

На правах рукописи

Пандас Алиса Михайловна

**Наноструктурированные анодные оксидные пленки
на ниобии и титане**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пандас

Москва – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Петрозаводский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Яковлева Наталья Михайловна

Официальные оппоненты: **Малышев Владимир Николаевич,**
доктор технических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», профессор кафедры трибологии и технологий ремонта нефтегазового оборудования

Домашевская Эвелина Павловна,
доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», профессор-консультант кафедры физики твердого тела и наноструктур

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Дальневосточный федеральный университет»

Защита состоится «13» мая 2026 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.331.06, созданного на базе ФГАОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» по адресу: 248002, Калужская область, г.о. Город Калуга, г. Калуга, ул. Университетский Городок, зд. 1, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайтах <https://bmstu.ru>, <https://kf.bmstu.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.331.06,
канд. техн. наук, доцент



Лоскутов Сергей Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Анодные оксидные пленки (АОП) различной морфологии (плотные, нанопористые и нанотрубчатые, микроконусные) и атомной структуры (аморфные и с кристаллической компонентой) могут быть сформированы на поверхности компактных Ti, Nb и Ta электрохимическим анодированием в растворах электролитов. Среди них рентгеноаморфные АОП с регулярно расположенными наноразмерными трубками или порами и оксидные слои с иерархической микронаноструктурой, содержащие микроконусные образования анатаза (далее, α - TiO₂) и γ - Nb₂O₅. Высокие диэлектрические свойства плотных АОП на поверхности компактных (фольга, жест) и порошковых Nb и Ta обуславливают их применение в электронике. Интерес к нанопористым/нанотрубчатым АОП на Nb, Ti и Ta объясняется их высокой удельной поверхностью, биосовместимостью, антибактериальной, а также каталитической и фотокаталитической активностью. Анализ литературы показывает, что проблема направленного синтеза оксидов такого типа на компактных Nb и Ta еще не решена. Иерархические микронаноструктуры кристаллических оксидов, получаемые непосредственно на подложках Ti и Nb (фольга), перспективны для фотокаталитической очистки окружающей среды, преобразования солнечной энергии, получения супергидрофобных поверхностей и т.д. Публикации, посвященные микроконусным АОП, носят экспериментальный характер, установлены лишь некоторые ключевые параметры образования микроконусов α - TiO₂ и γ - Nb₂O₅, предложены качественные модели роста, что доказывает необходимость продолжения исследования закономерностей формирования таких уникальных структур. Синтез наноструктурированных оксидных пленок на поверхности частиц спеченных металлических порошков способствует увеличению удельной поверхности, усилению фото- и каталитической активности, а также коррозионной стойкости материала. Отсюда следует, что экспериментальное комплексное изучение процесса роста, структуры и свойств анодных оксидных пленок на спеченных порошках Nb и пористых порошковых материалах Ti является актуальной задачей, открывая перспективы создания нового класса тонкопленочных покрытий и расширения спектра применений порошковых материалов.

Степень разработанности темы диссертации. Экспериментальные исследования самоорганизованных нанотрубчатых АОП на компактном Ti ведутся, начиная с 2000 г. Среди публикаций следует выделить работы школ П. Шмуки (P. Schmuki), О. Воргезе (O. Varghese), Я.М. Мачака (J. M. Macak) и др. К настоящему моменту полученные сведения систематизированы, выдвинут ряд предположений о причинах образования массивов нанотрубок TiO₂, что позволяет достаточно эффективно решать вопросы применения таких наноструктур, как следует из обзоров П. Шмуки (P. Schmuki, 2016), Ю. Фу (Y. Fu, 2018), Дж. Парк (J. Park, 2021), С. Пол (S. Paul, 2022) и др. В работах школы П. Шмуки (I. Sieber, 2005, 2006; W. Wei, 2008) были впервые представлены условия получения самоорганизованных нанопористых и нанотрубчатых АОП

на компактных Nb и Ta. Но сведения об особенностях роста и структурообразовании анодных Nb₂O₅ и Ta₂O₅ разрознены и требуют уточнения. С 2005 г. для Nb, а с 2011 г. для Ti появляются сообщения о получении новых типов анодно-оксидных покрытий с высокой удельной поверхностью и иерархической микронаноструктурой, включающей микроконусы (МКК) γ - Nb₂O₅ и α - TiO₂. Впервые об АОП на Nb-ой фольге с поверхностным слоем в виде совокупности МКК с диаметрами оснований от 3 до 10 мкм сообщил Р.Л. Карлинси (R.L. Karlinsey, 2005, 2006, 2010). В дальнейшем существенный вклад в исследование роста микроконусных АОП на компактном Nb был внесен работами групп Х. Хабасаки (H. Nabazaki, 2009, 2011) и Е.Г. Джанга (E.H. Jung, 2011 - 2014). На основе обобщения результатов выдвинуты качественные модели образования микроконусов γ - Nb₂O₅, базирующиеся на возникновении кристаллических зародышей на границе металл/оксид. В работах К. Вона (C. Wang, 2011) и группы Дж. Чои (J. Choi, 2016 -2019) сообщалось об одностадийном получении на компактном Ti АОП с иерархической микронаноструктурой, содержащих локально расположенные "шишкоподобные" микроконусы α - TiO₂, перспективные, в частности, для изготовления анодов литий-ионных аккумуляторов. Однако причины появления кристаллической оксидной компоненты АОП в виде МКК не были рассмотрены, не изучена тонкая структура микроконусов, оставлена в стороне характеристика аморфной оксидной матрицы. Рост АОП различной морфологии и атомной структуры изучался в основном на компактных Ti, Nb и Ta. Известен ряд работ, посвященных формированию биоактивных нанотрубчатых анодных оксидов на поверхности пористых титановых матриц (Z.J. Wally, 2015) и порошковых титановых имплантатов, изготовленных методом 3D-печати (G. Yang, 2023) из сферических порошков Ti. Показано, что присутствие нанотрубчатого слоя TiO₂ значительно усиливает процесс остеоинтеграции, увеличивает коррозионную стойкость и антибактериальную активность. Сведений в литературных источниках о получении нанопористых/нанотрубчатых, а также микроконусных оксидных пленок на спеченных порошках Nb не обнаружено.

Цель работы заключалась в получении наноструктурированных анодных оксидных пленок на компактных и порошковых Nb и Ti и исследовании их структуры и свойств.

Для достижения указанной цели решались следующие **основные задачи**:

1. Экспериментальное исследование структуры и электрофизических свойств самоорганизованных нанопористых анодных оксидных пленок (АОП) на поверхности компактного Nb.

2. Установление закономерностей роста и структурообразования оксидных пленок на пористых порошковых материалах из губчатого титана и спеченных порошках Nb.

3. Экспериментальное изучение комплекса функциональных свойств наноструктурированных АОП на компактных и порошковых Nb и Ti.

4. Разработка физических основ технологии получения анодных оксидных покрытий с иерархической микронаноструктурой на спеченных порошках Nb и Ti.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней **впервые**:

1. Разработаны и получены самоорганизованные нанопористые/нанотрубчатые оксидные пленки на пористых порошковых материалах из губчатого титана (ППМ ГТ).

2. Экспериментально установлены закономерности одностадийного формирования анодных пленок TiO₂ с иерархической микронаноструктурой на поверхности частиц ППМ ГТ.

3. Экспериментально на спеченных порошках (СП) Nb получены гетерогенные оксидные пленки с регулярно-пористым слоем, прилежащим к металлу, и верхним слоем наноструктурированных микроконусов γ - Nb₂O₅.

