

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 537.622+620.197+621.793

**ВЛИЯНИЕ КОЛЛОИДНЫХ Fe-СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ
В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ТИТАНЕ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ
ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ**

© 2016 г. М. В. Адигамова¹, В. С. Руднев^{1,2}, И. В. Лукиянчук¹,
В. П. Морозова¹, И. А. Ткаченко¹, А. А. Квач¹

¹Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
пр-т 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, г. Владивосток, 690950, Россия

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 03.07.2015 г.

Изучены состав, строение и магнитные характеристики оксидных слоев на титане, сформированных в электролитах, содержащих коллоидные частицы гидроксосоединений железа, и в их фильтрах. Полученные в работе результаты подтверждают, что образование Fe-содержащих кристаллитов в порах покрытий происходит за счет попадания в каналы пробоев отрицательно заряженных частиц гидроксосоединений переходных металлов из электролита и их превращений в локальных объемах электрических пробоев. Наличие кристаллитов в порах обеспечивает ферромагнитные свойства покрытий. В порах покрытий, сформированных в электролите после отфильтровывания частиц гидроксидов и гидроксолей железа, Fe-содержащие кристаллиты не обнаружены, покрытия содержат невысокие концентрации железа, равномерно распределенного по поверхности, и при комнатной температуре являются парамагнетиками.

DOI: 10.7868/S0044185616030025

ВВЕДЕНИЕ

Композиции “оксидный слой с ферромагнитными характеристиками/металл” перспективны как материалы, защищающие от электромагнитного излучения. На вентильных металлах (Al, Ti, Nb, Zr, Mg и др.) такие покрытия позволяют получать метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [1–12] – формирование оксидных слоев в электролитах действием электрических искровых и микродуговых разрядов. Можно выделить четыре направления получения методом ПЭО оксидных покрытий с определенными магнитными характеристиками. Первое – введение прекурсоров магнитных соединений непосредственно в электролит в виде микро- и наноразмерных частиц Fe⁰ [1], Co⁰ [6] или Fe₂O₃ [4]. Второе – применение электролитов с водорастворимыми комплексными соединениями, например, [Fe(EDTA)]⁻ [7], [Fe(P₆O₁₈)]³⁻ [3]. Третье – создание условий для образования коллоидных частиц непосредственно в электролите для ПЭО, например, образование отрицательно заряженных коллоидных частиц гидроксидов Fe(III) и Co(II) как результат гидролиза введенных в щелочные электролиты соответствующих оксалатов

или ацетатов [2, 3, 5, 8–11]. Во всех случаях под действием электрических искровых или микродуговых разрядов в покрытия встраиваются железо и кобальт. Четвертое направление связано с модифицированием предварительно сформированных ПЭО-покрытий, например, механическим натиранием на поверхность наночастиц Co⁰ [6] или пропиткой покрытий в водных растворах ацетатов или нитратов трехвалентного железа с последующим отжигом [10].

С нашей точки зрения, применение электролитов, самопроизвольно выделяющих в осадок коллоидные частицы гидроксидов переходных металлов, имеет определенные преимущества по отношению к другим описанным выше подходам. В этом случае не требуется наличия заранее приготовленных дисперсных порошков, комплексообразователей, процесс одностадийный, позволяет вводить в состав покрытий из электролита как отдельные металлы, так и их смеси [2, 9, 11]. Последнее важно для направленного изменения магнитных характеристик формируемых оксидных слоев.

При применении электролитов с коллоидными частицами гидроксидов железа и/или кобальта металлы концентрируются в порах ПЭО-по-

