

ЧЕБЫШЕВСКИЙ СБОРНИК

Том 18 Выпуск 3

УДК 539.3, 544

DOI 10.22405/2226-8383-2017-18-3-469-481

**О БЛОКИРУЮЩИХ ДЕФОРМАЦИЯХ
В МЕХАНОХИМИИ ФРОНТОВ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**А. Б. Фрейдин¹, Л. Л. Шарипова², Н. Ф. Морозов³ (г.
Санкт-Петербург)**Аннотация**

На основе концепции тензора химического сродства исследуется влияние напряжений и деформаций на скорость химической реакции. Рассматривается реакция между деформируемым твердым и диффундирующим газообразным компонентами. Реакция локализована на фронте и поглощает все подводимое диффузией вещество. Примерами таких реакций являются окисление или литизация кремния. Тензорность химического сродства связана с тем, что в деформируемом материале следует рассматривать реакции не в точках, а на ориентированных площадках. Кинетическое уравнение принимает вид зависимости скорости реакции на ориентированной площадке от нормальной компоненты тензора сродства. Напряженно-деформированное состояние влияет на скорость реакции и, следовательно, на скорость фронта реакции через сродство – постольку, поскольку напряжения и деформации влияют на сродство. Если нормальная компонента тензора сродства отрицательна, то реакция невозможна. Деформации и напряжения, при которых нормальная компонента тензора сродства не может быть положительной ни при каких концентрациях диффундирующего компонента и ни при каких ориентациях площадок, образуют запретные зоны в пространстве деформаций или напряжений. В статье развивается процедура построения запретных зон для случая малых деформаций. В результате использования соотношений для скачков деформаций и напряжений, нормальная компонента тензора сродства представляется в виде зависимости от деформаций или напряжений по одну из сторон фронта реакции, и нормали к границе. Затем показывается, что ее

¹Фрейдин Александр Борисович, заведующий отделом математических методов механики материалов и конструкций Института проблем машиноведения РАН, alexander.freidin@gmail.com

²Шарипова Лия Львовна, старший научный сотрудник Института проблем машиноведения РАН, sleah07@gmail.com

³Морозов Никита Федорович, академик Российской академии наук, заведующий кафедрой теории упругости в Санкт-Петербургском государственном университете, morozov@nm1016.spb.edu

границы определены максимумом и минимумом квадратичной формы, исследовавшейся ранее в связи с построением зон фазовых переходов. Положение и размеры запретных зон в пространстве деформаций зависят от вклада химических энергий компонентов реакции относительно энергии деформаций. Запретная зона уменьшается при уменьшении относительного вклада энергии деформаций. Помимо деформаций, соответствующих запретным зонам, рассматриваются деформации, при которых заблокированная реакция может вновь запуститься в результате неупругого деформирования или за счет диффузии.

Ключевые слова: Тензор химического сродства, механохимия, кинетика фронта химических реакций, блокирующие деформации, запретные зоны.

Библиография: 20 названий.

ON LOCKING STRAINS IN MECHANOCHEMISTRY OF CHEMICAL REACTIONS FRONTS

A. B. Freidin, L. L. Sharipova, N. F. Morozov (Saint Petersburg)

Abstract

The influence of stresses and strains on the chemical reaction rate is studied basing on the concept of the chemical affinity tensor. The reaction between a deformable solid and diffusive gaseous constituents is considered. The reaction is localized at the reaction front and consumes all the matter supplied by the diffusion. Silicon oxidation and lithiation are examples of such a reaction. Tensorial nature of the chemical reaction is manifestation of the fact that in the case of deformable material the reaction is to be considered not in a point but at an oriented area element. A kinetic equation takes the form of the dependence of the reaction rate at the oriented area element on the normal component of the chemical affinity tensor. Stress-strain state affects the reaction rate as it affects the chemical affinity tensor. If the normal component of the affinity tensor is negative then the reaction at the oriented area element is impossible. Strains and stresses at which the normal component of the affinity tensor cannot be positive at any orientation or concentration of the diffusive constituent form forbidden zones in strain or stress space. A procedure for forbidden zones construction is developed. The use of the jump relationships for stresses and strains allows to present the normal component of the chemical affinity tensor as a dependence on strains/stresses on one side of the reaction front and the normal to the front. Then it is shown that the boundaries of the zone are determined by maximum and minimum of a quadratic form that was earlier studied for phase transitions zones construction. The location and sizes of the zone depend on the input of the chemical energies of the constituents relatively to strain energies. Besides the deformations which correspond to

forbidden regions, blocking deformations are also considered which can be unblocked and started-up due to inelastic strains or diffusion.

