Фрейдин, А.Б. О тензоре химического сродства в хемомеханике деформируемых тел / А.Б. Фрейдин, Е.В. Михеев. – DOI: 10.15593/perm.mech/2025.5.11 // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2025. – № 5. – С. 155–167.

Perm Polytech Style: Freidin A.B., Mikheev E.V. On the chemical affinity tensor in chemo-mechanics of deformable solids. *PNRPU Mechanics Bulletin,* 2025, no. 5, pp. 155-167. DOI: 10.15593/perm.mech/2025.5.11

пермский политех

ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА
№ 5, 2025
PNRPU MECHANICS BULLETIN
https://ered.pstu.ru/index.php/mechanics/index



Научная статья

DOI: 10.15593/perm.mech/2025.5.11
УДК 539.3, 544

О ТЕНЗОРЕ ХИМИЧЕСКОГО СРОДСТВА В ХЕМОМЕХАНИКЕ ДЕФОРМИРУЕМЫХ ТЕЛ

А.Б. Фрейдин, Е.В. Михеев

Институт проблем машиноведения Российской академии наук, Санкт-Петербург, Российская Федерация

О СТАТЬЕ

Получена: 26 сентября 2025 г.
Одобрена: 20 октября 2025 г.
Принята к публикации:
25 октября 2025 г.

Ключевые слова:

хемомеханика, тензор химического сродства, химический потенциал, деформируемое твердое тело, фронт химической реакции, скорость реакции, диффузия, термодинамика открытых систем, тензор энергии-импульса Эшелби, механика конфигурационных сил, фундаментальные законы, межфазная граница, поверхность разрыва деформаций, конечные деформации.

АННОТАЦИЯ

Выводится выражение тензора химического сродства для химических реакций в деформируемом теле. Рассматривается реакция между диффундирующим и деформируемым твердым компонентами. Продукт реакции также является деформируемым твердым материалом. Реакция сопровождается собственной деформацией превращения. Для открытой системы «деформируемые и диффундирующая компоненты», в которой протекает химическая реакция, локализованная на фронте реакции, для случая конечных деформаций записываются балансы массы, импульса, энергии и второй закон термодинамики в виде неравенства Клаузиуса – Дюгема. Вводится параметр, характеризующий степень участия в реакции диффундирующего компонента, расположенного по разные стороны фронта реакции. В результате выводится выражение для производства энтропии вследствие химической реакции на распространяющемся фронте реакции. Соответствующее выражение для диссипации энергии имеет вид произведения нормальной компоненты тензора, имеющего смысл тензора химического сродства, на скорость реакции на ориентированной площадке фронта. Выражение следует из фундаментальных законов без использования определяющих соотношений компонентов реакции. Тензор сродства равен линейной комбинации тензоров химического потенциала твердых компонентов реакции, равных тензорам энергии-импульса Эшелби, деленным на плотности материала, и химического потенциала диффундирующего компонента. Тензорность сродства объясняется протеканием реакции не в точке деформируемого тела, а на ориентированной площадке, проходящей через точку, подобно тому, как усилия в негидростатически напряженном теле, в отличие от давления в точке, рассматривают на ориентированных площадках и определяют тензором напряжений. С точки зрения механики конфигурационных сил тензор сродства определяет конфигурационную силу, управляющую распространением фронта реакции. Непротиворечивость результата подтверждается совпадением с классическим выражением скалярного сродства в случае гидростатически напряженного тела. Выведенное выражение тензора сродства дает возможность сформулировать кинетическое уравнение для реакции, в котором напряженно-деформированное состояние влияет на реакцию через сродство. Это уравнение является замыкающим для связанной задачи «химия – диффузия – механика». Важность результата обусловлена также возможностью его использования при моделировании объемных химических реакций, которые на мезоуровне протекают на распространяющихся фронтах реакции.

© **Фрейдин Александр Борисович** – д. ф.-м. н., заведующий лабораторией математических методов механики материалов, e-mail: alexander.freidin@gmail.com, ID: 0000-0003-2916-3375
Михеев Евгений Викторович – аспирант, e-mail: mchave21@outlook.com, ID: 0009-0008-3182-6960

Alexander B. Freidin – Dr. Sci. in Physics and Mathematics, Head of the Laboratory of Mathematical Methods in Mechanics of Materials, e-mail: alexander.freidin@gmail.com, ID: 0000-0003-2916-3375
Evgeniy V. Mikheev – MSc, Graduate student at the Institute for Problems in Mechanical Engineering, e-mail: mchave21@outlook.com, ID: 0009-0008-3182-6960

Эта статья доступна в соответствии с условиями лицензии Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)
This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

ON THE CHEMICAL AFFINITY TENSOR IN CHEMO-MECHANICS OF DEFORMABLE SOLIDS

A.B. Freidin, E.V. Mikheev

Institute for Problems in Mechanical Engineering of the Russian Academy of Sciences

ARTICLE INFO

Received: 26 September 2025
Approved: 20 October 2025
Accepted for publication:
25 October 2025

Keywords:

chemo-mechanics, chemical affinity tensor, chemical potential, deformable solid, chemical reaction front, chemical reaction rate, diffusion, thermodynamics of open systems, Eshelby energy-momentum tensor, mechanics of configurational forces, fundamental laws, sharp interface, strain-discontinuity surfaces, finite deformations.

ABSTRACT

In this paper, an expression of the chemical affinity tensor for chemical reactions in a deformable body is derived. The reaction between diffusing and deformable solid components is considered. The reaction product is also a deformable solid material. The reaction is accompanied by the transformation strain. For an open system "deformable and diffusing components" in which a chemical reaction is localized at the reaction front, for the case of finite deformations, the balances of mass, linear momentum, energy and the second law of thermodynamics in the form of the Clausius–Duhem inequality are written down. A parameter is introduced that characterizes the degree of participation in the reaction of the diffusing component located on different sides of the reaction front. As a result, an expression is derived for the entropy production due to a chemical reaction at the propagating reaction front. The corresponding expression for energy dissipation has the form of the product of the normal component of the tensor, which has the meaning of the chemical affinity tensor, by the reaction rate at the oriented area element of the front. The expression follows from the fundamental laws without using constituting equations of the reaction components. The chemical affinity tensor is equal to a linear combination of the chemical potential tensors of the of the solid components of the reaction, equal to the energy-momentum tensors of Eshelby divided by the density of the material, and the chemical potential of the diffusing component. The tensorial nature of the chemical affinity is explained by the fact that the reaction occurs not at a point in the deformable body, but on an oriented area element passing through the point, just as a traction in a non-hydrostatically stressed body determined by a stress tensor, acts at the area element, unlike pressure at a point in a hydrostatic case. From the point of view of the mechanics of configuration forces, the affinity tensor determines the configuration force driving the propagation of the reaction front. The consistency of the result is confirmed by the coincidence with the classical expression of scalar affinity in the case of a hydrostatically stressed body. The derived expression of the affinity tensor makes it possible to formulate a kinetic equation for the reaction in which the stress-strain state affects the reaction through affinity. This equation is the closing equation for the coupled problem "chemistry–diffusion–mechanics". The importance of the result is also due to promising use in modeling volumetric chemical reactions which occurs at the meso-level on propagating reaction fronts.

Введение

Хемомеханика изучает взаимосвязи химических реакций и напряженно-деформируемого состояния. В данной работе рассматривается реакция между деформируемым твердым и диффундирующим компонентами. Продукт реакции также является деформируемым твердым материалом. Реакция сопровождается собственной деформацией превращения, которая порождает напряжения, влияющие, в свою очередь, на скорость реакции, и изменением механических параметров твердых компонентов, таких как модули упругости, и, вообще говоря, изменением реологических свойств материала, например, упругий материал может становиться вязкоупругим. К таким процессам можно отнести возникновение напряжений в оксидных пленках [1], при окислении кремния при создании и эксплуатации микроэлектронных устройств (см., например, [2–5]). Важными примерами взаимосвязи химической реакции, деформирования и разрушения являются окисление микронных элементов МЭМС [6–8], формирование интерметаллидов в бессвинцовых припоях [9–11], коррозии металлов под напряжением [12–16].

Особую актуальность эти исследования приобретают в связи с разработкой литий-ионных батарей (см., например, [17–20]). Одним из наиболее перспективных материалов для анода литий-ионных батарей является кремний (см., например, [21; 22]). Но реакция литизации кремния сопровождается деформацией превращения до 300 % [23], которая порождает напряжения, ведущие к замедлению реакции и деградации деформационно-прочностных свойств материала анода в циклах заряда-разряда. При этом на первых циклах реакция локализована на распространяющемся фронте превращения, а на последующих циклах протекает в объеме [24].

Влияние напряжений на химическую реакцию может моделироваться через влияние на диффузию диффундирующего компонента реакции (см., например, [25–30]). Но многие реакции контролируются непосредственно скоростью реакции, если скорость диффузионного подвода достаточно велика (см., например, [31; 32]). В этом случае требуется теория, описывающая влияние напряжений именно на скорость реакции.

В классической физической химии химические реакции описывают с помощью параметра, называемого степенью превращения (степенью завершенности реакции) [33], при этом скорость реакции – скорость изменения этого параметра – определяется скалярным химическим сродством, которое появляется как множитель в выражении производства энтропии вследствие химической реакции.

В работах [34–36] был развит подход к описанию локализованных реакций на основе полученного выражения тензора химического сродства (см. также [37; 38]). Было показано, что диссипация энергии вследствие распространения фронта химической реакции равна произведению нормальной компоненты тензора сродства на скорость реакции на ориентированной площадке фронта, аналогично произведению скалярного сродства на скорость реакции в точке при классических подходах. Тензорность сродства в случае реакции в деформируемом твердом теле объясняется рассмотрением протекания реакции не в точке тела, а на ориентированной площадке, проходящей через точку, подобно тому, как усилия в негидростатически напряженном теле, в отличие от давления в точке, рассматривают на ориентированных площадках и определяют тензором напряжений.

Показано, что тензор химического сродства определяется тензорами химического потенциала твердых компонентов, равных тензорам энергии-импульса Эшелби, деленным на плотность материала (тензорами химических потенциалов твердых компонентов реакции), и химическим потенциалом диффундирующего компонента, доставленного к фронту реакции диффузией через превращенный материал. Тогда скорость реакции на фронте и, следовательно, скорость фронта определяются нормальной компонентой тензора сродства. Напряжения при этом влияют на скорость реакции через сродство.

