НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ _____ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 537.622+620.197+621.793

ВЛИЯНИЕ ПРЕКУРСОРОВ ЖЕЛЕЗА В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ФОРМИРОВАНИЕ, СОСТАВ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ

© 2017 г. В. С. Руднев^{1, 2, *}, В. П. Морозова¹, И. В. Лукиянчук¹, И. А. Ткаченко¹, М. В. Адигамова¹, П. М. Недозоров¹

¹Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, Россия, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159 ²Дальневосточный федеральный университет, 690950, г. Владивосток, ул., Суханова, 8, ДВФУ *e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru Поступила в редакцию 19.07.2016 г.

Изучено влияние добавок сульфата и цитрата железа в базовый шелочной фосфатно-боратно-вольфраматный электролит на особенности плазменно-электролитического формирования покрытий на титане, их толщину, морфологию поверхности, состав и магнитные характеристики. В первом электролите образуются дисперсные частицы гидроксидов и гидроксосолей железа, второй представляет собой истинный раствор. В порах покрытий, полученных в электролите-суспензии с FeSO₄ обнаружены многочисленные Fe-содержащие кристаллиты размером ~50 нм, объединенные в агломераты. Такие покрытия проявляют ферромагнитные свойства: коэрцитивная сила H_c образцов составляет 62 и 148 Э при 300 и 2 К, соответственно. В порах покрытий, полученных в электролите с FeC₆H₅O₇ (истинный раствор), присутствие кристаллитов менее выражено, а сами кристаллиты крупнее и более оплавлены. При комнатных температурах такие покрытия являются парамагнетиками, при 2 К демонстрируют ферромагнитное поведение с величиной H_c до 200 Э. Имеющиеся данные позволяют связать ферромагнитные свойства формируемых покрытий с металлами, концентрирующимися в порах.

Ключевые слова: титан, плазменно-электролитическое оксидирование, прекурсоры железа, нано- и микрокристаллиты, ферромагнетизм

DOI: 10.7868/S0044185617060201

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время исследователи проявляют заметный интерес к установлению закономерностей образования, состава, строения и функциональных свойств Fe-содержащих оксидных покрытий, формируемых на титане, алюминии и их сплавах методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) [1–15]. ПЭО – оксидирование поверхности металлов и сплавов в электролитах в условиях действия в приэлектродной области искровых или микродуговых электрических разрядов [16-18]. В зависимости от состава и строения полученные Fe-содержащие ПЭО-покрытия обладают ферромагнитными [6, 7, 12], каталитическими [13, 14], терморегулирующими [2, 10, 15], декоративными [15, 19] свойствами, повышенной износостойкостью [11] или способностью поглощать СВЧ-излучение определенных длин волн [1]. Для получения железосодержащих оксидных покрытий одностадийным методом ПЭО применяют электролиты-суспензии с дисперсными частицами железа [1] или оксида железа Fe_2O_3 [2, 3], истинные растворы с ЭДТА комплексами железа [4—6], коллоидные электролиты с полифосфатными комплексами железа [7]. В качестве источника железа в состав электролита также вводят гексацианоферрат калия [8, 9, 19], оксалат [7, 12], сульфат [10] или цитрат железа [11].

В работах [7, 12] показано, что сформированные на алюминии и титане в щелочных электролитах-суспензиях с оксалатом железа ПЭО-покрытия проявляют ферромагнитные свойства. В этих случаях в базовый щелочной водный электролит состава $Na_3PO_4 + Na_2B_4O_7 + Na_2WO_4$ (PBW-электролит) дополнительно вводили водный раствор $Fe_2(C_2O_4)_3$. В результате процессов гидролиза происходит образование отрицательно заряженных дисперсных частиц гидроксидов и гидроксосолей Fe(III). В сформированных покрытиях железо, придающее покрытиям ферромагнитные свойства, концентрируется в дефектных местах поверхности и в порах покрытий [7, 12].