Keywords: Chemical affinity tensor, mechanochemistry, chemical reaction front kinetics, blocking strains, forbidden regions.

Bibliography: 20 titles.

1. Введение

Влияние напряженно-деформированного состояния на скорость химических реакций во многом остается неясным, при том, что современные инженерные задачи приводят к необходимости тонкого учета влияния напряжений на кинетику фронтов химических реакций. Особенно остро эти вопросы встают в связи с миниатюризацией конструктивных элементов. В данной работе на основе подхода к постановке и решению связанных задач механохимии, основанного на концепции тензора химического сродства [1, 2, 3, 4, 5], исследуется запирающий эффект — блокирование распространения фронта реакции напряжениями, действующими на фронте. Отметим, что исследованиям химических реакций предшествовали исследования фазовых переходов (см., напр., [6, 7]), причем помимо моделей с явным введением фазовых границ рассматривались и другие подходы, например, модели фазового поля (см., напр., [8, 10]).

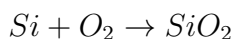
Напомним, что в классической физической химии химическим сродством реакции называется множитель A , появляющийся в выражении производства энтропии $P[S]$ при скорости реакции ω :

$$TP[S] = A\omega,$$

где T — температура. Далее рассмотрим химическую реакцию вида



где B_- , B_* и B_+ — химические формулы реагирующих компонент, причем B_- и B_+ являются деформируемыми твердыми компонентами, а B_* — диффундирующей компонентой, n_- , n_* и n_+ — стехиометрические коэффициенты. Полагаем, что химическая реакция локализована на фронте реакции Γ — поверхности, разделяющей области, занятые материалами B_- и B_+ , и поддерживается диффузией компоненты B_* сквозь образовавшийся материал B_+ (Рис. 1). Полагаем также, что все подошедшее к фронту реакции вещество расходуется на реакцию. Примером реакции рассматриваемого типа является реакция окисления кремния



Для реакции (1) химическое сродство равно

$$A = n_1M_1\mu_1 + n_2M_2\mu_2 - n_3M_3\mu_3$$

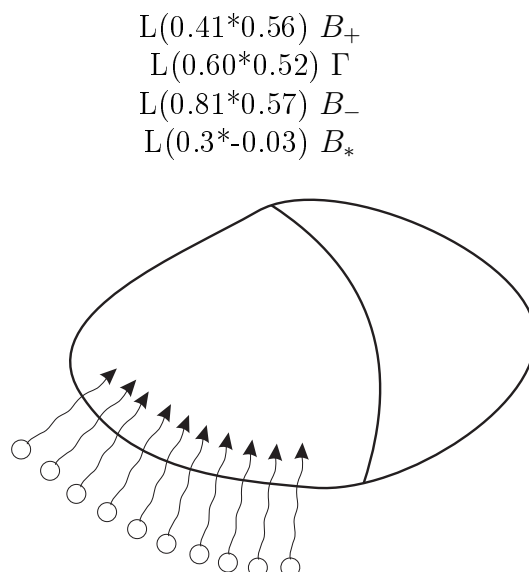


Рис. 1: Деформируемое тело с фронтом химической реакции, поддерживаемой диффузией

где μ_i и M_i ($i = 1...4$) — химические потенциалы на единицу массы и молярные массы компонент реакции. Химическому равновесию соответствует $A = 0$, а прямая реакция возможна только если $A > 0$.

В общем случае химическое сродство

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

где стехиометрический коэффициент n_i берется со знаком «−», если k -я компонента расходуется в ходе реакции, и со знаком «+», если производится.

Структура производства энтропии указывает на то, что кинетическое уравнение может быть сформулировано в виде зависимости скорости реакции от сродства: $\omega = \omega(A)$. Например,

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

где $\vec{\omega}^g = k_* c$ — скорость прямой химической реакции, k_* — кинетический коэффициент (константа скорости реакции), $c = \rho_*/M_*$ — молярная концентрация диффундирующей компоненты [11]. Тогда из баланса массы на фронте реакции следует, что скорость фронта равна

$$W = \frac{n_- M_-}{\rho_-} k_* c \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{A}{RT} \right) \right\}$$

где ρ_- — плотность компонента B_+ .