4. Показано, что присутствие гетерогенной АОП вызывает изменение смачиваемости поверхности спеченных порошков Nb, придавая ей супергидрофильные свойства.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется тем, что:

1. Полученные результаты комплексного исследования особенностей роста, структуры и свойств анодных оксидных пленок на компактных и порошковых Nb, Ta и Ti важны, как для развития теоретических представлений о самоорганизации при электрохимическом анодировании, так и для направленного формирования микро- и наноструктурированных анодных оксидов с заданными параметрами.

2. Разработанные физические основы анодной модификации пористых порошковых материалов из губчатого титана, определяющие условия формирования самоорганизованных нанопористых/нанотрубчатых оксидных слоев TiO₂ и микронаноструктурированных АОП, содержащих микроконусы анатаза, могут быть использованы для создания матриц нанокompозитных покрытий различной функциональности, биоактивных порошковых имплантатов, поверхностей с регулируемой смачиваемостью, а также апробированы для изготовления анодов литий-ионных аккумуляторов.

3. Предложен способ синтеза анодно-оксидных пленок нового типа с кристаллическим слоем из наноструктурированных микроконусов γ - Nb₂O₅ на поверхности микрочастиц спеченных порошков Nb. Абсолютная смачиваемость, коррозионная стойкость в биосредах, а также и высокая степень адсорбции белка свидетельствуют о перспективности предложенной модификации для создания биоактивных порошковых имплантатов.

Методология и методы исследования. При выполнении работы были использованы методологические приемы экспериментальной физики (проведение опытов, измерение физических величин, анализ полученных данных, сравнение с литературными данными, математическое моделирование и др.). Получение оксидных пленок осуществлялось методом электрохимического анодирования Ti, Nb и Ta в растворах электролитов. Экспериментальные исследования структуры и свойств объектов проводились с

использованием комплекса современных физических методов исследования (оптическая стереомикроскопия, просвечивающая и растровая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, атомная силовая микроскопия, электрохимическая импедансная спектроскопия, рентгеноструктурный анализ), что позволило сформировать необходимую базу данных об атомной структуре и морфологии, электрофизических и функциональных свойствах создаваемых покрытий.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты комплексных исследований особенностей роста, структуры и электрофизических свойств анодных оксидных пленок на компактном Nb, полученных во фтор- и нитратсодержащих электролитах.

2. Экспериментальные закономерности роста и структурообразования самоорганизованных нанопористых/нанотрубчатых анодных пленок TiO₂ на поверхности пористых порошковых материалов из губчатого титана.

3. Способ получения анодных оксидных пленок с поверхностным слоем наноструктурированных микроконусов γ - Nb₂O₅ на спеченных порошках Nb.

4. Физические основы одностадийного синтеза кристаллических микронаноструктур γ - Nb₂O₅ и α - TiO₂ на спеченных порошках ниобия и губчатого титана.

Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью результатов исследований на большом количестве образцов, применением комплекса взаимодополняющих физических методов, использованием современного оборудования, согласием полученных экспериментальных результатов с развитыми моделями, а также апробацией работы в научных статьях и докладах на всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад автора состоит в проведении анализа литературных данных и выполнении экспериментальной работы, интерпретации и математической обработке результатов экспериментов. Основная часть работы выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Физика наноструктурированных оксидных пленок и покрытий» физико-технического института Петрозаводского государственного университета. Обсуждение и анализ результатов проведены автором совместно с научным руководителем, д.ф.-м.н., профессором Яковлевой Н.М. Часть экспериментальных данных получена при участии к.т.н. Степановой К.В. и Кокатова А. Н. (ПетрГУ) и к.х.н. Лукиянчук И.В. (ИХ ДВО РАН). Работа поддержана Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (У.М.Н.И.К. - ГК № 11659р/17192), Российским фондом фундаментальных исследований (№ 14-32-10044); Программой стратегического развития Петрозаводского государственного университета (2016: № АААА-А16-116062910065-5, № АААА-А16-1116062910066-2); Программой поддержки ПНИР студентов и аспирантов ПетрГУ (2022, № ГКРК-21/Н2-05).

Апробация работы. Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международная школа – семинар «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия»

(Петрозаводск, 2014, 2017, 2021, 2025 г.), Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и межфазных границах (ФАГРАН)» (Воронеж, 2015, 2018, 2021 г.), Российская конференция по электронной микроскопии и школа молодых ученых «Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарные методы в исследованиях наноструктур и наноматериалов» (Зеленоград, 2016 г., Черногловка, 2020 г.), Международный симпозиум «Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе» (Минск, Беларусь, 2017, 2023 г.), Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы» (Минск, Беларусь, 2017, 2021, 2023 г.), Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (Минск, Беларусь, 2020, 2022 г.), Международная научная конференция "Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (Минск, 2021, 2022 г.).

Публикации. Основные научные результаты диссертации отражены в 14 научных работах, из них 6 статей в научных журналах, входящих в Перечень ВАК РФ и Международные реферативные базы данных и системы цитирования, 5 статей в материалах докладов научно-технических конференций и симпозиумов; получено 3 патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка сокращений и списка литературы. Общий объем составляет 205 страниц, включая 134 рисунка, 16 таблиц, список литературы содержит 234 источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, определены цель и задачи исследования, изложена научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава носит обзорный характер. Приведены характеристики металлов Nb, Ta и Ti. Кратко обсуждены свойства, структура и получение порошковых металлических материалов (Nb, Ta и Ti). Описаны кристаллические модификации оксидов Nb, Ta и Ti. Далее рассмотрены особенности формирования анодно-оксидных пленок на исследуемых металлах. Уделяется внимание явлению термополевой кристаллизации в плотных пленках Nb₂O₅ и появлению кристаллической оксидной фазы в процессе роста АОП на Ti. Самоорганизованные нанотрубчатые и нанопористые анодные оксиды на компактных Nb, Ta и Ti являются предметом обсуждения следующего раздела. В заключительном разделе описываются имеющиеся данные о микроконусных анодно-оксидных покрытиях на Nb и Ti. На основе анализа литературных данных сформулированы цель и основные задачи работы.

Вторая глава посвящена характеристике объектов исследования, описанию методик эксперимента и обработки данных. Объектами исследования

являлись оксидные пленки, отделенные и неотделенные от металлических подложек, сформированные анодированием Nb (99.88%), Ta (99.94%) и Ti (ВТ 1-0). Три группы образцов были получены из металлических фольг, четвертую и пятую группы составили спечённые порошки Nb с удельной поверхностью $S_{уд} = 800 \text{ см}^2/\text{г}$ и пористые порошковые материалы (ППМ) из порошка технически чистого губчатого Ti ($S_{уд} = 1350 \text{ см}^2/\text{г}$). Синтез АОП осуществлялся в широком диапазоне условий процесса в водных растворах 10% H_3PO_4 и 10% H_2SO_4 , 10% $\text{H}_3\text{PO}_4 + 1\% \text{HF}$, 10% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.15\% \text{HF}$, 10% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{HF}$, а также в нитратном органическом электролите на основе этиленгликоля ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 0.2\text{M NH}_4\text{NO}_3$). Формирование АОП выполнялось в автоматизированных двух- и трехэлектродных электрохимических ячейках. Предложено при анодировании образцов ППМ ГТ различного размера (массы), сравнивать зависимости $U_a(t)$, полученные при постоянных значениях тока j_m (мА/г), приходящегося на единицу массы образца.

