

Постановка и решение связанных задач механохимии

А.Б. Фрейдин^{1,2,3}

¹ Институт проблем машиноведения РАН

² Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого

³ Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: alexander.freidin@gmail.com
www.ipme.ru/ipme/labs/mmmm/freidin.htm

2022



Команда «Механохимия»



И. Королев



Л. Шарипова



В. Штегман



Р. Филиппов



П. Кабанова



Я. Измайлова



И.Рублев



А. Семенча
Политех, С-Петербург



В. Клинов



М. Полуэктов
University of Warwick

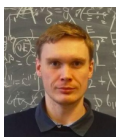


С. Петренко

Ecole Polytechnique, LMS



E. Charkaluk

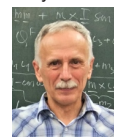


А. Морозов

TU Berlin



W.H. Müller



А.Б. Фрейдин

ИПМаш РАН + сотрудничество с Санкт-Петербургским политехническим университетом Петра Великого, Technical University of Berlin, Ecole Polytechnique – Laboratoire de mécanique des solides – CNRS, University of Warwick (UK)

ТЕОРИЯ – ЧИСЛЕННЫЕ ПРОЦЕДУРЫ – ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Связанные задачи

“диффузия–химия–механика”. План доклада

- 1 Мотивация: примеры механохимии с реакциями, локализованными на распространяющемся фронте реакции. Эффекты замедления и блокирования реакции механическими напряжениями.
- 2 Общая постановка задачи “Диффузия $\leftrightarrow$ химия $\leftrightarrow$ механика”
- 3 Немного хим. физики: что такое химическое сродство?
- 4 Кинетика фронта химической реакции и тензор химического сродства. Формулировка начально-краевой задачи.
- 5 Примеры решенных задач.
- 6 Анализ устойчивости фронта реакции. Потеря устойчивости фронта как причина разрушения.
- 7 Потеря устойчивости элемента конструкции вследствие химической реакции как механизм релаксации напряжений.
- 8 Примеры практического использования: литий-ионные батареи, формирование интерметаллидов в припоях микрочипов.
- 9 Заключение. Что дальше?

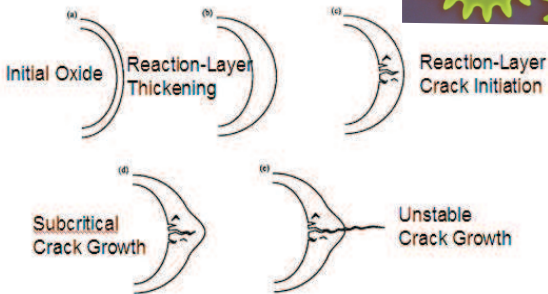
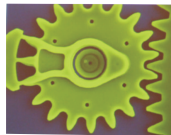
Мотивация. Примеры механохимии
(хемомеханики) с химическими реакциями,
локализованными на фронте реакции

Механохимия в МЭМС (окисление кремния)

Микроэлектромеханические системы (МЭМС) — устройства, объединяющие в себе микроэлектронные и микромеханические компоненты.

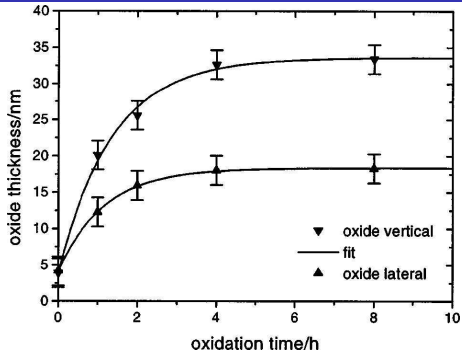
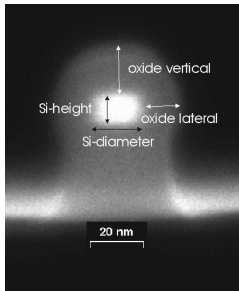
Многоцикловая усталость кремниевых шестеренок

$\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$, граница SiO_2/Si



Experiment: Muhlstein et al (2001,2002...)

Заторможенное окисление кремния в кремниевых микросферах. Блокирование



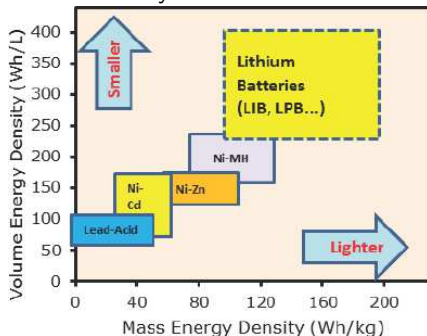
Зависимость толщины оксида в сферической частице в вертикальном и горизонтальном направлениях от времени (850°C)

Скорость окисления уменьшается. Между 4 и 8 часами толщина оксида не меняется, хотя неокисленный кремний все еще остается. Эффект самозаторможенного (self-limiting) окисления (деф. 120%!).

(Heidemeyer *at al.* (2000) Self-limiting and pattern dependent oxidation of silicon dots fabricated on silicon-on-insulator material. J. Appl. Phys. 2000)

Li-ионные батареи

Почему литий?

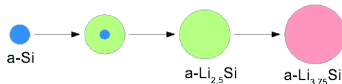
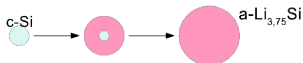


(Choi et al., 2010)

Почему анод на основе кремния?

