

А.М. Ніколенко

Нова проблема фізики та хімії твердого тіла: мезоскопічно неупорядковані середовища

*Інститут радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова НАН України
вул. академіка Проскури, 12, Харків, 61085, Україна*

Актуальні проблеми сучасного матеріалознавства стосуються так званих консолідованих матеріалів та дисперсних систем, що є вихідною сировиною їх синтезу, а основним об'єктом досліджень фізики та хімії твердого тіла є конденсовані твердофазні системи (з погляду матеріалознавства-компактні матеріали). Ця ситуація породжує певний конфлікт між зазначеними дисциплінами, зумовлений невідповідністю у визначенні основного об'єкта досліджень, і цим самим формулює проблему перегляду змісту поняття „тверде тіло” та обґрунтовує необхідність розширення спектру фундаментальних досліджень, яке стосується мезоскопічної неупорядкованості. Позаяк мезоскопічно неупорядковані середовища вивчаються в різних сферах наукової діяльності, окреслену проблему слід розглядати як міждисциплінарну.

Ключові слова: матеріал, тверде тіло, ієрархічна структура, мезоскопічна неупорядкованість, мезодефекти, нанотехнології.

Стаття постуила до редакції 19.08.2003; прийнята до друку 23.10.2003.

I. Вступ

Результати досліджень у фізиці та хімії твердого тіла окрім того, що мають фундаментальне значення, складають також основу розробок новітніх технологій виробництва перспективних матеріалів. Саме цим пояснюється той факт, що близько половини фізиків світу працюють в області фізики твердого тіла (ФТТ) і відповідно більше половини наукових публікацій стосуються результатів досліджень структури та властивостей твердих тіл.

Традиційними об'єктами досліджень ФТТ є конденсовані системи (з погляду фізичного матеріалознавства – компактні матеріали). Усвідомлення того факту, що реальним конденсованим твердим тілам притаманна різних видів неупорядкованість структури, стало поштовхом до розробок теорій мікронеупорядкованих середовищ і відповідних моделей. При цьому не зауважується, однак, що мікронеупорядковані конденсовані тверді тіла взагалі не є основними представниками матеріалів у твердому стані. Більш того, як свідчать результати останніх досліджень, мікронеупорядковані конденсовані системи слід розглядати як окремий випадок так званих мезоскопічно неупорядкованих середовищ, характерна відзнака яких полягає у наявності мезоскопічних платформ ієрархічної структури, проміжкових між мікроскопічною зеренною структурою та макроструктурою. Сусідство

мезоскопічних ієрархічних платформ з макроструктурою мезонеупорядкованих середовищ зумовлює домінуючий вплив цих платформ на макроскопічні властивості останніх. Отже проблема дослідження особливостей внутрішньої архітектури та властивостей мезонеупорядкованих середовищ виступає у фізиці та хімії твердого тіла на передній план.

II. Твердий фізичний стан речовини

Поняття “фізичний стан” відображує найбільш загальну якісну характеристику речовини як макроскопічної системи. Раніше вживаним був термін “агрегатний стан”, що, по суті, визначав фізичний стан, у якому може перебувати речовина: газоподібний, рідкий та твердий (у даному контексті не ведеться розмова про плазму). Така градація зумовлена очевидними відмінностями в структурі та властивостях речовини, що перебуває в різних зазначених станах. Зокрема, газ займає об'єм посудини, в якій знаходиться, і форма його співпадає з формою посудини; газу властиві висока стисливість та низька густина. Рідина має фіксований об'єм і нефіксовану форму, що співпадає з формою тієї частини посудини, яку вона займає; рідині властиві мала стисливість та густина від помірної до великої. Тверда речовина займає фіксований об'єм та має фіксовану форму; твердій речовині властиві

практично нульова стисливість та дуже велика густина.

Зазначена градація фізичних станів речовини є в значній мірі умовною (тобто має характер узгодження). Так, різниця між рідинами та газами є непринциповою, бо стосується кількісної величини густини, зумовленої різницею в інтенсивностях міжмолекулярних взаємодій. Особливо яскраво це проявляється в тім, що фазові перетворення рідин у гази та газів у рідини відбуваються неперервним чином, при цьому ні в який момент не можна сказати, де закінчується один стан та починається інший. Кількісний характер має також різниця між рідинами та аморфними твердими тілами (речовини, що поведуть себе як тверді, але не є при цьому кристалічними, наприклад, скло або каніфоль). І в цьому випадку неперервне перетворення речовини з одного фізичного стану в інший є можливим за умов нагрівання аморфної твердої речовини або охолодження відповідної рідини. Загальною властивістю газів, рідин та аморфних твердих речовин є ізоотропія їх мікроскопічної структури, в той час як кристалічні тверді тіла є мікроскопічно анізотропними і це – принципова різниця між ними.

