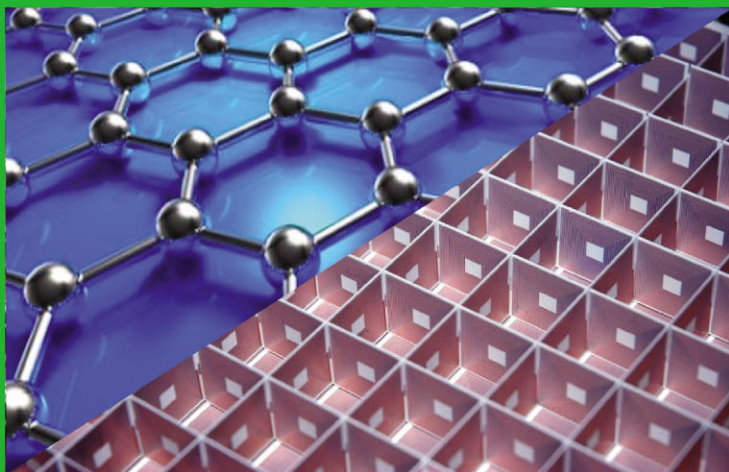


АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ИНЖЕНЕРИИ ПОВЕРХНОСТИ



Под редакцией Лозована А.А.

УДК 621.793

ББК 30.3; 34.3; 34.2

Рецензенты:

Лигачев А.Е., ведущий научный сотрудник Института общей физики им.

А.М. Прохорова РАН, доктор физ.-мат. наук, профессор

Афанасьев В.П., профессор НИУ "МЭИ", доктор физ.-мат. наук, профессор

Калита В.И., заведующий лабораторией "Физика и технология покрытий"

ИМЕТ им. А.А. Байкова, доктор техн. наук

Лозован, А.А.

Актуальные задачи инженерии поверхности [Текст]: монография / А.А. Лозован [и др.]; под. ред. Лозована А.А. – М.: Пробел-2000, 2016 – 232 с.

Представлены результаты исследований по актуальным вопросам технологий модификации поверхности, включая оптимизацию свойств покрытий и тонких пленок на основе теории оптимального управления, создание метаматериалов и метапокрытий, методы импульсного лазерного осаждения, а также проблемы межфазного взаимодействия в литейном производстве.

Для инженерно-технических и научных работников, занятых в сфере разработки и создания новых материалов и покрытий, преподавателей высших учебных заведений, аспирантов и студентов.

УДК 621.793

ББК 30.3; 34.3; 34.2

ISBN 978-5-98604-594-8

© Александрова С.С., Варфоломеев М.С., Лозован А.А., Моисеев В.С.,
Прищепов С.В., Щитов Н.Н., 2016

© МАИ

Оглавление

Предисловие	5
Глава 1. Лозован А.А., Щитов Н.Н.	
Оптимизация параметров функциональных покрытий	7
1.1 Обоснование вариационных принципов оптимизации свойств покрытий	9
1.2 Математическое моделирование материалов и покрытий. Основные понятия и положения теории оптимального управления	27
1.3 Управление свойствами покрытий с помощью создания упорядоченных структур	46
Литература к главе 1	77
Глава 2. Лозован А.А., Прищепов С.В., Александрова С.С.	
Импульсное лазерное осаждение функциональных покрытий	83
2.1 Сравнительные характеристики Nd:YAG и эксимерных лазеров	85
2.2 Нанесение покрытий методом ИЛО на подложки большой площади	88
2.3 Методы снижения капель в осаждаемом потоке	94
2.4 Осаждение при наклонном падении частиц на подложку. 1D наноструктуры	99
2.5 Двумерные слоистые структуры. Метапокрытия	109
2.6 Трехмерные метаматериалы	116
2.7 Влияние пространственного ограничения плазменного факела	143
Литература к главе 2	151
Глава 3. Варфоломеев М.С., Моисеев В.С.	
Повышение качества поверхностного слоя литых изделий из титановых сплавов	169
3.1 Проблемы технологии литейных керамических форм, применяемых для производства отливок из титановых сплавов и поиск путей их решения	170

3.2 Физико-химическое взаимодействие титановых отливок с материалами литейных форм и пути устранения негативного влияния диоксида кремния на качество поверхности титановых отливок.....	174
3.3 Разработка и создание нового поколения высокотермостойких алюмоиттриевых керамических форм для прецизионного литья изделий ответственного назначения из жаропрочных и титановых сплавов.....	177
3.4 Промышленное апробирование технологии изготовления керамических форм с использованием алюмоорганического и алюмоиттриевого связующего для литья изделий из титановых сплавов	217
Литература к главе 3	228
Сведения об авторах	230

Глава 1

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Лозован А.А., Щитов Н.Н.

