

УДК 537.6:544.64

С.В. Горобець, О.Ю. Горобець, О.К. Двойненко, Г.Л. Лебеда

ВПЛИВ МАГНІТОСТАТИЧНИХ ПОЛІВ ФЕРОМАГНІТНОЇ ПІДКЛАДКИ НА ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ НІКЕЛЕВИХ ДЕНДРИТІВ

The paper studies the effect of magnetic state of ferromagnetic substrate on the surface morphology of nickel electrodeposit obtained by the method of electrolysis. After conducting the statistical analysis, we can assume that the residual magnetization of substrate-wire significantly influences dimensioning characteristics of the formed dendrite structures at the absence of an external magnetic field at the Ni electrodeposition. The studied magnetic properties of substrate-wire are confirmed by Bitter powder figures.

Вступ

Шари феромагнітних металів і сплавів з дендритною структурою останнім часом привертають значну увагу своїми унікальними фізичними властивостями. Сталеві сітки, дроти, пластини тощо з такою розгалуженою морфологією поверхні є перспективними як багаторівневі високоградієнтні феромагнітні насадки (ВГФН) для магнітної сепарації [1]. В медицині досліджується можливість застосування окремих елементів дендритних структур розміром до 500 мкм як імплантатів [2].

Численні гострі краї поверхні ВГФН у зовнішньому магнітному полі створюють високоградієнтні магнітні поля і є центрами захоплення іонів важких металів, радіонуклідів, магнітомічених біоб'єктів (клітин, білків, макромолекул тощо) [3].

Феромагнітні частинки-імплантати з розгалуженою дендритною структурою локально збільшують величину неоднорідності (градієнта) зовнішнього магнітного поля, що дає змогу більш ефективно утримувати магнітні частинки-переносники лікарського препарату в кровоносній системі у заданих місцях організму [2].

Ефективність роботи ВГФН та імплантатів залежить від співвідношення розмірів їхніх елементів та цільових об'єктів. Тому потрібно отримувати структури із заданими формою і параметрами.

Одним із найпростіших щодо технічного забезпечення способів отримання розгалужених феромагнітних дендритних систем є метод електроосадження металів. Перевагами електроосадження порівняно з іншими методами є його низька вартість і можливість покриття об'єктів складних форм на мікро- і нанорівнях.

На структуру та властивості осадів при електроосадженні нікелю впливають такі параметри, як величина струму, температура, час електролізу, склад електроліту, а також напруженість магнітного поля [4, 5]. Проте питання впливу ефекту магнітного гістерезису феромагнітної підкладки та типу і характеристик його магнітної доменної структури на розмірні характеристики й інші фізичні властивості дендритних нікелевих структур мало вивчені.

Постановка задачі

Метою даної статті є вивчення впливу типу доменної структури феромагнітної підкладки, а також її залишкової намагніченості на формування дендритного шару при електролізі нікелю. Дослідження проведено за допомогою порівняльного аналізу розмірних характеристик нікелевих дендритів при електроосадженні на феромагнітну підкладку залежно від її початкового магнітного стану.

Експериментальні методи

Шари нікелю з розвиненим рельєфом поверхні отримувалися методом електролітичного осадження на сталевий дріт.

Експерименти проводились у кюветі, склеєній з листового акрилу, розмірами 42×25×40 мм. Біля її протилежних сторін встановлювалися анод і катод. Анодом слугувала нікелева пластинка розмірами 10×23×0,4 мм. Як катод – підкладка для електроосадження – застосовувався феромагнітний дріт зі сталі марки Ст3пс ГОСТ 380-2005 діаметром 0,225 мм і довжиною 19 мм. Дріт розміщувався паралельно до дна комірки. Відстань між анодом і катодом становила 35 мм.

Для електрохімічного осадження нікелю використовували розчин, що містив 1,7 г/л хлористого нікелю ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 20 г/л борної кислоти (H_3BO_3), 0,1 г/л додецилсульфату натрію ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{NaS}$) (аналогічно працям [6, 7] з тією відмінністю, що в даному дослідженні дещо зменшена кількість хлористого нікелю для підсилення процесу утворення дендритної структури згідно з [7]). Рівень рН розчину становив $4,65 \pm 0,02$. Усі реактиви були марки "ч.д.а". Для електролізу використовували 25 мл електроліту. При кожному експерименті застосовували свіжий електроліт.

