

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ПРИКЛАДНІ ПРОБЛЕМИ ФІЗИКИ

УДК 537.63; 537.84; 544.63

О.Ю. Горобець, Ю.І. Горобець, В.П. Роспотнюк

РУХ ЕЛЕКТРОЛІТУ ПРИ ТРАВЛЕННІ Й ОСАДЖЕННІ МЕТАЛІВ У НЕОДНОРІДНОМУ ПОСТІЙНОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ

This paper considers the features of the electrolyte movement in the surface layer in the processes of etching and deposition of metals at a ferromagnetic electrode in the form of a ball, when it is magnetized in an external inhomogeneous magnetic field of the moderate intensity (~ 1 kOe). The choice of an electrode in the form of a ball makes it easy to distinguish the effects of magnetic fields from the effects of a different nature due to the equivalence of all points of its surface in the absence of magnetization in this model system. We show that nonuniform concentration distribution of paramagnetic or effectively paramagnetic cluster products of electrochemical reactions appears in an electrolyte under the influence of the inhomogeneous magnetic field of the magnetized ferromagnetic ball. For example, clusters can represent the micro- or nanobubbles, stabilized by paramagnetic or diamagnetic ions in electrolytes, and colloidal particles with their ionic environment. The concentration electromotive force, current density and the functional expression of the rotational speed of the electrolyte in a plane perpendicular to the direction of the external magnetic field are calculated in the surface layer of a magnetized steel ball, as well as the equation describing the interface between the areas in electrolyte with opposite rotation directions. The results of theoretical modeling can be used to create functional materials by methods of magnetoelectrolysis for modeling the impact of biogenic magnetic nanoparticles on the transport processes and biochemical reactions in the cells of living organisms.

Вступ

Останнім часом у галузі магнітної гідродинаміки широко вивчається вплив неоднорідного магнітного поля на процеси корозії, хімічного травлення й електроосадження металів на поверхні електрода та рух електроліту поблизу поверхні феромагнітного електрода. Зокрема, у працях [1–4] експериментально виявлено, що перебіг зазначених процесів залежить від величини градієнта магнітного поля на поверхні електрода, а феромагнітні мікроелектроди можуть створювати різні неоднорідні магнітостатичні поля в електроліті залежно від їх форми, розмірів та намагніченості. Крім того, виявлено низку експериментальних ефектів, у яких проявляється травлення металевих феромагнітних зразків зі зміною початкової форми, що корелюють із просторовим розподілом магнітостатичних полів (полів розсіяння) доменних структур [5–14]. Так, у працях [5, 6] досліджено просторову квазіперіодичну структуру поверхні сталевого циліндра після корозії, яка являє собою послідовно повторювані виступи та впадини, розміри яких збігаються з розмірами магнітних доменів. У [7] виявлено анізотропне травлення намагніченої сталеві кулі із явно вираженим подовженням фігури травлення вздовж напрямку зовнішнього магнітного поля. Ефекти залежності структури металу від просторового розподілу магнітостатичних полів на поверхні електрода спостерігаються також і при осадженні з розчинів електролітів [8–12].

Так, при електроосадженні нікелю в просторово періодичному магнітостатичному полі на катоді утворюється періодична структура дендритних областей, локалізованих у місцях найбільшої напруженості магнітного поля [8]. Також відзначається [9–12], що при електроосадженні парамагнітних катіонів із розчину на поверхню електрода у формі пластини при зміні прикладеного магнітного поля змінюється товщина дифузійного шару [9, 10], в межах якого відбувається осадження та регулюється транспорт іонів, а також спостерігається періодична вкраплена гексагональна [9, 10] чи кругова [11, 12] структура ділянок осадження, яка дещо змінює свої розміри й розміщення залежно від величини та напрямку градієнтного магнітного поля і виду розчинених іонів.

Крім того, в процесах електроосадження, корозії та травлення металів спостерігається рух електроліту поблизу феромагнітного електрода [12–15], що супроводжується коловими магнітогідродинамічними потоками, які виникають внаслідок дії сили Лоренца на рухомі іони електроліту [13, 14]. Зокрема, в праці [14] досліджено формування областей із підвищеною концентрацією іонів заліза Fe^{2+} , Fe^{3+} поблизу феромагнітної кулі, опущеної в розчин електроліту $CuSO_4$, та обертання електроліту в приповерхневому шарі кулі, яке сповільнюється із віддаленням від її поверхні. Також при дослідженні електроосадження іонів міді Cu^{2+} на поверхні циліндричного залізного електро-

да [12] спостерігається обертальний рух електроліту поблизу поверхні електрода, швидкість якого зростає зі збільшенням величини прикладеного магнітного поля, яке спрямовується вздовж головної осі циліндричного зразка. Схожі потоки теоретично описано в [15], де в рамках моделі магнітної гідродинаміки для слабкопровідних середовищ показано, що швидкість обертання електроліту стрімко спадає зі зростанням відстані від поверхні циліндричного зразка в магнітному полі, паралельного його головній осі, і має максимум поблизу поверхні електрода.

