

АДИГАМОВА Мария Владимировна

**ФОРМИРОВАНИЕ, СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ
СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ
ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ И АЛЮМИНИИ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

- Научный руководитель:** доктор химических наук
Руднев Владимир Сергеевич
- Официальные оппоненты:** доктор технических наук, профессор
Гордиенко Павел Сергеевич
(заведующий лабораторией защитных покрытий и морской коррозии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии ДВО РАН)
- доктор физико-математических наук,
профессор
Яковлева Наталья Михайловна
(заведующая кафедрой теоретической физики и МПФ Карельской государственной педагогической академии, г. Петрозаводск)
- Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Защита состоится « 3 » октября 2013 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 005.020.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии ДВО РАН по адресу: г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан « » 2013 года

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.

О.В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Магнитные материалы, нанесенные в виде тонкой пленки или дисперсного порошка на металлическую подложку, а также многокомпонентные слоистые материалы с диэлектрической, токопроводящей и ферромагнитной составляющими применяют для создания поглотителей электромагнитных волн. Недавно показано, что для получения поглощающих СВЧ-излучение железосодержащих оксидных покрытий на сплаве алюминия [1], а также для формирования покрытий, обладающих ферромагнитными свойствами на сплавах алюминия или титана [2–4], может быть применен нетрадиционный для этих целей метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). Суть метода заключается в электрохимическом формировании покрытий в электролитах при напряжениях искровых или дуговых электрических разрядов. Рост оксидных слоев при ПЭО происходит как за счет окисления металла основы, так и за счет встраивания и физико-химических превращений под действием электрических разрядов компонентов электролита. Последнее дает возможность, варьируя состав электролита, целенаправленно влиять на состав и, следовательно, свойства покрытий, что открывает перспективы получения многофункциональных оксидных слоев. К достоинствам метода ПЭО относятся одностадийность, хорошая адгезия покрытий, возможность получать покрытия на изделиях сложных геометрических форм.

Публикации по формированию Fe-содержащих ПЭО-покрытий и изучению их магнитных свойств немногочисленны. Направление новое и мало изучено. Между тем развитие данного направления может выявить нетрадиционные подходы к получению практически значимых магнитоактивных материалов.

Цель работы – исследование физико-химических закономерностей плазменно-электролитического формирования на алюминии и титане железосодержащих оксидных слоев из электролитов-суспензий, изучение магнитных свойств покрытий во взаимосвязи с составом и строением, в том числе на микро- и наноуровнях.

В рамках поставленной цели необходимо было решить следующие научные задачи:

- установить закономерности влияния временных и электрических параметров плазменно-электролитического оксидирования на состав, строение и магнитные характеристики оксидных железосодержащих покрытий на титане;
- выяснить влияние температурных воздействий на воздухе на состав, строение и магнитные свойства Fe-содержащих ПЭО-покрытий на титане;
- изучить влияние концентрации ионов Fe(III) в электролите на состав, строение и магнитные свойства полученных покрытий на алюминии;
- определить магнитные свойства и строение ПЭО-покрытий, одновременно содержащих железо и кобальт;
- выявить закономерности плазменно-электролитического формирования, состав, строение Fe- и Cu-содержащих покрытий на сплаве алюминия и оценить их магнитные свойства и каталитическую активность в окислении CO в CO₂ (в плане разработки подходов формирования многофункциональных керамометаллических систем).

Научная новизна

Впервые начаты систематические физико-химические исследования закономерностей формирования, состава, строения и магнитных свойств Fe- и Cu-содержащих оксидных слоев, формируемых плазменно-электролитическим оксидированием в электролитах-суспензиях на титане и алюминии.

Получены новые данные о закономерностях роста, строения, фазовом и элементном составе, магнитных свойствах модифицированных железом, железом и кобальтом, железом и медью слоев Al₂O₃ и TiO₂ на алюминии и титане, формируемых методом плазменно-электролитического оксидирования в электролитах-суспензиях на основе водного раствора 0.066 М Na₃PO₄ + 0.034 М Na₂B₄O₇ + 0.006 М Na₂WO₄ (далее PBW-электролит).

Показано, что сформированные на титане методом плазменно-электролитического оксидирования в электролите-суспензии Na₂B₄O₇+Na₃PO₄+Na₂WO₄+Fe₂(C₂O₄)₃ при разных плотностях тока *i* и длитель-

ности обработки t покрытия разной толщины, содержащие 1.7–9.9 ат. % железа, 4.5–24.7 углерода, 2.3–7.9 фосфора, 3.8–24.1 титана, 0.7–1.4 вольфрама, 55.4–67.3 кислорода и 0.4–3.2 натрия, проявляют ферромагнитные свойства (величина коэрцитивной силы $H_c \approx 100$ Э). Установлена зависимость величины коэрцитивной силы покрытий H_c от толщины оксидного ПЭО-слоя. Показано, что величина коэрцитивной силы достигает максимальных значений, когда толщина ПЭО-покрытия составляет ~ 3 –11 мкм.

В порах покрытий установлено наличие кристаллитов размерами ~ 50 нм. Совокупность полученных экспериментальных данных и выполненного ранее теоретического расчетного моделирования [5] позволила заключить, что кристаллиты – это частицы, содержащие восстановленные металлы электролита и подложки (железо, кобальт, вольфрам, алюминий или титан), окруженные оболочкой из их оксидов и/или гидроксидов, и что наличие и размеры кристаллитов в порах определяют магнитные свойства покрытий.

Состав, морфология и магнитные свойства железосодержащих ПЭО-покрытий на титане меняются при температуре отжига на воздухе $T_{отж} > 500$ °С. Изменение магнитных свойств коррелирует с кристаллизацией в толще покрытий фосфатов железа и титана, перераспределением элементов в порах, образованием микрокристаллов и вискеро́в на поверхности.

Впервые экспериментально получены образцы «Fe-, W-содержащий оксидный слой/алюминиевая основа», перемагничивающиеся при определенных величинах внешнего магнитного поля, образцы, намагничивающиеся противоположно внешнему магнитному полю.

На сплаве алюминия сформированы Fe-, Co-содержащие покрытия, характеризующиеся аномально высокой коэрцитивной силой $H_c = 1300$ Э при температуре 2 К. При комнатной температуре это ферромагнетики, стремящиеся при внешних магнитных полях ~ 30 кЭ к антиферромагнитному состоянию.

В целом расширены физико-химические представления о применении метода плазменно-электролитического оксидирования для формирования покрытий с определенным химическим составом и свойствами.

Практическая значимость работы

Получены покрытия с ферро-, ферри-, антиферромагнитными характеристиками, покрытия, переключающие направление намагниченности в зависимости от величины внешнего магнитного поля, покрытия, намагничивающиеся противоположно внешнему магнитному полю.

Установленные закономерности могут лечь в основу разработки подходов и способов получения на парамагнитных металлах и сплавах покрытий с различными магнитными характеристиками, покрытий-переключателей, реагирующих на величину внешнего магнитного поля. Установленный факт взаимосвязи магнитных характеристик покрытий с размерами и составом металлических кристаллитов в порах покрытий открывает перспективы, путем изменения состава электролита управлять элементным составом кристаллитов, а, следовательно, магнитными свойствами покрытий.

Экспериментально установлено, что максимальной коэрцитивной силой обладают покрытия толщиной ~3–11 мкм. Этот вывод практически важен, так как позволяет оптимизировать энергозатраты на получение магнитоактивных покрытий из электролитов-суспензий. Кроме того, относительно тонкие покрытия обладают повышенной адгезией к металлу основы, эластичны и устойчивы к механическим деформациям.

Получены оксидные покрытия толщиной ~30 мкм, содержащие (ат. %) ~21 Fe и ~2.3 Cu, проявляющие наряду с ферромагнитными свойствами каталитическую активность в окислении CO.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах:

3 ("Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирование активных центров на таких поверхностях");

5 ("Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давле-

ний");

11 ("Физико-химические основы процессов химической технологии").