Струм між катодом і анодом створювався джерелом живлення постійного струму Б5-47. Вимірювання величини струму проводилось універсальним вимірювальним приладом Ц434, а її тонке регулювання здійснювалося потенціометром. Постійне зовнішнє магнітне поле (МП) в діапазоні 0–0,7 Тл створювалося електромагнітом із замкненим магнітопроводом з діаметром наконечників 195 мм і зазором 55 мм.

Електрохімічне осадження нікелевого шару здійснювалося при постійному електричному струмі з початковою густиною струму $1,8 \text{ А/дм}^2$. Час осадження становив 0,5 год при температурі 25°C . Ступінь неоднорідності зовнішнього магнітного поля в межах комірки становив $\sim 0,5\%$. Параметри електролізу, як і в праці [8], визначалися експериментально.

Магнітні властивості підкладки-дроту змінювалися її попереднім намагнічуванням до початку електроосадження. Для цього комірка без електроліту вносила у магнітну систему, в якій за допомогою електромагніту створювалося магнітне поле індукцією 0,7 Тл. Намагнічування дроту відбувалося протягом 5 хв уздовж і перпендикулярно осі дроту. Попереднє намагнічування дроту необхідне для зміни значення залишкової намагніченості феромагнітної підкладки та для зміни просторового розподілу власних магнітостатичних полів феромагнітної підкладки, тобто її доменної структури.

Зміна типу доменної структури та симетрії просторового розподілу власних магнітостатичних полів підкладки візуалізувалася за допомогою методу порошкових фігур Біттера [9]. Для цього використовувався дрібнодисперсний порошок магнетиту Fe_3O_4 , який отримувався хімічним співосадженням водних розчинів солей Fe^{2+} і Fe^{3+} лугом [10].

Спостереження за осадженням магнетиту на феромагнітний дріт здійснювалося на уста-

новці, що складалася з кювети з дротом, електромагніту та системи візуалізації. Робочу рідину, яка являла собою суспензію наночастинок магнетиту в дистильованій воді, наливали в кювету при наявності або відсутності зовнішнього постійного магнітного поля. Частинок магнетиту осаджувалися на дріт протягом 15 хв.

Система візуалізації, що містила джерело світла, мікроскоп і відеокамеру, дала змогу спостерігати за процесом осадження магнетиту на дріт при збільшенні в 40 разів. За допомогою відеокамери отримувалися зображення порошкових фігур.

Після попереднього намагнічування підкладки-дроту в електрохімічну комірку додавався електроліт і здійснювалося електрохімічне осадження без прикладення і з прикладенням зовнішнього магнітного поля в процесі електролізу.

Дослідження морфології поверхні отриманих нікелевих осадів, а також окремих елементів сформованого шару здійснювалося на мікроскопі "Микмед-5", ВАТ "Ломо", Санкт-Петербург.

Результати і обговорення

У табл. 1 наведено умови експерименту – величину і напрямок відносно підкладки-дроту "намагнічувального" поля B_n , індукцію зовнішнього магнітного поля при електроосадженні B_0 і, відповідно, візуалізацію просторового розподілу магнітостатичних полів підкладки-дроту методом порошоків.

Як видно з табл. 1, на ненамагнічений дріт ($B_n = 0$) осідала незначна кількість порошку Fe_3O_4 (зразок № 1).

Якщо дріт розташовували у МП індукцією 0,7 Тл перпендикулярно до осі дроту, частинки магнетиту густо вкривали дріт з обох боків, проте спостерігалася формування області, вільної від осаду – так званої зони парамагнітного відштовхування [11] – частинки магнетиту в ній не осаджувались (зразок № 2, ліве зображення).

Після зняття перпендикулярного МП область парамагнітного відштовхування зникала, і частки магнетиту осаджувались по всій поверхні дроту (зразок № 2, праве зображення).