Вважається, що перелічені ефекти викликані градієнтною магнітною силою, яка діє на парамагнітні компоненти в електроліті і створює неоднорідний розподіл їх концентрації на поверхні електрода [1–14].

На сьогодні існує пояснення цих ефектів на кількісному рівні [16, 17], причому відзначається відповідність геометрії фігур травлення, структури електроосадження, форми міжфазної межі при магнітному захопленні парамагнітних іонів і просторового розподілу напруженості магнітостатичних полів [1–14]. Зокрема, побудована модель форми міжфазної межі в електроліті з підвищеною концентрацією парамагнітних кластерних продуктів корозії поблизу намагніченої сталеві кулі в магнітному полі [16]. Виявлено основні фізичні причини подібних ефектів – утворення кластерних парамагнітних продуктів корозії з числом парамагнітних іонів або молекул у їх складі 10^5 – 10^6 шт. Ці кластерні продукти корозії можуть являти собою бульбашки парамагнітних газів NO, O₂ з адсорбованими на їх поверхні парамагнітними іонами Fe²⁺, Fe³⁺ і т.д.

Оцінка відношення потенціальної магнітної енергії кластерних компонент електроліту, наприклад у формі мікро- чи нанобульбашок [18], із характерним радіусом $r_0 \cong 300$ нм у магнітному полі намагніченого електрода до середньої кінетичної енергії їх теплового руху $\varepsilon = \frac{\chi V H^2}{2k_B T}$ становить величину близько $\varepsilon = 10^2$ – 10^3 , де $\chi = \chi_c - \chi_s$ – ефективна магнітна сприйнятливості одиниці об'єму кластерних іонів електроліту, яка дорівнює різниці між магнітною сприйнятливостю кластера та магнітною сприйнятливостю розчину χ_s , V – об'єм такого кластера, $H \cong \pi M_0$ – напруженість магніт-

ного поля, створеного намагніченим електродом у формі трьохосового еліпсоїда обертання із намагніченістю насичення $M_0 (\cong 1,7$ кЕ), k_B – стала Больцмана, $T \cong 300$ К – абсолютна температура. Попередня оцінка наведена для кластерних компонент із характерною магнітною сприйнятливостю одиниці об'єму $\chi \cong 10^{-5}$ – 10^{-4} . Якщо ж кластерна компонента електроліту є діамагнітною, але характеризується ефективною парамагнітною сприйнятливостю (яка дорівнює різниці між магнітними сприйнятливостями кластерів і діамагнітного розчину) одиниці об'єму $\chi \cong 0,5 \cdot 10^{-6}$, то $\varepsilon \cong 10$. Легко бачити, що навіть у випадку ефективного парамагнетизму кластерів їх тепловий рух не заважає захопленню магнітним полем кластерних компонент електроліту зазначених розмірів і більших.

Однак незважаючи на кількісну узгодженість теоретичних міркувань і експериментальних даних, не проведено розрахунку магнітоіндукованої електрорушійної сили (ЕРС) в таких системах у загальному випадку, а саме при процесах корозії і електроосажденні [17].

Постановка задачі

Метою роботи є аналіз руху електроліту поблизу феромагнітного електрода у формі кулі в процесах електроосадження, корозії та травлення металів на його поверхні, а також розрахунок швидкості обертання електроліту у приповерхневому шарі намагніченої феромагнітної кулі, рівняння поверхні розділення областей із протилежними напрямками обертання електроліту та порівняння отриманих результатів із експериментальними даними [12–14].

