了具有面心立方和体心立方点阵的完全无序二元固溶体的自扩散激活能与组元浓度的关系；与文献中已有的实验数据进行了比较；得到了一些比较满意的结果。

二、計 算

设 A 和 B 两组元组成的均匀二元置换式固溶体中组元的自扩散是以空位机构进行的，则^[1]

$$D = \gamma a^2 \nu \exp \left[- \frac{E_f + E_m}{kT} \right], \quad (2)$$

其中 D 为自扩散系数， E_f 为在扩散原子近邻形成一个空位所需的能量， E_m 为扩散原子运动到邻近空位所需能量， ν 为原子在晶体点阵中振动频率， a 为点阵参数， γ 为一个与点阵类型有关的常数， k 为玻耳兹曼常数， T 为绝对温度。把 $E_f + E_m$ 按绝对温度展开，

$$E_f + E_m = (E_f + E_m)|_{T=0} + T \left. \frac{d(E_f + E_m)}{dT} \right|_{T=0} + \dots,$$

与实验关系式

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

比较，可以认为展开式中二次项及更高次项可忽略，所以

$$Q = N_0(E_f + E_m)|_{T=0}, \quad (4)$$

$$D_0 = \gamma a^2 \nu \exp \left[- \frac{1}{k} \left. \frac{d(E_f + E_m)}{dT} \right|_{T=0} \right], \quad (5)$$

其中 N_0 为阿佛加德罗常数。

我们下面首先用准化学模型来计算 E_f 和 E_m 。这个模型假定，原子间的作用是短程的，而且每一对原子间的作用能只与原子的种类和距离有关，而不受附近其它原子的种类和分布的影响。以 $V_{AA}(r)$ 代表 $A-A$ 原子对相距 r 时的作用能，即 $-V_{AA}(r)$ 表示把 $A-A$ 原子对从距离 r 分开到无穷远时所需的能量。 $V_{BB}(r)$ 和 $V_{AB}(r)$ 具有相应的意义。

下面分别就面心立方点阵和体心立方点阵两种情况加以讨论。

1. 面心立方点阵

假定 A 和 B 形成完全无序固溶体， A 和 B 的浓度(原子分数)分别为 C_A 和 C_B ($C_A + C_B = 1$)， a 为点阵参数。

首先考虑组元 A 的自扩散。图 1 表示一个面心立方晶胞。设在阵点 1 处有一个 A 原子，当阵点 2 处为一空位时， A 原子才有可能穿过鞍点跳跃到 2 处，实现扩散。此时鞍点为阵点 3, 4, 5 和 6 组成的矩形的中心。在阵点 2 处形成一个空位所需能量 E_{fA} 可计算如下。先从 2 处取一个原子到无穷远，这个原子可能是 A 也可能是 B ，其几率分别为

C_A 和 C_B , 設这个操作所需能量为 E_{fA}^I . 再把从 2 处取到无穷远的原子放到晶体表面上去, 設所需能量为 E_{fA}^{II} . 則

$$E_{fA} = E_{fA}^I + E_{fA}^{II}.$$

若从 2 处取走的原子是 A , 陣点 2 的最近邻中, 除陣点 1 必是 A 原子外, 剩下的 11 个陣点中有 $11C_A$ 个 A 原子, $11C_B$ 个 B 原子, 因此从陣点 2 把一个 A 原子拿到无穷远所需能量为

$$- [V_{AA}(r_1) + 11C_A V_{AA}(r_1) + 11C_B V_{AB}(r_1)],$$

其中 $r_1 = \frac{a}{\sqrt{2}}$ 是最近邻原子間的距离. 若从 2 处拿到无穷远的是 B 原子, 則所需能量为

$$- [V_{AB}(r_1) + 11C_A V_{AB}(r_1) + 11C_B V_{BB}(r_1)].$$

所以,

$$\begin{aligned} E_{fA}^I &= -C_A [V_{AA}(r_1) + 11C_A V_{AA}(r_1) + 11C_B V_{AB}(r_1)] - \\ &\quad - C_B [V_{AB}(r_1) + 11C_A V_{AB}(r_1) + 11C_B V_{BB}(r_1)]; \end{aligned}$$

