

Magneto elektrohemija: Osnovne činjenice i uticaji primenjenog magnetnog polja na koroziju metala, prenos mase, kinetiku procesa i preferencijalnu orijentaciju taloga

U ovom radu biće date teorijske osnove na kojima se zasnivaju principi magneto elektrohemije. Analiziraće se uticaji koji primenjena magnetna polja mogu da imaju na kinetiku elektrohemijskih procesa, prenos mase u elektrohemijskoj ćeliji, koroziju metala i na preferencijalnu orijentaciju taloga.

Ključne reči: magneto elektrohemija, magnetno polje, kinetika, korozija

Kada je reč o magneto elektrohemiji, osnovno pitanje koje se nameće je gde je veza između magnetizma i elektrohemije. Postoje dva odgovora na ovo pitanje.

Prvi i osnovni je da primenjeno magnetno polje utiče na tok elektrohemijskih procesa, odnosno na kinetiku procesa, morfologiju elektrohemijski dobijenih taloga, i na koroziju metala.

Drugi se odnosi na činjenicu da mnoge elektrohemijski dobijene nanostrukture pokazuju magnetne osobine. Naravno, reč je o elektrohemijski dobijenim nanostrukturama metala grupe gvožđa (gvožđe, kobalt i nikal) i njihovih legura. Ovaj aspekt magneto elektrohemije ima više primenjeni značaj, i povezan je prvenstveno sa primenom elektrohemijski dobijenih nanostrukture u razvoju informacionih tehnologija. O ovom aspektu veze između magnetizma i elektrohemije je već bilo reči [1].

Razvoj magneto elektrohemije koji je povezan sa efektima dobijenim primenom magnetnog polja u elektrohemiji, se ogleda u poboljšanom prenosu mase u elektrohemijskoj ćeliji, promeni morfologije taloga, i boljoj korozionoj otpornosti metala [2].

U ovom radu biće date osnovne činjenice na kojima se zasnivaju principi magneto elektrohemije. Takođe, biće reči o mogućem uticaju primenjenog magnetnog polja na kinetiku elektrohemijskih procesa, na procese elektrohemijskog taloženja, odnosno na mogućem uticaju magnetnog polja na preferencijalnu orijentaciju elektrohemijski dobijenih taloga. Posebna pažnja biće posvećena mogućem uticaju primenjenog magnetnog polja na koroziju metala.

OSNOVNE ČINJENICE

Promene u elektrohemijskim procesima pod uticajem magnetnog polja se uglavnom pripisuju dejstvu Lorencove sile [3]. Ova sila, F , koja je nametnuta elektromagnetnim poljem B na jone naelektrisanja q koji se kreću brzinom v unutar polja E , koje predstavlja sumu električnog i elektrostatičkog polja ($E_1 + E_2$) je data jednačinom (1):

$$F = q(E + v \times B) \quad (1)$$

Za vreme elektrolize ova sila deluje na migraciju jona i indukuje konvektivni tok elektrolita blizu elektrodne površine. Ovaj uticaj na elektrohemijske procese je poznat kao magnetohidrodinamički (MHD) uticaj.

Najvažnije promenljive u magnetohidrodinamici su brzina naelektrisanih čestica (jona), v , i magnetno polje, B . Ostale veličine mogu da se izvedu iz ovih. Fundamentalne jednačine u magnetohidrodinamici su sledeće [3]:

$$j = \sigma(E + v \times B) \quad (2)$$

$$\text{curl} = \frac{B}{\mu} = j \quad (3)$$

$$-\frac{\partial p}{\partial t} = \text{div}(\rho v) \quad (4)$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + (v \cdot \text{grad}) v - \text{grad} p = j \times B + \rho v \nabla^2 v + \rho \quad (5)$$

