

Обзорная статья
УДК 544.653; 537.6; 544.77
DOI: 10.31857/S0869769824060079
EDN: HSSNSA

Внедрение магнитоактивных частиц из электролитов-суспензий в ПЭО-покрытия на титане

М. В. Адигамова✉, И. В. Лукиянчук, В. П. Морозова, И. В. Малышев,
В. С. Егоркин, И. А. Ткаченко, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков

Мария Владимировна Адигамова

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
adigamova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0341-9881>

Ирина Викторовна Лукиянчук

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
lukiyanchuk@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

Вера Павловна Морозова

научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
morozova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4355-820x>

Игорь Викторович Малышев

кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
malishev@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0826-0291>

Владимир Сергеевич Егоркин

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
egorkin@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

Иван Анатольевич Ткаченко

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
tkachenko@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1770-1546>

Сергей Леонидович Синебрюхов
член-корреспондент РАН, доктор химических наук, доцент, заместитель директора
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
sls@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Сергей Васильевич Гнеденков
член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, директор
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
svg21@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. Обобщены литературные данные о плазменно-электролитической обработке титана в электролитах, содержащих дисперсные магнитоактивные частицы, с целью формирования поверхностных структур с определенными магнитными свойствами. Приведены составы электролитов, параметры процесса и магнитные свойства получаемых покрытий. В зависимости от химической природы и характеристик частиц их включение из электролита в растущие покрытия осуществляется по инертному или реактивному механизму. Показано, что основной вклад в магнитные свойства образцов вносят металлооксидные частицы, обнаруженные в порах, на поверхности и в массиве покрытий. Изменяя состав и концентрацию компонентов электролита, можно управлять составом частиц и, соответственно, магнитными характеристиками покрытий.

Ключевые слова: плазменно-электролитическое оксидирование, электролиты-суспензии, титан, магнитные свойства, частицы в порах

Для цитирования: Адигамова М.В., Лукиянчук И.В., Морозова В.П., Малышев И.В., Егоркин В.С., Ткаченко И.А., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Внедрение магнитоактивных частиц из электролитов-суспензий в ПЭО-покрытия на титане // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 87–103. <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060079>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект N FWFN (0205)-2022-0001).

Review article

Embedding of magnetoactive particles from slurry electrolytes into PEO coatings on titanium

M. V. Adigamova, I. V. Lukiyanchuk, V. P. Morozova, I. V. Malyshev, V. S. Egorkin, I. A. Tkachenko, S. L. Sinebryukhov, S. V. Gnedenkov

Maria V. Adigamova
Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
adigamova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0341-9881>

Irina V. Lukyanchuk
Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
lukiyanchuk@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

Vera P. Morozova
Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
morozova@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4355-820x>

Igor V. Malyshev
Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
malishev@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-0826-0291>

Vladimir S. Egorkin
Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
egorkin@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

Ivan A. Tkachenko
Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
tkachenko@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1770-1546>

Sergey L. Sinebryukhov
Corresponding Member of RAS, Doctor of Sciences in Chemistry, Associate Professor, Deputy Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
sls@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Sergey V. Gnedenkov
Corresponding Member of RAS, Doctor of Sciences in Chemistry, Professor, Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
svg21@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. The paper summarizes the literature data on plasma electrolytic treatment of titanium in electrolytes with dispersed magnetoactive particles in order to form surface structures with certain magnetic properties. The compositions of electrolytes, process parameters and magnetic properties of the resulting coatings are presented. Depending on the chemical nature and characteristics of the particles, an inert or reactive mechanism of their introduction from the electrolyte into the growing coatings is carried out. It is shown that metal oxide particles located on the surface, mainly in pores, and in the coating bulk make the main contribution to the magnetic properties of the samples. By changing the electrolyte formula and the concentration of components, it is possible to control the composition of the particles and, accordingly, the magnetic characteristics of the coating.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, slurry electrolytes, titanium, magnetic properties, particles in pores

For citation: Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V., Morozova V.P., Malyshev I.V., Egorkin V.S., Tkachenko I.A., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Embedding of magnetoactive particles from slurry electrolytes into PEO coatings on titanium. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):87–103. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060079>

Funding. The work was performed within the framework of the Institute of Chemistry, FEB RAS State Order (project N FWFN (0205)-2022-0001).

Введение

В современной технике в качестве экранирующих конструкций, устройств для магнитной записи информации, трансформаторов широко используют различные по составу и свойствам материалы, представляющие собой металлическую подложку с магнитоактивным компонентом, нанесенным в виде тонкой пленки или тонкодисперсного порошка [1–3]. В качестве магнитоактивного компонента широко применяют такие металлы, как железо, кобальт и никель, их простые и смешанные оксиды, перовскиты редкоземельных элементов (РЗЭ) и т.д. Для нанесения их на поверхность носителя могут быть использованы различные методы, включая темплатный синтез, магнетронное или импульсное лазерное напыление, золь-гель синтез и др. Предложенные к настоящему времени подходы создания таких структур имеют определенные преимущества и недостатки, основанные на свойствах обрабатываемого материала и предполагаемых вариантах его использования. Зачастую эти методы сложны, дорогостоящи, трудоемки. Альтернативой может служить метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), также известный как микродуговое оксидирование (МДО), позволяющий на изделиях сложной формы получать поверхностные керамические структуры разнообразного химического состава с различными функциональными свойствами [4–7]. Электрохимическое формирование оксидных слоев на вентильных металлах происходит в условиях реализации на границе раздела металл/электролит искровых и микродуговых электрических разрядов. Меняя электролиты и параметры ПЭО-процесса, можно в широких пределах изменять состав, толщину и строение покрытий на макро- и микроуровне. Традиционно метод ПЭО применяют для получения защитных [8], коррозионностойких [9], износостойких [10], терморегулирующих [11, 12] и декоративных [12, 13] покрытий. В последние годы широко исследуют возможности метода ПЭО для получения биоактивных [14], каталитически активных [15], антиобледенительных [16], светопоглощающих покрытий [17] и т.д.

В 2006 г. метод ПЭО был впервые предложен для формирования магнитоактивных слоев [18]. На сплаве алюминия были получены ПЭО-покрытия с микрочастицами Fe^0 , которые поглощали СВЧ-излучение определенных длин волн. Это направление, связанное с формированием на металлических (Ti, Al, Zr, Nb) субстратах магнитоактивных оксидных покрытий, содержащих элементы или соединения триады железа, получило дальнейшее развитие [19–30]. Для введения «магнитных» элементов в состав ПЭО-слоев применяли различные подходы, из которых можно выделить два основных. В первом случае в истинные растворы в качестве прекурсоров магнитоактивных соединений вводили комплексные ионы [21, 23], во втором – использовали электролиты-суспензии, содержащие нерастворимые дисперсные микро- и наноразмерные частицы (Fe^0 , Co^0 или Fe_2O_3 , $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_2$ [16, 20, 23, 24]). Частицы добавляли в раствор в виде порошка либо создавали условия для их самопроизвольного осаждения, например в результате гидролиза.

Согласно [31] частицы из электролитов-суспензий могут встраиваться в покрытие по инертному, полуреактивному или реактивному механизму, что зависит от параметров ПЭО-процесса, состава электролита и характеристик самих частиц (размера, температуры плавления, химической стабильности и т.д.). При инертном включении частицы встраиваются в покрытие практически в неизменном виде без образования новых фаз. При реактивном включении происходит расплавление частиц высокоэнергетическими разрядами и их реакция с компонентами металлического субстрата и электролита. Следует ожидать, что использование частиц разной природы будет влиять как на протекание самого ПЭО-процесса, так и на характеристики формируемых покрытий. Варьируя состав микро- и наночастиц, можно придавать ПЭО-покрытиям определенные магнитные свойства, расширяя области их применения. Именно этот подход будет подробно рассмотрен в настоящей работе, при этом исследования будут сосредоточены на получении покрытий на титане.