Достоверность полученных результатов обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик измерения, использованием взаимодополняющих методов исследования, воспроизводимостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей экспериментальных данных.

На защиту выносятся:

- установленные закономерности влияния плотности тока и времени формирования в электролите $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4$ с добавлением оксалата Fe(III) на состав, толщину, морфологию и ферромагнитные характеристики железосодержащих покрытий на титане;
- результаты исследований влияния концентрации Fe(III) в электролите на образование, состав и магнитные характеристики покрытий на алюминии;
- установленные взаимосвязи между составом, строением и магнитными свойствами покрытий и одновременным концентрированием в них железа и кобальта;
- результаты исследований состава нано- и микрокристаллитов в порах покрытий и их связь с магнитными свойствами последних;
- результаты исследований формирования бифункциональных покрытий, одновременно проявляющих каталитическую и ферромагнитную активность.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены или представлены на российских и международных конференциях и симпозиумах, в том числе: 2-й Международной школе-семинаре «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (Петрозаводск, 2010); IV Евро-Азиатском симпозиуме «Trends in Magnetism»: Nanospintronics EASTMAG-2010 (Екатеринбург, 2010); III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2010); Международной конференции «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» (Москва, 2011); Всероссийской научной

конференции «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, 2011); 5-м Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2011); Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике (Владивосток, 2011); VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012» (Санкт-Петербург, 2012); XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие технологии-2012» (Тула, 2012); XXII Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (Астрахань, 2012); IV Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2012).

Публикации

Основное содержание диссертационной работы изложено в 18 публикациях, в том числе в 7 статьях, опубликованных в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, 11 материалах и тезисах докладов на конференциях.

Личный вклад автора

Соискателем выполнен анализ литературных данных по теме исследования, проведена основная часть экспериментов. Участвовал в обсуждении полученных результатов и подготовке публикаций. Часть экспериментальных данных получена при участии н.с. В.П. Морозовой и с.н.с. к.х.н. И.А. Ткаченко, аспирантки И.В. Черных. В анализе данных и подготовке публикаций принимала участие с.н.с. к.х.н. И.В. Лукиянчук.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 60 рисунка, 10 таблиц и список литературы из 174 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы ее цель и задачи. Отражены научная новизна и практическая

значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме диссертации.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены основные типы магнетиков. Приведены основные физико-химические методы получения тонких магнитных пленок. Рассмотрены развитые к настоящему времени подходы по применению метода ПЭО для формирования на алюминии и титане оксидных покрытий, обладающих магнитными свойствами. На основании анализа литературных данных сформулированы цель и основные задачи диссертационной работы.

Во второй главе изложено методическое обеспечение эксперимента.

В третьей главе представлены результаты исследования состава, строения и физико-химических свойств железосодержащих оксидных слоев, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования на алюминии и титане. На основании анализа полученных экспериментальных и имеющихся литературных данных в конце каждого раздела сделаны выводы и обобщения.

Влияние условий формирования на состав, строение и ферромагнитные свойства железосодержащих оксидных покрытий на титане. Покрытия на образцах технического титана марки ВТ1-0 формировали при анодной поляризации при эффективной плотности тока от 2 до 20 А/дм² в течение 1.5–60 мин в электролите, содержащем (моль/л): 0.066 Na₃PO₄ + 0.034 Na₂B₄O₇ + 0.006 Na₂WO₄ + 0.04 Fe₂(C₂O₄)₃, далее PBWFe-электролит. Изучали влияние плотности тока i при постоянном времени формирования и времени формирования t при постоянной плотности тока. Чтобы сопоставить экспериментальные результаты для покрытий, сформированных при различных условиях, данные по составу и магнитным свойствам обрабатывали как функции количества электричества, пропущенного при их образовании через электрохимическую ячейку и нормированного на площадь образца $Q = i \cdot t$, где i – плотность тока формирования в А/см², t – время формирования в секундах.

Увеличение Q приводит к росту концентраций железа, углерода, фосфора,

вольфрама (компонентов из электролита) и уменьшению содержания кислорода и титана в анализируемом поверхностном слое (2–5 мкм, микрозонд) (рис. 1). Изменения происходят до величины пропущенного количества электричества $Q \leq 60$ Кл/см² (рис. 1, в, г). Заметный рост толщины покрытий в использованном электролите происходит до величины $Q \leq 180$ Кл/см² (рис. 1, а).

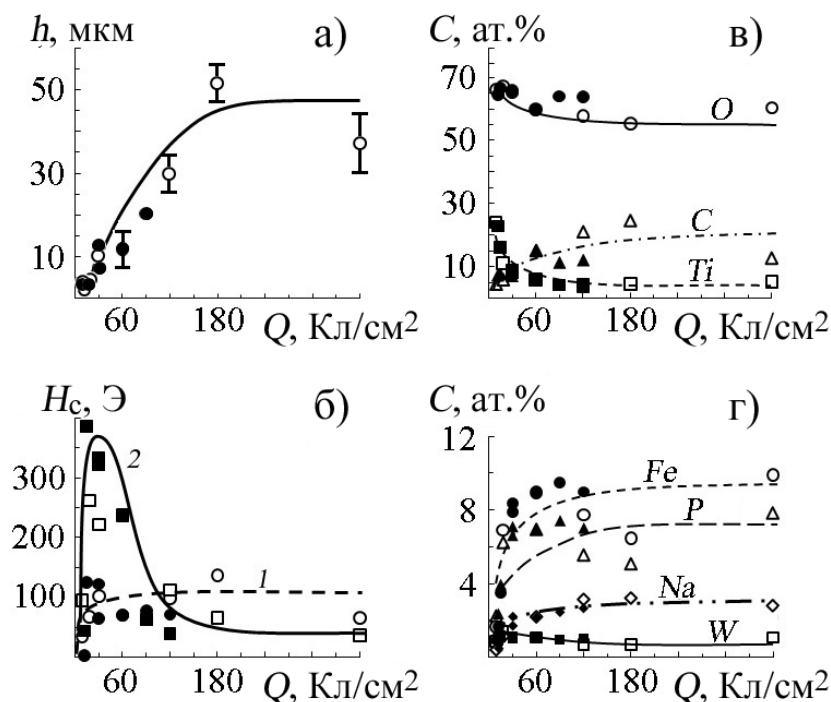


Рис. 1. Влияние количества пропущенного электричества Q на толщину h (а), коэрцитивную силу H_c (б) и элементный состав покрытий (в, г). Светлые точки – покрытия сформированы при $i = 10$ А/дм² и временах формирования t от 1.5 до 60 мин, закрашенные – $t = 10$ мин, i меняли от 2 до 20 А/дм²

Все изученные оксидные композиции на титане обладают ферромагнитными свойствами (рис. 2). С увеличением Q коэрцитивная сила, определенная при 300 К, возрастает, достигая 124 Э при $Q \sim 60$ Кл/см², что соответствует толщине покрытий ~ 11 мкм, и далее, в пределах разброса результатов измерений, остается примерно постоянной (рис. 1, б).

Ранее было показано, что железо концентрируется в порах покрытий [3], а поведение магнитных характеристик покрытий хорошо описывается в рамках модели, предполагающей наличие в порах магнитных железосодержащих наноразмерных частиц, объединенных в кластеры [5]. Исследование пор с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения подтвердило наличие в них Fe-содержащих кристаллитов с характерными размерами ~ 50 нм, объединенных в кластеры (рис. 3).

