

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

УДК 537.622+620.197+621.793

ОКСИДНЫЕ СЛОИ С ФЕРРО- И ФЕРРИМАГНИТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ, СФОРМИРОВАННЫЕ НА АЛЮМИНИИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ

© 2013 г. В. С. Руднев^{*,**}, В. П. Морозова^{*}, И. В. Лукиянчук^{*}, М. В. Адигамова^{*},
И. А. Ткаченко^{*}, А. Ю. Устинов^{*,**}, П. В. Харитонский^{**}, А. М. Фролов^{**}

^{*}Российская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток

^{**}Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 26.04.2012 г.

На сплаве алюминия сформированы (Fe+Co)-содержащие оксидные покрытия. Установлено, что при температуре ~2 К покрытия проявляют ферромагнитные свойства; сформированные в течение 5 мин покрытия характеризуются аномально высокой коэрцитивной силой $H_c = 1300$ Э; при комнатной температуре (300 К) — это ферримагнетики, стремящиеся при внешних полях ~30 кЭ к антиферромагнитному состоянию. Сделан вывод, что магнетизм определяется наличием в порах покрытий кристаллитов размерами ~50–100 нм, состоящих преимущественно из восстановленных железа, кобальта и алюминия.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, алюминий-, железо- и кобальтсодержащие покрытия, ферро- и ферримагнетики, нано- и микроразмерные кристаллиты в порах.

DOI: 10.7868/S004445371306023X

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) — анодное или переменного тока анодно-катодное электрохимическое окисление поверхности металлов и сплавов в условиях действия в приэлектродной области искровых или дуговых электрических разрядов — развитие традиционных методов электрохимического анодирования [1–3]. Рост анодных слоев при ПЭО происходит как за счет окисления металла основы, так и за счет встраивания и физико-химических превращений компонентов электролита под действием электрических разрядов. Следовательно, варьируя состав и состояние электролита (ионный, коллоидный), можно целенаправленно влиять на состав и свойства формируемых покрытий и получать многокомпонентные функциональные оксидные слои [4]. Недавно продемонстрировано, что метод ПЭО позволяет одностадийно формировать на алюминии и титане (парамагнитные металлы) ферромагнитные, например, Fe-, Ni- или Co-содержащие оксидные слои [5–11]. Причем в случае Fe-содержащих покрытий магнитные характеристики образцов определяются наличием нано- или микроразмерных кристаллитов, образующихся при разрядных явлениях в порах оксидных покрытий [7–9]. При этом кристаллиты имеют сложное строение и, по-видимому, представляют собой частички металла или сплава, окруженные гидроксидной оболоч-

кой (капсулированные в гидроксидную оболочку). Исследования закономерностей формирования, строения и свойств магнитоактивных плазменно-электролитических оксидных слоев на титане и алюминии немногочисленны и многие вопросы остаются малоизученными. Цель настоящей работы — сформировать методом ПЭО (Fe + Co)-содержащие оксидные покрытия на сплаве алюминия и исследовать их магнитные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее для формирования на титане Fe-содержащих покрытий мы применяли водный электролит $0.066 \text{ Na}_3\text{PO}_4 + 0.034 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.006 \text{ Na}_2\text{WO}_4$ (PBW-электролит [12]), в который дополнительно вводили шавелевокислородное железо (III) (PBWFe-электролит [7]). Концентрация Fe(III) в электролите составляла 0.08 моль/л. Для получения покрытий, одновременно содержащих Fe и Co, в этой работе готовили PBWFeCo-электролит, в котором концентрации Fe(III) и Co(II) составляли по 0.04 моль/л. Применяли шавелевокислородное Fe(III) и уксуснокислый Co(II). Использовали коммерческие реактивы: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ марки “х.ч.”, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки “ч.д.а.”. Предварительно на основе дистиллиро-

ванной воды готовили электролиты PBWFe и PBWCo с удвоенной концентрацией солей железа и кобальта, которые сливали в равном отношении и перемешивали в течение 1 ч. Полученный электролит представлял собой суспензию темного цвета (pH 8–9), где в виде коллоида и взвеси находились нерастворимые соединения железа и кобальта, в том числе и гидроксиды.

Электрохимическая ячейка для анодирования состояла из стакана объемом 1 л из термостойкого стекла, катода в виде змеевика из полый трубки сплава никеля, который одновременно служил холодильником и через который пропускалась холодная водопроводная вода, магнитной мешалки для перемешивания электролита. В качестве источника тока использовали управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н (Россия), работающий в однополярном режиме. Покрытия формировали при анодной поляризации алюминиевых образцов из сплава АМг5 в гальваностатическом режиме с эффективной плотностью тока 10 А/дм² в течение 5, 10 и 20 мин. Температура электролита в ходе плазменно-электролитического процесса не превышала 35°C.

