

05

Влияние электрических полей на процесс образования зародышей твердой фазы в металлических расплавах

© С.А. Невский, С.В. Коновалов, Л.П. Бащенко, В.Е. Громов, Д.Д. Михайлов, А.Ю. Грановский

Сибирский государственный индустриальный университет,
654007 Новокузнецк, Россия
e-mail: nevskiy.sergei@yandex.ru

Поступило в Редакцию 15 ноября 2024 г.
В окончательной редакции 3 марта 2025 г.
Принято к публикации 9 марта 2025 г.

Изучено воздействие электрического поля на процесс кристаллизации металлических материалов на основе представлений о том, что зародыши твердой фазы образуются вследствие неадиабатических переходов Ландау–Зинера и переходов, обусловленных термическими флуктуациями. На основе анализа уравнений кинетики образования и роста зародышей твердой фазы для двух параметров порядка установлено, что постоянные и импульсные электрические поля приводят к тому, что статический автосолитон, который соответствует зародышу твердой фазы, образуется за меньшее время, чем в отсутствие поля, при этом с ростом амплитудного значения напряженности поля этот эффект усиливается. Такой же эффект возникает и при увеличении длительности импульса при неизменной амплитуде. Показано, что в случае диффузионных фазовых превращений, которые описываются волной переключения, воздействие электрического поля приводит к увеличению скорости распространения этой волны. Установленный эффект зависит только от амплитуды импульсного электрического поля и не зависит от его длительности.

Ключевые слова: фазовые переходы „жидкость–твердое тело“, электрическое поле, неадиабатические переходы Ландау–Зинера, термические флуктуации, автосолитоны.

DOI: 10.61011/JTF.2025.07.60656.422-24

Введение

Фазовые превращения „жидкость–твердое тело“ широко распространены в природных и техногенных системах. Они играют ключевую роль в формировании микроструктуры материала и, в конечном итоге, его физико-механических свойств. По этой причине интерес ученых к этим превращениям только усиливается [1]. К настоящему времени наиболее эффективным методом исследования данных превращений является метод фазового поля [2,3]. Его суть заключается в том, что для описания поведения систем при фазовых переходах как первого, так и второго рода вводятся параметры порядка [4]. Их физический смысл определяется типом и структурно-масштабным уровнем решаемой задачи. Как правило, параметром порядка является объемная доля новой фазы [5] или амплитуда наиболее неустойчивой моды неупругих смещений атомов [6,7]. К настоящему времени наибольший успех этого метода достигнут при моделировании кристаллизации двухфазных систем [8,9]. Кинетика образования новой фазы в этих работах описывается уравнениями Кана–Хилларда. В качестве примера можно привести кинетические модели ячеистой и дендритной кристаллизации [10,11]. Для многофазных систем ситуация осложняется тем, что описание зарождения новых фаз с помощью уравнений двухфазных моделей [11,12] не представляется возможным. Причиной этого, по мнению авторов [13], является наличие голономной связи между параметрами порядка, которая не позволяет их считать независимыми переменными. Для

устранения этого недостатка в [13] предложено в качестве таких переменных использовать антисимметричные комбинации фазовых полей. Созданная с помощью этого подхода модель направленного затвердевания позволила оценить его кинетику на примере расплава Hf. Было показано, что сначала образуется фаза с ГПУ (HCP) решеткой, а затем фаза с ОЦК (BCC) решеткой, которая, в свою очередь, вытесняет жидкую фазу. Теоретическое исследование процесса кристаллизации бинарных сплавов проведено в работах [14–16]. В работах [14,15] изучено влияние набегающего потока расплава на кристаллизацию переохлажденных жидкостей с двухфазным слоем. Установлено, что он оказывает существенное влияние на характеристики данного слоя и его внутреннюю структуру. Объемная доля твердой фазы в этом слое увеличивается, тогда как его проницаемость и междендритное расстояние уменьшаются с увеличением интенсивности поступающего потока расплава [15]. В работе [16] применение метода фазового поля показало, что при направленном затвердевании равновесные составы на границе раздела являются инвариантными относительно выбора матриц коэффициента диффузии. Изменение градиентов концентрации перед границей раздела в этом случае легко определяются, так как скорость границы раздела известна [16]. Для случая затвердевания в изотермических условиях эта задача не имеет стационарного решения, характеризующегося постоянной скоростью системы. Коэффициент роста границы раздела, а также равновесные составы зависят от выбора матрицы коэффициента диффузии, а также со-

става сплава. Данные характеристики фазового перехода влияют на рост морфологических возмущений и, таким образом, на процесс образования структуры материала в различных размерных диапазонах.

Рассмотренный выше метод фазового поля не дает полного ответа о поведении материала на начальных стадиях кристаллизации, а именно о механизмах формирования зародышей. Для ответа на этот вопрос необходимы исследования на атомно-молекулярном уровне. Они являются особенно актуальными в контексте разработки способов управления указанным процессом с помощью электромагнитных полей. В настоящее время достоверно установлен термофлуктуационный механизм образования зародышей [17]. Его суть заключается в том, что переход атома из метастабильной фазы без зародыша в метастабильную фазу с зародышем осуществляется за счет термической флуктуации. При большой высоте потенциального барьера вероятность образования зародыша резко снижается [17], и данный механизм не дает адекватного объяснения появлению фазового перехода первого рода. Также следует отметить, что этот механизм применим, когда система находится в условиях, близких к равновесным, например, при малых скоростях нагрева и охлаждения [18]. Если на систему действуют какие-либо внешние воздействия (механические, электромагнитные и т.п.), то, как показывают результаты работ [18,19], в ней протекают неадиабатические переходы Ландау–Зинера (Landau–Zener) и термофлуктуационные переходы. По мнению автора [19], образование зародышей новой фазы обусловлено двумя механизмами: термически активируемым и атермическим, который обусловлен данными переходами. Для построения модели образования зародыша, согласно данным механизмам, необходимо использовать два параметра порядка. Первый имеет смысл амплитуды наиболее неустойчивой моды динамических смещений атомов, а второй — амплитуды наиболее неустойчивой моды их упругих смещений. Как показывают результаты работы [20], в двухкомпонентной системе в зависимости от соотношений пространственных и временных масштабов сценариями развития могут быть как волны переключения, так и статические автосолитоны. Последние, по мнению авторов [19], соответствуют возникновению зародышей новой фазы.

Электрические поля и токи оказывают существенное влияние на процесс кристаллизации материалов. Так, в работах [21,22] исследовано влияние электрического поля на процесс кристаллизации тонких пленок аморфного кремния, индуцированный наличием алюминия. Было показано, что применение токов от 3 до 6 А способствуют увеличению пористости пленки и формированию крупных зерен. В работе [23] показано, что воздействие электрического тока на кристаллизацию стальных отливок приводит к более равномерному распределению карбидообразующих элементов по ее поперечному сечению, что улучшает эксплуатационные характеристики литых деталей. В работе [24] установлено, что облучение наносекундными электромагнитными импульсами

сплава AA511 способствует существенному измельчению структурных составляющих и перераспределению легирующих элементов, что выражается в двукратном увеличении микротвердости. По мнению авторов [24], воздействие импульсного электромагнитного поля приводит к понижению критических значений свободной энергии Гиббса, необходимых для инициации процессов образования зародышей, и снижению поверхностного натяжения на границах раздела „расплав–кристалл“, тем самым облегчая процесс кристаллизации. Результаты работ [25,26] показывают, что электрическое поле оказывает неоднозначное влияние на кристаллизацию диэлектрических жидкостей. Такое поведение процесса кристаллизации авторы [25,26] объясняют тем, что при образовании зародыша в электрическом поле происходит изменение свободной энергии Гиббса на величину ΔW_E , которая, в свою очередь, представляет собой разность энергий электрического поля после образования зародыша и до его образования. Вычисленное в приближении сферического зародыша изменение энергии электростатического поля имеет вид $\Delta W_E = c_e E^2$, где

$$c_e = \frac{3\varepsilon_0\varepsilon_m(\varepsilon_c - \varepsilon_m)v_0}{2(\varepsilon_c - \varepsilon_m)},$$

v_0 — объем зародыша; ε_0 — электрическая постоянная; ε_m и ε_c — диэлектрические проницаемости расплава и кристалла соответственно; E — напряженность электрического поля. Значение работы образования зародыша, полученное в рамках термофлуктуационной теории, будет иметь вид

$$W^* = \frac{16\pi v_0^2 \gamma^3}{3(\Delta\mu_0 + c_e E^2)^2},$$

где γ — поверхностное натяжение; $\Delta\mu_0$ — изменение химического потенциала системы до приложения поля. Если $\varepsilon_c > \varepsilon_m$, то $c_e > 0$ и работа образования зародыша уменьшается, в противном случае $c_e < 0$ и величина W^* увеличивается. Для проводящих жидкостей наблюдается подобное проявление эффекта воздействия электрического поля [27] с той лишь разницей, что работа образования зародыша будет иметь вид:

$$W^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_0 - (1/4)E^2(\sigma_c - \sigma_m))^2},$$

