

Динаміка електродифузійних процесів при утворенні контакту різнорідних фаз. Збурення електромагнітного поля

Василь Кондрат¹, Юрій Шпот²

¹ с. н. с., д. ф.-м. н., Центр математичного моделювання ІППММ ім. Я. С. Підстригача НАН України, вул. Духаєва, 15, 79005, Львів, e-mail: kon@cmm.lviv.ua

² к. геол.-мінерал. н., Інститут геології та геохімії горючих копалин НАН України, вул. Наукова, 3а, 79053, Львів, e-mail: shpot@tdb.com.ua

Сформульована задача електродифузії для опису процесів становлення подвійного електричного шару в околі межі контакту різнорідних рідких розчинів, розчинів і твердих тіл, пористих насичених тіл. Проведені кількісні оцінки параметрів рівняння електродифузії для різних концентрацій розчинів електролітів. З використанням інтегрального перетворення Лапласа для малих часів одержано розв'язок задачі електродифузії при контакті рідкого бінарного розчину електроліту та твердого розчину. На цій основі розраховано збурення векторів електричного поля, зумовленого процесом дифузійного перерозподілу іонів в околі границі контакту рідкої та твердої фаз.

Ключові слова: електродифузійні процеси, подвійний електричний шар, перехідні процеси, електромагнітне поле.

Вступ. Перерозподіл заряджених частинок в околі поверхні контакту різнорідних тіл і розриві їх суцільності супроводжується збуренням електромагнітного поля в тілі та навколишньому середовищі. Параметри збуреного поля містять інформацію про характер процесів, які їх зумовили. У зв'язку з цим спостерігається стійка тенденція до розробки методів і технічних засобів використання електромагнітної емісії, спричиненої фізико-механічними процесами в тілах різної природи, для вивчення цих процесів [1-11]. Фізичною причиною електромагнітної емісії при утворенні контакту різнорідних тіл, зокрема розчину електроліту та твердого розчину, є перерозподіл їхньої зарядової системи. Цей механізм відіграє важливу роль в емісії електромагнітного поля напруженими насиченими пористими тілами, такими як, наприклад, гірські породи. Тому вивчення динаміки електромагнітодифузійних процесів в околі новоутвореної межі контакту рідкої та твердої фаз є актуальним і практично важливим.

У цій роботі сформульована задача електродифузії стосовно утворення плоского контакту різнорідних тіл, зокрема, розчину електроліту та твердого розчину, побудовано і проаналізовано її розв'язок з метою встановлення зв'язку характеристик тіл та параметрів випромінювання.

1. Постановка задачі. Вихідні рівняння

1.1. Фізичні основи опису явищ у приконтактній області. Наявність подвійних електричних шарів в околі границі контакту твердий скелет — порова рідина водонасичених гірських порід є причиною виникнення наведеної поляризації, фільтраційних потенціалів, сеймоелектричного ефекту, а з динамікою утворення таких шарів пов'язане явище електромагнітної емісії. Вивчення параметрів подвійного електричного шару в околі контакту насичених гірських порід або гірська порода — розчин електроліту має самостійний інтерес при дослідженні природного електричного поля у свердловинах і на поверхні Землі. Існуючі теорії подвійного електричного шару звичайно дозволяють визначити його параметри в умовах рівноваги [12-15].

Виникнення подвійних електричних шарів в околі контакту середовищ з іонним типом провідності пов'язане з відмінністю хімічних потенціалів іонів у цих середовищах, що є рушійною силою, яка спричиняє потоки іонів з одного середовища в інше. Перерозподіл зарядової системи триває до того часу, поки електрохімічний потенціал системи не стане всюди однаковим. При цьому мусить існувати така різниця електричних потенціалів між будь-якими двома точками середовищ, яка компенсувала б відмінність хімічних потенціалів у цих точках. По різні сторони межі контакту нагромаджуються заряди різного знаку і виникає подвійний електричний шар.

Макроскопічними рівняннями, що описують такий перерозподіл зарядової системи в приконтактній області, є рівняння електродифузії. При розгляді конкретних задач електродифузії ці рівняння потрібно доповнити умовами спряження полів на межі контакту тіл, початковими умовами, а у разі необхідності, і відповідними умовами на безмежності або в особливих точках тіл.

1.2. Постановка задачі. Розглянемо два півбезмежні однорідні ізотропні неферомагнітні тіла, в кожному з яких рівномірно розподілено n сортів іонів концентрацій $C_{k0}^{(j)}$ ($k = \overline{1, n}$). За фазовим станом тіла можуть бути рідкими, твердими або пористими насиченими середовищами у довільному поєднанні. У момент часу $t=0$ тіла приводяться до контакту по поверхні $x=0$ так, що перше тіло займає півпростір $x < 0$, а друге — $x > 0$.

Процес перерозподілу іонної системи будемо описувати взаємозв'язаними рівняннями електродифузії [16, 17], які записано відносно збурень полів концентрацій $C_k^{(j)}$ ($j = \overline{1, 2}; k = \overline{1, n}$) та електричного потенціалу $\varphi^{(j)}$ і приведено до вигляду

$$\begin{aligned} \rho^{(j)} \frac{\partial C_k^{(j)}}{\partial t} &= -\frac{\partial J_k^{(j)}}{\partial x}; & \frac{\partial^2 \varphi^{(j)}}{\partial x^2} &= -\frac{1}{\varepsilon^{(j)}} \sum_{k=1}^n e_k C_k^{(j)}; \\ J_k^{(j)} &= -D_{kk}^{(j)} \left(e_k \frac{\partial \varphi^{(j)}}{\partial x} + \frac{\partial \mu_k^{(j)}}{\partial x} \right); & \mu_k^{(j)} &= \mu_{k0}^{(j)} + d_{kk}^{(j)} C_k^{(j)}. \end{aligned} \quad (1)$$

Тут $\rho^{(j)}$ густина маси j -го півпростору, $J_k^{(j)}$ — x -складова вектора потоку маси k -ої компоненти розчину; e_k — питомий заряд компоненти k ; $\mu_k^{(j)}$, $\mu_{k0}^{(j)}$ — хімічний потенціал компоненти k і його вихідне значення; $D_{kk}^{(j)}$ — кінетичний коефіцієнт; $d_{kk}^{(j)}$ — коефіцієнт, який характеризує концентраційну залежність хімічного потенціалу; $\varepsilon^{(j)}$ — абсолютна діелектрична проникність.