В случае деформируемого тела химическое сродство является тензором. Тензорность сродства связана с тем, что в деформируемом материале следует рассматривать реакции не в точках, а на ориентированных площадках.

Производство энтропии принимает вид произведения скорости реакции на площадке на нормальную компоненту тензора сродства, а кинетическое уравнение принимает вид зависимости скорости фронта реакции от нормальной компоненты тензора сродства.

Далее используем формулы для тензора сродства, полученное в [1] на основе балансов массы, импульса, энергии и второго начала термодинамики (см. также [3, 2]). На тензорность химического сродства ранее также указывалось в работах [12, 13].

Использование тензора сродства в кинетическом уравнении позволяет термодинамически обоснованным образом описать влияние напряжений на скорость химической реакции: напряжения влияют на скорость реакции через сродство и так, как они входят в сродство.

В работах [2, 4, 5] на примере решения краевых задач для тел, в которых идут химические реакции, продемонстрировано, что напряжения могут ускорять, замедлять и даже блокировать химические реакции. В работе [5] введено понятие запретной зоны, образованной деформациями, при которых химическая реакция невозможна, и приведены соотношения для построения запретной зоны. Целью настоящей статьи является построение и исследование запретных зон.

2. Исходные соотношения.

В случае малых деформаций нормальная компонента тензора сродства может быть представлена в виде [2, 3]:

$$A_{NN} = \frac{n_- M_-}{\rho_-} (w_- - g^3 w_+ + \sigma_{\pm} : \llbracket \epsilon \rrbracket) + n_* \left(\eta_* + RT \ln \frac{c}{c_*} \right),$$

где $w_{\pm}$ — объемные плотности свободной энергии Гельмгольца деформируемых компонентов реакции, $\epsilon_{\pm}$ — деформации на фронте реакции, тензор напряжений $\sigma_{\pm}$ может быть взят на любой стороне фронта; принято, что химический потенциал μ_* диффундирующего компонента определяется формулой

$$M_* \mu_* = \eta_* + RT \ln \frac{c}{c_*},$$

где c — молярная концентрация диффундирующего компонента, c_* и η_* — отсчетные концентрация и химический потенциал диффундирующего компонента. В качестве отсчетной берут концентрацию, заданную граничным условием на внешней поверхности тела, или растворимость компонента B_* в B_+ .

Напряжения свяжем с деформациями законом Гука:

$$\sigma_- = C_- : (\epsilon_- - \epsilon_-^*), \quad \sigma_+ = C_+ : (\epsilon_+ - \epsilon_+^*), \quad (2)$$

где $\epsilon_-^* = \epsilon_-^{in}$ — неупругие (вязкие, пластические) деформации в материале B_- , $\epsilon_+^* = \epsilon_+^{ch} + \epsilon_+^{in}$ — сумма деформации превращения ϵ_+^{ch} и неупругой деформации ϵ_+^{in} в материале B_+ , $C_{\pm}$ — тензоры модулей упругости материалов $B_{\pm}$.

Из (2) следует, что объемные плотности свободных энергий Гельмгольца материалов $B_{\mp}$ равны

$$\begin{aligned} w_- &= \eta_-(T) + \frac{1}{2}(\epsilon_- - \epsilon_-^*) : \mathbf{C}_- : (\epsilon_- - \epsilon_-^*), \\ w_+ &= \eta_+(T) + \frac{1}{2}(\epsilon_+ - \epsilon_+^*) : \mathbf{C}_+ : (\epsilon_+ - \epsilon_+^*), \end{aligned}$$

где $\eta_{\pm}(T)$ — плотности свободной энергии материалов $B_{\pm}$ в ненапряженном состоянии (химические энергии). Тогда нормальная компонента тензора сродства принимает вид:

$$\begin{aligned} A_{nn} = \frac{n_- M_-}{\rho_-} \left\{ \gamma(T) + \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}_- : (\epsilon_- - \epsilon_-^*) - \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}_+ : (\epsilon_+ - \epsilon_+^*) + \boldsymbol{\sigma}_- : (\epsilon_+ - \epsilon_-) \right\} + \\ + n_* RT \ln \frac{c}{c_*}, \quad (3) \end{aligned}$$

где параметр γ зависит от температуры и определяется химическими энергиями компонентов реакции:

$$\gamma = \eta_- - g\eta_+ + \frac{\rho_-}{n_- M_-} n_* \eta_*.$$

Отметим, что напряжения влияют на сродство, только если вклад энергий деформаций сравним с вкладом химических энергий.

