

## ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРИКЛАДНІ ПРОБЛЕМИ ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНИХ НАУК

УДК 57.088.55

М.Ю. Ільченко, О.Ю. Горобець,  
І.А. Бондар, А.М. Гапонов

### ВПЛИВ ЗОВНІШНЬОГО МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА ТРАВЛЕННЯ СТАЛЕВОЇ КУЛІ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ

#### Вступ

На сьогоднішній день фізико-хімічні механізми впливу постійного магнітного поля на корозію і травлення феромагнітних металів у розчинах кислот не повністю вивчені, то у зв'язку з цим дослідження даної проблеми привертає увагу багатьох авторів. Наприклад, у праці [1] виявлено, що магнітне поле істотно впливає на точкову корозію залізних, кобальтових або нікелевих електродів у формі тонких плівок. Граничний струм збільшується у випадку, коли магнітне поле прикладене паралельно поверхні, що розчиняється [1], в результаті дії сили Лоренца. Якщо магнітне поле прикладене перпендикулярно до цієї поверхні, то градієнтна магнітна сила притягує парамагнітні продукти корозії до поверхні металу, захищаючи метал від корозії [1]. Також є дані про вплив магнітного поля на анодне розчинення феромагнітних електродів [2]. Так, гранична густина струму збільшується, якщо магнітне поле прикладається паралельно до поверхні електрода, і зменшується, якщо магнітне поле прикладене перпендикулярно [2]. Ефекти, описані в статтях [1, 2], спричинені сукупною дією сили Лоренца і високоградієнтної магнітної сили, яка для феромагнітних електродів є дуже важливою внаслідок існування високоградієнтних магнітостатичних полів поблизу феромагнітних електродів. У статті [3] виявлено вплив намагніченості магнітів на основі Nd–Fe–B на їх корозію. Так, для намагнічених зразків спостерігалось збільшення втрати маси при корозії порівняно з ненамагніченими [3], що автори статті пояснюють впливом магнітного поля на перенос кисню поблизу міжфазної поверхні магніт–електроліт. Крім того, в статті [4] наведено приклади утримання парамагнітних сполук, що утворюються при електрохімічному перетворенні в градієнтному магнітному полі для дискових і циліндричних залізних мікроелектродів, що також є проявом градієнтної магнітної сили, яка виникає при намагнічуван-

ні залізного мікроелектрода в зовнішньому магнітному полі. Цитування публікацій, в яких показано вплив сили Лоренца та градієнтної магнітної сили на процеси травлення феромагнітних електродів, можна було б продовжити [5], оскільки існує значна кількість подібних праць. Крім того, в статті [5] виявлено формування двох областей на поверхні циліндричного залізного електрода, які характеризуються різною швидкістю корозії та різними типами електрохімічних реакцій і які не пов'язані з неоднорідністю хімічних, кристалографічних та інших структурних властивостей електрода, а зумовлені виключно магнітними полями. Також у [5] виявлено, що наявність таких двох областей з різними швидкостями травлення призводить до значної зміни мікроструктури поверхні феромагнітного електрода та зміни його форми в процесі корозії. Проте в [5] не здійснено теоретичного опису виявленого ефекту в зв'язку із складністю розрахунку магнітостатичних полів, створених квазіперіодичною доменною структурою залізного циліндра при його намагнічуванні. У зв'язку з цим у нашій статті було вибрано сталеву кулю як найбільш зручний модельний об'єкт для дослідження зміни його форми в процесі корозії у водному розчині азотної кислоти в зовнішньому магнітному полі, яка зумовлена формуванням просторово розділених областей на міжфазній поверхні метал–електроліт з різною швидкістю процесу травлення. Такий вибір модельного об'єкта зумовлений тим, що в магнітних полях близько 7 кЕ сталева куля намагнічується однорідно і створює навколо себе градієнтне магнітне поле, яке добре відоме, дипольного типу. Це дасть можливість співставити формування областей з різною швидкістю травлення феромагнітної кулі з конкретним просторовим розподілом магнітостатичних полів, а також порівняти кількість, форму і розміри цих областей, що формуються при травленні, з відповідними областями пара- та діамагнітного захоплення парамагнітного порошку одиночною кулею, намагніченою в однорідному зовнішньому магнітному полі.

Таким чином, в даній статті досліджено вплив зовнішнього магнітного поля до 11 кЕ на процес корозії сталеві кулі. Зокрема, досліджено зміну форми кулі, формування областей з різною швидкістю корозії і втрату маси в результаті корозії під впливом градієнтного магнітостатичного поля, що виникає при її намагнічуванні.