Кратко описаны методы исследования состава, структуры и свойств образцов: просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая (СЭМ) электронная микроскопия, в том числе высокого разрешения и с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС); атомно - силовая микроскопия (АСМ); цифровая оптическая стереомикроскопия (ЦОСМ); рентгеноструктурный анализ (РСА); электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС). Количественный анализ СЭМ - и АСМ -изображений объектов проводился с использованием программ структурно -морфологического анализа неоднородностей. Толщина оксидных пленок обычно определялась по микроскопическим изображениям сломов образцов. Для изучения электрофизических свойств АОП на компактном Nb был применен метод ЭИС. С помощью измерителя иммитанса E7-20 регистрировались частотные зависимости ёмкости (С), сопротивления (R), модуля импеданса ($|Z|$) и фазового угла (φ) образцов после формирования АОП. По результатам измерений строились диаграммы Найквиста и выполнялось моделирование эквивалентных электрических схем (ЭЭС) с помощью программы EIS Spectrum Analyzer. В заключение сжато описаны примененные методики оценки коррозионной стойкости, смачиваемости и антибактериальной активности анодно-оксидных покрытий на Nb и Ti.

В третьей главе изложен комплекс результатов исследования роста, структуры и свойств анодных оксидных пленок, полученных на образцах Nb и Ta (фольга) во фтор- и нитратсодержащих электролитах.

В первом разделе рассмотрено влияние условий процесса: предварительной обработки металла (химическая очистка, электрополировка), плотности тока, j_a , напряжения, U_a , и времени, t_a , на особенности роста АОП на Nb в водном растворе 10% $\text{H}_3\text{PO}_4 + 1\% \text{HF}$. Экспериментально установлено, что для формирования рентгеноаморфных пленок Nb_2O_5 с хорошей адгезией к металлической подложке оптимально использование значений: $j_a = 0.34 \text{ мА}/\text{см}^2$ и $U_a = 28 \text{ В}$. Указывается, что для АОП, полученных в оптимальных условиях, характерно присутствие слабоупорядоченного массива нанопор с эффективными диаметрами (d_p) в диапазоне от 10 до 60 нм (Рисунок 1, а). Но

синтез нанопористых АОП требует от 3 до 8 часов при строгом контроле тока или напряжения для исключения локального пробоя и кристаллизации оксидной пленки. Выполнен анализ механизма роста АОП при разных значениях плотности тока с точки зрения совместного влияния ионов F^- и PO_4^{3-} .

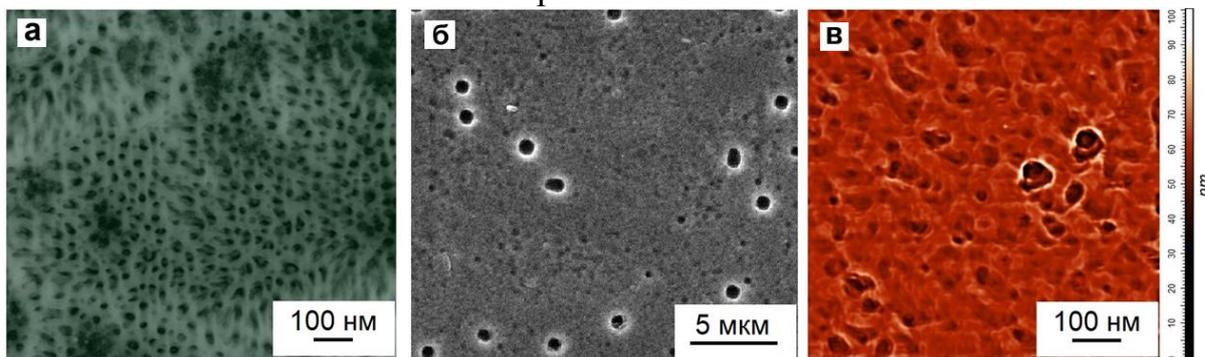


Рисунок 1. Фотография реплики поверхности АОП, сформированной на фольге Nb в 10% H_3PO_4 + 1% HF при $U_a = 28$ В, $t_a = 3$ ч (а); СЭМ - и АСМ - изображения АОП на Nb (фольга), полученной в $C_2H_6O_2$ + 0.2М NH_4NO_3 (+ 3% H_2O) при $U_a = 30$ В, $t_a = 30$ мин (б, в)

Второй раздел посвящен обсуждению результатов исследования роста и структуры АОП на Nb и Ta (фольга) в нитратсодержащем органическом электролите на основе этиленгликоля, в котором синтез нанопористых Nb_2O_5 возможен за непродолжительное время (от 5 до 30 минут). Представлены результаты изучения роста АОП в широком диапазоне условий вольтстатического режима. Методами СЭМ и АСМ обнаружено (Рисунок 1, б, в), что АОП, полученные при оптимальных условиях ($U_a = 30$ В, $t_a \leq 30$ мин), имеют иерархическую микронаноструктуру, включающую слабоупорядоченные нанопоры ($d_p \sim 10 - 15$ нм) и локальные неоднородности микронного размера (от 0.1 до 1 мкм), появление которых объясняется агрессивным воздействием нитрат-ионов. Далее кратко представляются результаты синтеза наноструктурированных АОП на Ta (фольга) в нитратном органическом растворе $C_2H_6O_2$ + 0.2М NH_4NO_3 . Показано, что при напряжении $U_a = 40$ В в течение $t_a = 20$ мин формируется неоднородная АОП, характеризующаяся присутствием массива пор с d_p от 20 до 40 нм. Причем, как следует из АСМ - изображений поверхности, в отдельных областях наряду порами присутствуют и микроразмерные углубления. СЭМ - изображения позволяют говорить о зависимости морфологии Ta_2O_5 от ориентации зерен поликристаллической подложки Ta, что, по всей видимости, обусловлено неодинаковой растворимостью нитрат-ионами зерен различной кристаллографической ориентировки. Поскольку бимодальная шероховатость оксидных покрытий способствует их лучшей биосовместимости, то кратковременную ($t_a = 10 - 30$ мин) обработку ниобиевых имплантатов в органическом нитратном электролите можно использовать для улучшения их приживаемости.

В третьем разделе обсуждаются результаты изучения закономерностей роста, структуры и электрофизических свойств оксидных пленок,

сформированных на компактном Nb (фольга) в 10% H₂SO₄ + 1% HF. Результаты для серии образцов свидетельствуют, что рост АОП в использованных условиях ($U_a = 20$ В, $T = T_{\text{комн}}$, $t_a = 1$ ч) характеризуется высокой воспроизводимостью и стабильностью процесса. Установлено, что полученные АОП являются регулярно пористыми со средними эффективными диаметрами пор $\langle d_p \rangle = (11 \pm 4)$ нм и ячеек $\langle d_c \rangle = (45 \pm 15)$ нм (АСМ), имеют рентгеноаморфную атомную структуру (РСА), толщину не более 500 нм (ЦОСМ). Сделан вывод о том, что для формирования самоорганизованных нанопористых АОП наиболее технологична анодная обработка компактного Nb в 10% H₂SO₄ + 1% HF.