Нормальная компонента тензора сродства может быть выражена через деформации или напряжения на одной из сторон фронта реакции аналогично тому, как это было сделано ранее для межфазной границы в случае фазовых превращений (см., напр., [14, 15]). Действительно, из условий непрерывности перемещений и усилий на фронте реакции (мы пренебрегаем напряжениями, порождаемыми движущейся компонентой, по сравнению с напряжениями, порождаемыми деформацией превращения) следует, что если определяющие соотношения контактирующих материалов имеют вид (2), тогда скачки деформаций и напряжений могут быть выражены через деформации и напряжения на одной стороне границы [16]:

$$[\epsilon] = -\mathbf{K}_{\mp}(\mathbf{n}) : \mathbf{q}_{\pm}, \quad [\sigma] = \mathbf{S}_{\mp}(\mathbf{n}) : \mathbf{m}_{\pm} \quad (4)$$

где тензоры $\mathbf{q}$ и $\mathbf{m}$ — линейные преобразования деформаций и напряжений на фронте реакции с коэффициентами, равными скачкам модулей упругости в комбинации со скачками неупругих деформаций:

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_{\pm} &= [\mathbf{C}] : \epsilon_{\pm} - [\mathbf{C}] : \epsilon^*, \quad \mathbf{m}_{\pm} = [\mathbf{B}] : \sigma_{\pm} + [\epsilon^*], \\ \mathbf{G}_{\mp}(\mathbf{n}) &= \{\mathbf{n} \otimes \mathbf{G}_{\mp}(\mathbf{n}) \otimes \mathbf{n}\}^s, \quad \mathbf{G}_{\mp}(\mathbf{n}) = (\mathbf{n} \cdot \mathbf{C}_{\mp} \cdot \mathbf{n})^{-1} \\ \mathbf{S}_{\mp}(\mathbf{n}) &= \mathbf{C}_{\mp} : \mathbf{K}_{\mp}(\mathbf{n}) : \mathbf{C}_{\mp} - \mathbf{C}_{\mp}, \quad \mathbf{B}_{\pm} = \mathbf{C}_{\pm}^{-1}, \end{aligned}$$

$\mathbf{G}_{\mp}(\mathbf{n})$ — преобразования Фурье тензора Грина для определения перемещений в упругой среде B_- или B_+ , равно обратному акустическому тензору, s означает симметризацию: $K_{ijkl} = N_{(i} G_{j)(k} N_{l)}$.

Если материал B_+ — изотропный, то

$$\mathbf{K}_+(\mathbf{n}) = \frac{1}{\mu_+} \left((\mathbf{n} \otimes \mathbf{E} \otimes \mathbf{n})^s - \frac{1}{2(1 - \nu_+)} \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \right)$$

где μ_- и ν_- — модуль сдвига и коэффициент Пуассона, $\mathbf{E}$ — единичный тензор.

Из (3) и (4) следует, что

$$A_{nn} = \frac{n_- M_-}{\rho_-} \left\{ \gamma - \frac{1}{2} [\boldsymbol{\varepsilon}^* : \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}^*] - \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}_- : [\mathbf{C}] : \boldsymbol{\varepsilon}_- + \boldsymbol{\varepsilon}_- : [\mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}^*] + \frac{1}{2} \mathbf{q}_- : \mathbf{K}_+(\mathbf{n}) : \mathbf{q}_- \right\} + n_* RT \ln \frac{c}{c_*} = \quad (5)$$

$$= \frac{n_- M_-}{\rho_-} \left\{ \gamma + \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma}_- : [\mathbf{B}] : \boldsymbol{\sigma}_- + \boldsymbol{\sigma}_- : [\boldsymbol{\varepsilon}^*] + \frac{1}{2} \mathbf{m}_- : \mathbf{S}_+(\mathbf{n}) : \mathbf{m}_- \right\} + n_* RT \ln \frac{c}{c_*}. \quad (6)$$