Теоретична модель

Як відомо [19, 20], рух немагнітної провідної нестисливої рідини в магнітному полі з напруженістю \mathbf{H} описується рівняннями магнітної гідродинаміки, які у випадку слабкопровідної рідини (завдяки тому що домінуючим процесом є дифузія і рух рідини майже не впливає на будь-яке прикладене зовнішнє магнітне поле \mathbf{H}_0 , можна знехтувати збуреннями магнітного поля в процесі руху рідини [20]) складаються із рівняння Нав'є–Стокса

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{\eta}{\rho} \Delta \mathbf{v} + \frac{\mathbf{f}}{\rho}, \quad (1)$$

де \mathbf{v} – швидкість руху рідини, P, ρ – відповідно тиск і густина рідини, η – динамічна в'язкість, а об'ємна густина сторонніх сил \mathbf{f} має вигляд

$$\mathbf{f} = \frac{1}{c} [\mathbf{j} \mathbf{H}], \quad (2)$$

$$\mathbf{j} = \sigma \left(-\nabla \varphi + \frac{1}{c} [\mathbf{v} \mathbf{H}] \right), \quad (3)$$

де \mathbf{j} – густина сили струму, σ – питома електропровідність рідини, c – швидкість світла, φ – електричний потенціал потенціального в цьому випадку електричного поля, що задовольняє рівняння Пуассона

$$\Delta \varphi = \frac{1}{c} \mathbf{H} \operatorname{rot} \mathbf{v}. \quad (4)$$

Рівняння (1) слід доповнити рівнянням неперервності з урахуванням відсутності об'ємних джерел і стоків

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (5)$$

і граничними умовами прилипання частинок на поверхні кулі та загасання швидкості електроліту на нескінченності

$$\begin{cases} \mathbf{v}(R_0, \theta) = 0, \\ \lim_{r \rightarrow \infty} \mathbf{v}(r, \theta) = 0, \end{cases} \quad (6)$$

де R_0 – радіус кулі, θ – кут між напрямком зовнішнього магнітного поля \mathbf{H}_0 і радіус-вектором \mathbf{r} , а також граничними умовами, що накладаються на електричний потенціал рівняння (4)

$$\begin{cases} \varphi(R_0, \theta) - \varphi(R_0, 0) = \\ = \frac{\chi}{2Ze} [\mathbf{H}^2(R_0, \theta) - \mathbf{H}^2(R_0, 0)], \\ \lim_{r \rightarrow \infty} \oint_S \mathbf{j} d\mathbf{S} = 0, \end{cases} \quad (7)$$

де $\chi = n\chi_0$ – ефективна магнітна сприйнятливості кластерних продуктів реакції, n – кількість ефективно парамагнітних іонів у одному кластері [16, 17], \mathbf{H}^2 – квадрат напруженості магнітного поля $\mathbf{H}(r, \theta) = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_r(r, \theta)$ в електроліті, яка є векторною сумою напруженостей зовнішнього однорідного магнітного поля \mathbf{H}_0 та дипольного магнітного поля намагніченої

сталеві кулі $\mathbf{H}_r(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{m}\mathbf{r})\mathbf{r} - \mathbf{m}r^2}{r^5}$, де \mathbf{m} – магнітний момент сталеві кулі. Магнітна сприйнятливості парамагнітного іона χ_0 визначається за формулою Кюрі–Бріллюена $\chi_0 \cong \frac{(2\mu_0)^2 s(s+1)}{3k_B T}$, де s – спин парамагнітного продукту реакції, μ_0 – магнетон Бора.

При цьому граничні умови (7) враховують координатну залежність електричного потенціалу на поверхні сталеві кулі та збереження повного заряду системи [17].

Варто зауважити, що граничні умови (6) і (7) стосуються точок, які містяться на границі дифузійного шару, тобто на відстані близько 10–100 мкм від поверхні намагніченої феромагнітної кулі [21]. Це пов'язано з тим, що в межах дифузійного шару [21] на розподіл концентрації [17] має вплив рушійна сила, яка виникає під дією градієнта концентрації, в той час як просторові масштаби зазначених вище ефектів, що відбуваються під впливом магнітного поля, мають характерний порядок 1–10 мм і є значно більшими за характерні розміри компонент концентрації некластерних компонент електроліту. Оскільки метою запропонованої моделі [16, 17] є дослідження впливу магнітного поля на процеси осадження, корозії та травлення металів, то враховується вплив магнітного поля лише на ті компоненти електроліту, для яких абсолютне значення потенціальної енергії в магнітному полі є більшим за kT . Підкреслимо, що поза межами дифузійного шару магнітне поле впливає виключно на рух ефективно парамагнітних кластерів електроліту, при цьому вплив рушійної сили, яка виникає під дією градієнта концентрації, є значно меншим, ніж вплив магнітного поля.

Оскільки електроліт є слабкопровідною речовиною, тобто для нього магнітне число Рейнольдса $R_m = \frac{4\pi\sigma u l}{c^2}$ (де l і u – характерні параметри розмірів системи та швидкості руху електроліту відповідно [19, 20]) є набагато меншим за одиницю $R_m \ll 1$, то рух рідини в магнітному полі буде описуватись системою рівнянь (1)–(4) [19].

