

УДК 622.621.928.8

*Ю. А. Легенький, Ю. Н. Пименов, О. О. Тарасова***ВЛИЯНИЕ ГРАДИЕНТНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СКОРОСТЬ
ЦЕМЕНТАЦИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДНЫХ ДЕНДРИТОВ**

Отработана весовая методика измерения скорости контактного (цементационного) осаждения медного дендритного покрытия на стальные ферромагнитные образцы (подложки) сферической и цилиндрической формы в магнитном поле. Исследовано влияние магнитофореза ионов в растворах электролитов на зависимости скорости цементационного осаждения дендритов меди от величины напряженности внешнего магнитного поля, его направления относительно оси цилиндрических подложек и их ориентации относительно направления силы тяжести.

Ключевые слова: градиентное магнитное поле, магнитофорез, цементационное осаждение, ферромагнитный шар, ферромагнитный цилиндр.

Введение. Влияние магнитного поля на явления, происходящие на границе металл–электролит, привлекают активное внимание и физиков и химиков [1–14]. При этом часто исследуемым параметром является скорость электрохимических реакций. Влияние магнитного поля на скорость цементационного осаждения является существенно не однозначным, так как цементационное осаждение представляет собой совокупность сопряженных процессов, проходящих вблизи границы металл–электролит. Эти процессы включают, кроме собственно процессов растворения металла цементатора и осаждения ионов цементуемого компонента, еще процессы отвода ионов растворенного металла и подвода ионов осаждающегося металла [15, 16]. Магнитное поле может влиять на каждый из этих процессов [14, 17]. На данный момент теорий, описывающих поведение цементационных систем в магнитном поле, нет. При этом необходимо отметить, что прохождение электрохимических реакций в градиентных магнитных полях имеет ряд особенностей, связанных с влиянием магнитных полей на конвективное движение электролитов, сопровождающее электрохимические реакции [1–14]. В частности в работах [2, 14, 17] показано, что ферромагнитное тело, помещенное в электролит, намагничиваясь во внешнем магнитном поле, формирует вблизи себя области раствора с измененной концентрацией ионов по отношению к объемной концентрации этих ионов. В работе [2] показано, что процесс формирования таких областей можно наблюдать, используя методику подкрашивания выбранного вида ионов. Так как при формировании таких областей происходит дополнительный, по отношению к естественному, массоперенос участников электрохимических реакций, то это должно отражаться на скорости цементационного осаждения. Поэтому весьма актуальны экспериментальные исследования, способствующие накоплению данных о влиянии градиентного магнитного поля на скорость цементационного осаждения. Учитывая вышесказанное, целью настоящей работы было исследование влияния напряженности намагничивающего поля и его ориентации на скорость цементационного осаждения меди.

Образцы и методы исследований. Согласно [15] скорость процесса цементации при отсутствии побочных реакций выражается массой вытесняемого металла, осевшего на поверхности вытесняющего металла в единицу времени, или массой вытесняющего металла, переходящего в ионное состояние. Поэтому весовой метод является одним из часто применяемых методов для измерения скорости цементационного осаждения [18, 20]. В настоящей работе для оценки скорости цементационного осаждения используется именно весовая методика, то есть определение количества осажденной меди за заданный промежуток времени определяется по измерению убыли массы стального образца (подложки), на который осуществляется осаждение [20].

Все исследования проводили на образцах сферической и цилиндрической формы, изготовленных из стали марки ШХ-15 (ГОСТ 801-78). Растворы для цементационного осаждения готовили из меди сернистой, 5-водной квалификации «Ч». Перед осаждением поверхность образцов подготавливалась в несколько этапов. Смазка и другие загрязнения удалялись механическим путем (протирание ветошью). Затем объекты обезжиривались в насыщенном растворе NaOH в течение 3 минут, затем извлекались из раствора щелочи и тщательно промывались в дистиллированной воде. После этого, объекты высушивались и декапировались в растворе азотной кислоты, с концентрацией 2,5 % в течении 1,5 минут. Затем объекты снова промывались дистиллированной водой и высушивались. После подготовки поверхности образца к цементационному осаждению производилось его взвешивание на аналитических весах. Взвешенный и подготовленный к исследованию образец закреплялся в центре кюветы с помощью специально изготовленных не магнитных, не проводящих держателей. После установки кюветы с образцом в магнитное поле в кювету заливалось необходимое количество раствора для цементационного осаждения. Начало процесса осаждения определялось визуально с помощью микроскопа. В ходе эксперимента про-

водилась цифровая фото- и видео съемка процесса осаждения. Установка для цементационного осаждения на ферромагнитные подложки в магнитном поле описана в работе [2].