1. Электролиты с индивидуальными гидроксидами металлов триады железа

Довольно широкое распространение получил подход, направленный на создание условий для образования дисперсных частиц непосредственно в электролите для ПЭО. Образование отрицательно заряженных коллоидных частиц гидроксидов Fe(III), Co(II), Ni(II) в объеме электролита может происходить в результате гидролиза введенных в щелочной электролит соответствующих оксалатов или ацетатов. Мицеллы при этом, исходя из правила электронейтральности, остаются незаряженными. Например, строение мицеллы гидроксида железа при $\text{pH} > 7$ можно представить как $\{[\text{Fe}(\text{OH})_3]_m \cdot n\text{OH}^- \cdot (n-x)\text{FeO}^+\} \cdot x\text{FeO}^+$. Отрицательно заряженные частицы гидроксидов мигрируют к аноду (обрабатываемому образцу), адсорбируясь на его поверхности. Под действием электрических разрядов частицы встраиваются в растущее покрытие, подвергаются термопревращениям, образуя новые фазы.

Для формирования ПЭО-покрытий, содержащих только один «магнитоактивный» элемент, использовали фосфатно-боратно-вольфраматный (PBW, $\text{pH} \sim 11$) 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 который вводили одну из растворимых солей $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ или $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (табл. 1). Концентрация вводимого иона металла подгруппы железа составляла 0,08 моль/л. Часть данных опубликована в работе [24], другие приводятся впервые. В результате за 5 мин ПЭО-обработки титана, в зависимости от состава формирующего электролита и плотности тока i , образуются покрытия толщиной от 10 до 24 мкм (табл. 2). Все покрытия имеют развитый рельеф с поднятиями и впадинами, пронизанными порами, часть из которых заполнена дисперсными частицами из электролита (рис. 1, а–е). Подобные частицы обнаружены на поверхности, в том числе вокруг устья

Таблица 1

Условия ПЭО-формирования покрытий на титане в электролитах-суспензиях

Образец	Добавка в PBW-электролит, моль/л	Нерастворимая дисперсная фаза	Режим		Источник
			i , А/см ²	t , мин	
Индивидуальные гидроксиды					
Fe	$0,04\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0,1	5	–
Co	$0,08\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	0,15		[24]
Ni	$0,08\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	0,1		–
Двойные системы (1:1)					
Fe-Co	$0,02\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 0,04\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 : \text{Co}(\text{OH})_2$	0,1	10	[29]
Fe-Ni	$0,02\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 0,04\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 : \text{Ni}(\text{OH})_2$	0,1		–
Co-Ni	$0,04\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 0,04\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2 : \text{Ni}(\text{OH})_2$	0,15		–
Двойные системы					
Fe-Co-1	$0,03\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	0,1	5	[24]
Fe-Co-2	$0,0225\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 0,02\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Co}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Co}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Co}(\text{OH})_2$	0,15		
Fe-Co-3	$0,015\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 0,04\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$				
Fe-Co-4	$0,0075\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 0,06\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$				
Fe-Co-5	$0,08\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2$			

Примечание. Прочерк означает, что данные ранее нигде не публиковались.

Характеристики покрытий, сформированных в электролитах, содержащих гидроксиды металлов триады железа

Образец	h, мкм	C, ат.%									H _c , Э	
		C	O	Na	P	Ti	Fe	Co	Ni	W	300 К	2–4 К
Fe	10	$\frac{15,5}{8,5}$	$\frac{55,6}{19,1}$	$\frac{5,8}{2,1}$	$\frac{7,1}{3,9}$	$\frac{3,4}{13,7}$	$\frac{11,9}{52,1}$	–	–	$\frac{0,7}{0,6}$	102	222
Co	24	$\frac{9,7}{-}$	$\frac{61,9}{28,4}$	$\frac{2,0}{-}$	$\frac{5,3}{8,9}$	$\frac{10,4}{20,3}$	–	$\frac{9,7}{38,8}$	–	$\frac{1,0}{3,6}$	340	219
Ni	18	$\frac{28,8}{14,2}$	$\frac{52,1}{21,4}$	$\frac{-}{0,8}$	$\frac{2,0}{6,0}$	$\frac{7,5}{14,3}$	–	–	$\frac{9,2}{42,5}$	$\frac{0,4}{0,8}$	40	54
Fe-Co	22	$\frac{22,5}{-}$	$\frac{55,3}{35,7}$	$\frac{2,4}{2,9}$	$\frac{6,0}{10,2}$	$\frac{5,7}{24,2}$	$\frac{3,5}{12,8}$	$\frac{3,7}{12,9}$	–	$\frac{0,9}{1,3}$	144	122
Fe-Ni	22	$\frac{16,2}{9,3}$	$\frac{49,2}{19,8}$	$\frac{4,7}{1,3}$	$\frac{6,0}{4,3}$	$\frac{4,4}{19,5}$	$\frac{8,0}{38,6}$	–	$\frac{10,9}{6,8}$	$\frac{0,6}{0,4}$	84	25
Co-Ni	103	$\frac{17,6}{15,2}$	$\frac{49,6}{35,4}$	$\frac{5,5}{3,4}$	$\frac{6,4}{4,4}$	$\frac{6,8}{3,8}$	–	$\frac{7,5}{23,0}$	$\frac{5,6}{14,8}$	$\frac{1,0}{-}$	125	150
Fe-Co-1	24	$\frac{18,3}{-}$	$\frac{54,9}{39,3}$	$\frac{2,6}{-}$	$\frac{8,5}{3,5}$	$\frac{7,3}{27,7}$	$\frac{7,3}{22,0}$	–	–	$\frac{1,0}{7,5}$	80	45
Fe-Co-2	37	$\frac{31,5}{-}$	$\frac{46,6}{36,9}$	$\frac{2,6}{-}$	$\frac{5,4}{7,1}$	$\frac{6,6}{20,8}$	$\frac{4,5}{22,7}$	$\frac{2,0}{8,1}$	–	$\frac{0,9}{4,4}$	130	112
Fe-Co-3	34	$\frac{20,9}{-}$	$\frac{55,6}{37,3}$	$\frac{2,8}{-}$	$\frac{6,3}{4,2}$	$\frac{7,3}{20,9}$	$\frac{2,4}{14,1}$	$\frac{3,9}{20,1}$	–	$\frac{0,7}{3,4}$	200	50
Fe-Co-4	30	$\frac{25,6}{-}$	$\frac{49,1}{30,1}$	$\frac{2,9}{-}$	$\frac{5,6}{9,5}$	$\frac{7,3}{29,4}$	$\frac{1,7}{5,7}$	$\frac{6,2}{23,2}$	–	$\frac{1,6}{2,1}$	296	103
Fe-Co-5	22	$\frac{16,9}{-}$	$\frac{50,9}{28,4}$	$\frac{2,8}{-}$	$\frac{6,2}{8,9}$	$\frac{12,2}{20,3}$	–	$\frac{9,8}{38,8}$	–	$\frac{1,2}{3,6}$	340	219

Примечание. В числителе приведен средний элементный состав поверхности, в знаменателе – два пор покрытий, определенный с помощью энергодисперсионного анализа. Прочерк означает, что в данных случаях элементы отсутствуют либо не обнаружены.