На основании развитого подхода был решен ряд связанных задач «химия – диффузия – механика», продемонстрировавших, что механические напряжения могут замедлять и блокировать распространение фронта реакции (см., например [39–41]).

При выводе формулы тензора сродства рассматривалась локализованная реакция между твердым и диффундирующим компонентами, которая происходит в результате доставки диффундирующего компонента к фронту реакции через превращенный материала. Диффузия в непревращенном материале не происходила. Это предположение согласуется с экспериментальными данными (см., например, [24]), но оставило открытым вопросы о влиянии диффузии в непревращенном материале, а также роли тензора сродства в случае объемных химических реакций.

Эти вопросы взаимосвязаны. Возможность диффузии впереди локализованного фронта превращения может привести к «размыванию» фронта реакции и переходу в режим объемной реакции. Но объемная химическая реакция может быть рассмотрена на двух масштабных уровнях, называемых далее макро- и мезоуровнями. Если с самого начала рассматривать объемную реакцию как изменение степени превращения как макроскопического (согласно определениям [42] – макрофеноменологического) параметра состояния, то тензорность химического сродства может оказаться скрытой в макрофеноменологическом определяющем уравнении в виде зависимости скорости превращения от скалярного сродства.

В работе [43] для объемных реакций в деформируемом теле при ряде дополнительных предположений было получено выражение для скалярного химического сродства как множителя при скорости реакции в выражении для производства энтропии. Рассмотрение велось на макроуровне, когда реакция в точке тела была представлена изменением степени превращения – объемной доли превращенного материала, а напряжения и деформации в точке вычислялись по правилу смеси. Было показано, что это сродство формально может быть вычислено как нормальная компонента полученного ранее тензора сродства, если в духе подходов метода фазового поля определить нормаль как нормированный градиент степени превращения [44; 45].

При этом остались скрытыми физико-химические процессы, протекающие в представительном объеме на следующем масштабном уровне. Представительный объем, соответствующий материальной точке макроуровня, на мезоуровне представляет собой смесь «чистых» исходного и полностью превращенного материала, через которую проходит диффундирующий компонент. Твердые компоненты разделены границами – локальными фронтами реакции. Скорость реакции на макроуровне определяется скоростью фронтов реакции на мезоуровне, движение которых меняет соотношение объемов, занятых превращенным и непревращенным материалами в представительном объеме, меняя степень превращения на макроуровне. При этом необходимо, чтобы на мезоуровне диффузия проходила как через превращенный, так и непревращенный материалы. Поэтому учет влияния диффузии в непревращенном материале является важным не только для моделирования реакций, локализованных на макроуровне, когда тело в целом разделено фронтом реакции на области превращенного и непревращенного материалов, но и для объемных реакций, если принимать во внимание физико-химические процессы, протекающие на масштабе мезоуровня, определение которого требует отдельного обсуждения (см., например, монографию [42]), и ведущие также к изменению степени локализации реакции.

В данной работе выводится выражение тензора сродства в случае локализованной реакции с учетом возможности диффузии через весь материал и участия в реакции диффундирующего компонента, находящегося по обе стороны фронта реакции. Рассмотрение ведется на макроуровне, когда изначально предполагается, что реакция локализована на фронте превращения. Это также открывает возможность для разработки модели объемных химических реакций, в которой скорость превращения на макроуровне определяется кинетикой распространения фронтов превращения в представительном объеме, а макроскопическим величинам соответствуют средние значения соответствующих величин на мезоуровне.

1. Конфигурации и кинематика

Рассматривается химическая реакция вида

$$n_- B_- + n_* B_* \to n_+ B_+, \tag{1.1}$$

где B_-, B_* и B_+ – химические формулы реагирующих компонент, причем материалы B_- и B_+ являются деформируемыми твердыми компонентами реакции, а B_* – диффундирующим компонентом; n_-, n_+ и n_* – стехиометрические коэффициенты.

Следуя [34; 36], полагаем, что в актуальной конфигурации материалы B_+ и B_- занимают области v_+^t и v_-^t соответственно и разделены поверхностями Γ^t, являющимися фронтами химической реакции. В отсчетной конфигурации $V = V_+ \cup V_-$ материала B_- материалам B_- и B_+ соответствуют области V_- и V_+, разделенные поверхностью Γ_-.

Заметим, что область V_+, как и область V_-, заполнена материалом B_-, но теми его точками, которые к моменту времени t превратились в материал B_+, и является прообразом области V_+^g в отсчетной конфигурации $V^g = V_+^g \cup V_-^g$ материала B_+. Аналогично в отсчетной конфигурации материала B_+ может рассматриваться область V_-^g, заполненная точками B_+, в которые точки материала B_- еще не превратились. Линейные элементы $\mathrm{d}\mathbf{x}_\pm$, $\mathrm{d}\mathbf{X}_\pm$, $\mathrm{d}\mathbf{X}_\pm^g$ областей $v_\pm^t, V_\pm, V_\pm^g$ связаны соотношениями

$$\mathrm{d}\mathbf{x}_\pm = \mathbf{F}_\pm \cdot \mathrm{d}\mathbf{X}_\pm = \mathbf{F}_\pm^g \cdot \mathrm{d}\mathbf{X}_\pm^g, \quad \mathrm{d}\mathbf{X}_\pm^g = \mathbf{G} \cdot \mathrm{d}\mathbf{X}_\pm, \tag{1.2}$$

где $\mathbf{F}_\pm = \nabla \mathbf{x}_\pm^T$, $\mathbf{F}_\pm^g = \nabla_g \mathbf{x}_\pm^T = \mathbf{G} \cdot \mathbf{F}_\pm$ – градиенты деформации, определенные относительно отсчетной конфигурации материалов $B_\pm$ соответственно, ∇ и ∇_g – набла-операторы в координатах соответствующих отсчетных конфигурациях, $\mathbf{G}$ – тензор собственной деформации превращения, верхний и нижний индексы «+» и «−» соответствуют друг другу.

Без ограничения общности можно считать, что вектор скорости фронта в отсчетной конфигурации направлен по нормали к фронту:

$$\mathbf{v}_\Gamma^- \equiv \mathbf{v}_\Gamma = W\mathbf{N}, \tag{1.3}$$

где далее не пишем индекс «−» для скорости фронта относительно отсчетной конфигурации материала B_-, W и $\mathbf{N}$ – нормальная скорость фронта и внешний к области V_+ вектор нормали к фронту относительно отсчетной конфигурации материала B_-.

Скорость фронта реакции в актуальной конфигурации $\mathbf{v}_\Gamma^t$, скорость фронта $\mathbf{v}_\Gamma$ относительно отсчетной конфигурации B_- и скорости точек материалов $B_\pm$ по разные стороны границ $\Gamma_\pm$ связаны формулой

$$\mathbf{F}_\pm \cdot \mathbf{v}_\Gamma = \mathbf{v}_\Gamma^t - \mathbf{v}_\pm. \tag{1.4}$$

Из (1.4) также следует выражение, связывающее средние арифметические скоростей точек B_- и B_+ на фронте реакции, средние арифметические градиентов деформации на фронте и скорости фронта в отсчетной и актуальной конфигурациях:

$$\{\mathbf{v}\} + \mathbf{N} \cdot \{\mathbf{F}^T\} W = \mathbf{v}_\Gamma^t, \tag{1.5}$$

где фигурные скобки

$$\{\psi\} = \frac{1}{2}(\psi_+ + \psi_-) \tag{1.6}$$

обозначают среднее арифметическое значений величины ψ по разные стороны фронта Γ.

Далее будут также использоваться условия совместности на распространяющейся поверхности разрыва деформаций при условии непрерывности поля перемещений. Скачок градиента деформаций в точке границы с нормалью $\mathbf{N}$ имеет вид диады:

$$[\![\mathbf{F}]\!] = \mathbf{a}\mathbf{N}, \tag{1.7}$$

где $[\![\psi]\!] = \psi_+ - \psi_-$ – скачок величины ψ в точках границы Γ; $\mathbf{a} = [\![\mathbf{F}]\!] \cdot \mathbf{N}$ – вектор амплитуды скачка.

Скачок скорости материальных точек на границе связан со скоростью границы и скачком градиента деформации так, что:

$$[\![\mathbf{v}]\!] = -[\![\mathbf{F}]\!] \cdot \mathbf{N}W. \tag{1.8}$$

Массовые плотности твердых и диффундирующих компонентов реакции, определенные относительно отсчетной конфигурации материала B_-, представимы в виде

$$\rho = H_+\rho_+ + H_-\rho_-, \ \rho^* = H_+\rho_+^* + H_-\rho_-^*, \tag{1.9}$$

где $\rho_\pm$ – массовые плотности компонентов $B_\pm$ соответственно, определенные относительно отсчетной конфигурации; $\rho_\pm^*$ – парциальные массовые плотности диффундирующего компонента B_* в областях $V_\pm$,

$$H_\pm(\mathbf{X}, t) = \begin{cases} 1, X \in V_\pm \\ 0, X \notin V_\pm \end{cases}$$

– характеристические функции областей $V_\pm$.

Массовые плотности $\rho_\pm, \rho_\pm^*$, определенные как массы, приходящиеся на единицу объема отсчетной конфигурации B_-, связаны с плотностями $\rho_\pm^t, \rho_\pm^{*t}$, в актуальной конфигурации соотношениями

$$\rho_- dV_- = \rho_-^t dv_-^t, \ \rho_+ dV_+ = \rho_+^t dv_+^t, \ \rho_\pm^* = \rho_\pm^{*t} dv_\pm^t, \tag{1.10}$$

где $dV_\pm$, $dv_\pm^t$ – соответствующие элементарные объемы отсчетной и актуальной конфигураций:

$$dv_\pm^t = J_\pm dV_\pm, \ J_\pm = \det \mathbf{F}_\pm. \tag{1.11}$$

Отметим, что здесь плотность ρ_+ материала B_+ пересчитана на единицу объема отсчетной конфигурации материала B_- и связана с массовой плотностью ρ_+^{g} недеформированного материала B_+ формулой

$$\rho_+ dV_+ = \rho_+^g dV_+^g, \tag{1.12}$$

где $dV_+^g = g dV_+$, $g = \det \mathbf{G}$, то есть $\rho_+ = g\rho_+^g$.

Диффузионный поток в актуальной конфигурации определяется относительной скоростью диффундирующих частиц:

$$\mathbf{j}_\pm^t = \rho_\pm^{*t}\left(\mathbf{v}_\pm^* - \mathbf{v}_\pm\right), \tag{1.13}$$

где $\mathbf{v}_\pm^*$ – скорость диффундирующих частиц.