По истечении заданного времени эксперимента, объект, вместе с кюветой, извлекался из междуплюсного зазора магнита без выключения магнитного поля. Реакционный раствор сливался в отдельный сосуд для последующего анализа, а образец прямо в кювете подвергался интенсивному промыванию дистиллированной водой. Затем объект исследования извлекался из кюветы, с него механически удалялись дендриты, объект высушивался и, после этого, определялся его вес. Разницу между начальным (до опыта) и конечным значением массы образца пересчитывали в массу меди, осажденной за заданный промежуток времени, и считали этот параметр скоростью цементационного осаждения. Измерения массы образцов до цементационного осаждения и после осаждения производили на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Контроль и калибровку данной методики измерения скорости цементационного осаждения производили по параллельному измерению изменения концентрации меди и железа в рабочем растворе перед осаждением (контрольная проба) и после цементационного осаждения меди в течение заданного интервала времени.

Содержание железа в растворе определяли пламенным атомно-абсорбционным методом на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн-3» по резонансной спектральной линии железа 248,3 нм и ширине щели монохроматора 0,1 нм. Использовали стехиометрическое пламя «ацетилен-воздух». Определение проводили по двухлучевой схеме. Пробы разбавляли дистиллированной водой в 100 раз. Градуировку прибора производили по методу градуировочного графика.

Содержание меди определяли методом окислительно-восстановительного титрования. Отбирали 10,00 мл исследуемого раствора в коническую колбу для титрования объемом 250 мл, упаривали, растворяли в 25 мл дистиллированной воды при нагревании. После охлаждения вносили 2 г KI и титровали 0,1 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до посветления раствора, затем вводили 2 мл 1 % раствора крахмала, при этом раствор окрашивался в синий цвет. Продолжали титрование до исчезновения синей окраски.

Влияние магнитного поля на временные зависимости массы осажденной меди. Из литературы известно, что процесс цементационного осаждения развивается в несколько этапов [15], которые отличаются в частности и скоростью цементационного осаждения. Магнитное поле может сдвигать во времени эти этапы. Поэтому были проведены измерения зависимостей массы меди M_{Cu} , осажденной за заданные образцы (шары и цилиндры), от времени осаждения t (т.е. получены зависимости $M_{\text{Cu}}(t)$) в магнитном поле и без магнитного поля. На рис. 1, а приведены эти зависимости $M_{\text{Cu}}(t)$, полученные при цементационном осаждении меди на стальные шары с диаметром $D=4$ мм без приложения магнитного поля (кривая 1) и с приложением магнитного поля с напряженностью $H=1000$ Э (кривая 2) в зависимости от времени. На рис. 1, а по оси ординат отложены значения массы осажденной меди в граммах. Каждая точка получена усреднением не менее 3 опытов. На рис. 1, а скорость осаждения меди характеризуется углом наклона зависимостей $M_{\text{Cu}}(t)$ к оси времени. Для анализа полученных данных введем параметр $Q = M_{\text{Cu}}(t)/t$, характеризующий среднюю скорость осаждения меди за время осаждения t . На рис. 1, б приведены зависимости параметра Q от времени осаждения t , пересчитанные из данных рис. 1, а. Обозначения кривых 1 и 2 на рис. 1, б соответствуют обозначениям рис. 1, а. На рис. 1, б по оси ординат отложены значения параметра Q в мкг/с. Из анализа рис. 1, б видно, что поведение во времени кривых 1 и 2 идентично, при этом на кривых 1 и 2 можно выделить 3 участка. На первом участке до 60 минут осаждения наблюдается рост параметра Q . На втором участке, от 60 до 90 минут осаждения, параметр Q стабилизируется и на третьем участке после 90 минут осаждения – падает. На рис. 1, а и рис. 1, б видно, что кривая 2 идет ниже кривой 1, что свидетельствует о снижении общей скорости осаждения в магнитном поле по сравнению с осаждением без магнитного поля. Уменьшение общей скорости осаждения в магнитном поле можно объяснить, тем, что при осаждении в магнитном поле магнитные полюса стального ферромагнитного шара блокируются от осаждения дендритного покрытия [14, 17]. Это явление хорошо видно при наблюдении за процессом осаждения в микроскоп. На рис. 2 приведены фотографии, полученные в процессе цементационного осаждения меди на стальной ферромагнитный шар без магнитного поля (рис. 2, а) и в магнитном поле (рис. 2, б). Направление магнитного поля обозначено на рисунке черной стрелкой. Из сопоставления рис. 2, а и 2, б видно, что при осаждении дендритов меди на стальной фер-