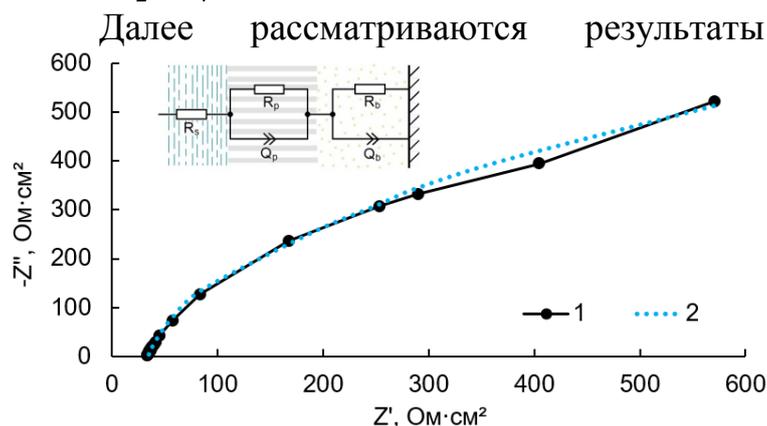


Рисунок 2. Экспериментальная (1) и модельная (2) диаграммы Найквиста $-Z''(Z')$ для анодированного образца Nb (10% H₂SO₄ + 1% HF). На вставке показан вид подобранной ЭЭС

диаграммам Найквиста (Рисунок 2), рассчитанным из результатов измерений импедансных спектров АОП. Так, для пористой АОП показано, что экспериментальные данные наилучшим образом описываются с помощью ЭЭС в виде совокупности элемента R_s , определяющего сопротивление электролита, и параллельных цепочек, состоящих из резистора и элемента постоянной фазы, относящихся к внешнему пористому ($R_p - Q_p$) и внутреннему тонкому барьерному ($R_b - Q_b$) слоям. Установлена корреляция найденных значений элементов ЭЭС с особенностями морфологии исследованных АОП, построены физические модели анодных оксидов.

Заключительный раздел посвящен изучению функциональных свойств (коррозионной стойкости, смачиваемости и антибактериальной активности) нанопористых АОП на образцах Nb и Ta (фольга). Установлена коррозионная стойкость в биосредах, гидрофильность поверхности, а также антибактериальная активность пористых АОП. Сделан вывод о перспективности использования анодной модификации в 10% H₂SO₄ + 1% HF при изготовлении биоактивных ниобиевых имплантатов.

В четвертой главе излагаются результаты комплексного исследования закономерностей роста и структурообразования анодных оксидных пленок на

изучения методом ЭИС электрофизических свойств АОП, сформированных в 10% H₂SO₄ + 1% HF (нанопористая АОП) и 10% H₂SO₄ (барьерная АОП). Сравнение диаграмм Бode для пористой и барьерной АОП показало, что влияние морфологических изменений на значения модуля импеданса и фазового угла сказывается только в частотном диапазоне до 10 кГц. Затем обсуждается моделирование ЭЭС по

пористых порошковых материалах из губчатого титана (ППМ ГТ) и спеченных порошках Nb (СП Nb).

В первом разделе рассматриваются особенности роста, структура и морфология синтеза самоорганизованных нанотрубчатых АОП на образцах ППМ ГТ в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF. В начале раздела анализируется морфология и элементный состав ППМ ГТ. Показано, что образцы имеют развитую поверхность (Рисунок 3, а), характерную для титановой губки. Из данных ЭДС следует, что основным элементом является Ti ($C_{\text{Ti}} \approx 90 \div 100$ мас.%), отмечается наличие С от 5.5 до 9.3 мас.%, обусловленное адсорбционной способностью микрочастиц губчатого титана. Также в некоторых областях наряду с Ti и С фиксируется наличие О до 22 мас.%, что соответствует данным. Далее обсуждаются результаты экспериментального поиска условий, приводящих к формированию самоорганизованных нанотрубчатых TiO_2 на образцах ППМ ГТ. С этой целью выполнялся синтез АОП при различных значениях напряжения, U_a , и плотности тока, j_a , с последующим анализом зависимостей $U_a(t)$ и $j_a(t)$. Так, было установлено, что при $U_a = 15$ В и $j_a = 0.15 - 0.17$ mA/cm^2 регистрируются $j_a(t)$ и $U_a(t)$, типичные для роста нанотрубчатых TiO_2 на компактном Ti (фольга).

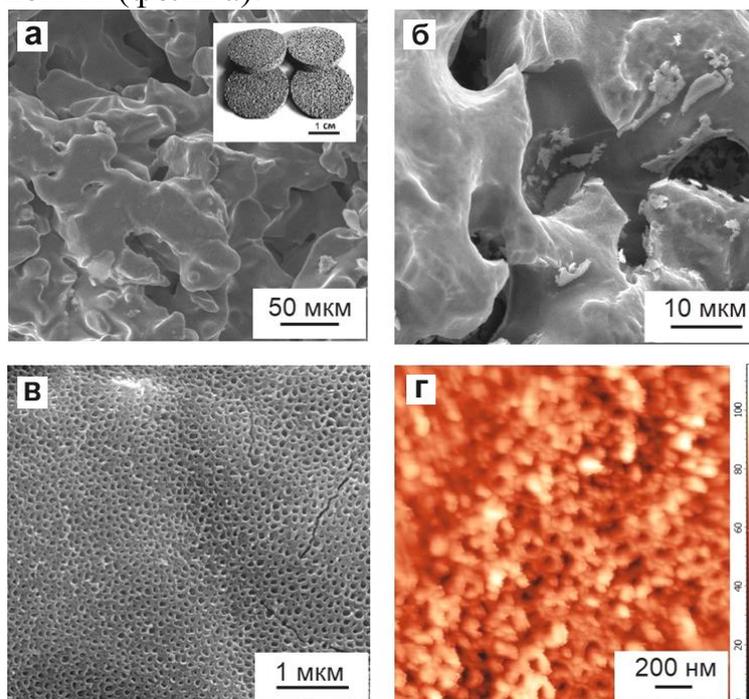


Рисунок 3. СЭМ - изображения участка поверхности образца ППМ ГТ до (а) и после анодирования в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF при $j_a = 0.15$ mA/cm^2 , $t_a = 60$ мин (б, в). АСМ - изображение участка поверхности АОП, полученной при тех же условиях (г)

Методом СЭМ обнаружено (Рисунок 3, б, в), что в оптимальных условиях на поверхности ППМ ГТ образуется регулярно-пористая анодно-оксидная пленка со средним эффективным диаметром пор $\langle d_p \rangle = (50 \pm 10)$ нм. ЭДС анализ показал, что основными элементами АОП являются Ti (≈ 60 мас.%) и О (≈ 40 мас.%), т.е. состав оксида соответствует TiO_2 . Отмечается также наличие С

около 5 мас.% и следов F и S, входящих в состав электролита анодирования. Применение метода АСМ позволило выявить присутствие на поверхности АОП наряду с нанопористыми участками областей с нанотрубчатой морфологией (Рисунок 3, г), что обусловлено неоднородностью рельефа частиц порошка губчатого Ti. Анализ АСМ - изображений дает эффективные внутренние диаметры регулярных пор/трубок, равные $\langle d_p \rangle = (50 \pm 15)$ нм, аналогичные значениям, полученным при компьютерной обработке СЭМ - изображений. Толщина пористого/трубчатого оксидного слоя составляет $\delta = (300 \pm 50)$ нм. Отсюда следует, что за счет формирования наноструктурированного анодно-оксидного слоя площадь поверхности образцов увеличивается в 8 - 10 раз. Как следует из данных рентгенографирования, атомная структура АОП, наряду с рентгеноаморфной оксидной компонентой, может включать незначительное количество (следы) кристаллического α - TiO_2 . В заключительной части первого раздела представлены результаты оценки смачиваемости и коррозионной стойкости анодированных образцов ППМ ГТ. Показано, что рост самоорганизованной нанопористой/нанотрубчатой оксидной пленки обеспечивает гидрофильность и коррозионную стойкость поверхности. Таким образом, впервые выяснены закономерности роста и структурообразования самоорганизованных наноструктурированных анодных пленок TiO_2 на пористых порошковых материалах из губчатого титана. Полученные результаты подтверждают перспективность применения разработанной технологии анодной обработки ППМ ГТ при изготовлении биоактивных порошковых имплантатов.

