



МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ В МАШИНОСТРОЕНИИ

УДК 621.9:536.75

М.Л. ХЕЙФЕЦ, д-р техн. наук, проф.

заместитель академика-секретаря, главный научный сотрудник

E-mail: mlk-z@mail.ru

Президиум НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

ОАО «НПО Центр» НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

А.Г. КОЛМАКОВ, член-корр. РАН, д-р техн. наук

заместитель директора по научной работе

E-mail: kolmakov@imet.ac.ru

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, Россия

С.А. КЛИМЕНКО, д-р техн. наук, проф.

заместитель директора по научной работе

E-mail: atmu@meta.ua

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина

Поступила в редакцию 20.04.2017.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ: ОТ ХИМИЧЕСКОЙ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ К НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Выявлены этапы развития физико-химических основ материаловедения и определены состояние и перспективы развития наноструктурного материаловедения, опирающегося на комплексное изучение строения вещества на различных масштабных уровнях. Применение комплексного анализа образования структур материалов характеризуется традиционным для химии и физики изучением баланса потоков вещества и энергии, дополненным анализом производства энтропии; заложенной физико-химическим анализом комбинаторной топологией, используемой для описания неравновесных фазовых переходов; базирующимися на синергетическом подходе перколяционными представлениями фрактальной геометрии, применяемыми для описания комплекса структур. Показано, что для изучения неравновесных процессов синтеза и применения микро- и наноструктурных материалов целесообразно дополнить принципы физико-химического анализа: непрерывности — рассмотрением диссипации энергии при формировании структур и фаз; соответствия — фрактальными представлениями геометрических образов; совместности — изучением возможных путей эволюции системы. Это позволяет количественно анализировать переходные процессы, описываемые нецелочисленными значениями степеней свободы системы и формирующиеся структуры с мультифрактальными фазовыми параметрами.

Ключевые слова: физико-химический структурный анализ, химическая неупорядоченность вещества, неравновесная термодинамика процессов, синергетический подход, мультифрактальные параметры, наноструктурные материалы

Введение. При синтезе и применении конструкционных и функциональных материалов традиционно используются физико-химический и структурный анализы формирующихся и распадающихся фаз в многокомпонентных ком-

позициях. Перспективы новых возможностей создаваемых наноматериалов, аддитивных и синерготехнологий синтеза композиционных материалов и изделий обусловили постановку задач и анализ путей их решения в физико-химическом

материаловедении, потребовали комплексного системного изучения строения материала на различных масштабных уровнях [1–4].

В этой связи *цель проведенных исследований* — выявление главных этапов и перспектив совершенствования физико-химических основ материаловедения и определение на базе этого анализа состояния и путей развития микро- и наноструктурного материаловедения, опирающегося на комплексное изучение строения вещества на различных масштабных уровнях. Использование эволюции представлений, перспектив развития и соответствующих им описаний строения вещества позволит создавать новые и развивать существующие технологии получения и обработки материалов.

1. Анализ эволюции в представлениях о строении материалов. В эволюции представлений о строении материалов в конденсированном состоянии выделяются длительные крупные этапы, связанные с развитием физики, химии и материаловедения, а также с использованием в этих науках математического аппарата для описания изучаемых процессов и объектов [5].

Первый этап связан со становлением основ химической науки, формированием представлений о *химической упорядоченности* веществ и их кристаллическом строении в твердом агрегатном состоянии.

Второй этап развития базируется на *физико-химическом анализе*, рассматривающем фазовый состав, структуры и свойства, обусловленные химической неупорядоченностью и дефектами кристаллической решетки.

Третий этап зарождается с появлением микро-, нано- и других *структурных представлений* и определяется комплексным анализом строения вещества на различных масштабных уровнях. Он основывается на *термодинамике неравновесных процессов* синтеза и деградации структур материала и связан с анализом образования сложных промежуточных фаз и смешанных переходных структур.

1.1. Химическая упорядоченность и кристаллическое строение вещества. Окончательное формирование представлений о строении вещества на первом этапе можно связать с введением в 1814 году Й.Я. Берцелиусом *химической символики* [6].

Становлению этих представлений предшествовало создание в 1793 году И.В. Рихтером «Начальных оснований стехиометрии», в которых он использовал для реакций знаки сложения и вычитания веществ [7], а также формулировка Дж. Дальтоном на рубеже XVIII–XIX веков закона кратных отношений в «Новой системе химической философии», развивающая его атомистические представления [6].

Однако уже в 1801 году К.Л. Бертолле в «Исследовании законов сродства», а затем в 1803 году в «Опытах химической статики» указывал, что состав образующихся соединений должен быть переменным, а в 1799 году он отмечал, что хими-

ческое сродство зависит от массы реагирующих веществ и от условий реакции [6]. При этом следует отметить, что еще в 1752 году М.В. Ломоносовым предпринимались попытки исходя из зависимости свойств от состава системы установить образование в ней химических соединений.

Вместе с тем спор К.Л. Бертолле с соотечественником Ж.Л. Прустом в первом десятилетии XIX в. (с 1801 по 1808 годы) закончился установлением закона постоянства состава, так как в глазах большинства современников доказательства Ж.Л. Пруста по результатам опытов на сульфидах и оксидах металлов казались более вескими, чем аргументы К.Л. Бертолле.

