

ионно-активированный полимер на основе силиконового каучука (Бюллетень 11196) в кислоте HNO₃ с концентрацией 3,5% объемных, pH=0,1. Истекающая из электрода масса (Mg) в процессе травления никакое влияние не оказывает на результаты измерений.

УДК 538.6.69

ОСЦИЛЛИРУЮЩАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МАССЫ СТРАВЛЕННОЙ СТАЛИ ОТ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

О. Ю. Горобец¹, А. К. Звездин², О. Н. Было¹

В работе исследован характер автоколебательного процесса травления стали в слабом растворе электролита (азотная кислота) в зависимости от величины внешнего магнитного поля, доминирующей чертой которого является ускорение процесса травления для большинства значений внешнего магнитного поля из выбранного диапазона. Показано, что зависимость массы стравленной стали от магнитного поля имеет осциллирующий характер, и корродированная поверхность в магнитном поле является двухкомпонентной.

Физико-химический процесс травления стали в растворах некоторых кислот представляет собой классический пример нелинейной химической динамики, которая проявляется в самопроизвольном возникновении сложных пространственно-временных структур [1–3]. В частности, процесс травления стали в слабом растворе азотной кислоты является типичным примером автокаталитической электрохимической реакции [4, 5], которая имеет автоколебательный характер и сопровождается распространением волн коррозии [6]. Автоколебательный характер травления стали связан с тем, что в процессе травления периодически изменяется структура поверхности образца при формировании самоорганизующейся пассивирующей оксидной пленки [7–9]. При этом обнаружено, что постоянное магнитное поле сравнительно небольшой величины (около

¹ Национальный технический университет Украины "КПИ", 37 проспект Победы, Киев, 03056, Украина, pitbm@ntu-kpi.kiev.ua.

² Fondazione ISI 10133, Torino, Italy.

300 Э или 30 мТ) существенно влияет на автоколебательный процесс травления стали в растворе азотной кислоты [10, 11].

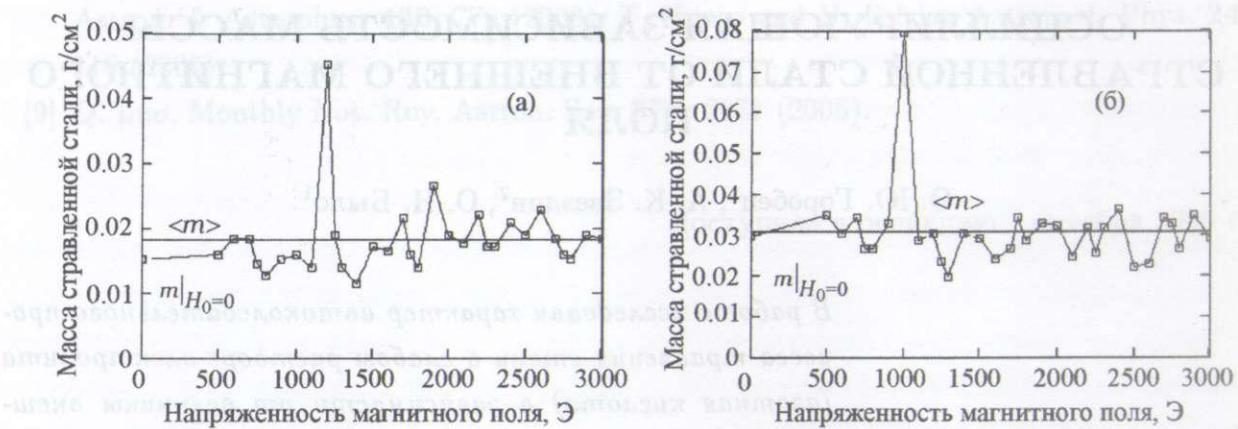


Рис. 1. Зависимость массы стравленной стали, приходящейся на 1 см² поверхности образца, от величины магнитного поля: (а) – время травления 10 мин, (б) – время травления 20 мин. Горизонтальные линии показывают значения массы стравленной стали, приходящейся на 1 см² поверхности образца, в режиме без магнитного поля $m|_{H_0=0}$ (пунктир) и среднее по магнитному полю значение массы стравленной стали $\langle m \rangle$ (сплошная), приходящейся на 1 см² поверхности образца.