где ΔG_0 — изменение плотности свободной энергии Гиббса до приложения поля; σ_c и σ_m — проводимости кристаллической и жидкой фазы соответственно. Отсюда следует, что если $\sigma_c < \sigma_m$, то работа образования зародыша уменьшится, что приведет к снижению критического размера зародышей до наноразмерного диапазона [27]. Таким образом, термодинамическая теория дает лишь качественное объяснение образованию зародышей твердой фазы при воздействии электрических полей. Вопрос о механизмах влияния поля на атомно-молекулярном уровне остается открытым.

На наш взгляд, для ответа на этот вопрос перспективными могут оказаться представления о расщеплении полей энергетических уровней электронной подсистемы при фазовых переходах „жидкость—твердое тело“. Данное расщепление способствует понижению величины потенциального барьера, разделяющего два состояния системы (метастабильное состояние без зародыша и метастабильное состояние с зародышем), и тем самым увеличивая вероятность перехода из одного состояния в другое. Следует отметить, что такие представления успешно применялись в работе [28] при описании механизмов электропластического эффекта, где было показано, что вследствие данного расщепления происходит понижение величины предела текучести материалов.

Резюмируя все вышесказанное, сформулируем цель работы, которая состоит в установлении механизма кристаллизации в электрических полях на основе представлений о расщеплении энергетических уровней атомов.

1. Постановка задачи

Будем рассматривать кристаллизацию проводящих жидкостей в электрическом поле. Следуя работе [18], будем считать, что образование зародыша новой фазы происходит в два этапа. На первом этапе возбуждаются динамические смещения атомов вследствие неадиабатических переходов Ландау—Зинера. На втором этапе при достижении критической температуры однородное распределение динамических смещений становится неустойчивым относительно возмущений с длиной волны, превышающей межатомное расстояние. Развитие этой неустойчивости сопровождается возникновением мод смещений с длинами волн, близкими к наиболее неустойчивой моде. Локализованное распределение смещений будет представлять зародыши новой фазы [18]. Вероятность переходов Ландау—Зинера, согласно [29,30], определяется как

$$P = \exp\left(-\frac{2\pi W_0^2}{\hbar v |(dU/dx)_1 - (dU/dx)_2|}\right),$$

где v — скорость смещения атомов; $2W_0$ — ширина запрещенной зоны; $\hbar$ — постоянная Планка; $(dU/dx)_1$ и $(dU/dx)_2$ — производные потенциальной энергии по координате вблизи точки пересечения энергетических уровней. При воздействии электрического поля вследствие расщепления энергетических уровней происходит понижение ширины энергетического уровня на величину $\Delta W_E = a_p E^2$ (квадратичный эффект Штарка), где a_p — величина, которая характеризует поляризуемость атомов системы в электрическом поле [20]. Такое представление является оправданным в случае пропускания через расплав импульсного или постоянного электрического тока. В итоге вероятность переходов Ландау—Зинера увеличивается, возрастает вероятность появления динамических смещений и соответственно формирования зародыша новой фазы. Для описания фазового перехода, так же

как и в работах [18,19], будем придерживаться подхода, предложенного в теории нелинейных систем [31], который основан на разложении Ландау свободной энергии по параметрам порядка вблизи порога неустойчивости. Пусть распределение атомов в жидкой фазе по координатам характеризуется непрерывной функцией $\rho_0(\mathbf{r})$, тогда, по мере уменьшения температуры материала, координаты атомов смещаются на величину $\mathbf{u}$, которая включает в себя динамические неупругие смещения $\mathbf{u}_d$ и упругие смещения $\mathbf{u}_{el}$. Когда температура приближается к критической точке, равновесное распределение атомов становится неустойчивым относительно неупругих смещений [18,27,31]. Тогда поле данных смещений имеет вид:

$$u_d(x, t) = \bar{u}_d + u_d^0(\varphi(x, t)(\exp(ik_1x) + \exp(-ik_1x))),$$

где $\varphi(x, t)$ представляет собой амплитудное значение наиболее неустойчивой моды динамических неупругих смещений атомов с волновым вектором k_1 . Величина u_d^0 определяется свойствами среды. Если $\varphi(x, t) > 0$, то локализованные распределения динамических смещений будут представлять зародыши новой фазы, образование которых сопровождается понижением свободной энергии [18,27]. При формировании зародыша также происходит изменение объема материала $\Delta V = V_n - V_0$, где V_n — объем зародыша, V_0 — жидкой фазы. Это изменение приводит к тому, что в жидкой фазе возникают упругие смещения. Вблизи порога устойчивости изменение объема характеризуется следующим образом:

$$\Delta V(x, t) = V_d^0(\eta(x, t)(\exp(ik_2x) + \exp(-ik_2x))),$$

где $\eta(x, t)$ — амплитудное значение наиболее неустойчивой моды упругих смещений с волновым вектором k_2 , V_d^0 — параметр, определяемый свойствами среды. Так как изменение объема материала при фазовых превращениях мало ($\sim 10\%$), $\varphi \ll 1$ и $\psi \ll 1$ [18,27].

Метастабильная среда с зародышами новой фазы является бистабильной, т.е. при одном и том же значении температуры родительская фаза с $\varphi = 0$ (жидкость без зародыша) и новая фаза с $\varphi > 0$ (жидкость с зародышем) могут находиться в равновесии. Потенциальная энергия такой системы имеет два минимума (двухъямный потенциал). С учетом этого факта разложение свободной энергии по параметру порядка φ имеет вид

$$F = F_0 + \frac{\alpha|\varphi|^2}{2} + \frac{q_2(\varphi + \varphi^*)|\varphi|^2}{3} - \frac{q_3|\varphi|^4}{4} - \frac{q\psi|\varphi|^2}{2} - \frac{l_1^2}{2}(|\nabla\varphi|^2). \quad (1)$$

Третье слагаемое в (1) учитывает бистабильность среды. Знак „*“ означает комплексное сопряжение. Возбуждение вторичной моды, соответствующей упругим смещениям, протекает при наличии динамических смещений с отсутствием потенциального барьера, который

разделяет два состояния. В этом случае разложение свободной энергии по параметру порядка ψ имеет вид

$$F_2 = F_0 - \frac{a|\psi|^2}{2} - \frac{b|\psi|^4}{4} + \frac{p\varphi|\psi|^2}{2} - \frac{l_2^2}{2}(|\nabla\psi|^2). \quad (2)$$

Для выяснения качественной картины явления кристаллизации учтем изменения только модулей параметров порядка. Тогда (1), (2) примут вид

$$F = F_0 + \frac{\alpha\varphi^2}{2} + \frac{q_2\varphi^3}{3} - \frac{q_3\varphi^4}{4} - \frac{q\varphi\varphi^2}{2} - \frac{l_1^2}{2}(|\nabla\varphi|^2),$$

$$F_2 = F_0 - \frac{a\psi^2}{2} - \frac{b\psi^4}{4} + \frac{p\varphi\psi^2}{2} - \frac{l_2^2}{2}(\nabla\psi^2). \quad (3)$$