крытый в составе нано- или микроразмерных кристаллитов [3, 5, 8–12]. Кристаллиты содержат значительный избыток металлов электролита и подложки по отношению к количеству кислорода. Например, кристаллиты размером ~50 нм в порах покрытий, сформированных на титане в электролите $0.066 \text{ M Na}_3\text{PO}_4 + 0.034 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.006 \text{ M Na}_2\text{WO}_4 + 0.04 \text{ M Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, содержат ат. %: 5.3 O; 10.1 Ti; 76.9 Fe и 7.6 W. При этом среднее содержание железа на поверхности покрытия 6.5 ат. % [8, 11]. В аналогичном электролите, содержащем $0.025 \text{ моль/л Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, на сплаве алюминия получены покрытия со средним содержанием железа в поверхностном слое ~6 ат. %, в порах которых обнаружены кристаллиты размером ~1 мкм, содержащие ат. %: 30.1 O; 43.8 Fe и 26.1 Al [12]. Данные по элементному составу дают основание считать, что кристаллиты представляют собой химически неоднородные многофазные системы, содержащие как восстановленные, так и окисленные металлы. Возможно, кристаллиты состоят из металлического ядра, окруженного окисдно-гидрооксидной оболочкой [8]. Отметим, что наличие в покрытиях восстановленного железа подтверждают данные рентгенофазового анализа и рентгеноэлектронной спектроскопии [8, 12].

Поры в покрытиях – это каналы искровых или микродуговых электрических пробоев при ПЭО. Концентрирование металлов в порах, образование в них кристаллитов – следствие электрических пробоев, вызывающих интенсивный массоперенос, повышенные температуры и перепады давлений в локальных участках пробоев. Резкое охлаждение этих участков после затухания разряда способствует образованию аморфных фаз. Восстановление металлов в порах, по-видимому, инициируется водородом, образующимся при термолитизе воды под действием электрических искровых и дуговых разрядов. Согласно [13, 14], при формировании анодных покрытий на сплаве алюминия в растворах КОН в условиях действия искровых разрядов основной составляющей анодного газа является водород (около 90%).

Совокупность экспериментальных данных, полученных в работах [3, 5, 8–12], позволяет считать, что магнитные характеристики покрытий (их ферро-, ферри- или антиферромагнетизм) определяются наличием в порах покрытий металл-оксидных кристаллитов, их размерами и составом. Образование кристаллитов происходит за счет попадания в каналы пробоев отрицательно заряженных частиц гидроксидов переходных металлов из электролита и их превращений в локальных объемах электрических пробоев. Однако взаимосвязь между наличием в электролите частиц гидроксидов переходных металлов, образованием в порах ПЭО-покрытий металл-оксидных кристаллитов и магнитными характеристиками

формируемых покрытий до сих пор не была подтверждена экспериментально. Цель настоящей работы – сравнить состав, строение и магнитные характеристики ПЭО-покрытий, сформированных на титане в электролитах, содержащих коллоидные частицы гидроксидов железа, и в тех же электролитах после их удаления.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Обрабатываемые образцы представляли собой плоские пластины технического титана ВТ1-0 размерами $2.2 \times 2.2 \times 0.1 \text{ см}^3$ и $0.7 \times 3 \times 0.1 \text{ см}^3$. Предварительная подготовка титановых образцов включала в себя полирование в смеси концентрированных кислот $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 3 : 1$ (по объему) при 70°C , промывку дистиллированной водой и сушку при 70°C на воздухе.

Для формирования ПЭО-покрытий был приготовлен базовый щелочной PBW-электролит состава (моль/л) $0.066 \text{ Na}_3\text{PO}_4 + 0.034 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.006 \text{ Na}_2\text{WO}_4$ (pH ~ 11), в который дополнительно вводили, как и в работах [3, 8], $0.04 \text{ моль/л Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (электролит PBWFe). Каждый из компонентов PBW-электролита предварительно растворяли в дистиллированной воде, затем смешивали растворы в заданном отношении. К нему добавляли раствор $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ и выдерживали при перемешивании не менее часа. PBW-электролит – прозрачный бесцветный раствор, в то время как PBWFe-электролит представлял собой суспензию бурого цвета (pH ~ 8), где в виде коллоида и взвеси находились нерастворимые соединения железа, в том числе гидроксополи и гидроксиды.

Для установления влияния коллоидных частиц электролита на строение, состав и магнитные свойства покрытий, PBWFe-электролит дважды пропускали через бумажный фильтр “синяя лента”. Полученный фильтрат был прозрачным, светло-желтым, с pH ~ 8–9. При выдержке в течение недели при комнатной температуре отфильтрованный раствор не выделял осадок.

Покрытия, сформированные в электролите PBWFe, далее по тексту обозначены № 1, полученные в фильтрате – № 2.