В данной главе речь идет о разработке покрытий сложного состава и структуры, предназначенных для радикального улучшения функциональных характеристик различных изделий или даже для достижения значений таких характеристик, которые не встречаются в природе.

В [1-12] последовательно развивается концепция разработки композиционных материалов (КМ) и, в частности, покрытий *с заданными свойствами* на основе теории оптимального управления (ТОУ) [13-17]. Концепция предполагает разработку теории и создание соответствующей технологии для *параметрического управления свойствами материалов*. Оно означает: а) модификацию поверхностей путем изменения каких-либо ее *параметров* – геометрических, композиционных и т.д.; б) нанесение различного вида покрытий с целью оптимизации *параметров* используемого материала – износостойкость, жаропрочность и т.п.; в) сочетание предварительной модификации поверхности покрываемого материала с последующим покрытием, включая перемешивание компонентов покрытия и самого материала. Особое место среди всех способов параметрического управления занимает создание упорядоченных, в частности периодических структур, как на поверхности, так и по глубине материала. Это объясняется целым рядом обстоятельств, имеющих фундаментальный характер.

Подмножество КМ с 3-х мерной упорядоченной структурой в настоящее время принято называть «метаматериалами» – термином Р.М.

Вальсера [18,19]¹. «Особенность» состоит в том, что: «У метаматериалов новые свойства являются скорее следствием их структуры, а не свойств исходных природных материалов. Поэтому понятие «метаматериал» также указывает на обладание свойствами (например, сильной пространственной дисперсией, противонаправленностью фазовой и групповой скоростей и отрицательным преломлением волн), недоступными для исходных материалов, из которых создан метаматериал, либо на то, что свойства метаматериала (например, многофункциональность) превосходят свойства обычного материала» [20]. Итак, главное *декларируемое* отличие от материалов с «заданными свойствами», описанных в [1-12], состоит в наличие необычных, не существующих в природе свойств у *метаматериалов*.

Между тем в последнее время появляются свидетельства наличия естественных метаматериалов в природе, в частности, живой. Это свидетельствует о том, что в основе преимуществ структурированных, особенно периодических материалов и покрытий лежат не только эвристически найденные человечеством подходы и приемы, но и более фундаментальные закономерности. Попытки описания этих закономерностей представлены в 1-м разделе данной главы.

Математическому моделированию материалов и покрытий, а также изложению основ ТОУ применительно к проблеме материалов посвящен 2-й раздел. Рассмотрены характерные особенности подобного моделирования в свете общей концепции принятия решений. Многомасштабность подобного моделирования, как в пространственном, так и временном аспекте кратко анализируется на примере материалов для термоэлектрических преобразователей. Определена ниша вариационных методов, в частности ТОУ, среди остальных. Особое внимание уделено

¹ Сравнение основ обеих концепций проведено в [10,11].

обобщению ТОУ на многомерный случай, т.к. КМ и покрытия в общем случае представляют собой 3-х мерные (3D) упорядоченные структуры. Классическая же ТОУ развита для случая функций одного аргумента (как правило, времени).

В третьем разделе главы приведены примеры постановки и решения различных задач, возникающих при разработке покрытий – сначала очень кратко прямых, а затем и обратных. Обсуждение последних – *резонансных и структурных* выделено в отдельные подразделы. Оказывается, однако, что между ними существует глубокая связь из-за фундаментальной роли уравнения колебаний, лежащего в основе и тех и других.

1.1 Обоснование вариационных принципов оптимизации свойств покрытий

Как было отмечено в [21] (и обобщено в [1,7,9]), образование естественных макропериодических неоднородностей (например, спинодальный распад [21]) соответствует достижению условных минимумов на гиперповерхности свободной энергии в многомерном пространстве функций распределения концентраций, т.е. такие неоднородности реализуют экстремали соответствующих вариационных задач. Поэтому в [1] был поставлен вопрос о возможности *оптимального параметрического управления* любыми свойствами поверхности твердого тела путем создания многослойных структур, минимизирующих соответствующие *критерии качества* – функционалы, аналогичные функционалу свободной энергии. В отличие от свободной энергии, эти критерии задаются *разработчиком* на множестве *управляющих переменных*, определяющих функциональные свойства разрабатываемой структуры – например, модуль сдвига, модуль упругости, диэлектрическая

постоянная, тип проводимости и т.д. Таким образом, вместо решения *прямых задач*, т.е. задач о предсказании свойств того или иного вида покрытия (структуры), было предложено решать *обратные задачи*, т.е. разрабатывать покрытия, *обладающие заданными свойствами*.