607

В ряде случаев в порах установлено наличие кристаллитов с повышенным содержанием металлов из электролита и основы [12, 20, 21]. Повышенные концентрации железа и металлов основы наряду с низкими концентрациями кислорода на дне и стенках пор, а также в составе кристаллитов позволили предположить, что часть металлов в порах находится в восстановленном состоянии. Наличие восстановленного железа в покрытиях подтверждают результаты рентгеноэлектронной спектроскопии [20] и рентгенофазового анализа [12]. В порах покрытий, сформированных в электролите после удаления частиц гидроксидов и гидроксосолей железа, Fe-содержащие кристаллиты не обнаружены, покрытия содержат невысокие концентрации железа как по поверхности, так и в порах, и при комнатной температуре являются парамагнетиками [22]. Таким образом, при формировании ПЭО-покрытий в шелочном РВW-электролите с добавкой $Fe_2(C_2O_4)_3$, повышенные концентрации железа в порах и на дефектных местах поверхности связаны с наличием дисперсных частиц гидроксидов и гидроксосолей железа в растворе [22]. Отметим, что и в других по составу щелочных электролитах, содержащих Fe₂(C₂O₄)₃ и выделяющих дисперсные частицы гидроксидов, железо также концентрируется в порах, а покрытия проявляют ферромагнитные свойства [23]. Вместе с тем, количество встраиваемого в поры железа, элементный состав дисперсных частиц, дна и стенок пор и магнитные характеристики покрытий зависят от состава изученных щелочных базовых электролитов [23].

Согласно данным работы [6], покрытия с ферромагнитными характеристиками могут быть сформированы и в истинных растворах, содержащих в качестве прекурсора железа комплексные анионы ЭДТА-Fe³⁺. В этом случае также отмечено концентрирование железа в порах покрытий [4].

Таким образом, железосодержащие ферромагнитные покрытия на алюминии и титане могут быть образованы как в электролитах с дисперсными частицами гидроксидов железа, так и в истинных растворах, содержащих комплексы ЭДТА-Fe³⁺. В обоих случаях отмечено концентрирование железа в порах покрытий. В то же время влияние различных прекурсоров железа в щелочном электролите на состав и магнитные свойства формируемых ПЭО-покрытий мало изучено. В связи с этим. цель настоящей работы – исследование состава, строения и магнитных свойств покрытий, сформированных в PBW-электролите с добавками FeSO₄ или FeC₆H₅O₇. В первом электролите образуются дисперсные частицы гидроксидов и гидроксосолей железа, второй представляет собой истинный раствор.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1. Приготовление электролитов. Для получения покрытий были использованы два электролита, содержащие (моль/л) 0.066Na₃PO₄ + $+ 0.034 Na_2 B_4 O_7 + 0.006 Na_2 WO_4 + 0.03 FeSO_4$ или FeC₆H₅O₇. В зависимости от вида аниона Fe-содержащего компонента рабочие электролиты обозначены PBWFe-SO₄ и PBWFe-Citr, соответственно. Электролиты готовили сливанием растворов. В каждом случае к 0.5 л фосфатно-боратно-вольфраматного раствора (РВЖ-электролит [24]) с удвоенной концентрацией компонентов приливали 0.5 л раствора соли железа, содержащего 0.06 моль/л FeSO₄ или FeC₆H₅O₇. Для приготовления базового электролита использовали коммерческие реактивы: $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot$ · 10H₂O, "х. ч." и Na₂WO₄ · 2H₂O марки "ч. д. а.". Железо вводили в виде сульфата железа(II) FeSO₄ · \cdot 7H₂O или цитрата железа(III) FeC₆H₅O₇ \cdot 3H₂O (все реактивы марки "ч. д. а."). Приготовленные электролиты перемешивали в течение 1 ч. Выбор концентрации вводимых солей железа (0.03 моль/л) был обусловлен низкой растворимостью цитрата железа(III).

Измерение значений рН и электропроводности электролитов проводили с помощью рН-метра-кондуктометра S470-K SevenExcellence (Mettler Toledo, Швейцария).

2.2. Формирование покрытий. В работе использовали плоские образцы из сплава титана BT1-0 размером $2 \times 2 \times 0.1$ см. Для стандартизации поверхности перед анодированием образцы полировали в смеси концентрированных кислот HF : HNO₃ =3 : 1 (по объему) при температуре 70°C с выдержкой по 0.5 мин 5–6 раз с промежуточным промыванием водой до образования зеркальной поверхности [25]. После химического полирования образцы промывали сначала проточной, затем дистиллированной водой и сушили на воздухе при 70°C.

Электрохимическая ячейка для синтеза покрытий состояла из стакана объемом 1 л из термостойкого стекла, катода в виде змеевика из полой трубки сплава никеля, который одновременно служил холодильником, и магнитной мешалки. Источник тока — управляемый компьютером тиристорный агрегат TEP4-100/460H (Россия), работающий в однополярном режиме.

Все покрытия формировали при анодной поляризации образцов из сплава ВТ1-0 в гальваностатическом режиме с эффективной плотностью тока 0.05 А/см² в течение 5 и 10 мин. Температура электролита в ходе плазменно-электролитического процесса не превышала 30°С.