Спустя столетие ретроспективную оценку этой дискуссии дал А. Ле Шателье: «Вследствие ясности, которая была внесена в химию понятием об *определенном соединении*, исследователи обратились на долгое время к изучению именно этих веществ. Соединения переменного состава, жидкие и твердые растворы были оставлены без внимания, между тем как важность и интерес подобных тел в смысле исследования явлений природы ничуть не меньше» [7].

1.2. Физико-химический анализ строения структур и фаз. Начало новому методу исследования растворов и сплавов положил Н.С. Курнаков, который в 1913 году в совместной с С.Ф. Жемчужным статье «Давление истечения и твердость пластичных тел» определил его как *физико-химический анализ*. Метод физико-химического анализа позволяет выявить состав веществ, образующихся в растворах, не выделяя этих веществ из систем и не делая их анализа [8].

В 1912 году Н.С. Курнаков показал, что существует класс соединений, не подчиняющихся законам постоянства состава и кратных отношений, и назвал их *бертоллидами*, химические соединения определенного постоянного состава названы им *дальтонидами*.

Созданию физико-химического анализа предшествовали фундаментальные результаты, полученные Д.И. Менделеевым в 1856 году при исследовании растворов, а также сформулированный им в 1869 году периодический закон [6]. Структурные превращения в сплавах Д.К. Чернов в 1868 году связал с критическими температурными точками, а физико-химическую теорию металлургических процессов в 1902 году предложил А.А. Байков [6, 7].

В основу физико-химического анализа Н.С. Курнаковым положено *правило фаз*, сформулированное Гиббсом в работах с 1873 по 1875 годы в теории равновесия неоднородных систем, а также определения в ней фаз и компонентов [8].

«Современный подход в развитии физико-химического анализа начинается с 1873–1878 гг., когда были напечатаны классические мемуары Гиббса. Здесь были введены впервые новые понятия о фазах и компонентах, которые имели впоследствии

громное значение для изучения *химических равновесий*. Эти понятия и связи со знаменитым правилом фаз Гиббса внесли сюда единство и простоту и послужили основанием для классификации *сложных явлений*», — отмечал Н.С. Курнаков [7].

Идеи Гиббса в области фазовых равновесий нашли практическое применение в работах А. Ле Шателье, Я.Х. Вант-Гоффа, Я. Ван-Лаара, Б.С. Розенбома, И.Ф. Шредера, Д.П. Коновалова, В.Ф. Алексеева и др.

Основные принципы физико-химического анализа сформулированы Н.С. Курнаковым в 1913 году [9]. Согласно *первому принципу непрерывности*, при непрерывном изменении параметров, определяющих состояние системы, свойства отдельных ее фаз изменяются непрерывно. Согласно *второму принципу соответствия*, каждой совокупности фаз, находящейся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме состояния определенный геометрический образ.

Работы Н.С. Курнакова по физико-химическому анализу развили его коллеги и ученики: Н.И. Подкопаев, Н.И. Степанов, Н.Н. Ефремов, Г.Г. Уразов, С.А. Погодин, В.Я. Аносов и др. Для анализа как гомогенных, так и гетерогенных систем Я.Г. Горощенко в 1978 году был предложен *третий принцип совместности*, в соответствии с которым любой набор компонентов независимо от их числа и физико-химических свойств может составить систему [10].

Существенное влияние дисперсности и особенностей микро-, нано- и другого структурного строения материалов, изменения и передачи их свойств при интенсивных воздействиях потребовало дополнить физико-химический анализ свойств материалов их комплексным анализом на различных масштабных уровнях.

1.3. Неравновесная термодинамика и комплексный анализ перколяционных структур. Зарождение нового этапа в материаловедении происходило в конце XX в., и связано с фундаментальными работами ученых научных школ, сформированных в советское время: Ю.К. Ковнеристым, Ю.Д. Третьяковым (Москва), В.А. Лихачевым (Санкт-Петербург), В.Е. Паниным (Томск), Г.В. Самсоновым, И.Н. Францевичем (Киев), О.В. Романом, П.А. Витязем (Минск) и др.

Особая роль в консолидации взглядов ученых различных научных школ и объединении их совместных усилий принадлежит Институту металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва). Начальные работы под руководством И.А. Одингга по дислокационным представлениям в кристаллических структурах переросли в работы В.С. Ивановой по *фрактальному материаловедению* [16, 17]. Принципы фрактального и синергетического описания структур и процессов их формирования были развиты в работах Г.В. Встовского, А.Г. Колмакова, И.Ж. Бунина (Москва), И.Г. Граба-

ра (Житомир), С.А. Клименко (Киев), М.Л. Хейфеца (Минск) и др. Методы определения фрактальной размерности и использования представлений о регулярных фракталах для описания и моделирования природных структур даны в работах [18–24].

Новые методы в материаловедении базируются на *синергетическом подходе* к нелинейным явлениям в сложных системах Г. Хакена [23], в основе которого лежит фундаментальная теорема Пригожина–Гленсдорфа [24].

Фрактальный анализ структур материалов базируется на теореме Рамсея, согласно которой любое достаточно большое множество элементов структуры обязательно содержит высокоупорядоченную структуру. Это означает, что любую структуру, содержащую достаточно большое количество элементов, можно рассматривать как мультифрактал, составленный из конечного числа вложенных друг в друга самоподобных структур [17].