Вообще следует отметить, что вариационные принципы, получившие столь большое развитие в механике, практически не разработаны применительно к физике сплошной среды. В механике поведение динамических систем описывается уравнениями Эйлера (уравнениями движения Ньютона или Эйнштейна-Пуанкаре) соответствующей вариационной задачи (например, принципа Даламбера-Лагранжа или принципа наименьшего действия в форме Якоби). Решения этих уравнений дают зависимости координат и скоростей составляющих системы *как функции времени*. Что же касается *структуры*, т.е. зависимости управляющей переменной от координат(ы), то приведенное в [21] описание спиноподобного распада в виде решения вариационной задачи является скорее исключением, нежели правилом. Наоборот, определение подобной структуры является экспериментальной задачей, в частности, рентгеноструктурного анализа. Квантовомеханический расчет свойств твердого тела *предполагает знание этой структуры*. Поэтому теоретические исследования особенностей упорядоченных структур (например, сверхрешеток) представляют собой решения прямых задач, т.е. уравнения Шредингера с заданным законом изменения состава.

Однако сам по себе факт естественного упорядочения, в частности, эвтектических систем уже давно предлагается использовать для создания материалов с необычными свойствами – фотонных кристаллов и метаматериалов [43]. Дорота А. Павляк, автор [43] пишет: «Регулярные эвтектические микроструктуры могли бы найти применение как фотонные кристаллы: структуры с ламелями – как 1D, а столбчатые – как 2D

кристаллы. С точки зрения метаматериалов, и другие структуры так же могут быть интересны – например, спиральная геометрия могла бы подойти киральным метаматериалам, или глобулярные могли бы найти применение в невидимых материалах [44]² или перестраиваемых плазмонных материалах (если их структура металлодиэлектрическая) [45]. Для приложений метаматериалов могут быть важны гибридные эвтектики, подобные эвтектикам с одной металлической фазой (металлодиэлектрические структуры), полупроводниковой фазой, ферроэлектрической и ферромагнитной фазами». И далее: «Эвтектики демонстрируют необычные характеристики, будучи одновременно монокристаллическим и многофазным материалом [46]. У них есть потенциал для приложений в оптике, электронике и области магнитных явлений [47]. Их свойства могут быть разделены на две категории: аддитивные свойства и мультипликативные. Аддитивные свойства зависят от объемной доли и пространственного распределения фаз, тогда как мультипликативные зависят от взаимодействия между фазами и периодичности, а также размера фаз [46, 47]. Аддитивные свойства могут существовать только в эвтектике, они не могут существовать в одиночных фазах. Вот почему аддитивные свойства должны быть эквивалентны свойствам метаматериалов». Автор подробно описывает различные методы получения самоорганизованных эвтектических структур, в частности, метод микро-вытягивания (m-PD). Говоря о зависимости параметров получаемых структур от технологических режимов, Павляк подчеркивает: «В зависимости от различных факторов, подобных энтропии плавления обеих фаз, объемной доли, скорости роста и градиента температуры могут быть сформированы различные формы микроструктур. Это могут быть

² Номера ссылок [44-47] из [43] в цитатах изменены для соблюдения сквозной нумерации настоящей главы.

регулярные ламели, регулярные столбчатые структуры, иррегулярные, сложно регулярные, квази-регулярные, оборванные ламели, спиральные и глобулярные». Выделение фаз *необходимой геометрии* при кристаллизации из эвтектического расплава так же может быть предметом *нестационарной задачи оптимального управления*, поставленной на классе прямых задач неравновесной термодинамики (в большинстве случаев – линейной) при дополнительном условии минимальности соответствующих термодинамических потенциалов. Таким образом, ТОУ может применяться не только для разработки структуры самих материалов и покрытий, но и технологии их создания.

Применительно к задачам явлений переноса – тепла, диффузии или химических реакций неким аналогом общего вариационного принципа может служить теорема Пригожина о минимальности производства энтропии в стационарном состоянии [22]. Однако из нее следуют лишь стационарные уравнения для явлений переноса. Тем не менее, на этом принципе следует остановиться подробнее в силу его физической ясности и общности. Объемная плотность производства энтропии определяется как сумма скалярных произведений термодинамических потоков на соответствующие термодинамические силы:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N (\vec{J}_i, \vec{X}_i),$$

где $\vec{J}_i$ - поток i -го компонента, а $\vec{X}_i$ - соответствующая термодинамическая сила. В качестве термодинамических сил выступают градиенты переменных, *определяющих состояние системы*, например, градиент температуры. В механике переменной состояния является координата движущейся материальной точки. При этом производная по времени переменной состояния – скорость определяет кинетическую энергию точки, а сила (для автономной консервативной системы) – суть градиент (с

обратным знаком) потенциальной энергии. Поэтому «уравнение состояния» для механики – уравнение движения – связывает производную по времени от «потока» (скорости) переменной состояния – ускорение – с градиентом потенциальной энергии, т.е. с производной по самой переменной состояния.