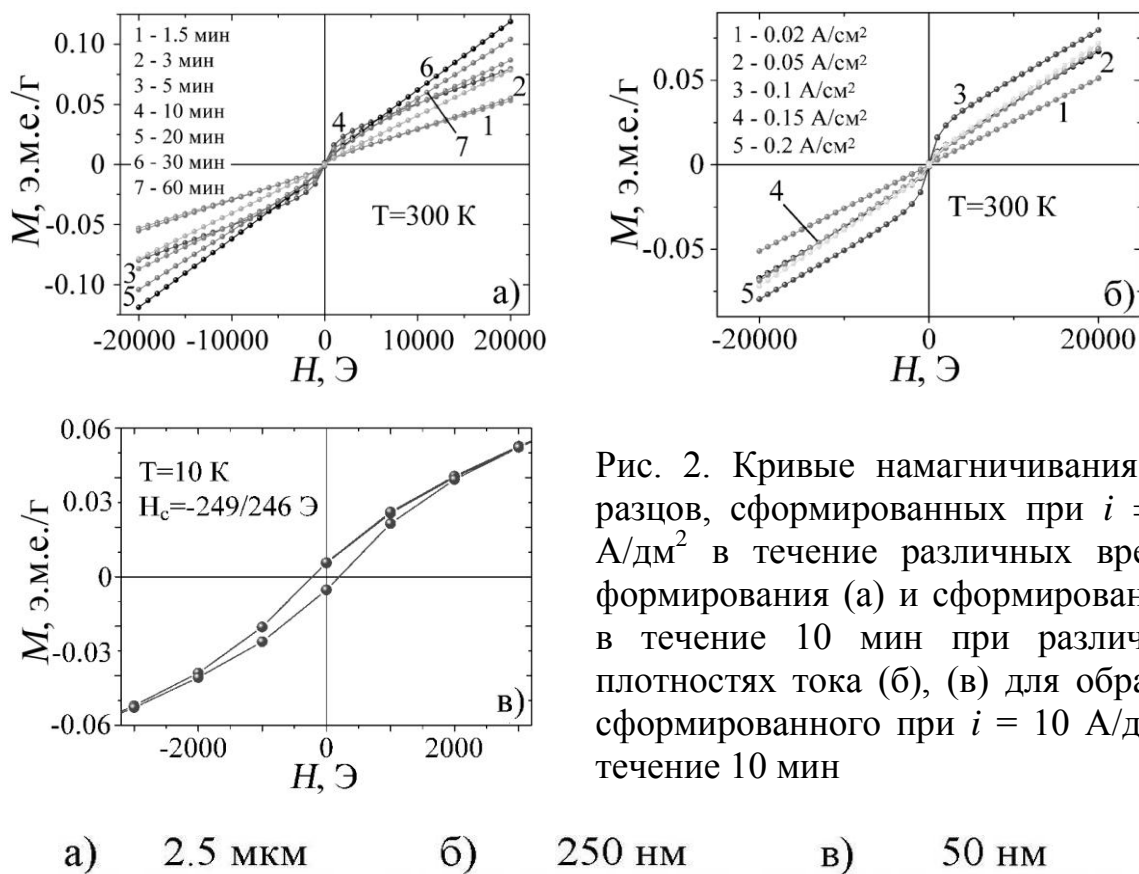


Рис. 2. Кривые намагничивания образцов, сформированных при $i = 10 \text{ A/дм}^2$ в течение различных времен формирования (а) и сформированных в течение 10 мин при различных плотностях тока (б), (в) для образца, сформированного при $i = 10 \text{ A/дм}^2$ в течение 10 мин

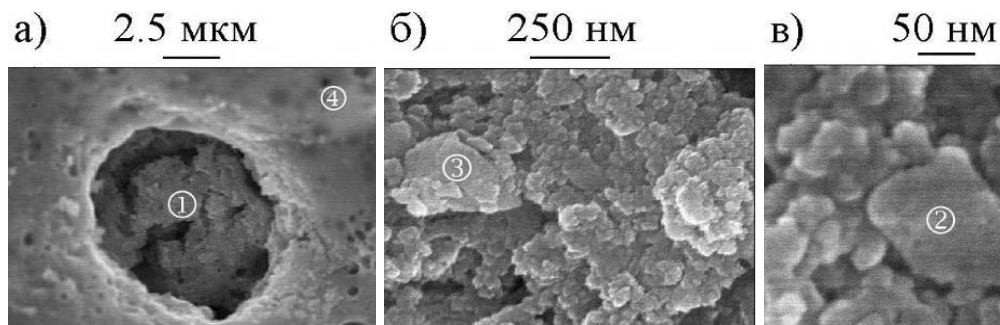


Рис. 3. ЭСМ-изображение кристаллитов в порах при разных увеличениях. Покрытия сформированы при $Q = 180 \text{ Кл/см}^2$

Кристаллиты содержат 74–77 ат. % железа, 8–13 титана, 7–8 вольфрама и только 5–7 кислорода (точки 1–3 на рис. 3 и в табл. 1), в то время как окружающая поры матрица оксидного покрытия только около 7 ат. % железа и до 55 кислорода (точка 4, рис. 3). Таким образом, подтверждены концентрирование железа в порах и результаты расчетного моделирования о связи магнитных свойств покрытий с наличием в порах наноразмерных магнитоактивных частиц.

На основании анализа элементного состава и особенностей обработки можно предположить, что частицы, содержащие смесь ферромагнитного железа с парамагнитными титаном и вольфрамом, окружены оксидно-гидроксидной оболочкой.

Таблица 1. Элементный состав конгломератов кристаллитов (1), кристаллитов (2, 3) в поре и поверхности покрытия вблизи поры (4)

Участок	Элементный состав, ат. %						
	O	C	Na	P	Ti	Fe	W
1	5.4	-	-	-	10.1	76.9	7.6
2	7.0	-	-	-	12.6	73.9	6.5
3	6.6	-	-	0.9	8.2	76.8	7.5
4	55.3	24.7	3.2	5.1	4.5	6.5	0.7

Примечание. Покрытия сформированы при $Q = 180$ Кл/см².

При температуре 10 К зависимость коэрцитивной силы от Q ($H_c = f(Q)$) имеет выраженный максимум в области $Q \approx 15\text{--}60$ Кл/см², что соответствует толщине покрытий 3–11 мкм (см. рис. 1). Наблюдаемый эффект может быть объяснен изменением размеров магнитоактивных кристаллитов. По-видимому, с увеличением Q происходит увеличение не только размеров пор, но и размеров находящихся в них кристаллитов (рис. 4). С ростом размеров пор и, соответственно, кристаллитов происходит переход от их суперпарамагнитного состояния к однодоменному (максимум на кривой) и, далее, к многодоменному (близкие величины намагничивания при 10 и 300 К).

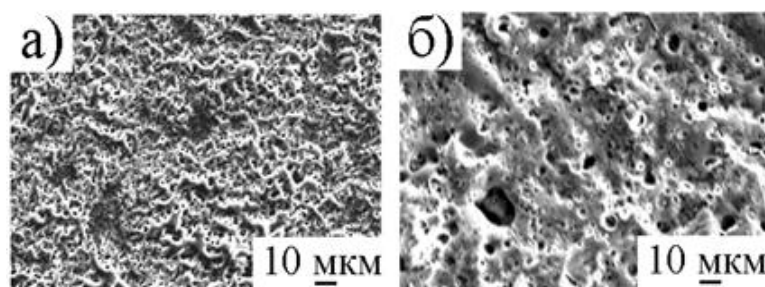


Рис. 4. Влияние пропущенного количества электричества Q на организацию поверхности покрытий. Величина Q , Кл/см²: а) 18; б) 30

На основании полученных результатов магнитных исследований, а также из литературных данных, выполненных теоретических расчетов для данных систем можно сделать вывод, что изученные покрытия, скорее всего, содержат как суперпарамагнитную, так и ферромагнитную фазы. Последняя может содержать как однодоменные, так и достаточно большие многодоменные частицы.

Влияние термических воздействий на состав, строение и магнитные свойства железосодержащих покрытий на титане. При возможном практическом

применении таких покрытий важно знать область их температурной устойчивости. Покрытия на титановых основах формировали при анодной поляризации при средней плотности тока 10 А/дм^2 в течение 10 мин в PBWFe-электролите. Образцы с покрытиями отжигали на воздухе в течение 1 ч в муфельной печи при температурах 300, 500, 700 и 800 °С.