Реальные структуры материалов являются стохастическими фракталами, т. е. самоподобными только в среднем. Поэтому диссипативные структуры не поддаются простому анализу на основе исследования одного только геометрического самоподобия с использованием величины фрактальной размерности [19, 25, 26]. В настоящий момент можно утверждать, что в природе не существует абсолютно фрактальных или не фрактальных структур. Все структуры рассматриваются как потенциально мультифрактальные с той или иной степенью адекватности применения мультифрактального описания.

Теория фракталов хорошо отражает специфику структуры кластеров и перспективна для описания свойств сильно неоднородных материалов. По своей исходной постановке ей подобна *теория перколяции*, разработанная для описания поведения систем вблизи топологических фазовых переходов. Важнейший параметр перколяционной системы — порог перколяции, при прохождении через который количество переходит в качество [27, 28].

В системе выделенных элементов или частиц с ростом их концентрации появляются группы связанных частиц — кластеры. При дальнейшем росте количества частиц их агрегация принимает лавинообразный характер и происходит одновременно по нескольким схемам: частица — частица, частица — кластер и кластер — кластер. В завершение связность частиц, вызванная появлением перколяционного гиперкластера, простирающегося через всю систему, становится глобальной и образовавшаяся структура начинает играть роль новой самостоятельной фазы.

Многомасштабность такой агрегации подразумевает, что различные иерархические уровни процесса взаимосвязаны. Поэтому для описания агрегации частиц в системе введен радиус корреляции, характеризующий пространственный масштаб кластера [27]. Плотность фрактального кластера связа-

на в свою очередь как со средним радиусом частиц, так и с фрактальной и евклидовой размерностями пространства. В результате критические показатели теории перколяции, описывающие топологический фазовый переход, позволяют определить фрактальную размерность перколяционных кластеров [19, 29].

В настоящее время структурный физико-химический анализ составляет основу системного подхода к описанию материалов, технологий их получения, обработки и эксплуатации [1, 30].

2. Физико-химический структурный анализ строения материалов. Ввиду неравновесности быстротекущих процессов синтеза и применения материалов как на макро- и мезо-, так и на микро- и наноструктурном уровнях их диаграммы состояния носят метастабильный характер [3]. Анализ диаграмм состояния усложняется тем, что процессы протекают в короткие промежутки времени, в весьма ограниченных объемах, при высоких градиентах давления и температур, в присутствии активных примесей, зачастую играющих роль катализаторов [1]. Вследствие этого сложно определить на диаграммах состояния не только положения точек и линий, описывающих фазовые переходы, но и их количество, возрастающее в результате образования промежуточных фаз или переходных структур [1, 3].

2.1. Основные принципы физико-химического анализа. Согласно принципу *непрерывности свойств физико-химической системы* при непрерывном изменении параметров, выражающих состояние системы, свойства отдельных ее фаз изменяются непрерывно, в то время как свойства системы, взятой в целом, изменяются также непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые [31].

Принцип непрерывности затрагивает процессы образования и распада фаз физико-химической системы, описывающиеся уравнением Гиббса [8]:

$$\Phi = K + П - C,$$

где Φ — число однородных фаз, под которыми подразумеваются массы, отличающиеся по составу и по термодинамическим свойствам; K — число компонентов, т. е. число веществ, достаточных для того, чтобы определить состав любой фазы; $П$ — число переменных налагаемых полей (давления, температуры, гравитационных, электрических, магнитных и др.); C — число степеней свободы, т. е. число параметров, которые можно произвольно изменять без изменения числа фаз системы [4].

Согласно принципу *соответствия модели физико-химической системе* каждому составу фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ. Физико-химическая диаграмма представляет собой замкнутый комплекс точек, линий, поверхностей и других геометрических

образов; причем понятию комплекса в диаграмме соответствует понятие системы, и разные элементы комплекса находятся во взаимном однозначном соответствии с элементами системы [31].

Следуя принципу соответствия, представив традиционно компоненты K физико-химической системы — точками диаграммы, которые образуют для комплекса узлы графа или вершины B многогранника; переменные, налагаемые на систему поля $П$, — поверхностями или гранями Γ комплексов. Образующиеся при появлении новых и исчезающие при распаде старых фаз Φ линии соединения вершин B или пересечения граней Γ целесообразно обозначить ребрами P формируемого графа или многогранника.

При этом необходимо отметить, что вместо соответствий $K \rightarrow B$ и $П \rightarrow \Gamma$ можно рассматривать $K \rightarrow \Gamma$ и $П \rightarrow B$. Это возможно в силу того, что образующиеся ребра P графа могут быть получены как соединением вершин B , так и пересечением граней Γ [32].

Согласно принципу *совместимости системы трансляцией частных подсистем* любой набор компонентов, независимо от их числа и физико-химических свойств, может составить систему. Из этого следует, что диаграмма любой системы содержит все элементы частных подсистем, из которых она составлена. В общей системе элементы частных подсистем совмещаются на диаграмме с геометрическими образами, возникающими как отображение процессов, протекающих с участием всех компонентов общей системы [10].

Из принципа совместимости вытекает обратный вывод о том, что многокомпонентная система не может быть разделена на совершенно чистые компоненты, не содержащие примеси других компонентов, так как в естественных условиях любое вещество находится в смеси, представляющей собой многокомпонентную систему [9, 10].