З іншого боку, кристалічні тверді речовини дуже рідко являють собою регулярні у всьому об'ємі кристали (себто монокристали) і, як правило, існують у вигляді полікристалів (сукупностей маленьких кристаликів, що називаються кристалітами або зернами). Взаємне розміщення окремих зерен у полікристалах є неупорядкованим, тому в макроскопічних масштабах, що перевищують розміри кристалітів, полікристали є також ізоотропними (хоча ця ізоотропія має вторинний характер на протипагу анізотропії, зумовленої атомною чи молекулярною будовою кристалів). Існують фізичні стани деяких речовин, які, як і скло, важко віднести до однієї з трьох зазначених категорій. Наприклад, рідкокристалічний стан можна розглядати як протилежність аморфному: рідким кристалам притаманні деякі властивості рідини (приміром, плинність), разом з тим вони характеризуються впорядкованістю структури кристалічного типу.

З огляду на умовність зазначеної градації станів, характеристика речовини, як фізичної системи, базується на застосуванні поняття фази. Фаза визначається як гомогенна, тобто однорідна за властивостями, частина речовини. Фази, що відповідають рідкому та твердому станам речовини, класифікуються як конденсовані.

Речовина, що перебуває у твердому стані, може являти собою багатофазну систему (такою є, приміром, криця), але основною характерною ознакою такої речовини є опір зсувові.

III. Що є тверде тіло?

Предметом ФТТ є, очевидно, тверде тіло. Але яким є традиційний зміст цього поняття та чи задовольняє він сучасному стану ФТТ і чи відповідає

проблемам, які перед фізикою та хімією твердого тіла формулює сучасне фізичне матеріалознавство?

Враховуючи міркування, що стосуються характерних ознак твердої речовини, тверде тіло слід визначити в першому наближенні як одно- або багатофазну макроскопічну систему, речовина якої перебуває в конденсованому стані і характерною відзнакою якої є опір зсувові. Наприклад, типовими твердими тілами є: шматок віконного скла (тверда речовина, що перебуває в аморфному стані); кристал діаманта (монокристал); зливки міді (полікристал). З погляду фізичного матеріалознавства зазначені тверді тіла є матеріалами, тому проаналізуємо суть відмінностей між ними в термінах застосування концепції ієрархічної структури матеріалів [1]. В цьому плані різниця між шматком скла та кристалом діаманта полягає в тім, що останньому притаманна відсутня у скла мікроскопічна платформа ієрархічної структури (субмікроструктура, репрезентативним елементом якої є елементарна комірка). А різницю між кристалом діаманта та зливкою міді зумовлює наявність у зливки ще однієї мікроскопічної платформи (мікроструктура, репрезентативним елементом якої є кристаліт), відсутньої у монокристала. Таким чином, принципові відмінності між розглянутими твердими тілами полягають у наявності чи відсутності в них тих чи інших мікроскопічних платформ ієрархічної структури, об'єднує їх те, що всі вони є одно- чи багатофазні системи, всі фази яких є конденсованими.

Розглянемо ще один приклад, а саме - маленьку мідну шестерню, виготовлену методом порошкової металургії. Чи можна її вважати твердим тілом? Від зливки міді вона відрізняється за двома ознаками. По-перше, їй притаманні мезоскопічні платформи ієрархічної структури, що є відсутніми у полікристала: субмезоструктура (репрезентативними елементами якої є окремі частинки вихідної порошкової суміші, що трансформувалися в результаті технологічної обробки) та мезоструктура (репрезентативними елементами якої є мезоелементи – трансформовані агрегати вихідних частинок з притаманною їм власною структурою); але ця відмінність, як ми переконалися, є несуттєвою в даному контексті. По-друге, зазначена шестерня являє собою багатофазну систему, окремі фази якої можуть і не бути конденсованими; ця відмінність вже є суттєвою, позаяк вона стосується суті нашого попереднього визначення твердого тіла. Однак, за іншими ознаками розглянута шестерня являє собою тверде тіло.

