

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 537.622+620.197+621.793

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ
ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ
ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ

© 2013 г. В. С. Руднев^{1,2}, В. П. Морозова¹, И. В. Лукиянчук¹, И. А. Ткаченко¹, М. В. Адигамова¹,
А. Ю. Устинов^{1,2}, П. В. Харитонский², А. М. Фролов², С. А. Боев²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

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

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 16.04.2012 г.

Выполнен обзор литературы по применению метода плазменно-электролитического оксидирования для формирования на алюминии и титане магнитоактивных оксидных покрытий. Экспериментально получены и изучены образцы “Al-, Fe- и W-содержащий оксидный слой + алюминиевая основа” с ферро- и ферритмагнитными свойствами, образцы, перемагничивающиеся при определенных величинах внешнего магнитного поля, образцы, намагничивающиеся противоположно внешнему полю. В порах покрытий установлено наличие нано- и микроразмерных кристаллитов, в которых концентрируются металлы из электролита и алюминий. Эти кристаллиты, предположительно, определяют магнитные свойства образцов. Наблюдается корреляция между величиной атомного отношения Fe/Σ(W,Al) в кристаллитах и магнитными свойствами исследуемых систем.

DOI: 10.7868/S0044185613030145

ВВЕДЕНИЕ

Как показано в ряде работ, метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) – электрохимическое окисление поверхности металлов в условиях действия в приэлектродной области искровых и микродуговых электрических разрядов – позволяет формировать на алюминии и титане оксидные покрытия, содержащие соединения “магнитных” элементов, таких как Fe, Co или Ni [1–19]. Основные исследуемые подходы: (I) применение электролитов с введенными в них разноразмерными частичками металлов или оксидов металлов (применение электролитов-суспензий [3, 4, 13, 17, 19]); (II) трибологическое нанесение наноразмерных частичек на предварительно сформированное ПЭО-покрытие [17]; (III) создание условий для образования в электролите коллоидного осадка нерастворимых соединений переходных металлов, преимущественно гидроксидов [1, 6–12, 14–16]; (IV) применение электролитов с металлокомплексными ионами [1–3, 8, 18]. Во всех случаях электрические разрядные явления приводят к встраиванию компонентов электролита в растущее оксидное покрытие, их термопревращениям вблизи и в каналах пробоев, инициируют протекание высокотемпературных взаимодействий, то есть образование

новых фаз и формирование сложных по составу и строению оксидных слоев.

Во многих упомянутых выше работах отмечено, что образцы с покрытиями такого состава могут быть магнитоактивными. Однако исследования магнитных характеристик подобных керамометаллических систем (оксидный Fe, Co или Ni-содержащий ПЭО-слой + парамагнитный металл Al или Ti) начаты сравнительно недавно, и известные нам публикации в этом направлении немногочисленны [4, 9, 11–17].

В работе [4] анодные ПЭО покрытия на сплаве алюминия формировали в электролите $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ + дисперсные частицы железа размерами ≤ 5 мкм. Были получены покрытия с содержанием железа 10.2 ат. %. На их поверхности разбросаны встроенные в покрытия дисперсные частички размерами менее 5 мкм. Авторы полагают, что это частички железа. Об электромагнитных свойствах покрытий судили по поглощению СВЧ излучения. Покрытия характеризовались ничтожно малыми значениями величины тангенса диэлектрических потерь. Величина магнитной проницаемости покрытий зависела от частоты электромагнитного СВЧ излучения. Заметные магнитные потери наблюдали при частотах 9.6 и 12.6 ГГц. Предложенный подход, по мнению авторов, от-

крывает путь для эффективного и простого дизайна и синтеза поглотителей микроволн.

Введение в щелочной силикатный электролит частиц Fe_2O_3 со средними размерами ~ 0.1 мкм (разброс от 0.03 до 0.15 мкм) позволило получить на титановой фольге ПЭО-покрытия толщиной до 6–7 мкм, содержащие 16–19.5 ат. % железа, равномерно распределенного по сечению оксидного слоя [13]. В составе покрытий присутствовала фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит). Согласно данным Мессбауэровской спектроскопии материал покрытия являлся антиферромагнетиком.

Авторами работы [17] изучены магнитные характеристики кобальтсодержащих покрытий на титане. При формировании покрытий использовали нанопорошок кобальта с размерами частиц около 70 нм. Введение нанопорошка в покрытия осуществляли двумя способами: 1) трибоэлектрическим нанесением на предварительно сформированное в базовом электролите ПЭО-покрытие; 2) добавлением нанопорошка, совместно с ПАВ, в базовый электролит и формированием в нем ПЭО-покрытий. В качестве базового электролита применяли водный раствор Na_3PO_4 . Все полученные образцы проявляли ферромагнитные свойства. Коэрцитивная сила H_c для образцов 1 типа при температуре 300 К составляла 514 Э, при 2 К 1024 Э. Для образцов 2 типа при 350 К 38 Э, при 2 К 52 Э. Различие ферромагнитных характеристик образцов 1 и 2 типов авторы [17] связывают с различием химического состава формируемых покрытий. Во втором случае общее количество Со в покрытиях меньше, наряду с металлическим кобальтом в покрытиях присутствуют оксиды Co_2O_3 и CoO .

Ранее нами были обоснованы подходы получения методом ПЭО на алюминии и титане каталитически активных в окислении СО в CO_2 оксидных покрытий с соединениями никеля и меди [7]. В этой работе применяли водный электролит $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{WO}_4$ (PBW-электролит [20]), в который дополнительно вводили ацетаты Ni(II) и Cu(II) (PBWNiCu-электролит). Для формирования Fe-содержащих слоев в этом электролите ацетат Ni(II) частично или полностью замещали оксалатом Fe(III) (электролиты PBWNiFeCu и PBWFeCu) [9]. В обоих случаях на сплаве алюминия были сформированы оксидные ПЭО-покрытия с ферромагнитными свойствами: в электролите PBWNiFeCu – покрытия, содержащие 11 ат. % Fe + 7 ат. % Ni, с величиной $H_c = 48$ Э при комнатной температуре, в электролите PBWFeCu – покрытия, содержащие 21 ат. % Fe с $H_c = 113$ Э [9]. В близком по составу электролите PBWFe (исключен ацетат меди) на титане были получены оксидные ПЭО-слои толщиной 17 мкм с ферромагнитными характеристиками: величина коэрцитивной силы $H_c = 114$ Э при

300 К и $H_c = 364$ Э при 10 К; содержание Fe – 7.2 ат. % [11]. Было установлено, что железо сконцентрировано преимущественно в дефектных местах покрытий и порах.

Согласно результатам расчетного моделирования причин ферромагнетизма полученных в [9, 11] покрытий с учетом их магнитных характеристик, толщины, состава и строения, в оксидных слоях имеются островки (кластеры), содержащие наноразмерные частицы с ферромагнитными свойствами [12, 14]. Причем, согласно модельным расчетам, такие частицы не состоят в чистом виде из оксидов железа и, возможно, представляют собой химически неоднородные многофазные системы. Например, двухфазная система – оксид железа с ферромагнитными свойствами, капсулированный гидроксидом железа.