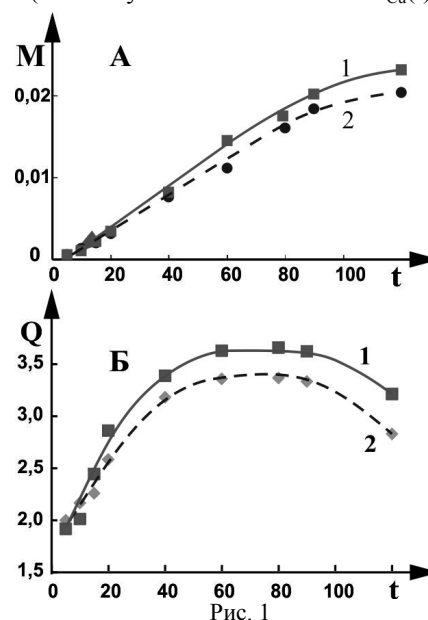


Рис. 1

магнитного шара блокируются от осаждения дендритного покрытия [14, 17]. Это явление хорошо видно при наблюдении за процессом осаждения в микроскоп. На рис. 2 приведены фотографии, полученные в процессе цементационного осаждения меди на стальной ферромагнитный шар без магнитного поля (рис. 2, а) и в магнитном поле (рис. 2, б). Направление магнитного поля обозначено на рисунке черной стрелкой. Из сопоставления рис. 2, а и 2, б видно, что при осаждении дендритов меди на стальной фер-

ромагнитный шар в магнитном поле часть шара (область магнитных полюсов шара) заблокирована для осаждения дендритов. Осаждение происходит только в экваториальной области шара. Измерение площади заблокированной поверхности показывает, что она составляет примерно половину от всей поверхности шара, т.е. меньше на ~50 %. При этом из анализа данных, приведенных на рис. 1, а, видно, что масса меди, осажденной на шар в магнитном поле, меньше массы меди, осажденной без магнитного поля, примерно на 10 %. Поэтому можно сказать, что, несмотря на уменьшение общего количества меди, осажденной на шар в магнитном поле, скорость осаждения меди, осажденной на единицу поверхности в экваториальной части шара (рис. 2, б), превышает скорость осаждения меди, приходящуюся на единицу поверхности осаждения без магнитного поля.

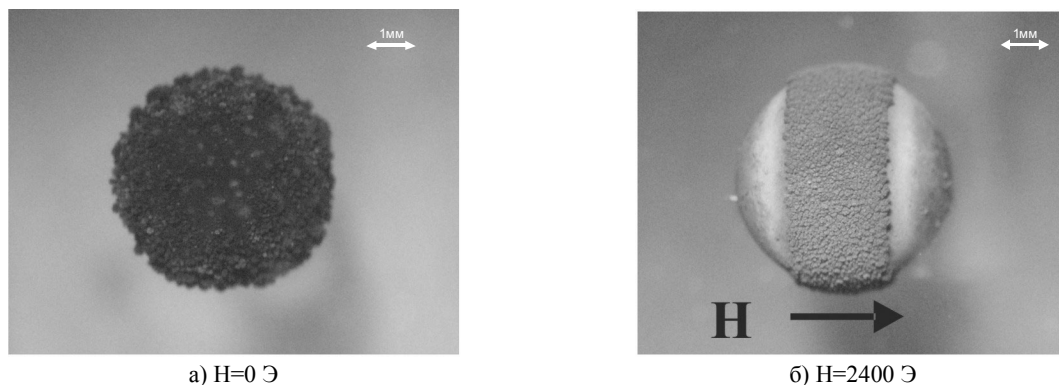


Рис. 2

Для дальнейших исследований влияния параметров эксперимента на скорость цементационного осаждения необходимо определить интервал времени, в течение которого будет производиться осаждение. Из анализа данных приведенных на рис. 1, б мы выбрали время осаждения $T_0 = 60$ минут. Из рис. 1, б видно, что T_0 это время осаждения, которое соответствует концу участка возрастания параметра Q , характеризующего среднюю скорость осаждения за время осаждения t .

