

УДК 536.4:539.3

EDN: DOPMBT DOI: 10.31429/vestnik-21-1-47-56

Моделирование значений средних напряжений в структурах $\text{por-Si-H}_2\text{O}$ в окрестности точки фазового перехода воды

В. В. Бардушкин¹, А. А. Кочетыгов¹, И. В. Лавров¹, А. П. Сычев^{2,3},
В. Б. Яковлев¹, А. В. Бардушкин¹

¹ Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, ул. Нагатинская, 16а, корп. 11, Москва, 115487, Россия

² Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, пр-кт Чехова, 41, Ростов-на-Дону, 344006, Россия

³ Ростовский государственный университет путей сообщения, пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, 2, Ростов-на-Дону, 344038, Россия

✉ Сычев Александр Павлович; ORCID 0000-0001-6344-108X; SPIN 8249-2575; e-mail: alekc_sap@mail.ru

Аннотация. Построена теоретическая модель прогнозирования значений средних напряжений в мезопористых структурах на основе кремния с адсорбированной водой, замерзшей в условиях пространственного ограничения (конфайнмента). Указанные напряжения возникают в окрестности точки фазового перехода воды из-за различий термических коэффициентов линейного расширения элементов неоднородности исследуемых материалов. Знание значений средних напряжений позволяет прогнозировать изменение температуры плавления/замерзания воды и стойкость к механическому разрушению (стабильность) рассматриваемых водонасыщенных структур при термоциклировании в окрестности точки фазового перехода лед – вода (в интервале температур 233–273 К). Модель опирается на обобщенное сингулярное приближение теории случайных полей в варианте метода само-согласования и позволяет учитывать влияние на значения компонент тензора средних напряжений водонасыщенного мезопористого материала наличия на поверхностях пор слоя диоксида кремния, структуры неоднородной среды и объемной доли компонентов. Проведены численные модельные расчеты и исследованы зависимости значений компонент тензора средних напряжений от объемного содержания воды, замерзшей в матрице пористого кремния. Численное моделирование показало, что увеличение как характерного размера (отношение толщины слоя диоксида кремния к радиусу поры), так и объемной доли замерзшей воды приводит к росту значений компонент тензора средних напряжений.

Ключевые слова: моделирование, пористый кремний, вода, лед, матричный композит, термоупругие характеристики, тензор концентрации напряжений, средние напряжения.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 122040800154-7.

Цитирование: Бардушкин В. В., Кочетыгов А. А., Лавров И. В., Сычев А. П., Яковлев В. Б., Бардушкин А. В. Моделирование значений средних напряжений в структурах $\text{por-Si-H}_2\text{O}$ в окрестности точки фазового перехода воды // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2024. Т. 21, № 1. С. 47–56. EDN: DOPMBT. DOI: 10.31429/vestnik-21-1-47-56

Поступила 4 марта 2024 г. После доработки 19 марта 2024 г. Принято 20 марта 2024 г. Публикация 26 марта 2024 г.

Авторы внесли одинаковый вклад в подготовку рукописи. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© Автор(ы), 2024. Статья открытого доступа, распространяется по лицензии [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Simulation of Average Stress Values in $\text{por-Si-H}_2\text{O}$ Structures near the Phase Transition Point of Water

V. V. Bardushkin¹, A. A. Kochetygov¹, I. V. Lavrov¹, A. P. Sychev^{2,3}, V. B. Yakovlev¹,
A. V. Bardushkin¹

¹ Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Nagatinskaya st., 16a, build. 11, Moscow, 115487, Russia

² Federal Research Centre the Southern Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences, Prospekt Chekhova, 41, Rostov-on-Don, 344006, Russia

³ Rostov State Transport University, Rostovskogo Strelkovogo Polka Narodnogo Opolcheniya Sq., 2, Rostov-on-Don, 344038, Russia

✉ Aleksandr P. Sychev; ORCID 0000-0001-6344-108X; e-mail: alekc_sap@mail.ru

Abstract. A theoretical model to predict the values of average stresses in silicon-based mesoporous structures with adsorbed water frozen under conditions of spatial limitation (confinement) has been developed. These stresses arise near the phase transition point of water due to differences in the thermal coefficients of linear expansion of the inhomogeneity elements of the materials under study. Knowledge of the average stress values makes it possible to predict changes in the melting/freezing temperature of water and the resistance to mechanical destruction (stability) of the water-saturated structures under consideration during thermal cycling near the ice-water phase transition point (in the temperature range 233–273 K). The model is based on the generalized singular approximation of the random fields theory in a version of the self-consistency method and makes it possible to consider the influence on the values of the average stress tensor components of a water-saturated mesoporous material of the presence of a layer of silicon dioxide on the pore surfaces, the structure of the inhomogeneous medium and the volume fraction of the components. Numerical model calculations were carried out and the dependences of the values of the average stress tensor components on the volumetric content of water frozen in the porous silicon matrix were studied. Numerical simulation showed that an increase in both the characteristic size (the ratio of the thickness of the silicon dioxide layer to the radius of the pore) and the volume fraction of frozen water leads to an increase in the values of the average stress tensor components.

Keywords: simulation, porous silicon, water, ice, matrix composite, thermoelastic properties, stress concentration tensor, average stresses.

Funding. The work was carried out within the framework of the state assignment on topic No. 122040800154-7.