У системі (1) знехтувано складовими, пов'язаними зі струмами зміщення у середовищі, що для характерних часів становлення подвійного електричного шару (10^{-6} - 10^{-8} с) є обгрунтованим.

Відповідні контактні умови на поверхні $x=0$ можна записати так [17]

$$\varphi^{(1)} = \varphi^{(2)}; \quad \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)}; \quad J_k^{(1)} = J_k^{(2)}. \quad (2)$$

До цих умов потрібно долучити також умови на безмежності, які полягають у рівності нулю збурень концентрацій та обмеженості збурення електричного потенціалу

$$\lim_{x \rightarrow (-1)^{j\infty}} C_k^{(j)} = 0, \quad \lim_{x \rightarrow (-1)^{j\infty}} \varphi^{(j)} < \infty \quad (3)$$

та початкову умову

$$C_k^{(j)} = 0 \quad \text{при} \quad t=0. \quad (4)$$

Якщо тепер з першого рівняння системи (1) виключити потоки $J_k^{(j)}$, електричні потенціали $\varphi^{(j)}$ та хімічні потенціали $\mu_k^{(j)}$ за допомогою інших співвідношень цієї системи, то отримаємо таку систему рівнянь, записану відносно збурення концентрацій

$$\frac{\partial C_k^{(j)}}{\partial t} - \frac{D_{kk}^{(j)} d_{kk}^{(j)}}{\rho^{(j)}} \frac{\partial^2 C_k^{(j)}}{\partial x^2} + \frac{D_{kk}^{(j)} e_k}{\varepsilon^{(j)}} \sum_{m=1}^n e_m C_m^{(j)} = 0 \quad (k = \overline{1, n}). \quad (5)$$

Контактні умови (2) тепер набудуть вигляду

$$\sum_{m=1}^n e_m \int \left[\int C_m^{(1)}(x) dx \right] dx + A^{(1)} = \sum_{m=1}^n e_m \int \left[\int C_m^{(2)}(x) dx \right] dx + A^{(2)};$$

$$\mu_{k0}^{(1)} + d_{kk}^{(1)} C_k^{(1)} = \mu_{k0}^{(2)} + d_{kk}^{(2)} C_k^{(2)};$$

$$e_k \sum_{m=1}^n e_m \int C_m^{(1)}(x) dx - d_{kk}^{(1)} \frac{\partial C_k^{(1)}}{\partial x} = e_k \sum_{m=1}^n e_m \int C_m^{(2)}(x) dx - d_{kk}^{(2)} \frac{\partial C_k^{(2)}}{\partial x}. \quad (6)$$

При записі співвідношень (6) вже враховані умови на безмежності (3). Вибір констант $A_1^{(1)}$ та $A_1^{(2)}$ фактично означає вибір відлікового рівня електричного потенціалу, який може бути довільним, але зручним для розв'язуваної задачі.

Визначивши збурення концентрацій зі співвідношень (4)-(6), інші шукані величини — хімічний потенціал $\mu_k^{(j)}$, потоки маси $J_k^{(j)}$ і заряду $j^{(j)}$, збурення електричного заряду $\rho_e^{(j)}$, потенціалу $\varphi^{(j)}$, напруженості електричного поля $E^{(j)}$, густину дипольного моменту P — можемо обчислити за такими формулами

$$\mu_k^{(j)} = \mu_{k0}^{(j)} + d_k^{(j)} C_k^{(j)}; \quad (7)$$

$$J_k^{(j)} = D_{kk}^{(j)} \left(e_k \sum_{m=1}^n e_m \int C_m^{(j)}(x) dx - d_{kk}^{(j)} \frac{\partial C_k^{(j)}}{\partial x} \right); \quad (8)$$

$$j^{(j)} = \sum_{k=1}^n e_k J_k^{(j)}; \quad (9)$$

$$\varphi^{(j)} = -\frac{1}{\varepsilon^{(j)}} \sum_{k=1}^n e_k \left[\int \left(\int C_k^{(j)}(x) dx \right) dx + A^{(j)} \right]; \quad (10)$$

$$E^{(j)} = -\frac{\partial \varphi^{(j)}}{\partial x} = \frac{1}{\varepsilon^{(j)}} \sum_{k=1}^n e_k \int C_k^{(j)}(x) dx; \quad (11)$$

$$\rho_e^{(j)} = \sum_{k=1}^n e_k C_k^{(j)}; \quad (12)$$

$$P = \int_{-\infty}^0 x \sum_{k=1}^n e_k C_k^{(1)}(x) dx + \int_0^{\infty} x \sum_{k=1}^n e_k C_k^{(2)}(x) dx. \quad (13)$$

1.3. Спрощена постановка задачі для контакту рідкої та твердої фаз. При розгляді перехідних процесів на межі контакту рідина — тверда фаза задачу (3)-(6) та її розв'язування можна спростити, якщо врахувати, що коефіцієнти дифузії іонів у твердому тілі зазвичай значно (на кілька порядків) менші за відповідні коефіцієнти дифузії у рідині. Враховуючи відносно невеликий час становлення подвійного електричного шару, це дозволяє не брати до уваги дифузійних процесів у твердій фазі, зводячи розподіл зарядів у ній до поверхневого, а контактну задачу (5), (6) — до граничної. При цьому, оскільки концентрація іонів у твердій фазі незмінна, хімічний потенціал іонів у ній буде фіксованим.