Если существует обратный тензор $[\mathbf{C}]^{-1}$, то деформации и напряжения в A_{nn} могут быть выражены через $\mathbf{q}$ и $\mathbf{m}$. В результате получим, что нормальная компонента A_{nn} представима в виде квадратичных форм $\mathbf{q}$ и $\mathbf{m}$:

$$A_{nn} = \frac{n_- M_-}{\rho_-} \left\{ \gamma_* - \frac{1}{2} \mathbf{q}_- : ([\mathbf{C}]^{-1} - \mathbf{K}_+(\mathbf{n})) : \mathbf{q}_- \right\} + n_* RT \ln \frac{c}{c_*} \quad (7)$$

$$= \frac{n_- M_-}{\rho_-} \left\{ \gamma_* + \frac{1}{2} \mathbf{m}_- : ([\mathbf{B}]^{-1} + \mathbf{S}_+(\mathbf{n})) : \mathbf{m}_- \right\} + n_* RT \ln \frac{c}{c_*} \quad (8)$$

$$\gamma_* = \gamma - \frac{1}{2} [\boldsymbol{\varepsilon}^*] : [\mathbf{B}]^{-1} : [\boldsymbol{\varepsilon}^*]$$

Представления (5)–(8) показывают, как A_{nn} и, следовательно, скорость фронта реакции зависят от деформации и напряжений на фронте и ориентации фронта.

3. Запретные зоны.

Прямая реакция возможна, только если $A_{nn} > 0$, то есть если

$$\hat{\gamma} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}_- : [\mathbf{C}] : \boldsymbol{\varepsilon}_- + \boldsymbol{\varepsilon}_- : [\mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}^*] + \frac{1}{2} \mathbf{q}_- : \mathbf{K}_+(\mathbf{n}) : \mathbf{q}_- \geq \frac{n_* \rho_-}{n_- M_-} RT \ln \frac{c_*}{c}, \quad (9)$$

где

$$\hat{\gamma} = \gamma - \frac{1}{2} [\boldsymbol{\varepsilon}^* : \mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}^*].$$

Так как на фронте реакции $c < c_*$, то для распространяющегося фронта должно выполняться неравенство

$$\hat{\gamma} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}_- : [\mathbf{C}] : \boldsymbol{\varepsilon}_- + \boldsymbol{\varepsilon}_- : [\mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}^*] + \frac{1}{2} \mathcal{K}_{max}(\mathbf{q}_-) \geq 0, \quad (10)$$

где

$$\mathcal{K}_{max}(\mathbf{q}_-) = \max_{\mathbf{n}} \mathbf{q}_- : \mathbf{K}_+(\mathbf{n}) : \mathbf{q}_-$$

В результате получаем грубую оценку границ запретной зоны: реакция не идет и не может быть запущена подводом диффундирующего компонента, если

$$\hat{\gamma} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}_- : [\mathbf{C}] : \boldsymbol{\varepsilon}_- + \boldsymbol{\varepsilon}_- : [\mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}^*] + \frac{1}{2} \mathcal{K}_{max}(\mathbf{q}_-) \leq 0. \quad (11)$$

С другой стороны, реакция заведомо допустима вторым законом термодинамики, если

$$\hat{\gamma} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\varepsilon}_- : [\mathbf{C}] : \boldsymbol{\varepsilon}_- + \boldsymbol{\varepsilon}_- : [\mathbf{C} : \boldsymbol{\varepsilon}^*] + \frac{1}{2} \mathcal{K}_{min}(\mathbf{q}_-) \geq \frac{n_* \rho_-}{n_- M_-} RT \ln \frac{c_*}{c},$$

где

$$\mathcal{K}_{min}(\mathbf{q}_-) = \min_{\mathbf{n}} \mathbf{q}_- : \mathbf{K}_+(\mathbf{n}) : \mathbf{q}_-.$$

Например, если твердые компоненты линейно-упругие, тогда $\boldsymbol{\varepsilon}_-^* = 0$, $\boldsymbol{\varepsilon}_+^* = \boldsymbol{\varepsilon}^{ch}$. Если при этом они изотропные и $\boldsymbol{\varepsilon}^{ch} = \varepsilon^{ch} \mathbf{E}$, то

$$\begin{aligned} \hat{\gamma} &= \gamma - \frac{9}{2} k_+ (\varepsilon^{ch})^2, \quad \mathbf{q}_- = -\mathbf{C}_+ : \boldsymbol{\varepsilon}^{ch} = -3k_+ \varepsilon^{ch} \mathbf{E}, \\ \mathbf{q}_- : \mathbf{K}_+ : \mathbf{q}_- &= 9k_+^2 \left(k_+ + \frac{4}{3} \mu_+ \right)^{-1} (\varepsilon^{ch})^2 \end{aligned}$$

