

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Пандас Алиса Михайловна

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

Специальность 1.3.8.

Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Пандас

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Яковлева Н.М.

Петрозаводск – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение.....	4
Глава 1. Анодные оксидные пленки на Nb, Ta и Ti.....	11
1.1. Краткая характеристика Nb, Ta и Ti	11
1.2. Порошковые металлические материалы	12
1.3. Кристаллические модификации оксидов Nb, Ta и Ti.....	18
1.4. Рост, структура и морфология анодных оксидных пленок на Nb, Ta и Ti ...	22
1.4.1. Плотные анодно-оксидные пленки	22
1.4.2. Нанотрубчатые анодные оксидные пленки на Ti	33
1.4.3. Нанопористые анодные оксидные пленки на Nb и Ta	41
1.4.4. Микроконусные анодно-оксидные пленки на Nb и Ti.....	51
Выводы по Главе 1	65
Глава 2. Методика эксперимента и расчёта	67
2.1. Характеристика объектов исследования	67
2.2. Методы исследования.....	70
2.2.1. Микроскопическое исследование образцов.....	70
2.2.2. Рентгеноструктурный анализ	73
2.2.3. Электрохимическая импедансная спектроскопия	74
2.2.4. Оценка биосовместимости.....	78
Выводы по Главе 2	80
Глава 3. Самоорганизованные нанопористые анодно-оксидные пленки на компактных ниобии и тантале	82
3.1. Особенности роста и структуры анодных оксидных пленок на Nb, полученных в 10% H ₃ PO ₄ + 1% HF	82
3.2. Анодные оксидные пленки на Nb и Ta, полученные в C ₂ H ₆ O ₂ + 0.2M NH ₄ NO ₃	89
3.3. Анодные оксидные пленки, полученные на Nb в 10% H ₂ SO ₄ + 1% HF	96
3.3.1. Особенности роста и морфология.....	96
3.3.2. Электрофизические свойства.....	99

	Стр.
3.4. Функциональные свойства анодных оксидных пленок, полученных на компактных Nb и Ta.....	107
Выводы по Главе 3	111
Глава 4. Анодные оксидные пленки на порошках Ti и Nb	113
4.1. Анодные оксидные пленки на пористых порошковых материалах из губчатого Ti	113
4.1.1. Самоорганизованные наноструктурированные оксидные пленки	115
4.1.2. Микроконусные анодно-оксидные пленки	127
4.2. Анодные оксидные пленки на спеченных порошках Nb	143
4.2.1. Микроконусные анодные оксиды	143
4.2.2. О механизме формирования анодных оксидных пленок с микроконусным слоем γ - Nb ₂ O ₅	157
4.2.3. Функциональные свойства оксидных пленок.....	160
Выводы по Главе 4	162
Общие выводы и заключение	165
Список сокращений и условных обозначений.....	167
Список литературы	168
Приложение	190

Введение

Актуальность исследования. На поверхности компактных Ti, Nb и Ta можно создать анодные оксидные пленки (АОП) с различной морфологией (плотные, нанопористые, нанотрубчатые и микроконусные) и атомной структурой (аморфные или с кристаллическими компонентами) с помощью электрохимического анодирования 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. Таким образом, впервые проводимое комплексное экспериментальное исследование процесса формирования,

структуры и свойств анодных оксидных пленок на спеченных порошках Nb и пористых порошковых материалах Ti представляет собой важную задачу, которая открывает перспективы для разработки нового класса тонкопленочных покрытий и расширения области применения 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 TiO_2 , 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 S, 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 Nb_2O_5 и Ta_2O_5 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) $\gamma - Nb_2O_5$ и $\alpha - TiO_2$. 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. Habasaki, 2009, 2011) и Е. Г. Джанга (E. H. Jung, 2011 - 2014). На основе обобщения результатов выдвинуты качественные модели образования микроконусов $\gamma-Nb_2O_5$, 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 TiO_2 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 - Nb_2O_5 .

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 расширения теоретических представлений о самоорганизации в процессе электрохимического анодирования, так и для целенаправленного создания микро- и наноструктурированных анодных оксидов с заданными свойствами.

2. Разработанные физические основы анодной модификации пористых порошковых материалов из губчатого титана, определяющие условия формирования самоорганизованных нанопористых/нанотрубчатых оксидных слоев TiO_2 и микронаноструктурированных АОП, содержащих микроконусы анатаза, могут быть использованы для создания матриц нанокомпозитных 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 - Nb_2O_5 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 их воспроизводимостью при исследовании множества 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 была проведена 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 Кокатева 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., Черноголовка, 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.

Глава 1. Анодные оксидные пленки на Nb, Ta и Ti

1.1. Краткая характеристика Nb, Ta и Ti

Ниобий (Nb) и тантал (Ta). Nb ($Z = 41$) и Ta ($Z = 73$) относятся к тугоплавким металлам [1 - 7]. Они принадлежат к V группе периодической системы элементов Д.И. Менделеева и имеют объемцентрированную кубическую (ОЦК) кристаллическую решетку во всем температурном интервале существования твердой фазы, для них характерна высокая температура плавления (Таблица 1).

Таблица 1.

Некоторые характеристики Nb, Ta и Ti [1 - 7]

Характеристика	Nb	Ta	α - Ti	β - Ti
Атомная масса, A (а.е.м)	92.91	180.88 - 180.95	47.90	
Плотность, ρ (г/см ³)	8.57	16.6	4.51	4.32
Температура плавления, $T_{п}$ (К)	2741 - 2743	3270	1938 - 1941	
Модуль упругости, E (ГПа)	110	186 - 189	106 - 110	
Тип и параметры элементарной ячейки	ОЦК, $a = 0.2860 -$ 0.3301 нм	ОЦК, $a = 0.2859 -$ 0.3307 нм	ГПУ, $a = 0.2959$ нм $c = 0.4689$ нм	ОЦК, $a = 0.3307$ нм

При комнатной температуре Nb и Ta устойчивы к окислению на воздухе, окисление (образование пленок побежалости) начинается при нагревании до $T = (473 - 573)$ К, а при $T > 773$ К происходит быстрое окисление с образованием Nb₂O₅ и Ta₂O₅. Характерным свойством Nb и Ta является способность поглощать газы – водород, азот, кислород [4]. Nb и Ta обладают высокой коррозионной стойкостью в достаточно концентрированных растворах ряда кислот [2 - 7].

Титан (Ti). Ti ($Z = 22$) является химически активным переходным элементом. В соединениях он имеет степень окисления +4, реже +3 и +2. Часто Ti относят к так называемой «расширенной группе» тугоплавких металлов [1 - 3, 6, 8, 9]. Он имеет высокое удельное электросопротивление (ρ_3), которое в зависимости от содержания примесей изменяется в пределах $\rho_3 = (42 \cdot 10^{-8} \div 80 \cdot 10^{-6}) \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Известны две аллотропные модификации Ti: низкотемпературная, α - Ti, существующая вплоть до $T = 1155 \text{ К}$ и высокотемпературная – β - Ti, устойчивая при $T > 1155 \text{ К}$ вплоть до температуры плавления (Таблица 1). При температуре до $T = (773 - 823) \text{ К}$ титан демонстрирует коррозионную устойчивость в воздухе, что связано с образованием тонкой, всего несколько нанометров толщиной, прочной оксидной пленки. Ti стабилен в растворах HNO_3 (всех концентраций) и H_2SO_4 (до 5 мас. %), но растворяется в HCl , HF , концентрированной H_2SO_4 , а также в горячих органических кислотах, например $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, CH_2O_2 и $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$ [10, 13]. Одним из возможных путей улучшения механических свойств Ti является формирование наноструктурного состояния в результате воздействия интенсивной деформации [10, 11].

1.2. Порошковые металлические материалы

Порошки Nb и Ta. Порошки Nb и Ta широко применяют для изготовления оксидно-полупроводниковых конденсаторов [12, 13]. Удельная поверхность таких порошков составляет $S_{\text{уд}} \approx (2 \div 3) \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Для изготовления порошков с большим значением $S_{\text{уд}}$ используют способ, основанный на магниетермическом восстановлении пентаоксидов Ta и Nb [12]:



Показано [12, 13], что увеличение $S_{\text{уд}}$ порошка Ta до значения $77 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, а порошка Nb – до $152 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ обусловлено появлением пор со средним диаметром порядка 5 нм. Причем, площадь поверхности таких пор составляет 67% от общей

поверхности для порошков Ta и 88% – для ниобия, а размер отдельных частиц (Рисунок 1.1, а, б) может достигать 1 мкм.

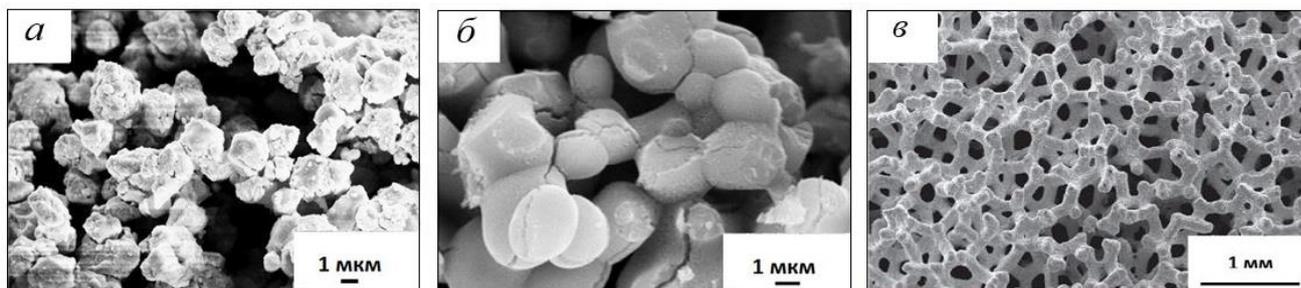


Рисунок 1.1. СЭМ - изображения порошков Ta (а) и Nb (б) с $S_{уд} = 80$ и $150 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно [13]; СЭМ - изображение трабекулярного Ta (в) [14]

В работах [14 - 17] описывается получение так называемого трабекулярного Ta со структурой, подобной костной ткани, предназначенного для изготовления ортопедических имплантатов (Рисунок 1.1, в). Для этого сначала получают каркас из пеноподобного стеклообразного углерода, а затем на него осаждают Ta методом химической диффузии. Конечный продукт содержит 2% стекловолоконистого каркаса и 98% – Ta. Такие материалы не только по своей структуре, но и по физико-механическим свойствам близки к костным тканям.

Порошки Ti. Поскольку восстановление титана из TiO_2 невозможно, сначала диоксид титана перерабатывают в хлорид титана, обрабатывая его газообразным хлором в присутствии углеродного восстановителя. Затем титановый хлорид превращают в чистый титан с помощью натриетермического или магниетермического методов [18 - 22]. В частности, при натриетермическом восстановлении (метод Кролля) [22] происходит реакция:



Магниетермический способ получения Ti заключается в восстановлении хлорида титана магнием [22]:



Магний вводят в реактор, нагретый до $T \sim (1073 - 1173) \text{ К}$. Тетрахлорид титана с температурой кипения $T = 409 \text{ К}$ испаряется при взаимодействии с жидким магнием. В конечном итоге металлический титан осаждается в виде губки

по стенкам реактора выше уровня жидкого магния [18, 20]. Титановая губка в этом случае содержит до 60% Ti, 30%Mg и 10%MgCl₂. Для удаления примесей используют процесс выщелачивания в разбавленной H₂SO₄ или применяют метод вакуумного разделения веществ [18]. Магннетермическая титановая губка представляет собой агломерат кристаллов размерами от долей миллиметра до нескольких миллиметров и фактически уже является дисперсным титаном. Ее можно дробить до частиц, соответствующих размеру кристаллов. Титановая губка имеет высокую пластичность, поэтому при ее дроблении образуется всего лишь 3 - 5% частиц меньше 2 мм [22]. Губчатый Ti (Рисунок 1.2) является практически универсальным конструкционным материалом для работы в экстремальных условиях, поскольку имеет высокую прочность и коррозионную стойкость во многих агрессивных средах и в морской воде. Он широко применяется в авиакосмической, химической промышленности, медицине и других отраслях.

Путем переплавки титановой губки в вакуумных электрических дуговых печах получают титановые слитки [23 - 25].



Рисунок 1.2. Титановая губка весом около 3000 кг (а); размельченная титановая губка, полученная электрохимическим восстановлением TiCl₄ (б); СЭМ-изображение титановой губки (в) [20, 24]

В технологическом цикле последующего потребления титановую губку путем измельчения превращают в порошок с различной формой частиц (чешуйчатой, иглообразной, округлой) [26 - 31], напыляют на каркас [32 - 35], изготавливают металлическую пену [36 - 38] и др. Такие изделия из губчатого титана обладают высокой биосовместимостью, пластичностью и прочностью, что позволяет придавать им сложную форму. Пористые порошки губчатого титана,

обладая всеми свойствами компактного Ti, значительно увеличили спектр его применения (Рисунок 1.3) [22, 30 - 32, 34 - 37]. По сравнению с другими пористыми материалами титановые обладают рядом преимуществ: высокой прочностью, коррозионной стойкостью, биологической инертностью, малой плотностью (2.3 - 3.0 г/см³), обеспечивают сохранность свойств фильтруемых материалов, могут использоваться многократно после регенерации. Подавляющий объем производимых титановых порошков относится к 1-му типу - «титан пористый, порошок» (ТПП). В зависимости от свойств порошки делятся на восемь марок: ТПП-1 – ТПП-8 (Таблица 2) [22].

Таблица 2.

Крупность и химический состав порошков ТПП
(ТУ 1715 - 449 - 05785388-99) [22]

Марка порошка	Фракция, мкм	Содержание фракции, мас. %, не менее	Химический состав, мас. %			
			Ti	Примеси, не более		
				Fe	N	Cl
ТПП-1	-5000	80	Основа	1.8	0.3	0.3
ТПП-2	-3200			1.8	0.3	0.3
ТПП-3	+1000-3200			0.4	0.08	0.1
ТПП-4	-1000			1.0	0.2	0.2
ТПП-5	+630-1000	70		0.5	0.15	0.15
ТПП-6	+306-630	65		0.8	0.25	0.25
ТПП-7	+160-306	60		1.1	0.5	0.45
ТПП-8	-160			2.1	1.1	0.5

Пористые порошковые материалы из губчатого титана (ППМ ГТ) изготавливают одноосным прессованием губчатого порошка технически чистого Ti стальными пуансонами в металлической пресс-форме при давлении 100 - 120 МПа с последующим спеканием в вакууме при T = 1363 К в течение 70 мин (Рисунок 1.3) [29, 30]. Поверхность полученных материалов обладает развитой структурой и, как правило, имеет первичный однородный оксидный слой. ППМ ГТ обладают комплексом уникальных физико-химических и биохимических свойств, среди которых бактерицидный эффект, ускоренная остеоинтеграция с

костной тканью и другие [28, 29]. Такие особенности определяются, прежде всего, развитой структурой поверхности частиц порошка (Рисунок 1.3) [29 - 30].

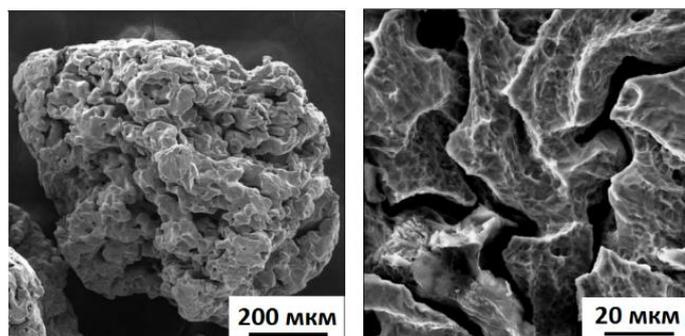


Рисунок 1.3. Морфология поверхности частиц порошка губчатого титана при различных увеличениях [29, 30]

Перспективным материалом, в частности, для биомедицинских применений, является пористый титан, изготовленный из порошка титана с частицами размером 10 - 80 мкм методом гидрирования/дегидрирования (porous titanium scaffold) [32, 34, 35]. Для изготовления таких материалов используется прессование под давлением 100 МПа со связующим веществом. Затем образцы спекаются при $T = 1473$ К в течение 1 часа в вакууме и отжигаются при $T = 453$ К в течение 2 ч на воздухе для удаления связующих частиц. Пористые титановые каркасы, полученные методом порошковой металлургии, представляют трехмерно взаимосвязанные поры. Средний размер пор составляет $d_p = (480 \pm 210)$ мкм, а общая пористость – $(36 \pm 2.4)\%$ (Рисунок 1.4).

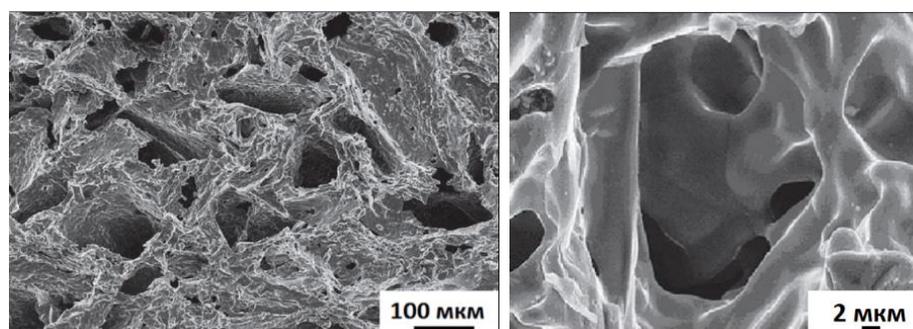


Рисунок 1.4. СЭМ - изображения каркасов пористого титана при различных увеличениях [32]

Пористые пеноматериалы (titanium foams) перспективны для использования в промышленности в виду легкости, устойчивости к деформации, жаропрочности и др. [36 - 39]. Способ получения заключается в смешивании суспензии металлического порошка и пенообразователя с последующим помещением ее в сушильную печь при высокой температуре. При нагреве из пенообразователя выделяется газ, суспензия становится вязкой и начинает вспениваться (Рисунок 1.5, а). Плотность получаемой металлической пены можно контролировать путем регулирования количества пенообразователя, температуры и скорости нагрева [36 - 39]. Такие пены характеризуются открытой пористостью (50 и 70%) и микроскопическими размерами пор (250 - 500 и 500 - 1500 мкм) (Рисунок 1.5, б).

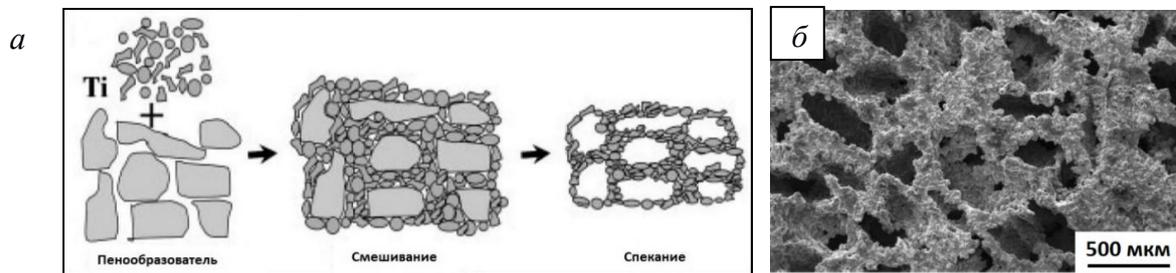


Рисунок 1.5. Схема получения пены из порошка титана (а); СЭМ - изображение пены из порошка титана (б) [36]

В последнее время особую популярность при формировании деталей из порошков получили аддитивные технологии. В этом случае происходит наращивание материала с помощью селективного лазерного спекания или газопламенного напыления, а не удаление его из заготовки (Рисунок 1.6).

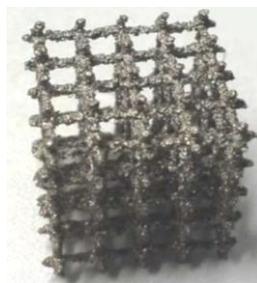


Рисунок 1.6. Пористая трехмерная решетчатая структура из Ti, полученная с применением селективного лазерного спекания ($\lambda = 700$ мкм) [40]

Применение аддитивных технологий позволяет изготавливать детали с характеристиками, недоступными для других методов обработки (например, с криволинейными отверстиями или внутренними пустотами). Ключевые сферы применения этой технологии: бытовая электроника (21.8%), автомобилестроение (18.6%), медицина, в том числе стоматология (16.4%) [26, 33, 40]. Использование методов порошковой металлургии позволяет значительно улучшить экономические показатели металлургии титана и расширить области его применения, освоить применение титана в новых нетрадиционных областях, таких как напыление покрытий, производство пористых изделий, фильтров.

1.3. Кристаллические модификации оксидов Nb, Ta и Ti

Оксиды Nb и Ta. Ниобий с кислородом образует твердый раствор внедрения и стабильные оксиды Nb_2O_5 , NbO_2 и NbO (Таблица 3) [4, 5, 7, 41 - 45]. Окисление компактного Nb на воздухе начинается при $T = (473 - 788) K$, о чем свидетельствует появление цветов побежалости. Монооксид NbO с гранецентрированной кубической ячейкой (ГЦК) типа NaCl представляет собой порошок черного цвета с $T_{пл} = 2213 K$ [45].

Таблица 3.

Характеристики кристаллической решетки оксидов Nb и Ta [2, 3, 5, 46 - 50]

Соединение	Сингония	Параметры элементарной ячейки, нм				Плотность, г/см ³
		a	b	c	β , град	
NbO	Кубическая	0.421	–	–	–	7.300
NbO ₂	Тетрагональная	0.477 - 0.479	–	0.296 - 0.299	–	5.900
α - Nb ₂ O ₅	Моноклинная	2.126	0.382	1.935	119	4.550
β - Nb ₂ O ₅	Моноклинная	1.273	0.488	0.556	105	5.290
γ (T) - Nb ₂ O ₅	Ромбическая	0.619	2.93	0.394	–	4.940 - 5.170
δ - Nb ₂ O ₅	Гексагональная	3.61	–	3.925	–	–
α - Ta ₂ O ₅	Тетрагональная	0.381	–	0.361	–	8.370
β - Ta ₂ O ₅	Ромбическая	0.620	0.403	0.388	–	8.180

Двуокись ниобия NbO_2 с тетрагональной структурой типа рутила (Таблица 3) является полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.66$ эВ [41]. Диоксид ниобия получают восстановлением Nb_2O_5 водородом или спеканием смеси ниобия и Nb_2O_5 [4, 7]. Наиболее стабильным оксидом является Nb_2O_5 (Рисунок 1.7, а). Nb_2O_5 может быть получен несколькими способами: окислением ниобиевого порошка, гидрида, нитрида, карбида ниобия. При прокаливании в вакууме Nb_2O_5 разлагается с выделением кислорода и образованием NbO_2 [41].

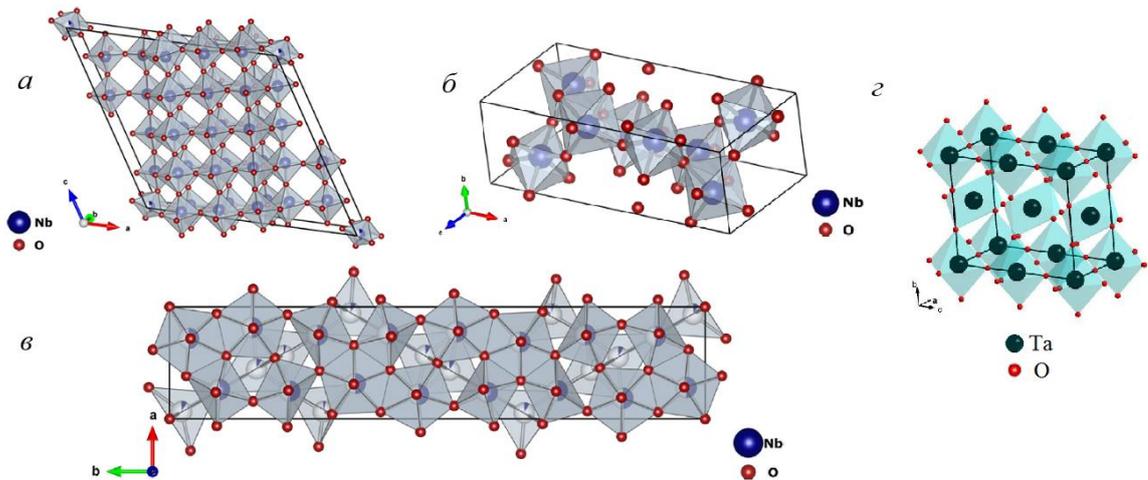


Рисунок 1.7. Схематическое изображение кристаллических решеток α - Nb_2O_5 (а), β - Nb_2O_5 (б), γ - Nb_2O_5 (в) [45] и β - Ta_2O_5 (г) [46]

Известно три основных полиморфных модификации Nb_2O_5 : α , β , γ (Таблица 3) [44, 45]. Как следует из диаграммы состояния Nb - O (Рисунок 1.8, а), α - Nb_2O_5 устойчива до 1173 К; β - Nb_2O_5 – существует в интервале $T = (1273 - 1373)$ К; γ - Nb_2O_5 устойчива при температуре выше 1373 К [1].

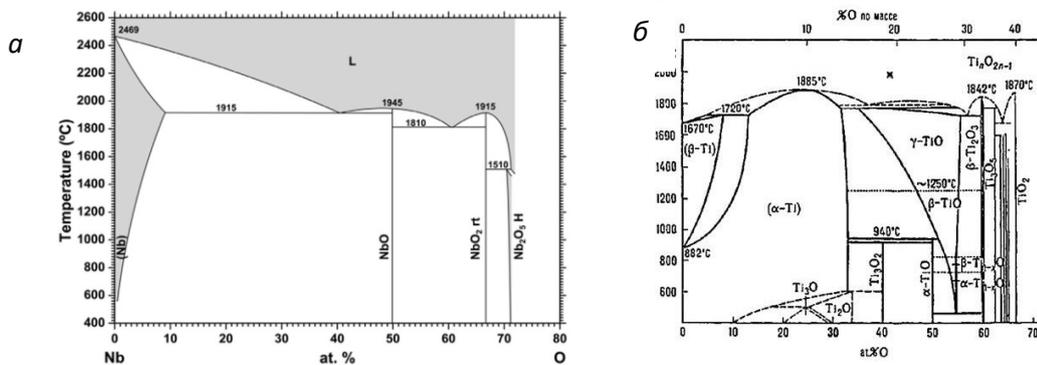


Рисунок 1.8. Диаграммы состояний: Nb - O (а) [44], Ti - O (б) [5]

При нагреве на воздухе Ta начинает окисляться при $T \sim 573$ К [4, 7]. Также, как и в случае с Nb, кислород незначительно растворяется в объемноцентрированной решетке Ta [41, 42]. Оксид Ta_2O_5 образуется, когда температура достигает 773 К. В отличие от системы Nb - O для системы Ta - O характерен только высший оксид – Ta_2O_5 [4, 46]. Ta_2O_5 существует в виде двух модификаций, переходящих одна в другую при $T = (1593 \pm 293)$ К: β - Ta_2O_5 и α - Ta_2O_5 (Таблица 3) [41]. Как следует из Таблицы 3, имеет место изоструктурность γ - Nb_2O_5 и β - Ta_2O_5 .

Оксиды титана. Взаимодействие Ti с кислородом начинается при комнатной температуре, однако этот процесс ограничивается только образованием защитных пленок. Выше предела растворимости в системе Ti - O формируются субоксиды Ti_6O , Ti_3O , Ti_2O , а затем оксиды TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 . Система Ti - O (Рисунок 1.8, б) является очень сложной, для нее характерно присутствие большого количества оксидных фаз переменного состава, некоторые из них стабильны только в определенном температурном интервале. При содержании кислорода до 30 ат.% образуются твердые растворы кислорода в титане. Существуют три основных оксида титана: TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 [7, 47].

Монооксид титана TiO – оксид золотисто-желтоватого цвета имеет ГЦК решетку и характеризуется температурой плавления $T_{пл} = 2293$ К. TiO образуется при восстановлении диоксида титана в вакууме при $T = (1773 - 1873)$ К. Оксид титана Ti_2O_3 имеет кристаллическую решетку типа NaCl и получается путем частичного восстановления TiO_2 водородом [7, 47, 48].

Помимо стабильных фаз с различной кристаллической структурой, существует семь фаз гомологического ряда Ti_nO_{2n-1} , где n – число от 4 до 10 (фазы Магнели) [49 - 51]. Большинство из них образуются при высокой температуре в инертных газах в течении длительного времени. Фазы Магнели обладают высокой электропроводностью и коррозионной стойкостью в агрессивных кислотных и щелочных средах. Наибольший интерес представляет соединение Ti_4O_7 , широко применяющееся для изготовления катализаторов.

Диоксид титана имеет три полиморфных модификации: брукит с ромбической, анатаз (далее a - TiO_2) и рутил (далее p - TiO_2) – с тетрагональной кристаллической решеткой. Из них термодинамически стабилен только рутил. При нагревании анатаза и брукита идет превращение в рутил (температуры перехода 673 - 1273 К и около 1023 К, соответственно) (Таблица 4) [9, 42].

Таблица 4.

Параметры ЭЯ кристаллических модификаций TiO_2 [9]

Модификация	Сингония	Параметры ЭЯ, нм			Плотность, г/см ³
		a	b	c	
Анатаз	тетрагональная	0.379	–	0.949	3.894
Брукит	ромбическая	0.545	0.918	0.515	4.120
Рутил	тетрагональная	0.459	–	0.296	4.250

Кристаллические структуры рутила и анатаза различаются способом упаковки октаэдров (Рисунок 1.9). В структуре анатаза каждый октаэдр соединяется с восемью соседними (четыре общих ребра и четыре общих угла), тогда как в рутиле — с десятью (два ребра и восемь углов). Эти различия в кристаллической структуре приводят к различным свойствам рутила и анатаза, например, ширина запрещенной зоны составляет $E_g = 3.2$ эВ для анатаза и $E_g = 3.0$ эВ для рутила.

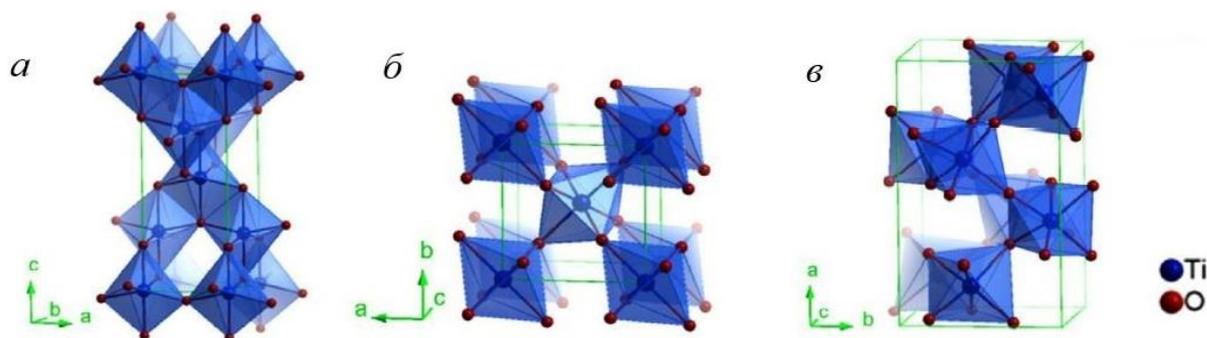


Рисунок 1.9. Структуры анатаза (а), рутила (б) и брукита (в), построенные из координационных октаэдров [52]

Как a - TiO_2 , так и p - TiO_2 обладают сильной фотокаталитической активностью: на их поверхности под действием ультрафиолетовой составляющей

солнечного света любые органические соединения разлагаются на углекислый газ и воду [9].

1.4. Рост, структура и морфология анодных оксидных пленок на Nb, Ta и Ti

Оксиды широко используются в виде сравнительно тонких пленок, которые наносятся на поверхности полупроводников или металлов. Эти оксидные пленки образуются в результате химических или электрохимических реакций в поверхностном слое металла, а также посредством осаждения или напыления на поверхность материала. Одним из методов получения оксидных пленок на поверхности металлов так называемой вентильной группы является электрохимическое анодирование. Анодные оксидные пленки (АОП) представляют собой оксидные слои, которые формируются на поверхности металлов и полупроводников в процессе их анодной поляризации в растворах электролитов, расплавах солей, плазме газового разряда в кислороде, а также при контакте с некоторыми твердыми электролитами, обладающими ионной проводимостью по кислороду [53]. При оксидировании металлов в растворах электролитов открываются широкие возможности, поскольку использование различных электролитов позволяет изменять структуру и морфологию пленок, что, в свою очередь, влияет на их свойства. В процессе анодирования в растворах электролитов, в зависимости от состава и условий, на поверхности таких металлов, как Al, Nb, Ti, Ta, Ti - Nb, Ta - Nb, Ti - Al и других, могут формироваться анодные оксидные пленки с разнообразной морфологией и атомной структурой.

1.4.1. Плотные анодно-оксидные пленки

В электронной промышленности диэлектрические анодные оксидные пленки (АОП) находят широкое применение. К ним относятся плотные анодные оксиды, образующиеся на алюминии, тантале, ниобии и кремнии. Эти оксиды

демонстрируют асимметрию проводимости в системах металл-оксид-металл (МОМ), металл-оксид-электролит (МОЭ) и металл-оксид-полупроводник (МОП), что придает им вентильные свойства. При анодировании металлов обычно применяются водные растворы кислот и их солей в качестве электролитов. Плотные анодные оксидные пленки, известные также как оксиды барьерного типа, образуются в электролитах, которые не растворяют растущий анодный оксид. Они могут быть сформированы на таких металлах, как Al, Nb, Ta, Ti, W, Zr и Hf, при правильном выборе раствора и параметров электрохимического процесса. Тантал является классическим примером металла, формирующего плотные оксидные пленки. Анодная пленка на тантале почти не растворима в большинстве электролитов, и более 99% тока, используемого при анодировании, расходуется на создание анодных оксидных пленок. Особенности роста плотных (или барьерных) АОП на поверхности вентильных металлов и сплавов посвящен целый ряд работ [53 - 68]. Известно, что при формировании плотных АОП в условиях постоянства значения тока (гальваностатический режим - ГСР), толщина пленки определяется величиной напряжения анодирования:

$$\delta_{\text{ок}} \approx k \cdot U_{\text{а}} \quad (1.5)$$

где $k = d\delta_{\text{ок}}/dE_{\text{а}}$ - постоянная роста АОП, $E_{\text{а}}$ - напряженность электрического поля во вновь образующихся слоях АОП, $U_{\text{а}}$ - напряжение анодирования, $\delta_{\text{ок}}$ - толщина формируемой пленки. Формирование плотных анодных оксидных пленок происходит в электролитах, которые практически не растворяют растущий оксид. К таким электролитам относятся, например, слабые водные растворы серной и ортофосфорной кислот, а также ряд органических кислот, таких как лимонная, яблочная и гликолевая (Таблица 5). В гальваностатическом режиме анодирования анодный потенциал, а с ним и напряжение на электролитической ячейке растут со временем линейно, однородное утолщение пленки заканчивается диэлектрическим пробоем с видимым искрением [53, 55, 67].

Постоянные роста (k) плотных АОП, формируемых в гальваностатическом режиме на поверхности Nb, Ti и Ta

Металл	Электролит	k , нм/В	Источник
Nb	0.1M H ₃ PO ₄	2.5	[64]
Ti	0.1M NH ₄ B ₅ O ₈	5	[63]
Ta	0.5M H ₂ SO ₄	1.3	[61]

Считается общепринятым, что при образовании и росте плотных анодных оксидных пленок на вентильных металлах происходит ионное движение в сильных электрических полях, что характеризуется экспоненциальной зависимостью ионного тока от напряженности поля. Согласно классическому механизму ионного переноса, во время роста оксида под воздействием электрического поля происходит миграция как катионов металла (например, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺), так и анионов O²⁻/OH⁻ через естественную оксидную пленку, образованную на воздухе до анодирования. Для описания миграции ионов в основном используется междуузельный или вакансионный механизм, включающий четыре типа ионных дефектов: междуузельные катионы и анионы, а также катионные и анионные вакансии. Предполагается, что концентрация дефектов мала, что позволяет пренебречь их взаимодействием. В электрическом поле, действующем в растущей анодной оксидной пленке, междуузельные катионы и анионные вакансии мигрируют к границе оксид/электролит, в то время как междуузельные анионы и катионные вакансии движутся к границе оксид/металл, где и происходит образование новых слоев оксида (Рисунок 1.10) [53, 67, 68]. Исследования с использованием «маркеров», внедряемых в начальный оксидный слой или в поверхностный слой оксидируемого металла, подтвердили, что при росте барьерных анодных оксидных пленок на Ta и Nb в массопереносе участвуют как ионы металла, так и кислорода [53 - 58, 67].

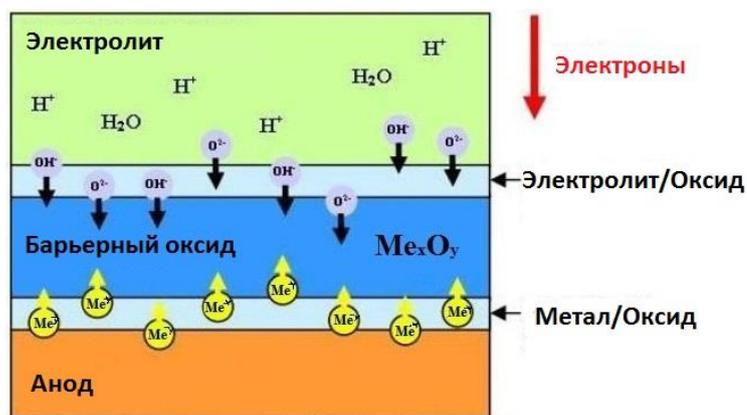


Рисунок 1.10. Схематическое изображение механизма ионного переноса при образовании плотной анодной оксидной пленки [68]

Анализ существующих литературных источников показывает, что благодаря многолетнему интенсивному исследованию беспористых анодных оксидных пленок был достигнут значительный прогресс в понимании механизмов формирования диэлектрических анодных оксидных пленок барьерного типа и процессов переноса, происходящих во время их роста.

