

Энтропийный метод расчета максимальной и эффективной энергий атомных структур

Кораблев Г.А., Соловьев С.Д.*

*Ижевская государственная сельскохозяйственная университет,
Ижевск, Россия*

** Ижевский государственный технический университет, Ижевск,
Россия*

Аннотация: Максимальная и эффективная энергии атомной структуры равны сумме их энтропийных энергетических составляющих. Данное суммирование выполняется для систем в равновесном энтропийном состоянии, и по специальным правилам. Получен пространственно-энергетический параметр, численно равный наиболее эффективной энергии в структурных взаимодействиях. Разработан расчетно-аналитический метод оценки растворимости и фазообразования для сложных многокомпонентных металлических систем. Результаты проведенных расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Приведена основанная на энтропийных принципах методика расчета энергии активации самодиффузии и объемной диффузии атомов в твердых телах.

Ключевые слова: энтропийные принципы, максимальная энергия, эффективная энергия, атомные структуры, пространственно-энергетический параметр, твердые растворы, растворимость, диффузия, энергия активации.

Entropy method for calculating the maximum and effective energies of atomic structures

Korablev G.A., Soloviev S.D.*

Izhevsk State Agricultural University, Izhevsk, Russia

** Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia*

Abstract: The maximum and effective energies of an atomic structure are equal to the sum of their entropic energy components. This summation is performed for systems in an equilibrium entropy state, and according to special rules. A space-energy parameter is obtained that is numerically equal to the most effective energy in structural interactions. A computational and analytical method for estimating solubility and phase formation for complex multicomponent metal systems has been developed. The results of the calculations are in satisfactory agreement with the experimental data. A method based on entropy principles for calculating the activation energy of self-diffusion and volumetric diffusion of atoms in solids is presented.

Keywords: entropy principles, maximum energy, effective energy, atomic structures, space-energy parameter, solid solutions, solubility, diffusion, activation energy.

Введение

Решение основной проблемы материаловедения – получение материалов с заранее заданными свойствами – может быть сделано лишь на основе фундаментальных принципов, определяющих совокупность физико-химических критериев данного вещества. Несомненно, таким базисом являются квантово-механические представления физики и химии твердого тела. С другой стороны, можно констатировать, что к настоящему времени накоплен значительный объем экспериментального материала по физико-химическим свойствам многих соединений. Хотя и имеется ряд полуэмпирических моделей по обработке этой информации, тем не менее, еще отсутствует теоретическое обоснование направления научных поисков для решения таких физико-

химических проблем. Да и сами такие поиски часто ведутся интуитивно, методом "проб и ошибок". Аналогичные трудности возникают и при практическом использовании (в тех же целях) статистической модели атома Томаса-Ферми-Дирака. Одной из возможных причин такого несоответствия, по нашему мнению, является недостаточный учет суммарного паритетного соотношения противоположных энтропийных составляющих структурных взаимодействий.

Для получения зависимости между энергетическими параметрами свободных атомов и степенью структурных взаимодействий в простых и сложных системах классическая физика и квантовая механика широко используют кулоновские взаимодействия и их разновидности. Но биологические и многие кластерные системы в структурной основе электронейтральные. И для них основное значение имеют равновесно-обменные пространственно-энергетические взаимодействия не кулоновского типа.

В данной работе развит метод, основанный на применении пространственно-энергетического критерия (Р-параметра). Этот критерий найден и обоснован, исходя из энтропийной методологии суммирования обратных величин составляющих энергий разноименно заряженных систем. Р-параметр, рассчитанный по этим правилам для атома, приобретает физический смысл максимально эффективной энергии атома, т.е. энергии, ответственной за межатомные взаимодействия.

Поскольку Р-параметр включает в себя основные факторы, характеризующие стабильное состояние атома, то с его помощью удастся скоррелировать, а, следовательно, и предсказать многие физико-химические свойства соединений и установить энергетические критерии структурных взаимодействий, взаимной растворимости систем, образования стабильных фаз и т.д.

2. Исходные принципы

Был проведен [1] анализ характера изменения величины потенциальной энергии (ΔU) по ее знаку для различных потенциальных полей (таблица 1).