В линейной неравновесной термодинамике, одним из основных положений которой и является теорема Пригожина, предполагается линейная зависимость потоков от сил – соотношения Онзагера:

$$\vec{J}_i = \sum_{k=1}^N a_{ik} \vec{X}_k .$$

Например, поток тепла пропорционален градиенту

температуры – закон Фурье. Коэффициент пропорциональности – *феноменологический коэффициент* – суть коэффициент теплопроводности. Таким образом, в физике сплошной среды градиенты переменных состояния выступают, если можно так выразиться, в двойной ипостаси – силы и потока, связанных линейно. В итоге для систем, в которых отсутствуют химические реакции и вязкое трение (см. ниже) разделение на «кинетическую» и «потенциальную» энергии невозможно. Координаты являются лишь параметрами задачи и не могут выступать в качестве переменных состояния. При описании упругости переменной состояния действительно является величина, имеющая размерность длины – смещение, но и она является функцией координат.

В силу линейности производство энтропии в объеме V может быть записано в виде интеграла по объему от суммы квадратов градиентов³:

$$S = \int_V \sigma(\vec{r}) dv = \int_V \sum_i a_i (\text{grad}(\psi_i(\vec{r})))^2 dv , \quad (1.1)$$

³ На самом деле в силу наличия перекрестных членов речь идет не о сумме квадратов, но о сумме скалярных произведений, однако в силу процедуры диагонализации (см. ниже по тексту) можно говорить именно о сумме квадратов градиентов.

где ψ_i – переменные состояния. Тогда уравнения Эйлера данной вариационной задачи (минимизации производства энтропии) представляют собой равенства нулю дивергенций соответствующих потоков:

$$\operatorname{div}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \operatorname{grad} \psi_i}\right) = 2 \operatorname{div}(a_i \operatorname{grad} \psi_i) = 2(\vec{\nabla}, a_i \vec{\nabla} \psi_i) = 0, \quad (1.2)$$

для $a_i = \operatorname{Const} \quad 2a_i \Delta \psi_i = 0.$

По аналогии с механикой следовало бы умножить подынтегральную функцию (плотность производства энтропии) на $\frac{1}{2}$ и назвать ее *энергией неоднородности*. Тогда общий вариационный принцип, описывающий стационарное состояние сплошной среды, может быть назван *принципом минимума неоднородности* (минимизации квадратов градиентов). При этом, как в механике в отсутствии внешних сил (свободная частица) кинетическая энергия сохраняется, так и для сплошной среды (в отсутствии химических реакций и вязкого трения) сохраняется *энергия неоднородности*, т.е. потоки постоянны.

Получение решения вариационной задачи в виде периодической функции предполагает (как и в [21] или лагранжиане колебательной системы) наличие в подынтегральной функции помимо *квадрата градиента* переменных состояния еще и некоторой функции от этих переменных, в простейшем случае $-b\psi^2$. (Исключение составляют лишь стационарные вихревые потоки, т.к. равенство дивергенции потока нулю допускает решение в виде ротора некоторого вектора.) В этой связи вернемся к процедуре диагонализации билинейной формы плотности производства энтропии, о которой шла речь в начале раздела. Для системы n независимых компонент, в которой происходят химические реакции, теплопередача, диффузия и перекрестные эффекты, выражение для производства энтропии (без гидродинамических членов) имеет вид [22]:

$$\sigma = -\sum_{i=1}^n \left(\bar{K}_i, \text{grad} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right) - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^r J_j A_j \geq 0, \quad (1.3)$$

$$\bar{K}_i = \bar{J}_i - \frac{c_i}{h} \bar{J}_q,$$

Здесь $\bar{J}_i$ - диффузионный поток i -го компонента, c_i – концентрация того же компонента, h – энтальпия системы, $\bar{J}_q$ - тепловой поток, μ_i – химический потенциал i -го компонента, J_j – скорость j -й реакции, A_j – ее химическое сродство. Линейное приближение хорошо оправдано практически для всех явлений переноса, за исключением химических реакций, для которых почти всегда следует учитывать нелинейность, о чем будет сказано ниже. В случае наличия в системе внешних потенциальных полей, например, электрического, химический потенциал заменяется электрохимическим: $\tilde{\mu}_i = \mu_i + q_i \varphi$ (q_i – заряд), что особенно важно при описании ионно-плазменной обработки. В этом случае к числу компонентов системы следует отнести и нульмерные радиационные дефекты. При этом для подобной обработки предположение о линейности выполняется достаточно хорошо [23].