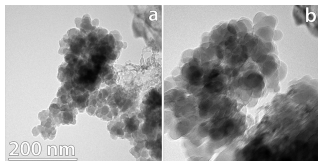
Анод	После зарядки	Емкость [mAh/g]
Графит	LiC_6	370
Свинец	$\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$	990
Кремний	$\text{Li}_{4.4}\text{Si}$	4200

Объемное расширение
 $\Rightarrow > 300\%$

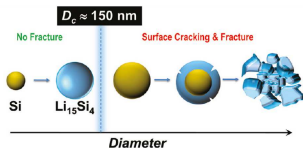


Механохимия литий-ионных батарей

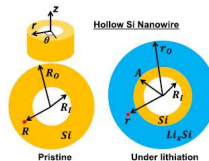
Литизация кремния сопровождается деформацией объемного расширения до 300%.



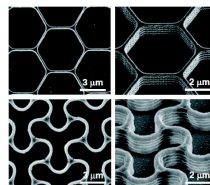
(а) Исходный порошок аморфного кремния (b) порошок после литизации (*van Havenbergh et al 2016*)



Разрушение кремниевой частицы при литизации (*Liu et al 2012*)



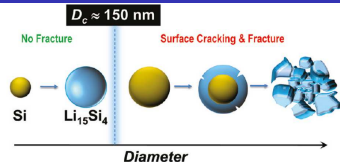
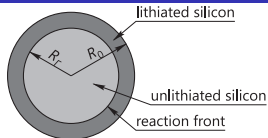
Полая кремниевая (нано)трубка (*Jia and Li, 2015*)



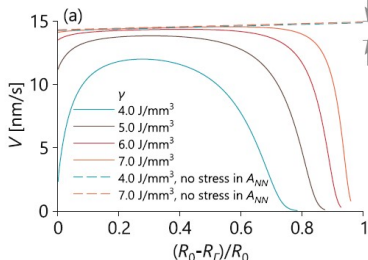
Оптимизация конструкции анода.
Нелитизированная и литизированная
сотовая структура кремниевого анода
(*Baggetto et al, 2011*)

Замедление литизации напряжениями (*van Havenbergh et al 2016*)

Задачи: (i) кинетика (ii) устойчивость



Кинетика и устойчивость фронта реакции



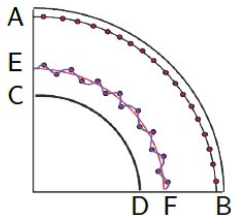
Зависимость скорости фронта от положения фронта при разных температурах.

R_0 – радиус частицы, R_r – радиус фронта.

Наклонные пунктиры – зависимости скорости **без учета влияния напряжений**.

Остальные кривые — **с учетом**.

(Poluektov, Freidin, Figiel, IJES 2018)



Устойчивость или неустойчивость распространения фронта реакции при приближении состоянию блокирования. АВ – начальное положение фронта с реперными точками. CD – положение фронта в состоянии блокирования EF – текущее положение. (Morozov, Freidin, Muller, 2019...)

Общий вид системы уравнений
связанной задачи

“Диффузия $\longleftrightarrow$ химия $\longleftrightarrow$ напряжения”

Химическая реакция в деформируемом теле

- Химическая реакция: $n_- B_- + n_* B_* \rightarrow n_+ B_+$

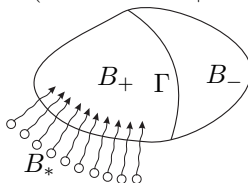
$B_{\pm}$ – химические формулы твердых компонентов реакции (любая реология!),

B_* – диффундирующий компонент

n_-, n_*, n_+ – стехиометрические коэффициенты.

- Реакция поддерживается диффузией сквозь деформируемый материал, возникший в результате реакции.
- Реакция локализована на фронте превращения.

Пример: $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$ ($n_- = n_* = n_+ = 1$)



Как внутренние напряжения, порождаемые деформацией превращения, и внешние термомеханические воздействия влияют на кинетику распространения фронта реакции?

Диффузия $\longleftrightarrow$ химия $\longleftrightarrow$ напряжения

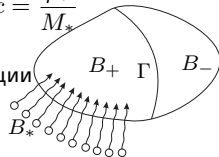
I. Уравнение диффузии: дифф. поток $\mathbf{j} = c(\mathbf{v}_* - \mathbf{v})$, $c = \frac{\rho_*}{M_*}$

$\mathbf{v}_*$ – скорость диффундирующих частиц

$\mathbf{v}$ – скорость точек деформируемого компонента реакции

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j},$$

$$\mathbf{j} = -D\nabla c \Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla c)$$



• Г.У. на внешней границе тела зададим поток: $D\mathbf{n} \cdot \nabla c + \alpha(c - c_*) = 0$

c_* – растворимость B_* в B_+ , $c \leq c_*$

• Баланс массы на распространяющемся фронте реакции Γ :

$$\llbracket c(\mathbf{v}_* \cdot \mathbf{n} - w) \rrbracket \Big|_{\Gamma} = n_* \omega[\mathbf{n}]$$

$\omega(\mathbf{n})$ – скорость реакции на пов. элементе фронта реакции Γ с нормалью $\mathbf{n}$
 $w = w(\omega[\mathbf{n}])$ – скорость фронта реакции в направлении нормали.

• Для замыкания системы – доп. определяющее соотношение для $\omega[\mathbf{n}]$

• Как устроена граница?

? Непроницаемый фронт: все подводимое вещество расходуется на реакцию

$$c(\mathbf{v}_*^+ \Big|_{\Gamma} \cdot \mathbf{n} - w) = n_* \omega[\mathbf{n}], \quad c(\mathbf{v}_*^- \Big|_{\Gamma} \cdot \mathbf{n} - w) = 0$$

? Частично проницаемая граница: $c_- = \beta c_+$

? Есть ли граница? (локализованная и размазанная реакция)

• Когда начнется реакция? (начальное накопление диффундирующего компонента)

Влияние напряжений?