На рис. 5 показано влияние температуры отжига на морфологию поверхности покрытий.

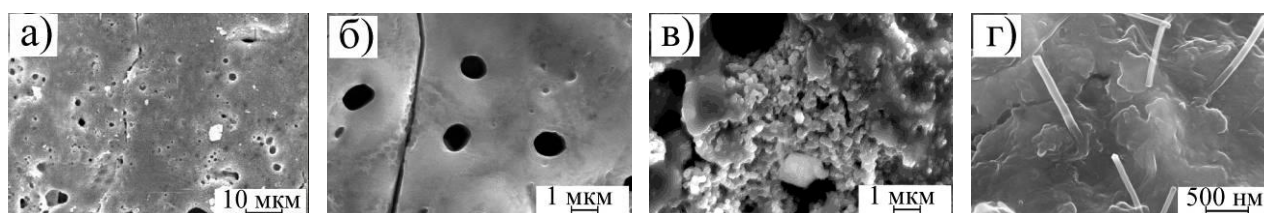


Рис. 5. ЭСМ-изображения поверхности покрытий исходных (а), отожженных при 500 °С (б) и при 800 °С (в, г)

Таблица 2. Влияние температуры отжига на толщину h , элементный и фазовый составы покрытий и величину коэрцитивной силы H_c при 300 и 2 К

Характеристика покрытия		Температура отжига, °С				
		20	300	500	700	800
h , мкм		12±1	12±1	13±1	18±2	23±3
Фазовый состав		TiO ₂ (a+p)	TiO ₂ (a+p)	TiO ₂ (a+p)	TiO ₂ (a+p) FePO ₄ Fe ₃ PO ₇ Fe ₂ O ₃	TiO ₂ (a+p) FePO ₄ Fe ₃ PO ₇ NaTi ₂ (PO ₄) ₃ Fe ₂ O ₃
H_c	300 К	70	70	50	13	13
	2 К	-266/256	-420/400	-367/352	-53/47	-80/75
Элементный состав, ат. %	С	15.2	10.2	14.3	19.0	12.2
	О	59.7	62.9	59.3	57.8	61.7
	Р	7.0	7.3	6.9	6.0	7.6
	Ti	5.8	6.9	6.0	5.3	4.6
	Fe	9.0	9.7	10.8	11.0	13.0
	W	1.1	1.2	1.2	0.9	0.9
	Na	2.2	1.8	1.5	-	-

На исходных покрытиях видны пронизанные пораами поднятия и впадины (рис. 5, а). До температуры отжига 500 °С морфология поверхности и состав покрытий не меняются (рис. 5, б, табл. 2). При $T_{\text{отж}} = 800 \text{ °С}$ на поверхности об-

разуются вискеры, микрокристаллиты (рис. 5, в, г). Определенный состав вискеров, ат. %: 45.7 C; 27.9 O; 1.6 Na; 4.5 P; 4.8 Ti; 15.5 Fe.

Все изученные образцы, как исходные, так и отожженные на воздухе, проявляют ферромагнитные свойства (табл. 2). Полученные железосодержащие ПЭО-покрытия на титане стабильны по элементному и фазовому составу, имеют близкие значения коэрцитивной силы вплоть до температуры отжига 500 °С. Отжиг на воздухе при температурах 700 и 800 °С приводит к тому, что коэрцитивная сила образцов в несколько раз уменьшается. По-видимому, к снижению ферромагнитных свойств образцов приводят процессы диффузии отдельных элементов, образование фосфатов железа (табл. 2), изменение строения покрытий на макро-, микро- и наноуровнях (рис. 5).

Влияние концентрации оксалата железа в PBWFe-электролите на элементный состав, толщину, морфологию и магнитные свойства покрытий, формируемых на сплаве алюминия. До настоящего момента все эксперименты были выполнены с постоянной концентрацией железа(III) в электролите PBWFe. Представляло интерес выяснить, как повлияет изменение концентрации Fe(III) в электролите на состав покрытий, состав кристаллитов и магнитные свойства покрытий. Использовали следующие концентрации Fe(III), моль/л: 0.079, 0.049, 0.03, 0.015. Поверхностные слои формировали на образцах из сплава алюминия АМг5М при анодной поляризации, эффективная плотность тока 10 А/дм², продолжительность обработки 10 мин.

На рис. 6, а представлены зависимости напряжения на электродах от времени ведения процесса ПЭО при разных концентрациях Fe(III) в PBWFe-электролите. При введении в электролит 0.015 моль/л Fe(III) зависимость $U = f(t)$, кривая 1, близка к наблюдаемой в электролите PBW для сплавов алюминия. При переходе к концентрациям 0.03–0.079 моль/л падение напряжения на электродах при данном времени уменьшается. Эти факты свидетельствуют об увеличении вклада тока растворения оксида в процесс образования покрытий. Последнее подтверждает и факт заметного уменьшения толщины формируемых покрытий с ростом концентрации Fe(III) более 0.03 моль/л (рис. 6, б).

При концентрации Fe(III) более 0.079 моль/л процессы растворения начинают преобладать, и процесс образования ПЭО-покрытий при использованной плотности тока на сплаве алюминия не идет.

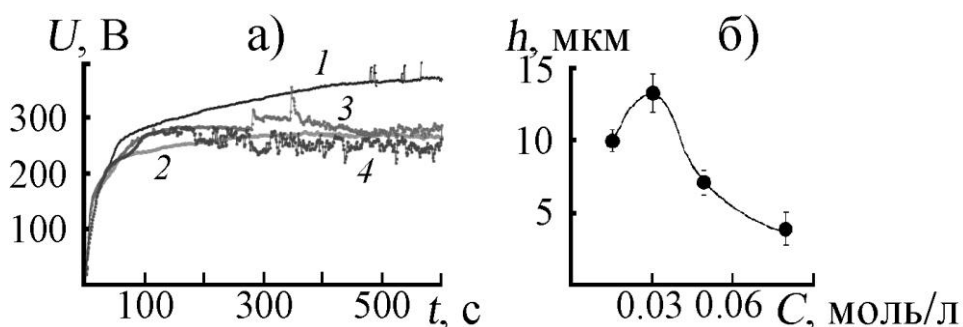


Рис. 6. Временные зависимости изменения напряжения на электродах (а) при содержании в РВWFe-электролите железа(III), моль/л: 1 – 0.015; 2 – 0.03; 3 – 0.049; 4 – 0.079. Влияние концентрации Fe(III) в РВWFe-электролите на толщину сформированных покрытий (б)

Соответственно, меняется морфология поверхности покрытий (рис. 7).

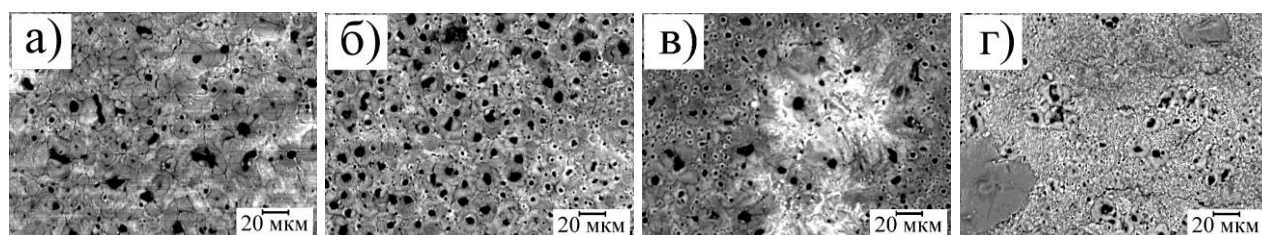


Рис. 7. ЭСМ-изображения поверхности Fe-содержащих ПЭО-покрытий, полученные в режиме фазового контраста. Покрытия сформированы в электролитах, содержащих различные концентрации Fe(III), моль/л: 0.015 (а), 0.03 (б), 0.049 (в) и 0.079 (г)

При концентрациях Fe(III) в электролите 0.015 и 0.03 моль/л рельеф поверхности близок к рельефу покрытий, формируемых на алюминии и его сплавах в электролите РВW. На поверхности чередуются поры, впадины и поднятия около пор (валики). При переходе от концентрации 0.015 к 0.079 моль/л геометрические размеры устьев пор закономерно уменьшаются, так как уменьшается интенсивность электрических разрядов, падает мощность, выделяемая в каналах пробоев.