Аналіз експериментальних даних, зроблений у [16], показує, що протягом характерного часу існування гетерогенного стану електроліту форма, розміри області з підвищеною концентрацією парамагнітних продуктів корозії та

швидкість обертання електроліту залежать від часу неістотно, тому надалі будемо вважати, що протягом часу існування гетерогенного стану електроліту система є квазістаціонарною, і знехтуємо першим доданком у рівняннях (1), (5) та дифузійними процесами протягом часу існування гетерогенного стану електроліту, що якісно відповідає експериментальним даним.

На парамагнітні компоненти в електроліті в процесі травлення та електроосадження діє градієнтна магнітна сила, яка і створює неоднорідний розподіл їх концентрації на поверхні електрода [16, 17], тому рівняння (1) слід доповнити доданком, який буде включати внесок дії цієї сили на рух електроліту в приповерхневому шарі намагніченої сталеві кулі.

Систему координат виберемо таким чином, щоб початок координат збігався з центром кулі, а вісь z спрямуємо уздовж напрямку горизонтального зовнішнього магнітного поля з напруженістю \mathbf{H}_0 . При цьому будемо вважати, що електричний потенціал, компоненти швидкості та тиск не залежать від азимутального кута α , що відповідає експериментальній ситуації [14].

Об'ємна густина градієнтної магнітної сили $\mathbf{f}^{(\text{grad})}(r, \theta) = \frac{\tilde{\chi}}{2\rho} \nabla \mathbf{H}^2$ у сферичній системі координат має такі компоненти:

$$\left\{ \begin{aligned} f_r^{(\text{grad})} &= \frac{\tilde{\chi}}{2\rho} \frac{d\mathbf{H}^2}{dr} = -\frac{4\pi\tilde{\chi}M_0^2R_0^3}{\rho r^4} \times \\ &\times \left\{ \xi(3\cos^2\theta - 1) + \frac{4\pi}{3} \left(\frac{R_0}{r}\right)^3 (3\cos^2\theta + 1) \right\}, \\ f_\theta^{(\text{grad})} &= \frac{\tilde{\chi}}{2\rho r} \frac{d\mathbf{H}^2}{d\theta} = \\ &= -\frac{4\pi\tilde{\chi}M_0^2R_0^3}{\rho r^4} \left\{ \xi + \frac{2\pi}{3} \left(\frac{R_0}{r}\right)^3 \right\} \sin 2\theta, \\ f_\alpha^{(\text{grad})} &= 0, \end{aligned} \right. \quad (8)$$

де $\tilde{\chi} = N\chi_0$ – магнітна сприйнятливість ефективно парамагнітних продуктів реакції в одиниці об'єму, N – число ефективно парамагнітних продуктів реакції в одиниці об'єму, $\xi = \frac{H_0}{M_0}$, де M_0 – намагніченість сталеві кулі.

Запишемо компоненти об'ємної густини магнітогідродинамічної сили (сили Лоренца)

$\mathbf{f}^{(M)}(r, \theta) = (f_r^{(M)}, f_\theta^{(M)}, f_\alpha^{(M)})$ (2) у сферичній системі координат

$$\left\{ \begin{aligned} f_r^{(M)} &= \frac{\sigma}{c^2\rho} H_\theta (H_r v_\theta - H_\theta v_r), \\ f_\theta^{(M)} &= -\frac{\sigma}{c^2\rho} H_r (H_r v_\theta - H_\theta v_r), \\ f_\alpha^{(M)} &= \frac{\sigma}{c\rho} \left(\frac{H_r}{r} \frac{\partial\varphi}{\partial\theta} - H_\theta \frac{\partial\varphi}{\partial r} \right) - \frac{\sigma \mathbf{H}^2}{c^2\rho} v_\alpha, \end{aligned} \right. \quad (9)$$

де $H_r = \left(\frac{8\pi M_0 R_0^3}{3r^3} + H_0 \right) \cos\theta$, $H_\theta = \left(\frac{4\pi M_0 R_0^3}{3r^3} - H_0 \right) \sin\theta$, v_r, v_θ, v_α – компоненти швидкості руху електроліту у сферичній системі координат.

Для знаходження функціональних виразів фізичних величин, що описують рух електроліту в приповерхневому шарі сталеві кулі, спершу оцінимо відношення $\frac{1}{c} \frac{[\mathbf{v} \times \mathbf{H}]}{|\nabla\varphi|}$, користуючись експериментальними даними [7], яке, згідно з [17], набуватиме значення в межах від 10^{-1} до 10^{-2} . Тому основний вклад до густини сили струму (3) дає перший доданок.