II. Уравнение механического равновесия + Г.У.: $\nabla \cdot \sigma = 0$

III. Определяющие соотношения для компонентов реакции.

IV. Зависимость $\omega[\mathbf{n}]$ от напряжений, концентрации, направления нормали

Напряжения могут влиять на скорость фронта

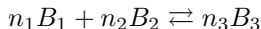
- через прямое влияние на скорость реакции (именно скорость реакции ограничивает скорость распространения фронта);
- при этом напряжения могут порождаться деформацией, сопровождающей реакцию; напряжения зависят от положения фронта

• через влияние на диффузионный поток (скорость реакции достаточно велика, распространение фронта контролируется диффузией); диффузия также может порождать напряжения.

Далее рассматриваем распространение фронта реакции, контролируемое скоростью химической реакции.

Химическое сродство реакции

Химическое сродство (Гиббс, де Донде)



Производство энтропии $TP[S] = A\omega \geq 0$, где ω – скорость реакции,

$$A = - \sum n_i M_i \mu_i$$

– химическое сродство, μ_i – хим. потенциалы, M_i – молярные массы, n_i – стехиометрические коэффициенты берутся со знаком “+” или “–”, если i -ый компонент производится или потребляется.

- $\omega > 0$, $A > 0$ – прямая реакции
- $A = 0$ – химическое равновесие

Кинетическое уравнение: $\omega = \omega(A)$, $\omega(0) = 0$. Например,

$$\omega = \vec{\omega} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{A}{RT} \right) \right\}$$

где $\vec{\omega} = kc(\Gamma)$ – парциальная скорость прямой реакции, $c(\Gamma)$ – концентрация диффундирующего компонента, k – кинетический коэффициент.

Линейная термодинамика: $\omega = \kappa A$, $\kappa > 0$

- A – множитель при скорости реакции в выражении для диссипации энергии

Поскольку скорость реакции определяется ее сродством, «задачей механохимии является установление связи между механическим состоянием системы и химическим сродством» (А.И. Русанов. Термодинамические основы механохимии. СПб.: Наука. 2006)

Подсказки:

- A – множитель при ω в выражении для производства энтропии, умноженного на температуру.
- Тензорность A : реакция идет в точке ориентированной площадке; скорость зависит от ориентации площадки!

Напряжения влияют на реакцию через сродство.

Вывод выражения для тензора сродства

1. Тензор деформаций превращения: $\mathbf{G} = g\mathbf{I}$, $g = \left(\frac{n_+ M_+ \rho_-^0}{n_- M_- \rho_+^g} \right)^{1/3}$.
2. Кинематическая совместность деформаций на фронте реакции.
3. Описание диффузии относительно деформируемого материала.
4. Балансы массы, импульса, энергии; балансы на распространяющемся фронте реакции.
5. Второй закон термодинамики в виде неравенства Клаузиуса – Дюгема. Вывод выражения для производства энтропии для распространяющегося фронта химической реакции.

Freidin, 2013(ASME-IMECE), 2015(MTT)

См. также Freidin, Vilchevskaya (2020) Chemical affinity tensor in coupled problems of mechanochemistry. In: Encyclopedia of Continuum Mechanics. Altenbach H., Öchsner A. (eds), Springer, Berlin, Heidelberg

Тензор химического сродства

Выражение для поверхностной плотности производства энтропии на фронте реакции на площадке с нормалью $\mathbf{N}$ следует из фундаментальных законов и энтропийного неравенства без реологии:

$$D = \omega[\mathbf{N}]A_{NN} = \frac{\rho_-}{n_- M_-} W A_{NN} \geq 0, \quad A_{NN} = \mathbf{N} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{N} \quad (1)$$

$$\mathbf{A} = n_* M_* \mu_* \mathbf{I} + n_- M_- \mathbf{M}_- - n_+ M_+ \mathbf{M}_+ + \{\text{dynamical terms}\} \quad (2)$$

где

$$\mathbf{M}_- = f_- \mathbf{I} - \frac{1}{\rho_-^0} \overset{\circ}{\mathbf{F}}_-^T \cdot \mathbf{S}_-^0, \quad \mathbf{M}_+ = f_+ \mathbf{I} - \frac{1}{\rho_+^g} \overset{g}{\mathbf{F}}_+^T \cdot \mathbf{S}_+^g$$

тензоры хим потенциала деформируемых компонентов B_- and B_+ , $\mathbf{S}_-^0, \mathbf{S}_+^g$ – тензоры напряжений Пиолы-Кирхгоффа, определенные относительно конфигураций V^0 и V^g ,

$$\mu_* = f_* + \frac{p_*}{\rho_*^t} \quad \text{хим потенциал } B_*$$

f_-, f_+, f_* – удельные свободные энергии Гельмгольца, p_* – давление.

Ср. с классическим выражением: $A = - \sum n_k M_k \mu_k$

Кинетическое уравнение

Квазистатика: $A = n_* M_* \mu_* \mathbf{I} + n_- M_- \mathbf{M}_- - n_+ M_+ \mathbf{M}_+$

- Кинетика (нормальная компонента скорости фронта):

$$W = \mathcal{W}(A_{NN}) = \frac{n_+ M_+}{\rho_+} \kappa c \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{A_{NN}}{RT} \right) \right\}$$

Малые деформации

$$A_{nn} = \frac{n_- M_-}{\rho_-} (w_- - w_+ + \sigma_{\pm} : \llbracket \varepsilon \rrbracket) + n_* \left(\eta_* + RT \ln \frac{c}{c_*} \right)$$

$w_{\pm}$ – св. энергии Гельмгольца тв. компонентов,

Скорость фронта реакции зависит от ориентации его площадок

Напряжения влияют на скорость фронта через A_{NN}

Краевая задача: найти напряжения и деформации (зависят от положения фронта), концентрацию (уравнение диффузии), вычислить A_{NN} , найти скорость фронта.