Используя основной постулат о линейной зависимости термодинамических потоков от термодинамических сил, получим⁴:

$$\bar{K}_i = -\sum_{k=1}^n a_{ik} \text{grad} \left(\frac{\mu_k}{T} \right), \quad J_j = -\sum_{j'=1}^r l_{jj'} \frac{A_{j'}}{T}, \quad a_{ik} = a_{ki}, \quad l_{jj'} = l_{j'j}. \quad (1.4)$$

Если умножить обе части второго равенства из (1.4) на стехиометрические коэффициенты v_{ij} и просуммировать по всем реакциям, то получим массу i -го компонента, получающегося в химических реакциях:

⁴ Ниже кратко приведена часть выкладки из [22].

$$m_i \equiv \sum_{j=1}^r v_{ij} J_j = - \sum_{k=1}^n b_{ik} \frac{\mu_k}{T}, \quad b_{ik} = \sum_{j,j'=1}^r v_{ij} J_{jj'} v_{ij'}, \quad (1.5)$$

Таким образом, если ввести теперь потенциалы Планка: $\psi_k = -\frac{\mu_k}{T}$, то выражения для производства энтропии и линейные феноменологические законы запишутся в виде:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sum_{i=1}^n \left[(\bar{K}_i, \text{grad} \psi_i) + m_i \psi_i \right] \geq 0, \\ \bar{K}_i &= \sum_{k=1}^n a_{ik} \text{grad} \psi_k, \quad m_i = \sum_{k=1}^n b_{ik} \psi_k \end{aligned} \quad (1.6)$$

Связь между коэффициентами a_{ik} и обычными коэффициентами переноса (коэффициентами диффузии, теплопроводности и т.д.) можно получить, приравняв выражения для потоков $\bar{K}_i$ обычным выражениям диффузионных и тепловых потоков. Т.к. матрицы $\hat{a}, \hat{b}$ симметричны, то они одновременно приводятся к диагональному виду, причем матрица $\hat{a}$ к единичному. Введем теперь преобразованные величины:

$$\bar{K}^* = \tilde{Q} \cdot \bar{K}, \quad \bar{m}^* = \tilde{Q} \cdot \bar{m}, \quad \bar{\psi}^* = Q^{-1} \cdot \bar{\psi}, \quad (1.7)$$

где Q – матрица, диагонализующая конгруэнтным преобразованием матрицы $\hat{a}, \hat{b}$, $\tilde{Q}$ – транспонированная к ней матрица. Тогда феноменологические уравнения запишутся в виде:

$$\bar{K}_i^* = \text{grad} \psi_i^*, \quad m_i^* = \Lambda_i \psi_i^*, \quad (1.8)$$

где Λ_i – элементы диагональной матрицы $\hat{\Lambda} = \tilde{Q} \cdot \hat{b} \cdot Q$. Число этих элементов равно числу независимых химических реакций, протекающих в системе. Ясно, что если некоторые $\Lambda_i < 0$ – компонент расходуется в ходе химической реакции, то возможны и периодические решения, что

характерно для плазмохимического травления, описанного в предыдущей главе.

В случае стационарного состояния закон сохранения массы и закон сохранения энергии имеют вид:

$$\operatorname{div} \vec{J}_i - m_i = f(\vec{v}), \quad \operatorname{div} \vec{J}_q = 0. \quad (1.9)$$

Если записать их теперь с помощью потоков $\vec{K}_i$, то, пренебрегая квадратами градиентов, получим:

$$\operatorname{div} \vec{K}_i - m_i = f(\vec{v}). \quad (1.10)$$

Т.к. феноменологические коэффициенты кусочно-постоянны, то из (1.10) получим:

$$\operatorname{div} \vec{K}_i^* - m_i^* = f(\vec{v}). \quad (1.11)$$

Используя (1.8), окончательно приходим к системе уравнений:

$$\Delta \psi_i^* - \Lambda_i \psi_i^* = f(\vec{v}) \quad (1.12)$$

Таким образом, мы получили систему n неоднородных уравнений Гельмгольца с разделенными переменными (функция $f(\vec{v})$ находится из решения уравнения Навье-Стокса). Используя граничные условия и соотношения Гиббса-Дюгема, получим распределение температуры и концентраций различных компонентов в системе.