Получено, что значения $-\Delta U$ и соответственно $+\delta A$ (положительная работа) соответствуют взаимодействиям, происходящим по градиенту потенциала, а $+\Delta U$ и $-\delta A$ (отрицательная работа) имеют место при взаимодействиях против градиента потенциала.

Таблица 1 – Направленность процессов взаимодействий

№ п/п	Системы	Вид потенциального поля	Процесс	U	$\frac{r_2}{r_1}$ $\left(\frac{x_2}{x_1}\right)$	U_2/U_1	Знак ΔU	Знак δA	Направление процесса в потенциальном поле
1	разноименные эл. заряды	электростатическое	притяжение	$-k \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 < r_1$	$U_2 > U_1$	-	+	по градиенту
			отталкивание	$-k \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	+	-	против градиента
2	одноименные эл. заряды	электростатическое	притяжение	$k \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 < r_1$	$U_2 > U_1$	+	-	против градиента
			отталкивание	$k \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	-	+	по градиенту
3	элементарные массы m_1 и m_2	гравитационное	притяжение	$-\gamma \frac{m_1 m_2}{r}$	$r_2 < r_1$	$U_2 > U_1$	-	+	по градиенту
			отталкивание	$-\gamma \frac{m_1 m_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	+	-	против градиента
4	деформация пружины	поле упругих сил	сжатие	$k \frac{\Delta x^2}{2}$	$x_2 < x_1$	$U_2 > U_1$	+	-	против градиента
			растяжение	$k \frac{\Delta x^2}{2}$	$x_2 > x_1$	$U_2 > U_1$	+	-	против градиента
5	фотоэффект	электростатическое	отталкивание	$k \frac{q_1 q_2}{r}$	$r_2 > r_1$	$U_2 < U_1$	-	+	по градиенту

Поэтому, на основе анализа первого начала термодинамики было установлено:

1. Все явления и процессы в природе и в мире, включая человека, технику, экономику и экологию, идут только в двух энергетических направлениях. Или - по градиенту силового поля, с минимальной затратой энергии, или - против градиента, с максимальной затратой энергии. Первое направление соответствует понятию энтропия, а второе - понятию негэнтропия (отрицательная энтропия). В динамике процессов оба явления взаимосвязаны, и дополняют друг друга.

2. В системах, в которых взаимодействие идет по градиенту потенциала (положительная работа) результирующая потенциальная энергия, как и приведенная масса, находятся по принципу сложения обратных значений

соответствующих величин подсистем. Это – корпускулярный процесс, теоретической концепцией которого может являться энтропия.

3. В системах, в которых взаимодействие идет против градиента потенциала (отрицательная работа) выполняется алгебраическое сложение их масс и также соответствующих энергий подсистем. Это – волновой процесс, теоретической концепцией которого может являться негэнтропия.

4. Резонансное стационарное состояние систем выполняется при условии равенства степеней их корпускулярных и волновых взаимодействий. В термодинамике открытых систем продукция энтропии в стационарном состоянии полностью компенсируется потоком негэнтропии.

3. Энтропийные составляющие атома

Изначально свободный атом представляет собой систему двух противоположных начал: электроны – ядро атома. Положительный заряд ядра создает поле центральной силы, в котором расположено электронное облако, и совершается движение электронов. В кинематике любого вращательного движения действуют две составляющие ускорения: центростремительное – направленное к центру по градиенту поля – это корпускулярная составляющая, теоретической концепцией которой является энтропия. И есть линейное ускорение, направленное по касательной от атома, то есть против градиента поля, концепцией которого является негэнтропия. Это волновая часть процесса. Условия энтропийно-равновесного состояния между этими составляющими определяют стабилизацию всей структуры в соответствии с уравнением Планка для атомных центров:

$$h = E/v,$$

где E – орбитальная энергия, в стационарном состоянии – величина постоянная, процесс идет по градиенту поля (энтропия), v – частота электромагнитной волны (негэнтропия), h – постоянная Планка. И при упруго-гармонических колебаниях тоже есть две составляющие кинетической и потенциальной энергии. Их соотношение дает:

$$E_{\Pi}/E_K = tg^2 \delta,$$

где E_K – кинетическая энергия, E_{II} – потенциальная энергия, а δ – угловая характеристика колебаний.