пор. Часть пор на поверхности Co- и Ni-содержащих покрытий закрыта своеобразными «крышками», состоящими из частиц (рис. 1 d, e).

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), в составе покрытий имеется диоксид титана в модификациях анатаз и рутил. Рефлексы кристаллических Fe-, Co- и Ni-содержащих фаз не обнаружены [24]. В то же время по данным энергодисперсионного анализа (ЭДА) в поверхностном слое сформированных покрытий содержится (ат.%): 11,9 Fe, 9,7 Co или 9,2 Ni (табл. 2). В отличие от поверхности в составе частиц, локализованных в порах, наблюдаются более высокие концентрации металлов триады железа – от 38,8 до 52,1 ат.%.

Частицы присутствуют не во всех порах, однако и в этих случаях слои, выстилающие дно и стенки пор, обогащены Fe, Co или Ni. Обнаруженные в порах частицы содержат не только магнитоактивный металл, но и другие элементы электролита и обрабатываемого субстрата: вольфрам, фосфор, титан и др. Недостаток кислорода (19,1–28,4 ат.%) для образования оксидов металлов в порах ПЭО-покрытия позволяет считать, что частицы представляют собой сложные химически неоднородные многофазные системы, содержащие восстановленные и окисленные металлы электролита и подложки. Например, состоят из монометаллического ядра, окруженного оксидно-гидроксидной оболочкой [25]. Отметим, что наличие в покрытиях на титане

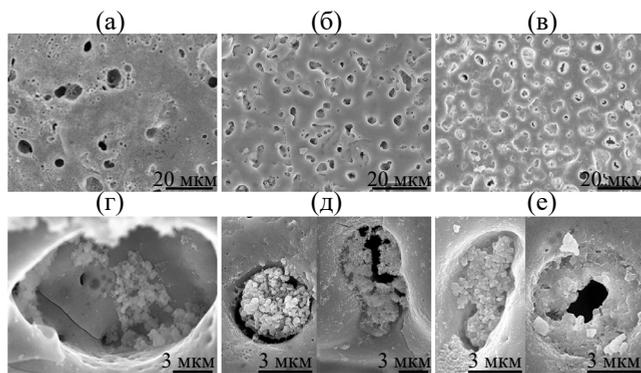


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности и пор ПЭО-покрытий, сформированных в течение 5 мин в электролитах, содержащих гидроксиды PBWFe (а, г), PBWCo (б, д) и PBWNi (в, е)

восстановленного железа, наряду с окисленным, подтверждают данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [26].

Все сформированные покрытия обладают ферромагнитными свойствами со значениями коэрцитивной силы $H_c = 40\text{--}340$ Э при 300 К и $54\text{--}222$ Э при 2 К (табл. 2). На основании значений H_c , измеренной при комнатной температуре, можно построить ряд $\text{PBWCo} > \text{PBWFe} > \text{PBWNi}$, который совпадает с рядом магнитной активности металлов триады железа (рис. 2).

Модельные расчеты причин магнетизма, выполненные на основе полученных данных [25], позволяют считать, что основной вклад в магнитные свойства сформированных композиций вносят островки (агломераты), содержащие наноразмерные частицы с ферромагнитными свойствами. Образование частиц в порах происходит за счет попадания в каналы пробоев отрицательно заряженных частиц гидроксидов переходных металлов из электролита и их дальнейших термопревращений. Так, после удаления гидроксидов и гидроксосолей железа из PBWFe электролита частицы в порах покрытий не образуются, а сами композиты при комнатной температуре являются парамагнетиками [27].

Между тем «магнитные» металлы из электролита присутствуют не только в дисперсных частицах, но и в других поверхностных образованиях, хотя и в меньших концентрациях. При исследовании особенностей распределения магнитных полей в ПЭО-покрытии,

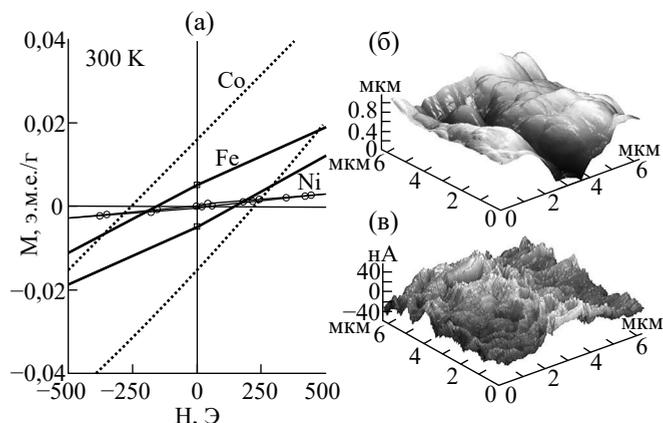


Рис. 2. Зависимости намагниченности образцов от величины внешнего магнитного поля при 300 К (а), рельеф поверхности Fe-содержащего образца (б) и соответствующее ему распределение магнитных силовых линий (в)

сформированном на титане в электролите с гидроксидом Fe(III), магнитный отклик регистрировался не только от пор, но и от самой поверхности (рис. 2, б, в), которая, очевидно, также обладает ферромагнитными свойствами [28]. Согласно температурному поведению кривых намагничивания и остаточной намагниченности (тест Лаури) Fe-содержащего образца был сделан вывод о присутствии в покрытии титаномагнетита ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, где $x \sim 0,2-0,3$) или его окисленного аналога, титаномаггемита, а также частиц сплава Fe-Ti.

Таким образом, продемонстрировано, что введение растворимых солей железа, кобальта и никеля в щелочной PBW электролит позволяет на парамагнитной титановой основе формировать ферромагнитные ПЭО-слои. Магнитные характеристики композитов определяются суперпозицией вкладов самого покрытия в целом и частиц, локализованных в его объеме (в кавернах) и на поверхности (в открытых порах).

2. Двойные системы

Поскольку магнитные свойства покрытий зависят от состава частиц в порах, то, меняя гидроксидный состав электролита-суспензии, можно управлять их магнитными характеристиками. С этой целью были изучены двойные системы, содержащие равные или разные концентрации гидроксидов металлов триады железа. Часть данных опубликовано в работах [24, 29], другие приводятся впервые.

2.1. Электролиты с равным отношением гидроксидов металлов триады железа

Создание условий для образования гидроксидов разной природы в PBW-электролите путем частичного замещения (50%) соли одного металла триады железа другим приводит к одновременному встраиванию двух металлов в состав ПЭО-покрытий. Как и в случае монометаллических систем, металлы из электролита концентрируются в частицах, локализованных в порах (табл. 2). В зависимости от гидроксида в составе электролита меняются состав, размер и форма частиц в порах (рис. 3, а-в). Суммарная концентрация металлов в порах и покрытиях составляет 25,7–45,4 ат.% и 7,2–18,9 ат.% соответственно. То есть встраивание магнитоактивных соединений в состав покрытий и пор не всегда пропорционально концентрациям соответствующих элементов в электролите. Отметим равную толщину h для Fe-Co и Fe-Ni покрытий (22 мкм), сформированных в одном режиме, которая заметно меньше толщины Co-Ni покрытия (103 мкм), полученного при более высокой плотности тока (табл. 1, 2).