$$E \cdot j = \frac{j^2}{\sigma} - j \cdot (v \times B) \quad (6)$$

Adresa autora: IHTM – Centar za elektrohemiju, Njegoševa 12, 11000 Beograd

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\omega}{\rho} \right) - \frac{\omega}{\rho} \cdot \mathbf{grad} v = \frac{1}{\rho} \mathbf{curl} \left(\frac{j \times B}{\rho} \right) \quad (7)$$

$$j \times B = (B \cdot \mathbf{grad}) \frac{B}{\mu} - \mathbf{grad} \frac{B^2}{2\mu} \quad (8)$$

gde su: j – gustina struje, σ – električna provodljivost rastvora, μ – magnetna permeabilnost, ρ – gustina, i t – vreme. Jednačina (2) je poznata i kao magnetohidrodinamički (MHD) Omov zakon.

Uz odgovarajuće granične uslove, korišćenjem jednačina (1 - 8) može da se reši model magneto-elektrolitičkog prenosa mase. Međutim, u praksi se koriste pojednostavljeni modeli i empirijske jednačine [2, 4].

Magnetohidrodinamički tok u elektrohemij-skim sistemima je konvencionalno opisan silom po jedinici zapremine rastvora, F_{MHD} (in N/m³), i koja je data jednačinom (9), gde je J (u C/m²) lokalni fluks jona [5].

$$F_{MHD} = J \times B \quad (9)$$

Najveći uticaj ove sile, i konsekvntno, najveći uticaj na konvektivni prenos mase elektrolita, se ostvaruje pri paralelnoj orijentaciji magnetnog polja B u odnosu na elektrodnu površinu (tj., kada je spoljašnje magnetno polje orijentisano vertikalno u odnosu na pravac fluksa jona) [5]. Tada, prema jednačini (9), F_{MHD} ima maksimalnu vrednost.

Na drugoj strani, kada je magnetno polje orijentisano vertikalno u odnosu na elektrodnu površinu, jedini uticaji koji se mogu očekivati na elektrohemijski proces i kinetiku rasta taloga su povezani sa gradijentima koncentracije i konvekcijom koja je izazvana gravitacijom. Tada, prema jednačini (9), F_{MHD} je nula i promene u morfologijama taloga i kinetici elektrohemijskog procesa nisu očekivane.

UTICAJ MAGNETNOG POLJA NA PRENOS MASE I KINETIKU ELEKTROHEMIJSKIH PROCESA

Uticaj magnetnog polja (MHD uticaj) na prenos mase je obično ispitan merenjem graničnih struja elektrohemijskih procesa. Izvedeno je nekoliko poluempirijskih jednačina koje daju zavisnost između granične difuzione struje, j_L i jačine magnetnog polja, B [6-9]. Kao opšte pravilo, usvojeno

je da je granična difuziona struja, j_L proporcionalna trećem korenu jačine magnetnog polja, odnosno $B^{1/3}$.

Kada je reč o mogućem uticaju primenjenog magnetnog polja na kinetiku elektrohemijskih procesa, do sada je predloženo nekoliko mogućih uticaja. Predloženo je da je uticaj magnetnog polja na kinetiku elektrohemijskih procesa povezan sa magnetski indukovanom prenapetošću, smanjenjem hidratacionog broja katjona i modifikovanom hemisorpcijom na granici faze [10-12].

Kelly [11] je postavio i model kojim je uticaj magnetnog polja na kinetiku procesa objasnio magnetski indukovanom potencijalnom razlikom na granici faze.

UTICAJ MAGNETNOG POLJA NA KOROZIJU METALA

Uticaj magnetnog polja na koroziju metala je jedan od najinteresantnijih fenomena koji privlače pažnju istraživača koji se bave megnetoelektrohemijom [13]. Predloženi su brojni mehanizmi koji tretiraju koroziju metala rastvaranjem metala u magnetnom polju; mnogi od njih su međusobno kontradiktorni tako da je nemoguća njihova klasifikacija sa čisto naučnog stanovišta [13]. Jedan od problema je bio i da su neki istraživači preuveličavali vrednosti energija aktiviranih magnetnim poljem. U heterogenim magnetnim poljima, nemagnetni materijali primaju magnetne sile koje nisu jake, ali koje ponekad mogu da indukuju konvekciju (magnetnu konvekciju) [14,15].