Магнитные свойства исследуемых покрытий меняются немонотонно. На рис. 8 показаны кривые намагниченности образца, сформированного в электролите с концентрацией Fe(III) 0.03 моль/л, при 300 и 10 К. В этом случае толщину

на покрытия $h = 13$ мкм, оно содержит максимальное среди исследуемых покрытий количество железа (4.2 ат. % по данным микронзондового анализа). Образец проявляет ферромагнитные свойства.

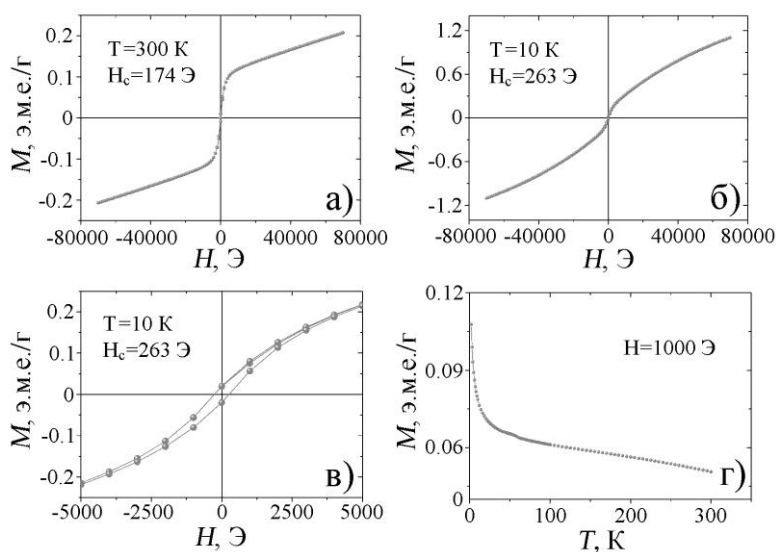


Рис. 8. Кривые намагниченности при 300 К (а) и 10 К (б, в) и температурная зависимость магнитного момента (г) образца, сформированного в электролите с концентрацией Fe(III) 0.03 моль/л

При концентрациях Fe(III) в PBWFe-электролите, равных 0.049 и 0.015 моль/л, получены покрытия толщиной 7.3–9.5 мкм и средним содержанием железа 3.4 и 1.2 ат. % соответственно. Образцы с данными покрытиями характеризуются сложным поведением кривых намагниченности (рис. 9).

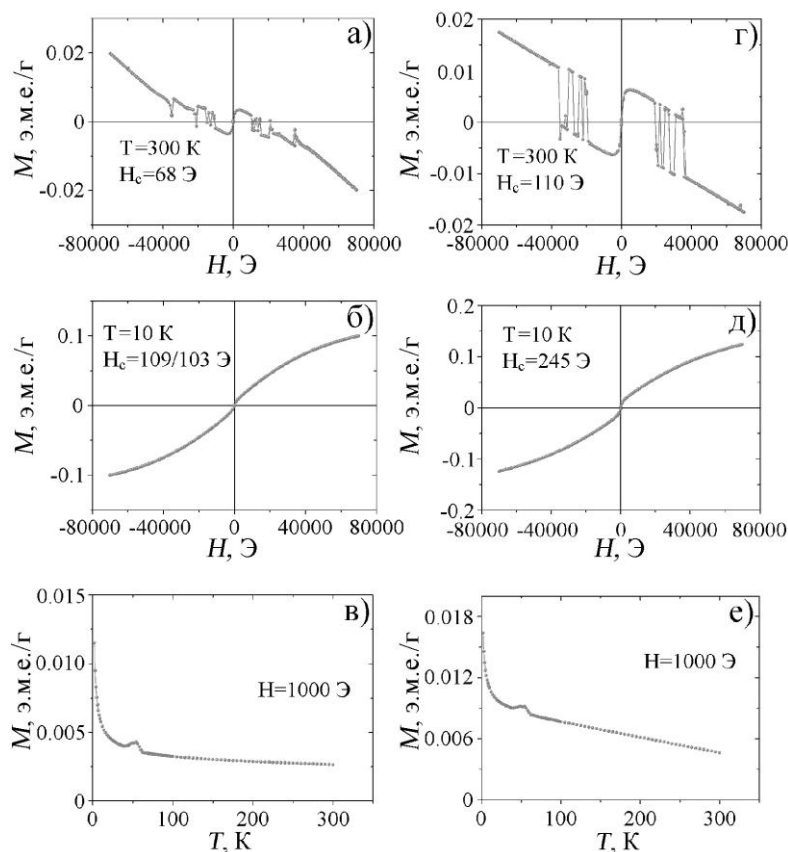


Рис. 9. Кривые намагниченности образцов, сформированных в электролите с концентрацией Fe(III) 0.015 (а–в) и 0.049 моль/л (г–е) при 300 К (а, г) и 10 К (б, д). На (в, е) показаны температурные зависимости магнитных моментов образцов при внешнем поле 1000 Э

При внешних полях меньше 20 кЭ это ферромагнетики или ферри-магнетики, при повышении величины внешнего поля приближаются к антиферромагнитному состоянию, а затем переходят в состояние с намагниченностью, обратной внешнему полю. Переходы между состояниями воспроизводятся от опыта к опыту для отдельно взятого образца. Кроме того, отметим, что при 10 К магнитной нестабильности не наблюдается. То есть проявление магнитной нестабильности зависит от температуры.

На рис. 10 приведена кривая намагниченности для образца, сформированного в электролите, содержащем 0.079 моль/л Fe(III). Толщина покрытия $h = 4$ мкм, среднее содержание железа в покрытии по данным микрозондового анализа 0.4 ат. %. Образец намагничивается противоположно направлению внешнего магнитного поля. От диамагнетика его отличает наличие петли гистерезиса. Поскольку при этом фиксируется достаточно значимая величина коэрцитивной силы $H_c = 140$ Э при 300 К и $H_c = 220$ Э при 10 К, то, по-видимому, образец является ферримагнетиком с преобладанием намагниченности, противоположной внешнему полю. Отметим, что образец с «обратной намагниченностью» сохраняет свои свойства и при температуре 10 К.

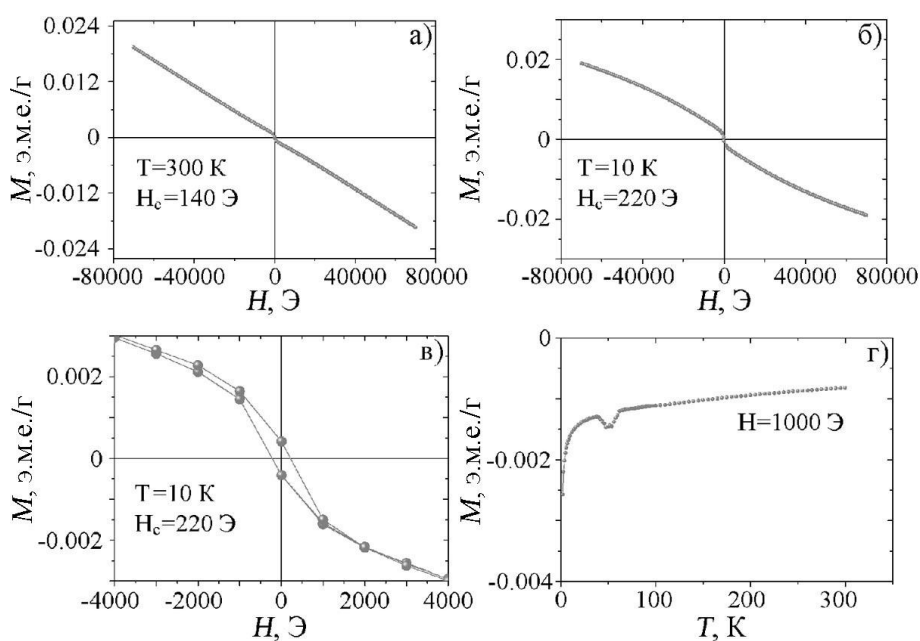


Рис. 10. Образец с «обратным» направлением намагниченности при 300 К (а) и 10 К (б, в). На (г) показана температурная зависимость магнитного момента образца. Концентрация железа в электролите 0.079 моль/л

В порах всех изучаемых покрытий присутствуют кристаллиты, в которых концентрируются железо, вольфрам и алюминий (рис. 11).