### Постановка задачі

Мета статті – дослідити вплив зовнішнього магнітного поля на процес корозії сталеві кулі в розчині азотної кислоти при концентрації до 43 %, а також встановити зміни форми кулі.

### Експериментальні дослідження

Дослідження проводилися на установці, яка складається з електромагніта та кювети (рис. 1), а електромагнітна система – з двох котушок, що з'єднані послідовно та створюють однорідне магнітне поле напруженістю від 0 до 11000 Е між полюсами. Кювета з органічного скла об'ємом 5,5 мл, всередині якої знаходиться зразок, заповнюється електролітом та розміщується між полюсами електромагніта. Травлення сталеві кулі (склад сталі наведено в таблиці ГОСТ ШХ 15) в розчині азотної кислоти проводилося при різному значенні відношення об'єму електроліту до об'єму кулі, а саме від 30 до 1200. Для значень цього параметра близько 600 і більше не було виявлено істотної зміни маси кулі в процесі травлення при подальшому збільшенні об'єму електроліту.

Таблиця. Хімічний склад матеріалу ШХ 15, %

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu
0,95–1,05	0,17–0,37	0,2–0,4	До 0,3	До 0,02	До 0,027	1,3–1,65	До 0,25

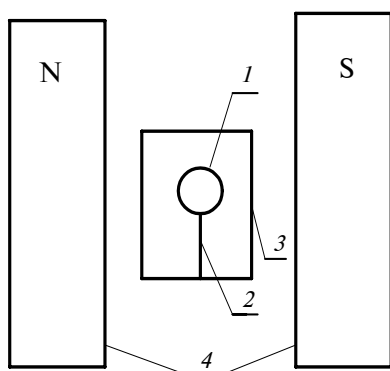


Рис. 1. Схема установки, яка складається з електромагніта і кювети: 1 – сталеві кулі; 2 – тримач сталеві кулі; 3 – кювета; 4 – полюси електромагніта

Маса куль вимірюється на аналітичних терезах, похибка яких становить  $0,5 \cdot 10^{-4}$  г. Кож-

не значення стравленої маси сталі є усередненим результатом вимірювань для п'яти зразків. Дослідження впливу магнітного поля на масу стравленої сталі проводилися для різних інтервалів часу до повної руйнації зразка. При травленні феромагнітної кулі в магнітному полі спостерігається зміна її форми, зокрема під час травлення сталеві кулі в магнітному полі з'являються характерні ділянки так званого екватора полюса та перехідна область, ширини яких залежать від значення напруженості магнітного поля  $H$  (рис. 2, 3). При концентрації азотної кислоти 15 % і часі 20 хв зміну форми кулі в результаті травлення в магнітному полі напруженістю 3 кЕ наведено на рис. 3, б.

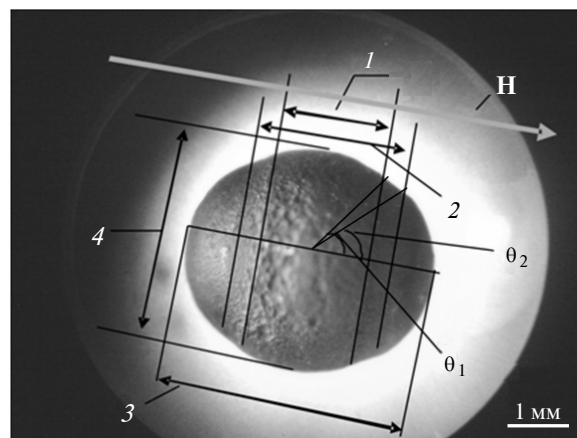


Рис. 2. Схематичне зображення геометричних параметрів зміни форми сталеві кулі після травлення в магнітному полі (напруженість 3 кЕ, час 20 хв, концентрація азотної кислоти 15 %): 1 – ширина екватора; 2 – ширина екватора + перехідна область; 3 – діаметр кулі на полюсі; 4 – діаметр кулі на екваторі;  $H$  – напруженість зовнішнього магнітного поля;  $\theta_1$  – кут екватора;  $\theta_2$  – кут перехідної області

Через 1,5 год травлення зразок набуває вигляду, який наведено на рис. 4.

На рис. 5 наведено результати експериментів з вимірювання залежності маси сталі після травлення від напруженості магнітного поля для кулі діаметром 2,5 мм та концентрації азотної кислоти 15 %.