Cite as: Bardushkin, V. V., Kochetygov, A. A., Lavrov, I. V., Sychev, A. P., Yakovlev, V. B., Bardushkin, A. V., Simulation of average stress values in por-Si-H₂O structures near the phase transition point of water. *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2024, vol. 21, no. 1, pp. 47–56. DOI: 10.31429/vestnik-21-1-47-56

Received 4 March 2024. Revised 19 March 2024. Accepted 20 March 2024. Published 26 March 2024.

The authors contributed equally. The authors declare no competing interests.

© The Author(s), 2024. The article is open access, distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\) license](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Введение

Исследования, посвященные поведению материалов (металлов, полимеров, жидкостей) в условиях пространственного ограничения (конфайнмента), в частности, изучению фазовых переходов жидкостей, адсорбированных в пористых материалах, активно ведутся в последние десятилетия. Эти исследования приобретают особую важность в связи со стремительным развитием нанотехнологий [1–7]. При этом большое значение имеет эффект изменения температуры плавления/замерзания жидкостей, адсорбированных в мезопористых структурах. Указанный эффект, в частности, может оказывать влияние на низкотемпературное поведение электролитов в металл-ионных аккумуляторах и суперконденсаторах [8–13].

В зависимости от условий получения мезопористый кремний (por-Si) может содержать аморфный кремний, оксиды, гидриды кремния, фторсодержащие вещества и др. [14]. При этом объемная доля диоксида кремния (SiO₂) на поверхностях пор является весьма значительной, что оказывает влияние на физико-механические, химические и др. характеристики нанокompозитных систем на основе por-Si [15]. Поэтому por-Si можно рассматривать как многокомпонентную матричную структуру, состоящую из Si-матрицы и оксидных слоев SiO₂ на поверхностях заполненных воздухом сквозных пор, имеющих различные ориентации в пространстве исследуемого образца [16].

Ранее в работах [8, 9, 17] были представлены результаты прогнозирования физико-механических свойств водонасыщенных por-Si без учета слоя SiO₂ на поверхностях пор. В работах [18, 19] показано, что учет слоя SiO₂ в указанных структурах позволяет уточнить прогнозируемые значения эффективных и локальных упругих характеристик вблизи точки фазового перехода лед – вода.

Поскольку в водонасыщенных por-Si, согласно экспериментальным данным дифференциальной сканирующей калориметрии, температура плавления/замерзания H₂O составляет величину порядка 255 K [8, 9], а понижение температуры образцов указанных структур до 233 K приводит к замерзанию несвязанной воды в порах, дальнейшие исследования проводились в интервале температур 233–273 K.

Настоящая работа посвящена разработке модели и проведению численных расчетов значений средних напряжений в композитных структурах на основе пор-Si, содержащих воду, замерзшую в условиях пространственного ограничения, с учетом наличия на поверхностях пор слоя SiO₂. Знание значений средних напряжений позволяет прогнозировать изменение температуры плавления/замерзания H₂O и стойкость к механическому разрушению (стабильность) водонасыщенных пор-Si при термоциклировании в окрестности точки фазового перехода лед – вода [8, 9].

1. Построение модели и проведение численных расчетов

При решении задачи определения значений средних напряжений в матричных композитах от изменений величин локальных (внутренних) напряжений в элементах неоднородности этих материалов необходимо учитывать термоупругие характеристики и объемное содержание включений и матрицы [9, 17].

Связь между средними по композитному материалу напряжениями $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$ и локальными напряжениями в каждом его элементе неоднородности $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ (здесь и далее по тексту \mathbf{r} — радиус-вектор случайной точки среды) может быть установлена с помощью безразмерного оператора концентрации напряжений $\mathbf{K}^\sigma(\mathbf{r})$ (тензора четвертого ранга) [9, 17, 19]:

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = K_{ijkl}^\sigma(\mathbf{r}) \langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle, \quad i, j, k, l = 1, 2, 3. \quad (1.1)$$

Угловые скобки в (1.1) и далее по тексту определяют процедуру усреднения по объему неоднородного материала или по ориентациям кристаллографических осей кристаллитов (для однофазного поликристалла) [20]. При этом для многокомпонентных композитов операция усреднения по объему для некоторой случайной величины \mathbf{b} сводится к суммированию

$$\langle \mathbf{b} \rangle = \sum_s v_s \langle \mathbf{b}_s \rangle, \quad (1.2)$$

где v_s — объемная концентрация компонента s -го типа, а \mathbf{b}_s — соответствующая указанному компоненту случайная величина; $\sum_s v_s = 1$ [20].

Для реальных неоднородных сред оператор $\mathbf{K}^\sigma(\mathbf{r})$ является невырожденным. Значит, можно с помощью тензора, обратного $\mathbf{K}^\sigma(\mathbf{r})$, произвести расчет усредненного напряженного состояния матричной структуры при изменении ее локальных напряжений.