Формирующийся геометрический образ можно рассматривать как многомерный граф или многогранник, проекция которого на плоскость — многоугольник — также представляет собой замкнутый граф. Если граф вложим в плоскость и он состоит из связанных кусков, общее число которых C_b , то граф разбивает плоскость на определенное число областей, граней Γ [33]:

$$\Gamma = C_b - B + P + 1.$$

Тогда для связанного графа, начерченного на сфере ($C_b = 1$), справедливо равенство, называемое формулой Эйлера:

$$B + \Gamma - P = 2 = C_b + 1 = X.$$

В частности, это соотношение справедливо для любого выпуклого многогранника. Число X называется эйлеровой характеристикой многогранника и показывает, сколько вмятин, заканчивающихся дырками, или сквозных отверстий име-

ет многогранник. Количество дырок определяется соотношением $d_0 = 1 - X / 2$ [32, 33].

2.2. Термодинамика неравновесных процессов в диссипативной системе. Уравнение Гиббса предназначено для анализа замкнутой, равновесной физико-химической системы [8]. Вместе с тем оно применимо и для открытой системы, когда внешние потоки энергии и вещества рассеиваются диссипативными структурами [34].

Функция диссипации ψ при абсолютной температуре T и производство энтропии σ [24, 35]:

$$\psi = T\sigma = Td\varepsilon / d\tau,$$

вследствие второго начала термодинамики возрастают ($\psi \geq 0$, $\sigma \geq 0$) во времени τ .

В замкнутых условиях в процессе эволюции с $d\varepsilon \geq 0$ система движется к состоянию равновесия, в котором $\varepsilon = \max$, $d\varepsilon = 0$; при этом производство энтропии не возрастает $d\sigma \leq 0$.

В открытой системе условие эволюции сохраняется $d\sigma^* \leq 0$, а условие равновесия предполагает $\sigma = \min$, $d\sigma = 0$; при производной по времени:

$$d\sigma / d\tau \leq 0.$$

Согласно фундаментальной теореме Пригожина–Глендсдорфа [24] при эволюции во времени τ к стационарному состоянию произвольные системы с неизменяемыми по времени краевыми условиями выполняют: $d\sigma \leq 0$ — условие эволюции; $d\sigma = 0$ — условие стационарности; $d\sigma \geq 0$ — условие устойчивости.

В результате уравнение Гиббса с ограничениями по производству энтропии, согласно фундаментальной теореме Пригожина–Глендсдорфа, позволяет рассматривать открытые неравновесные системы [3, 34].

Так как между физико-химической системой произвольного неограниченного состава, описываемой уравнением Гиббса $K + П - \Phi - C = 0$, и диаграммой состояния — геометрическим образом системы любой размерности, описываемой формулой Эйлера $B + \Gamma - P - X = 0$, существует взаимно однозначное соответствие, следует рассматривать степени свободы C системы как эйлеровы характеристики многогранника: $X = C = C_b + 1 = 2 - 2d_0$ [3].

Число связанных кусков графа C_b и количество дырок d_0 геометрического образа позволяют выделить группы взаимозависимых параметров в физико-химической системе [32].

В процессах синтеза и применения материалов при неизменном числе компонентов K используемых веществ и потоков $П$ вносимой энергии управлять формирующимися фазами Φ , согласно уравнению Гиббса, позволяют степени свободы C системы [34].

2.3. Фрактальная размерность диссипативной системы. Вследствие чувствительной зависимости от начальных условий (ЧЗНУ) состояние физи-

ко-химической системы рационально представить в виде аттрактора. ЧЗНУ требует размерности аттрактора, удовлетворяющей неравенству $C > 2$ [35].

Вместе с тем трехмерный поток в фазовом пространстве, для того чтобы обладать ЧЗНУ, должен обеспечивать $C < 3$, так как объемы в фазовом пространстве сокращаются со временем в случае диссипативной системы (т. е. системы, обладающей аттрактором). Следовательно, объем аттрактора должен быть равен нулю, что в трехмерном фазовом пространстве приводит к неравенству $C < 3$ [35, 36].

Аттрактор, который может представлять хаотический режим (и тем самым обладать ЧЗНУ), должен быть таким, чтобы выполнялось неравенство $2 < C < 3$. Аттракторы, удовлетворяющие этому неравенству, обладают нецелой фрактальной размерностью [17, 36].

Таким образом, можно утверждать, что диссипативная динамическая система может стать хаотической, если размерность фазового пространства больше двух. Такой хаос (с малым числом степеней свободы) обусловлен ЧЗНУ траекторий на странном аттракторе. В результате во избежание непредсказуемости поведения детерминированных потоков энергии и вещества при их диссипации системе нужно предоставлять менее трех степеней свободы.

Возникновение новых и исчезновение старых фаз и структур при условии прерывистого, скачкообразного изменения состояния ставят вопрос о структурно-фазовой устойчивости физико-химической системы. Это требует исследования состояния диссипативной системы в окрестностях замечательных точек диаграмм (минимумов, максимумов, точек перегиба, эвтектических, эвтонических) и особенно сингулярных точек, в которых физико-химический состав сохраняется с изменением внешних условий.

Сингулярные точки показывают на диаграмме образование новых, недиссоциированных, химических соединений — дальтонилов. В отличие от дальтонилов частично диссоциированные соединения — бертолиды — формируют максимумы и минимумы на линиях, но не образуют особых точек на диаграмме [31].

