

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.197:621.318.1:537.622

СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАЗМЕННО- ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ

© 2017 г. В. С. Руднев^{1,2,*}, М. В. Адигамова¹, И. А. Ткаченко¹,
К. И. Янушкевич³, И. В. Лукиянчук¹, В. П. Морозова¹

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

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

³НПЦ НАН «Беларуси по материаловедению», 220072, Беларусь, Минск, ул. Петруся Бровки, 17

*e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 14.04.2016 г.

В работе приведены результаты исследования состава и магнитных характеристик покрытий, сформированных в различное время на титане в электролитах-суспензиях состава $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, (PBWFe, pH 7.8), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, (P*BWFe, pH 7.4), а также характеристики покрытий, полученных в фильтратах обоих электролитов. Электролиты PBWFe и P*BWFe содержат коллоидные частицы гидроксидов железа. В порах PBWFe- и P*BWFe-покрытий содержатся кристаллиты. Усредненное для нескольких покрытий, сформированных в разные временные периоды, атомное отношение Fe/Ti для кристаллитов в порах PBWFe-покрытий равно ~2.6, в порах P*BWFe-покрытий – ~1.1. Образцы с PBWFe-покрытиями проявляют ферромагнитные свойства, образцы с P*BWFe-покрытиями и покрытиями, полученными в фильтратах обоих электролитов, при комнатной температуре являются парамагнетиками. Показано, что для PBWFe- и P*BWFe-покрытий, сформированных в различные временные периоды, состав, толщина, наличие и состав кристаллитов в порах, а также магнитные и другие контролируемые параметры хорошо воспроизводимы.

DOI: 10.7868/S0044185617050187

1. ВВЕДЕНИЕ

Покрытия с определенными магнитными характеристиками на металлах и сплавах могут найти применение в качестве защитных, в катализе и медицине. Ранее нами показано, что многокомпонентные Fe- и/или Co-содержащие оксидные покрытия, сформированные в электролитах-золях на титане и алюминии методом плазменно-электролитического оксидирования (далее по тексту ПЭО), проявляют ферро- или ферримагнитные свойства [1–5]. Электролиты готовили путем добавления оксалата Fe(III) и/или ацетата Co(II) в базовый щелочной электролит $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{WO}_4$, pH ~ 11 (далее по тексту электролит PBW). В результате процессов гидролиза солей переходных металлов в щелочном водном растворе образуется золь, содержащий коллоидные частицы гидроксидов этих металлов [6–8]. При этом снижается величина pH до 8–9. В щелочной среде частицы заряжены отрицательно [9]. В таких электролитах методом ПЭО, т.е. при оксидировании в условиях действия электрических искровых или микродуговых разрядов в прианодной области, на алюминии и титане формировали

Fe- и/или Co-содержащие анодные оксидные покрытия.

Согласно имеющимся экспериментальным данным магнетизм покрытий обусловлен образованием при ПЭО в каналах электрических пробоев (порах покрытий) микро- или нанокристаллитов, состоящих преимущественно из восстановленных металлов, содержащихся в электролите и металлической основе [2–5], рис. 1. По данным работы [3] в порах покрытий, сформированных на титане в электролите PBW + 0.04 моль/л $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, имеются кристаллиты, содержащие, ат. %: 74–77 железа, 8–13 титана, 7–8 вольфрама и только 5–7 кислорода, точки 1–3 на рис. 1в–д. Окружающая поры матрица оксидного покрытия включает в состав около 7 ат. % железа и до 55 ат. % кислорода, точка 4, рис. 1в [3].

Из литературных источников известно, что железо в электролите с pH > 8 находится преимущественно в составе коллоидных частиц гидроксидов, которые сорбируют катионы и анионы тяжелых металлов, присутствующих в растворе [7, 8]. В нашем случае они могут сорбировать анионы вольфрама и ионы титана, попавшие в элек-