- Запретные зоны в пространстве деформаций: $A_{NN} \leq 0 \quad \forall \mathbf{N}$.
- Реакции, блокируемые напряжениями, и реакции, запускаемые напряжениями.

Связанные задачи

“диффузия–химия–механика”. План доклада

- 1 Мотивация: примеры механохимии с реакциями, локализованными на распространяющемся фронте реакции. Эффекты замедления и блокирования реакции механическими напряжениями.
- 2 Общая постановка задачи “Диффузия $\leftrightarrow$ химия $\leftrightarrow$ механика”
- 3 Немного хим. физики: что такое химическое сродство?
- 4 Кинетика фронта химической реакции и тензор химического сродства.
- 5 **Формулировка начально-краевой задачи.**
- 6 **Примеры решенных задач.**
- 7 Анализ устойчивости фронта реакции. Потеря устойчивости фронта как причина разрушения.
- 8 Потеря устойчивости элемента конструкции вследствие химической реакции как механизм релаксации напряжений.
- 9 Примеры практического использования: литий-ионные батареи, формирование интерметаллидов в припоях микрочипов.
- 10 Заключение. Что дальше?

Краевые задачи механохимии

- Начально-краевая задача с нестационарной диффузией

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c$$

I. Первоначальная аккумуляция диффундирующего вещества.

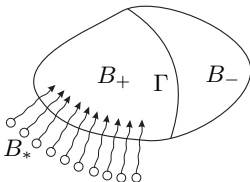
Реакция может начаться только если концентрация на границе и поток газообразного компонента будут “достаточными”.

II. Запуск реакции на внешней поверхности тела, отщепление фронта реакции от внешней границы тела. Запасенная к этому моменту концентрация – начальное условие для следующего этапа.

III. Распространение фронта реакции.

- Постановка в приближении стационарной диффузии $D\Delta c = 0$

Не учитываем переходные процессы и первоначальное накопление диффундирующего вещества. Все подводимое вещество поглощается реакцией.



Малые деформации

Уравнение механического равновесия

$$\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} = 0 + \Gamma.Y. + \llbracket \boldsymbol{\sigma} \rrbracket_{\Gamma} \cdot \mathbf{N} = 0, \quad \llbracket \mathbf{u} \rrbracket_{\Gamma} = 0 + \text{Определяющие соотношения}$$

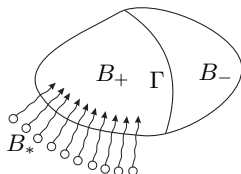
Сродство:

$$A_{NN} = \frac{n_- M_-}{\rho_-} (\gamma + w_- - w_+ + \boldsymbol{\sigma}_{\pm} : \llbracket \boldsymbol{\varepsilon} \rrbracket) + n_* RT \ln \frac{c}{c_*},$$

$$\gamma = f_0^- - f_0^+ + \frac{\rho_-}{n_- M_-} f_*$$

Равновесная концентрация c_{eq} : $A_{NN}|_{c=c_{eq}} = 0$

Задача диффузии: $\Delta c = 0$



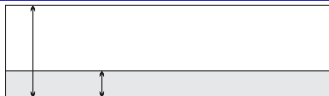
$$D \frac{\partial c}{\partial N} \Big|_{\Omega} - \alpha (c_* - c(\Omega)) = 0 \quad \text{на внеш. поверхности тела } \Omega$$

$$D \frac{\partial c}{\partial N} \Big|_{\Gamma} + k_* (c(\Gamma) - c_{eq}(\Gamma)) = 0 \quad \text{на фронте реакции } \Gamma$$

Γ – фронт реакции, положение которого заранее не известно.

Скорость фронта реакции Γ : $W = \frac{n_- M_-}{\rho_-} k_* (c(\Gamma) - c_{eq}(\Gamma)) = 0$

Простейшие краевые задачи механохимии



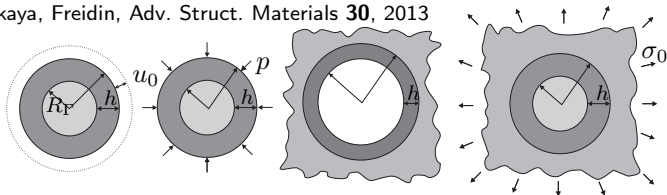
- Плоский фронт реакции (упругость, вязкоупругость)

Freidin, Vilchevskaya, Korolev, Int. J. Eng. Sci. **83**, 2014;

Petrenko, Freidin, Charkaluk, Continuum Mech. Thermodyn. 2021

- Осесимметричная задача

Vilchevskaya, Freidin, Adv. Struct. Materials **30**, 2013



- Сферически-симметричная задача.