При исследовании влияния условий формирования ферромагнитных покрытий на титане (плотности тока и времени формирования в электролите PBWFe) было подтверждено, что железо концентрируется в порах [15, 21]. Причем в порах оно находится в составе нанокристаллитов размерами ~ 50 нм, которые объединяются в кластеры. На основе определения состава (ат. %: 19.2 O; 7.2 C; 1.7 Na; 2.2 P; 13.5 Ti; 51 Fe; 5.2 W) было заключено, что нанокристаллиты содержат как восстановленные металлы, так и их оксиды, а, возможно, и гидроксиды. Вероятно, они состоят из металлического ядра, окруженного оксидной или гидроксидной оболочкой. То есть, заключения, сделанные на основе результатов расчетного моделирования, в целом нашли экспериментальное подтверждение. Между тем, в изучаемом случае, состав кристаллитов достаточно сложен. На фоне преимущественного содержания железа присутствуют такие металлы, как W, Ti и неметаллы C, P. То есть, в составе кристаллитов могут быть сплавы, смеси оксидов, гидроксидов, фосфатов, углерод-содержащих соединений. Все они могут оказывать влияние на обменные взаимодействия в кристаллитах и, следовательно, на магнитные характеристики покрытий.

Отметим, что концентрирование металлов электролита в порах ПЭО-покрытий, причем на фоне недостатка кислорода для образования оксидных систем, подтверждено независимыми исследованиями. Например, данный факт отмечен для Fe-содержащих покрытий, сформированных на титане в электролитах с комплексными ионами EDTA-Fe^{3+} [18].

В работах [15, 21] установлено, что зависимость величины коэрцитивной силы H_c покрытий, сформированных на титане в электролите PBWFe, от их толщины носит немонотонный характер. Имеется выраженный максимум при толщине покрытий $h = 3\text{--}7$ мкм. Его наличие, предположительно, связано с изменением геометрических

размеров кристаллитов в порах с величиной h . С ростом толщины покрытий и, соответственно, размеров пор и размеров кристаллитов в них, происходит переход от суперпарамагнитного к одно- и, далее, многодоменному состоянию.

Из приведенного обзора литературы следует, что метод ПЭО перспективен для одностадийного получения магнитоактивных образцов оксидное покрытие/Al или Ti. В случае Fe-содержащих покрытий, сформированных в электролитах, выделяющих взвеси гидрооксидов, железо концентрируется в порах в составе наноразмерных кристаллитов, которые и определяют магнитные свойства покрытий. В кристаллитах присутствуют железо и другие металлы электролита и подложки как в восстановленном, так и в окисленном состояниях. Согласно результатам расчетного моделирования, полученным экспериментальным данным, кристаллиты, скорее всего, являются частичками восстановленных металлов, капсулированных в оксидно-гидроксидную оболочку. Размеры кристаллитов и их магнитные характеристики можно менять, регулируя размеры пор, например, толщиной, электрическими и временными условиями формирования покрытий. В составе кристаллитов присутствуют металлы электролита. Поэтому химический состав кристаллитов, по-видимому, можно модифицировать, вводя в состав электролита соединения нужных металлов. Если это предположение верно, то подход может позволить формировать системы оксидный слой/вентильный металл с различными магнитными свойствами: ферро-, антиферро- и ферри-магнитными.

Между тем, исследования по установлению закономерностей формирования методом ПЭО магнитных систем, их составу и свойствам находятся на начальном этапе. Многие вопросы остаются малоизученными.

В настоящей работе приведены результаты исследований влияния концентрации оксалата железа в PBWFe-электролите на магнитные свойства, элементный состав, толщину и морфологию покрытий, формируемых на сплаве алюминия методом плазменно-электролитического оксидирования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Покрытия формировали на плоских образцах сплава алюминия AMg5M размером $2.2 \times 2.2 \times 0.1$ см. Предварительная подготовка образцов включала химическое полирование в смеси концентрированных кислот $\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 4 : 2 : 1$ (по объему). Полированные образцы промывали дистиллированной водой и высушивали при 70°C на воздухе.

Для формирования плазменно-электролитических оксидных (ПЭО) покрытий, как и в работах [9, 11, 15, 21], в качестве базового электролита использовали PBW-электролит состава (моль/л): $0.066 \text{ Na}_3\text{PO}_4 + 0.034 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0.006 \text{ Na}_2\text{WO}_4$. В базовый электролит дополнительно вводили трехвалентное железо в виде $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Использовали следующие концентрации Fe(III), моль/л: 0.079, 0.049, 0.03, 0.015. Применяли коммерческие реактивы: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ марки “х.ч.”, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки “ч.д.а.”. Каждый из компонентов предварительно растворяли в дистиллированной воде, а затем растворы сливали в заданном отношении и перемешивали в течение 1 ч. При этом все полученные электролиты представляли собой суспензии желто-оранжевого цвета (pH 8–9), где в осадке находились нерастворимые соединения Fe(III), в том числе и гидроксиды.

Покрытия формировали при анодной поляризации алюминиевых образцов в гальваностатическом режиме с эффективной плотностью тока $10 \text{ A}/\text{дм}^2$ в течение 10 мин. Электрохимическая ячейка – стакан объемом 1 литр из термостойкого стекла с электролитом, трубчатым катодом в виде змеевика из сплава никеля, через который пропускали холодную воду, а также термометром для контроля температуры электролита. Источником тока служил управляемый компьютером тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н, работающий в однополярном режиме. Электролит перемешивали с помощью магнитной мешалки. Температура электролита в ходе плазменно-электролитического процесса не превышала 35°C .

Толщину покрытий измеряли вихретоковым толщиномером “ВТ-201” (Россия). Данные об элементном составе и снимки поверхности получали на рентгеноспектральном микроанализаторе JXA 8100 (Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA (Англия). Информация о распределении элементов по отдельным морфологическим образованиям поверхности, снимки поверхности высокого разрешения получены с помощью электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific (США). Предварительно на пленки в обоих случаях напыляли золото для предотвращения заряжения поверхности.

Рентгенофазовый анализ образцов с покрытиями выполняли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении. Для расшифровки полученных спектров использовали программу поиска “EVA” с банком данных “PDF-2”.