Изменение состава частиц приводит к изменению магнитных характеристик покрытий. Согласно значениям коэрцитивной силы, измеренной при 300 К, биметаллические композиты занимают промежуточное положение между монометаллическими: $\text{Co} > \text{Fe-Co} > \text{Fe}$; $\text{Fe} > \text{Fe-Ni} > \text{Ni}$; $\text{Co} > \text{Co-Ni} > \text{Ni}$ (рис. 3, г).

2.2. Электролиты с разным соотношением гидроксидов железа и кобальта

Влияние замещения железа кобальтом с одновременным увеличением суммарной концентрации дисперсных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ в электролите было изучено в работе [24]. Замена оксалата железа ацетатом кобальта в PBW-электролите приводит к замещению железа кобальтом в составе формируемых покрытий. Магнитные характеристики композитов определяются составом обогащенных железом и кобальтом микро- и наноразмерных частиц, локализованных в порах (рис. 4). С увеличением общей концентрации металлов (Fe + Co) и доли кобальта в электролите и, соответственно, в покрытиях (и в порах) значение коэрцитивной силы, измеренное при 300 К, постепенно увеличивается от 80 до 340 Э (рис. 4, б). Для намагниченности насыщения образцов M_s^* , рассчитанной после вычитания парамагнитного вклада TiO_2/Ti , сохраняется та же тенденция. Наибольшие значения H_c и M_s^* наблюдаются для покрытий, в порах которых содержание кобальта максимально.

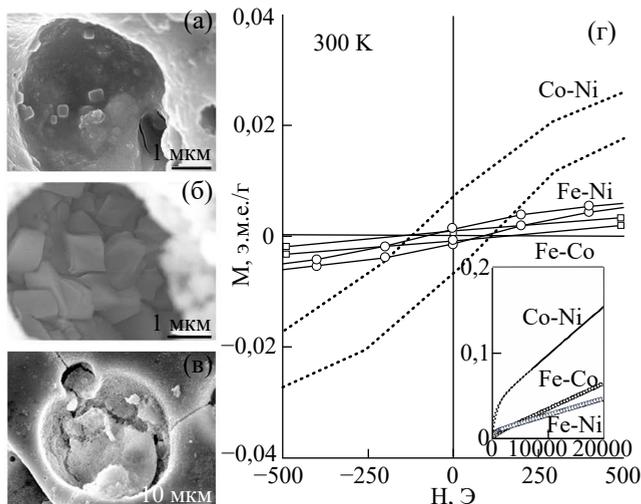


Рис. 3. СЭМ-изображения пор покрытий, сформированных на титане в течение 10 мин в электролитах PBWFeCo (а), PBWFeNi (б) и PBWCoNi (в). Приведены полевые зависимости намагниченности образцов (г)

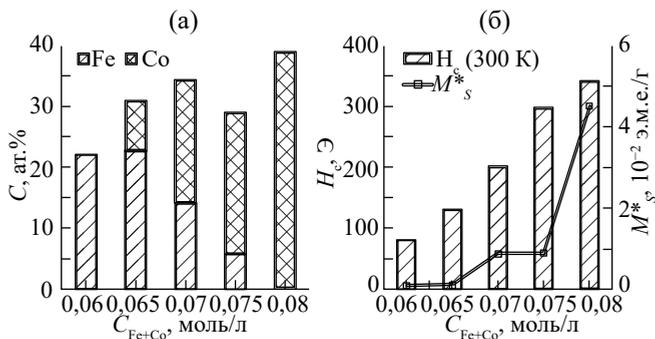
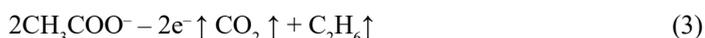


Рис. 4. Влияние состава электролита на концентрацию Fe и Co в порах покрытий (а), коэрцитивную силу и намагниченность насыщения (б)

При понижении температуры до 3 К происходят фазовые превращения, приводящие во всех случаях к уменьшению значений H_c (табл. 2). Сделано предположение о том, что в образцах наблюдается несколько типов магнитного упорядочения: ферро-, ферри- или антиферромагнитного. Магнитное поведение образцов зависит от состава частиц и соединений, образующихся на основе компонентов электролита и подложки при искровых и микродуговых разрядах, среди них титаномagnetит, в котором часть атомов железа замещена кобальтом. Кроме того, в массиве покрытий железо и/или кобальт могут находиться в составе соединений, не проявляющих ферромагнитных свойств. Это могут быть бораты, фосфаты, вольфраматы, оксиды или шпинели.

Отметим, что во всех изученных моно- и биметаллических системах Fe-, Co-, Ni-содержащие кристаллические соединения не обнаружены. Отжиг таких систем приводит к кристаллизации в их составе $FePO_4$, Fe_2O_3 , $Co_3(PO_4)_2$ [24]. Есть основания предполагать, что фосфаты и оксиды металлов триады железа могли присутствовать в исходных покрытиях в аморфном или мелкокристаллическом состоянии. Также нельзя исключить возможность их образования из компонентов покрытия в процессе высокотемпературной обработки. В любом случае при попадании гидроксидов металлов в зону действия искровых или микродуговых электрических разрядов происходит их дегидратация, приводящая к получению оксидов. Одновременно в результате термолитиза, вызванного электрическими разрядами,

в порах (каналах пробоев) эти оксиды могут восстанавливаться до металлов. В качестве восстановителей способны выступать водород, оксид углерода и углеводороды (реакция Кольбе), образующиеся в результате термического разложения воды, анионов щавелевой и уксусной кислот:



Учитывая эти процессы, можно предположить, что внедрение дисперсных частиц гидроксидов металлов триады железа в ПЭО-покрытия происходит по полуреактивному и реактивному механизмам в соответствии с классификацией [31].

3. Электролиты-суспензии с микро- и наноразмерными частицами

В качестве нерастворимой дисперсной фазы в электролит для ПЭО также могут быть введены микро- и наноразмерные частицы (табл. 3). Для получения магнитоактивных покрытий были использованы электролиты с простыми дисперсными частицами металлического кобальта [20], более сложными частицами оксида железа [19], а также со сложным соединением – манганитом лантана со структурой перовскита [32, 33].

3.1. Электролит с наночастицами Co^0

В работе [20] исследовали магнитные свойства покрытий, сформированных на титане методом ПЭО в электролитах, в которые в качестве нерастворимой дисперсной фазы вводили наночастицы кобальта. Средний размер частиц, полученных плазмохимическим синтезом, составлял около 70 нм (рис. 5). С учетом данных РФА наночастицы представляли собой металлическое ядро, окруженное оксидной оболочкой CoO . Внедрение кобальта в ПЭО-покрытия на титане осуществляли в фосфатном электролите (10 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), содержащем 1,0 г/л наночастиц Co^0 , стабилизированных в дисперсной среде для снижения агломерации введением 0,1 г/л анионного ПАВ. Для уменьшения

Таблица 3

Формирование покрытий в электролитах с введенными магнитоактивными частицами

Образец	Базовый электролит	Нерастворимая дисперсная фаза	Режим		Источник
			i , А/см ²	t , мин	
NaP-Co	10 г/л Na_3PO_4 + 0,1 г/л ПАВ	1 г/л Co^0	–	–	[20]
KSi- Fe_2O_3	12,5 г/л $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (мольное 1:3,1)	5 г/л Fe_2O_3	0,1	50	[19]
NaSi-LMO1	0,1M Na_2SiO_3	24 г/л ($\text{La}_{0,92}\text{MnO}_{2,88} + \text{La}_{0,969}\text{Mn}_{0,93}\text{O}_3$)	0,2	10	[32]
NaSi-LMO2	0,1M Na_2SiO_3	24 г/л $\text{La}_{0,92}\text{MnO}_{2,88}$	0,2	10	[33]

Примечание. Прочерк означает отсутствие данных об используемом режиме ПЭО.