Постановка задачи и эксперимент. В данной работе исследованы количественные характеристики автоколебательного процесса травления в зависимости от величины внешнего магнитного поля. Исследовалась также микроструктура корродированной поверхности во внешнем магнитном поле. Исследования проводились на установке, которая детально описана в работе [12]. В качестве образцов использовалась сталь 65Г, ГОСТ 14959-7 химический состав: кремний (Si) 0.17-0.37%, медь (Cu) 0.20%, марганец (Mn) 0.90-1.20%, никель (Ni) 0.25%, фосфор (P) 0.035%, хром (Cr) 0.25%, сера (S) 0.035%. Предварительная подготовка образца к экспериментам состояла в шлифовке его поверхности с помощью электростанка с вращающимся фетровым диском (скорость диска – 2000 оборотов в минуту) и шлифовальной пастой гоша. Экспериментальные образцы имели форму пластины с размерами 25×20×0.18 мм³. Для формирования области травления пластины покрывали нитролаком с маской в форме круга размером 10 мм с обеих сторон. Масса каждой пластины измерялась на аналитических весах, точность которых 10⁻⁴ г. Каждое полученное значение стравленной массы стали является усредненным результатом измерений для 5 образцов, при этом отклонение от среднего значения не

превышает 5%. Процесс травления образцов был проведен в слабом растворе азотной кислоты HNO_3 с концентрацией 3.5% объемных, объемом 15 мл под воздействием магнитного поля (МП). В процессе травления никакое внешнее напряжение не прикладывалось. Толщина слоя электролита над поверхностью образца приблизительно 3 см, что намного больше толщины диффузионного слоя, который составляет величину порядка 100 мкм. Эксперимент проводился при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$, при этом было показано, что изменение температуры на 1°C дает приблизительно 1% изменения стравленной массы. Постоянное однородное магнитное поле напряженностью \vec{H}_0 в диапазоне от 0 до 3000 Э прикладывалось перпендикулярно к поверхности образца и параллельно силе тяжести. В результате экспериментов было получено, что зависимость массы стравленной стали от напряженности внешнего магнитного поля является осциллирующей (рис. 1).

Таблица 1

Параметры зависимости массы стравленной стали от магнитного поля

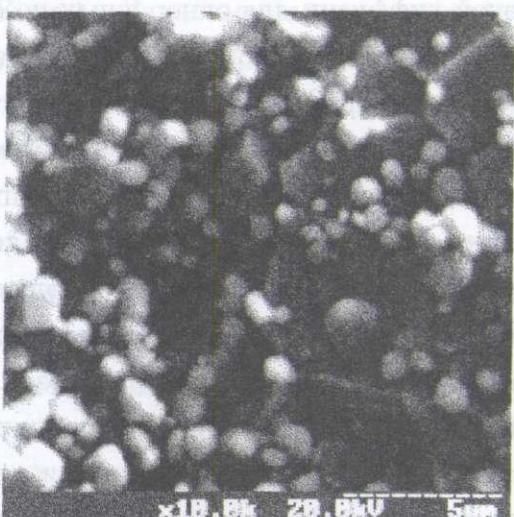
Параметры	Время травления, t	10 мин	15 мин	20 мин
$k \times 10^5 \text{ г}/(\text{Э} \cdot \text{см}^2) \pm \sigma_k \times 10^5 \text{ г}/(\text{Э} \cdot \text{см}^2)$	0 ± 1	0 ± 1	0 ± 1	
$b \times 10^2 \text{ г}/\text{см}^2 \pm \sigma_b \times 10^2 \text{ г}/\text{см}^2$	2 ± 2	2 ± 2	3 ± 2	
$\langle m_a \rangle \times 10^3 \text{ г}/\text{см}^2$	3.5	3.0	5.7	
$m_{\max} \times 10^2 \text{ г}/\text{см}^2$	3.2	6.0	4.7	
$\langle H_0 \rangle, \text{Э} \pm \sigma_{\langle H_0 \rangle}, \text{Э}$	300 ± 5	333 ± 6	228 ± 5	
$\langle m \rangle \times 10^2 \text{ г}/\text{см}^2$	1.8	2.4	3.1	
$m _{H_0=0} \times 10^2 \text{ г}/\text{см}^2$	1.5	1.8	3.0	