В обоих случаях покрытия на титановых анодах формировали в гальваностатическом режиме с эффективной плотностью тока 10 А/дм^2 в течение 10 мин. Источник тока – управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н (Россия), работающий в однополярном режиме. Электрохимическая ячейка представляла собой стакан из термостойкого стекла объемом 1 л, в который помещали обрабатываемый образец (анод) и катод, выполненный в виде полого змеевика из сплава никеля, а также термометр. Электролит

Толщина, усредненный элементный состав поверхности (по данным микронзондового анализа) и коэрцитивная сила ПЭО-покрытий, сформированных на титане в электролитах PBW, PBWFe и его фильтрате

Электролит	h , мкм	Концентрация элементов, ат. %							H_c , Э	
		C	O	Na	P	Ti	Fe	W	300 К	3–10 К
PBW [10]	15 ± 2	13.6	64.2	1.2	4.8	15.4	–	0.7	–	–
PBWFe [8]	12 ± 1	15.2	59.7	2.2	7.0	5.8	9.0	1.1	70	261 (10 К)
PBWFe (покрытие № 1)	11 ± 1	7.9	69.9	1.5	6.1	8.2	5.2	1.2	50	300 (3 К)
Фильтрат (покрытие № 2)	7 ± 1	10.9	67.2	0.7	2.1	16.8	0.8	1.5	–	~12 (4 К)

перемешивали при помощи магнитной мешалки и охлаждали пропусканием холодной водопроводной воды через змеевик. Температура электролита в ходе ПЭО-процесса не превышала 30°C.

Толщину слоев определяли толщиномером ВТ-201 (Россия). Измерения проводили по 12 раз с каждой стороны образца. Полученные данные усредняли. Элементный состав, снимки поверхности покрытий получали с помощью рентгено-спектрального микроанализатора JXA 8100 (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA (Англия). Усредненный элементный состав определяли на основе результатов сканирования трех–пяти участков поверхности площадью ~250 мкм² каждый. Кроме того, поверхность покрытий и строение пор исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония). Используя приставку к микроскопу для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific (США), получали карты распределения элементов по поверхности, определяли элементный состав отдельных участков покрытий, в том числе образований в порах и дна пор. Предварительно, в обоих случаях, на покрытия напыляли золото для предотвращения заряжения поверхности.

Рентгенограммы снимали на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α -излучении, далее РФА. При выполнении рентгенофазового анализа использована программа поиска “EVA” с банком данных “PDF-2”.

Магнитные измерения выполнены на магнитометре SQUID MPMS 7 (США) при температурах 3–300 К. Образцы намагничивали параллельно направлению магнитного поля. При расчете намагниченности измеренный магнитный момент нормировали на массу образца с покрытием. Массовая доля покрытий в образцах составляла ~1–3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Толщина, усредненный элементный состав поверхности (по данным микронзондового анали-

за, глубина анализа до 5 мкм) и коэрцитивная сила ПЭО-покрытий, сформированных на титане в электролитах PBWFe и его фильтрате, приведены в таблице. Для сравнения представлены полученные ранее в работах [8, 10] данные по составу и параметрам покрытий, сформированных в электролитах PBW и PBWFe.

Согласно рентгенофазовому анализу покрытия, сформированные в электролите PBWFe и его фильтрате, содержат оксид титана в модификациях анатаз и рутил.

Как следует из данных, представленных в таблице, добавление оксалата Fe(III) в PBW-электролит приводит к встраиванию в покрытия железа (5–9 ат. %) и уменьшению содержания титана. Уменьшение толщины покрытия происходит, по-видимому, за счет травящего действия оксалат-ионов.

Толщина, элементный состав и величина коэрцитивной силы покрытий, сформированных в настоящей работе и в работе [8], учитывая многофакторность эксперимента, близки (таблица). То есть параметры покрытий достаточно хорошо воспроизводимы.