Na primer, pokazano je da primenjena magnetna polja ponekad utiču na rastvaranje metala tako što se brzina rastvaranja smanjuje sa jačinom magnetnog polja [13]. Pokazano je da se srednja brzina rastvaranja bakra u azotnoj kiselini pod primenjenim jakim vertikalno orijentisanim magnetnim poljima smanjuje sa recipročnom vrednošću od 2/3 reda gustine magnetnog fluksa [13]. Shinohara, Aogaki i sar. [16,17] su predložili mehanizam za rastvaranje bakra poznat kao mikro-MHD uticaj. Oni su istakli veliku važnost cirkularnih struja u elektrohemijskoj ćeliji formiranih na granici faze između metala i rastvora; struje interaguju sa magnetnim poljem proizvodeći lokalizovane Lorencove sile koje stvaraju mnogo mikroskopskih konvektivnih tokova [16,17]. Takvi mikroskopski tokovi inhibiraju proces rastvaranja metala.

Međutim, Kelly [11] je ukazao na nepovoljni uticaj primenjenog magnetnog polja na koroziono ponašanje metala u kontaktu sa protočnim elektrolitima. Ispitujući sistem Ti/H₂SO₄, Kelly je pokazao da je u odnosu na pasivacione karakteristike Ti u 1N H₂SO₄, maksimalna brzina rastvaranja titana pod uticajem magnetnog polja bila uvećana 2,5 puta. Kelly je takođe istakao da se u zavisnosti od sistema metal/elektrolit mogu očekivati i mnogo veće brzine rastvaranja metala pod uticajem magnetnog polja. Šta više, Kelly [11] je naglasio da se izuzev nepovoljnog uticaja magnetnog polja na »uniformnu« koroziju metala, pod primenjenim magnetnim poljima se može očekivati i pojačana osetljivost metala i na lokalizovane tipove korozije (piting i korozija u zazorima), na pojavu prskotina u metalima, na procese oksidacije i redukcije vrsta prisutnih u elektrolitima.

UTICAJ MAGNETNOG POLJA NA PROCESSE ELEKTROHEMIJSKOG TALOŽENJA

Pod uticajem primenjenog magnetnog polja, sledeće promene se mogu očekivati za vreme elektrohemijskog taloženja:

- uniformnija raspodela taloga (mikroskopska i makroskopska) [18,19]
- inhibicija dendritnog rasta [10,20]
- promena u naprezanju taloga [21]
- povećana tvrdoća taloga [22,23]
- uniformnija raspodela struje [24]
- promena sastava komponenata legure [25]
- promena preferencijalne orijentacije taloga [10,26-31]

Yang [26] je tehnikom refleksione visoko energetske elektronske difrakcije (RHEED; originalni naziv – reflection high – energy electron diffraction) pokazao da je magnetno polje imalo značajni uticaj na preferencijalnu orijentaciju taloga nikla, gvožđa i kobalta. Chiba i saradnici [23] su posmatrali male promene u preferencijalnim orijentacijama taloga nikla, posebno kada su talozi bili dobijeni pri malim gustinama struje. Prema Chibi [23], elektromagnetno polje B bi moglo da modifikuje orijentaciju rasta kristala, pri čemu je ovaj efekat značajniji pri taloženju na malim gustinama struje, jer je pri malim gustinama struje uticaj magnetnog polja veći od uticaja električnog polja.

