

УДК 57.088.55

О.Ю. Горобець, Ю.І. Горобець, І.А. Бондар, Ю.А. Легенький

ГЕТЕРОГЕННИЙ СТАН ЕЛЕКТРОЛІТУ ПРИ ТРАВЛЕННІ СТАЛЕВОЇ КУЛІ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ

In this paper, research into the formation of interface separating phases (regions) with different magnetic susceptibilities of paramagnetic etching products is carried out in an inhomogeneous magnetic field of a magnetized steel ball at its corrosion. The theoretical model is proposed describing shape, size of this area and distribution of paramagnetic etching product concentration within the region. The characteristic times of formation, existence and destruction of this interface boundary was experimentally identified. The interface form between phases with different magnetic susceptibilities and concentrations of electrolyte was calculated at corrosion of ferromagnetic samples in the magnetic field taking into account surface tension. The model proposed in this work quantitatively explains the experimental effects of quasi-stationary heterogeneous states of electrolyte at electrodeposition and etching process in a gradient magnetic field of a magnetized ferromagnetic ball.

Вступ

У праці [1] експериментально показано, що неоднорідне магнітне поле намагнічених сталевих електродів при пропусканні електричного струму через електроліт концентрує парамагнітні іони в електроліті в області максимальної індукції магнітного поля. У [2] автори досліджували вплив градієнтного магнітного поля на корозію феромагнітних матеріалів, викликаний відмінностями в транспортуванні парамагнітного кисню навколо намагнічених і ненамагнічених зразків. У працях [3–6] виявлено утворення на поверхні феромагнітних металевих зразків двох або трьох областей із різною швидкістю травлення в розчині кислоти в зовнішньому магнітному полі та з різними концентраціями продуктів реакції. Утворення таких областей супроводжуються зміною форми зразка з явною анізотропією останньої відносно напрямку зовнішнього магнітного поля.

У даній статті експериментально досліджено форму міжфазової межі в електроліті, що розділяє області з різними магнітними сприйнятливостями парамагнітних продуктів корозії в неоднорідному магнітному полі намагніченої сталеві кулі при її корозії в зовнішньому магнітному полі, та запропоновано теоретичну модель, що описує форму та розміри зазначеної міжфазової межі.

Постановка задачі

Мета роботи – дослідити процес формування квазірівноважного гетерогенного стану електроліту під впливом неоднорідних магнітних полів намагніченої сталеві кулі при її травленні в електроліті, який являє собою водний розчин сірчаної, соляної або азотної кислоти.

Експериментальні дослідження

Розглянемо вплив неоднорідних магнітних полів на розподіл концентрації парамагнітних продуктів корозії, що містяться у водних розчинах кислот при травленні намагніченої сталеві кулі в електроліті, який являє собою водний розчин сірчаної, соляної або азотної кислоти. Для наочного спостереження за процесами перерозподілу концентрації іонів у розчині під дією неоднорідних магнітних полів додавали хімічний індикатор. В експериментах з травлення, наприклад при травленні сталі в розчині HCl, залізо розчиняється з утворенням двозарядних іонів Fe^{+2} . Подальше окиснення іонів Fe^{+2} до Fe^{+3} може відбуватися за рахунок відновлення розчиненого кисню. Відомо, що при взаємодії іонів Fe^{2+} з гексаціанофератом (III) калію $K_3[Fe(CN)_6]$ електроліт набуває яскравого синього забарвлення. Цю властивість можна використовувати для візуалізації областей локалізації іонів Fe^{2+} в неоднорідному магнітному полі. Експерименти і спостереження областей з підвищеною концентрацією іонів заліза проводили на установці, схема якої подана на рис. 1.

Сталеву кулю 1 (сталь ШХ-15, ГОСТ 801–78) радіусом $R = 1,5$ мм закріплювали на діелектричному утримувачі 2 в центрі скляної кювети 3 і поміщали в магнітну систему 5. Зовнішнє магнітне поле спрямовано горизонтально. Кювету заповнювали розчином соляної кислоти 4, в який додавали насичений хімічний індикатор $K_3[Fe(CN)_6]$ 4, і через оптичний мікроскоп 6 вели спостереження за процесом травлення.

