

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.197:621.318.1:537.622

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА И ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Fe-СОДЕРЖАЩИХ ПЭО-ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ

© 2018 г. В. С. Руднев^{1,2,*}, Е. С. Сергиенко³, П. В. Харитонский^{3,4}, К. Г. Гареев⁴, А. А. Костеров³,
И. В. Лукиянчук¹, М. В. Адигамова¹, В. П. Морозова¹

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

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

³Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

⁴Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
197376, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5

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

Поступила в редакцию 15.01.2018 г.

Fe-содержащие оксидные покрытия на алюминии, полученные методом плазменно-электролитического оксидирования, изучены с помощью сканирующей электронной и магнитно-силовой микроскопии. Сопоставление данных показывает, что ферромагнитные свойства покрытий преимущественно связаны с концентрированием железа в отдельных порах. Предложена схема, объясняющая распределение железа в ходе роста покрытия.

Ключевые слова: алюминий, плазменно-электролитическое оксидирование, распределение железа, ферромагнитные участки.

DOI: 10.1134/S0044185618050194

ВВЕДЕНИЕ

Материалы “ферромагнитное оксидное покрытие/металл” могут найти применение как поглотители электромагнитных волн, в медицине, в конструкциях сепараторов, в катализе. В работах [1–5] показано, что для формирования оксидных покрытий с ферромагнитными и антиферромагнитными характеристиками на парамагнитных титане и алюминии может быть применен метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). ПЭО – это электрохимическое окисление поверхности металлов в условиях реализации в прианодной области искровых и микродуговых электрических разрядов.

Ферромагнитные ПЭО-покрытия на ventильных металлах, в том числе алюминии и его сплавах, мы предложили формировать в щелочных электролитах-золях с дисперсными частицами гидроксидов железа [2, 6]. Совокупность экспериментальных данных позволила предположить, что ферромагнитизм таких покрытий связан с железом, которое концентрируется преимущественно в порах [7–9]. Однако, железо присутствует не только в порах покрытий, но и в других участках поверхности, хотя и в меньшей концентрации, а также в толще покрытий. Вероятно,

ферромагнитные характеристики образцов являются суперпозицией вкладов от различных Fe-содержащих образований и соединений на поверхности и в массиве покрытий.

Распределение ферромагнитных участков в поверхностном слое покрытий может быть установлено методом магнитно-силовой микроскопии. Для уточнения корреляций между местами концентрирования железа и ферромагнитными характеристиками ПЭО-покрытий мы сопоставили карты распределения железа, полученные с помощью энергодисперсионного спектрометра к сканирующему электронному микроскопу, и карты размещения ферромагнитных участков по поверхности покрытий, установленные методом магнитно-силовой микроскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Fe-содержащие оксидные покрытия толщиной 12–14 мкм сформированы в Институте химии ДВО РАН в водном щелочном электролите PBWFe, содержащем (моль/л) $0.066 \text{ Na}_3\text{PO}_4 + 0.034 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.006 \text{ Na}_2\text{WO}_4 + 0.015 \text{ Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, при постоянной плотности тока 0.1 А/см^2 в течение 10 мин на анодно-поляризованом сплаве алюминия АМг5

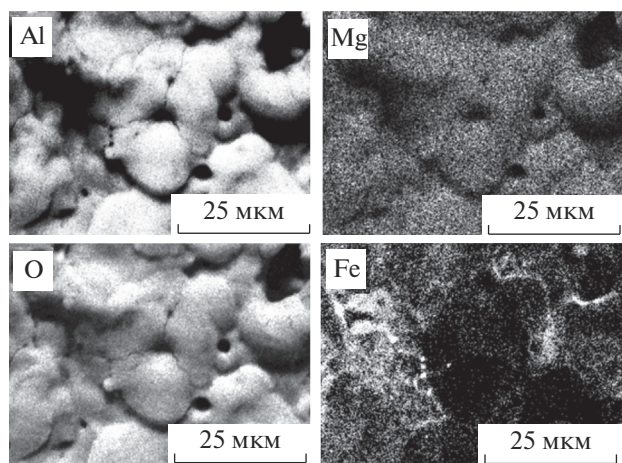


Рис. 1. Распределение основных элементов по поверхности покрытия на сплаве алюминия.

(мас. %: 4.8–5.8 Mg, 0.5–0.8 Mn, 0.02–0.1 Ti, 0.5 Fe, 0.5 Si, 0.1 Cu, 0.2 Zn, остальное Al), аналогично [9]. Отметим, что была выбрана концентрация оксалата железа, обеспечивающая максимальную концентрацию железа в составе покрытий [9].