Однако изложенный формализм позволяет учесть и более высокие члены разложения скорости химических реакций от пересыщений. Аппарат такого учета уже разработан, правда, для механических колебательных систем со многими степенями свободы. Оказывается, что теория теплопроводности и диффузии в системах с химическими реакциями во многом аналогична теории колебательных систем. Эта аналогия отражена в таблице 1.1. Описанная аналогия позволяет

применить мощные методы решения задач о колебаниях различных систем к решению задач линейной неравновесной термодинамики. Она позволяет также установить *аналог закона сохранения энергии*: если производство энтропии не зависит явно от координат, то некая величина H не меняется по координате. Приведение матриц $\hat{a}, \hat{b}$ к диагональному виду аналогично приведению лагранжиана к нормальным координатам. Величины Λ_i соответствуют собственным частотам. Различие состоит в разном знаке, соединяющем квадратичные формы, поэтому в случае термодинамических систем могут получаться как экспоненциальные, так и периодические решения. Учет старших членов разложения закона действующих масс аналогичен учету ангармонизма в колебательных системах. Подобно тому, как в механических системах на нормальные колебания накладываются колебания с комбинационными частотами, в термодинамических появятся дополнительные члены, содержащие в показателях экспонент линейные комбинации величин Λ_i . Наконец, указанная аналогия позволяет перейти от уравнений (1.12) к уравнениям, аналогичным уравнениям Гамильтона для механических систем.

Таблица 1.1

Величина	Механика	Термодинамика
Аргумент	t - время	$\vec{r}$ - координаты
Переменные	x_i - координаты	ψ_i – потенциалы Планка
Лагранжиан	$L = (1/2) \sum_{i,k} (m_{ik} \dot{x}_i \dot{x}_k - k_{ik} x_i x_k)$	$\sigma = \sum_{i,k} (a_{ik} \text{grad} \psi_i \text{grad} \psi_k + b_{ik} \psi_i \psi_k)$
Энергия	$E = (1/2) \sum_{i,k} (m_{ik} \dot{x}_i \dot{x}_k + k_{ik} x_i x_k)$	$H = \sum_{i,k} (a_{ik} \text{grad} \psi_i \text{grad} \psi_k - b_{ik} \psi_i \psi_k)$
Коэффициенты	m_{ik}, k_{ik}	a_{ik}, b_{ik}

Минимальность производства энтропии означает одновременно и минимальность диссипации энергии. При этом минимальности диссипации химической энергии будут соответствовать коррозионнотстойкие покрытия, тепловой – теплозащитные, упругой – твердые, износостойкие или антифрикционные, электрической – изоляционные, электромагнитной (оптической) – отражательные, селективные (по спектру) и т.д. В силу равенства производства энтропии сумме произведений соответствующих термодинамических сил на термодинамические потоки эта минимальность может обеспечиваться как равенством нулю потоков, так и сил. Ясно, что задача создания оптимального покрытия может решаться диаметрально противоположными способами. Скажем, защита металла от коррозии может осуществляться как нанесением инертного к окислению покрытия (краска), так и цинкованием. Однако чаще минимизация потоков или сил отвечает все же разным задачам. Например, в случае упругой энергии минимизация потоков (деформаций) соответствует твердым покрытиям, а минимизация сил (напряжений) – антифрикционным. Комбинированные критерии качества типа износостойкости требуют одновременного выполнения этих, казалось бы, взаимоисключающих условий, следствием чего и является оптимальность многослойных покрытий, слои которых резко отличаются по своим свойствам.

Характерно, что тот же самый принцип минимума неоднородности справедлив и при переходе к динамическим задачам сплошной среды, т.е. содержащим зависимость от времени. При переходе к 4-х мерному описанию орт 4-й координаты – времени – следует вводить мнимым в силу того, что он *всегда ортогонален пространственным координатам*. Пространственные координаты могут быть переведены одна в другую простым поворотом, тогда как никаким поворотом невозможно перевести пространственную координату во временную, что характерно для

комплексной плоскости (впервые введение мнимого времени осуществлено у Минковского [24]). Сами же координаты, как и элемент объема, будучи мерами, вещественны. Тогда:

$$Grad_4 = \frac{\partial}{\partial x} \bar{e}_1 + \frac{\partial}{\partial y} \bar{e}_2 + \frac{\partial}{\partial z} \bar{e}_3 + i \frac{\partial}{\partial t} \bar{e}_4, \bar{e}_k - \text{орты (единичные векторы)}$$

координат,

$$Div_4(Grad_4) = \Delta_4 = -\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = -\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \Delta = \square, \quad (1.13)$$

где $\square$ - привычное обозначение волнового оператора или оператора Даламбера (даламбертиана) при единичной скорости распространения. Точно так же, как и в СТО (специальной теории относительности) в случае постоянного коэффициента a имеет смысл вводить новую координату размерности длины равенством $dx^0 = adt$. Тогда 4-х мерный принцип минимума неоднородности дает волновое уравнение – уравнение колебаний – (для простоты записываем для одной скалярной переменной состояния и постоянного феноменологического коэффициента):

$$\int_{V^4} (1/2)(Grad_4\psi)^2 dv^4 \rightarrow \min \Rightarrow Div_4 Grad_4\psi = -\frac{1}{a^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} + \Delta\psi = 0 \quad (1.14)$$