Толщину покрытий измеряли вихретоковым толщиномером “ВТ-201” (Россия). Рентгенофазовый анализ образцов с покрытиями выполняли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α -излучении. Для расшифровки полученных спектров использовали программу поиска “EVA” с банком данных “PDF-2”.

Данные об усредненном по объему элементном составе покрытий при сканировании площадок 300 × 200 мкм на глубину до 5 мкм получали на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA 8100 (Япония), дополнительно оснащенный энергодисперсионной (рентгеноспектральной) приставкой INCA (Англия). Прибор позволяет получать электронно-микроскопические снимки поверхности в режимах фазового и амплитудного контрастов (фазовое представление — плоское изображение с разной интенсивностью окраски участков различного химического состава) на основе регистрации отраженных под разными углами электронов различных энергий. Снимки поверхности и пор получали также с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония). Для получения информации об элементном составе отдельных морфологических образований использовали имеющуюся в комплекте к микроскопу приставку для энергодисперсионного (рентгеноспектрального) анализа Thermo Scientific (США). Прибор позволяет определять состав выбранных на поверхности площадок размерами до ~50 × 50 нм на глубину ~1 мкм. В обоих случаях перед анализом на покрытия напыляли золото для предотвращения заряжения поверхности.

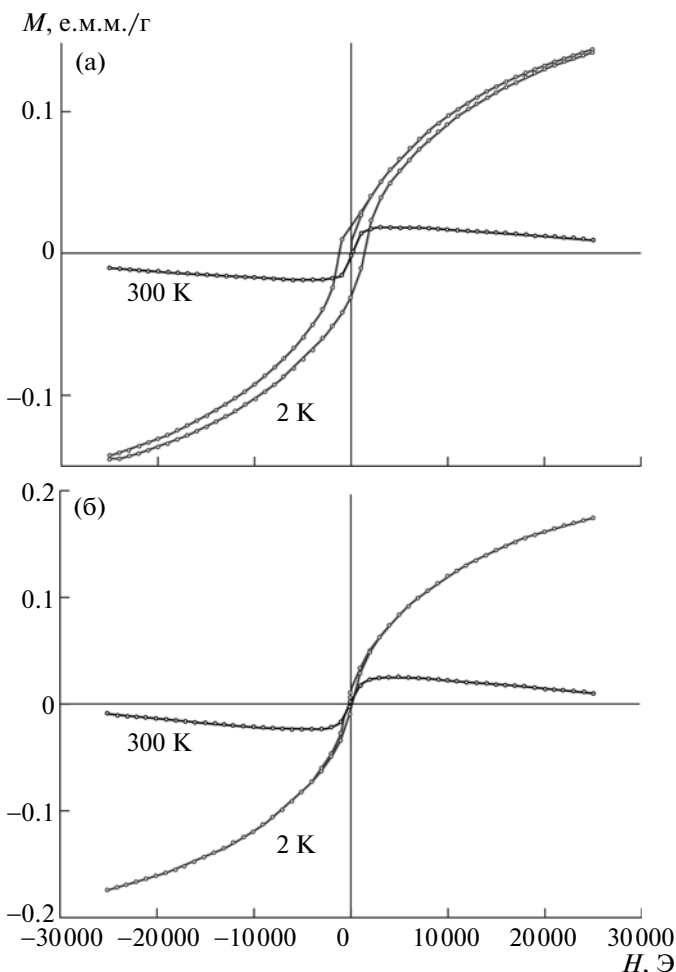


Рис. 1. Кривые намагничивания образцов, сформированных в электролите PBWFeCo (0.04 M). Образцы сформированы в течение 5 (а) и 10 мин (б).