Freidin, Vilchevskaya, Morozov, Doklady Physics, **60**(4) 2015

Freidin, Morozov, Petrenko, Vilchevskaya, Acta Mech. 2015

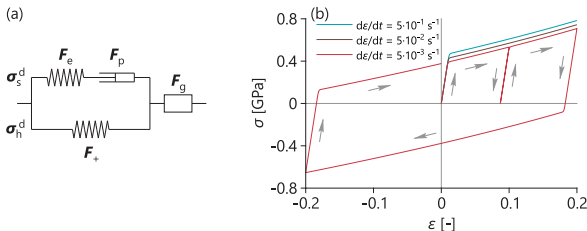
Poluektov, Freidin, Figiel, IJES 2018 (Конечные деформации, вязкоупругость)

- Реакция в окрестности концентратора напряжений

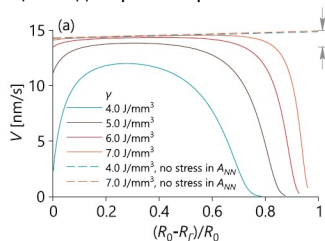
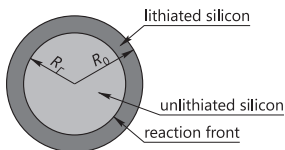
(Freidin, Korolev, Aleshchenko, Vilchevskaya, IJF, 2016)

- Композиты с упругой и неупругой матрицей (Poluektov, Freidin, Figiel, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2019)

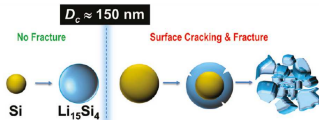
Нелинейно-вязкоупругая сферическая частица



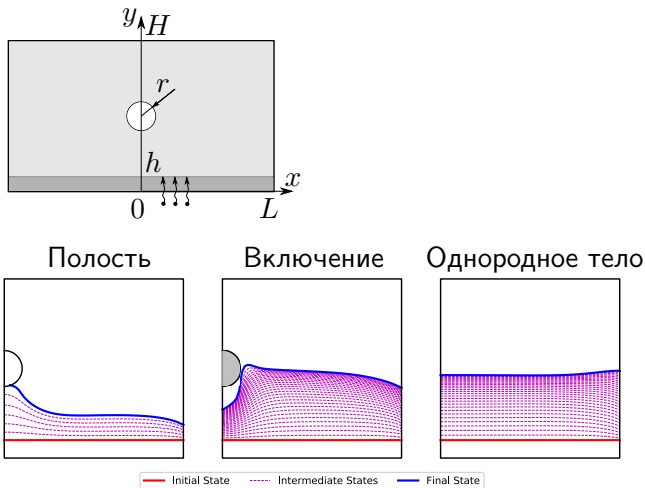
Реологическая модель продукта реакции и диаграммы растяжения



Зависимость скорости фронта от положения фронта



Кинетика фронта превращения в теле с цилиндрической полостью или включением



Полость притягивает фронт реакции, включение экранирует распространение фронта.

Связанные задачи

“диффузия–химия–механика”. План доклада

- 1 Мотивация: примеры механохимии с реакциями, локализованными на распространяющемся фронте реакции. Эффекты замедления и блокирования реакции механическими напряжениями.
- 2 Общая постановка задачи “Диффузия $\leftrightarrow$ химия $\leftrightarrow$ механика”
- 3 Немного хим. физики: что такое химическое сродство?
- 4 Кинетика фронта химической реакции и тензор химического сродства.
- 5 Формулировка начально-краевой задачи.
- 6 Примеры решенных задач.
- 7 Анализ устойчивости фронта реакции. Потеря устойчивости фронта как причина разрушения.
- 8 Потеря устойчивости элемента конструкции вследствие химической реакции как механизм релаксации напряжений.
- 9 Примеры практического использования: литий-ионные батареи, формирование интерметаллидов в припоях микрочипов.
- 10 Заключение. Что дальше?

Устойчивость

- Химическая реакция в открытой системе начинается там, где мы подводим вещество (обычно снаружи тела).
- Можем запустить фронт реакции в сторону неустойчивого состояния.

Кинетическая устойчивость

Двухфазное состояние неустойчиво, если согласно кинетическому уравнению наложенные возмущения продолжают расти. Кинетическое уравнение:

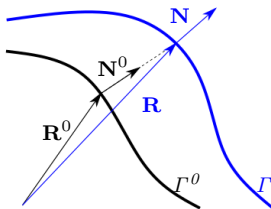
$$W_{\Gamma} = -kA_{nn}, \quad k > 0,$$

где $k > 0$, W_{Γ} – скорость фронта в направлении нормали

Линеаризация системы уравнений, записанной для возмущенной задачи, приводит к уравнениям

$$-\frac{1}{k} \frac{d\eta_m}{dt} = L_m \eta_m \quad m = 1, 2, \dots$$

η_m – амплитуда m -ой моды возмущения межфазной границы $L_n < 0 \Rightarrow$ неустойчивость



Линейный анализ устойчивости

Возмущения перемещений и границы $\mathbf{u} = \mathbf{u}^0 + \mathbf{w}$, $\mathbf{R} = \mathbf{R}^0 + \eta \mathbf{N}^0$ (3)

Уравнение равновесия $\nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}_{\pm}(\mathbf{w}) = \mathbf{0}$, $\boldsymbol{\sigma}_{\pm}(\mathbf{w}) = \mathbf{C}_{\pm} : \nabla \mathbf{w}$ (4)

$$\mathbf{w}|_{\Omega_1} = \mathbf{0}, \quad \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{w})|_{\Omega_2} = \mathbf{0} \quad (5)$$

Кинематическая совместность $[[\mathbf{w}]] = -\eta \mathbf{N}^0 \cdot [[\nabla \mathbf{u}^0]]$ (6)

Непрерывность усилия $\mathbf{N}^0 \cdot [[\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{w})]] = \tilde{\nabla} \eta \cdot [[\boldsymbol{\sigma}^0]] - \eta \mathbf{N}^0 \cdot [[\nabla \boldsymbol{\sigma}^0]] \cdot \mathbf{N}^0$ (7)