Задача визначення електроконцентраційних полів зводиться тоді до розв'язання рівняння (5) при $j=1$ відносно збурення $C_k^{(1)}$ концентрацій іонів у рідині за початкової умови (4), умови на безмежності (3) та граничної умові (при $x=0$)

$$\mu_{k0}^{(1)} + d_k^{(1)} C_k^{(1)} = \mu_{k0}^{(2)}. \quad (14)$$

Якщо визначальне співвідношення для хімічного потенціалу вибрати у формі

$$\mu_k^{(j)} = \mu_{k0}^{(j)} + RT \ln C_k^{(j)}, \quad (7^*)$$

$$\mu_k^{(1)} = \mu_{k0}^{(1)} + RT \frac{C_k^{(1)}}{C_{k0}^{(1)}}, \quad (15)$$

то рівняння (5), (7)-(14), записані з використанням (7^{*}) і лінеаризовані щодо збурення $C_k^{(i)}$ концентрації стосовно вихідного значення $C_{k0}^{(i)}$, набувають вигляду

$$\frac{\partial C_k^{(1)}}{\partial t} - \frac{U_k^{(1)} RT}{F} \frac{\partial^2 C_k^{(1)}}{\partial x^2} + U_k^{(1)} C_{k0}^{(1)} z_k q \sum_{m=1}^n z_m C_m^{(1)} = 0; \quad (16)$$

$$C_k^{(1)} = \frac{C_{k0}^{(1)} N_k}{RT} \quad (\text{при } x=0); \quad (17)$$

$$J_k^{(1)} = \frac{U_k^{(1)} C_{k0}^{(1)}}{F} \left(\frac{z_k F}{\varepsilon^{(1)}} \sum_{m=1}^n e_m m_m \int C_m^{(1)}(x) dx - \frac{RT}{C_{k0}^{(1)}} \frac{\partial C_{k0}^{(1)}}{\partial x} \right); \quad (18)$$

$$j^{(1)} = \sum_{k=1}^n e_k m_k J_k^{(1)}; \quad (19)$$

$$\varphi^{(1)} = -\frac{1}{\varepsilon^{(1)}} \sum_{k=1}^n e_k m_k \left[\int \left(\int C_k^{(1)}(x) dx \right) dx + A^{(1)} \right] \quad (20)$$

$$E_k^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon^{(1)}} \sum_{k=1}^n e_k m_k \int C_k^{(1)}(x) dx; \quad (21)$$

$$\rho_e^{(1)} = \sum_{k=1}^n e_k m_k C_k^{(1)}; \quad (22)$$

$$P = \int_{-\infty}^0 x \left(\sum_{k=1}^n e_k m_k C_k^{(1)}(x) + \rho_{\Pi}(x) \right) dx. \quad (23)$$

Відзначимо, що стала $A^{(1)}$ визначає відліковий рівень електричного потенціалу, $\rho_{\Pi}(x) = \rho_{\Pi} \delta(x)$, де ρ_{Π} — густина поверхневого заряду, яка визначається з умови електронейтральності

$$\int_{-\infty}^0 \left[\sum_{k=1}^n e_k m_k C_k^{(1)}(x) + \rho_{\Pi}(x) \right] dx = 0; \quad (24)$$

$q = N_a e / \varepsilon^{(1)}$, N_a — число Авогадро, e — елементарний заряд, z_k — валентність іона з урахуванням знаку заряду; $N_k = \mu_{k0}^{(2)} - \mu_{k0}^{(1)}$, $U_k^{(1)}$ — рухливість іона сорту k . Зауважимо, що величини $\mu_{k0}^{(j)}$ враховують також складові $RT \ln C_{k0}^{(j)}$.

Системи рівнянь (3)-(13) і (3), (4), (15)-(23) будуть надалі використані для дослідження процесів становлення електроконцентраційних полів в околі поверхні контакту середовищ та збуреного в результаті цього електромагнітного випромінювання.

1.4. Кількісна оцінка параметрів моделі. Для розв'язування та кількісного аналізу задач про становлення подвійних електричних шарів при контакті конкретних середовищ потрібно мати числові значення їх фізико-механічних характеристик, які визначаються експериментально або розраховуються на основі певних фізичних моделей середовища. Існуючі довідники [18, 19] містять значний об'єм даних про значення таких характеристик геологічних матеріалів як густина маси, модулі пружності, швидкість поширення акустичних хвиль, електропровідність тощо. На основі наведених у літературі даних проведемо кількісну оцінку таких параметрів. Для математичних моделей (3)-(13) чи (15)-(23) на основі відомих з літератури даних проведемо кількісну оцінку $d_{kk}^{(j)}$, $D_{kk}^{(j)}$ та $\sigma_k^{(j)}$.

Згідно рівняння (5) існує такий зв'язок між параметрами d_{kk} , D_{kk} та густиною середовища і коефіцієнтом дифузії D_k компонента k (верхній індекс j у цьому підрозділі опускаємо)

$$D_k = \frac{D_{kk} d_{kk}}{\rho}. \quad (25)$$

Коефіцієнт дифузії D_k зарядженого компонента k пов'язаний зі складовою σ_k електропровідності середовища, зумовленої компонентом k , співвідношенням Ейнштейна

$$\sigma_k = \frac{n_k q_k^2}{kT} D_k, \quad (26)$$

де n_k — концентрація іонів, q_k — їхній заряд.

Параметри ρ , k , T , n_k , q_k , а також коефіцієнт дифузії D_k будемо вважати відомими. Тоді для визначення D_{kk} , d_{kk} та σ_k потрібно ще одне рівняння, крім (25), (26). Отримаємо його з порівняння двох потоків заряду, зумовлених компонентом k , які виникають внаслідок дії електричного поля

$$\vec{j}_k = \sigma_k \vec{E} \quad (27)$$

та

$$\vec{j}_k = \vec{j}_k e_k = D_{kk} e_k^2 \vec{E}. \quad (28)$$

У результаті для параметра D_{kk} отримаємо вираз

$$D_{kk} = \frac{n_k m_k^2}{kT} D_k, \quad (29)$$

а для d_{kk} , згідно (25) і (29)

$$d_{kk} = \frac{\rho k T}{n_k m_k^2}. \quad (30)$$

При цьому $j = j_1^{(1)} + j_1^{(2)} = (\sigma_1^{(1)} + \sigma_2^{(1)})E = \sigma^{(1)}E$, m_k — маса іона.