При условии равенства $\delta = \varphi$, система получает энтропийное равновесное состояние (где $\varphi = 54.733^\circ$ – энтропийный геодезический угол). Именно под данным углом тутовый шелкопряд наматывает шелковую нить на основу.

Аналогичные явления присутствуют и в макропроцессах, например, в технике, при изготовлении летательных космических аппаратов. В этом примере используются данные из [2]. При изготовлении космических аппаратов намотка высокопрочной нити на корпус проводится под геодезическим углом, в соответствии с энтропийными соотношениями:

$$\sigma_\beta/\sigma_\alpha = N_\beta/N_\alpha = \text{tg}^2\varphi = 2$$

где: σ_α – осевое, σ_β – окружное напряжения заменяются пропорциональной им величиной N_α – осевое «усилие» и N_β – окружное «усилие».

Это условие позволяет получать равнонапряженную систему нитей с минимальной массой изделия.

Между самими противоположными составляющими энтропии тип взаимодействия зависит от знака их электрического заряда. Если обе составляющие одноименного электрического заряда, то в этом случае выполняется принцип алгебраического сложения их составляющих. Например, максимальная энергия при упруго-колебательных процессах равна сумме кинетической и потенциальной энергии, и всегда является постоянной величиной.

Если обе составляющие энтропии электронейтральны, или у них величины энергетических параметров мало отличаются, то в этом случае также выполняется принцип алгебраического сложения. Если обе составляющие противоположного электрического заряда, то сумма этих составляющих находится по принципу сложения их обратных величин. Так происходит и в системе «электрон-ядро», и полученная таким методом суммарная энергия

уменьшается, но является достаточной и наиболее эффективной в структурных взаимодействиях.

Функция Гамильтона равна сумме кинетической и потенциальной энергии. То есть – это полная механическая энергия системы. Но Гамильтониан выполняется только для систем с однородной функцией второй степени.

Например - две частицы вместе совершают свободное поступательное движение. У них и массы и энергии суммируются алгебраически. Но если эти же частицы двигаются в поле центральных сил с общей энергией, то такие частицы уже не однородные – у них и массы и энергии суммируются по принципу сложения обратных величин. Так, в сложной многокомпонентной системе при внешнем технологическом воздействии – общая энергия системы уменьшается.

Другой пример: уравнение Лагранжа для относительного движения изолированной системы двух взаимодействующих материальных точек с массами m_1 и m_2 , которое в координате x имеет вид:

$$\mu \cdot x'' = -\frac{\partial U}{\partial x}; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Здесь U – взаимная потенциальная энергия материальных точек; μ – приведенная масса.

При этом $x'' = a$ (характеристика ускорения системы). Для элементарных участков взаимодействий Δx можно принять:

$$\frac{\partial U}{\partial x} \approx \frac{\Delta U}{\Delta x} \quad \text{То есть: } \mu a \Delta x = -\Delta U. \quad \text{И тогда:}$$

$$\frac{1}{1/(a\Delta x) \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \approx -\Delta U; \quad \frac{1}{1/(m_1 a \Delta x) + 1/(m_2 a \Delta x)} \approx -\Delta U$$

$$\text{Или: } \frac{1}{\Delta U} \approx \frac{1}{\Delta U_1} + \frac{1}{\Delta U_2}$$

где ΔU_1 и ΔU_2 – потенциальные энергии материальных точек на элементарном участке взаимодействий, ΔU – результирующая (взаимная) потенциальная энергия этих взаимодействий.

4. Пространственно-энергетический параметр (Р-параметр)

На основе установленных принципов энтропии, максимальная энергия атома может быть рассчитана по принципу сложения обратных величин исходных энергетических составляющих, согласно уравнениям:

$$\frac{1}{q^2/r_i} + \frac{1}{W_i n_i} = \frac{1}{P_\Delta} \quad \text{или} \quad \frac{1}{P_0} = \frac{1}{q^2} + \frac{1}{(Wrn)_i}; \quad P_\Delta = P_0/r_i \quad (1),(2),(3)$$

здесь: W_i – орбитальная энергия электронов [3]; r_i – орбитальный радиус i -ой орбитали [4]; $q=Z^*/n^*$ - по [5], n_i – число электронов данной орбитали, Z^* и n^* – эффективный заряд ядра и эффективное главное квантовое число, r – размерные характеристики связи.