Анодирование вентильных металлов в барьерообразующих электролитах может приводить к образованию однородных по толщине пленок с аморфной, кристаллической или смешанной (аморфной с кристаллической компонентой) структурой, в зависимости от условий процесса. Структура плотных анодных пленок зависит от чистоты металла, состояния его поверхности, pH и температуры электролита, а также от плотности тока и приложенного напряжения. Пленки, полученные при низких напряжениях ($U_a < 30$ В), обладают высокой емкостью и находят применение в конденсаторных структурах [54, 55, 61, 67].

На полированной поверхности компактного Ta и Nb (фольга) образуются преимущественно рентгеноаморфные пленки Ta_2O_5 и Nb_2O_5 , однако они в зависимости от условий анодирования, могут содержать большее или меньшее количество кристаллической фазы [55, 67]. Присутствие кристаллической оксидной компоненты в диэлектрической АОП приводит к ухудшению электрофизических свойств, поэтому важной задачей является устранение причин образования кристаллической фазы. Появление так называемых полевых (или

термополевых) кристаллов происходит, как правило, в процессе термополевого старения диэлектрических АОП на Nb и Ta, осуществляемого при достаточно высоких напряжениях и повышенных температурах (Рисунок 1.11) [54, 69 - 77].

Авторы [69] считают, что рост кристаллической оксидной фазы возможен либо за счет кислорода, уже растворенного в металлической подложке и мигрирующего через аморфную АОП к местам зарождения кристаллов, либо за счет поступления кислорода из электролита. Причем, зарождение кристаллов происходит в местах поверхностных дефектов (в том числе примесей) металла (Рисунок 1.11) [54, 69].

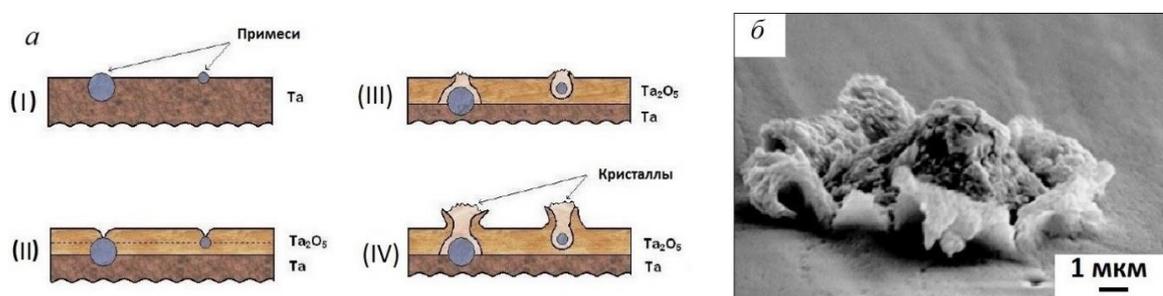


Рисунок 1.11. Схематическое изображение стадий роста (I, II, III, IV) кристаллической оксидной фазы в местах дефектов на поверхности металла при анодировании Ta (a) [69]; полевой кристалл Ta₂O₅ в АОП (б) [54]

При анодировании спеченных порошков Ta, так называемых объёмно-пористых анодов (ОПА) оксидно-полупроводниковых конденсаторов, процесс кристаллизации начинается раньше из-за более сложной внутренней структуры анодируемого Ta [54, 70, 71]. Согласно [54] рост кристаллической фазы может быть обусловлен разницей в толщинах термооксидной пленки, возникающей при спекании ОПА и АОП, формируемой во время анодирования. Области анодного оксида, полученного на поверхности ОПА с толстым термическим оксидом, более склонны к кристаллизации, чем – с тонким термическим оксидом (Рисунок 1.12).

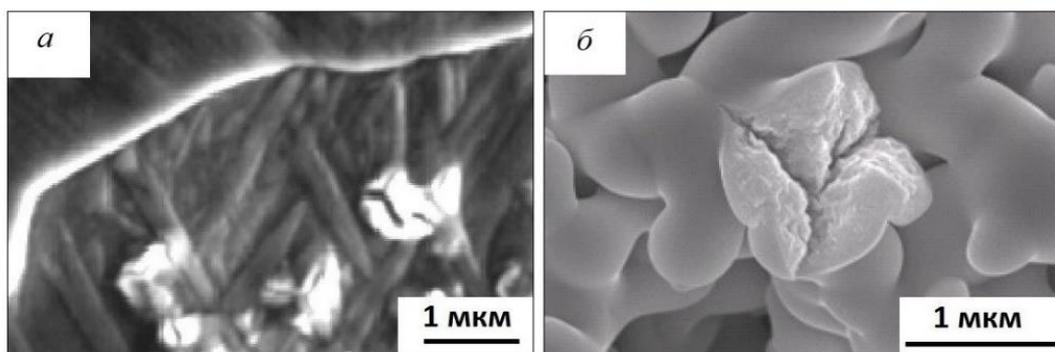


Рисунок 1.12. Кристаллы Ta_2O_5 в термическом оксиде на поверхности Ta (а); диэлектрическая пленка, полученная на танталовом ОПА (б) [54]

АОП барьерного типа на Nb более подвержены кристаллизации поскольку Nb содержит больше примесей, чем Ta и имеет более высокий предел растворимости кислорода [72, 73]. Причины роста полевых кристаллов на Nb, те же, что и на Ta, т.е., наличие примесей и шероховатость подложки (Рисунок 1.13).

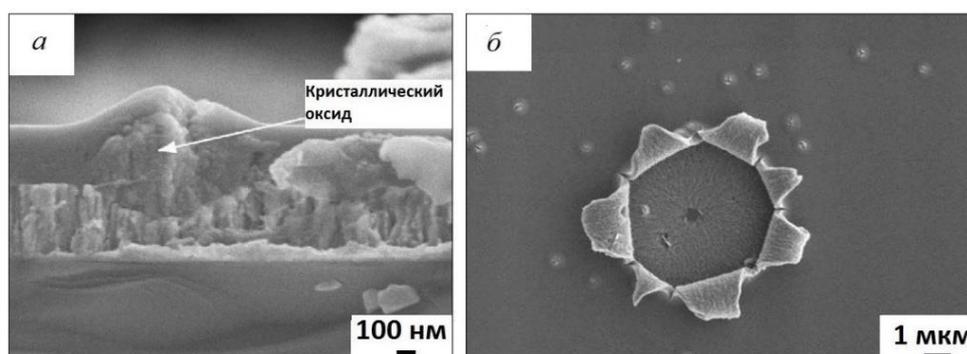


Рисунок 1.13. СЭМ - изображения поверхности АОП, полученной при анодировании полированных образцов Nb в $0.1M NH_4[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$, $T_a = 333 K$, $U_a = 140 V$, $t_a = 30$ мин (а) и $U_a = 100 V$, $t_a = 40$ мин (б) [75]

В работе [72] исследовались АОП на Nb, полученные в электролите $1N H_3PO_4$ при $T_a = 293$ и $358 K$ и $U_a = 50, 100, 150 V$. Стоит отметить, что только при $T_a = 293 K$ и напряжении старения $U_c = 35 V$, в течение 1000 ч на поверхности АОП не обнаруживались полевые кристаллы. С повышением температуры до $T_a = 358 K$, полевая кристаллизация происходит намного интенсивнее даже при небольших напряжениях ($U_c = 35 V$). Рентгенографически установлено, что

фазовый состав полевых кристаллов соответствуют низкотемпературной модификации γ - Nb_2O_5 . Изучение явления термополевой кристаллизации ниобиевых ОПА [73] показало, что при напряжениях анодирования $U_a \leq 200$ В не происходит заметной полевой кристаллизации. Таким образом, можно говорить о том, что основной причиной отказа танталовых и ниобиевых оксидно-полупроводниковых конденсаторов является термополевая кристаллизация.

Достаточно много работ посвящено исследованию влияния условий анодирования на морфологию, микроструктуру и свойства плотных анодных пленок TiO_2 , сформированных в различных электролитах [63, 78 - 89]. Изучение формирования АОП на Ti в водных растворах H_2SO_4 , H_3PO_4 , Na_2SO_4 и др., показало, что они претерпевают переход из аморфного в аморфно-кристаллическое состояние при крайне низких напряжениях анодирования $U_a \sim 3 - 10$ В, что может отражаться на ходе кинетических зависимостей роста оксидов (Рисунок 1.14, а) и определяет низкое значение напряжения пробоя анодных оксидов Ti (АОТ) [63, 78]. Было показано [78], что гальваностатическое анодирование в водном растворе 0.1М пентабората аммония слоя титана толщиной $\sim 200 - 300$ нм, полученного магнетронным распылением, приводит к формированию аморфных АОП $\delta = (40 - 50)$ нм с нанокристаллами анатаза во внутреннем слое оксида (Рисунок 1.14, б).

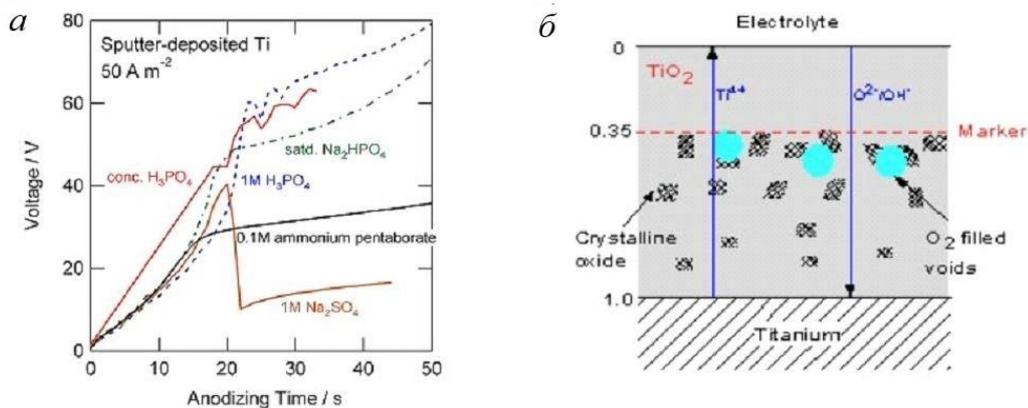


Рисунок 1.14. Кривые $U_a(t)$ для формирования барьерных АОТ в различных электролитах, $T_a = 293$ К (а); схема, иллюстрирующая образование кристаллического оксида в анодной пленке (б) [63, 78]

Авторы установили, что нанокристаллы a -TiO₂ образуются в слое, находящемся примерно на ~40% толщины пленки и предположили, что их появление обусловлено развитием кристаллических зародышей (размером ~1 нм), образовавшихся на поверхности титана на воздухе после осаждения титановой пленки. Причинами формирования таких зародышей, по мнению авторов, могут быть наличие примесей в подложке и механические напряжения на границе раздела металл/оксид. Легирование Ti такими элементами, как Al, Mo, Si и Zr приводит к увеличению напряжения пробоя АОП, но только до $U_a = 150$ В [63]. Авторы работ [79, 80] сообщили о присутствии нанокристаллитов a -TiO₂ в аморфной оксидной пленке, полученной потенциостатическим анодированием Ti в водном растворе 0.5М H₂SO₄ уже при напряжении 9 В. Ими также было установлено, что при этом имеет место растворение формирующейся АОП с выходом катионов Ti⁴⁺, усиливающееся при увеличении температуры процесса. Похожие результаты были приведены в [81] при изучении анодирования Ti в 1N H₂SO₄. Полученные АОП были однородными и аморфными до $U_a = 10$ В, но после анодирования при $U_a = 20$ В выявлялось присутствие локальных кристаллических образований со структурой анатаза, располагающихся в аморфной оксидной матрице. После анодирования при более высоком потенциале ($U_a = 84$ В) АОП являлась хорошо закристаллизованной с участками, содержащими кристаллиты анатаза, хотя все еще оставались области аморфного оксида между кристаллитами. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рамановской спектроскопии (РС) были изучены АОП, сформированные на технически чистом титане в растворах 1М H₂SO₄ и 1М H₃PO₄. Из рамановских спектров следовало, что уже при $U_a = 10$ В в АОП, полученных в обоих электролитах, присутствует небольшое количество анатаза [82].

В серии работ Синга Дж. с коллегами (Xing J. et al.) [83 - 86] с помощью комплекса методов было исследовано влияние различных факторов (состояния подложки, режима анодирования, продолжительности процесса, а также содержания катионов титана в электролите) на структуру, морфологию и химический состав АОП, полученных на Ti (99.99%) в водном растворе

0.1M H₂SO₄. Как видно из Рисунка 1.15 морфология поверхности пленок, сформированных при разных режимах, заметно отличается друг от друга (Рисунок 1.15). На потенциостатически выращенной пленке (Рисунок 1.15, б) наблюдаются многочисленные беспорядочно расположенные светлые образования диаметром от 0.5 до 2 мкм, которые, по мнению авторов, имеют форму, напоминающую цветков (вставка к Рисунку 1.15, б), и структуру, соответствующую *a* - TiO₂. В отличие от этого, анодные оксидные пленки, сформированные в режимах развертки потенциала (потенциодинамическом) и комбинированном (Рисунок 1.15, в, г), имеют достаточно однородный рельеф поверхности, аналогичный титановой подложке (Рисунок 1.15, а).

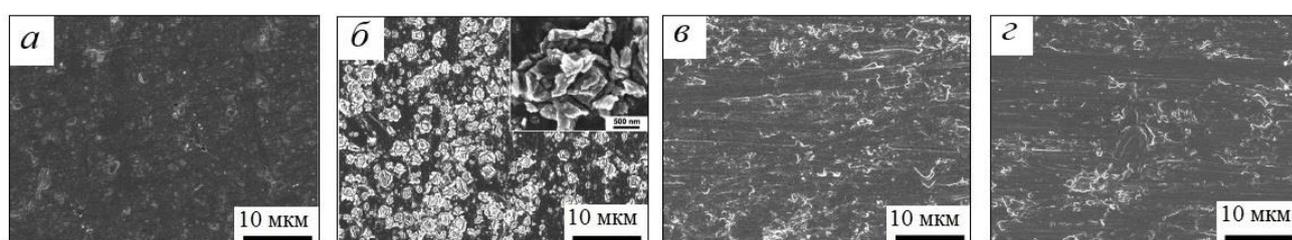


Рисунок 1.15. СЭМ - изображения поверхности Ti до (а) и после формирования АОП в 0.1M H₂SO₄ в потенциостатическом (б), потенциодинамическом (в) и комбинированном (г) режимах [84]

Авторы считают, что поскольку в потенциостатическом режиме плотность тока в самом начале процесса обычно велика, особенно вблизи локальных дефектов, то из-за очень высокой локальной плотности тока и, соответственно, нагрева, на начальном этапе в пленке случайным образом возникают нанокристаллические зародыши TiO₂. С увеличением времени они действуют как каналы ионной проводимости, вырастая до микрокристаллитов *a* - TiO₂ с формой, похожей на цветы. Т.е., «подобные цветку» микрокристаллиты *a* - TiO₂ образуются вокруг первичных зародышей TiO₂ (Рисунок 1.15, б). Указывается, что возможной причиной «цветочноподобной» формы микрокристаллитов анатаза может быть реакция выделения кислорода и пробой вокруг этих кристаллов [87, 88]. В случае развертки потенциала и комбинированном режиме, образование и кристаллизация АОП представляют собой медленно развивающийся процесс.

При этом в начале плотность тока невелика и нанокристаллиты анатаза, по всей видимости, не возникают, а в дальнейшем не образуются и микрокристаллиты в форме цветов. Однако, при любом режиме, кристаллизация АОП будет развиваться также за счет внутренних сжимающих напряжений, возникающих на границе раздела металл/оксид за счет объемного расширения оксида [84]. Величина коэффициента Пиллинга-Бедворса (КПБ), который определяется как отношение объемов образовавшегося оксида и металла, израсходованного на его рост, для аморфных оксидов титана составляет 2.3 - 2.4, т.е. пленки АОТ будут расти с большими сжимающими напряжениями. Таким образом, на основе изучения изменений структуры во время роста пленок TiO_2 в 0.1M H_2SO_4 при разных режимах, продолжительности и напряжения процесса, авторы [83 - 86] делают вывод, что кристаллизация пленок АОТ протекает в основном по двум причинам: локального нагрева и пробоя, а также внутренних сжимающих напряжений.

В работе [89] выполнено изучение влияния состояния поверхности Ti на характеристики анодной оксидной пленки, полученной при 30 В в водных растворах H_3PO_4 (0.25 М и 2.5 М) в течении 3, 6, 12 ч. Было установлено, что на поверхности АОП на электрополированном (ЭП) образце, на гладком фоне аморфной оксидной пленки присутствуют конусообразные микрокристаллиты анатаза с размерами оснований от 1 до 5 мкм, состоящие из множества наноразмерных слоев (Рисунок 1.16, а). Строение микрокристаллитов $a - TiO_2$ на механически полированных подложках (МП) (Рисунок 1.16, б) аналогичное, но размер их меньше, а плотность расположения заметно больше.

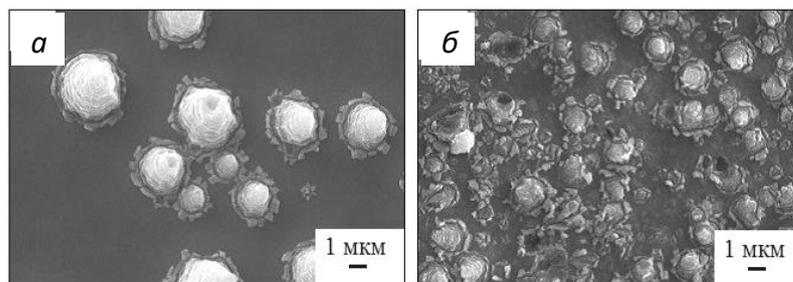


Рисунок 1.16. СЭМ - изображения АОП на Ti , полученных в 2.5M H_3PO_4 : электрополированная подложка (а), МП подложка (б) [89]

Авторы объясняют образование таких наноструктурированных микрокристаллитов α -TiO₂ с точки зрения кристаллообразования при осаждении из пересыщенного раствора. Как следует из вышеизложенного, анодирование Ti (титановой фольги 99.7 - 99.99%) в водных растворах серной и ортофосфорной кислот, как правило, приводит к формированию АОП, характеризующуюся присутствием кристаллитов анатаза в аморфной оксидной матрице. С увеличением времени анодирования может происходить развитие кристаллической компоненты, что вызывает появление на поверхности АОП микрокристаллитов анатаза конической [89] или цветочно-подобной формы [85, 86]. К настоящему моменту предложены лишь качественные модели образования микрокристаллитов такой формы.

Часто АОП формируют на поверхности биосовместимых материалов, например, спеченных порошков титана, для улучшения остеоинтеграции имплантатов. Так, в работе [90] порошки Ti, прессованные с помощью вакуумного спекания при 200, 400 или 600 МПа и $T = 1373$ К, анодировались в электролите 0.25M H₂SO₄ при напряжениях $U_a = (1 - 3)$ В с последующим отжигом при $T_a = 623$ К и 823 К в течение 1 ч (Рисунок 1.17).

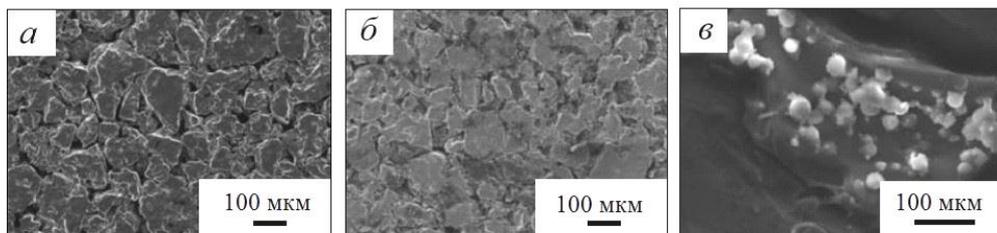


Рисунок 1.17. СЭМ - изображения прессованного при 400 МПа порошка Ti до (а), после анодирования в 0.25M H₂SO₄, $U_a = 1$ В, $t_a = 1$ ч (б) и после отжига при $T = 823$ К (в) [90]

Кристаллизация АОП при отжиге способствовала улучшению биосовместимости образцов, что было подтверждено результатами коррозионных испытаний в физиологическом растворе [90]. Таким образом, малая толщина и неоднородное аморфно-кристаллическое строение барьерных анодных оксидов титана заметно ограничивают спектр их применения как диэлектрических слоев,

однако открывают новые возможности использования анодирования титана для одностадийного формирования кристаллитов анатаза.

1.4.2. Нанотрубчатые анодные оксидные пленки на Ti

При определенных условиях анодирования Ti в водных и безводных электролитах, содержащих ионы фтора, происходит формирование и самоупорядочение оксидных пленок с образованием нанотрубчатой структуры, описанию исследований которых посвящено огромное число публикаций. Для характеристики взаимного расположения ячеек/пор/трубок на поверхности самоорганизованных АОП удобно ввести понятие мезоскопической структуры или мезоструктуры [9]. Тогда, в соответствии со степенью упорядоченности пористого/трубчатого массива оксиды можно разделить на оксиды с «аморфным», «поликристаллическим» и «монокристаллическим» типом мезоструктуры. Истории изучения НТАОТ около 25 лет. В целом ряде обзорных статей [91 - 101] изложены и обобщены результаты о получении, структуре, свойствах и применении этих уникальных объектов.

В 2001 г. Гонг Д. с соавторами (Gong D. et al), используя водный раствор плавиковой кислоты, получил достаточно однородные, самоорганизованные массивы нанотрубок TiO_2 (Рисунок 1.18) с диаметром $d_t \sim 60$ нм и толщиной оксида порядка 250 нм [102].

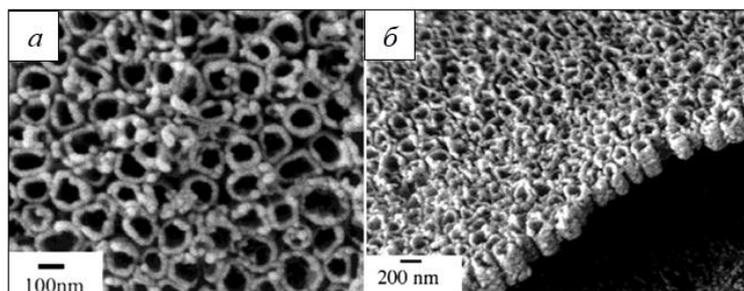


Рисунок 1.18. СЭМ-изображения нанотрубчатых анодных оксидов Ti сформированных в водном растворе 0.5% HF при $U_a = 20$ В в течение 20 мин: поверхность трубчатого слоя (а) и поперечное сечение (б) [102]

В последующие годы было апробировано анодирование Ti в различных фторсодержащих электролитах для создания нанотрубчатых массивов все большей толщины и расширенного размерного ряда нанотрубок. Так, использование водных растворов H_2SO_4 и H_3PO_4 с добавкой фтористой компоненты (HF, NaF, NH_4F) позволило увеличить толщину оксидной пленки до 2 мкм и диаметра трубок до 100 нм [92, 95, 102 - 110]. Таким образом, первое поколение нанотрубчатых анодных оксидов Ti (НТАОТ) было получено в водных электролитах, содержащих HF, NaF и NH_4F [92, 95]. К достоинствам использования таких электролитов следует отнести то, что анодирование проводится при низких потенциалах 10 - 20 В, оксидная пленка полностью покрывает металл, нанотрубки ориентированы перпендикулярно металлической подложке и обычно полностью открыты. Получаемый диаметр трубок ограничивается диапазоном от 30 до 70 нм. Сформированная в таких условиях АОП устойчива к механическому воздействию и имеет достаточно хорошую адгезию к металлической подложке. Основным недостатком данного поколения НТАОТ является незначительная длина трубок, которая в зависимости от выбранных параметров анодирования (концентрации и температуры электролита, величины напряжения), не превышает 500 нм. Показано, что химический состав НТАОТ, сформированных во фторсодержащих водных электролитах, отвечает диоксиду титана, TiO_2 , дополнительно обнаружены лишь следы фтора [100, 102]. Для получения самоорганизованной нанотрубчатой АОП в фторсодержащих водных растворах, в большинстве работ было использовано анодирование Ti при постоянном напряжении, т.е. в вольстатическом режиме (ВСП) при соблюдении особых, «критических», параметров процесса [95, 100, 102 - 104]. Особенности роста НТАОТ в ВСП (в отличие от ГСП) достаточно хорошо изучены [94].

Обобщение результатов исследования кинетики роста НТАОТ в водных фторсодержащих электролитах показывает, что зависимости $j_a(t)$ имеют схожий характер с теми, что наблюдаются при росте нанопористого анодного оксида алюминия. На кривых $j_a(t)$ также можно выделить несколько участков, соответствующих различным стадиям формирования оксида: (I) образование

барьерного слоя, (II) начало формирования пор, (III) самоорганизация пор и стационарный рост пор (Рисунок 1.19).

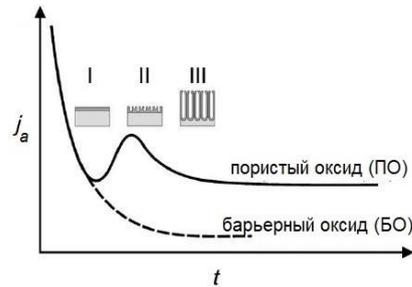


Рисунок 1.19. Схематичное изображение хода зависимостей $j_a(t)$ при вольтстатическом анодировании Ti в водном растворе H_2SO_4 без и с добавкой HF [94]

Еще одно поколение НТАОТ с гладкими, высокоупорядоченными нанотрубками толщиной до 1000 мкм было получено в органических электролитах, содержащих ионы фтора [111 - 121]. Применение методики длительного анодирования (23 ч) Ti в $C_2H_4(OH)_2 + 0.25\% NH_4F$ [100, 117] позволило получить НТАОТ толщиной порядка 40 мкм со средним эффективным диаметром трубок $\langle d_t \rangle \approx 90$ нм (Рисунок 1.20).

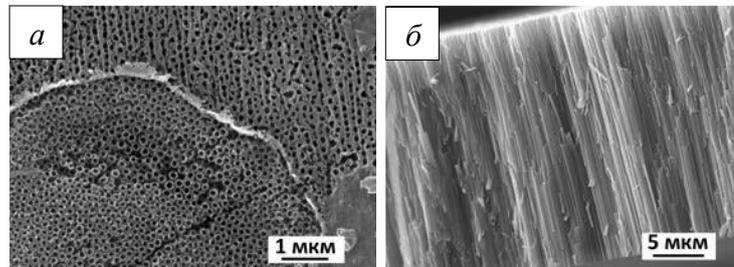


Рисунок 1.20. СЭМ - изображения поверхности и поперечного сечения НТАОТ, сформированного в органическом электролите $C_2H_4(OH)_2 + 0.25\% NH_4F$, $t_a = 23$ ч [100, 117]

В работах [122 - 124] показано, что образование НТАОТ возможно также при анодировании Ti в водных и безводных электролитах с добавкой хлор-ионов (NH_4Cl) или нитрат-ионов (NH_4NO_3), при которых обеспечивается скорость роста в 1000 раз больше, чем в органических фторсодержащих электролитах. Однако

при этом формирование трубчатого слоя происходит только на отдельных участках, а не по всей поверхности образца, как во фторсодержащих электролитах.

Согласно обзору Регонини Д. и др. (Regonini D. et al.) [95] рост НТАОТ на компактном Ti (фольга) во фторсодержащих электролитах принято описывать процессами, схематически показанными на Рисунке 1.21.

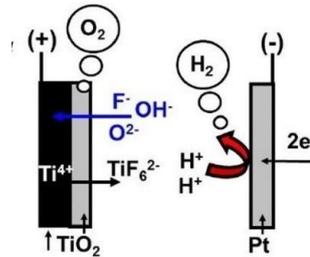


Рисунок 1.21. Схематическое изображение процессов, происходящих при анодировании Ti во фторсодержащих электролитах [95]

На аноде (+) проходит реакция ионизации металла с образованием катионов Ti^{4+} и электронов (уравнение 1.6):



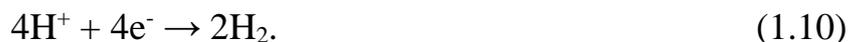
Приложенное электрическое поле способствует движению Ti^{4+} от анода в электролит. Далее, катионы Ti^{4+} взаимодействуют с анионами O^{2-} и OH^{-} в результате чего образуются $Ti(OH)_4$ и TiO_2 (уравнение 1.7, 1.8):



Когда вода удаляется из анодного слоя в реакции (1.9), то при этом также формируется TiO_2 :



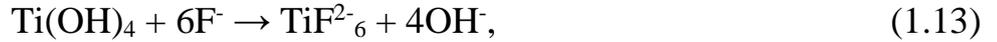
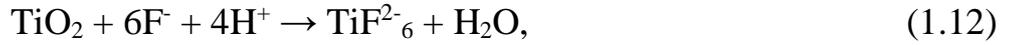
На катоде (-) происходит выделение водорода (уравнение 1.10):



Суммируя реакции (1.6 - 1.10), можно описать общий процесс образования диоксида Ti, как:



Кроме того, ионы F^- , присутствующие в электролите, химически растворяют гидратированный и оксидный слои (уравнение 1.12 - 1.13), а также, реагируя с Ti^{4+} , образуют стабильный комплекс гексафторида титана TiF_6^{2-} (уравнение 1.14):



Многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что НТАОТ являются рентгеноаморфными [91, 97 - 100, 116, 117, 125]. Детальному исследованию ближнего порядка в НТАОТ, сформированных анодированием во фторсодержащих органических электролитах ($C_2H_4(OH)_2 + 0.25\% NH_4F$), посвящены работы [116, 125]. Установлено, что дальность корреляции в расположении атомов в рентгеноаморфных НТАОТ не превышает 0.5 нм, а ближний порядок аналогичен тому, что наблюдается в тетрагональной структуре анатаза. Показано, что в результате отжига при $T = 723$ К аморфные пленки TiO_2 , кристаллизуются с образованием анатаза, а при $T = 823$ К - анатаза и рутила [116, 117].

В работах немецкой школы Шмуки П. (Schmuki P.) [91, 96 - 98, 126] при изучении НТАОТ, полученных в органических фторсодержащих электролитах, экспериментально был обнаружен слой толщиной несколько нанометров, обогащенный фтором, на границе барьерного слоя оксида и металлической подложки. Этот экспериментальный факт лег в основу представлений о причинах формирования нанотрубчатой мезоструктуры НТАОТ (Рисунок 1.22).

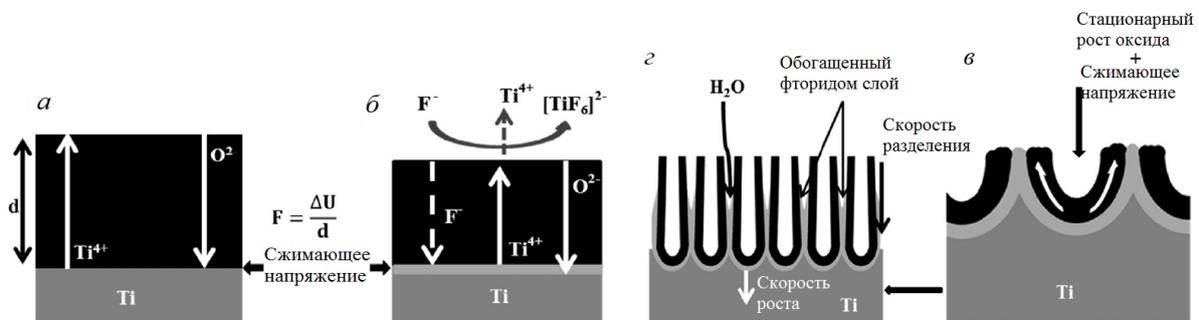


Рисунок 1.22. Схематическое представление процессов, приводящих к формированию НТАОТ [97]

Согласно предлагаемому подходу, преобразование нанопор в нанотрубки происходит за счет внедрения ионов фтора в оксидную пленку в процессе роста анодных оксидных пленок. (Реакции 1.12 - 1.14). При этом выделяется три основных процесса, приводящих к разделению нанотрубок (Рисунок 1.22): 1) движение ионов, формирующих фторсодержащий слой на границе металл/оксид; 2) перемещение этого слоя к границам ячеек в соответствии с механизмом пластического течения; 3) химическое растворение водой фторсодержащего слоя и образование нанотрубчатой мезоструктуры [91, 92, 97, 98, 126].

Имеются работы, в которых авторы ставят под сомнение роль пластического течения в объяснении механизма формирования нанотрубчатого оксида [127, 128]. По их мнению, основной причиной образования подобных оксидов является реакция выделения кислорода при анодировании титана. Этот факт лежит в основе, так называемой модели кислородных пузырьков (oxygen bubbles). Однако и с учетом этих новых деталей, окончательный механизм образования нанотрубчатых анодных оксидов на титане до сих пор не установлен.

Известен ряд работ [129 - 132], посвященных формированию биоактивных анодных оксидных покрытий на поверхности так называемых пористых титановых матриц (porous titanium scaffold), полученных различными методами. В [130] показано, что анодирование биоинертного пористого Ti в водном растворе $2\text{M H}_3\text{PO}_4 + 0.15\text{M HF}$ создает биоактивный слой нанотрубок TiO_2 диаметром порядка 100 нм, тем самым улучшая биосовместимость металла (Рисунок 1.23).

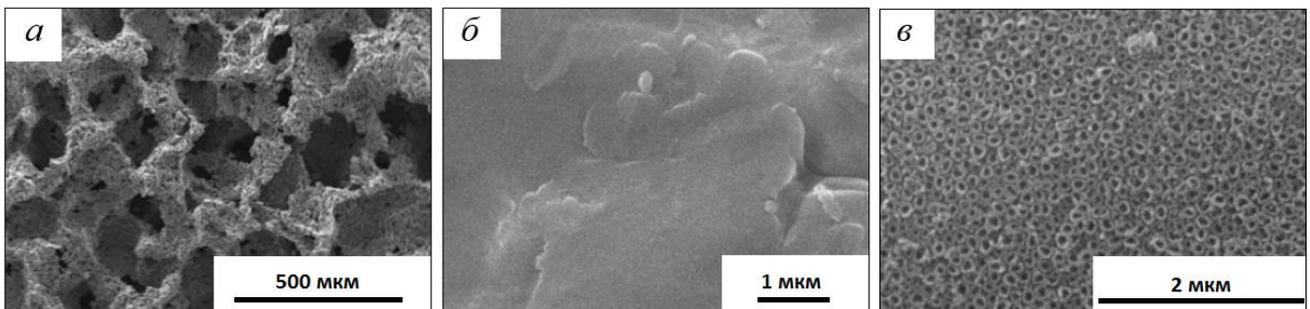


Рисунок 1.23. СЭМ - изображения поверхностей пористого Ti до (а, б) и после анодирования в $2\text{M H}_3\text{PO}_4 + 0.15\text{M HF}$, $U_a = 20\text{ В}$, $t_a = 1\text{ ч}$ (в) [130]

Присутствие нанотрубчатого слоя TiO_2 значительно увеличивает адгезию и функционирование остеобластов или костеобразующих клеток вокруг титановых имплантатов по сравнению с их неанодированными аналогами, что демонстрирует перспективность анодной модификации костных имплантатов [131, 132].

В работе [132] выполнено изучение смачиваемости и антибактериальной активности образцов пористого сплава $Ti6Al4V$, напечатанных на 3Д-принтере и анодированных в органическом электролите на основе этиленгликоля с добавкой 0.5% NH_4F и 1 об.% H_2O . Установлено, что формирование нанослоя TiO_2 на поверхности сплава значительно улучшило его гидрофильность, на что указывает близкий к нулю угол смачивания. Более гидрофильный имплантат способствует более быстрой адсорбции различных белковых компонентов, облегчая остеоинтеграцию и повышая успешность операций по имплантации. Также обнаружено, что после анодирования увеличилась антибактериальная активность.