Второй раздел посвящен изучению особенностей роста АОП на образцах ППМ ГТ в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF при значениях плотности тока j_m от 202 до 1890 мА/г, превышающих оптимальное для формирования самоорганизованных АОП (Раздел 4.1). Как правило, продолжительность

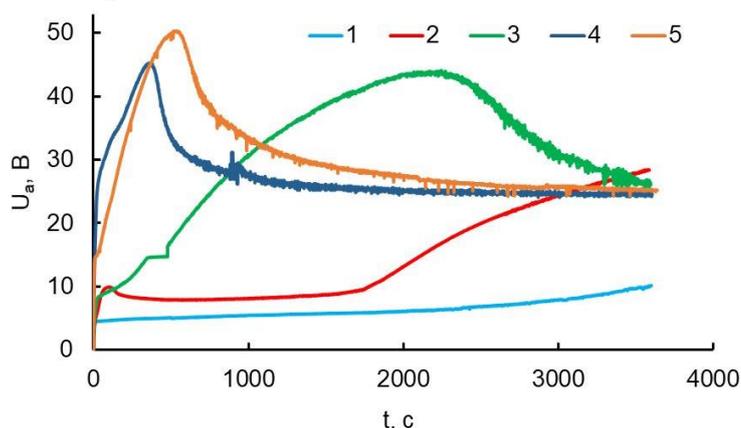


Рисунок 4. Зависимости $U_a(t)$ для роста АОП на образцах ППМ ГТ в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF в течение $t_a = 1$ ч при значениях тока j_m : 202 (1), 230 (2), 405 (3), 1000 (4) и 1890 мА/г (5)

процесса составляла $t_a = 60$ мин. Анализ кинетики роста показывает, что ход $U_a(t)$ для всех j_m близок к типичному для синтеза самоорганизованных пористых/трубчатых АОП в том же электролите, отличаясь значениями стационарного напряжения $U_a^{ст}$ (Рисунок 4). Обнаружено, что с увеличением

j_m происходит рост $U_a^{ст}$ в пять раз: от $\sim 5 - 9$ В ($j_m = 202 - 230$ мА/г) до $\sim 25 - 27$ В ($j_m = 405 - 1890$ мА/г). Видно, что на $U_a(t)$, зарегистрированных при $j_m \geq 405$ мА/г, отмечаются

скачки напряжения, по-видимому обусловленные локальным пробоем

барьерного слоя, вызывающим появление в составе аморфного оксидного слоя кристаллической фазы α -TiO₂. В конце процесса регистрируется рост температуры электролита на 10 - 15 К. Далее обсуждаются результаты изучения методами СЭМ и АСМ влияния тока на морфологию поверхности АОП. Показано, что АОП, полученные при $j_m = 230$ мА/г, в основном имеют регулярно-пористый рельеф с диаметрами пор/трубок $\sim 40 - 45$ нм, но на отдельных участках присутствуют округлые образования размером от 0.2 до 2.0 мкм, которые могут быть интерпретированы как зародыши кристаллической фазы α -TiO₂. Обнаружено, что в результате увеличения тока до $j_m = 405$ мА/г в пористом/трубчатом оксидном слое появляется множество неравномерно распределенных микроконусов (МКК) "шишкоподобной" морфологии

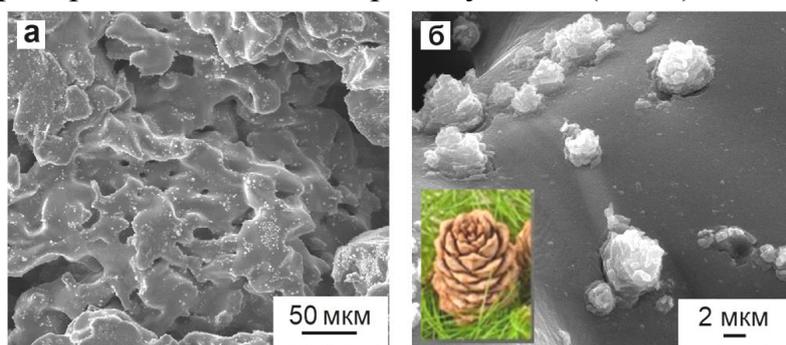


Рисунок 5. СЭМ - изображения поверхности АОП, полученной в 10% H₂SO₄ + 0.15% HF при $j_m = 405$ мА/г, $t_a = 60$ мин, $T = 297 - 321$ К. Приведены изображения, полученные при различных увеличениях

(Рисунок 5). Оценка эффективных диаметров оснований (d_o) МКК дает значения от 0.7 до 3.5 мкм, а высоты (h) – от 0.3 до 3.0 мкм. Показано, что при дальнейшем увеличении тока растет однородность

заполнения поверхности МКК (Рисунок 6). Но начиная с $j_m = 700$ мА/г наряду с хорошо сформированными микронаноструктурами

обнаруживается присутствие "кратеров", т.е. мест, в которых предположительно ранее находились микроконусы, а после анодирования при $j_m = 1000 - 1300$ мА/г, отмечается также наличие "усеченных" МКК, выявляемое и методом АСМ.

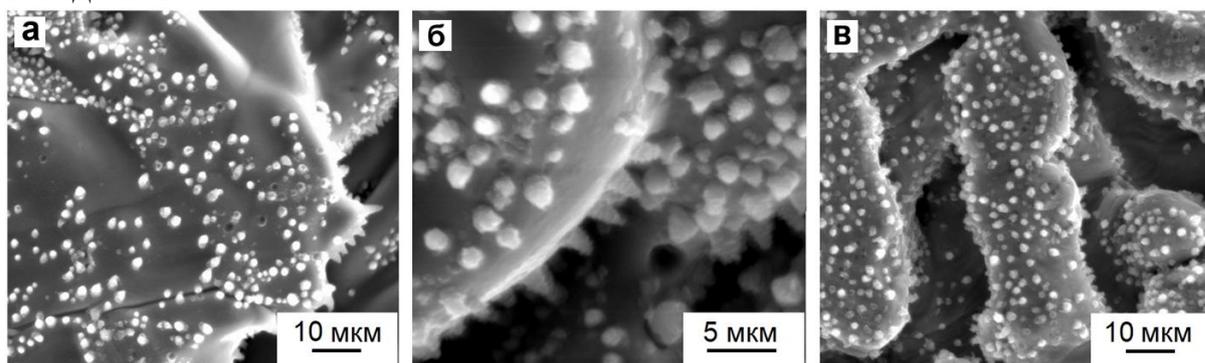


Рисунок 6. СЭМ - изображения поверхности АОП, полученных в 10% H₂SO₄ + 0.15% HF при j_m , равных 700 мА/г (а), 1000 мА/г (б), 1300 (в), $t_a = 60$ мин

На поверхности исследованных участков после анодирования при $j_m = 1600$ мА/г и 1890 мА/г преобладают кратеры и усеченные микроконусы, тогда как полностью сформированные МКК наблюдаются редко. Расчет

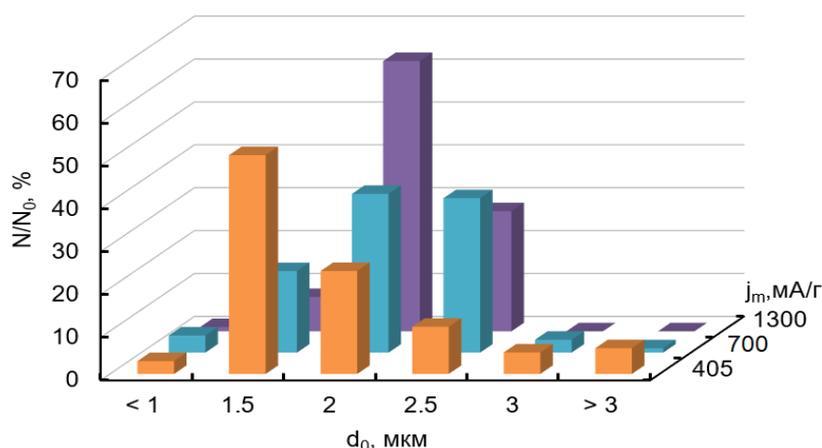


Рисунок 7. Гистограммы распределений МКК по эффективным диаметрам оснований (d_0) для АОП, полученных на образцах ППМ ГТ в $10\%H_2SO_4 + 0.15\%HF$ при различных значениях j_m