В качестве условия, приводящего к изменению напряженного состояния водонасыщенных пор-Si, в работе рассматривался фактор температурного расширения ориентированных волокон льда в оболочке SiO₂ и матрицы кремния. В этом случае локальные значения напряжений имеют вид [9, 17]

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = c_{ijkl}(\mathbf{r}) \alpha_{kl}(\mathbf{r}) \Delta T,$$

где $\alpha_{kl}(\mathbf{r})$ — компоненты тензора температурного расширения, ΔT — изменение температуры. Для рассматриваемой в работе неоднородной структуры

$$\alpha_{kl}(\mathbf{r}) = \alpha(\mathbf{r}) \delta_{kl},$$

где $\alpha(\mathbf{r})$ — термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) элемента неоднородности композита, δ_{kl} — символ Кронекера.

Тогда для отдельного компонента композита s -го типа вклад его локального напряженного состояния в среднее напряженное состояние неоднородного материала составит [9, 17]

$$\langle \sigma_s \rangle = (\mathbf{K}_s^\sigma)^{-1} \sigma_s = (\mathbf{K}_s^\sigma)^{-1} \mathbf{c}_s \alpha_s \Delta T \delta_{kl}.$$

Отсюда, учитывая (1.2), среднее напряжение во всем композите, вызванное термическим расширением его элементов неоднородности, будет определяться следующим соотношением [9, 17]

$$\langle \sigma \rangle = \left(\sum_s v_s (\mathbf{K}_s^\sigma)^{-1} \mathbf{c}_s \alpha_s \right) \Delta T \delta_{kl}. \quad (1.3)$$

Для приближений, учитывающих взаимодействие включений, оператор $\mathbf{K}^\sigma(\mathbf{r})$ можно получить, решая уравнение равновесия (систему дифференциальных уравнений второго порядка со случайными кусочно-однородными коэффициентами). Используя метод функций Грина, с помощью обобщенного сингулярного приближения теории случайных полей (ОСП) и специально вводимого однородного тела сравнения, выражение для $\mathbf{K}^\sigma(\mathbf{r})$ имеет вид [9, 19]

$$\mathbf{K}^\sigma(\mathbf{r}) = \mathbf{c}(\mathbf{r})(\mathbf{I} - \mathbf{g}\mathbf{c}''(\mathbf{r}))^{-1} \langle \mathbf{c}(\mathbf{r})(\mathbf{I} - \mathbf{g}\mathbf{c}''(\mathbf{r}))^{-1} \rangle^{-1}, \quad (1.4)$$

где $\mathbf{c}(\mathbf{r})$ — тензор модулей упругости; двойным штрихом определяется разность между величинами неоднородной среды и однородного тела сравнения, характеристики которого обозначаются верхним индексом «с»: $\mathbf{c}''(\mathbf{r}) = \mathbf{c}(\mathbf{r}) - \mathbf{c}^c$; \mathbf{I} — единичный тензор; \mathbf{g} — интеграл от сингулярной составляющей второй производной тензора Грина уравнений равновесия. Компоненты g_{ijkl} тензора \mathbf{g} вычисляются следующим образом:

$$g_{ijkl} = a_{i(kl)(j)}. \quad (1.5)$$

Здесь

$$a_{iklj} = -\frac{1}{4\pi} \int n_k n_j t_{il}^{-1} d\Omega,$$

где $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ — элемент телесного угла в сферической системе координат; t_{il}^{-1} — элементы матрицы, обратной матрице \mathbf{T} с элементами $t_{il} = c_{iklj}^e n_k n_j$; n_k и n_j ($k, j = 1, 2, 3$) — компоненты вектора внешней нормали к поверхности включения. Для эллипсоидальных включений с полуосями l_1, l_2 и l_3 компоненты вектора нормали определяются соотношениями $n_1 = l_1^{-1} \sin \theta \cos \varphi$, $n_2 = l_2^{-1} \sin \theta \sin \varphi$, $n_3 = l_3^{-1} \cos \theta$. По парам индексов i и j , k и l , заключенным в выражении (1.5) для компонент g_{ijkl} тензора \mathbf{g} в круглые скобки, осуществляется операция симметризации [20].

Рассматриваемые в работе мезопористые материалы представляют собой кремниевые мембраны толщиной порядка 80 мкм со сквозными порами, заполненными водой. Поры имеют форму, близкую к цилиндрической, при этом они могут изгибаться и ветвиться. Определенная весовым методом пористость материала, напоминающего по структуре губку, составляет приблизительно 45 ± 5 %. Согласно данным сорбционного анализа и растровой электронной микроскопии диаметр пор в образцах изменяется в пределах от 4 до 8 нм. При этом толщина оксидного слоя на поверхности кремния может составлять величину порядка 1–2 нм [8, 9, 15].

Учет влияния на термоупругие характеристики водонасыщенных мезопористых материалов наличия на поверхности пор оксидного слоя требует значительного усложнения расчетной модели. Приведем ее подробное описание. В предлагаемой модели, как и в [18, 19], расчеты проводятся в два этапа.

На первом этапе, опираясь на ОСП, осуществляется вычисление эффективных упругих характеристик двухкомпонентного композита, состоящего из однонаправленных волокон льда, заключенных в матрицу SiO₂.