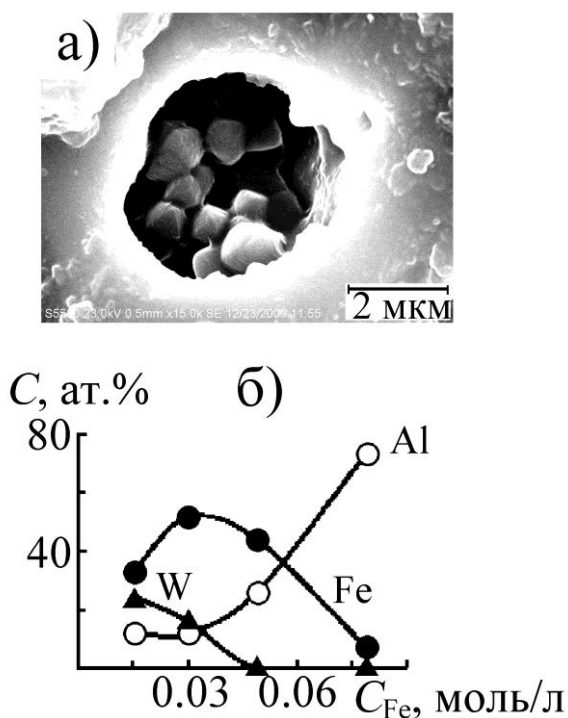


Рис. 11. ЭСМ-изображение кристаллитов в поре покрытия, сформированного в электролите с концентрацией Fe^{3+} 0.049 моль/л (а). Влияние концентрации железа(III) в электролите на элементный состав кристаллитов в поре (б)

Наблюдается корреляция между величиной атомного отношения в кристаллитах $\text{Fe}/\Sigma(\text{W}, \text{Al})$ и магнитными свойствами исследуемых систем. В покрытиях с ферромагнитным поведением отношение $\text{Fe}/\Sigma(\text{W}, \text{Al}) = 1.9$. Для покрытий с магнитной нестабильностью при сильных внешних полях это отношение составляет 0.9 (0.015 моль/л $\text{Fe}(\text{III})$) и 1.7 (0.049 моль/л $\text{Fe}(\text{III})$). Когда отношение атомного содержания железа к сумме парамагнитных металлов мало (0.1 в наших экспериментах), образцы намагничиваются против поля (0.079 моль/л $\text{Fe}(\text{III})$). Можно

предположить, что такое изменение магнитных свойств связано с особенностями обменных взаимодействий между решетками ферромагнитных и парамагнитных металлов в условиях преобладания того или иного металла в нано- и микрокристаллитах, находящихся в порах покрытий.

Fe-, Co-содержащие оксидные покрытия на сплаве алюминия. Для выяснения влияния на магнитные характеристики введения в Fe-содержащие покрытия других «магнитных» элементов были изучены покрытия на алюминии, одновременно содержащие железо и кобальт. Для их получения готовили PBWFeCo-электролит, в котором концентрации $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Co}(\text{II})$ составляли по 0.04 моль/л. Покрытия формировали при анодной поляризации образцов из сплава АМг5 в гальваностатическом режиме с эффективной плотностью тока 10 А/дм² в течение 5, 10 и 20 мин. Элементный состав сформированных покрытий приведен в табл. 3.

Таблица 3. Влияние времени формирования (t) на элементный состав и толщину оксидных покрытий (h)

t	Элементный состав, ат. %								h , мкм
	O	Al	Fe	Co	C	P	Ti	W	
5	58.9	23.6	1.9	1.9	12.1	0.5	-	0.2	11.5±2
10	60.2	25.3	1.9	2.2	9.0	0.5	-	0.2	12.7±2
20	56.4	24.8	1.8	1.5	13.4	0.6	-	0.2	16.7±11

Как видно из данных, представленных на рис. 12, все оксидные покрытия, сформированные на алюминиевом сплаве в электролите PBWFeCo, магнитоактивны. При низких температурах (2 К) образцы ведут себя как ферромагнетики. При комнатной температуре и при низких величинах внешних полей (1–2 кЭ) вид кривой намагничивания соответствует ферро- или ферримагнетикам. При повышении напряженности внешнего магнитного поля намагниченность уменьшается, то есть образцы являются ферримагнетиками, которые при полях более 20 кЭ приближаются к антиферромагнитному состоянию.

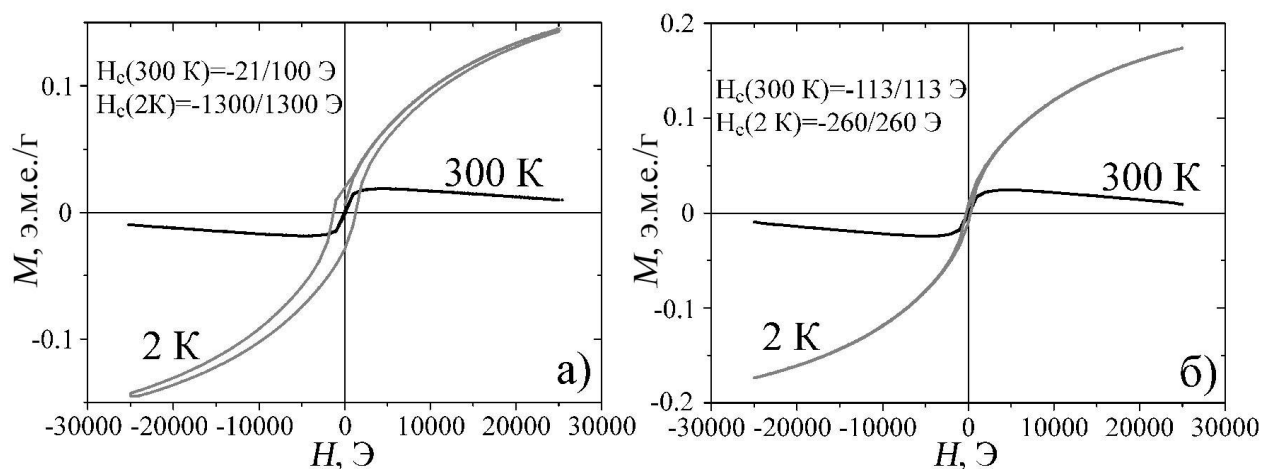


Рис. 12. Кривые намагничивания образцов с покрытиями, сформированными в течение 5 (а) и 10 мин (б) в PBWFeCo-электролите

Покрyтия, сформированные в течение 5 мин, при 2 К характеризуются аномально высокой коэрцитивной силой $H_c = 1300$ Э (табл. 4). Этот факт, по-видимому, определяется тем, что ответственные за магнитные свойства кристаллиты в порах имеют небольшие размеры и являются однодоменными. Отметим, что средний элементный состав кристаллитов в порах покрытий, сформированных в электролите PBWFeCo за 5–20 мин, по данным точечного микрозондового анализа примерно одинаков, и связать с ним особенности поведения

H_c затруднительно (табл. 4).

