

НАНО- И МИКРОЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ. Часть I. ЧАСТИЦЫ ЖЕЛЕЗА В МЕДНЫХ ОБОЛОЧКАХ

В.Н. Варюхин, П.К. Хиженков, И.М. Макмак, В.В. Сироткин, Л.К. Панченко

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина, skychyn@gmail.com

Введение

Малые частицы как функциональные материалы используются в технике и науке с первой половины XX века. В настоящее время спектр их применения чрезвычайно широк – от металлургии, машино- и приборостроения до химической промышленности, биологии и медицины. Качественные характеристики этих материалов (пластмассы, керамики, металлы и др. в чистом или комбинированном виде) отличаются большим разнообразием, а размерные могут колебаться от нано- до микрометров и более. В технологических процессах частицы используются как сырье, рабочее тело или исполняют инструментальные функции.

В современных технологиях часто возникает необходимость сочетания в частицах таких свойств, которыми могут обладать только различные по своей природе материалы.

Настоящая работа посвящена рассмотрению некоторых приемов, в основе которых лежат специфические свойства частиц. Увеличению этой специфической активности путем придания частицам магнитных свойств, например таких, какими обладает железо.

Металлическая медь как катализатор химических реакций

В современной электронной технике эпитаксиальные феррит-гранатовые пленки (ЭФГП) и монокристаллы зарекомендовали себя как в достаточной степени необходимые элементы в производстве средств памяти, микроволновой и магнитооптической техники [1–3]. Во многих случаях химическое травление таких пленок и монокристаллов является необходимой технологической ступенью в процессе изготовления конкретных технических устройств.

Наиболее широкое распространение в качестве травителя для феррит-гранатовых материалов получила ортофосфорная кислота, в которой при 170° С скорость травления достигает ~1 мкм/мин, а пороговой температурой, ниже которой реакция не идет, является 140° С. Высокая химическая стойкость ферритов – гранатов делает технологию их обработки достаточно сложной, что приводит к необходимости поиска новых методов интенсификации процессов травления в первую очередь путем увеличения скорости травления и расширения интервала рабочих температур травителей в сторону более низких. В [4] подробно исследовано влияние добавок ионов восстановителей (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , V^{2+}) в смеси 85% ортофосфорной и 10% соляной кислоты в отношении 2:1 на скорость травления ЭФГП при различных температурах. Показано, что скорость травления можно существенно увеличить, однако при этом травильный раствор должен интенсивно перемешиваться, что необходимо для минимизации диффузионных приграничных слоев, препятствующих нормальному ходу реакции. Кроме того, наиболее эффективные растворы, как указывает сам автор работы [4], быстро разлагаются и теряют специфическую активность.

В [5] нами был предложен гетерогенный травитель для ЭФГП, основой которого является 80% ортофосфорная кислота, а в качестве катализатора используются частицы металлической меди размером от 1 до 10 мкм. Травитель прост в приготовлении и долговечен, но представляет собой неустойчивую, быстро расслаивающуюся под действием силы тяжести суспензию. По этой причине для поддержания частиц во взвешенном состоянии необходимо механическое перемешивание. Существует еще одна причина, по которой частицы катализатора в процессе травления должны находиться в подвижном состоянии. Скорость травления максимальна в точках контакта ЭФГП одновременно с кислотой и медью. По мере увеличения расстояния r между поверхностью ЭФГП и частицей меди скорость травления C падает. Зависимость $C(r)$ для $t = 140^\circ\text{C}$ приведена на рис. 1. Отсюда ясно, что любая неподвижная частица на поверхности ЭФГП станет причиной образования неровностей на обрабатываемой поверхности.

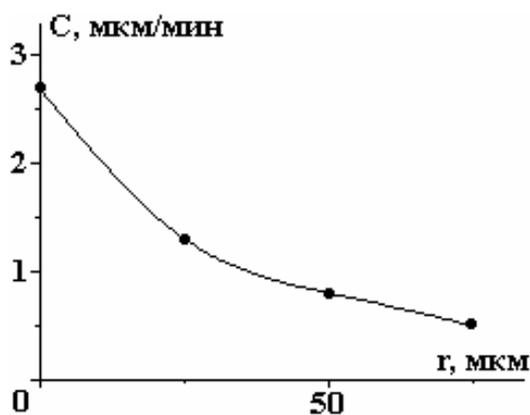


Рис. 1. Зависимость скорости травления ЭФГП от расстояния до частицы катализатора

Возможны два пути механического перемешивания частиц относительно обрабатываемой поверхности. Первый – это перемешивание кислоты, которая будет увлекать за собой частицы, и второй – придание вращательного (или возвратно-поступательного) движения обрабатываемому образцу в объеме травителя. Оба эти пути и даже их комбинированное применение недостаточно эффективны, так как частицы исполняют пассивную роль и могут возникнуть (и часто возникают) условия, при которых частица и ЭФГП оказываются неподвижными относительно друг друга. Из сказанного следует, что для устранения названных недостатков необходимо придать частицам катализатора собственную механическую активность, что можно достичь только одним способом – сделать частицы магнитными и, воздействуя на них переменным магнитным полем, перевести их в магнитооживленное состояние [6].