Намагниченность комплексов измеряли на SQUID магнитометре (MPMS XL) фирмы Quantum Design при температурах от 300 до 10 К. При

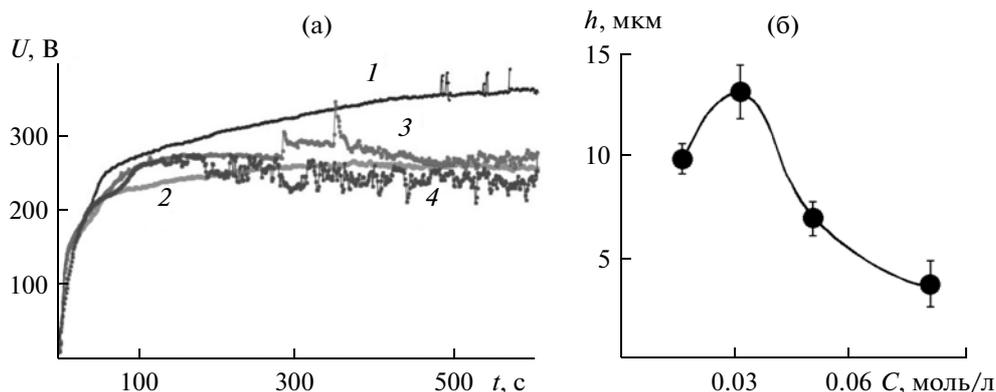


Рис. 1. (а) Временные зависимости изменения напряжения на электродах при содержании в PBWFe-электролите железа(III), моль/л: 1 – 0.015; 2 – 0.03; 3 – 0.049; 4 – 0.079. (б) Влияние концентрации Fe(III) в PBWFe электролите на толщину сформированных на сплаве алюминия покрытий.

измерениях плоскость образца размещали параллельно направлению магнитного поля. Зависимость магнитного момента M (е.м.м./г) от температуры T (К) снимали с шагом в 5 К в интервале от 300 до 100 К, с шагом 2 К в диапазоне 100–10 К. Зависимости M (е.м.м./г) от H (Э) были сняты при температурах 300 и 10 К, в полях до ~ 80 кЭ. Величину M рассчитывали, учитывая суммарную массу образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены зависимости напряжения на электродах от времени ведения процесса ПЭО в зависимости от концентрации железа(III) в PBWFe-электролите. При введении наименьшей из исследованных концентраций Fe(III) 0.015 моль/л зависимость $U = f(t)$, кривая 1, близка к наблюдаемой в электролите PBW для сплавов алюминия [22]. При переходе к концентрациям 0.03–0.08 моль/л падение напряжения на электродах при данном времени уменьшается (рис. 1а), кривые 2–4. Тенденция к уменьшению величины U наблюдается при временах формирования более 150 с (т.е. в условиях действия искровых разрядов, кривые 3, 4). Эти факты свидетельствуют об увеличении вклада тока растворения оксида в процесс образования покрытий. Последнее подтверждает и факт заметного уменьшения толщины формируемых покрытий с ростом концентрации Fe(III) более 0.03 моль/л, (рис. 1б). При концентрациях 0.03 и 0.049 моль/л на первичных покрытиях наблюдается начало процессов образования участков вторичных слоев, что характерно при образовании покрытий в граничной области перехода от электролитов, в которых формируются ПЭО-покрытия, к электролитам, в которых при повышении напряжения наблюдается интенсивное травление растущего оксидного слоя и алюминия [23]. В исследуемом случае,

при превышении концентрации Fe(III) более 0.079 моль/л, процессы растворения начинают преобладать, и процесс образования ПЭО-покрытий при использованной плотности тока на сплаве алюминия не идет.

Соответственно меняется морфология поверхности покрытий, рис. 2. При концентрациях Fe(III) в электролите 0.015 и 0.03 моль/л рельеф поверхности близок к рельефу покрытий, формируемых на алюминии и его сплавах в электролите

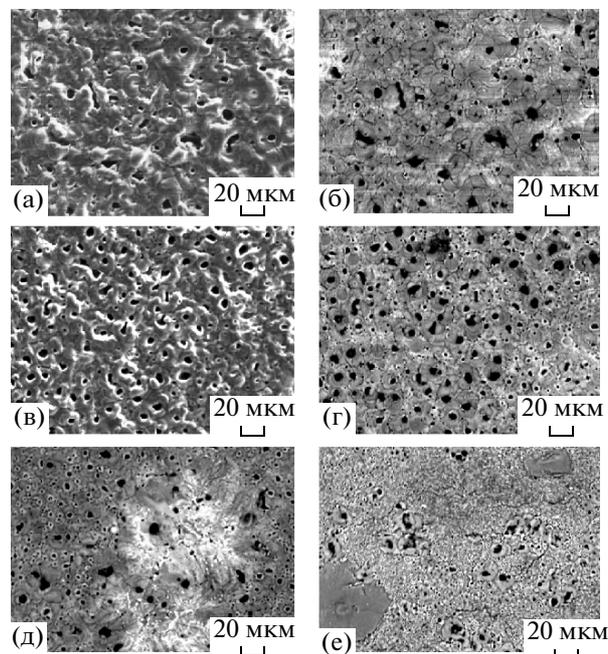


Рис. 2. ЭСМ-изображения поверхности Fe-содержащих ПЭО-покрытий, полученные в режиме рельефного (а, в) и фазового (б, г–е) контрастов. Покрытия сформированы в электролитах, содержащих различные концентрации Fe(III), моль/л: 0.015 (а, б), 0.03 (в, г), 0.049 (д) и 0.079 (е).

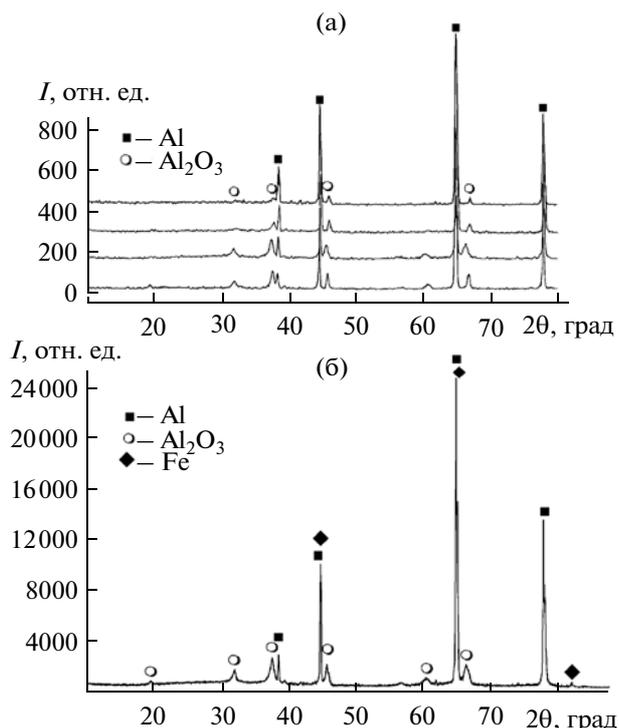


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа образцов с покрытиями, сформированными при разных концентрациях Fe(III). На рис. (а) нарастание концентрации железа снизу вверх. Съемка с накоплением сигнала (б) выполнена при концентрации Fe(III) 0.03 моль/л.

PBW [22]. На поверхности чередуются впадины, поднятия около пор (валики) и поры (черные участки), (рис. 2а, в). Поры хорошо видны на снимках, снятых в первичных электронах (фазовое представление), (рис. 2б, г, д, е). При переходе от концентрации 0.015 к 0.079 моль/л геометрические размеры устьев пор закономерно уменьшаются, так как уменьшается интенсивность электрических разрядов, падает мощность, выделяемая в каналах пробоев. На поверхности покрытия, сформированного при концентрации Fe(III) 0.079 моль/л, преобладают поры с устьем радиусом около 1 мкм, в то время как при более низких концентрациях железа размеры устьев большинства пор в покрытиях заметно увеличиваются по мере уменьшения концентрации Fe(III).