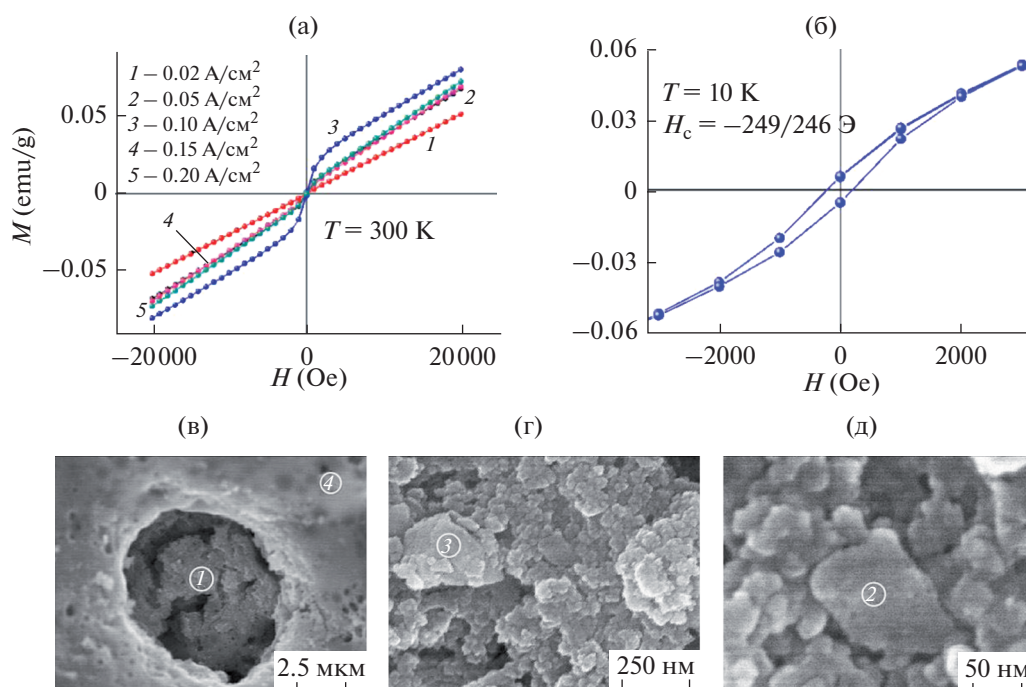


Рис. 1. Кривые намагничивания, снятые при 300 К (а) и 10 К (б) для титановых образцов с ПЭО-покрытиями, сформированными в PBWFe-электролите в течение 10 мин при различных плотностях тока (а) и при $i = 0.1 \text{ A/cm}^2$ (б); ЭСМ-изображение кристаллитов в поре при разных увеличениях (в–д) [3].

тролит при ПЭО. Концентрирование железа в порах в виде кристаллитов, наличие в их составе вольфрама и титана связано с вовлечением коллоидных частиц в каналы пробоев и их превращениями под действием реализуемых в этих локальных местах условий (перепады давления, температуры, термолиз воды и др.)

На основании данных элементного состава, учитывая особенности процесса ПЭО и результаты расчетного моделирования [10, 11], сделано предположение [3], что кристаллиты состоят из металлического ядра, окруженного оксидно-гидроксидной оболочкой. В состав ядра входят восстановленные ферромагнитное железо и парамагнитные титан и вольфрам. Наличие восстановленного железа в составе покрытий подтверждают данные рентгенофазового анализа и рентгено-электронной спектроскопии [2–4].

В случае покрытий, образованных на сплаве алюминия, наблюдается корреляция между изменением магнитных характеристик покрытий и величиной атомного отношения $n = \text{Fe}/\Sigma(\text{W}, \text{Al})$ в кристаллитах [4].

Процессы гидролиза солей Fe(III) зависят от многих факторов, в том числе от величины pH, концентрации солей железа, состава фоновой раствора (электролита) [6–8]. В настоящей работе приведены результаты исследования состава и магнитных характеристик покрытий, сформированных в различное время на титане в электроли-

тах состава $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, а также характеристики покрытий, полученных в фильтрах обоих электролитов. Цель исследований — выяснить воспроизводимость результатов, получить данные по влиянию величины pH (или природы применяемого фосфата) на состав и морфологию покрытий, на состав кристаллитов в порах покрытий, выявить взаимосвязь между наличием коллоидных частиц гидроксидов железа в электролите и магнитными характеристиками покрытий.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Приготовление электролитов. Для формирования ПЭО-покрытий готовили два электролита (моль/л): $0.14\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 0.034\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.006\text{Na}_2\text{WO}_4 + 0.04\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (далее **P*BWFe**-электролит) и, как в работах [2, 3], $0.066\text{Na}_3\text{PO}_4 + 0.034\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.006\text{Na}_2\text{WO}_4 + 0.04\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (далее **PBWFe**-электролит). Каждый из компонентов базовых электролитов предварительно растворяли в дистиллированной воде, затем смешивали растворы в заданном отношении. Величины pH базовых электролитов P*BW и PBW составляли 9.8 и 11.1, соответственно. К базовым электролитам добавляли растворы $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ и выдерживали при перемешивании не менее 1 часа. В результате образовывались суспензии (зо-

ли). В электролитах в виде коллоида и взвеси находились нерастворимые соединения железа, в том числе гидроксиды, оксигидроксиды и, возможно, гидросоли. При этом электролит РВWFe был бурого цвета (рН 7.8), Р*ВWFe — суспензия светлого желто-оранжевого цвета (рН 7.4). Разные значения рН свидетельствуют о разной степени гидролиза солей железа. Следовательно, соотношение Fe-содержащих компонентов разного состава (и разного заряда) в двух электролитах будет различным.

2.2. Формирование покрытий. Покрытия формировали на плоских образцах технического титана ВТ1-0 размерами $2.2 \times 2.2 \times 0.1$ и $0.7 \times 3 \times 0.1$ см³. Для стандартизации поверхности перед ПЭО образцы полировали в смеси концентрированных кислот $\text{HNO}_3 : \text{HF} = 3 : 1$ (по объему) при 70°C, после промывали дистиллированной водой и сушили при 70°C на воздухе.

Покрытия на титановых анодах формировали в гальваностатическом режиме с эффективной плотностью тока 10 А/дм² 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. Электролит перемешивали при помощи магнитной мешалки, поддерживая коллоидные частицы во взвешенном состоянии, и охлаждали пропусканием холодной водопроводной воды через полый змеевик. Температура электролита в ходе ПЭО-процесса не превышала 30°C.

2.3. Определение толщины, элементного, фазового составов покрытий и строения пор. Толщину слоев определяли толщиномером ВТ-201 (Россия). Измерения проводили по 12 раз с каждой стороны образца. Полученные данные усредняли.

Данные по элементному составу, снимки поверхности получали на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA 8100 (Япония), дополнительно оснащенном энергодисперсионной (рентгеноспектральной) приставкой INCA (Англия). Усредненный элементный состав определяли на основе результатов сканирования 5 случайно выбранных участков поверхности площадью ~250 мкм² каждый на глубину до 5 мкм. Поверхность покрытий и строение пор также исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония). Используя приставку к микроскопу для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific (США), определяли элементный состав отдельных участков покрытий, в том числе образований в порах и дна пор. В обоих случаях перед измерениями 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”.