Удаление дисперсных частиц фильтрацией PBWFe-электролита приводит к уменьшению концентрации железа в электролите (остаются только растворимые формы железа(III)) и к изменению характеристик формируемых в нем покрытий (таблица). Толщина покрытия № 1 составляет 11 ± 1 мкм, а толщина полученного в фильтрате покрытия № 2 в два раза меньше – 7 ± 1 мкм. После фильтрования электролита количество встраиваемого в покрытия железа резко уменьшается. Среднее количество железа, встраиваемого в покрытие № 1, составляет 5.2 ат. %, а в покрытие № 2 – не превышает 1 ат. %, при этом увеличивается содержание титана – металла основы. Покрытия, сформированные в фильтрате, близки по составу к полученным в PBW-электролите.

На рис. 1 представлены снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) покрытий, сформированных в PBWFe-электролите (№ 1, рис. 1а) и его фильтрате (№ 2, рис. 1б). Покрытие

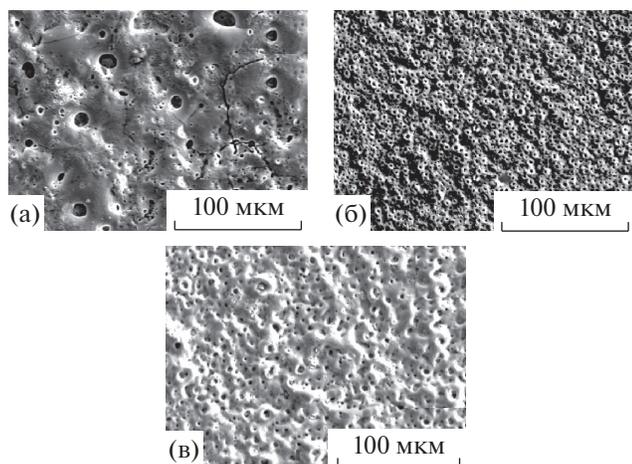
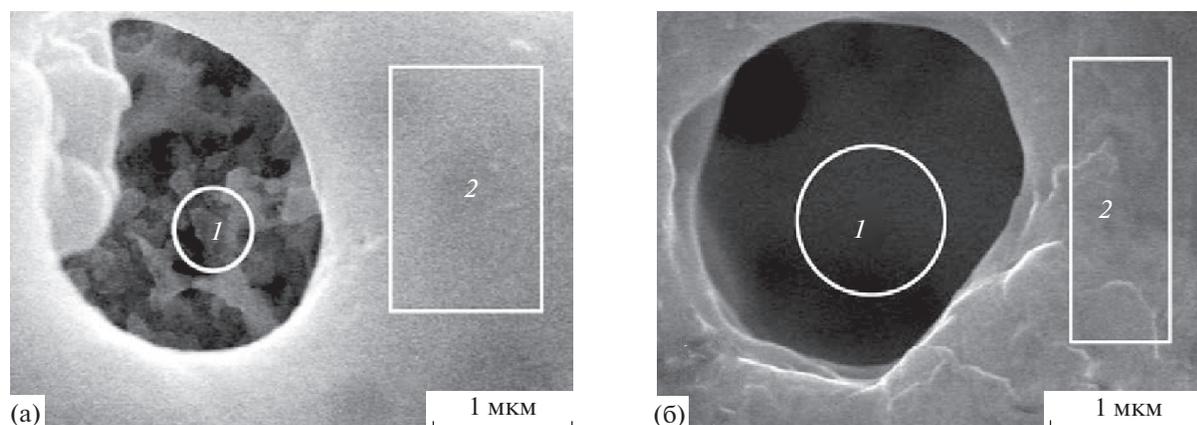


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности покрытий, сформированных на титане в электролите PBWFe (а), его фильтрате (б) и PBW-электролите (в).

№ 1 имеет развитую неоднородную поверхность с крупными порами, валиками около пор и трещинами. Рельеф поверхности покрытия № 2 ближе к рельефу покрытия, формируемого на титане в электролите PBW (рис. 1в). В этих случаях поверх-

ность имеет довольно регулярную структуру с порами размерами 1–5 мкм. Более мелкопористая поверхность и меньшая толщина покрытия № 2 по сравнению с покрытием, сформированным в PBW-электролите, могут быть связаны с травящим действием оксалат-ионов, оставшихся в фильтрате.