Рентгенофазовый анализ образцов с покрытиями показал наличие линий, относящихся к Al и γ -Al₂O₃, рис. 3. При съемке с накоплением сигнала (15 сек) на рентгенограмме покрытия, сформированного в электролите с содержанием железа 0.03 моль/л, появляются пики, соответствующие Fe⁰, рис. 3б).

Влияние концентрации Fe(III) в электролите на усредненный по площади элементный состав сформированных покрытий представлено на

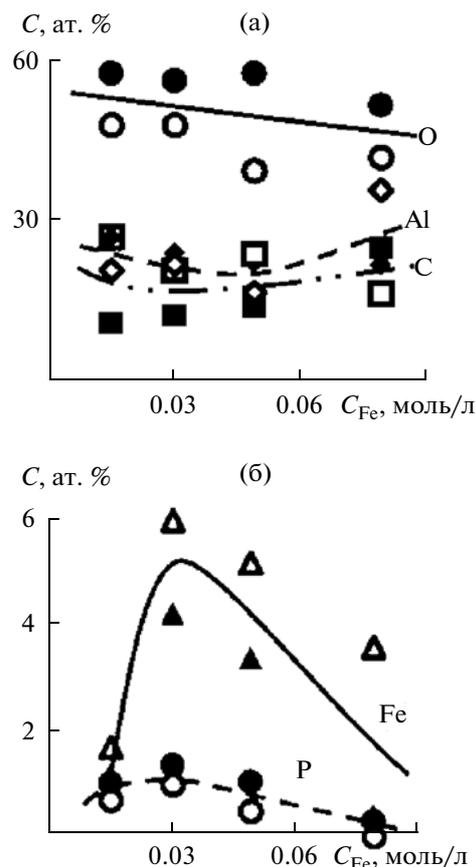


Рис. 4. Влияние концентрации Fe(III) в электролите на усредненный по площади элементный состав сформированных покрытий. Незакрашенные точки – определение с площадок 300 × 200 мкм (микрозонд), закрашенные – усреднение по данным с площадок ~10 × 10 мкм, полученных на электронном микроскопе (энергодисперсионная приставка).

рис. 4. Незакрашенные точки – определение с площадок 300 × 200 мкм (микрозонд), закрашенные – усреднение по данным с площадок 10 × 10 мкм, полученных на электронном микроскопе (энергодисперсионная приставка). Видно, что оба метода показывают одинаковые тенденции в изменении элементного состава. Абсолютные значения содержания элементов, найденные обоими методами, достаточно близки.

С ростом концентрации Fe(III) в электролите в составе покрытий незначительно уменьшается содержание кислорода (в пределах 45–60 ат. %), алюминия (20–28 ат. %). В пределах ошибок измерений остается постоянной концентрация углерода (~20 ат. %), фосфора (до 1 ат. %) и магния (~1–2 ат. %). Примерно постоянно среднее содержание вольфрама и натрия (~0.3–0.6 ат. %).

Концентрация железа меняется в пределах 1–6 ат. %. Из данных рис. 4 видно, что в изученных случаях наибольшие количества железа 4–6 ат. % содержат покрытия, сформированные в электро-

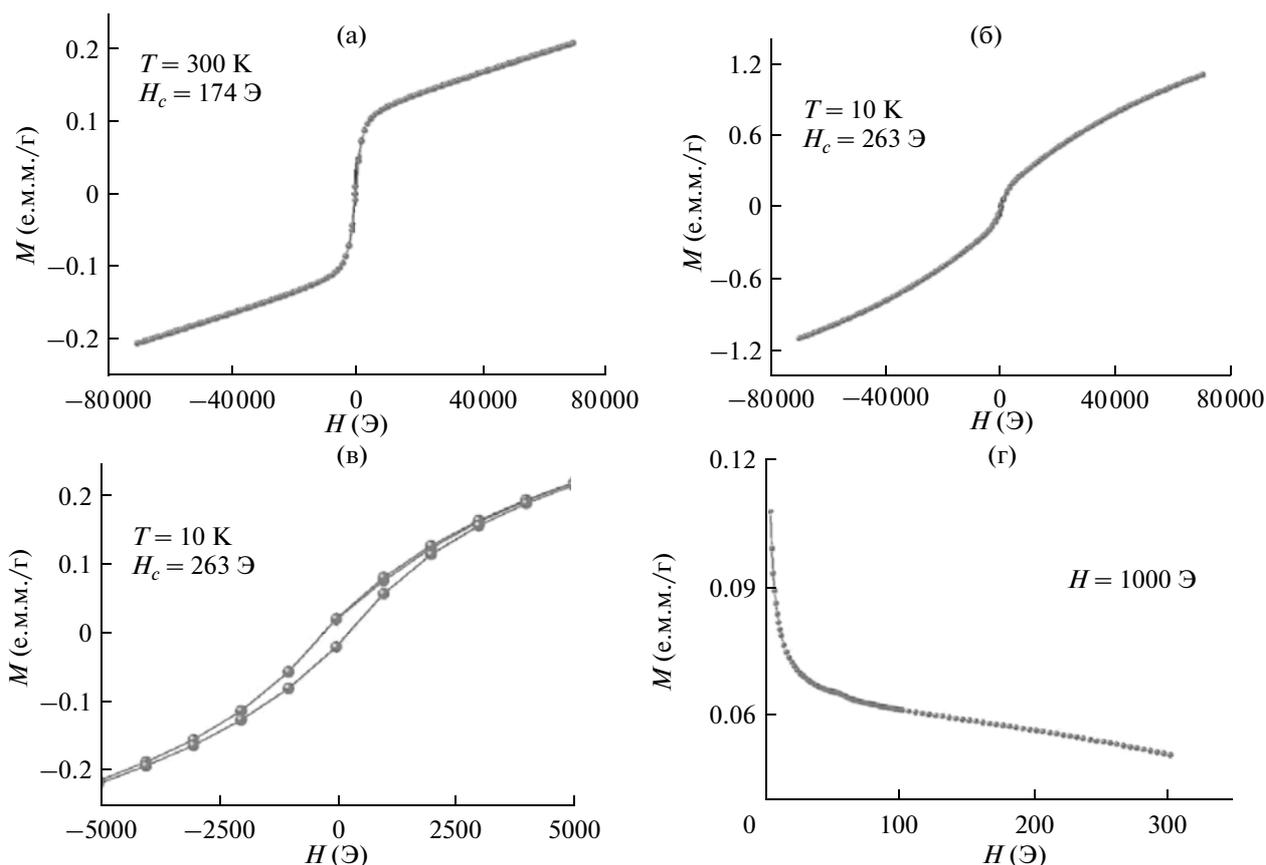


Рис. 5. Кривые намагниченности образца, сформированного в электролите с концентрацией Fe(III) 0.03 моль/л при 300 К и 10 К.