Ці співвідношення справедливі як для твердої, так і для рідкої фази. Таким чином, на основі даних з [18, 19] та рівнянь (25), (29) і (30) для концентрації $C_{\text{NaCl}} = 0,1\%$ отримуємо наступні значення параметрів моделі

$$\begin{aligned} D_1^{(1)} &= 1,35 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, D_2^{(1)} = 2,03 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}, \sigma^{(1)} = 2,25 \cdot 10^{-1} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}, \\ D_{11}^{(1)} &= 4,76 \cdot 10^{-15} \text{ кг} \cdot \text{с}/\text{м}^3, D_{22}^{(1)} = 1,65 \times 10^{-14} \text{ кг} \cdot \text{с}/\text{м}^3, d_{11}^{(1)} = d_{11}^{(2)} = 2,83 \cdot 10^8 \text{ м}^2/\text{с}^2, \\ d_{22}^{(1)} &= d_{22}^{(2)} = 1,23 \cdot 10^8 \text{ м}^2/\text{с}^2, \rho^{(1)} = 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3, \varepsilon^{(1)} = 7,17 \cdot 10^{-10} \text{ Ф}/\text{м}, \\ D_1^{(2)} &= 6,28 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}, D_2^{(2)} = 2 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}, \sigma^{(2)} = 1,33 \cdot 10^{-4} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}, \\ D_{11}^{(2)} &= 5,32 \cdot 10^{-18} \text{ кг} \cdot \text{с}/\text{м}^3, D_{22}^{(2)} = 3,92 \cdot 10^{-18} \text{ кг} \cdot \text{с}/\text{м}^3, \rho^{(2)} = 2,4 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3, \\ \varepsilon^{(2)} &= 4,43 \cdot 10^{-11} \text{ Ф}/\text{м}. \end{aligned}$$

Тут і надалі параметри з верхнім індексом 1 відповідають рідкій, а з індексом 2 — твердій фазі.

2. Становлення електроконцентраційних полів в околі межі контакту середовищ. Електромагнітне випромінювання

2.1. Розв'язок задачі. Надалі обмежимося розглядом розчинів бінарного симетричного електроліту, тобто у рівняннях (3)-(13) приймемо $n=2$, $k=1,2$. Такі електроліти (наприклад, хлористий натрій) є одними з найпоширеніших у природних розчинах, що насичують гірські породи. У цьому випадку система рівнянь (5) для кожного середовища зводиться до двох взаємозв'язаних рівнянь, відповідним чином спрощуються і співвідношення (6)-(13). Для розв'язання задачі (3)-(13) використано метод інтегральних перетворень Лапласа за часом. В результаті, враховуючи початкову умову (4), отримуємо наступну систему звичайних диференціальних рівнянь відносно трансформант $C_{kp}^{(j)}$ збурень концентрацій $C_k^{(j)}$ ($j=1,2$; $k=1,2$)

$$\frac{D_{kk}^{(j)} d_{kk}^{(j)}}{\rho^{(j)}} \frac{\partial^2 C_{kp}^{(j)}}{\partial x^2} - \frac{D_{kk}^{(j)} e_k}{\varepsilon^{(j)}} \sum_{m=1}^n e_m C_{mp}^{(j)} - p C_{kp}^{(j)} = 0, \quad (31)$$

де p — параметр перетворення Лапласа. Розв'язок цієї системи запишеться наступним чином

$$C_{1p}^{(j)}(x, p) = C_{01}^{(j)} \exp(k_1^{(j)} x) + C_{02}^{(j)} \exp(k_2^{(j)} x); \quad (32)$$

$$C_{2p}^{(j)}(x, p) = \frac{\varepsilon^{(j)}}{D_{11}^{(j)} e_1 e_2} \left(D_{11}^{(j)} (k_1^{(j)})^2 - \frac{D_{11}^{(j)} e_1^2}{\varepsilon^{(j)}} - p \right) C_{01}^{(j)} \exp(k_1^{(j)} x) +$$

$$+ \frac{\varepsilon^{(j)}}{D_{11}^{(j)} e_1 e_2} \left[D_{11}^{(j)} (k_2^{(j)})^2 - \frac{D_{11}^{(j)} e_1^2}{\varepsilon^{(j)}} - p \right] C_{02}^{(j)} \exp(k_2^{(j)} x); \quad (33)$$

$$\varphi^{(j)}(x, p) = \frac{\rho^{(j)} (d_1^{(j)} - d_2^{(j)}) B^{(j)}}{D_{11}^{(j)} e_1 p (p A_1 + A_2)} \left[1 - \exp\left(\sqrt{p / D_2^{(j)}} x\right) \right]. \quad (34)$$

Тут

$$k_{1,2}^{(j)} = (-1)^{j+1} \sqrt{\frac{\rho^{(j)}}{2\varepsilon^{(j)}} \left\{ \frac{e_1^2}{d_{11}^{(j)}} + \frac{e_2^2}{d_{22}^{(j)}} + \frac{\varepsilon^{(j)} p}{D_{11}^{(j)} d_{11}^{(j)}} + \frac{\varepsilon^{(j)} p}{D_{22}^{(j)} d_{22}^{(j)}} \pm \right.}$$

$$\left. \pm \sqrt{\left(\frac{e_1^2}{d_{11}^{(j)}} - \frac{e_2^2}{d_{22}^{(j)}} + \frac{\varepsilon^{(j)} p}{D_{11}^{(j)} d_{11}^{(j)}} - \frac{\varepsilon^{(j)} p}{D_{22}^{(j)} d_{22}^{(j)}} \right)^2 + \left(\frac{2e_1 e_2}{d_{11}^{(j)} d_{22}^{(j)}} \right)^2} \right\}^{1/2}$$

є розв'язками відповідного характеристичного рівняння, коефіцієнти $C_{0m}^{(j)}$, $B^{(j)}$ та A_m ($j, m = 1, 2$) визначаються з перетворених за Лапласом умов (6) на границі $x=0$. Вони залежать від параметра p та характеристик середовищ. У зв'язку з громіздкістю цих коефіцієнтів наводити їх не будемо.

Трансформанти виразів для хімічних потенціалів іонів, потоків маси, електричних потенціалів тощо отримуються з використанням перетворення Лапласа до співвідношень (7)-(13).

Збурення концентрацій $C_k^{(j)}$, хімічні потенціали $\mu_k^{(j)}$, електричні потенціали $\varphi^{(j)}$, густина дипольного моменту P та ін. знаходяться шляхом зворотного перетворення Лапласа виразів для відповідних цим величинам трансформант.