Величина P_0 названа пространственно-энергетическим параметром (ПЭП), а величина P_Δ – эффективным Р-параметром (эффективный ПЭП). Эффективный ПЭП имеет физический смысл максимальной энергии атома, и измеряется в единицах энергии, например - в электрон-вольтах (эВ).

Значения P_0 -параметра являются табулированными постоянными величинами для электронов данной орбитали атома.

Для размерности ПЭП можно записать:

$$[P_0] = [q^2] = [E] \cdot [r] = [h] \cdot [v] = \frac{\text{кгМ}^3}{\text{с}^2} = \text{Дж} \times \text{м},$$

где $[E]$, $[h]$ и $[v]$ – размерности энергии, постоянной Планка и скорости. Таким образом, такой Р-параметр соответствует процессам, идущим по градиенту потенциала.

Введение Р-параметра следует рассматривать как последующее развитие квазиклассических представлений с использованием квантовомеханических данных по строению атома для получения критериев энергетических условий фазообразования. При этом для систем одноименно-заряженных (например, – орбитали в данном атоме), или однородных систем - сохраняется принцип алгебраического сложения таких параметров:

$$\sum P_\Delta = \sum (P_0/r_i); \quad \sum P_\Delta = \frac{\sum P_0}{r} \quad (4),(5)$$

$$\text{или:} \quad \sum P_0 = P_0' + P_0'' + P_0''' + \dots; \quad r \sum P_\Delta = \sum P_0 \quad (6),(7)$$

Здесь P -параметры суммируются по всем валентным орбиталям атома.

Для вычисления значения P_{Σ} -параметра на данном расстоянии от ядра в зависимости от вида связи вместо r может использоваться или атомный радиус (R) или ионный радиус ($r_{и}$).

Далее даны примеры применения такой методики в материаловедении.

5. Растворимость компонентов в металлической системе Co-W-Ni-Cr-Fe[6]

Используя в качестве орбитальной энергии электронов величину энергии их связи [3] по уравнению (1) были рассчитаны P -параметры валентных орбиталей элементов, входящих в систему *Co-W-Ni-Cr-Fe* (табл.2). При этом их эффективные P_{Σ} -параметры определялись по уравнению:

$$P_{\Sigma} = \sum P_0 / R \cdot (n^* + 1), \quad (8)$$

где R - атомный радиус по Белову-Бокию.

Здесь и далее часть таблиц дается в значительном сокращении в качестве иллюстрации.

Таблица 2. P -параметры атомов элементов сплава

Атомы	Валентные электроны	W, эВ	r_i , Å	q^2 , эВÅ	$\sum P_0$, эВÅ	R, Å	P_0/R , эВ	$P_{\Sigma} = \sum P_0 / R(n^* + 1)$, эВ
С	2P ¹	11.792	0.596	35.395	5.868	0.77	7.6208	2.5403
	2P ²	11.792	0.596	35.395	10.06		13.066	4.3554
	2S ¹	19.201	0.620	37.240	9.021		11.715	3.9052
	2S ²	19.201	0.620	37.240	14.524		18.862	6.2874
	2P ² +2S ²				24.585		31,929	10,643
	* для Kr=12					0.86*	28.587	9.5291
W	6S ¹	6.1184	1.36	38.838	6.8528	1.4	4.8949	0.9413
	6S ²				11.650		8.3214	1.6003
	5d ³	12.093	0.746	161.43	23.178		16.556	3.1838
	5d ⁴				29.493		21.066	4.0512
	6S ² +5d ³				34.828		24.877	4.7841
	6S ² +5d ⁴				41.143		29.388	5.6515

Количественным критерием растворимости системы является

относительная разность P -параметров атомов элементов, составляющих сплав:

$$\alpha = \frac{P_2 - P_1}{P_2 + P_1} \cdot 200 \% , \quad (9)$$

где $P_1 - P_3$ -параметр атомов первого компонента или структурной составляющей; $P_2 - P_3$ -параметр атомов второго компонента или структурной составляющей.

