

Балацкий Денис Викторович

Младший научный сотрудник лаборатории органических и гибридных функциональных материалов Института химии ДВО РАН. В 2021 г. с отличием окончил программу магистратуры по направлению «Химия» Дальневосточного федерального университета.

Основным научным интересом является ядерный гамма-резонанс (мессбауэровская спектроскопия). Результаты научных работ представлены на конференции *The Sixth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials "ASCO-NANOMAT" 2022*, региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по естественным наукам (г. Владивосток, 2022, 2023 г.) и др. Имеются публикации в иностранных журналах *Hyperfine Interactions*, *JETP Letters*, *Journal of Composites Science*, *Molecules*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *International Journal of Molecular Sciences*.

ются публикации в иностранных журналах *Hyperfine Interactions*, *JETP Letters*, *Journal of Composites Science*, *Molecules*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, *International Journal of Molecular Sciences*.



Будникова Юлия Борисовна

Младший научный сотрудник лаборатории электрохимических процессов отдела электрохимических систем и процессов модификации Института химии ДВО РАН. В 2021 г. с отличием окончила программу магистратуры по направлению «Химия» Дальневосточного федерального университета.

Основным научным интересом является синтез и исследование новых композиционных материалов покрытий на титане методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО).

Результаты научных работ представлены на Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023», региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по естественным наукам (г. Владивосток, 2022, 2023 г.) и др. Имеются публикации в иностранных журналах *Journal of Composites Science*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, *Journal of Alloys and Compounds*.

конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по естественным наукам (г. Владивосток, 2022, 2023 г.) и др. Имеются публикации в иностранных журналах *Journal of Composites Science*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, *Journal of Alloys and Compounds*.

Мессбауэровские исследования железосодержащих оксидных покрытий с различным атомным отношением Fe/Co, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования на титане и алюминии

Д. В. Балацкий[✉], Ю. Б. Будникова, Е. И. Садовец

Денис Викторович Балацкий
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
аспирант
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
denis.balatskiy@bk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8737-9196>

Юлия Борисовна Будникова
младший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
аспирант
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
budnikova.iub@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8716-8986>

Егор Игоревич Садовец
студент
Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
sadovec.ei@dvfu.ru

Аннотация. В данной работе методом мессбауэровской спектроскопии исследованы железосодержащие оксидные покрытия с различным атомным отношением Fe/Co, сформированные на титане и алюминии плазменно-электролитическим оксидированием. Определено, что вклад высокоспиновой спектральной компоненты Fe(III) является минимальным при отсутствии кобальта и максимальным с преобладанием кобальта в покрытиях, сформированных на титане. На покрытиях, сформированных на алюминии, обнаружено наличие магнитоупорядоченной спектральной компоненты Fe(III), которая с преобладанием кобальта в покрытии исчезает.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, оксидные покрытия, окисленные формы железа, мессбауэровская спектроскопия

Для цитирования: Балацкий Д. В., Будникова Ю. Б., Садовец Е. И. Мессбауэровские исследования железосодержащих оксидных покрытий с различным атомным отношением Fe/Co, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования на титане и алюминии // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 156–163. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010113>. EDN: ldzzkg

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХ ДВО РАН № FWFN-2022-0002.

Mössbauer studies of iron-containing oxide coatings with different Fe/Co atomic ratios formed on titanium and aluminum by plasma-electrolytic oxidation

D. V. Balatskiy, Yu. B. Budnikova, E. I. Sadovets

Denis V. Balatskiy

Junior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

Postgraduate Student

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

denis.balatskiy@bk.ru

<https://orcid.org/0000-0001-8737-9196>

Yulia B. Budnikova

Junior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

Postgraduate Student

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

budnikova.iub@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-8716-8986>

Egor I. Sadovets

Student

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

sadovets.ei@dvfu.ru

Abstract. In this work, iron-containing oxide coatings with different Fe/Co atomic ratios formed on titanium and aluminum in the process of plasma-electrolytic oxidation, were studied using the Mössbauer spectroscopy method. It was determined that the contribution of the high-spin spectral component of Fe(III) is minimal in the absence of cobalt and is maximum with the predominance of cobalt in coatings formed on titanium. On coatings formed on aluminum, the presence of a magnetically ordered spectral component of Fe(III) was discovered, which disappears with the predominance of cobalt in the coating.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, oxide coatings, oxidized forms of iron, Mössbauer spectroscopy