При осадженні феромагнітних частинок у МП індукцією 0,7 Тл, спрямованому вздовж осі дроту, порошок магнетиту формував широкі поперечні періодичні смуги, що окреслювали

Таблиця 1. Умови отримання зразків

№ зразка	B_0 , Тл	B_H , Тл	Напрямок B_H відносно осі дроту	Візуалізація магнітостатичних полів у процесі прикладення намагнічувального МП B_H	Візуалізація магнітостатичних полів після зняття намагнічувального МП і подальшого прикладення зовнішнього МП B_0
1	0	0	—		
2	0	0,7	⊥		
3	0	0,7	∥		
4	0,05	0	—		
5	0,05	0,7	⊥		
6	0,05	0,7	∥		

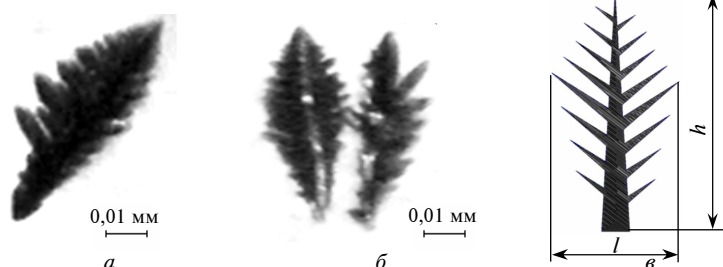


Рис. 1. Дендритні структури (а, б) і схематичне зображення окремого дендриту (в), отримані на сталевому дроті в результаті електроосадження нікелю

границі доменної структури дроту (зразок № 3, ліве зображення).

Зняття поздовжнього намагнічувального МП B_H призводило до спотворення малюнка, доменна структура втрачала періодичність (зразок № 3, праве зображення).

У МП індукцією 0,05 Тл, перпендикулярному до осі дроту, осадження частинок магнетиту мало схожий характер незалежно від величини і напрямку попередньо намагніченого МП (табл. 1, зразки № 4–6) і було аналогічне осадженню в перпендикулярному магнітному полі індукцією 0,7 Тл (зразок № 2, ліве зображення).

У випадку електроосадження нікелю відповідно до умов експерименту, наведених у табл. 1, на поверхні дроту формувалися ялинкоподібні дендритні структури. “Ялинки” відділялися від підкладки, і здійснювалося вимірювання їхніх розмірів. На рис. 1 подано знімки дендритних структур і схематичне зображення окремого дендриту з самоподібною розгалуженою формою.

Оцінювалися довжина h , ширина l , відношення довжини до ширини h/l "ялинки" та здійснювався їх статистичний аналіз. У табл. 2 наведено результати для поданих у табл. 1 умов експерименту, де $\langle h \rangle$ – середня довжина дендриту, $\langle l \rangle$ – його середня ширина, $\langle h/l \rangle$ – середнє значення відношення довжини до ширини, σ – середнє квадратичне відхилення вимірюваної величини.

Нормальні розподіли дендритних структур за довжиною $f(h)$ та шириною $f(l)$ на ненамагніченому та попередньо намагнічених феромагнітних підкладках, сформованих без впливу і з впливом зовнішнього магнітного поля в процесі електроосадження нікелю, зображені на рис. 2 і 3.

Як видно з табл. 2, при відсутності МП B_0 під час електроосадження Ni на ненамагніченому дроті спостерігалось утворення найкоротших і найвужчих дендритних структур із середніми розмірами 31 мкм і 7 мкм відповідно (зразок № 1). Попереднє намагнічування підкладки-дроту призводило до збільшення довжини і

Таблиця 2. Середні характеристики дендритних структур електроосаду нікелю

№ зразка	$\langle h \rangle$, мкм	σ_h , мкм	$\langle l \rangle$, мкм	σ_l , мкм	$\langle h/l \rangle$	σ
1	31	10	7	3	4,5	1,6
2	45	7	13	4	3,7	0,8
3	56	8	16	5	3,9	1,2
4	46	8	12	4	4,2	1,2
5	45	8	12	3	4,1	0,7
6	47	10	12	3	4,0	0,9