2.2. Наближення малих часів. Електромагнітне випромінювання. Розглянемо детальніше процеси, що відбуваються у системі на початковій стадії формування подвійного електричного шару. Для цього побудуємо асимптотичний розв'язок

сформульованої задачі, справедливий для малих часів. Замінімо трансформанти (32) і (33) збурення концентрацій та трансформанти інших величин асимптотичними представленнями для великих p . Обмежимося при цьому величинами першого порядку малості щодо $1/p$. У результаті зворотного перетворення Лапласа, отримаємо наближені вирази для шуканих фізичних величин. Наведемо співвідношення, які визначають збурення концентрацій та електричного потенціалу

$$\begin{aligned}
 C_1^{(j)}(x,t) &= \frac{B^{(j)}}{A_2} \operatorname{erfc}\left(\frac{|x|}{2(D_2^{(j)}t)^{1/2}}\right) + \frac{N^{(j)}}{A_2} \operatorname{erfc}\left(\frac{|x|}{2(D_2^{(j)}t)^{1/2}}\right) - 2\frac{B^{(j)}}{A_2} \times \\
 &\times \exp(-A_2t/A_1) \left\{ \exp\left(-|x|\sqrt{\frac{A_2}{A_1D_2^{(j)}}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{|x|}{2(D_2^{(j)}t)^{1/2}} - \sqrt{\frac{A_2t}{A_1}}\right) + \right. \\
 &+ \left. \exp\left(|x|\sqrt{\frac{A_2}{A_1D_2^{(j)}}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{|x|}{2(D_2^{(j)}t)^{1/2}} + \sqrt{\frac{A_2t}{A_1}}\right) \right\} + 2\left(\frac{M^{(j)}}{A_1} - \frac{N^{(j)}}{A_2}\right) \times \\
 &\times \exp\left(-\frac{A_2t}{A_1}\right) \left\{ \exp\left(-|x|\sqrt{\frac{A_2}{A_1D_1^{(j)}}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{|x|}{2(D_1^{(j)}t)^{1/2}} - \sqrt{\frac{A_2t}{A_1}}\right) + \right. \\
 &+ \left. \exp\left(|x|\sqrt{\frac{A_2}{A_1D_2^{(j)}}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{|x|}{2(D_1^{(j)}t)^{1/2}} - \sqrt{\frac{A_2t}{A_1}}\right) \right\}, \tag{35}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C_2^{(j)}(x,t) &= -\frac{e_1}{e_2} \frac{B^{(j)}}{A_2} \operatorname{erfc}\left(\frac{|x|}{2(D_2^{(j)}t)^{1/2}}\right) - \frac{e_1}{e_2} \frac{N^{(j)}}{A_2} \operatorname{erfc}\left(\frac{|x|}{2(D_2^{(j)}t)^{1/2}}\right) + \\
 &+ 2\left(\frac{\varepsilon^{(j)}B^{(j)}}{A_1D_1^{(j)}e_1e_2}\left(\frac{D_1^{(j)}}{D_2^{(j)}} - 1\right) + \frac{e_1B^{(j)}}{e_2A_2}\right) \exp\left(-\frac{A_2t}{A_1}\right) \left\{ \exp\left(-|x|\sqrt{\frac{A_2}{A_1D_2^{(j)}}}\right) \times \right. \\
 &\times \operatorname{erfc}\left(\frac{|x|}{2(D_2^{(j)}t)^{1/2}} - 1\sqrt{\frac{A_2t}{A_1}}\right) + \exp\left(|x|\sqrt{\frac{A_2}{A_1D_2^{(j)}}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{|x|}{2(D_2^{(j)}t)^{1/2}} + \sqrt{\frac{A_2t}{A_1}}\right) \left. \right\} - \\
 &- 2\frac{e_1}{e_2} \left(\frac{M^{(j)}}{A_1} - \frac{N^{(j)}}{A_2}\right) \exp\left(-\frac{A_2t}{A_1}\right) \left\{ \exp\left(-|x|\sqrt{\frac{A_2}{A_1D_1^{(j)}}}\right) \times \right. \\
 &\times \operatorname{erfc}\left(\frac{|x|}{2(D_1^{(j)}t)^{1/2}} - \sqrt{\frac{A_2t}{A_1}}\right) + \exp\left(|x|\sqrt{\frac{A_2}{A_1D_1^{(j)}}}\right) \times \operatorname{erfc}\left(\frac{|x|}{2(D_1^{(j)}t)^{1/2}} - \sqrt{\frac{A_2t}{A_1}}\right) \left. \right\}, \tag{36}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi^{(j)} = & \frac{\rho^{(j)} B^{(j)} (D_1^{(j)} - D_2^{(j)})}{D_{11}^{(j)} \varepsilon_1 A_2} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{A_2 t}{A_1}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{|x|}{2(D_2^{(j)} t)^{1/2}}\right) + \right. \\ & + 2 \exp\left(-\frac{A_2 t}{A_1}\right) \left[\exp\left(-|x| \sqrt{\frac{A_2}{A_1 D_2^{(j)}}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{|x|}{2(D_2^{(j)} t)^{1/2}} - \sqrt{\frac{A_2 t}{A_1}}\right) + \right. \\ & \left. \left. + \exp\left(|x| \sqrt{\frac{A_2}{A_1 D_2^{(j)}}}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{|x|}{2(D_2^{(j)} t)^{1/2}} - \sqrt{\frac{A_2 t}{A_1}}\right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (37)$$

Тут $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$, де $\operatorname{erf}(x)$ — інтеграл імовірності; коефіцієнти $A_1, A_2, B^{(j)}, M^{(j)}$ і $N^{(j)}$ отримуються з контактних умов (6) і залежать від параметрів середовищ.

Вираз для густини $P(t)$ дипольного моменту подвійного електричного шару отримується перетворенням за Лапласом співвідношення (13) із урахуванням асимптотичних виразів (32) і (33) для трансформант збурень концентрації. Після інтегрування та зворотного перетворення Лапласа для густини P отримаємо наступне співвідношення

$$P = P_0 (e^{-kt} - 1), \quad (38)$$

де

$$P_0 = \frac{1}{\varepsilon_1 A_2} \left(\varepsilon^{(1)} \rho^{(1)} B^{(1)} \frac{D_1^{(1)} - D_2^{(1)}}{D_{11}^{(1)}} - \varepsilon^{(2)} \rho^{(2)} B^{(2)} \frac{D_1^{(2)} - D_2^{(2)}}{D_{11}^{(2)}} \right),$$

$$k = A_2 / A_1.$$

Зазначимо, що в силу вибраної геометрії задачі електричне поле, яке виникає при утворенні подвійного електричного шару, характеризується вектором, перпендикулярним до межі розділу середовищ. Магнітне поле при цьому не генерується.