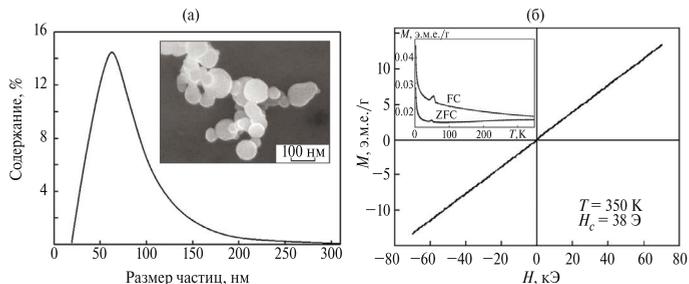


Рис. 5. СЭМ-изображение порошка (вставка) и распределение частиц кобальта по размерам (а). Приведены полевые и температурные (вставка) зависимости намагниченности образца (б)

размеров агломератов наночастиц перед ПЭО-процессом дополнительно проводилась обработка электролита ультразвуком.

Полученные покрытия содержали до 3,3 ат. % Со (данные энергодисперсионного анализа), концентрация которого в поверхностной части достигала 4,0 ат. % (данные РФЭС). Кобальт в поверхностном слое имел степень окисления +2, +3 (Co_2O_3 , $\text{Co}(\text{OH})_2$), а в приповерхностном слое зафиксирован в металлическом состоянии (Co^0) и в виде Co_3O_4 (Co_2O_3 , CoO). Авторы отмечают, что из-за подкисления прианодного слоя в процессе ПЭО присутствие $\text{Co}(\text{OH})_2$ в составе покрытий маловероятно.

Определенная из полевых зависимостей намагниченности (рис. 5, б, табл. 4) коэрцитивная сила образцов составляла 38 Э при 350 К и 52 Э при 2 К. В обоих случаях отсутствовало магнитное насыщение и наблюдалась симметрия петель гистерезиса относительно начала координат. Последнее свидетельствовало об отсутствии анизотропии, связанной с наличием ферромагнитного ядра Co^0 , окруженного антиферромагнитной оболочкой CoO . Это явление авторы объясняют изменением химического состояния кобальта при его внедрении в состав ПЭО-покрытия в результате окисления частиц под действием высоких температур и давлений, реализуемых в каналах микроплазменных разрядов.

Полученные при нагревании в магнитном поле (FC) и без поля (ZFC) температурные зависимости намагниченности имели вид, типичный для суперпарамагнетиков (вставка на рис. 5, б). По характеру кривых можно было бы ожидать их пересечения при температурах выше 350 К. Резкое увеличение значения намагниченности в области низких температур объясняется присутствием парамагнитных примесей в покрытии или влиянием TiO_2/Ti .

На основании данных РФЭС и магнитных измерений можно сделать вывод о полуреактивном пути включения наночастиц кобальта в ПЭО-покрытия.

3.2. Электролит с микроразмерными частицами Fe_2O_3

В работе [19] оксидные ПЭО-покрытия получали на титановой фольге (99,7 ат. %) толщиной 100 мкм. Базовым электролитом служил 40% раствор силиката калия с мольным отношением $\text{K}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:3,1$. Суспензию получали добавлением в базовый электролит порошка Fe_2O_3 со средним размером частиц $\sim 0,1$ мкм (табл. 3). Покрытия формировали в гальваностатическом режиме при плотностях тока 0,01, 0,05 и 0,10 А/см². При наибольшей плотности тока за 50 мин было сформировано кирпично-красное покрытие толщиной 5–6 мкм, содержащее 16–19,5 ат. % железа, довольно равномерно распределенного по сечению оксидного слоя. Показано, что сформированные ПЭО-слои в основном состояли из кристаллических частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и аморфного SiO_2 с незначительным содержанием титана и кремния, включенных в состав аморфных оксидов. Встраивание кристаллических частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ привело к мелкозернистой структуре покрытий. На поверхности всех покрытий были видны сферические гранулы различного диаметра (до $\sim 0,1$ мкм), состоящие из наночастиц, а также агломераты размером до $\sim 0,5$ мкм.

Методом мессбауэровской спектроскопии было установлено, что спектры, полученные с поверхности покрытий, подобны спектру антиферромагнитного порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Таким

образом, сформированное в щелочном силикатном электролите K_2O-SiO_2 с добавлением частиц оксида железа композитное покрытие Fe_2O_3/SiO_2 является антиферромагнетиком (АФМ).

Отметим, что в данном случае частички $\alpha-Fe_2O_3$ встраиваются в состав покрытий, не претерпевая фазовых и химических превращений, можно говорить об инертном пути их включения.

3.3. Электролиты с дисперсными частицами манганита лантана

В работах [32, 33] был предложен подход к формированию слоистых композитов $LaMnO_3/TiO_2/Ti$, используя плазменно-электролитическую обработку титана в силикатном электролите, содержащем порошки манганита лантана, предварительно синтезированные твердофазным методом при 870 и 1300 °С. Изменение параметров твердофазного синтеза привело к изменению размера, стехиометрического состава и магнитных свойств частиц, что сказалось как на протекании самого ПЭО-процесса, так и на параметрах и свойствах сформированных покрытий (рис. 6).

При 870 °С был синтезирован порошок LMO1 черного цвета с преобладающим размером частиц ~100 нм, состоящий из смеси двух нестехиометрических фаз манганита лантана $La_{0,92}MnO_{2,88}$ и $La_{0,969}Mn_{0,93}O_3$. Повышение температуры до 1300 °С приводит к синтезу порошка LMO2 серого цвета с преобладающим размером частиц ~200 нм. Полученный порошок содержит только одну фазу $La_{0,92}MnO_{2,88}$. Изменение стехиометрии и размера частиц с повышением температуры твердофазного синтеза приводит к увеличению значений коэрцитивной силы и намагниченности порошков (рис. 6, б). Так, H_c , измеренная при 3 К, возрастает от -111/52 до -245/226 Э. Усиление ферромагнитного обмена может быть связано с увеличением концентрации Mn^{4+} . Наблюдаемое смещение петель гистерезиса в сторону отрицательных полей свидетельствует о наличии обменного взаимодействия типа ферро-/антиферромагнетик [34].

Сформированные покрытия имеют развитую поверхность с большим количеством шарообразных столбчатых поднятий (протуберанцев), пронизанных мелкими порами, и впадин между ними. Большая часть открытых пор на поверхности покрытий заполнена конгломератами дисперсных частиц, которые встречаются и на других морфологических составляющих поверхности. Введение порошка LMO2, синтезированного при более высокой температуре, привело к уменьшению толщины покрытий с одновременным сглаживанием поверхности на макроуровне, образованию игольчатых выростов на протуберанцах.