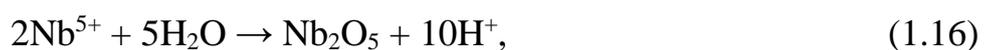
Внимание исследователей к НТАОТ обусловлено не только их самоорганизованной структурой, но и широким спектром реализованных и потенциальных применений, например, в газовых и в биосенсорах, катализаторах/фотокатализаторах, солнечных элементах, биосовместимых материалах, для доставки лекарственных средств [92, 98 - 100, 130 - 140]. Диоксид титана зарекомендовал себя как превосходный дешевый фотокатализатор с долговременной стабильностью при облучении УФ-излучением и достаточно высокой окислительной способностью [92, 100, 132 - 137]. Преимущество НТАОТ по сравнению с нанокристаллической пленкой TiO_2 , получаемой с помощью золь-гель технологии, заключается в том, что массивы нанотрубок образуются непосредственно на поверхности металла [100]. Области применения нанотрубок TiO_2 значительно расширяются, если они используются в качестве матриц для создания композитных покрытий [92, 98, 134 - 136]. Так, электроосаждение меди в нанотрубки TiO_2 применяется при изготовлении солнечных элементов [92], а заполнение магнитными наночастицами Fe_3O_4 может быть использовано для селективного уничтожения раковых клеток [98]. В настоящее время широко

изучается возможность использования диоксида титана для замены графитовых анодов в литий-ионных батареях различного типа, поскольку он, имея более высокий потенциал интеркаляции ~ 1.6 В по сравнению с Li/Li^+ , обеспечивает повышенную безопасность устройств. Кроме того, TiO_2 демонстрирует хорошее сохранение емкости при циклировании, низкий саморазряд и изменения объема менее 4% при вставке/извлечении Li из решетки [141]. Указывается [92, 96, 142], что среди диоксидов титана, получаемых различными способами, большое внимание привлекают нанотрубчатые анодные оксиды титана (НТАОТ), из-за простого и недорогого изготовления и возможностью контроля диаметра трубок и толщины. Также, НТАОТ формируются непосредственно на подложке Ti , что позволяет исключать дополнительную иммобилизацию на проводящей подложке. Благодаря вертикальному расположению трубок в НТАОТ создаются отличные возможности диффузии для ионов Li^+ , обеспечивая высокую производительность [92, 143]. Как следует из данных [141 - 145] для получения нанотрубчатого слоя предлагается использовать анодирование Ti во фтор-содержащих органических электролитах, формирующих НТАОТ толщиной от 5 до 16 мкм с диаметрами нанотрубок от 70 до 230 нм. Но поскольку нанотрубки являются аморфными и характеризуются высоким содержанием дефектов и рыхлой (неплотной) структурой, то необходим дополнительно отжиг для их преобразования в нанотрубки α - TiO_2 , которые проявляют более высокую поверхностную емкость и стабильные характеристики циклирования [143]. Также установлено, что емкость слоев НТАОТ может быть дополнительно увеличена путем покрытия или декорирования их вторичными материалами. В работе [144] впервые был продемонстрирован положительный эффект при использовании НТАОТ, декорированных наночастицами TiO_2 , в качестве анодов в литий-ионных микробатареях. Такие НТАОТ, декорированные наночастицами TiO_2 , показали повышенную поверхностную емкость из-за увеличения активного материала и площади поверхности по сравнению с их недекорированными (пустыми) аналогами. На основе обобщения проведенных исследований в [145] сделан вывод о том, что несмотря на оптимизацию формирования анодных нанотрубок

TiO₂ необходимы исследования способов их дальнейшей модификации для улучшения поверхностной емкости, скоростных характеристик и циклической стабильности анодов литий-ионных аккумуляторов.

1.4.3. Нанопористые анодные оксидные пленки на Nb и Ta

История получения и исследования наноструктурированных анодных оксидных пленок на Nb в электролитах, содержащих фтор-ионы, насчитывает около 20 лет [124, 146 - 163]. Морфологические особенности АОП задаются составом электролита и режимом анодирования. Механизм анодирования Nb принимается аналогичным анодированию Ti во фторсодержащих электролитах и описывается с помощью следующих реакций [157, 162]:



На первом этапе происходит ионизация Nb (реакция 1.15). Барьерный оксидный слой формируется в результате реакции 1.16. При определенной концентрации F⁻ в электролите происходит локальное растворение оксидной пленки, способствующее образованию зародышей пор [146, 157]. Центрами зарождения пор являются слабые, дефектные места оксидной пленки с повышенной электронной проводимостью. Кроме того, при взаимодействии F⁻ ионов с поверхностными атомами металла (Nb) образуются промежуточные фторсодержащие комплексы (реакция 1.17).

Первое поколение нанопористых АОП на Nb, как и нанотрубчатых оксидов на Ti, было получено в водных растворах HF, а также H₂SO₄ и H₃PO₄ с добавками HF и NH₄F (Таблица 6, поколение 1). Позже были сформированы АОП трубчатого типа в органических фторсодержащих электролитах (Таблица 6, поколение 2) и нанопористого Nb₂O₅ в органических нитратных электролитах (Таблица 6, поколение 3). Во всех случаях рост АОП осуществлялся при постоянном напряжении на ячейке, т.е. в вольтстатическом режиме.

Поколения самоорганизованных пористых и/или трубчатых АОП на Nb
[124, 146 - 163]

Поколение	Электролиты	Размерные параметры пористого/трубчатого слоя
1	(а) Водные растворы HF	$\delta^1 \approx 700$ нм, $d_p^2 \approx 10-20$ нм
	(б) Водные растворы H ₂ SO ₄ с добавкой HF, NH ₄ F	$\delta \approx 240-500$ нм, $d_p \approx 8-40$ нм
	(в) Водные растворы H ₃ PO ₄ с добавкой HF	δ до 2000 нм, $d_p \approx 8 - 12$ нм
2	Безводные или с малым (1-3%) содержанием воды органические электролиты: глицерин, этиленгликоль с добавками NH ₄ F, K ₂ HPO ₄	δ до 28 мкм, $d_t^3 \approx 7 - 12$ нм
3	Безводные (с малым содержанием воды) электролиты (на основе этиленгликоля) с добавкой нитрат ионов (NH ₄ NO ₃).	$\delta \approx 4$ мкм, $d_p \approx 10 - 15$ нм

Исследование особенностей роста АОП на Nb (фольга) в водных растворах 1М H₂SO₄ и 1М H₃PO₄ с добавками (0.5 - 2) % HF [146 - 149, 157, 160, 162] показало, что ход зависимостей плотности тока от времени $j_a(t)$ аналогичен наблюдаемому ранее при анодировании Ti в электролите близкого состава (Рисунок 1.24) [103 - 105, 107].

Методом СЭМ было установлено (Рисунок 1.25), что анодирование в водном растворе 1М H₂SO₄ с добавками (0.5 - 2)%HF при оптимальном значении напряжения $U_a = 20$ В, приводит к образованию нанопористой АОП толщиной до 500 нм и с диаметром пор от 8 до 40 нм, в зависимости от концентрации HF [146].

¹ δ - толщина оксида

² d_p - диаметр пор

³ d_t - диаметр трубок

Состав пористых АОП, сформированных в 1М H₂SO₄ + 1%HF, как было показано методом РФЭС, соответствовал Nb₂O₅, обнаружены лишь следы F.

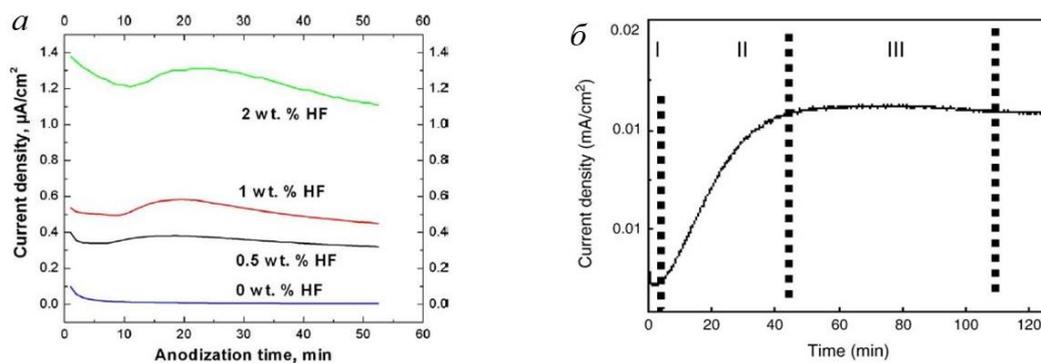


Рисунок 1.24. Зависимости $j_a(t)$, полученные при анодировании Nb в: 1М H₂SO₄ + (0.5 - 2%)HF, $U_a = 20$ В (а); в 1М H₃PO₄ + 1%HF, $U_a = 2.5$ В (б) [146, 148]

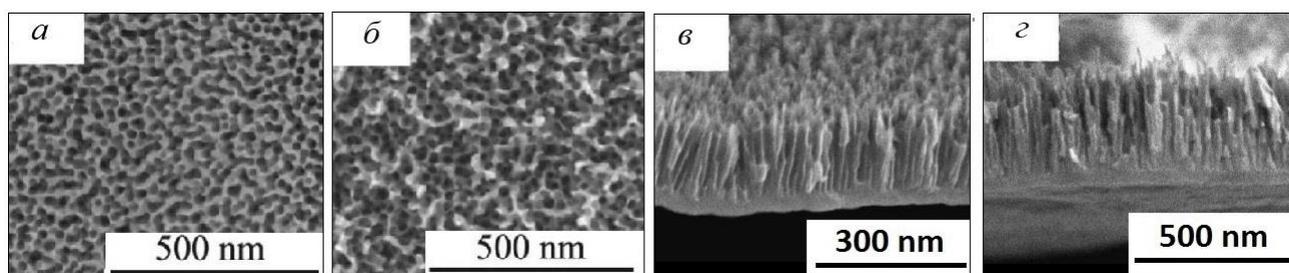


Рисунок 1.25. СЭМ - изображения поверхности АОП, полученной при анодировании Nb в 1М H₂SO₄ + (1 и 2%)HF, $U_a = 20$ В, $t_a = 30$ мин, $T_a = T_{\text{комн}}$ (а, б); СЭМ - изображения сломов АОП, полученной при анодировании Nb в 1М H₂SO₄ + 1%HF, $U_a = 20$ В, $t_a = 10, 60$ мин, $T_a = T_{\text{комн}}$ (в, г) [146]

В работах [150, 158, 159, 161] для изучения пористых АОП первого поколения на компактном Nb был апробирован метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) (Рисунок 1.26). Были измерены импедансные спектры АОП (Рисунок 1.26) и подобрана эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) пористой АОП, показанная на вставке к Рисунку 1.26, а. Она состоит из двух RC участков и сопротивления электролита R_3 , соединённых последовательно. Участок $R_1 - \text{CPE}_1$ соответствует барьерному слою АОП, а $R_2 - \text{CPE}_2$ – внешнему пористому слою. Согласно [158, 159, 161] присутствие

элементов постоянной фазы – CPE (constant phase element) в ЭЭС вместо емкости C свидетельствует о наличии неоднородностей в барьерном и/или пористом слое (Рисунок 1.26). Моделирование ЭЭС позволило авторам [159] выделить в исследуемых анодных оксидах Nb и рассчитать электрические параметры, соответствующие барьерному и пористому слоям АОП.

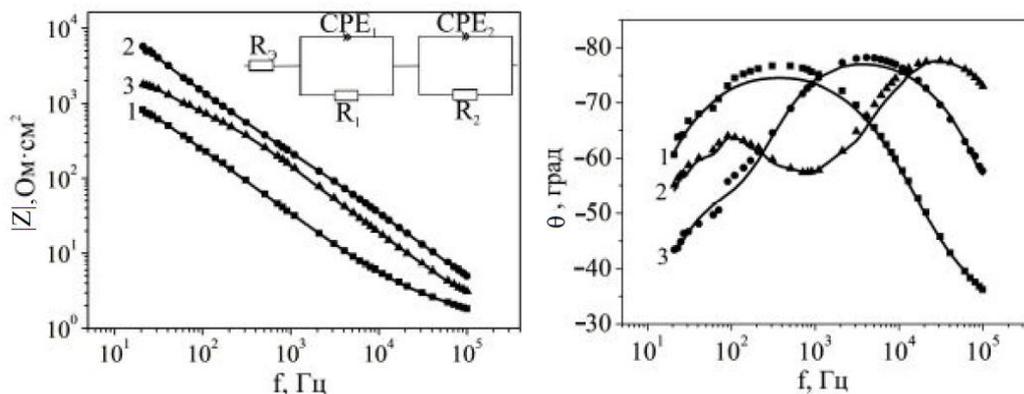


Рисунок 1.26. Импедансные спектры: частотные зависимости модуля импеданса $|Z|(f)$ и фазового угла $\theta(f)$ для АОП, полученных анодированием Nb в $1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.25\text{M HF}$ в течение 1 ч: $U_a = 10\text{ В}$ (1), $U_a = 20\text{ В}$ (2), $U_a = 30\text{ В}$ (3) [159]

Рост оксидной пленки с пористой морфологией, аналогичной полученной ранее в сернокислом электролите, был установлен и при анодировании в водных растворах на основе H_3PO_4 с добавкой HF [148, 149, 151, 153, 157]. При этом максимальная толщина оксидного слоя не превышала также несколько сотен нанометров, а диаметр пор имел значение $d_p = (8 \div 12)$ нм. Многослойные пористые АОП толщиной $\delta \sim 800 - 2000$ нм были получены в электролите $1\text{M H}_3\text{PO}_4 + 2\%\text{HF}$ при $U_a = 5 - 30\text{ В}$ и $T = 278\text{ К}$ [157]. Образование многослойной структуры (Рисунок 1.27, а) авторы связывают с влиянием механических напряжений, возникающих в оксиде в результате объемного расширения и приводящих к появлению разрывов и локальных отслоений АОП от подложки (Рисунок 1.27, б). В результате электролит проникает к границе металл/оксид и происходит формирование нового слоя пористого оксида.

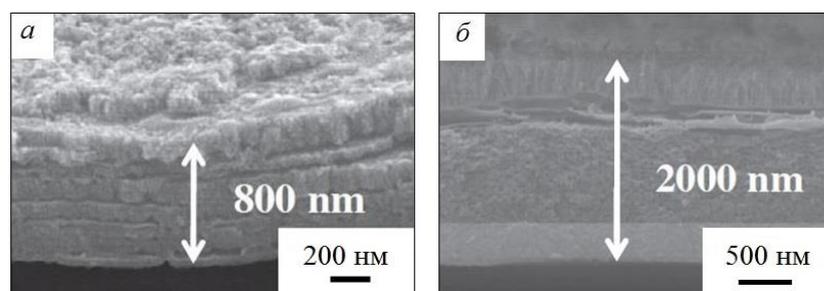


Рисунок 1.27. СЭМ - изображения поперечных сечений многослойных АОП, полученных анодированием Nb в 1М H_3PO_4 + 2%HF, $t_a = 2$ ч, $T_a = 278$ К при $U_a = 5$ В (а) и $U_a = 20$ В (б) [157]

Оксиды, относимые ко второму поколению анодных оксидных пленок на Nb, обычно образуются в органических электролитах на основе глицерина с добавками NH_4F , K_2HPO_4 (Таблица 6) [152, 154, 156]. Показано, что в электролитах второго поколения, например, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 0.4\text{M NH}_4\text{F}$, возможен рост не только пористых, но и трубчатых АОП (Рисунок 1.28), при контроле морфологии содержанием воды [154].

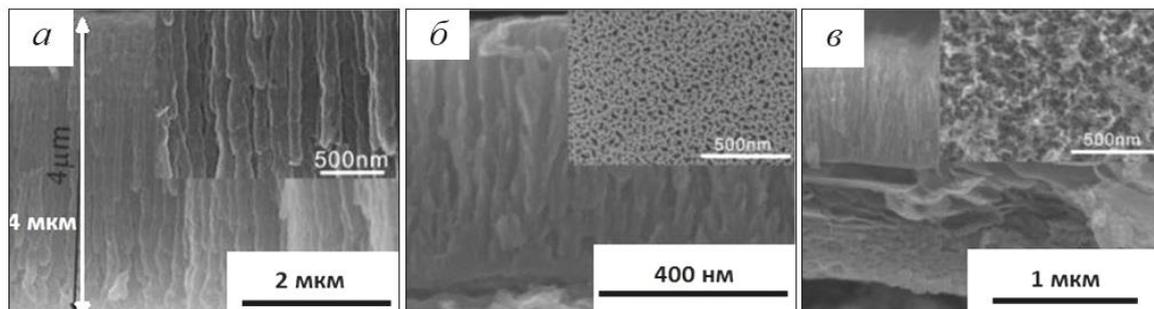


Рисунок 1.28. СЭМ - изображения сломов и поверхности АОП на Nb, полученных в органическом электролите на основе глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 0.4\text{M NH}_4\text{F}$ с различным содержанием H_2O : 0% (а), 5% (б), 50% (в), $U_a = 20$ В, $t_a = 2$ ч [154]

Поскольку Nb_2O_5 является полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны $E_g = 3.3 - 3.4$ эВ, то согласно [154] формирование АОП на Nb с нанотрубчатой морфологией и высоким аспектным соотношением имеет перспективы для использования в катализе, фотокатализе, литиевых батареях.

Использование фторсодержащего органического электролита позволило увеличить толщину АОП до 4 - 5 мкм, однако диаметр трубок по-прежнему не превысил 50 нм. Установлено, что для формирования нанотрубчатого оксида концентрация NH_4F должна находиться в интервале 0.3 - 0.4 М. Меньшая концентрация приводит к образованию нанопористой АОП, а большая – к слабой адгезии нанотрубок к металлу.

Третье поколение АОП на Nb с пористой мезоструктурой было получено в новом классе электролитов: в нитратном растворе на основе этиленгликоля ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 0.2\text{M NH}_4\text{NO}_3 + 3\%\text{H}_2\text{O}$) при $U_a = 40\text{ В}$ [123]. Сформированный за 20 - 30 мин оксидный слой в этом случае имеет толщину порядка $\delta \sim 4\text{ мкм}$ и диаметр пор $d_p \sim 10 - 15\text{ нм}$ (Рисунок 1.29).

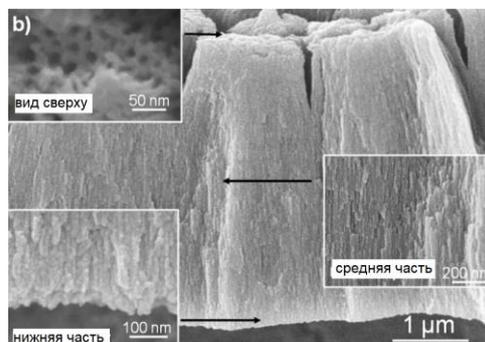


Рисунок 1.29. СЭМ - изображения поперечных сечений АОП, полученной при анодировании компактного Nb (фольга) в нитратном органическом электролите $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 0.2\text{M NH}_4\text{NO}_3 + 3\%\text{H}_2\text{O}$ при $U_a = 40\text{ В}$, $t_a = 5\text{ мин}$ [123]. На вставках показаны средняя и нижняя часть поперечного сечения, а также вид сверху

Несомненным преимуществом использования такого раствора является высокая скорость роста АОП. Для полученных в нитратных электролитах АОП на Nb, несмотря на высокую скорость роста (порядка 0.2 мкм/мин), в виду агрессивности нитрат-ионов характерна высокая степень неоднородности пористого массива, наличие трещин, а также крайне слабая адгезия к металлической подложке. Методами РСА и РФЭС установлено [124, 154], что при всех исследованных условиях анодирования компактного ниобия исходно

формируемая пористая/трубчатая оксидная пленка является аморфной (точнее, рентгеноаморфной), а состав соответствует Nb_2O_5 . Отжиг при $T = 823 \text{ K}$ в атмосфере N_2 вызывает кристаллизацию оксидного слоя с образованием γ - Nb_2O_5 .

В работах [123, 164 - 173] рассматривается рост АОП на Ta во фтор- и нитратсодержащих электролитах. Обычно используются те же группы электролитов, что и для формирования нанопористых/нанотрубчатых оксидов ниобия, а путем варьирования параметров процесса устанавливаются оптимальные условия. К настоящему моменту получены наноструктурированные оксидные пленки различной морфологии: самоорганизованные пористые [160, 164 - 168] и трубчатые [169 - 172], а также коралловидные [173]. Самоорганизованные нанопористые Ta_2O_5 с рентгеноаморфной атомной структурой, имеющие толщину $\delta = 200 - 450 \text{ nm}$ с диаметром пор $d_p \sim 40 \text{ nm}$ (Рисунок 1.30) были получены при $U_a = 20 \text{ V}$ в водном сернокислом электролите с добавкой 2%HF [164].

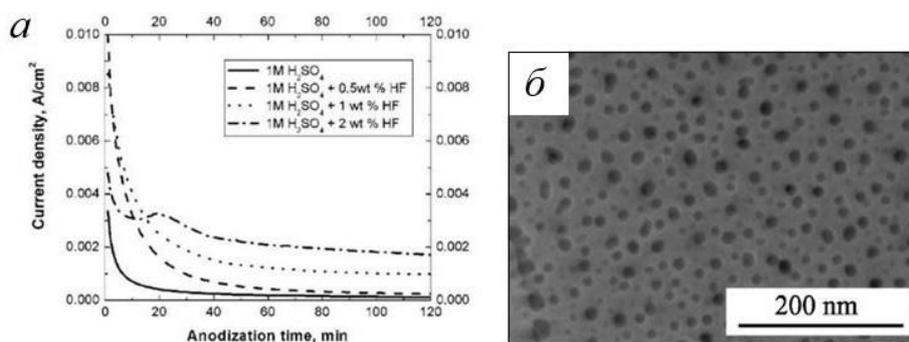


Рисунок 1.30. Зависимости $j_a(t)$, полученные при анодировании Ta в 1M H₂SO₄, 1M H₂SO₄ + (0.5, 1, 2%)HF, $U_a = 20 \text{ V}$, $\gamma = 100 \text{ mB/c}$, $T_a = T_{\text{комн}}$, $t_a = 2 \text{ ч}$ (а); СЭМ - изображение поверхности АОП, полученной при анодировании Ta в 1M H₂SO₄ + 2%HF, $U_a = 20 \text{ V}$, $T_a = T_{\text{комн}}$, $t_a = 2 \text{ ч}$ при $\gamma = 100 \text{ mB/c}$ (б) [164]

Подчеркивается [164], что для получения хорошо упорядоченного пористого массива на Ta необходимо осуществлять подъем напряжения на начальной стадии до заданного значения с малой скоростью при оптимальной продолжительности процесса 1 ч, а при увеличении времени появляются трещины и отслоение оксида

от подложки. Авторы полагают, что главной причиной этих эффектов являются механические напряжения на границе между металлом и оксидом.

АОП на Ta с высоким аспектным соотношением (средний диаметр пор $d_p \sim 20$ нм и толщина δ до 16 мкм) было получено во фторсодержащих органических растворах (Рисунок 1.31) [166, 167]. По мнению авторов, благодаря высокому аспектному соотношению (>1000), толстые высокоупорядоченные нанопористые слои Ta₂O₅ могут рассматриваться для применения в электронных и сенсорных устройствах следующего поколения.

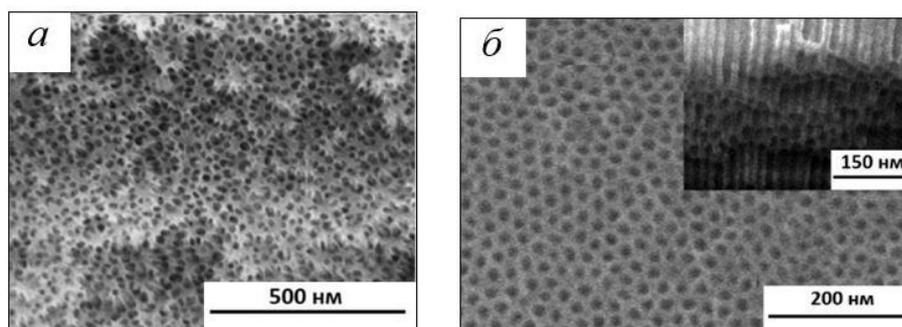


Рисунок 1.31. СЭМ - изображение поверхности АОП, полученной при анодировании Ta в $C_3H_8O_3 + 0.2M NH_4F$, $U_a = 20$ В, $T_a = T_{комн}$, $t_a = 3$ ч [166] (а); СЭМ - изображение поверхности АОП, полученной при анодировании Ta в $5\% C_2H_6O_2 / C_3H_8O_3 + 0.2M NH_4F + 0.15M (NH_4)_2SO_4$, $U_a = 20$ В, $T_a = T_{комн}$, $t_a = 3$ ч [167] (б)

Также анодирование Ta было выполнено в нитратном растворе на основе этиленгликоля ($< 0.2\% H_2O$) с добавкой $0.2M NH_4NO_3$ [123]. Показано (Рисунок 1.32), что при этом на поверхности Ta за незначительное время (до 20 мин) образуется слабоупорядоченный пористый оксидный слой толщиной $\delta = 8.5$ мкм с диаметром пор $\langle d_p \rangle \sim 30$ нм и практически отсутствующим барьерным слоем. Однако, наблюдаемые на СЭМ-изображениях АОП многочисленные трещины позволяют предположить низкую механическую прочность оксида, что будет затруднять его использование.

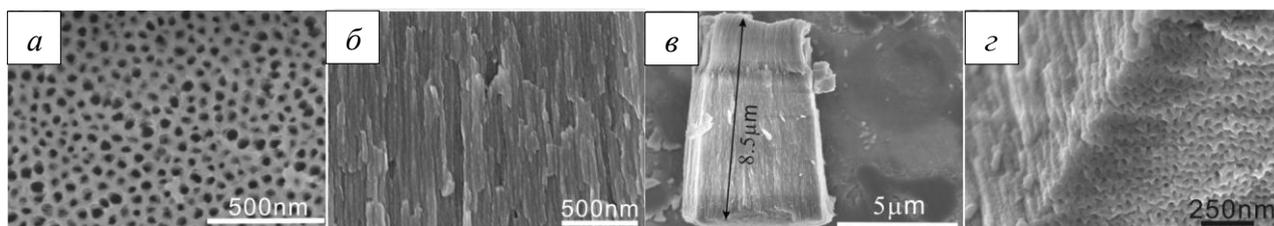
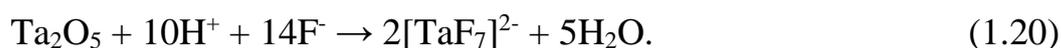
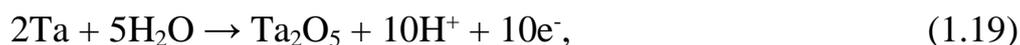


Рисунок 1.32. СЭМ - изображения поверхности АОП, полученной при анодировании Ta в $C_2H_6O_2 + 0.2M NH_4NO_3$, $U_a = 40$ В, $T_a = T_{комн}$, $t_a = 20$ мин: поверхность пористого слоя (а); поперечное сечение (б); поперечное сечение с иллюстрацией полученной толщины оксида; поверхность «барьерного» слоя [123]

Работы, посвященные изучению роста наноструктурированных анодных оксидов на компактных Ta и Nb, в основном носят экспериментальный характер. Причем, принимается, что механизм формирования самоорганизованных оксидов Ta и Nb тот же самый, что и для Ti [94, 95]. И процессы, происходящие при формировании нанотрубчатых и нанопористых АОП во фторсодержащих электролитах при анодировании Ta, полностью аналогичны предлагаемому для анодирования Nb и Ti и описываются следующими реакциями [173 - 175]:



Методом ЭДС установлено, что состав нанотрубчатых и нанопористых оксидов Ta соответствует стехиометрическому Ta_2O_5 : 20.0 - 22.7 ат.% Ta и 62.8 - 64.0 ат.% O, дополнительно иногда регистрируется присутствие фтора [167, 175]. Согласно рентгенографическим данным после анодирования нанопористые Ta_2O_5 являются аморфными, но после отжига при $T = 573 - 823$ К в течение 3 ч в атмосфере кислорода или при $T = 1023$ К в атмосфере азота в течение 1 ч они преобразуются в кристаллический $\beta - Ta_2O_5$ [163, 169, 171]. Таким образом, анодированием компактных Ta и Nb во фторсодержащих электролитах можно сформировать АОП с самоорганизованной пористой или трубчатой мезоструктурой. В водных электролитах с добавками NH_4F или NF толщина

пористой АОП не превышает 500 нм, диаметр пор находится в диапазоне от 10 до 65 нм. Считается, что причиной формирования самоорганизованной нанопористой либо нанотрубчатой мезоструктуры АОП на Nb и Ta является различное соотношение процессов роста/растворения оксида, на которое влияет температура анодирования, концентрация фтора и наличие воды в электролите.

Наноструктурированные (нанопористые и нанотрубчатые) анодные оксиды Nb₂O₅ и Ta₂O₅ являются многофункциональными материалами. Благодаря диэлектрическим свойствам, большой площади поверхности и высокому удельному заряду их используют в изготовлении электронных устройств [175 - 177]. Хорошая химическая стойкость, механическая прочность и биосовместимость определяют применение оксидов Nb и Ta в качестве покрытия для хирургических инструментов и имплантатов [162, 170, 178 - 180]. Ряд работ [170, 178 - 180] посвящен изучению культивирования клеток на поверхности Ta. Так, методом СЭМ было показано [170], что клетки на поверхности Ta с наноструктурированным оксидным слоем быстрее размножаются в отличие от чистого металла (Рисунок 1.33), т.е. оксид обеспечивает более благоприятную среду для роста остеобластов по сравнению с гладкой поверхностью.

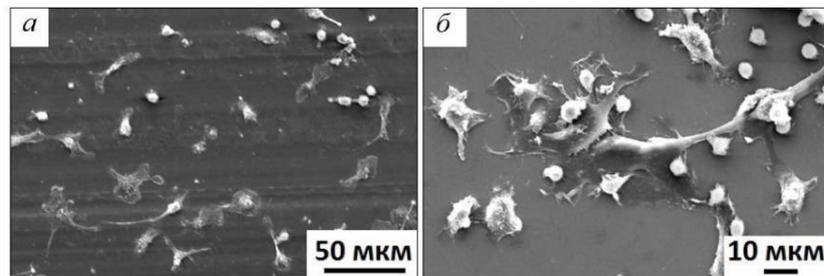


Рисунок 1.33. СЭМ - изображение костных клеток (остеобластов) после 4 дней культивирования на поверхности Ta до (а) и после (б) анодирования в H₂SO₄ + HF (9:1) + 5% диметилсульфоксид [170]

Кроме того, известно [162, 178 - 180], что анодирование Nb и Ta во фторсодержащих электролитах (1M H₂SO₄ + 3.3% NH₄F) способствует значительному уменьшению краевого угла смачивания и гидрофильности поверхности, что также улучшает биосовместимость материала (Рисунок 1.34).

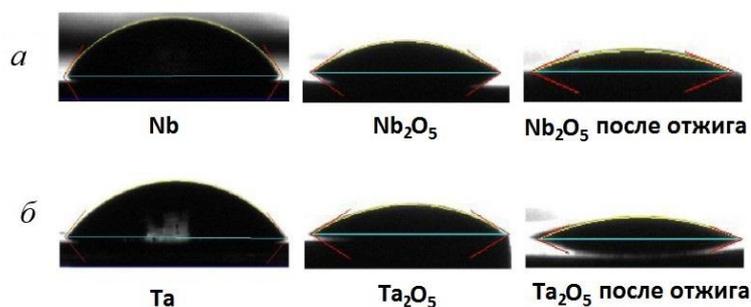


Рисунок 1.34. Изображение лежащей капли на поверхности Nb (а) и Ta (б) до, после анодирования, после анодирования и отжига [162]

По мнению авторов [154, 166], пористые оксиды Nb с высоким аспектным соотношением могут быть использованы в газовых датчиках, оптических и электрохромных устройствах.

Анализ литературных данных [123, 124, 146 - 180] свидетельствует, что хотя в настоящее время накоплен некоторый объем экспериментальных данных, посвященных изучению роста, структуры и свойств самоорганизованных нанопористых и нанотрубчатых АОП, получаемых электрохимическим анодированием компактного Nb и Ta во фторсодержащих электролитах, эти сведения разрознены, особенности структурообразования требуют уточнения, предлагаемые представления о механизме формирования принимаются полностью аналогичными выдвигаемым для нанотрубчатых анодных оксидов титана. Многие вопросы, касающиеся кинетики роста АОП, прогнозирования их структуры и свойств, направленного формирования самоорганизованных оксидов Nb и Ta с заданными размерными параметрами, неясны. Все вышесказанное свидетельствует об актуальности дальнейшего исследования получения оксидных покрытий такого вида при анодировании компактного Nb и Ta.

1.4.4. Микроконусные анодно-оксидные пленки на Nb и Ti

Анодные микроконусы Nb₂O₅. Начиная с 2005 г., появляются сообщения о новом типе оксидных покрытий с иерархической микронаноструктурой, формируемых анодированием компактного Nb (фольга) во фтор- и

фосфатсодержащих водных и безводных (органических) электролитах [181 - 186]. Речь идет о получении оксидов, поверхность которых представляет собой совокупность кристаллических микроконусов (МКК) Nb_2O_5 (Рисунок 1.35), тогда как нанопористые/нанотрубчатые АОП являются, как правило аморфными.

Впервые анодно-оксидные микроконусы Nb_2O_5 на компактном Nb были получены Р. Карлинси (Karlinsey R.) в водных растворах HF [183 - 185]. Исследование динамики роста микроконусов в диапазоне концентраций HF от 0.25 до 2.5 мас.% [183] показало, что минимальное напряжение, необходимое для формирования отдельных микроконусов при концентрации HF 1,5 мас.% в течение 1 часа при комнатной температуре, составляет 15 В. При этом дальнейшее увеличение времени анодирования при этом напряжении не приводило к полному заполнению поверхности микроконусами. Только повышение напряжения до $U_a = 30 - 40$ В и увеличение времени анодирования до 6.5 часов обеспечивало полное покрытие поверхности оксидными микроконусами, диаметр оснований которых составлял примерно 3 - 10 мкм. (Рисунок 1.35).

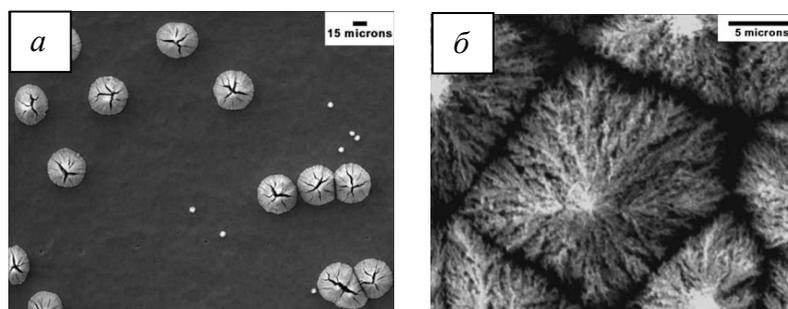


Рисунок 1.35. СЭМ - изображения поверхности АОП, полученных на Nb в 1.5% HF при $U_a = 15$ и 30 В в течение $t_a = 6.5$ ч [183]

Состав оксида был идентифицирован как Nb_2O_5 , а рентгенографически установлено, что фазовый состав МКК соответствует орторомбической модификации $\gamma - Nb_2O_5$. Выполненное автором достаточно детальное исследование показало, что размеры и целостность конусов меняются в зависимости от потенциала, концентрации электролита, температуры и времени анодирования. СЭМ - изображения свидетельствовали о бимодальной шероховатости образующихся микронаноструктур $\gamma - Nb_2O_5$. Установленное

различие скоростей роста МКК в горизонтальном (~ 2 мкм/ч) и вертикальном (~ 5 мкм/ч) направлениях по мнению автора объясняет коническую форму МКК. Обобщая полученные данные, автор выдвигает предположение, что образование микроконусов происходит в соответствии с теорией Мотта и Кабрера [55].

В работе [186] микроконусы Nb_2O_5 были получены на Nb в водных растворах 1M H_2SO_4 с добавкой HF, который обычно используется для получения АОП на Ti и др. вентильных металлах [103, 107]. Так, установлено, что АОП, синтезированная в 1M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{M}$ HF при $U_a = 60$ В в течение 1 ч является рентгеноаморфной, тогда как при длительном анодировании ($t_a = 5$ ч) образуется кристаллический оксид ниобия в виде микроконусов, представляющих собой неправильные многогранники с эффективным диаметром оснований $d_0 \sim (5 - 10)$ мкм при высоте ~ 5 мкм (Рисунок 1.36).

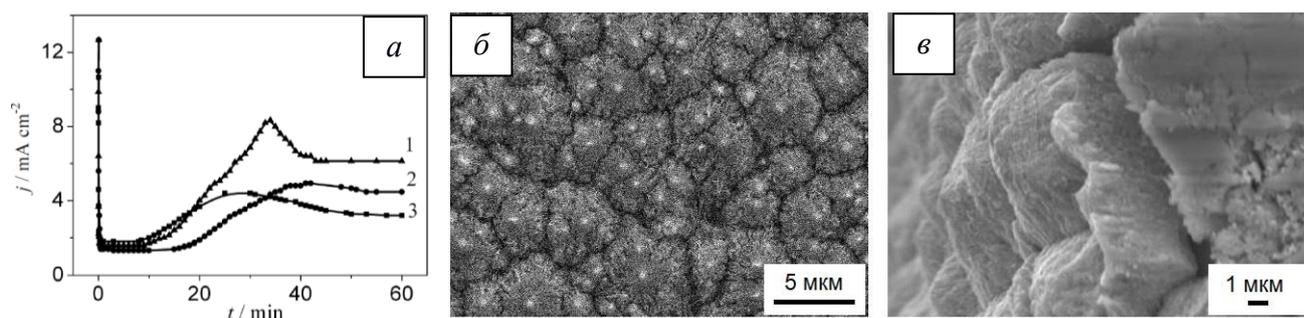


Рисунок 1.36. Зависимости $j_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП на Nb в 1M H_2SO_4 , 1M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\text{M}$ HF, $U_a = 80$ В (1), $U_a = 70$ В (2), $U_a = 60$ В (3) (а); СЭМ - изображения поверхности (б) и поперечного сечения (в) микроконусов, полученных на Nb в 1M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{M}$ HF, $U_a = 60$ В, $t_a = 5$ ч, $T_a = 333$ К [186]

Появление кристаллических микроконусов Nb_2O_5 (Рисунок 1.36) в процессе роста АОП объясняется с точки зрения явления полевой кристаллизации в барьерных АОП [75], при которой многослойный кристаллический оксид ниобия формируется на границе металл/оксид под аморфной пленкой Nb_2O_5 . По истечении инкубационного периода растущие кристаллы разрывают барьерную пленку и далее процесс кристаллизации развивается на всей поверхности образца. Авторы [186] предполагают, что при вольтстатическом режиме роста АОП на Nb

в электролитах, содержащих ионы фтора, может происходить образование нанопористого кристаллического оксида ниобия, морфология которого зависит от концентрации ионов фтора в растворе, напряжения и времени анодирования.