Аналогично скорости фронта, в отсчетной конфигурации вводятся Лагранжевы скорости диффундирующих частиц в областях V_+ и V_-, равные:

$$\mathbf{V}_\pm^* = \mathbf{F}_\pm^{-1}\cdot\left(\mathbf{v}_\pm^* - \mathbf{v}_\pm\right), \tag{1.14}$$

которым соответствуют диффузионные потоки

$$\mathbf{j}_\pm = \rho_\pm^* \mathbf{V}_\pm^*, \tag{1.15}$$

и представления

$$\mathbf{V}^* = H_+\mathbf{V}_+^* + H_-\mathbf{V}_-^*,\ \mathbf{j} = H_+\mathbf{j}_+ + H_-\mathbf{j}_-. \tag{1.16}$$

Заметим, что формулы (1.13) и (1.15) согласуются с формулой

$$\rho^*\mathbf{V}^*\cdot\mathbf{N}\mathrm{d}\Omega = \rho^{*t}\left(\mathbf{v}^* - \mathbf{v}\right)\cdot\mathbf{n}\mathrm{d}\omega, \tag{1.17}$$

где $\mathbf{N}\mathrm{d}\Omega$ и $\mathbf{n}\mathrm{d}\omega$ – ориентированные площадки в отсчетной и актуальной конфигурациях, связанные формулой Нансона:

$$\mathbf{n}\mathrm{d}\omega = J_\pm \mathbf{F}_\pm^{-T}\cdot\mathbf{N}\mathrm{d}\Omega. \tag{1.18}$$

2. Баланс массы

Баланс массы для области $V = V_+ \cup V_-$, записанный относительно отсчетной конфигурации материала B_-, с учетом (1.14) – (1.15) принимает вид

$$\frac{D}{Dt}\int_V\left(\rho+\rho^*\right)dV = -\int_{\partial V}\rho^*\mathbf{V}^*\cdot\mathbf{N}\mathrm{d}\Omega, \tag{2.1}$$

где плотности ρ, ρ^* определены формулами (1.9).

Нетрудно убедиться в том, что

$$\nabla H_+ = \boldsymbol{\delta}_+, \dot{H}_+ = W\boldsymbol{\delta}_\Gamma,\ \nabla H_- = \boldsymbol{\delta}_-, \dot{H}_- = -W\boldsymbol{\delta}_\Gamma, \tag{2.2}$$

где $\boldsymbol{\delta}_{\pm,\Gamma}$ – векторные δ-функции, действующие на финитные функции по правилу

$$\left(\boldsymbol{\delta}_\pm,\psi\right) = \int_{\partial V_\pm}\mathbf{N}_\pm\psi\mathrm{d}\Omega, \left(\boldsymbol{\delta}_\Gamma,\psi\right) = \int_\Gamma \mathbf{N}\psi\mathrm{d}\Gamma;$$

где $\partial V_\pm$ – границы областей $V_\pm$, $\mathbf{N}_\pm$ – внешние нормали к областям, Γ – фронт реакции, разделяющий области V_+ и V_-, $\mathbf{N}$ – нормаль, внешняя к области V_+.

Из (1.9) и (2.2) следует, что для правой и левой части баланса (2.1) справедливы представления соответственно

$$\frac{D}{Dt}\int_V\left(\rho+\rho^*\right)dV = \int_V\left(H_+\left(\rho_+ + \rho_+^*\right) + H_-\left(\rho_- + \rho_-^*\right)\right)\times \\ \times dV + \int_\Gamma\left[\!\left[\rho+\rho^*\right]\!\right]W\mathrm{d}\Gamma, \tag{2.3}$$

$$\int_{\partial V}\rho^*\mathbf{V}^*\cdot\mathbf{N}\mathrm{d}\Omega = \\ = \int_V\left(H_+\nabla\cdot\left(\rho_+^*\mathbf{V}_+^*\right) + H_-\nabla\cdot\left(\rho_-^*\mathbf{V}_-^*\right)\right)dV - \int_\Gamma\left[\!\left[\rho^*\mathbf{V}^*\right]\!\right]\cdot\mathbf{N}\mathrm{d}\Gamma. \tag{2.4}$$

В результате получаем локальные балансы массы:

$$\dot{\rho}_\pm = 0\left(\mathbf{X}\in V_\pm\right), \tag{2.5}$$

$$\dot{\rho}_\pm^* + \nabla\cdot\left(\rho_\pm^*\mathbf{V}_\pm^*\right) = 0\left(\mathbf{X}\in V_\pm\right), \tag{2.6}$$

$$\left[\!\left[\rho+\rho^*\right]\!\right]W - \left[\!\left[\rho^*\mathbf{V}^*\right]\!\right]\cdot\mathbf{N} = 0\left(\mathbf{X}\in\Gamma\right). \tag{2.7}$$

Балансы массы для твердых компонентов реакции имеют вид

$$\frac{D}{Dt}\int_V H_+\rho_+ dV = \int_\Gamma\hat{\rho}_+\mathrm{d}\Omega, \frac{D}{Dt}\int_V H_-\rho_- dV = \int_\Gamma\hat{\rho}_-\mathrm{d}\Omega, \tag{2.8}$$

где $\hat{\rho}_+ > 0$ и $\hat{\rho}_- < 0$ – поверхностные плотности производства материала B_+ и потребления материала B_- на фронте реакции.

Из (2.8) с учетом (2.2) и (2.5) следует, что

$$\hat{\rho}_+ = \rho_+ W,\ \hat{\rho}_- = -\rho_- W. \tag{2.9}$$

Поскольку

$$\hat{\rho}_+ + \hat{\rho}_- + \hat{\rho}_* = 0, \tag{2.10}$$

где $\hat{\rho}_* < 0$ – поверхностная плотность потребления диффундирующего компонента B_*, из (2.9) следует, что

$$\left[\!\left[\rho\right]\!\right]W = -\hat{\rho}_* \tag{2.11}$$

Тогда из (2.7) следует, что баланс массы диффундирующего компонента на фронте реакции принимает вид:

$$\left[\!\left[\rho^*\right]\!\right]W - \left[\!\left[\rho^*\mathbf{V}^*\right]\!\right]\cdot\mathbf{N} = \hat{\rho}_*. \tag{2.12}$$

В силу закона определенных соотношений [33] скорость реакции $\omega\left[\mathbf{N}\right]$ на площадке с нормалью $\mathbf{N}$ связана с поверхностными плотностями потребления и производства формулами

$$\omega\left[\mathbf{N}\right] = -\frac{\hat{\rho}_*}{n_* M_*} = -\frac{\hat{\rho}_-}{n_- M_-} = \frac{\hat{\rho}_+}{n_+ M_+}. \tag{2.13}$$

Из (2.13) и (2.9) следует, что

$$\hat{\rho}_* = -\xi n_* M_* W, \omega\left[\mathbf{N}\right] = \xi W, \tag{2.14}$$

где

$$\xi = \frac{\rho_+}{n_+ M_+} = \frac{\rho_-}{n_- M_-}. \qquad (2.15)$$

Тогда из (2.11) и (2.14) следует, что

$$[\![\rho]\!] = \xi n_* M_*, \qquad (2.16)$$

а баланс массы (2.12) на фронте реакции принимает вид

$$\left[\!\left[\rho^* \left(W - \mathbf{V}^* \cdot \mathbf{N}\right)\right]\!\right] + \xi n_* M_* W = 0. \qquad (2.17)$$

Условие (2.17) является граничным условием для уравнений диффузии (2.6) в областях V_+ и V_-. Для решения этих уравнений помимо граничных условий на внешних поверхностях $\partial V_+ \setminus \Gamma$ и $\partial V_- \setminus \Gamma$ и условия (2.17) требуется еще одно условие на фронте реакции. Выбор условия характеризует модель фронта реакции. Например, может быть введена проницаемость фронта условием $c_- = \alpha c_+$, где $c_\pm$ – молярные концентрации диффундирующего компонента по обе стороны границы, α – коэффициент проницаемости.

В [41] было предложено прямо учесть, что в реакции участвует диффундирующий компонент B_*, расположенный по обе стороны фронта реакции – как доставленный к фронту диффузией через область V_+, так и накопленный в области V_- и потребляемый распространяющимся фронтом реакции. Был введен параметр β, характеризующий относительный вклад в реакцию частиц B_* по разные стороны фронта реакции, и условие (2.17) было разбито на два условия, осуществление которых достаточным для его выполнения:

$$\rho_+^* \left(W - \mathbf{V}_+^* \cdot \mathbf{N}\right) + (1-\beta)\xi n_* M_* W = 0, \qquad (2.18)$$

$$-\rho_-^* \left(W - \mathbf{V}_-^* \cdot \mathbf{N}\right) + \beta \xi n_* M_* W = 0.$$

Если $\beta = 0$, то, согласно первому из уравнений (2.18), в реакции участвует только компонент B_*, подводимый к фронту диффузией через превращенный материал. Это случается, если диффузия происходит только в превращенном материале, и впереди фронта нет диффундирующих частиц, то есть, когда $\rho_-^* = 0$, как, например, при литизации кремния на первых циклах заряда литий-ионной батареи [24]. Именно такой случай диффузии рассматривался при выводе формулы тензора сродства в [34–36].

Если бы при $\beta = 0$ диффузия все-таки проходила и в непревращенном материале, то это означало бы, что фронт реакции не может извлечь из исходного материала продиффундировавшие ранее частицы B_*, и они не участвуют в реакции.

Случай $\beta = 1$ означал бы участие в реакции только частиц B_*, продиффундировавших ранее в область V_-, без учета подачи диффундирующего компонента через превращенный материал.

Если в реакции участвуют диффундирующие частицы, находящиеся в превращенном и непревращенном материалах позади и впереди фронта реакции, то скорость фронта и скорости диффундирующих частиц удовлетворяют неравенству

$$\mathbf{V}_+^* \cdot \mathbf{N} > W > \mathbf{V}_-^* \cdot \mathbf{N}.$$

Тогда из (2.12) следует, что

$$0 < \beta < 1.$$

Более того, так как, согласно второму из уравнений (2.18),

$$\mathbf{V}_-^* \cdot \mathbf{N} = \left(1 - \frac{\beta}{\beta^*}\right) W, \beta^* = \frac{\rho_-^*}{\xi n_* M_*} = \frac{\rho_-^*}{[\![\rho]\!]},$$

то при $\mathbf{V}_-^* \cdot \mathbf{N} > 0$ имеем

$$0 < \beta < \beta^*.$$

Выполнение неравенства $\beta^* < \beta < 1$ означало бы, что $\mathbf{V}_-^* \cdot \mathbf{N} < 0$, то есть переориентацию диффузионного потока навстречу фронту вследствие интенсивного поглощения реакцией набегающих на фронт частиц. Заметим, что исследование возможности разных режимов диффузионно-химической кинетики требует полного решения уравнений нестационарной диффузии (2.6), дополненных кинетическим уравнением для скорости химической реакции.