В среднем по поверхности покрытия содержат 3,3 ат.% La и 3,7 ат.% Mn (NaSi-LMO1) и 4,5 ат.% La и 4,4 ат.% Mn (NaSi-LMO2) (табл. 4). В частицах, локализованных в открытых порах, содержание металлов электролита гораздо выше – 14,1–16,3 ат.% Mn и 17,9–22 ат.% La. В обоих случаях покрытия имеют схожий фазовый состав; разница заключается только в процентном содержании основных фаз и степени их кристаллизации. Кроме того, стехиометрический состав и одно-/многофазность порошка влияют на результат его включения в покрытие при ПЭО-обработке титана. В покрытии NaSi-LMO1, сформированном в электролите, содержащем двухфазный порошок, присутствуют фазы, соответствующие манганиту

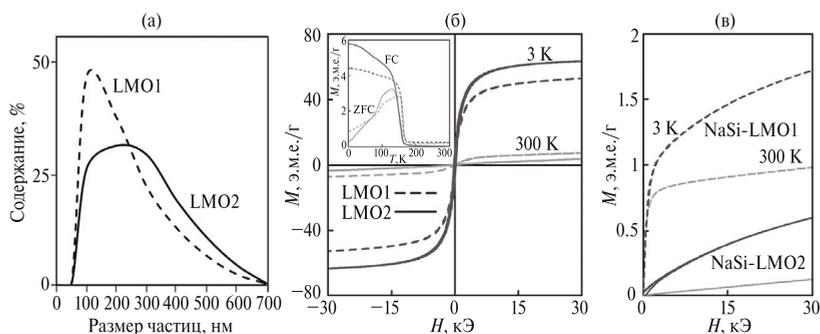


Рис. 6. Распределение LMO частиц по размерам (а), магнитные свойства синтезированных порошков (б) и ПЭО-слоев, сформированных в электролитах-суспензиях (в)

Характеристики ПЭО-покрытий, сформированных в электролитах с введенными магнитоактивными частицами

Образец	h , мкм	C, ат.%										H_c , Э	
		C	O	Na	P	Ti	Fe	Co	Si	Mn	La	300 К	2–4 К
NaP-Co	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	3,3	н.д.	н.д.	н.д.	38 (350 К)	52
KSi-Fe ₂ O ₃	7	–	64,2	–	–	0,3	19,5	–	15,7	–	–	АФМ	
NaSi-LMO1	55	$\frac{21,2}{12,3}$	$\frac{63,8}{41,6}$	$\frac{1,2}{2,6}$	–	$\frac{1,3}{4,4}$	–	–	$\frac{5,5}{7,1}$	$\frac{3,7}{14,1}$	$\frac{3,3}{17,9}$	–1/68	–25/52
NaSi-LMO2	33	$\frac{23,1}{16,4}$	$\frac{53,6}{26,1}$	$\frac{2,9}{2,7}$	–	$\frac{2,7}{6,8}$	–	–	$\frac{8,9}{9,7}$	$\frac{4,4}{16,3}$	$\frac{4,5}{22,0}$	–9/18	–470/403

Примечание. В числителе приведен средний элементный состав поверхности, в знаменателе – дна пор покрытий, определенный с помощью энергодисперсионного анализа; н.д. – нет данных; прочерк означает отсутствие элементов в образцах.

лантана LaMnO₃ в орторомбической (32%) и кубической (8%) модификациях. В электролите с однофазным порошком формируется покрытие NaSi-LMO2, содержащее только орторомбический LaMnO₃ (35%). В обоих случаях отмечаются рефлексy, относящиеся к титану из подложки, диоксиду титана в модификации рутил и сложному кислородному соединению лантана и кремния – бритолилу La_{7,58}(Si_{1,048}O₄)₆O₂. Следовательно, при ПЭО дисперсные частицы манганита лантана из электролита не только встраиваются в покрытия, но и подвергаются высокотемпературному взаимодействию с SiO₂ или Si-содержащими ионами на поверхности покрытий. В результате реализуются два механизма включения дисперсных частиц из электролита в состав растущих ПЭО-слоев: инертное встраивание без значительно изменения состава частиц и реактивное включение с образованием новой фазы [31].

Магнитные свойства образцов при 300 К в основном определяются их парамагнитной составляющей – TiO₂/Ti (рис. 6, в). При понижении температуры до 3 К в области малых полей появляются гистерезисы, свидетельствующие о ферромагнитном упорядочении, происходит увеличение значений намагнитченности. Большими значениями коэрцитивной силы обладает образец, сформированный в электролите с порошком LMO2, синтезированным при 1300 °С. Как и для порошков, в образцах наблюдается асимметрия петель гистерезиса относительно начала координат, что однозначно указывает на наличие взаимодействия типа ферро-/антиферромагнетик.

Таким образом, продемонстрировано, что характеристика введенного в электролит порошка влияет на особенности ПЭО-формирования покрытий, их толщину, морфологию, состав и магнитные свойства. Использование порошка, отожженного при более высокой температуре, ведет к 2-кратному уменьшению толщины покрытий, большему встраиванию марганца и лантана в состав покрытий и пор и выраженному ферромагнетизму при 3 К (табл. 4).

Заключение

Выполнен обзор работ по формированию ПЭО-покрытий в электролитах-суспензиях, приготовленных в результате добавления в электролиты магнитоактивных дисперсных частиц или создания условий для их самопроизвольного образования. Под действием электрических разрядов в процессе ПЭО микро- и наноразмерные частицы из электролита встраиваются во все составляющие поверхности и массива покрытий,

включая поры и каверны. Частицы внедряются в покрытия либо в неизменном виде (инертный механизм), либо претерпевают превращения, связанные с окислением, взаимодействием с растущим ПЭО-слоем, фазовыми переходами и агломерацией (полуреактивный и реактивный механизмы).

Кратко рассмотрены результаты исследований состава и магнитных свойств сформированных композитов. Установлено, что магнитные характеристики полученных покрытий зависят от механизма встраивания частиц. Инертный механизм реализуется только в случае внедрения микроразмерных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в силикатное ПЭО-покрытие на титане, придавая последнему антиферромагнитные свойства. В остальных случаях дисперсные частицы металлов, гидроксидов металлов, манганита лантана претерпевают физико-химические превращения, приводящие к изменению их состава (элементного, фазового, стехиометрического) и магнитных характеристик. Вклад в магнитные характеристики композитов также вносят само ПЭО-покрытие и TiO_2/Ti . Все это приводит к тому, что магнитные свойства полученных композитов и порошковых материалов, используемых в качестве добавок, могут существенно отличаться.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Пухир Г.А., Махмуд М.Ш., Насонова Н.В. и др. Защитные свойства экранов электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на основе комбинированных, диэлектрических и магнитных порошковых компонентов // Доклады БГУИР. 2011. Т. 60, № 6. С. 94–97.
2. Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А. и др. Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств в матрице из пористого оксида алюминия // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 3/4. С. 69–72.
3. Абдулхади Х.Д.А., Аль-Машатт Е.А.А., Богущ В.А. и др. Электромагнитные экраны на основе алюминия, его оксидов и углеродных волокон. Технологии, конструкции и свойства: монография. Минск: Бестпринт, 2021. 120 с.
4. Vladimirov V.V., Krit B.L., Lyudin V.B. et al. Microarc discharge oxidizing of magnesium alloys: a review // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2014. Vol. 50 (3). P. 195–232. <https://doi.org/10.3103/S1068375514030090>.
5. Сибилева С.В., Козлова Л.С. Обзор технологии получения покрытий на титановых сплавах плазменным электролитическим оксидированием // Авиационные материалы и технологии. 2016. № S2 (44). С. 3–10. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2016-0-S2-3-10>.
6. Shrestha S., Dunn B.D. Advanced plasma electrolytic oxidation treatment for protection of light weight materials and structures in a space environment // Surface World. 2007. № 11. P. 4044.
7. Борисов А.М., Крит Б.Л., Людлин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование в электролитах-суспензиях (обзор) // Электронная обработка материалов. 2016. Т. 52, № 1. С. 50–77.
8. Jiang B.L., Wang Y.M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminum and titanium alloys // Surface Engineering of Light Alloys: Aluminum, Magnesium and Titanium Alloys. 2010. P. 110–154. <https://doi.org/10.1533/9781845699451.2.110>.
9. Yang C., Chen P., Wu W et al. A Review of Corrosion-Resistant PEO Coating on Mg Alloy // Coatings. 2024. Vol. 14 (4). P. 451. <https://doi.org/10.3390/coatings14040451>.
10. Ракоч А.Г., Стрекалина Д.М., Гладкова А.А. Износостойкие покрытия на титановом сплаве ВТ6, получаемые методом ПЭО // Цветные металлы. 2016. № 2. С. 80–84. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-44-50>.
11. Tang H., Xin T.Z., Sun Q. et al. Influence of FeSO_4 concentration on thermal emissivity of coatings formed on titanium alloy by micro-arc oxidation // Appl. Surf. Sci. 2011. Vol. 257, N 24. P. 10839–10844. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.118>.
12. Yao Z.P., Hu B., Shen Q.X. et al. Preparation of black high absorbance and high emissivity thermal control coating on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation // Surf. Coat. Technol. 2014. Vol. 253. P. 166–170. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.032>.
13. Kurze P., Krysmann W., Schreckenbach J. et al. Coloured ANOF layers on aluminium // Cryst. Res. Technol. 1987. Vol. 22 (1). P. 53–58. <https://doi.org/10.1002/crat.2170220115>.