Таким чином у сферичній системі координат із рівняння Нав'є–Стокса (1) та рівняння неперервності (5) отримаємо систему рівнянь [22, 23]

$$\left\{ \begin{aligned} v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial\theta} - \frac{v_\theta^2 + v_\alpha^2}{r} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r} + \\ &+ \frac{\eta}{\rho} \left(\Delta v_r - \frac{2v_r}{r^2} - \frac{2}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} (\sin\theta v_\theta) \right) + \\ &+ f_r^{(\text{grad})} + f_r^{(M)}, \\ v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial\theta} + \frac{v_r v_\theta}{r} - \frac{v_\alpha^2}{r} \text{ctg}\theta &= \\ &= -\frac{1}{\rho r} \frac{\partial P}{\partial\theta} + \frac{\eta}{\rho} \left(\Delta v_\theta + \frac{2}{r^2} \frac{\partial v_r}{\partial\theta} - \frac{v_\theta}{r^2 \sin^2\theta} \right) + \\ &+ f_\theta^{(\text{grad})} + f_\theta^{(M)}, \\ v_r \frac{\partial v_\alpha}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\alpha}{\partial\theta} + \frac{v_r v_\alpha}{r} + \frac{v_\theta v_\alpha}{r} \text{ctg}\theta &= \\ &= \frac{\eta}{\rho} \left(\Delta v_\alpha - \frac{v_\alpha}{r^2 \sin^2\theta} \right) + f_\alpha^{(M)}, \end{aligned} \right. \quad (10)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}(r^2 v_r) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta}(\sin \theta v_\theta) = 0, \quad (11)$$

які разом із рівнянням Пуассона (4), записаним у сферичних координатах

$$\Delta \varphi = \frac{1}{cr \sin \theta} \times \left\{ H_r \frac{\partial}{\partial \theta}(\sin \theta v_\alpha) - H_\theta \sin \theta \frac{\partial}{\partial r}(r v_\alpha) \right\}, \quad (12)$$

з урахуванням виразів для об'ємних густин градієнтної магнітної сили (8) й сили Лоренца (9) та граничних умов (6), (7) утворюють систему рівнянь, що описує рух електроліту в приповерхневому шарі намагніченої феромагнітної кулі в однорідному зовнішньому магнітному полі при електроосажденні, травленні та корозії металу на її поверхні.

Згідно з оцінкою відношення $\frac{1}{c} \frac{[\mathbf{v} \times \mathbf{H}]}{|\nabla \varphi|}$ компоненти $f_r^{(M)}$, $f_\theta^{(M)}$ та другий доданок у виразі для $f_\alpha^{(M)}$ із (9) є значно меншими порівняно з першим доданком у виразі $f_\alpha^{(M)}$, тому їх вплив на рух електроліту буде незначним порівняно з $\frac{\sigma}{c\rho}(\mathbf{H} \times \nabla \varphi)_\alpha$, що дає змогу ними знехтувати.

Експериментальні дослідження [14] показали, що $v_r \ll v_\alpha$ і $v_\theta \ll v_\alpha$, тому в першому наближенні можна знехтувати нелінійними доданками по v_r і v_θ у двох перших рівняннях системи (10), а також квадратичними членами інерції по цих же компонентах швидкості в останньому рівнянні системи (10).

Зауважимо, що внесок масових сил обертання та квадратичних членів інерції по v_α в такому наближенні є значно меншим за вплив поля градієнтної магнітної сили. Щоб перевірити істинність зробленого припущення, оцінимо відношення $\frac{\rho^2 R_0^3 |\mathbf{f}^{(M)}|^2}{\eta^2 |\mathbf{f}^{(\text{grad})}|^2}$, яке безпосередньо впливає із системи рівнянь (10). Шукаємо відношення має порядок $10^{-1} - 10^{-2}$, тобто в такому наближенні вказаними доданками дійсно можна знехтувати.

Таким чином, із (10)–(12) у першому наближенні маємо систему рівнянь

$$\begin{cases} \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r} = f_r^{(\text{grad})}, \\ \frac{1}{\rho r} \frac{\partial P}{\partial \theta} = f_\theta^{(\text{grad})}, \\ \Delta v_\alpha - \frac{v_\alpha}{r^2 \sin^2 \theta} + \frac{\sigma}{c\eta} \left(\frac{H_r}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial \theta} - H_\theta \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = 0, \\ \Delta \varphi = 0 \end{cases} \quad (13)$$

з граничними умовами для електричного потенціалу (7) та для азимутальної компоненти швидкості руху електроліту

$$\begin{cases} v_\alpha(R_0, \theta) = 0, \\ \lim_{r \rightarrow \infty} v_\alpha(R_0, \theta) = 0. \end{cases} \quad (14)$$

У системі рівнянь (13) $\Delta = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$ – оператор Лапласа, а $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \alpha} \right)$ – оператор градієнта у сферичній системі координат.

