

Б. П. Галапац

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНЫХ ТЕЛ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ**

Макроскопические модели твердых тел и соответствующие системы уравнений, описывающие во взаимосвязи широкий класс явлений и процессов, рассматривались в работах [2—7, 9]. Модели деформируемых электропроводных тел [2, 4, 7, 9] строились и исследовались, как правило, в пренебрежении влиянием неоднородности термодинамического электрического (электродного) потенциала (ТЭП) на изучаемые процессы. Уравнения для описания механотермоэлектродиффузионных явлений при одновременном учете влияния сил кулоновского взаимодействия и сил, связанных с неоднородностью поля ТЭП, приведены в работе [1]. В данной работе эти уравнения обобщены на случай поляризуемого раствора, между компонентами которого протекают химические реакции.

**Определение модели. Уравнения состояния.** Рассматривается  $n$ -компонентный деформируемый неферромагнитный электропроводный раствор. Частицы его являются носителями массы и электрического заряда, распределение которых в области тела принимается непрерывным. Электрическая подсистема тела состоит из свободных и связанных зарядов [8]. Электроны проводимости рассматриваются как один из  $n$  ( $k = n - 1$ ) электрически заряженных компонент и заряд  $z_k$  единицы массы компонента  $k$  считается известным ( $k = 1, 2, \dots, n$ ).

Основными процессами, протекающими в теле под действием внешних возбуждений, принимаются процессы упругого деформирования, теплопроводности, диффузии, электропроводности и поляризации. Допускается также протекание между компонентами  $N$  независимых химических реакций ( $N < n$ ).

Для макроскопического описания указанных выше процессов используем гипотезу локального равновесного состояния в пределах физически бесконечного малого элемента тела и постулируем, что равновесное состояние определяется такими параметрами: температурой  $T$ ; энтропией  $S$  единицы массы раствора; тензорами напряжений  $\hat{\sigma} = \{\sigma_{ij}\}$  и деформацией  $\hat{e} = \{e_{ij}\}$ ; концентрацией  $C_k = \rho_k/\rho$  и химическим потенциалом  $M'_k$  компонента  $k$  ( $\rho_k$  — масса компонента  $k$  в единице объема тела,  $\rho = \sum_{k=1}^n \rho_k$  — масса

раствора в единице объема); потенциалом поляризации  $Z$ , определяемым работой, необходимой для увеличения удельного связанного заряда элемента тела на единицу, и обусловленным поляризацией связанным зарядом  $\omega_c$  единицы массы раствора. Таким образом, процессу поляризации поставлены в соответствие скалярные величины  $Z$  и  $\omega_c$ . Это дает возможность, в частности, учесть влияние поверхностей раздела на перераспределение связанных электрических зарядов.

При принятых параметрах состояния дифференциал внутренней энергии  $U(S, \hat{e}, C_k, \omega_c)$  единицы массы раствора дается уравнением Гиббса

$$dU = TdS + \frac{1}{\rho} \sum_{i,j=1}^3 \sigma_{ij} de_{ij} + \sum_{k=1}^n M'_k dC_k + Zd\omega_c, \quad (1)$$

которое с учетом тождеств

$$\sum_{k=1}^n C_k = 1, \quad \omega = \sum_{k=1}^n z'_k C_k = \sum_{k=1}^{n-1} z_k C_k + z'_n \quad (2)$$

приведем к виду

$$dU = TdS + \frac{1}{\rho} \sum_{i,j=1}^3 \sigma_{ij} de_{ij} + \sum_{k=1}^{n-2} M'_k dC_k + \Phi d\omega + Zd\omega_c. \quad (3)$$

Здесь  $M_k = M_k^* - \frac{z_k}{z_{n-1}} M_{n-1}^*$  — обобщенный химический потенциал компонента  $k$ ;  $\Phi = M_{n-1}^*/z_{n-1} - TЭП$ , поставленный вместе со свободным зарядом  $\omega$  единицы массы раствора в соответствие процессу электропроводности [1];  $M_k^* = M_k - M_n$ ;  $z_k = z_k - z_n$ .