Как отмечено во введении, в порах покрытий, сформированных в PBWFe-электролите, металлы находятся в составе кристаллитов, которые объединяются в конгломераты и определяют магнитные свойства полученных композиций [3, 5, 8–12]. На рис. 2 представлены СЭМ-снимки пор покрытий, сформированных в электролите PBWFe и его фильтрате. В порах покрытий, полученных в исходном электролите, в соответствии с полученными ранее данными, видны кристаллиты (рис. 2а). В порах покрытий, сформированных в фильтрате, кристаллиты не обнаружены (рис. 2б). На вставке к рисунку приведен элементный состав кристаллитов (покрытие № 1), дна пор (покрытие № 2) и отдельных участков на поверхности покрытий, полученный с помощью энергодисперсионной приставки сканирующего электронного микроскопа. В каждом случае приведены усредненные данные по результатам 4–13 независимых измерений.



Электролит	Объект	Усредненный элементный состав, ат. %						
		С	О	Na	P	Ti	Fe	W
PBWFe (покрытие № 1)	Поверхность	23.5	48.1	1.6	4.8	5.1	16.3	0.3
	Пора	–	14.0	–	1.4	23.3	61.3	–
Фильтрат (покрытие № 2)	Поверхность	33.3	38.9	0.9	1.4	21.8	1.3	2.4
	Пора	5.0	10.0	0.2	0.6	76.0	1.9	6.3

Рис. 2. СЭМ-изображения пор в покрытиях № 1 (а), № 2 (б) и состав кристаллитов в порах (покрытие № 1), дна пор (покрытие № 2) и поверхности покрытий. Во всех случаях приведены средние значения 4–13 независимых измерений для разных пор и участков поверхности. 1, 2 – примеры анализируемых участков пор и поверхности соответственно.

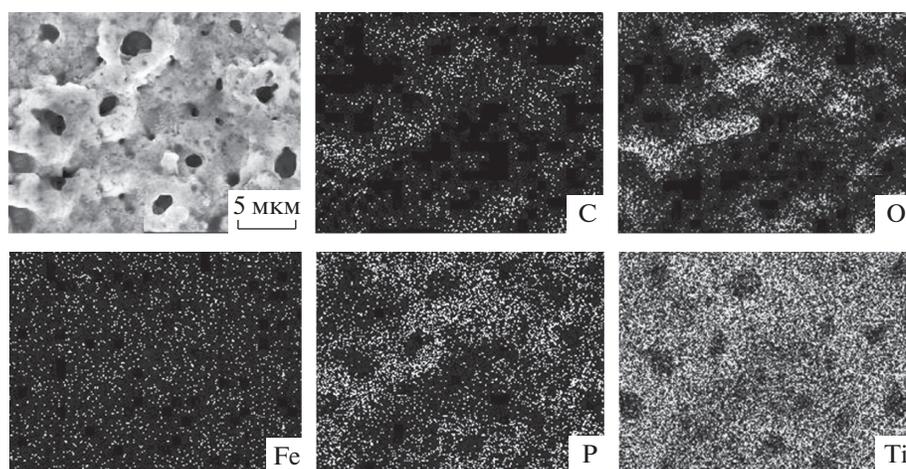


Рис. 3. Общий вид поверхности и карты распределения элементов по поверхности покрытия № 2.

Составы кристаллитов в порах покрытия № 1 и дна пор в покрытии № 2 резко отличаются от состава поверхности покрытий. В обоих случаях повышено содержание переходных металлов электролита (Fe, W) и основы (Ti). В покрытии № 1 преобладает железо (61 ат. %), в покрытии № 2 — титан (76 ат. %). Недостаточное количество кислорода для образования оксидов указывает на то, что в порах покрытий металлы находятся преимущественно в восстановленном состоянии. Как отмечено во введении, восстановление металлов в порах, по-видимому, инициируется водородом, образующимся при термолитизе воды в каналах пробоев. Наличие восстановленного железа, наряду с окисленным, в составе ПЭО-покрытий, сформированных в PBWFe-электролите, ранее было подтверждено методом рентгеноэлектронной спектроскопии [8].

Полученный с помощью энергодисперсионного анализа состав массива покрытия удовлетворительно согласуется с результатами его определения рентгеноспектральным микрозондовым анализом, таблица. Некоторое различие в результатах элементного определения может быть следствием того, что в микрозондовом рентгеноспектральном методе анализировали участки поверхности размерами $\sim 250 \times 250$ мкм², анализ слоя толщиной до 5 мкм. При энергодисперсионном анализе усредняли данные для площадок размерами от 1×1.5 до 50×65 мкм², глубина проникновения зондирующего луча не более 1 мкм.