Нами також було виявлено різні значення діаметрів перетинів зразка на полюсі і екваторі, як це схематично показано на рис. 3. На рис. 6 наведено залежність діаметра кулі на полюсі і екваторі від напруженості зовнішнього магнітного поля для куль з початковим діаметром 2,5 мм та концентрацією  $HNO_3$  15 % після 20 хв травлення.

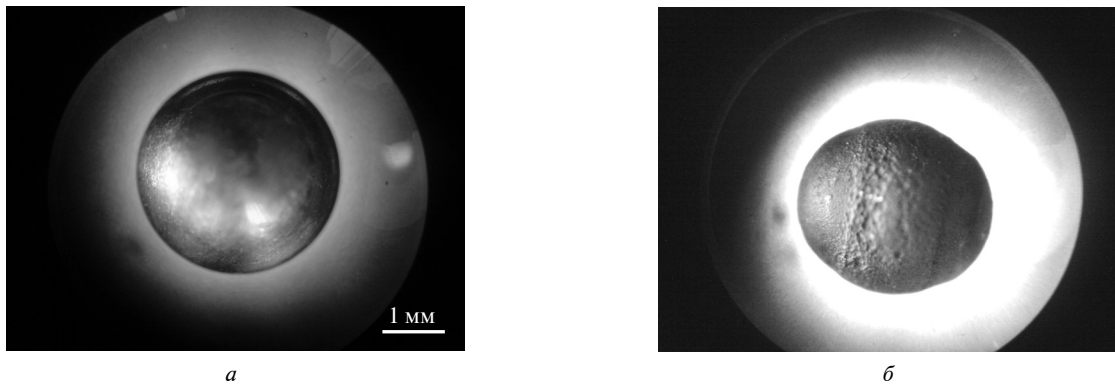


Рис. 3. Зображення сталеві кулі, отримане під оптичним мікроскопом: *a* – в початковий момент експерименту; *б* – після 20 хв травлення в зовнішньому магнітному полі напруженістю 3 кЕ при концентрації HNO<sub>3</sub> 15 %

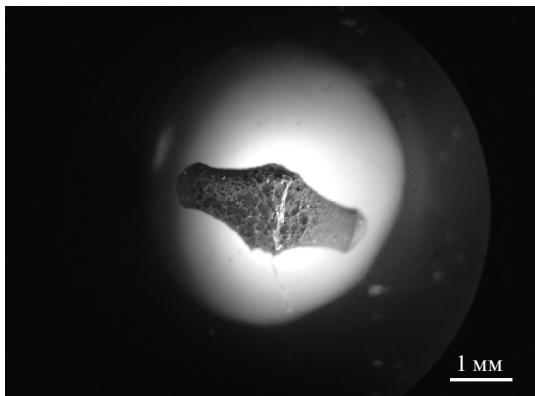


Рис. 4. Зображення досліджуваного зразка, отримане під оптичним мікроскопом після 1,5 год травлення в зовнішньому магнітному полі напруженістю 3 кЕ з концентрацією HNO<sub>3</sub> 15 %

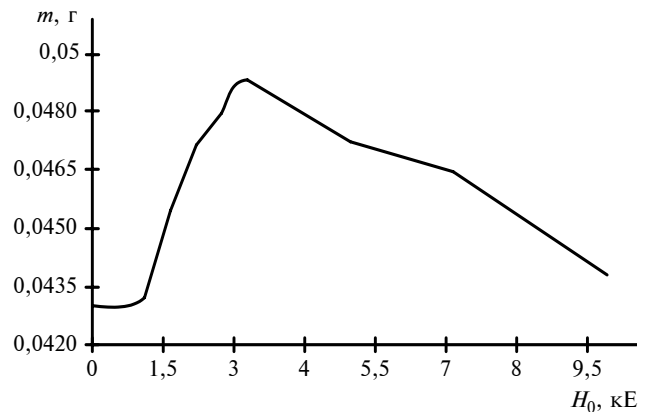


Рис. 5. Залежність маси сталеві кулі діаметром 2,5 мм після 20 хв травлення в розчині 15 %-ної азотної кислоти від напруженості магнітного поля