Эволюция параметров порядка описывается с помощью уравнений Ландау–Халатникова

$$t_1 \frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{\delta F_1}{\delta\varphi}, \quad t_1 \frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{\delta F_1}{\delta\psi}. \quad (4)$$

При воздействии электрического поля значение свободной энергии уменьшится на величину $a_p E^2$. В итоге получим

$$F_{1e} = F_1 - a_p E^2. \quad (5)$$

С учетом (5) уравнения (4) примут следующий вид:

$$t_1 \frac{\partial\varphi}{\partial t} = (\alpha - q\psi) + q_2\varphi^2 - q_3\varphi^3 + l_1^2\Delta\varphi + \theta(t, E),$$

$$t_2 \frac{\partial\psi}{\partial t} = (-a + p\varphi)\psi - b\psi^3 + l_2^2\Delta\psi, \quad (6)$$

где

$$\theta(t, E) = \frac{\delta a_p}{\delta\varphi} E^2.$$

Параметры α, q, q_2, q_3 — определяются свойствами тела, t_1 — характерное время переходов Ландау–Зинера, l_1 — пространственный период локализованных возмущений динамических смещений, t_2 — характерное время термофлуктуационных переходов, l_2 — пространственный период возмущений упругих смещений. Для удобства расчетов перейдем в (6) к безразмерным переменным:

$$\tilde{\varphi} = \varphi q_3^{1/2}, \quad \tilde{\psi} = \psi b^{1/2} a^{-1/2}, \quad \tilde{t} = at/t_2,$$

$$\tilde{x} = x/l_2, \quad \tilde{E} = E q_3^{-1/2}, \quad \tilde{a}_p = a_p/l_2. \quad (7)$$

В переменных (7) уравнения (6) примут вид

$$\tau \frac{\partial\varphi}{\partial t} = (\alpha - c\psi)\varphi + \beta\varphi^2 - \varphi^3 + l^2\Delta\varphi + \theta(t, E),$$

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = (-1 + d\varphi)\psi - \psi^3 + \Delta\psi, \quad (8)$$

где

$$\tau = \frac{t_1}{t_2} a, \quad l = \frac{l_1}{l_2} a^{1/2}, \quad \beta = q_2/q_3^{1/2},$$

$$c = q \left(\frac{a}{b} \right)^{1/2}, \quad d = \frac{p}{a q_3^{-1/2}}.$$

Знак „~“ в (7) для дальнейшего удобства вычислений будем опускать.

2. Результаты и обсуждение

Для нахождения стационарных решений отбросим в первом уравнении (8) инерционную и диффузионную составляющие, а также будем считать, что $\psi = 0$. В итоге получим

$$\alpha\varphi + \beta\varphi^2 - \varphi^3 + \theta(t, E) = 0. \quad (9)$$

Стационарные решения (8) без учета воздействия электрических полей имеют вид [19]:

$$\varphi_0 = 0, \quad \varphi_1 = \frac{\beta}{2} + \sqrt{\frac{\beta^2}{4} + \alpha}, \quad \varphi_2 = \frac{\beta}{2} - \sqrt{\frac{\beta^2}{4} + \alpha}. \quad (10)$$

Области устойчивости решений (10) известны [18,19]. При $\alpha < -(\beta^2/4)$ решение $\varphi_0 = 0$ единственно, что имеет место для родительской жидкой фазы при температурах, далеких от критической. Если

$$-\frac{\beta^2}{4} < \alpha < 0,$$

то система будет находиться в бистабильном состоянии. При

$$-\frac{\beta^2}{4} < \alpha < -\frac{2\beta^2}{9}$$

решение φ_0 стабильно, а φ_1 неустойчиво. В интервале

$$-\frac{2\beta^2}{9} < \alpha < 0$$

решение φ_1 устойчиво, а φ_0 метастабильно. При

$$\alpha = -\frac{2\beta^2}{9}$$

решения φ_0 и φ_1 имеют одинаковую устойчивость. Из этого соотношения можно найти критическую температуру. Условие $\alpha = 0$ определяет потерю устойчивости родительской жидкой фазы. Также следует отметить, что решение φ_2 всегда неустойчиво. Как уже указывалось выше (см. Введение), формированию зародыша соответствует образование статического автосолитона. Возникновение этого типа волн возможно при $\tau < 1$, $l \ll 1$, $\tau > l$ [18,20]. При этом амплитуда начального возмущения должна быть меньше φ_2 . Большую роль в образовании автосолитонов играют параметры c и d , которые входят в первое и второе уравнения системы (7) соответственно и определяют тип возникающего автосолитона. При $d < 1/\varphi_2$, будут наблюдаться осциллирующие и статические автосолитоны [18].

Воздействие электрического поля изменяет условия устойчивости стационарных решений уравнения (8). Особую роль здесь играет знак вариационной производной $\delta a_p/\delta\varphi$, который определяет знак управляющего параметра $\theta(t, E)$. Если

$$\frac{\delta a_p}{\delta\varphi} > 0,$$

то мы имеем дело с тем, что происходит рост поляризуемости атомов системы при увеличении амплитуды неупругих динамических смещений. В итоге высота потенциального барьера, разделяющего два состояния, понижается, что приводит к изменению критической температуры фазового перехода. В противном случае

$$\frac{\delta a_p}{\delta \varphi} < 0$$

наблюдается снижение поляризуемости атомов системы и соответственно уменьшение скорости образования зародышей вследствие увеличения высоты потенциального барьера, разделяющего два метастабильных состояния. Для нахождения условий устойчивости решений (9) в электрическом поле заметим, что оно описывает движение материальной точки в поле с потенциальной энергией

$$V = -\frac{\alpha\varphi^2}{2} - \frac{\beta\varphi^3}{3} + \frac{\varphi^4}{4} - \varphi\theta(t, E). \quad (11)$$

Минимумы функции (11) будут указывать на устойчивые состояния системы, а их положение определяется корнями уравнения (8). Характер корней уравнения (8) зависит от знака выражения $p^3 + q^2$, где

$$p = -\frac{\beta^2}{9} - \frac{\alpha}{3}, \quad q = -\left(\frac{1}{27}\beta^3 + \frac{\alpha\beta}{6} + \frac{\theta}{2}\right).$$

Если $p^3 + q^2 > 0$, то (8) имеет один действительный и два комплексных корня. В противном случае все три корня действительны. В пространстве параметров (p, q) или (α, β, θ) эти режимы разделены кривой $p^3 + q^2 = 0$, на которой (9) имеет один однократный вещественный корень и один двухкратный. Трехкратный вещественный корень будет наблюдаться при $p = 0$ и $q = 0$, что эквивалентно $\beta_{\min} = \sqrt{-3\alpha}$ и $\theta_{\min} = \beta^3/27$ при $\alpha < 0$ [32]. Для получения значений параметра θ , при которых (8) имеет действительные корни, представим выражение $p^3 + q^2 = 0$ в виде

$$\frac{\theta^2}{4} + \left(\frac{\beta^3}{27} + \frac{\alpha\beta}{6}\right)\theta - \frac{\alpha^2\beta^2}{108} - \frac{\alpha^3}{27} = 0. \quad (12)$$

Корни уравнения (12) имеют вид

$$\begin{aligned} \theta_1 &= -\frac{2}{27} \sqrt{(\beta^2 + 3\alpha)^3} - \frac{\alpha\beta}{3} - \frac{2\beta^3}{27}, \\ \theta_2 &= \frac{2}{27} \sqrt{(\beta^2 + 3\alpha)^3} - \frac{\alpha\beta}{3} - \frac{2\beta^3}{27}. \end{aligned} \quad (13)$$

Зависимости θ от β (13) при фиксированном значении α приведены на рис. 1.