Исследование покрытий методами магнитно-силовой и сканирующей микроскопии, измерение величин коэрцитивной силы образцов проведены на оборудовании Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ). Использовали магнитно-силовой микроскоп INTEGRA AURA (NT-MDT, Россия), сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N (Япония) с дисперсионным спектрометром и SQUID-магнитометр MPMS 3 (Quantum Design, США). При измерении коэрцитивной силы образцы ориентировали плоскостью покрытия параллельно внешнему магнитному полю.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным измерений, выполненных в Санкт-Петербурге, величина коэрцитивной силы при 300 К составила 54–123 Э для отдельных образцов в серии, что близко к ранее полученным значениям для аналогичных образцов [9].

Как видно из данных рис. 1, поверхностные распределения Al и Mg, входящих в состав сплава, а также O в поверхностном слое синхронны. Эти элементы присутствуют на всех участках рельефа, исключая поры и впадины. В отличие от них, Fe сконцентрировано преимущественно во впадинах, где находится много мелких пор, и по периметру больших пор. Данный результат согласуется с картами распределения Fe, Ti и O для аналогичных Fe-содержащих покрытий на титане [7].

На рис. 2 представлены данные магнитно-силовой микроскопии. Изображения слева – рельеф поверхности, справа – распределение ферромагнитных участков по поверхности. Максимумы в распределении магнитных полей наблюдаются по периметру пор на поднятиях с плоскими вершинами, рис. 2а, 2б (пора не отображена), и в порах, рис. 2в, 2г. Участки со слабыми ферромагнитными характеристиками, присутствующие на поверхности, связаны, по-видимому, с распределением железа в понижениях рельефа с большим числом мелких пор.

То есть, несмотря на то, что железо имеется в той или иной концентрации во всем массиве покрытия, именно участки концентрирования железа в порах и по периметру пор отдельных возвышенностей дают основной вклад в ферромагнитные свойства покрытий в целом. Результаты, полученные в работах [8, 9], дают основание считать, что железо в составе пор находится в частично восстановленном состоянии. Согласно приведенным в настоящем сообщении данным железо в других составляющих покрытий находится в составе соединений, не обладающих ферромагнитными свойствами (рис. 2). Учитывая состав электролита и особенности ПЭО-обработки, это может быть фосфаты, бораты, вольфраматы, оксиды или шпинели. Высокая температура в толще покрытия, необходимая для образования таких соединений на основе компонентов электролита и обрабатываемого субстрата, поддерживается постоянно действующими в поверхностном слое ансамблями искровых и микродуговых электрических разрядов.

Поднятия с порой на поверхности ПЭО-покрытий также связывают с действием электрических разрядов. После затухания разряда остается пора (след канала пробоя) с окружающим ее поднятием из застывшего расплава (вулканоподобное образование). Согласно измерениям, выполненным ранее с помощью энергодисперсионной приставки для аналогичных Fe-содержащих покрытий, при фокусировании зондирующего луча на дне, стенках пор, а также на кристаллитах, присутствующих в порах, было обнаружено, что все эти объекты содержат высокие концентрации железа (около 50 ат. % [8–10]). Вместе с тем измерения, выполненные этим же методом на основном массиве покрытия, показывают, что он состоит преимущественно из оксида алюминия и содержит около 6 ат. % железа. Содержание железа в окружающем пору поднятии близко к его содержанию в основном массиве покрытия и значительно ниже, чем в поре [9, 10].

Из данных магнитно-силовой микроскопии видно (рис. 2), что не все поднятия содержат ферромагнитные включения. Этот факт может быть объяснен следующими причинами. Во-первых, в

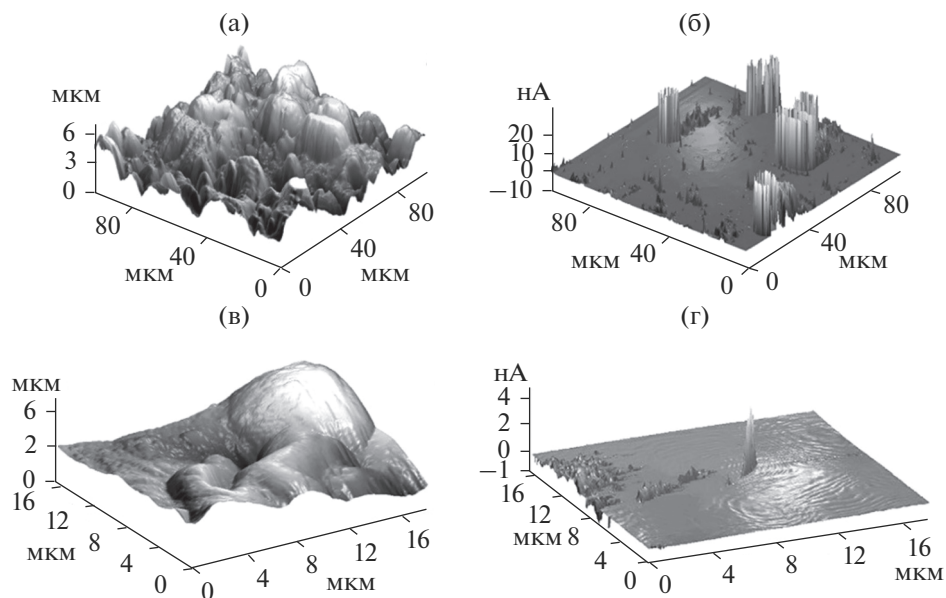


Рис. 2. Рельеф поверхности (а, в) и распределение ферромагнитных участков по поверхности покрытия (б, г).