2.4. Самоорганизация структурных изменений и фазовых переходов. Согласно принципу соответствия на диаграмме каждой фазе должен отвечать определенный геометрический образ, а в соответствии с принципом непрерывности этот образ должен быть непрерывным. Однако при образовании недиссоциированного соединения жидкой фазе соответствует не одна, а две кривые, сингулярная точка пересечения которых показывает состав образующегося химического соединения.

Для устранения этого противоречия Н.С. Курнаковым и С.Ф. Жемчужным было предложено считать эти две линии за две ветви одной и той же кривой, которая пересекает сама себя. В этом случае пересечение является двойной узловой точкой,

в окрестности которой следует рассматривать устойчивость формирующихся состояний системы [31].

Необходимо отметить, что петля, добавленная в сингулярной точке, не является чисто гипотетической. Образование петли показывает, согласно принципу совместимости, процесс формирования нового недиссоциированного химического соединения из диссоциированного в растворе, т. е. превращение бертолидов в дальтониды, с образованием сингулярной точки, при котором число степеней свободы S системы не изменяется [31].

Вместе с тем образование сингулярных точек создает предпосылки для формирования новых связей (фаз, структур и т. п.) и в результате может изменить число степеней свободы S системы [3, 32]. Так, достаточно часто в физико-химических системах при температурах промежуточных между температурами плавления двойных, тройных и других эвтектик может расти число степеней свободы. В результате создаются условия для распада системы на независимые подсистемы, путем разрыва связей между компонентами и выделения обособленных фаз, структур и других образований.

Таким образом, исследование открытой физико-химической системы с позиций неравновесной термодинамики по элементам диаграмм состояний, согласно топологической модели, позволяет рассматривать процессы самоорганизации при образовании структур и фаз, определять пути эволюции и выделять устойчивые состояния системы [3].

Физико-химическая система находится в состояниях, которым вследствие чувствительной зависимости от начальных условий для возникновения хаотического режима достаточно превышения двух степеней свободы ($C > 2$). При числе степеней свободы $C \geq 3$ система переходит в неустойчивый режим, стабилизация которого достигается снижением числа степеней свободы в нескольких ($C_{\text{в}} = C - 1$) стационарных состояниях. Стабилизация состояний системы при неустойчивых режимах может быть обеспечена переходом физико-химических превращений на иной структурный уровень ($C = 0 \rightarrow C_{\text{в}} = -1$).

Существуют основные пути эволюции физико-химической системы: на одном последовательности наследуемых состояний имеет нечетное число степеней свободы ($C = 2n + 1$, где $n = 0, 1, 2, \dots$), а на другом — состояния с нечетным числом ($C = 2n$). Переход системы с одного пути эволюции на другой возможен при формировании в системе особых или сингулярных элементов с их последующим обособлением (т. е. при введении новых структур или образовании в системе недиссоциированных структур из диссоциированных).

Заключение. На современном этапе все шире применяется комплексный анализ образования структур материалов, характеризующийся традиционным для химии и физики изучением баланса потоков вещества и энергии, дополненным

анализом производства энтропии; заложенной физико-химическим анализом комбинаторной топологией, используемой для описания неравновесных фазовых переходов; базирующимися на синергетическом подходе перколяционными представлениями фрактальной геометрии, применяемыми для описания комплекса структур.

В результате для изучения неравновесных процессов синтеза и применения материалов изделия на микро- и наноструктурном уровнях целесообразно дополнить основные принципы физико-химического анализа: непрерывности — рассмотрением диссипации энергии при формировании структур и фаз; соответствия — фрактальными представлениями геометрических образов; совместимости — изучением возможных путей эволюции системы.

Развитие принципов физико-химического анализа позволяет количественно анализировать переходные процессы и структуры, описывающиеся нецелочисленными значениями степеней свободы системы и формирующиеся с мультифрактальными фазовыми параметрами.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского и Российского фондов фундаментальных исследований (проект Т16Р-176).

Список литературы

1. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / под общ. ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева. — Минск: Беларус. навука, 2011. — 282 с.
2. Технологические основы управления качеством машин / А.С. Васильев [и др.]. — М.: Машиностроение, 2003. — 256 с.
3. Хейфец, М.Л. Проектирование процессов комбинированной обработки / М.Л. Хейфец. — М.: Машиностроение, 2005. — 272 с.
4. Колмаков, А.Г. Использование концепций системного подхода при изучении деформации и разрушения металлических материалов / А.Г. Колмаков // Нелинейный мир. — 2006. — Т. 4, № 3. — С. 126–136.
5. Хейфец, М.Л. Развитие принципов физико-химического анализа для неравновесных процессов синтеза и применения материалов / М.Л. Хейфец // Докл. НАН Беларуси. — 2011. — Т. 55, № 4. — С. 100–105.
6. Неорганическая химия / гл. ред. И.П. Алимарин. — М.: Сов. энциклопедия, 1975. — 384 с.
7. Штейнберг, А.С. Репортаж из мира сплавов / А.С. Штейнберг. — М.: Наука, 1989. — 256 с.
8. Гиббс, Дж.В. Термодинамические работы / Дж.В. Гиббс; ред. пер. с англ. В.К. Семенченко. — М.; Л.: Гостехтеоретиздат, 1950. — 492 с.
9. Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ / Н.С. Курнаков. — 4-е изд., доп. — М.—Л.: АН СССР, 1940. — 564 с.
10. Горощенко, Я.Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем / Я.Г. Горощенко. — Киев: Наук. думка, 1978. — 490 с.
11. Павлов, Н.Н. Теоретические основы общей химии: учеб. пособие для нехим. спец. вузов / Н.Н. Павлов. — М.: Высш. шк., 1978. — 303 с.
12. Научные основы материаловедения / сост. Б.Н. Арзамасов [и др.]. — М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1994. — 448 с.
13. Технологические и эксплуатационные методы обеспечения качества машин / под общ. ред. П.А. Витязя. — Минск: Беларус. навука, 2010. — 109 с.
14. Синергетические аспекты физико-химических методов обработки / Гордиенко А.И. [и др.]. — Минск: ФТИ; Полоцк: ПГУ, 2000. — 172 с.
15. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / Витязь П.А. [и др.]. — Минск: Беларус. навука, 2010. — 183 с.