В экспериментах использовали намагниченные до насыщения частицы феррита бария, на которые методом вакуумного напыления наносились оболочки из металлической меди толщиной до 1 мкм. Контейнер с обрабатываемым образцом, кислотой, катализатором и нагревателем помещался в переменное магнитное поле соленоида, питаемого от сети переменного тока и генерирующего поле амплитудой 500 Э. Специфическая активность травителя испытывалась в интервале температур от 100 до 170°C [6]. В контроле травление осуществлялось без катализатора. В результате экспериментальной проверки было показано, что скорость травления многократно возрастает, а рабочий интервал температур травителя расширяется в сторону низких температур более чем на 50°.

Данный способ травления ЭФГП пригоден в основном для обработки малоразмерных объектов.

Лабораторные испытания показали, что эффект магнитооживления не ухудшает свойств травителя [5] и одновременно способствует улучшению качества обработки материалов, исключая возможность локальных растратов поверхности [6]. Однако описанный метод имеет один серьезный недостаток. Как известно, металлическая медь при вакуумном напылении отличается неудовлетворительными адгезивными свойствами, что особенно ярко проявляется при напылении ее на какие-либо материалы, находящиеся в микродисперсном состоянии. Кроме того, имеют место и другие технические трудности – частицы, на которые напыляется медь, должны находиться в вакууме во взвешенном состоянии. Такое состояние чаще всего достигается путем вибрационного псевдооживления. В итоге при тщательном соблюдении всех технических условий доля частиц с некачественным медным покрытием, выявляемая в процессе химической и магнитной сепарации, оказывается достаточно высокой и часто достигает 80–90% и более.

Медь в виде оболочек на частицах железа

Давно известен и успешно практикуется метод химического меднения крупноразмерных деталей и изделий из железа путем обработки поверхности в электролите, содержащем серную кислоту и сернокислую медь [7]. Как показали наши исследования, химическое меднение может применяться для получения высококачественных медных покрытий на микро- и наночастицах железа. Методом химической и магнитной сепарации установлено, что объем брака составляет не более 1–3%. По внешнему виду частиц определить толщину медного покрытия невозможно, поэтому для этого использовали следующую методику. Полученные и прошедшие сепарацию и отмывку частицы высушивали при комнатной температуре, прессовали под давлением 10–11·10³ кг/см². Получали таблетки диаметром ~4 мм и толщиной 0,3 мм, которые в дальнейшем полировали и исследовали методами оптической микроскопии.

На рис. 2 приведена микрофотография шлифа, на которой хорошо видны зерна железа в объеме спрессованной до монокристаллического состояния медной матрицы. По полученной микрофотографии легко определить средние толщины медных оболочек на частицах железа, которые составляют примерно 1 мкм при среднем диаметре частиц ~ 3 мкм. Из вышесказанного видно, что метод химического меднения частиц железа существенно проще и эффективнее, чем метод вакуумного напыления.



Рис. 2. Микрофотография шлифа (пояснения – в тексте)

Здесь следует отметить, что микрочастицы меди, содержащие железное ядро, не могут быть приведены в подвижное состояние методом магнитооживления в переменном магнитном поле по причине малой коэрцитивности металлического железа. В работе [8] дается описание технического приема, изначально разработанного для несколько иных целей [9], который решает эту проблему. Суть приема заключается в том, что для перевода намагничивающихся частиц во взвешенное состояние используется не переменное магнитное поле, а магнитное поле с переменным направлением градиента. Наглядно это было продемонстрировано в следующем простом эксперименте [8]. Намагничивающиеся частицы помещали в пробирку и располагали ее между двумя электромагнитами, включающимися поочередно, частицы втягивались в межполюсное пространство и совершали вынужденные перемещения от полюса одного магнита к полюсу другого. При этом, в отличие от магнитооживления в переменном поле, допустимо использование как магнитотвердых, так и магнитомягких материалов, а слой можно локализовать в любом участке пробирки. С целью достижения последовательной во времени очередности включения электромагнитов последние подключались к цепи питания параллельно и через диоды. Эксперименты показали, что для нано- и микрочастиц железа одной из наиболее эффективной частоты является $f = 50$ Гц, что существенно упрощает технологию процесса за счет исключения необходимости использования генерирующей и усиливающей аппаратуры.