Позднее в работе [187] был изучен рост МКК Nb_2O_5 при анодировании компактного Nb в водном растворе $0.3\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2.24\% \text{HF}$ (сначала при постоянном значении $j_a = 12.7 \text{ mA/cm}^2$ до $U_a = 100 \text{ В}$ с последующей выдержкой в течение 60 мин). Было показано, что при этих условиях АОП имеет слоистое строение с поверхностным слоем в виде совокупности микроконусов (Рисунок 1.37, а - в).

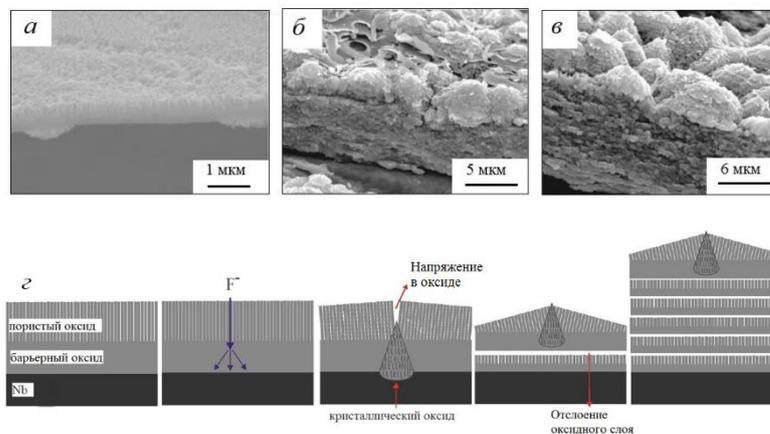


Рисунок 1.37. СЭМ - изображения АОП, полученной при анодировании Nb в $0.3\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2.24\% \text{HF}$, $U_a = 100 \text{ В}$, $j_a = 12.7 \text{ mA/cm}^2$, $T_a = T_{\text{комн}}$, в течение $t_a = 5$ (а), 30 (б), 60 мин (в); предполагаемый механизм формирования анодно-оксидного микроконуса (г) [187]

Основываясь на слоистости АОП, авторы выдвинули модель роста отдельного микроконуса (Рисунок 1.37, г). Основной причиной появления множества слоев пористого оксида они считают отслоение как образованного пористого оксида (под действием механических напряжений), так и зародышей микроконусов и формирование нового слоя АОП под ними. Однако из текста непонятна как причина зарождения кристаллических микроконусов, так и их появления в поверхностном слое.

В серии статей [181, 188, 189] было показано, что микроконусы Nb_2O_5 могут быть также получены на Nb в горячем ($T_a = 428 - 453 \text{ К}$) органическом

электролите с добавками K_2HPO_4 и K_3PO_4 . За время $t_a = 90$ мин были получены микроконусы диаметром $d_o = (5 - 20)$ мкм и высотой $h \sim 4$ мкм (Рисунок 1.38). Стоит отметить, что при $T_a = 453$ К зарождение микроконусов происходило за более короткое время ($t_a = 45$ мин).

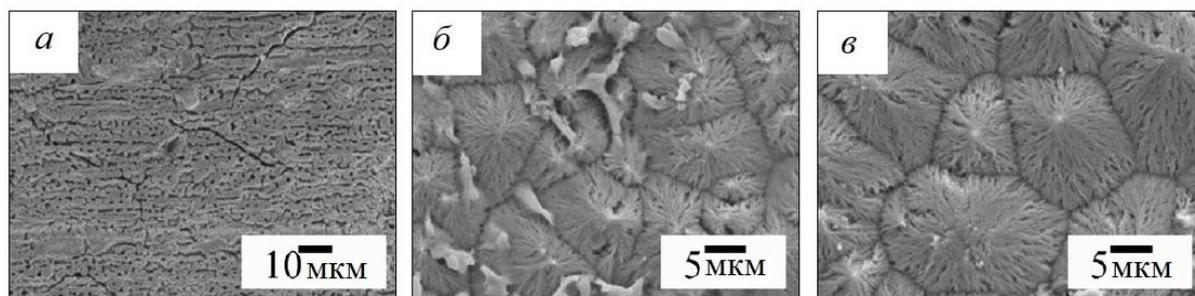


Рисунок 1.38. СЭМ - изображения АОП, полученных на Nb в $0.6M K_2HPO_4 + 0.2M K_3PO_4 + C_3H_8O_3$ при $T_a = 443$ К с $j_a = 25$ мА/см² до $U_a = 10$ В с последующей выдержкой в течение 30 мин (а); 60 мин (б); 90 мин (в) [188]

На основе полученных результатов авторами [181, 188, 189] была предложена качественная модель образования микроконусов в органических фосфатсодержащих электролитах (Рисунок 1.39). Первоначально на поверхности Nb формируется пористый аморфный оксид. Между пористым слоем оксида и ниобиевой подложкой присутствует тонкий барьерный слой. Во время роста пленки сильное электрическое поле прикладывается к барьерному слою. Из-за относительно высокой температуры электролита ($T = 433$ К) в барьерном слое под пористым оксидом будет происходить полевая кристаллизация анодного оксида. Радиальный рост зародышей кристаллического оксида в барьерном слое приводит к тому, что со временем вся граница между металлом и барьерным слоем оказывается покрыта кристаллическим оксидом [75]. В то же время на внешней границе происходит химическое растворение аморфной анодной оксидной пленки, и спустя 90 минут после начала анодирования поверхностный слой аморфного оксида полностью растворяется, открывая конусообразную кристаллическую анодную оксидную пленку.

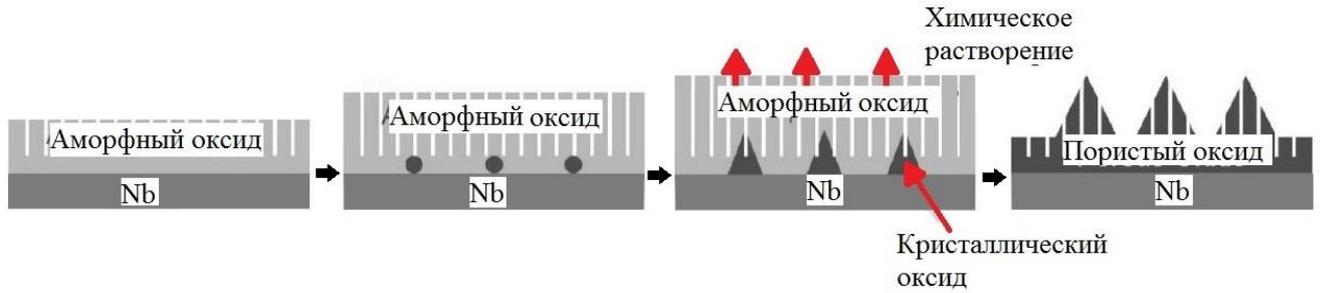


Рисунок 1.39. Стадии формирования анодно-оксидных микроконусов на ниобии согласно [181]

В работах [181, 188 - 190] рентгенографически было установлено, что МКК, сформированные в фтор- и фосфатсодержащих электролитах, имеют кристаллическую структуру. Однако, не указывалось, какой именно кристаллической модификации Nb_2O_5 они соответствуют. Лишь в [183, 191] методами рентгенографии и рамановской спектроскопии было убедительно показано, что фазовый состав МКК, сформированных в водных фторсодержащих растворах, соответствует орторомбической γ - Nb_2O_5 в противоположность самоорганизованным нанопористым АОП на Nb, являющихся, как правило, рентгеноаморфными [147].

Таким образом, анализ литературных данных позволяет говорить о том, что новый тип оксидных кристаллических микроструктур Nb_2O_5 в виде конусов, состоящих в свою очередь из нановолокон может быть получен на образцах компактного ниобия (Nb - ой фольги) во фтор- и фосфатсодержащих электролитах. Однако не существует единого мнения о механизме зарождения и формирования кристаллического микроконусного Nb_2O_5 . Все исследователи сходятся во мнении, что под действием сильного электрического поля, присутствия фтор-ионов (NaF , HF) в водных электролитах или фосфат-ионов ($\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{K}_3\text{PO}_4$) – в органических электролитах, при достаточно большом времени анодирования и/или повышенных температурах электролита (433 - 453 К) происходит зарождение и рост кристаллитов γ - Nb_2O_5 с образованием наноструктурированных МКК. По мнению авторов [181, 184, 191] подобное

строение АОП имеет большие перспективы для изготовления катализаторов, газовых датчиков, электролитических конденсаторов, медицинских имплантатов и т.д. Кристаллическая структура Nb_2O_5 , биоактивность и высокая площадь поверхности делают микроконусные АОП привлекательными для применения при изготовлении поверхностей с регулируемой смачиваемостью, а также в качестве фотоанодов в солнечных элементах.

Анодные микроконусы TiO_2 . Хорошо известно, что атомная структура анодных нанотрубок TiO_2 значительно влияет на область их применения. Во многих случаях аморфные НТАОТ необходимо преобразовать последующим отжигом в кристаллические для улучшения их каталитической активности, электронной проводимости или механической прочности, расширяя тем самым спектр их применения [91, 100]. В связи с этим, имеет большое практическое значение получение анодных нанотрубок TiO_2 с кристаллической атомной структурой без использования высокотемпературного отжига. Был предложен ряд модифицированных методик анодирования Ti , с помощью которых можно получить при комнатной температуре нанотрубки TiO_2 с кристаллической компонентой со структурой анатаза [192, 193]. Сообщалось также о синтезе массивов анодных нанотрубок α - TiO_2 при комнатной температуре анодированием Ti с использованием полиолов [194]. Несмотря на определенные технологические сложности, активно развивается и способ преобразования аморфных нанотрубок TiO_2 в кристаллические со структурой α - TiO_2 с помощью обработки водой [195].

В 2011 году появляется работа Вон К. (Wang C., etc) и др. [192], в которой впервые сообщается об одностадийной методике формирования АОП, содержащих легированные азотом микрокристаллиты α - TiO_2 , на Ti (99.6%) в водных растворах NH_4F . По мнению авторов, они имеют форму, подобную цветку (flower-like) и состоят из многослойных нанофрагментов (Рисунок 1.40), т.е. на поверхности АОП присутствуют достаточно однородно распределенные вертикально ориентированные конусовидные образования (разумней было бы назвать их "микроконусами", а не "цветками", как это сделали авторы) с

диаметрами оснований от 2.5 до 7.0 мкм и высотой от 2.1 до 10.3 мкм. Каждый микроконус представляет собой совокупность слоев толщиной порядка 20 нм (Рисунок 1.40, в, г). Необходимо отметить, что подобные структуры a - TiO_2 также были обнаружены при изучении формирования АОП на титановой фольге в водных растворах кислот (серной, ортофосфорной) без добавления фтора [84 - 86], о чем упоминалось уже ранее.

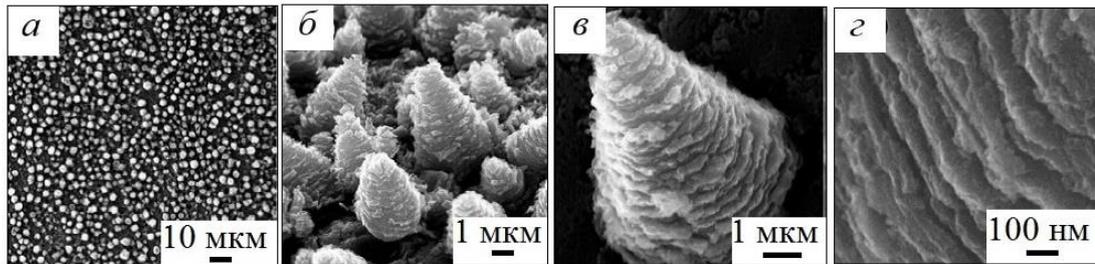


Рисунок 1.40. СЭМ - изображения анодных TiO_2 , полученных на компактном Ti в $0.01\text{M NH}_4\text{F}$ при $U_a = 50\text{ В}$ в течение 2 ч.: вид сверху (а), 3D – изображение (б), отдельный "цветок" TiO_2 (в), изображение поверхности "цветка" при большем увеличении (г) [192]

Авторами [192] было выполнено экспериментальное изучение влияния приложенного напряжения и концентрации NH_4F на атомную структуру и морфологию микрокристаллитов TiO_2 . Показано, что фазовый состав микроконусов соответствует анатазу (a - TiO_2). На основе результатов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) авторы делают вывод о встраивании азота в кристаллическую структуру микроконусов (МКК) a - TiO_2 . Обнаружено, что изменение приложенного напряжения позволяет управлять размером и плотностью расположения микроконусов a - TiO_2 . Для изучения динамики зарождения и развития микрокристаллитов a - TiO_2 было исследовано влияние времени анодирования Ti в растворе $0.01\text{M NH}_4\text{F}$ при постоянном напряжении, равном 50 В, на морфологию АОП (Рисунок 1.41).

Вид зависимости $j_a(t)$ (Рисунок 1.41, а), подобен характерной для формирования самоорганизованных нанотрубчатых оксидов TiO_2 [92, 103].

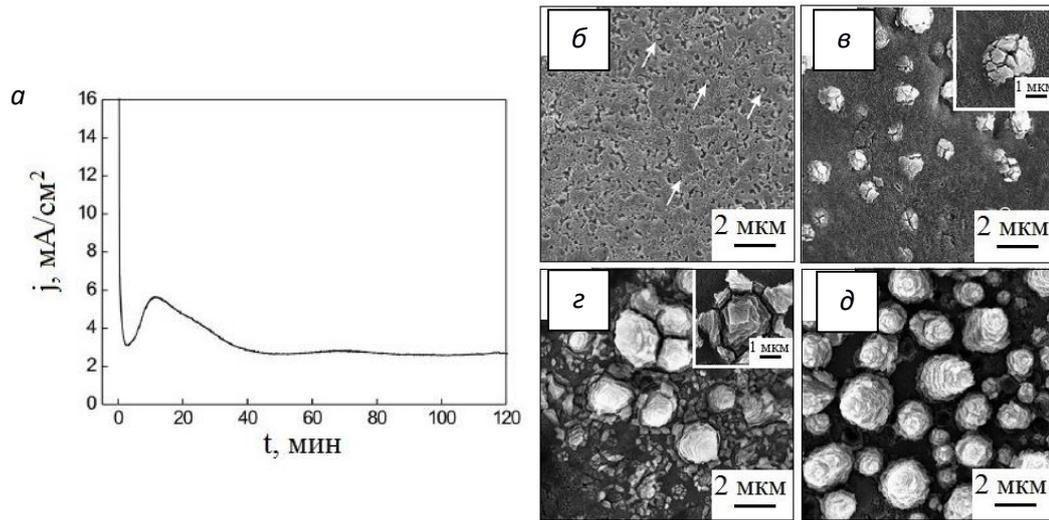


Рисунок 1.41. Зависимость $j_a(t)$, зарегистрированная в процессе роста АОП на титановой фольге в водном растворе $0.01\text{M NH}_4\text{F}$, $U_a = 50\text{ В}$ (а); СЭМ - изображения, иллюстрирующие эволюцию микрокристаллитов $\alpha\text{-TiO}_2$ при продолжительности процесса 10 мин (б), 30 мин (в), 1 ч (г), 2 ч (д) [192]

Авторы [192] выделяют несколько стадий роста АОП. Сначала плотность тока резко уменьшается за счет образования тонкого, барьерного оксида, затем увеличивается до некоторого максимального значения из-за локального, стимулированного полем, растворения оксидного слоя. По достижении данного времени на СЭМ - изображении поверхности АОП (Рисунок 1.41, б) на нерегулярно микропористом фоне присутствует лишь несколько довольно мелких кристаллитов TiO_2 (отмечены стрелками). Затем плотность тока снова уменьшается из-за увеличения глубины пор и локального растворения Ti . В конце концов устанавливается динамическое равновесие между стимулированными полем окислением и растворением, а также химическим растворением АОП, что способствует росту многослойных микрокристаллитов анатаза (Рисунок 1.41, д). Было установлено, что для АОП, на поверхности которых присутствовали массивы микроструктур $\alpha\text{-TiO}_2$, легированных азотом, характерно интенсивное поглощение электромагнитного излучения в диапазоне длин волн от 320 до 800 нм. При облучении УФ и видимым светом такие АОП проявили отличную

фотокаталитическую активность в разложении метилового оранжевого (метилоранжа), значительно превышающую активность наночастиц диоксида титана, производимых компанией Degussa.

В работе [196] было продолжено изучение формирования массива микрокристаллитов a -TiO₂, форма которых, по мнению авторов, подобна сосновой шишке (Рисунок 1.42) в электролите 0.3M C₂H₂O₄ + 0.2мас.%NH₄F при комнатной температуре.

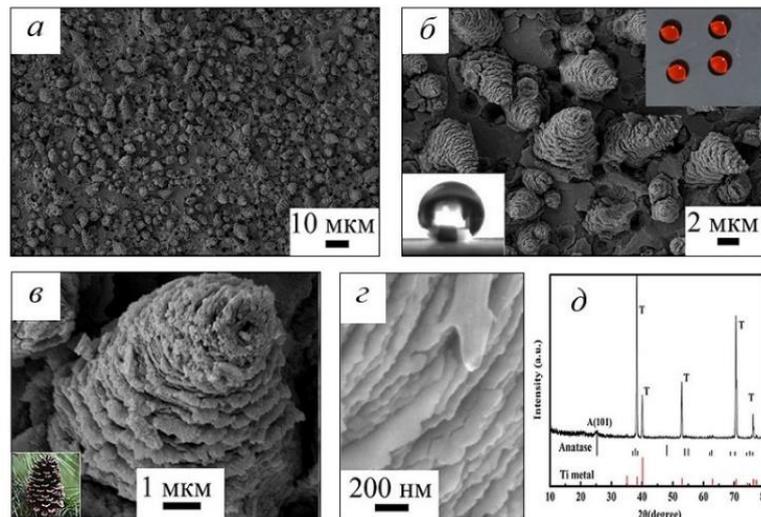


Рисунок 1.42. Полученные при разных увеличениях (а-г) СЭМ – изображения, поверхности АОП, синтезированной на титановой фольге в 0.3M C₂H₂O₄ + 0.2 мас.%NH₄F при U_a = 40 В в течение 60 мин, соответствующая рентгенограмма: А и Т - анатаз и титан, соответственно (д) [196]

После пропитывания в слабом (5 мкМ) спиртовом растворе стеариновой кислоты, оксид показал прекрасную супергидрофобность с контактным углом смачивания водой $\theta = (161.4 \pm 1.5)^\circ$ и чрезвычайно низким углом скатывания капли воды – около 0° (Рисунок 1.42, б). Авторы считают, что супергидрофобность АОП обусловлена сочетанием иерархии структуры и химическим составом поверхности. Более того, было доказано, что супергидрофобная поверхность, подготовленная этим методом, обладает

долговременной стабильностью, механической прочностью, коррозионной стойкостью и проявляет эффект самоочищения.

Начиная с 2016 г., появился ряд работ Чои Дж. (Choi J., etc) с соавторами [197 - 200], посвященных получению оксидных пленок на Ti, содержащих наноструктурированные микрокристаллиты α -TiO₂, названные авторами микроконусными (Рисунок 1.43). Такое название для этих кристаллических образований представляется наиболее целесообразным из всех ранее предложенных, поскольку объективно отражает как геометрическую форму, так и размерные параметры. Можно предположить, что название было выбрано авторами по аналогии с термином, использованным для кристаллических анодных структур Nb₂O₅ [184]. Однако, несмотря на общность названия, стоит отметить, что оксидные микроконусы на ниобии и титане отличаются расположением и формой составляющих их нанофрагментов [181, 182, 200].

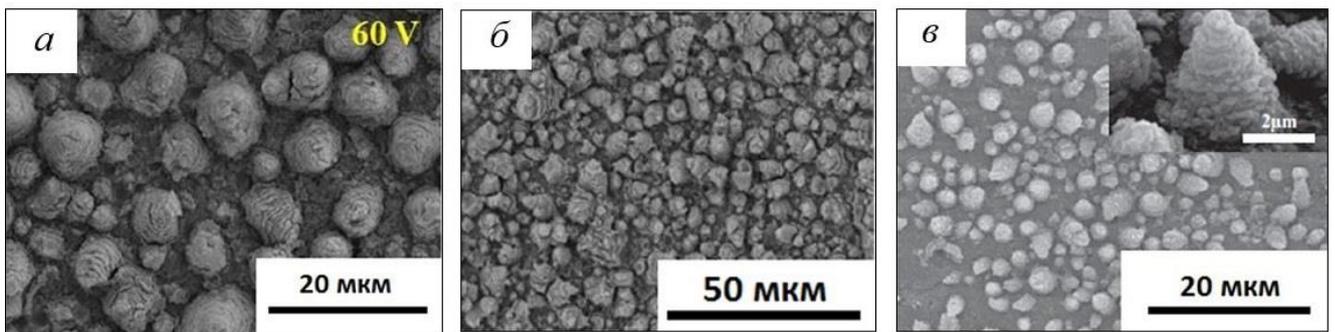


Рисунок 1.43. СЭМ - изображения АОП, полученных на Ti при $T = T_{\text{комн}}$ в 1М Н₃РО₄ + 0.5мас.%HF, $U_a = 60$ В, $t_a = 1$ ч (а) [201]; 0.3М (СООН)₂ + 0.1мас.%HF, $U_a = 60$ В $t_a = 1$ ч (б) [197]; 1М Н₂SO₄ + 0.1об.%(0.12мас.%)HF, $U_a = 30$ В, $t_a = 2$ ч (в) [200]

Для формирования АОП, содержащих совокупность микроконусов α -TiO₂, было использовано анодирование в водных растворах различных кислот (Н₃РО₄, Н₂SO₄ и С₂Н₂О₄) с добавкой HF (от 0.1 до 0.5об.%) [197 - 200]. В работе [197] авторы ограничились установлением оптимальных условий формирования микроконусных АОП на титане в 1М Н₃РО₄ + 0.5 мас.%HF. Было показано, что анодирование Ti при $U_a < 70$ В способствует получению округлых микроконусов

TiO₂ с многослойным строением и размерами оснований в диапазоне $d_0 = (2.7 - 8.5)$ мкм (Рисунок 1.44, а). Высота микроконусов – $h = (5.5 - 9.8)$ мкм. При напряжении $U_a > 70$ В преобладающим становится процесс растворения оксида, что приводит после 60 мин к разрушению микроконусных структур. Было установлено, что МКК TiO₂ с наибольшей удельной поверхностью формируются при использовании напряжения $U_a = 60$ В в течение $t_a = 60$ мин. Рентгенографически было подтверждено, что фазовый состав микроконусов соответствует анатазу (Рисунок 1.44). С помощью ЭДС было установлено, что элементный состав внешней части микроконусов представлен Ti и O, в соотношении 1:2. Обнаружено также присутствие "усеченных" микроконусов (Рисунок 1.44, б), что позволило авторам предположить, что микроконусы являются полыми с толщиной стенки примерно 1.7 мкм.

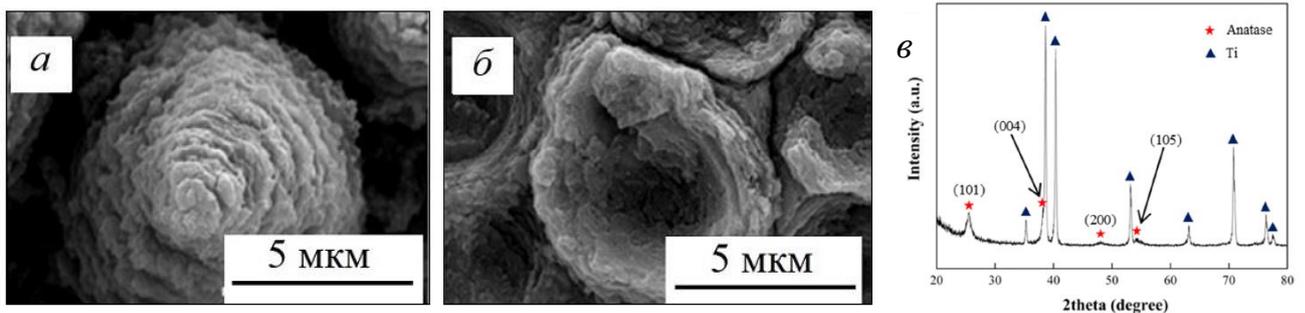


Рисунок 1.44. СЭМ - изображения целого (а) и усеченного (б) микроконусов a - TiO₂, сформированных при анодировании титана в 1М Н₃РO₄ + 0.5мас.%HF, $U_a = 60$ В, $t_a = 1$ ч.; рентгенограмма, полученная от образца титана после анодирования в 1М Н₃РO₄ + 0.5мас.%HF, $U_a = 60$ В, $t_a = 1$ ч (в) [197]

Позднее той же группой авторов было подробно исследовано формирование микроконусов на Ti в сернокислых электролитах с добавкой HF [200]. Варьировалась как концентрация компонент электролита: (0 ÷ 3М) H₂SO₄ и (0 ÷ 0.5об.%)HF, так и напряжение процесса $U_a = (10 ÷ 30)$ В. Время анодирования изменялось в диапазоне от 7 мин до 2 ч. Было установлено, что для формирования устойчивых МКК примерно одинакового размера следует использовать концентрацию H₂SO₄ более 0.1 М с добавлением 0.1об.% HF.

Изучение влияния напряжения на строение оксида показало, что микроконусы образуются при значении $U_a = (30 \div 60)$ В. В этом случае диаметр оснований МКК лежит в диапазоне $d_0 = (1.8 - 3.5)$ мкм, а высота $h_{mc} = (3.2 - 5.5)$ мкм [200]. В работе [200] был предложен качественный механизм образования микроконусов на Ti. Сначала происходит формирование тонкого барьерного слоя, затем на поверхности барьерного слоя АОП локально образуются микротрещины или небольшие углубления (ямки) в результате взаимодействия АОП с HF и H₂SO₄ (Рисунок 1.45, а).

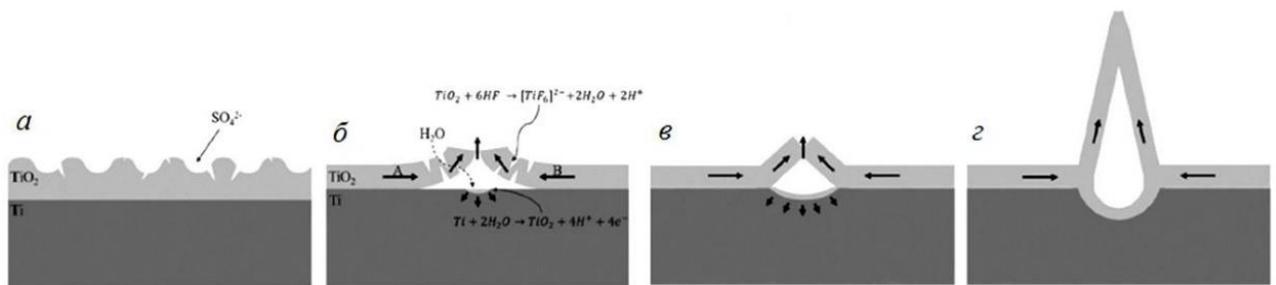


Рисунок 1.45. Схематическое изображение роста микроконусов TiO₂ на поверхности Ti: образование крошечных трещин и углублений (ямки) в барьерном оксиде (а), растворение оксидного слоя фторидными (б), непрерывное объемное расширение оксида (в) и образование микроконуса (г) [200]

Авторы считают, что образование МКК анатаза прежде всего обусловлено существованием внутренних сжимающих напряжений на границе металл/оксид. Тогда силы объёмного расширения, действующие на слабых местах (точки А и В на Рисунке 1.45, б), заставляют отслаиваться оксидную пленку, и слои TiO₂ будут подниматься вверх к поверхности. При этом появляются трещины, через которые проникает электролит, вступающий в реакцию с обнажившимся Ti, в результате чего вновь образуется оксидный слой (Рисунок 1.42, в). По мере увеличения времени анодирования будут расти микроконусы (Рисунок 1.42, г). Авторы не рассматривают причины появления кристаллической оксидной компоненты, а утверждение о наличии внутренней полости в МКК представляется недостаточно обоснованным.

Таким образом, было показано, что приложенный потенциал и концентрация HF являются критическими параметрами, выбор которых определяет образование микроконусов или нанотрубок TiO_2 на поверхности титана во фторсодержащем водном растворе серной кислоты. В следующей работе этой группы [198] было выполнено сравнительное изучение влияния условий процесса на образование МКК TiO_2 в различных водных растворах кислот 0.3М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, 0.3М H_2SO_4 и 0.1М H_3PO_4 с добавкой 0.1об.%HF. Анализируя СЭМ-изображения, авторы обнаружили, что доля площади, занятой полностью сформированными и достаточно равномерно распределенными по поверхности микроконусами TiO_2 , равна 20% независимо от состава используемого электролита. Причем, электролит на основе $(\text{COOH})_2$ обеспечивает 20% - ю поверхностную плотность МКК в наиболее широком диапазоне приложенных напряжений (от 40 до 90 В), тогда как для фторсодержащего сернокислого электролита такая плотность расположения МКК TiO_2 имеет место при значении $U_a = 30 - 50$ В, а для электролита на основе H_3PO_4 - для $U_a = 40 - 60$ В. Рентгенографически показано, что все микроконусы TiO_2 состоят из анатаза, интенсивность брэгговских отражений которого увеличивается с увеличением напряжения или времени анодирования.

Изучение особенностей формирования АОП, содержащих однородно распределенные совокупности микроконусов $a - \text{TiO}_2$, выполнялось авторами работ [198 - 200] для возможного применения их в качестве основы для анодов литий-ионных аккумуляторов. Однако, хотя микроконусы из $a - \text{TiO}_2$ и обладают в три раза большей емкостью, чем анодные нанотрубки, и сохраняют емкость благодаря легкому диффундированию ионов лития, индуцированных в полых микроконусных структурах, они не могут преодолеть низкую емкость и проводимость самого TiO_2 . По этой причине в последующих работах [199, 202] были предприняты попытки модификации АОП с микроконусными структурами с помощью SnO_2 и восстановленного оксида графена. Было показано, что модифицированный SnO_2 анод имеет более высокую удельную емкость, чем анод только с микроконусами $a - \text{TiO}_2$. В микроконусной структуре $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ за 300

циклов не наблюдается ухудшения, вызванного пробоем электродных материалов. Кроме того, при длительной циклической оценке емкость заряда/разряда как минимум в два раза выше, чем у микроконусного материала TiO_2 . По мнению авторов, остается еще несколько проблем для дальнейшего повышения производительности, в частности, удаление остаточных ионов F^- в структурах TiO_2 . Тем не менее, полученные результаты демонстрируют, что композит $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ является многообещающим кандидатом для анодов литий-ионных аккумуляторов.

Как следует из вышеизложенного, до сих пор изучался рост рентгеноаморфных нанопористых и нанотрубчатых АОП, а также кристаллических микроконусных оксидных пленок на поверхности компактных Nb и Ti. Имеющаяся информация об анодировании спеченных порошков ниобия ограничена изучением роста барьерных пленок [54]. Известно несколько работ, посвященных получению биоактивных нанотрубчатых анодных оксидных покрытий на поверхности пористых титановых матриц [129 - 131]. Формирование наноструктурированных АОП на поверхности частиц порошка должно привести к заметному увеличению удельной поверхности образца и росту химической активности материала. В соответствии с вышесказанным, исследование возможности образования как самоорганизованных, так и микроконусных оксидных пленок при анодировании спеченных порошков ниобия и титана, исходно имеющих высокую удельную поверхность, является весьма актуальной задачей, открывая перспективы создания новых функциональных покрытий, в том числе обладающих иерархической микронаноструктурой.

Выводы по Главе 1

В Главе 1 приведен обзор литературы по теме диссертации. В результате обобщения литературных данных, посвященных исследованию формирования, структуры и свойств анодно-оксидных пленок на компактных (Nb, Ta, Ti) и порошковых (Nb, Ti) металлах, продемонстрирована возможность получения АОП различной морфологии (плотных, регулярно нанопористых и

нанотрубчатых, микроконусных) и атомной структуры (как рентгеноаморфных, так и содержащих кристаллическую оксидную компоненту), а также убедительно доказана перспективность и актуальность изучения электрохимического анодирования исследуемых металлов, в особенности спеченных металлических порошков. На основании анализа литературных данных сформулирована цель и основные задачи работы.

Глава 2. Методика эксперимента и расчёта

2.1. Характеристика объектов исследования

Основными объектами исследования являлись оксидные пленки, полученные анодированием образцов Nb, Ta и Ti (Таблица 7). Образцы групп I, II и III были изготовлены из предварительно отожженной фольги: Nb (99.88%) (Рисунок 2.1, а), Ta (99.94%) и Ti (BT1 - 0). Обычно размер образцов выбирался так, чтобы площадь анодируемой поверхности составляла 2 или 4 см². В группу IV входили образцы пористых порошковых материалов из порошка технически чистого губчатого Ti (ППМ ГТ) марки ТПП - 5 фракции 0.63 - 1.00 мм с удельной поверхностью $S_{уд} = 1350 \text{ см}^2/\text{г}$ (Рисунок 2.1, б). Образцы ППМ ГТ получены одноосным прессованием порошка губчатого титана стальным пуансоном в металлической пресс-форме при давлениях 100 - 120 МПа в форме дисков диаметром 20 - 30 мм и толщиной 3 мм. Спекание дисков проводилось в вакууме при температуре 1363 К в течение 70 мин (изготовитель ГНУ "Институт порошковой металлургии им. О.В. Романа", г. Минск, Беларусь).

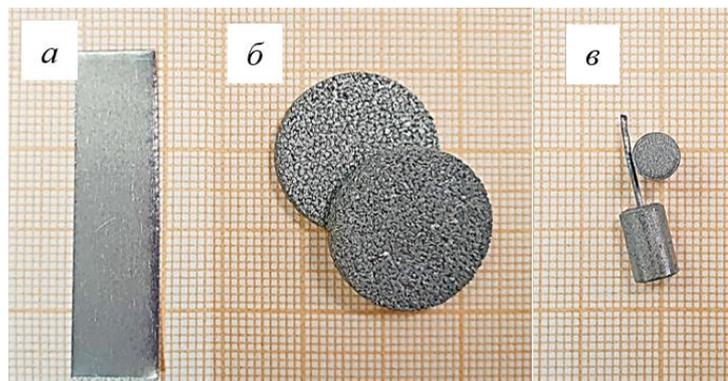


Рисунок 2.1. Фотографии образцов: Nb-ой фольги (а), ППМ ГТ (б) и спеченного порошка Nb (в)

Спечённые порошки Nb составили V-ю группу образцов. Спекание прессованного порошка Nb [203] выполнялось при $T = 2023 \text{ К}$ и давлении прессования 400 кг в течение 1 ч в результате получали цилиндрические образцы

(Рисунок 2.1, в) с удельной поверхностью $S_{уд} = 800 \text{ см}^2/\text{г}$ (изготовитель ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты).

Перед анодированием образцы очищались в ультразвуковой ванне последовательно в ацетоне и этиловом спирте, промывались в дистиллированной воде и сушились на воздухе. Анодирование проводилось при комнатной температуре в двух- и трехэлектродных ячейках с танталовым катодом и платиновым противэлектродом в вольтстатическом (ВСП) - при постоянном напряжении и гальваностатическом режимах (ГСП) - при постоянной плотности тока на ячейке (Рисунок 2.2). В процессе роста регистрировались зависимости напряжения (ГСП) и тока (ВСП) от времени электронными самописцами REGIGRAPH Ф1771 - АД и ЭРБИЙ - 7115, сопряженными с компьютером. В ряде случаев в ВСП подъем напряжения до заданного значения осуществлялся с определенной скоростью $\gamma = dU_a/dt$.

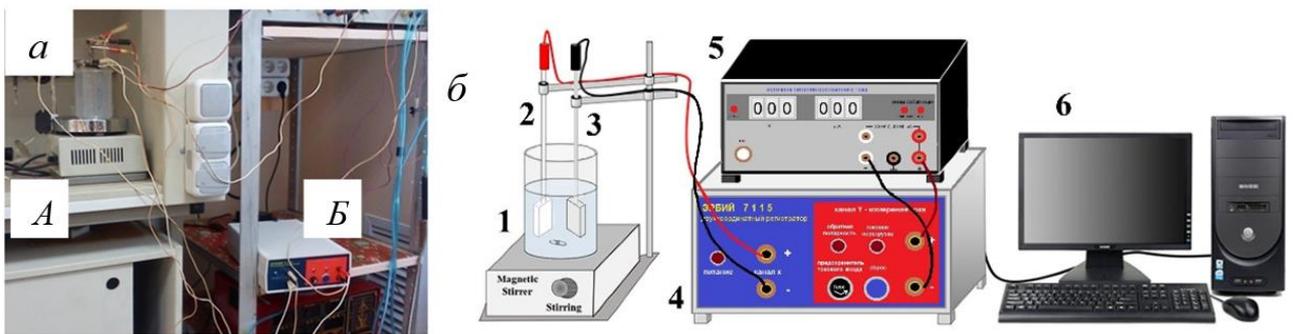


Рисунок 2.2. Фото установки для анодирования: А - электролитическая ячейка, Б - электронный самописец Эрбий 7115 (а); блок-схема установки: 1 - пластиковая ячейка с электролитом; 2 - анод (образец); 3 - катод; 4 - электронный самописец; 5 - источник постоянного тока; 6 - персональный компьютер (б)

Анодирование осуществлялось в широком диапазоне условий процесса в водных растворах 10% H_3PO_4 и 10% H_2SO_4 без и с добавлением 0.15 и 1 % HF , а также в этиленгликоле ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) с добавкой нитрата аммония (0.2M NH_4NO_3) [204-207].