Таким образом, параметр β характеризует извлекаемость фронтом химической реакции диффундирующего компонента из материала B_- и конкуренцию диффундирующего компонента позади и впереди фронта за степень участия в реакции, определяя, какой материал – превращенный или исходный – «легче» отдает диффундирующие сквозь него частицы фронту реакции.

Подчеркнем, что невозможность диффузии в непревращенном материале (впереди фронта реакции) приводит к нереализуемости объемной реакции, когда на мезоуровне в характерных объемах распространяются фронты реакции, а характерный объем является смесью превращенного и непревращенного материалов.

3. Баланс импульса

Баланс импульса, записанный относительно отсчетной конфигурации для области $V = V_+ \cup V_-$, имеет вид:

$$\frac{D}{Dt}\int_V \left(\rho \mathbf{v} + \rho^* \mathbf{v}^*\right) dV = \int_{\partial V} \left(\mathbf{S} + \mathbf{S}^*\right) \cdot \mathbf{N} d\Omega - \\ - \int_{\partial V} \rho^* \mathbf{v}^* \mathbf{V}^* \cdot \mathbf{N} d\Omega + \int_V \left(\rho \mathbf{b} + \rho^* \mathbf{b}^*\right) dV, \qquad (3.1)$$

где $\mathbf{S},$ и $\mathbf{S}^*$ – тензоры напряжений Пиолы – Кирхгофа для твердого и диффундирующего компонентов, связанные с соответствующими тензорами напряжений Коши $\boldsymbol{\sigma}_\pm$ и $\boldsymbol{\sigma}^*_\pm = -p^*_\pm \mathbf{E}$ соотношениями:

$$\mathbf{S}_\pm = J_\pm \boldsymbol{\sigma}_\pm \cdot \mathbf{F}_\pm^{-T},\ \mathbf{S}^*_\pm = -J_\pm p^*_\pm \mathbf{F}_\pm^{-T}, \tag{3.2}$$

$\mathbf{b} = H_+\mathbf{b}_+ + H_-\mathbf{b}_-$ и $\mathbf{b}^* = H_+\mathbf{b}^*_+ + H_-\mathbf{b}^*_-$ – массовые плотности объемных сил, действующих на компоненты реакции. Второе слагаемое в правой части (3.1) означает приток импульса за счет диффузии.

Аналогично балансу массы, из (3.1) следуют локальные уравнения в областях V_+ и V_- и условие на скачке:

$$\begin{gathered}\frac{D}{Dt}\left(\rho\mathbf{v}+\rho^*\mathbf{v}^*\right)_\pm = \\ = \nabla\cdot\left(\mathbf{S}^T+\left(\mathbf{S}^*\right)^T-\rho^*\mathbf{V}^*\mathbf{v}^*\right)_\pm+\left(\rho\mathbf{b}+\rho^*\mathbf{b}^*\right)_\pm\left(\mathbf{X}\in V_\pm\right),\end{gathered} \tag{3.3}$$

$$\left[\!\left[\rho\mathbf{v}+\rho^*\mathbf{v}^*\right]\!\right]W+\left[\!\left[\mathbf{S}+\mathbf{S}^*-\rho^*\mathbf{v}^*\mathbf{V}^*\right]\!\right]\cdot\mathbf{N}=0\left(\mathbf{X}\in\Gamma\right). \tag{3.4}$$

Заметив, что

$$\left[\!\left[\rho^*\mathbf{v}^*\right]\!\right]W-\left[\!\left[\rho^*\mathbf{v}^*\mathbf{V}^*\right]\!\right]\cdot\mathbf{N}=\left[\!\left[\rho^*\mathbf{v}^*\left(W-\mathbf{V}^*\cdot\mathbf{N}\right)\right]\!\right],$$

перепишем баланс импульса на скачке (3.4) в виде, который будет использоваться при дальнейших преобразованиях:

$$\left[\!\left[\mathbf{S}\right]\!\right]\cdot\mathbf{N}=-\left[\!\left[\rho\mathbf{v}\right]\!\right]W+\mathbf{Q}_*, \tag{3.5}$$

где

$$\mathbf{Q}_*=-\left[\!\left[\mathbf{S}^*\right]\!\right]\cdot\mathbf{N}-\left[\!\left[\rho^*\mathbf{v}^*\left(W-\mathbf{V}^*\cdot\mathbf{N}\right)\right]\!\right]. \tag{3.6}$$

4. Баланс энергии

Баланс энергии для области $V=V_+\cup V_-$ имеет вид:

$$\begin{gathered}\frac{D}{Dt}\int_V\left(\rho\left(u+\frac{v^2}{2}\right)+\rho^*\left(u^*+\frac{\left(v^*\right)^2}{2}\right)\right)dV = \\ =\int_{\partial V}\left(\mathbf{v}\cdot\mathbf{S}+\mathbf{v}^*\cdot\mathbf{S}^*-\mathbf{h}\right)\cdot\mathbf{N}\mathrm{d}\Omega- \\ -\int_{\partial V}\rho^*\left(u^*+\frac{\left(v^*\right)^2}{2}\right)\mathbf{V}^*\cdot\mathbf{N}\mathrm{d}\Omega+ \\ +\int_V\left(\rho\left(\mathbf{v}\cdot\mathbf{b}+r\right)+\rho^*\left(\mathbf{v}^*\cdot\mathbf{b}^*+r^*\right)\right)dV,\end{gathered} \tag{4.1}$$

где u,u^* – массовые плотности внутренних энергий твердого и диффундирующего компонентов, $v=|\mathbf{v}|$, $v^*=|\mathbf{v}^*|$, $\mathbf{h}$ – вектор теплового потока; r и r^* – массовые плотности объемного подвода энергии к твердому и диффундирующему компонентам. Второе слагаемое в правой части баланса (4.1) равно притоку энергии в объем за счет диффузии.

Из (4.1) следуют локальные уравнения в областях V_+ и V_-:

$$\begin{gathered}\frac{D}{Dt}\left(\rho\left(u+\frac{v^2}{2}\right)+\rho^*\left(u^*+\frac{\left(v^*\right)^2}{2}\right)\right)_\pm = \\ =\nabla\cdot\left(\mathbf{S}^T\cdot\mathbf{v}+\left(\mathbf{S}^*\right)^T\cdot\mathbf{v}^*-\mathbf{h}-\rho^*\left(u^*+\frac{\left(v^*\right)^2}{2}\right)\mathbf{V}^*\right)_\pm+ \\ +\left(\rho\left(\mathbf{v}\cdot\mathbf{b}+r\right)+\rho^*\left(\mathbf{v}^*\cdot\mathbf{b}^*+r^*\right)\right)_\pm\left(\mathbf{X}\in V_\pm\right)\end{gathered} \tag{4.2}$$

и условие на скачке

$$\begin{gathered}\left[\!\left[\rho\left(u+\frac{v^2}{2}\right)+\rho^*\left(u^*+\frac{\left(v^*\right)^2}{2}\right)\right]\!\right]W+ \\ +\left[\!\left[\mathbf{v}\cdot\mathbf{S}+\mathbf{v}^*\cdot\mathbf{S}^*-\mathbf{h}-\rho^*\left(u^*+\frac{\left(v^*\right)^2}{2}\right)\mathbf{V}^*\right]\!\right]\cdot\mathbf{N}=0\left(\mathbf{X}\in\Gamma\right).\end{gathered} \tag{4.3}$$

Условие (4.3) будет далее использовано для исключения скачка вектора теплового потока из выражения для производства энтропии.

5. Энтропийное неравенство и тензор химического сродства

Второй закон термодинамики, записанный для области $V=V_+\cup V_-$, имеет вид:

$$\begin{gathered}\frac{D}{Dt}\int_V\left(\rho s+\rho^*s^*\right)dV\geq- \\ -\int_{\partial V}\left(\frac{\mathbf{h}}{T}+\rho^*s^*\mathbf{V}^*\right)\cdot\mathbf{N}\mathrm{d}\Omega+\int_V\frac{1}{T}\left(\rho r+\rho^*r^*\right)dV,\end{gathered} \tag{5.1}$$

где s и s^* – массовые плотности энтропии твердого и диффундирующего компонентов, T – температура.

Из (5.1) следуют локальные энтропийные неравенства (неравенства Клаузиуса – Дюгема) в областях V_+ и V_-:

$$\begin{gathered}\frac{D}{Dt}\left(\rho s+\rho^*s^*\right)_\pm+\nabla\cdot\left(\frac{\mathbf{h}}{T}+\rho^*s^*\mathbf{V}^*\right)_\pm- \\ -\left(\frac{1}{T}\left(\rho r+\rho^*r^*\right)\right)_\pm\geq 0\left(\mathbf{X}\in V_\pm\right)\end{gathered} \tag{5.2}$$

и на распространяющемся фронте реакции

$$\left[\!\left[\rho s+\rho^*s^*\right]\!\right]W-\left[\!\left[\frac{\mathbf{h}}{T}+\rho^*s^*\mathbf{V}^*\right]\!\right]\cdot\mathbf{N}\geq 0. \tag{5.3}$$

Предположим, что температура на фронте реакции непрерывна. Тогда неравенство (5.3) примет вид:

$$T\left[\!\left[\rho s+\rho^*s^*\right]\!\right]W-\left[\!\left[\mathbf{h}\right]\!\right]\cdot\mathbf{N}-T\left[\!\left[\rho^*s^*\mathbf{V}^*\right]\!\right]\cdot\mathbf{N}\geq 0. \tag{5.4}$$

Исключив из (5.4) скачок вектора теплового потока **h** с помощью баланса энергии (4.3), получим диссипативное неравенство на фронте реакции в виде:

$$-\mathrm{Diss}=\left[\!\!\left[\rho\left(f+\frac{v^2}{2}\right)+\rho^*\left(f^*+\frac{\left(v^*\right)^2}{2}\right)\right]\!\!\right]W+ \\ +\mathbf{v}\cdot\mathbf{S}+\mathbf{v}^*\cdot\mathbf{S}^*\cdot\mathbf{N}-\left[\!\!\left[\rho^*\left(f^*+\frac{\left(v^*\right)^2}{2}\right)\mathbf{V}^*\right]\!\!\right]\cdot\mathbf{N}\le 0, \tag{5.5}$$

где $f=u-Ts, f^*=u^*-Ts^*$ – массовые плотности свободной энергии Гельмгольца твердой и диффундирующей компонент соответственно.