Общий вид поверхности и карты распределения некоторых элементов по поверхности покрытия № 2 представлены на рис. 3. Видно, что титан

и железо достаточно равномерно распределены по поверхности. Кислорода, фосфора и углерода больше в оплавленных образованиях, окружающих поры.

Результаты исследования магнитных свойств образцов с ПЭО-покрытиями представлены в таблице и на рис. 4. Согласно полученным данным образец с покрытием № 1 проявляет ферромагнитные свойства. Значение коэрцитивной силы H_c , измеренной при комнатной температуре, равно 50 Э. Понижение температуры до 3 К приводит к увеличению H_c , ее значение становится равным 300 Э (рис. 4а). Как показало проведенное исследование магнитных характеристик образца с покрытием № 2, данный образец при комнатной температуре является парамагнетиком (рис. 4б), то есть имеющееся в составе покрытия железо не придает образцу ферромагнитные свойства. Измерения, выполненные при 4 К, показали, что в этом случае происходит отклонение полевой зависимости намагниченности от прямолинейности и появляется небольшая коэрцитивная сила ($H_c \sim 12$ Э).

Полученные температурные зависимости намагниченности (рис. 4в) в целом подтверждают сделанные выводы о магнитных свойствах изученных образцов. На кривых имеются перегибы, на кривой 1 — в области температур ~ 180 и ~ 60 К, а на кривой 2 — в области ~ 60 и ~ 45 К. Возможно, перегиб при температуре ~ 180 К на кривой 1 относится к переходу Морина, являющимся характерным для такого оксида железа как гематит [15]. Значительное смещение температуры этого перехода можно объяснить малыми размерами частиц ге-