Тогда согласно (11) реакция не может начаться при $\boldsymbol{\varepsilon}_- = 0$, если

$$\gamma < \frac{6k_+ \mu_+}{k_+ + \frac{4}{3} \mu_+} (\varepsilon^{ch})^2 = \frac{E_+ (\varepsilon^{ch})^2}{1 - \nu_+}$$

где E_+ — модуль Юнга. Блокирование реакции связано здесь с внутренними напряжениями, порождаемыми деформацией превращения. Неравенства такого типа могут использоваться для оценки величин параметров, при которых реакция возможна.

В более общем случае нужно найти направления нормалей, обеспечивающих максимум или минимум квадратичной формы $\mathbf{q}_- : \mathbf{K}_+(\mathbf{n}) : \mathbf{q}_-$ и затем построить зависимости $\mathcal{K}_{max}(\mathbf{q}_-)$ и $\mathcal{K}_{min}(\mathbf{q}_-)$. Для случая изотропного материала эти зависимости были получены при исследовании фазовых переходов в контексте построения в пространстве деформаций так называемых зон фазовых переходов [14, 17, 18] (см. также недавнюю статью [19]).

Равенство в (10) соответствует границе запретной зоны, состоящей из запирающих деформаций, при которых реакция идти не может ни при каких ориентациях площадки, проходящей через данную точку тела. Положение границы запретной зоны зависит от параметра γ (то есть, температуры),

$L(0.485*0.9) \varepsilon_1$
 $L(0.98*0.44) \varepsilon$
 $L(0.2*0.21) \hat{\gamma}_1$
 $L(0.15*0.24) \hat{\gamma}_2$
 $L(0.09*0.29) \hat{\gamma}_3$
 $L(0.03*0.34) \hat{\gamma}_4$
 $L(0.46*1.00) \mathbf{n}$
 $L(0.94*0.42) \mathbf{n}$
 $L(0.68*0.75) \mathbf{n}$

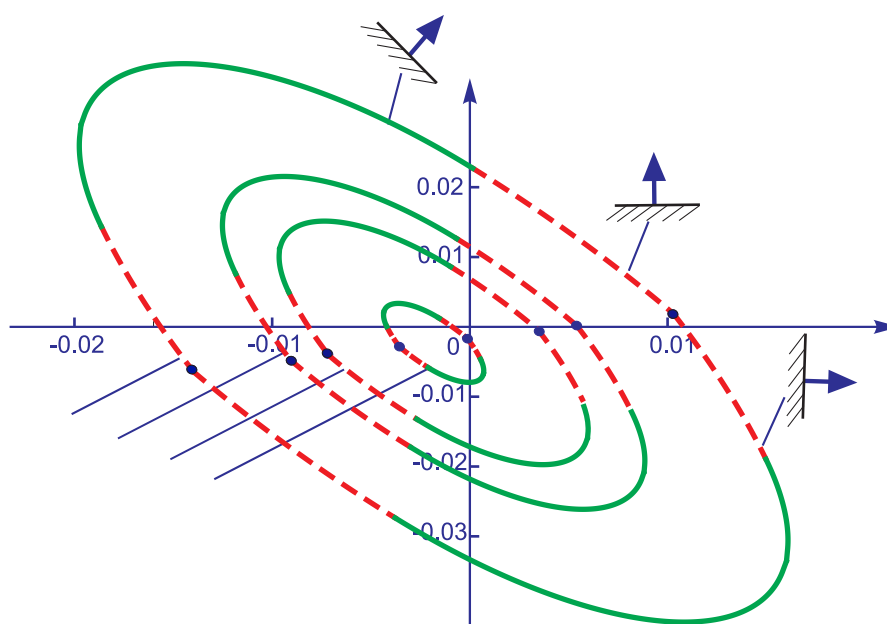


Рис. 2: Сечения запретной зоны в пространстве деформаций плоскостью $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 \equiv \varepsilon$ при различных $\hat{\gamma}$: $\hat{\gamma}_1 > \hat{\gamma}_2 > \hat{\gamma}_3 > \hat{\gamma}_4$.

модулей упругости деформируемых компонентов реакции, деформации превращения, неупругих деформаций и концентрации диффундирующего компонента.