Далее при преобразовании диссипативного неравенства (5.5) используем формулу для скачка произведения:

$$[\![\psi\eta]\!]=[\![\psi]\!]\{\eta\}+\{\psi\}[\![\eta]\!]. \tag{5.6}$$

Вначале преобразуем сумму

$$\left[\!\!\left[\rho\frac{v^2}{2}\right]\!\!\right]W+[\![\mathbf{v}\cdot\mathbf{S}]\!]\cdot\mathbf{N}. \tag{5.7}$$

Из (5.6), кинематического условия (1.8) и затем баланса импульса (3.5) следует, что

$$\begin{aligned}[\![\mathbf{v}\cdot\mathbf{S}]\!]\cdot\mathbf{N}&=\left(\{\mathbf{v}\}\cdot[\![\mathbf{S}]\!]+[\![\mathbf{v}]\!]\cdot\{\mathbf{S}\}\right)\cdot\mathbf{N}= \\ &=\{\mathbf{v}\}\cdot[\![\mathbf{S}]\!]\cdot\mathbf{N}-\mathbf{N}\cdot[\![\mathbf{F}^T]\!]\cdot\{\mathbf{S}\}\cdot\mathbf{N}W= \\ &=-\mathbf{N}\cdot[\![\mathbf{F}^T\cdot\mathbf{S}]\!]\cdot\mathbf{N}W+\left(\mathbf{N}\cdot\left\{\mathbf{F}^T\right\}W+\{\mathbf{v}\}\right)\cdot[\![\mathbf{S}]\!]\cdot\mathbf{N}= \\ &=-\mathbf{N}\cdot[\![\mathbf{F}^T\cdot\mathbf{S}]\!]\cdot\mathbf{N}W-\left(\mathbf{N}\cdot\left\{\mathbf{F}^T\right\}W+\{\mathbf{v}\}\right)\cdot[\![\rho\mathbf{v}]\!]W+ \\ &\quad+\left(\mathbf{N}\cdot\left\{\mathbf{F}^T\right\}W+\{\mathbf{v}\}\right)\cdot\mathbf{Q}_*,\end{aligned} \tag{5.8}$$

где связанный с диффундирующим компонентом вектор $\mathbf{Q}_*$ определен формулой (3.6).

Используя равенства

$$[\![\rho\mathbf{v}]\!]=[\![\rho]\!]\{\mathbf{v}\}+\{\rho\}[\![\mathbf{v}]\!],\ \{\mathbf{v}\}\cdot[\![\rho\mathbf{v}]\!]=[\![\rho]\!]\{\mathbf{v}\}^2+\{\rho\}\{\mathbf{v}\}\cdot[\![\mathbf{v}]\!]$$

и учитывая, что

$$\{\mathbf{v}\}\cdot\mathbf{v}=\frac{[\![v^2]\!]}{2},$$

получим, что

$$\{\mathbf{v}\}\cdot[\![\rho\mathbf{v}]\!]=[\![\rho]\!]\{\mathbf{v}\}^2+\frac{1}{2}\{\rho\}[\![v^2]\!]. \tag{5.9}$$

Подставив (5.9) в (5.8) и учитывая, что

$$\left[\!\!\left[\rho\frac{v^2}{2}\right]\!\!\right]=\frac{1}{2}\{\rho\}[\![v^2]\!]+\frac{1}{2}[\![\rho]\!]\{v^2\},$$

а также кинематическую формулу (1.4) и формулу

$$\left\{\mathbf{F}^T\right\}\cdot[\![\mathbf{F}]\!]=\frac{1}{2}[\![\mathbf{C}]\!],$$

где $\mathbf{C}=\frac{1}{2}\mathbf{F}^T\cdot\mathbf{F}$ – правая мера деформаций Коши – Грина, получим, что сумма (5.7) приводится к виду (см. также [36; 46]):

$$\left[\!\!\left[\rho\frac{v^2}{2}\right]\!\!\right]W+[\![\mathbf{v}\cdot\mathbf{S}]\!]\cdot\mathbf{N}=-\mathbf{N}\cdot\left([\![\mathbf{F}^T\cdot\mathbf{S}]\!]-\frac{1}{2}\{\rho\}\cdot[\![\mathbf{C}]\!]W^2\right)\cdot\mathbf{N}W+ \\ +[\![\rho]\!]\left(\frac{\{v^2\}}{2}-\{\mathbf{v}\}\cdot\mathbf{v}_\Gamma^t\right)W+\mathbf{v}_\Gamma^t\cdot\mathbf{Q}_*. \tag{5.10}$$

С учетом (5.10) выражение (5.5) принимает вид:

$$\begin{aligned}-\mathrm{Diss}&=\mathbf{N}\cdot\left[\!\!\left[\rho f-\mathbf{F}^T\cdot\mathbf{S}+\frac{1}{2}\{\rho\}\cdot\mathbf{C}\ W^2\right]\!\!\right]\cdot\mathbf{N}W+ \\ &+[\![\rho]\!]\left(\frac{\{v^2\}}{2}-\{\mathbf{v}\}\cdot\mathbf{v}_\Gamma^t\right)W+\left[\!\!\left[\rho^*\left(f^*+\frac{\left(v^*\right)^2}{2}\right)\right]\!\!\right]\left(W-\mathbf{V}^*\cdot\mathbf{N}\right)+ \\ &+[\![\mathbf{v}^*\cdot\mathbf{S}^*]\!]\cdot\mathbf{N}-\mathbf{v}_\Gamma^t\cdot\left(\left[\!\!\left[\rho^*\mathbf{v}^*\left(W-\mathbf{V}^*\cdot\mathbf{N}\right)\right]\!\!\right]+[\![\mathbf{S}^*]\!]\cdot\mathbf{N}\right).\end{aligned} \tag{5.11}$$

Из формул (3.2), (1.3) и (1.14) следует, что

$$\begin{aligned}&[\![\mathbf{v}^*\cdot\mathbf{S}^*]\!]\cdot\mathbf{N}-\mathbf{v}_\Gamma^t\cdot[\![\mathbf{S}^*]\!]\cdot\mathbf{N}=\left[\!\!\left[\left(\mathbf{v}^*-\mathbf{v}_\Gamma^t\right)\cdot\mathbf{S}^*\cdot\mathbf{N}\right]\!\!\right]= \\ &=-\left[\!\!\left[\left(\mathbf{v}^*-\mathbf{v}_\Gamma^t\right)\cdot p^*J\mathbf{F}^{-T}\cdot\mathbf{N}\right]\!\!\right]=-\left[\!\!\left[\frac{\rho^*}{\rho^{*t}}p^*\left(\mathbf{V}^*-\mathbf{v}_\Gamma\right)\cdot\mathbf{N}\right]\!\!\right]= \\ &=\left[\!\!\left[\frac{\rho^*}{\rho^{*t}}p^*\left(W-\mathbf{V}^*\cdot\mathbf{N}\right)\right]\!\!\right].\end{aligned} \tag{5.12}$$

Таким образом, слагаемые, связанные с диффундирующим компонентом, приводятся к одному скачку:

$$\begin{aligned}&\left[\!\!\left[\rho^*\left(f^*+\frac{\left(v^*\right)^2}{2}\right)\right]\!\!\right]W-\left[\!\!\left[\rho^*\left(f^*+\frac{\left(v^*\right)^2}{2}\right)\mathbf{V}^*\right]\!\!\right]\cdot\mathbf{N}+ \\ &+\left[\!\!\left[\frac{\rho^*}{\rho^{*t}}p^*\left(W-\mathbf{V}^*\cdot\mathbf{N}\right)\right]\!\!\right]-\mathbf{v}_\Gamma^t\cdot\left[\!\!\left[\rho^*\mathbf{v}^*\left(W-\mathbf{V}^*\cdot\mathbf{N}\right)\right]\!\!\right]= \\ &=\left[\!\!\left[\rho^*\left(f^*+\frac{p^*}{\rho^{*t}}+\frac{\left(v^*\right)^2}{2}-\mathbf{v}_\Gamma^t\cdot\mathbf{v}^*\right)\left(W-\mathbf{V}^*\cdot\mathbf{N}\right)\right]\!\!\right].\end{aligned} \tag{5.13}$$

Из (5.11)–(5.13) следует, что выражение для диссипации принимает вид:

$$\begin{aligned}-\mathrm{Diss}&=\mathbf{N}\cdot\left[\!\!\left[\rho f-\mathbf{F}^T\cdot\mathbf{S}+\frac{1}{2}\{\rho\}\cdot\mathbf{C}W^2\right]\!\!\right]\cdot\mathbf{N}W+ \\ &+[\![\rho]\!]\left(\frac{\{v^2\}}{2}-\mathbf{v}_\Gamma^t\cdot\{\mathbf{v}\}\right)W+ \\ &+\left[\!\!\left[\rho^*\left(f^*+\frac{p^*}{\rho^{*t}}+\frac{\left(v^*\right)^2}{2}-\mathbf{v}_\Gamma^t\cdot\mathbf{v}^*\right)\left(W-\mathbf{V}^*\cdot\mathbf{N}\right)\right]\!\!\right].\end{aligned} \tag{5.14}$$

Преобразуем с учетом (2.15) первый скачок в (5.14), связанный с твердыми компонентами реакции:

$$\begin{gathered}\left[\!\left[\rho f-\mathbf{F}^T\cdot\mathbf{S}+\frac{1}{2}\{\rho\}\mathbf{C}W^2\right]\!\right]=\\ =\rho_+\left(f_+-\frac{1}{\rho_+}\mathbf{F}_+^T\cdot\mathbf{S}_++\frac{\{\rho_+\}}{2\rho_+}\mathbf{C}_+W^2\right)-\\ -\rho_-\left(f_--\frac{1}{\rho_-}\mathbf{F}_-^T\cdot\mathbf{S}_-+\frac{\{\rho_-\}}{2\rho_-}\mathbf{C}_-W^2\right)=\\ \xi\left(n_+M_+\left(\mathbf{b}_++\frac{\{\rho_+\}}{2\rho_+}\mathbf{C}_+W^2\right)-n_-M_-\left(\mathbf{b}_-+\frac{\{\rho_-\}}{2\rho_-}\mathbf{C}_-W^2\right)\right),\end{gathered}\tag{5.15}$$