ходе формирования и нарастания толщины оксидного ПЭО-покрытия ранее возникшие области с повышенным содержанием железа, связанные с действием разрядов, постепенно перемещаются в глубину покрытий. Вследствие диффузии железа из таких участков и алюминия из основы, вызванной повышенными температурами, материал таких образований постепенно смешивается с основным массивом оксидного слоя. Концентрация железа в массиве покрытия выравнивается. На рис. 3 представлена схема предполагаемого процесса.

После удаления частиц гидроксидов железа из электролита фильтрацией железо в порах формируемых покрытий не обнаружено, а образцы становятся парамагнитными [11]. Следовательно, встраивание железа в поры покрытий в исследуе-

мом случае связано с захватом частиц гидроксидов железа из электролита электрическими разрядами. Поэтому другая возможная причина отсутствия ферромагнитных областей у многих подптий — не все разряды захватывают и встраивают в покрытие дисперсные частицы гидроксидов железа. Можно ожидать, что рост концентрации в электролите дисперсных частиц вызовет увеличение как концентрации железа в подптиях, так и числа Fe-содержащих подптий и, соответственно, числа ферромагнитных участков.

Если схема, представленная на рис. 3, верна, то распределение железа и других компонентов электролита по сечению покрытия должно быть неравномерным. Концентрация железа в приповерхностном слое покрытия должна быть повышенной. Отметим, что повышенные концентрации элементов электролита в приповерхностном слое растущего ПЭО-покрытия отмечены в литературе. Например, показано концентрирование в поверхностном слое Si(IV) для покрытий, образованных в водном электролите с Na_2SiO_3 [12], Zr(IV) при формировании покрытий в водном электролите с $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ [13], церия при формировании покрытий на сплаве магния в электролите с дисперсными частицами оксида церия [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сопоставление карт распределения железа и ферромагнитных участков показывает, что ферромагнитные свойства исследуемых Fe-содержащих ПЭО-покрытий на алюминии, формируемых в электролитах-золях, связаны с

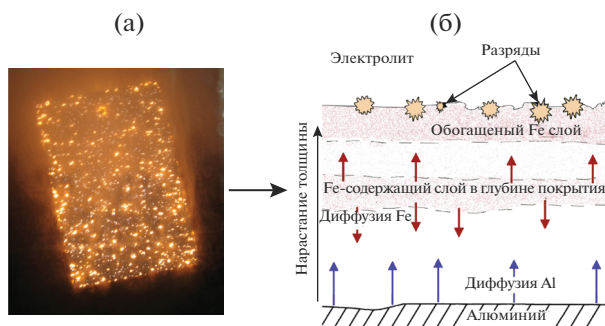


Рис. 3. Искровые и микродуговые разряды на поверхности алюминия (а) и предполагаемая схема встраивания и распределения железа в ПЭО-покрытии в процессе его роста (б).

участками концентрирования железа в отдельных порах. Основной массив таких покрытий не обладает ферромагнитными свойствами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по государственной программе 265-2014-001 и поддержана грантом РФФИ № 15-03-03271.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jin F.Y., Tong H.H., Li J. et al. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. № 1–2. P. 292–295.
2. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. // Докл. АН. 2009. Т. 428. № 3. С. 349–352.
3. Jagminas A., Ragalevicius R., Mazeika K. et al. // J. Solid State Electrochem. 2010. V. 14. № 2. P. 271–277.
4. Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Ткаченко И.А. и др. // Перспективные материалы. 2011. № 5. С. 55–62.
5. Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. № 7. P. 2761–2765.
6. Патент РФ № 2420614: // Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Устинов А.Ю. / Опубл. 10.06.2011. Бюл. № 16.
7. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 494–500.
8. Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 459–469.
9. Руднев В.С., Морозова В.П., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 3. С. 294–304.
10. Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V., Adigamova M.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 269. P. 23–29.
11. Адигамова М.В., Руднев В.С., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 3. С. 324–330.
12. Monfort F., Berkani A., Matykina E. et al. // Corrosion Science. 2007. V. 49. P. 672–693.
13. Руднев В.С., Килин К.Н., Малышев И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 6. С. 634–639.
14. Rehman Z.U., Uzair M., Lim H.T., Koo B.H. // J. Alloy. Compd. 2017. V. 726. P. 284–294.