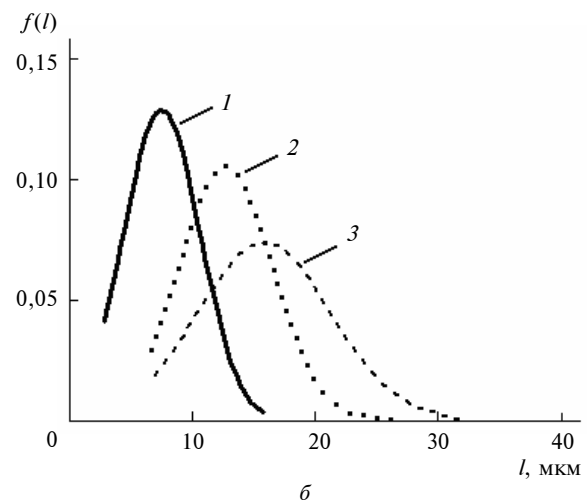
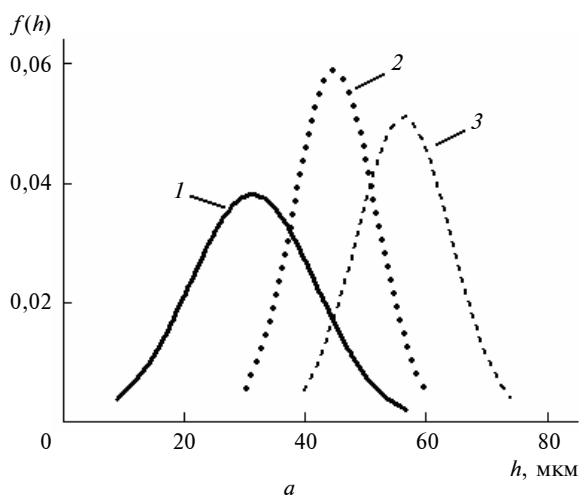


Рис. 2. Густина функції розподілу дендритних структур за довжиною $f(h)$ (а) та шириною $f(l)$ (б), утворених під час електроосадження Ni при відсутності зовнішнього магнітного поля B_0 : 1 – зразок № 1, 2 – № 2, 3 – № 3 (табл. 1)

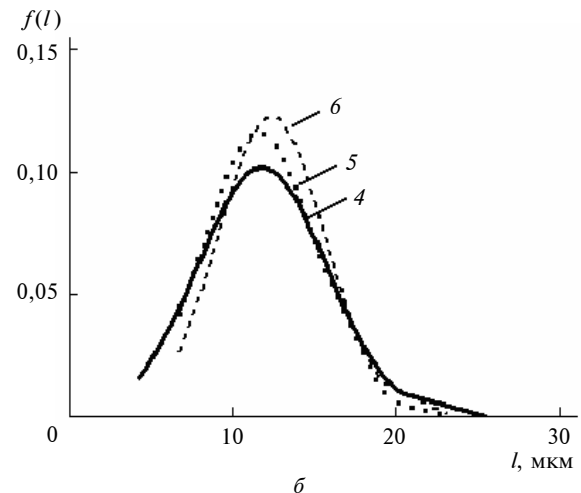
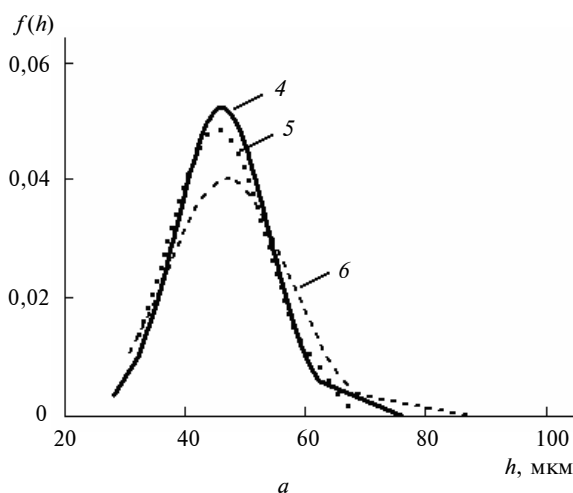


Рис. 3. Густина функції розподілу дендритних структур за довжиною $f(h)$ (а) та шириною $f(l)$ (б), утворених під час електроосадження Ni у зовнішньому магнітному полі $B_0 = 0,05$ Тл: 4 – зразок № 4, 5 – № 5, 6 – № 6 (табл. 1)

ширини “ялинок”. Найдовші і найширші утворення, з середніми розмірами 56 мкм і 16 мкм відповідно, отримувалися при попередньому намагнічуванні вздовж осі дроту (зразок № 3).