Влияние напряженности внешнего поля на скорость цементационного осаждения медных дендритов. Установка для исследований особенностей цементационного осаждения на высокоградиентные ферромагнитные подложки (насадки) в магнитном поле описана в работах [2, 17]. Исследования проводились на сферических и цилиндрических образцах при изменении напряженности намагничивающего поля в диапазоне $H=0-4000$ Э. Внешнее магнитное поле было направлено горизонтально. Цилиндрические стальные образцы (стержни) закреплялись при измерениях так, что их продольная ось была параллельна направлению намагничивающего поля. Подготовка образцов к измерениям, и измерение скорости цементационного осаждения проводилось согласно методике, изложенной в начале статьи. В данной серии опытов концентрация меди в растворе была постоянной величиной и составляла $C_{Cu}=0,2$ моль/л. На рис. 3 представлены результаты измерений массы меди M_{Cu} , осажденной за $T_0 = 60$ минут, полученные на стальных ферромагнитных шарах диаметром $D_{ш}=4$ мм (квадраты на рис. 3) и стержнях с $D_c=1,5$ мм, длиной $L=13,8$ мм (кружки на рис. 3). На рис. 3 по оси ординат M отложена величина массы осажденной меди в миллиграммах, а по оси абсцисс величина напряженности магнитного поля H в эрстедах, в котором произведено осаждение. Каждая точка получена усреднением не менее чем 3 опытов.

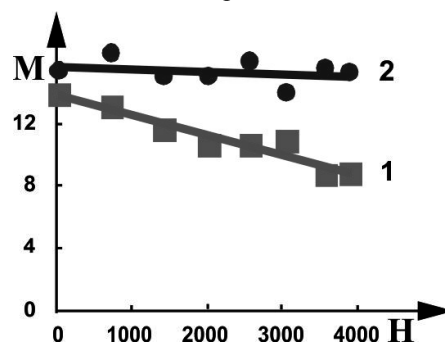


Рис. 3

Из анализа рис. 3 видно, что при увеличении напряженности внешнего намагничивающего поля скорость осаждения и для шаров и для стержней падает, характер падения близок к линейному, при этом степень падения для шаров больше. Полученные данные можно объяснить следующим образом. Для шаров конфигурация зоны осаждения (расположение экваториальной зоны осаждения и заблокированные для осаждения полюса см. рис. 2) формируется в первые минуты (не более 5-6 минут) и сохраняется в таком виде до конца эксперимента ($T_0=60$ мин). Изменяется только высота и ветвистость дендритов. Для стержней с форм-фактором $\lambda=9$, использованных в данных экспериментах, наблюдается другая картина. На рис. 4 показано изменение распределения дендритов, осажденных в магнитном поле на стальной стержне в зависимости от длительности осаждения (рис. 4, а – 15 минут осаждения, рис. 4, б – 60 минут осаждения). На первоначальном этапе наблюдается неоднородное распределение осажденных дендритов вдоль оси стержня (рис. 4, а), при этом формируются зоны ускоренного и замедленного осаждения. Расположение зон

ускоренного осаждения, представленное на рис. 4, а, коррелирует с распределением напряженности магнитного поля вблизи поверхности намагниченного стержня и распределением вихревых потоков формирующихся вокруг стержня при цементационном осаждении на него в магнитном поле. С течением времени в зоне замедленного осаждения процесс осаждения дендритов ускоряется, и распределение осажденных дендритов становится значительно более однородным (рис. 4, б). Так как распределение напряженности магнитного поля вблизи поверхности стержня с течением времени не изменяется, то, по-видимому, изменяется гидродинамическая картина конвективных потоков электролита. Возможно, это связано с увеличением количества осажденных дендритов, создающих гидродинамическое сопротивление конвективным потокам электролита, которые влияют на приток ионов меди и отвод ионов железа – участников реакции цементационного осаждения меди. Таким образом, для стержней с $\lambda=9$, исследуемых в данной серии экспериментов, и в магнитном поле и в его отсутствие в течение большей части времени в течение интервала осаждения наблюдается распределение осажденных дендритов близкое к однородному. То есть на стержнях, намагниченных вдоль поля, влияние магнитного поля, проявляющееся в наличии неоднородного (анизотропного, селективного) цементационного осаждения, видно намного меньше, чем на шариках (сравни рис. 2, б и рис. 4, б). Мы считаем, что это является одной из причин, почему зависимость скорости осаждения меди от напряженности магнитного поля H , измеренная на стержнях, убывает менее сильно, чем такая же зависимость, измеренная на шариках (рис. 3).

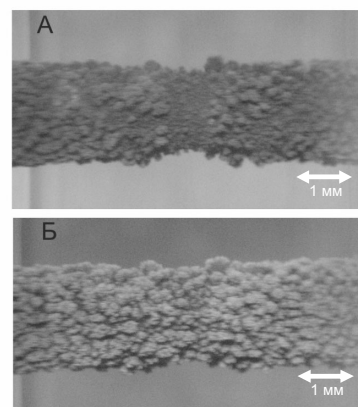


Рис.4.