Таблица 4. Влияние времени формирования (t) на состав кристаллитов в порах покрытий, толщину оксидных покрытий (h) и величину коэрцитивной силы H_c .

t	Элементный состав, ат. %				h , мкм	H_c	
	O	Al	Fe	Co		300 К	2 К
5	13.6	22.1	25.6	38.7	11.5±2	-21/100	-1300/1300
10	12.0	13.1	29.3	45.6	12.7±2	-113/113	-260/260
20	19.3	26.6	29.3	24.8	16.7±1	-110/113	-252/251

Бифункциональные Fe-содержащие покрытия на алюминии. В плане разработок подходов к формированию многофункциональных керамометаллических систем представляют интерес композиции Fe-, Cu-содержащий ПЭО-слой/Al. Такие системы наряду с ферромагнитными свойствами могут обладать и каталитическими свойствами.

Для формирования ПЭО-слоев на сплаве алюминия АМг5 был приготовлен базовый водный PBW-электролит, в который дополнительно вводили 0.04 моль/л $Fe_2(C_2O_4)_3$ и 0.025 моль/л $Cu(CH_3COO)_2$ (далее PBWFeCu-электролит). ПЭО-слои формировали на анодно-поляризованных образцах в течение 10 мин при эффективной плотности тока 10 А/дм².

Покрытия, сформированные в PBWFeCu-электролите, имеют развитую поверхность и крупные фрагменты рельефа, пронизанные мелкими порами. Содержание железа в покрытиях по данным микрозондового анализа и рентгено-электронной спектроскопии составляет около 20 ат. %, а меди 1.3–2.3 ат. %. На поверхности покрытий в заметном количестве находится углерод (12.3 ат. %), источником которого могут быть ацетат- и оксалат-ионы электролита. По мере удаления от поверхности покрытий концентрация углерода резко падает (до 2 ат. %).

Согласно рентгеноэлектронным спектрам (рис. 13) в основе химического состава поверхности покрытий – фосфаты и оксиды железа(II, III) и меди(I, II). Не исключено наличие ферритов меди, но, судя по концентрации меди в покрытиях, их содержание невелико.

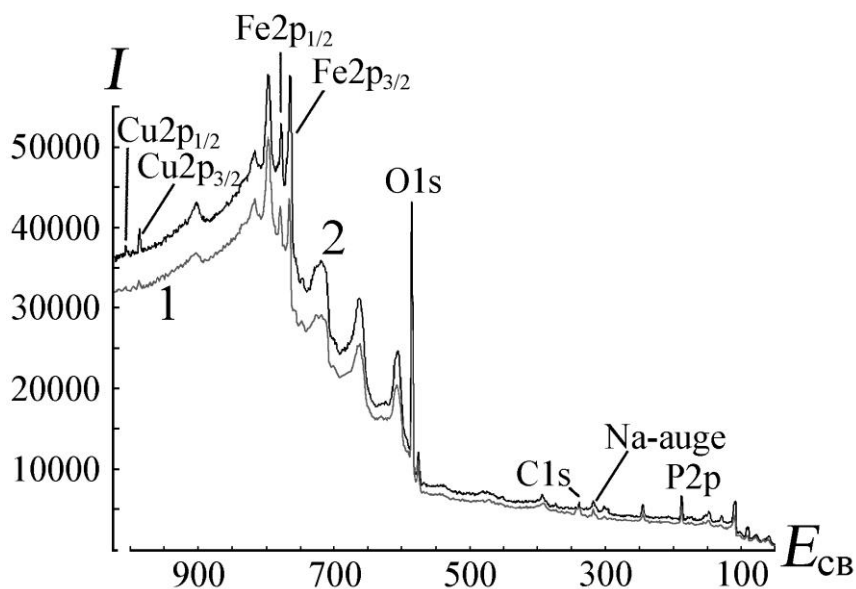


Рис. 13. Рентгеноэлектронные спектры для покрытий, сформированных в PBWFeCu-электролите, до (1) и после (2) травления образцов аргоном.
 $E_{св}$ – энергия связи, эВ

При магнитных измерениях установлено, что сформированные покрытия проявляют ферромагнитные свойства (рис. 14, а). Высокое суммарное содержание переходных металлов в составе Fe-, Cu-содержащих покрытий, а также их развитая поверхность приводят к заметной каталитической активности полученных систем оксидное покрытие/сплав алюминия (рис. 14, б).

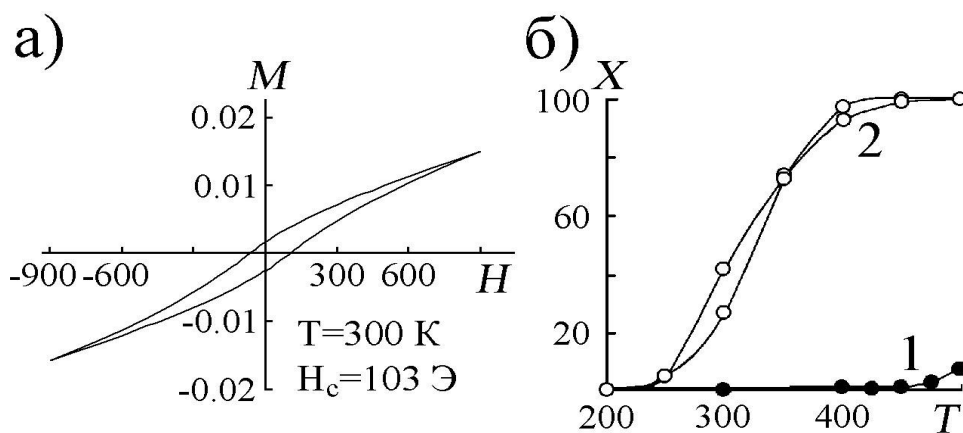


Рис. 14. Зависимость магнитного момента M (э.м.е./г) от напряженности магнитного поля H (Э) для образца, сформированного в электролите PBWFeCu (а). Зависимости конверсии СО X (%) от температуры T (°C) для образцов с ПЭО-покрытиями, сформированными в электролитах PBW (1) и PBWFeCu (2) (б)

Таким образом, подтверждено, что метод плазменно-электролитического оксидирования позволяет формировать полифункциональные покрытия. Сформированные методом ПЭО Fe-, Cu-содержащие оксидные покрытия на алюминии проявляют как ферромагнитные, так и каталитические свойства.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены физико-химические закономерности плазменно-электролитического формирования покрытий на алюминии и титане в электролитах суспензиях, образованных при добавлении в базовый фосфатно-боратно-вольфраматный электролит оксалатов железа, ацетатов кобальта и меди, влияния добавленных солей на толщину, состав, морфологию и магнитные характеристики полученных оксидных систем

2. В порах покрытий установлено наличие кристаллитов размерами ~50 нм. Совокупность экспериментальных данных и выполненного ранее теоретического моделирования позволяет считать, что кристаллиты – это частицы, содержащие восстановленные металлы электролита и подложки (железо, кобальт, вольфрам, алюминий или титан), окруженные оболочкой из их оксидов и/или гидроксидов, и что наличие и размеры кристаллитов в порах определяют магнитные свойства покрытий.

3. Изучено влияние плотности тока и времени формирования в фосфатно-боратно-вольфраматном +0.04 моль/л $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ электролите на фазовый, элементный составы, морфологию, толщину и магнитные свойства покрытий на титане. Установлена зависимость величины коэрцитивной силы Fe-содержащих покрытий от их толщины. Наибольшей коэрцитивной силой обладают титановые образцы с покрытиями толщиной 3–11 мкм с диаметром пор $d < 1$ мкм. Отсюда следует практически важный вывод о том, что для получения магнитоактивных покрытий с максимальной величиной коэрцитивной силы достаточно вести процесс в течение 3–5 мин при плотности тока 2–20 А/дм².