Задача диффузии: $c = c^0 + s$, $\Delta s = 0$

$$D\mathbf{N}^0 \cdot \nabla s + \alpha s = 0 \quad \text{на внешней поверхности тела} \quad (8)$$

$$D\mathbf{N}^0 \cdot \nabla s + n_* \omega(\mathbf{w}, s) = 0 \quad \text{на фронте реакции}$$

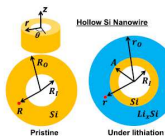
$$\omega(\mathbf{w}, s) = \frac{k_* c^0}{RT} \left(\frac{n_- M_-}{\rho_-} \delta \chi + RT \frac{s}{c_*} \right) \quad \text{возмущенная скорость реакции}$$

$$\delta \chi = -\mathbf{q}_+^0 : ([\mathbf{C}]^{-1} + \mathbf{K}_-(\mathbf{N}_0)) : [\mathbf{C}] : \boldsymbol{\varepsilon}_+(\mathbf{w}_+) - \\ - \eta \mathbf{q}_+^0 : ([\mathbf{C}]^{-1} + \mathbf{K}_-(\mathbf{N}_0)) : (\mathbf{N}^0 \cdot (\nabla \boldsymbol{\varepsilon}_+^0 : [\mathbf{C}]))$$

Уравнение, задающее кинетику возмущений:

$$\frac{1}{\kappa_{\text{ch}}} \frac{d\eta}{dt} = \frac{n_- M_-}{\rho_-} (-\mathbf{q}_-^0 : ([\mathbf{C}]^{-1} - \mathbf{K}_+(\mathbf{N}_0)) : [\mathbf{C}] : \boldsymbol{\varepsilon}_-(\mathbf{w}_-) \\ - \eta \mathbf{q}_-^0 : ([\mathbf{C}]^{-1} - \mathbf{K}_+(\mathbf{N}_0)) : (\mathbf{N}^0 \cdot (\nabla \boldsymbol{\varepsilon}_-^0 : [\mathbf{C}])) + RT \frac{s}{c_*}$$

Устойчивость фронта реакции в цилиндре



$$u(r, \phi) = \sum_{n=2}^{\infty} U_n(r) \cos(n\phi), \quad v(r, \phi) = \sum_{n=2}^{\infty} V_n(r) \sin(n\phi), \quad (9)$$

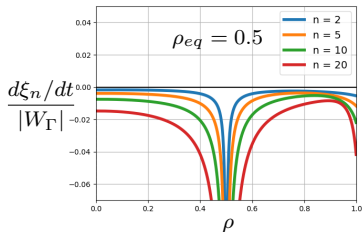
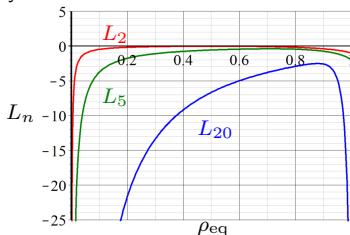
$$s(r, \phi) = \sum_{n=2}^{\infty} S_n(r) \cos(n\phi), \quad \eta(\phi) = \sum_{n=2}^{\infty} \xi_n \cos(n\phi). \quad (10)$$

Приходим к уравнению

$$\frac{1}{\kappa} \frac{d\xi_n}{dt} = L_n \xi_n, \quad (11)$$

Если $L_n < 0$ для всех n , тогда амплитуды $\xi_n \rightarrow 0$ и возмущение $\eta \rightarrow 0$. Возмущенная граница возвращается в невозмущенное состояние.

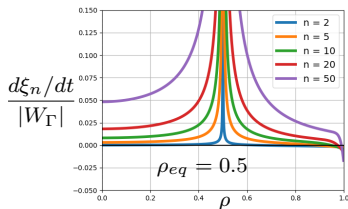
Если найдется n : $L_n > 0$, то амплитуда ξ_n растет экспоненциально – неустойчивость.



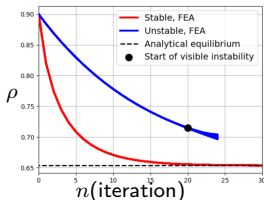
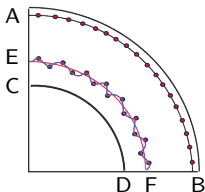
(а) Зависимость L_n от равновесного радиуса фронта реакции (устойчивость)

(б) Отношение скорости роста возмущений к модулю скорости невозмущенного фронта в зависимости от положения фронта для случая устойчивого положения равновесия.

Глобальная кинетика фронта и локальная кинетика возмущений



Нарастание относительной скорости возмущений при приближении к неустойчивому положению блокирования



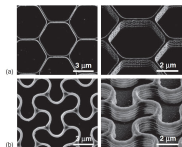
(a): AB – начальное положение фронта с реперными точками. CD – положение фронта в состоянии блокирования.

EF – текущее положение фронта для устойчивого (красная кривая) и неустойчивого (волнистая синяя кривая) равновесных положений.

(b): FEM–симуляция распространения фронта реакции к устойчивому (красные совпавшие кривые) и неустойчивому (синие) равновесиям. Каждая кривая – движение “своей” точки.

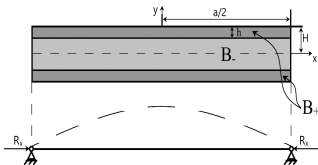
Потеря устойчивости линейного элемента анода

Химическая реакция сопровождается собственной деформацией превращения. Потеря устойчивости под действием возникающих сжимающих напряжений — механизм релаксации напряжений.