Таким чином виникає дилема: або відмовитися від спроби віднести кераміки до твердих тіл, або переглянути попереднє визначення твердого тіла, відмінивши умову, за якої всі фази такої системи повинні бути конденсованими. З іншого боку, так звані товсті плівки є типовими кераміками, при цьому їм притаманні мезоскопічні платформи ієрархічної структури і разом з тим всі фази, що складають їх, є конденсованими. Отже, знову постають питання щодо необхідності розширення змісту поняття твердого тіла, що призведе до

перегляду спектру проблем фізики та хімії твердого тіла в бік його розширення.

Щоправда, є ще один шлях виходу з ситуації, що склалася: запідозрити, що в контексті даної праці відбувається змішування понять “матеріал” та “конструкція” і позбутися тим самим поставлених питань, визначивши їх некоректно сформульованими.

IV. Кераміки: матеріали та конструкції

Кожному зрозуміло, що алюмінієва ложка та чавунна труба є конструкції, а алюміній та чавун-матеріали, з яких ці конструкції відповідно виготовлено. Але чим в цьому плані є керамічна шестерня або купа цегли? Отже, визначення різниці між матеріалами та конструкціями потребує деталізації.

Чіткої межі між матеріалами та конструкціями не існує, проте можна умовно провести її, співставляючи для конкретної системи значення таких характеристик, як міцність на стиснення та міцність на розтягування, оскільки конструкції, як правило, “працюють” на розтягування, а матеріали-на стиснення. Наприклад, чавун та асфальт в умовах стискуючих навантажень характеризуються міцністю, набагато більшою, ніж в умовах розтягуючих навантажень, а ланцюг та линва є дуже міцними на розрив, проте практично не опираються стисненню. Отже, чавун та асфальт слід розглянути як матеріали, а ланцюг та линву-як конструкції. Зазначений критерій розмежування матеріалів та конструкцій є традиційним і загальноновизнаним, хоча і не завжди результативним. Наприклад, купі цегли притаманні значна міцність на стиснення та практично нульова міцність на розтягування, проте вона все ж є конструкцією, а деревина в декілька разів є більш міцною на розтягування, ніж на стиснення, але вона – типовий матеріал. Не допоможе цей критерій визначитися і з керамічною шестернею (адже вона “працює” як на стиснення, так і на розтягування). Проблему цю можна розв’язати, звернувшись знову до концепції ієрархічної структури матеріалів.

Порівняємо розглядувану нами мідну шестерню, виготовлену за керамічними технологіями, з мідною шестернею, виготовленою за традиційними технологіями з мідної заготовки. Зовнішньо вони не відрізняються, хоча за фізичними та експлуатаційними характеристиками відзнаки між ними існують, що в даному контексті є несуттєвим. Принципова різниця між ними полягає в тім, що шестерня, виготовлена з мідної заготовки, є типовою конструкцією, а керамічну шестерню можна розглядати і як конструкцію, і як матеріал (оскільки матеріал її синтезується в процесі виготовлення її як конструкції). Те ж саме можна сказати про довільний керамічний виріб, хоча кераміки і характеризуються розмірами, формою, макроскопічними дефектами

(тобто, характеристиками, які матеріалів взагалі не стосуються).

Виготовлення виробів на основі застосування керамічних технологій являє собою багатостадійний процес, що, як правило, послідовно включає: одержання вихідних порошків з подальшою підготовкою шихти; формування з шихти заготовок необхідної форми та розмірів; термічну обробку заготовок в умовах дії температур нижче точки плавлення вихідного матеріалу чи окремих його фракцій (спікання); додаткову обробку (механічну, термічну, термохімічну та ін.) [2]. Реальні кераміки є складними системами, що за своїми властивостями суттєво відрізняються від вихідних матеріалів (шихти), оскільки властивості їх визначаються не лише фізико-хімічними та технологічними характеристиками вихідних матеріалів, але і параметрами відповідних технологічних процесів на всіх стадіях обробки. На відміну від так званих компактних матеріалів, що одержуються за традиційними технологіями, кераміки класифікуються як консолідовані матеріали і основна причина цього розмежування полягає в суттєвій відмінності їх структури, зумовленої тим, що роль вихідної сировини для виготовлення керамік відіграють порошкові суміші (дисперсні системи).