У початковий момент травлення навколо кулі утворюється синій контур (рис. 2). Надалі,

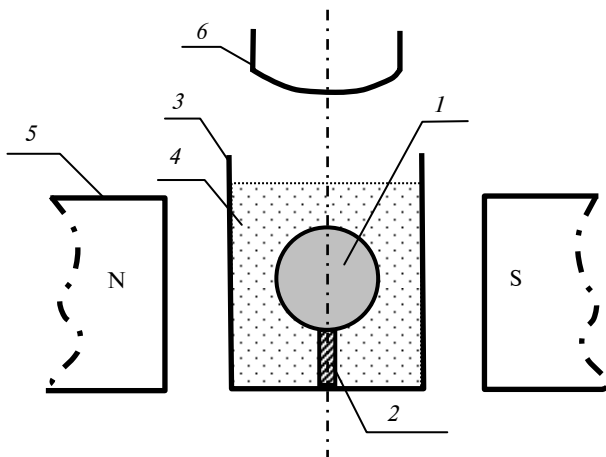


Рис. 1. Схема експериментальної установки

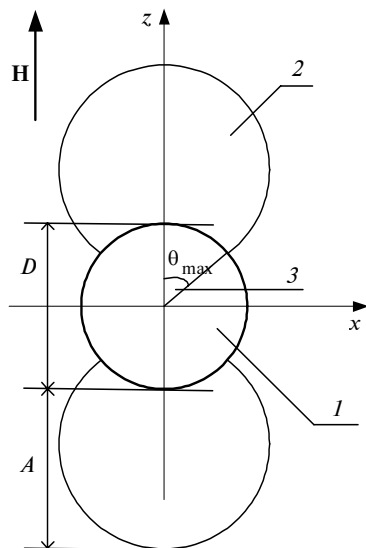


Рис. 2. Схематичне зображення сталеві кулі при травленні в розчині кислоти з додаванням хімічного індикатора $K_3[Fe(CN)_6]$ в зовнішньому однорідному магнітному полі H : 1 – сталеві куля, 2 – область синього кольору, 3 – θ_{max} . На осях відкладено координати в одиницях радіуса феромагнітної кулі

при невеликих концентраціях кислот (< 5%), формується картина, аналогічна картині, схематично показаній на рис. 2, типове експериментальне зображення якої подано на рис. 3. Утворення областей з підвищеною концентрацією парамагнітних молекул, але іншої форми, спостерігалось також у праці [1] поблизу намагнічених залізних мікроелектродів (дисків і циліндрів) при пропусканні електричного струму, і утворені області існували навіть після вимкнення електричного струму. Позначимо максимальний кут між напрямком зовнішнього

магнітного поля і радіус-вектором точки на границі області підвищеної концентрації продуктів корозії сталі θ_{max} , як показано на рис. 2 (параметр A/D – це відношення розміру області з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії вздовж напрямку зовнішнього магнітного поля до діаметра кулі).

З рис. 3 видно, що в неоднорідному магнітному полі намагніченої феромагнітної кулі формуються дві області синього кольору, що свідчить про підвищення концентрації двозарядних іонів сталі в цих областях.

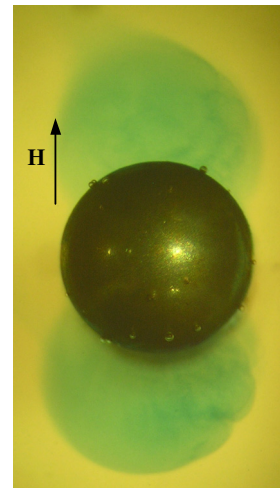


Рис. 3. Сталеві куля в 2,5 %-ному розчині соляної кислоти з додаванням хімічного індикатора на іони Fe^{2+} в зовнішньому однорідному магнітному полі $H = 3500E$

За формою і розміщенням області з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії на рис. 2 і 3 нагадують кластери парамагнітних частинок, захоплених градієнтним магнітним полем намагніченої сталеві кулі [7].

Індикатор гексацианоферат калію утворює з іонами Fe^{+2} нерозчинні сполуки, які й надають розчину синього кольору (розчинність становить 10^{-6} моль/л). Отже, при додаванні індикатора на іони Fe^{+2} спостерігається не істинний розчин, де розмір іонів становить 10^{-7} см, а колоїдний розчин, в якому частинки являють собою агломерати молекул розміром близько 10^{-5} см, що зазвичай мають поверхневий заряд і оточені первинною та вторинною оболонками з компонентів розчину. Частинки мають у своєму складі як двозарядне, так і тризарядне залізо. Додаткові експерименти були проведені для з'ясування, чи не утворюється гетерогенний стан електроліту суто як наслідок захоплення

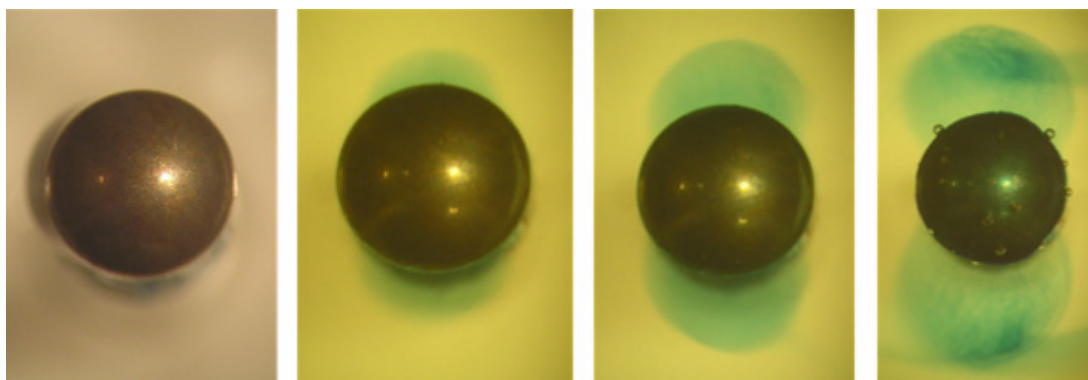


Рис. 4. Зображення процесу формування області з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії сталі