Эффективные упругие характеристики, обозначаемые символом «*», определяются тензором модулей упругости \mathbf{c}^* , связывающим средние значения напряжений $\langle \sigma_{ij}(\mathbf{r}) \rangle$ и деформаций $\langle \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$ в неоднородном материале [20]:

$$\langle \sigma_{ij}(\mathbf{r}) \rangle = c_{ijkl}^* \langle \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) \rangle, \quad i, j, k, l = 1, 2, 3.$$

Формула для вычисления тензора \mathbf{c}^* в ОСП имеет следующий вид [20]

$$\mathbf{c}^* = \langle \mathbf{c}(\mathbf{r})(\mathbf{I} - \mathbf{g}\mathbf{c}''(\mathbf{r}))^{-1} \rangle \langle (\mathbf{I} - \mathbf{g}\mathbf{c}''(\mathbf{r}))^{-1} \rangle^{-1}. \quad (1.6)$$

Проведенные расчеты дают эффективные модули упругости неоднородного материала, из которого затем «вырезаются» волокна, имитирующие насыщенные замерзшей водой поры в оболочке SiO₂. Эти «вырезанные» волокна затем «погружаются» в кремниевую матрицу, имея при этом различные ориентации в пространстве Si-матрицы. Выполнение первого этапа

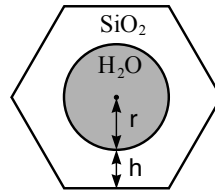


Рис. 1. Модель первого этапа прогнозирования значений средних напряжений в водонасыщенных por-Si

Fig. 1. Model of the first stage of predicting the values of average stresses in water-saturated por-Si

позволяет учитывать характерный геометрический размер «вырезанных» волокон (отношение толщины слоя SiO₂ к радиусу цилиндрической поры, заполненной замерзшей H₂O).

На втором этапе, опираясь на ОСП, по формуле (1.3) осуществляется численное моделирование значений средних напряжений в двухкомпонентном композите с кремниевой матрицей, включениями которого служат ориентированные волокна с эффективными модулями упругости, вычисленными на первом этапе.

Поясним основные моменты первого этапа метода моделирования. На этом этапе рассматривается статистически однородный композит с матрицей SiO₂, армированный однонаправленными волокнами льда. Для проведения модельных расчетов эффективных упругих характеристик этого композита в качестве элементарного объема рассматривается правильная шестиугольная призма, внутри которой находится одно цилиндрическое волокно, ориентированное вдоль оси z прямоугольной системы координат (при этом ось цилиндра и прямая, соединяющая центры оснований призмы, совпадают). На рис. 1 изображено сечение в одном элементарном объеме, перпендикулярное к оси z .

Пусть отдельное волокно имеет средний радиус r , а расстояние от центра правильного шестиугольника до его стороны равно $r + h$. Тогда площадь шестиугольника $S = 2\sqrt{3}(r + h)^2$, а площадь поперечного сечения волокна $S_v = \pi r^2$. Считая, что объемная доля волокон $v_v = S_v/S$ (индекс «в» обозначает величины, относящиеся к волокнам, а «м» — к матрице), получим

$$v_v = \frac{\pi}{2\sqrt{3}(1 + h/r)^2}, \quad v_m = 1 - v_v.$$

С учетом указанных выше геометрических размеров структурных элементов образцов por-Si для проведения численных расчетов можно установить, что безразмерный параметр h/r , представляющий собой отношение толщины слоя SiO₂ к радиусу цилиндрической поры, заполненной замерзшей H₂O, изменяется в пределах от 0,2 до 0,4.

Поясним теперь основные моменты второго этапа метода моделирования. На этом этапе при построении модели структуры рассматриваемых мезопористых композитов считалось, что включения, имитирующие насыщенные замерзшей водой волокна в оболочке SiO₂, представляют собой одинаковые сильно вытянутые эллипсоиды вращения с аспектным отношением 4000 (исходя из экспериментальных данных о толщине мембран por-Si [8,9]). Полагалось также, что эллипсоиды ориентированы своей большей полуосью в пространстве композита в пяти различных направлениях относительно прямоугольной системы координат (рис. 2), а именно, параллельно вертикальной оси z (одно направление) и параллельно прямым, образующим равные углы со всеми координатными осями (четыре направления). Кроме того, считалось, что в каждом из этих пяти направлений эллипсоидальные включения имеют одинаковые объемные доли. Матрица кремния на втором этапе моделировалась включениями шарообразной формы.

При проведении численных расчетов на обоих этапах моделирования в операциях с тензорами в работе использовалась их матричная форма записи [20].

Монокристаллический кремний, используемый для формирования мембран, является анизотропным материалом с кубической кристаллической структурой. В работе брались следующие значения для ненулевых элементов симметрической матрицы с тензора модулей

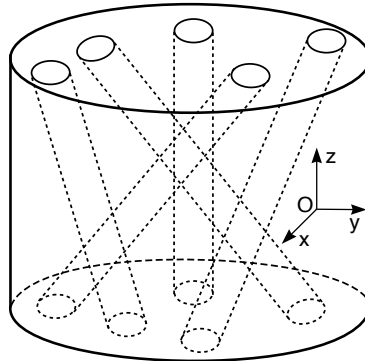


Рис. 2. Модель второго этапа прогнозирования значений средних напряжений в водонасыщенных por-Si

Fig. 2. Model of the second stage of predicting the values of average stresses in water-saturated por-Si