При відсутності зовнішнього МП B_0 під час електроосадження Ні величина і напрямок B_H значно впливали на положення та величину максимумів, а також на напівширину густини функції розподілу за розмірними характеристиками (довжиною, шириною та відношенням довжини до ширини) нікелевого осаду (рис. 2).

Прикладення зовнішнього МП B_0 індукцією 0,05 Тл перпендикулярно до осі дроту при електроосадженні Ні призводило до формування близьких за розмірами з майже однаковою густиною функції розподілу структур нікелевих дендритів незалежно від початкового магнітного стану дроту (табл. 2, зразки № 4–6; рис. 3).

У даній статті, на відміну від результатів праць [4, 5, 8], при вибраних умовах електроосадження нікелю дендритні ялинкоподібні структури формувались на ферромагнітній підкладці дроті без прикладення, з прикладенням зовнішнього МП B_0 та за різних умов попереднього намагнічування підкладки.

Висновки

У результаті проведених досліджень виявлено, що величина і напрямок намагнічувального магнітного поля, яке використовувалося для зміни значення залишкової намагніченості та зміни просторового розподілу магнітостатичних полів (тобто доменної структури) ферромагнітної підкладки, істотно впливали на розмірні характеристики дендритних нікелевих структур, отриманих при електроосадженні без впливу зовнішнього магнітного поля.

Система “забувала” зміну власних магнітостатичних полів, викликаних попереднім намагнічуванням підкладки, при прикладенні навіть невеликого зовнішнього магнітного поля індукцією 0,05 Тл під час електроосадження нікелю. Ця гіпотеза підтверджується візуалізацією власних магнітостатичних полів підкладки-дроту методом порошкових фігур.

Отримані результати свідчать, що магнітні властивості ферромагнітної підкладки є важливим чинником, що впливає на морфологію електроосадів нікелю, що має враховуватись при отриманні поверхонь з керованими структурними характеристиками.

1. Friedman G., Yellen B. Magnetic separation, manipulation and assembly of solid phase in fluids // Current Opinion in Colloid & Interface Science. – 2005. – 10, N 3-4. – P. 158–166.
2. Aviles M.O., Ebner A.D., Ritter J.A. In vitro study of magnetic particle seeding for implant-assisted-magnetic drug targeting: Seed and magnetic drug carrier particle capture // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – 321. – P. 1586–1590.
3. Worl L.A., Padilla D.D., Prenger F.C. et al. High-gradient Magnetic Separation (HGMS) Plays an Important Role in Radioactive Waste Remediation // The Actinide Research Quarterly. Nuclear Materials Technology Division. – 1999. – P. 1–3.
4. Nikolic N.D., Wang Hai, Cheng Hao et al. Influence of the magnetic field and magnetoresistance on the electro-deposition of Ni nanocontacts in thin films and micro-wires // J. of Magnetism and Magnetic Materials. – 2004. – 272-276. – P. 2436–2438.
5. Jovic V.D., Maksimovic V., Pavlovic M.G., Popov K.I. Morphology, internal structure and growth mechanism of electrodeposited Ni and Co powders // J. Solid State Electrochem. – 2006. – 10. – P. 373–379.
6. Гальванические покрытия в машиностроении: Справ. в 2 т. / Под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с.
7. Кудрявцев Н.Т. Электрохимические покрытия металлами. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
8. Горобец Ю.И., Горобец С.В., Легенький Ю.А. и др. Формирование ферромагнитных покрытий с рельефной поверхностью на высокоградиентных элементах магнитных сепараторов и исследование их улавливающей способности // Вісн. Донецького нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2008. – Вип. 2. – С. 234–240.
9. Craik D.J., Griffiths P.M. New techniques of the study of Bitter figures // Brit. J. Appl. Phys. – 1958. – 9. – P. 279–282.
10. Горобец С.В., Горобец О.Ю., Двойненко О.К. Очищення стічних вод від іонів важких металів магнітокерованием біосорбентом за допомогою високоградієнтних магнітних полів // Електроніка і зв'язь. – 2009. – № 4-5. – С. 190–193.
11. Friedlaender F.J., Gerber R., Henkel H.P., Birss R.R. Particle buildup on single spheres in HGMS // IEEE Transactions on Magnetics. – 1981. – 17, N 6. – P. 2804–2806.