

УДК 538

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС ТРАВЛЕНИЯ СТАЛИ В РАСТВОРАХ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

© 2006 г. С. В. Горобец*, М. И. Донченко*, О. Ю. Горобец**, И. Ю. Гойко***

*Национальный технический университет Украины “КПИ”, Киев

**Национальная академия наук Украины, Институт магнетизма, Киев

***Национальный университет пищевых технологий, Киев

E-mail: gor@nuft.kiev.ua

Поступила в редакцию 15.02.2005 г.

Исследовано влияние постоянного магнитного поля на химическое травление стали в азотнокислом электролите. Показано, что использование постоянного магнитного поля существенно ускоряет процесс травления. Сделан вывод, что причина такого влияния связана с магнитогидродинамическим эффектом, который приводит к интенсификации массопереноса – лимитирующей стадии растворения стали в растворе азотной кислоты.

Травление широко используются в различных технологических процессах металлообрабатывающих производств: для очистки поверхности от оксидных пленок, для специальных целей получения рельефных изображений, химического или электрохимического фрезерования, размерного травления, галтовки деталей, снятия заусениц, скругления острых краев, уменьшения размеров деталей и пр. [1].

Травление стали проводят обычно в растворах соляной или серной кислоты. Скорость травления в этих кислотах достаточна для очистки и активации поверхности перед нанесением покрытий, но оказывается слишком малой при необходимости снятия значительного слоя металла. Кроме того, процесс сопровождается выделением водорода, что может привести к наводороживанию металла и ухудшению его механических свойств. В растворах азотной кислоты достигается существенно большая скорость травления стали, а выделение водорода отсутствует, что связано с высокими окислительными свойствами азотной кислоты. Если водород и вытесняется железом из раствора, то он не образует молекул, а в атомарном состоянии участвует в реакции восстановления азотной кислоты до соединений с более низкой степенью окисления азота, например, гидросиламина или аммиака (нитрата аммония):



Отсутствие наводороживания обуславливает целесообразность использования азотной кислоты для скоростного травления стали.

Ускорение процессов травления обычно достигается наложением анодного электрического

тока, повышением концентрации кислоты, нагреванием раствора. Если скорость определяющей стадией является транспортировка участников реакции, то интенсификация процесса достигается также ускорением относительного движения металла и раствора. Для этого осуществляется движение самого металла (вращение электродов, поступательное движение) или перемешивание раствора – механическое, циркуляционное, проточное, пневматическое, ультразвуковое, кавитационное и пр. Подобные приемы значительно ускоряют технологические процессы, но требуют дополнительных затрат энергии и усложняют конструкции аппаратов.

В настоящее время развивается новое направление управления химическими и биохимическими процессами: приложение магнитных и электромагнитных полей. “Магнитные технологии” широко распространены в различных областях, связанных с химическими и физико-химическими явлениями: в водоснабжении – очистка и обеззараживание бытовых, сточных и питьевых вод, в особенности подземных, магнитная обработка воды с целью предотвращения образования накипи на поверхности труб, котлов; в машиностроении – очистка рабочих жидкостей гидрооборудования, жидкостей станков с ЧПУ, использование магнитожидкостных уплотнителей и магнитожидкостных сепараторов; в химической и нефтехимической промышленности – очистка жидкого аммиака при производстве азотной кислоты, очистка нефти и др.; в энергетике – очистка вод котельных агрегатов тепловых электростанций, вод атомных станций; в металлургической промышленности – очистка оборотных вод, доменных газов, обогащение руд черных и цветных металлов; в бумажной промышленности – очистка

мела и макулатурной массы от ферромагнитных примесей и др.