литах с концентрацией Fe(III) 0.03 и 0.049 моль/л. Наименьшие, 1–1.7 ат. %, – покрытия, сформированные при концентрации Fe(III) 0.015 моль/л. Покрытия, сформированные в электролите с концентрацией Fe(III) 0.079 моль/л, по данным двух методов, содержат от 0.8 до 3.6 ат. % железа.

Между тем, магнитные свойства исследуемых покрытий меняются немонотонно. На рис. 5 показаны кривые намагниченности образца, сформированного в электролите с концентрацией Fe(III) 0.03 моль/л, при 300 К и 10 К. В этом случае толщина покрытия $h = 13\text{ мкм}$, оно содержит максимальное, среди исследуемых покрытий, среднее количество железа 4.2 ат. % (по данным микронного анализа). Образец проявляет ферромагнитные свойства. Величина коэрцитивной силы H_c при 300 К равна 174 Э, при 10 К $H_c = 263\text{ Э}$. Величина намагниченности достигает значений 0.1–0.2 е.м.м./г при комнатной температуре и 0.5–1.0 при 10 К во внешних полях в 40–80 кЭ. Характерной особенностью кривых намагничивания образцов является отсутствие намагниченности насыщения даже в полях 80 кЭ. Аналогичные величины намагниченности и отсутствие насыщения намагниченности в сильных полях харак-

терны для ферромагнитных образцов на титане, сформированных методом ПЭО в электролите PBWFe, при концентрации 0.04 моль/л $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ [11, 15, 21]. Отсутствие насыщения, увеличение значений коэрцитивной силы, а также вид температурной зависимости дает нам право выдвинуть предположение, что данный образец состоит из смеси ферромагнитной и суперпарамагнитной фаз. Однако, для однозначного утверждения необходимы дополнительные исследования.

При концентрациях Fe(III) в PBWFe-электролите, равных 0.049 (образец 1) и 0.015 моль/л (образец 2), получены покрытия толщиной 7.3–9.5 мкм и, по данным микронного анализа, средним содержанием железа, соответственно, 3.4 и 1.2 ат. %. Образцы с данными покрытиями характеризуются сложным поведением кривой намагниченности, рис. 6. В области внешних полей примерно до 5 кЭ они ведут себя как ферро- или ферримагнетики. Величина H_c для образцов типа 1 составляет 101–110 Э при 300 К и 200–245 Э при 10 К. Разброс значений связан с измерениями на разных, полученных в разное время при одинаковых условиях, образцах. Для образца 2 типа $H_c = 68\text{ Э}$ при 300 К и $H_c = 109/103\text{ Э}$ (в этом случае наблю-

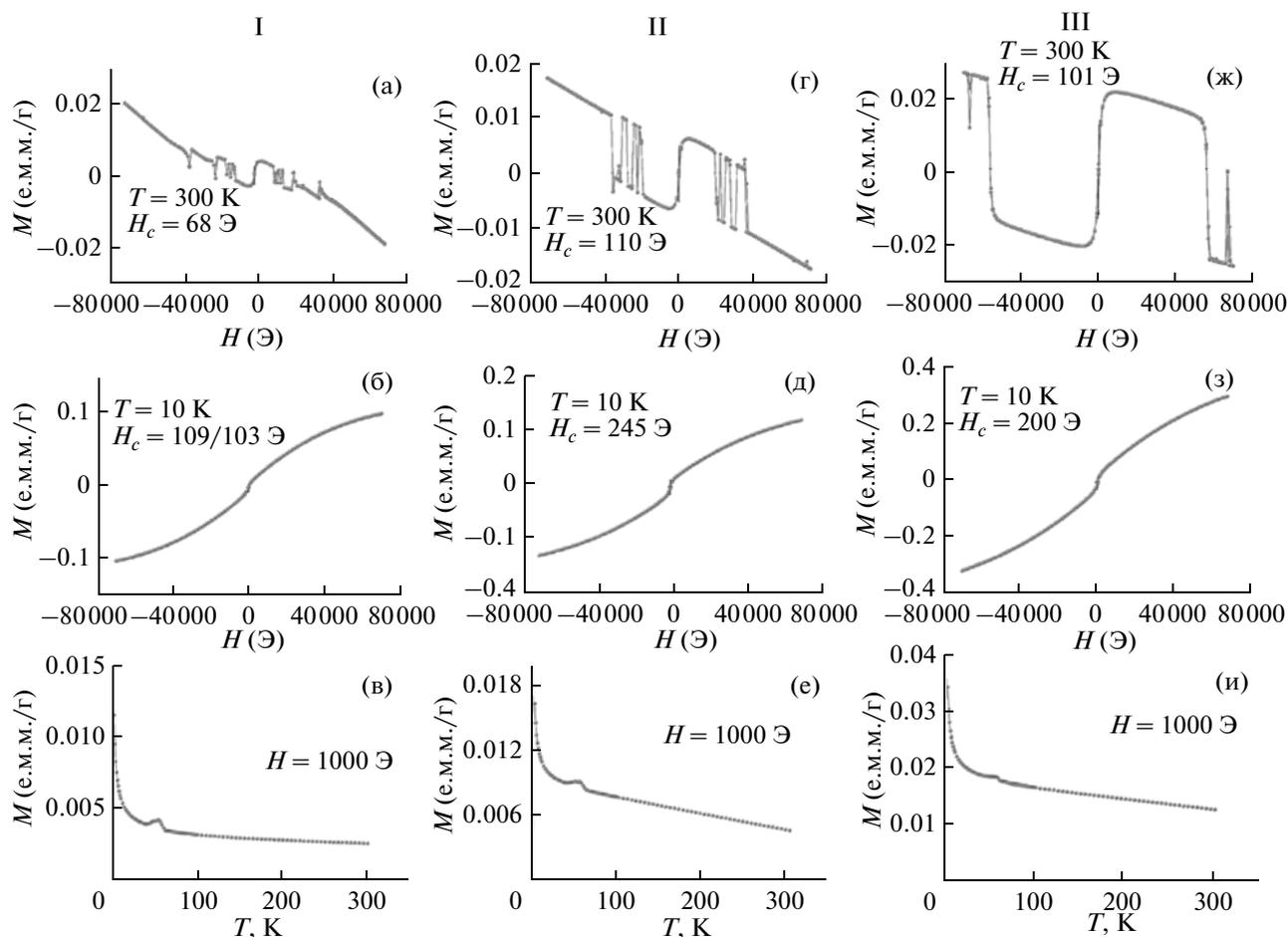


Рис. 6. Образцы с нестабильным поведением намагниченности.