Наряду с внутренней энергией введем удельный термодинамический потенциал  $F(T, \hat{e}, C_k, \Phi, Z)$  ( $k = 1, 2, \dots, n-2$ ) соотношением

$$F = U - TS - \omega\Phi - \omega_c Z. \quad (4)$$

Дифференцированием соотношения (4) с использованием формулы (3) получим

$$dF = -SdT + \frac{1}{\rho} \sum_{i,j=1}^3 \sigma_{ij} de_{ij} + \sum_{k=1}^{n-2} M_k dC_k - \omega d\Phi - \omega_c dZ, \quad (5)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{e_{ij}, C_k, \Phi, Z}, \quad \sigma_{ij} = \rho \left(\frac{\partial F}{\partial e_{ij}}\right)_{T, C_k, \Phi, Z}, \quad M_k = \left(\frac{\partial F}{\partial C_k}\right)_{T, e_{ij}, C_l, \Phi, Z}, \quad (6)$$

$$\omega = -\left(\frac{\partial F}{\partial \Phi}\right)_{T, e_{ij}, C_k, Z}, \quad \omega_c = -\left(\frac{\partial F}{\partial Z}\right)_{T, e_{ij}, C_k, \Phi}.$$

Индексы при частных производных указывают, какие из параметров состояния считаются фиксированными.

Если ограничиться рассмотрением малых отклонений  $\left(\frac{T-T_0}{T_0} \ll 1, e_{ij} \ll 1, \frac{\Phi-\Phi_0}{\Phi_0} \ll 1, \frac{Z-Z_0}{Z_0} \ll 1, \frac{C_k-C_k^0}{C_k^0} \ll 1\right)$  от начального состояния, под которым понимаем равновесное состояние неограниченного изотропного макроскопически электронейтрального тела при отсутствии внешних воздействий, и разложить  $F$  в ряд в окрестности начального состояния, то уравнения (6) в линейном приближении запишутся так:

$$\begin{aligned} s &= S - S_0 = \frac{c}{T_0} t + \frac{\alpha}{\rho_0} Ke - \gamma C\varphi - \gamma_c C_c \zeta - \sum_{k=1}^{n-2} d_k C_k, \\ \sigma_{ij} &= \left[ \left( K - \frac{2}{3} G \right) e - K \left( \alpha t + \beta \varphi + \beta_c \zeta + \sum_{k=1}^{n-2} \beta_k C_k \right) \right] \delta_{ij} + 2G e_{ij}, \\ \omega &= C(\varphi - \gamma t) + \frac{\beta}{\rho_0} Ke - \sum_{k=1}^{n-2} \eta_k C_k + d_c \zeta, \\ \omega_c &= C_c(\zeta - \gamma_c t) + \frac{\beta_c}{\rho_0} Ke + d_c \varphi - \sum_{k=1}^{n-2} \eta_k^c C_k, \\ \mu_k &= M_k - M_k^0 = \sum_{l=1}^{n-2} d_{kl} C_l - \frac{\beta_k}{\rho_0} Ke + d_k t + \eta_k \varphi + \eta_k^c \zeta \\ &\quad (k = 1, 2, \dots, n-2), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $t = T - T_0$ ,  $\Phi = \varphi - \Phi_0$ ,  $\zeta = Z - Z_0$ ,  $c_k = C_k - C_k^0$ ,  $\rho_0, T_0, S_0, \Phi_0, Z_0, C_k^0, M_k^0$  — плотность распределения массы, температура, удельная энтропия, ТЭП, потенциал поляризации, концентрация и обобщенный химический потенциал компонента  $k$  в начальном состоянии;  $e$  — первый инвариант тензора деформаций  $\hat{e}$ ;  $\delta_{ij}$  — компоненты единичного тензора  $\hat{I}$ . Коэффициенты  $c, \alpha, \gamma, \dots$  характеризуют физические свойства материала.