Из данного рисунка следует, что в области I между кривыми θ_1 и θ_2 уравнение (10) будет иметь действительные корни, которые соответствуют различным стационарным состояниям. В этом интервале будет наблюдаться локальный минимум зависимости (11) в точке

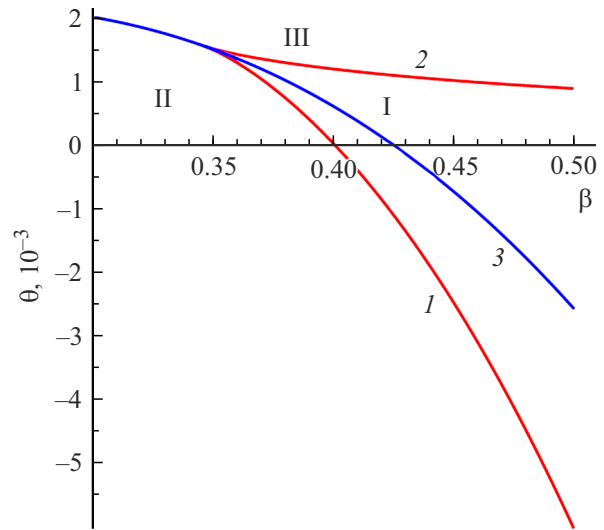


Рис. 1. Зависимости θ от β : 1 — первое уравнение системы (12); 2 — второе уравнение системы (12); 3 — условие (13).

$\varphi_E \approx 0$ и глобальный минимум в точке $\varphi_1 > 0$, разделенные потенциальным барьером (рис. 2, а, кривая 1). По мере увеличения напряженности электрического поля происходит уменьшение высоты потенциального барьера, разделяющего состояния φ_E и φ_1 , вплоть до полного исчезновения. Единственным устойчивым состоянием остается φ_1 (рис. 2, а, кривая 2). Как показывают результаты работы [32], полученные для простых автокаталитических реакций, область I можно разбить на две подобласти кривой (рис. 1, кривая 3), на которой потенциал (11) имеет две потенциальные ямы равной глубины, т.е. решения φ_E и φ_1 будут иметь одинаковую устойчивость (рис. 2, а, кривая 3). Такая кривая получится при условии $p \neq 0$ и $q = 0$, что эквивалентно

$$\theta_3 = -\frac{\alpha\beta}{3} - \frac{2\beta^3}{27}. \quad (14)$$

Из условия (14) можно определить пороговые значения электрического поля E_c и критической температуры T_c , выше которых появится устойчивое состояние $\varphi_1 > 0$, приводящее к образованию зародыша твердой фазы.

Если система будет находиться в жидкой фазе (область II на рис. 1), то при $\theta = 0$ единственным устойчивым состоянием является состояние $\varphi_0 = 0$ (рис. 2, б, кривая 4). Электрическое поле приводит к формированию локального минимума вблизи φ_0 (рис. 2, б, кривая 5). Динамические неупругие смещения не развиваются и зародыши новой фазы не образуются. В области III ($\theta > \theta_3$ и $\theta > \theta_2$, рис. 1) формируется только один глобальный минимум. Это говорит о том, что сильные электрические поля способствуют развитию динамических смещений и соответственно стимулируют процесс кристаллизации.

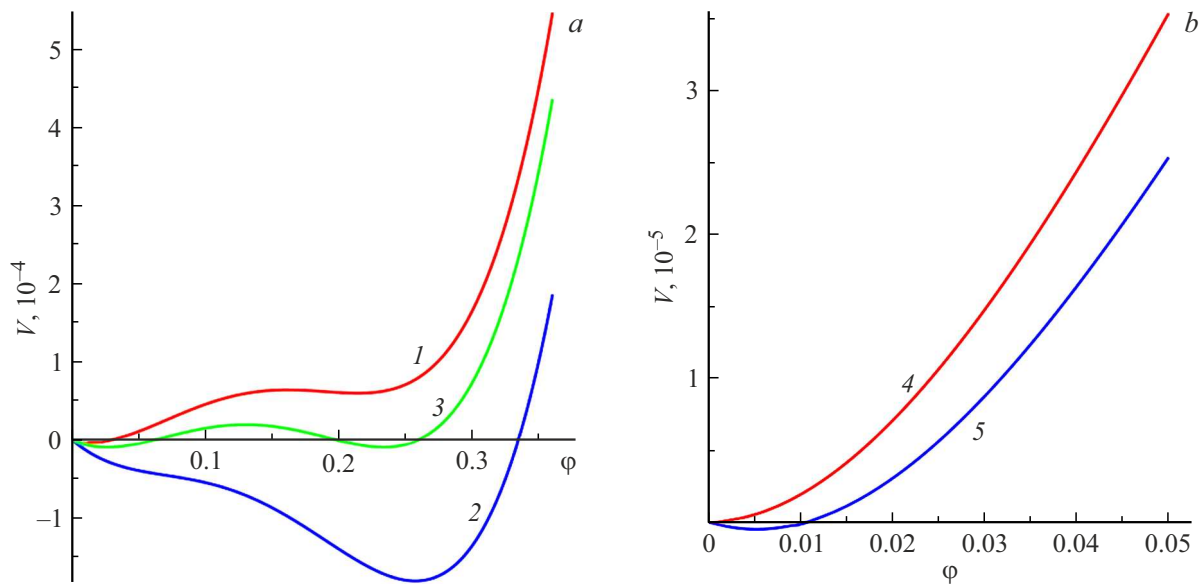


Рис. 2. Зависимости V от параметра порядка φ при $\alpha = -0.04$ и $\beta = 0.39$. 1 — функция $V(\varphi)$ при $\theta = 0.0005$ ($\theta_1 < \theta < \theta_2$); 2 — функция $V(\varphi)$ при $\theta = 0.0015$ ($\theta > \theta_2$), 3 — функция $V(\varphi)$ при $\theta = 0.0008$ ($\theta = \theta_3$) (a); 4 — $\theta = 0$; 5 — $\theta = 0.0002$ (b).