Najveća količina akumuliranih znanja o uticaju magnetnog polja na procese elektrokristalizacije metala je za procese elektrohemijskog taloženja nikla. Zbog ove količine akumuliranih znanja, elektrohemijsko taloženje nikla iz koncentrovanih elektrolita (kao što je Watt – ov) se pokazalo kao dobar eksperimentalni sistem za indentifikaciju specifičnih efekata magnetnog polja na elektrokristalizaciju nikla. Šta više, specifične strukture i morfologije taloga su identifikovane [27]. Osa rasta zrna taloga zavisi od pH rastvora i primenjenog katodnog potencijala. Na primer, u zavisnosti od primenjenog katodnog potencijala, četiri teksture rasta se mogu uočiti pri elektrohemijskom taloženju nikla iz Watovog rastvora: <110> tekstura pri veoma malim gustinama struje, <211> tekstura pri malim gustinama struje, <100> tekstura za srednje i visoke vrednosti gustina struja, i najzad, opet <110> tekstura za veoma visoke gustine struja. Pravac preferencijalnog rasta taloga zavisio je od adsorpcije prvenstveno vodoničnih vrsta na kristalnim ravnima rastućih kristala nikla [28,29]. Zbog toga, osa teksture i mikrostruktura prevlaka nikla je veoma osetljiva prema svakoj promeni stanja adsorpcije, koja može biti posledica ili dodataka malih količina organskih jedinjenja ili taloženja pulsirajućim strujama [30], i na taj način, promene stanja adsorpcije mogu da posluže kao osetljivi test za detekciju uticaja magnetnog polja.

Devos i saradnici [31] su pokazali da je talog nikla dobijen elektrohemijskim taloženjem iz čistog Watovog rastvora na katodnom potencijalu od – 800 mV/ZKE (zasićena kalomelova elektroda), bez primenjenog magnetnog polja, pokazao mešavinu slabih <211> i <100> tekstura. Međutim, pod primenjenim magnetnim poljem od $B = 0,6$ T, gustina struje se neznatno smanjila (nekoliko procenta), i <211> preferencijalna orijentacija je postala dominantna u odnosu na <100> teksturu. Većina zrna nikla je bila rombičnog oblika što je karakteristika <211> teksture. Sa povećanjem intenziteta primenjenog magnetnog polja povećavao se i stepen ove teksture.

Talozi nikla dobijeni na negativnijim katodnim potencijalima (od –1000 mV/ZKE do – 1100 mV/ZKE) su pokazali veoma jaku <100> preferencijalnu orijentaciju. Na ovim katodnim potencijalima, taloženje pod nametnutim magnetnim poljima od 0,1 do 1 T nije značajno uticalo na preferencijalnu orijentaciju. Za ovu preferencijalnu orijentaciju, pod uticajem magnetnog polja, karakteristična morfologija zrna nikla (nepravilna piramidalna zrna) nije promenjena.

Međutim, uticaj magnetnog polja je postao veoma značajan kada je u rastvor za elektrohemijsko taloženje nikla dodata mala količina 2 – butin – 1, 4 – diola kao inhibitora procesa taloženja. Uticaj magnetnog polja je posebno primetan za taloge dobijene na veoma negativnim potencijalima (od – 900 do – 1100 mV/ZKE). Dodatak 2 – butin – 1, 4 – diola je doveo do značajnog smanjenja intenziteta struje (25 % za $B = 0,78$ T), što je posledica inhibicije procesa taloženja izazvane i dodatkom inhibitora i primenjenim magnetnim poljima. Dodatak inhibitora i taloženje pod primenjenim magnetnim poljem je imalo značajan uticaj i na morfologiju dobijenih taloga. U odsustvu magnetnog polja ($B = 0$), oštar i intenzivan [200] je ukazao na jaku <100> teksturu. Ova tekstura je bila znatno oslabljena posle taloženja pod magnetnim poljem od 0,3 T. Talog nikla dobijen pod ovim magnetnim poljem je pokazao mešavinu slabe <100> i <110> teksture. Za intenzivnija magnetna polja, <110> tekstura postaje dominantna, dok ostale teksture se gube. Inhibicioni efekat izazvan dodatkom 2 – butin 1,4 – diolom je bio tako intenzivan da su talozi nikla dobijeni sa magnetnim poljima većim od 0,6 T bili sjajne strukture, i nije bila moguća identifikacija individualanih zrna nikla. Srednja veličina zrna se primetno smanjivala sa povećanjem jačine magnetnog polja (od $d \approx 2$ μm do $d \approx 0,07$ μm za $B = 0,9$ T).