2.4. Изучение магнитных характеристик. 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%.

Для образца, полученного в электролите Р*ВWFe, магнитная восприимчивость измерена пондеромоторным методом в лаборатории “Физики магнитных материалов” ГО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”. Образцы при измерениях находились в кварцевой ампуле, наполненной аргоном. Сертифицированное БелГИМ оборудование позволяет изучать магнитные характеристики в непрерывном режиме (без переустановки образца, замены термостатов и т.п.) в интервале температур ~80–1400 К в магнитном поле с индукцией $B = 0.86$ Тесла. Погрешность результата измерения удельной намагниченности, отнесенной к массе измеряемого образца, составляет $\Delta\sigma \pm 0.005 \text{ А м}^2 \text{ кг}^{-1}$, погрешность измерения магнитной восприимчивости образца известной массы — $\Delta\chi \pm 1 \times 10^{-11} \text{ м}^3 \text{ кг}^{-1}$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Поведение напряжения на электродах при формировании покрытий. На рис. 2 приведены данные по изменению напряжения на электродах во времени $U = f(t)$ при формировании покрытий в электролитах: РВW (кривая 1), РВWFe и его фильтрате (кривые 2 и 3), Р*ВWFe и его фильтрате (кривые 4 и 5). Добавление оксалата Fe(III) в базовый электролит РВW приводит к уменьшению напряжения на электродах U в данный момент времени t . Так, при завершении процесса (10 мин обработки) средние для серии из 2–4 образцов конечные напряжения U_k на ячейке составили 230, 163 и 109 В для электролитов РВW, Р*ВWFe и РВWFe, соответственно, табл. 1. Толщины полученных покрытий равны 28 ± 3 , 14 ± 2 и 11 ± 1 мкм.

В общем случае при анодировании, в том числе и при ПЭО, протекающий через анод ток состоит из трех основных составляющих [12, 13]:

$$i = i_n + i_s + i_p,$$

где i_n — ионный ток, связанный с ионным переносом и ростом покрытий, i_s — ток, связанный с

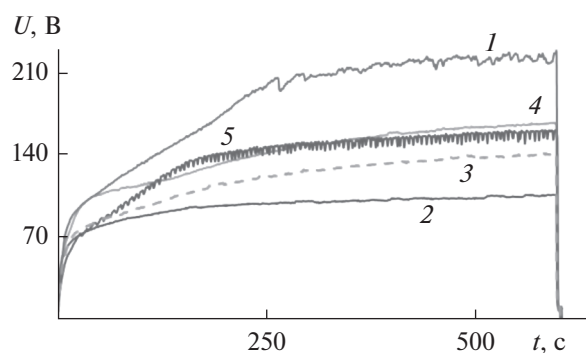


Рис. 2. Влияние состава электролита на изменение напряжения на электродах от времени формирования. Электролиты: PBW (кривая 1); PBWFe (кривая 2); фильтрат электролита PBWFe (кривая 3); P*BWFe (кривая 4); фильтрат электролита P*BWFe (кривая 5).

электронным переносом и i_p — ток, связанный с растворением растущего оксида. При гальваностатическом формировании уменьшение величины U в данный момент времени t и толщины покрытий при формировании в схожих по составу электролитах связаны, в первую очередь, с увеличением вклада процессов растворения в процесс образования покрытий.

В нашем случае, при добавлении $Fe_2(C_2O_4)_3$ в базовые щелочные электролиты и образовании коллоидных частиц гидроксида железа высвобождаются оксалат-ионы, оказывающие травящее воздействие на растущий оксид, что и приводит к уменьшению напряжения.

Согласно [7, 8], когда $pH > 8$, практически все железо в водных растворах находится в составе гидроксидов. Увеличение травящего действия в

электролите PBWFe по сравнению с P*BWFe может быть объяснено с тем, что в более щелочном электролите PBWFe практически все железо находится в составе коллоидных частиц гидроксидов, вследствие чего выше концентрация оксалат-ионов.

Известно, что при значениях $pH \sim 6$ в растворах с концентрацией железа, используемой в настоящих исследованиях, наряду с частицами $Fe(OH)_3$ присутствуют и более растворимые формы, например, катионы $Fe(OH)_2^+$ [7]. О наличии таких форм в электролите P*BWFe косвенно свидетельствует их окраска. Взвесь в электролите PBWFe имеет густой бурый цвет (согласно [8], цвет $Fe(OH)_3$ — красно-коричневый), а в электролите P*BWFe — светло-желто-оранжевый. По-видимому, в электролите P*BWFe, имеющем более низкую величину pH , выше содержание различных гидроксосолей железа, в том числе, с катионами $Fe(OH)_2^+$, чем в электролите PBWFe. Это сказывается на концентрации оксалат-ионов, травящем действии и в конечном итоге на толщине покрытий и изменении функции $U = f(t)$.

Удаление коллоидных и дисперсных частиц из растворов незначительно меняет поведение во времени зависимостей $U = f(t)$, рис. 2. Отметим, что как сами зависимости $U = f(t)$, так и значения конечного напряжения формирования U_k хорошо воспроизводятся при формировании покрытий в различные временные периоды, табл. 1.