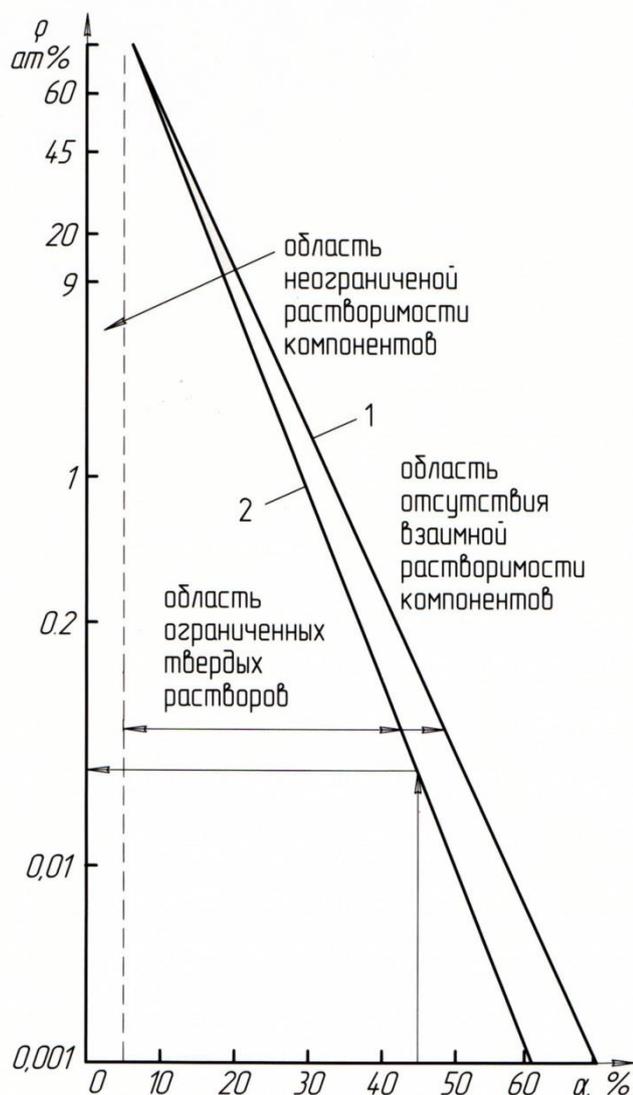


Рис.1. Номограмма к расчету растворимости компонентов ρ (в логарифмической шкале) в зависимости от коэффициента α : 1 – для металлических систем; 2 – для карбидов

Обработка результатов расчетов по данной методике позволила получить единую номограмму зависимости взаимной растворимости компонентов металлических систем от коэффициента α (рис.1, зависимость 1). На рисунке 1 дана такая номограмма в логарифмическом варианте для линейной зависимости. Так для бинарных металлических систем непрерывный

ряд твердых растворов имеет место при $\alpha < 4-6\%$, отсутствие растворимости – при $\alpha > 50-60\%$, между ними – ограниченная растворимость.

Таблица 3. Оценка взаимной растворимости бинарных компонентов в сплаве

Атом и его валентность	Направление растворимости	P_3 , эВ	P_T , эВ	α , %	ρ , ат%	
					расчет	эксперимент
1	2	3	4	5	6	7
W (5)	W → Cr	4.7841	3.9163	34.45	2.1	Т ≤ 1768°К Ограниченная растворимость
Cr (6)		5.5406				
W (6)	W → Cr	5.6515	4.6263	18.1	17.5	
Cr (6)		5.5406				
Cr (6)	Cr → W	5.5406	6.3629	11.8	42-45	
W (6)		5.6515				
Cr (3)	Cr → W	2.8762	3.3030	12.13	41	О.Т.Р.
W (4)		3.7296				
Cr (3)	W → Cr	2.8762	3.0531	5.97	100	
W (4)		3.7296				
Cr (2)	W → Cr	1.7650	1.7313	1.93	100	
W (2)		1.6003				
Co (2)		2.1629				