где

$$\mathbf{b}_\pm=f_\pm\mathbf{E}-\frac{1}{\rho_\pm}\mathbf{F}_\pm^T\cdot\mathbf{S}_\pm$$

– тензоры химических потенциалов твердых компонентов реакции, равные тензорам энергии-импульса Эшелби, деленным на плотности (см. также [36]). Также можно ввести динамические тензоры

$$\mathbf{b}_\pm^d=\mathbf{b}_\pm+\frac{\{\rho_\pm\}}{2\rho_\pm}\mathbf{C}_\pm W^2.\tag{5.16}$$

Скачок

$$\left[\!\left[\rho^*\left(f^*+\frac{p^*}{\rho^{*t}}+\frac{\left(v^*\right)^2}{2}-\mathbf{v}_\Gamma^t\cdot\mathbf{v}^*\right)\left(W-\mathbf{V}^*\cdot\mathbf{N}\right)\right]\!\right]$$

величин, связанных с диффундирующим компонентом, преобразуем, используя условия баланса массы на фронте реакции (2.18):

$$\begin{gathered}\rho_+^*\left(W-\mathbf{V}_+^*\cdot\mathbf{N}\right)\left(\mu_+^*+\frac{\left(v_+^*\right)^2}{2}-\mathbf{v}_\Gamma^t\cdot\mathbf{v}_+^*\right)-\\ -\rho_-^*\left(W-\mathbf{V}_-^*\cdot\mathbf{N}\right)\left(\mu_-^*+\frac{\left(v_-^*\right)^2}{2}-\mathbf{v}_\Gamma^t\cdot\mathbf{v}_-^*\right)=\\ -\left((1-\beta)\mu_+^*+\beta\mu_-^*\right)\xi M_*n_*W-\\ -\left((1-\beta)\left(\frac{\left(v_+^*\right)^2}{2}-\mathbf{v}_\Gamma^t\cdot\mathbf{v}_+^*\right)+\beta\left(\frac{\left(v_-^*\right)^2}{2}-\mathbf{v}_\Gamma^t\cdot\mathbf{v}_-^*\right)\right)\xi M_*n_*W,\end{gathered}\tag{5.17}$$

где

$$\mu_\pm^*=f_\pm^*+\frac{p_\pm^*}{\rho_\pm^{*t}}.$$

– величины химического потенциала диффундирующего компонента на разных сторонах фронта реакции. В результате выражение для диссипации принимает вид

$$\text{Diss}=\xi\mathbf{N}\cdot\mathbf{A}\cdot\mathbf{N}W=\mathbf{N}\cdot\mathbf{A}\cdot\mathbf{N}\omega\left[\mathbf{N}\right]\geq 0,\tag{5.18}$$

где тензор химического сродства

$$\begin{gathered}\mathbf{A}=n_-M_-\mathbf{b}_-^d-n_+M_+\mathbf{b}_+^d+n_*M_*\left((1-\beta)\mu_+^*+\beta\mu_-^*\right)\mathbf{E}+\\ +n_*M_*\left(\frac{1}{2}\left((1-\beta)\left(v_+^*\right)^2+\beta\left(v_-^*\right)^2-\left\{v^2\right\}\right)-\right.\\ \left.-\mathbf{v}_\Gamma^t\cdot\left((1-\beta)\mathbf{v}_+^*+\beta\mathbf{v}_-^*-\{\mathbf{v}\}\right)\right)\mathbf{E},\end{gathered}\tag{5.19}$$

$\mathbf{E}$ – единичный тензор. Нормальная компонента тензора химического сродства является множителем при скорости химической реакции в выражении диссипации.

В квазистатическом приближении

$$\begin{gathered}\mathbf{A}=n_-M_-\mathbf{b}_--n_+M_+\mathbf{b}_++n_*M_*\left((1-\beta)\mu_+^*+\beta\mu_-^*\right)\mathbf{E},\\ \text{Diss}=\xi\mathbf{N}\cdot\left(n_-M_-\mathbf{b}_--n_+M_+\mathbf{b}_+ +\right.\\ \left.+n_*M_*\left((1-\beta)\mu_+^*+\beta\mu_-^*\right)\mathbf{E}\right)\cdot\mathbf{N}W\geq 0.\end{gathered}\tag{5.20}$$

Видим, что выражение для диссипации (5.20) имеет вид, аналогичный выражению скалярного химического сродства в классической физической химии [33]

$$A=-\sum n_kM_k\mu_k$$

(где стехиометрические коэффициенты берутся со знаком «плюс», если k-й компонент производится в результате реакции, и со знаком «минус», если потребляется), если заменить в нем скалярные химические потенциалы на нормальные компоненты тензоров химического потенциала и учесть возможность разного участия в реакции диффузионного компонента по обе стороны фронта реакции.

Это также дает основание для формулировки кинетического уравнения в виде зависимости скорости реакции на ориентированной площадке фронта реакции и, следовательно, нормальной компоненты скорости фронта реакции от нормальной компоненты тензора сродства. Напряжения при этом влияют на скорость реакции и скорость фронта через сродство. Заметим также, что с точки зрения механики конфигурационных сил тензор сродства является конфигурационной силой, управляющей распространением фронта реакции (см. библиографические ссылки в [38]).

Если пренебречь влиянием деформаций или считать напряженное состояние гидростатическим, когда

$$\boldsymbol{\sigma}_\pm=-p_\pm\mathbf{E},\mathbf{S}_\pm=-J_\pm p_\pm\mathbf{F}_\pm^{-T},$$

то тензоры Эшелби будут шаровыми:

$$\mathbf{b}_\pm=\left(f_\pm+\frac{p_\pm}{\rho_\pm^t}\right)\mathbf{E}=\mu_\pm\mathbf{E},$$

где $\mu_\pm$ – массовые плотности скалярных химических потенциалов твердых компонентов реакции. Тензор сродства будет шаровым: $\mathbf{A}=A\mathbf{E}$.

Полагая в выражении для диссипации (5.20) $\beta=0$, приходим к полученному ранее выражению для диссипации в случае отсутствия диффузии в непревращенном материале [34–36]:

$$\begin{gathered}\text{Diss}=\xi\mathbf{N}\cdot\left(n_-M_-\mathbf{b}_-^d-n_+M_+\mathbf{b}_+^d+n_*M_*\mu_+^*\mathbf{E}\right)\cdot\mathbf{N}W+\\ +\xi n_*M_*\left(\frac{1}{2}\left(\left(v_+^*\right)^2-\left\{v^2\right\}\right)-\mathbf{v}_\Gamma^t\cdot\left(\mathbf{v}_+^*-\{\mathbf{v}\}\right)\right)W\geq 0,\end{gathered}$$

которому соответствует тензор химического сродства

$$\mathbf{A} = n_M_\mathbf{b}_^{d} - \mathrm{n}_{+}\mathrm{M}_{+}\mathbf{b}_{+}^{d} + n_{*}M_{*}\mu_{+}^{*}\mathbf{E} + \\ + n_{*}M_{*}\left(\frac{1}{2}\left(\left(v_{+}^{*}\right)^{2} - \left\{v^{2}\right\}\right) - \mathbf{v}_{\Gamma}^{t}\cdot\left(\mathbf{v}_{+}^{*} - \left\{\mathbf{v}\right\}\right)\right)\mathbf{E}. \quad (5.21)$$

Заключение

Как было показано ранее для случая упрощенной модели диффузии, в данной работе, учитывающей возможность диффузии во всем теле, показано, что в случае деформируемого твердого тела химическое сродство является тензором, нормальная компонента которого определяет скорость реакции на ориентированной площадке, проходящей через точку тела, аналогично тому, как тензор напряжений определяет усилие, действующее на площадке. В работе также учтен параметр, характеризующий степень участия в реакции диффундирующего компонента, находящегося по обе стороны фронта реакции. Выражение сродства выведено на основе фундаментальных законов – балансов массы, импульса, энергии и второго закона термодинамики в виде неравенства Клаузиуса – Дюгема без привлечения определяющих соотношений компонентов реакции. Непротиворечивость модели также подтверждается совпадением с классическими подходами в случае гидростатически напряженного тела. Выведенное выражение тензора сродства дает возможность сформулировать кинетическое уравнение для реакции, в котором напряженно-деформированное состояние влияет на реакцию через сродство. Кажется перспективным использование выведенного выражения тензора сродства при моделировании объемных химических реакций, которые на мезоуровне протекают на распространяющихся фронтах реакции.

Библиографический список

1. Stringer, J. Stress generation and relief in growing oxide films / J. Stringer // Corrosion Science. – 1970. – P. 513–543. DOI: 10.1016/S0010-938X(70)80036-1

2. Two-dimensional thermal oxidation of silicon-I. Experiments / D. Kao, J. McVitie, W. Nix, K. Saraswat // IEEE Trans. Electron Devices. – Vol. ED-34. – P. 1008–1017. DOI: 10.1109/T-ED.1987.23037

3. Two-dimensional thermal oxidation of silicon-II. Modeling stress effect in wet oxides / D. Kao, J. McVitie, W. Nix, K. Saraswat // IEEE Trans. Electron Devices. – Vol. ED-35. – P. 25–37. DOI: 10.1109/16.2412

4. Mihalyi, A. Stress effects in the oxidation of planar silicon substrates / A. Mihalyi, R.J. Jaccodine, T.J. Delph // Applied Physics Letters. – Vol. 74. – P. 1981–1983. doi: 10.1063/1.123720

5. Yen, J.Y. Enhancement of silicon oxidation rate due to tensile mechanical stress / J.Y. Yen, J.G. Hwu // Applied Physics Letter. – 2000. – Vol. 76. – P. 1834–1835. DOI: 10.1063/1.126181

6. Muhlstein, C. High-cycle fatigue and durability of polycrystalline silicon thin films in ambient air / C. Muhlstein, S. Brown, R. Ritchie // Sensors and Actuators. – 2001. – Vol. A94. – P. 177–188. DOI: 10.1557/PROC-657-EE5.8

7. Muhlstein, C. High-cycle fatigue of micron-scale polycrystalline silicon films: fracture mechanics analyses of the role of the silica/silicon interface / C. Muhlstein, R. Ritchie // Int. J. of Fract. – 2003. – Vol. 119/120. – P. 449–474. DOI: 10.1023/A:1024988031390