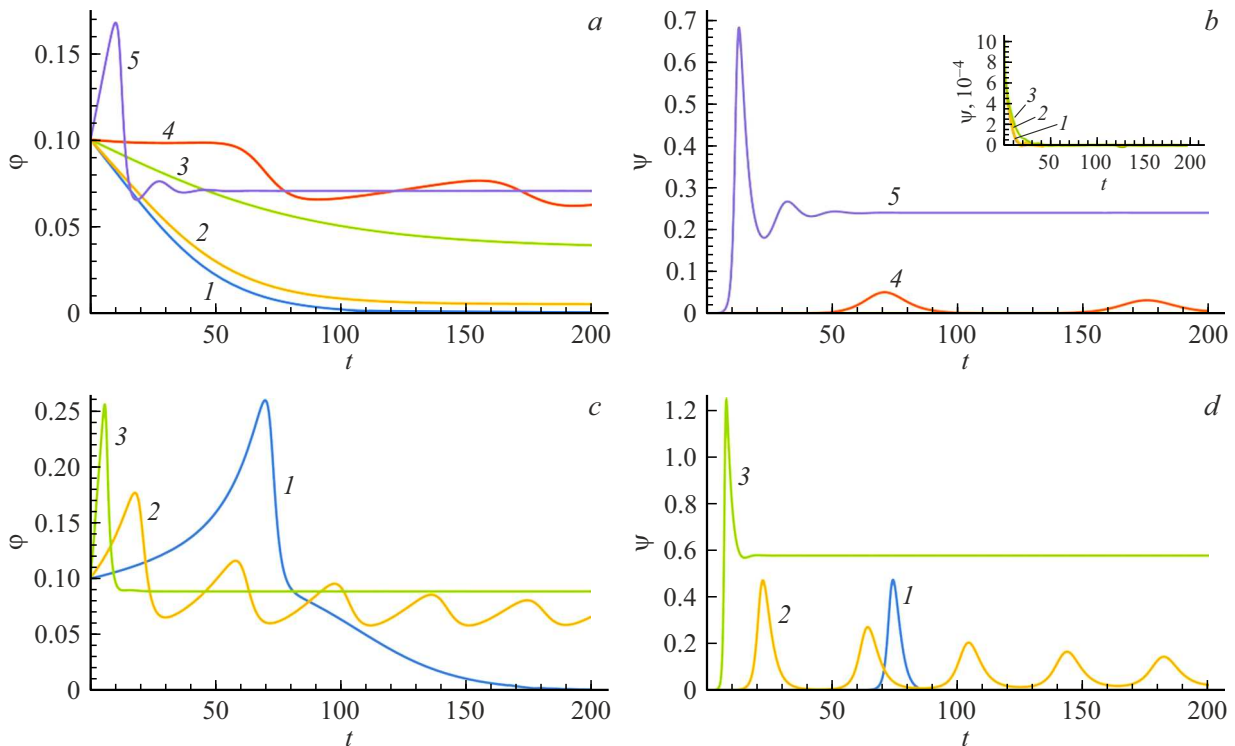


Рис. 3. Зависимости параметров порядка φ и ψ от времени при $c = 0.4$; a, b — $\beta = 0.39$, c, d — $\beta = 0.6$. 1 — $\theta(t, E) = 0$; 2 — $\theta(t, E) = 0.0002$; 3 — $\theta(t, E) = 0.0008$; 4 — $\theta(t, E) = 0.0015$; 5 — $\theta(t, E) = 0.008$ (a, b). 1 — $\theta(t, E) = 0$; 2 — $\theta(t, E) = 0.002$; 3 — $\theta(t, E) = 0.02$ (c, d).

На рис. 3 приведены распределения параметров порядка в электрическом поле, полученные при $\alpha = -0.04$, $c = 0.4$, $d = 15$, $\tau = 0.9$, $l = 0.05$, $\varphi_m = 0.1$, $\psi_m = 0.001$, $\sigma_\varphi = \sigma_\psi = 1$, $x_0 = 1.5$ и различных значениях β путем решения системы уравнений (8) с периодическими граничными условиями. Начальные возмущения задавались

в виде

$$\varphi(x, 0) = \varphi_0 + \varphi_m \exp(-\sigma_\varphi(x - x_0)^2)$$

и

$$\psi(x, 0) = \psi_0 + \psi_m \exp(-\sigma_\psi(x - x_0)^2).$$

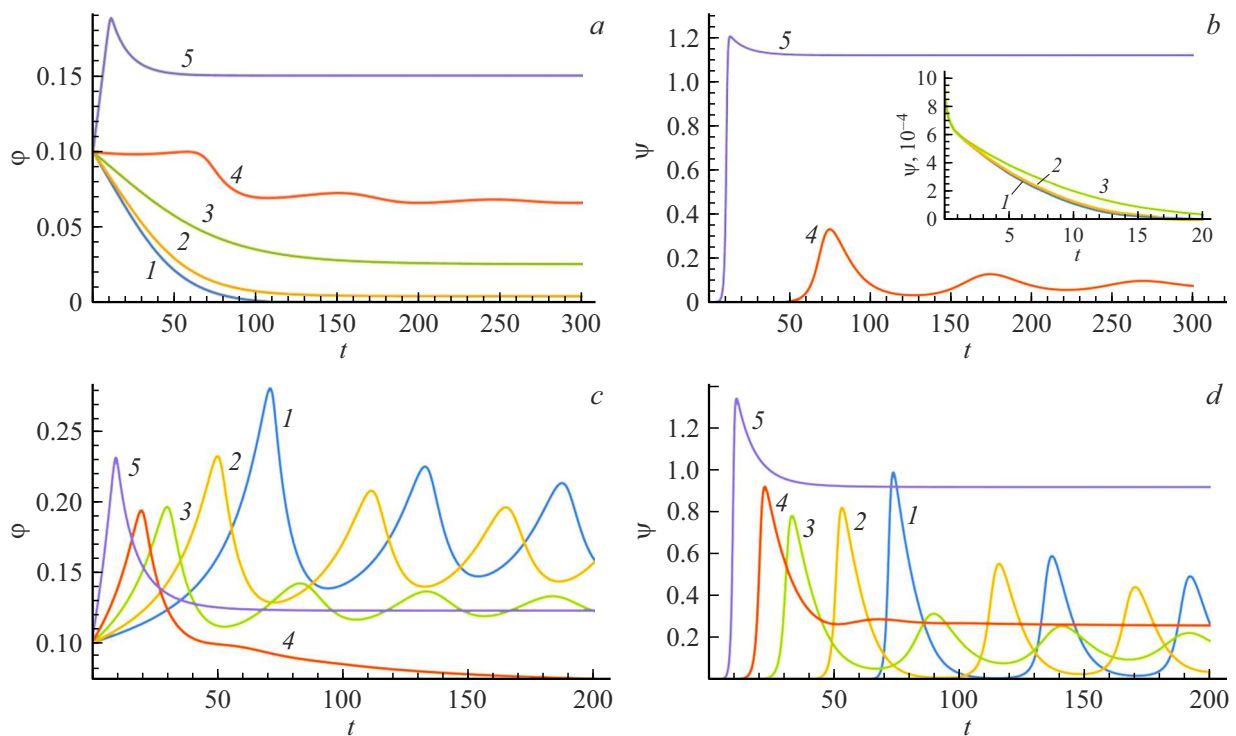


Рис. 4. Зависимости параметров порядка ϕ (a) и ψ (b) от времени при $c = 0.05$; 1 — $\theta(t, E) = 0$; 2 — $\theta(t, E) = 0.0002$; 3 — $\theta(t, E) = 0.0008$; 4 — $\theta(t, E) = 0.002$; 5 — $\theta(t, E) = 0.009$.

При этом $\phi_m \gg \psi_m$ и $\phi_0 = \psi_0 = 0$. Из рисунка следует, что при $\beta = 0.39$ и $\theta = 0$ (область II на рис. 1) будет наблюдаться релаксация параметра порядка ϕ (рис. 3, a, кривая 1). Стационарное состояние $\phi_{st} = 0$ достигается за $t = 150$, тогда как электрическое воздействие уменьшает глубину релаксации, приводя к тому, что $\phi_{st} > 0$ (рис. 3, a, кривая 2). Такое же поведение наблюдается и в интервале $\theta_1 < \theta < \theta_2$ (рис. 3, a, кривая 3). При $\theta > \theta_2$ (область III на рис. 2) сначала образуется осциллирующий автосолитон (рис. 3, a, кривая 4), а затем статический (рис. 3, a, кривая 5). Аналогичным образом ведет себя параметр порядка ψ , только он убывает быстрее, чем ϕ (рис. 3, b). Увеличение значения β до 0.6 (область I, подобласть $\theta_3 < \theta < \theta_2$ на рис. 1) приводит к образованию затухающего автосолитона в отсутствие электрического поля (рис. 3, c, кривая 1). Как показывают результаты работы [18], его формирование и эволюция происходят в три стадии. На первой стадии параметр порядка ϕ возрастает до максимального значения ϕ_m , а параметр ψ близок к нулю. Когда $(-1 + d\phi) > 0$, наступает вторая стадия, и ψ начинает резко расти, а ϕ меняется слабо в интервале $\Delta t \sim 1$. На третьей стадии оба параметра порядка уменьшаются, однако ϕ убывает медленнее, чем ψ . Приложение электрического поля ($\theta(t, E) = 0.002$) приводит к смене типа автосолитона на осциллирующий (рис. 3, c, d, кривая 2). Дальнейшее увеличение значения $\theta(t, E)$ до 0.02 приводит к формированию статического автосолитона (рис. 3, c, d, кривая 3). Следует отметить, что переход от затухающего

автосолитона к осциллирующему в электрическом поле также происходит при $\theta > \theta_2$.

Если уменьшить значение c до 0.05, то при значениях $\beta = 0.39$ по сравнению с предыдущим случаем картина распределения параметров порядка принципиально не изменится (рис. 4, a, b). Разница лишь в том, что амплитудные значения параметра порядка ϕ в осциллирующем автосолитоне убывают гораздо быстрее (рис. 4, a, b, кривая 4). При $c = 0.05$ и $\beta = 0.6$ в условиях отсутствия электрического поля, будет наблюдаться осциллирующий автосолитон (рис. 4, кривая 1). При этом амплитудные значения параметра порядка ϕ со временем уменьшаются. В итоге устанавливается стационарное локализованное состояние. При значениях $\theta(t, E) = 0.0002$ и $\theta(t, E) = 0.0008$ наблюдается ускорение этого процесса (рис. 4, кривые 2 и 3). Увеличение значений θ на один порядок приводит к образованию сначала затухающего автосолитона (рис. 4, кривая 4), а затем статического (рис. 4, кривая 5).