**Балансовые и кинетические уравнения.** Уравнение баланса массы компонента  $k$  в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{d\rho_k}{dt} = -\rho_k \nabla \cdot \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{I}_k + \sigma_k. \quad (8)$$

Здесь  $\mathbf{I}_k = \rho_k (\mathbf{v}_k - \mathbf{v})$  — диффузионный поток компонента  $k$ ;  $\mathbf{v}_k$  — скорость компонента  $k$ ;  $\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{v}_k$  — скорость центра масс элемента тела;  $\sigma_k = \frac{d\rho_k^x}{d\tau}$  — производство массы компонента  $k$  в единице объема в единицу времени вследствие протекания химических реакций, стехиометрические уравнения которых имеют вид

$$\sum_{i=1}^p \nu_{li} R_{li} = \sum_{i=p+1}^n \nu_{ji} P_{ji}; \quad (9)$$

$R_{li}$ ,  $P_{ji}$  — химические формулы компонентов, вступающих в  $i$ -ю реакцию, и продуктов реакции;  $\nu_{li}$  — стехиометрический коэффициент компонента  $k$  в  $i$ -й реакции.

Учитывая, что для  $i$ -й реакции

$$\frac{d\rho_{1i}^x}{\nu_{1i} M_1} = \frac{d\rho_{2i}^x}{\nu_{2i} M_2} = \dots = \frac{d\rho_{ni}^x}{\nu_{ni} M_n} = \xi_i, \quad (10)$$

получаем

$$\sigma_k = \sum_{i=1}^N \frac{d\rho_{ki}^x}{d\tau} = M_k \sum_{i=1}^N \nu_{ki} \omega_i, \quad (11)$$

где  $M_k$  — молекулярный (атомный) вес компонента  $k$ ;  $\xi_i$ ,  $\omega_i = \frac{d\xi_i}{d\tau}$  — степень полноты и скорость  $i$ -й химической реакции.

Из  $n$  балансовых соотношений (8) с учетом тождеств  $\sum_{k=1}^n \nu_{ki} M_k = 0$ ,  $\sum_{k=1}^n \mathbf{I}_k = 0$ ,  $\omega = \sum_{k=1}^n z_k C_k$ ,  $\mathbf{j} = \sum_{k=1}^n z_k \mathbf{I}_k$ ,  $\sum_{k=1}^n z_k \nu_{ki} M_k = 0$  находим закон сохранения массы

$$\frac{d\rho}{d\tau} = -\rho \nabla \cdot \mathbf{v}, \quad (12)$$

$n - 2$  уравнения относительно концентраций

$$\rho \frac{dC_k}{d\tau} = -\nabla \cdot \mathbf{I}_k + M_k \sum_{i=1}^N \nu_{ki} \omega_i \quad (13)$$

и уравнение баланса свободных электрических зарядов

$$\rho \frac{d\omega}{d\tau} = -\nabla \cdot \mathbf{j}, \quad (14)$$

где  $\mathbf{j}$  — ток проводимости.

В поляризованном теле наряду со свободными зарядами  $\rho\omega$  и токами  $\mathbf{j}$  существуют связанные заряды  $\rho\omega_c$  и токи  $\mathbf{j}_c$ . При этом уравнения Максвелла для области тела запишутся так:

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{H} - \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial \tau} &= \mathbf{j} + \mathbf{j}_c + \rho\omega \mathbf{v}, & \nabla \times \mathbf{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial \tau}, \\ \varepsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} &= \rho(\omega + \omega_c), & \nabla \cdot \mathbf{H} &= 0. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  — напряженности электрического и магнитного поля;  $\varepsilon_0$ ,  $\mu_0$  — диэлектрическая и магнитная постоянные.

Из уравнений (15) следуют уравнения баланса электромагнитной энергии

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \tau} (\varepsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2) = -\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) - (\mathbf{j} + \mathbf{j}_c + \rho\omega \mathbf{v}) \cdot \mathbf{E} \quad (16)$$

и суммарного электрического заряда

$$\rho \frac{d(\omega + \omega_c)}{d\tau} = -\nabla \cdot (\mathbf{j} + \mathbf{j}_c - \rho\omega_c \mathbf{v}). \quad (17)$$

Запишем вытекающее из соотношений (14), (17) уравнение баланса связанных электрических зарядов

$$\rho \frac{d\omega_c}{d\tau} = -\nabla \cdot (\mathbf{j}_c - \rho\omega_c \mathbf{v}), \quad (18)$$