дается асимметрия в значениях H_c). Далее с ростом внешнего магнитного поля намагниченность образцов постепенно уменьшается. То есть, они ведут себя как ферримагнетики, постепенно переходящие в антиферромагнетики, так как величина намагниченности образцов стремится к нулю. Однако, при определенных величинах внешних полей (≥ 20 кЭ) магнитное состояние образцов становится неустойчивым. Наблюдаются периодические скачки намагниченности с изменением ее направления относительно внешнего поля. При еще более значительных внешних полях (≥ 40 кЭ) преобладает состояние обратной внешнему полю намагниченности. Образцы ведут себя как ферримагнетики со скачкообразно увеличившейся обратно направлению поля намагниченностью. Переходы между состояниями воспроизводятся от опыта к опыту для отдельно взятого образца. Между тем, для полученных в разных сериях при одинаковых условиях образцов с покрытиями переходы, имея место, не совсем идентичны, рис. 6, столбцы II и III. Кроме того, отме-

тим, что абсолютная величина намагниченности образцов в этих случаях в несколько раз меньше, чем для образцов с ферромагнитным поведением. Например, величина намагниченности в поле около 5 кЭ для образца на рис. 5 при 300 К составляет величину порядка 0.1 е.м.м./г, тогда как для образцов на рис. 6 при этих условиях – менее 0.02 е.м.м./г. То есть, величина намагниченности, отнесенной к массе образца, имеет более чем в 5 раз меньшее значение.

На рис. 7 приведена кривая намагниченности для образца, сформированного при наличии в электролите 0.079 моль/л Fe(III). Толщина покрытия $h = 4$ мкм, среднее содержание железа в покрытии по данным микросондового анализа – 0.4 ат. %. Из рис. 7 следует, что образец намагничивается противоположно направлению внешнего магнитного поля. Поскольку при этом фиксируется достаточно значимая величина коэрцитивной силы $H_c = 140$ Э при 300 К и $H_c = 220$ Э при 10 К, то, по-видимому, образец находится в метастабильном магнитном состоянии с суммарной

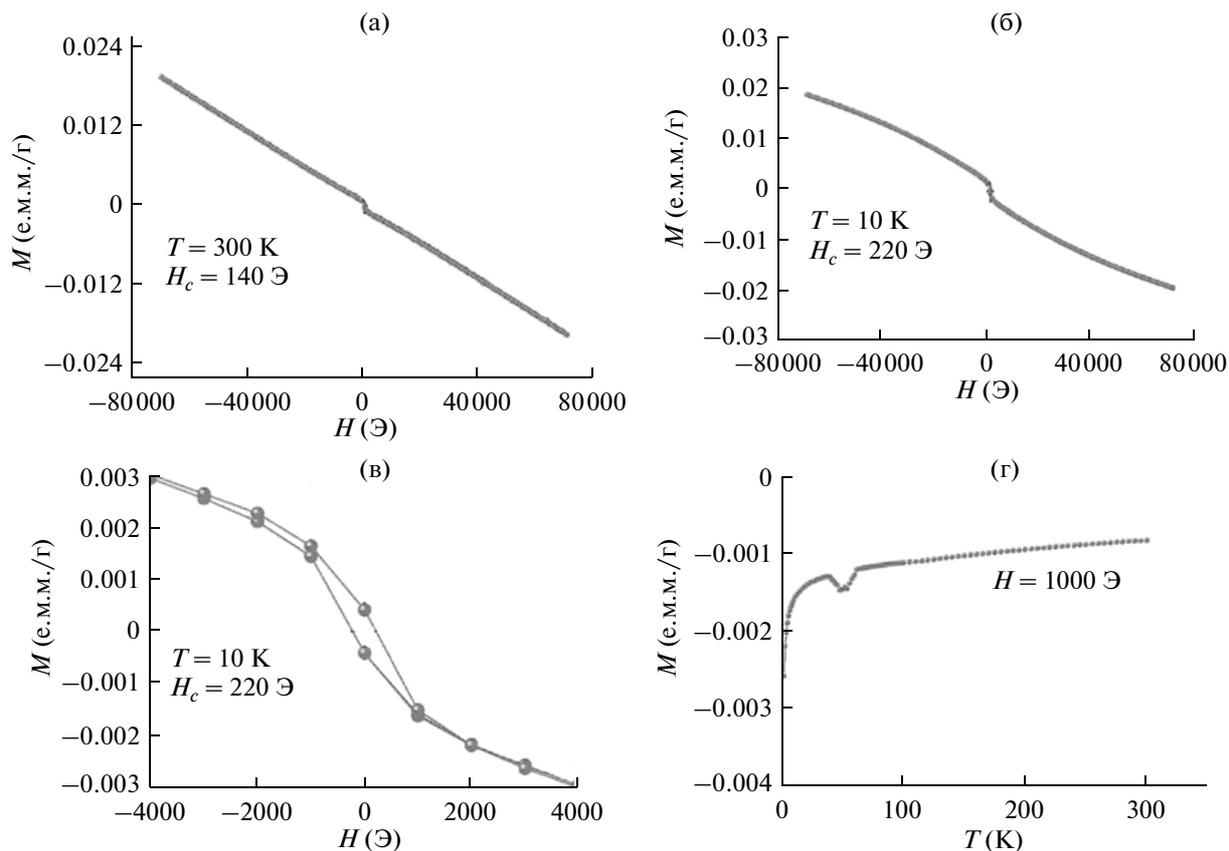


Рис. 7. “Обратная” намагниченность образца.

намагниченностью, направленной противоположно внешнему полю, подобно трехслойной структуре Gd/Pt/Co, исследованной в работе [24]. В дальнейшем будем условно его называть “обратным ферромагнетиком”.

Как отмечено во введении, магнитные свойства покрытий, сформированных в электролите PBWFe на титане и алюминии, определяются железосодержащими нанокристаллитами, образующимися в порах покрытий при ПЭО [12, 14, 15, 21]. В порах изучаемых покрытий также присутствуют кристаллиты, рис. 8, в том числе и в виде правильно ограниченных нанокристаллов, рис. 8б). Результаты определения элементного состава кристаллитов в порах приведены на рис. 9. В порах концентрируются Fe, Al и W, что согласуется с результатами [15, 21]. Количество кислорода в кристаллитах явно недостаточно для образования оксидов. Поэтому металлы в кристаллитах находятся частично или преимущественно в восстановленном состоянии. Полученные с помощью энергодисперсионной приставки электронного микроскопа данные по составу кристаллитов удовлетворительно согласуются с результатами определения их состава рентгеноспектральным микронзондовым анализом, по крайней мере, каче-

ственно. В последнем случае зондирующий электронный луч фокусировали в пятно радиусом ~ 1 мкм, который направляли в пору. Так, для покрытий, полученных в электролите с концентрацией Fe(III) 0.049 моль/л, содержание элементов в кристаллитах, ат. %:

дисперсионный анализ – 43.8 Fe, 26.1 Al, 0 W, 26.7 O;

микронзонд – 12.0 Fe, 34.9 Al, 0.2 W, 38.7 O.

Для покрытий, полученных в электролите с концентрацией Fe(III) 0.079 моль/л, содержание в кристаллитах, ат. %:

дисперсионный анализ – 7.2, Fe, 73.4 Al, 0 W, 9.8 O;

микронзонд – 6.8, Fe, 61.1Al, 0.2 W, 30.5 O.

Отметим, что различие в результатах элементного определения может быть следствием того, что при микронзондовом анализе в зону анализа вовлекается заметно больший объем, в том числе, может давать вклад прилегающий к поре материал покрытия.