У реальних випадках тріщиноутворення в насичених середовищах, виникненні контактів різнорідних середовищ, подвійний електричний шар формується на деякій, зазвичай невеликій, частині поверхні. У цьому випадку будуть генеруватися електричне і магнітне поля, які будуть просторово розподілені. При вивченні електромагнітного поля на віддаль, значно більших від характерного розміру області контакту, подвійний електричний шар можна моделювати електричним диполем, дипольний момент якого дорівнює інтегральному моменту поверхні новоутвореного шару, тобто

$$P = \int_S P(S) dS,$$

де $P(S)$ — густина дипольного моменту подвійного електричного шару.

Враховуючи, що, подвійний електричний шар формується у провідному середовищі, то збурене у довкіллі електричне поле приведе до перерозподілу (релаксації) носіїв електричного струму і екранування поля диполя.

Оскільки релаксація зарядової системи у провідному середовищі описується рівнянням

$$\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \frac{\rho_e}{\varepsilon} = 0,$$

що має розв'язок $\rho_e = \rho_{e0} e^{-\alpha t}$ (де ρ_e — густина електричного заряду, ρ_{e0} — його початкове значення, σ — питома провідність, ε — діелектрична проникність, $\alpha = \sigma/\varepsilon$), то у формулу для дипольного моменту подвійного шару скінченної площі потрібно ввести релаксаційний множник $\exp(-\alpha t)$, після чого дипольний момент набуває вигляду

$$P = P_0 (e^{-kt} - 1) e^{-\alpha t}, \quad (39)$$

де

$$\alpha = \sigma^{(1)} / \varepsilon^{(1)}.$$

Такий диполь, віднесений до початку сферичної системи координат (r, θ, φ) , генерує електромагнітне поле, яке характеризується відмінними від нуля компонентами E_r, E_θ, B_φ [19, 20], які для безмежного слабопровідного середовища (за нехтування загасанням електромагнітної хвилі) можуть бути представлені у вигляді

$$E_r = -\frac{\cos(\theta) S P_0}{2\pi \varepsilon^{(1)} r^2} e^{-\alpha(t-r/c)} \left(\frac{1}{r} (1 - e^{-k(t-r/c)}) + \frac{k + \alpha}{c} e^{-k(t-r/c)} - \frac{\alpha}{c} \right), \quad (40)$$

$$E_\theta = -\frac{\sin(\theta) S P_0}{4\pi \varepsilon^{(1)} r^2} e^{-\alpha(t-r/c)} \left\{ e^{-k(t-r/c)} \left[\frac{k + \alpha}{c} \left(\frac{k}{c} + \frac{\alpha}{c} - \frac{1}{r} \right) + \frac{1}{r^2} \right] - \frac{1}{r^2} + \frac{1}{rc} - \frac{\alpha^2}{c^2} \right\}, \quad (41)$$

$$B_\varphi = -\frac{\sin(\theta) S P_0 \mu_0}{4\pi r} e^{-(k+\alpha)(t-r/c)} \left(\frac{k + \alpha}{c} - \frac{1}{r} \right), \quad (42)$$

де S — площа новоутвореного подвійного електричного шару, c — швидкість світла.

Проводився кількісний аналіз розподілів електричного потенціалу в контактуючих середовищах для різних моментів часу та часової зміни компонент вектора напруженості електричного поля на різних віддальх від області подвійного шару. При розрахунках приймалося, що $e_1=4,2 \cdot 10^6$ Кл/кг, $e_2=-2,76 \cdot 10^6$ Кл/кг, $\mu_{01}^{(2)} - \mu_{01}^{(1)} = -4,35 \cdot 10^4$ Дж/кг, $\mu_{02}^{(2)} - \mu_{02}^{(1)} = 2,22 \cdot 10^4$ Дж/кг, $D_1^{(1)} = 1,35 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $D_2^{(1)} = 2,03 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $\rho^{(1)} = 10^3$ кг/м³, $\varepsilon^{(1)} = 7,17 \cdot 10^{-10}$ Ф/м, $D_1^{(2)} = 6,28 \cdot 10^{-13}$ м²/с, $D_2^{(2)} = 2,0 \cdot 10^{-13}$ м²/с, $\rho^{(2)} = 2,4 \cdot 10^3$ кг/м³, $\varepsilon^{(2)} = 4,43 \cdot 10^{-11}$ Ф/м.

Якщо вихідна концентрація $C_{\text{NaCl}}=0,1\%$, то $\sigma^{(1)} = 2,25 \cdot 10^{-1}$ (Ом·м)⁻¹, $D_{11}^{(1)} = 4,76 \cdot 10^{-15}$ кг·с/м³, $D_{22}^{(1)} = 1,65 \cdot 10^{-14}$ кг·с/м³, $d_{11}^{(1)} = d_{11}^{(2)} = 2,83 \cdot 10^8$ м²/с², $d_{22}^{(1)} = d_{22}^{(2)} = 1,23 \cdot 10^8$ м²/с², $\sigma^{(2)} = 1,33 \cdot 10^{-4}$ (Ом·м)⁻¹, $D_{11}^{(2)} = 5,32 \cdot 10^{-18}$ кг·с/м³, $D_{22}^{(2)} = 3,92 \cdot 10^{-18}$ кг·с/м³.

Якщо ж $C_{\text{NaCl}}=0,01\%$, то $\sigma^{(1)} = 2,25 \cdot 10^{-2}$ (Ом·м)⁻¹, $D_{11}^{(1)} = 4,76 \cdot 10^{-16}$ кг·с/м³, $D_{22}^{(1)} = 1,65 \cdot 10^{-15}$ кг·с/м³, $d_{11}^{(1)} = d_{11}^{(2)} = 2,83 \cdot 10^9$ м²/с², $d_{22}^{(1)} = d_{22}^{(2)} = 1,23 \cdot 10^9$ м²/с², $\sigma^{(2)} = 1,33 \cdot 10^{-5}$ (Ом·м)⁻¹, $D_{11}^{(2)} = 5,32 \cdot 10^{-19}$ кг·с/м³, $D_{22}^{(2)} = 3,92 \cdot 10^{-19}$ кг·с/м³.