Для анализа результатов были рассчитаны количественные параметры зависимости массы стравленной стали $m(H_0)$ от постоянного магнитного поля H_0 (рис. 1). Результаты представлены в таблице 1. К ним относятся: параметры монотонной составляющей зависимости массы стравленной стали от магнитного поля – k , b , средняя и максимальная амплитуды и средний период $\langle T_H \rangle$ по магнитному полю осциллирующей зависимости массы стравленной стали от магнитного поля. Аппроксимацию данных проводили по формуле $m(H_0) = kH_0 + b + a(H_0)$, где $m(H_0)$ – масса стравленной стали, приходящаяся на 1 см^2 поверхности образца, H_0 – напряженность внешнего магнитного поля, $a(H_0)$ – осциллирующая составляющая зависимости массы стравленной стали, приходящаяся на 1 см^2 поверхности образца, от магнитного поля. Для анализа экспериментальных данных коэффициенты k и b и их погрешности σ_k и σ_b определяли, используя

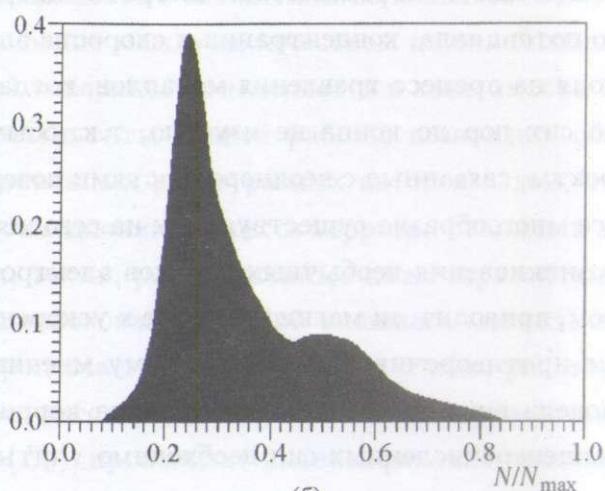
метод наименьших квадратов. При этом погрешность массы стравленной стали, полученная в экспериментах на ансамбле из 5 образцов, для любой экспериментальной точки графика (рис. 1) составляет менее 5%. Расчет средних значений амплитуд $\langle m_a \rangle$ осциллирующей зависимости массы стравленной стали, приходящейся на 1 см² поверхности образца, от магнитного поля проводился по формуле: $\langle m_a \rangle = \frac{1}{2n} \sum_{j=1}^n \{(m_j)_{\max} + |(m_j)_{\min}| \}$, где $(m_j)_{\max}$ – максимальное значение за j -ый полный период осциллирующей функции $a(H_0)$, $(m_j)_{\min}$ – минимальное значение за j -ый полный период осциллирующей функции $a(H_0)$, n – количество полных периодов функции $a(H_0)$. Полный период функции $a(H_0)$ рассматривается как диапазон изменения H_0 между двумя ближайшими минимумами функции $a(H_0)$. Максимальная амплитуда осциллирующей зависимости массы стравленной стали, приходящейся на 1 см² поверхности образца, от магнитного поля определяется как $m_{\max} = \max|a(H_0)|$. Значения коэффициента b (табл. 1) в общем случае отличны от нуля, это фактически проявление того факта, что процесс травления происходит и без магнитного поля, т.е. масса стравленной стали отлична от нуля при $H_0 = 0$. Нулевые значения коэффициентов k , полученные экспериментально и приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что в зависимости массы стравленной стали от магнитного поля практически отсутствует монотонная составляющая, и указанная зависимость имеет чисто осциллирующий характер. Среднее значение массы стравленной стали $\langle m \rangle$, приходящейся на 1 см² поверхности образца, рассчитывалось как среднее значение функции $m(H_0)$ на всем диапазоне изменения внешнего магнитного поля H_0 .

Изображения микроструктуры корродированной поверхности были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM-Selmi. На рис. 2(а) представлено типичное изображение микроструктуры корродированной поверхности после 10 минут травления в растворе азотной кислоты во внешнем магнитном поле. Распределение по номеру оттенков серого цвета изображений корродированной поверхности имеет ярко выраженные две моды, соответствующие двум разным компонентам в составе поверхности (рис. 2(б)): светлые гранулы составляют пассивную пленку, темно-серые области – стальную поверхность.