которое обращается в тождество, если ввести вектор поляризации  $\mathbf{P}$  единицы массы тела такими соотношениями:

$$\rho\omega_c = -\nabla \cdot \rho\mathbf{P}, \quad \mathbf{j}_c = \frac{\partial \rho\mathbf{P}}{\partial \tau}.$$

Уравнение баланса импульса вещества и электромагнитного поля

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\rho\mathbf{v} + \epsilon_0\mu_0\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = -\nabla \cdot (\rho\mathbf{v}\mathbf{v} - \hat{\sigma} - \hat{\sigma}_T) + \rho\mathbf{F} \quad (19)$$

может быть записано в форме уравнения движения

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{d\tau} = \nabla \cdot \hat{\sigma} + \rho\mathbf{F} + \mathbf{F}_V, \quad (20)$$

если использовать вытекающие из уравнений (15) балансовые соотношения для импульса электромагнитного поля

$$\epsilon_0\mu_0 \frac{\partial}{\partial \tau} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = \nabla \cdot \hat{\sigma}_T - \mathbf{F}_V,$$

$$\hat{\sigma}_T = \epsilon_0\mathbf{E}\mathbf{E} + \mu_0\mathbf{H}\mathbf{H} - \frac{1}{2}(\epsilon_0E^2 + \mu_0H^2)\hat{\mathbf{I}}, \quad (21)$$

$$\mathbf{F}_V = \rho(\omega + \omega_c)\mathbf{E} + \mu_0(\mathbf{j} + \mathbf{j}_c + \rho\omega\mathbf{v}) \times \mathbf{H}.$$

Здесь  $\rho\mathbf{v}$ ,  $\epsilon_0\mu_0\mathbf{E} \times \mathbf{H}$  — плотности импульса вещества и электромагнитного поля;  $\rho\mathbf{F} = \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k$  ( $\mathbf{F}_k = -\nabla\psi_k$ ,  $\frac{\partial\psi_k}{\partial\tau} = 0$ ) — внешняя консервативная объемная сила;  $\hat{\sigma}_T$  — тензор натяжений Максвелла;  $\mathbf{F}_V$  — пондеромоторная сила.

Для многокомпонентных растворов удельную кинетическую энергию  $\frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \rho_k v_k^2$  можно выразить через кинетическую энергию движения центра масс и кинетическую энергию диффузии относительно центра масс [3]. Ограничиваясь рассмотрением растворов, масса растворителя ( $k = n$ ) которых значительно превышает массу примесных частиц, примем  $\frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \rho_k v_k^2 = \frac{\rho v^2}{2}$ . При этом уравнение баланса удельной кинетической энергии следует из уравнения (20) умножением его на  $\mathbf{v}$ :

$$\rho \frac{d}{d\tau} \left( \frac{v^2}{2} \right) = \mathbf{v} \cdot \nabla \cdot \hat{\sigma} + \mathbf{v} \cdot (\rho\mathbf{F} + \mathbf{F}_V). \quad (22)$$

Уравнение баланса потенциальной энергии  $\rho\psi = \sum_{k=1}^n \rho_k \psi_k$  получим из уравнения (8) умножением его на  $\psi_k$  и суммированием по  $k$  при условии, что потенциальная энергия сохраняется при химической реакции ( $\sum_{k=1}^n \psi_k v_{ki} M_k = 0$ ):

$$\frac{\partial \rho\psi}{\partial \tau} = -\nabla \cdot \left( \rho\psi\mathbf{v} + \sum_{k=1}^n \psi_k \mathbf{I}_k \right) - \sum_{k=1}^n \mathbf{I}_k \cdot \mathbf{F}_k - \mathbf{v} \cdot \sum_{k=1}^n \rho_k \mathbf{F}_k. \quad (23)$$

Согласно законам сохранения уравнение сохранения полной энергии имеет вид

$$\frac{\partial \rho\mathcal{E}}{\partial \tau} = -\nabla \cdot (\rho\mathcal{E}\mathbf{v} + \mathbf{I}_{\mathcal{E}}). \quad (24)$$

Плотность полной энергии  $\rho \mathcal{E}$  состоит из плотностей внутренней, кинетической, потенциальной энергий и энергии электромагнитного поля:

$$\rho \mathcal{E} = \rho \left( U + \frac{1}{2} v^2 + \psi \right) + \frac{1}{2} (\epsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2). \quad (25)$$