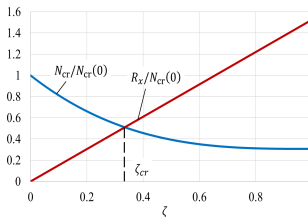


Сотовая структура анода

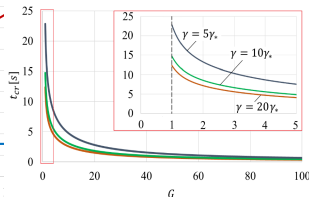
L. Baggetto et al., Adv. Mater. 2011



По мере продвижения фронтов реакции в полосе возрастает сжимающая сила R . Потеря устойчивости происходит при превышении силы реакции опоры R величины критической силы Эйлера N_{cr} .



Зависимости сжимающей силы R реакции в опоре и критической силы Эйлера N_{cr} , при которой происходит потеря устойчивости, от толщины превращенного слоя. $N_{cr}(0)$ — критическая сила, при которой теряет устойчивость исходная пластина. Потере устойчивости соответствует пересечение кривых.



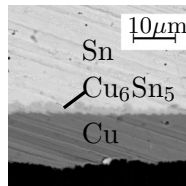
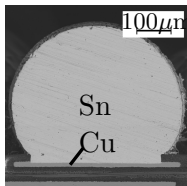
Зависимости времени до момента потери устойчивости от параметра G при разных значениях параметра γ , характеризующего вклад химической энергии (зависит от температуры). Химическая реакция возможна только если $\gamma > \gamma_*$.

ε_{ch} — деформация, вызванная превращением

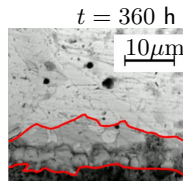
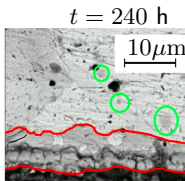
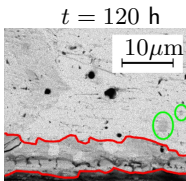
$$G = 3\varepsilon_{ch}(1 + \nu_+) \frac{a^2}{\pi^2 H^2},$$

$$\gamma_* = \varepsilon_{ch}^2 E_+ / (1 - \nu_+)$$

Формирование формирования интерметаллидов в припоях



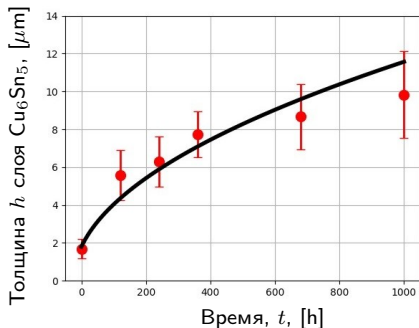
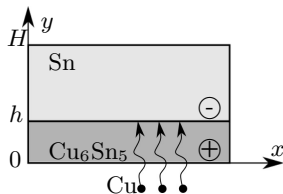
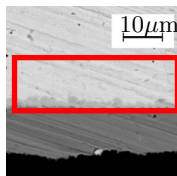
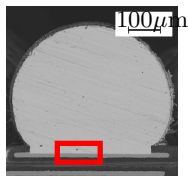
Микрочип и поперечное сечение оловянного шарика припоя до начала реакции (до начала выдержки при температуре 150°C)



Рост слоя интерметаллида

Morozov Freidin Muller Semencha Klinkov (2020) *Experimental and theoretical studies of Cu-Sn intermetallic phase growth*. Journal of Electronic Materials.

Кинетика роста интерметаллида – эксперимент и теория



$$J_{tr} = \frac{n_+ M_+ / \rho_+ + \xi n_* M_* / \rho_*}{n_- M_- / \rho_-} = 1 + \vartheta^{tr}$$

$$\frac{T_D}{2} \xi^2 + T_{ch} \xi = Qt, \quad \xi = h/H \quad (12)$$

$$T_D = \frac{H^2}{D}, \quad T_{ch} = H \left(\frac{1}{k_*} + \frac{1}{\alpha} \right),$$

$$Q = \frac{n_- M_-}{\rho_-} c_* (1 - \phi),$$

$$\phi = \exp \left\{ - \frac{n_- M_-}{\rho_-} \frac{(\gamma - \chi(\varepsilon_0))}{RT} \right\} \quad (13)$$

$$\chi(\varepsilon_0) = 2(G_+ - G_-) \varepsilon_0^2 - 3S \vartheta^{tr} \varepsilon_0 + S (\vartheta^{tr})^2, \quad (14)$$

$$G_{\pm} = \frac{\mu_{\pm} (3k_{\pm} + \mu_{\pm})}{3k_{\pm} + 4\mu_{\pm}} = \frac{E_{\pm}}{4(1 - \nu_{\pm}^2)}, \quad S = \frac{2k_+ \mu_+}{3k_+ + 4\mu_+} = \frac{E_+}{9(1 - \nu_+)} \quad (15)$$

На пути к литий-ионной батарее на основе кремния. Создание ячейки

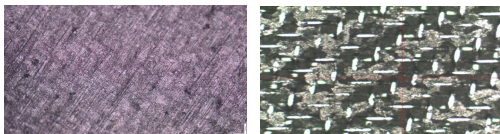


Рис. 1. Микрофотографии анодных покрытий на основе кремния: (а)– электрод на медной подложке после прокатки; (б) –покрытия электрода на стальной сетке.

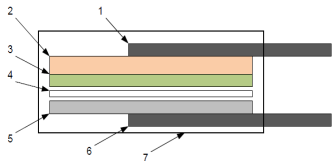


Рис. 2. Аккумуляторы в гибком корпусе а) образец, б) конструкция аккумулятора: 1,6 – никелевый токоподвод, 2 – медная подложка, 3 – активный материал анода, 4 – полимерный сепаратор, 5 – металлический литий (катод).