For citation: Balatskiy D. V., Budnikova Yu. B., Sadovets E. I. Mössbauer studies of iron-containing oxide coatings with different Fe/Co atomic ratios formed on titanium and aluminum by plasma-electrolytic oxidation. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(1): 156–163. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010113>. EDN: ldzzkg

Funding. The work was carried out within the framework of the State Assignment N FWFN-2022-0002 of Institute of Chemistry, FEB RAS.

Введение

Формирование железосодержащих оксидных ПЭО-покрытий на металлах позволяет получить материалы с различными свойствами для различных областей, например для создания электромагнитных экранов или конструкций, поглощающих электромагнитное излучение [1].

Метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) основан на электрохимическом формировании оксидных слоев на вентильных металлах под действием искровых или микродуговых электрических разрядов на границе раздела металл/электролит. В качестве подложки для иммобилизации активных центров перспективно использовать оксидные слои с шероховатой развитой поверхностью и пористой структурой, которые можно создать методом плазменно-электролитического оксидирования в водных электролитах, содержащих метасиликаты щелочных металлов, например Na_2SiO_3 [2–5]. Материал подложки и условия ПЭО напрямую влияют на функциональные свойства ПЭО-покрытий.

В работе [6] метод мессбауэровской спектроскопии использовали для подтверждения иммобилизации частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ПЭО-покрытиях. В нашем раннем исследовании [7] данным методом мы подтверждали состав ферритов меди и кобальта для последующего получения соответствующих композитов на ПЭО-покрытиях.

В [8] приводятся результаты получения первых мессбауэровских спектров порошков железосодержащих оксидных покрытий, сформированных в процессе ПЭО. В настоящем исследовании показана нетривиальность получаемых мессбауэровских данных от подобного рода соединений, по значениям изомерных сдвигов устанавливается наличие Fe(II) и Fe(III) в исследуемых образцах. Вид спектра, а также распределение квадрупольных расщеплений свидетельствуют о наличии суперпозиции нескольких типов окружений железа, что логично предполагать из самого принципа метода ПЭО – его неоднозначной направленности и непредсказуемости.

В данной работе рассматривается применение метода мессбауэровской спектроскопии для исследования железосодержащих оксидных покрытий с различным содержанием Fe/Co, сформированных на титане и алюминии в процессе плазменно-электролитического оксидирования.

Материалы и методика

Оксидные покрытия формировали на пластинках технического титана (BT1-0) и алюминиевого сплава размером $20,0 \times 20,0 \times 0,5$ мм. Процедура подготовки поверхности электродов для ПЭО аналогична описанной в [9].

Процесс ПЭО проводили в полипропиленовом стакане объемом 1000 мл. В качестве источника тока использовали тиристорный агрегат ТЕР4-63/460Н с однополярной формой тока. Оксидные покрытия на титане и алюминии формировали в гальваностатическом режиме при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$ в течение 10 мин в водных электролитах, содержащих $0,05 \text{ М Na}_3\text{PO}_4$, $0,05 \text{ М ЭДТА}$, FeC_2O_4 и $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в различных мольных отношениях, равных 1:0, 3:1, 1:1, 1:3, сохраняя суммарную концентрацию данных реагентов $0,05 \text{ М}$. После ПЭО-обработки образцы с покрытиями промывали водой и сушили на воздухе при 70°C . Для проведения дальнейших исследований покрытия удаляли керамическим ножом с титановой и алюминиевой подложек.