Намагниченность образцов M в единицах магнитного момента измеряли на SQUID магнитометре (MPMS XL) фирмы Quantum Design при температурах от 300 до 2 К. При измерениях плоскость образца размещали параллельно направлению магнитного поля. Величины M нормировали на массу образца (покрытие + металл). Зависимости M (е.м.м./г) от H (Э) были сняты при температурах 300 и 2 К, в полях до 30 кЭ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из данных, представленных на рис. 1 и в табл. 1, все сформированные в электролите PBWFeCo на алюминиевом сплаве оксидные покрытия магнитоактивны. При низких температурах (2К) образцы, сформированные в электролите PBWFeCo, ведут себя как типичные ферромагнетики. Причем в этом случае не наблюдается выхода на намагниченность насыщения в полях до ~30 кЭ. При комнатной температуре и при

Таблица 1. Влияние условий формирования ($t_{\text{ф}}$ — длительность обработки) и природы вентильного металла на усредненный по объему элементный состав, толщину оксидных покрытий (h) и величину коэрцитивной силы (H_c)

Электролит	Сплав	$t_{\text{ф}}$, мин	Элементный состав, ат. %								h , мкм	H_c , Э	
			C	O	Al	P	Fe	Co	Ti	W		300 К	2 К
PBWFeCo	Al (AMг5)	5	12.1	58.9	23.6	0.5	1.9	1.9	—	0.2	11.5 ± 2	—21/100	—1300/1300
PBWFeCo		10	9.0	60.2	25.3	0.5	1.9	2.2	—	0.2	12.7 ± 2	—113/113	—260/260
PBWFeCo		20	13.4	56.4	24.8	0.6	1.8	1.5	—	0.2	16.7 ± 1	—110/113	—252/251
*PBWFeCo		20	24.8	52.7	12.0	2.6	2.0	2.7	—	0.2	30.0 ± 1	—151/160	—220/217
**PBWFe	Ti(BT1-0)	10	25.0	50.0	25.0	1.0	5.0	—	—	1.0	13.0	174	263 (10 К)
***PBWFe		10	15.2	59.8	—	7.0	9.0	—	5.9	1.1	11.9 ± 1	102	—233/211 (10 К)

* Содержит по 0.025 моль/л Fe(III) и Co(II), ** 0.03 моль/л Fe(III), *** 0.08 моль/л Fe(III) [9].

низких величинах внешних полей (1–2 кЭ) вид кривой намагничивания соответствует ферро- или ферримагнетикам. При повышении напряженности внешнего магнитного поля намагниченность уменьшается, т.е. образцы являются типичными ферримагнетиками, которые при полях более 20 кЭ приближаются к антиферромагнитному состоянию.

Отметим, что ранее для образцов с соединениями железа, сформированных на титане в электролите PBWFe [7, 9], или для образцов с соединениями железа или железа и никеля, сформированных на сплаве алюминия в электролитах PBWNiFeCu, PBWFeCu [6], и при комнатных температурах, и при температурах ≤ 10 К наблюдали ферромагнитное поведение. Следовательно, введение Co в покрытия с соединениями железа влияет на обменные взаимодействия в магнитоактивных частицах и, в конечном итоге, на механизм магнетизма.

Величина коэрцитивной силы $H_c = 1300$ Э при 2 К для покрытий толщиной ~ 11 –12 мкм, сформированных в течение 5 мин в электролите PBWFeCo (табл. 1), является аномально высокой и сопоставима с ранее измеренной величиной $H_c = 1024$ Э на образцах оксидное покрытие/Ti с трибоэлектрически нанесенными на поверхность ПЭО-покрытия наночастицами металлического Co размерами ~ 70 нм [11]. По-видимому, в обоих случаях, высокое значение H_c связано с однодоменным состоянием магнитных частиц в покрытиях при таких температурах. Между тем, величины H_c , измеренные при 2 К для покрытий толщиной от 13 до 30 мкм, сформированных методом ПЭО в электролите PBWFeCo в течение 10–20 мин, находятся в пределах 217–260 Э, т.е. существенно меньше.

Похожие факты имеют место и при 300 К. В этом случае для покрытий, сформированных в течение 10–20 мин, величина H_c примерно одинакова (113–160 Э). Между тем, для покрытия, сформированного в течение 5 мин, она заметно

асимметрична и имеет значения $-21/100$ Э, т.е. при смене направления внешнего магнитного поля коэрцитивная сила меняет не только знак, но и величину. Отметим, что средний элементный состав всех покрытий, сформированных в электролите PBWFeCo за 5–20 мин, по данным микрозондового анализа (табл. 1), примерно одинаков, и связать с ним особенности поведения H_c затруднительно. Аналогично, согласно рентгенофазовому анализу, все образцы содержат кристаллические фазы γ -Al₂O₃ и Al. Вместе с тем, при съемке с накоплением сигнала (до 10 с) число фиксируемых кристаллических фаз возрастает. Например, для покрытий, сформированных за 10 мин, кроме γ -Al₂O₃ и Al фиксируются пики FeO и вольфрама.