Влияние ориентации цилиндра относительно направления намагничивающего поля и направления силы тяжести на скорость цементационного осаждения. В процессе цементационного осаждения, являющейся реакцией вытеснения, вблизи поверхности металла-осадителя возникают существенные градиенты концентрации вытесняющих и вытесняемых ионов, изменяется плотность раствора, возникают диффузионные и конвективные потоки электролита, которые влияют на подвод ионов меди и отвод ионов железа в зону реакции [15, 16]. С другой стороны наложение магнитного поля на цементационные системы приводит к появлению системы микро и макроскопических магнитогидродинамических потоков вблизи поверхности осаждения, зависящей от направления магнитного поля относительно поверхности осаждения (по аналогии с поведением коррозионных систем в магнитном поле [21–24]). В результате наложения этих процессов возникает картина со сложным взаимодействием потоков в электролите, влияющих на скорость цементационного осаждения. В дополнение к этому в цементационных системах, содержащих осесимметричные высокоградиентные ферромагнитные подложки, в магнитном поле формируются дополнительные вращательные потоки электролита вокруг направления магнитного поля [17, 21, 25]. Учитывая вышесказанное, теоретически предсказать влияние ориентации анизодиаметрического ферромагнитного образца, на который производится осаждение, относительно направления магнитного поля и направления силы тяжести, становится затруднительным. Поэтому в настоящей работе проведены экспериментальные измерения скорости цементационного осаждения на стальные ферромагнитные цилиндры (стержни) при изменении ориентации цилиндров относительно направления магнитного поля и направления силы тяжести при фиксировании остальных параметров эксперимента. Для проведения данной серии опытов был изготовлен специальный держатель для цилиндрических образцов, который позволял ориентировать ось этих образцов в рабочей кювете либо горизонтально, либо вертикально, сохраняя при этом одинаковые краевые условия в местах закрепления стержней. Изменение ориентации оси цилиндра относительно направления магнитного поля производили с помощью поворота кюветы с закрепленным образцом в магнитной системе. Цементационное осаждение проводили на стержни из стали ШХ-15 с диаметром $D_c=1,5$ мм и длиной $L=13,8$ мм в растворе сернокислой меди с концентрацией меди $C_{Cu}=0,2$ моль/л. Напряженность намагничивающего поля в данной серии опытов составляла $H=2200$ Э. Время осаждения $T_o=60$ минут. Подготовку поверхности стальных цилиндров к цементационному осаждению и измерение скорости цементационного осаждения меди проводили по методике, изложенной в начале статьи. Были исследованы четыре комбинации взаимной ориентации оси стержня, направления намагничивающего поля и направления силы тяжести. В табл. 1 представлены под соответствующими номерами описания исследованных комбинаций.

На рис. 5 представлены результаты измерений скорости цементационного осаждения меди на стальные ферромагнитные цилиндры в магнитном поле при изменении ориентации цилиндра относительно направления магнитного поля и направления силы тяжести для исследованных комбинаций, описанных в табл. 1. Номера столбиков по оси «X» на рис. 5 соответствуют табл. 1.

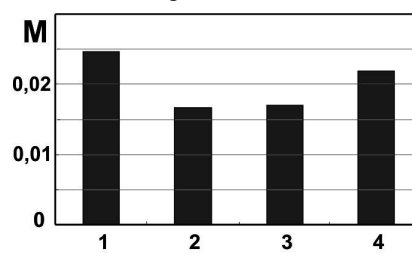


Рис. 5

По оси ординат отложены значения величин массы осажденной меди в миллиграммах. Каждое значение, приведенное на диаграмме, является средним не менее трех измерений.

Таблица 1

Комбинации взаимных ориентаций оси ферромагнитного стержня, направления магнитного поля и направления силы тяжести

№ п/п	Направление магнитного поля	Ориентация оси стержня относительно направления магнитного поля	Ориентация стержня относительно силы тяжести
1	горизонтальное	параллельно	горизонтально
2	горизонтальное	перпендикулярно	горизонтально
3	вертикальное	перпендикулярно	горизонтально
4	вертикальное	параллельно	вертикально