магнітним полем цих парамагнітних колоїдних частинок, чи дійсно зазначений гетерогенний стан електроліту утворюється в системі без додавання індикатора, а утворені колоїдні частинки слугують для візуалізації фази в електроліті зі збільшеною концентрацією парамагнітних іонів заліза. Такий контрольний експеримент було здійснено без додавання до розчину хімічних індикаторів, при цьому спостереження проводилося в поляризованому світлі. Спостерігався гетерогенний стан електроліту, який повністю узгоджувався із зображеннями, поданими на рис. 3, 4 й отриманими із додаванням хімічного індикатора. Відмінним для отриманих зображень у поляризованому світлі від зображень на рис. 3 і 4 був тільки колір фази з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії. Цей додатковий експеримент повністю доводить твердження про те, що описаний у даній статті гетерогенний стан електроліту утворюється при травленні сталеві кулі в розчинах кислот у зовнішньому магнітному полі без додавання індикатора, а утворені колоїдні частинки слугують для його візуалізації.

Таким чином, з рис. 2 і 3 можна зробити висновок, що при розміщенні сталеві кулі в розчині електроліту в магнітному полі поблизу магнітних полюсів сталеві кулі формуються області з підвищеною концентрацією парамагнітних іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , які вийшли з поверхні сталеві тіла при його розчиненні в електроліті. Таким чином, градієнтне магнітне поле сталеві кулі перерозподіляє концентрацію парамагнітних продуктів корозії поблизу своєї поверхні за рахунок сил, пов'язаних із градієнтом квадрата напруженості магнітного поля, і може впливати на хімічні процеси, що відбуваються поблизу поверхні сталеві кулі.

На рис. 4 відображено послідовність знімків, які показують етапи формування облас-

тей з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії сталі. З рис. 4 видно, що область з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії утворюється за певний час формування, а потім протягом характерного часу існування гетерогенного стану електроліту форма та розміри області з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії сталі залежать від часу неістотно. Також видно, що протягом часу існування гетерогенного стану електроліту, по-перше, інтенсивність забарвлення цієї області збільшується з плином часу, що свідчить про збільшення концентрації парамагнітних іонів у середині області, форма та розміри якої при цьому майже не змінюються. Тому протягом часу існування гетерогенного стану електроліту систему можна вважати квазістаціонарною. По-друге, як видно за зміною забарвлення, при переході через межу між фазами концентрація парамагнітних продуктів корозії сталі змінюється стрибкоподібно.

На рис. 5 наведено залежність розміру областей з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії сталі від часу. Видно, що область з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії сталі утворюється протягом певного характерного часу формування τ_f (перші 100 с за даних умов експерименту) і її форма практично не змінюється протягом часу існування τ (тобто наступних приблизно 10^3 с) (рис. 4, 5). Тому для побудови теоретичної моделі форми області з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії надалі будемо вважати систему квазістаціонарною і знехтуємо дифузійними процесами протягом часу існування гетерогенного стану електроліту, що якісно відповідає експериментальним даним.

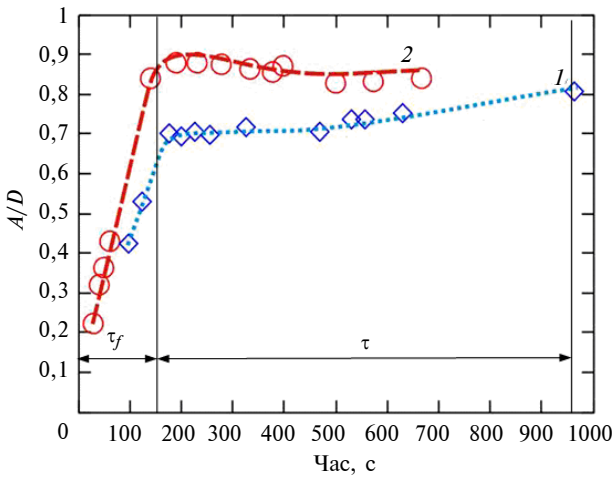


Рис. 5. Залежність розмірного параметра A/D області з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії сталі від часу за двох значень зовнішнього магнітного поля: 1 – $H = 1400$ Е, 2 – $H = 2500$ Е

Для побудови моделі, яка описує форму міжфазової межі протягом часу її існування, будемо виходити з умови гідростатичної рівноваги.