Для рассматриваемой модели поток энергии  $\mathbf{I}_g$  определим соотношением

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_g = & \mathbf{I}_Q + \mathbf{E} \times \mathbf{H} - \frac{1}{2} (\epsilon_0 E^2 + \mu_0 H^2) \mathbf{v} - \hat{\boldsymbol{\sigma}} \cdot \mathbf{v} + \\ & + \sum_{k=1}^n (\psi_k + M_k) \mathbf{I}_k + \mathbf{Z} (\mathbf{j}_c - \rho \omega_c \mathbf{v}), \end{aligned} \quad (26)$$

где  $\mathbf{I}_Q$  — поток тепла.

Подставляя выражения (25), (26) в (24) и используя соотношения (16), (22), (23), получаем балансовое уравнение для внутренней энергии

$$\begin{aligned} \rho \frac{dU}{d\tau} = & -\nabla \cdot \left[ \mathbf{I}_Q + \sum_{k=1}^{n-2} M_k \mathbf{I}_k + \Phi \mathbf{j} + \mathbf{Z} (\mathbf{j}_c - \rho \omega_c \mathbf{v}) \right] + \\ & + \hat{\boldsymbol{\sigma}} : \nabla \mathbf{v} + \sum_{k=1}^{n-2} \mathbf{F}_k \cdot \mathbf{l}_k + \mathbf{i} \cdot \left( \mathbf{E} + \frac{\mathbf{F}_{n-1}^*}{z_{n-1}} \right) + (\mathbf{j}_c + \rho \omega \mathbf{v}) \cdot \mathbf{E} - \mathbf{v} \cdot \mathbf{F}_V, \end{aligned} \quad (27)$$

где  $\mathbf{F}_k = \mathbf{F}_k^* - \frac{z_n}{z_{n-1}} \mathbf{F}_{n-1}^*$ ,  $\mathbf{F}_k^* = \mathbf{F}_k' - \mathbf{F}_n$ .

Уравнение баланса энтропии следует из уравнений (3), (27) с учетом (13), (14), (18), а также соотношений Коши

$$\dot{\mathbf{e}} = \text{Def } \mathbf{u} \quad \left( e_{li} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_l}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_l} \right) \right), \quad (28)$$

где  $\mathbf{u}$  — вектор перемещений  $\left( \mathbf{v} = \frac{d\mathbf{u}}{d\tau} \right)$ , и имеет вид

$$\rho \frac{dS}{d\tau} = -\nabla \cdot \mathbf{I}_S + \sigma_S. \quad (29)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_S = & \mathbf{I}_Q/T; \quad \sigma_S = \frac{1}{T} \left[ \sum_{\alpha} \mathbf{l}_{\alpha} \cdot \mathbf{X}_{\alpha} - \sum_{i=1}^N \omega_i A_i \right]; \quad \mathbf{X}_Q = -\nabla T/T, \\ \mathbf{X}_k = & \mathbf{F}_k - \nabla M_k, \quad \mathbf{X}_i = \mathbf{E} + \mu_0 \mathbf{v} \times \mathbf{H} - \nabla \Phi + \mathbf{F}_{n-1}^*/z_{n-1}, \\ \mathbf{X}_c = & \mathbf{E} + \mu_0 \mathbf{v} \times \mathbf{H} - \nabla Z, \quad A_i = \sum_{k=1}^n v_{ki} M_k' M_k = \sum_{k=1}^{n-2} v_{ki} M_k M_k. \end{aligned}$$

Принимая связь между потоками и термодинамическими силами линейной в соответствии с принципом симметрии Кюри, получаем

$$\omega_i = - \sum_{m=1}^N l_{im} A_m, \quad \mathbf{l}_{\alpha} = \sum_{\beta} L_{\alpha\beta} \mathbf{X}_{\beta}, \quad (30)$$

где  $\alpha, \beta = Q, k, j, c$  и введены обозначения  $\mathbf{l}_j \equiv \mathbf{j}$ ,  $\mathbf{l}_c \equiv \mathbf{j}_c - \rho \omega_c \mathbf{v}$ . Феноменологические коэффициенты  $l_{im}$ ,  $L_{\alpha\beta}$  в общем случае являются функциями параметров термодинамического состояния, удовлетворяют условиям Онзагера  $l_{im} = l_{mi}$ ,  $L_{\alpha\beta} = L_{\beta\alpha}$  и в соответствии со вторым законом термодинамики матрицы, составленные из коэффициентов  $l_{im}$  и  $L_{\alpha\beta}$ , неотрицательны.