3.2. Элементный и фазовый составы, морфология покрытий. В табл. 1 представлены результаты определения конечного напряжения формирования, толщины и элементного состава поверхностной части покрытий глубиной до 5 мкм, сформированных в электролитах PBWFe и P*BWFe

Таблица 1. Конечное напряжение формирования, толщина, элементный состав покрытий, полученных в разные временные периоды

Электролит		PBWFe					P*BWFe		
рН		7.8				8.3	7.4		7.9
дата получения (месяц, год)		2010	2012	04.2014	11.2014	фильтрат 11.2014	10.2013	11.2014	фильтрат 11.2014
$U_{\text{к}}$, В		113.3	90.5	126.1	106.1	141.2	158.6	167.5	153.8
h , мкм		9 ± 1	12 ± 1	11 ± 1	10 ± 1	7 ± 1	14 ± 2	14 ± 1	8 ± 2
Элементный состав, ат. %	С	18.6 ± 0.6	15.2 ± 1	7.9 ± 1	12.3 ± 1	10.9 ± 1.2	16.4 ± 1	13.3 ± 5	10.3 ± 1.1
	О	61.3 ± 0.6	59.7 ± 1	69.9 ± 0.7	64.4 ± 0.7	67.7 ± 1	62.3 ± 1	65.9 ± 3.5	67.5 ± 0.7
	Na	1.8 ± 0.1	2.2 ± 0.2	1.5 ± 0.1	1.1 ± 0.2	0.7 ± 0.1	1.3 ± 0.1	1.6 ± 0.1	1.0 ± 0.1
	P	6.4 ± 0.1	7.0 ± 0.2	6.1 ± 0.2	6.0 ± 0.2	2.1 ± 0.1	7.6 ± 0.2	6.8 ± 0.5	4.0 ± 0.1
	Ti	3.0 ± 0.1	5.8 ± 0.2	8.2 ± 0.2	6.6 ± 0.1	16.8 ± 0.5	5.2 ± 0.2	7.4 ± 0.6	15.5 ± 0.2
	Fe	8.1 ± 0.1	9.0 ± 0.2	5.2 ± 0.1	7.9 ± 0.2	0.8 ± 0.1	6.6 ± 0.2	4.4 ± 0.3	1.2 ± 0.1
	W	0.8 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.7 ± 0.1	1.5 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1

(по данным микрозондового рентгеноспектрального анализа). В каждом случае состав определяли на нескольких случайно выбранных площадках поверхности и усредняли. Приведены результаты измерений для покрытий, сформированных как в электролитах, так и в их фильтрах в разное время. На рис. 3 представлены данные рентгенофазового анализа для этих слоев, на рис. 4 — морфология их поверхности.

Анализ данных табл. 1 и рис. 3 и 4 показывает, что полученные в разные временные периоды покрытия для каждого электролита практически одинаковы по элементному составу, близки по величине конечного напряжения формирования, фазовому составу и строению поверхности. Следовательно, в случае каждого из рассматриваемых электролитов эти параметры, при одинаковых условиях формирования, хорошо воспроизводимы.

Удаление коллоидного осадка из электролитов приводит в обоих случаях к заметному уменьшению толщины слоев и изменению их морфологии. Покрытия становятся более плотными, окристаллизованными, радиус пор уменьшается, отсутствуют возвышающиеся оплавленные образования. Эти изменения, очевидно, связаны с отсутствием встраивания в покрытия коллоидных частиц гидроксидов или гидроксосоединений железа, что оказывает влияние на толщину и механизм формирования покрытий.

3.3. Усредненные данные по составу покрытий и строению пор. На рис. 5 показаны поры в покрытиях, сформированных в электролитах PBWFe и P*BWFe, а также в их фильтрах. Видно, что в порах покрытий, полученных в электролитах PBWFe и P*BWFe, присутствуют своеобразные “пробки”, построенные из нано- и микрокристаллитов. Качественный анализ показывает, что количество кристаллитов в порах покрытий, сформированных в электролите P*BWFe, меньше, чем в PBWFe (см. рис. 5а и 5в). Кроме того, на поверхности покрытий, сформированных в P*BWFe-электролите, не во всех порах имеются кристаллиты. В порах покрытий, полученных в фильтрах этих электролитов, кристаллиты отсутствуют, рис. 5б. Последний факт непосредственно подтверждает, что кристаллиты в порах образуются только при условии наличия в объеме электролита коллоидных частиц гидроксидов или гидроксосоединений железа. По всей видимости, процесс происходит за счет попадания коллоидных частиц в поры и их последующей трансформации под действием электрических разрядов в соответствии с условиями, реализуемыми в поре.

В табл. 2 представлены усредненный элементный состав покрытий, сформированных в разные временные периоды в изучаемых электролитах (табл. 1), и усредненные данные (по 5–7 отдельным порам) элементного состава кристаллитов,