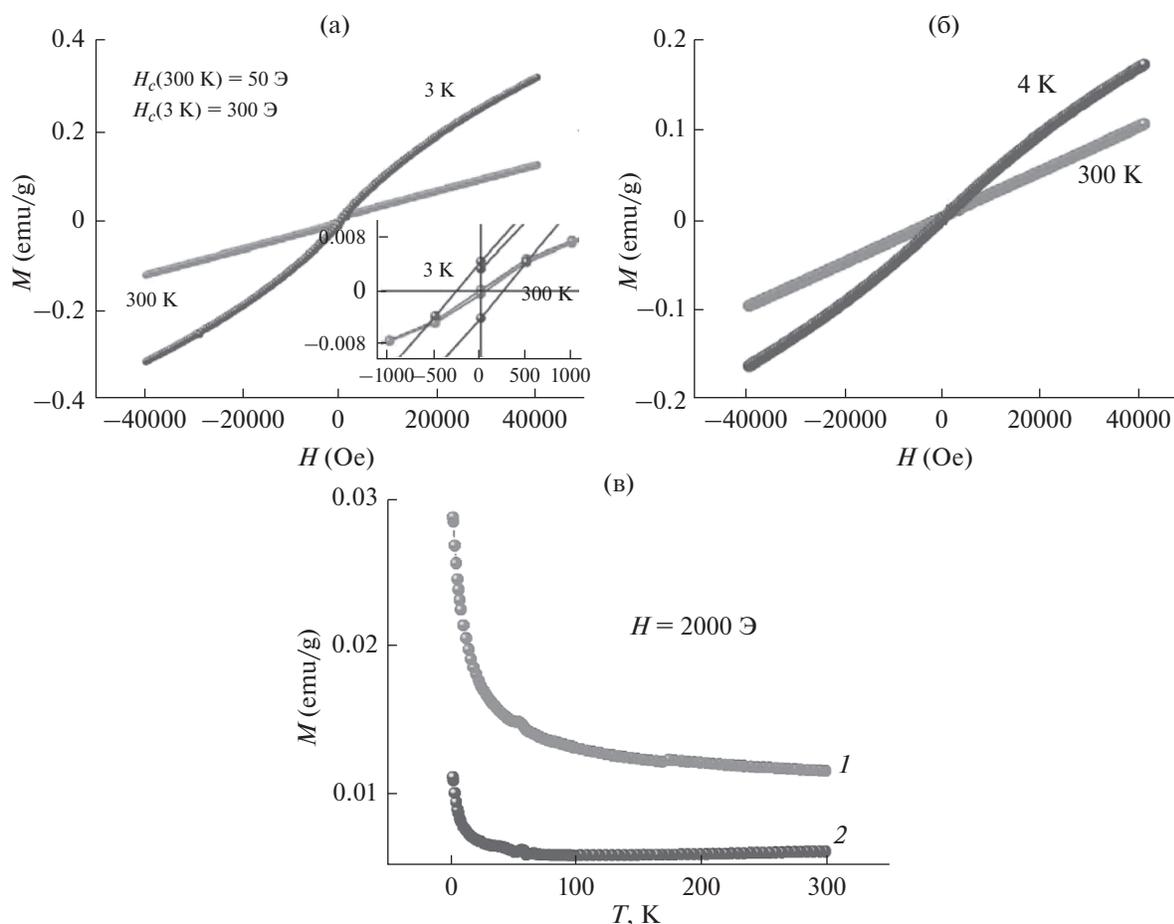


Рис. 4. Кривые намагничивания образцов с покрытиями № 1 (а), № 2 (б) и температурная зависимость намагниченности (в) для образцов № 1 (кривая 1) и № 2 (кривая 2). На вставке показана область малых полей.

мата. За перегиб при температуре около ~ 45 К на кривой 2, скорее всего, отвечает или ферромагнитная фаза с температурой Кюри в районе данной температуры, или суперпарамагнитная фаза с температурой блокировки при этой же температуре. Отклонение полевой зависимости намагниченности образца с покрытием № 2 от прямой при низкой температуре может быть связано с наличием этих фаз. Небольшой пик в области 60 К на обеих кривых, вероятнее всего, объясняется присутствием кислорода в измерительной системе. Для проверки этих предположений требуются дополнительные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что в присутствии в электролите частиц гидроксосоединений железа в процессе ПЭО формируются покрытия, в порах которых находятся Fe-содер-

жащие кристаллиты. Образование кристаллитов происходит за счет попадания в каналы пробоев отрицательно заряженных частиц гидроксидов переходных металлов из электролита в результате их превращений в локальных объемах электрических пробоев. При этом покрытия проявляют выраженные ферромагнитные свойства.

После удаления частиц гидроксидов и гидроксосолей железа из электролита кристаллиты в порах не образуются, покрытия содержат невысокие концентрации железа, равномерно распределенного по поверхности, и при комнатной температуре являются парамагнетиками. По составу и морфологии поверхности такие покрытия близки к формируемым в базовом щелочном фосфатно-боратно-вольфраматном электролите (без добавления оксалата железа).

Работа поддержана частично грантом РФФИ № 15-03-03271 и Программой “Дальний Восток”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jin F.Y., Tong H.H., Li J., Shen L.R., Chu P.K.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. № 1–2. P. 292.
2. *Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др.* // Докл. АН. 2009. Т. 428. № 3. С. 349.
3. *Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 494.
4. *Jagminas A., Ragalevicius R., Mazeika K. et al.* // J. Solid State Electrochem. 2010. V. 14. № 2. P. 271.
5. *Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Адигамова М.В. и др.* // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 33.
6. *Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Ткаченко И.А. и др.* // Перспективные материалы. 2011. № 5. С. 55.
7. *Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 2761.
8. *Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 459.
9. *Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиянчук И.В. и др.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 5. С. 863.
10. *Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V. et al.* // J. Alloy. Compd. 2015. V. 618. P. 623.
11. *Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Adigamova M.V. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 269. P. 23.
12. *Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиянчук И.В. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 3. С. 294.
13. *Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Gurevina N.L. et al.* // Thin Solid Films. 2007. V. 516. P. 460.
14. *Снежко Л.А., Руднев В.С.* Анодно-искровое оксидирование магния. М.: Изд-во “Техника”, ТУМА ГРУПП, 2014. С. 56–59.
15. *Morin F.J.* // Phys. Rev. Lett. 1950. V. 78. P. 819.