Характеристики образцов

Тип	Группа	Металл	Условия анодирования	
			Электролит	Параметры процесса
Фольга	I	Nb	10% H ₃ PO ₄	ВСП: U _a = 3 В, t _a = 1 ч
				ГСП: j _a = 0.3 мА/см ² , t _a = 4 ч
			10% H ₃ PO ₄ + 1% HF	ВСП: U _a = 3 - 28 В, t _a = 1, 3 ч
				ГСП: j _a = 0.3 - 1 мА/см ² , t _a = 1, 2, 5 ч
			C ₂ H ₆ O ₂ + 0.2M NH ₄ NO ₃ + 3% H ₂ O	ВСП: U _a = 30 В, t _a = 30 мин
				ГСП: j _a = 1, 2, 3, 5 мА/см ² , t _a = 30 мин
			10% H ₂ SO ₄	ВСП: U _a = 50 В, t _a = 1 ч
	10% H ₂ SO ₄ + 1% HF	ВСП: U _a = 20 В, t _a = 1 ч		
	II	Ta	C ₂ H ₆ O ₂ + 0.2M NH ₄ NO ₃	ГСП: j _a = 3 мА/см ² , t _a = 20 мин
	III	Ti	10% H ₂ SO ₄ + 0.15% HF	ВСП: U _a = 20 В, t _a = 20 мин
Спеченный порошок	IV	Ti	10% H ₂ SO ₄ + 0.15% HF	ВСП: U _a = 20, 15, 10 В, t _a = 1 ч; ГСП: j _a = 0.1 - 0.3 мА/см ² , t _a = 1 ч; j _m = 202-1600 мА/Г, t _a = 1 ч, j _m = 1890 мА/Г, t _a = 45, 60, 90 мин
				ВСП: U _a = 20, 40, 60, 70 и 75 В, t _a = 1, 2 ч
	V	Nb	10% H ₂ SO ₄ + 1% HF	ГСП: j _a = (0.05÷0.2) мА/см ² , t _a = 1, 2 ч

Традиционно рост АОП при анодировании плоских образцов в ГСП (т.е. при постоянной плотности тока j_a) принято описывать зависимостями напряжения на ячейке от времени U_a(t). При этом плотность тока, j_a, есть сила тока, протекающего через единицу площади поверхности образца (мА/см²). Данный

подход позволяет сравнивать зависимости $U_a(t)$, полученные при анодировании компактных образцов с различной площадью поверхности. При анодировании образцов спеченных порошков в ГСР для определения тока анодирования необходимо знать площадь поверхности образца, которая может быть найдена, если известна величина удельной поверхности, $S_{уд}$. Так, анодирование при значении плотности тока $j_a = 0.15 \text{ мА/см}^2$ образца ППМ ГТ массой $m = 1 \text{ г}$ с $S_{уд} = 1350 \text{ см}^2/\text{г}$ требует установки тока на ячейке величиной $I_a \approx 202 \text{ мА}$. При анодировании образцов ППМ ГТ различного размера (массы) в ГСР целесообразно проводить сравнение зависимостей $U_a(t)$, полученных при постоянных значениях тока, приходящегося на единицу массы образца, j_m (мА/г) [207].

2.2. Методы исследования

2.2.1. Микроскопическое исследование образцов

Цифровая оптическая стереомикроскопия (ЦОСМ). Контроль микрорельефа поверхности образцов выполнялся с помощью цифрового стереомикроскопа Motic (SMZ - 168BL), предназначенного для наблюдения объемного изображения предметов в проходящем и отраженном свете с увеличением до 400 крат. Управление цифровой камерой стереомикроскопа осуществлялось в программе Optica Vision Pro. С помощью данной программы измерялись линейные размеры и площади поверхности объектов, из которой рассчитывались эффективные диаметры. В ряде случаев метод ЦОСМ использовался для оценки толщины АОП, отделенных от подложки.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Изучение рельефа поверхности АОП методом ПЭМ было проведено электронным микроскопом ЭМ - 125 с помощью угольных реплик, поскольку в силу значительной толщины сформированные оксиды не могут быть исследованы

непосредственно «на просвет». Напыление угля осуществлялось в вакуумном poste ВУП - 2, для оттенения применялась платина, после чего реплики просматривались в просвечивающем электронном микроскопе с регистрацией изображения на фотопластинках. В отдельных случаях для установления фазового состава кристаллической фазы использовались электронограммы, полученные от извлечений.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Изучение морфоструктуры образцов проводилось на сканирующих электронных микроскопах JSM - 6480LV, MIRA и Hitachi S - 55009. Поскольку все исследованные образцы являются непроводящими (или слабопроводящими) обычно предварительно на их поверхность напылялось золото. В некоторых случаях по СЭМ - изображениям слоёв оксидных плёнок оценивалась толщина АОП. Параллельно определялся элементный состав образцов с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Сбор данных проводился для 5 - 10 участков как микроскопических размеров (до 50×50 мкм), так и "точек" - 50×50 нм и 10×10 нм. Участки выбирались на предварительно полученных СЭМ - изображениях поверхности [205-207].

Для определения размерных параметров и расчета распределений по размерам объектов, присутствующих на СЭМ - изображениях изучаемых микро- и наноструктур, было также применено программное обеспечение Digimizer 6.1.1 [208]. Использовались методы «Unit», «Center of circular path», «Length». Вывод полученных данных осуществлялся из таблицы «Measurements list».

Для диагностики присутствия человеческого альбумина в оксидной плёнке использовался режим отраженных или обратно рассеянных электронов (BSE - back scattered electrons). В таком режиме есть возможность оценки занимаемой белком площади поверхности, поскольку участки, содержащие органический материал, окрашиваются в темно-серый цвет, а свободная от него оксидная плёнка имеет светло-серый цвет [28].

Атомно-силовая микроскопия (АСМ). АСМ - исследование рельефа поверхности образцов выполнялось на сканирующем зондовом микроскопе СЗМ

СОЛВЕР НЕКСТ. Использовались высокоразрешающие алмазоподобные кантилеверы (NSG10 DLC) длиной 135 мкм с резонансной частотой 190 - 325 кГц и радиусом кривизны иглы 1 нм. Измерения выполнялись в режиме полуконтактной микроскопии на воздухе. Размер области сканирования изменялся в диапазоне от 1 до 100 мкм². Как правило, для сканирования поверхности порошковых образцов выбирались достаточно однородные участки. Сканировалось от 2 до 5 участков поверхности. Количественный анализ АСМ-изображений осуществлялся с помощью модуля обработки изображений СЗМ СОЛВЕР НЕКСТ «Image Analysis P9» [209]. Сначала проводилась первичная обработка изображений (во-первых, фильтрация с применением линейного фильтра Gaussian и нелинейного фильтра Hybrid Median, во-вторых устранение наклона изображения цветовой коррекцией Flatten Correction 1 - D методом Fit Lines). Далее оценивались линейные размеры пор/трубок/микростолбов с помощью инструмента Line, строились 3D - изображения участков поверхности. Для анализа шероховатости поверхности с помощью метода Roughness 2D на АСМ - изображениях выбиралась линия произвольной длины - "базовая линия" (Рисунок 2.3), строились профили поверхности и рассчитывались параметры шероховатости поверхности (2D-параметры).

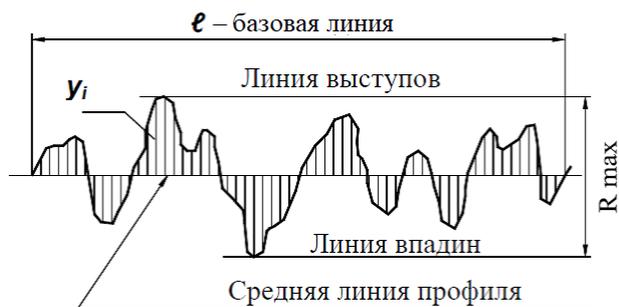


Рисунок 2.3. Схематическое изображение профиля поверхности

В спектр параметров шероховатости включались высотные (параметры в направлении высоты профиля) и шаговые (параметры в направлении длины профиля) параметры [209]. Определение размеров объектов АСМ-изображений осуществлялось методом анализа частиц Grain Analysis, позволяющим находить

основные геометрические параметры объектов (средний размер, эффективный диаметр и др.), а также строить гистограмму распределения для выбранного геометрического параметра из массива данных об эффективных диаметрах. В ряде случаев распределения по эффективным диаметрам объектов АСМ-изображений находились с помощью программного обеспечения Digimizer 6.1.1 [208].

Электронно - микроскопические исследования образцов проводились в институте геологии Карельского НЦ РАН (г. Петрозаводск), в ИПМ имени академика О.В. Романа НАН Беларуси (г. Минск, Беларусь), в институте химии Дальневосточного отделения РАН (г. Владивосток). Исследования образцов методом АСМ осуществлялись на базе ООО «Нелан-оксид плюс» (г. Петрозаводск).

2.2.2. Рентгеноструктурный анализ

Для исследования атомной структуры образцов как правило использовался метод дифракции рентгеновских лучей. Рентгенографирование образцов до и после анодирования проводилось на автоматических дифрактометрах: (1) – ARL X'TRA с использованием $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ излучения в диапазоне углов $2\theta = (10 - 120)^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$; (2) – D8 ADVANCE с использованием $\text{Cu}_{K\alpha}$ - излучения в диапазоне углов $2\theta = (10 - 90)^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$. Рентгенографировались неотделенные от металлической подложки анодированные образцы в геометрии на отражение. Для идентификации фазового состава АОП выполнялось сравнение совокупности значений межплоскостных расстояний (d_i), рассчитанных из экспериментальных данных, с соответствующими табличными значениями для Nb и Ti, а также различных кристаллических модификаций их оксидов. С этой целью при исследовании образцов групп IV и V использовалась программа поиска EVA с базой данных PDF-2 (Powder Diffraction File; Kabekkodu, 2007).

Рентгенографирование проводилось на приборной базе института геологии Карельского НЦ РАН (г. Петрозаводск) и института химии Дальневосточного отделения РАН (г. Владивосток).

2.2.3. Электрохимическая импедансная спектроскопия

Электрофизические свойства АОП на компактном Nb (группа I) изучались методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Измерения электрофизических параметров анодированных образцов выполнялись с помощью измерителя иммитанса E7 - 20 (Рисунок 2.4) в диапазоне частот от 25 Гц до 100 кГц в водном растворе 10% H₂SO₄ [158, 210]. Были использованы методики регистрации данных с помощью параллельной и последовательной эквивалентных схем подключения.

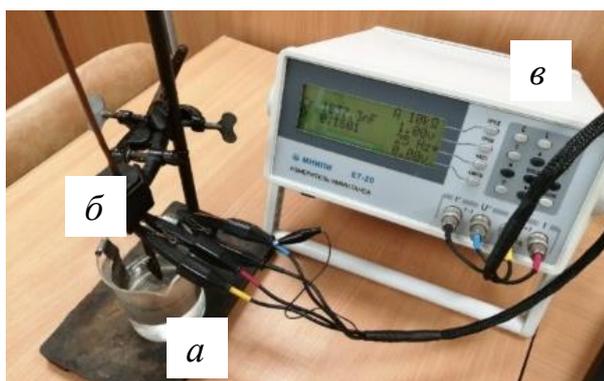


Рисунок 2.4. Фото установки для измерения электрофизических параметров: электролитическая ячейка (а), образец (б), измеритель иммитанса E7 – 20 (в)

Для анодированных образцов регистрировались частотные зависимости ёмкости (C), сопротивления (R), модуля импеданса ($|Z|$) и фазового угла (φ). Полученные значения ёмкости для барьерных АОП в частотно независимой области $C(f)$ сравнивались с ёмкостью барьерного оксидного слоя, найденной по формуле плоского конденсатора (2.3):

$$C = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S}{d}, \quad (2.3)$$

где $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м - электрическая постоянная (диэлектрическая проницаемость вакуума); $\varepsilon = 42$ - диэлектрическая проницаемость оксида Nb [55, 67, 158]; S - площадь анодируемой поверхности образца.

Известно [211 - 213], что электрохимический импеданс равен:

$$Z = |Z| \cdot e^{j\varphi} = |Z| \cdot (\cos\varphi + j \cdot \sin\varphi) = |Z| \cdot \cos\varphi + j \cdot |Z| \cdot \sin\varphi, \quad (2.4)$$

где j - мнимая единица, φ - фазовый угол, $|Z|$ - модуль импеданса. Т.е., электрохимический импеданс - комплексная величина, которая характеризуется либо величиной (модулем) импеданса $|Z|$ и фазовым углом φ , либо действительной Z' и мнимой Z'' составляющими:

$$Z = Z' + j \cdot Z'', \quad (2.5)$$

где согласно (2.4)

$$Z' = |Z| \cdot \cos\varphi, Z'' = |Z| \cdot \sin\varphi. \quad (2.6)$$

Все величины - $|Z|$, φ , Z' и Z'' - зависят от частоты переменного тока. Соотношения между Z , φ , Z' и Z'' следующие:

$$\begin{aligned} Z^2 &= (Z')^2 + (Z'')^2 \\ |Z| &= ((Z')^2 + (Z'')^2)^{0.5} \\ \operatorname{tg}\varphi &= Z'' / Z', \quad \varphi = \operatorname{arctg}(Z'' / Z'). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Отображение частотных свойств проводилось с помощью построения диаграмм Боде: зависимостей модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла φ от линейной частоты сигнала f . После логарифмирования полярной формы записи импеданса (2.4) получаем $\ln Z = \ln|Z| + j \cdot \varphi$. В таком виде диаграммы Бодэ отражают зависимости $\lg|Z|$ и фазового угла φ от логарифма частоты переменного тока. Ход зависимостей $|Z|(f)$ и $\varphi(f)$ дает возможность определить важные характеристики, коррелирующие с морфологией поверхностного слоя оксидной пленки [158, 211 - 213].

Измерения зависимости мнимой составляющей импеданса Z'' от действительной составляющей Z' позволяют исследовать различные свойства электрохимической цепи [211 - 213]. Результаты таких измерений представлялись в виде диаграмм Найквиста. Поскольку в электрохимии импеданс преимущественно имеет емкостный характер, то есть $Z'' < 0$, то на графике Найквиста отрицательные значения Z'' откладывались вверх от оси Z' . При построении диаграммы использовались одинаковые масштабы по обеим осям, тогда ее форма не искажается, что не создает дополнительных затруднений при интерпретации полученных результатов [213]. При выполнении измерений, как правило, регистрировались частотные зависимости модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла φ , из которых по формулам (2.6, 2.7) рассчитываются зависимости $Z'(f)$ и $Z''(f)$, необходимые для построения диаграммы Найквиста $Z''(Z')$.

На следующем этапе выполнялось моделирование эквивалентных электрических схем (ЭЭС) исходя из диаграмм Найквиста, полученных из экспериментальных измерений импедансных спектров для образцов компактного Nb (группа I) после анодирования в сернокислом растворе без и с добавкой HF. Моделирование импедансных спектров осуществлялось с помощью программы «EIS Spectrum Analyzer» (Рисунок 2.5) [214].

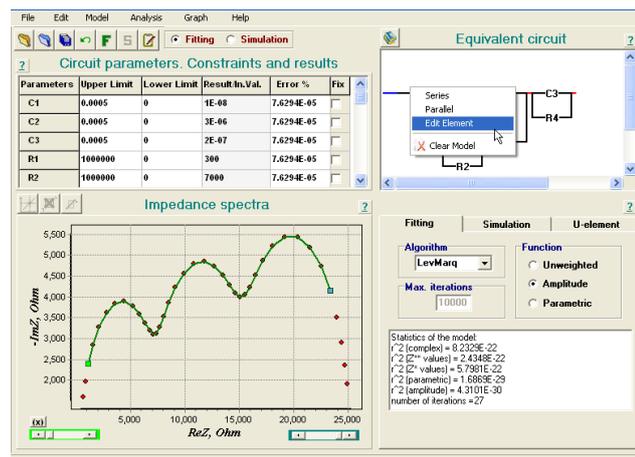


Рисунок 2.5. Окно программы EIS Spectrum Analyser [214]

Для этого в программу загружались массивы данных $[f]$, $[Z']$, $[Z'']$ и строилась экспериментальная зависимость $[Z''(Z')]$. Затем выбирался вид ЭЭС

либо из перечня содержащихся в программе, либо создавался самостоятельно из имеющихся элементов. Первоначальный выбор вида ЭЭС или ее элементов осуществлялся на основе анализа имеющихся литературных данных, посвященных интерпретации данных ЭИС анодированных образцов компактного ниобия. В данной работе при моделировании были апробированы виды ЭЭС, предлагаемые в работах [158, 159, 161, 210]. Как правило, при анализе экспериментальных зависимостей рассматриваются модельные ЭЭС, состоящие из последовательно соединенных сопротивления и одной-двух цепочек, состоящих из параллельно соединенных сопротивления и емкости или элемента постоянной фазы (СРЕ). Данный элемент является частотно-зависимым параметром, и его импеданс, в общем случае, имеет как действительную, так и мнимую составляющие. Самое простое описание импеданса элемента с постоянной фазой (обозначаемое как Q) выражается как

$$Z_Q = A^{-1} \cdot (j \cdot \omega)^{-n} \quad (2.8)$$

где A – коэффициент пропорциональности; n – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение и характеризующий степень неидеальности конденсатора, $0 \leq |n| \leq 1$. Необходимость замены в ЭЭС идеальной емкости C на элемент Q обусловлена отклонением значений n от 1, что может отражать неоднородность оксида по толщине, наличие дефектов на поверхности оксида (поры, трещины), а также неомогенность состава образца [158, 210].

На следующем этапе в окне настройки вводится частотный диапазон измерения от 25 Гц до 100 кГц и количество значений в массиве частот, после чего в окне с экспериментальной зависимостью $[Z''(Z')]_e$, строится модель спектра $[Z''(Z')]_c$, рассчитанная на основе выбранного вида ЭЭС. Параллельно с этим выбирается алгоритм и соответственно функция расчета и осуществляется определение значений параметров элементов ЭЭС с погрешностью. Методом последовательных приближений (путем варьирования вида модельной ЭЭС) добивались наилучшего соответствия экспериментальной $[Z''(Z')]_e$ и подогнанной $[Z''(Z')]_c$ зависимостей. В заключение на основе полученных значений элементов

подобранной ЭЭС и результатов изучения морфологии АОП микроскопическими методами могут быть построены физические модели барьерной и пористой АОП.

2.2.4. Оценка биосовместимости

Коррозионная стойкость. Коррозионная стойкости образцов изучалась методом измерения потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) [215]. Экспериментальная установка для измерения ПРЦ состояла из: а - двухэлектродной электрохимической ячейки; б - цифрового потенциостата/гальваностата IPC-ProMF, контролирующего напряжение на ячейке; в - персонального компьютера, используемого для управления потенциостатом и регистрации результатов измерения (Рисунок 2.6). Электродом сравнения служил каломельный электрод, рабочим – являлся образец. Испытания проводились в коррозионной среде в виде физиологического раствора Рингера-Локка, моделирующего плазму крови (9 г/л NaCl, 0.2 г/л KCl, 0.2 г/л CaCl₂, 0.2 г/л NaHCO₃, 1 г/л глюкоза), с выдержкой в течение различного времени (от 1 ч до двух месяцев).

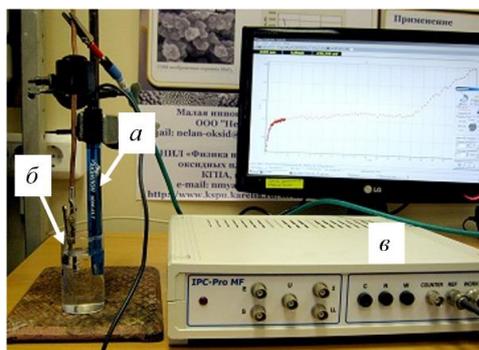


Рисунок 2.6. Фото установки для измерения ПРЦ: электрод сравнения (а), рабочий электрод (б), потенциостат IPC - Pro MF (в)

На завершающем этапе эксперимента осуществлялось сравнение хода зависимостей ПРЦ от времени, оценивались величины равновесных потенциалов, и делалось заключение о влиянии АОП на коррозионную стойкость изучаемых металлов.

Смачиваемость. Для оценки смачиваемости образцов методом лежащей капли измерялись краевые углы смачивания θ [216]. Объем наносимой капли составлял 0.05 мл. Для определения θ капля, лежащая на плоской твердой поверхности фотографировалась, далее по электронным изображениям капли находились диаметр (d) и высота (h) капли и по формуле (2.9) рассчитывался краевой угол смачивания [216]:

$$\cos(\theta) = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - h^2}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + h^2}, \quad (2.9)$$

В ряде случаев определение краевых углов применялась программа «Vista Metrix», которая позволяла определить θ непосредственно по электронным изображениям. Измерения θ осуществлялись на поверхности образцов Ti и Nb (серии I, IV, V) до и после анодирования.

Антибактериальная активность. Для установления антибактериального действия образцов с оксидным покрытием групп I, II, III были использованы культуры факультативных анаэробных бактерий, относящихся к отделам *Firmacutes* и *Gracilicutes*, в исходной концентрации 5000 и 10000 КОЕ/мл. Для приготовления заданной концентрации микробных клеток использовались суточные тестовые культуры *Staphylococcus epidermidis* (стафилококка эпидермального) и *Escherihia coli* (кишечной палочки). В день посева в качестве контроля были изготовлены контрольный буферный раствор и раствор, содержащий культуру. Тестовые культуры с исходной концентрации 500 КОЕ/мл в объеме 0.2 мл вносили в 2 мл стерильного фосфатного буферного раствора.

Исследуемые образцы помещались в пробирки с контрольным буферным раствором и раствором с культурой. Посевы инкубировались в термостате при температуре $T = (310 \pm 5) \text{ K}$ в течение 24 ч. Далее осуществлялся посев 0.1 мл растворов на агаризованную питательную среду. По истечении времени подсчитывалось количество жизнеспособных клеток. Также в некоторых случаях оценка антибактериальной активности образцов до и после анодирования

проводилась с помощью бакпечаток производства HiMedia (Индия)⁴. Для этого образцы выкладывались на поверхность питательной среды бакпечаток, затем убирались. После этого бакпечатки выдерживались в термостате при $T = 309 \text{ K}$ в течение суток. После инкубационного периода проводился подсчет жизнеспособных колоний.

Адсорбционные свойства. Для оценки адсорбционных свойств образцов группы V до и после анодирования использовалась методика, разработанная в ИПМ имени академика О.В. Романа НАН Беларуси (г. Минск, Беларусь) [28]. В ее основе лежит исследование количества и скорости адсорбции человеческого сывороточного альбумина (ЧСА) на поверхности исследуемых образцов. Изучение адсорбции ЧСА проводилось при концентрации 28.6 мг/мл (2 г альбумина растворены в 70 мл дистиллированной воды), что близко к концентрации альбумина в плазме крови человека (35 - 45 мг/мл). Время инкубации составляло 48 ч при $T = T_{\text{комн}}$. Затем образцы промывались дистиллированной водой и сушились 6 ч при температуре 353 К. До насыщения и после сушки образцы взвешивались на аналитических весах с точностью измерений до 0.0001 г.

Выводы по Главе 2

В главе дано описание объектов исследования, которыми являлись собой оксидные пленки, отделенные и неотделенные от металлических подложек, сформированные анодированием компактных Nb, Ta и Ti (1, 2 и 3-я группы образцов). Впервые в качестве объектов исследования для получения наноструктурированных АОП были использованы спечённые порошки Nb с удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 800 \text{ см}^2/\text{г}$ и пористые порошковые материалы ($S_{\text{уд}} = 1350 \text{ см}^2/\text{г}$) из порошка технически чистого губчатого Ti (4-я и 5-я группы). Анодирование проводилось в широком диапазоне условий процесса в водных

⁴ HiMedia Laboratories Pvt. Limited (Индия) <http://himedialabs.ru/fl>

растворах серной и ортофосфорной кислот как без так и с добавкой HF, а также нитратном органическом электролите на основе этиленгликоля ($C_2H_6O_2 + 0.2M NH_4NO_3$).

Представлены методы исследования состава, структуры и свойств образцов: просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, в том числе высокого разрешения и с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией; атомно - силовая микроскопия; цифровая оптическая стереомикроскопия; рентгеноструктурный анализ; электрохимическая импедансная спектроскопия. Кратко описаны примененные методики оценки коррозионной стойкости, смачиваемости и антибактериальной активности анодно-оксидных покрытий на Nb и Ti.

Количественный анализ СЭМ - и АСМ - изображений объектов проводился с помощью программ структурно-морфологического анализа неоднородностей. Толщина оксидных пленок определялась по микроскопическим изображениям сломов образцов. Обработка данных ЭИС (построение диаграмм Найквиста, моделирование эквивалентных электрических схем) осуществлялась с помощью программы EIS Spectrum Analyser.

Использование комплекса современных физических методов исследования позволило сформировать необходимую базу данных об атомной и мезоскопической структуре, электрофизических и функциональных свойствах создаваемых покрытий.

Глава 3. Самоорганизованные нанопористые анодно-оксидные пленки на компактных ниобии и тантале

Данная глава посвящена экспериментальному исследованию структуры и электрофизических свойств для оптимизации условий получения самоорганизованных нанопористых АОП на поверхности компактных Nb и Ta. Анализ литературных данных (Глава 1) показывает, что самоорганизованные нанопористые и нанотрубчатые оксидные пленки могут быть получены в процессе анодирования компактных Nb и Ta во фтор- и нитратсодержащих растворах [123, 124, 146 - 180]. Исходя из имеющихся сведений о росте самоорганизованных наноструктурированных АОП на поверхности компактного Nb (группа I, Таблица 7) для получения оксидов были выбраны водные растворы ортофосфорной (H_3PO_4) и серной кислот (H_2SO_4) с добавкой HF, а также нитратсодержащий органический электролит на основе этиленгликоля ($C_2H_6O_2 + 0.2M NH_4NO_3$). Последний состав также был использован для анодирования образцов танталовой фольги.

3.1. Особенности роста и структуры анодных оксидных пленок на Nb, полученных в 10% H_3PO_4 + 1% HF

На первом этапе было выполнено изучение роста АОП в вольтстатическом режиме, в условиях, предложенных в работе [148]. Для выявления влияния добавки HF на ход процесса также формировались оксиды в 10% H_3PO_4 .

На Рисунке 3.1 представлены зависимости $j_a(t)$, полученные в процессе роста оксидной пленки в 10% H_3PO_4 и 10% H_3PO_4 + 1% HF при $U_a = 3$ В. Так как для начального периода вольтстатического режима характерно наличие "экстратоков", то для устранения этого явления подъем напряжения осуществлялся при ограничении величины начального тока, а в некоторых случаях с подъемом напряжения до заданного значения с определенной скоростью $\gamma \equiv dU_a/dt \approx 20$ мВ/с. Видно, что на обеих кривых в начале процесса присутствует участок спада тока,

что соответствует формированию оксидного слоя барьерного типа. При анодировании в 10% H_3PO_4 в дальнейшем до конца процесса ($t_a = 1$ ч) происходит лишь медленное уменьшение j_a до величины $j_a' \sim (0.03 - 0.05) \text{ mA/cm}^2$, что согласуется с данными [148].

Для зависимости $j_a(t)$, зарегистрированной в ходе процесса в 10% $\text{H}_3\text{PO}_4 + 1\% \text{ HF}$ (Рисунок 3.1, б), после начальной стадии резкого спада тока наблюдается медленное увеличение тока до значения $j_a' \sim (0.15 - 0.17) \text{ mA/cm}^2$ ($t_a < 3000$ с). Необходимо отметить, что в конце процесса ток возрастает и достигает $j_a'' \sim 0.25 \text{ mA/cm}^2$, которое на порядок выше значения, указанного в работе [153].

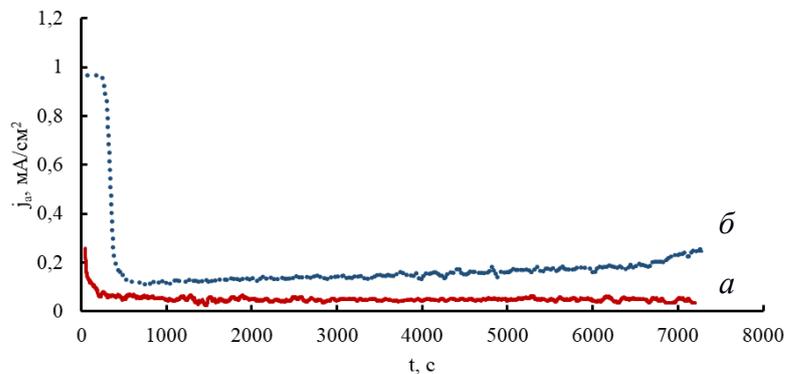


Рисунок 3.1. Зависимости $j_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП на Nb фольге: $U_a = 3 \text{ В}$, $t_a = 1 \text{ ч}$, $T = T_{\text{комн}}$ в 10% H_3PO_4 (а) и 10% $\text{H}_3\text{PO}_4 + 1\% \text{ HF}$ (б)

Последующее изучение строения поверхности методом ПЭМ не выявило формирования регулярно пористой АОП. По этой причине возникла необходимость установления оптимальных условий анодирования, приводящих к формированию регулярно пористого оксида на поверхности химически очищенной фольги [204]. Для этого сначала был изучен рост АОП в гальваностатическом режиме (ГСР) на химически очищенных образцах Nb при $j_a = 1 \text{ mA/cm}^2$ в течение 70 мин. Как видно из Рисунка 3.2, кривая а для зависимости $U_a(t)$ характерно присутствие участков роста и резкого падения напряжения спустя ~ 30 и ~ 58 мин с момента начала процесса. Максимальное напряжение при этом составляло $U_{\text{max}} \sim 147$ и 125 В , соответственно. Далее рост

АОП проводился в тех же условиях на электрохимически полированных образцах фольги Nb. Однако по-прежнему в ГСР при $j_a = 1.0 \text{ mA/cm}^2$ на зависимостях $U_a(t)$ наблюдались резкие периодические изменения напряжения (Рисунок 3.2, кривая б).

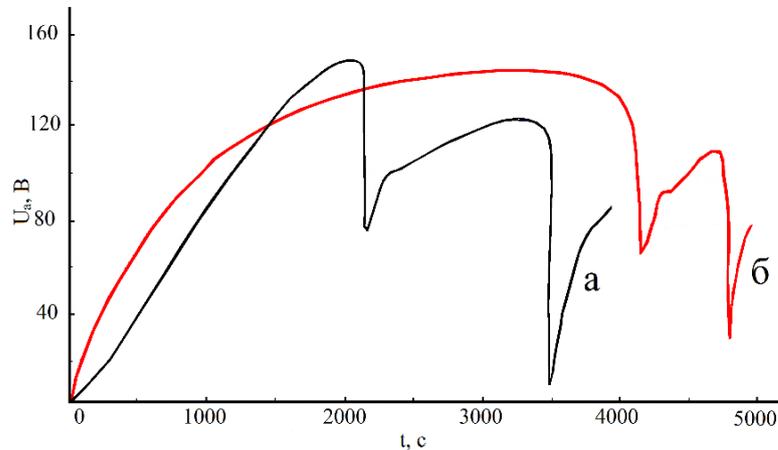


Рисунок 3.2. Зависимости $U_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП в 10% H_3PO_4 + 1% HF , $j_a = 1 \text{ mA/cm}^2$, $T = T_{\text{комн}}$: химически очищенная (а) и электрополированная фольга Nb (б)

При изучении морфологии поверхности анодированных образцов методом ПЭМ было обнаружено наличие множества извлечений с линейными размерами $l = (140 \pm 20) \text{ nm}$ (Рисунок 3.3, а). Из данных электронограммы, полученной от извлечений (Рисунок 3.3, б, Таблица 8) было установлено, что они имеют фазовый состав, соответствующий γ - Nb_2O_5 (Таблица 9).

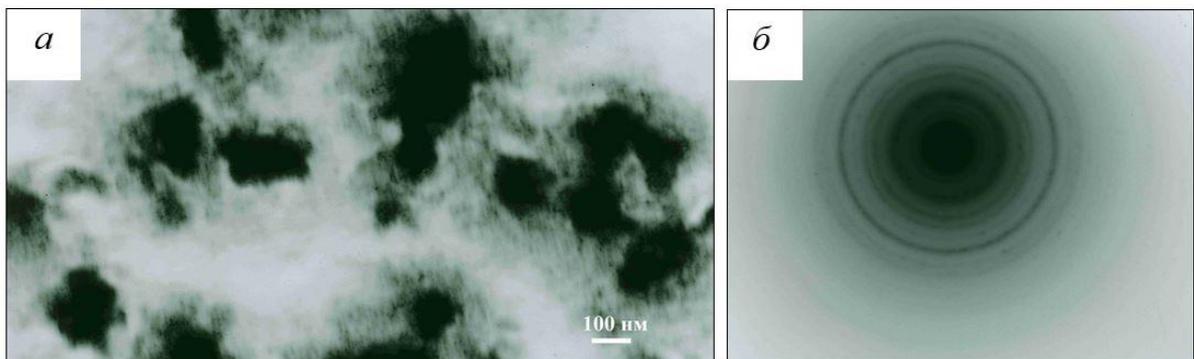


Рисунок 3.3. ПЭМ - изображение поверхности АОП, сформированной на электрополированной Nb фольге в 10% H_3PO_4 + 1% HF , $j_a = 1 \text{ mA/cm}^2$, $t_a = 4 \text{ ч}$, $T = T_{\text{комн}}$ (а) и электронограмма, полученная от одного из извлечений (б)

Таблица 8.

Радиусы дифракционных колец (R_i), отношения R_i/R_2 , $\sin\theta_i/\sin\theta_2$ для электронограммы (Рисунок 3.3, б)

№ п/п	R_i , мм	Интенсивность линий	R_i/R_2	$\sin(\theta_i)/\sin(\theta_2)$
1	53	ср.	0.76	0.76
2	70	оч.с.	1.00	1.00
3	80	ср.	1.14	1.14
4	91	ср.	1.30	1.30
5	104	сл.	1.49	1.49
6	115	сл.	1.64	1.64
7	130	с.	1.86	1.86
8	134	сл.	1.91	1.91
9	144	сл.	2.06	2.06

Таблица 9.

Межплоскостные расстояния (d_i), дифракционные углы (θ_i), отношения $\sin\theta_i/\sin\theta_5$ для кристаллической модификации γ - Nb_2O_5 [217]

№ п/п	$d_i(\text{Å})$	θ_i , град	$\sin\theta_i$	$\sin\theta_i/\sin\theta_5$	№ п/п	$d_i(\text{Å})$	θ_i , град	$\sin\theta_i$	$\sin\theta_i/\sin\theta_5$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	5.21	8.50	0.15	0.60	21	1.85	24.66	0.42	1.70
2	4.86	9.11	0.16	0.65	22	1.82	24.99	0.42	1.72
3	3.93	11.30	0.20	0.80	23	1.81	25.20	0.43	1.74
4	3.46	12.86	0.22	0.91	24	1.79	25.44	0.43	1.75
5	3.14	14.20	0.25	1.00	25	1.79	25.46	0.43	1.75
6	3.09	14.44	0.25	1.02	26	1.76	25.89	0.44	1.78
7	3.07	14.53	0.25	1.02	27	1.67	27.45	0.46	1.88
8	2.73	16.39	0.28	1.15	28	1.67	27.54	0.46	1.88
9	2.61	17.19	0.30	1.20	29	1.66	27.68	0.46	1.89
10	2.45	18.30	0.31	1.28	30	1.65	27.76	0.47	1.90
11	2.43	18.50	0.32	1.29	31	1.65	27.90	0.47	1.91
12	2.12	21.29	0.36	1.48	32	1.63	28.18	0.47	1.93
13	2.11	21.42	0.37	1.49	33	1.57	29.38	0.49	2.00
14	2.04	22.21	0.38	1.54	34	1.52	30.49	0.51	2.07
15	2.01	22.49	0.38	1.56	35	1.52	30.52	0.51	2.07
16	2.01	22.51	0.38	1.56	36	1.49	31.08	0.52	2.10
17	1.98	22.96	0.39	1.59	37	1.47	31.58	0.52	2.13

Продолжение Таблицы 9.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
18	1.97	23.08	0.39	1.60	38	1.46	31.75	0.53	2.14
19	1.87	24.38	0.41	1.68	39	1.46	31.89	0.53	2.15
20	1.86	24.49	0.41	1.69					

Таким образом, можно утверждать, что процесс резкого возрастания и последующего падения напряжения сопровождается не только формированием дефектов на поверхности АОП, но и локальной кристаллизацией оксидной пленки [204]. Следует отметить, что подобное поведение зависимостей $U_a(t)$ описано в работе [153], посвященной изучению роста АОП на Nb в ГСР в том же растворе при значениях тока в диапазоне $j_a = (0.05 \div 1.00)$ мА/см². Авторы предлагают рассматривать механизм анодирования при разных значениях плотности тока с точки зрения влияния ионов F⁻ и PO₄³⁻. В таком случае, при малых значениях $j_a < 0.3$ мА/см² формируется самоорганизованная пористая АОП за счет влияния легких ионов F⁻, а более тяжелые ионы PO₄³⁻ адсорбируются на поверхности, защищая пленку от чрезмерного агрессивного влияния ионов фтора. При высоких значениях тока ($j_a > 0.3$ мА/см²) важную роль начинают играть ионы PO₄³⁻. При этом толщина барьерного слоя больше, а скачки напряжения, скорее всего, соответствуют пробоем барьерного слоя оксидной пленки.