Зависимость α от температуры плавления компонентов сплава учитывалась по уравнениям:

- для компонента с большей температурой плавления:

$$P_T'' = P_3'' \left(1 + 10^{-T_{пл}'/T_{пл}''} \right) / 1.1; \quad (10)$$

- для компонента с меньшей температурой плавления:

$$P_T' = P_3' \left(1 - 10^{-T_{пл}''/T_{пл}'} \right) / 0.9, \quad (11)$$

где P_T – приведенное «температурное» значение P -параметра; T'' – более высокая температура плавления одного компонента; T' – более низкая температура плавления другого компонента.

С учетом подстановки (10 и 11) в (9) получим:

$$\alpha_1 = \frac{P_T' - P_3''}{P_T' + P_3''} \cdot 200\%, \quad (12)$$

$$\alpha_2 = \frac{P_T'' - P_3'}{P_T'' + P_3'} \cdot 200\%. \quad (13)$$

Используя значения рассчитанных P -параметров (табл.2), по уравнениям (10) и (11) были определены P_T – параметры, для рассматриваемой металлической системы $Co-W-Ni-Cr-Fe$, приведенные к температуре другого компонента. При этом расчеты проводили в предположении парного взаимодействия атомов элементов $M'-M''$ для всех возможных их вариантов сочетаний. Далее по уравнениям (12) и (13) находились коэффициенты структурного взаимодействия α . Результаты расчетов приведены в таблице 3.

Таблица 4. P -параметры систем с полной растворимостью компонентов ($\rho_{\max}=100\%$)

Система компонентов (их валентность)	$P'_9\rho_1$, эВ	$P''_9\rho_2$, эВ	$P'''_9\rho_3$, эВ	$\Sigma P_9 = P_c$, эВ
$T \leq 2133^\circ\text{K}$				
Co-Ni-Fe (2-2-2)	0.721	0.727	0.716	2.164
Co-Ni-Fe (3-3-3)	0.952	0.966	0.938	2.856
$T \geq 2133^\circ\text{K}$				
W-Cr (2-2)	0.80015	0.8825	-	1.6827
W-Cr (4-3)	1.8648	1.4381	-	3.3029
W-Cr (4-3)(система с широкой растворимостью)	2.2005	1.1792	-	3.3797

При всех вычислениях основными валентно-активными орбиталями считались те из них, которые отвечают наиболее устойчивой степени окисления: для железа, никеля и кобальта – (+2, +3); для хрома – (+3, +6); для вольфрама – (+6, +5, +4, +2).

Таблица 5. Растворимость компонентов системы $(W-Cr)-(Co-Ni-Fe)$

Система компонентов и направление растворимости	P'_9 , эВ	P''_9 , эВ	$P_c = \Sigma P_9$, эВ	P_T , эВ	α , %	ρ , ат.%
При температурах процесса менее 1800°K ($T'_{\text{пл}}/T''_{\text{пл}}=1765/3680$)						
(Co-Ni-Fe) → (W-Cr)	0,8096	4,5759	5,3806	3,4558	43,6	0,44
(W-Cr) → (Co-Ni-Fe)	0,8096	4,5759	5,3806	4,002	33,4	2,3
При температурах процесса более 2133°K ($T'_{\text{пл}}/T''_{\text{пл}}=1765/3680$)						
(W-Cr) → (Co-Ni-Fe)	3,3029	2,1634	-	2,4560	12,7	39-40
(Co-Ni-Fe) → (W-Cr)	3,3029	2,8565	-	3,4558	4,52	100
(W-Cr) → (Co-Ni-Fe)	3,3745	2,8565	-	2,5093	12,9	39-40

(Co-Ni-Fe) →(W-Cr)	3,3745	2,8565	-	3,4558	2,37	100
-----------------------	--------	--------	---	--------	------	-----