Первые работы в области магнитоэлектрохимии были проведены еще Майклом Фарадеем. Ранние исследования были посвящены преимущественно влиянию магнитного поля (МП) на свойства электролитов – электропроводность, вязкость, коэффициенты диффузии, эффект Холла. Однако, как было установлено в работах многих авторов, влияние МП на указанные свойства составляет от доли до нескольких процентов. В то же время многочисленные экспериментальные работы показали, что постоянное МП в ряде случаев значительно влияет на скорость электрохимических реакций, морфологию металла, осаждаемого на катоде, массоперенос и гидродинамические условия вблизи границы раздела электрод – электролит. Обзор [2] обобщает результаты, полученные при изучении магнитоэлектрохимических процессов и подчеркивает основные области использования найденных эффектов: массоперенос, кинетика реакций, механизм катодного осаждения и анодного растворения металлов. Физический механизм влияния постоянного МП на электрохимические реакции, как достоверно выявлено на сегодняшний день, состоит из следующих основных аспектов:

1) эффект магнитогидродинамического (МГД) перемешивания электролита в приэлектродном слое вследствие действия силы Лоренца на ионы в скрещенных электрическом и магнитном полях;

2) действие градиентной магнитной силы на ионы вследствие наличия ненулевой магнитной восприимчивости ионов и существенной пространственной неоднородности внешнего МП (так называемая “магнитная левитация”, в определенных условиях позволяющая проводить химические и электрохимические реакции в условиях микрогравитации);

3) ориентирующее действие магнитного поля на длинные парамагнитные молекулы, что может приводить к существенному влиянию на кинетику реакций полимеризации.

Влияние неоднородного МП на массоперенос в электролитах в отсутствие наложения внешнего электрического поля и электрохимических реакций послужило основой способа магнитного разделения ионов металлов. Направленное движение парамагнитных ионов в неоднородном МП зависит от магнитной восприимчивости ионов и взаимодействий их с окружающей средой [3, 4]. Что касается влияния МП на кинетику стадии переноса заряда в электрохимических реакциях, то однозначного мнения на этот счет не существует. По одним данным, МП не изменяет кинетических параметров, по другим – влияет на величину тока обмена и коэффициент переноса электродных реакций. Вопрос требует дальнейших исследований.

Наибольшее количество работ в области магнитоэлектрохимии посвящено МГД-эффекту, который может приводить к ускорению электрохимических процессов, лимитируемых массопереносом [5, 6]. Так, экспериментально было показано, что, если электролиз проходит между полюсами магнита, то предельная плотность тока увеличивается пропорционально силе МП [7]. С использованием размерного анализа было выявлено, что МП изменяет скорость конвективного потока на расстояниях до нескольких микрон от катода [5]. Найденные эффекты предлагается использовать для улучшения структуры и свойств электролитических осадков, увеличения сопротивления коррозии [8, 9], управления конвективными потоками различного происхождения [10, 11].

Следствие влияния МП на массоперенос – возможность организации перемешивания раствора без применения механических устройств. Эффект изучается и количественно интерпретируется для электрохимических реакций, происходящих в скрещенных магнитных и электрических полях. Появление различного рода колебаний и потоков электролита может привести к созданию структурированной поверхности при электроосаждении и электрорастворении металлов.

Нами был обнаружен эффект многовихревого перемешивания раствора азотной кислоты в окрестности уединенного стального цилиндрического электрода в постоянном МП, направленном вдоль его оси [12–16]. Этот эффект отличается от аналогичных МГД-эффектов, исследованных в работах других авторов, тем, что внешнее электрическое поле не было приложено. В данном случае теоретическое описание многовихревого МГД-перемешивания является более сложным, чем МГД-эффектов в скрещенных электрическом и магнитном полях, т.к. задача является полностью самосогласованной и существенно нелинейной. Это означает, что неоднородное распределение электрического поля, установившаяся скорость МГД-перемешивания, а также скорость электрохимической реакции формируются самопроизвольно и являются взаимозависимыми параметрами. В работе [17] было теоретически рассчитано распределение скоростей в окрестности стального цилиндра в растворе электролита в постоянном магнитном поле на основе уравнений магнитной гидродинамики. Данная теоретическая модель в качестве феноменологического параметра содержит скорость вращения электролита на границе раздела поверхность электрода – электролит, которая была определена экспериментально. Однако механизм формирования приповерхностной скорости движения электролита до конца не изучен и требует дальнейшего исследования.