4. Показано, что вплоть до температуры отжига 500 °С железосодержащие ПЭО-покрытия на титане стабильны по элементному и фазовому составу, имеют близкие значения коэрцитивной силы. После отжига при 700 и 800 °С величина H_c уменьшается. Изменение магнитных характеристик коррелирует с кристаллизацией ряда фосфатов железа и титана, перераспределением элементов в покрытиях и порах, образованием микрокристаллов и вискероов на поверхности.

5. Впервые установлено, что варьируя концентрацию $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ в пределах

0.04–0.0075 моль/л в фосфатно-боратно-вольфраматном электролите можно формировать на алюминии покрытия с различным содержанием железа, алюминия и вольфрама в кристаллитах пор и, соответственно, с различными магнитными характеристиками. Установлена корреляция между величиной атомного отношения $Fe/\Sigma(W, Al)$ в кристаллитах пор и магнитными свойствами исследуемых систем.

6. Методом ПЭО на сплаве алюминия сформированы Fe-, Co-содержащие оксидные покрытия. При температуре 2 К они проявляют ферромагнитные свойства. Покрытия, сформированные в течение 5 мин, характеризуются аномально высокой коэрцитивной силой $H_c = 1300$ Э при 2 К. При комнатной температуре (300 К) – это ферримагнетики, стремящиеся при внешних полях ~ 30 кЭ к антиферромагнитному состоянию.

7. Показано, что сформированные методом ПЭО Fe-, Cu-содержащие оксидные покрытия на алюминии проявляют как ферромагнитные свойства, так и каталитическую активность в окислении CO в CO₂.

Цитируемая литература:

1. Jin F.Y. et al. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201, N 1-2. P. 292.
2. Руднев В.С. и др. // Докл. АН. 2009. Т. 428, № 3. С. 349.
3. Руднев В.С. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46, № 5. С. 494.
4. Гнеденков С.В. и др. // Перспективные материалы. 2011. № 5. С. 55.
5. Харитонский П.В. и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74, № 10. С. 1465.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК.

1. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Адигамова М.В., Устинов А.Ю., Харитонский П.В., Фролов А.М., Ткаченко И.А., Морозова В.П. Магнитоактивные защитные оксидные покрытия на титане и алюминии // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – №12. – С. 33–37.

2. Rudnev V., Ustinov A., Lukiyanchuk I., Kharitonskii P., Frolov A., Morozova V., Tkachenko I., Adigamova M. Magnetic Properties of Plasma Electrolytic Iron-Containing Oxide Coatings on Aluminum and Simulation of

Demagnetizing Process // Solid State Phenomena. –2011. –V. 168–169. –P. 289–291.

3. Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В., Устинов А.Ю., Ткаченко И.А., Харитонский П.В., Фролов А.М., Морозова В.П. Термическое влияние на магнитные свойства железосодержащих покрытий, образованных на титане плазменно-электролитическим оксидированием // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 6. – С. 571–578.

4. Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В., Устинов А.Ю., Ткаченко И.А., Харитонский П.В., Фролов А.М., Морозова В.П. Влияние условий формирования на ферромагнитные свойства железосодержащих оксидных покрытий на титане // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 5. – С. 459–469.

5. Лукиянчук И.В., Руднев В.С., Устинов А.Ю., Морозова В.П., Адигамова М.В., Тырина Л.М., Черных И.В. Бифункциональные Fe-содержащие покрытия на алюминии, сформированные плазменно-электролитическим оксидированием // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 11. – С. 1176–1780.

6. Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиянчук И.В., Ткаченко И.А., Адигамова М.В., Устинов А.Ю., Харитонский П.В., Фролов А.М., Боев С.А. Магнитные свойства железосодержащих оксидных покрытий на сплаве алюминия, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49, № 3. – С. 294–304.

7. Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиянчук И.В., Адигамова М.В., Ткаченко И.А., Устинов А.Ю., Харитонский П.В., Фролов А.М. Оксидные слои с ферро- и ферромагнитными характеристиками, сформированные на алюминии плазменно-электролитическим оксидированием // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, №6. – С. 1065-1069.

Материалы конференций:

1. Rudnev V.S., Ustinov A.Yu., Luckiyanchuk I.V., Kharitonskii P.V.,

Frolov A.M., Morozova V.P., Tkachenko I.A., Adigamova M.V. Magnetic properties of plasma electrolytic iron-containing oxide coatings on aluminium // IV Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism»: Nanospintronics EASTMAG-2010, 28 June – 2 July, 2010, Ekaterinburg. – P. 215.

2. Адигамова М.В., Ткаченко И.А., Руднев В.С., Лукиянчук И.В. Железосодержащие покрытия на титане: влияние условий формирования на магнитные свойства // Материалы III Межд. симпозиума по сорбции и экстракции, 20–25 сентября 2010, Владивосток. ДВГТУ, 2010. – С. 19–22.

3. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Адигамова М.С., Устинов А.Ю., Харитонский П.В., Фролов А.М., Ткаченко И.А., Морозова В.П. Магнитоактивные защитные оксидные покрытия на титане и алюминии // Сборник материалов Международной конференции памяти Акимова Г.В. «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии. 18–20 мая 2011, Москва. – С. 92.

4. Руднев В.С., Адигамова М.В., Малышев И.В., Ваганов-Вилькинс А.А. Гетерогенные многофункциональные оксидные слои на алюминии и титане // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования», 18–22 апреля 2011, Москва. – С. 363.

5. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Васильева М.С., Адигамова М.В., Ваганов-Вилькинс А.А., Малышев И.В., Черных И.В. Строение и некоторые свойства многокомпонентных оксидных слоев на алюминии и титане // 5-й Международный симпозиум «Химия и химическое образование». 12–18 сентября 2011, Владивосток. – Владивосток: ДВФУ, 2011. – С. 250–251.

6. Адигамова М.В. Влияние условий формирования на магнитные свойства железосодержащих оксидных покрытий на титане // Материалы Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике, 11–13 мая 2011, Владивосток. – Владивосток: ДВФУ, 2011. – С. 26–27.

7. Адигамова М.В. Магнитные свойства оксидных слоев на титане, сформированных плазменно-электролитическим методом // Тезисы докладов VI

Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012». 3–6 апреля 2012, Санкт-Петербург. – С. 151-153.

8. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Адигамова М.В., Малышев И.В., Ваганов-Вилькинс А.А., Черных И.В. Нетрадиционные подходы формирования полиоксидных и гибридных функциональных покрытий на металлах // Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции «Научоемкие технологии-2012», 21–25 мая 2012, Москва. – Москва: МИХТ, 2012. – С. 357.

9. Харитонский П.В., Руднев В.С., Ткаченко И.А., Морозова В.П., Лукиянчук И.В., Адигамова М.В., Устинов А.Ю., Фролов А.М., Боев С.А. Влияние магнитостатического взаимодействия на намагничивание железосодержащих покрытий, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием // Новое в магнетизме и магнитных материалах: сборник трудов XXII Международной конференции, 17–21 сентября 2012, Астрахань. – Астрахань: Астраханский университет, 2012. – С. 363–365.

10. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Морозова В.П., Адигамова М.В., Ткаченко И.А., Устинов А.Ю., Харитонский П.В., Фролов А.М. Нанокристаллиты в порах и магнитные свойства Fe- и Co-содержащих оксидных покрытий, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием на Ti и Al // В сб. материалов IV Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». 1–5 октября 2012, Суздаль. ИМЕТ РАН, 2012. – С. 129–131.

11. Харитонский П. В., Фролов А. М., Руднев В. С., Ткаченко И. А., Морозова В. П., Лукиянчук И. В., Адигамова М.В., Устинов А. Ю., Боев С.А. Магнитные свойства железокобальтовых покрытий, сформированных на алюминии плазменно-электролитическим оксидированием // В сб. материалов IV Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». 1–5 октября 2012, Суздаль. – Суздаль: ИМЕТ РАН, 2012.– С. 142.