распределений по эффективным диаметрам оснований d_0 (Рисунок 7) для МКК, присутствующих на достаточно "гладких" участках поверхности, показал, что наиболее однородные по размеру объекты образуются после анодирования при

$j_m = 1300$ мА/г, когда порядка 60% микроконусов имеют $d_0 = (1.5 \div 2.0)$ мкм. Можно сделать вывод, что для синтеза стабильной

совокупности микронаноструктур α -TiO₂ в самоорганизованной нанопористой / нанотрубчатой оксидной матрице рекомендуется анодировать образцы ППМ ГТ при $j_m = 1000-1300$ мА/г. Затем обсуждаются сведения об элементном составе и атомной структуре АОП. Данные ЭДС свидетельствуют, что элементный состав микроконусов, усеченных микроконусов и области между ними отвечает диоксиду титана TiO₂ ($C_{Ti} \approx 60$ мас.%, $C_O \approx 40$ мас.%), тогда как на дне кратеров обнаружен чистый Ti. Также обнаружено незначительное содержание F (до 1.4 мас.%), S (до 0.5 мас.%) и C (от 2 до 10 мас.%).

Рентгенографически установлено, что фазовый состав микроконусов соответствует кристаллической модификации α -TiO₂ – анатазу. На основе полученных результатов комплексного исследования особенностей роста, структуры и морфологии, а также с учетом сведений о синтезе подобных структур на компактном титане предложена модель образования "шишкоподобных" микронаноструктур α -TiO₂ на пористых порошковых материалах из губчатого титана, учитывающая влияние неоднородного рельефа поверхности, наличия кислородсодержащих включений и присутствия нативной оксидной пленки. Таким образом, впервые выяснены физические основы одностадийного получения анодных пленок TiO₂ с иерархической микронаноструктурой на пористых порошковых материалах из губчатого титана. Подобные материалы перспективны для фотокаталитической очистки окружающей среды, модификации порошковых матриц композитных покрытий, при изготовлении биоактивных порошковых имплантатов.

В третьем разделе обсуждается исследование роста, структуры и свойств АОП на спеченных порошках (СП) Nb, полученных в $10\% H_2SO_4 + 1\% HF$. Методом СЭМ было обнаружено, что микрочастицы СП имеют неправильную форму с линейными размерами от 10 до 40 мкм. Данные ЭДС анализа порошков свидетельствуют, что на всех исследованных участках наряду с Nb присутствует O в количестве от 1.8 до 7.0 мас.%. Начальные условия синтеза

АОП на СП Nb выбирались на основе данных, полученных ранее (Раздел 3.3) для получения анодного оксида на Nb (фольга) в том же электролите. Выявлено, что в условиях формирования ($U_a = 20$ В, $t_a = 1$ ч) самоорганизованной нанопористой АОП на компактном Nb, на поверхности микрочастиц СП Nb образуется оксидная пленка барьерного типа, о чем свидетельствует ход $j_a(t)$ с остаточными токами в пределах $j_a^{CT} \approx 15 - 20$ мкА/см². Для выявления оптимальных условий образования наноструктурированной АОП на СП Nb была изучена кинетика роста при различных значениях j_a и t_a . Установлено, что для $j_a = (0.05 \div 0.20)$ мА/см² и $t_a = 1 - 2$ часа зависимости $U_a(t)$ имеют вид, характерный для формирования самоорганизованных пористых АОП с величиной стационарного напряжения, близкой к значению $U_a^{CT} \sim 70$ В (Рисунок 8, а).

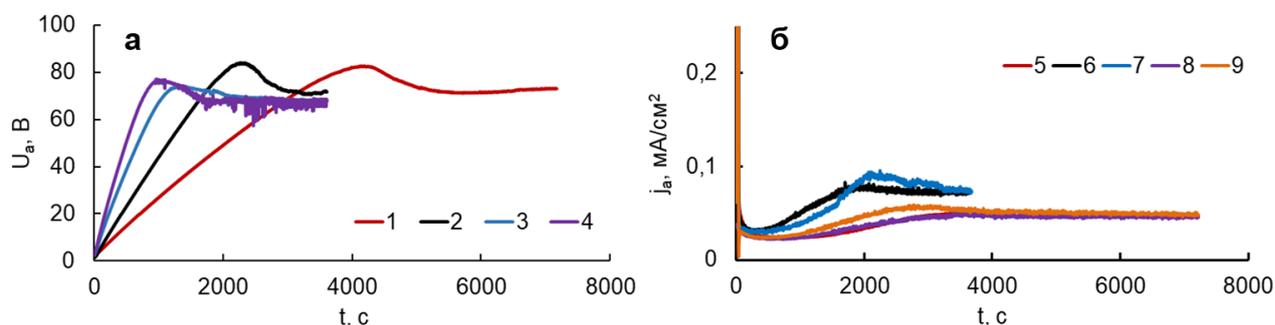


Рисунок 8. Зависимости $U_a(t)$ и $j_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП на СП Nb в 10% $H_2SO_4 + 1\%HF$: при различных значениях плотности тока j_a : 1 – 0.05 мА/см² ($t_a = 2$ ч) и 2, 3, 4 – $0.1, 0.15, 0.2$ мА/см² ($t_a = 1$ ч) (а); при различных значениях напряжения U_a : 5, 6, 7 – $60, 70, 75$ В ($t_a = 1$ ч) и 8, 9 – $60, 70$ В ($t_a = 2$ ч) (б)

Далее обсуждаются результаты исследования методом СЭМ (совместно с ЭДС) морфологии поверхности и элементного состава образцов СП Nb после формирования АОП ($j_a = 0.1$ мА/см² и $t_a = 1$ ч). После анодирования на поверхности микрочастиц порошка (Рисунок 9, а) наблюдается появление множества непрерывно расположенных конусоподобных микрообразований, т.е. «микроконусов» (Рисунок 9, б, в). Микроконусы состоят из разветвленных (дендридообразных) волокон диаметром порядка $18 - 30$ нм, смыкающихся на вершине (Рисунок 9, г). Причем, обнаружено, что в теле нановолокон присутствуют округлые фрагменты размером $\sim 2-8$ нм.