Ранее показано, что в случае PBWFe-электролита железо, совместно с титаном и вольфрамом концентрируется в порах покрытий [7, 9]. В порах металлы находятся в кристаллитах с характерными размерами ~ 50 нм, которые объединяются в конгломераты и определяют магнитные свойства покрытий. Согласно данным [7, 9], состав кристаллитов многофазный, по-видимому, они содержат как восстановленные металлы, так и оксиды, а возможно, и гидроксиды металлов. Имеющийся максимум в величине H_c при 2 К для покрытия, сформированного за 5 мин (табл. 1), с этих позиций может быть объяснен тем, что в этом случае ответственные за магнитные свойства кристаллиты в порах имеют небольшие размеры, ограниченные размером пор. Судя по величине $H_c = 1300$ Э, в этом случае кристаллиты являются однодоменными. С ростом времени обработки электрические искровые, а затем и более мощные дуговые электрические разряды формируют все более дефектное с физической точки зрения покрытие, с порами больших размеров, что наглядно видно на снимках поверхности покрытий (рис. 2). Соответственно увеличиваются размеры кристаллитов в порах. Они становятся многодоменными с примерно одинаковой величиной H_c . Отметим, что сопоставление амплитудного и фа-

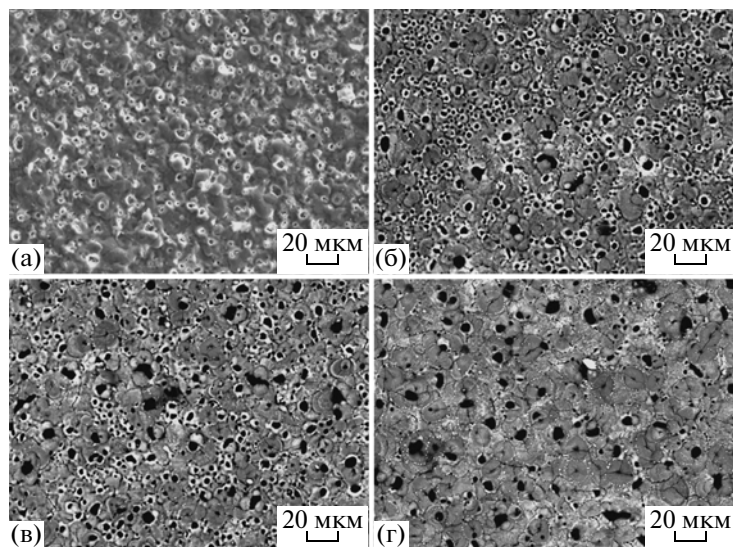


Рис. 2. Морфология поверхности покрытий амплитудное (а) и фазовые представления (б–г). Черные пятна – устья пор. Покрытия сформированы в электролите PBWFeCo в течение 5 (а и б), 10 (в) и 20 мин (г). Снимки получены на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA 8100 (Япония).

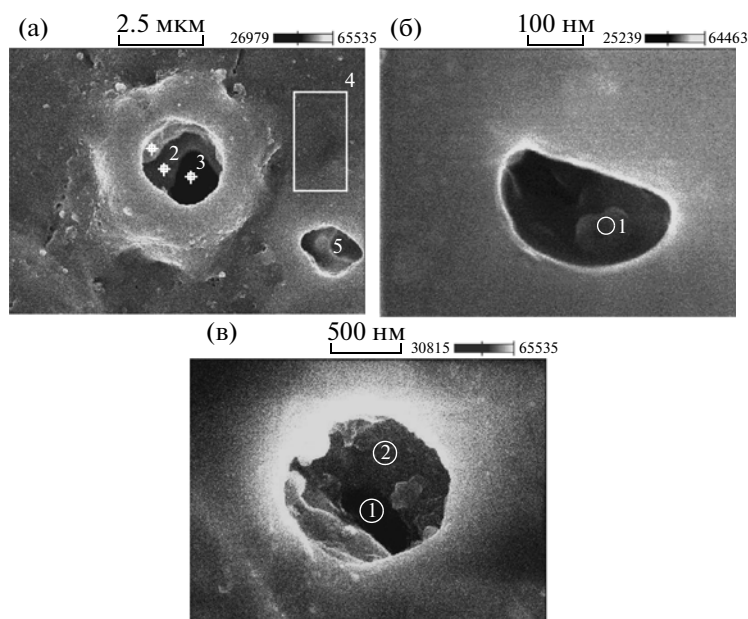


Рис. 3. Устья пор с кристаллитами. Покрытия сформированы в электролите PBWFeCo в течение 5 (а), 10 (б) и 20 мин (в). Снимки получены на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500.