Теоретична модель і дискусія

Можна вважати, що протягом часу існування області з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії сталі її форма та розміри незмінні, в зв'язку з чим спостерігається гідростатична рівновага на міжфазовій поверхні між двома суцільними середовищами [8]:

$$\Delta P = \alpha \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \tag{1}$$

де R_1 і R_2 – головні радіуси кривизни в даній точці міжфазової поверхні, α – поверхневий натяг на міжфазовій межі, $\Delta P = \Delta P_M + \Delta P_0$ – різниця тисків між двома середовищами, $\Delta P_M = -\frac{1}{2} \chi H^2$ – магнітний тиск, де $\chi = \chi_0 - \chi_1$ – ефективна магнітна сприйнятливості, що дорівнює різниці магнітних сприйнятливостей одиниці об'єму в області з підвищеною концентрацією продуктів корозії сталі і в частині електроліту поза межами цієї області, $\Delta P_0 = P_0 - \tilde{P}_0$ – різниця осмотичних тисків між двома середовищами [9], яка дорівнює різниці осмотичного тиску P_0 всередині області з підвищеною кон-

центрацією продуктів корозії і зовнішнього осмотичного тиску зовні цієї області \tilde{P}_0 . Звідси маємо

$$\frac{1}{2} \chi H^2 + \alpha \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = P_0, \tag{2}$$

Врахуємо в рівнянні (2) такі вирази для головних радіусів кривизни міжфазової поверхні R_1 і R_2 :

$$R_1 = \frac{R \left\{ x \sin \theta \left[\left(\frac{dx}{d\theta} \right)^2 + x^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}}{\left| x \sin \theta - \frac{dx}{d\theta} \cos \theta \right|}, \tag{3}$$

$$R_2 = \frac{R \left\{ \left(\frac{dx}{d\theta} \right)^2 + x^2 \right\}^{\frac{3}{2}}}{\left| x \frac{d^2x}{d\theta^2} - 2 \left(\frac{dx}{d\theta} \right)^2 - x^2 \right|},$$

де R – радіус сталеві кулі, θ – кут між напрямком зовнішнього магнітного поля і радіус-вектором точки на границі області підвищеної концентрації продуктів корозії сталі, $x = \frac{r}{R}$.

Диференціальне рівняння (2) з урахуванням виразів для головних радіусів кривизни міжфазової поверхні (3) та дипольного магнітного поля, створеного в електроліті намагніченою сталеві кулею, можна звести до вигляду

$$\frac{d^2x}{d\theta^2} - \frac{\left(\frac{dx}{d\theta} \right)^2}{x} - \frac{\left(\frac{dx}{d\theta} \right)^3}{x^2} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} - \frac{dx \cos \theta}{d\theta \sin \theta} + C_2 \frac{\left[\left(\frac{dx}{d\theta} \right)^2 + x^2 \right]^{\frac{3}{2}}}{x} \cdot \left[-C_1 + \frac{1}{2} (H^*)^2(x, \theta) \right] = 0, \tag{4}$$

де $(H^*)^2 = \frac{(H^2)^2}{M_0^2}$, $M_0 = 2000$ Гс – намагніченість сталі [11], $(H^*)^2 = \xi^2 + \frac{8\pi\xi(3\cos\theta - 1)}{3x^3} +$

$+ \frac{16\pi^2(3\cos^2\theta + 1)}{9x^6}$, коефіцієнт $\xi \equiv \frac{H_0}{M_0}$, H_0 – напруженість зовнішнього магнітного поля, $C_1 = \frac{P_0}{\chi \cdot M_0^2}$, $C_2 = \frac{\chi \cdot M_0^2 \cdot R}{\alpha}$. У формулі для коефіцієнта C_1 враховано, що різниця осмотичних тисків між двома середовищами в даних експериментальних умовах створюється безпосередньо осмотичним тиском P_0 продуктів корозії в області з їх підвищеною концентрацією.

Оцінимо безрозмірні коефіцієнти C_1 і C_2 . Для оцінок підставляємо у вирази для C_1 і C_2 магнітну сприйнятливість $\chi \equiv \frac{(2\mu_0)^2 s(s+1)n}{3k_B T}$, яка знаходиться за законом Кюрі–Бріллюена [10], і осмотичний тиск $P_0 = n \cdot k_B \cdot T$ [8], де n – кількість парамагнітних іонів у одиниці об'єму області з підвищеною концентрацією продуктів корозії, $s \approx 2$ – спин парамагнітного іона – продукту корозії, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-16}$ ерг/К – стала Больцмана, $T = 300$ К – абсолютна температура, $\mu_0 = 0,9 \cdot 10^{-20}$ ерг/Гс – магнетон Бора. В результаті константу C_1 можна записати як

$$C_1 = \frac{3(k_B \cdot T)^2}{(2\mu_0)^2 s(s+1) \cdot M_0^2}; C_1 \approx 1,6 \cdot 10^6 \quad (5)$$