Из анализа рис. 5 видно, что скорость цементационного осаждения для комбинаций, в которых ферромагнитный стержень ориентирован вдоль направления магнитного поля (они в табл. 1 имеют номера 1 и 4), превышает таковую для комбинаций, в которых стержень ориентирован перпендикулярно направлению магнитного поля (номера 2 и 3). Это соотношение выполняется независимо от ориентации стержня относительно силы тяжести. То есть ориентация стержня относительно направления магнитного поля влияет на скорость цементационного осаждения значительно сильнее, чем его ориентация относительно направления силы тяжести. Более низкие значения скоростей цементационного осаждения при перпендикулярной ориентации стержней относительно направления магнитного поля можно объяснить наличием заблокированных для осаждения участков поверхности стержня на его магнитных полюсах, которые наблюдаются при перпендикулярной ориентации ферромагнитного стержня (рис. 6). На рис. 6 введены следующие обозначения: D_c – диаметр стержня, Z – ширина зоны осаждения дендритов меди на стержне. Из рис. 6 видно, что $Z < D_c$ и что полюсные зоны ферромагнитного стержня заблокированы для осаждения дендритов меди.

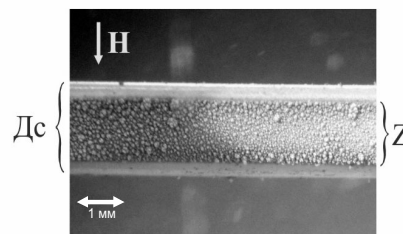


Рис. 6

Оценка площади поверхности стержня S_{Cu} , доступной для осаждения дендритов после блокировки магнитных полюсов стержня, показывает, что она составляет примерно половину от общей поверхности стержня, контактирующей с электролитом. Следовательно, если рассчитать скорость осаждения меди на единицу поверхности стержня, доступную для осаждения, M_{Cu}/S_{Cu} , то оказывается, что параметр M_{Cu}/S_{Cu} выше как раз для случая перпендикулярной ориентации стержней относительно направления магнитного поля.

Также необходимо отметить разницу в строении приповерхностных слоев электролита, сформированных после определенного времени цементационного осаждения, для случаев перпендикулярной и параллельной ориентации оси стержней относительно направления намагничивающего поля. На рис. 7 представлена фотография, на которой визуализировано формирование восходящих и ниспадающих конвективных потоков при горизонтальной ориентации стержня и горизонтальной ориентации направления намагничивающего поля, при цементационном осаждении дендритов меди.

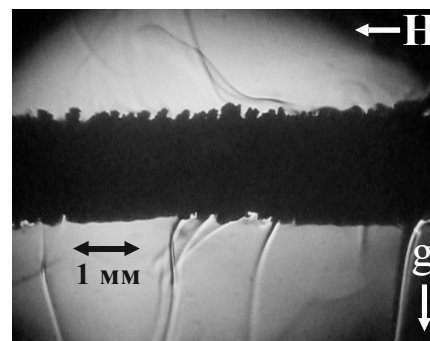


Рис. 7

В начальный период осаждения градиентное магнитное поле ферромагнитного стержня за счет магнитофореза ионов железа, вышедших в раствор электролита, успевают отводить слои, обогащенные ионами железа, к концам стержня в области с максимальной напряженностью магнитного поля. При этом вертикально направленные потоки не наблюдаются. Наблюдаются только вихревые потоки вокруг оси стержня, аналогичные потокам, описанным в работе [25]. Вихревые потоки обусловлены силой Лоренца, действующей на ионный ток в электролите, сформированный макроскопическим гальваническим элементом, возникающим при прохождении электрохимических реакций в короткозамкнутых системах в градиентном магнитном поле, аналогично модели, описанной в работе [21] для сферических образцов. Через некоторое время осаждения, по мере накопления продуктов реакции, которые не успевают отводиться за счет магнитофореза ионов железа, приповерхностные слои электролита изменяют свою плотность и в поле силы тяжести формируются вертикальные потоки, показанные на рис. 7.

При перпендикулярной ориентации оси стержня относительно направления намагничивающего поля картина строения приповерхностных слоев электролита, обогащенных ионами железа, существенно

иная (рис. 8). Рис. 8 визуализирует потоки и наличие приповерхностных областей электролита обогащенных ионами железа при цементационном осаждении дендритов меди на вертикально ориентированный стальной стержень в горизонтальном намагничивающем поле. Из рассмотрения рис. 8 видно, что при перпендикулярной ориентации стержня относительно магнитного поля слои электролита, обогащенные продуктами реакции, собираются на боковых сторонах стержня (на его магнитных полюсах) и блокируют осаждение медных дендритов в этих зонах.

Также из анализа рис. 7 и 8 видно, что в слоях электролита обогащенных продуктами реакции присутствуют как минимум две фазы раствора (всплывающая и тонущая), отличающиеся по плотности. Выяснение природы этих фаз и исследование их магнитных свойств требует дополнительных исследований, так как их поведение в магнитном поле может влиять на параметры цементационного осаждения в градиентных магнитных полях.