С точки зрения практического применения, эффект МГД-перемешивания электролита в ок-

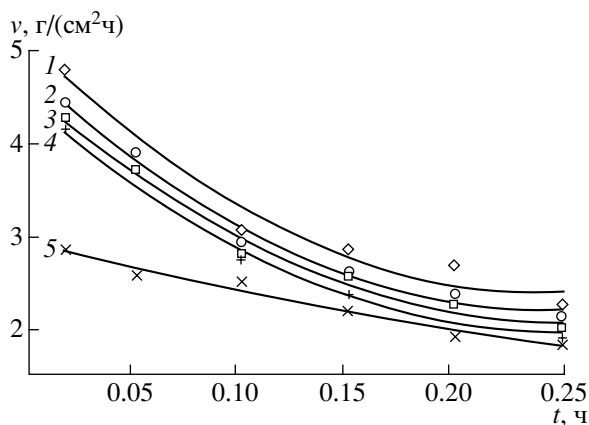


Рис. 1. Зависимости скорости травления стального цилиндра от времени при различной напряженности магнитного поля: 1 – 320, 2 – 240, 3 – 160, 4 – 80 кА/м, 5 – 0.

рестности электрода в отсутствие внешнего электрического поля особенно интересен, так как не требуется дополнительных энергозатрат, кроме энергии, выделяемой при самом электрохимическом превращении.

Цель данной работы – определение скорости химического травления стали в азотнокислом электролите при разной напряженности магнитного поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве металлических элементов использовали цилиндры из углеродистой стали диаметром 0.54 мм и длиной 25 мм. Перед проведением эксперимента стальные элементы обезжировали этиловым спиртом, высушивали, взвешивали и погружали в кювету с водным раствором HNO_3 . Для исследований использовали установку, описанную в [18], которая состоит из электромагнитной системы, предназначенной для создания однородного постоянного МП, и системы визуализации. К установке крепится микроскоп, который связан с видеокамерой и компьютером. Кювету с образцом и электролитом помещали между полюсными наконечниками электромагнита, напряженность магнитного поля в зазоре которого варьировали от 0 до 320 кА/м. Образцы выдерживали в растворе без электрического тока определенное время (от 1 до 15 мин), потом промывали, снимали образовавшийся шлак с помощью мокрой резинки, высушивали и взвешивали. По потере массы стали (Δm) рассчитывали скорость растворения (K) по формуле:

$$K = \Delta m / s\tau, \quad (3)$$

где s – площадь рабочей поверхности образца, τ – время выдержки образца в растворе.

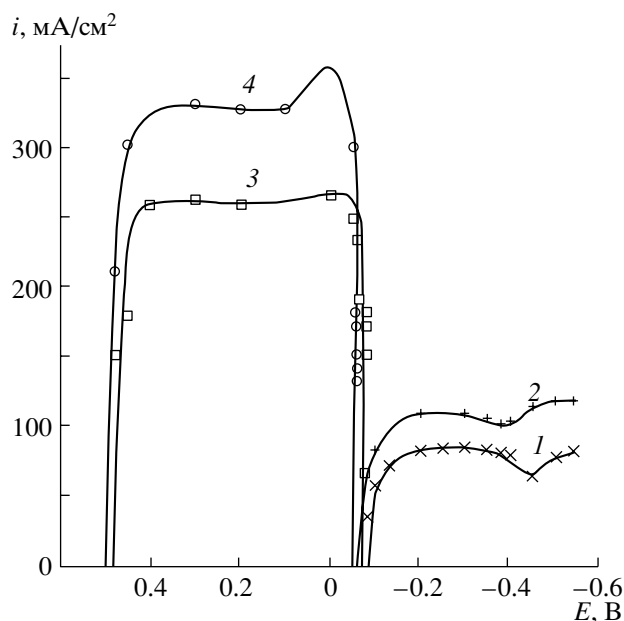


Рис. 2. Катодные (1, 2) и анодные (3, 4) кривые стали в 4 (1, 3) и 7%-ных (2, 4) растворах HNO_3 .

Исследование электрохимического поведения стали проводили путем получения потенциодинамических поляризационных кривых с помощью потенциостата ПИ – 50–1–1 и самописца ПДА. Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с. Потенциалы измеряли относительно хлор-серебряного электрода сравнения и пересчитывали на водородную шкалу.