Мессбауэровские спектры получали при комнатной температуре в геометрии пропускания на спектрометре Wissel (Германия). Источником гамма-излучения служил изотоп ^{57}Co в матрице родия (ОАО «РИТВЕРЦ», Россия). Калибровка скоростной шкалы спектрометра проводилась по спектру стандартного образца нитропруссиды натрия с последующим пересчетом на металлическое железо ($\alpha\text{-Fe}$).

Результаты исследования

Интерес к использованию такого селективного метода, как мессбауэровская спектроскопия, возникает тогда, когда другие методы, например рентге-

нофазовый анализ, показывают, что в составе ПЭО-покрытий кристаллические соединения железа отсутствуют.

На рис. 1 приведены мессбауэровские спектры оксидных порошков, полученные с покрытий на титане и алюминии с различным атомным отношением Fe/Co. Спектры, полученные с покрытий на титане, представляют собой асимметричные дублеты, а с покрытий на алюминии центральная дублетная составляющая дополнена секстетной составляющей в случае отношений Fe/Co = 1:0, 3:0 и 1:1. Уширение и асимметрия линий поглощения мессбауэровского спектра свидетельствуют о наличии в исследуемом образце нескольких различных типов окружения железа, отличающихся друг от друга типом симметрии.

Для обработки мессбауэровских спектров материала покрытий, сформированных на титане, была выбрана ранее описанная модель [8], состоящая из четырех подспектров для описания позиций ионов двухвалентного железа и одного подспектра – для описания позиций ионов трехвалентного железа.

Для обработки мессбауэровских спектров материала покрытий, сформированных на алюминии, была выбрана аналогичная модель с небольшими дополнениями: для описания позиций двухвалентного железа достаточно трех спектральных компонент, а для описания позиций трехвалентного железа необходимы две спектральные компоненты. Отличительной особенностью спектров материала покрытий, сформированных на алюминии, является наличие магнитоупорядоченной секстетной спектральной компоненты, относящейся к позициям трехвалентного железа. Параметры обработки приведены в таблице.

При сравнении параметров обработки мессбауэровских спектров материала покрытий, сформированных на титане с различным отношением Fe/Co, определено, что вклад высокоспинового состояния трехвалентного железа является минимальным при отсутствии кобальта и максимальным – с преобладанием кобальта (рис. 2). Отлич-