Выводы. Таким образом, в настоящей работе получены следующие результаты. Отработана весовая методика измерения скорости цементационного осаждения медного дендритного покрытия в магнитном поле на стальные ферромагнитные образцы сферической и цилиндрической формы. Исследовано влияние магнитофореза ионов в растворах электролитов на зависимости скорости цементационного осаждения дендритов меди от величины напряженности внешнего магнитного поля, его направления относительно оси цилиндрических образцов, от величины форм-фактора цилиндрических образцов и их ориентации относительно направления силы тяжести.

Показано, что при цементационном осаждении на стальные ферромагнитные градиентные подложки в магнитном поле скорость осаждения на не заблокированных участках поверхности увеличивается, но, за счет блокировки части поверхности осаждения, наблюдается уменьшение общей скорости осаждения. Показано, что при увеличении напряженности намагничивающего поля в диапазоне $H = 0 - 4000$ Э скорость цементационного осаждения уменьшается на сферических образцах более сильно чем на цилиндрических образцах. При исследовании влияния ориентации ферромагнитной цилиндрической подложки на картину и скорость осаждения дендритного покрытия показано, что при приложении намагничивающих полей с достаточной напряженностью магнитное поле изменяет анизотропию осаждения, накладываемую силой тяжести, и вызывает свою анизотропию осаждения, обусловленную магнитофорезом парамагнитных ионов раствора электролита в градиентном поле ферромагнитной цилиндрической подложки.

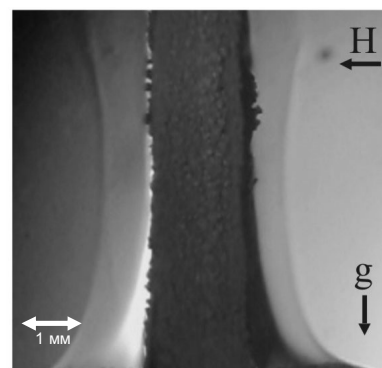


Рис. 8

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Structured electrodeposition in magnetic gradient fields / M. Uhlemann, K. Tschulik, A. Gebert et al. // *Eur. Phys. J. Special Topics*. – 2013. – Vol. 220. – P. 287–302.
2. Quasi-stationary heterogeneous states of electrolyte at electrodeposition and etching process in a gradient magnetic field of a magnetized ferromagnetic ball / O. Yu. Gorobets, Yu. I. Gorobets, I. A. Bondar, Yu. A. Legenkiy // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – Vol. 330. – P. 76–80.
3. Numerical simulation of the onset of mass transfer and convection in copper electrolysis subjected to a magnetic field / D. Koschichow, G. Mutschke, X. Yang et al. // *J. Electrochem.* – 2012. – Vol. 48. – P. 756–765.
4. In-situ analysis of the ion concentration distribution and the electrolyte convection evolving during electrodeposition in magnetic gradient fields / K. Tschulik, C. Cierpka, X. Yang et al. // *Magnetohydrodynamics*. – 2012. – Vol. 48, No 2. – P. 279–288.
5. Influence of Magnetostatic Fields of a Ferromagnetic Substrate on the Electrodeposition of Nickel Dendrites / S. V. Gorobets, O. Yu. Gorobets, O. K. Dvoinenko, G. L. Lebeda // *Physics of Metals and Metallography*. – 2012. – Vol. 113, No 2. – P. 129–134.
6. Magnetic structuring of linear copper electrodeposits / Peter Dunne, Rémy Soucaille, Karl Ackland, J. M. D. Coey // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 111. – P. 07B915
7. Electro deposition of separated 3D metallic structures by pulse reverse plating in magnetic gradient fields / K. Tschulik, R. Suetpitz, M. Uhlemann et al. // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 56. – P. 5174–5177.
8. On the action of magnetic gradient forces in micro-structured copper deposition / G. Mutschke, K. Tschulik, T. Weier et al. // *Magnetohydrodynamics*. – 2012. – Vol. 48. – P. 299–304.
9. Muehlenhoff S. Lorentz-force-driven convection during copper magneto-electrolysis in the presence of a supporting buoyancy force / S. Muehlenhoff, G. Mutschke, K. Eckert et al. // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 69. – P. 209–219.
10. Enrichment of paramagnetic ions from homogeneous solutions in inhomogeneous magnetic fields / X. Yang, K. Tschulik, M. Uhlemann et al. // *J. Physical Chemistry Letter*. – 2012. – Vol. 3. – P. 3559–3564.
11. In situ analysis of three-dimensional electrolyte convection evolving during the electrodeposition of copper in magnetic gradient fields / K. Tschulik, Ch. Cierpka, A. Gebert et al. // *Analytical Chem.* – 2011. – Vol. 83. – P. 3275–3281.
12. Electrodeposition of separated metallic structures in superimposed magnetic gradient fields / K. Tschulik, M. Uhlemann, A. Gebert, L. Schultz // *Transactions Electrochemical Society*. – 2011. – Vol. 41. – P. 9–16.E15C.