У 1948 р. М.Ю. Бальшин привернув увагу матеріалознавців до так званого явища зонального відокремлення в порошкових матеріалах, що полягає в кластеризації частинок при спіканні з одночасним зростанням при цьому міжкластерної пористості [3]. Це явище було детально досліджене на моделях (W.J. Huppmann, H. Riegger; 1975 р. [4]) та в прямих експериментах (В.В. Скороход, С.М. Солонін, Ю.М. Солонін; 1984 р. [5,6]) і, як з’ясувалося, причиною зонального відокремлення є хаотичність упаковки частинок у вихідній порошоків суміші. Проте фізичний зміст цього явища можна пояснити лише на основі аналізу особливостей генези та еволюції мезоструктурної ієрархічної платформи в системі (А.М. Ніколенко, М.С. Ковальченко; 1986 р. [7]).

V. Мезоскопічні платформи ієрархічної структури твердих тіл

Розглянемо монодисперсне порошоків середовище сферичних частинок. З погляду макроструктури, основним параметром, що описує процес ущільнення цієї системи, є середня відносна щільність (яка складає за значенням відношення об’єму частинок до об’єму системи, що зменшується з ущільненням). З погляду субмезоструктури, досліджувана система є середовищем хаотично пакованих частинок, що може бути розділеним на частини (топологічні фази), характерною ознакою кожної з яких є цілком конкретне значення координатного числа. Отже, з мезоскопічної точки зору процес ущільнення системи являє собою обмін частинками між окремими топологічними фазами і

асоціюється зі збільшенням середнього значення координаційного числа.

Особливість частинок з високою координацією полягає в тім, що для того, щоб бути такими, вони повинні групуватися в кластери, реалізуючи тим самим в макросистемі області підвищеної щільності. На початку ущільнення ці області можна розглядати як флуктуації, що можуть виникати та розсмоктуватися в процесі утрушування. Проте по мірі подальшого ущільнення системи флуктуації щільності теж зростають і, очевидно, наступить момент, коли вони стабілізуються (при цьому параметри їх зрівняються за порядками з макропараметрами системи) і почнуть згодом домінувати, являючись зародками репрезентативних елементів ієрархічної платформи, що виникла і еволюціонує, – мезоструктури.

Зробимо деякі проміжкові зауваження. По-перше, з мезоскопічного погляду, порошок матеріал можна розглядати як двокомпонентне середовище – об'єднання ущільненої та розпушеної компонент: до складу першої входять частинки з підвищеною координацією, а другу складають частинки з низькими значеннями координаційного числа. По-друге, репрезентативний елемент мезоструктури (мезоелемент) є кластер, що містить і ущільнену і розпушену компоненти. По-третє, зазначені компоненти в мезоелементі є локалізованими.

Отже, мезоелемент є кластер, що складається з ядра та оболонки: до складу ядра входить ущільнена компонента, саме ж ядро перебуває в оточенні розпушеної компоненти. Далі, статистичний ансамбль мезоелементів розділяє простір, зайнятий системою, на так звані поліедри Вороного, що розрізняються за геометричними характеристиками; мезоструктура ж в середньому може бути репрезентована так званим еталонним мезоелементом, значення характеристик якого відображають усереднені значення відповідних характеристик елементів ансамблю.

Таким чином, мезоструктура в системі хаотично упакованих частинок являє собою продукт самоорганізації в ній в процесі формування відгуків на зовнішні впливи. Мезоструктурна ієрархічна платформа є за походженням платформою текстурного типу (на відміну від субмезоструктури, що є платформою технологічного походження), тобто когнітивною [1]. Отже, напрошується очевидний висновок: аналіз особливостей генези та еволюції мезоструктури є прерогативою фізики, а вивчення структури та властивостей керамік, як твердих тіл – один з напрямів досліджень фізики та хімії твердого тіла.

VI. Мезоскопічний опис структури дисперсних систем

Розглянутий вище сценарій процесу ущільнення середовища хаотично пакованих частинок орієнтує на теоретичний опис структури системи в термінах та

званої базової теоретико-множинної моделі [8]. Розглянемо, отже, зміст цієї моделі та суттєві аспекти її застосування.

Нехай об'єм системи хаотично пакованих N тотожних сфер, кожна з яких має об'єм W , становить V . З макроскопічної точки зору основним макропараметром структури системи є середня відносна щільність $\langle \rho \rangle$

$$\langle c \rangle \equiv \frac{NW}{V} \quad (1)$$

та середнє значення координаційного числа $\langle \lambda \rangle$. За умови, що система є закритою ($\delta N = 0$) і об'єм окремої частинки залишається незмінним ($\delta W = 0$), еволюцію системи можна описати в термінах зміни макропараметра $\langle \rho \rangle$:

$$d \langle c \rangle = \frac{\partial \langle c \rangle}{\partial V} dV, \quad (2)$$