В соответствии с этим, в дальнейшем рост АОП в ГСР осуществлялся при наименьшем (минимально возможном в условиях используемой экспериментальной установки) значении плотности тока $j_a = 0.34$ мА/см². Как видно, при этом на зависимостях $U_a(t)$ скачки напряжения не регистрируются (Рисунок 3.4). При анодировании в 10% H₃PO₄ + 1% HF на кривой $U_a(t)$ (Рисунок 3.4, а, кривая 2) выделяются участки, которые можно интерпретировать как последовательные стадии формирования пористого оксида: (1) образование барьерного слоя оксидной пленки при линейном росте напряжения до $U_{\max} \sim 35$ В, (2) замедление роста и незначительного спада напряжения – зарождение пор и их самоорганизация, (3) стационарный рост пор, значение стационарного напряжения составило $U_a^{ст} \sim 28$ В. При этих условиях анодирования время, необходимое для

выхода в стационарный режим роста АОП во фторсодержащем электролите, достигает 4 - 5 ч. Фотография реплики АОП, полученной при этих условиях, показана на Рисунке 3.4, б.

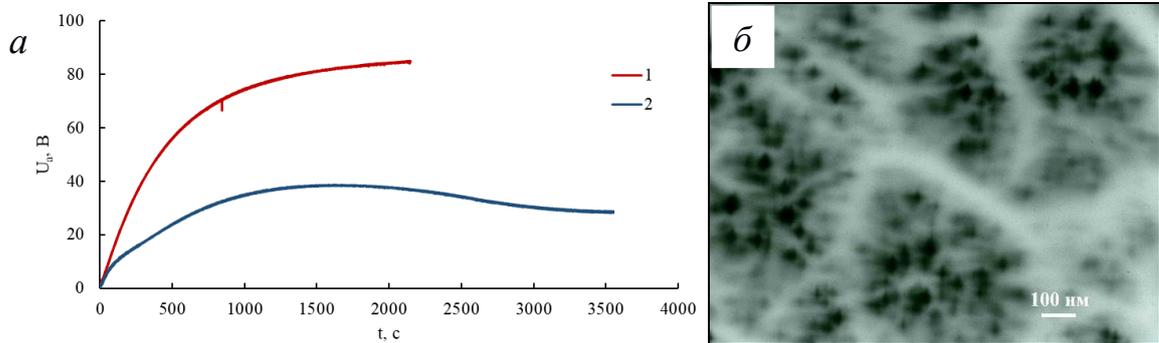


Рисунок 3.4. Зависимости $U_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП на Nb в 10% H_3PO_4 (1) и 10% H_3PO_4 + 1% HF (2), $j_a = 0.34$ mA/cm^2 , $T = T_{комн}$ (а); фотография реплики поверхности АОП, сформированной на фольге Nb в 10% H_3PO_4 + 1% HF, $j_a = 0.34$ mA/cm^2 , $t_a = 5$ ч, $T = T_{комн}$ (б)

Как следует из вида реплики, поверхность АОП характеризуется присутствием областей с линейными размерами в диапазоне от 0.2 до 1 мкм со слабоупорядоченными порами. Крайне приближенная оценка диаметра пор из фотографий реплик поверхности АОП дает значения в диапазоне от 10 до 60 нм.

На следующем этапе формирование АОП на Nb выполнялось в ВСП при напряжении, равном $U_a^{ст} = 28$ В. Как следует из Рисунка 3.5, ход зависимостей $j_a(t)$ в этом случае достаточно хорошо соответствует кривой, типичной для формирования самоорганизованной пористой АОП в ВСП, отмечается присутствие нескольких стадий: I - спад тока (рост барьерного слоя); II - возрастание тока (зарождение и самоорганизация пор); III - постоянство тока (стационарный рост пористого слоя при $j_a = 0.20$ mA/cm^2).

Методом ПЭМ было установлено, что АОП, сформированная при этих условиях является нанопористой, характеризуясь присутствием пор с эффективным диаметром $\langle d_p \rangle = (13 \pm 4)$ нм (Рисунок 3.6) [204]. Следует отметить, что при долговременном анодировании от 3 до 5 ч при начальной комнатной

температуре к концу процесса наблюдается увеличение температуры электролита до $T \approx 287 - 288 \text{ K}$.

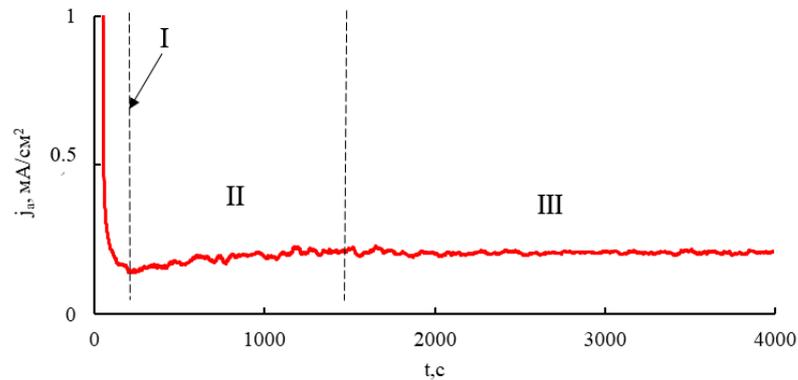


Рисунок 3.5. Типичная зависимость $j_a(t)$, полученная в процессе роста АОП на Nb в 10% H_3PO_4 + 1% HF, $U_a = 28 \text{ В}$, $t_a = 3 \text{ ч}$, $T = T_{\text{комн}}$ (показан начальный участок)

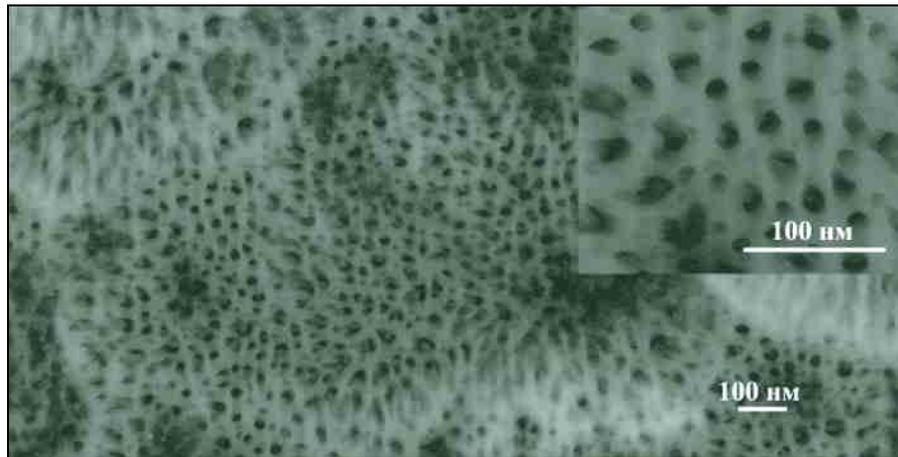


Рисунок 3.6. ПЭМ - изображение АОП, полученной при анодировании Nb в 10% H_3PO_4 + 1% HF в ВСП, $U_a = 28 \text{ В}$, $t_a = 3 \text{ ч}$, $T = T_{\text{комн}}$

Таким образом, для формирования в 10% H_3PO_4 + 1% HF на поверхности компактного Nb (фольга) слабоупорядоченной нанопористой анодной оксидной пленки с хорошей адгезией к металлу оптимально использование как ГСР при $j_a = 0,34 \text{ мА/см}^2$, так и ВСП - при $U_a = 28 \text{ В}$. Однако для получения такой АОП требуется продолжительность от 3 до 8 часов с контролем условий процесса.

3.2. Анодные оксидные пленки на Nb и Ta, полученные в



Выбор для получения нанопористых АОП на поверхности компактных Nb и Ta органического электролита на основе этиленгликоля ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) с добавкой нитрата аммония (NH_4NO_3) был основан на результатах работ немецкой школы П. Шмуки [123, 124]. Экспериментальные данные позволили авторам сделать вывод о возможности получения нанопористых АОП на поверхности Nb и Ta за непродолжительное время (от 5 до 30 минут). В данном разделе приводятся результаты экспериментального изучения особенностей роста и структуры АОП на поверхности фольги Nb и Ta (группы I и II) в органическом нитратном электролите.

Анодные оксидные пленки на Nb. На первом этапе АОП формировались на поверхности образцов химически очищенного Nb при $U_a = 30 \text{ В}$ с добавкой в раствор 3% H_2O [124]. Для обеспечения малой скорости подъема напряжения и, соответственно, предотвращения возможной локальной кристаллизации формируемой АОП, было использовано ограничение по току, т.е. плотность тока не могла превышать определенного значения, а затем по достижении заданного напряжения (30 В), образец выдерживался в течение 30 мин [218]. Было использовано несколько значений ограничивающего тока от 1 до 5 mA/cm^2 . Во всех случаях начальная скорость роста напряжения не превышала 0.6 В/с. Однако, несмотря на такие условия, спустя незначительное время (5 - 7 мин) после установления заданного напряжения начинался резкий рост тока (Рисунок 3.7, кривые 1, 2).

Также было выполнено анодирование серии образцов Nb в условиях, когда ограничение по току снималось после достижения заданного напряжения (Рисунок 3.7, кривые 3 - 6). В этом случае, для всех образцов наблюдался заметный рост тока по истечении 7 - 15 мин анодирования.

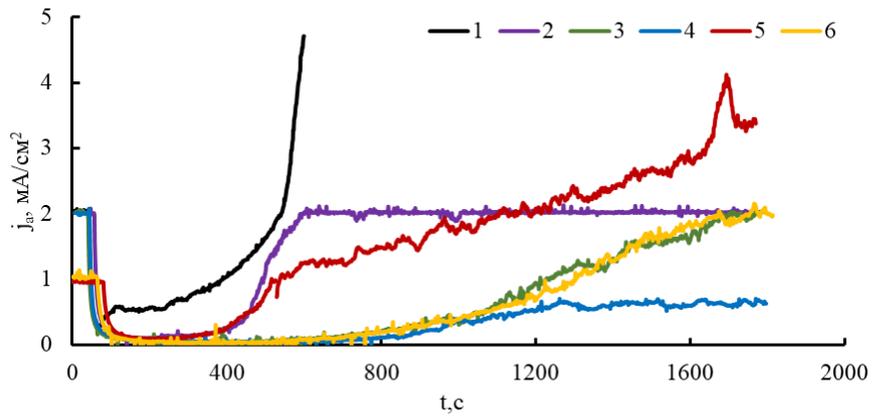


Рисунок 3.7. Зависимости $j_a(t)$, полученные в процессе роста АОП на поверхности образцов Nb в нитратном органическом растворе с добавкой 3% H_2O , $U_a = 30$ В, $t_a = 30$ мин, $T = T_{комн.}$. Ограничение по току в стадии подъема напряжения: кривые 1, 2, 3, 4 - 2 mA/cm^2 , кривые 5, 6 - 1 mA/cm^2

Из микроскопических изображений АОП (Рисунок 3.8) видно, что в таких условиях на поверхности формирующегося оксида присутствуют множественные округлые дефекты, предположительно связанные с образованием кристаллической оксидной фазы во время неконтролируемого роста тока после установления напряжения (Рисунок 3.7).

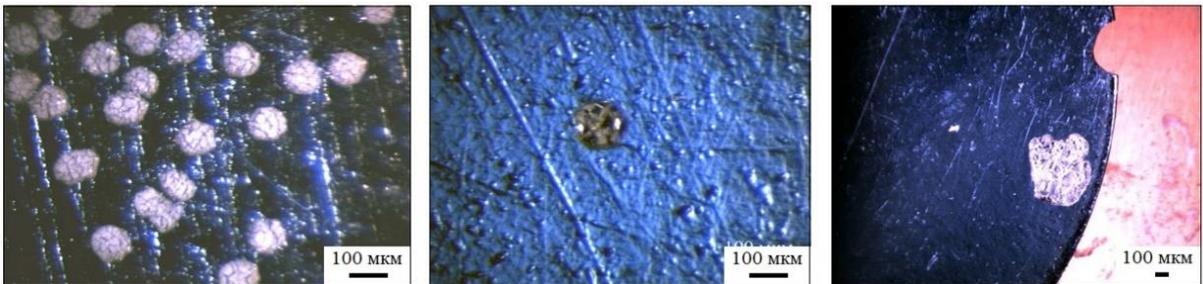


Рисунок 3.8. Оптические изображения поверхности АОП образцов, кинетика роста которых показана на Рисунке 3.7 (кривые 1, 2)

На Рисунке 3.9 представлено АСМ - изображение поверхности образца по истечении 7 мин анодирования (ограничение по току 2 mA/cm^2). Видно, что на поверхности наблюдаются множественные неоднородности размером от 100 нм до 750 нм, которые, скорее всего, обусловлены присутствием кристаллической

оксидной фазы. Причиной образования кристаллитов, по всей видимости, является локальный пробой формирующейся оксидной пленки (о чем свидетельствует внезапный рост тока). Можно предположить, что при анодировании в данных условиях наряду с процессами роста и растворения оксида, имеет место также процесс, направленный на зарождение и рост кристаллического оксида ниобия. В этом случае заряд локализуется в местах дефектов, способствуя развитию этого процесса и препятствуя самоорганизованному росту пор.

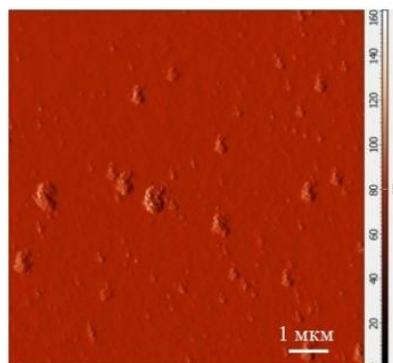


Рисунок 3.9. АСМ - изображение АОП на поверхности Nb, полученной в нитратном органическом растворе с добавкой 3% H₂O с добавкой 3% H₂O, U_a = 30 В, t_a = 7 мин, T = T_{комн}, (ограничение по току 2 мА/см²)

Было выполнено изучение рельефа поверхности образца ниобия, для которого при ограничении тока 2 мА/см² на кривой j_a(t) не наблюдалось резкого возрастания тока (Рисунок 3.7, кривая 4) вплоть до 30 мин анодирования. Тем не менее, конечное значение тока составляло j_{кон} ~ 0.6 мА/см², которое значительно превышает соответствующее значение (j_{кон} ~ 0.25 мА/см²), регистрируемое при анодировании Nb в тех же условиях в работе [124]. Из Рисунков 3.10 и 3.11 следует, что поверхность АОП характеризуется структурированием как на микроскопическом, так и наноразмерном уровне.

Видно (Рисунок 3.10), что на поверхности оксида присутствуют многочисленные локальные неоднородности округлой формы с линейными размерами ("диаметрами") в диапазоне от 0.1 мкм до 1 мкм, которые занимают не

более 2% площади изображения. Возможной причиной образования таких "дефектов" может быть агрессивное воздействие ионов NO_3^- [124] на формирующуюся оксидную пленку.

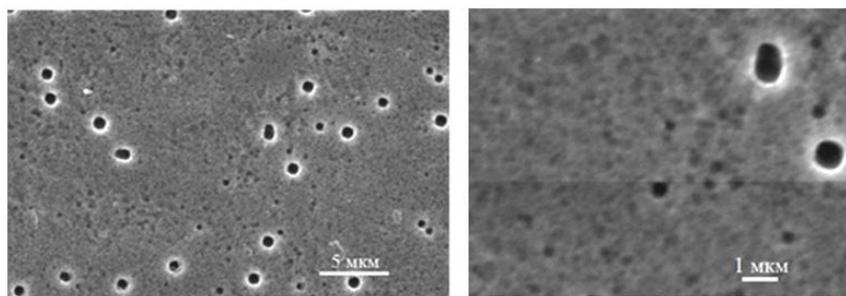


Рисунок 3.10. СЭМ - изображения АОП, полученной при анодировании Nb в нитратном органическом растворе с добавкой 3% H_2O , $U_a = 30 \text{ В}$, $t_a = 30 \text{ мин}$, $T = T_{\text{комн}}$ (ограничение тока на начальной стадии 2 мА/см^2). Приведены изображения при различных увеличениях

При изучении морфологии участков поверхности между "дефектами" методом АСМ (Рисунок 3.11) было выявлено присутствие нерегулярно расположенных пор с размерами порядка 10 - 15 нм, что хорошо соответствует величине пор в АОП, полученной в работе [124]. Необходимо подчеркнуть, что авторами представлено лишь изображение участка АОП размером $(300 \times 300) \text{ нм}$, а обзорных изображений поверхности анодированных образцов - нет.

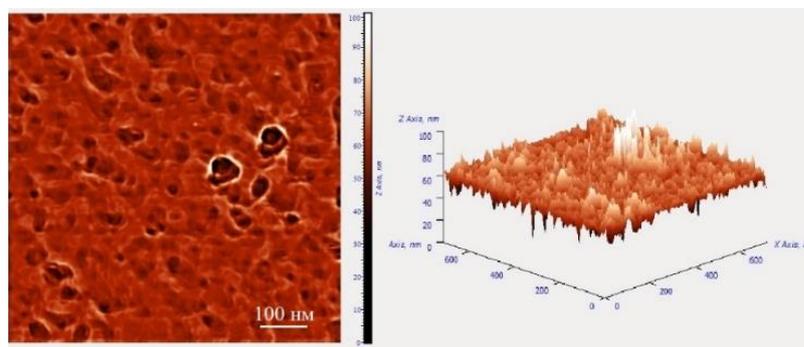


Рисунок 3.11. АСМ - изображение и соответствующее 3D изображение АОП, полученной в нитратном органическом растворе с добавкой 3% H_2O , $U_a = 30 \text{ В}$, $t_a = 30 \text{ мин}$, $T = T_{\text{комн}}$ (ограничение тока на начальной стадии 2 мА/см^2)

Таким образом, слабоупорядоченные нанопористые АОП, сформированные на поверхности химически очищенной ниобиевой фольги в $C_2H_6O_2 + 0.2M NH_4NO_3 + 3\% H_2O$ при $U_a = 30 В$ ($t_a = 30$ мин, $T = T_{комн}$), характеризуются присутствием неоднородностей ("дефектов") микронного размера. Как известно [180], бимодальная шероховатость покрытий способствует их лучшей биосовместимости. Отсюда следует, что кратковременное электрохимическое анодирование в органическом нитратном электролите ниобиевых имплантатов может улучшить их приживаемость.

Однако несмотря на возможность получения оксида с бимодальной шероховатостью, следует подчеркнуть плохую воспроизводимость кинетических зависимостей роста от образца к образцу, а, следовательно, сложность управления соотношением процессов роста и растворения при анодировании химически очищенной фольги. Анодирование электрополированных образцов Nb не сопровождается неконтролируемым ростом тока на первых минутах или заметным увеличением тока на заключительной стадии процесса, как наблюдалось при анодировании химически очищенной фольги, хотя на стадии подъема напряжения отмечаются скачки тока (Рисунок 3.12, а).

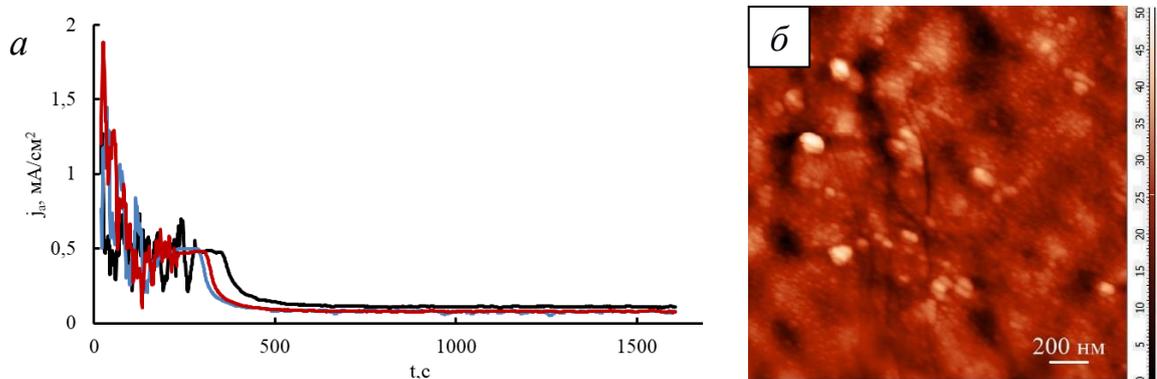


Рисунок 3.12 Зависимости $j_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП на электрополированных образцах Nb в нитратном органическом растворе с добавкой 3% H_2O , $U_a = 30 В$, $t_a = 30$ мин, $T = T_{комн}$ (ограничение тока на начальной стадии 0.5 mA/cm^2) (а), АСМ-изображение АОП, полученной при данных условиях (б)

Морфология поверхности АОП на поверхности электрополированных образцов была изучена методом АСМ. Из Рисунка 3.12, б видно, что на поверхности АОП (также как и при анодировании химически очищенной фольги в тех же условиях) наблюдается присутствие округлых образований размером от 0.1 до 0.4 мкм. На участках между ними обнаруживаются неупорядоченно расположенные поры с эффективным диаметром от 10 до 15 нм. Следует отметить также, что в ряде областей поверх пор присутствует так называемый дефектный слой, обычно характерный для анодирования титана в вязких органических электролитах [100].

Анодные оксидные пленки на Та. Нитратный органический раствор был апробирован для формирования АОП на поверхности образцов Та (фольга) (группа II). В соответствии с [123] применялся ВСП при $U_a = 40$ В. Подъем напряжения до значения $U_a = 40$ В осуществлялся со скоростью 1 В/с с помощью потенциостата IPC – Pro MF. Видно (Рисунок 3.13, а), что как для химически очищенных так и электрополированных образцов Та в данных условиях ход кинетических зависимостей аналогичен: отсутствуют как резкие скачки тока в первые минуты анодирования, так и рост тока на следующей стадии, как это имело место при анодировании ниобиевой фольги. Сначала происходит спад тока, затем падение замедляется и по истечении 20 мин значение плотности тока составляет $j_{ост} \sim 0.04 - 0.1$ мА/см² [218].

СЭМ - изображения поверхности сформированных в таких условиях АОП (Рисунок 3.13, б) свидетельствуют о неоднородном строении оксида и позволяют говорить о зависимости морфологии поверхности АОП от ориентации зерен поликристаллической подложки Та, что, по всей видимости, обусловлено неодинаковой растворимостью нитрат-ионами зерен различной кристаллографической ориентировки.

Стоит отметить, что после анодирования образцов Та наблюдались отличия в цвете АОП на разных зернах поликристаллической подложки: наблюдались области желтой и синей цветовой окраски (Рисунок 3.14, а). Из АСМ - изображений АОП на отдельных зернах подложки (Рисунок 3.14, б, в) видно, что

поверхность является достаточно неоднородной. В отдельных областях поверхности наряду с микроразмерными углублениями различимы поры диаметром от 20 до 40 нм, что хорошо соответствует значению, приводимому в работе [123].

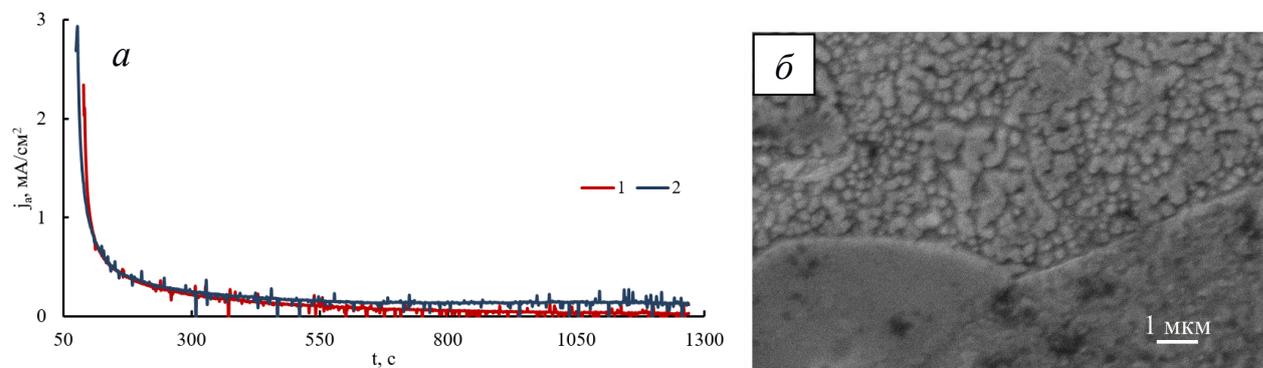


Рисунок 3.13. Зависимости $j_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП на электрополированном (1) и химически очищенном (2) Та в в нитратном органическом растворе, $U_a = 40$ В, $t_a = 20$ мин, $T = T_{\text{комн}}$ (скорость подъема напряжения в начале процесса 1 В/с) (а); СЭМ - изображение поверхности АОП (б)

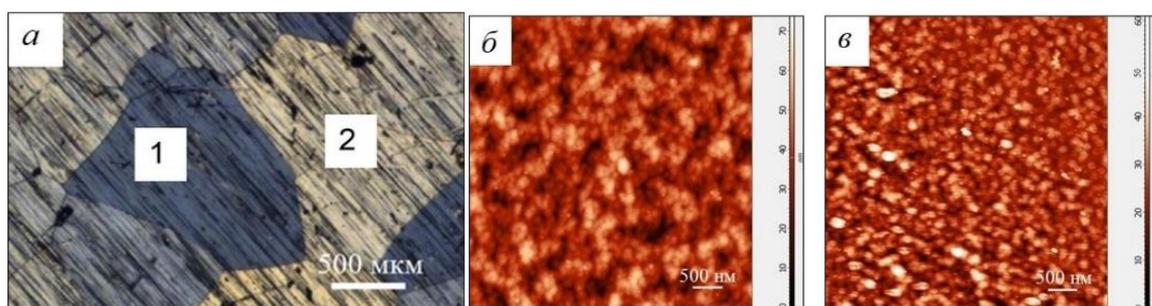


Рисунок 3.14. Микрофотография участка анодированного образца с выделенными зернами подложки (а); АСМ - изображения участков АОП в пределах разных зерен: зерно 1 - (б) , зерно 2 - (в)

Таким образом, как следует из вышеизложенного, применение нитратных органических растворов создает возможности ускоренного роста на поверхности Nb и Та (фольга) анодных оксидных пленок с иерархической микронаноструктурой и высокой удельной поверхностью, что делает

перспективным использование такой обработки поверхности металлов при изготовлении биоактивных имплантатов и для разработки новых носителей катализаторов.

3.3. Анодные оксидные пленки, полученные на Nb в 10% H₂SO₄ + 1% HF

В данном разделе рассматриваются результаты экспериментального изучения закономерностей роста, структуры и электрофизических свойств оксидных пленок, сформированных анодированием компактного Nb (фольга) во фторсодержащем водном растворе серной кислоты. Выбор водного фторсодержащего раствора 10% H₂SO₄ + 1 мас.% HF для анодирования Nb-ой фольги (группа I) основан на результатах работы [146], в которой установлены условия образования в этом растворе самоорганизованных пористых АОП с диаметром открытых пор $d_p \sim 10 - 30$ нм и толщиной δ , не превышающей 450 - 500 нм.

3.3.1. Особенности роста и морфология

В соответствии с данными [146] рост АОП на поверхности компактного Nb проводился в 10% H₂SO₄ + 1 мас.% HF в ВСР при $U_a = 20$ В в течение $t_a = 1$ ч. Причем, экспериментально было обнаружено, что данное значение напряжения можно подавать на образец с самого начала процесса, не вызывая неконтролируемого роста тока. Также было показано, что при использовании таких условий на начальной стадии роста АОП отсутствуют и скачки тока на зависимостях $j_a(t)$. Сначала изучался рост АОП на химически очищенных и электрополированных образцах ниобиевой фольги. Так как не было выявлено различий в зависимостях $j_a(t)$ для образцов с разной предобработкой поверхности, то в дальнейшем использовались только образцы, подвергнутые химической очистке. Параллельно был выполнен рост АОП в электролите 10% H₂SO₄. Как видно из зависимостей $j_a(t)$ (Рисунок 3.15) на всех кривых в начале процесса

присутствует участок спада плотности тока, соответствующий формированию оксидного слоя барьерного типа. При анодировании в 10% H_2SO_4 при напряжениях U_a , равных как 20 так и 50 В (Рисунок 3.15, кривые 1, 2), в дальнейшем до конца процесса ($t_a = 1$ ч) наблюдалось лишь незначительное уменьшение j_a до величины $j_a^{\text{ст}} \sim 7 - 10$ мкА/см², характерной для роста плотных АОП. Для зависимостей $j_a(t)$, полученных в 10% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\%$ HF при $U_a = 20$ В (Рисунок 3.15, кривые 3 - 7), после начальной стадии резкого спада тока до $j_a \sim 0.6$ мА/см² наблюдается рост тока до значения, равного $j_a' \approx 0.8 - 0.9$ мА/см², с последующим постепенным уменьшением до $j_a^{\text{ст}} \approx 0.7$ мА/см². После чего величина плотности тока практически не меняется до конца процесса ($t_a = 1$ час). Стоит отметить, что величина стационарного тока близка к значению, приводимому в [147] для аналогичных условий анодирования. Кривые $j_a(t)$, зарегистрированные для серии образцов, хорошо соответствуют друг другу (Рисунок 3.15, кривые 3 - 7).

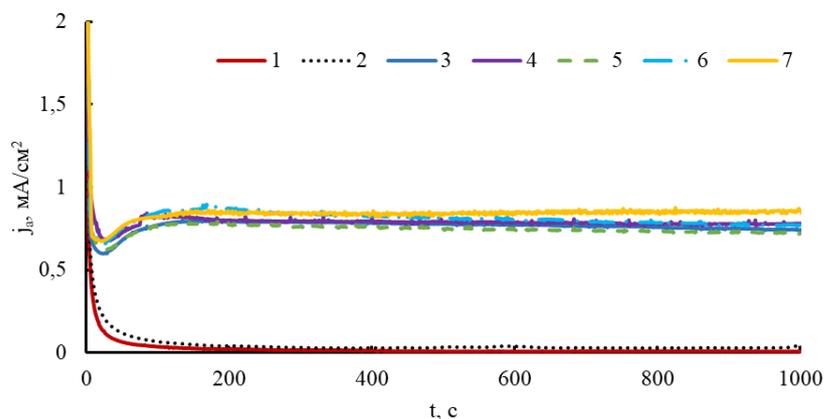


Рисунок 3.15. Зависимости $j_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП на поверхности серии образцов Nb фольги (группа I) в 10% H_2SO_4 , $U_a = 20$ и 50 В (кривые 1 и 2) и в 10% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\%$ HF, $U_a = 20$ В (кривые 3 - 7), $t_a = 1$ ч, $T = T_{\text{ком}}$

Как следует из АСМ - изображений (Рисунок 3.16, а), на поверхности АОП наблюдается слабоупорядоченный пористый рельеф с эффективным диаметром открытых пор $\langle d_p \rangle = (11 \pm 4)$ нм [204].

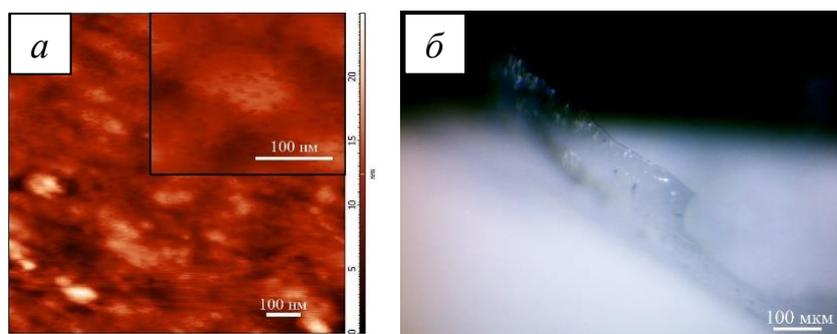


Рисунок 3.16. АСМ - изображение участка поверхности АОП на Nb, полученной в 10% H_2SO_4 + 1% HF, $U_a = 20$ В, $t_a = 1$ ч, $T = T_{\text{ком}}$ (а); изображение фрагмента отделенной АОП (б)

Некоторые фрагменты оксидной пленки удалось отделить от подложки и сделать оценку толщины АОП методом оптической стереомикроскопии (Рисунок 3.16, б), результаты которой позволяют утверждать, что толщина оксидной пленки не превышает 500 нм, что согласуется с данными работ [146, 147]. Кроме того, часть АОП была отделена от подложки с помощью скотча, что позволило провести изучение рельефа поверхности барьерного слоя. Было установлено, что на поверхности барьерного слоя присутствуют ячейки с эффективным диаметром $\langle d_c \rangle = (45 \pm 15)$ нм (Рисунок 3.17).

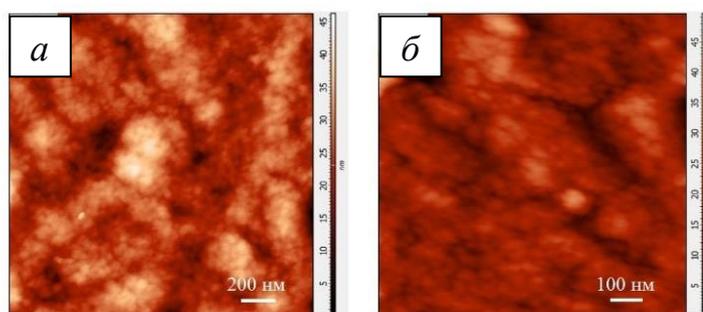


Рисунок 3.17. АСМ - изображения барьерного слоя АОП, полученной на Nb в 10% H_2SO_4 + 1% HF, $U_a = 20$ В, $t_a = 1$ ч, $T = T_{\text{ком}}$.

Рентгенографирование образцов фольги до и после анодирования (Рисунок 3.18) показало присутствие на рентгенограммах лишь отражений от металлической подложки, дополнительных отражений от других фаз не было выявлено. Данный факт позволяет предположить, что формируемые в таких

условиях АОП являются рентгеноаморфными. Грубая оценка толщины АОП по степени поглощения рентгеновских лучей оксидом дала значение $\delta \approx 400$ нм, что хорошо соответствует как данным [146], так и результатам оптической микроскопии (Рисунок 3.16, б).

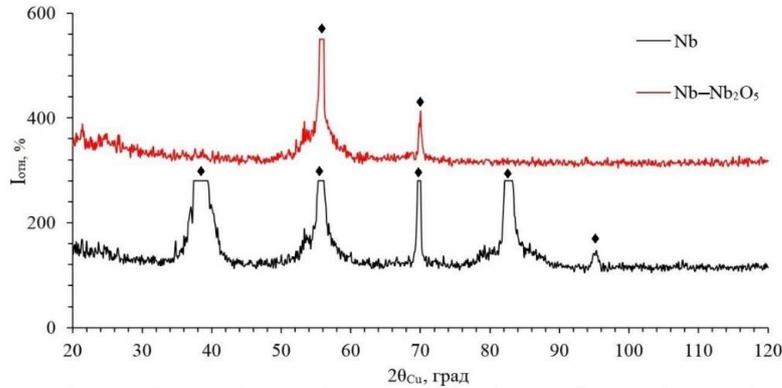


Рисунок 3.18. Распределение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для Nb до и после анодирования в 10% H₂SO₄ + 1% HF, U_a = 20 В, t_a = 1 ч, T = T_{ком}, где ♦ - Nb

Таким образом, установлено, что для стабильного формирования самоорганизованных нанопористых АОП на поверхности Nb (фольга) (группа I) оптимально использование водного раствора 10% H₂SO₄ + 1% HF. В предложенных условиях образуются АОП с рентгеноаморфной атомной структурой, толщиной не более 500 нм со слабоупорядоченным расположением регулярных пор с эффективным диаметром порядка $\langle d_p \rangle = (11 \pm 4)$ нм [204].

3.3.2. Электрофизические свойства

Экспериментальное изучение электрофизических свойств АОП, сформированных в растворах 10% H₂SO₄ и 10% H₂SO₄ + 1% HF, было выполнено методом электрохимической импедансной спектроскопии. Для этого были подготовлены две серии образцов (группа I). Первая была получена на компактном Nb (фольга) в 10% H₂SO₄ + 1% HF при значении U_a = 20 В в течение 1 часа, другая - в 10% H₂SO₄ путем подъема напряжения до 50 В и выдержки при

этом напряжении до достижения остаточных токов порядка 7 - 10 мкА/см² (Рисунок 3.15, кривые 1, 2).

На Рисунке 3.19 представлены частотные зависимости емкости $C_p(f)$ и $C_s(f)$ для серии образцов, анодированных в 10% H₂SO₄.