Блокирующие напряжения находятся аналогично. Запретные зоны могут строиться также в q - и m -пространствах на основании соотношений (7) и (8), аналогично построению зон фазовых переходов в q -пространстве [17, 18].

На Рис. 2 показаны сечения запретных зон плоскостью $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$ при разных величинах параметра γ . Указаны также направления нормалей, соответствующих площадкам наибольшей скорости реакции.

При больших величинах γ вклад энергии деформаций в сродство невелик относительно вклада химической энергии, запретная зона при $\gamma = \gamma_1$ представляет собой небольшую область. Но уже при $\gamma = \gamma_2 < \gamma_1$ реакция не идет без дополнительных внешних деформаций. По мере уменьшения параметра

γ запретная зона расширяется.

В заключение отметим, что согласно неравенству (9) форма и размеры запретной зоны в общем случае определяются параметром

$$\tilde{\gamma} = \gamma - \frac{1}{2} \llbracket \boldsymbol{\epsilon}^* : \mathbf{C} : \boldsymbol{\epsilon}^* \rrbracket - \frac{n_* \rho_-}{n_- M_-} RT \ln \frac{c_*}{c}$$

Поэтому заблокированная реакция может снова запуститься в результате увеличения $\tilde{\gamma}$ за счет диффузии и неупругих деформаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант N 16-01-00815)

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Freidin, A. Chemical affinity tensor and stress-assist chemical reactions front propagation in solids. // ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, November 13-21, 2013, San Diego, California, USA. 2014.
2. Freidin, A., Vilchevskaya, E., Korolev, I. Stress-assist chemical reactions front propagation in deformable solids // Int. J. Engineering Science. 2014. Vol. 83. P. 57–75.
3. Фрейдин А.Б. О тензоре химического сродства при химических реакциях в деформируемых материалах. // Известия АН. МТТ. 2015. Vol. 3. P. 35–68.
4. Freidin, A., Morozov, N., Petrenko, S., Vilchevskaya, E. Chemical reactions in spherically symmetric problems of mechanochemistry // Acta Mech. 2016. Vol. 227, №1. P. 43–56.
5. Freidin, A., Korolev, I., Aleshchenko, S., Vilchevskaya, E. Chemical affinity tensor and chemical reaction front propagation: theory and FE-simulations // Int. J. Fract. 2016. Vol. 202, №2. P. 245–259.
6. Гринфельд М.А. Методы механики сплошных сред в теории фазовых превращений. М.: Наука. 1990. 312 с.
7. Abeyaratne, R., Knowles, J. Elovution of phase transitions. A continuum theory. Cambridge University Press. 2006. 242 p.
8. Levitas V.I., Levin V.A., Zingerman K.M., Freiman E.I. Displacive phase transitions at large strains: phase-field theory and simulations // Physical Review Letters. 2009. Vol. 103, №2. P. 025702.
9. Левин В.А., Левитас В.И., Лохин В.В., Зингерман К.М., Саяхова Л.Ф., Фрейман Е.И. Твердотельные фазовые переходы, вызванные действием

механических напряжений в материале с наноразмерными неоднородностями: модель и вычислительный эксперимент // Доклады Академии наук. 2010. Vol. 4346 №4. P. 481-485.

10. Levin V.A., Levitas V.I., Zingerman K.M., Freiman E.I. Phase-field simulation of stress-induced martensitic phase transformations at large strains // International Journal of Solids and Structures. 2013. Vol. 50. P. 2914–2928.
11. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
12. Rusanov, A.I. Surface thermodynamics revisited // Surface Science Reports. 2005. Vol. 58. P. 111–239.
13. Русанов, А.И. Термодинамические основы механохимии. Санкт-Петербург, Наука. 2006. 222 с.
14. Морозов, Н.Ф., Фрейдин, А.Б. Зоны фазовых переходов и фазовые превращения упругих тел при различных видах напряженного состояния // Тр. матем. ин-та им. В.А. Стеклова. 1998. Vol. 223. P. 220–232.
15. Freidin, A.B. On new phase inclusions in elastic solids // ZAMM. 2007. Vol. 876 №2. P. 102–116.
16. Kunin, I. Elastic Media with Microstructure. Springer-Verlag, Berlin, New York, etc . 1983.
17. Freidin, A.B., Vilchevskaya, E.N., Sharipova, L.L. Two-phase deformations within the framework of phase transition zones // Theoretical and Applied Mechanics. 2002. Vol. 28–29. P. 149–172
18. Freidin, A.B., Sharipova, L.L. On a model of heterogenous deformation of elastic bodies by the mechanism of multiple appearance of new phase layers // Meccanica. 2006. Vol. 41, №2. P. 321–339.
19. Antimonov, M.A., Cherkaev, A., Freidin, A.B. Phase transformations surfaces and exact energy lower bounds // International Journal of Engineering Science. 2016. Vol. 98. P. 153–182.