Теперь перейдем к рассмотрению влияния периода осцилляций внешнего электрического поля на процесс кристаллизации. Для этого представим данную зависимость электрического поля от времени в следующем виде: $E(t) = E_m \sin((2\pi/T)t)$, где T — период колебаний. Такая зависимость имеет место, например, при магнитоимпульсной обработке [33]. В этом случае: $\theta(t, E) = \theta_m \sin^2((2\pi t/T))$. На рис. 5 приведено распределение параметров порядка при $\theta_m = 0.0002$, $\beta = 0.6$ и $T = 10^{-4}$, 10^{-3} и 10^{-2} по режиму формирования

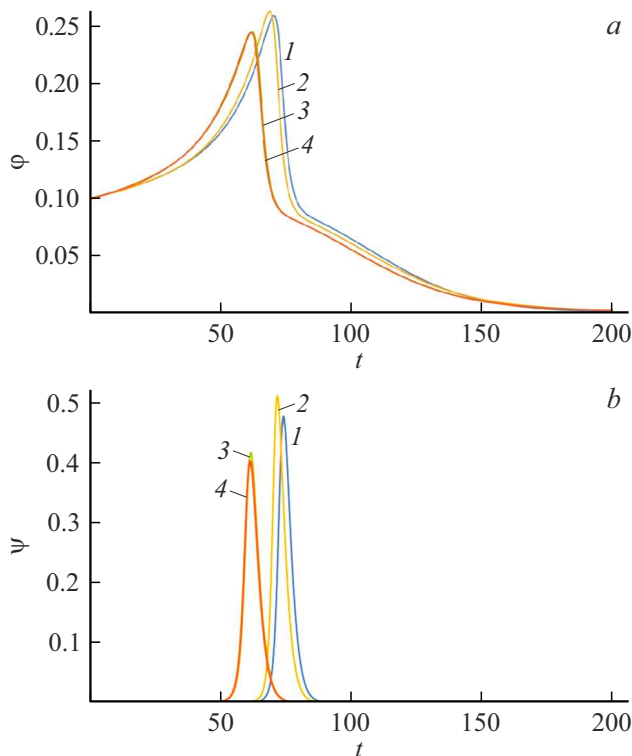


Рис. 5. Зависимости параметров порядка φ (a) и ψ (b) от времени в режиме затухающего автосолитона (при $c = 0.4$ и $\theta_m = 0.0002$): 1 — без воздействия поля; 2 — $T = 10^{-4}$; 3 — $T = 10^{-3}$; 4 — $T = 10^{-2}$.

затухающего автосолитона. Из рисунка следует, что увеличение периода колебаний внешнего электрического поля приводит к тому, что время достижения максимального значения φ_m уменьшается с $t = 70.1$ при отсутствии поля до 68.2 при значении периода $T = 10^{-4}$ и до 57.3 и 57.5 при $T = 10^{-3}$, 10^{-2} соответственно. При этом третья стадия развития затухающего автосолитона протекает быстрее, чем без воздействия поля.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что с увеличением периода колебаний электрического поля увеличивает скорость затухания автосолитона.

В режиме формирования статического автосолитона, которому соответствует зародыш новой фазы, увеличение периода колебаний электрического поля приводит к тому, что он формируется за меньшее, чем в отсутствие поля, время (рис. 6).

Рассмотрим теперь влияние длительности импульса электрического поля. Для этого зависимость θ от времени представим в следующем виде:

$$\theta(t) = \begin{cases} \theta_m, & 0 < t < \tau_i, \\ 0, & \tau_i < t < T, \end{cases} \quad (15)$$

где τ_i — длительность импульса; T — период импульса. Результаты расчетов, представленные на рис. 7, показали, что с увеличением длительности импульса при неизменном периоде импульсного электрического поля

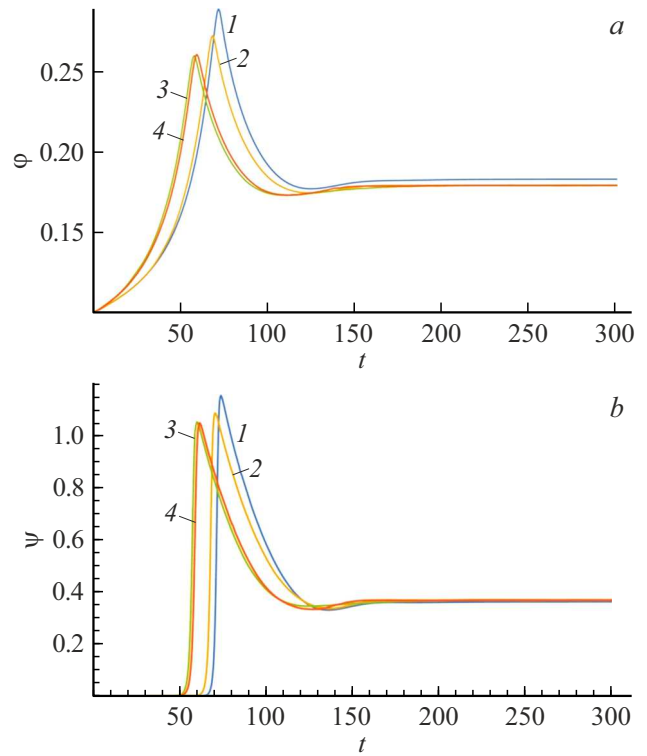


Рис. 6. Зависимости параметров порядка φ (a) и ψ (b) от времени в режиме формирования статического автосолитона (при $c = 0.05$ и $\theta_m = 0.0002$): 1 — без воздействия поля; 2 — $T = 10^{-4}$; 3 — $T = 10^{-3}$; 4 — $T = 10^{-2}$.

статический автосолитон образуется быстрее, чем в его отсутствие. Так, при $\tau_i = 5$, $\theta_m = 0.0002$ и $T = 20$ максимальное значение параметра порядка φ_m достигается за время $t = 65$, тогда как при $\tau_i = 10$ и 15 максимум параметра порядка приходится на значение $t = 55$ и 53 соответственно.

Вышеизложенные факты позволяют сделать вывод о том, что электрическое поле, вследствие расщепления энергетических уровней и уменьшения времени перехода Ландау–Зинера, способствует образованию зародышей новой фазы при температурах, больших температуры фазового превращения в исходном состоянии (без воздействия поля).

Перейдем к рассмотрению влияния электрических полей на диффузионные фазовые превращения. Эти превращения происходят при малых скоростях охлаждения на границе раздела родительской и новой фазы. Время фазового превращения по термофлуктуационному механизму в этом случае много меньше времени перехода Ландау–Зинера. Поэтому можно предположить, что диффузионные превращения протекают по механизму термических флуктуаций [19]. Смещения атомов и деформация среды будут определяться колебательными степенями свободы. Коэффициент d во втором уравнении системы (8) должен быть мал по сравнению с предыдущим случаем. Как показали результаты [19], данные превращения сопровождаются возникновением

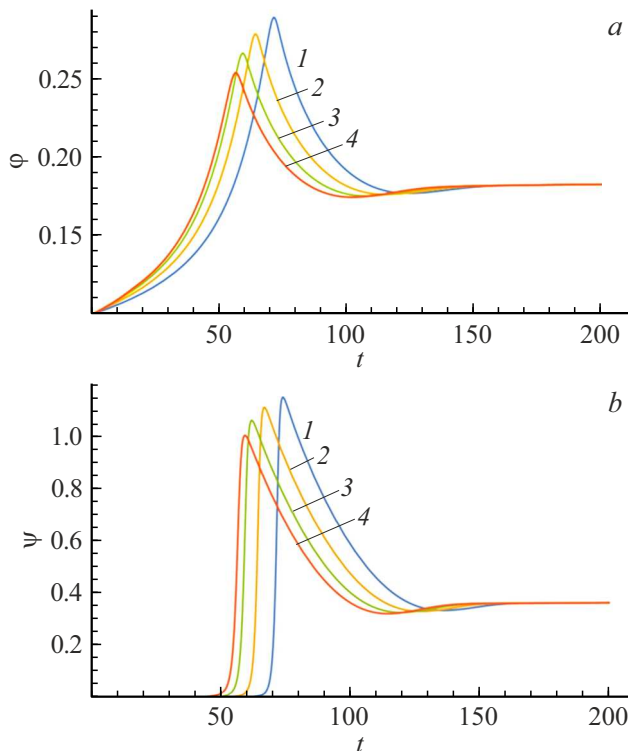


Рис. 7. Зависимости параметров порядка ϕ (a) и ψ (b) от времени в режиме формирования статического автосолитона (при $c = 0.05$ и $\theta_m = 0.0002$) при различной длительности импульсов: 1 — без воздействия поля; 2 — $\tau_i = 5$; 3 — $\tau_i = 10$; 4 — $\tau_i = 15$.