16. Иванова, В.С. Синергетика. Прочность и разрушение металлических материалов / В.С. Иванова. — М.: Наука, 1992. — 158 с.
17. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова [и др.]. — М.: Наука, 1994. — 383 с.: ил.
18. Простые отношения в природе. Пропорциональность, инвариантность, подобие / П.Я. Кочина [и др.]. — М.: Наука, 1996. — 205 с.
19. Встовский, Г.В. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов / Г.В. Встовский, А.Г. Колмаков, И.Ж. Бунин. — Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2001. — 116 с.
20. Mandelbrot, B.B. The Fractal Geometry of Nature / B.B. Mandelbrot. — New York: W.H. Freeman & Co., 1983. — 470 p.
21. Feder, J. Fractals / J. Feder. — New York: Plenum Press, 1988. — 310 p.
22. Концепция фрактала в материаловедении. Сообщение 1. Фрактальная параметризация структур материалов / И.Ж. Бунин [и др.] // *Материаловедение*. — 1999. — № 2. — С. 19–26.
23. Kolmakov A.G., Solntsev K.A., Vityaz' P.A., Il'yushchenko A.F., Kheifets M.L., and Barinov S.M. Systematic Description of Nanomaterial Structure // *Inorganic Materials: Applied Research*. — 2013. — Vol. 4, No. 4. — Pp. 313–321.
24. Kolmakov A.G., Solntsev K.A., Vityaz' P.A., Il'yushchenko A.F., Kheifets M.L., and Barinov S.M. Systematic Description of Nanomaterial Structure // *Inorganic Materials: Applied Research*. — 2013. — Vol. 4, No. 4. — Pp. 322–327.
25. Haken, H. *Advances Synergetics* / H. Haken. — 3rd ed. — Berlin: Springer, 1993. — 356 p.
26. Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации / П. Гленсдорф, И. Пригожин; под ред. Ю.А. Чизмалжева; пер. с англ. Н.В. Вдовиченко, В.А. Онищука. — М.: Мир, 1973. — 280 с.
27. Концепция фрактала в материаловедении. Сообщение 2. Методология мультифрактальной параметризации / И.Ж. Бунин // *Материаловедение*. — 2000. — № 1. — С. 16–25.
28. Встовский, Г.В. Элементы информационной физики / Г.В. Встовский. — М.: МГИУ, 2002. — 260 с.
29. Кулак, М.И. Фрактальная механика материалов / М.И. Кулак. — Минск: Высш. шк., 2002. — 304 с.
30. Челидзе, Т.Л. Методы теории протекания в механике геоматериалов / Т.Л. Челидзе. — М.: Наука, 1987. — 136 с.
31. Клименко, С.А. Фрактальная параметризация структуры материалов, их обрабатываемость резанием и износостойкость режущего инструмента / С.А. Клименко, Ю.А. Мельничук, Г.В. Встовский. — Киев: Ин-т сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля, 2009. — 184 с.
32. Многоуровневый системный физико-химический, мультифрактальный и вейвлет-анализ наноструктурных материалов / П.А. Витязь [и др.] // *Механика машин, механизмов и материалов*. — 2012. — № 1. — С. 53–64.
33. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. — М.: Наука, 1976. — 504 с.
34. Хейфец, М.Л. Анализ процессов самоорганизации при обработке металлов по диаграммам состояний физико-химических систем / М.Л. Хейфец // *Докл. АН Беларуси*. — 1995. — Т. 39, № 6. — С. 109–113.
35. Понтрягин, Л.С. Основы комбинаторной топологии / Л.С. Понтрягин. — 3-е изд. — М.: Наука, 1986. — 120 с.
36. Хейфец, М.Л. О самоорганизации процессов формирования свойств поверхностного слоя при комбинированных методах обработки металлов / М.Л. Хейфец // *Докл. АН Беларуси*. — 1995. — Т. 39, № 2. — С. 109–113.
37. Берже, П. Порядок в хаосе: О детерминистическом подходе к турбулентности / П. Берже, И. Помо, К. Видаль; пер. с франц. Ю.А. Данилова. — М.: Мир, 1991. — 368 с.
38. Шредер, М. Фракталы, хаос, степенные законы. Миниатюры из бесконечного рая / М. Шредер. — Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2001. — 528 с.

KHEIFETZ Mikhail L., D. Sc. in Eng., Prof.

Deputy Academician-Secretary, Chief Researcher

E-mail: mlk-z@mail.ru

Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

OJSC “NPO Center”, Minsk, Republic of Belarus

KOLMAKOV Aleksei G., Corresponding Member of the RAS, D. Sc. in Eng.