і вираз для C_2 набуває вигляду

$$C_2 = \frac{(2\mu_0)^2 s(s+1)n \cdot M_0^2 \cdot R}{3 \cdot k_B \cdot T \cdot \alpha}$$

Підставимо також в останній вираз $R = 3 \cdot 10^{-2} - 0,16$ см і поверхневий натяг з рівняння, що виражає зв'язок поверхневого натягу з концентрацією поверхнево-активних речовин [12]: $\alpha = \alpha_0 - a(\ln 1 + bc)$, який розкладаємо в ряд по малому параметру $bc \ll 1$:

$$\alpha \approx abc,$$

де $c = \frac{n}{N_A \cdot 10^3}$ – молярна концентрація парамагнітних іонів (моль/л) в області з їх підвищеною концентрацією, $\alpha_0 = 0$, a і b – емпіричні константи в цьому рівнянні: $a \approx 3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-1}$ ерг/(см²), $b \approx 10^{-3} - 10^1$ л/моль [13].

Тоді поверхневий натяг матиме вигляд $\alpha = ab \frac{n}{N_A \cdot 10^3}$. У результаті для параметра C_2 отримаємо

$$C_2 = \frac{(2\mu_0)^2 s(s+1) \cdot M_0^2 \cdot R \cdot N_A \cdot 10^3}{3 \cdot k_B \cdot T \cdot a \cdot b};$$

$$C_2 = 3 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^{12}.$$

Отже, C_1 і C_2 не залежать від концентрації парамагнітних іонів, тому форма і розміри області з їх підвищеною концентрацією не змінюються з плином часу та відповідним зростанням концентрації продуктів реакції в режимі квазістаціонарного існування гетерогенного стану електроліту.

Як видно з наведених оцінок, для досліджуваної системи $\frac{1}{C_2} \ll C_1$. Тому рівняння (4) зручно записати в такому вигляді:

$$\frac{1}{C_2} F(\theta) + \left[-C_1 + \frac{1}{2} (\mathbf{H}^*)^2(x, \theta) \right] = 0, \quad (6)$$

$$\text{де } F(\theta) = \left[\frac{d^2x}{d\theta^2} - \frac{\left(\frac{dx}{d\theta}\right)^2}{x} - \frac{\left(\frac{dx}{d\theta}\right)^3}{x^2} \frac{\cos\theta}{\sin\theta} - \frac{dx \cos\theta}{d\theta \sin\theta} \right] \times \frac{x}{\left[\left(\frac{dx}{d\theta}\right)^2 + x^2 \right]^{\frac{3}{2}}}, \text{ при цьому підставляючи функ-$$

ціональну залежність $x(\theta)$, взяту з експерименту, в перший член рівняння $F(\theta)$, отримаємо, що $F(\theta) \approx 0,2$, тобто в рівнянні (6)

$\left(C_1 + \frac{1}{2} (\mathbf{H}^*)^2(x, \theta) \right) \gg F(\theta) \cdot \frac{1}{C_2}$. Нехтуючи першим членом рівняння (6) $F(\theta) \cdot \frac{1}{C_2}$, отримаємо

$\frac{1}{2} (\mathbf{H}^*)^2(x, \theta) = C_1$, звідки маємо такий вираз для форми області з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії сталі:

$$(\mathbf{H}^*)^2(x, \theta) = 2C_1. \quad (7)$$

Порівняння форми області з підвищеною концентрацією продуктів корозії сталі, що задається умовою (7), з даними експериментів показує збіг експериментальних і теоретичних результатів. Для прикладу таке порівняння теоретичної форми області з експериментально визначеною для випадку травлення сталеві кулі в 2,5 %-ному розчині соляної кислоти в зовнішньому однорідному магнітному полі $H = 1000$ Е показано на рис. 6.