волны переключения, которые возникают при условии $\tau \leq l$ и $\tau < 1$, $l < 1$. На рис. 8 показано распределение параметров порядка в волне переключения при $\tau = 0.01$; $l = 0.05$, $d = 3$, $c = 0.4$ и различных значениях θ . Из рисунка следует, что волна переключения развивается в три стадии вне зависимости от того, подключалось ли электрическое поле или нет. На первой стадии происходит резкий рост параметра порядка ϕ (рис. 8, a), а $\psi \approx 0$ (рис. 8, b). По мере достижения значения времени t^* наступает вторая стадия, которая характеризуется слабым изменением ϕ и резким ростом параметра порядка ψ . На третьей стадии значение параметра порядка ϕ будет снижаться до наступления стационарного значения. Параметр порядка ψ выйдет на насыщение.

Электрическое поле, как и в случае автосолитона, ускоряет процессы формирования и распространения волны переключения. Если в отсутствие поля выход на стационарные значения ϕ и ψ происходит за время $\Delta t = 17$ (кривая 1), то при $\theta(t, E) = 2 \cdot 10^{-4}$ и $8 \cdot 10^{-4}$ стационарные состояния достигаются за $\Delta t = 16.2$ и 15.8 соответственно (кривые 2 и 3). Стационарные значения ϕ изменяются слабо при малых θ . Наиболее выраженными данные изменения становятся при увеличении значений θ на один порядок (кривые 4 и 5). Так, например, при $\theta(t, E) = 9 \cdot 10^{-3}$ (кривая 5) значение $\phi_{st} = 0.346$, тогда как при $\theta(t, E) = 0$ $\phi_{st} = 0.338$. Ста-

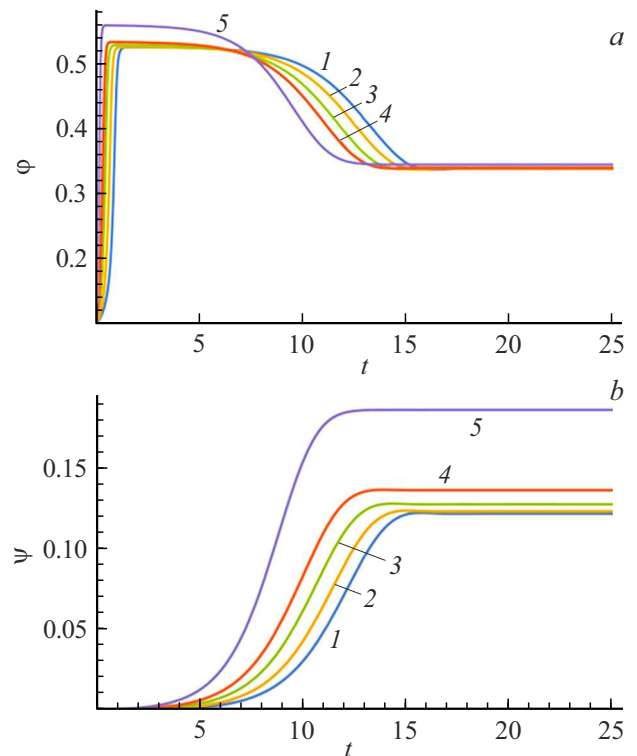


Рис. 8. Распределение параметров порядка ϕ (a) и ψ (b) по времени в волне переключения: 1 — $\theta(t, E) = 0$; 2 — $\theta(t, E) = 0.0002$; 3 — $\theta(t, E) = 0.0008$; 4 — $\theta(t, E) = 0.002$; 5 — $\theta(t, E) = 0.009$.

ционарное значение параметра порядка ψ , наоборот, монотонно возрастает с 0.1213 при $\theta(t, E) = 0$ до 0.1851 при $\theta(t, E) = 9 \cdot 10^{-3}$. Оценим скорость волны переключения на примере параметра порядка. Для этого воспользуемся предложенной в работе [34] формулой:

$$V = (l/\tau)(\phi_0 + \phi_1 - 2\phi_2)/2. \quad (16)$$

Если в отсутствие электрического поля безразмерная скорость волны переключения $V = 0.037$, то при $\theta(t, E) = 0.0002$ ее значение составляет 0.039, что подтверждает факт увеличения скорости распространения волны переключения.

Роль длительности импульса электрического поля для случая, когда зависимость $\theta(t, E)$ описывается уравнением (14), показана на рис. 8. Из рисунка следует, что распространение волны переключения в электрическом поле не зависит от длительности импульса, а зависит только от его амплитуды, что выражается в наложении кривых 2–4 друг на друга. Стационарные значения ϕ_{st} и ψ_{st} в присутствии поля составляют 0.3560 и 0.2579 соответственно.

Такое ускорение диффузионных фазовых превращений связано с уменьшением времени термической флуктуации вследствие расщепления энергетических уровней и понижения величины потенциального барьера. Если в исходном состоянии $t_{th} \propto \exp(U/kT_s)$, где U — энергия

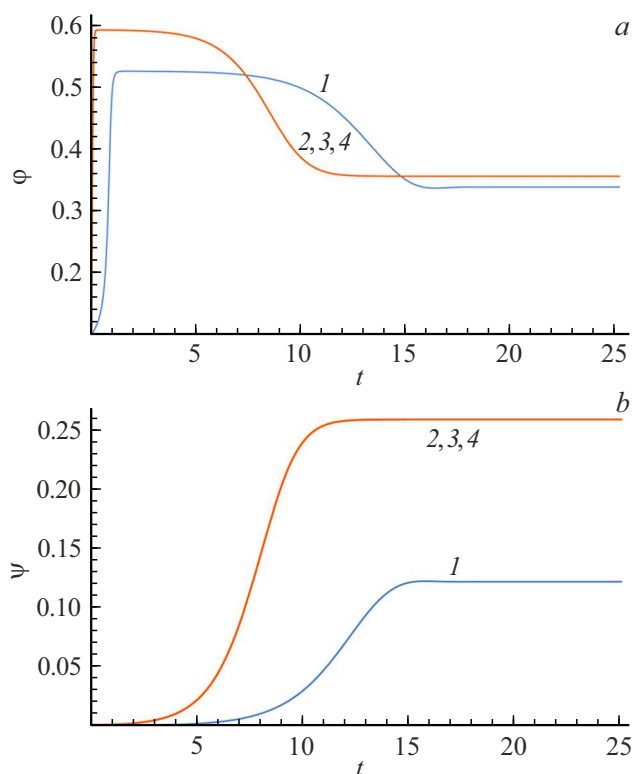


Рис. 9. Распределение параметров порядка φ (а) и ψ (б) по времени в волне переключения при различной длительности импульса (амплитудное значение $\theta_m = 0.02$): 1 — без воздействия поля; 2 — $\tau_i = 5$; 3 — $\tau_i = 10$; 4 — $\tau_i = 15$.