Анализ результатов и дискуссия. Влияние магнитного поля на электрохимические реакции происходит в основном вследствие магнитогидродинамических эффектов перемешивания электролита в случае диффузионной кинетики [13], когда самой медленной стадией является подвод реагентов или отвод продуктов реакции. Таким образом, магнитное поле изменяет массоперенос [14] и тем самым может изменить как скорость электрохимического процесса [15], так и структуру поверхности электрода [16]. В це-



(а)



(б)

Рис. 2. (а) Типичное изображение микроструктуры корродированной поверхности после 10 минут травления в магнитном поле 1000 Э в растворе азотной кислоты, полученное на сканирующем электронном микроскопе. (б) Типичное распределение по номеру оттенков серого цвета изображений корродированной поверхности. Здесь N – номер оттенка серого цвета, N_{\max} – количество оттенков серого на изображении корродированной поверхности.

лом влияние магнитного поля на массоперенос вблизи межфазной поверхности металл-электролит описывается уравнениями магнитной гидродинамики при пренебрежимо малом магнитном числе Рейнольдса и уравнениями конвективной диффузии [17, 18]. На сегодняшний день хорошо изучено действие магнитного поля в основном на осаждение [19] и растворение [20] металлов во внешних неколлинеарных электрическом и магнитном полях и соответствующий МГД эффект [17, 18], а также действие градиентной магнитной силы со стороны неоднородных магнитостатических полей на парамагнитные ионы в электролите и так называемая магнитная сепарация ионов [21–23]. Отдельно выделяют микро-МГД эффект – действие магнитного поля на неоднородно распределенную плотность электрического тока, всегда возникающую на микро- или наномасштабных неоднородностях поверхности электрода [24]. Нетрудно показать, что масштаб распространения таких неоднородных токов от поверхности электрода в глубь электролита порядка самого размера неоднородности поверхности. Поэтому в большинстве задач в приложенных электрическом и магнитном полях при рассмотрении эффектов на расстояниях от поверхности электрода много больших, чем характерный размер ее неоднородности, определяющей является обычная сила Лоренца, и в урав-

нениях магнитной гидродинамики и конвективной диффузии для однородных по своим свойствам электродов можно выбрать однородные граничные условия для электрического потенциала, концентрации и скорости электролита [25]. Однако влияние магнитного поля на процесс травления металлов, когда внешнее электрическое поле не приложено, до сих пор до конца не изучено, т.к. обычный МГД эффект здесь отсутствует. Эффекты, связанные с неоднородностями поверхности электрода, не позволяют объяснить все многообразие существующих на сегодняшний день экспериментальных наблюдений возникновения необычных потоков электролита [26, 27]. Экспериментальные данные о том, приводит ли магнитное поле к ускорению или замедлению процесса коррозии, также противоречивы [28]. По нашему мнению, до сих пор не существует общепринятая модель влияния магнитного поля на коррозию металлов, т.к. в общей модели помимо вышеперечисленных сил необходимо учитывать также возможность возникновения самоорганизующихся пространственно-временных структур при электрохимических превращениях типа описанных в работах [29, 30] нелинейных пространственно-временных распределений потенциала двойного слоя и типа спонтанного образования и растворения пассивирующей пленки на поверхности электрода, приводящих к автоколебаниям. Тогда, во-первых, аналогично тому, как это было сделано в работе [31], нужно учитывать также МГД эффект, заключающийся в возникновении силы Лоренца в приложенном магнитном поле и при наличии самоорганизующегося неоднородного распределения плотности тока вблизи межфазной границы металл-электролит. Так, в уравнениях магнитной гидродинамики электролита вместо однородных граничных условий для потенциала электрического поля необходимо рассчитывать соответствующие возможно неоднородные (при S -образном виде вольт-амперной характеристики электрода [32]) и нестационарные (при N -образном виде вольт-амперной характеристики электрода [32]) граничные условия на основе интегродифференциальных уравнений для скачка потенциала двойного слоя на межфазной границе металл-электролит [29]. В частности, плотность тока реакции может быть выражена через доли площади активной и пассивной фазы (пассивирующей пленки) на поверхности образца [30]. Во-вторых, необходимо учитывать влияние магнитного поля на формирование пассивирующей пленки, которая представляет собой соединения железа, то есть вещества с выраженнымными парамагнитными свойствами. Тогда градиентная магнитная сила [21–23], созданная в электролите доменной структурой и шероховатостями поверхности ферромагнитного образца, должна существенно влиять на концентрацию электролита и структуру самоорганизующейся пассивной пленки и следовательно, на вольт-амперную характеристику электрода.