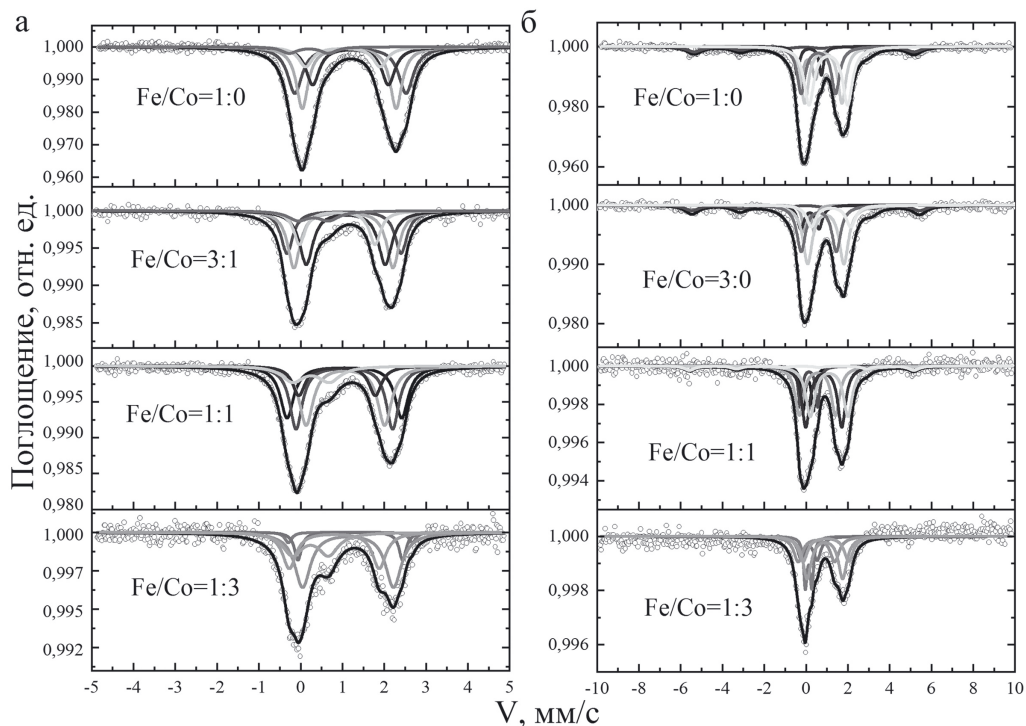


Рис. 1. Мессбауэровские спектры материала покрытий, сформированных на титане (а) и алюминии (б), в электролитах с различным атомным отношением Fe/Co

Параметры обработки мессбауэровских спектров

Образец		δ , мм/с	Δ , мм/с	H , кЭ	Относительная площадь, %	Позиции
Титан	Fe: Co = 1:0	1,19	2,66	–	34,4	Fe(II)
		1,17	2,25	–	29,2	
		1,20	1,81	–	22,2	
		1,01	1,78	–	12,5	
		0,20	0,94	–	4,7	Fe(III)
	Fe: Co = 3:1	1,15	2,73	–	18,5	Fe(II)
		1,13	2,37	–	26,7	
		1,19	1,89	–	30,3	
		0,99	1,81	–	13,2	
		0,42	0,73	–	11,2	Fe(III)
	Fe: Co = 1:1	1,16	2,74	–	22,2	Fe(II)
		1,16	2,31	–	23,8	
		1,18	1,88	–	26,9	
		0,98	1,83	–	11,0	
		0,36	0,87	–	16	Fe(III)
	Fe: Co = 1:3	1,30	2,97	–	1,6	Fe(II)
		1,30	2,50	–	4,6	
		1,25	2,17	–	45	
		0,91	2,15	–	21,9	
		0,35	0,86	–	26,9	Fe(III)
Алюминий	Fe: Co = 1:0	0,02	–	326,3	13,5	Fe(III)
		0,20	0,73	–	8,3	
		0,27	1,17	–	3,6	
		0,71	1,65	–	18,3	Fe(II)
		0,94	1,78	–	22,1	
		1,18	1,85	–	34,2	
	Fe: Co = 3:1	0,10	–	337,9	14,3	Fe(III)
		0,26	0,47	–	3	
		0,30	0,87	–	7,6	
		0,72	1,68	–	25,5	Fe(II)
		1,06	1,73	–	36,5	
		1,31	1,88	–	13,1	
	Fe: Co = 1:1	0,09	–	333,0	5,5	Fe(III)
		0,22	0,50	–	5,1	
		0,26	0,84	–	5,0	
		0,66	1,73	–	25,8	Fe(II)
		0,96	1,72	–	28,7	
		1,22	1,80	–	29,9	
	Fe: Co = 1:3	0,23	0,31	–	6,8	Fe(III)
		0,27	0,76	–	13,5	
0,61		1,75	–	23,3	Fe(II)	
1,02		1,70	–	34,1		
1,07		2,18	–	22,3		

Примечание. δ – изомерный сдвиг, Δ – квадрупольное расщепление, H – магнитное поле. Значения δ указаны относительно металлического α -Fe. Ошибка аппроксимации значений δ , Δ оставалась ниже 0,01 мм/с для параметров δ и Δ , для H – 0,1 кЭ, для относительной площади – 0,1%. Прочерк – обозначает отсутствие параметра.