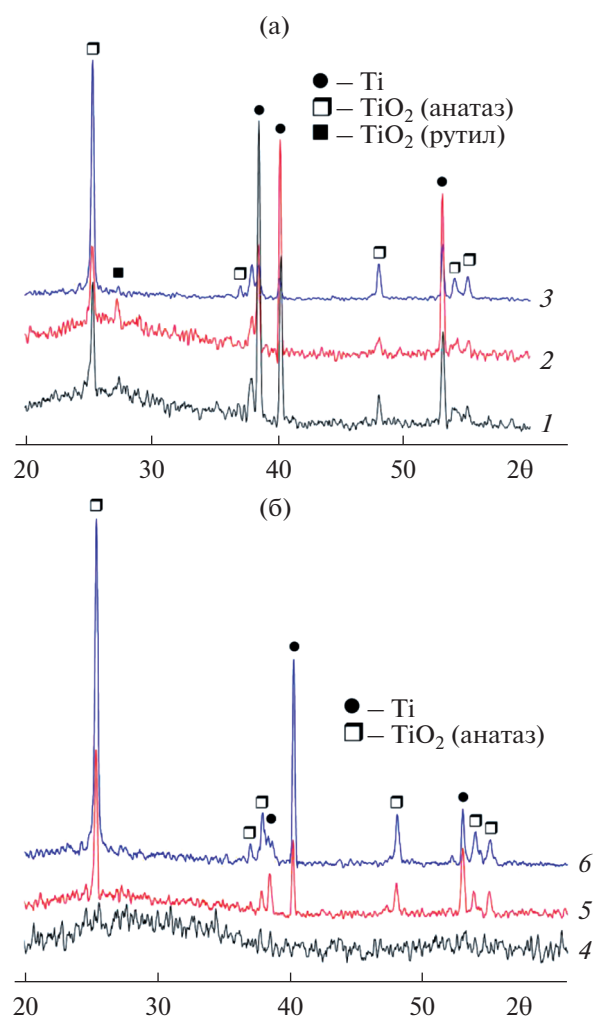


Рис. 3. Рентгенограммы покрытий, полученных в PBWFe (а) и P*BWFe (б) электролитах. Покрытия получены: 1 — 2010 г.; 2 — ноябрь 2014 г.; 4 — октябрь 2013 г.; 5 — ноябрь 2014 г.; 3 и 6 — рентгенограммы покрытий, сформированных в фильтрах электролитов 2 и 5, соответственно.

дна и стенок пор, в которых кристаллиты отсутствуют (для покрытий, полученных в фильтрах) и поверхности, прилегающей к порам. Примеры анализируемых участков в порах (круги) или на поверхности около пор (прямоугольники) приведены на рис. 5.

По данным рентгеноспектрального микрозондового анализа основное отличие по составу поверхностного слоя толщиной до 5 мкм для четырех анализируемых покрытий — в содержании железа и титана. Наибольшее количество титана характерно для покрытий, формируемых в электролитах после удаления железосодержащих частиц. Одновременно такие покрытия содержат железо в следовых количествах.

Состав кристаллитов в порах покрытий заметно отличается. Кристаллиты в порах PBWFe-по-

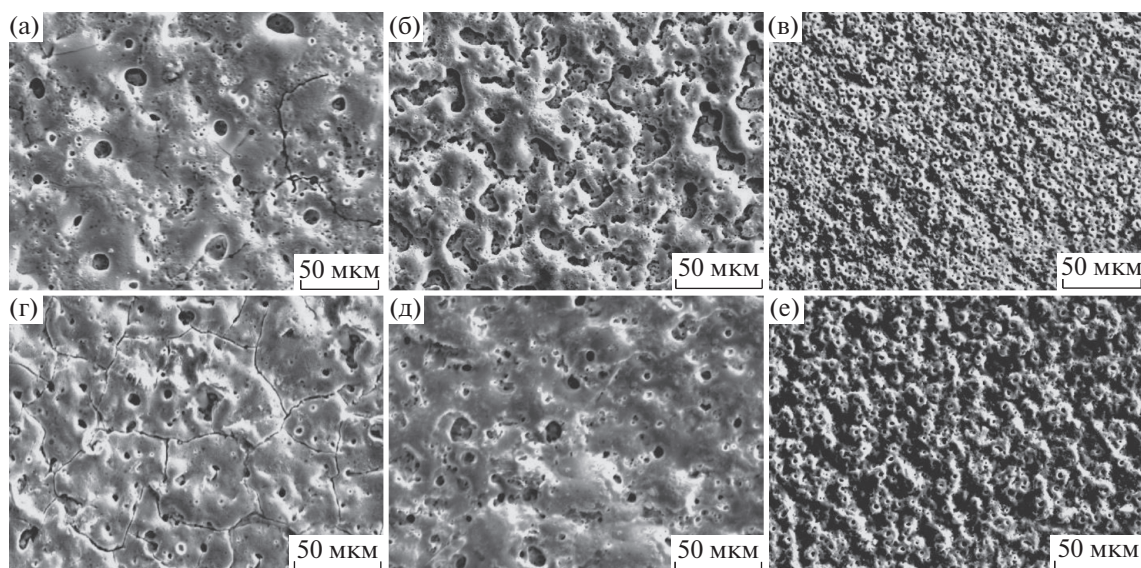


Рис. 4. Микрофотографии покрытий, полученных в PBWFe (а, б) и P*BWFe (г, д) электролитах, в фильтрах электролитов PBWFe (в) и P*BWFe (е). Покрытия получены: (а) в 2010 г.; (г) в 2013 г.; (б, в, д, е) в ноябре 2014 г.

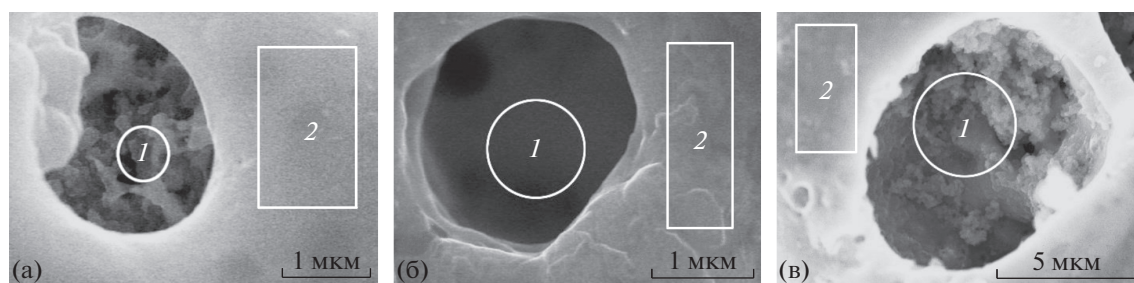


Рис. 5. ЭСМ-изображения пор в покрытиях, полученных в PBWFe электролите (а), его фильтрате (б) и P*BWFe-электролите (в). 1, 2 — примеры анализируемых участков пор и поверхности, соответственно.