同理,

$$E_{fA}^{II} = C_A [6C_A V_{AA}(r_1) + 6C_B V_{AB}(r_1)] + C_B [6C_A V_{AB}(r_1) + 6C_B V_{BB}(r_1)],$$

式中数字 6 表示在晶体表面上的陣点平均有 6 个最近邻. 故

$$\begin{aligned} E_{fA} &= -C_A [V_{AA}(r_1) + 5C_A V_{AA}(r_1) + 5C_B V_{AB}(r_1)] - \\ &\quad - C_B [V_{AB}(r_1) + 5C_A V_{AB}(r_1) + 5C_B V_{BB}(r_1)]. \end{aligned} \quad (6)$$

为了求得 A 原子跳到空位所需越过的能垒 E_{mA} , 可以設想首先把陣点 1 处的 A 原子拿到无穷远(所需能量为 E_{mA}^I), 然后再把它放到鞍点上去(所需能量为 E_{mA}^{II}), 則

$$E_{mA} = E_{mA}^I + E_{mA}^{II}.$$

容易看出,

$$E_{mA}^I = -11C_A V_{AA}(r_1) - 11C_B V_{AB}(r_1).$$

注意到鞍点有 4 个最近邻的陣点(即陣点 3, 4, 5 和 6), 它們的距离为 $r_2 = \sqrt{\frac{3}{8}} a$, 則

$$E_{mA}^{II} = 4C_A V_{AA}(r_2) + 4C_B V_{AB}(r_2).$$

因此,

$$E_{mA} = -11C_A V_{AA}(r_1) - 11C_B V_{AB}(r_1) + 4C_A V_{AA}(r_2) + 4C_B V_{AB}(r_2). \quad (7)$$

令 $V \equiv V_{AB} - \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB})$, 并注意 $C_A + C_B = 1$, 則由(4),(6)和(7)式可得:

$$\begin{aligned} \frac{Q_A}{N_0} &= (E_{fA} + E_{mA})|_{T=0} = 10V(r_1)C_B^2 + \\ &\quad + [22V_{AA}(r_1) - 22V_{AB}(r_1) - 4V_{AA}(r_2) + 4V_{AB}(r_2)]C_B - \\ &\quad - 17V_{AA}(r_1) + 4V_{AA}(r_2), \end{aligned} \quad (8)$$

式中点陣参数取 0°K 时的数值.

基于同样的考虑, 对組元 B 的自扩散可以求得:

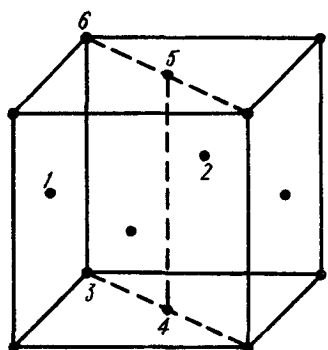


图 1 面心立方晶胞

$$\begin{aligned} \frac{Q_B}{N_0} = (E_{fB} + E_{mB})|_{T=0} = 10V(r_1)C_B^2 + \\ + [10V_{AA}(r_1) - 12V_{BB}(r_1) + 2V_{AB}(r_1) + 4V_{BB}(r_2) - 4V_{AB}(r_2)]C_B - \\ - 5V_{AA}(r_1) - 12V_{AB}(r_1) + 4V_{AB}(r_2). \end{aligned} \quad (9)$$

由(8)和(9)式得到固溶体中两组元自扩散激活能之差:

$$\begin{aligned} Q_B - Q_A = N_0[24V(r_1) - 8V(r_2)]C_B - \\ - 12N_0[V_{AB}(r_1) - V_{AA}(r_1)] + 4N_0[V_{AB}(r_2) - V_{AA}(r_2)]. \end{aligned} \quad (10)$$

由此可见, 若固溶体的点阵参数不随组元浓度变化, 则 $(Q_B - Q_A) \sim C_B$ 应为一直接关系。

2. 体心立方点阵

在体心立方点阵中(图2), 设扩散原子处在阵点1, 空位处在阵点2, 这时的鞍点就是

1和2联线的中点, 有6个最近邻(距离为 $r_2 = \frac{\sqrt{11}}{4}a$, a 是点阵参数), 其中阵点3、4和5是1的最近邻, 是2的次近邻, 而阵点6、7和8是2的最近邻, 是1的次近邻。