Posmatrane promene u kinetici, prenosu mase, i preferencijalnim orijentacijama taloga su posmatrane za procese pod paralelno orijentisanim magnetnim poljima. Kao što je već izneto na početku ovog rada, promene se uglavnom pripisuju dejstvu Lorencove sile, koja prema jednačinama (1) i (9) ima maksimalnu vrednost kada su magnetna polja paralelno orijentisana u odnosu na elektrodnu površinu. Na drugoj strani, kada su magnetna polja vertikalno orijentisana u odnosu na elektrodnu površinu, tada prema istim jednačinama, očekivani magnetohidrodinamički uticaj je jednak nuli, i nikakve promene nisu očekivane. Međutim, u poslednjih nekoliko godina su uočene promene kako u kinetici elektrohemijskih procesa [5], tako i u morfologijama elektrohemijski dobijenih taloga [32-35], izazvane prisustvom vertikalno orijentisanih magnetnih polja. Promene u morfologijama taloga su posmatrane pri taloženju magnetnih metala, tj. Nikla [32-34], gvožđa [35] i kobalta, pa su i promene pripisane feromagnetnim osobinama ovih metala. Poslednja istraživanja pokazuju da je efekat vertikalno orijentisanog magnetnog polja

prisutan ne samo kod feromagnetnih metala, već i kod paramagnetnih metala [36]. O ovim, kao i o ostalim mogućim uticajima magnetnog polja na morfologiju elektrohemijski dobijenih taloga biće reči u narednom radu.

Zahvalnica: Ovaj rad je bio podržan i projektom “Elektrohemijsko dobijanje prahova metala konstantnim i programiranim strujno – naponskim režimima” finansiranog od strane Ministarstva nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije, pod rednim brojem 1806/2005.

LITERATURA

- [1] N.D.Nikolić, *Zaštita materijala* **46** (2005) 3.
- [2] R. A. Tacken, L. J. J. Janssen, *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 1.
- [3] J.A.Shercliff, **A Textbook of Magnetohydrodynamics**, Pergamon Press, Oxford, 1965.
- [4] T. Z. Fahidy, *Electrochim. Acta* **18** (1973) 607.
- [5] K. M. Grant, J.W.Hemmert, H.S.White, *J. Electroanal. Chem.* **500** (2001) 95.
- [6] T. Z. Fahidy, *Electrochim. Acta* **35** (1990) 929.
- [7] J. Lee, S. R. Ragsdale, X. Gao, H. S. White, *J. Electroanal. Chem.* **422** (1997) 169.
- [8] R. Aogaki, K. Fueki, *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 1295.
- [9] O. Aaboubi, J. P. Chopart, J. Douglade, A.Olivier C. Gabrielli, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 1796.
- [10] A. Chiba, T. Nimi, H. Kitayama, T. Ogawa, *Surf. Coat. Technol.* **29** (1986) 347.
- [11] J. K. Kelly, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 987.
- [12] A. Danilyuk, V. Kurmashev, A. Matyryushlov, *Thin Solid Films* **189** (1990) 247.
- [13] R.Aogaki, M.Asanuma, rad saopšten na 1st International Symposium on New Magneto-Science, Omiya, Japan (1999), str.22.
- [14] Y. Ikezoe, N.Hirota, J.Nakagawa and K. Kitazawa, *Nature* **393** (1998) 749.
- [15] S. Kishioka, R. Aogaki, *Chem. Lett.* (1999) 91 – 92.