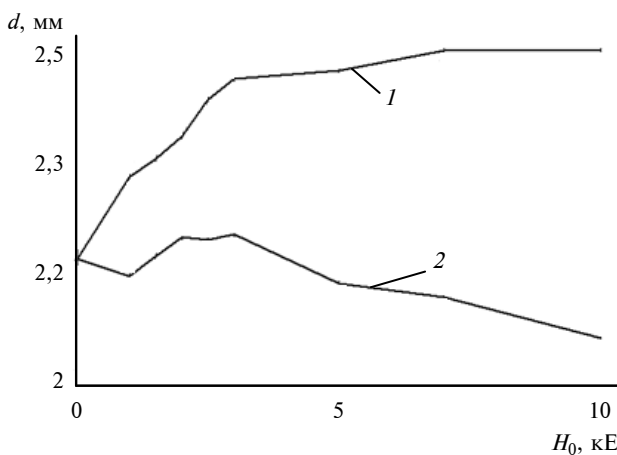


Рис. 6. Залежність діаметра зразка на екваторі (1) і полюсі (2) від напруженості зовнішнього магнітного поля для кулі з початковим діаметром 2,5 мм та концентрацією HNO<sub>3</sub> 15 % при тривалості травлення 20 хв

### Обговорення результатів

Для з'ясування того, чи збігаються області в околі екватора і полюса, що формуються при

травленні сталеві кулі в магнітному полі, з областями ді- та парамагнітного захоплення [6], запишемо магнітостатичне поле, створене намагніченою кулею [6]:

$$\mathbf{H}^{(m)} = \frac{3(\mathbf{m} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} - \mathbf{m}}{r^3}, \quad (1)$$

де  $\mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{r}$  – вектор нормалі до поверхні сталеві кулі; компоненти вектора нормалі до поверхні кулі мають вигляд  $\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$ , де  $\theta$  – полярний кут вектора нормалі;  $\varphi$  – азимутальний кут вектора нормалі в сферичній системі координат.

Вважаючи, що при великих значеннях зовнішнього магнітного поля магнітний момент феромагнітної кулі  $\mathbf{m} = (0, 0, m)$  спрямований вздовж напрямку зовнішнього магнітного поля  $\mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0)$  (рис. 7), запишемо повну напруженість магнітостатичного поля  $\mathbf{H}$  через магнітостатичне поле, створене намагніченою ку-

лею  $\mathbf{H}^{(m)}$ , та зовнішнє магнітостатичне поле  $\mathbf{H}_0$  [6]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}^{(m)}, \quad (2)$$

або в проекціях на вісь декартової системи координат:

$$\begin{cases} H_x = \frac{3m \cos \theta \sin \theta \cos \varphi}{r^3}, \\ H_y = \frac{3m \cos \theta \sin \theta \sin \varphi}{r^3}, \\ H_z = \frac{3m \cos^2 \theta - m}{r^3} + H_0. \end{cases} \quad (3)$$

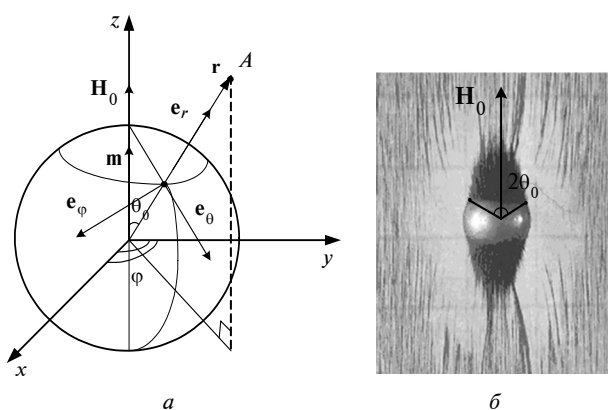


Рис. 7. Схематичне зображення намагніченої феромагнітної кулі в зовнішньому магнітному полі  $\mathbf{H}_0$ :  $a$  –  $\mathbf{m}$  – магнітний момент;  $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\theta, \mathbf{e}_\varphi$  – орти сферичної системи координат;  $A$  – точки спостереження;  $\mathbf{r}$  – радіус-вектор точки спостереження;  $b$  –  $\theta_0$  – кут осадження парамагнітного порошку на намагнічену кулю

Розглянемо зв'язок градієнтної сили [6], що діє на парамагнітні іони заліза з магнітною сприйнятливістю в розчині азотної кислоти в процесі травлення сталеві кулі:

$$\mathbf{F} = \frac{1}{2} \chi \nabla H^2, \quad (4)$$

де  $\chi$  – магнітна сприйнятливість іонів заліза.