按照与面心立方点阵中相似的推导, 并采用相同符号, 则得:

$$\begin{aligned} \frac{Q_A}{N_0} = 6V(r_1)C_B^2 + [14V_{AA}(r_1) - \\ - 14V_{AB}(r_1) - 6V_{AA}(r_2) + \\ + 6V_{AB}(r_2)]C_B - 11V_{AA}(r_1) + \\ + 6V_{AA}(r_2), \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{Q_B}{N_0} = 6V(r_1)C_B^2 + [6V_{AA}(r_1) - \\ - 8V_{BB}(r_1) + 2V_{AB}(r_1) + \\ + 6V_{BB}(r_2) - 6V_{AB}(r_2)]C_B - \\ - 3V_{AA}(r_1) - 8V_{AB}(r_1) + \\ + 6V_{AB}(r_2), \end{aligned} \quad (12)$$

其中 $r_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}a$ 是最近邻原子间的距离。故

$$\begin{aligned} Q_B - Q_A = N_0[16V(r_1) - 12V(r_2)]C_B - \\ - 8N_0[V_{AB}(r_1) - V_{AA}(r_1)] + 6N_0[V_{AB}(r_2) - V_{AA}(r_2)]. \end{aligned} \quad (13)$$

可以看出, 在体心立方点阵中, 和面心立方一样, 当点阵参数不随浓度变化时, 均匀二元无序合金两组元的自扩散激活能之差与组元浓度的关系是线性的。

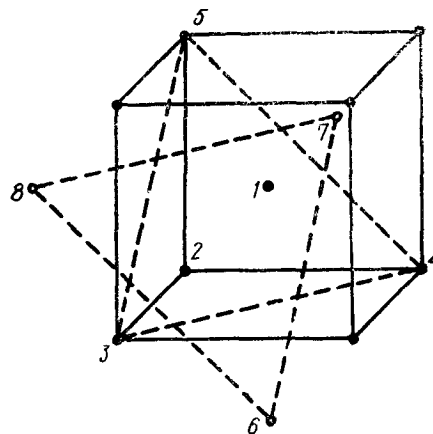


图2 体心立方晶胞

三、与实验事实的比较

1. Ag-Au 系统无论从电子论考虑还是从热力学考虑都是最简单的, 同时, Ag-Au 系统均匀合金的组元自扩散参数测定结果也是比较可靠的^[6]。因此可以用来验证准化学理论的结果。银和金在室温的点阵参数分别为 4.0779 KX 和 4.0704 KX, 相差约 0.18%, 故可以近似地认为点阵参数不随成分变化。由(10)式知, 在这种情况下激活能之差随浓度变化应该是直线关系, 图3所引的实验结果是与理论推导符合很好的。同时, 根据(10)

式, 假定 $V(r_1) \approx V(r_2) \approx V$, 則图 3 中 $(Q_{Au} - Q_{Ag})$ 与浓度关系的斜率可近似地取为 $16VN_0$, 我們得到 $V \approx -125/N_0$ 卡. 应用同样的准化学模型, 則固溶体形成热为

$$\Delta H = N_0 Z V C_A C_B,$$

其中 Z 为配位数. 对于 Ag-50% Au 合金, 代入后求得 $\Delta H = -375$ 卡. Oriani^[17] 用伽伐尼电池法测定上述合金的形成热为 -970 卡. 鉴于准化学模型用来处理形成热和扩散激活能問題的近似性, 可以认为这种符合也是滿意的.

2. 从准化学模型理論推导中可以看出, 在 A 原子附近的空位形成能与 B 原子附近的空位形成能是不同的, $E_{iA} - E_{iB} = (V_{AB} - V_{AA}) - 2C_B V$, 换言之, A 原子附近的空位浓度与 B 原子附近的不同. Кривоглаз 和 Смирнов^[16] 在处理扩散激活能时, 曾根据近邻原子間交互作用能和位形熵的考虑, 采用統計力学的方法求得空位浓度. 但这种方法求出的空位浓度实际上只代表固溶体中的空位平均浓度, 而不是扩散原子邻近的空位浓度. 从(2)式可見, E_i 是在扩散原子近邻形成一个空位所需能量, 故扩散系数直接决定于扩散原子附近的空位浓度. 如果按照 Кривоглаз 和 Смирнов 对体心立方的无序和有序固溶体的处理方法, 我們可以得到面心立方点陣完全无序固溶体中自扩散激活能如下:

$$Q_A = 12N_0 V(r_1) C_B^2 + N_0 [33V_{AA}(r_1) - 33V_{AB}(r_1) - 4V_{AA}(r_2) + 4V_{AB}(r_2)] C_B - 17N_0 V_{AA}(r_1) + 4N_0 V_{AA}(r_2), \quad (14)$$