зового представлений на рис. 2 сделано с целью контрастно показать изменение размеров пор при увеличении длительности формирования покрытий. При фазовом представлении поры выглядят на снимках черными.

На рис. 3 показано строение некоторых устьев пор, в том числе с кристаллитами внутри, для покрытий, сформированных при разных временах в электролите PBWFeCo. Размеры и особенности строения кристаллитов в порах небольших гео-

метрических размеров определяют заметную асимметрию в величине H_c , измеренной при 300 К для покрытий, сформированных за 5 мин. По-видимому, частица, состоящая из металлического (Fe+Co)-ядра, окруженная гидроксидной оболочкой, за счет особенностей обменных взаимодействий может включать в состав области с ферро-, ферри- и антиферромагнитными свойствами, или частично находиться в супермагнитном состоянии.

Таблица 2. Состав (ат. %) кристаллитов в покрытиях, сформированных в электролите PBWFeCo

<i>t</i> , мин	O	Al	Fe	Co
5	13.7	22.1	25.6	38.7
10	12.1	13.1	29.3	45.6
20	18.3	26.6	29.3	24.8

Определенный с помощью энергодисперсионной приставки Thermo Scientific (США) электронного микроскопа высокого разрешения состав кристаллитов в порах или состав дна пор (усреднение не менее чем по трем измерениям в разных порах, в том числе, приведенных на рис. 3) для покрытий, сформированных в течение разного времени, отличается незначительно. В табл. 2 приведены данные по составу кристаллитов в покрытиях, сформированных в электролите PBWFeCo в течение различного времени.

Отметим, что размер отдельных кристаллитов в порах ~50–100 нм (рис. 3). Недостаток кислорода в кристаллитах для образования оксидов показывает, что металлы в кристаллитах находятся преимущественно в восстановленном состоянии, в соответствии с выводами работ [7, 9]. Возможно, металлическое ядро окружено оксидно-гидроксидной оболочкой. Предполагаемые причины восстановления металлов в каналах электрических пробоев – наличие восстановительной атмосферы, например, водорода вследствие термолиза воды под действием повышенных температур.

Для сравнения в табл. 1 приведены данные по составу, толщине и величине коэрцитивной силы покрытий, сформированных на сплаве АМг5 в электролитах PBWFeCo с содержанием железа и кобальта по 0.025 моль/л, на сплаве АМг5 и техническом титане, сформированных в электролите PBWFe. Видно, что по величине коэрцитивной силы покрытия достаточно близки.

Таким образом, методом ПЭО в одну стадию в водном электролите сформированы (Fe + Co)-содержащие оксидные покрытия на сплаве алюминия. При температуре ~2 К они проявляют ферромагнитные свойства, причем сформированные

в течение 5 мин покрытия характеризуются аномально высокой коэрцитивной силой $H_c = 1300$ Э. При комнатной температуре (300 К) – это ферри-магнетики, стремящиеся при внешних полях ~30 кЭ к антиферромагнитному состоянию. Магнетизм покрытий определяется наличием в порах покрытий наноразмерных кристаллитов (~50–100 нм), состоящих преимущественно из восстановленных железа, кобальта и алюминия. Полученные в работе результаты, как и данные [7–9], позволяют предполагать, что нанокристаллиты представляют собой металлические наночастицы, окруженные оксидно-гидроксидной оболочкой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтершульце А., Бетц Г. Электролитические конденсаторы. М.: Оборонгиз, 1938. 198 с.
2. Закгейм Л.Н. Электролитические конденсаторы. М.: Госэнергоиздат, 1963. 284 с.
3. Тареев В.М., Лернер М.М. Оксидная изоляция. М.: Энергия, 1964. 175 с.
4. Руднев В.С. // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283.
5. Jin F.Y., Tong H.H., Li J.et al. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. № 1–2. Р. 292.
6. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. // Докл. АН. 2009. Т. 428. № 3. С. 349.
7. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 494.
8. Харитонский П.В., Фролов А.М., Руднев В.С. и др. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2010. Т. 74. № 10. С. 1465.
9. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Адигамова М.В. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 33.
10. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Устинов А.Ю. Способ получения магнитоактивных оксидных покрытий на вентильных металлах и сплавах: Патент 2420614 РФ // Б. И. 2011. № 16.
11. Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Ткаченко И.А. и др. // Перспективные материалы. 2011. № 5. С. 55.
12. Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М. Способ плазменно-электролитического оксидирования вентильных металлов и сплавов: Патент 2263163 РФ // Б. И. 2005. № 30.