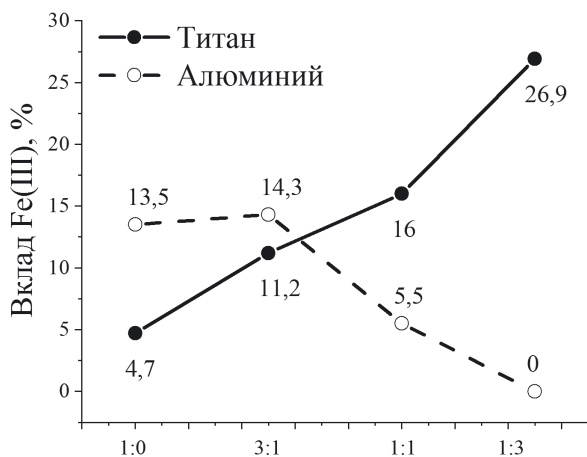


Рис. 2. Зависимость вклада состояний трехвалентного железа в мессбауэровские спектры материала покрытий, сформированных на титане и алюминии, от отношения Fe/Co в электролитах (вклад магнитоупорядоченной спектральной компоненты)

Заключение

В данной работе с помощью метода мессбауэровской спектроскопии для материала покрытий, сформированных на титане, было обнаружено уменьшение содержания ионов высокоспинового Fe(II) от 95,3 до 73,1% и увеличение содержания ионов высокоспинового Fe(III) от 4,7 до 26,9% при увеличении атомного содержания кобальта в составе покрытия. Для материала покрытий, сформированных на алюминии, было установлено наличие дополнительной магнитоупорядоченной спектральной компоненты, вклад которой уменьшается с преобладанием атомного содержания кобальта в составе покрытия. Таким образом, мессбауэровская спектроскопия может успешно применяться для анализа фазовых трансформаций железа в покрытиях сложного состава.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Rudnev V.S., Ustinov Y.A., Lukiyanchuk I.V., Kharitonskii P.V., Frolov A.M., Morozova V.P., Tkachenko I.A., Sergienko V.I. Magnetic properties of plasmaelectrolytic Iron-containing oxide coatings on aluminum // *Dokl. Phys. Chem.* 2009. Vol. 428. P. 189–192. DOI: 10.1134/S0012501609090073.
2. Li X., Wu X., Xue W., Cheng G., Zheng R., Cheng Y. Structures and properties of ceramic films on TiAl intermetallic compound fabricated by microarc oxidation // *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 201. P. 5556–5559. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.129.
3. Terleeva O.P., Belevantsev V.I., Slonova A.I., Boguta D.L., Rudnev V.S. Comparison analysis of formation and some characteristics of microplasma coatings on aluminum and titanium alloys // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2006. Vol. 42. P. 272–278. DOI: 10.1134/S0033173206030106.
4. Wang Y., Jiang B., Lei T., Guo L. Dependence of growth features of microarc oxidation coatings of titanium alloy on control modes of alternate pulse // *Mater. Lett.* 2004. Vol. 58. P. 1907–1911. DOI: 10.1016/j.matlet.2003.11.026.
5. Zhang W., Du K., Yan C., Wang F. Preparation and characterization of a novel Si-incorporated ceramic film on pure titanium by plasma electrolytic oxidation // *Appl. Surf. Sci.* 2008. Vol. 254. P. 5216–5223. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.02.047.
6. Jagminas A., Ragalevičius R., Mažeika K., Reklaitis J., Jasulaitienė V., Selskis A., Baltrūnas D. A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the Ti substrate // *J. Solid State Electrochem.* 2009. Vol. 14 (2). P. 271–277. DOI: 10.1007/s10008–009–0820–7.

тельной особенностью мессбауэровских спектров материала покрытий, сформированных на титане и алюминии, служит наличие магнитоупорядоченной спектральной компоненты ионов трехвалентного железа в случае материала покрытий, сформированных на алюминии. При сравнении параметров обработки мессбауэровских спектров материала покрытий, сформированных на алюминии с различным атомным соотношением Fe/Co, определено, что с преобладанием кобальта в покрытии магнитоупорядоченная спектральная компонента трехвалентного железа исчезает.