крытий содержат более 60 ат. % железа. Кроме железа в них достаточно высокое содержание титана — свыше 20 ат. %. Кристаллиты в порах P*BWFe-покрытий содержат почти в 2 раза меньше железа и в 1.5 раза больше титана (более 30 ат. %). В порах покрытий, сформированных в фильтрате, наблюдается высокое содержание титана — свыше 76 ат. % и следовые количества железа (~2 ат. %). Отметим, что для всех пор характерно пониженное содержание фосфора по отношению к поверхности. По-видимому, под действием электрических разрядов фосфор в составе летучих соединений уходит из поры.

Элементный состав поверхности вблизи поры является переходным между составом пор и входящих в них образований и средним элементарным составом основного массива покрытий.

Описанные выше отличия связаны с разным ионным составом электролитов и различной концентрацией коллоидных частиц в электролитах

PBWFe и P*BWFe, а также с их отсутствием в фильтрате.

Как и в ранее исследованных случаях [2–4], в порах отмечаются невысокие концентрации кислорода. Это дает основание считать, что на дне и стенках пор, а также в составе кристаллитов концентрируются преимущественно восстановленные металлы. Полное или частичное восстановление металлов в составе анодных покрытий можно объяснить следующим образом. В работах [14–16] показано, что газ, выделяющийся на аноде при ПЭО, почти на 90 моль. % состоит из водорода. Температура в каналах разрядов по данным этих работ составляет более 3000 К, что инициирует термохимические реакции разложения воды. По-видимому, в парогазовой атмосфере в канале искровых электрических разрядов в присутствии повышенной концентрации водорода создаются условия для восстановления металлов, попавших в зоны пробоев в составе ионов, солей, коллоидных частиц или находящихся в составе уже обра-

Таблица 2. Усредненные данные по элементному составу покрытий, полученных в разное время, составу кристаллитов или дна и стенок пор, в которых кристаллиты отсутствуют

Электролит	Объект	Усредненный элементный состав, ат. %						
		C	O	Na	P	Ti	Fe	W
PBWFe	Поверхность*	13.5	63.8	1.7	6.4	5.9	7.6	1.2
	Поверхность	23.5	48.1	1.6	4.8	5.1	16.3	0.3
	Кристаллиты в поре	—	14.0	—	1.4	23.3	61.3	—
Фильтрат PBWFe	Поверхность*	10.9	67.7	0.7	2.1	16.8	0.8	1.5
	Поверхность	33.3	38.9	0.9	1.4	21.8	1.3	2.4
	Дно поры	5.0	10.0	0.2	0.6	76.0	1.9	6.3
P*BWFe	Поверхность*	14.9	64.1	1.5	7.2	6.3	5.5	0.6
	Поверхность	14.9	56.5	2.7	7.7	11.2	5.9	1.1
	Кристаллиты в поре	3.1	24.7	0.8	3.6	31.8	34.7	1.3

Примечание: * по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа; в остальных случаях — данные электронной сканирующей микроскопии.

зованных оксидов. Отметим, что наличие кристаллитов в порах некоторых покрытий также показано в ряде публикаций [17–19].

3.4. Магнитные характеристики покрытий. Поведение кривых намагничивания, как и определенные величины значений коэрцитивной силы, при комнатной и гелиевых температурах достаточно хорошо воспроизводимы для всех типов покрытий, независимо от временного периода их получения.

Магнетизм покрытий, сформированных в PBWFe-электролите, имеет сложный характер. Об этом свидетельствует вид полевых зависимостей намагниченности (рис 6а, 6б). Вероятнее всего, в данных образцах имеет место наложение нескольких видов магнетизма, таких как парамагнетизм, ферромагнетизм и суперпарамагнетизм. Так, при 300 К наличие небольшой коэрцитивной силы, отсутствие насыщения и линейная зависимость намагниченности от приложенного поля выше 1000 Э говорят о том, что данные материалы состоят из ферро- и парамагнитных фаз. Понижение температуры до 3 К приводит к увеличению значений коэрцитивной силы и отклонению от линейности полевой зависимости намагниченности в области высоких полей, что свидетельствует об увеличении вклада ферромагнитной составляющей и проявлению фаз со свойствами отличными от парамагнетизма и ферромагнетизма, например, фаз, обладающих суперпарамагнитными свойствами.

Покрытия, полученные в электролите P*BWFe, как и в фильтрах обоих электролитов, при комнатных температурах демонстрируют поведение близкое к парамагнетикам. При 3 К вид полевых зависимостей намагниченности отличается от линейного, что, по-видимому, связано с появле-

нием вклада от частиц, обладающих суперпарамагнитными свойствами. Возможно, такие частицы образуются не только в порах, но и в оксидном массиве покрытий.

Ферромагнитные свойства покрытий, сформированных в электролите PBWFe, обусловлены наличием в их порах кристаллитов с повышенным содержанием железа, табл. 2. Удаление коллоидных частиц из такого электролита, приводящее к отсутствию кристаллитов в порах, рис. 5б, сопровождается потерей образцами ферромагнитных свойств, рис. 6в.