Компоненти магнітостатичної градієнтної сили (4) в сферичній системі координат мають вигляд [6]

$$\begin{cases} F_r = \frac{1}{2} \chi \frac{dH^2}{dr}, \\ F_\theta = \frac{1}{2} \chi \frac{1}{r} \frac{dH^2}{d\theta}. \end{cases} \quad (5)$$

Застосовуючи стандартний зв'язок між магнітним моментом та намагніченістю феромаг-

нітної кулі  $m = \frac{4}{3} \pi R^3 M_0$ , де  $M_0$  – намагніченість феромагнітної кулі, а також враховуючи безрозмірну координату  $x = \frac{r}{R}$ , вирази (5) можна записати в такому вигляді:

$$F_r = \frac{-3\chi \left(\frac{4\pi}{3} M_0\right)^2}{R x^7} \times \left\{ 3 \cos^2 \theta + 1 + \frac{3H_0 x^3}{4\pi M_0} (3 \cos^2 \theta - 1) \right\}, \quad (6)$$

$$F_\theta = -\frac{3\chi \left(\frac{4\pi M_0}{3}\right)^2}{2R x^7} \sin 2\theta \left( 1 + \frac{3H_0 x^3}{2\pi M_0} \right), \quad (7)$$

де  $F_r|_{r=R} = 0$  – точка, яка розділяє області парамагнітного і діамагнітного захвату [6].

Можна також виразити залежність експериментально виміряного кута осадження  $\theta_0$  від відношення напруженості зовнішнього магнітного поля до намагніченості феромагнітної кулі:

$$\cos^2 \theta_0 = \frac{\frac{3H_0}{4\pi M_0} - 1}{3 \left( 1 + \frac{3H_0}{4\pi M_0} \right)}. \quad (8)$$

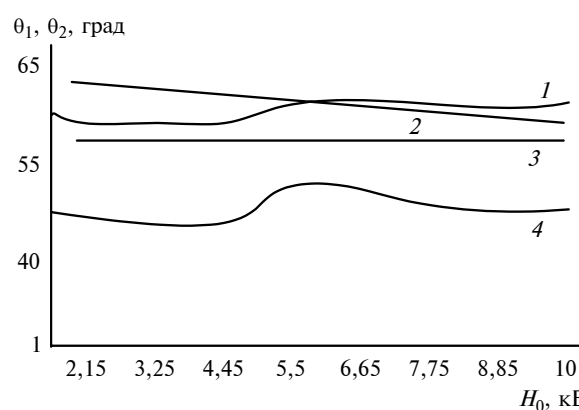


Рис. 8. Залежність кутів травлення  $\theta_1$  та осадження  $\theta_2$  від напруженості зовнішнього магнітного поля ( $1$  – кут екватора;  $2$  – кут осадження  $\theta_1$ ;  $3$  – кут, обчислений за формулою (8) при  $\frac{3H_0}{4\pi M_0} \gg 1$ ;  $4$  – кут протилежної області  $\theta_2$ ) для кулі діаметром 2,5 мм та концентрації  $\text{HNO}_3$  15% при тривалості травлення 20 хв

Порівняємо експериментально визначені залежності кутів  $\theta_1$ ,  $\theta_2$ , що формуються при травленні сталеві кулі, з кутом осадження на її поверхню парамагнітного порошку. При  $\frac{3H_0}{4\pi M_0} \gg 1$  кут  $\theta_0$  у формулі (8) прямує до

$$\arccos \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 54^\circ.$$

Як видно з рис. 8, отримані в експерименті значення кутів травлення та осадження парамагнітного порошку наближаються до цієї величини при збільшенні напруженості зовнішнього магнітного поля.

### Висновки

У даній статті розглянуто ефект зміни форми сталеві кулі в результаті її травлення у водному розчині азотної кислоти під дією зовнішнього постійного магнітного поля. А саме, експериментально спостерігалось видовження феромагнітної кулі вздовж напрямку зовнішнього магнітного поля, в той час як без прикладання магнітного поля травлення сталеві кулі відбувалося рівномірно у всіх напрямках. Крім видовження, травлення сталеві кулі в магнітному полі характеризується появою трьох циліндрично-симетричних областей з різною швидкістю процесу травлення та різною структурою поверхні, відділених одна від одної чіткими межами (а саме, формувались області полюса, екватора і перехідна область).

Для граничних точок на поверхні тіла, отриманого в результаті травлення сталеві кулі, було розраховано відповідні полярні кути  $\theta_1$  і  $\theta_2$  сферичної системи координат, що розмежовують області з різною швидкістю травлення.