REFERENCES

1. Freidin, A. 2014, “Chemical affinity tensor and stress-assist chemical reactions front propagation in solids” *ASME 2013 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, November 13-21, 2013, San Diego, California, USA*.

2. Freidin, A., Vilchevskaya, E., Korolev, I. 2014, "Stress-assist chemical reactions front propagation in deformable solids" *Int. J. Engineering Science*. vol. 83, pp. 57–75.
3. Freidin, A.B. 2015, "On a chemical affinity tensor for chemical reactions in deformable solids." *Mechanics of Solids* vol. 50, no. 3, pp. 260–285.
4. Freidin, A., Morozov, N., Petrenko, S., Vilchevskaya, E. 2016, "Chemical reactions in spherically symmetric problems of mechanochemistry" *Acta Mech.* vol. 227, no. 1, pp. 43–56.
5. Freidin, A., Korolev, I., Aleshchenko, S., Vilchevskaya, E. 2016, "Chemical affinity tensor and chemical reaction front propagation: theory and FE-simulations" *Int. J. Fract.* vol. 202, no. 2, pp. 245–259.
6. Grinfeld, M., Thermodynamic methods in the theory of heterogeneous systems. Longman, New York, 1991.
7. Abeyaratne, R., Knowles, J. E. Evolution of phase transitions. A continuum theory. Cambridge University Press. 2006. 242 p.
8. Levitas V.I., Levin V.A., Zingerman K.M., Freiman E.I. 2009, "Displacive phase transitions at large strains: phase-field theory and simulations" *Physical Review Letters*. vol. 103, no. 2, pp. 025702.
9. Levin V.A., Levitas V.I., Lokhin V.V., Zingerman K.M., Sayakhova L.F., Freiman E.I. 2010, "Solid-state stress-induced phase transitions in a material with nanodimensional inhomogeneities: model and computational experiment" *Doklady Physics*. vol. 55, no. 10, pp. 507–511.
10. Levin V.A., Levitas V.I., Zingerman K.M., Freiman E.I. 2013, "Phase-field simulation of stress-induced martensitic phase transformations at large strains" *International Journal of Solids and Structures*. vol. 50, pp. 2914–2928.
11. Glansdorff, P., Prigogine, I. 1971, *Thermodynamic theory of stability and fluctuation*. Wiley-Interscience. New York.
12. Rusanov, A.I. 2005, "Surface thermodynamics revisited" // *Surface Science Reports*. vol. 58, pp. 111–239.
13. A. I. Rusanov 2006, *Thermodynamic foundations of mechanochemistry*. Nauka, Saint-Petersburg. 222 p. (Russian)
14. Morozov, N. F., Freidin, A.B. 1998, "Phase transition zones and phase transformations of elastic solids under different stress states" *Proc. Steklov Mathe. Inst.* vol. 223, pp. 220–232. (Russian)
15. Freidin, A.B. 2007, "On new phase inclusions in elastic solids" *ZAMM*. vol. 87, no. 2, pp. 102–116.

16. Kunin, I. 1983, *Elastic Media with Microstructure*. Springer-Verlag, Berlin, New York, etc .
17. Freidin, A.B., Vilchevskaya, E.N., Sharipova, L.L. 2002, “Two-phase deformations within the framework of phase transition zones” *Theoretical and Applied Mechanics*. vol. 28–29, pp. 149–172
18. Freidin, A.B., Sharipova, L.L. 2006, “On a model of heterogenous deformation of elastic bodies by the mechanism of multiple appearance of new phase layers” *Meccanica*. 2006. vol. 41, no. 2, pp. 321–339.
19. Antimonov, M.A., Cherkaev, A., Freidin 2016, “A.B. Phase transformations surfaces and exact energy lower bounds” *International Journal of Engineering Science*. vol. 98, pp. 153–182.

Институт проблем машиноведения Российской Академии Наук,
Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург

Получено 22.05.2017

принято в печать 14.09.2017