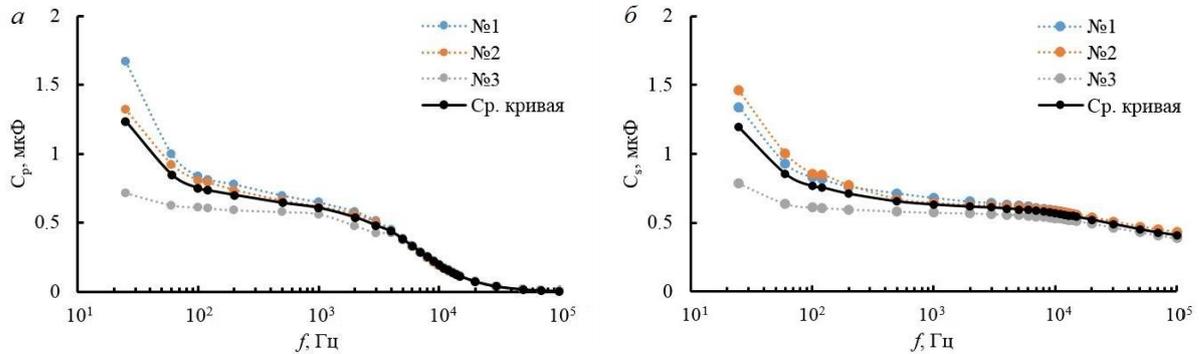


Рисунок 3.19. Частотные зависимости $C_p(f)$ и $C_s(f)$ для серии образцов Nb (фольга), анодированных в 10% H₂SO₄, $U_a = 50$ В, $t_a = 1$ ч, $T = T_{ком}$: параллельная (а) и последовательная (б) схема измерения

На кривых (Рисунок 3.19) присутствуют два участка: участок со слабой зависимостью емкости от частоты в диапазоне частот до $f \sim 3.16$ кГц, а в области более высоких частот - участок резкого спада значений емкости, более выраженный для зависимости $C_p(f)$. Хорошо известно [219], что наличие частотно независимого участка присуще оксидным слоям барьерного типа.

Также были построены диаграммы Боде: зависимости модуля импеданса $|Z|$ и фазового угла φ от частоты переменного тока f . Из Рисунка 3.20 видно, что для области частот 0.1 - 3 кГц наблюдается линейное изменение импеданса, типичное для диэлектрических материалов [159, 219, 220].

При более высоких частотах полное сопротивление оксида перестает зависеть от частоты. Таким образом, вид частотной зависимости $|Z|$ образца, анодированного в 10% H₂SO₄ (Рисунок 3.20), подтверждает существование оксидного слоя барьерного типа, что соответствует и виду кинетических зависимостей (Рисунок 3.15, кривые 1, 2). Модуль импеданса для минимальной

частоты $f_{\min} = 25$ Гц имеет значение $|Z|(f_{\min}) \approx 6.4 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$, что близко к данным [159].

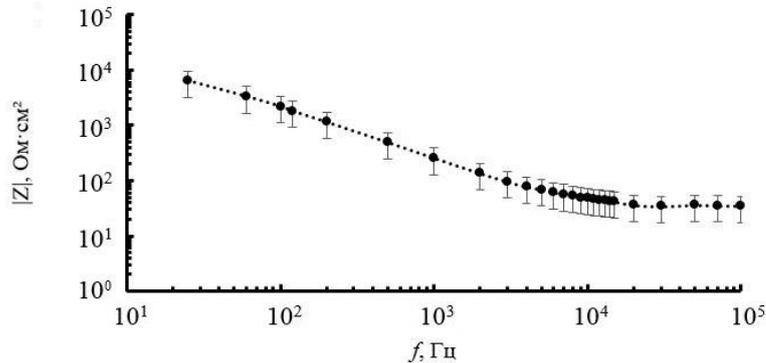


Рисунок 3.20. Диаграмма Бode $|Z|(f)$ для АОП, полученной на Nb фольге в 10% H_2SO_4 , $U_a = 50$ В, $t_a = 1$ ч, $T = T_{\text{ком}}$. Двойные логарифмические координаты. Вертикальные отрезки показывают разброс от образца к образцу

Далее в программе EIS Spectrum Analyzer по экспериментальным значениям зависимости $|Z|(f)$ строилась диаграмма Найквиста (Рисунок 3.21) и осуществлялось моделирование ЭЭС с расчетом ее параметров (Рисунок 3.21, I, II).

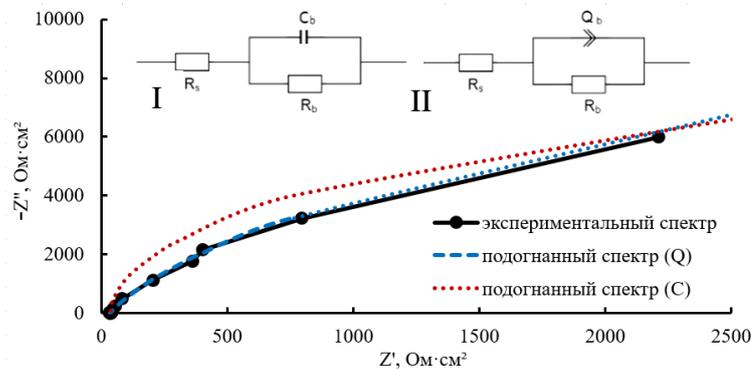


Рисунок 3.21. Экспериментальная (сплошная линия) и подогнанные (пунктирные линии) зависимости $Z''(Z')$ для барьерной АОП (10% H_2SO_4 , $U_a = 50$ В, $t_a = 1$ ч, $T = T_{\text{ком}}$). На вставке показаны виды эквивалентных электрических схем, используемых для моделирования

Поскольку вид зависимостей $j_a(t)$, АСМ - изображения поверхности, а также наличие (для области частот 0.1 - 3 кГц) частотно независимого участка на кривых $C_{p,s}(f)$ и линейного участка на кривой $|Z|(f)$ для образцов, анодированных в 10% H_2SO_4 , свидетельствуют о формировании оксидного слоя барьерного типа, то при моделировании были использованы ЭЭС, традиционно применяемые для гомогенных оксидных слоев и состоящие из сопротивления электролита R_s и параллельных $R_b - C_b$ или $R_b - CPE_b$ - цепочек, (Рисунок 3.21, I, II) [158, 159, 161, 221, 222]. На Рисунке 3.21 представлены результаты, сопоставления диаграммы Найквиста и модельной с применением ЭЭС двух видов.

Видно, что лучшее соответствие экспериментальной и модельной зависимостей имеет место для ЭЭС, включающей элемент постоянной фазы CPE [204]. Наличие в ЭЭС такой компоненты (далее Q_b), показывает, что в барьерной АОП, сформированной в 10% H_2SO_4 , имеют место дефекты в поверхностном слое, наличие которых скорее всего вызвано как внедрением ионов SO_2^{4-} , так и неоднородностями металлической подложки, что характерно для химически очищенной фольги. В случае включения в ЭЭС элемента CPE значение $Q_b = 1.2$ мкФ (Рисунок 3.21, II) превышает значение емкости барьерной АОП, оцененное по формуле (2.3) [158]. По всей видимости, использование неполированной фольги, а также большее значение концентрации серной кислоты, чем обычно применяемое для формирования барьерных АОП [55], вполне может привести к появлению дефектов, прежде всего, в поверхностном слое АОП. В таком случае, можно предположить, что толщина «идеального» диэлектрического слоя будет меньше и при оценке емкости по формуле (2.3) необходимо использовать меньшее значение толщины АОП. Таким образом, результаты моделирования ЭЭС показывают, что в барьерной АОП, сформированной в 10% H_2SO_4 при $U_a = 50$ В имеют место отклонения от однородности в поверхностном слое оксида.

На следующем этапе были проведены экспериментальные исследования электрофизических свойств образцов Nb (фольга) после анодирования в 10% $H_2SO_4 + 1\%$ HF при $U_a = 20$ В в течение $t_a = 1$ ч. Как было показано выше, ход

кинетических зависимостей $j_a(t)$, регистрируемых в процессе роста АОП при таких условиях (Рисунок 3.15, кривые 3 - 7), типичен для роста пористого оксида. АСМ - изображения поверхности также подтвердили формирование регулярных пор (Рисунок 3.16, а). Причем, установлено, что общая толщина пористой АОП, сформированной во фторсодержащем растворе, не превышает 500 нм, а толщина барьерного слоя порядка 50 нм, т.е. более чем в 2 раза меньше толщины (110 - 120 нм) исследованной барьерной АОП.

Как видно из Рисунка 3.22, для пористых АОП, полученных в 10% H_2SO_4 + 1% HF, во всем исследованном диапазоне f на зависимостях емкости $C_p(f)$ и $C_s(f)$ с ростом частоты наблюдается лишь спад емкости вплоть до 50 - 100 кГц. Значения емкости для АОП, полученных в 10% H_2SO_4 + 1% HF, заметно выше, чем для АОП, полученных в 10% H_2SO_4 . Подобное различие может обусловлено меньшей толщиной барьерного слоя пористого оксида ($\delta_{bc} \approx 50$ нм) по сравнению с толщиной исследованной ранее барьерной АОП.

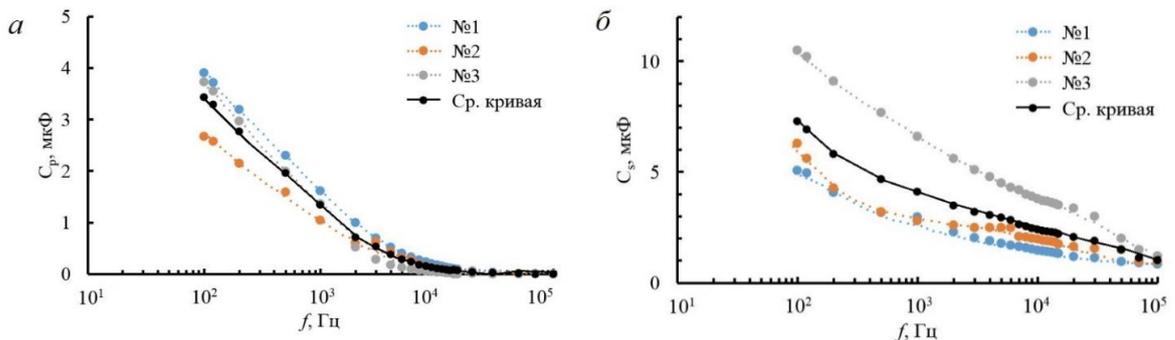


Рисунок 3.22. Частотные зависимости $C_p(f)$ и $C_s(f)$ для серии образцов фольги Nb, анодированных в 10% H_2SO_4 + 1% HF, $U_a = 20$ В, $t_a = 1$ ч, $T = T_{ком}$: параллельная (а) и последовательная (б) схема измерения

Сравнение диаграмм Бode для пористой и барьерной АОП (Рисунок 3.23, а) показывает, что для пористой АОП модуль импеданса $|Z|$ имеет меньшие значения, чем для исследованной барьерной АОП, что также объясняется малой толщиной барьерного слоя пористого оксида и наличием дефектов (пор), причем, влияние морфологических изменений сказывается только в частотном диапазоне

до 10 кГц. Из диаграммы Боде для фазового угла (Рисунок 3.23, б) видно, что положение максимума зависимости $-\varphi(f)$ по сравнению с таковым для барьерной АОП смещается в сторону малых частот и характеризуется значением, равным $-\varphi_{max} \approx 60^\circ$. Отметим, что в работах [158, 159] при изучении пористых АОП, сформированных на ниобиевой фольге, получены значения $-\varphi_{max}$, равные $65 \div 70^\circ$. Смещение максимума зависимости фазового угла $-\varphi(f)$ в сторону малых частот и уменьшение величины $-\varphi_{max}$ до $-\varphi_{max} \approx 60^\circ$ для пористой АОП по сравнению с исследованной барьерной АОП может быть обусловлено согласно [158, 159] присутствием неоднородного (фрактального) рельефа поверхности.

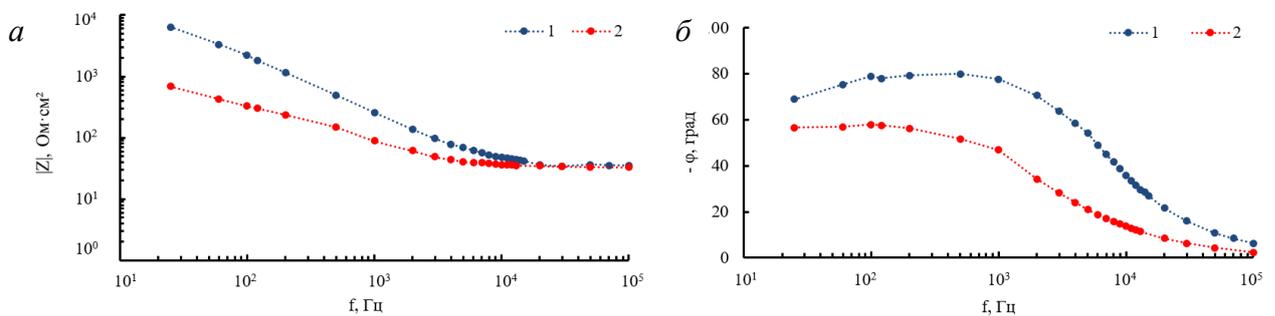


Рисунок 3.23. Диаграммы Боде для АОП, полученных анодированием Nb фольги в течение 1 часа при $T = T_{ком}$ в 10% H_2SO_4 , $U_a = 50$ В (1) и 10% $H_2SO_4 + 1\%$ HF, $U_a = 20$ В (2): $|Z|(f)$ - двойные логарифмические координаты (а) и $-\varphi(f)$ - полулогарифмические координаты (б)

Анализ литературы [158, 159, 219-223] показывает, что при изучении пористых оксидных слоев на ниобии методом ЭИС предлагается довольно большое число видов эквивалентных схем по сравнению с используемыми для барьерных АОП. Причем, во все предлагаемые ЭЭС для пористых АОП входит комплексное сопротивление ячейки, представленное сопротивлениями электролита (R_s), барьерного и пористого слоев (R_b , R_p). В данной работе при моделировании были апробированы виды ЭЭС, предлагаемые в [158, 159, 219, 223].

Было установлено [204], что модельная зависимость $Z''(Z')$, рассчитанная для ЭЭС в виде совокупности элемента R_s , определяющего сопротивление измерительного электролита, и цепочек $R_p - Q_p$ и $R_b - Q_b$, относящихся к внешнему пористому и внутреннему тонкому барьерному (на границе с металлом) слоям АОП [158, 159], наилучшим образом соответствует зависимости $Z''(Z')$, рассчитанной из экспериментальных данных (Рисунок 3.24).

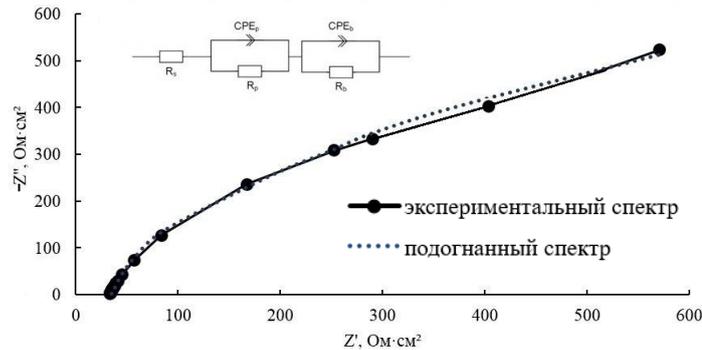


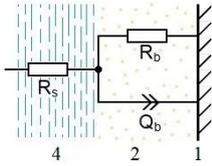
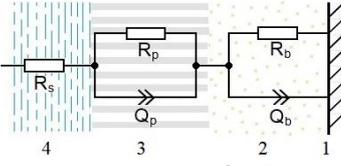
Рисунок 3.24. Экспериментальная (сплошная линия) и подогнанная (пунктирная линия) зависимости $Z''(Z')$ для пористой АОП (10% H_2SO_4 + 1% HF , $U_a = 20$ В, $t_a = 1$ ч, $T = T_{ком}$). На вставке показана эквивалентная электрическая схема.

В программе EIS Spectrum Analyser были рассчитаны параметры элементов подобранной ЭЭС. Измерительный электролит для барьерной АОП и пористой был использован один и тот же, соответственно и полученные значения сопротивления электролита близки друг к другу: $R_s \sim 33 - 35$ Ом. Найденные значения элементов подобранной ЭЭС (Таблица 10) показывают, что сопротивление пористого слоя ($R_p = 680$ Ом) значительно ниже барьерного ($R_b = 540$ кОм), что также обусловлено наличием пор и внедрением анионов электролита. Показатели n элементов CPE $Q_b = 20$ мкФ и $Q_p = 9$ мкФ для обоих слоев имеют значения, меньшие единицы, указывая на развитость рельефа поверхности. Оценка толщины барьерного слоя, исходя из $Q_b = 20$ мкФ, дает величину $\delta \sim 40$ нм, хорошо соответствующую найденной из напряжения формирования.

На основе полученных значений элементов подобранной ЭЭС и результатов изучения морфологии АОП микроскопическими методами были построены физические модели барьерной и пористой АОП (Таблица 10). Можно утверждать, что совместное применение комплекса микроскопических методов (СЭМ и АСМ) и электрохимической импедансной спектроскопии дало возможность собрать взаимодополняющие сведения о строении АОП на ниобиевой фольге, сформированных в водных растворах 10% H₂SO₄ и 10% H₂SO₄ + 1% HF.

Таблица 10.

Результаты моделирования и расчета параметров цепи ЭЭС

Условия анодирования	Вид ЭЭС/физическая модель	Значения параметров ЭЭС
10% H ₂ SO ₄ , U _a = 50 В, t _a = 1 ч (барьерная АОП, толщина δ ≈ 100 - 120 нм)		R _s = (35.0 ± 0.3) Ом, R _b = (26 ± 1) кОм, Q _b = (1.2 ± 0.3) мкФ, n _b = 0.93 ± 0.02.
10% H ₂ SO ₄ + 1% HF, U _a = 20 В, t _a = 1 ч (нанопористая АОП, толщина δ ~ 400 - 500 нм, диаметр пор d _p ~ 10 нм)	 1 - металл; 2, 3 - барьерный и пористый слой АОП; 4 - электролит.	R _s = (33.0 ± 0.6) Ом, R _p = (680 ± 10) Ом, Q _p = (9.0 ± 0.1) мкФ, n _p = 0.90 ± 0.02, R _b = (540 ± 20) кОм, Q _b = (20.3 ± 0.5) мкФ, n _b = 0.80 ± 0.01

Таким образом, получение самоорганизованной нанопористой АОП на компактном Nb с эффективными диаметрами пор и ячеек, равными $\langle d_p \rangle = (11 \pm 4)$ нм и $\langle d_c \rangle = (45 \pm 15)$ нм, толщиной не более 500 нм, с хорошей адгезией к металлической подложке, возможно при использовании экспериментально найденных оптимальных условий анодирования в водном растворе 10% H₂SO₄ + 1% HF при постоянном напряжении равном U_a = 20 В в течение t_a = 1 ч.

3.4. Функциональные свойства анодных оксидных пленок, полученных на компактных Nb и Ta

Коррозионная стойкость. Как известно [215, 224], изменение потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) с течением времени свидетельствует о происходящих на поверхности образца процессах (образование пассивного слоя и/или его разрушение) или их отсутствии, т.е. невосприимчивости к воздействию среды, а значит проведение сравнительных измерений ПРЦ для металлов до и после формирования АОП позволяет судить о коррозионной стойкости, и как следствие, о биосовместимости покрытий.

На Рисунке 3.25 представлены временные зависимости ПРЦ - $E(t)$ для компактного Nb, Ta и Ti (группы I, II, III) в сравнении с Al. Для образцов Nb и Ta на начальном этапе выдержки характерен незначительный рост ПРЦ с переходом в область положительных значений, что может свидетельствовать об образовании пассивного оксидного слоя на металле. При увеличении времени выдержки до 6 ч, величина ПРЦ практически не меняется (Рисунок 3.25).

Временные зависимости ПРЦ в течение 6 ч для образцов Nb и Ta после анодирования в электролите $C_2H_6O_2 + 0.2M NH_4NO_3$ (для анодирования Nb добавлялось 3% H_2O) представлены на Рисунке 3.26. Как видно, значения ПРЦ близки друг к другу, наблюдается слабое уменьшение ПРЦ с выходом его на новое равновесное состояние. Такой ход зависимости типичен для образцов Nb и Ta, анодированных во всех исследуемых электролитах [218].

Было установлено, что выдержка образцов ниобиевой фольги, анодированных в 10% $H_2SO_4 + 1\% HF$ ($U_a = 20$ В, $t_a = 1$ ч), в растворе Рингер-Локка в течение двух месяцев практически не влияет на значение ПРЦ (Рисунок 3.27).

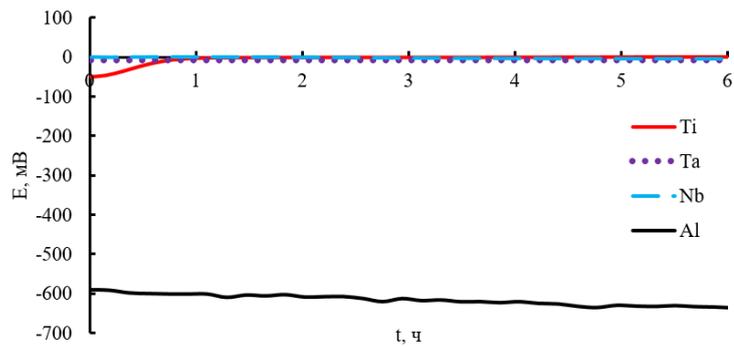


Рисунок 3.25. Изменение ПРЦ со временем $E(t)$ для Nb, Ta, Ti и Al, выдержанных 6 ч в растворе Рингер - Локка

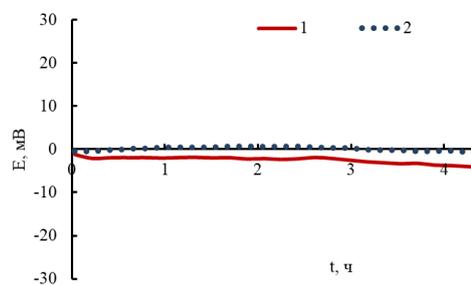


Рисунок 3.26. Изменение ПРЦ со временем для образцов Nb (кривая 1) и Ta (кривая 2), анодированных в нитратных органических электролитах и выдержанных в течение 6 ч в растворе Рингер - Локка

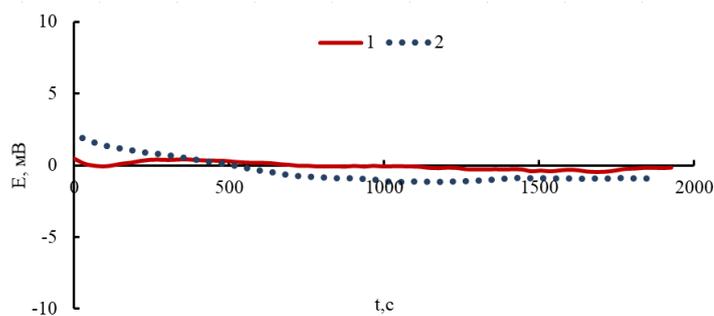


Рисунок 3.27. Изменение ПРЦ со временем в растворе Рингер - Локка для образцов Nb, анодированных в 10% H_2SO_4 + 1% HF, $U_a = 20$ В, $t_a = 1$ ч. Кривая 1 получена при испытаниях анодированных образцов, кривая 2 - после анодирования и выдержки образцов в растворе Рингер - Локка в течение 2 месяцев

Таким образом, можно утверждать, что для образцов ниобиевой фольги как до, так и после формирования АОП на поверхности с увеличением времени выдержки до 2-х месяцев в растворе, моделирующем плазму крови, значения ПРЦ лишь незначительно отклоняются от нуля, что свидетельствует об отсутствии коррозионного растворения поверхности.

Смачиваемость. Для исследования смачиваемости поверхности на образцы наносились по три капли воды объёмом 0.05 мл. На Рисунке 3.28 представлены фотографии капель на поверхности ниобиевой фольги до и после формирования АОП во фторсодержащем растворе. Как было показано выше, в данных условиях на поверхности химически очищенной фольги происходит формирование слабоупорядоченной нанопористой АОП с эффективным диаметром пор $\langle d_p \rangle = (11 \pm 4)$ нм (Рисунок 3.16).

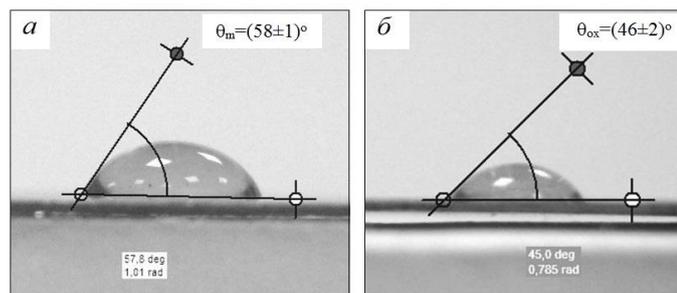


Рисунок 3.28. Фото водяной капли (после обработки в программе Vista Metrix) на поверхности ниобиевой фольги до (а) и после формирования АОП в растворе 10% H_2SO_4 + 1% HF, $U_a = 20$ В, $t_a = 1$ ч (б); Показаны значения краевых углов смачивания для Nb до (θ_m) и после (θ_{ox}) синтеза АОП

Краевые углы смачивания θ для всех исследованных поверхностей до анодирования, полученные как при расчете по формуле (2.9), так и с помощью программы Vista Metrix, имеют для Nb значения $\theta_m = (58 \pm 1)^\circ$ (Рисунок 3.28, а), т.е. поверхности исследуемых металлов являются гидрофильными, поскольку численные значения краевого угла меньше 90° . После роста АОП в 10% H_2SO_4 + 1% HF на поверхности компактного Nb значения краевых углов

уменьшаются примерно на 20% (Рисунок 3.28, б), что свидетельствует об усилении гидрофильности.

Установленное улучшение смачиваемости после формирования нанопористой АОП на поверхности ниобиевой фольги может способствовать увеличению адгезии и жизнеспособности клеточных культур. Это говорит о перспективности использования анодной модификации поверхности для изготовления биоактивных ниобиевых имплантатов.

Антибактериальная активность. Показано, что на образцах Nb (фольга) наблюдалась устойчивая антибактериальность как по отношению к грамположительным, так и грамотрицательным бактериям. При посеве в присутствии образцов Nb/Nb₂O₅ жизнеспособных колоний стафилококка не наблюдалось, тогда как в пробирках с контрольным буферным раствором их количество составляло $N_c = 86$ КОЕ/мл. Результаты исследования *in vitro* показали [218] показали уменьшение на порядок числа колоний как грамположительных (стафилококк эпидермальный), так и грамотрицательных (кишечная палочка) бактерий на анодно-модифицированных образцах ниобиевой и танталовой фольги (группа I). В контрольном растворе количество колоний кишечной палочки составляло 1118 КОЕ/мл, а в присутствии Nb/Nb₂O₅ - 8 КОЕ/мл, т.е. наблюдается замедление размножения колоний кишечной палочки. Такое различие по действию на разные виды бактерий можно объяснить особенностями их строения. Известно, что грамотрицательные бактерии устойчивее из-за своей более мощной и непроницаемой клеточной стенки, чем грамположительные. На наличие антибактериальных свойств всех исследуемых образцов указывают и измерения оптической плотности растворов методом нефелометрии. Во всех случаях мутность раствора, т.е. концентрация КОЕ уменьшилась на порядок по сравнению с контрольным раствором с культурами.

Как следует из вышесказанного, после нанесения нанопористой АОП усиливается антибактериальная активность компактного Nb (фольга). Следовательно, формирование нанопористых АОП на поверхности ниобиевых

имплантатов может способствовать снижению риска заражения при их использовании.

Таким образом, гидрофильность поверхности, коррозионная стойкость в биосредах, а также антибактериальная активность пористых АОП свидетельствуют о перспективности электрохимического анодирования компактного Nb при изготовлении биосовместимых имплантатов.

Выводы по Главе 3

В Главе 3 излагается комплекс результатов исследования роста, структуры и свойств анодных оксидных пленок, полученных на Nb и Ta (фольга) во фтор- и нитратсодержащих электролитах.

1. Исследованы особенности роста АОП на Nb в водном растворе 10% H_3PO_4 + 1% HF в зависимости от условий процесса: предварительной обработки металла, плотности тока, j_a , напряжения, U_a , и времени, t_a . Экспериментально установлено, что для формирования рентгеноаморфных пленок Nb_2O_5 с хорошей адгезией к металлической подложке оптимально использование значений: $j_a = 0.34 \text{ mA/cm}^2$ 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. Обнаружено, что для синтеза нанопористых АОП необходимо 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-} .

2. Установлено, что ускоренное ($t_a = 10 - 30$ мин) формирование АОП на Nb с иерархической микронаноструктурой, включающей слабоупорядоченные нанопоры ($d_p \approx 10 - 15$ нм) и локальные неоднородности микронного размера (от 0.1 до 1 мкм) обеспечивается анодированием в органическом нитратсодержащем

электролите ($C_2H_6O_2 + 0.2M NH_4NO_3 + 3\% H_2O$) при $U_a = 30$ В. Поскольку бимодальная шероховатость оксидных покрытий способствует их лучшей биосовместимости, то кратковременную обработку ниобиевых имплантатов в органическом нитратном электролите можно использовать для улучшения их приживаемости.

3. Показано, что рост АОП на Nb (фольга) в $10\% H_2SO_4 + 1\% HF$ при $U_a = 20$ В, $T = T_{комн}$ в течение $t_a = 1$ ч характеризуется высокой воспроизводимостью и стабильностью процесса. Комплексом методов 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, имеют рентгеноаморфную атомную структуру, толщину не более 500 нм. Сделан вывод о том, что для формирования самоорганизованных нанопористых АОП наиболее технологична анодная обработка компактного Nb в $10\% H_2SO_4 + 1\% HF$.

4. Методом ЭИС изучены электрофизические свойства нанопористых АОП, сформированных в оптимальных условиях на компактном Nb в $10\% H_2SO_4 + 1\% HF$. Моделирование эквивалентных электрических схем (ЭЭС) показало, что экспериментальные данные наилучшим образом описываются 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.

5. Показано, что формирование нанопористой АОП на поверхности компактного Nb в $10\% H_2SO_4 + 1\% HF$ приводит к улучшению гидрофильности и усилению антибактериальной активности и коррозионной стойкости фольги. Сделан вывод о перспективности использования анодной модификации в $10\% H_2SO_4 + 1\% HF$ при изготовлении биоактивных ниобиевых имплантатов.

Глава 4. Анодные оксидные пленки на порошках Ti и Nb

В четвертой главе излагаются результаты комплексного исследования закономерностей роста и структурообразования анодных оксидных пленок на пористых порошковых материалах из губчатого титана (ППМ ГТ) и спеченных порошках Nb (СП Nb).

4.1. Анодные оксидные пленки на пористых порошковых материалах из губчатого Ti

На первом этапе выполнялось экспериментальное изучение морфологии и элементного состава образцов ППМ ГТ (группа IV). Типичное СЭМ-изображение поверхности образца до анодирования (Рисунок 4.1) свидетельствует о достаточно развитой морфоструктуре, характерной для титановой губки [27 - 30].

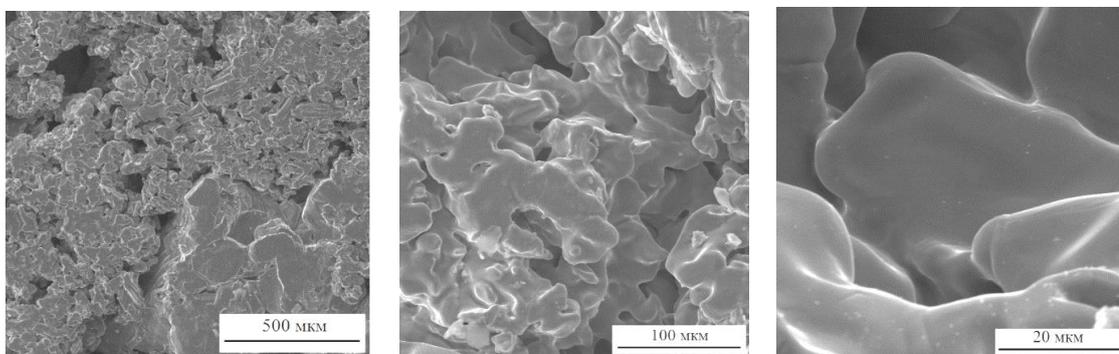


Рисунок 4.1. СЭМ - изображения поверхности образцов ППМ ГТ, полученные при разных увеличениях

АСМ - исследование участков поверхности размером (1×1) и (2×2) мкм показало, что морфоструктура поверхностного слоя в пределах одной микрочастицы включает достаточно однородные области с небольшим количеством выступающих частиц с линейными размерами в диапазоне от 20 до 200 нм (Рисунок 4.2).

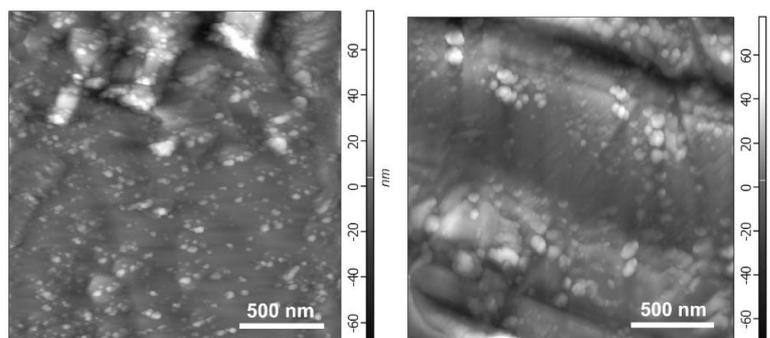
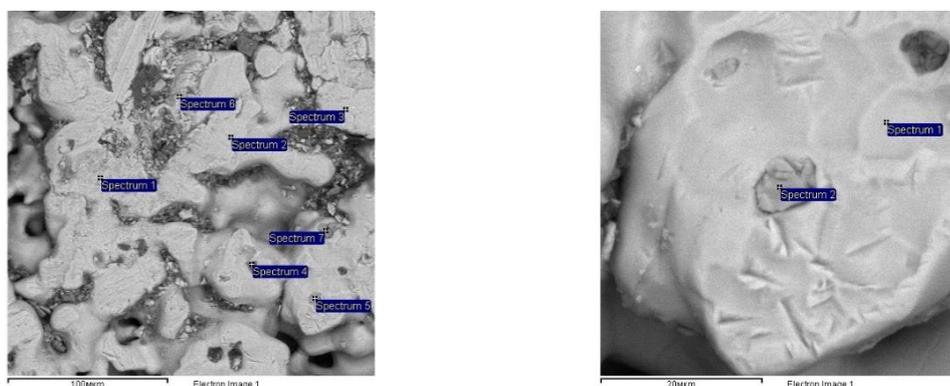


Рисунок 4.2. АСМ - изображения участков поверхности образцов ППМ ТТ

ЭДС - анализ элементного состава спеченного порошка (Рисунок 4.3) показал, что на всех исследованных участках поверхности (1, 2, 3, 6) основным элементом является Тi ($C_{Ti} \approx 90 \div 100$ мас.%), отмечается также наличие С около 9 мас.%.



Участок	С	О	Тi
	Массовая доля элементов, мас. %		
Spectrum 1	9.09		90.03
Spectrum 2	8.02		91.98
Spectrum 3	8.89		91.11
Spectrum 5	7.84	19.21	72.96
Spectrum 6			100.00
Spectrum 7	7.04	22.05	70.91

Участок	С	О	Тi
	Массовая доля элементов, мас. %		
Spectrum 1	9.33		90.67
Spectrum 2	9.07	20.92	70.01

Рисунок 4.3. СЭМ - изображения поверхности ППМ ТТ и элементный состав анализируемых участков

В области включений (5, 7) наряду с Тi и С фиксируется также наличие О порядка 20 мас.%. Обнаруженное присутствие кислорода коррелирует с данными [28]. Присутствие С от 5.5 до 9.3 мас.% может быть обусловлено высокой адсорбционной способностью микрочастиц губчатого титана.

4.1.1. Самоорганизованные наноструктурированные оксидные пленки

Анодирование образцов ППМ ГТ ($S_{уд} = 1350 \text{ см}^2/\text{г}$) во фторсодержащем водном электролите осуществлялось впервые, поэтому экспериментальный поиск оптимальных условий, приводящих к формированию нанотрубчатой оксидной пленки, проводился путем варьирования условий процесса (напряжения и плотности тока) с последующим анализом зависимостей напряжения и тока от времени $U_a(t)$ и $j_a(t)$. Начальные условия анодирования выбирались на основе имеющихся литературных данных для анодирования компактного Ti. Согласно [103, 107] для получения нанотрубчатых АОП толщиной до 500 нм в водном растворе 10% H_2SO_4 с добавкой 0.15% HF оптимально использование вольтстатического режима при напряжении $U_a = 20 \text{ В}$ и комнатной температуре электролита $T = (293 - 298) \text{ К}$ с продолжительностью процесса от одного до нескольких ч. Причем, начальный подъем напряжения до заданного значения рекомендуется осуществлять со скоростью не более 1 В/с [103].

Однако, обнаружено, что анодирование образцов ППМ ГТ в ВСП при $U_a = 20 \text{ В}$ на регистрируемых зависимостях $j_a(t)$ наблюдаются скачки тока, которые, по всей видимости, обусловлены пробоем барьерного слоя АОП, формируемой на поверхности микрочастиц губчатого титана (Рисунок 4.4, кривая 1).