Deputy Director for Research

E-mail: kolmakov@imet.ac.ru

A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

KLIMENKO Sergei A., D. Sc. in Eng., Prof.

Deputy Director for Research

E-mail: atmu@meta.ua

V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine

Received 20 April 2017.

PHYSICAL AND CHEMICAL STRUCTURE ANALYSIS FOR THE COMPOSITION OF MATERIALS: FROM CHEMISTRY DISORDER TO THERMODYNAMICS OF UNBALANCED STRUCTURES

The stages of the development of the physicochemical foundations of materials science are revealed, and the state and prospects of the development of nanostructured material science based on a comprehensive study of the structure of matter at various scale levels are determined. The use of complex analysis of the formation of material structures is characterized by traditional for chemistry and physics study of the balance of matter and energy flows, supplemented by an analysis of entropy formation and by physical and chemical analysis of combinatorial topology used to describe non-equilibrium phase transitions as well as by based on the synergetic approach percolation representations of fractal geometry, used to describe a complex of structures. It is shown that for the study of non-equilibrium processes of synthesis and application of micro- and nanostructured materials it is expedient to supplement the principles of physicochemical analysis: continuity principle — by considering additionally energy

dissipation in the formation of structures and phases; correspondence principle — by fractal representations of geometric images; compatibility principle — by the study of possible ways of evolution of the system. This allows quantitative analyzing of transient processes described by non-integer values of the degrees of freedom of the system and the emerging structures with multi-fractal phase parameters.

Keywords: physicochemical structural analysis, chemical disorder of matter, non-equilibrium thermodynamics of processes, synergetic approach, multifractal parameters, nanostructured material