упругости его монокристаллов (ГПа) [20]: $c_{11} = c_{22} = c_{33} = 165,7$, $c_{12} = c_{13} = c_{23} = 63,9$, $c_{44} = c_{55} = c_{66} = 79,6$. Для проведения модельных расчетов значений средних напряжений в композитах вида «пористый кремний – лед в оболочке SiO_2 » использовались эффективные характеристики поликристаллического кремния, полученные методом самосогласования [20,21]. Эти характеристики были определены с помощью усреднения по всевозможным ориентациям кристаллографических осей кристаллитов кремния (с изотропной функцией распределения), сводящегося к интегрированию по всевозможным углам Эйлера [20]. С этой целью в работе была организована итерационная процедура, в которой в качестве параметров \mathbf{c}^c тела сравнения брались значения тензора модулей упругости поликристаллического кремния (в матричной форме записи), полученные на предыдущем шаге итерации. В качестве начальных значений параметров тела сравнения выбирались упругие характеристики поликристаллического кремния, полученные в приближении Хилла [20]. Выход из итерационной процедуры осуществлялся, когда максимальная разница между модулями \mathbf{c}^c составляла менее 0,01 ГПа. При этом считалось, что матрица \mathbf{c}^c , полученная на последнем шаге итерационной процедуры, является матрицей эффективных модулей упругости поликристаллического кремния, используемой в дальнейших расчетах.

Такой же подход был применен и для нахождения значений элементов матрицы эффективных модулей упругости поликристаллического льда, используемой в дальнейшем при проведении модельных расчетов значений средних напряжений в композитах вида «пористый кремний – лед в оболочке SiO_2 ». При этом для льда гексагональной кристаллической структуры в работе брались следующие значения для ненулевых элементов симметрической матрицы \mathbf{c} тензора модулей упругости его монокристаллов (ГПа) [22]: $c_{11} = c_{22} = 14,7$, $c_{33} = 15,8$, $c_{12} = 7,4$, $c_{13} = c_{23} = 6,0$, $c_{44} = c_{55} = 3,2$, $c_{66} = 0,5(c_{11} - c_{12}) = 3,65$. Отметим, что вычисленные таким образом значения элементов матрицы эффективных модулей упругости поликристаллического льда хорошо согласуются с данными, приведенными в работе [23].

Для проведения модельных расчетов с диоксидом кремния использовались следующие данные о его упругих характеристиках [24]: модуль Юнга – 73 ГПа, коэффициент Пуассона – 0,17. Для нахождения значений элементов c_{ij} ($i, j = 1, \dots, 6$) симметрической матрицы \mathbf{c} тензора модулей упругости SiO_2 в работе пользовались тем, что для изотропного материала ненулевые элементы c_{ij} выражаются через модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν следующим образом:

$$c_{11} = c_{22} = c_{33} = \frac{E(1 - \nu)}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}; \quad c_{44} = c_{55} = c_{66} = \frac{E}{2(1 + \nu)};$$

$$c_{12} = c_{13} = c_{23} = \frac{E\nu}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}.$$

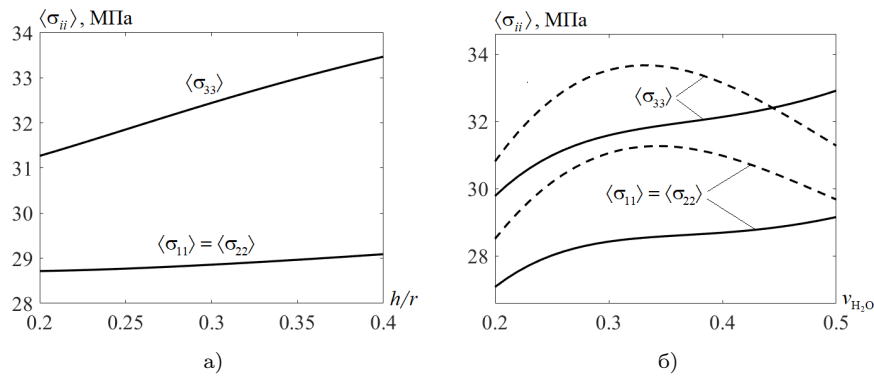


Рис. 3. Зависимости значений ненулевых компонент тензора средних напряжений водонасыщенных пор-Si от изменения: а) параметра h/r ; б) объемной доли льда v_{H_2O}

Fig. 3. Dependences of the values of non-zero components of the average stress tensor of water-saturated por-Si on changes: а) parameter h/r ; б) volume fraction of ice v_{H_2O}

На обоих этапах моделирования для каждой из рассматриваемых структур при нахождении характеристик \mathbf{c}^c однородного тела сравнения, используемых для вычисления по формуле (1.6) тензора \mathbf{c}^* (первый этап) и по формуле (1.4) оператора $\mathbf{K}^\sigma(\mathbf{r})$ (второй этап), применялся метод самосогласования [20, 21]. Для этого на каждом этапе была организована итерационная процедура, в которой в качестве параметров \mathbf{c}^c брались значения тензора модулей упругости (в матричной форме записи), полученные на предыдущем шаге итерации. В качестве начальных значений параметров тела сравнения выбирались упругие характеристики, полученные в приближении Хилла [20]. Выход из итерационной процедуры на каждом этапе осуществлялся, когда максимальная разница между соответствующими модулями \mathbf{c}^c составляла менее 0,01 ГПа.