8. Muhlstein, C. A reaction-layer mechanism for the delayed failure of micron-scale polycrystalline silicon structural films subjected to high-cycle fatigue loading / C. Muhlstein, E. Stach, R. Ritchie // Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50. – P. 3579–3595. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00158-1

9. Böhme, T. Numerical modeling of diffusion induced phase transformations in mechanically stressed lead-free alloys / T. Böhme, W.H. Müller, K. Weinberg // Computational Materials Science. – 2009. – Vol. 45. – P. 837–844. DOI: 10.1016/j.commatsci.2008.08.015

10. Effect of Sn grain c-axis on Cu atomic motion in Cu reinforced composite solder joints under electromigration / Y. Wang, Y. Wang, L. Ma, L. Han, F. Guo // Journal of Electronic Materials. – 2020. – Vol. 49. – P. 2159–2163. DOI: 10.1007/s11664-019-07897-x

11. Experimental and theoretical studies of Cu-Sn intermetallic phase growth during high-temperature storage of eutectic SnAg interconnects / A. Morozov, A.B. Freidin, V.A. Kinkov, A.V. Semencha, W.H. Muller, T. Hauck // Journal of Electronic Materials. – 2020. – Vol. 49. – P. 7194–7210. DOI: 10.1007/s11664-020-08433-y

12. Gutman, E. Influence of internal uniform corrosion on stability loss of a thin-walled spherical shell subjected to external pressure / E. Gutman, R. Bergman, S. Levitsky // Corrosion Science. – 2016. – Vol. 111. – P. 212–215. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.04.018

13. Pronina, Y. An analytical solution for the mechanochemical growth of an elliptical hole in an elastic plane under a uniform remote load / Y. Pronina // European Journal of Mechanics – A/Solids. – 2017. – Vol. 61. – P. 357–363. DOI: 10.1016/j.euromechsol.2016.10.009

14. Pronina, Y. Mechanochemical growth of an elliptical hole under normal pressure / Y. Pronina, S.M. Khryashchev // Materials Physics and Mechanics. – 2017, – Vol. 31. – P. 52–55. DOI: 10.1016/j.euromechsol.2016.10.009

15. Sedova, O. The thermoelasticity problem for pressure vessels with protective coatings, operating under conditions of mechanochemical corrosion / O. Sedova, Y. Pronina // International Journal of Engineering Science. – 2022. – Vol. 170. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2021.103589

16. Evstafeva, I. On the mechanochemical dissolution of shells and its temperature dependence: Discussion of dfferent models / I. Evstafeva, Y. Pronina // International Journal of Engineering Science. – 2023. – Vol. 190. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2023.103889

17. Real-time stress measurements in lithium-ion battery negative-electrodes / V. Sethuraman, N. Van Winkle, D. Abraham, A. Bower, P. Guduru // Journal Power Sources. – 2012. – Vol. 206. – P. 334–342. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.036

18. 25th anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries / M.T. McDowell, S.W. Lee, W.D. Nix, Y. Cui // Advanced Materials. – 2013b. – Vol. 25. – P. 4966–4985. DOI: 10.1002/adma.201301795

19. Tian, J. Review on modeling for chemo-mechanical behavior at interfaces of all-solid-state lithium-ion batteries and beyond / J. Tian, Z. Chen, Y. Zhao // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7. – P. 6455–6462. DOI: 10.1021/acsomega.1c06793

20. Toward high-capacity battery anode materials: Chemistry and mechanics intertwined / M. McDowell, F.J.Q. Cortes,

A.C. Thenuwara, J.A. Lewis // Chemistry of Materials. – 2020. – Vol. 28. – P. 8755–8771. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c02981

21. Wu, H. Designing nanostructured si anodes for high energy lithium-ion batteries / H. Wu, Y. Cui // Nano Today. – 2012. – Vol. 7. – P. 414–429. DOI: 10.1016/j.nantod.2012.08.004

22. Liang, B. Silicon-based materials as high-capacity anodes for next generation lithium-ion batteries / B. Liang, Y. Liu, Y. Xu // Journal of Power Sources. – 2014. – Vol. 267. – P. 469–490. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.096

23. Studying the kinetics of crystalline silicon nanoparticle lithiation with in situ transmission electron microscopy / M. McDowell, I. Ryu, S. Lee, C. Wang, W. Nix, Y. Cui // Adv. Mater. – 2012. – Vol. 24. – P. 6034–6041. DOI: 10.1002/adma.201202744

24. In situ TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres / M. McDowell, S.W. Lee, J.T. Harris, B.A. Korgel, C.M. Wang, W.D. Nix, Y. Cui // Nano Letters. – 2013a. – Vol. 13. – P. 758–764. DOI: 10.1021/nl3044508

25. Knyazeva, A. Cross effects in solid media with diffusion / A. Knyazeva // Journal of Applied Mechanics and Technical Physics. –2003. – Vol. 44. – P. 373–384. DOI: 10.1023/A:1023485224031

26. Knyazeva, A. Application of irreversible thermodynamics to diffusion in solids with internal surfaces / A. Knyazeva // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. – 2020. – Vol. 45. – P. 401–418. DOI: 10.1515/jnet-2020-0021

27. Knyazeva, A. Reaction rates in a deformable solid in terms of the thermodynamics of irreversible processes / A. Knyazeva // Russian Physics Journal. – 2022. – Vol. 64. – P. 1907–1914. DOI: 10.1007/s11182-022-02540-5

28. Levitas, V. Anisotropic compositional expansion and chemical potential for amorphous lithiated silicon under stress tensor / V. Levitas, H. Attariani // Sci. Rep. – 2013. – Vol. 3. DOI: 10.1038/srep01615

29. Brassart, L. Reactive ow in solids / L. Brassart, Z. Suo // J. Mech. Phys. Solids. – 2013. – Vol. 61. – P. 61–77. DOI: 10.1016/j.jmps.2012.09.007

30. Zhang, X. A coupled theory for chemically active and deformable solids with mass diffusion and heat conduction / X. Zhang, Z. Zhong // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2017. – Vol. 107. – P. 49–75. DOI: 10.1016/j.jmps.2017.06.013

31. Anisotropic swelling and fracture of silicon nanowires during lithiation / X. Liu, H. Zheng, L. Zhong, S. Huang, K. Karki, L. Zhang, Y. Liu, A. Kushima, W. Liang, J. Wang [et al.] // Nano Lett. – 2011. – Vol. 11. – P. 3312–3318. DOI: 10.1021/nl201684d

32. Jia, Z. Stress-modulated driving force for lithiation reaction in hollow nano-anodes / Z. Jia, T. Li // Journal of Power Sources. – 2015. – Vol. 275. – P. 866–876. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.11.081

33. Prigogine, I. Chemical thermodynamics / I. Prigogine, R. Defay. – London: Longmans, 1988.

34. Freidin, A.B. Chemical affinity tensor and stress-assist chemical reactions front propagation in solids / A.B. Freidin // ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Vol. 9: Mechanics of Solids, Structures and Fluids, p. V009T10A102. – San Diego, California, USA. – 2013. DOI: 10.1115/IMECE2013-64957

35. Freidin, A.B. Stress-assist chemical reactions front propagation in deformable solids / A.B. Freidin, E.N. Vilchevskaya, I.K. Korolev // International Journal of Engineering Science. – 2014. – P. 57–75. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2014.03.008

36. Фрейдин, А.Б. О тензоре химического сродства при химических реакциях в деформируемых материалах / А.Б. Фрейдин // Механика твердого тела. – 2015. – Т. 3. – С. 35–68.

37. Freidin, A.B. Chemical affnity tensor in coupled problems of mechanochemistry / A.B. Freidin, E.N. Vilchevskaya // Encyclopedia of Continuum Mechanics. Berlin: Springer Berlin Heidelberg. – 2020. – P. 264–280.

38. Фрейдин, А.Б. О конфигурационных силах в механике фазовых и химических превращений / А.Б. Фрейдин // Прикладная математика и механика. – 2022. – Т. 86, № 4. – С. 571–583.

39. Poluektov, M. Modelling stress-affected chemical reactions in non-linear viscoelastic solids with application to lithiation reaction in spherical Si particles / M. Poluektov, A.B. Freidin, Ł. Figiel // International Journal of Engineering Science. – 2018. – Vol. 128. – P. 44–62. doi.org/10.1016/j.ijengsci.2018.03.007

40. Morozov, A. On stress-affected propagation and stability of chemical reaction fronts in solids / A. Morozov, A.B. Freidin, W.H. Müller // International Journal of Engineering Science. – 2023. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2023.103876

41. Freidin, A.B. On the initial boundary value problem for the propagating chemical reaction front in an elastic solid / A.B. Freidin, I.A. Rublev, I.K. Korolev // Acta Mechnica. – 2023. – Vol. 235. – P. 4289–4310. DOI: 10.1007/s00707-024-03945-8

42. Трусов, П.В. Многоуровневые модели моно- и поликристаллических материалов: теория алгоритмы, примеры применения / П.В. Трусов, А.И. Швейкин. – М.: Издательство сибирского отделения российской академии наук, 2019. – 605 с.

43. Poluektov, M. Localisation of stress-affected chemical reactions in solids described by coupled mechanics-diffusion-reaction models / M. Poluektov, A.B. Freidin // International Journal of Engineering Science. – 2024. – Vol. 196. DOI: 10.1016/j.ijengsci.2023.104006

44. Schneider, D. On the stress calculation within phase-field approaches: a model for finite deformations / D. Schneider // Computational Mechanics. – 2016. – Vol. 60. – P. 203–217. DOI: 10.1007/s00466-017-1401-8

45. Beckermann, C. Modeling Melt Convection in Phase-Field Simulations of Solidification / C. Beckermann // Joirnal of Computational Physics. – 1999. – Vol. 154. – P. 468–496. DOI: 10.1006/jcph.1999.6323

46. Wilmanski, K. Thermomechanics of continua / K. Wilmanski. – Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, 1998. – 273 p.