Переход к каноническому формализму очевиден:

$$\bar{p}_4 = Grad_4\psi, H = \frac{1}{2}(\bar{p}_4)^2 \Rightarrow Grad_4\psi = \frac{\partial H}{\partial \bar{p}_4}, Div_4 \bar{p}_4 = -\frac{\partial H}{\partial \psi} = 0.$$

В стационарном (трехмерном) варианте можно было бы написать:

$$\bar{p} = a\vec{\nabla}\psi, H = \frac{1}{2a}(\bar{p})^2 \Rightarrow \vec{\nabla}\psi = \frac{\partial H}{\partial \bar{p}}, \text{div } \bar{p} = \text{div } a\text{grad } \psi = (\vec{\nabla}, a\vec{\nabla}\psi) = 0$$

Из аналогии с механикой следует, что роль массы или меры инерционности системы выполняет характерная скорость. Чем больше скорость, тем менее инерционна система, что является почти тавтологией. Волновое уравнение упругих колебаний сплошной среды – задача эластодинамики [25] – естественно так же выводится из принципа минимума неоднородности с заменой скалярных феноменологических коэффициентов тензорными – тензор упругих постоянных и т.д. Пример уравнения упругих колебаний сплошной среды иллюстрирует необходимость введения энергии неоднородности вместо привычной кинетической. В самом деле, при описании колебаний маятника упругая энергия в виде половины произведения коэффициента жесткости на квадрат амплитуды, *т.е. самой переменной состояния*, называется потенциальной энергией. В сплошной среде та же упругая энергия (на самом деле речь идет об объемной плотности энергии, но для краткости слово плотность везде опущено) – есть свертка тензоров смещений и деформаций. Это есть (в изотропном случае) *квадрат градиента*, что ближе по форме к кинетической энергии⁵. Формально и в этом случае можно говорить о кинетической и потенциальной энергии, т.к. они определяются константами разной размерности: потенциальная – упругой постоянной (для продольной волны – модуль Юнга) размерности $[Н/м^2]$, кинетическая – плотностью размерности $[кг/м^3]$. Однако после деления уравнения на упругую постоянную, т.е. перехода к инвариантному описанию, множителем при билинейной форме «кинетической энергии» вместо массы становится величина, обратная квадрату скорости распространения упругих колебаний. Истинно же «потенциальной энергией сплошной среды» может быть названа лишь билинейная форма,

⁵ В [25] употребляется термин «плотность энергии упругой деформации».

описывающая химические реакции, т.к. она является формой *самых переменных состояния, а не их градиентов*.

Из общности формы принципа минимума неоднородности следует, что волновое уравнение (гиперболическое) так же сохраняет неоднородность, как и стационарное (эллиптическое). Просто эта неоднородность распространяется со скоростью a . Для фундаментального решения⁶ волнового уравнения в одномерном случае это будет плоская фронт, позади которого сохраняется постоянное значение переменной состояния, а в трехмерном случае – сферический бесконечно тонкий фронт [26] ($\Theta(t)$ - функция Хевисайда, единичная ступенька):

$$E_1(x, t) = \frac{1}{2a} \Theta(at - |x|), \quad E_3(r, t) = \frac{\Theta(t)}{2\pi a} \delta(a^2 t^2 - |r|^2)$$

Выравнивание неоднородности, в начальный момент времени сконцентрированной в начале координат, происходит (в одномерном варианте) путем ее распространения на все пространство со скоростью a . Другими словами, внутри фронта распространения неоднородности пространство однородно с постоянным значением переменной состояния, неоднородность которой распространяется. В трехмерном варианте выравнивание неоднородности происходит путем распространения сферического бесконечно тонкого фронта. Поверхностная плотность переменной при этом убывает обратно пропорционально площади фронта – площади сферы – закон Кулона. В данном случае внутри фронта пространство так же однородно, но с переменной состояния, равной 0. Ясно, что одномерный вариант является идеализацией, а реальному положению вещей соответствует трехмерный, т.к. любое, сколь угодно малое значение плотности неоднородности достигается за конечное время,

⁶ Возмущение от мгновенно действующего точечного источника, расположенного в начале координат.

определяемое скоростью распространения. Очевидно, что суперпозиция сферических фронтов – принцип Гюйгенса – соответствует истокообразному представлению реального источника неоднородности, т.е. каждая точка источника является центром сферического фронта распространяющейся неоднородности. В двумерном и одномерном вариантах в силу отсутствия заднего фронта имеет место *диффузия волн* [26].