Далее в работе по соотношению (1.3) для рассматриваемых мезопористых структур были проведены модельные расчеты компонент тензора средних напряжений $\langle \sigma \rangle$ (МПа) водонасыщенных пор-Si. Для выполнения расчетов брались следующие значения для ТКЛР (при $T = 243$ К): $\alpha_{H_2O} = 50,61 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{Si} = 1,99 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{SiO_2} = 6,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [24, 25]. Отметим, что используемые для расчетов значения ТКЛР α_{H_2O} и α_{Si} были получены интерполяцией кубическими сплайнами данных, приведенных в справочнике [25]. При получении значений ТКЛР для включений, имитирующих насыщенные замерзшей водой волокна в оболочке SiO_2 , использовалось правило смесей.

На рис. 3 приведены расчетные зависимости значений ненулевых компонент $\langle \sigma_{ii} \rangle$ тензора средних напряжений $\langle \sigma \rangle$ (МПа) для модельных пор-Si от изменения структурного параметра h/r при $v_{H_2O} = 0,45$ (рис. 3а) и увеличения объемной доли льда v_{H_2O} при $h/r = 0,3$ (рис. 3б). Расчеты проводились при $T \geq 233$ К и $\Delta T = 20$ К. Отметим, что значения компонент $\langle \sigma_{11} \rangle$ и $\langle \sigma_{22} \rangle$ равны в силу структуры рассматриваемых композитов (ориентации волокон льда в оболочке SiO_2 определяют однородность свойств материала в плоскости xy). Пунктирные кривые на рис. 3б соответствуют расчетным значениям компонент $\langle \sigma_{ii} \rangle$ тензора $\langle \sigma \rangle$, полученным в модели, не учитывающей наличия слоя SiO_2 на поверхности пор в рассматриваемых мезопористых структурах [17]).

Заключение

В работе построена теоретическая модель прогнозирования значений средних напряжений в мезопористых структурах на основе кремния с адсорбированной водой, замерзшей в условиях пространственного ограничения. Построенная модель позволяет учитывать влияние на значения компонент $\langle \sigma_{ii} \rangle$ тензора средних напряжений $\langle \sigma \rangle$ водонасыщенных мезопористых материалов наличия на поверхностях пор естественного оксидного слоя, структуры неодно-

родной среды (отношения толщины оксидного слоя к радиусу нитевидной поры, а также ориентации пор в пространстве Si-матрицы) и объемной доли элементов неоднородности.

Основываясь на проведенных в работе модельных исследованиях и расчетах значений средних напряжений в водонасыщенных пор-Si, можно заключить следующее:

– увеличение как характерного размера h/r (отношение толщины слоя SiO₂ к радиусу поры), так и объемной доли льда v_{H_2O} приводит к увеличению значений компонент $\langle\sigma_{ii}\rangle$ тензора средних напряжений $\langle\sigma\rangle$. При этом значения компоненты $\langle\sigma_{33}\rangle$ тензора $\langle\sigma\rangle$ больше значений компонент $\langle\sigma_{11}\rangle$ и $\langle\sigma_{22}\rangle$.

– расчетные кривые, описывающие зависимости значений компонент $\langle\sigma_{ii}\rangle$ от объемной доли льда v_{H_2O} , по виду существенно отличаются в разных моделях (1-я модель — без учета слоя SiO₂ на поверхности пор, 2-я модель — с учетом этого слоя). В 1-й модели указанные кривые имеют ярко выраженные экстремумы при $v_{H_2O} \approx 0,33$. Во 2-й модели, построенной в настоящей работе, аналогичные кривые монотонно возрастают, что согласуется с априорными представлениями об изменении напряженного состояния исследуемого мезопористого материала, обусловленного его нагревом. Однако значения $\langle\sigma_{ii}\rangle$, полученные в разных моделях, по величине отличаются незначительно (особенно при объемной доле льда $v_{H_2O} = 0,45$ в реальных образцах пор-Si). Более того, расчетные значения компонент $\langle\sigma_{11}\rangle$ и $\langle\sigma_{22}\rangle$ при $v_{H_2O} = 0,45$, полученные в модели, учитывающей наличие слоя SiO₂ на поверхностях пор, меньше аналогичных значений компонент тензора $\langle\sigma\rangle$, рассчитанных по модели, не учитывающей естественного оксидного слоя. Это является важным при исследовании температуры плавления/замерзания H₂O и моделировании напряженного состояния водонасыщенных пор-Si при термоциклировании в окрестности точки фазового перехода лед – вода.

Литература [References]