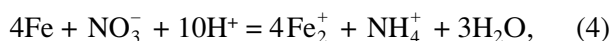
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показана скорость травления стального цилиндра в водном растворе 14% HNO_3 в зависимости от напряженности МП.

Видно, что скорость травления максимальна в первую минуту и падает во времени: от 0.28 до 0.18 г/(см² ч) за 15 мин без МП, от 0.48 до 0.25 г/(см² ч) за такое же время при использовании МП напряженностью 320 кА/м. В течение всего времени средняя скорость травления под действием МП выше, чем без поля. При приложении МП вокруг образца появляются вращающиеся потоки жидкости, которые наблюдали с помощью микроскопа. Чем больше напряженность МП, тем более интенсивно движение электролита. Ускорение движения жидкости соответствует и увеличению скорости растворения стали. Это свидетельствует о том, что замедленной стадией процесса может быть подвод к поверхности стали реагентов – азотной кислоты, ионов нитрата, ионов водорода [19]. Такое утверждение согласуется с характером поляризационных кривых, представленных на рис. 2.

Действительно, катодный процесс восстановления азотной кислоты происходит с предельной диффузной скоростью, что и лимитирует скорость процесса травления стали. Значение катодной предельной плотности тока пересчитывали на массовые величины, используя закон Фарадея. Полученная величина близка к скорости травления стали, измеренной весовым методом, что свидетельствует об электрохимическом механизме процесса. Используя желтую кровяную соль и роданид-ионы для идентификации двух- и трехзарядных ионов железа, обнаружили, что при растворении стали образуются ионы Fe^{2+} , которые в объеме раствора окисляются до Fe^{3+} .

Наиболее возможными конечными продуктами совместной реакции восстановления азотной кислоты и ионов нитрата являются ионы аммония [20]. В разбавленных растворах азотная кислота практически полностью диссоциирована, но с увеличением концентрации в растворах появляются недиссоциированные молекулы HNO_3 с различной степенью гидратации. В исследованных растворах основной азотсодержащий компонент – ионы NO_3^- . Тогда суммарной электрохимической реакцией можно считать реакцию



которая состоит из двух сопряженных реакций: анодного окисления железа



и катодного восстановления ионов нитрата:



Параллельно (6) происходят и другие катодные реакции, например:



Экспериментальное определение продуктов реакций восстановления азотной кислоты на железе при наложении катодного тока выполнено в [21]. Найдено, что в 1.23 М HNO_3 (~7%) при катодной поляризации выход по току ионов NH_4^+ превышает 100%. Кроме того, в продуктах реакции обнаружены N_2 , N_2O , NO , NO_2 , количество которых зависит от концентрации кислоты. Превышение 100%-ного выхода по току свидетельствует о том, что образование ионов NH_4^+ происходит не только за счет внешнего катодного тока, но и за счет растворения железа. При повышении концентрации азотной кислоты концентрация ионов NH_4^+ уменьшается.

В данной работе качественный состав азотсодержащих продуктов, образованных при растворении стали, определяли с помощью электрохимических сенсоров, предназначенных для анализа газо-воздушных смесей [22]. Результаты показывают, что и в отсутствие электрического тока основным продуктом реакции является аммиак, но с увеличением концентрации азотной кислоты возрастает количество оксидов азота.

Как видно из приведенных реакций, восстановление ионов нитрата сопровождается расходом значительного количества ионов водорода. Следовательно, при травлении стали в азотной кислоте возникают потоки заряженных частичек, которые подводятся к поверхности металла (H^+ , NO_3^-) и частичек, которые отводятся от поверхности в объем раствора (Fe_2^+ , NH_4^+ , NO_2^-) и прочие продукты восстановления азотной кислоты. Считают [23], что в разбавленных растворах скорость реакции определяется подводом ионов водорода к поверхности металла. Таким образом, в случае диффузионного контроля электрохимического процесса существует взаимное влияние скорости реакции и скорости движения жидкости. Возникновение диффузионных потоков ионов (вследствие протекания окислительно-восстановительных реакций) инициирует их взаимодействие с МП, что обуславливает ускорение конвективного движения жидкости, которое, в свою очередь, приводит к интенсификации электродных реакций.