2.3. Определение толщины, фазового, элементного составов покрытий и строения пор. Толщину покрытий измеряли вихретоковым толщиномером ВТ-201 (Россия). Рентгенофазовый анализ образцов с покрытиями выполняли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в Cu K_{α} -излучении. Рентгенограммы снимали при комнатной температуре в интервале углов 20 от 10° до 80° в двух режимах: 1) со скоростью 2°/мин (стандартная съемка) и 2) в режиме пошагового сканирования 0.02° и временем накопления сигнала в точке 10 с (съемка с накоплением сигнала). Для расшифровки полученных спектров использовали программу поиска "EVA" с банком данных "PDF-2".

Данные по элементному составу и снимки поверхности получены на рентгеноспектральном микроанализаторе ЈХА 8100 (Япония), дополнительно оснашенном энерголисперсионной приставкой INCA (Англия). Перед измерениями на покрытия напыляли золото для предотвращения заряжения поверхности. 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 валиков вокруг пор, образований в порах и дна пор. Данные усредняли не менее чем для пяти выбранных однотипных объектов рельефа.

2.4. Изучение магнитных характеристик. Намагниченность образцов с покрытиями измеряли на магнитометре SQUID MPMS 7 (Германия). При измерениях плоскость образца размещали параллельно направлению магнитного поля. Зависимости магнитного момента M (е.м.м./г) от напряженности магнитного поля H(Э) были сняты при температурах 300 и 2 К в полях до 50 кЭ. При расчете намагниченности измеренный магнитный момент нормировали на массу образца с покрытием. Массовая доля покрытий в образцах составляла ~1–3%.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Состояние электролитов. Электролит-суспензия PBWFe-SO₄ имеет болотно-зеленую окраску. Известно, что водные растворы сульфата Fe(II) зеленого цвета. Болотно-зеленый цвет PBWFe-SO₄ электролита свидетельствует о присутствии в растворе гидроксидов и гидроксосолей как Fe(II), так и Fe(III). По-видимому, при сливании щелочного PBW электролита и раствора сульфата железа(II) вначале образуются дисперсные частицы гидроксидов и гидроксосолей желе-



Рис. 1. Зависимость напряжения формирования покрытий на титане от времени в электролитах PBWFe, содержащих сульфат железа(II) или цитрат железа(III).

за(II), часть из которых при взаимодействии с кислородом воздуха окисляется до соединений Fe(III) [26]: 2Fe(OH)₂ + $1/2O_2$ + $H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3$.

Электролит с цитратом железа(III) представлял собой прозрачный раствор оранжево-коричневого цвета. Отметим, что по мере проработки электролита, он начинал опалесцировать и выделял незначительное количество осадка. Это может быть связано с выходом титана в раствор при ПЭО обработке, образованием коллоидных частиц гидратированного оксида титана, сорбцией ими ионов электролита. Известно, что диоксид титана может выступать в роли адсорбента [27, 28], в зависимости от рН на его поверхности присутствуют положительно или отрицательно заряженные активные центры [29].

3.2. Хронограммы напряжения. Графики зависимости напряжения на электродах от времени U = f(t) при формировании покрытий в PBWFeэлектролитах приведены на рис. 1. Из этих графиков оценены значения напряжений искрения U_i (табл. 1). Зависимость U = f(t) при формировании покрытий в электролите PBWFe-SO4 имеет вид, характерный для электролитов, слабо растворяющих оксид обрабатываемого металла [30, 31]. Зависимость U = f(t) для электролита PBWFe-Citr – кривая с перегибом. Такое поведение кривой характерно при образовании ПЭО-покрытий в электролитах, заметно растворяющих растущий оксид, в том числе при смене искровых разрядов линейными распространяющимися [32]. Однако образования вторичного слоя при формировании покрытий визуально не наблюдали.

3.3. Толщины покрытий. Толщина сформированных покрытий приведена в табл. 1. При одинаковых условиях формирования толщина покрытий, сформированных в PBWFe-Citr заметно больше, чем толщина покрытий, полученных в электролите-суспензии PBWFe-SO₄. То есть цитрат-ионы увеличивают скорость роста покрытий

Электролит	pН	и, См/м	<i>U</i> _{<i>i</i>} , B	<i>h</i> , мкм	С*, ат. %						<i>Н</i> _с , Э		
					С	0	Na	Р	Ti	Fe	W	2 K	300 K
PBWFe-SO ₄	10.2	1.63	70 ± 4	$\frac{6.5}{20.5}$	$\frac{24.6}{17.8}$	$\frac{54.7}{58.8}$	$\frac{0.6}{0.9}$	$\frac{6.5}{7.7}$	$\frac{6.8}{6.6}$	$\frac{5.9}{7.1}$	$\frac{0.9}{1.1}$	$\frac{145}{148}$	$\frac{11}{62}$
PBWFe-Citr	10.0	1.41	47 ± 3	$\frac{16.1}{28.0}$	$\frac{16.6}{13.1}$	$\frac{60.2}{61.8}$	$\frac{0.7}{1.0}$	$\frac{8.5}{9.4}$	$\frac{6.8}{6.5}$	$\frac{6.2}{7.0}$	$\frac{1.0}{1.2}$	$\frac{201}{141}$	$\frac{16}{21}$