1. Bellissent-Funel, M.-C., Structure of confined water. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, vol. 13, no. 41 (9165). DOI: [10.1088/0953-8984/13/41/308](https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/41/308)
2. Nwaka, D., Tahmasebi, A., Tian, L., Yu, J., The effects of pore structure on the behavior of water in lignite coal and activated carbon. *Journal of Colloid Interface Science*, 2016, vol. 477, pp. 138–147. DOI: [10.1016/j.jcis.2016.05.048](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.05.048)
3. Domin, K., Chan, K.Y., Yung, H., Gubbins, K.E., Jarek, M., Sterczynska, A., Sliwinska-Bartkowiak, M., Structure of ice in confinement: water in mesoporous carbons. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2016, vol. 61, iss. 12, pp. 4252–4260. DOI: [10.1021/acs.jced.6b00607](https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00607)
4. Maniwa, Y., Kataura, H., Abe, M., Suzuki, S., Achiba, Y., Kira, H., Matsuda, K., Phase transition in confined water inside carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2002, vol. 71, no. 12, pp. 2863–2866. DOI: [10.1143/jpsj.71.2863](https://doi.org/10.1143/jpsj.71.2863)
5. Cuadrado-Collados, C., Majid, A.A., Martínez-Escandell, M., Daemen, L.L., Missyul, A., Koh, C., Silvestre-Albero, J., Freezing/melting of water in the confined nanospace of carbon materials: Effect of an external stimulus. *Carbon*, 2020, vol. 158, pp. 346–355. DOI: [10.1016/j.carbon.2019.10.081](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.081)
6. Jähnert, S., Chávez, F.V., Schaumann, G.E., Schreiber, A., Schönhoff, M., Findenegg, G.H., Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, vol. 10, iss. 39, pp. 6039–6051. DOI: [10.1039/b809438c](https://doi.org/10.1039/b809438c)
7. Shimizu, S., Agrawal, K.V., O'Mahony, M., Draushuk, L.W., Manohar, N., Myerson, A.S., Strano, M.S., Understanding and analyzing freezing-point transitions of confined fluids within nanopores. *Langmuir*, 2015, vol. 31, no. 37, pp. 10113–10118. DOI: [10.1021/acs.langmuir.5b02149](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02149)
8. Bardushkin, V., Kochetygov, A., Shilyaeva, Y., Volovlikova, O., Dronov, A., Gavrilov, S., Peculiarities of low-temperature behavior of liquids confined in nanostructured silicon-based material. *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, iss. 11 (2151). DOI: [10.3390/nano10112151](https://doi.org/10.3390/nano10112151)
9. Сычев, А.П., Лавров, И.В., Бардушкин, В.В., *Физические и механические свойства неоднородных сред с вложенной микроструктурой (теория и моделирование)*. Изд-во ЮИЦ РАН, Ростов-на-Дону, 2022. [Sychev, A.P., Lavrov, I.V., Bardushkin, V.V., *Fizicheskie i mekhanicheskie svoystva neodnorodnykh sred s vlozhennoy mikrostrukturoy (teoriya i modelirovanie) = Physical and mechanical properties of inhomogeneous media with embedded microstructure (theory and modeling)*. SSC RAS Publ., Rostov-on-Don, 2022. (in Russian)]