або з урахуванням (1):

$$d \langle c \rangle = -\frac{\epsilon(V)N}{V} dV, \quad (3)$$

де $\epsilon(V)$ – розмірний фактор системи:

$$\epsilon \equiv \frac{W}{V}. \quad (4)$$

З мезоскопічної точки зору (підкреслюємо: з погляду субмезоструктурної ієрархічної платформи) кожна окрема частинка характеризується цілочисловим значенням координаційного числа λ_i з деякої множини значень від λ_{\min} до λ_{\max} . Це дозволяє ввести до розгляду поняття топологічної фази системи. Під i -ю топологічною фазою будемо розуміти нелокалізовану частку повного об'єму системи $V_i \in V$, яка містить $n_i \in N$ частинок, що характеризуються конкретним значенням координаційного числа λ_i . Далі, оскільки кожна частинка системи повинна належати до однієї з топологічних фаз, є сенс переформулювати модель хаотично пакованих частинок у термінах об'єднання можливих топологічних фаз:

$$\bigcup_i V_i = V; \quad V_i \cap_{i \neq j} V_j = \emptyset. \quad (5)$$

ці співвідношення відображають базову теоретико-множинну модель системи.

Структурними параметрами окремої i -ї топологічної фази є значення координаційного числа λ_i тих n_i частинок, що входять до її складу, та відносна щільність ρ_i :

$$c_i = \frac{n_i W}{V_i}. \quad (6)$$

Відповідними мезоскопічними параметрами (підкреслюємо: параметрами субмезоструктури) структури системи будуть, по-перше, множина імовірностей реалізації окремих топологічних фаз $\{p_i\}$, де

$$p_i = \frac{V_i}{V}, \quad (7)$$

а, по-друге, слід ввести множину імовірностей належності окремої частинки до i -ї топологічної фази $\{\tilde{p}_i\}$:

$$\tilde{p}_i = \frac{n_i}{N}. \quad (8)$$

при цьому параметри λ_i та ρ_i слід розглядати як структурні фазові параметри, що визначають особливості структури множини топологічних фаз модельної системи.

Таким чином, проблема субмезоструктурного аналізу системи зводиться до пошуку функціональних залежностей між макропараметрами $\langle \rho \rangle$, $\langle \lambda \rangle$ та субмезопараметрами $\{ \rho_i \}$ і $\{ \tilde{p}_i \}$ системи при заданих значеннях структурних фазових параметрів $\{ \lambda_i \}$, $\{ \rho_i \}$ та зовнішніх факторів V , N , W . Розв'язання цієї задачі на основі застосування методу максимальної ентропії [8] дозволяє одержати аналітичні вирази для імовірностей (7) та (8):

$$p_i = \frac{\exp(-\beta c_i)}{\sum_i \exp(-\beta c_i)}; \tilde{p}_i = \frac{c_i}{\langle c \rangle} p_i, \quad (9)$$

та співвідношення, що пов'язують між собою субмезо- та макропараметри:

$$\langle c \rangle = \sum_i c_i p_i; \langle l \rangle = \sum_i l_i \tilde{p}_i, \quad (10)$$

де β – невизначений множник Лагранжа.

Звернемось тепер до іншого типу мезоскопічної репрезентації середовища хаотично пакованих частинок – опису з погляду мезоструктурної ієрархічної платформи. В цьому випадкові систему репрезентує статистичний ансамбль мезоелементів, кожен з яких складають ущільнена (ядро) та розпушена (оболонка) компоненти. Це означає необхідність трансформації базової теоретико-множинної моделі (5) з метою опису мезоструктури, в результаті чого вона набуває вигляду:

$$V_c \cup V_s = V; V_c \cap V_s = \emptyset, \quad (11)$$

де V_c та V_s – об'єми ущільненої та розпушеної компоненти системи відповідно. Ці об'єми є об'єднаннями відповідних топологічних фаз

$$V_c = \bigcup_{i_c} V_{i_c}; V_s = \bigcup_{i_s} V_{i_s}, \quad (12)$$

де i_c та i_s – індекси топологічних фаз, що характеризуються підвищенням та пониженням значеннями координації частинок, які входять до їх складу, відповідно.