В порах P*BWFe-покрытий также содержатся кристаллиты, но сами покрытия не проявляют ферромагнитных характеристик. Возможно, одной из причин этого является изменение атомного соотношения железо/титан в кристаллитах. Если для кристаллитов в порах PBWFe-покрытий это отношение равно ~2.6, то для кристаллитов в порах P*BWFe-покрытий только ~1.1. Отметим, что атомное отношение Fe/Ti для дна и стенок пор образцов с покрытиями, сформированными в фильтрах, составляет величину ~0.025.

С целью выяснения причин особенностей магнитных характеристик образцов с P*BWFe-покрытиями выполнены дополнительные исследования пондеромоторным методом, рис. 7.

Температурные зависимости удельной магнитной восприимчивости и удельной намагниченности (вставка) композита “покрытие + технический титан”, полученные в режиме нагрева и охлаждения практически идентичны. Это позволяет сделать вывод об устойчивости магнитных характеристик покрытия в диапазоне температур $\sim 100 \text{ K} \leq T \leq 850 \text{ K}$.

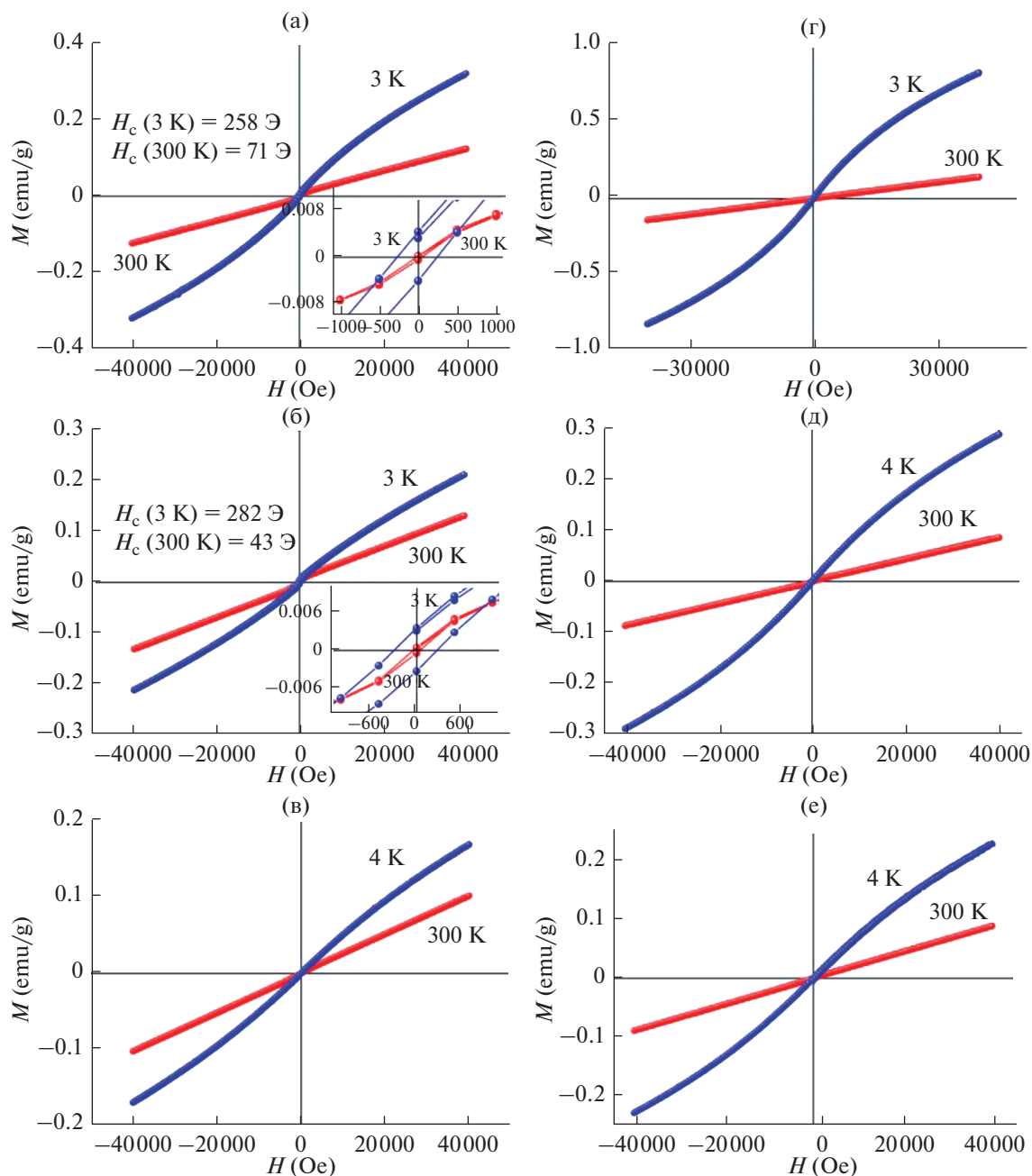


Рис. 6. Кривые намагниченности для образцов с покрытиями, сформированными в электролите PBWFe (а, б) и его фильтрате (в), и в электролите P*BWFe (г, д) и его фильтрате (е). Покрытия сформированы в: а) 2010 г., б) ноябре 2014 г., г) октябре 2013 г., и д) ноябре 2014 г.