Выводы. Зависимость массы стравленной стали от магнитного поля имеет осциллирующий характер, и корродированная поверхность в магнитном поле является двухкомпонентной. При этом процентное соотношение между количеством двух компонент в составе микроструктуры корродированной поверхности изменяется в зависимости от внешнего магнитного поля. Кроме того, результаты данной работы позволяют объяснить противоречивые данные экспериментальных работ разных авторов о том, что магнитное поле приводит к ускорению либо замедлению процесса коррозии стали или же влияние магнитного поля отсутствует. Так, точки, расположенные ниже горизонтальной линии $m|_{H_0=0}$ на рис. 1 принадлежат диапазонам значений внешнего магнитного поля, в которых наблюдается замедление процесса травления стали в слабом растворе азотной кислоты. А в магнитных полях, соответствующих точкам выше горизонтальной линии $m|_{H_0=0}$, пересекающей кривую $m(H_0)$, происходит интенсификация процесса травления стали. Тогда как во внешних магнитных полях, соответствующих точкам пересечения кривой $m(H_0)$ с горизонтальной линией $m|_{H_0=0}$ (значением массы стравленной стали без магнитного поля, приходящейся на 1 см² поверхности образца), не наблюдается влияния магнитного поля на массу стравленной стали. При этом горизонтальная линия $m|_{H_0=0}$ лежит ниже горизонтальной линии среднего по магнитному полю значения массы стравленной стали $\langle m \rangle$, что свидетельствует о том, что для большинства значений внешнего магнитного поля из выбранного диапазона происходит ускорение, а не замедление процесса травления стали в слабом растворе азотной кислоты. В итоге, результаты данной работы показывают, что приложение внешнего магнитного поля является возможным способом управления как автоколебательным процессом травления стальных образцов в растворе азотной кислоты, так и структурой корродированной поверхности при соответствующем выборе величины напряженности внешнего магнитного поля.

Авторы работы благодарны Ю. И. Горобцу за обсуждение постановки задачи и результатов работы. Работа поддержана частично "Progetto Lagrange-Fondazione CRT" и РФФИ, проект 07-02-01445.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] K. Agladze, S. Thouvenel-Romans, and O. Steinbock, J. Phys. Chem. A **105**, 7356 (2001).
- [2] K. Agladze, O. Steinbock, J. Phys. Chem. A **104**, 9816 (2000).
- [3] S. V. Murphya, D. B. Hibbert, Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 5163 (1999).

- [4] R. S. Lillie, *J. Gen Physiol.* **7**, 473 (1925).
- [5] K. Agladze, S. Thouvenel-Romans, and O. Steinbock, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1326 (2001).
- [6] R. Suzuki, *Adv. Biophys.* **9**, 115 (1976).
- [7] H. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle* (Springer, Berlin, 1990).
- [8] G. Kreysa, R. Eckermann, Eds., BEHRANS DIETER, DECHEMA corrosion handbook; corrosive agents and their interaction with materials; Carboxylic acid esters, drinking water, nitric acid. VCH, vol. 10 (Weinheim, 1991).
- [9] R. Suzuki, *Adv. Biophys.* **9**, 115 (1976).
- [10] Qing-Kai Yu, Yasuyuki Miyakita, Seiichiro Nakabayashi and Ryo Baba, *J. Electrochemistry Communications* **5**, 321 (2003).
- [11] C. В. Горобець, О. Ю. Горобець, О. М. Било, Ю. О. Кузнцов, Наукові вісті НТУУ “КПІ” **1**, 56 (2008).
- [12] С. В. Горобець, О. Ю. Горобець, О. А. Дейна, І. Ю. Гойко, Металлофізика і новіші технології **28**(4), 473 (2006).
- [13] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics* (Englewood Cliffs: Prentice-Hall, NJ, 1962).
- [14] M. Waskaas and Y. I. Kharkats, *Journal of Physical Chemistry* **B103**, 4876 (1999).
- [15] T. Z. Fahidy, T. S. Rutherford, *Appl. Electrochem.* **10**(4), 481 (1980).
- [16] M. D. Coey, G. Hinds, and M. E. G. Lyons, *Europhysics Letters* **47**, 267 (1999).
- [17] T. Z. Fahidy, *Journal of Applied Electrochemistry* **13**, 553 (1983).
- [18] R. A. Tacken and L. J. J. Janssen, *Journal of Applied Electrochemistry* **25**, 1 (1995).
- [19] G. Dash, W. W. King, *J. Electrochem. Soc.* **119**(1), 51 (1972).
- [20] Z. H. Gu, A. Olivier, T. Z. Fahidy, *Electrochim. Acta* **35**(6), 933 (1990).
- [21] N. Leventis, X. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **124**(6), 9 (2002).
- [22] T. Mogi, T. Sakihama, N. Hirota, K. Kitazawa, *J. Appl. Phys.* **85**(8), 5714 (1999).
- [23] O. Yu. Gorobets, V. Yu. Gorobets, D. O. Derecha, O. M. Brukva, *J. Phys. Chem.* **112**(9), 3373 (2008).
- [24] M. S. Quraishi and T. Z. Fahidy, in: *Proc. of Joint ASME/AICHE National Heat Transfer Conference, 1980, Orlando, FL* (Orlando Univ., Florida, 1980). Paper 80-HT-93.
- [25] E. Tronel-Peyroz, *Thesis Doctorat d'Etat.* (Reims, France, 1978).
- [26] Yu. I. Gorobets, O. Yu. Gorobets, S. P. Mazur, *Magnetohydrodynamics* **40**(1), 17 (2004).