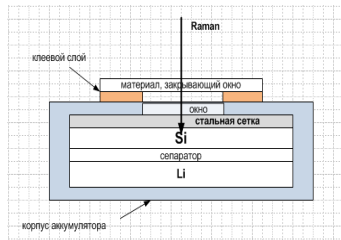
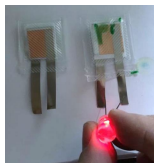
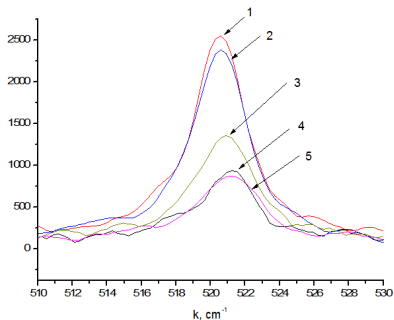


Рис. 3. Литий-ионный аккумулятор в металлическом корпусе. Внешний вид ячейки, конструкционная схема и схема эксперимента Раман – спектроскопии.

На пути к литий-ионной батарее на основе кремния. Отработка методик



Спектры комбинационного рассеяния в процессе разряда ячейки:
1 – до момента включения ячейки в цепь (чистый кремний), 2 – после часа разряда, 3 – после трех часов разряда, 4 – после пяти часов разряда, 5 – после шести часов разряда.

Уменьшение высоты пика – увеличение степени литизации кремния (разряд). Сдвиг вправо – увеличение деформации и, следовательно, напряжений в кремнии, вызванных химическим превращением

Заключение

Развиты новые подходы к термодинамически мотивированным постановкам связанных краевых задач “диффузия – химия – механика”. Новая теория для анализа кинетики и устойчивости распространяющихся фронтов химических реакций во взаимосвязи с напряженно - деформированным состоянием. Экспериментальные исследования, мотивированные теорией и ориентированные на инженерную практику.

1. Тензор химического сродства – инструмент для исследования влияния напряжений на кинетику фронта химической реакции.
2. Механические напряжения могут ускорять, замедлять, блокировать и запускать распространение фронта реакции.
3. Концепция запретных зон и их построение. Влияние вида НДС.
4. Устойчивость фронта реакции. Конкуренция глобальной кинетики фронта и кинетики роста возмущений. Потеря устойчивости фронта генерирует концентрации напряжений – причину разрушения.
5. Экспериментальные исследования: рост интерметаллидов в припоях и реакции литизации кремния в литий-ионных батареях.

Ближайшие планы: объемные и локализованные реакции (общая теория); различные режимы (реакции, контролируемые диффузией или скоростью реакции), взаимосвязь роста трещины и распространения фронта реакции; моделирование анодов; биомеханика роста.

- ❶ Freidin A.B., Vilchevskaya E.N. (2019) [Chemical affinity tensor in coupled problems of mechanochemistry](#). In: [Encyclopedia of Continuum Mechanics](#). Altenbach H., Öchsner A. (eds), Springer, Berlin, Heidelberg
- ❷ Petrenko S., Freidin A.B., Charkaluk E. (2021) On chemical reaction planar fronts in an elastic-viscoelastic mechanical framework. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*. DOI: 10.1007/s00161-021-01051-x.
- ❸ V.O. Shtegman, A.V. Morozov, A.B. Freidin, W.H. Müller (2021) On buckling induced by a chemical reaction. *Materials Physics and Mechanics*. 47;40-51. DOI: 10.18149/MPM.4712021_4
- ❹ Freidin A.B., Morozov A., Müller W.H. (2021) Propagation and stability of chemical reaction fronts in coupled problems of mechanochemistry. *AIP Conference Proceeding* 2371:020002. DOI: 10.1063/5.0059711
- ❺ Morozov A., Freidin A.B., Klinkov V.A., Semench A. V., Müller W. H., Hauck T. (2020) Experimental and theoretical studies of Cu-Sn intermetallic phase growth during high-temperature storage of eutectic SnAg interconnects. *Journal of Electronic Materials*, **49**, 7194-7210.
- ❻ M. Poluektov, A.B. Freidin, L. Figiel. (2019) Micromechanical modelling of mechanochemical processes in heterogeneous materials. *Modelling and Simulation in Materials Science*.
- ❼ Poluektov, M., Freidin, A.B., Figiel, L. (2018) Modelling stress-affected chemical reactions in non-linear viscoelastic solids with application to lithiation reaction in spherical Si particles. *Int. J. of Engineering Science*, 128, 44-62.

- 8 Freidin A.B., Sharipova L.L. (2018) Forbidden strains and stresses in mechanochemistry of chemical reaction fronts. In: Altenbach H., Pouget J., Rousseau M., Collet B., Michelitsch T. (eds) Generalized Models and Non-classical Approaches in Complex Materials 1. Advanced Structured Materials, vol 89, Springer, Cham, pp 335–348
- 9 Freidin A.B., Morozov N.F., Petrenko S., Vilchevskaya E.N. (2016) Chemical reactions in spherically symmetric problems of mechanochemistry. *Acta Mech.* 227 (1) 43-56
- 10 Фрейдин А.Б. (2015) О тензоре химического сродства при химических реакциях в деформируемых материалах. *Механика твердого тела.* 2015. №3. 35–68.
- 11 Freidin A.B., Vilchevskaya E.N., Korolev I.K. (2014) Stress-assist chemical reactions front propagation in deformable solids. *Int J Engineering Science* 83:57–75
- 12 Freidin A.B. (2013) Chemical affinity tensor and stress-assist chemical reactions front propagation in solids. In: ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, November 13-21, 2013, San Diego, California, USA

Спасибо за внимание!