Бачимо (рис. 1), що електричний потенціал за абсолютною величиною росте з часом вглиб середовищ від межі їх розділу. При цьому в твердій фазі потенціал досягає максимального значення на віддальх, на два-три порядки менших, ніж у рідкій, тобто розподіл потенціалу в ній більш приповерхневий. Така закономірність справедлива і для розподілу електричного заряду. Різниця потенціалів подвійного електричного шару (різниця між екстремальними значеннями в контактуючих середовищах) теж збільшується з часом і для часу $t=10^{-3}$ с та вибраної різниці хімічних потенціалів іонів досягає 120 мВ.

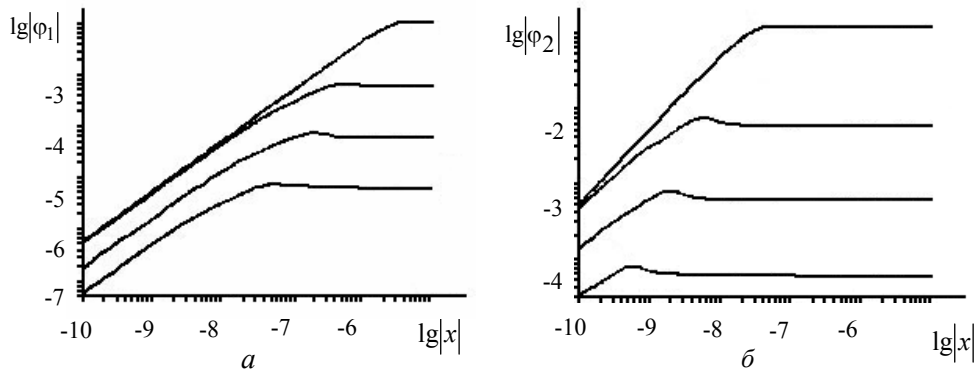


Рис. 1. Розподіл потенціалу подвійного електричного шару в рідині (а) і твердому тілі (б) в моменти часу: 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-3} с (криві 1-4 відповідно)

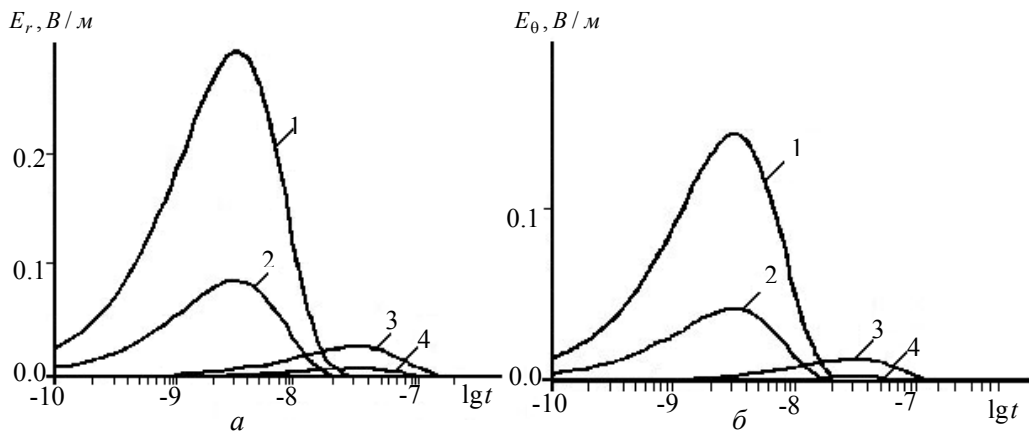


Рис. 2. Залежність від часу компонент E_r (а) та E_θ (б) вектора електричного поля на відстанях 0,1 м (криві 1, 3) та 0,15 м (криві 2, 4). Вихідна концентрація NaCl для кривих (1, 2) 0,1%, кривих (3, 4) — 0,01%

При дослідженні компонент вектора напруженості електричного поля приймалося, що $S=1 \text{ мм}^2$, а віддалі до точки вимірювання $r \geq 1 \text{ см}$, так що справджувалася умова $r \gg a$, де a — характерний розмір поверхні (S). На рис. 2 подано графіки зміни з часом компонент E_r і E_θ вектора напруженості електричного поля для кутів $\theta=0$ та $\theta=\pi/2$ відповідно. У разі зниження концентрації розчину максимум інтенсивності випромінювання зміщується в часі від $3 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ (крива 2) при $C_{\text{NaCl}}=0,1\%$ до $4 \cdot 10^{-8} \text{ с}$ (крива 3) при $C_{\text{NaCl}}=0,01\%$. При цьому імпульс «розмазується» — зростає його тривалість і знижується амплітуда. Це можна пояснити зменшенням кількості носіїв заряду, які приймають участь у формуванні подвійного електричного шару, і рух яких спричиняє змінне електромагнітне поле. Поряд із зниженням величини сигналу з віддаллю, його максимум внаслідок скінченності швидкості поширення електромагнітної хвилі зміщується в часі.

При утворенні або рості тріщини у водонасиченій гірській породі дипольні моменти подвійних електричних шарів берегів тріщини будуть додаватися, формуючи її ефективний дипольний момент. Сумарне поле багатьох тріщин, домінуючий напрям і кількість яких визначаються напружено-деформованим станом порід, можна реєструвати як електромагнітне випромінювання масиву.

Висновки. На основі кількісного аналізу побудованого наближеного розв'язку задачі про становлення подвійного електричного шару в околі поверхні контакту рідкого розчину електроліту і твердого розчину з'ясовано:

- характерна глибина розподілу заряджених частинок у твердій фазі на два-три порядки менша за аналогічну в рідині, що підтверджує можливість розгляду частини подвійного електричного шару, пов'язаної з твердим тілом, як поверхневого заряду;

- параметри розподілу збурення компонент вектора електричного поля (максимум величини компоненти вектора, висота максимуму тощо) суттєво залежать від концентрації розчину електроліта;
- отримані вирази для збурень функцій електромагнітного поля дають змогу встановити зв'язок параметрів випромінювання з іншими характеристиками контактуючих тіл.