Таблица 1. Состав электролита и характеристики покрытий, сформированных при i = 0.05 A/cm² в течение t = 5 мин (в числителе) и t = 10 мин (в знаменателе)

Примечание. *х* –удельная электрическая проводимость электролита, *U_i* – величина напряжения искрения, *H_c* – величина коэрцитивной силы.

* Элементный состав покрытий приведен по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа.

по отношению к электролиту с сульфат-ионами. Это может быть связано с большей агрессивностью электролита с цитратом железа по отношению к титану и его оксидам, приводящей к более заметному растворению титана, что делает возможным либо образование более рыхлых утолщенных покрытий, либо возникновение распространяющихся электрических разрядов и рост слоистых покрытий [32]. Согласно [33], возникновение распространяющихся разрядов связано с тем, что в электролитах, где значительна скорость травления растущего оксида, в анодном слое возникает большое число структурных дефектов, неравномерное распределение которых вызывает совместное перемещение искр. Предположение о большей агрессивности электролита PBWFe-Citr по отношению к растущему покрытию согласуется с поведением кривой U = f(t), рис. 1.

3.4. Состав покрытий. Рентгенограммы покрытий, сформированных в течение 10 мин, приведены на рис. 2. На рентгенограммах, полученных в условиях стандартной съемки, присутствуют только рефлексы, относящиеся к металлу основы, и аморфное гало в интервале углов 20 от 20° до 35°. На рентгенограммах, полученных при съемке с накоплением сигнала, дополнительно проявляются рефлексы, соответствующие анатазу. В случае электролита с сульфатом железа на



Рис. 2. Рентгенограммы титановых образцов с ПЭОпокрытиями, сформированными в течение 10 мин в электролитах PBWFe-SO₄ и PBWFe-Citr. рентгенограммах покрытий имеются слабые рефлексы, которые можно отнести к FeO(OH) в модификации акагенит.

По данным рентгеноспектрального микрозондового анализа (табл. 1, глубина анализа до 5 мкм) покрытия, сформированные в электролитах PBWFe-SO₄ и PBWFe-Citr, содержат примерно одинаковые концентрации всех анализируемых элементов. Можно отметить более высокое содержание фосфора и меньшее содержание углерода для покрытий, сформированных в цитратном электролите. С учетом состава электролита, элементного состава покрытий и полученных рентгенограмм можно предположить, что аморфное гало связано с наличием в покрытиях аморфных фосфатов, боратов или оксидов, в том числе оксидов титана и железа.

Покрытия в обоих случаях содержат значительные концентрации углерода. Наличие углерода в покрытиях или на их поверхности в общем случае может быть следствием трех причин: загрязнения поверхности при манипуляциях с образцами, сорбции на поверхности углеродсодержащих соединений из атмосферы или встраивания углерода в покрытия при ПЭО. Встраивание углерода в ПЭО-покрытия из электролитов с цитратом железа может быть связано с термолизом анионов $C_3H_5O(COO)_3^{3-}$ в областях, прилегающих к каналам электрических пробоев. Наличие углерода в составе покрытий, формируемых в электролите с сульфатом железа, можно объяснить термолизом анионов угольной кислоты, присутствующих в электролите за счет поглощения из воздуха СО₂. Поскольку по данным работ [34, 35] углерод присутствует как на поверхности, так и в глубине ПЭО-покрытий, могут иметь место все три причины его встраивания. Следует отметить, что измеренные содержания углерода не противоречат данным [34, 35], полученным для покрытий, сформированных в различных по составу электролитах.

3.4. Морфология поверхности и состав характерных образований. Микрофотографии покры-





Рис. 3. Микрофотографии покрытий, сформированных в электролитах PBWFe-SO₄ (a, б), PBWFe-Citr (в, г) в течение 5 (a, в) и 10 мин (б, г). Стрелками показаны дисперсные частицы в порах.

(r)

10 мкм

тий приведены на рис. 3. На поверхности покрытий располагаются устья пор размерами до 10 мкм — следы каналов пробоев, окруженные валиками оплавленного материала. Внутри некоторых пор видны дисперсные частицы (на микрофотографиях отмечены стрелками). Увеличение времени формирования приводит к укрупнению фрагментов поверхности — валиков вокруг пор и перепадов высот между возвышениями и впадинами. С ростом времени формирования можно отметить уменьшение общего числа пор, преимущественно малых размеров, на поверхности.