Функціональний вираз електричного потенціалу в такому наближенні знайдений у праці [17]. Загальним розв'язком системи (13) є

$$\begin{cases} P(x, \theta) = \frac{\tilde{\chi}}{2} \mathbf{H}^2(x, \theta), \\ v_\alpha(x, \theta) = \Lambda \frac{\sin \theta}{x^2} \left(1 - \frac{1}{x} \right) \left\{ \frac{4\pi}{3} \left(1 + \frac{1}{x} + \frac{1}{x^2} \right) + \frac{3}{2} \left(\xi \left(1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{\pi}{3} \frac{1}{x^2} \right) (5 \cos^2 \theta - 1) \right\}, \\ \varphi(x, \theta) = \frac{4\pi\chi M_0^2}{3Ze} \times \left\{ \xi^2 + \frac{4\pi}{3} + \left(\frac{2\pi}{3} + \xi \right) \frac{1}{x^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \right\}, \end{cases} \quad (15)$$

де введено позначення $\Lambda = -\frac{4\pi\sigma\chi M_0^3 R_0}{15\rho\nu Zec} \left(\frac{2\pi}{3} + \xi \right)$ та безрозмірну відстань $x = \frac{r}{R_0}$, а квадрат напруженості магнітного поля має вигляд [17]

$$\mathbf{H}^2(x, \theta) = M_0^2 \left\{ \xi^2 + \frac{8\pi\xi(3 \cos^2 \theta - 1)}{3} \frac{1}{x^3} + \right.$$

$$+ \frac{16 \pi^2 (3 \cos^2 \theta + 1)}{9} \frac{1}{x^6} \}. \quad (16)$$

Як слід було очікувати [16], основний внесок до тиску в приповерхневому шарі намагніченої сталевोї кулі робить магнітний тиск $P_m = \frac{1}{2} \tilde{\chi} \mathbf{H}^2$. Варто відзначити, що при зміні напрямку зовнішнього магнітного поля \mathbf{H}_0 , згідно з виразом (16) для азимутальної компоненти швидкості, напрямок обертання електроліту змінюється на протилежний у відповідних областях [14, 17].

Крім того, існує циліндрично симетрична поверхня, яка розділяє області із протилежними напрямками обертання електроліту. З умови рівності нулевій швидкості на границі таких областей маємо

$$\begin{cases} \theta = 0, \pi; \\ r(\theta) = R_0 \frac{y(\theta)}{1 + \sqrt{1 + 2y(\theta)}} \text{ при } r(\theta) \geq R_0, \end{cases} \quad (17)$$

де задано функцію $y(\theta) = -\frac{15}{4} \frac{\cos^2 \theta + \frac{1}{3}}{1 + \frac{9\xi}{8\pi} (5 \cos^2 \theta - 1)}$.

В останньому виразі кут θ змінюється в діапазонах $\theta_{cr} < \theta \leq \theta_0$ і $\pi - \theta_0 \leq \theta < \pi - \theta_{cr}$, де

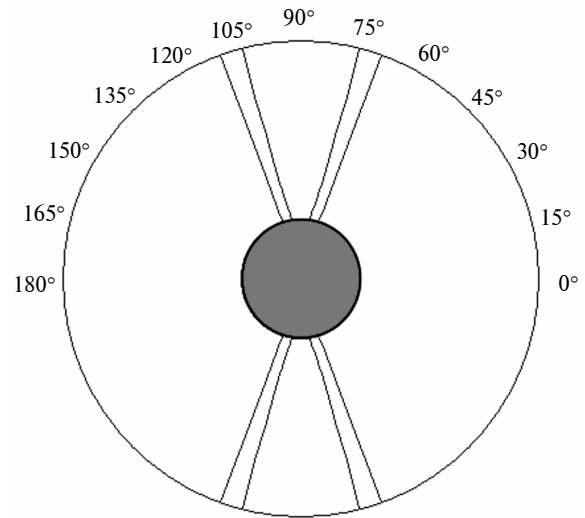
$$\theta_{cr} = \arccos \left(\sqrt{\frac{1}{5} \left(1 - \frac{8\pi}{9\xi} \right)} \right), \quad \theta_0 = \arccos \left(\sqrt{\frac{1}{5} \frac{6\xi - 7\pi}{6\xi + \pi}} \right).$$

Поверхня (17) розділяє області електроліту з протилежними напрямками обертання, що відповідає експериментальним даним [14], і перетинає поверхню кулі при $\theta = \theta_0$ і $\theta = \pi - \theta_0$.