Таким образом, кристаллиты в порах состоят из восстановленных металлов, оксидов и/или гидроксидов металлов. По-видимому, различие в химическом составе кристаллитов определяет

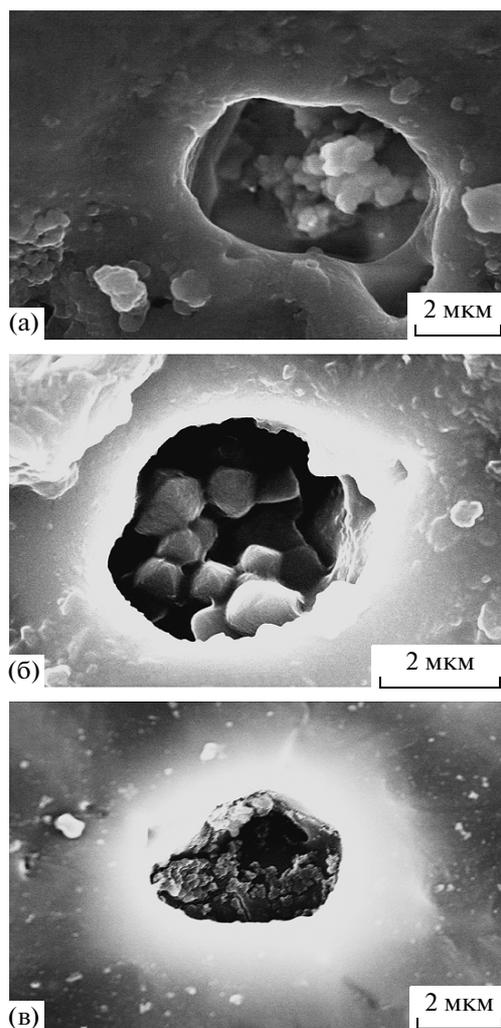


Рис. 8. ЭСМ-изображения кристаллитов (а–в) в порах покрытий, сформированных в электролитах с концентрацией Fe^{3+} 0.049 (а, б) и 0.03 моль/л (в).

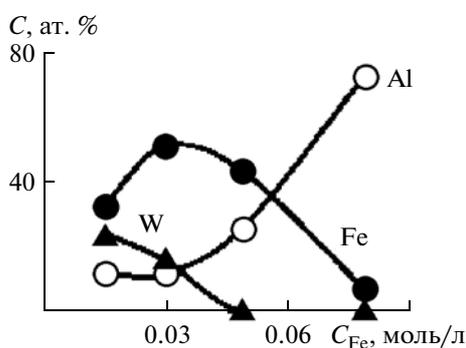


Рис. 9. Влияние концентрации железа(III) в электролите на элементный состав кристаллитов в поре по данным дисперсионного анализа. Содержание кислорода меняется в пределах 10–30 ат. %, углерода не более 5 ат. %, фосфора не более долей ат. %.

различные магнитные свойства изучаемых покрытий. Ферромагнитные свойства таких покрытий проявляются, когда имеется значительный избыток железа в кристаллитах по отношению к парамагнитным металлам Al, Ti и W.

ДИСКУССИЯ

Из полученных данных следует, что состав кристаллитов резко отличается от среднего состава материала покрытий. Отдельные кристаллиты содержат, как это видно из данных энергодисперсионного анализа, как восстановленные Fe, Al и W, так и кислородные соединения этих металлов. Исходя из данных [12, 14, 15, 21], можно предположить, что это частички металлов, окруженные оксидно-гидроксидной оболочкой. Причем, частички содержат либо сплавы, либо твердые растворы указанных металлов, либо имеют еще более сложное строение, например, слоистое.

В покрытиях с ферромагнитным поведением, по данным дисперсионного анализа, кристаллиты содержат, ат. %, 51.6 Fe, 15.9 W и 12.0 Al. Отношение $\text{Fe}/\Sigma(\text{W}, \text{Al}) = 1.9$. Отметим, что кристаллиты в порах покрытий с ферромагнитными свойствами на титане, сформированными в электролите PBWFe содержат, ат. %: 51 Fe, 13.5, Ti и 5.2 W. Отношение $\text{Fe}/\Sigma(\text{W}, \text{Ti})$ в этом случае равно 2.7. Для покрытий с магнитной нестабильностью при сильных внешних полях, рис. 6, отношение $\text{Fe}/\Sigma(\text{W}, \text{Al})$ составляет 0.9 (электролит 0.015 моль/л $\text{Fe}(\text{III})$), кристаллиты содержат, ат. %: 33.1 Fe, 12.0 Al и 24.4 W) и 1.7 (электролит 0.049 моль/л $\text{Fe}(\text{III})$, кристаллиты содержат: ат. %, 43.8 Fe, 26.1 Al, W отсутствует). Для покрытий с обратной поляризацией, рис. 7, отношение $\text{Fe}/\Sigma(\text{W}, \text{Al})$ равно 0.1 (в электролите 0.079 моль/л $\text{Fe}(\text{III})$, кристаллиты содержат, ат. %, 7.2 Fe, 73.4 Al, W отсутствует). То есть, наблюдается определенная корреляция между отношениями содержания железа к сумме парамагнитных металлов в кристаллитах. Когда это отношение примерно равно 2 и более, образцы при комнатной температуре являются ферромагнетиками. Когда отношение меньше (в пределах 0.9–1.7) образцы являются магнитонестабильными. При внешних полях меньше 20 кЭ – это ферромагнетики или ферримагнетики, при повышении величины внешнего поля – приближаются к антиферромагнитному состоянию, а затем переходят в состояние с намагниченностью, обратной внешнему полю. Когда отношение атомного содержания железа к сумме парамагнитных металлов мало (0.1 в наших экспериментах), образцы намагничиваются против поля при любых внешних полях. От диамагнетиков их отличает наличие петли гистерезиса. То есть, в этом случае образцы являются ферримагнетиками (имеются магнитоупорядоченные домены) с преобладанием намагниченности, противоположной внешнему полю

(или “обратными ферромагнетиками”). Можно предположить, что такое изменение магнитных свойств связано с особенностями обменных взаимодействий между решетками ферромагнитных и парамагнитных металлов в условиях преобладания того или иного металла в нано- и микрокристаллитах, находящихся в порах покрытий.

Отметим, что при 10 К магнитной нестабильности (“перескоков намагниченности”) не наблюдается, рис. 6. То есть, это явление температурозависимо. Между тем, образец с “обратной намагниченностью” сохраняет свои свойства и при температуре 10 К, рис. 7.

Высокое содержание алюминия в порах исследуемых покрытий определяется, в том числе, его наличием в электролите в виде оксалатов Al(III), вследствие процессов растворения оксида алюминия образующейся в прианодной области шавелевой кислотой и последующим попаданием оксалатов Al(III) в каналы пробоев и частичным восстановлением алюминия. В пользу этого заключения свидетельствует увеличение содержания алюминия в порах при увеличении концентрации $Fe_2(C_2O_4)_3$ в электролите, рис. 9.