References

1. Stringer J. Stress generation and relief in growing oxide films // *Corrosion Science*, 1970, pp. 513-543. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(70)80036-1

2. Kao D., McVitie J., Nix W., Saraswat K. Two-dimensional thermal oxidation of silicon-I. Experiments // *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-34, pp. 1008-1017. https://doi.org/10.1109/T-ED.1987.23037

3. Kao D., McVitie J., Nix W., Saraswat K. Two-dimensional thermal oxidation of silicon-II. Modeling stress effect in wet oxides. // *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. ED-35, pp. 25-37. http://dx.doi.org/10.1109/16.2412

4. Mihalyi A., Jaccodine R.J., Delph T.J. Stress effects in the oxidation of planar silicon substrates // *Applied Physics Letters*, vol. 74, pp. 1981-1983. https://doi.org/10.1063/1.123720

5. Yen J.Y., Hwu J.G. Enhancement of silicon oxidation rate due to tensile mechanical stress // *Applied Physics Letter*, 2000, vol. 76, pp. 1834-1835. http://dx.doi.org/10.1063/1.126181

6. Muhlstein C., Brown S., Ritchie R. High-cycle fatigue and durability of polycrystalline silicon thin films in ambient air // *Sensors and Actuators*, 2001, vol. A94, pp. 177-188. http://dx.doi.org/10.1557/PROC-657-EE5.8

7. Muhlstein C., Ritchie R. High-cycle fatigue of micron-scale polycrystalline silicon films: fracture mechanics analyses of the role of the silica/silicon interface // I*nt. J. of Fract*, 2003, vol. 119/120, pp. 449-474. http://dx.doi.org/10.1023/A:1024988031390

8. Muhlstein C., Stach E., Ritchie R. A reaction-layer mechanism for the delayed failure of micron-scale polycrystalline silicon structural films subjected to high-cycle fatigue loading // *Acta Materialia*, 2002, vol. 50, pp. 3579-3595. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00158-1

9. Böhme T., Müller W.H., Weinberg K. Numerical modeling of diffusion induced phase transformations in mechanically stressed lead-free alloys // *Computational Materials Science*, 2009, vol. 45, pp. 837-844. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.08.015

10. Wang Y., Wang Y., Ma L., Han L., Guo F. Effect of Sn grain c-axis on Cu atomic motion in Cu reinforced composite solder joints under electromigration // *Journal of Electronic Materials*, 2020, vol. 49, pp. 2159-2163. http://dx.doi.org/10.1007/s11664-019-07897-x

11. Morozov A., Freidin A.B., Kinkov V.A., Semencha A.V., Muller W.H., Hauck T. Experimental and theoretical studies of Cu-Sn intermetallic phase growth during high-temperature storage of eutectic SnAg interconnects // *Journal of Electronic Materials*, 2020, vol. 49, pp. 7194-7210. http://dx.doi.org/10.1007/s11664-020-08433-y

12. Gutman E., Bergman R., Levitsky S. Influence of internal uniform corrosion on stability loss of a thin-walled spherical shell subjected to external pressure // *Corrosion Science*, 2016, vol. 111, pp. 212-215. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.018

13. Pronina Y. An analytical solution for the mechanochemical growth of an elliptical hole in an elastic plane under a uniform remote load // *European Journal of Mechanics – A/Solids*, 2017, vol. 61, pp. 357-363. https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2016.10.009

14. Pronina Y., Khryashchev S.M. Mechanochemical growth of an elliptical hole under normal pressure. // *Materials Physics and Mechanics*, 2017, vol. 31, pp. 52-55. https://doi.org/10.1016/j.euromechsol.2016.10.009

15. Sedova O., Pronina Y. The thermoelasticity problem for pressure vessels with protective coatings, operating under conditions of mechanochemical corrosion // *International Journal of Engineering Science*, 2022, vol. 170. https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2021.103589

16. Evstafeva I., Pronina Y. On the mechanochemical dissolution of shells and its temperature dependence: Discussion of dfferent models // *International Journal of Engineering Science*, 2023, vol. 190. https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2023.103889

17. Sethuraman V., Van Winkle N., Abraham D., Bower A., Guduru P. Real-time stress measurements in lithium-ion battery negative-electrodes // *Journal Power Sources*, 2012, vol. 206, pp. 334-342. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.036

18. McDowell M.T., Lee S.W., Nix W.D., Cui Y. 25th anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries // *Advanced Materials*, 2013b, vol. 25, pp. 4966-4985. https://doi.org/10.1002/adma.201301795

19. Tian J., Chen Z., Zhao Y. Review on modeling for chemo-mechanical behavior at interfaces of all-solid-state lithium-ion batteries and beyond // *ACS Omega*, 2022, vol. 7, pp. 6455-6462. http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.1c06793

20. McDowell M., Cortes F.J.Q., Thenuwara A.C., Lewis J.A. Toward high-capacity battery anode materials: Chemistry and mechanics intertwined // *Chemistry of Materials*, 2020, vol. 28, pp. 8755-8771. http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02981

21. Wu H., Cui Y. Designing nanostructured si anodes for high energy lithium-ion batteries // *Nano Today*, 2012, vol. 7, pp. 414-429. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.004

22. Liang B., Liu Y., Xu Y. Silicon-based materials as high-capacity anodes for next generation lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 267, pp. 469-490. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.096

23. McDowell M., Ryu I., Lee S., Wang C., Nix W., Cui Y. Studying the kinetics of crystalline silicon nanoparticle lithiation with in situ transmission electron microscopy // *Adv. Mater*, 2012, vol. 24, pp. 6034-6041. https://doi.org/10.1002/adma.201202744

24. McDowell M., Lee S.W., Harris J.T., Korgel B.A., Wang C.M., Nix W.D., Cui Y. In situ TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres // *Nano Letters*, 2013a, vol. 13, pp. 758-764. https://doi.org/10.1021/nl3044508

25. Knyazeva A. Cross effects in solid media with diffusion // *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 2003, vol. 44, pp. 373-384. https://doi.org/10.1023/A:1023485224031

26. Knyazeva A. Application of irreversible thermodynamics to diffusion in solids with internal surfaces. // *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 2020, vol. 45, pp. 401-418. http://dx.doi.org/10.1515/jnet-2020-0021

27. Knyazeva A. Reaction rates in a deformable solid in terms of the thermodynamics of irreversible processes // *Russian Physics Journal*, 2022, vol. 64, pp. 1907-1914. http://dx.doi.org/10.1007/s11182-022-02540-5

28. Levitas V., Attariani H. Anisotropic compositional expansion and chemical potential for amorphous lithiated silicon under stress tensor // *Sci. Rep*., 2013, vol. 3. https://doi.org/10.1038/srep01615

29. Brassart L., Suo Z. Reactive ow in solids // *J. Mech. Phys. Solids*, 2013, vol. 61, pp. 61-77. https://doi.org/10.1016/j.jmps.2012.09.007

30. Zhang X., Zhong Z. A coupled theory for chemically active and deformable solids with mass diffusion and heat conduction // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids,* 2017, vol. 107, pp. 49-75. https://doi.org/10.1016/j.jmps.2017.06.013

31. Liu X., Zheng H., Zhong L., Huang S., Karki K., Zhang L., Liu Y., Kushima A., Liang W., Wang J., et al. Anisotropic swelling and fracture of silicon nanowires during lithiation // *Nano Lett*, 2011, vol. 11, pp. 3312-3318. http://dx.doi.org/10.1021/nl201684d

32. Jia Z., Li T. Stress-modulated driving force for lithiation reaction in hollow nano-anodes // *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 275, pp. 866-876. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.081

33. Prigogine I., Defay R. Chemical thermodynamics. London: Longmans, 1988.

34. Freidin A.B. Chemical affinity tensor and stress-assist chemical reactions front propagation in solids // *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Volume 9: Mechanics of Solids, Structures and Fluids*, p. V009T10A102, San Diego, California, USA, 2013. http://dx.doi.org/10.1115/IMECE2013-64957

35. Freidin A.B., Vilchevskaya E.N., Korolev I.K. Stress-assist chemical reactions front propagation in deformable solids // *International Journal of Engineering Science*, 2014, pp. 57-75. https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2014.03.008

36. Freidin, A.B., 2015. On a chemical affinity tensor for chemical reactions in deformable solids // *Mechanics of Solids,* vol. 50, 2015, pp. 260-285. (Original Russian Text published in Izvestiya Akademii Nauk. Mekhanika Tverdogo Tela, 2015, no. 3, pp. 35–68.)

37. Freidin A.B., Vilchevskaya E.N. Chemical affnity tensor in coupled problems of mechanochemistry // *Encyclopedia of Con-*

tinuum Mechanics. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2020, pp. 264-280.

38. Freidin A.B. On configurational forces in the mechanics of phase and chemical transformations // Mechanics of Solids, 2022, vol. 57, no. 8, pp. 2020–2029 (Original Russian Text published in Prikladnaya Matematika i Mekhanika, 2022, vol. 86, no. 4, pp. 571–583).

39. Poluektov M., Freidin A.B., Figiel Ł. Modelling stress-affected chemical reactions in non-linear viscoelastic solids with application to lithiation reaction in spherical Si particles // *International Journal of Engineering Science*, 2018, vol. 128, pp. 44-62. https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2018.03.007

40. Morozov A., Freidin A.B., Müller W.H. On stress-affected propagation and stability of chemical reaction fronts in solids // *International Journal of Engineering Science*, 2023. https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2023.103876

41. Freidin A.B., Rublev I.A., Korolev I.K. On the initial boundary value problem for the propagating chemical reaction front in an elastic solid // *Acta Mechnica*, 2023, vol. 235, pp. 4289-4310. http://dx.doi.org/10.1007/s00707-024-03945-8

42. Trusov P.V., Shveikin A.I. Mnogourovnevye modeli mono- i polikristallicheskih materialov: teoriya, algoritmy, primery primeneniya [Multi-level models of mono- and polycrystalline materials: theory, algorithms, application examples]. Novosibirsk, Publishing House of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 2019, 605 p.

43. Poluektov M., Freidin A.B. Localisation of stress-affected chemical reactions in solids described by coupled mechanics-diffusion-reaction models // *International Journal of Engineering Science*, 2024, vol. 196. https://doi.org/10.1016/j.ijengsci.2023.104006

44. Schneider D. On the stress calculation within phase-field approaches: a model for finite deformations // *Computational Mechanics*, 2016, vol. 60, pp. 203-217. https://doi.org/10.1007/s00466-017-1401-8

45. Beckermann C. Modeling Melt Convection in Phase-Field Simulations of Solidification // *Journal of Computational Physics*, 1999, vol. 154, pp. 468-496. https://doi.org/10.1006/jcph.1999.6323

46. Wilmanski K. Thermomechanics of continua. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York. 1998. 273 p.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант № 25-11-00274).
Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
Вклад авторов равноценен.

Funding. The work was carried out with financial support from the Russian Science Foundation (Grant No. 25-11-00274).
Conflict of interest. The authors declare no conflict of interest.
The authors' contributions are equal.