Роль репрезентативного елемента мезоструктури відіграє так званий еталонний мезоелемент, що представляє статистичний ансамбль мезоелементів системи в середньому. Отже, еталонний мезоелемент характеризується середньою відносною щільністю системи $\langle \rho \rangle$, а середні відносні щільності його ядра ρ_c та оболонки ρ_s дорівнюють відповідним значенням, що характеризують ущільнену та розпушену компоненти системи:

$$c_c = \frac{N_c W}{V_c}; c_s = \frac{N_s W}{V_s}, \quad (13)$$

де N_c та N_s – число частинок, що входять до складу ущільненої та розпушеної компонент відповідно ($N_c + N_s = N$). Окрім того, ядро та оболонка еталонного мезоелемента характеризуються середніми значеннями координаційних чисел частинок (λ_c та λ_s відповідно), що входять до їх

складу. В довільний момент еволюції структури систем в процесі її ущільнення мезоструктурні параметри ρ_c і ρ_s та λ_c і λ_s є функціями середньої відносної щільності $\langle \rho \rangle$ і можуть бути розраховані на основі попереднього розрахунку субмезопараметрів (9).

Наявність у керамік мезоскопічних платформ ієрархічної структури свідчить про наявність у цих систем специфічних мезоскопічних дефектів, що зумовлюють особливий тип неупорядкованості – мезоскопічну неупорядкованість.

VII. Природа мезоскопічної неупорядкованості

Проаналізуємо тепер еволюцію мезоструктури в термінах двокомпонентної моделі на основі застосування формалізму узагальнених реакцій, що відображують ущільнення переходами частинок між ядром та оболонкою еталонного мезоелемента. Для цього розглянемо приведені характеристики ядра та оболонки:

$$A \equiv \frac{V_c}{V} = P_c; B \equiv \frac{V_s}{V} = P_s, \quad (14)$$

та запишемо систему реакцій, що відповідають зазначеним переходам



Системі (15) відповідає диференціальне рівняння еволюції:

$$\frac{dA}{dt^*} = -A^2 + \beta A + \beta, \quad (16)$$

(α , β – параметри, що залежать від швидкостей узагальнених реакцій k_1 , k_{-1} , k_2 ; $t^* = (k_1 + k_{-1})t$), що зводиться до вигляду:

$$-\frac{dA}{dt^*} = (A - S_1)(A - S_2), \quad (17)$$

де S_1 та $S_2 < 0$ – стаціонарні стани.

Подальший аналіз свідчить що стан S_1 є структурно стабільним, являючи собою аттрактор системи. Для розв'язку (17) виконується асимптотичне співвідношення

$$\lim_{t^* \rightarrow \infty} A(t^*) = S_1, \quad (18)$$

якщо ж взяти до уваги, що $S_1 \neq 1$, то легко дійти висновку, що мезоструктура в системі не зникає за будь-яких ущільнень, трансформуючись або наслідуючись в явному чи залишковому вигляді. З іншого боку, наявність мезоскопічних ієрархічних платформ в системі свідчить про те, що субмезо- та мезоструктурі притаманні і характерні дефекти. Розглянемо, отже, особливості генези та еволюції мезоскопічних дефектів дисперсних систем в процесах їх технологічної обробки.

На початку ущільнення порошкового середовища в ньому присутньою є лише субмезоструктура; в цьому випадкові мезоструктурними дефектами середовища є лише міжчастинкові пори. З першого погляду, зазначена множина дефектів є однорідною сумішню пор, що розрізняються розмірами та

можуть бути описані в термінах деякого статистичного ансамблю. Але така апроксимація буде адекватною лише за умови, що ущільнена компонента є присутньою в системі лише у вигляді флуктуацій щільності. У випадкові ж зародження та еволюції мезоструктури є сенс розрізняти пори, що належать ущільненій та розпушеній компонентам; тобто в цьому випадкові мезоскопічна структура системи характеризується дефектами двох типів. За умови ущільнення системи утрусанням різниця між мезодефектами різних типів полягає лише в розмірах та в темпі їх еволюції і, отже, є майже несуттєвою. Проте ситуація принципово змінюється, коли ущільнення системи обумовлюється деформацією частинок (розмова ведеться про пресування вихідної утрусеної порошкової суміші в процесі її технологічної обробки). При достатньому ущільненні пори першого типу взагалі можуть зникнути, як такі, трансформувались у поверхні розділу між частинками (що набувають поліедричної форми), але ансамбль пор другого типу стає джерелом спектру якісно нових дефектів: тривимірних (відокремлені пори; скупчення пор в кутах мезоелементів; ланцюгові пори); двовимірних (результат трансформації граней мезоелементів); лінійних (результат трансформації ребер мезоелементів). Такі дефекти слід класифікувати як мезоструктурні дефекти на відміну від дефектів субмезоструктурних. Субмезоструктурні та мезоструктурні дефекти репрезентують собою мезоскопічні дефекти структури матеріалів, а відповідні матеріали визначаються як мезоскопічно неупорядковані.