Восстановление металлов в каналах пробоев (порах покрытий) при ПЭО — следствие реализуемых в этих локальных местах высоких температур и плотностей тока (плазменное состояние вещества). Восстановление может происходить под действием образующихся при разрядных явлениях водорода при термолизе воды, углерода при термолизе углеродсодержащих соединений. Возможно, создаются условия для алюмотермии — восстановления оксида железа, адсорбированного или осажденного из Fe-содержащего электролита на поверхности алюминиевого анода:



Отметим, что при восстановлении железа из оксалатов в углерод- или водород содержащих средах образуются наноразмерные фазы α -, γ -Fe, магнетит Fe_3O_4 [25]. Соотношение фаз, как и размеры образующихся частиц, определяются температурой восстановления (исследован диапазон температур 230–510°C). Аналогичные и более высокие температуры реализуются в каналах пробоев при ПЭО (от сотен до тысяч градусов [26]).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изменение концентрации $Fe_2(C_2O_4)_3$ в пределах 0.0075–0.04 моль/л (по Fe(III) 0.015–0.079 моль/л) в водном электролите, моль/л, 0.066 Na_3PO_4 + 0.034 $Na_2B_4O_7$ + 0.006 Na_2WO_4 (электролит PBW [20]) позволяет формировать на алюминии покрытия с различными магнитными характеристиками. Получены керамометаллические образцы (Al-, Fe- и W-со-

держащий оксидный слой + алюминиевая основа) либо с ферромагнитными, либо при низких напряженностях внешнего магнитного поля H ферримагнитными свойствами, переходящими при повышении H в антиферромагнетики и далее спонтанно перемагничивающиеся противоположно внешнему полю, либо при любых внешних полях намагниченные противоположно внешнему полю и при этом обладающие гистерезисом намагничивания (“обратные ферромагнетики”). Магнетизм покрытий связан с наличием в порах покрытий нано- и микроразмерных кристаллитов, в которых концентрируются металлы из электролита и алюминий. Экспериментальные факты позволяют заключить, что кристаллиты содержат как восстановленные, так и окисленные металлы. Совокупность экспериментальных данных и ранее выполненных исследований позволяют предположить, что кристаллиты представляют собой капсулированные в окидно-гидрооксидную оболочку частицы восстановленного металла. Наблюдается корреляция между величиной атомного отношения в кристаллитах $Fe/\Sigma(W, Al)$ и магнитными свойствами исследуемых систем.

Полученные результаты, как и имеющиеся в литературе данные, показывают, что метод плазменно-электролитического оксидирования может быть применен для формирования систем оксидный слой/Al или Ti с широким набором магнитных характеристик.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом РФФИ и грантами Президиума ДВО РАН. Авторы выражают признательность к.х.н В.Г. Куряеву, к.х.н. П.М. Недозорову, к.х.н. Т.А. Кайдаловой за помощь в выполнении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М. и др. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46. № 5. С. 164.
2. Руднев В.С., Морозова В.П., Кайдалова Т.А. и др. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 2. С. 221. (Rudnev V.S., Morozova V.P., Kaidalova T.A. et al. // Protect. Met. 2004. V. 40. № 2. P. 204.)
3. Jin F.Y., Chu P.K., Tong H.H., Zhao J. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 253. № 2. P. 863.
4. Jin F.Y., Tong H.H., Li J., Shen L.R., Chu P.K. // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. № 1–2. P. 292–295.
5. Руднев В.С., Морозова В.П., Кайдалова Т.А., Недозоров П.М. // Журн. неорганич. хим. 2007. Т. 52. № 9. С. 1444. (Rudnev V.S., Morozova V.P., Kaidalova T.A., Nedozorov P.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. № 9. P. 1350.)
6. Руднев В.С., Васильева М.С., Бондаренко М.В. и др. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 6. С. 729. (Rudnev V.S., Vasil'eva M.S., Bondarenko M.V. et al. // Inorg. Mat. 2007. V. 43. № 6. P. 642.)
7. Тырина Л.М., Руднев В.С., Лукиянчук И.В. и др. // Доклады Академии наук. 2007. Т. 415. С. 219–222.

- (*Tyrina L.M., Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V. et al.* // Doklady Physical Chemistry. 2007. V. 415. Part 1. P. 183.)
8. Руднев В.С., Морозова В.П. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 5. С. 506 (*Rudnev V.S., Morozova V.P.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2008. V. 44. № 5. P. 471.)
 9. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. // Докл. АН. 2009. Т. 428. № 3. С. 349. (*Rudnev V.S., Ustinov A.Yu., Lukiyanchuk I.V. et al.* // Dokl. Phys. Chem. 2009. V. 428. Part 1. P. 189)
 10. Лукиянчук И.В., Руднев В.С., Тырина Л.М. и др. // Журн. прикл. хим. 2009. Т. 82. № 6. С. 943–951. (*Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Tyrina L.M. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2009. V. 82. № 6. P. 1000.)
 11. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 5. С. 494. (*Rudnev V.S., Ustinov A.Yu., Lukiyanchuk I.V. et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2010. V. 46. № 5. P. 566.)
 12. Харитонский П.В., Фролов А.М., Руднев В.С. и др. // Известия РАН. Сер. Физическая. 2010. Т. 74. № 10. С. 1465. (*Kharitonsky P.V., Frolov A.M., Rudnev V.S. et al.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2010. V. 74. № 10. P. 1404.)
 13. Jagminas A., Ragalevicius R., Mazeika K. et al. // J. Solid State Electrochem. 2010. V. 14. № 2. P. 271.
 14. Rudnev V., Ustinov A., Lukiyanchuk I. et al. // Trends in magnetism. Sol. St. Phen. 2011. V. 168–169. P. 289.
 15. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Адигамова М.В. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 33.
 16. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Устинов А.Ю. / Патент № 2420614 РФ // Б. И. 2011. № 16.
 17. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Ткаченко И.А. и др. // Перспективные материалы. 2011. № 5. С. 55.
 18. Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. № 7. P. 2761.
 19. Васильева М.С., Руднев В.С., Коротенко И.А., Недозоров П.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 1. С. 87. (*Vasil'eva M.S., Rudnev V.S., Korotenko I.A., Nedozorov P.M.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012. V. 48. № 1. P. 106.)
 20. Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М. / Патент № 2263163 РФ // Б. И. 2005. № 30. С. 726.
 21. Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 459. (*Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V., et al.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2012. V. 48. № 5. P. 543.)
 22. Руднев В.С., Яровая Т.П., Лысенко А.Е. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 5. С. 38.
 23. Руднев В.С., Гордиенко П.С., Курносова А.Г. и др. // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 2. С. 224. (*Rudnev V.S., Gordienko P.S., Kurnosova A.G.* // Sov. Electrochem. 1991. V. 27. № 2. P. 203.)
 24. Kriza G., Kim Y., Belezna A., Michaly G. // Solid State Commun. 1991. V. 79. № 10. P. 811.
 25. Кущевская Н.Ф., Перекос А.Е., Уварова И.В. и др. // Доклады НАН Украины. 2007. № 11. С. 93.
 26. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. / Получение покрытий анодно-искровым электролизом Л.: Химия, 1991. 128 с.