Исследования, выполненные с помощью микроскопа высокого разрешения, оснащенного приставкой для энергодисперсионного анализа, позволили выявить следующие особенности в составе и строении морфологических объектов на поверхности покрытий, рис. 4 и 5.

В большинстве исследованных пор покрытий, сформированных в электролите с FeSO₄, имеются дисперсные образования, рис. 4. В порах покрытий, сформированных в течение 10 мин, такие образования представляют собой конгломераты, состоящие из большого числа частиц (кристаллитов) размерами 20–50 нм, рис. 46–4г. С увеличением времени формирования с 5 до 10 мин число кристаллитов в порах возрастает, они практически полностью заполняют анализируемое пространство пор. Похожие образования встречаются и на поверхности покрытий в окрестности пор, рис. 4б (показано стрелкой).

10 мкм

В порах покрытий, сформированных в PBWFe-Citr-электролите, также наблюдаются



Рис. 4. ЭСМ изображения поверхности покрытий, сформированных в PBWFe-SO₄-электролите в течение 5 мин (а) и 10 мин (6-r).

том 53

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАШИТА МАТЕРИАЛОВ



Рис. 5. ЭСМ изображения поверхности покрытий, сформированных в PBWFe-Citr-электролите в течение 5 (а, б) и 10 мин (в, г).

дисперсные образования, но они выглядят менее окристаллизованными (более оплавленными), рис. 5. Следует отметить, что число пор с видимыми дисперсными образованиями в этом случае меньше чем для покрытий, сформированных в PBWFe-SO₄-электролите.

На рис. 6 приведены диаграммы, отражающие состав пор и поверхности покрытий. Данные для

состава поверхности получали с площадок размером 60×80 мкм. Для сравнения на диаграммах указан состав поверхности по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа (табл. 1). Состав пор получали усреднением данных, полученных как в порах с дисперсными частицами (примеры приведены на рис. 4а–4в, 5а, 5б), так и в порах, в которых видимых дисперсных частиц не наблюдали (пример на рис. 5в, 5г). В последнем случае принимали во внимание состав дна и стенок пор.

Анализ диаграмм показывает, что во всех случаях концентрации железа и титана в порах покрытий значительно выше, а содержание кислорода ниже, чем на поверхности. Например, кристаллиты в порах покрытий, полученных в течение 10 мин в PBWFe-SO₄-электролите, содержат. ат. %: 51.9 Fe, 21.2 Ті и только 15.1 О, рис. 6б. Содержание элементов на поверхности таких покрытий, по данным энергодисперсионного анализа, ат. % 12.7 Fe, 7.6 Ti, 55.0 О. Поскольку в составе кристаллитов кислорода недостаточно для образования оксидов железа и титана, можно сделать заключение о том, что кристаллиты содержат преимущественно восстановленные металлы. Данные по составу поверхности, полученные с помощью энергодисперсионной приставки к сканирующему электронному микроскопу и методом микрозондового анализа, практически совпада-



Рис. 6. Диаграммы распределения элементов по морфологическим объектам поверхности покрытий, сформированных в течение 5 (а, в) и 10 мин (б, г) в электролитах PBWFe-SO₄ (а, б), PBWFe-Citr (в, г), согласно данным энергодисперсонного анализа (приведены усредненные составы пор, валиков и поверхности). Для сравнения приведен состав поверхности по данным рентгеноспектрального микрозондового анализа, табл. 1.

ют. Концентрация титана, железа и кислорода в составе валиков является промежуточной между составом пор и поверхности.

Аналогичные данные по значительно более высокому содержанию железа и титана в порах по отношению к поверхности были получены ранее для покрытий, сформированных на алюминии и титане в PBW + $Fe_2(C_2O_4)_3$ -электролите [12, 20].

Состав образований на поверхности покрытий, напоминающих кристаллиты в порах (рис. 46), следующий, ат. %: 31.8 С; 35.4 О; 4.9 Р; 4.3 Тi; 22.0 Fe; 0.7 W. Концентрация железа в составе анализируемого образования имеет промежуточное значение между его содержанием на поверхности и в поре. Возможно, наличие таких образований связано с выбросами материала из поры при искровых или микродуговых разрядах. Ранее подобные образования наблюдали в окрестностях пор (каналов пробоя) на поверхности ПЭО-покрытий на алюминии и титане [36].