7. Balatskiy D., Budnikova Y., Bratskaya S., Vasilyeva M. TiO₂-CoFe₂O₄ and TiO₂-CuFe₂O₄ composite films: A new approach to synthesis, characterization, and optical and photocatalytic properties // *J. Compos. Sci.* 2023. Vol. 7. 295. DOI: 10.3390/jcs7070295.
8. Балацкий Д.В., Будникова Ю.Б., Васильева М.С. Применение мессбауэровской спектроскопии для изучения термического поведения железосодержащих оксидных покрытий, сформированных на титане плазменно-электролитическим оксидированием // *Вестн. ДВО РАН.* 2022. № 6. С. 92–99. DOI: 10.37102/0869-7698_2022_226_06_8.
9. Adigamova M. V., Lukiyanchuk I. V., Tkachenko I. A., Morozova V. P. Fe-, Ni-containing ceramic-like PEO coatings on titanium and aluminum: Comparative analysis of the formation features, composition and ferromagnetic properties // *Materials Chem. Phys.* 2022. Vol. 275. 125231. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125231.

REFERENCES

1. Rudnev V.S., Ustinov Y.A., Lukiyanchuk I.V., Kharitonskii P.V., Frolov A.M., Morozova V.P., Tkachenko I.A., Sergienko V.I. Magnetic properties of plasma electrolytic iron-containing oxide coatings on aluminum. *Doklady Physical Chemistry.* 2009; 428:189–192. DOI: 10.1134/S0012501609090073.
2. Li X., Wu X., Xue W., Cheng G., Zheng R., Cheng Y. Structures and properties of ceramic films on TiAl intermetallic compound fabricated by microarc oxidation. *Surface and Coatings Technology.* 2007; 201:5556–5559. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.129.
3. Terleeva O.P., Belevantsev V.I., Slonova A.I., Boguta D.L., Rudnev V.S. Comparison analysis of formation and some characteristics of microplasma coatings on aluminum and titanium alloys. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2006; 42:272–278. DOI: 10.1134/S0033173206030106.
4. Wang Y., Jiang B., Lei T., Guo L. Dependence of growth features of microarc oxidation coatings of titanium alloy on control modes of alternate pulse. *Materials Letters.* 2004; 58:1907–1911. DOI: 10.1016/j.matlet.2003.11.026.
5. Zhang W., Du K., Yan C., Wang F. Preparation and characterization of a novel Si-incorporated ceramic film on pure titanium by plasma electrolytic oxidation. *Applied Surface Science.* 2008; 254:5216–5223. DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.02.047.
6. Jagminas A., Ragalevičius R., Mažeika K., Reklaitis J., Jasulaitienė V., Selskis A., Baltrūnas D. A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the Ti substrate. *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2009;14(2):271–277. DOI: 10.1007/s10008-009-0820-7.
7. Balatskiy D., Budnikova Y., Bratskaya S., Vasilyeva M. TiO₂-CoFe₂O₄ and TiO₂-CuFe₂O₄ composite films: A new approach to synthesis, characterization, and optical and photocatalytic properties. *Journal of Composites Science.* 2023;7. 295. DOI: 10.3390/jcs7070295.
8. Balatskiy D.V., Budnikova Yu.B., Vasilyeva M.S. Application of Mössbauer spectroscopy to study the thermal behavior of iron-containing oxide coatings formed on titanium by plasma-electrolytic oxidation. *Vestnik of the FEB RAS.* 2022;(6):92–99. (In Russ.). DOI: 10.37102/0869-7698_2022_226_06_8.
9. Adigamova M. V., Lukiyanchuk I. V., Tkachenko I. A., Morozova V. P. Fe-, Ni-containing ceramic-like PEO coatings on titanium and aluminum: Comparative analysis of the formation features, composition and ferromagnetic properties. *Materials Chemistry and Physics.* 2022;275. 125231. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125231.