активации; k — постоянная Больцмана; T_s — температура, то при воздействии поля $t_{th} \propto \exp((U - a_p E^2)/kT_s)$.

Заключение

1. Установлено, что приложение внешнего электрического поля приводит к расщеплению энергетических уровней атомов, что выражается в увеличении вероятности неадиабатических переходов Ландау–Зинера и переходов, обусловленных термическими флуктуациями. В результате возникают динамические смещения, которые приводят к образованию зародышей при температуре большей, чем температура фазового перехода в отсутствие поля.

2. Анализ уравнений кинетики параметров порядка показал, что в области правее кривой θ_3 происходит смена типа их решения. Если в интервале $\theta_1 < \theta < \theta_3$ наблюдается релаксация параметров порядка φ и ψ , то в интервале $\theta_3 < \theta < \theta_2$ образуется затухающий автосолитон, что обусловлено образованием нового глобального минимума потенциальной энергии кристаллизующейся системы.

3. Воздействие электрического поля приводит к смене типа автосолитонных решений при $\theta(t, E) > \theta_2$ с затухающего автосолитона на осциллирующий. Дальнейшее увеличение поля приводит к появлению статиче-

ского автосолитона, который соответствует зародышу новой фазы. Это обусловлено исчезновением потенциального барьера, разделяющего стационарные состояния $(\varphi_E, \psi = 0)$ и $(\varphi_1, \psi = 0)$.

4. Длительность импульса τ_i электрического поля при его неизменном периоде и амплитуде оказывает существенное влияние на формирование и развитие статического автосолитона. Это выражается в ускорении его развития. Время достижения максимума параметра порядка φ_m монотонно уменьшается с ростом τ_i .

5. Для случая диффузионных фазовых превращений установлено, что электрическое поле ускоряет данные превращения, что выражается в увеличении скорости формирования и эволюции волны переключения. Это связано с уменьшением времени термической флуктуации, обусловленным понижением потенциального барьера вследствие расщепления. Данный эффект зависит только от амплитуды и не зависит от длительности импульса.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10229, <https://rscf.ru/project/22-79-10229/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Ghosh, J. Zollinger, M. Zaloznik, D. Banerjee, C.K. Newman, R. Arroyave. *Additive Manufacturing*, **78**, 103845 (2023). DOI: 10.1016/j.addma.2023.103845
- [2] Y. Chen, X.B. Qi, D.Zh. Li, X.H. Kang, N.M. Xiao. *Comp. Mater. Sci.*, **104**, 155 (2015). DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.04.003
- [3] Ch.-Sh. Zhu, Sh. Xu, L. Feng, D. Han, K.-M. Wang. *Comp. Mater. Sci.*, **160**, 53 (2019). DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.12.058
- [4] X. Zhang, H. Wang, W. Kuang, J. Zhang. *Acta Mater.*, **128**, 258 (2017). DOI: 10.1016/j.actamat.2017.02.026
- [5] J. Kundin, E. Pogorelov, H. Emmerich. *Acta Mater.*, **83**, 448 (2015). DOI: 10.1016/j.actamat.2014.09.057
- [6] P.P. Kaminskii, Yu.A. Khon. *Theor. Appl. Fracture Mechan.*, **51**, 161 (2009). DOI: 10.1016/j.tafmec.2009.05.006
- [7] E.E. Slyadnikov. *Metals*, **11**, 1390 (2021). DOI: 10.3390/met11091390
- [8] X. Yang, J. Zhao. *Comput. Phys. Commun.*, **235**, 234 (2019). DOI: 10.1016/j.cpc.2018.08.012
- [9] A.G. Khachatryan. *Theory of structural transformations in solids* (Wiley, NY, 1983)
- [10] Д.В. Александров, Г.Ю. Дубовой, А.П. Малыгин, И.Г. Низовцева, Л.В. Торопова. *Расплавы*, **1**, 3 (2017). [D.V. Alexandrov, G.Y. Dubovoy, A.P. Malygin, I.G. Nizovtseva, L.V. Toropova. *Russ. Metallurgy*, **2017**, 127 (2017). DOI: 10.1134/S0036029517020021]

- [11] Д.В. Александров, П.К. Галенко. УФН, **184**, 833 (2014).
[D.V. Alexandrov, P.K. Galenko. Phys.-Usp., **57** (8), 771 (2014). DOI: 10.3367/UFNe.0184.201408b.0833]
- [12] B. Nestler, A.A. Wheeler. Comp. Phys. Commun., **147**, 230 (2002). DOI: 10.1016/S0010-4655(02)00252-7
- [13] В.Г. Лебедев. ЖТФ, **92** (2), 187 (2022).
- [14] D.V. Alexandrov, L.V. Toropova. Scientific Reports, **12**, 17857 (2022). DOI: 10.1038/s41598-022-22786-w
- [15] D.V. Aleksandrov, I.V. Aleksandrova, A.A. Ivanov, I.O. Starodumov, L.V. Toropova. Rasplavy, **1**, 37 (2020). DOI: 10.31857/S0235010620010028
- [16] A. Lahiri, A. Choudhury. J. Crystal Growth, **459**, 1 (2017). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.11.046
- [17] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. Prog. Surf. Sci., **151** (1), 1 (1996). DOI: 10.1016/0079-6816(96)82931-5
- [18] Ю.А. Хон. ФТТ, **65** (8), 1263 (2023).
- [19] Ю.А. Хон. ФТТ, **66** (3), 342 (2024).
- [20] Б.С. Кернер, В.В. Осипов. УФН, **157** (2), 201 (1989).
[B.S. Kerner, V.V. Osipov. Phys.-Usp., **32** (2), 101 (1989).]
- [21] Y.J. Choi, K. Ryu, H.-L. Lee, S.J. Moon. Thin Solid Films, **779**, 139919 (2023). DOI: 10.1016/j.tsf.2023.139919
- [22] K. Ryu, J.-Y. Park, S.J. Moon. Mater. Sci. Semicond. Process., **158**, 107352 (2023). DOI: 10.1016/j.msssp.2023.107352
- [23] I.F. Selyanin, S.N. Starovatskaya, A.A. Kutsenko, A.I. Kutsenko. Steel in Translation, **42** (12), 814 (2012).
- [24] В.Б. Деев, Э.Х. Ри, Е.С. Прусов, М.А. Ермаков, А.В. Гончаров. Известия вузов. Цветная металлургия, **27** (4), 32 (2021). DOI: 10.17073/0021-3438-2021-4-32-41
- [25] A.L. Fiona, N. Radacsi. Cryst. Eng. Comm., **21**, 5014 (2019). DOI: 10.1039/c9ce00755e
- [26] D. Kashchiev. *Nucleation: Basic Theory with Applications* (Butterworth-Heinemann, NY., 2000)
- [27] J. Tang, S. Li, X. Mao, Y. Du. J. Phys. D: Appl. Phys., **38**, 729 (2005).
- [28] П.П. Каминский. *Необратимая деформация кристаллов как структурное превращение, инициируемое изменением межато́много взаимодействия* (Докт. дисс., 2015)
- [29] O.V. Ivakhnenko, S.N. Shevchenko, F. Nori. Phys. Reports, **995**, 1 (2023). DOI: 10.1016/j.physrep.2022.10.002
- [30] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Курс теоретической физики. Квантовая механика (нерелятивистская теория)* (Физматлит, М., 2004), т. III.
- [31] P.C. Hohenberg, A.P. Krekhov. Phys. Reports, **572**, 1 (2015). DOI: 10.1016/j.physrep.2015.01.001
- [32] G. Nicolis, I. Prigogine. *Self-Organization in Non-equilibrium system* (Wiley, NY., 1977)
- [33] G.R. Li, B.W. Zhao, H.M. Wang, Z.J. Ji, X.F. Ding, H. Nan, J.J. Zhang, T.T. Wu, S.M. Chen. Mater. Characterization, **211**, 113919 (2024). DOI: 10.1016/j.matchar.2024.113919
- [34] А.Ю. Лоскутов, А.С. Михайлов. *Введение в синергетику* (Наука, М., 1990)