14. Terleeva O.P., Sharkeev Yu.P., Slonova A.I. et al. Effect of microplasma modes and electrolyte composition on micro-arc oxidation coatings on titanium for medical applications // *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 205 (6). P. 1723–1729. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.019>.
15. Samadi P., Witonska I.A. Plasma electrolytic oxidation layers as alternative supports for metallic catalysts used in oxidation reaction for environmental application // *Catal. Commun.* 2023. Vol. 181. P. 106722. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106722>.
16. Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Gnedkov A.S. et al. Icephobic performance of combined fluorine-containing composite layers on Al-Mg-Mn–Si alloy surface // *Polymers.* 2021. Vol. 13 (21). P. 3827. <https://doi.org/10.3390/polym13213827>.
17. Михеев А.Е., Савельев Д.О., Раводина Д.В., Гирн А.В. Нанесение оптически черного светопоглощающего покрытия на сплавы алюминия и титана // *Сибирский аэрокосмический журнал.* 2022. Т. 23, № 2. С. 305–314. <https://doi.org/10.31772/2712-8970-2022-23-2-305-314>.
18. Jin F.Y., Tong H.H., Li J. et al. Structure and microwave-absorbing properties of Fe-particle containing alumina prepared by micro-arc discharge oxidation // *Surf. Coat. Technol.* 2006. Vol. 201. P. 292–295. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.116>.
19. Jagminas A., Ragalevicius R., Mazeika K. et al. A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the Ti substrate // *J. Solid State Electrochemistry.* 2010. Vol. 14 (2). P. 271–277. DOI: 10.1007/s10008-009-0820-7.
20. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Ткаченко И.А. и др. Магнитные свойства поверхностных слоев, формируемых на титане методом плазменно-электролитического оксидирования // *Перспективные материалы.* 2011. № 5. С. 55–62.
21. Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I. Iron-containing coatings obtained by microplasma method on aluminum with usage of homogeneous electrolytes // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258 (7). P. 2761. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.128>.
22. Baranova T.A., Chubenko A.K., Ryabikov A.E. et al. Microarc synthesis of nanostructured radiation-absorbing coatings on aluminum and titanium surfaces // *IOP Conf. Ser. Mat. Sci.* 2018. Vol. 286. P. 012037. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/286/1/012037>.
23. Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В. и др. Магнитоактивные оксидные слои на титане, сформированные плазменно-электролитическим методом // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2010. Т. 46, № 5. С. 494–500.
24. Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V., Morozova V.P. et al. Fe and/or Co-containing coatings on titanium: Features of plasma electrolytic formation, composition, and magnetic properties // *Surf. Coat. Technol.* 2022. Vol. 446. P. 128790. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128790>.
25. Харитонский П.В., Фролов А.М., Руднев В.С. и др. Магнитные свойства железосодержащих покрытий, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования // *Известия РАН. Серия физическая.* 2010. Т. 74, № 10. С. 1465–1467.
26. Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В. и др. Влияние условий формирования на ферромагнитные свойства железосодержащих оксидных покрытий на титане // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2012. Т. 48, № 5. С. 459–469.
27. Адигамова М.В., Руднев В.С., Лукиянчук И.В. и др. Влияние коллоидных Fe-содержащих частиц в электролите на состав и магнитные характеристики оксидных слоев на титане, сформированных методом плазменно-электролитического оксидирования // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52, № 3. С. 324–330.
28. Rudnev V.S., Kharitonskii P.V., Kosterov A. et al. Magnetism of Fe-doped Al₂O₃ and TiO₂ layers formed on aluminum and titanium by plasma-electrolytic oxidation // *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 816. P. 152579. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152579>.
29. Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V. et al. Oxide coatings with ferromagnetic characteristics on Al, Ti, Zr and Nb // *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 381. P. 125180. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125180>.
30. Адигамова М.В., Лукиянчук И.В., Ткаченко И.А., Морозова В.П. Магнитные свойства композитов «Fe+Ni-содержащий TiO₂-слой/Ti» // *Физикохимия поверхности и защита металлов.* 2022. Т. 58, № 3. С. 289–298. DOI: 10.31857/S0044185622030020.
31. Xiaopeng Lu, Carsten Blawert, Yuanding Huang et al. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles // *Electrochimica Acta.* 2016. Vol. 187. P. 20–33. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.033>.

32. Adigamova M.V., Malyshev I.V., Lukiyanchuk I.V., Tkachenko I.A. A novel approach to obtaining LaMnO₃/TiO₂/Ti composites: Features of plasma electrolytic formation, composition, and magnetic properties // *J. Alloys Compd.* 2023. Vol. 967. P. 171675. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171675>.
33. Adigamova M.V., Malyshev I.V., Lukiyanchuk I.V., Tkachenko I.A., Saiankina K.A. Effect of lanthanum manganite particles on the structure and magnetic behavior of PEO coatings on titanium // *Mater. Chem. Phys.* 2024. Vol. 320. P. 129479. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129479>.
34. Demin R.V., Koroleva L.I., Szyszczak R., Szyszczak H. Experimental evidence for a magnetic two-phase state in manganites // *JETP Letters.* 2002. Vol. 75. P. 331–335.