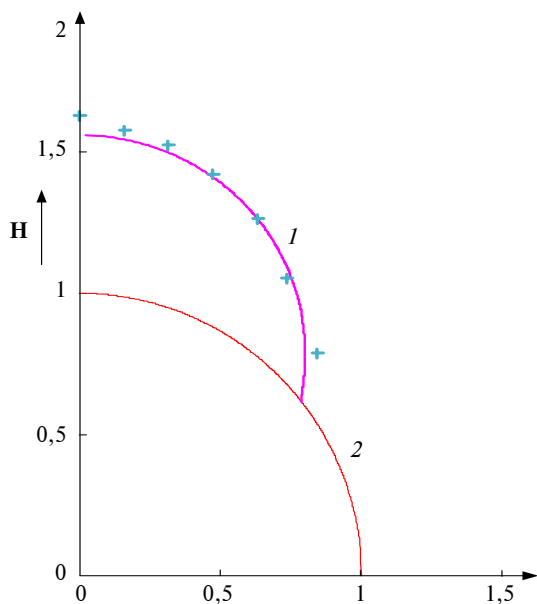


Рис. 6. Форма області з підвищеною концентрацією продуктів корозії сталі: 1 – теоретична крива, яка визначається розв’язком диференціального рівняння (4), знаком “+” позначено експериментальні дані для форми області з підвищеним вмістом продуктів корозії сталі для випадку травлення сталеві кулі (2) в 2,5 %-ному розчині соляної кислоти в зовнішньому однорідному магнітному полі $H = 1000$ Е. На осях відкладено координати в одиницях радіуса феромагнітної кулі

З порівняння оціночних теоретичних значень для безрозмірного параметра $(C_1)_{\text{теор}} \approx 10^6$ та експериментальних $(C_1)_{\text{експ}} = 212$ (тобто такі значення $(C_1)_{\text{експ}}$, для яких спостерігається збіг експериментальних значень форми міжфазної межі (знак “+” на рис. 6) та теоретичної кривої (суцільна крива на рис. 6)) видно, що $(C_1)_{\text{експ}}$ на чотири порядки менші за оціночні значення $(C_1)_{\text{теор}}$. Для з’ясування причини такої розбіжності проаналізуємо фізичні величини, які входять у формулу (5) для обчислення C_1 . Як видно, зменшення C_1 може бути до-

сягнуто, зокрема, за рахунок збільшення сумарного спіну s . Якщо спіни окремих парамагнітних іонів поведуть себе незалежно один від одного, то мінімальне можливе значення параметра C_1 за кімнатної температури буде близько 10^6 , як видно з оцінок (5). Але якщо в рідині продукти корозії являють собою “кластерні продукти корозії” з суперпарамагнітними властивостями, а не окремі іони, то s у формулі (5) являтиме собою сумарний ефективний спін S суперпарамагнітного кластерного продукту корозії. Оцінимо сумарний спін S суперпарамагнітного кластерного продукту корозії, який необхідний для узгодження теоретичних і експериментальних даних на рис. 6. У результаті маємо $S \approx 2 \cdot 10^2$. Поділивши цю величину на спін $s = 2$ [14–17] для одного іона заліза Fe^{+2} , отримаємо, що оціночна кількість іонів у суперпарамагнітному кластері становить $n_g \approx$

$\approx \frac{S}{s} \approx 10^2$. Тоді у формулі для осмотичного тиску P_0 та у формулі для магнітної сприйнятливості одиниці об’єму рідини величина $\frac{n}{n_g}$ ви-

значатиме кількість суперпарамагнітних кластерів. Характерну кількість іонів у поперечному розмірі такого кластеру можна оцінити як

$$n_R = \sqrt[3]{\frac{S}{s}} \approx 4.$$

Також кількісне узгодження теоретичних даних і експерименту на рис. 6 можна отримати, якщо в кластерному парамагнітному продукті корозії спіни окремих парамагнітних іонів є незалежними, але кластерний продукт корозії рухається як єдине ціле. Тоді осмотичний тиск виражатиметься як $P_0 = \frac{nk_B T}{n_g}$, у той

час як формула для магнітної сприйнятливості не зміниться: $\chi \approx \frac{(2\mu_0)^2 s(s+1)n}{3k_B T}$. В цьому ви-

падку вираз для оцінки C_1 матиме вигляд $C_1 = \frac{3(k_B \cdot T)^2}{(2\mu_0)^2 s(s+1) \cdot M_0^2 n_g}$. Тоді експеримен-

тальні і теоретичні дані на рис. 6 узгоджуються при кількості іонів у кластері $n_g \approx 10^4$. Такий самий висновок про самоорганізацію парамагнітних іонів у групи (кластери), які рухаються

як єдине ціле під дією градієнтної магнітної сили, було зроблено в праці [18]. При цьому в [18] спіни іонів у межах однієї групи є незалежними і описуються законом Кюрі–Бріллюена. Також у [18] розмір такої групи іонів було оцінено як приблизно $20 \times 20 \times 20 \approx 10^4$ іонів Cu^{+2} разом з іонами води в групі.

Для отримання додаткових оцінок розміру кластерного продукту корозії знайдемо порядок величини характерного часу квазістаціонарного існування області з підвищеною концентрацією іонів τ на основі рівняння дифузії $\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C$. Для оцінки маємо $\frac{C}{\tau} \approx \frac{D \cdot C}{A}$ (див. рис. 2). Враховуючи, що $A \approx R$, де $R = \frac{D}{2}$, маємо $\tau \approx \frac{R}{D}$. Підставляючи коефіцієнт дифузії D через співвідношення Ейнштейна–Смолуховського [19] $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta b_g}$, де η – динамічна в'язкість розчину ($\eta = 0,01 \frac{\text{г}}{\text{см} \cdot \text{с}}$), можна отримати $\tau_g = \frac{6\pi\eta R b_g}{k_B T}$, де $b_g = b\sqrt[3]{n_g}$ (b – характерний розмір парамагнітного іона (приблизно 0,5 нм [19])). У результаті отримуємо, що характерний час квазістаціонарного існування області з кластерними продуктами корозії становить приблизно $\tau \approx 10^3$ с, що узгоджується з експериментальними даними.