VIII. Мезоневпорядковані середовища

Розглянуті нами мезоскопічні аспекти неупорядкованості матеріалів стосувалися передусім керамік (мезоневпорядкованих твердих тіл) та дисперсних систем, що є вихідною сировиною їх синтезу. В загальному випадкові ці системи слід розглядати як окремі підмножини широкого спектру так званих мезоскопічно неупорядкованих середовищ, що вивчаються та використовуються в багатьох галузях людської діяльності: у будівництві (бетон, асфальт, гравій); у сільському господарстві (зерно); в електротехніці (кабельні виробни); у харчовій промисловості (борошно, хліб) тощо.

В цьому плані кераміки як консолідовані мезоневпорядковані середовища є продуктом технологічної обробки відповідних неконсолідованих мезоневпорядкованих середовищ. Загальною рисою цих систем є наявність в них мезоскопічних ієрархічних платформ, проміжкових між мікроскопічною структурою та макроструктурою, а основна відмінність полягає в ступені консолідації їх саме з погляду цих платформ.

Як уже зазначалося, сусідство мезоскопічних ієрархічних платформ з макроструктурою мезоневпорядкованих середовищ зумовлює

домінуючий вплив цих платформ на технологічні властивості та експлуатаційні характеристики відповідних матеріалів. Явище зонального відокремлення демонструє яскравий приклад такого впливу. Показовим є, що навіть у високодисперсних системах інтенсифікація процесів зонального відокремлення породжує ранню рекристалізацію (В.В. Панічкіна; 1991 р.), що вказує на вплив мезоструктури на мікроструктуру, і чого слід було сподіватися. Наступний приклад: при прокатці грубодисперсних порошоків спостерігається зародження та розвиток поверхонь ковзання та виникнення блочної структури в системі, що суттєво впливає на подальший хід процесу (В.П. Каташинський; 1972 р.). Ще один приклад: порівняння критичних дефектів у повністю та частково спечених зразках керамік, одержаних методом гарячого пресування, свідчить, що у зразках другого типу ці дефекти є більшими за розмірами, проте самі зразки відзначаються більш рівномірною структурою (А.В. Лаптев; 1997 р.). Подібних експериментальних фактів можна навести багато, пояснити ж відповідні явища вбачається можливим лише на основі аналізу особливостей структури відповідних систем як мезоневпорядкованих середовищ.

Зауважимо, що доцільність розподілу ієрархічних платформ на дві окремі підмножини, які відповідають двом окремим блокам мікроскопічних та макроскопічних платформ [1], аргументується виключно середнім значенням розмірів відповідних репрезентативних елементів структури, що з погляду фізики твердого тіла та фізичного матеріалознавства є або мікроскопічними, або макроскопічними. Введення ж до розгляду окремої підмножини (блоку) мезоскопічних ієрархічних платформ аргументується особливостями структури відповідних матеріалів, що зумовлюється виключно технологіями їх виробництва. В рамках масштабного опису мезоскопічні ієрархічні платформи можуть бути як макроскопічними, так і мікроскопічними (репрезентуючи, наприклад, структуру середовища наночастинок [9]).

IX. Висновки

Переважаюча більшість матеріалів, які виготовляють та використовують людина, належать до мезоневпорядкованих середовищ. Усвідомлення цього факту зумовлює необхідність вивчення мезоскопічної неупорядкованості як у фундаментальному, так і в прикладному плані.

Фундаментальний аспект вивчення мезоскопічної неупорядкованості стосується перш за все теоретичних і фундаментальних досліджень явищ генези та еволюції мезоструктури (як когнітивної ієрархічної платформи), які в сукупності складають багатопланову складну проблему. Наведемо такий приклад. У 1914 році Дарвін (С.Г. Darwin) висловив гіпотезу, що невідповідність експериментальних даних з рентгеновської дифракції кристалів може

бути пов'язана з тим, що останні самі складаються з взаємно розорієнтованих блоків, яким притаманна ідеальна кристалічна структура. Дарвін не пропонував ніякої специфічної моделі, проте вважав, що ціла низка моделей може дати задовільне пояснення дифракційних плям, що спостерігаються. Пізніше для задовільного опису моделі неідеального кристала було введено поняття "мозаїчна структура" (Р.Р. Ewald; 1916 р.), але протягом ще двадцяти років (поки не було запропоноване до розгляду поняття дислокації) гіпотеза Дарвіна піддавалася сумнівам. Наведений приклад з одного боку свідчить, що розпізнавання та моделювання когнітивних ієрархічних платформ є справою зовсім не тривіальною, з іншого боку – вказує на той факт, що зміна парадигми у фізиці твердого тіла стає необхідністю, коли ФТТ (як і інший розділ фізики) розширює обрії пізнання.