Соотношения (7), (9) (13) — (15), (18), (20), (28) — (30) составляют полную систему уравнений модели.

Отметим, что в равновесном состоянии уравнение (18) в пренебрежении влиянием деформации, теплопроводности, электропроводности и диффузии на поляризацию приводится к виду

$$\Delta \omega_c - \frac{\rho_0 C_c}{\epsilon_0} \omega_c = 0$$

и совпадает с полученным в работе [10] с учетом закона баланса межмолекулярных сил.

**Пример.** Применим записанные уравнения к исследованию электрохимического растворения металла (область (2),  $x < 0$ ) в полностью диссоциированном водном растворе соляной кислоты (область (1),  $x > 0$ ) при отсутствии внешних силовых и электромагнитных полей. Выравнивание ТЭП металла и электролита, которые в начальном состоянии равны  $\Phi_0^{(2)}$  и  $\Phi_0^{(1)}$  ( $\Phi_0^{(2)} < \Phi_0^{(1)} < 0$ ), связано с тем, что электроны проводимости уходят из приконтактной области металла в электролит, где притягиваются ионами водорода и вступают с ними в химическое взаимодействие



Считаем, что металл и раствор поддерживаются при однородной температуре, а концентрация ионов водорода на поверхности раздела  $x = 0$  мгновенно устанавливается равной нулю и затем поддерживается неизменной. Примем, что скорость химической реакции (31), распределение электрических зарядов, диффузионный поток ионов водорода не зависят от концентраций водорода и ионов хлора. Пренебрегаем влиянием напряженно-деформированного состояния и поляризации, вызванных контактными явлениями, на электродиффузионные процессы. Выберем температуру системы и начальную концентрацию  $C_0$  ионов водорода в электролите так, чтобы можно было принять  $\frac{l_{11}M_1^2}{\rho_1} \left( d_{11} + \frac{\eta_1^2}{C_1} \right) \approx \frac{\lambda_1}{\varepsilon_0}$ , где  $\lambda_1$  — коэффициент электропроводности электролита. При таких упрощающих предположениях изменение ТЭП металла на поверхности раздела является монотонно возрастающей функцией времени, а выравнивание ТЭП происходит за время, не превышающее 5 с.

Предположим, что электрохимическое растворение металла происходит тогда, когда изменение ТЭП на поверхности раздела достигает критического значения. Пусть это значение достигается в такой момент времени  $\tau_*$ , для которого выравнивание ТЭП системы металл — электролит практически завершено. Начиная с этого момента ионы металла переходят с поверхности металла в электролит и граница раздела определяется уравнением  $x = \chi(\tau)$ , где  $\chi(\tau_*) = 0$ .

Так как электрохимическое растворение это медленный процесс по сравнению с выравниванием ТЭП (практически одновременно с ионами металла выходят электроны проводимости), то примем, что электрохимическое растворение не приводит к изменению поля ТЭП и перераспределению электрических зарядов в металле, а диффузионный поток ионов металла вызван только неоднородным полем их концентрации. При этом концентрация  $c_1$  ионов металла и возмущение поля ТЭП в электролите определяются из следующих уравнений:

$$\frac{\partial c_1}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}, \quad (32)$$

$$\lambda_1 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{\lambda_1 \rho_1 C_1}{\varepsilon_0} \varphi - \rho_1 C_1 \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = -\rho_1 g \frac{\partial c_1}{\partial \tau}$$

при нулевых начальных и таких граничных

$$\frac{\partial c_1}{\partial x} \Big|_{x=\chi} = \frac{\rho_2}{\rho_1 D} \frac{d\chi}{d\tau}, \quad \varphi|_{x=\chi} = 0 \quad (33)$$

условиях. Здесь  $D$  — коэффициент диффузии ионов металла в электролите;  $g$  характеризует перенос зарядов в процессе диффузии; отсчет времени ведется от момента  $\tau = \tau_*$ .