$$Q_B = 12N_0 V(r_1) C_B^2 + N_0 [12V_{AA}(r_1) - 22V_{BB}(r_1) + 9V_{AB}(r_1) + 4V_{BB}(r_2) - 4V_{AB}(r_2)] C_B - 6N_0 V_{AA}(r_1) + 10N_0 V_{BB}(r_1) - 21N_0 V_{AB}(r_1) + 4N_0 V_{AB}(r_2), \quad (15)$$

$$Q_B - Q_A = N_0 [42V(r_1) - 8V(r_2)] C_B + N_0 [11V_{AA}(r_1) + 10V_{BB}(r_1) - 21V_{AB}(r_1) - 4V_{AA}(r_2) + 4V_{AB}(r_2)], \quad (16)$$

式中各量的意义同前. 这里, 虽然我們也得到了 $Q_B - Q_A$ 对 C_B 的直綫关系, 但是直綫斜率如近似取为 $34N_0 V$, 則从图 3 得到 $V \approx -60/N_0$ 卡, 即 $\Delta H \approx -180$ 卡. 可見, 用 Кривоглаз 和 Смирнов 理論处理的结果与实验事实的偏离程度比本文的结果要更大.

3. 在稀固溶体的情况下, 点陣参数可认为不随浓度变化, 利用(8)式并略去 C_B^2 項, 代入(2)式可得

$$D_A = D_A^0 e^{bC_B}, \quad (17)$$

其中

$$D_A^0 = \gamma a_A^2 \nu_A \exp \left[\frac{17V_{AA}(r_{1A}) - 4V_{AA}(r_{2A})}{kT} \right],$$

$$b = -\frac{1}{kT} [22V_{AA}(r_{1A}) - 22V_{AB}(r_{1A}) - 4V_{AA}(r_{2A}) + 4V_{AB}(r_{2A})],$$

式中 ν_A 为 A 原子振动频率, $r_{1A} = \frac{a_A}{\sqrt{2}}$, $r_{2A} = \sqrt{\frac{3}{8}} a_A$, a_A 为純溶剂的点陣参数. 这样便导致銀在稀固溶体中自扩散的经验公式, 即(1)式.

4. 根据准化学模型的理論结果, 我們还可以按照純溶剂中自扩散和杂质扩散激活能的相对大小, 判断合金中溶剂自扩散激活能随溶质原子浓度的变化趋向. 对于稀固溶体, 由(8)式可見,

$$Q_A = qC_B - 17N_0V_{AA}(r_{1A}) + 4N_0V_{AA}(r_{2A}), \quad (18)$$

式中

$$\begin{aligned} q &= N_0[22V_{AA}(r_{1A}) - 22V_{AB}(r_{1A}) - 4V_{AA}(r_{2A}) + 4V_{AB}(r_{2A})] \approx \\ &\approx 18N_0[V_{AA}(r_{1A}) - V_{AB}(r_{1A})]. \end{aligned}$$

设 Q_A^A 和 Q_B^A 分别表示纯 A 中的自扩散激活能和杂质扩散激活能, 则从(8)和(9)式得到,

$$\begin{aligned} Q_B^A - Q_A^A &= N_0[12V_{AA}(r_{1A}) - 12V_{AB}(r_{1A}) - 4V_{AA}(r_{2A}) + 4V_{AB}(r_{2A})] \approx \\ &\approx 8N_0[V_{AA}(r_{1A}) - V_{AB}(r_{1A})]. \end{aligned}$$

由此看出, q 的符号与 $Q_B^A - Q_A^A$ 近似是一致的。表 1 列有纯银中自扩散和杂质扩散参数。Cd, In, Tl, Ge, Sn, Pb 和 Sb 在银中扩散激活能比银自扩散激活能为低, 故少量的这些元素加入银中应当使银自扩散激活能降低, 这与已发表的实验结果是符合的(图 4)。对于 Cu 和 Au, Q_{Cu}^{Ag} 和 Q_{Au}^{Ag} 稍大于 Q_{Ag}^{Ag} , 因此少量的铜和金对银自扩散的影响较小(图 3 和图 4)。