References

- Vityaz P.A., Solntsev K.A. *Tehnologii konstrukcionnyh nanostrukturnykh materialov i pokrytij* [Technologies of structural nanostructured materials and coatings]. Minsk, Belaruskaya navuka, 2011. 282 p.
- Vasiliev A.C. [et al.] *Tehnologicheskie osnovy upravlenija kachestvom mashin* [Technological fundamentals of machine quality control]. Moscow, Mashinostroenie, 2003. 256 p.
- Kheifetz M.L. *Proektirovanie processov kombinirovannoj obrabotki* [Designing the processes of combined processing]. Moscow, Mashinostroenie, 2005. 272 p.
- Kolmakov A.G. Ispolzovanie koncepcij sistemnogo podhoda pri izuchenii deformacii i razrushenija metallicheskih materialov [Using the concepts of the system approach in the study of deformation and fracture of metallic materials]. *Nelinejnyj mir* [The Nonlinear World], 2006, vol. 4, no. 3, pp. 126–136.
- Kheifetz M.L. Razvitie principov fiziko-himicheskogo analiza dlja neravnovesnyh processov sinteza i primenenija materialov [Development of principles of physical and chemical analysis for nonequilibrium processes of synthesis and application of materials]. *Doklady NAN Belarusi* [Reports of the National Academy of Sciences of Belarus], 2011, vol. 55, no. 4, pp. 100–105.
- Alimarin I.P. Neorganicheskaja himija [Inorganic Chemistry]. *Sovetskaja jenciklopedija* [Soviet Encyclopedia], Moscow, 1975. 384 p.
- Steinberg A.S. *Reportazh iz mira splavov* [Report from the world of alloys]. Moscow, Nauka, 1989. 256 p.
- Gibbs J.V. *Termodinamicheskie raboty* [Thermodynamic work]. Moscow, Gostehteorizdat, 1950. 492 p.
- Kurnakov N.S. *Vvedenie v fiziko-himicheskij analiz* [Introduction to physicochemical analysis]. Moscow, AN SSSR, 1940. 564 p.
- Goroshchenko Ya.G. *Fiziko-himicheskij analiz homogennyh i geterogennyh sistem* [Physico-chemical analysis of homogeneous and heterogeneous systems]. Kiev, Naukova dumka, 1978. 490 p.
- Pavlov N.N. *Teoreticheskie osnovy obshhej himii* [Theoretical Foundations of General Chemistry]. Moscow, Vysshaja shkola, 1978. 303 p.
- Arzamasov B.N. [et al.] *Nauchnye osnovy materialovedenija* [Scientific foundations of materials science]. Moscow, Izdatelstvo MGTU im. N.Je. Bauman, 1994. 448 p.
- Vityaz P.A. *Tehnologicheskie i jekspluatacionnye metody obespechenija kachestva mashin* [Technological and operational methods to ensure the quality of machines]. Minsk, Belaruskaya navuka, 2010. 109 p.
- Gordienko A.I. [et al.] *Sinergeticheskie aspekty fiziko-himicheskikh metodov obrabotki* [Synergetic aspects of physico-chemical processing methods]. Minsk, FTI; Polotsk, PGU, 2000. 172 p.
- Vityaz P.A. [et al.] *Funkcionalnye materialy na osnove nanostrukturirovannyh poroshkov gidroksida aljuminija* [Functional materials based on nanostructured aluminum hydroxide powders]. Minsk, Belaruskaya navuka, 2010. 183 p.
- Ivanova V.S. *Sinergetika. Prochnost i razrushenie metallicheskih materialov* [Synergetics. Strength and destruction of metallic materials]. Moscow, Nauka, 1992. 158 p.
- Ivanova V.S. [et al.] *Sinergetika i fraktaly v materialovedenii* [Synergetics and fractals in materials science]. Moscow, Nauka, 1994. 383 p.
- Kochina P.Ya. [et al.] *Prostye otnoshenija v prirode. Proportionalnost, invariantnost, podobie* [Simple relationships in nature. Proportionality, invariance, similarity]. Moscow, Nauka, 1996. 205 p.
- Vstovskiy G.V., Kolmakov A.G., Bunin I.Zh. *Vvedenie v multifraktalnuju parametrizaciju struktur materialov* [Introduction to multifractal parametrization of material structures]. Izhevsk, *Reguljarnaja i haoticheskaja dinamika* [Regular and chaotic dynamics], 2001. 116 p.
- Mandelbrot B.B. *The Fractal Geometry of Nature*. New York, W.H. Freeman & Co., 1983. 470 p.
- Feder J. *Fractals*. New York, Plenum Press, 1988. 310 p.
- Bunin I.Zh. [et al.] *Koncepcija fraktala v materialovedenii*. Soobshhenie 1. Fraktalnaja parametrizacija struktur materialov [The concept of a fractal in materials science. Message 1. Fractal parametrization of material structures]. *Materialovedenie* [Material Science], 1999, no. 2, pp. 19–26.
- Kolmakov A.G., Solntsev K.A., Vityaz P.A., Ilyushchenko A.F., Kheifets M.L., Barinov S.M. Systematic Description of Nano-material Structure. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2013, vol. 4, no. 4, pp. 313–321.
- Kolmakov A.G., Solntsev K.A., Vityaz P.A., Ilyushchenko A.F., Kheifets M.L., Barinov S.M. Systematic Description of Nano-material Structure. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2013, vol. 4, no. 4, pp. 322–327.
- Haken H. *Advances Synergetics*. Berlin, Springer, 1993. 356 p.
- Glensdorf P., Prigozhin I., Chizmadzhev Ju.A. *Termodinamicheskaja teorija struktury, ustojchivosti i fluktuacii* [Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations]. Moscow, Mir, 1973. 280 p.
- Bunin I.Zh. *Koncepcija fraktala v materialovedenii*. Soobshhenie 2. Metodologija multifraktalnoj parametrizacii [The concept of fractal in materials science. Message 2. Methodology of multifractal parameterization]. *Materialovedenie* [Material Science], 2000, no. 1, pp. 16–25.
- Vstovskiy G.V. *Jelementy informacionnoj fiziki* [Elements of Information Physics]. Moscow, MGIU, 2002. 260 p.
- Kulak M.I. *Fraktalnaja mehanika materialov* [Fractal Mechanics of Materials]. Minsk, Vysshaja shkola, 2002. 304 p.
- Chelidze T.L. *Metody teorii protekanija v mehanike geomaterialov* [Methods of percolation theory in the mechanics of geomaterials]. Moscow, Nauka, 1987. 136 pp.
- Klimenko S.A., Melnychuk Yu.A., Vstovskiy G.V. *Fraktalnaja parametrizacija struktury materialov, ih obrabatyvaemost rezaniem i iznosostojkost rezhushhego instrumenta* [Fractal parametrization of the structure of materials, their machinability with cutting and wear resistance of the cutting tools]. Kiev, Institut sverhtverdnykh materialov im. V.N. Bakulja, 2009. 184 p.
- Vitjaz P.A. [et al.] *Mnogourovnevnyj sistemnyj fiziko-himicheskij, multifraktalnyj i vejvlet-analiz nanostrukturnykh materialov* [Multi-level systemic physicochemical, multifractal and wavelet analysis of nanostructured materials]. *Mehanika mashin, mehanizmov i materialov* [Mechanics of machines, mechanisms and materials], 2012, no. 1, pp. 53–64.
- Anosov V.Ya., Ozerova M.I., Fialkov Yu.Ya. *Osnovy fiziko-himicheskogo analiza* [Fundamentals of physical and chemical analysis]. Moscow, Nauka, 1976. 504 p.
- Kheifetz M.L. *Analiz processov samoorganizacii pri obrabotke metallov po diagrammam sostojanij fiziko-himicheskikh sistem* [Analysis of the processes of self-organization in the processing of metals on the diagrams of states of physico-chemical systems]. *Doklady AN Belarusi* [Reports of the Academy of Sciences of Belarus], 1995, vol. 39, no. 6. 109 p.
- Pontryagin L.S. *Osnovy kombinatornoj topologii* [Fundamentals of combinatorial topology]. Moscow, Nauka, 1986. 120 p.
- Kheifetz M.L. *O samoorganizacii processov formirovanija svojstv poverhnostnogo sloja pri kombinirovannyh metodah obrabotki metallov* [On the self-organization of the processes of formation of the properties of the surface layer under combined methods of metal working]. *Doklady AN Belarusi* [Reports of the Academy of Sciences of Belarus], 1995, vol. 39, no. 2, pp. 109–113.
- Berge P., Pomo I., Vidal K. *Order in Chaos: On Deterministic Approach to Turbulence*. Moscow, Mir, 1991. 368 p.
- Shreder M. *Fraktaly, haos, stepennye zakony. Miniatury iz beskonечноgo raja* [Fractals, chaos, power laws. Miniatures from an infinite paradise]. Izhevsk, *Reguljarnaja i haoticheskaja dinamika* [Regular and chaotic dynamics], 2001. 528 p.