Зазначимо, що, як слідує із оцінок для параметрів C_1 і C_2 , при вказаних у даній статті розмірах сталеві кулі поверхневим натягом на міжфазній межі можна знехтувати. Однак роль поверхневого натягу в цих умовах може бути суттєвою при характерних розмірах сталеві кулі близько 10–100 нм, а також, якщо поверхневий натяг формується іншими слабomagнітними компонентами реакції. Крім того, поверхневий натяг може істотно впливати на форму області з підвищеною концентрацією продуктів корозії за наявності компонентів у електроліті, які створюють зовнішній осмотичний тиск, або поверхнево-активних компонентів, які локалізуються безпосередньо на міжфазній межі. При цьому можуть створитися умови, такі, щоб $C_1 \approx \frac{1}{C_2}$, тобто умови, за яких поверхневий натяг на границі області з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії

в електроліті приводить до суттєвого впливу на її форму. З рис. 7, на якому показано теоретично передбачені можливі форми області з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії за однакового значення C_1 та за різних значень параметра C_2 , видно, що при $C_1 \approx \frac{1}{C_2}$ поверхневий натяг істотно впливає на форму міжфазної межі в електроліті.

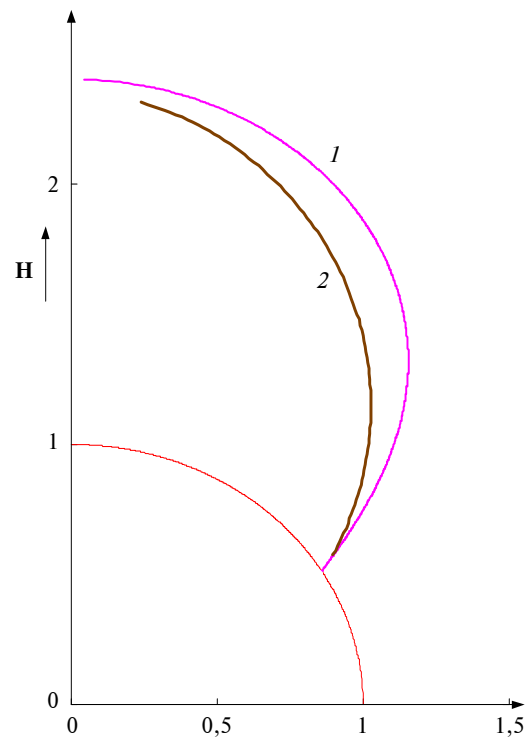


Рис. 7. Теоретично передбачені можливі форми області в електроліті з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії при травленні феромагнітної кулі в зовнішньому однорідному магнітному полі \mathbf{H} : 1 – $C_1 \gg \frac{1}{C_2}$, $\frac{1}{C_2} = 0$; 2 – $C_1 \approx \frac{1}{C_2}$, $\frac{1}{C_2} = 917$. На осях відкладені координати в одиницях радіуса феромагнітної кулі при $C_1 = (C_1)_{\text{експ}}$

Модель, викладена вище, справедлива в умовах квазістаціонарної рівноваги суцільних середовищ, що не змішуються, зокрема, коли характерний час дифузії продуктів корозії з поверхні області підвищеної концентрації на відстані порівняно з розмірами зазначеної області є набагато більшим характерного часу її утворення та існування. Таким чином, час існування квазістаціонарного гетерогенного стану електроліту обмежується характерним часом дифузійних процесів.

Висновки

1. Виявлено квазістаціонарний гетерогенний стан електроліта при травленні сталеві кулі під впливом зовнішнього постійного магнітного поля. Гетерогенний стан електроліта характеризується виникненням фаз із різними магнітними сприйнятливостями. Експериментально виявлено характерні часи формування та існування такого гетерогенного стану.

2. У статті теоретично показано, що форма міжфазової межі фаз із різними магнітними сприйнятливостями описується моделлю рівноваги тисків, що включає магнітний тиск, осмотичний тиск і тиск Лапласа.

3. Теоретично показано, що продукти корозії являють собою нанокластери у фазі з їх підвищеною концентрацією. Тобто в магнітному полі існують парамагнітні продукти корозії, які становлять нанокластери парамагнітних іонів. Такими кластерами можуть бути, зокрема, нанобульбашки в електролітах [20–27].