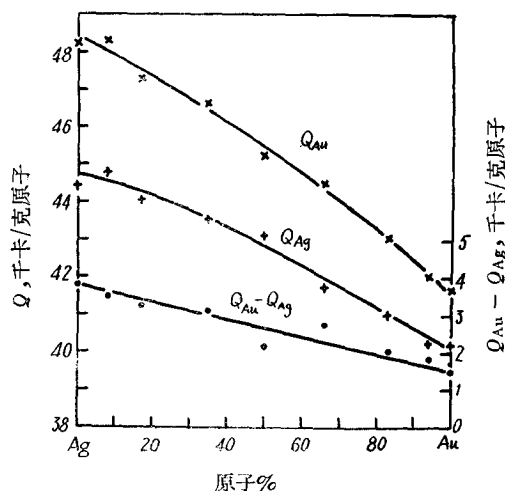


图 3 Ag-Au 系统的自扩散激活能^[10]

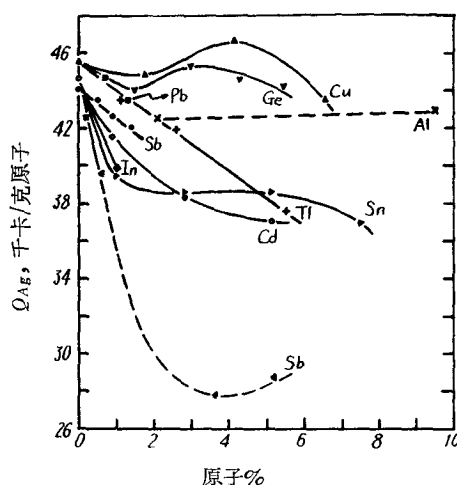


图 4 溶质原子对银自扩散活能的影响^[1-6]

表 1 纯银中的自扩散和杂质扩散参数

扩散元素	Ag	Cu	Au	Cd	In	Tl	Ge	Sn	Pb	Sb
Q (千卡/克原子)	44.1	45.5	46.1	48.3	41.7	40.6	37.9	36.5	39.3	38.1
D_0 (厘米 ² /秒)	0.40	0.72	1.23	0.85	0.44	0.41	0.15	0.084	0.25	0.22
参考文献	[4]	[1]	[18]	[6]	[19]	[19]	[3]	[3]	[19]	[1]

5. 在第二节的推导中, 忽略了空位形成和运动时的弹性能。显然, 扩散原子跳跃到鞍点时, 将把鞍点周围的原子向外挤开些, 引起点阵的畸变, 因此弹性能至少对空位运动能要有一定贡献。值得注意的是, 在(7)式中实际上认为鞍点与其最近邻间的距离在扩散原子跳到鞍点时仍保持不变, 这就把鞍点状态的原子对键合能估计得过高了, 这种过高的估计可以部分地补偿上述弹性能的贡献。对于 Ag-Au 系统, 由于银和金的原子大小和弹性性质都很相近(例如银和金的切变模量分别为 2940 千克/毫米²和 2820 千克/毫米²), 可以

预料,当把弹性能的贡献也计算进来时,将在(8)和(9)式右方加上同一个和浓度无关的常数,因此组元自扩散激活能之差与浓度的直线关系,即(10)式,仍保持不变。

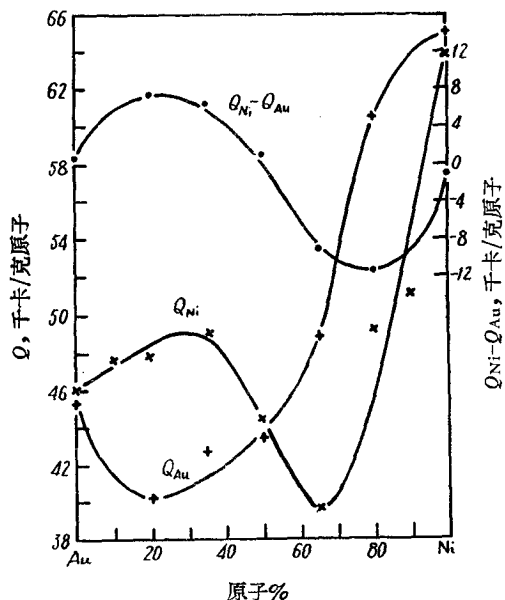


图5 Au-Ni 系统的自扩散激活能^[7,8]