В температурном интервале $\sim 300 \text{ K} \leq T \leq 850 \text{ K}$ изменения удельной магнитной восприимчивости незначительны. В указанном диапазоне температур композит “покрытие + технический титан” обнаруживает свойства парамагнетика Паули ($\chi \approx \text{const}$). Ниже температуры $\sim 300 \text{ K}$ зависимость $10^{-2}/\chi = f(T)$ демонстрирует наличие нескольких магнитных фазовых превращений с изменением спинового состояния. Экстраполя-

ция участка зависимости $10^{-2}/\chi = f(T)$ температурного интервала $100 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$ на ось температур попадает в отрицательную область, величина $\theta_{\text{eff}} \approx |-220| \text{ K}$. Отрицательное значение величины температуры Кюри–Вейсса указывает на антиферромагнитное упорядочение магнитных моментов в диапазоне температур $100 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$. Проявление влияния парамагнитного состояния при температурах выше 300 K подтверждают и за-

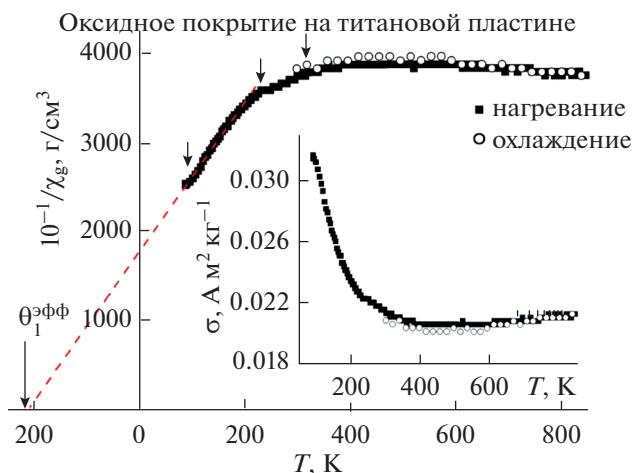


Рис. 7. Результаты изучения удельной намагниченности и магнитной восприимчивости ПЭО-покрытий, сформированных на образцах технического титана ВТ1-0, в магнитном поле с индукцией $B = 0.86$ Тесла и интервале температур ~ 80 – 850 К. Покрытия сформированы в 2013 г. в электролите Р*BWFe.

висимости намагниченности $M = f(H)$ покрытия исследуемого состава (рис. 6г).

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Покрытия, сформированные на титане методом ПЭО в электролите-суспензии $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, содержат в порах железо-титановые кристаллиты со средним атомным отношением $\text{Fe}/\text{Ti} \sim 2.6$ и проявляют ферромагнитные свойства. Замена в электролите Na_3PO_4 на Na_2HPO_4 сопровождается понижением величины рН и изменением окраски электролита-суспензии. Сформированные в таком электролите покрытия также содержат в порах кристаллиты, но с атомным отношением $\text{Fe}/\text{Ti} \sim 1.1$, и при комнатной температуре являются парамагнетиками. Качественный анализ показывает, что концентрация кристаллитов в порах в этом случае ниже. В порах покрытий, сформированных после удаления из электролитов коллоидных и взвешенных частиц, кристаллиты не обнаружены, а сами покрытия при комнатной температуре являются парамагнетиками. Этот факт прямо подтверждает взаимосвязь между наличием кристаллитов определенного состава в порах покрытий, присутствием в объеме электролита частиц гидроксидов железа и магнитными характеристиками покрытий. При гелиевых температурах все покрытия характеризуются отсутствием насыщения на полевых зависимостях намагниченности. Последнее, по-видимому, связано с наличием во всех покрытиях суперпарамагнитных частиц.

Таким образом, замена ортофосфата гидрофосфатом натрия в исследуемом случае приводит

к изменению рН и условий гидролиза оксалата железа(III), что позволяет изменять элементный состав кристаллитов в порах и, соответственно, магнитные характеристики покрытий. Сравнение параметров покрытий, полученных в разные временные периоды в одинаковых условиях, показывает, учитывая многофакторность эксперимента, хорошую воспроизводимость результатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0265-2014-001, а также частично поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 15-03-03271 и программы “Дальний Восток”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. // Доклады АН. 2009. Т. 428. № 3. С. 349.
2. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 494.
3. Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 459.
4. Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиянчук И.В., и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 3. С. 294.
5. Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanichuk I.V. et al. // J. Alloy. Compd. 2015. V. 618. P. 623.
6. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 11. С. 995.
7. Перевощикова Н.Б., Корнев В.И. // Вестник Удмурт. ун-та: Химия. 2006. № 8. С. 189.
8. Фролова С.И., Козлова Г.А., Ходящев Н.Б. // Вестник Пермского ун-та: Химия. 2011. № 2 (2). С. 60.
9. Kosmulski M. // Colloid and Interface Sci. 2004. V. 275. P. 214.
10. Харитонский П.В., Фролов А.М., Руднев В.С. и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74. № 10. С. 1465.
11. Харитонский П.В., Фролов А.М., Руднев В.С., и др. // Перспективные материалы. 2011. № 11. С. 298.
12. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные окисные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
13. Юнг Л. Анодные окисные пленки. Л.: Энергия, 1967. 232 с.
14. Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Gurevina N.L. et al. // Thin Solid Films. 2007. V. 516. P. 460.
15. Cserfalvi T., Mezei P., Apai P. // J. Phys. Appl. Phys. 1993. V. 26. P. 2184.
16. Dunleavy C.S., Golosnoy I.O., Curran J.A. et al. // Surface & Coating Technology. 2009. V. 203. P. 3410.
17. Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. № 7. P. 2761.
18. Владимиров Б.В., Крит Б.Л., Людин В.Б. и др. // Электронная обработка материалов. 2014. Т. 50. № 3. С. 1.
19. Ракоч А.Г., Мелконьян К.С., Гладкова А.А. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2015. № 5. С. 35.