13. Clarifying the mechanism of reverse structuring during electrodeposition in magnetic gradient fields / K. Tschulik, C. Sierpka, G. Mutschke et al. // *Anal. Chem.* – 2012. – Vol. 84. – P. 2328–2334.
14. Формирование медных покрытий железных образцов в неоднородном магнитном поле / Ю. И. Горобец, С. В. Горобец, Ю. А. Легенький и др. // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2006. – Т. 28, № 12. – С. 1615–1621.
15. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1975. – 568 с.
16. Алкацев М. И. Процессы цементации в цветной металлургии / М.И. Алкацев. – Москва: Металлургия, 1981. – 245 с.
17. Анизотропное осаждение дендритных покрытий в градиентном магнитном поле из пара и диамагнитных растворов / Ю. И. Горобец, С. В. Горобец, Ю. А. Легенький, Ю. Н. Пименов // *Вісн. Донец. нац. ун-ту. Сер. А: Природн. науки.* – 2009. – Вип. 1. – С. 266–271.
18. Масальский А. К. Способ измерения параметров контактного обмена на железе / А. К. Масальский, А. Ф. Нестеренко // *Украинский химический журнал.* – 1987. – Т. 53, № 3. – С. 285–288.
19. Антропов Л. И. Влияние добавок на скорость контактного выделения меди на железе / Л. И. Антропов // *Журнал прикладной химии.* – 1954. – Т. 27, № 5. – С. 527–532.
20. Пурин Б. А. Исследования контактного выделения меди на железных электродах в пирофосфатных электролитах / Б. А. Пурин, Э. А. Озола // *Защита металлов.* – 1966. – Т. 2, № 3. – С. 559–563.
21. 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 // *Вісн. Донец. нац. ун-ту. Сер. А: Природн. науки.* – 2009. – Вип. 2. – С. 14–19.
22. Waskaas M. Effect of magnetic fields on convection in solutions containing paramagnetic ions / M. Waskaas, Y. I. Khar-kats // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2001. – Vol. 502. – P. 51–57.
23. Aogaki R. Magnetic field effects in electrochemistry / R. Aogaki // *Magneto hydrodyn. J.* – 2001. – Vol. 37. – P. 143–150.
24. Effect of Magnetic Convection on Metal Substitution Reaction under Intense Magnetic Field / T. Kozuka, T. Sakai, R. Miyamura, M. Kawahara // *ISIJ International.* – 2003. – Vol. 43, No 6. – P. 884–889.
25. Gorobets S. V. Permanent magnetic field as an accelerator of chemical reaction and an initiator of rotational motion of electrolyte flows near thin steel wire / S. V. Gorobets, O. Yu. Gorobets, S. A. Reshetnyak // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2004. – Vol. 272–276, Pt. 3. – P. 2408–2409.

Поступила в редакцию 13.12.2014 г.

РЕЗЮМЕ

Відпрацьовано вагову методику вимірювання швидкості контактного (цементацийного) осадження мідного дендритного покриття на сталеві феромагнітні зразки (підкладки) сферичної та циліндричної форми у магнітному полі. Досліджено вплив магнітофореза іонів в розчинах електролітів на залежності швидкості осадження, цементациї дендритів міді, від величини напруженості зовнішнього магнітного поля, його напрямку щодо осі циліндричних підкладок, та їх орієнтації щодо напрямку сили тяжіння.

Ключові слова: градієнтне магнітне поле, магнітофорез, цементацийне осадження, феромагнітний шар, феромагнітний циліндр.

SUMMARY

A weight technique for rate measurement of contact (cementational) deposition of copper dendrite coating onto steel ferromagnetic spherical and cylindrical substrates in magnetic field has been developed. The effect of magnetophoresis of ions in an electrolyte solution on the strength dependence of deposition rate on the strength of external magnetic field, its orientation in respect to the axes of cylindrical substrates and the position of the latter in respect to the gravity force has been investigated.

Keywords: gradient magnetic field, magnetophoresis, cementational deposition, ferromagnetic ball, ferromagnetic cylinder.