Подальші дослідження будуть спрямовані на виявлення гетерогенного стану та визначення його стійкості у хімічних реакціях і процесах переносу в магнітному полі, які проходять в околі наномасштабних феромагнітних частинок, що, наприклад, грають важливу роль у процесах метаболізму в клітинах низки живих організмів [28].

1. *M.D. Pullins et al.*, "Microscale confinement of paramagnetic molecules in magnetic field gradients surrounding ferromagnetic microelectrodes", *J. Phys. Chem.*, vol. 105, no. 37, pp. 8989–8994, 2001.
2. *I. Costa et al.*, "The effect of the magnetic field on the corrosion behavior of Nd-Fe-B permanent magnets", *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 278, no. 3, pp. 348–358, 2004.
3. *S.V. Gorobets et al.*, "Periodic microstructuring of iron cylinder surface in nitric acid in a magnetic field", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 2, pp. 448–454, 2005.
4. *M.Yu. Ilchenko et al.*, "Influence of external magnetic field on the etching of a steel ball in an aqueous solution of nitric acid", *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, pp. 2075–2080, 2010.
5. *O.Y. Gorobets and D.O. Derecha*, "Quasi-periodic microstructuring of iron cylinder surface under its corrosion under combined electric and magnetic fields", *Materials Science-Poland*, vol. 24, pp. 1017–1025, 2006.
6. *Формирование медных покрытий железных образцов в неоднородном магнитном поле / Ю.И. Горобец, С.В. Горобец, Ю.А. Легенький и др. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2006. – 28, № 12. – С. 1615–1621.*
7. *F.J. Friedlaender et al.*, "Particle Buildup on Single Spheres in HGMS", *IEEE Trans. Magn.*, vol. 17, no. 6, pp. 2804–2806, 1981.
8. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. – М.: Наука, 1986. – 734 с.
9. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. – М.: Наука, 1995. – 608 с.
10. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
11. *Григорьев И.С., Мейлихов Е.З.* Физические величины: Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
12. *K. Alia et al.*, "Surface tensions and thermodynamic parameters of surface formation of aqueous salt solutions: III. Aqueous solution of KCl, KBr and KI", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 337, pp. 194–199, 2009.
13. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей: Справ. пособие. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
14. *Вонсовский С.В.* Магнетизм. – М.: Наука, 1971. – 1032 с.
15. *Кринчик Г.С.* Физика магнитных явлений. – М.: МГУ, 1976. – 368 с.
16. *Альтшулер С.А., Козырев Б.М.* Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. – М.: Наука, 1972. – 672 с.
17. *Абрагам А., Гольдман М.* Ядерный магнетизм: порядок и беспорядок. – М.: Мир, 1984. – 360 с.
18. *M. Fujiwara et al.*, "On the movement of paramagnetic ions in an inhomogeneous magnetic field", *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, pp. 3531–3534, 2004.
19. *Антропов Л.И.* Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – С. 115, 146.
20. *J.Y. Kim et al.*, "Zeta potential of nanobubbles generated by ultrasonication in aqueous alkyl polyglycoside solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 223, pp. 285–291, 2000.
21. *P. Attard et al.*, "Nanobubbles: the big picture", *Physica A*, vol. 314, pp. 696–705, 2002.
22. *N. Ishida et al.*, "Nano bubbles on a hydrophobic surface in water observed by tapping-mode atomic force microscopy", *Langmuir*, vol. 16, no. 16, pp. 6377–6380, 2000.
23. *J.W.G. Tyrrell and P. Attard*, "Atomic Force Microscope Images of Nanobubbles on a Hydrophobic Surface and Corresponding Force-Separation Data", *Langmuir*, vol. 18, no. 1, pp. 160–167, 2002.

24. *F. Considine et al.*, “Forces measured between latex spheres in aqueous electrolyte: Non-DVLO behavior and sensitivity to dissolved gas”, *Langmuir*, vol. 15, no. 5, pp. 1657–1659, 1999.
25. *J. Mahnke et al.*, “The Influence of Dissolved Gas on the Interactions between Surfaces of different Hydrophobicity in Aqueous Media Part I. Measurement of Interaction Forces”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 1, pp. 2793–2798, 1999.
26. *N. Ishida et al.*, “Attraction between hydrophobic surfaces with and without gas phase”, *Langmuir*, vol. 16, no. 13, pp. 5681–5687, 2000.
27. *G.E. Yakubov et al.*, “Interaction forces between hydrophobic surfaces. Attractive jump as an indication of formation of “stable” submicrocavities”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, pp. 3407–3410, 2000.
28. *Чехун В.Ф., Горобець С.В., Горобець О.Ю.* Магнітовпорядковані сполуки ендогенного заліза і проблема впливу постійних магнітних полів на біосистеми // *Біофізичний вісник*. – 2010. – 25, № 2.– С. 123–130.

Рекомендована Радою
фізико-математичного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
1 листопада 2011 року