Відзначимо, що при $H_0 \gg M_0$ $\theta_{cr} \rightarrow \arccos \left(\frac{1}{\sqrt{5}} \right) \approx 63,5^\circ$, що узгоджується з поверхнею розділу зазначених областей для сили Лоренца, наведеною в [17].

Графік функції $r(\theta)$ подано на рисунку, де внутрішня крива відповідає відношенню $\frac{4\pi M_0}{3H_0} = 1$, а зовнішня — $\frac{4\pi M_0}{3H_0} = 0,75$.

Зауважимо, що на продукти зазначених хімічних перетворень, що відбуваються на поверхні електрода, опущеного в розчин електроліту, безпосередньо діє сила тяжіння, яку також слід включити до рівняння (1). В такому разі в двох перших рівняннях системи (10) слід врахувати вплив сили тяжіння на перебіг про-



Графік функції $\frac{r(\theta)}{R_0}$, побудований згідно з виразом (17).

Внутрішня крива описує поверхню розділення із протилежними напрямками обертання електроліту в зовнішньому магнітному полі H_0 в діапазоні 1–7 кЕ при $\frac{4\pi M_0}{3H_0} \approx 1$,

а зовнішня відповідає $H_0 = 9$ кЕ при $\frac{4\pi M_0}{3H_0} = 0,75$. Кут θ відраховується від горизонтальної осі

цесів корозії, осадження та травлення металів на поверхні намагніченого феромагнітного електрода, що спрямована перпендикулярно до напрямку зовнішнього магнітного поля \mathbf{H}_0 . Таким чином, перше із рівнянь системи (10) доповниться доданком $g \sin \theta$, а друге — $g \cos \theta$, де g — прискорення вільного падіння. Із (13) легко бачити, що сила тяжіння, як і слід було очікувати, не впливає на швидкість обертання електроліту, а лише дає внесок до тиску у вигляді $P_g = \rho g r \sin \theta$. Цей доданок описує поступове опускання міжфазної межі розділу областей із підвищеною концентрацією парамагнітних іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , які вийшли з поверхні сталевого тіла при його розчиненні в електроліті [16].

Необхідно зазначити, що подана модель не враховує залежність питомої електропровідності від концентрації продуктів розчинення сталі [24], яка є функцією координат. Але оскільки кластери парамагнітних іонів займають незначний об'єм, то питома електропровідність електроліту буде слабо залежати від їх концентрації. Внаслідок поступового збільшення концентрації іонів заліза в розчині електроліту змінюється його густина, яка безпосередньо є функцією відстані від поверхні кулі r та поляр-

ного кута θ . Однак протягом характерного часу існування гетерогенного стану електроліту (~ 1000 с) зміна густини електроліту є незначною, і цим фактом можна знехтувати в наведеному наближенні. З цих же міркувань можна вважати, що в'язкість рідини також слабо залежить від концентрації некластерних компонент електроліту [25].

Висновки

Теоретично розраховано швидкість обертання електроліту в приповерхневому шарі намагніченого ферромагнітного електрода у формі кулі при процесах електроосадження, корозії та травлення металів у зовнішньому постійному однорідному магнітному полі в електроліті. Також знайдено циліндрично симетричну поверхню поблизу намагніченої сталеві кулі, яка розділяє області електроліту із протилежними напрямками обертання. Показано, що основ-

ний внесок до гідродинаміки електроліту поза дифузійним шаром робить вплив магнітного поля на кластерні парамагнітні або ефективно парамагнітні компоненти електроліту, наприклад у формі мікро- або нанобульбашок, стабілізованих парамагнітними або діамагнітними іонами в електролітах, та колоїдні частинки з їх іонним оточенням [17, 18].

У майбутньому доцільно врахувати вплив загальної сили Лоренца (2) з урахуванням обох доданків густини сили струму (3) на процес руху електроліту поблизу поверхні намагніченого в зовнішньому однорідному магнітному полі ферромагнітного електрода у формі кулі, циліндра тощо. Також варто дослідити процес дифузії кластерних парамагнітних або ефективно парамагнітних іонів, спричинену як дією градієнтної магнітної сили на ці частинки розчину, так і їх конвекцією в електроліті.