REFERENCES

1. Pukhir G.A., Mahmoud M.Sh., Nasonova N.V., Lynkov L.M. Protective properties of screens of electromagnetic radiation of a microwave range on the basis of the combined, dielectric and magnetic powder components. *Doklady BGUIR.* 2011;60(6):94–97. (In Russ.).
2. Roslyakov I.V., Napolsky K.S., Eliseev A.A. et al. Synthesis of magnetic nanoparticles with controlled anisotropy of functional properties in a matrix of porous aluminum oxide. *Russian Nanotechnologies.* 2009;4(3/4):69–72. (In Russ.).
3. Abdulhadi H.D.A., Al-Mashatt E.A.A., Bogush V.A. et al. Electromagnetic screens based on aluminum, its oxides and carbon fibers. Technologies, designs and properties: monograph. Minsk: Bestprint; 2021. 120 p. (In Russ.).
4. Vladimirov B.V., Krit B.L., Lyudin V.B. et al. Microarc discharge oxidizing of magnesium alloys: a review. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2014;50(3):195–232. <https://doi.org/10.3103/S1068375514030090>.
5. Sibileva S.V., Kozlova L.S. Review of technologies of applying coatings to titanium alloys by plasma electrolytic oxidation. *Aviation Materials and Technologies.* 2016; 44(S2):3–10. (In Russ.). <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2016-0-S2-3-10>.
6. Shrestha S., Dunn B.D. Advanced plasma electrolytic oxidation treatment for protection of light weight materials and structures in a space environment. *Surface World.* 2007;11:4044.
7. Borisov A.M., Krit B.L., Lyudin V.B. et al. Microarc oxidation in slurry electrolytes: A review. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2016;52:50–78. <https://doi.org/10.3103/S106837551601004X>.
8. Jiang B.L., Wang Y.M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminum and titanium alloys. *Surface Engineering of Light Alloys: Aluminum, Magnesium and Titanium Alloys.* 2010:110–154. <https://doi.org/10.1533/9781845699451.2.110>.
9. Yang C., Chen P., Wu W et al. A Review of Corrosion-Resistant PEO Coating on Mg Alloy. *Coatings.* 2024;14(4):451. <https://doi.org/10.3390/coatings14040451>.
10. Rakoch A.G., Strekalina D.M., Gladkova A.A. Wear-resistant coatings obtained on titanium alloy VT6 by plasma electrolytic oxidation. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals.* 2016;2:80–84. (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2016-1-44-50>.
11. Tang H., Xin T.Z., Sun Q. et al. Influence of FeSO₄ concentration on thermal emissivity of coatings formed on titanium alloy by micro-arc oxidation. *Applied Surface Science.* 2011;257(24):10839–10844. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.118>.
12. Yao Z.P., Hu B., Shen Q.X. et al. Preparation of black high absorbance and high emissivity thermal control coating on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology.* 2014;253:166–170. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.032>.
13. Kurze P., Krysmann W., Schreckenbach J. et al. Coloured ANOF layers on aluminium. *Crystal Research and Technology.* 1987;22(1):53–58. <https://doi.org/10.1002/crat.2170220115>.
14. Terleeva O.P., Sharkeev Yu.P., Slonova A.I. et al. Effect of microplasma modes and electrolyte composition on micro-arc oxidation coatings on titanium for medical applications. *Surface and Coatings Technology.* 2010;205(6):1723–1729. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.019>.
15. Samadi P., Witonska I.A. Plasma electrolytic oxidation layers as alternative supports for metallic catalysts used in oxidation reaction for environmental application. *Catalysis Communications.* 2023;181:106722. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2023.106722>.
16. Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Gnednikov A.S. et al. Icephobic performance of combined fluorine-containing composite layers on Al-Mg-Mn-Si alloy surface. *Polymers.* 2021;13(21):3827. <https://doi.org/10.3390/polym13213827>.

17. Mikheev A.E., Savelyev D.O., Ravodina D.V., Girm A.V. Application of optically black lightabsorbing coating on aluminum and titanium alloys. *Siberian Aerospace Journal*. 2022;23(2):305–314. (In Russ.). <https://doi.org/10.31772/2712-8970-2022-23-2-305-314>.
18. Jin F.Y., Tong H.H., Li J. et al. Structure and microwave-absorbing properties of Fe-particle containing alumina prepared by micro-arc discharge oxidation. *Surface and Coatings Technology*. 2006;201:292–295. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.116>.
19. Jagminas A., Ragalevicius R., Mazeika K. et al. A new strategy for fabrication Fe₂O₃/SiO₂ composite coatings on the Ti substrate. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2010;14(2):271–277. <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0820-7>.
20. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Tkachenko I.A. et al. Magnetic properties of surface layers formed on titanium by plasma electrolytic oxidation. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2012;5:55–62. <https://doi.org/10.1134/S2075113312020062>.
21. Rogov A.B., Terleeva O.P., Mironov I.V., Slonova A.I. Iron-containing coatings obtained by microplasma method on aluminum with usage of homogeneous electrolytes. *Applied Surface Science*. 2012;258(7):2761. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.10.128>.
22. Baranova T.A., Chubenko A.K., Ryabikov A.E. et al. Microarc synthesis of nanostructured radiation-absorbing coatings on aluminum and titanium surfaces. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018;286:012037. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/286/1/012037>.
23. Rudnev V.S., Ustinov A.Yu., Lukiyanchuk I.V. et al. Magnetoactive oxide layers formed on titanium by plasma electrolytic technique. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2010;46(5):566–572. <https://doi.org/10.1134/S2070205110050114>.
24. Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V., Morozova V.P. et al. Fe and/or Co-containing coatings on titanium: Features of plasma electrolytic formation, composition, and magnetic properties. *Surface and Coatings Technology*. 2022;446:128790. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128790>.
25. Kharitonsky P.V., Frolov A.M., Rudnev V.S. et al. Magnetic properties of iron containing coatings formed by plasma electrolytic oxidation. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2010;74(10):1404–1406. (In Russ.). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.168-169.289>.
26. Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V. et al. The effect of the conditions of formation on ferromagnetic properties of iron-containing oxide coatings on titanium. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2012;48(5):543–552. <https://doi.org/10.1134/S2070205112050097>.
27. Adigamova M.V., Rudnev V.S., Lukiyanchuk I.V. et al. The effect of Fe-containing colloid particles in electrolyte on the composition and magnetic characteristics of oxide layers on titanium formed using the method of plasma electrolytic oxidation. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016;52(3):526–531. <https://doi.org/10.1134/S2070205116030023>.
28. Rudnev V.S., Kharitonskii P.V., Kosterov A. et al. Magnetism of Fe-doped Al₂O₃ and TiO₂ layers formed on aluminum and titanium by plasma-electrolytic oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;816:152579. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152579>.
29. Rudnev V.S., Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V. et al. Oxide coatings with ferromagnetic characteristics on Al, Ti, Zr and Nb. *Surface and Coatings Technology*. 2020;381:125180. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125180>.
30. Adigamova M.V., Lukiyanchuk I.V., Tkachenko I.A., Morozova V.P. Magnetic properties of Fe + Ni-containing TiO₂-layer/Ti composites. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2022;58(3):510–518. <https://doi.org/10.1134/S2070205122030029>.
31. Xiaopeng Lu, Carsten Blawert, Yuanding Huang et al. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles. *Electrochimica Acta*. 2016;187:20–33. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.033>.
32. Adigamova M.V., Malyshev I.V., Lukiyanchuk I.V., Tkachenko I.A. A novel approach to obtaining LaMnO₃/TiO₂/Ti composites: Features of plasma electrolytic formation, composition, and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;967:171675. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171675>.
33. Adigamova M.V., Malyshev I.V., Lukiyanchuk I.V., Tkachenko I.A., Saiankina K.A. Effect of lanthanum manganite particles on the structure and magnetic behavior of PEO coatings on titanium. *Materials Chemistry and Physics*. 2024;320:129479. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129479>.
34. Demin R.V., Koroleva L.I., Szymczak R., Szymczak H. Experimental evidence for a magnetic two-phase state in manganites. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. 2002;75:331–335.