- [27] S. V. Gorobets, O. Yu. Gorobets, S. A. Reshetnyak, J. Magn. Magn. Mater. **272-276P3**, 2408 (2004).
- [28] G. Bikulcius, Composite Interfaces **9**(4), 355 (2002).
- [29] Peter Grauel, Jan Christoph, Georg Flaltgen, and Katharina Krischer, J. Phys. Chem. **B102**, 10264 (1998).
- [30] J. Christoph, R. D. Otterstedt, M. Eiswirth, N. I. Jaeger, J. L. Hudson. J. Chem. Phys. **110**(17), 8614 (1999).
- [31] О. Ю. Горобец, Металлофизика и новейшие технологии **29**(5), 611 (2007).
- [32] Florian Plenge, Diplom-Physiker: Theory of Electrochemical Pattern Formation under Global Coupling Vonder FakultatII – Mathematikund Naturwissenschaften der Technischen Universität Berlin zur Erlangung des akademischen Grades Doktorder Naturwissenschaften (Berlin, 2003).

Институт общей физики

им. А.М. Прохорова РАН

Поступила в редакцию 1 октября 2008 г.

Самые первые работы на тему электронной химии были выполнены в 1960-х годах советским учёным Григорием Степановичем Бондаревым. Он изучил процесс образования окислов алюминия в электролите на основе сульфата алюминия и щелочного калия. В результате в электролите образовывались окислы алюминия, включая оксид алюминия и оксид алюминия с примесью оксида титана. Бондарев предположил, что окислы алюминия образуются в результате взаимодействия алюминиевых катионов с анионами щелочного калия. Он также отметил, что окислы алюминия могут образовываться в результате взаимодействия алюминиевых катионов с анионами щелочного калия.

В дальнейшем было установлено, что окислы алюминия образуются в результате взаимодействия алюминиевых катионов с анионами щелочного калия. Бондарев предположил, что окислы алюминия образуются в результате взаимодействия алюминиевых катионов с анионами щелочного калия.

В результате взаимодействия алюминиевых катионов с анионами щелочного калия образуются окислы алюминия, включая оксид алюминия и оксид алюминия с примесью оксида титана. Бондарев предположил, что окислы алюминия образуются в результате взаимодействия алюминиевых катионов с анионами щелочного калия.

Наличие окислов алюминия в электролите было установлено в 1960-х годах. В результате образуется окись алюминия, которая является основой для бактерицидных и антимикробных веществ. В результате образования окислов алюминия в электролите образуется окись алюминия, которая является основой для бактерицидных и антимикробных веществ.

Каждый из радиационных электронов имеет возможность попасть в материал (Плат, деревья, почву, воду, воздух и т.д.). Их доля в общем притоке излучения в окружающую среду зависит от времени экспозиции и интенсивности излучения. В результате радиационного воздействия на материал происходит разрушение химических связей, что приводит к его разрушению. В результате радиационного воздействия на материал происходит разрушение химических связей, что приводит к его разрушению.