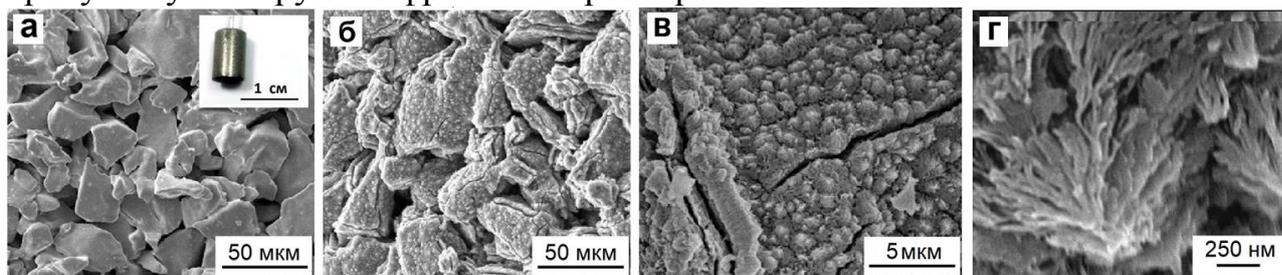


Рисунок 9. СЭМ - изображения поверхности образцов СП Nb до (а) и после анодирования в 10% $H_2SO_4 + 1\%HF$ в течение 1 ч при плотности тока $j_a = 0.1$ мА/см² (б - г). Фото образца СП Nb – вставка к Рисунку 9, а

Вид поперечных сечений АОП в трещинах образцов (Рисунок 9, в) свидетельствует, что оксидная пленка имеет гетерогенное, многослойное строение. Со стороны, прилежащей к подложке, находится самоорганизованная пористая оксидная пленка толщиной порядка 1 мкм, состоящая из барьерного и пористого слоев. Поверх располагается неоднородный микроконусный слой, высота МКК изменяется от ~ 0.1 до 0.6 мкм. Расчёт распределения микроконусов по эффективным диаметрам оснований d_o (для участка СЭМ изображения площадью $S \approx 50 \text{ мкм}^2$) показал, что d_o лежит в диапазоне от 0.45 до 1.85 мкм со средневесовым значением, равным $\langle d_o \rangle = 0.85 \text{ мкм}$. Т.е., для микроконусного слоя АОП, полученной при $j_a = 0.1 \text{ мА/см}^2$ и $t_a = 1 \text{ ч}$, характерен существенный разброс в величине d_o .

Согласно элементному анализу в АОП входят Nb ($C_{\text{Nb}} \approx 70 \text{ мас.}\%$) и O ($C_{\text{O}} \approx 30 \text{ мас.}\%$), что хорошо соответствует составу Nb_2O_5 . Обнаруживается также незначительное количество F, обусловленное включением фторсодержащих комплексов в пористый оксидный слой АОП в процессе его роста. Рентгенографически установлено, что фазовый состав кристаллической компоненты АОП соответствует орторомбической модификации $\gamma - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Затем обсуждается влияние плотности тока (j_a) и продолжительности процесса (t_a) на строение АОП, изученное методом АСМ. Установлено, что при $j_a = 0.05 \text{ мА/см}^2$ только после $t_a = 2 \text{ ч}$ на фоне пористого оксида ($d_p \sim 10 - 20 \text{ нм}$) обнаруживаются отдельные микроконусные образования с $d_o = (150 \div 600) \text{ нм}$ и высотой $h = (50 \div 300) \text{ нм}$. Тогда как для $j_a = (0.10 \div 0.20) \text{ мА/см}^2$ и $t_a = 1 \text{ ч}$ образуется сплошной микроконусный слой.

Для АОП, сформированных при $j_a = (0.15 - 0.2) \text{ мА/см}^2$ (Рисунок 10, а, б), микроконусный слой характеризуется однородными распределениями по размерам МКК: около 80% имеют d_o от 0.2 до 0.4 мкм (Рисунок 10, в) при средневесовом значении $\langle d_o \rangle \approx 0.3 \text{ мкм}$, почти 60% имеют высоты $h = (200 \div 300) \text{ нм}$. Необходимо отметить, что не удалось выявить условий анодирования СП Nb, приводящих к росту рентгеноаморфных нанопористых АОП, не содержащих МКК. При $j_a < 0.05 \text{ мА/см}^2$ наблюдалось формирование только барьерных оксидов.

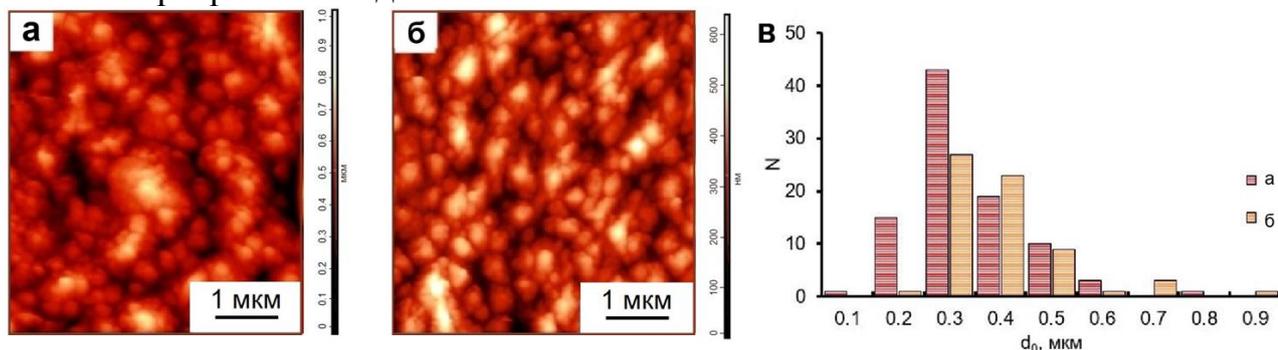


Рисунок 10. АСМ - изображения поверхности СП Nb после формирования АОП в 10% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{HF}$ в течение $t_a = 1 \text{ ч}$ при различных плотностях тока j_a : 0.15 мА/см^2 (а), 0.2 мА/см^2 (б); соответствующие распределения оксидных микроконусов по эффективным диаметрам оснований d_o (в)

Далее рассмотрен синтез АОП на СП Nb в условиях постоянства напряжения для значений $U_a = 60, 70$ и 75 В, близких к значению $U_a^{ст}$ в условиях гальваностатического режима (Рисунок 8, а). Показано, что ход зависимостей $j_a(t)$ (Рисунок 8, б) соответствует регистрируемому при формировании самоорганизованной нанопористой АОП на компактном Nb. Для $U_a = 70$ и 75 В на кривых $j_a(t)$ присутствуют скачки тока, к концу процесса отмечается рост температуры на $5 - 10$ К, может наблюдаться и разрушение образцов. АСМ изображения поверхности АОП, полученной при $U_a = 60$ В в течение 2 ч, выявляют непрерывно расположенные микроконусные образования. Анализ распределений по размерам показал, что при этом $\sim 85\%$ МКК имеют значения d_0 в диапазоне от 0.2 до 1.0 мкм, а средневесовое значение равно $\langle d_0 \rangle = 0.71$ мкм при высоте микроконусного слоя $h = (0.8 \div 1.4)$ мкм. Т.е., оптимальными параметрами формирования однородного микроконусного слоя Nb_2O_5 в вольтстатическом режиме является использование напряжения $U_a = 60$ В и $t_a = 2$ ч. Таким образом, установлено, что образование непрерывного микроконусного слоя $\gamma - Nb_2O_5$ на поверхности микрочастиц СП Nb при комнатной температуре в $10\% H_2SO_4 + 1\% HF$ происходит как в режиме постоянства тока при $j_a = 0.1 - 0.2$ мА/см² ($t_a = 1$ ч), так и постоянства напряжения - при $U_a = 60$ В ($t_a = 2$ ч). Тогда как согласно для получения в том же электролите АОП с аналогичной морфологией на ниобиевой фольге необходимо либо значительное время анодирования (5 ч), либо увеличение температуры электролита (до 333 К). Изучение закономерностей роста, атомной структуры и морфологии микроконусных АОП на поверхности СП Nb позволило выдвинуть механизм формирования гетерогенной оксидной пленки, основанный на определяющей роли полевой кристаллизации в развитии кристаллической компоненты $\gamma - Nb_2O_5$, и синергии процессов роста и растворения во фторсодержащем электролите, ответственной за образование аморфного нанопористого слоя.