Кут  $\theta_1$  для області полюса з точністю до похибки експерименту в полях, більших за 5 кЕ, збігається з кутом області осадження парамагнітного порошку на поверхню сталеві кулі.

За даними вимірювання залежності маси після корозії від магнітного поля, швидкість травлення феромагнітної кулі немонотонно залежить від магнітного поля, в магнітних полях, менших за 5 кЕ, вона зменшується при збільшенні магнітного поля, а в більших магнітних полях процес травлення прискорюється із зростанням магнітного поля.

Таким чином, на основі результатів даної статті можна висунути гіпотезу про формування під впливом градієнтного магнітостатичного поля при намагнічуванні феромагнітних електродів двох, трьох або більшої кількості просторово розділених нано-, мікро- або макромасштабних областей з різною швидкістю і (або) типом електрохімічних перетворень, що призводить до немонотонної залежності швидкості травлення зразка в цілому від магнітного поля, а також до зміни структури його поверхні та форми. Крім того, результати наших досліджень з керованої зміни форми феромагнітної кулі при її травленні в магнітному полі показують, що магнітокерована корозія в перспективі може бути застосована як ефективний метод створення наномасштабних кластерів заданої форми на поверхні феромагнітних матеріалів, що може знайти застосування в пристроях наноелектроніки та магнітної пам'яті.

Подальші дослідження слід спрямовувати на виявлення механізмів анізотропної корозії та травлення феромагнітних металів (заліза, нікелю, кобальту) в розчинах кислот.

М.Е. Ильченко, О.Ю. Горобец, И.А. Бондарь,  
А.Н. Гапонов

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА  
ТРАВЛЕНИЕ СТАЛЬНОГО ШАРА В ВОДНОМ  
РАСТВОРЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Обнаружен эффект изменения формы стального шара в результате его травления в водном растворе азотной кислоты под влиянием внешнего магнитного поля. Экспериментально наблюдалось удлинение ферромагнитного шара вдоль

M.Yu. Ilchenko, O.Yu. Gorobets, I.A. Bondar,  
A.M. Gaponov

INFLUENCE OF EXTERNAL MAGNETIC FIELD  
ON THE ETCHING OF A STEEL BALL IN AN  
AQUEOUS SOLUTION OF NITRIC ACID

This paper reveals the effect of the change of a steel ball shape as a result of its etching in an aqueous solution of nitric acid under the influence of an external magnetic field. The elongation of a ferromagnetic ball was observed along the direction

направления внешнего магнитного поля, а также появление трех цилиндрически симметричных областей с разной скоростью процесса травления и разной структурой поверхности – область полюса, экватора и переходная область.

of an external magnetic field. The steel ball etching in a magnetic field is characterized by formation of three cylindrically symmetric regions with different etching rates and surface structures, divided from each other by clear borders, namely, the pole, equator and transition regions are formed.

1. *Tang Y.C., Davenport A.J.* Magnetic field effects on the corrosion of artificial pit electrodes and pits in thin films // *J. of the electrochemical society.* – 2007. – **154 (7)**. – P. 362–370.
2. *Sueptitz R., Koza J., Uhlemann M. et al.* Magnetic field effect on the anodic behaviour of a ferromagnetic electrode in acidic solutions // *Electrochimica acta.* – 2009. – **54 (8)**. – P. 2229–2233.
3. *Costa I., Oliveira M.C.L., de Melo H.G., Faria R.N.* The effect of the magnetic field on the corrosion behavior of Nd-Fe-B permanent magnets // *J. of magnetism and magnetic materials.* – 2004. – **278 (3)**. – P. 348–358.
4. *Pullins M.D., Grant K.M., White H.S.* Microscale confinement of paramagnetic molecules in magnetic field gradients surrounding ferromagnetic microelectrodes // *J. of physical chemistry.* – 2001. – **105 (37)**. – P. 8989–8994 SEP 20.
5. *Gorobets S.V., Gorobets O.Yu., Brukva O.M.* Periodic microstructuring of iron cylinder surface in nitric acid in a magnetic field // *Applied Surface Science.* – 2005. – **252/2**. – P. 448–454.
6. *Friedlaender F.J., Gerber R., Henkel H. P. and Birss R.R.* Particle Buildup on Single Spheres in HGMS // *IEEE Transactions on Magnetics.* – 1981. – **Mag-17**, N 6. – P. 2804–2806.

Рекомендована Радою  
факультету біотехнології і біотехніки  
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції  
26 жовтня 2009 року