1. *Y.C. Tang and A.J. Davenport*, "Magnetic field effects on the corrosion of artificial pit electrodes and pits in thin films", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 7, pp. 362–370, 2007.
2. *R. Szeptitz et al.*, "Magnetic field effect on the anodic behaviour of a ferromagnetic electrode in acidic solutions", *Electrochimica Acta*, vol. 54, no. 8, pp. 2229–2233, 2009.
3. *I. Costa et al.*, "The effect of the magnetic field on the corrosion behavior of Nd–Fe–B permanent magnets", *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 278, no. 3, pp. 348–358, 2004.
4. *M.D. Pullins et al.*, "Microscale confinement of paramagnetic molecules in magnetic field gradients surrounding ferromagnetic microelectrodes", *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 37, pp. 8989–8994, 2001.
5. *O.Yu. Gorobets and D.O. Derecha*, "Quasi-periodic microstructuring of iron cylinder surface under its corrosion in the combined electric and magnetic fields", *Mater. Sci.*, vol. 24, no. 4, pp. 1017–1025, 2007.
6. *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.
7. *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. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, pp. 2075–2080, 2010.
8. *O.Yu. Gorobets et al.*, "Nickel Electrodeposition under Influence of Constant Homogeneous and High-Gradient Magnetic Field", *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 9, pp. 3373–3375, 2008.
9. *P. Dunne and J.M.D. Coey*, "Patterning metallic electrodeposits with magnet arrays", *Phys. Rev. B*, vol. 85, pp. 224411 (1–20), 2012.
10. *P. Dunne et al.*, "Magnetic Structuring of Electrodeposits", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, pp. 024501 (1–4), 2011.
11. *K. Tschulik et al.*, "How to obtain structured metal deposits from diamagnetic ions in magnetic gradient fields?", *Electrochem. Commun.*, vol. 13, pp. 946–950, 2011.
12. *K. Tschulika et al.*, "Electrodeposition of Separated Metallic Structures in Superimposed Magnetic Gradient Fields", *Electrochem. Soc.*, vol. 41, no. 26, pp. 9–16, 2012.
13. *S.V. Gorobets et al.*, "Electrolyte vortex flows induced by a steady-state magnetic field in the vicinity of a steel wire used as an accelerator of the chemical reaction rate", *Magneto hydrodynamics*, vol. 39, no. 2, pp. 211–214, 2003.
14. *Модель возникновения вихревых потоков электролита при цементационном осаждении дендритных покрытий в градиентном магнитном поле / О.Ю. Горобец, С.В. Горобец, Ю.А. Легенький, Ю.Н. Пименов // Вісник Донецького ун-ту. – 2009. – № 2. – С. 192–196.*
15. *V.G. Bar'yakhtar et al.*, "Velocity distribution in electrolyte in the vicinity of a metal cylinder in a steady magnetic field", *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 272, pp. 2410–2412, 2004.
16. *O.Yu. Gorobets et al.*, "Quasi-stationary heterogeneous states of electrolyte at electrodeposition and etching process in a gradient magnetic field of a magnetized ferro-

- magnetic ball”, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 330, pp. 76–80, 2013.
17. *Горобець О. Ю., Горобець Ю. І., Роспотнюк В. П.*, Електрорушійна сила при травленні однорідно намагніченої кулі в електроліті // *Металлофізика и новейшие технологии*. – 2012. – № 34. – С. 895–906.
18. *J.W.G. Tyrrell and P. Attard*, “Images of nanobubbles on hydrophobic surfaces and their interactions”, *Phys. Rev. Let.*, vol. 87, pp. 176104–176108, 2001.
19. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. – М.: Физматлит, 2003. – Т. VIII: Электродинамика сплошных сред. – С. 329–337.
20. *Шерклиф Дж.* Курс магнитной гидродинамики. – М.: Мир, 1967. – 320 с.
21. *Левич В. Г.* Физико-химическая гидродинамика. – М.: Физматгиз, 1959. – С. 49–54.
22. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. – М.: Физматлит, 2006. – Т. VI: Гидродинамика. – С. 71–77.
23. *Кочин Н.Е., Кибель И.А., Розе Н.В.* Теоретическая гидромеханика. Ч. 2. – М.: Физматлит, 1963. – С. 385–400.
24. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984. – С. 112–115.
25. *Харнед Г., Оуэн Б.* Физическая химия растворов электролитов. – М.: Издательский центр «Издательство МГУ», 1952. – С. 168–173.

Рекомендована Радою
фізико-математичного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
19 квітня 2013 року