表明并非如此(图5)。看来,这种不符合可能是由于在 Au-Ni 系统中原子对的键合能不起主要作用的缘故。

本工作是在导师张沛霖先生的亲切指导下完成的,并和朱锡熊等同志作了许多有益的讨论,作者一并表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Hoffman, R. E., Turnbull, D. and Hart, E. W., *Acta Met.*, **3** (1955), 417.
- [2] Герцриген, С. Д. и Яценко Т. К., *Вопросы физики металлов и металловедения* (1957), 101.
- [3] Hoffman, R. E., *Acta Met.*, **6** (1958), 95.
- [4] Sonder, E., *Phys. Rev.*, **100** (1955), 1662.
- [5] Nachtrieb, N. H., Petit, J. and Wehrenberg, J., *J. Chem. Phys.*, **26** (1957), 106.
- [6] Mallard, W. C., Gardner, A. B., Bass, R. F. and Slifkin, L. M., *Phys. Rev.*, **129** (1963), 617.
- [7] Kurtz, A. D., Averbach, B. L. and Cohen, M., *Acta Met.*, **3** (1955), 442.
- [8] Reynolds, J. E., Averbach, B. L. and Cohen, M., *Acta Met.*, **5** (1957), 29.
- [9] Resing, H. A. and Nachtrieb, N. H., *J. Phys. Chem. Solids*, **21** (1961), 40.
- [10] Overhauser, A. W., *Phys. Rev.*, **90** (1953), 393.
- [11] Lazarus, D., *Impurities and Imperfections*, ASM (1955), 107.
- [12] Hart, E. W., Hoffman, R. E. and Turnbull, D., *Acta Met.*, **5** (1957), 74.
- [13] Reiss, H., *Phys. Rev.*, **113** (1959), 1445.
- [14] Lidiard, A. B., *Phil. Mag.*, **5** (1960), 1171.
- [15] Lazarus, D., *Solid State Physics*, **10** (1960), 71.
- [16] Кривоглаз, М. А. и Смирнов, А. А., *УФН*, **55** (1955), 391.
- [17] Oriani, R. A., *Acta Met.*, **4** (1956), 15.
- [18] Sawatzky, A. and Jaumot, F. E., *Trans. AIME*, **209** (1957), 1207.
- [19] Tomizuka, C. T. and Slifkin, L., *Phys. Rev.*, **96** (1954), 610.
- [20] Sonder, E., Slifkin, L. and Tomizuka, C. T., *Phys. Rev.*, **93** (1954), 970.

6. 应当指出,应用准化学模型处理金属问题是有一定局限性的。例如,对于 Au-Ni 系统, Seigle 等人^[21]曾测得固溶体形成热是正的,按照准化学理论,固溶体中应该发生同类原子的聚集,但 Flinn 等人^[22]的 X 射线研究表明,实际上却存在着异类原子相互聚集的短程序。当把本文的结果与 Au-Ni 合金自扩散的实验数据比较时,也相应地发现不符合的情况。若近似地认为 Au-Ni 系的点阵参数按 Vegard 定律变化,即

$$a = a_{Au}(1 + \delta C_{Ni}),$$

其中 $\delta = (a_{Ni} - a_{Au})/a_{Au}$, a_{Au} 和 a_{Ni} 分别为纯金和纯镍的点阵参数,则把(10)式中各势能函数展开,取到 δ 的一次项,可以看出 $Q_{Ni} - Q_{Au}$ 与 C_{Ni} 应是一抛物线关系。但 Kurtz 等人^[7]和 Reynolds 等人^[8]的实验数据

- [21] Seigle, L. L., Cohen, M. and Averbach, B. L., *Trans. AIME*, **194** (1952), 1320.
[22] Flinn, P. A., Averbach, B. L. and Cohen, M., *Acta Met.*, **1** (1953), 664.

THE QUASI-CHEMICAL MODEL OF SELF-DIFFUSION IN HOMOGENEOUS ALLOYS

KAO SHU-JUN TSIEH CHIH-TSIANG
(*Academia Sinica*)

ABSTRACT

Relationships between the activation energies (Q_A and Q_B) of self-diffusion of each component and the concentration C_B of a completely disordered binary solid solution are derived on the basis of a quasi-chemical model. These theoretical results are compared with experimental data.

When the atomic size of the two components is approximately the same, a linear relationship is obtained between $(Q_B - Q_A)$ and C_B for both f.c.c. and b.c.c. structure. This is in good agreement with the experimental results of Ag-Au system.

In the low concentration range, the relationship between the activation energy Q_A of self-diffusion of the solvent and the concentration C_B is also a straight line. The sign of the slope can be predicted from the relative magnitude of activation energy of self-diffusion of the solvent and that of impurity diffusion in the same solvent. This prediction is in good agreement with the known experimental data of self-diffusion of silver in nine different silver alloys of low alloy concentration.