3.6. Магнитные характеристики покрытий. Кривые намагничивания образцов с покрытиями и температурные зависимости намагничивания приведены на рис. 7. Покрытия, сформированные в PBWFe-Citr-электролите, при комнатной температуре являются парамагнетиками, о чем свидетельствуют линейная зависимость намагниченности от поля и малые значения H_c , табл. 1, при низких температурах проявляют ферромагнитные свойствами (наличие гистерезиса на полевых зависимостях намагниченности и величина H_c от 140 до 200 Э). Покрытия, полученные в PBWFe-SO₄-электролите, при низких температурах являются ферромагнетиками ($H_c \sim 145$ Э). При комнатной температуре для покрытий, полученных в данном электролите, наблюдается зависимость коэрцитивной силы от времени формирования (табл. 1). Это факт может быть связан с размерами железосодержащих кристаллитов в порах покрытия. Особенность поведения кривых намагничивания при низких температурах – отсутствие выхода на насыщение, характерного для ферромагнетиков. Последнее может быть связано с присутствием в покрытиях, в том числе в порах, суперпарамагнитных частиц или частиц с антиферромагнитными свойствами. Это предположение подтверждает поведение температурных зависимостей намагничивания образцов в постоянном магнитном поле. Резкий рост намагниченности наблюдается при температуре ниже ~50 К, что, по-видимому, связано с вкладом суперпарамагнитных частиц или переходами антиферромагнетик-ферромагнетик.

Следует отметить, что для образцов с ферромагнитными свойствами "Fe-содержащее покрытие/Ti", сформированных в электролите-суспензии PBW + 0.04 моль/л Fe₂(C₂O₄)₃, величины коэрцитивной силы, определенные при комнатной температуре и при температурах гелиевого уровня (2–10 K), составляли 50–100 и 260–360 Э, соответственно [7, 20, 22]. То есть, полученные в настоящей работе магнитные характеристики для исследуемых образцов не противоречат полученным ранее результатам для покрытий, формируемых в щелочных электролитах-суспензиях с дисперсными частицами гидроксидов или гидроксосолей железа. Кроме того, на магнитные характеристики покрытий влияет концентрация оксалата железа, вводимого в PBW-электролит [12]. В связи с этим отметим, что в настоящей работе использовали 0.03 моль/л Fe(II) или Fe(III), тогда как в работах [7, 20, 22] концентрация Fe(III) составляла 0.08 моль/л.

Таким образом, полученные в настоящей работе и известные из литературы данные [4-7, 12, 20, 22] позволяют сделать вывод, что независимо от природы изученных прекурсоров железа и состояния щелочного электролита (истинный раствор или электролит-суспензия), во всех случаях железо преимущественно концентрируется в дефектных местах поверхности и порах ПЭО-покрытий. Наряду с железом в порах покрытий содержатся другие металлы, входящие в состав компонентов электролита, а также металлы подложки. Во многих случаях в порах таких покрытий присутствуют дисперсные частицы с повышенным содержанием металлов. Недостаток кислорода в порах покрытий и в присутствующих в них частицах позволяет предположить наличие таких металлов в восстановленном состоянии. Большинство изученных покрытий демонстрирует ферромагнитное поведение как при низких, так и при комнатных температурах.

4. ДИСКУССИЯ

В общем случае наблюдаемые магнитные свойства покрытий могут быть связаны с наличием частиц восстановленного железа или его магнитоактивных соединений, содержащихся в различных морфологических образованиях поверхности: порах, в том числе, в составе дисперсных частиц внутри пор, валиках, дисперсных частицах на поверхности, а также в основном массиве покрытий. Поскольку железо явно концентрируется в порах (каналах пробоев), рис. 6, а поры, согласно [37], занимают около 20% поверхности, есть основания полагать, что именно железо, содержащееся в порах, определяет магнитные свойства покрытий.

В массиве покрытий железо, по-видимому, находится в составе оксидов и других нерастворимых кислородсодержащих соединений, например, акагенита, рис. 2, фосфатов в случае применения электролитов с полифосфатами [7]. Нельзя исключить присутствия в изученных случаях и других оксидных соединений железа, например, магге-



Рис. 7. Зависимости магнитного момента *M* образцов с ПЭО-покрытиями от напряженности магнитного поля H (а–г) при температурах 2 K (a, б) и 300 K (в, г) и от температуры T (д, е) при H = 10000 Э. Покрытия сформированы в течение 5 мин (a, в, д) и 10 мин (б, г, е) в электролитах: PBWFe-SO₄ (1, 3), PBWFe-Citr (2, 4). На вставках к рис. (a, б) показана область малых полей.

мита, магнетита, титаномагнетита, но применяемые инструментальные методы анализа не подтверждают их присутствия в покрытиях.