По данным таблицы 3 установлено, что элементы 8-ой группы *Fe*, *Co* и *Ni* образуют между собой непрерывные твердые растворы. Для них взаимодействие наиболее валентно-активных орбиталей соответствуют меньшим внешним энергетическим затратам при более низкой температуре. Элементы *W* и *Cr* имеют ограниченную растворимость, как между собой, так и в кобальтовой матрице, в железе и никеле. Однако в системе *W-Cr* для состояний *W(4)-Cr(3)* и *W(2)-Cr(2)* при температуре выше температуры плавления хрома расчеты показывают существование непрерывных твердых растворов. Если учесть, что температура сварочной ванны расплава составляет 1923-2123°K, а температура анодного пятна электрической дуги достигает 2573°K [7], то можно предположить, что все элементы сплава в расплавленном состоянии образуют между собой твердый раствор. При последующем понижении температуры расплава (ниже температуры плавления хрома 2133°K) в процессе кристаллизации сплава атомы элементов вольфрама и хрома для состояний *W(5)-Cr(6)* и *W(6)-Cr(6)* образуют между собой ограниченные твердые растворы. Эти результаты имеют удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными работ [8,9]. Поэтому, с учетом ранее установленного принципа алгебраического сложения *P*-параметров однородных систем, сплав при более низких температурах был рассмотрен как система, состоящая из компонентов (*W-Cr*) и (*Co-Ni-Fe*), для которой были определены *P_C*-параметр, *P_T*-параметр и α , приведенные в табл. 4 и 5.

Анализ полученных данных показал, что при высоких температурах (более 2133°K) в направлении (*W-Cr*) → (*Co-Ni-Fe*) идет образование непрерывных твердых растворов ($\alpha < 4,52\%$), что подтвердило выдвинутое выше предположение. Обратное направление процесса растворения дает сужение этой области до $\alpha < 12,9\%$ и по номограмме (рис.1, зависимость 1) растворимость составит $\rho = 39-40$ ат%. При температурах ниже температуры плавления хрома их растворение определяется значениями $\alpha_1 = 41,1\%$ и $\alpha_2 = 44,2\%$ (табл. 5) и, согласно

диаграмме (рис.1, зависимость 1), область твердых растворов будет значительно ограничена.

6. Оценка энергии активации процессов диффузии. [10]

Поскольку атомы твердых тел состоят из ионов и относительно свободных электронов, движущихся в определенных пространственных зонах, можно предположить взаимосвязь между энергией активации диффузии и электронным взаимодействием атомов в кристаллической решетке тела. Исходя из этого, энергию активации диффузии (E_a) рассмотрим как энергию межатомного (парного) взаимодействия атомов A окружающей среды и диффундирующего в ней атома компонента B . Если энергия поступательного движения атома B больше энергии межатомного взаимодействия с атомами A , то он диффундирует за пределы окружающих его атомов A . Если же атом B будет иметь энергию движения меньше, чем энергия его взаимодействия с атомами A , то он не сможет мигрировать за пределы этих атомов. В этом случае не будет происходить обменного процесса между атомами A и B , то есть диффузия невозможна. Наконец, если энергии атомов равны, то создаются условия для образования пары: междоузельный атом – вакансия. Таким образом, оценка энергии активации (в данном случае диффузии) сводится к определению реальной энергии парного или иного вида взаимодействия диффундирующего атома и атомов окружающей его среды.

С учетом исходных принципов энтропии, результирующую величину эффективной энергии парного взаимодействия атомов A и B , тождественную энергии активации процесса диффузии, получим в виде суммы обратных величин Р-параметров:

$$\frac{1}{E_a} = 2 \left[\left(\frac{r_i n}{P_o} \right)_A + \left(\frac{r_i n}{P_o} \right)_B \right], \quad (14)$$

где E_a – энергия активации процесса диффузии атома B в среде атомов A ; n - число всех валентных электронов, или число наиболее удаленных от ядра валентных электронов конкретного атома.