Решение первого из уравнений (32) представим в виде

$$c_1 = A \exp \left( b\tau + \sqrt{\frac{b}{D}} x \right) \operatorname{erfc} \left( \sqrt{b\tau} + \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right) + B \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{D\tau}} \right), \quad (34)$$

где  $b$ ,  $A$ ,  $B$  — произвольные постоянные. Поле концентрации (34) вызывает физически приемлемые возмущения поля ТЭП при  $b = \frac{\lambda_1 \rho_1 C_1 D}{\epsilon_0 (\lambda_1 - \rho_1 C_1 D)}$ ,  $B = -\frac{A}{2}$ . Из анализа формулы (34) следует, что  $-2 < A < 0$ . При этом первое из соотношений (33), определяющее закон движения границы раздела, запишется так:

$$A \left[ \sqrt{\frac{b}{D}} \exp\left(b\tau + \sqrt{\frac{b}{D}} \chi\right) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{b\tau} + \frac{\chi}{2\sqrt{D\tau}}\right) - \frac{1}{2\sqrt{\pi D\tau}} \exp\left(-\frac{\chi^2}{4D\tau}\right) \right] = \frac{\rho_2}{\rho_1 D} \frac{d\chi}{d\tau}. \quad (35)$$

Для  $b\tau \geq 10^2$ ,  $-0,5 < A < 0$  находим приближенное решение уравнения (35):

$$\chi = \frac{\rho_1 A \sqrt{D}}{\rho_2 \sqrt{\pi}} \sqrt{\tau}. \quad (36)$$

Таким образом, в рассматриваемой задаче при принятых ограничениях скорость электрохимического растворения определяется плотностью металла и электролита, коэффициентом диффузии ионов металла в электролите и уменьшается со временем.

1. Бурак Я. И., Галапац Б. П., Гнідець Б. М. Фізико-механічні процеси в електропровідних тілах. — К.: Наук. думка, 1978. — 230 с.
2. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1964. — 456 с.
3. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1974. — 304 с.
4. Ильющин А. А. Механика сплошной среды. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. — 287 с.
5. Павлина В. С. Кінетичні рівняння пружно-в'язкого деформування твердих тіл при наявності фізико-хімічних процесів. — Доп. АН УРСР. Сер. А, 1978, № 5, с. 438—441.
6. Подстригач Я. С. Диффузионная теория деформации изотропной сплошной среды. — Вопр. механики реал. твердого тела, 1964, № 2, с. 71—99.
7. Седов Л. И. Механика сплошной среды. — М.: Наука, 1970. — Т. 1. 492 с.
8. Тамм И. Е. Основы теории электричества. — М.: Наука, 1976. — 616 с.
9. Термоупругость электропроводных тел / Я. С. Подстригач, Я. И. Бурак, А. Р. Гачкевич, Л. В. Чернявская. — Киев: Наук. думка, 1977. — 247 с.
10. Maugin G. A. Nonlocal theories or gradient-type theories: a matter of convenience? — Arch. mech. stosow., 1979, 31, N 1, p. 15—26.

Институт прикладных проблем  
механики и математики  
АН УССР

Поступила в редколлегию  
25.09.80

УДК 539.3

Ю. З. Повстенко

#### ОБОБЩЕНИЕ УСЛОВИЙ ЛАПЛАСА И ЮНГА МЕХАНИЧЕСКОГО КОНТАКТА

Основные уравнения теории капиллярных явлений — это уравнения Лапласа

$$p_1 - p_2 = 2H\sigma_{12} \quad (1)$$

и Юнга

$$\sigma_{23} \cos \theta = \sigma_{13} - \sigma_{12}, \quad (2)$$

где  $p$  — давление;  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $H$  — средняя кривизна поверхности раздела;  $\theta$  — краевой угол. Здесь и далее индексами 1, 2, 3 обозначаются величины, относящиеся к твердой, жидкой и газообразной фазам; индексы 12, 13, 23 характеризуют соответствующие поверхности раздела; индекс 123 принадлежит линии контакта трех сред (рис. 1, 2).