В порах содержатся дисперсные частицы с повышенной концентрацией железа и титана и пониженной концентрацией кислорода. Возможно, такие частицы состоят из смеси восстановленных металлов с их оксидами или гидроксидами. Например, учитывая особенности ПЭО-процесса, представляют собой металлическое ядро, капсулированное в оксидно-гидроксидную оболочку. Отметим, что на поверхности покрытий могут на-

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 53 № 6 2017

Электролит	<i>t</i> мин	Фазовый состав	Fe/Ti					
электролит	<i>i</i> , writt	Фазовый состав	поры	валики	поверхность			
PBWFe-SO ₄	5		0.5	0.5	0.6			
	10	$TiO_2(a) + ?FeO(OH)$	2.5	0.8	1.7			
PBWFe-Citr	5		1.2	1.2	1.7			
	10	TiO ₂ (a)	1.6	1.9	1.7			

Таблица 2. Атомное отношение Fe/Ti в порах, валиках и на поверхности покрытий, сформированных при $i = 0.05 \text{ A/cm}^2$ в течение 5 и 10 мин

ходится поры как с дисперсными частицами, так и без. В порах, в которых нет видимых дисперсных частиц, состав дна пор, определенный энергодисперсионным анализом, практически соответствует составу дисперсных частиц. Можно предположить, что при попадании компонентов электролита в поры в ходе искровых или микродуговых разрядов происходит их термопревращения в условиях восстановительной атмосферы. Восстановительные свойства может обеспечивать избыток водорода в момент выделения, возникающий вследствие термолиза воды [38], либо углерод. вхоляший в состав многих изученных прекурсоров. Продукты термопреврашений. по-видимому выстилают стенки и дно пор, а в некоторых случаях образуют дисперсные частицы, присутствующие в порах. Последнее особенно характерно при формировании покрытий в электролитах, выделяющих в осадок гидроксиды и гидроксосоли переходных металлов.

В порах покрытий, а также в составе дисперсных частичек наблюдается высокое содержание металла основы, например, титана в нашем случае или алюминия [12]. В общем случае это может происходить как за счет диффузии металла основы из подложки или нижележащих оксидных слоев при повышенных температурах, сопровождающих разрядные явления, так и вследствие попадания титана из объема электролита. Известно, что при ПЭО процессах заметные концентрации ионов обрабатываемого металла наблюдают в электролите [39, 40]. В случае щелочных электролитов попадающий в раствор титан будет присутствовать в виде его гидроксидных соединений. В щелочной среде отрицательно заряженные гидроксиды титана будут попадать в зоны пробоев и участвовать в образовании ПЭО-покрытий.

Наблюдаемые особенности в строении отдельных морфологических образований на поверхности, а также покрытий в целом, представляют интерес для развития представлений о механизме роста многокомпонентных ПЭО-покрытий в электролитах-суспензиях. По-видимому, сконцентрированные у поверхности растущего покрытия дисперсные частицы гидроксидов или комплексные ионы при возникновении разрядов попадают в каналы пробоев, где под воздействием высоких температур и перепадов давлений претерпевают превращения. После затухания разряда образовавшиеся продукты выстилают стенки и дно пор (каналов пробоя), образуют в их составе дисперсные частицы. Рост покрытия, нарастание его толщины приводит к запечатыванию таких участков с повышенным содержанием компонентов электролита в массиве покрытий, их последующей диффузии, окислению и, в конечном итоге, к более равномерному распределению компонентов электролита по толще покрытия.

В связи с этим отметим, что рассчитанное атомное отношение Fe/Ti одинаково для всех основных морфологических образований на поверхности, несмотря на разное содержание в них этих металлов (табл. 2). С нашей точки зрения, это подтверждает сделанные предположения о механизме роста многокомпонентных ПЭО-покрытий.

5. ВЫВОДЫ

1. Полученные в настоящей работе и известные литературные данные показывают, что независимо от природы изученных прекурсоров железа и состояния щелочного электролита (истинный раствор или электролит-суспензия), во всех случаях железо преимущественно концентрируется в дефектных местах поверхности и порах ПЭО-покрытий. Наряду с железом в порах покрытий содержатся другие металлы, входящие в состав компонентов электролита, а также металлы подложки.

2. Во многих случаях в порах таких покрытий присутствуют дисперсные частицы с повышенным содержанием металлов. Недостаток кислорода в порах покрытий и в присутствующих в них частицах позволяет предположить наличие таких металлов частично в восстановленном состоянии.

3. Большинство изученных покрытий демонстрирует ферромагнитное поведение как при низких, так и при комнатных температурах. Имеющиеся данные позволяют связать ферромагнитные свойства покрытий с металлами, концентрирующимися в порах, в том числе в составе нано- и микроразмерных кристаллитов.