Література

- [1] *Алексеев О. Г., Лазарев С. Г., Приемский Д. Г.* К теории электромагнитных эффектов, сопровождающих динамическую деформацию металлов // ПМТФ — 1984. — № 4. — С. 145-147.
- [2] *Гнип І. П., Кондрат В. Ф., Личковський Е. І., Похмурський В. І., Федорчак Б. І.* Генерування імпульсів електромагнітного поля на початковій стадії електрохімічних реакцій // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 1989. — № 5. — С. 115-116.
- [3] *Іванов В. В., Пимонов А. Г.* Статистическая модель электромагнитной эмиссии из очага разрушения в массиве горных пород // Физ.-техн. пробл. разр. пол. иск. — Новосибирск: Наука, 1990. — № 2. — С. 53-56.
- [4] Комплексирование геофизических методов при изучении скважин с целью выделения зон интенсивной трещиноватости / *Сидоров В. А.* и др. / В сб.: Изучение инженерно-геологических условий месторождений полезных ископаемых геофизическими методами. — М.: АСЕГИНГЕО, 1989. — С. 30-33.
- [5] *Петкевич Г. И., Лизун С. А., Ляцук Д. Н., Кондрат В. Ф.* Вибростимулированное электромагнитное излучение при исследовании месторождений углеводородов // ДАН УССР. — 1991. — № 8. — С. 129-132.
- [6] *Подгорбунский А. В., Ипатов Ю. П., Тряпицын В. М.* Об одном способе спектрального анализа импульсного электромагнитного излучения напряженных горных пород / В сб.: Аппаратурная разработка для геофизического исследования электромагнитными методами. — Москва, 1986. — С. 56-57.
- [7] *Фурса Т. В., Савельев А. В., Осипов К. Ю.* Исследование взаимосвязи параметров электромагнитного отклика из диэлектрических материалов с характеристиками ударного возбуждения // Журнал техн. физики. — 2003. — Т. 73, вып. 11. — С. 59-63.
- [8] *Клюев В. А., Линсон А. Г., Топоров Ю. П.* и др. Характеристическое излучение при разрушении твердых тел и нарушении адгезионных связей в вакууме // ДАН СССР. — 1984. — Т. 279, № 2. — С. 415-419.
- [9] *Бивин Ю. К., Викаров В. В., Кулинич Ю. В., Чурсин А. С.* Электромагнитное излучение при динамическом деформировании различных материалов // Механика твердого тела. — 1982. — № 1. — С. 183-186.
- [10] Электромагнитное излучение горных пород по разрезу скважин / *Дьяконов В. П.* и др. / В сб.: Современные проблемы ядерной геофизики и геоакустики. — М.: ВНИИгеоинфорсистем, 1990. — С. 225-230.
- [11] *Misr Ashok.* A physical model for the stress-induced electromagnetic effect in metals // Appl. Phys. — 1978. — V. 16, № 2. — P. 195-199.
- [12] *Захарченко В. Н.* Коллоидная химия. — М.: Высшая школа, 1974. — 216 с.
- [13] *Фридрихсберг Д. А.* Коллоидная химия. — Л.: Химия, 1974. — 387 с.
- [14] *Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М.* Поверхностные силы. — М.: Наука. — 1985. — 398 с.

- [15] Барняк М. Я., Гнып И. П., Кондрат В. Ф., Картуш Е. В. Проекционный метод расчета распределения электрических полей и токов в объемах, заполненных электролитом // Физ.-хим. механика материалов. — 1990. — № 3. — С. 101-106.
- [16] Гроот де С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1964. — 456 с.
- [17] Кондрат В. Ф., Чапля С. Я., Шпот Ю. А. Двоконтинуумная модель механотермо-электроdiffузии в пористом насыщенном средовищі // Математичне моделювання віброелектричних ефектів у пористих насичених тілах. I. — Львів, 1995. — С. 4-31 (Препр. / ЦММ ІППММ, ІГГГК, ЛДМІ; 9-95).
- [18] Физические свойства горных пород и полезных ископаемых (Петрофизика). Справочник геофизика / Под. ред. Дортман Н. Б. — М.: Недра, 1984. — 455 с.
- [19] Таблицы физических величин. Справочник. — М.: Атомиздат. — 1976. — 1006 с.
- [20] Терлецький Я. П., Рыбаков Ю. П. Электродинамика. — М.: Высшая шк. — 1990. — 352 с.
- [21] Шимони К. Теоретическая электротехника. — М.: Мир. — 1964. — 774 с.

Dynamics of Electro-Diffusion Processes under Setting in Contact of Heterogeneous Phases. Electromagnetic Field Disturbance

Vasyl Kondrat, Yuriy Shpot

Electrodiffusion problems for description the processes of double electrical layer arising in the neighborhood of contact boundary of two different liquid solutions, liquid solutions and solids, and two porous saturated bodies are formulated. Quantitative assessments of electrodiffusion equation parameters for different solutions concentrations of electrolytes are carried out. By using of the integral Laplace transformation for small times the solution of electrodiffusion problem at contact of liquid binary solutions and solid solution is obtained. On this basis the disturbance of the electrical field being conditioned by process of diffusive reallocation of ions in the neighborhood of contact boundary for liquid and solids is calculated.

Динамика электродиффузионных процессов при образовании контакта разнородных фаз. Возмущение электромагнитного поля

Василий Кондрат, Юрий Шпот

Сформулирована задача электродиффузии для описания процессов становления двойного электрического слоя в окрестности границы контакта разнородных жидких растворов, растворов и твердых тел, пористых насыщенных тел. Проведены количественные оценки параметров уравнения электродиффузии для различных концентраций растворов электролитов. С использованием интегрального преобразования Лапласа для малых времен получено решение задачи электродиффузии при контакте жидкого бинарного раствора электролита и твердого раствора. На этой основе рассчитано возмущение векторов электрического поля, обусловленного процессом диффузионного перераспределения ионов в окрестности границы контакта жидкой и твердой фаз.

Отримано 15.11.05