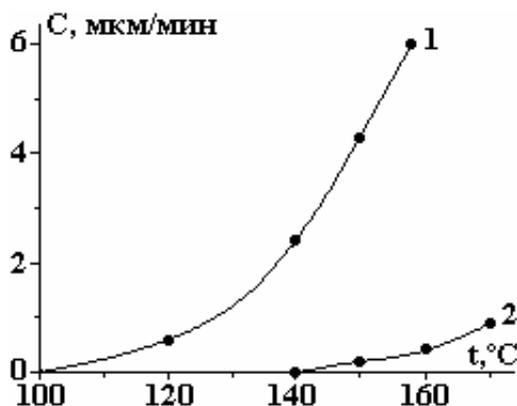


Рис. 3. Зависимость скорости травления ЭФГП от температуры при наличии (1) и отсутствии (2) катализатора

Экспериментально исследованы зависимости скорости травления ЭФГП от температуры в ортофосфорной кислоте при наличии и отсутствии катализатора, находящегося в магнитооживленном

состоянии (рис. 3). Приведенная зависимость, полученная при использовании химически медненных микрочастиц железа, приводимых в движение переменным градиентом магнитного поля, качественно и количественно не отличается от ранее полученных аналогичных зависимостей [6].

Использование частиц железа с медным покрытием, получаемым химическим путем, естественно, не ограничивается описанными примерами и может оказаться полезным в большом ряду химических процессов, протекающих с применением твердофазных катализаторов.

Заключение

Медные оболочки, наращенные на частицы железа, могут служить не только в качестве катализатора, но выполнять и другие функции. В стоматологии для улучшения качества obturation канала зубного нерва такие частицы можно использовать в качестве магнитного наполнителя пломбировочного материала. В [10, 11] было показано, что использование ферронаполненных цементов при одновременном действии магнитных полей значительно улучшает качество obturation корневого канала, что предотвращает вероятность последующих осложнений и возникновения хронических верхушечных периодонтитов. При прессовании покрытых медными оболочками частиц железа легко получить композиционный материал, сочетающий электрические свойства металлической меди и ферромагнетизм железа. Такой материал может найти применение в электротехнике. Кроме того, дискретное распределение в объеме меди частиц железа изменяет акустические характеристики композита, делая их отличными от свойств как чистой меди, так и чистого железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балбашов Л.М., Червоненкис А.Я. *Магнитные материалы для микроэлектроники*. М., 1979. 216 с.
2. Эшенфельдер А. *Физика и техника цилиндрических магнитных доменов*. М., 1983. С. 253, 256.
3. О'Делл Т. *Магнитные домены высокой подвижности*. М., 1987. 197 с.
4. Klages C.P. Dissolution of iron garnet LPE layers in acidic solutions containing reducing agents. *Mat. Res. Bull.* 1984, **19**(10), 1329–1336.
5. Автор. свид. СССР № 1215387. *Травитель для феррит-гранатов*. Хиженков П.К. Заявл. 03.07.1984.
6. Khizhenkov P.K. Magnetizing particles in the chemical treatment catalysis of epitaxial ferrite-garnet films. *Magnetohydrodynamics*. 1995, **31**(1), 105–107.
7. Попилов Л.Я. *Советы заводскому технологу: Справочное пособие*. Л.: Лениздат, 1975. 264 с.
8. Khizhenkov P.K., Makmak I.M., Mironova G.I. Self-scattering and space localization of a magnetic fluidization layer. 2. *Magnetohydrodynamics*. 1996, **32**(3), 372–374.
9. Khizhenkov P.K., Makmak I.M., Mironova G.I., Svirchikov V.N. The improved method magnetic fluidization for medical application. Abstract of the International Conference on Magnetism. 1997. 27 July–1 August 1997. Cairns Convention Centre, Australia. ICM, 1997. K2–49.
10. Khizhenkov P.K., Svirchikov V.N., Magonov B.V. Test of the application of magnetizable fluids and suspensions in experimental medicine. 3. Obturation of the tooth canal. *Magnetohydrodynamics*. 1993, **29**(1), 107–108.
11. Хиженков П.К., Енглезі Г.В. Індуктивна радіочастотна гіпертермія та наднизькочастотна магніто-терапія апікальних періодонтитів. *Медицина транспорту України*. 2005, (3),(15). С. 75–78.

Поступила 24.11.10

Summary

The catalytic properties of metal copper in chemical reactions between ferrite – garnet materials and orthophosphoric acid are described. It is shown that the most qualitative reactions are with copper coated nano- and microparticles of iron and etching agent stirred by magnetic fields. The metal copper is formed on iron particles by electro less method through reaction between iron particles and aqueous solution of copper vitriol and sulphuric acid, the stirring is the most effective with the application of variable magnetic field gradient.