Кроме того, общность формы означает, что волновое уравнение описывает не только колебания сплошной среды, но и *все процессы переноса*. Таким образом, любые явления переноса характеризуются своими скоростями a , определяющими динамику системы. В самом деле, уравнения теплопроводности и диффузии (параболические) являются приближениями бесконечно большой скорости распространения тепла⁷, хотя и для них может быть введено понятие скорости распространения [27]: «Тот факт, что максимум температуры последовательно проходит через все точки стенки, заставляет предполагать *передачу сигнала*. Поэтому говорят о *термическом* сигнале, хотя он и не имеет ничего общего ни со световым сигналом, ни с волной в прямом смысле этого слова». (Гиперболическое уравнение теплопроводности, выведенное Лыковым А.Б. (см. [28, с. 22]) на основании неких эвристических соображений, также не является волновым уравнением, хотя и учитывает в явном виде конечность скорости распространения тепла.)

Возражения Ф.М. Камья (автора [27]) против отождествления процесса распространения тепла с волновым процессом основаны на отличии характера решений параболических уравнений и гиперболических. Параболические уравнения, описывающие *выравнивание или диффузию неоднородностей*, не следуют из принципа минимума

⁷ См. примечание на стр. 37, 38 из [28].

неоднородности, но являются *строгими уравнениями баланса или непрерывности* в предположении линейной зависимости потоков от сил:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J} = \frac{\partial \psi}{\partial t} - a \cdot \operatorname{div}(\operatorname{grad} \psi) = \frac{\partial \psi}{\partial t} - a \cdot \Delta \psi = 0. \quad (1.15)$$

Эти уравнения являются *локальными*, т.е. выведены для *физически бесконечно малого объема* [22]. Для волнового уравнения, описывающего процесс переноса *в конечном объеме*, условие непрерывности заменяется равенством нулю материальной (полной) производной по времени:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + (\vec{v}, \vec{\nabla}) = 0, \text{ где } \vec{v} - \text{ скорость движения фронта распространения}$$

тепла. Важным вопросом является связь между обычными феноменологическими коэффициентами, используемыми в параболических уравнениях и имеющими размерность скорости, умноженной на длину, и характерными скоростями a_i . Из приведенного выше рассуждения следует, что, если феноменологический коэффициент есть b_i , то связь между этим коэффициентом и характерной скоростью должна иметь вид: $a_i = b_i |\operatorname{grad}| = b_i / L$, где L – некоторая характерная длина.

Переход от параболических уравнений переноса к гиперболическим означает и устранение отчасти искусственного разделения слагаемых производства энтропии на «силы» и «потоки». Т.к. в этом случае градиенты не умножаются на феноменологические коэффициенты, то следует *просто отождествить потоки и силы*. Другое дело, что с точки зрения эксперимента, удобнее все же разделять термодинамические потоки и силы путем введения коэффициента, связывающего легко измеримые величины – например, поток тепла и градиент температуры. Зато «скоростное описание» позволяет лучше понять механизм явления переноса. Для тепловой задачи, рассмотренной в последнем разделе,

скорости переноса тепла в стекле и меди составляют $\sim 10^5$ см/с и $\sim 10^7$ см/с при L порядка постоянной решетки. Из этого следует, что в стекле тепло переносится в основном фононами со скоростью упругих волн, а в меди – в основном электронами, что естественно для хорошо проводящих металлов. Главные достижения в плане разработки материалов для термоэлектрических преобразователей (ТЭП) были достигнуты именно при снижении фононной теплопроводности при сохранении электронной [12,19].

Главное (с точки зрения структуры), что объединяет волновое уравнение и уравнение теплопроводности, состоит в том, что после разделения переменных (на временную и пространственную части, переход к трансформантам Фурье) в обоих случаях для пространственной функции получаем задачу Штурма-Лиувилля, т.е. уравнение колебаний или однородную задачу Гельмгольца: $X'' + \omega^2 X = 0$. Отличие состоит в том, что собственно для задачи Гельмгольца (рассеяние волны на некоторой структуре) частота ω задана внешним воздействием, а в задаче Штурма-Лиувилля она является подлежащей определению константой разделения (собственные значения для собственных функций задачи). Поэтому могут быть поставлены две задачи оптимизации: 1) найти такой закон модуляции *заданной частоты*, который обеспечил бы желаемый характер решения и 2) найти такой закон изменения параметра a по координате, который привел бы к желаемым собственным значениям. Оба эти варианта будут рассмотрены в заключительном разделе главы применительно к волновому уравнению (задача Гельмгольца) и уравнению теплопроводности. В первом случае можно говорить о *резонансной* задаче, во втором – о *структурной*. Данный термин введен по аналогии с использованным в [29, с. 9] также при решении обратной задачи уравнения теплопроводности. Однако рассмотренные в [29] обратные задачи