Прикладний аспект вивчення мезоскопічної неупорядкованості стосується задач, які формулює перед фізикою та хімією твердого тіла сучасне фізичне матеріалознавство. За останнє десятиліття значних зусиль було докладено на вирішення проблеми створення бездефектних (приміром, безпористих) матеріалів з застосуванням керамічних

технологій. Усвідомлення ж факту мезоскопічної неупорядкованості керамік спонукає до трансформації цієї проблеми в іншу – пошуки шляхів керування мезоскопічними особливостями структури відповідних систем, на що, власне, і орієнтує концептуальна програма структурної інженерії матеріалів (В.В. Скороход; 1991 р.) [10].

Підкреслимо насамкінець, що хоча питання, розглянуті в даній праці, стосувалися перш за все фізики твердого тіла та фізичного матеріалознавства, проблема вивчення структури та властивостей мезонепорядкованих середовищ виходить далеко за рамки зазначених наук і за суттю має статус міждисциплінарної.

Ніколенко А.М. – доктор фіз.-мат. наук, провідний науковий співробітник відділу теоретичної фізики Інституту радіофізики та електроніки ім. О.Я. Усикова НАН України, професор кафедри фізики Української державної академії залізничного транспорту.

- [1] А.М. Ніколенко. Концепція ієрархічної структури матеріалів // *Порошковая металлургия*, **5(6)**, сс. 105-127 (2002).
- [2] У.Д. Кингери. *Введение в керамику*. М., Стройиздат, 499 с. (1967).
- [3] М.Ю. Бальшин. *Порошковое металлостроение*. М., Металлургиздат, 332 с. (1948).
- [4] W.J. Huppmann, H. Riegger. Modelling of rearrangement processes in liquid phase sintering // *Acta Met.*, **8**, pp. 965-971 (1975).
- [5] В.В. Скороход, Ю.М. Солонин. О соотношении интегрального и локального уплотнения при спекании пористых тел // *Порошковая металлургия*, **12**, сс. 25-30 (1983).
- [6] В.В. Скороход, С.М. Солонин. *Физико-металлургические основы спекания порошков*. М., Металлургия, 159 с. (1984).
- [7] А.Н. Ніколенко, М.С. Ковальченко. Анализ случайной упаковки идентичных частиц. II. Структурные особенности упаковки дисков на плоскости // *Порошковая металлургия*, **12**, сс. 38-40 (1985).
- [8] А.М. Ніколенко. Статистичний аналіз середовищ хаотично пакованих частинок. Теорія // *Український фізичний журнал*, **2**, сс. 243-246 (1996).
- [9] В.В. Скороход, І.В. Уварова, А.В. Рагуля. *Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах*. Київ, Академперіодика, 180 с. (2001).
- [10] В.В. Скороход. Принципы микроструктурной инженерии в порошковой металлургии // *Программа XVII Всесоюз. конф. по порошковой металлургии (Киев, 21-25 окт. 1991 г.)* Киев, Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, с. 1 (1991).

А.М. Nicolenko

New Problem of Physics and Chemistry of Solid State: Mesoscopical Disordered Medium

'O.Ya. Usykova' Institute of Radiophysics and Electronics, National Academy of Sciences of Ukraine
12, Proskury Str., Kharkiv, 61085, Ukraine

The issue of the day modern materialoznavstva are up to the so called consolidated materials and dispersion systems, that are initial raw material of their synthesis, and the condensed tverdogfazni systems are the basic object of researches of physics and chemistry of solid (from point of materialoznavstva-compactni there are materials). This situation generates the definite conflict between the noted disciplines, conditioned by disparity in determination of basic object of researches, and this same formulates the problem of revision of maintenance of notion „a solid” is that ob-routovoue necessity of expansion of spectrum of fundamental researches, which is up to the mezoskopichnoi unsettled state. As mezoskopichno lacking amenities environments are studied in different spheres of scientific activity, it follows to examine the outlined problem as migdistiplinarnou.