10. Fang, G., Zhou, J., Pan, A., Liang, S., Recent advances in aqueous zinc-ion batteries. *ACS Energy Letters*, 2018, vol. 3, no. 10, pp. 2480–2501. DOI: [10.1021/acsenergylett.8b01426](https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01426)
11. Ashuri, M., He, Q., Shaw, L.L., Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, iss. 1, pp. 74–103. DOI: [10.1039/C5NR05116A](https://doi.org/10.1039/C5NR05116A)
12. Цивадзе, А.Ю., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М., Фундаментальные проблемы литий-ионных аккумуляторов. *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2013, т. 49, № 2, с. 149–154. [Tsvivadze, A.Yu., Kulova, T.L., Skundin, A.M., Fundamental problems of lithium-ion batteries. *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov = Surface physical chemistry and material protection*, 2013, vol. 49, no. 2, pp. 149–154. (in Russian)] DOI: [10.7868/S0044185613020083](https://doi.org/10.7868/S0044185613020083)
13. Кулова, Т.Л., Скундин, А.М., Проблемы низкотемпературных литий-ионных аккумуляторов. *Электрохимическая энергетика*, 2017, т. 17, № 2, с. 61–88. [Kulova, T.L., Skundin, A.M., Problems of low-temperature lithium-ion batteries. *Elektrokhimicheskaya energetika = Electrochemical energy*, 2017, vol. 17, no. 2, pp. 61–88. (in Russian)] DOI: [10.18500/1608-4039-2017-17-2-61-88](https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-2-61-88)
14. Леньшин, А.С., Кашкаров, В.М., Спивак, Ю.М., Мошников, В.А., Исследование электронного строения и фазового состава пористого кремния. *Физика и химия стекла*, 2012, т. 38, № 3, с. 383–392. [Lenshin, A.S., Kashkarov, V.M., Spivak, Yu.M., Moshnikov, V.A., Study of the electronic structure and phase composition of porous silicon. *Fizika i khimiya stekla = Physics and chemistry of glass*, 2012, vol. 38, no. 3, pp. 383–392. (in Russian)]
15. Shilyaeva, Y., Volovlikova, O., Smirnov, D., Volkova, A., Sysa, A., Mikhailova, M., Gavrilov, S., Thermal and kinetic analyses of silicide formation at nanostructured Si/Ni interface. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, vol. 138, no. 3, pp. 2339–2345. DOI: [10.1007/s10973-019-08460-w](https://doi.org/10.1007/s10973-019-08460-w)
16. Беляков, Л.В., Макарова, Т.Л., Сахаров, В.И., Серенков, И.Т., Сресели, О.М., Состав и пористость многокомпонентных структур: пористый кремний как трехкомпонентная система. *Физика и техника полупроводников*, 1998, т. 32, № 9, с. 1122–1124. [Belyakov, L.V., Makarova, T.L., Sakharov, V.I., Serenkov, I.T., Sreseli, O.M., Composition and porosity of multicomponent structures: porous silicon as a three-component system. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov = Physics and technology of semiconductors*, 1998, vol. 32, no. 9, pp. 1122–1124. (in Russian)]
17. Бардушкин, В.В., Кочетыгов, А.А., Шиляева, Ю.И., Воловликова, О.В., Прогнозирование значений средних напряжений при фазовом переходе лед – вода в мезопористых структурах на основе кремния в интервале температур 233–273 К. *Сборка в машиностроении, приборостроении*, 2020, т. 21, № 8, с. 362–366. [Bardushkin, V.V., Kochetygov, A.A., Shilyaeva, Yu.I., Volovlikova, O.V., Predicting the values of average stresses during the ice – water phase transition in mesoporous silicon-based structures in the temperature range 233–273 K. *Sborka v mashinostroyenii, priborostroyenii = Assembling in mechanical engineering and instrument-making*, 2020, vol. 21, no. 8, pp. 362–366. (in Russian)] DOI: [10.36652/0202-3350-2020-21-8-362-366](https://doi.org/10.36652/0202-3350-2020-21-8-362-366)
18. Бардушкин, В.В., Горнев, Е.С., Лавров, И.В., Шиляева, Ю.И., Яковлев, В.Б., Эффективные упругие характеристики кремниевых влагонасыщенных мезопористых структур вблизи точки фазового перехода при наличии пространственного ограничения. *Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника*, 2021, № 2 (182), с. 62–67. [Bardushkin, V.V., Gornev, E.S., Lavrov, I.V., Shilyaeva, Yu.I., Yakovlev, V.B., Effective elastic characteristics of moisture-saturated mesoporous silicon near the confinement phase transition. *Elektronnaya tekhnika. Seriya 3. Mikroelektronika = Electronic equipment. Series 3. Microelectronics*, 2021, № 2 (182), pp. 62–67. (in Russian)] DOI: [10.7868/S241099322102007X](https://doi.org/10.7868/S241099322102007X)
19. Бардушкин, В.В., Лавров, И.В., Яковлев, В.Б., Кочетыгов, А.А., Бардушкин, А.В., Напряженно-деформированное состояние в структурах por-Si – H₂O в окрестности точки фазового перехода воды. *Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника*, 2023, № 2 (190), с. 5–12. [Bardushkin, V.V., Lavrov, I.V., Yakovlev, V.B., Kochetygov, A.A., Bardushkin, A.V., Stress-strain condition in por-Si – H₂O structures near the phase transition point of water. *Elektronnaya tekhnika. Seriya 3. Mikroelektronika = Electronic equipment. Series 3. Microelectronics*, 2023, № 2 (190), pp. 5–12. (in Russian)] DOI: [10.7868/S2410993223010013](https://doi.org/10.7868/S2410993223010013)
20. Шермергор, Т.Д., Теория упругости микронеоднородных сред. Наука, Москва, 1977. [Shermergor, T.D., *Teoriya uprugosti mikroneodnorodnykh sred = Micromechanics of inhomogeneous medium*. Nauka, Moscow, 1977. (in Russian)]
21. Паньков, А.А., Методы самосогласования механики композитов. Изд-во ПГТУ, Пермь, 2008. [Pan'kov, A.A., *Metody samosoglasovaniya mekhaniki kompozitov = Methods of self-consistency mechanics of composites*. Perm State Technical University Publ., Perm, 2008. (in Russian)]
22. Белослудов, В.Р., Инербаев, Т.М., Шпаков, В.П., Це, Д.С., Белослудов, Р.В., Кавазое, Е., Модули упругости и границы стабильности льдов и клатратных гидратов кубической структуры I. *Рос. хим.*

- журнал (*Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*), 2001, т. XLV, № 3, с. 45–50. [Belosludov, V.R., Inerbaev, T.M., Shpakov, V.P., Tse, D.S., Belosludov, R.V., Kavazoe, E., Elastic moduli and stability limits of ices and clathrate hydrates of cubic structure I. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal (Zhurnal Rossiyskogo khimicheskogo obshchestva im. D.I. Mendeleeva) = Russian Chemical Journal (Journal of the Russian Chemical Society named after D.I. Mendeleev)*, 2001, vol. XLV, no. 3, pp. 45–50. (in Russian)]
23. Schulson, E.M., The structure and mechanical behavior of ice. *JOM*, 1999, vol. 51, pp. 21–27. DOI: [10.1007/s11837-999-0206-4](https://doi.org/10.1007/s11837-999-0206-4)
24. Деменко, В.Ф., *Таблицы механических свойств конструкционных материалов*. Изд-во ХАИ, Харьков, 2014. [Demenko, V.F., *Tablitsy mekhanicheskikh svoystv konstruktsionnykh materialov = Tables of mechanical properties of structural materials*. Kharkov Aviation Institute Publ., Kharkov, 2014. (in Russian)]
25. Григорьева, И.С., Мейлихова, Е.З. (под ред.), *Физические величины: Справочник*. Энергоатомиздат, Москва, 1991. [Grigor'ev, I.S., Meilikhov, E.Z. (eds.), *Fizicheskie velichiny: Spravochnik = Physical Quantities: Handbook*. Energoatomizdat, Moscow, 1991. (in Russian)]