- [16] R. Aogaki, A. Tadano, K. Shinohara, **Transfer Phenomena in Magnetohydrodynamic and Electroconducting Flows**, edited by A. Alemany, Ph. Marty and J. P. Thibault, str. 169, Kluwer, Netherlands (1999).
- [17] K. Shinohara, R. Aogaki, *Electrochemistry* **67** (1999) 126.
- [18] P. Fricoteaux, A. Olivier, R. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1982) 417.
- [19] R. N. O' Brien, K. S. V. Santhanam, *J. Appl. Electrochem.* **20** (1990) 781.
- [20] A. Chiba, T. Ogawa, *Chem. Abstr.* **108** (1988) 175888.
- [21] M. Perakh, *J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 1260.
- [22] H. Zhang, G. Zhang, *Chem. Abstr.* **115** (1991) 217159.
- [23] A. Chiba, K. Kitamura, T. Ogawa, *Surf. Coat. Technol.* **27** (1986) 83.
- [24] S. Mohanta, T. Z. Fahidy, *Electrochim. Acta* **19** (1974) 771.
- [25] K. Nemes, *Tagungsband-Kammer der Technik Suhl* **83** (1987) 144.
- [26] L. Yang, *J. Electrochem. Soc.* **101** (1954) 456.
- [27] I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, *Plating* **56** (1969) 1356.
- [28] J. Amblard, M. Froment, N. Spyrellis, *Surf. Technol.* **5** (1977) 205.
- [29] J. Amblard, I. Epelboin, M. Froment, G. Maurin, *J. Appl. Electrochem.* **9** (1979) 233.
- [30] C. Kollia, N. Spyrellis, J. Amblard, M. Froment, G. Maurin, *J. Appl. Electrochem.* **20** (1990) 1025.
- [31] O. Devos, A. Olivier, J.P. Chopart, O. Aaboubi, G. Maurin, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 401.
- [32] N. D. Nikolic, Hai Wang, Hao Cheng, C. A. Guerrero, N. Garcia, *J. Magn. Magn. Mater.* **272 – 276** (2004) 2436.
- [33] N.D. Nikolić, Hai Wang, Hao Cheng, C. Guerrero, E.V. Ponizovskaya, Genhua Pan, N. Garcia, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) C577.
- [34] N. Garcia, H. Wang, H. Cheng, C. Guerrero, N. D. Nikolic, A. C. Papageorgopoulos, "Magnetoresistance and Magnetostriction in Magnetic Contacts", in **Nanostructured Magnetic Materials and their Applications**, Edited by B. Aktas, L. Tagirov, F. Mikailov, Book Series: NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry: Volume 143, pp. 367 – 381, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- [35] S. Bodea, L. Vignon, R. Ballou, P. Molho, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 2612.
- [36] K. L. Rabah, J. – P. Chopart, O. Aaboubi, J. Amblard, "Is there a magnetic field effect exerted on the electrodeposition of paramagnetic species?", 55th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, p. 606, Book of Abstracts I, Thessaloniki, Greece, 2004.

SUMMARY

MAGNETOELECTROCHEMISTRY: BASIC FACTS AND THE EFFECTS OF THE APPLIED MAGNETIC FIELDS ONTO CORROSION OF METALS, MASS TRANSFERS, KINETIC OF PROCESS AND THE PREFERRED ORIENTATION OF DEPOSITS

In this work, the theoretical survey of the basic facts about magnetochemistry will be given. It will be analysed the effects of the applied magnetic fields on kinetic of the electrochemical processes, mass transfer in the electrochemical cell, corrosion of metals and preferred orientation of metal deposits.

Key words: magnetochemistry, magnetic fields, kinetic, electrochemical processes, mass transfer, electrochemical cell, corrosion