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" № 265-20-15-0022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Jin F.Y., Tong H.H., Li J. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. № 1–2. P. 292–295.
- Tang H., Wang F. // Mater. Sci. Technol. 2012. V. 28. № 12. P. 1523–1526.
- 3. Jagminas A. Ragalevicius R., Mazeika K. et al. // J. Solid State Electrochem. 2010. V. 14. № 2. P. 271–277.
- 4. *Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I.* // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. № 7. P. 2761–2765.
- Rogov A.B., Slonova A.I., Mironov I.V. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 287. P. 22–29.
- Рогов А.Б., Терлеева О.П., Миронов И.В., Слонова А.И. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 3. С. 293–298.
- 7. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 494–500.
- Тимошенко А.В., Магурова Ю.В., Артемова С.Ю. // Физика и химия обработки материалов. 1996. № 2. С. 57-63.
- Yu X.W., Chen L., Qin H.L., Wu M.Y., Yan Z.C. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 366. P. 432–438.
- Tang H., Xin T.Z., Sun Q. at al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 24. P. 10839–10844.
- 11. Butyagin P.I., Khokhryakov Ye.V., Mamaev A.I. // International Workshop Mesomechanics: Foundations & Applications. Tomsk, Russia, 2001. P. 63–64.
- Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 3. С. 294–304.
- 13. Лукиянчук И.В., Руднев В.С., Устинов А.Ю. и др. // Журн. прикл. химии. 2012. Т. 85. № 11. С. 1776–1780.
- Лукиянчук И.В., Руднев В.С., Тырина Л.М. и др. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 6. С. 943–951.
- Yao Z.P., Hu B., Shen Q.X. et al. // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 253. P. 166–170.
- Yerokhin A., Nie X., Leyland A. et al. // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 122. P. 73–93.
- 17. Walsh F.C., Low C.T.J., Wood R.J.K. et al. // Trans. Inst. Metal Finish. 2009. V. 87. № 3. P. 122–135.

- 18. *Руднев В.С. //* Защита металлов. 2008. Т. 44. № 3. С. 283–292.
- 19. *Kurze P., Krysmann W., Schreckenbach J. et al.* // Cryst. Res. Technol. 1987. V. 22. № 1. P. 53–58.
- Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 459–469.
- 21. Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Adigamova M.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 269. P. 23–29.
- Адигамова М.В., Руднев В.С., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 3. С. 324–330.
- Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиянчук И.В. и др. // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 5. С. 863–870.
- 24. Руднев В.С., Гордиенко П.С., Курносова А.Г., Орлова Т.И. / Патент № 1783004 РФ, МКИ7 С25D 11/02. Способ микродугового оксидирования вентильных металлов и их сплавов // Заявл. 17.10.89. Опубл. 23.12.92. Б.И. № 47.
- 25. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, 1977. 113 с.
- 26. Химия: Справочное руководство. ГДР. 1972. Пер. с нем. Л.: Химия, 1975. 576 с.
- 27. *Печенюк С.И., Калинкина Е.В. //* Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1251–1254.
- 28. Vassileva E., Proinova I., Hadjiivanov K. // Analyst. 1996. V. 121. № 5. P. 607–612.
- 29. Стремилова Н.Н., Викторовский И.В., Зигель В.В. // Журн. общей химии. 2001. Т. 71. № 1. С. 21–24.
- Гюнтершульце А., Бетц Г. Электролитические конденсаторы. М.: Оборонгиз, 1938. 198 с.
- 31. *Тареев Б.М., Лернер М.М.* Оксидная изоляция. М.–Л.: Энергия, 1964. 175 с.
- 32. *Руднев В.С.* // Защита металлов. 2007. Т. 43. № 3. С. 296–302.
- 33. Снежко Л.А., Черненко В.И. // Электронная обработка материалов. 1983. № 4. С. 38-40.
- 34. Вовна В.И., Гнеденков С.В., Гордиенко П.С. и др. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 10. С. 1208–1211.
- Руднев В.С., Ваганов-Вилькинс А.А., Устинов А.Ю., Недозоров П.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 3. С. 277–285.
- 36. *Руднев В.С., Тырина Л.М., Устинов А.Ю. и др.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 31. № 2. С. 281–287.
- 37. Curran J., Clyne T. // Acta Mater. 2006. V. 54. P. 1985– 1993.
- 38. *Снежко Л.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 6. С. 579–582.
- 39. Li Y., Shimada H., Sakairi M. et al. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. № 3. P. 866–876.
- 40. *Cheng Y.L., Gao J.H., Mao M. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 291. P. 239–249.