Скорость обоих процессов падает при снижении концентрации азотной кислоты. Это объясняет замедление травления стали во времени, которое наблюдается при условии ограниченного объема раствора. В данной работе отношение величины поверхности стали к объему раствора было ~1.5 $\text{дм}^2/\text{л}$. Чем больше начальная скорость, тем скорее проявляется торможение процесса. Следовательно, уменьшение скорости травления во времени (рис. 1) обуславливается выработкой электролита, а именно расходом азотной кислоты и накоплением в растворе ионов железа. Для сохранения высокой постоянной скорости травления организован проток электролита со скоростью 0.3–0.4 л/мин в перерасчете на 1 дм^2 поверхности. При этом скорость травления стали остается постоянной и составляет 0.3–0.5 г/(см^2 ч).

Таким образом, процесс травления стали в растворах азотной кислоты с концентрацией до 14% происходит с диффузионным контролем катодной реакции восстановления ионов нитрата. Приложение магнитного поля вызывает конвективное перемешивание приэлектродного слоя раствора и соответствующее ускорение массопереноса, увеличивает скорость и улучшает равномерность травления стали. Использование постоянного маг-

нитного поля позволяет ускорить процесс травления стали в 2 раза без нагревания раствора и механического перемешивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гриликес С.Я.* Обезжиривание, травление и полирование металлов. М.: Наука, 1994. 191 с.
2. *Fahidy T.Z.* // J. Appl. Electrochem. 1983. V. 13. P. 553.
3. *Chie K., Fujiwara M., Fujiwara Y., Tanimoto Y.* // J. Phys. Chem. B. 2003. № 107. P. 14374.
4. *Fujiwara M., Chie K., Savai J. et al.* // Ibid. 2004. № 108. P. 3531.
5. *Coey J.M.D., Hinds G., Lyons M.E.G.* // Europhys.Lett. 1999. № 479(2). P. 267.
6. *Hinds G., Spada F.E., Coey J.M.D. et al.* // J. Phys. Chem. 2001. V.105. № 39. P. 9487.
7. *Leventis N, Gao X.* // Ibid. 1999. № 103. P. 5832.
8. *Kelly J.K.* // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. P. 987.
9. *Zhang H., Zhaog G.* // Chem. Abstr. 1991. V. 115. P. 217159.
10. *Richter R., Reimann B., Rothert A. et al.* // Magnetohydrodynamics. 2001. V. 37. №. 3. P. 268.
11. *Uetake H., Nihorota N., Ikoze Y. et al.* // Ibid. 2001. V. 37. № 2. P. 103.
12. *Gorobets Yu. I., Gorobets S.V.* // Ibid. 2000. V. 36. № 1. P. 75.
13. *Gorobets S.V., Gorobets O.Yu., Reshetnyak S.A.* // Ibid. 2003. V. 39. № 2. P. 211.
14. *Gorobets S.V., Gorobets O.Yu.* // Ibid. 2002. V. 38. № 4. P. 421.
15. *Gorobets S., Gorobets O., Kasatkina T. et al.* // JMMM. 2004. V. 272–276. P. 2413.
16. *Gorobets S., Gorobets O., Reshetnyak S.* // Ibid. 2004. V. 272–276. P. 2408.
17. *Bar'yakhtar V.G., Gorobets Yu.I., Gorobets O.Yu.* // Ibid. 2004. V. 272–276. P. 2410.
18. *Горобец С.В., Пименов Ю.М.* // Наука производству. 1998. № 4. С. 28.
19. *Донченко М.И., Срибная О.Г., Игнатенко А.В., Вржосек Г.Г.* // Защита металлов. 1990. № 26. С. 37.
20. *Моусеев Р.В., Христова Н.И.* // Тр. III Междунар. конгресса по коррозии металлов. 1978. № 1. С. 198.
21. *Окнин И.В.* // Защита металлов. 1978. № 14. С. 25.
22. *Чвирук В.П., Линючева О.В., Куимирук А.И. и др.* // Вопросы химии и химической технологии. 1999. № 1. С. 359.
23. *Федорович Н.В., Сарбаш Ф.С., Ботухова Г.Н.* Вольтамперометрия органических и неорганических соединений. М.: Наука, 1985.