В заключительной части третьего раздела представлен анализ свойств микроконусных анодных оксидных пленок на СП Nb. Показано, что гетерогенная АОП обладает супергидрофильными свойствами, высокой коррозионной стойкостью в растворе, моделирующем плазму крови, а также улучшенной адсорбцией белка, что подтверждает перспективность предложенных условий анодной модификации для создания биосовместимых порошковых имплантатов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Путем исследований закономерностей роста, структуры и свойств анодных оксидных пленок на компактном Nb (фольга) в водных фторсодержащих и органических нитратных электролитах установлено, что стабильный синтез самоорганизованных нанопористых оксидных пленок толщиной до 500 нм и эффективным диаметром $\langle d_p \rangle = (11 \pm 4)$ нм, обеспечивается анодированием в $10\% H_2SO_4 + 1\% HF$. Показано, что

присутствие нанопористой анодно-оксидной пленки приводит к улучшению гидрофильности и усилению антибактериальной активности Nb.

2. Экспериментально установлены закономерности роста и структурообразования самоорганизованных наноструктурированных анодных пленок TiO_2 на пористых порошковых материалах из губчатого титана. Впервые определены оптимальные условия формирования рентгеноаморфных пленок TiO_2 толщиной $\delta = 300 \pm 50$ нм, характеризующихся присутствием регулярно расположенных пор/трубок с эффективным диаметром от 30 до 70 нм. Показано, что наличие наноструктурированной пленки TiO_2 обеспечивает гидрофильность и коррозионную стойкость поверхности ППМ ГТ.

3. Разработаны физические основы синтеза анодных пленок TiO_2 с иерархической микронаноструктурой на пористых порошковых материалах из губчатого титана. Установлено, что к появлению в матрице аморфного TiO_2 микроконусов анатаза приводит анодирование ППМ ГТ при значениях плотности тока, обеспечивающих величину стационарного напряжения порядка 30 В. Предложена модель образования микронаноструктур α - TiO_2 , учитывающая влияние неоднородного рельефа поверхности, наличия кислородсодержащих включений и присутствия нативной оксидной пленки.

4. Впервые разработан способ получения на спеченных порошках ниобия оксидных пленок в виде совокупности барьерного и регулярно пористого слоев, прилежащих к подложке, и верхнего слоя наноструктурированных микроконусов γ - Nb_2O_5 , состоящих из разветвленных нановолокон, смыкающихся на вершине. Выдвинут механизм формирования гетерогенной оксидной пленки на СП Nb, основанный на определяющей роли полевой кристаллизации в образовании слоя γ - Nb_2O_5 .

5. Показано, что гетерогенные микроконусные АОП, сформированные анодированием спеченных порошков Nb, характеризуются абсолютной смачиваемостью, коррозионной стойкостью в биосредах и высокой степенью адсорбции белка, что свидетельствует о перспективности предложенной методики анодной модификации для создания биосовместимых порошковых имплантатов.

Разработаны физические основы одностадийного синтеза при комнатной температуре анодных оксидных пленок с иерархической микронаноструктурой на спеченных порошках ниобия и пористых порошковых материалах из губчатого титана. Подобные материалы перспективны для создания матриц нанокompозитных покрытий различной функциональности, биоактивных порошковых имплантатов, поверхностей с регулируемой смачиваемостью, а также для изготовления анодов литий-ионных аккумуляторов.

Основные результаты диссертации отражены в следующих работах:

1. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Обзор часть 1. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Al и его сплавах /А.М. Шульга [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015.

Т. 17, № 2. С. 137 - 152 (1.0 п.л. / 0.2 п.л.).

2. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Обзор часть 2. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Ti и его сплавах / А.М. Шульга [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18, № 1. С. 6 - 27 (1.38 п.л. / 0.3 п.л.).

3. Самоорганизация биоактивного наноструктурированного оксидного слоя на поверхности спеченного порошка губчатого титана при электрохимическом анодировании / А.М. Шульга [и др.] // Журнал технической физики. 2018. Т. 88, № 9. С. 1377 - 1384. (Self-organization of a Bioactive Nanostructured Oxide Layer at the Surface of Sintered Titanium Sponge Powder Subjected to Electrochemical Anodization / A.M. Shulga [et al.] // Technical Physics. 2018. V. 63, № 9 P. 1334 - 1340 (0.43 п.л. / 0.13 п.л.).

4. Микроконусные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия / А.М. Шульга [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22, № 1. С. 124 - 134. (Microcone anodic oxide films on sintered niobium powders / A.M. Shulga [et al.] // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. 2020. V.22, № 1. P. 124 - 134 (0.69 п.л. / 0.31 п.л.).

5. Анодно-оксидные покрытия с иерархической микро/наноструктурой на спеченных порошках титана / А.М. Шульга [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24, № 4. С. 572 – 583. (Anodic oxide coatings with ahierarchical micronanostructure on sintered titanium powders / A.M. Shulga [et al.] // Condensed Matter and Interphases. 2022. V. 24. № 4, P. 572 – 583 (0.75 п.л. / 0.25 п.л.).

6. Исследование защитно-декоративных нанокompозитных анодных покрытий черного цвета на алюминиевом сплаве АМг5 / А.М. Шульга [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т.89, №.7. С. 34 - 44 (1.27 п.л. / 0.30 п.л.).

7. Фильтр для воды на основе анодированных металлов: патент на полезную модель 160451 РФ / А.Н. Кокатев, К.В. Степанова, С.Г. Васильев, Н.М. Яковлева, Е.А. Чупахина, А.М. Шульга. Заявл. 04.08.2015; опубл. 20.02.2016. Бюлл. №8.

8. Способ формирования нанопористого оксида на поверхности имплантата из порошкового ниобия: патент на изобретение 2633143 РФ / А.М. Шульга, Н.М. Яковлева, К.В. Степанова, Е.А. Чупахина. Заявл. 24.12.2015; опубл. 11.10.2017. Бюлл. №29.

9. Способ формирования нанопористого анодно-оксидного покрытия на изделиях из порошкового губчатого титана: патент на изобретение 2645234 РФ / А.Н. Кокатев, К.В. Степанова, Н.М. Яковлева, А.М. Шульга, Е.А. Чупахина. Заявл. 12.12.2016; опубл. 19.02.18. Бюлл. №5.

10. Электрохимическое анодирование спеченных порошков металлов и сплавов / А.М. Шульга [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2018. № 1(9). С. 479 - 484 (0.38 п.л. / 0.1 п.л.).

11. Особенности роста, структура и электрофизические свойства нанопористых анодно-оксидных пленок на ниобии / А.М. Шульга [и др.] // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: сборник научных статей НАН

Беларуси. Минск: Издательство института тепло- и массообмена, 2021. С. 332 - 337 (0.38 п.л. / 0.19 п.л.).

12. Коррозионная стойкость и смачиваемость анодно-оксидных покрытий на спеченных порошках ниобия и титана / А.М. Шульга [и др.] // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия [Электронный ресурс]: сборник статей по материалам Пятой международной молодежной научной школы-семинара. Петрозаводск – Урозера, 2021. С. 273 – 283 (0.69 п.л. / 0.31 п.л.).

13. Микронаноструктурированные оксидные покрытия на компактном и порошковом ниобии / А.М. Шульга [и др.] // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сборник докладов 13-го Международного симпозиума. Минск, 2023. С. 325 - 332 (0.9 п.л. / 0.6 п.л.).

14. Применение электрохимического анодирования для функциональной модификации пористых порошковых материалов из губчатого титана / А.М. Шульга [и др.] // Пористые проницаемые материалы: технологии и изделия на их основе: материалы 7-го Международного симпозиума. Минск, 2023. С. 262 - 271 (1.2 п.л. / 0.6 п.л.).

Пандас Алиса Михайловна

Наноструктурированные анодные оксидные пленки на ниобии и титане

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 12.02.2026. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. 1 уч.-изд. л. Тираж 100 экз. Изд. № 11

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Отпечатано в типографии Издательства ПетрГУ
185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33