При диффузии атома B в однородной по составу и подобной ему среде с атомами B значение E_a приобретает смысл энергии активации самодиффузии атома B . Исходя из (5) она определится как:

$$E_{ac} = \frac{P_o}{4r_in}, \quad (15)$$

Сопоставление результатов расчетов с экспериментальными данными показало их удовлетворительное совпадение (табл. 6). Погрешность составила не более 5 ат%. Таким образом, пространственно-энергетический параметр является своеобразным «паспортом» атома и всего металла или сплава в целом, по которому расчетным путем можно оценить результаты его взаимодействия с другими металлами, сплавами, или химическими элементами.

Таблица 6. Энергия активации диффузии атомов в металлических системах

Растворитель			Диффундирующий элемент			$E_{ac}, \text{эВ}$	
АТОМЫ	$\frac{P_o, \text{эВ}\text{А}}{n}$	$r_{и}, \text{А}$	АТОМЫ	$\frac{P_o, \text{эВ}\text{А}}{n}$	$r_{и}, \text{А}$	Расчет по (6-7)	Литературные данные
$\gamma\text{-Fe}$ ($4S^23d^1$)	$\frac{29,026}{3}$	0,67	$\gamma\text{-Fe}$ ($4S^2$)	$\frac{18,462}{2}$	0,80	3,207	2,8-3,2
			самодиффузия				
			Cr ($4S^13d^2$)	$\frac{25,835}{3}$	0,64	3,483	3,468
			C ($2P^3$)	$\frac{32,458}{3}$	2,60	1,615	1,586
$\gamma\text{-Fe}$ ($4S^2$)	18,462	0,80	Mn ($4S^2$)	$\frac{18,025}{2}$	0,91	2,937	2,71-2,861
			Mn ($4S^2$)	$\frac{18,025}{2}$	0,91	2,665	2,419
			Ni ($4S^2$)	$\frac{18,838}{2}$	0,74	3,026	2,905
			Mo ($5S^14d^1$)	$\frac{17,475}{2}$	0,915	2,613	2,557
			W ($6S^15d^1$)	$\frac{20,689}{2}$	0,98	2,792	2,709

Выводы

1. Максимальная и эффективная энергии атомной структуры равны сумме их энтропийных энергетических составляющих.
2. Данное суммирование выполняется для систем в равновесном энтропийном состоянии, и по специальным правилам.

3. Получен пространственно-энергетический параметр, численно равный наиболее эффективной энергии в структурных взаимодействиях.

4. Разработан расчетно-аналитический метод оценки растворимости и фазообразования для сложных многокомпонентных металлических систем. Результаты проведенных расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

5. Приведена, основанная на энтропийных принципах, методика расчета энергии активации самодиффузии и объемной диффузии атомов в твердых телах.

Литература

1. Кораблев Г.А. Единство и соотношение энтропийных составляющих в физико-химических закономерностях /Естественные и технические науки// изд. «Спутник+», №6, 2022, с. 29-37.

2. Кодолов В. И. Полимерные композиции и технология изготовления из них двигателей летательных аппаратов / Кодолов В.И.// Ижевский механический институт, 1992, – 200 с.

3. Fischer C.F. // Atomic Data, 1972, № 4, 301-399.

4. Waber J.T., Cromer D.T. // J.Chem. Phys., 1965, v.42, № 12, 4116-4123.

5. Clementi E., Raimondi D.L. J.Chem. Phys., 1963, v.38, №11, 2686-2689, J. Chem. Phys., 1967, v.47, № 4, 1300-1307.

6. Кораблев Г.А., Соловьев С. Д., Дементьев В. Б. Растворимость компонентов в металлической системе *Co-W-Ni-Cr-Fe* /Химическая физика и мезоскопия, 2004.-Том 6.- №1, -с.28-40.

7. Ерохин А.А. Основы сварки плавлением. М.: Машиностроение, 1973.-448с.

8. Савицкий Е.М., Поварова К.Б. Макаров П.В. Металловедение вольфрама. М.: Metallurgia, 1978.-224с.

9. Котельников Р.Б., Башлыков С.П., Галиакберов З.Г., Каштанов А.И. Особо тугоплавкие элементы и соединения. Справочник. М.: Metallurgy, 1969.-376с.

10. Соловьев С.Д., Кораблев Г.А. Физико-химические основы образования биметаллических соединений / Вестник ИжГТУ, 2006, №1, с. 34-40.