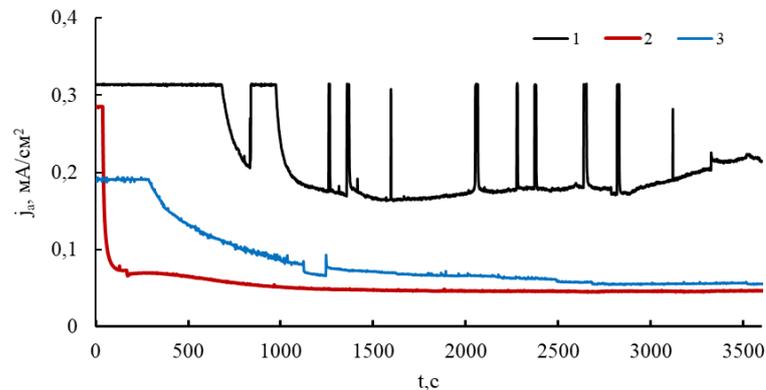


Рисунок 4.4. Зависимости $j_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП на образцах ППМ ГТ в 10% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.15\% \text{ HF}$, $U_a = 20 \text{ В}$ (кривая 1), 10 В (кривая 2) и 15 В (кривая 3), $t_a = 1 \text{ ч}$

По этой причине, в дальнейшем были использованы меньшие значения напряжения, равные 10 и 15 В, с реализацией начальной стадии подъёма напряжения со скоростью $\gamma = 100$ мВ/с (Рисунок 4.4, кривые 2,3). Оказалось (Рисунок 4.4, кривые 2,3), что при $U_a = 10$ и 15 В вид $j_a(t)$ характерен наблюдаемым при росте самоорганизованных нанотрубчатых АОП на компактном Ti [103] и нанопористых АОП на спеченных порошках алюминиды титана [226]. При этом, на $j_a(t)$ последовательно выделяются участки, характеризующие стадии формирования АОП: участок спада тока, соответствующий образованию барьерного слоя; участок замедления спада тока, свидетельствующий о начале зарождения пор из-за локального растворения барьерного слоя; участок постоянства тока, характерный для стационарного роста пор/трубок.

На следующем этапе исследование процесса роста АОП проводили в ГСР при постоянном значении плотности тока в диапазоне $j_a = (0.1 - 0.3)$ мА/см² вблизи значения стационарной плотности тока (Рисунок 4.4), зарегистрированной в ВСР. Вид, наиболее близкий к характерному для формирования самоорганизованного нанотрубчатого анодного оксида имели кривые $U_a(t)$, полученные при $j_a = 0.1$ и 0.15 мА/см² (Рисунок 4.5).

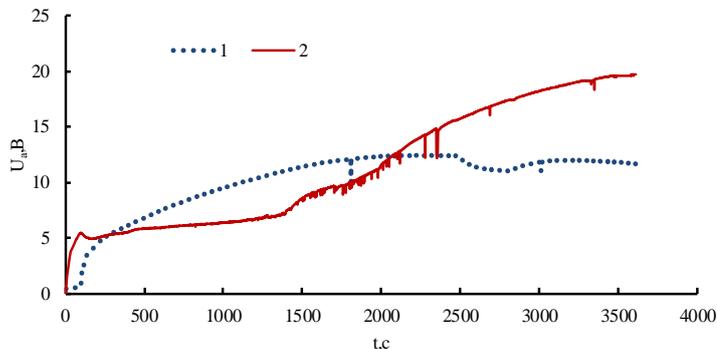


Рисунок 4.5. Зависимости $U_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП на образцах ППМ ГТ в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF, $j_a = 0.1$ мА/см² (кривая 1) и $j_a = 0.15$ мА/см² (кривая 2), $t_a = 1$ ч

Видно, что для $j_a = 0.15$ мА/см² после $t_a \approx 30$ мин анодирования, напряжение начинает расти, также на зависимости $U_a(t)$ наблюдаются незначительные скачки напряжения. Оптимальное время анодирования при $j_a = 0.15$ мА/см² составляло

порядка 60 мин, поскольку дальнейшее продолжение процесса приводило к резкому возрастанию температуры раствора. Необходимо отметить, что при ВСП с плавным подъемом напряжения ($\gamma \equiv dU_a/dt \approx 100$ мВ/с) до $U_a = 10$ и 15 В имеет место хорошая воспроизводимость зависимостей $j_a(t)$ (Рисунок 4.6) с величинами плотности тока в конце процесса ($t_a = 60$ мин) от 0.03 до 0.06 мА/см².

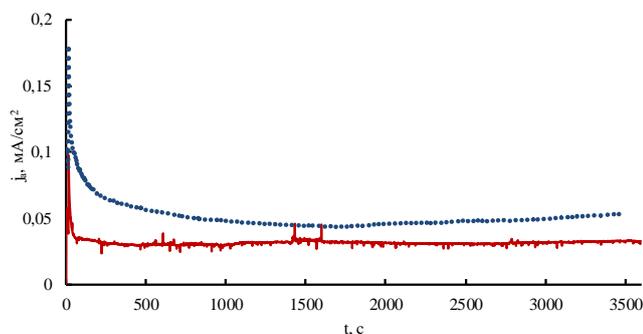


Рисунок 4.6. Зависимости $j_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП на образцах ППМ ГТ в 10% H₂SO₄ + 0.15% HF, $U_a = 15$ В, $t_a = 1$ ч

Таким образом, установлено, что зависимости $j_a(t)$ и $U_a(t)$, зарегистрированные как в ВСП при значении $U_a = 10$ В и 15 В, так и в ГСП с плотностью тока $j_a = 0.15$ мА/см², типичны для формирования на образцах ППМ ГТ самоорганизованных АОП пористого/трубчатого типа.

На следующем этапе было проведено исследование морфологии поверхности анодированных образцов ППМ ГТ методами СЭМ и АСМ. Из СЭМ - изображений образцов, анодированных при $U_a = 15$ В в течение 1 ч (Рисунок 4.7, а - в), видно, что на поверхности оксида наблюдается регулярно пористый рельеф, свидетельствующий о формировании самоорганизованной АОП с открытыми порами со средним эффективным диаметром $\langle d_p \rangle = (50 \pm 10)$ нм (Рисунок 4.7, в). Причем, пористый массив АОП характеризуется слабоупорядоченным расположением пор, т.е. аморфной мезоскопической структурой [206]. На отдельных участках (Рисунок 4.7, а, б) присутствуют фрагменты дополнительного, "дефектного", слоя толщиной от 50 до 100 нм, располагающиеся поверх регулярного пористого массива. По всей видимости, они представляют собой остатки первичной оксидной пленки, покрывающей, как

правило, поверхность микрочастиц губчатого титана [30]. Для полного удаления фрагментов дефектного слоя, характеризующихся слабой адгезией к основному пористому массиву, рекомендуется согласно [223] проводить обработку анодированного образца в ультразвуковой ванне.

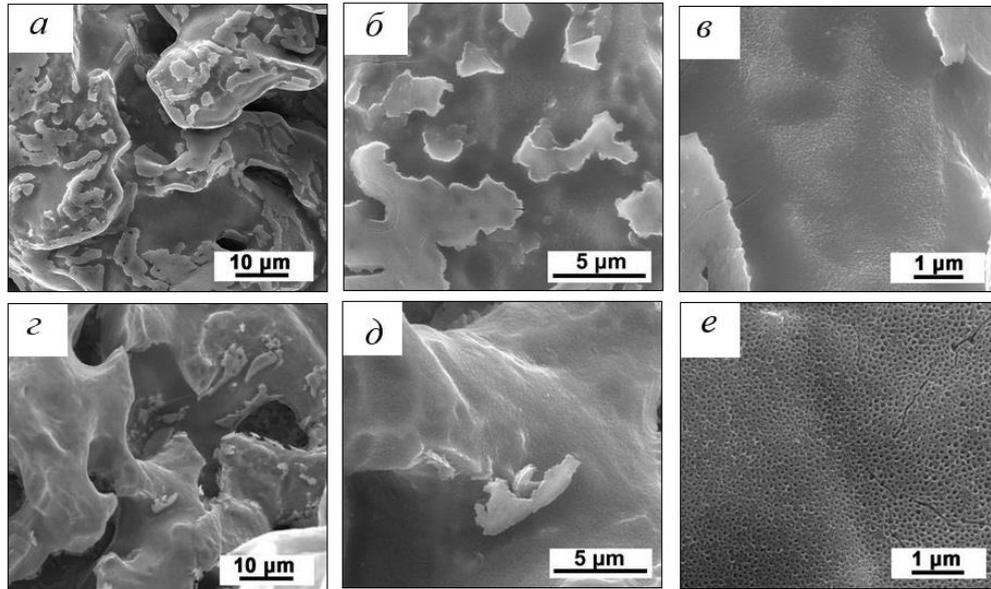
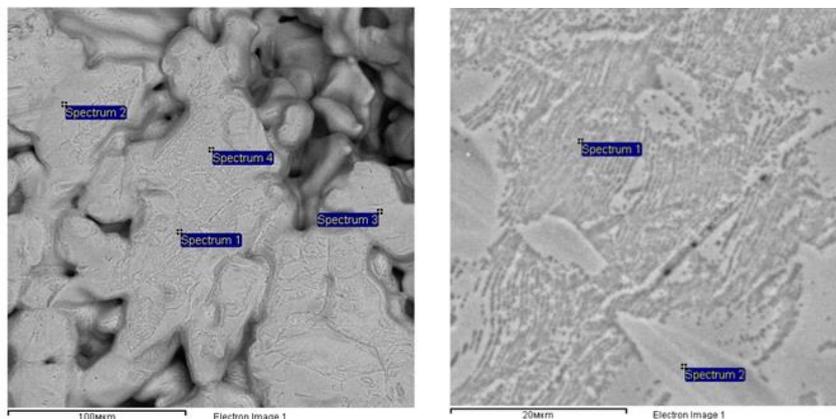


Рисунок 4.7. СЭМ - изображения поверхности образцов ППМ ГТ после анодирования в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF, $t_a = 1$ ч, $T = T_{комн}$: ВСР при $U_a = 15$ В (а - в); ГСР при $j_a = 0.15$ mA/cm^2 (г - е) [206]

Как видно из СЭМ - изображений (Рисунок 4.7, г - е), после анодирования в оптимальных условиях ГСР на поверхности частиц порошка формируется самоорганизованная анодно-оксидная пленка пористого типа. Присутствие малых фрагментов дополнительного слоя в этом случае наблюдается лишь на отдельных участках поверхности (Рисунок 4.7, г, д). Необходимо отметить, что на исследованных участках АОП, полученных в условиях ГС анодирования, отмечается несколько большая неоднородность размеров пор (Рисунок 4.7, е), чем у пленок, сформированных в ВСР (Рисунок 4.7, в). Так, обнаруживаются участки с линейными размерами от 0.5 до 1 мкм, характеризующиеся диаметрами пор в диапазоне от 40 до 110 нм. Таким образом, изучение поверхности анодированных образцов ППМ ГТ методом СЭМ свидетельствует о формировании АОП с

регулярно пористой, а не трубчатой мезоструктурой, которая характерна для анодирования компактного титана и пористых титановых губок [103, 107].

Результаты ЭДС - анализа элементного состава АОП, полученных в оптимальных условиях ВСП, показаны на Рисунке 4.8.



Участок	C	O	F	Ti
	Массовая доля элементов, мас. %			
Spectrum 1		21.56	1.64	76.80
Spectrum 2		19.73		80.27
Spectrum 3	4.27	24.66	1.55	69.52
Spectrum 4	4.50	31.60	1.94	61.97

Участок	O	F	Ti
	Массовая доля элементов, мас. %		
Spectrum 1	29.24	2.12	68.64
Spectrum 2	28.72		71.28

Рисунок 4.8. СЭМ - изображения поверхности АОП на ППИМ ГТ, полученных в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF ($U_a = 15$, $t_a = 1$ ч, $T = T_{комн}$) и элементный состав анализируемых участков

Для всех исследованных участков поверхности (1 - 4) основными элементами являются Ti и O, отмечается также наличие C около 5 мас.%. Соотношение массовых долей Ti и O указывает, что состав АОП хорошо соответствует TiO_2 . Кроме того, зафиксировано незначительное присутствие F и S, входящих в состав электролита (Рисунок 4.8).

Параллельно для изучения строения поверхности АОП был применен метод АСМ. Вид АСМ - изображений (Рисунок 4.9) показал, что на микронеоднородной поверхности образцов после анодирования в ГСП при оптимальных условиях ($j_a = 0.15$ mA/cm^2 , $T = T_{комн}$, $t_a = 60$ мин.) наблюдается появление наноструктурированного рельефа. Причем, наряду с участками, характеризующимися наличием регулярно расположенных пор (Рисунок 4.9, а),

выявлены и области, имеющие трубчатое строение (Рисунок 4.9, б). Анализ АСМ - изображений (Рисунок 4.9, а, б) дает для всех исследованных пленок близкие эффективные диаметры регулярных пор - $\langle d_p \rangle = (50 \pm 15)$ нм и внутренних диаметров трубок - $\langle d_t \rangle = (50 \pm 20)$ нм. В свою очередь внешний диаметр трубок находится в диапазоне $d_c = (160 \div 200)$ нм. Значения укладываются в интервал $\langle d_p \rangle$, полученных при компьютерной обработке СЭМ - изображений (Рисунок 4.7, д, е). Оценка показывает, что за счет формирования пористого анодно-оксидного слоя удельная поверхность увеличивается в 8 - 10 раз.

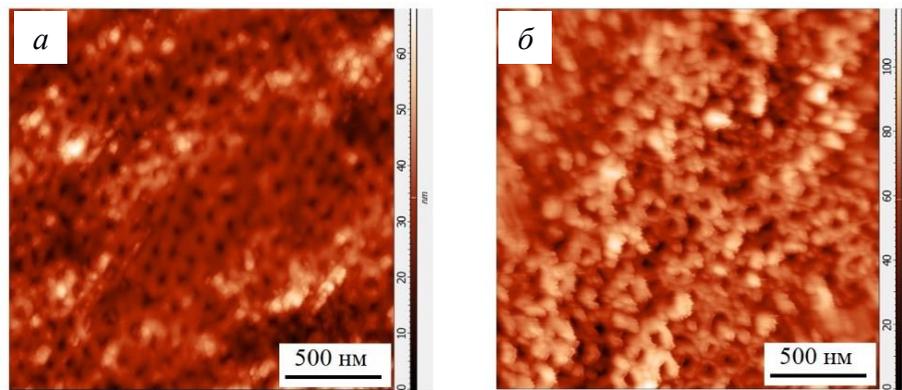


Рисунок 4.9. АСМ - изображения различных участков (а, б) поверхности АОП на образцах ППМ ГТ, полученных в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF, $j_a = 0.15$ мА/см², $t_a = 1$ ч, $T = T_{комн}$

Оценка толщины пористого/трубчатого оксидного слоя, выполненная из АСМ - изображений, полученных при сканировании областей оксида с неоднородным рельефом, дала значение в диапазоне от 250 до 350 нм, что соответствует приводимым в литературе данным о толщине АОП, сформированных на компактном Ti (фольга) в аналогичных условиях [103, 107].

На Рисунках 4.10 - 4.13 показаны АСМ - изображения образцов до и после ВС анодирования при $U_a = 15$ В (Рисунок 4.6). Несмотря на то, что для изучения методом АСМ выбирались достаточно ровные участки поверхности образцов, видно, что и для них рельеф поверхности является неоднородным (Рисунок 4.10), что характерно для морфологии частиц губчатого титана.

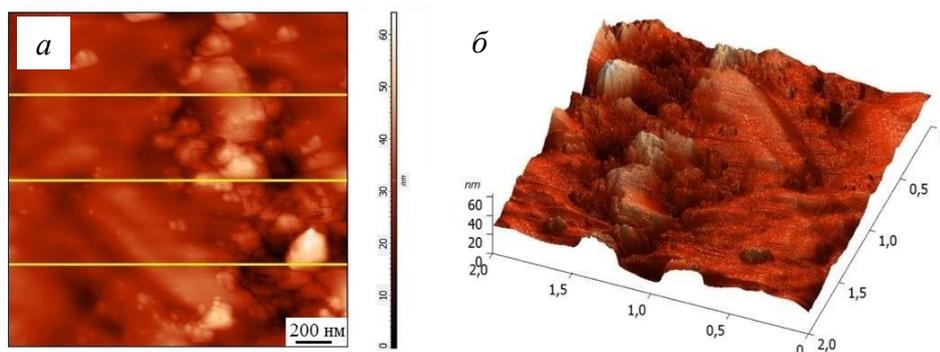


Рисунок 4.10. АСМ - изображение участка поверхности образца ППМ ГТ (а) и соответствующее 3D изображение (б)

АСМ - изображения АОП (Рисунок 4.11 и 4.12) свидетельствуют, что на исследованных участках поверхности наблюдается присутствие слабоупорядоченных трубок с внутренним диаметром $\langle d_i \rangle \approx 40$ нм и внешним $\langle d_c \rangle \approx (110 \pm 30)$ нм. Необходимо отметить, что на поверхности АОП обнаружены также одиночно расположенные округлые микронеоднородности размерами $\sim 0.5 - 0.7$ мкм и высотой порядка 500 нм (Рисунок 4.11).



Рисунок 4.11. АСМ - изображение участка поверхности АОП, полученной в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF в течение 60 мин при $U_a = 15$ В. Размер области сканирования 2.5×5 мкм

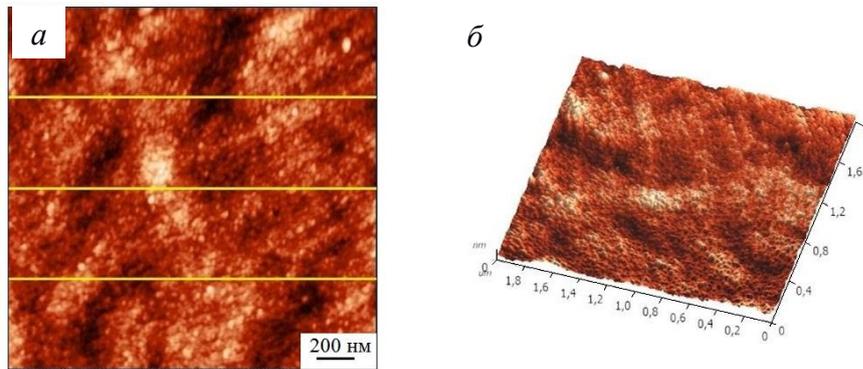


Рисунок 4.12. АСМ - изображение участка поверхности (а) и соответствующее 3D изображение для АОП, полученной в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF , $U_a = 15$ В, $t_a = 1$ ч. Размер области сканирования 2×2 мкм (б)

С помощью модуля Image Analysis P9 (процедура Roughness 2D) были построены линии профиля (Рисунок 4.13, 4.14) для АСМ - изображений участков поверхности образцов ППМ ГТ до (Рисунок 4.10) и после (Рисунок 4.12) анодирования и рассчитаны спектры параметров шероховатости.

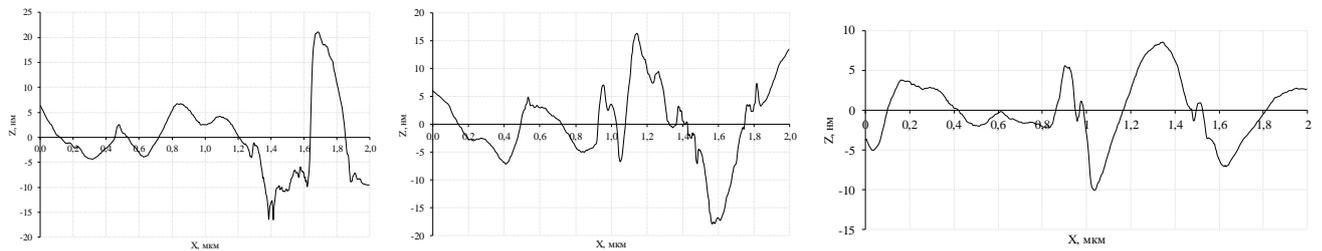


Рисунок 4.13. Профили поверхности для линий, показанных на Рисунке 4.10, а

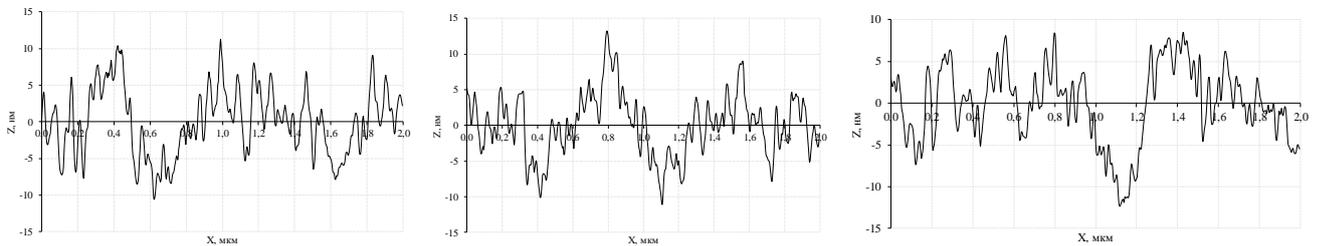


Рисунок 4.14. Профили поверхности для линий, показанных на Рисунке 4.12, а

Построение линий профиля (Рисунок 4.14) на участке поверхности, АСМ - изображение которого приведено на Рисунке 4.12, показывает, что после

аноодирования имеет место наложение регулярно-нанотрубчатого рельефа сформированной оксидной пленки на микронеоднородный профиль поверхности образца ППМ ГТ (Рисунок 4.11).

Значения некоторых параметров шероховатости (R_a - среднее арифметическое отклонение профиля, R_{max} - наибольшая высота неровностей профиля, S_m - средний шаг неровностей профиля, S - средний шаг местных выступов профиля, ℓ_a - средняя длина волны профиля, D - плотность выступов профиля), рассчитанные из профилей поверхности для АСМ - изображений образцов до (Рисунок 4.13) и после аноодирования (Рисунок 4.14), приведены в Таблице 11. Видно, что после аноодирования наиболее значительно изменяется параметр S_m , а, соответственно, и связанная с ним величина - D .

Таблица 11.

Значения некоторых параметров шероховатости образцов ППМ ГТ до (I) и после (II) аноодирования в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF в течение 60 мин при $U_a = 15$ В (базовая длина $\ell \approx 2$ мкм)

Тип образца	R_a , нм	R_{max} , нм	S_m , мкм	S , мкм	ℓ_a , мкм	D
I	5.94±0.32	35.97±1.29	0.43±0.01	0.06±0.01	0.54±0.08	4.71±0.23
II	3.87±0.27	23.28±2.50	0.12±0.05	0.03±0.01	0.14±0.01	20.06±3.55

Как следует из данных Таблицы 11, средний шаг неровностей профиля S_m в пределах базовой длины ℓ на исследуемых участках поверхности аноодированных образцов коррелирует со значениями внешнего диаметра трубок (Рисунок 4.11, 4.12).

Обычно принимается [92 - 97, 139, 227], что причиной формирования самоорганизованных АОП (как с пористой, так и трубчатой мезоструктурой) является синергия процессов роста и растворения оксидной пленки, реализующаяся под действием электрического поля. По мнению авторов работ [91, 95, 97, 126, 139, 227], преобразование нанопор в нанотрубки при аноодировании Ti во фторсодержащих электролитах происходит из-за внедрения ионов фтора в тело оксидной пленки во время роста АОП. Однако, на основе

присутствия областей как с пористой, так и с трубчатой мезоструктурой АОП (Рисунок 4.9) можно предположить, что на формирование самоорганизованных АОП влияет также и неоднородность рельефа анодируемой поверхности, в данном случае – частиц порошка губчатого титана. Скорее всего, этот факт оказывает влияние на соотношение процессов роста и растворения (под действием F^- и SO_4^{2-} -ионов) формирующейся оксидной пленки на различных участках пористого образца, что и приводит к появлению областей как с нанотрубчатой, так и с нанопористой структурой [206].

Методом дифракции рентгеновских лучей был выполнен анализ атомной структуры серии образцов ППМ ГТ до и после анодирования (Рисунок 4.15). На дифрактограмме неанодированного образца (Рисунок 4.15, а, Таблица 12) присутствуют брегговские отражения Ti малой интенсивности, что характерно для рентгенограмм спеченных порошков. Кроме отражений Ti для некоторых образцов до анодирования были зарегистрированы отдельные дифракционные линии, соответствующие фазам TiO ($d = 2.07 \text{ \AA}$) и $\alpha - TiO_2$ ($d = 3.60 \text{ \AA}$) (Рисунок 4.15, а, Таблица 12).

На дифрактограммах большинства исследованных анодированных образцов ППМ ГТ присутствуют лишь брегговские пики титановой подложки и дополнительных дифракционных максимумов не выявляется. Можно утверждать, что сформированные оксидные пленки являются рентгеноаморфными. Однако для ряда образцов после синтеза наноструктурированной АОП на рентгенограммах (Рисунок 4.15, б) наряду с отражениями от Ti и слабым диффузным максимумом, соответствующим аморфному АОТ, регистрируются линии малой интенсивности (Таблица 13), соответствующее кристаллической модификации $\alpha - TiO_2$ ($d = 3.60 \text{ \AA}$, 1.27 \AA), а на некоторых образцах – также отражение от фазы TiO ($d = 2.07 \text{ \AA}$). Данный факт позволяет предположить, что в составе оксидной пленки, сформированной при таких условиях, наряду с аморфной составляющей АОП присутствует незначительное количество (следы) кристаллической оксидной компоненты, что

коррелирует с обнаружением на поверхности нанотрубчатой АОП отдельных округлых микронеоднородностей (Рисунок 4.11).

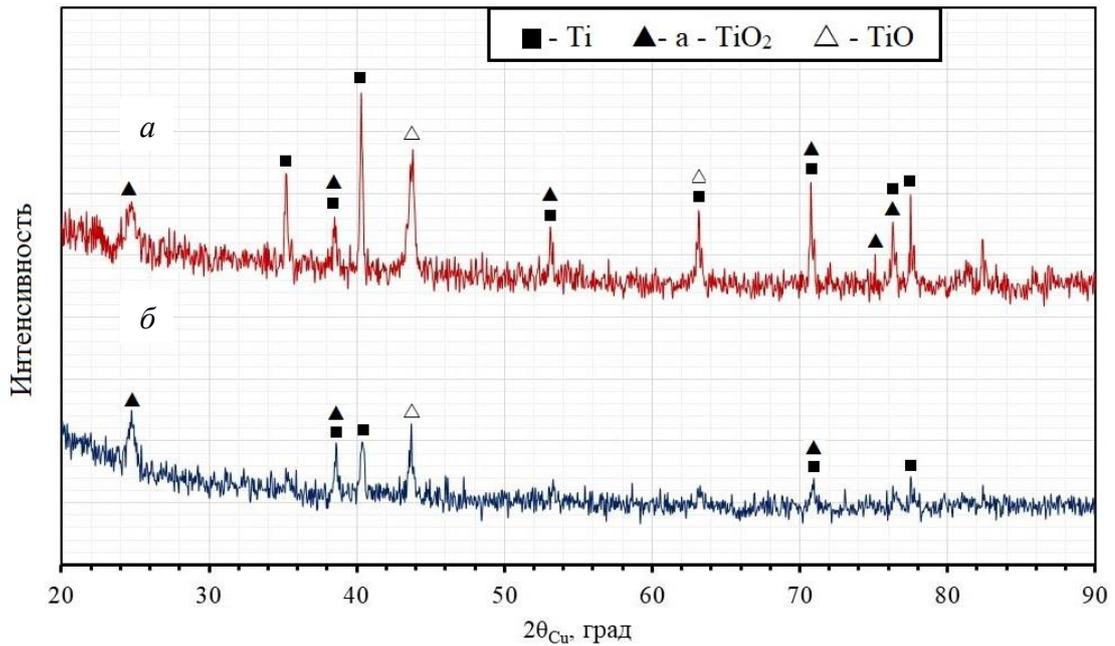


Рисунок 4.15. Распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей образцами ППМ ГТ до (а) и после анодирования в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF, $U_a = 15$ В, $t_a = 1$ ч, $T = T_{\text{комн}}$ (б)

Таблица 12.

Углы отражения (2θ), межплоскостные расстояния (d) и относительные интенсивности ($I_{\text{отн}}$) основных линий на дифрактограмме образца ППМ ГТ до анодирования (Рисунок 4.15, а)

№ п/п	2θ , град	d , Å	$I_{\text{отн}}$, %	Фаза
1	24.74	3.60	60	a - TiO_2
2	38.57	2.33	48	Ti, a - TiO_2
3	40.35	2.23	53	Ti
4	43.68	2.07	100	TiO
5	70.87	1.33	35	Ti, a - TiO_2
6	77.50	1.23	35	Ti

Углы отражения (2θ), межплоскостные расстояния (d) и относительные интенсивности ($I_{\text{отн}}$) основных линий на дифрактограмме образцов ППМ ГТ после анодирования в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF при $T = T_{\text{комн}}$ в течение 60 мин при $U_a = 15$ В (Рисунок 4.15, б)

№ п/п	2θ , град	d , Å	$I_{\text{отн}}$, %	Фаза
1	24.72	3.60	24	a - TiO_2
2	35.19	2.55	47	Ti
3	38.48	2.34	29	Ti, a - TiO_2
4	40.29	2.24	100	Ti
5	43.67	2.07	53	TiO
6	53.11	1.72	35	Ti, a - TiO_2
7	63.15	1.47	49	Ti, TiO
8	70.76	1.33	70	Ti, a - TiO_2
9	74.80	1.27	23	a - TiO_2
10	76.31	1.25	42	Ti, a - TiO_2
11	77.50	1.23	45	Ti

Для сравнения биосовместимости образцов ППМ ГТ до и после анодирования анализировались смачиваемость и коррозионная стойкость. Изучение смачиваемости образцов ППМ ГТ показало [225, 228], что поверхность образцов до анодирования является гидрофобной, поскольку среднестатистическое значение краевого угла смачивания, измеренное для различных частиц губчатого титана, составляет $\theta = (102 \pm 15)^\circ$ (Рисунок 4.16). В то же время, после анодирования при оптимальных параметрах процесса поверхность образцов становится гидрофильной поскольку капля жидкости моментально впитывается.



Рисунок 4.16. Фотография лежащих капель на различных участках поверхности образцов ППМ ГТ до анодирования

Оценка влияния АОП, полученной в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF, на коррозионную стойкость образцов ППМ ГТ осуществлялась методом контроля зависимости потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) от времени выдержки в растворе Рингер-Локка (Рисунок 4.17). Для образцов ППМ ГТ на начальном этапе выдержки характерно незначительное увеличение ПРЦ с переходом в область положительных значений, что может свидетельствовать о пассивации поверхности с возможным образованием оксидного слоя (Рисунок 4.17).

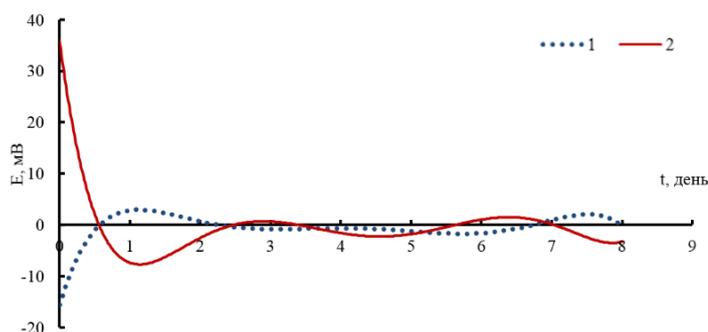


Рисунок 4.17. Зависимости ПРЦ от времени выдержки образцов ППМ ГТ в растворе Рингер–Локка: до анодирования (кривая 1); после анодирования 10% H_2SO_4 + 0.15% HF, $U_a = 15$ В, $t_a = 1$ ч, $T = T_{комн.}$.
Время выдержки 8 суток (кривая 2)

При увеличении времени выдержки образцов до 8 суток, величина ПРЦ как до так и после анодирования в условиях, вызывающих формирование самоорганизованной нанопористой/нанотрубчатой оксидной пленки, близка к нулю что говорит о высокой коррозионной стойкости образцов, т.е. нанесение оксидной пленки на поверхность не ухудшает коррозионную стойкость образцов ППМ ГТ.

4.1.2. Микроконусные анодно-оксидные пленки

В разделе 4.1.1 рассмотрено получение самоорганизованных нанопористых/нанотрубчатых АОП на ППМ ГТ. С использованием методов СЭМ и АСМ было установлено, что в водном растворе 10% H_2SO_4 + 0.15% HF при

$j_a = 0.15 \text{ mA/cm}^2$ (соответствует значению плотности тока на единицу массы образца $j_m = 202 \text{ mA/g}$) на поверхности микрочастиц порошка формируется рентгеноаморфная АОП, характеризующаяся присутствием регулярно расположенных пор/трубок с эффективными диаметрами от 30 до 70 нм. Также в составе оксидных пленок были обнаружены одиночные кристаллические образования со структурой анатаза ($a - \text{TiO}_2$). Разумно предположить, что увеличение плотности тока анодирования будет способствовать росту содержания кристаллической оксидной компоненты и формированию на поверхности частиц ППМ ГТ АОП с иерархической микронаноструктурой, которые ранее были обнаружены при анодировании компактного Ti [197 - 200]. Для проверки выдвинутого предположения было выполнено экспериментальное исследование закономерностей роста и структуры АОП на образцах ППМ ГТ, полученных при больших значениях плотности тока, j_m , в диапазоне от 202 до 1890 mA/g. Объектами исследования являлись образцы ППМ ГТ (группа IV). Как указывалось в Главе 2, в ГСР анодирования образцов ППМ ГТ различного размера (массы) целесообразно проводить сравнение зависимостей напряжения от времени, $U_a(t)$, полученных при постоянных значениях тока, приходящегося на единицу массы образца $j_m = I_a/m$ (mA/g). Зависимости $U_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП при $j_m = 202$ и 230 mA/g , представлены на Рисунке 4.18 (кривые 1 и 2). Ход $U_a(t)$ в течение $t_a \sim 30$ мин достаточно хорошо соответствует росту самоорганизованных пористых/трубчатых АОП на компактном титане и характеризуется значениями стационарного напряжения $U_a^{ст} \sim 5 - 6 \text{ В}$ ($j_m = 202 \text{ mA/g}$) и $U_a^{ст} \sim 8 - 9 \text{ В}$ ($j_m = 230 \text{ mA/g}$) [113]. Однако, в дальнейшем начинается рост напряжения, достигая значений порядка 10 В ($j_m = 202 \text{ mA/g}$) и 30 В ($j_m = 230 \text{ mA/g}$) в конце процесса ($t_a = 1 \text{ ч}$).

Вид $U_a(t)$, зарегистрированных при значениях $j_m = 405 \text{ mA/g}$ (Рисунок 4.18 кривая 3) и при $j_m = 700, 1000, 1300$ и 1890 mA/g (Рисунок 4.19), также подобны типичным кривым ГС роста самоорганизованных пористых/трубчатых АОП (Рисунок 4.5). Однако, величина стационарного напряжения для всех значений тока $j_m \geq 405 \text{ mA/g}$ заметно выше и близка к значению $U_a^{ст} \sim (25 - 27) \text{ В}$.

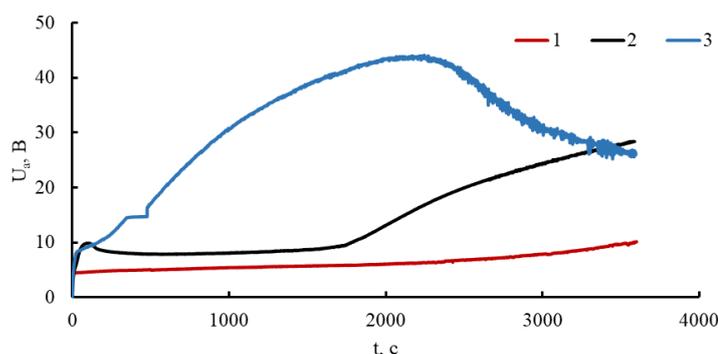


Рисунок 4.18. Зависимости $U_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF при различных j_m : 202 мА/г (кривая 1), 230 мА/г (кривая 2) и 405 мА/г (кривая 3), $t_a = 60$ мин

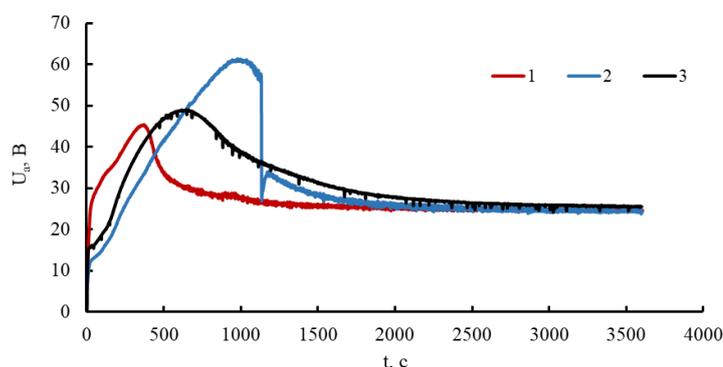


Рисунок 4.19. Зависимости $U_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF при различных j_m : 1000 мА/г (кривая 1), 1300 мА/г (кривая 2) и 1890 мА/г (кривая 3), $t_a = 60$ мин

При $j_m = 1890$ мА/г продолжительность процесса от 45 до 90 мин (Рисунок 4.20) не вызывает заметного изменения как хода $U_a(t)$ так и величины стационарного напряжения $U_a^{ст}$. Необходимо отметить, что при всех использованных значениях тока за исключением $j_m = 202$ мА/г имело место повышение температуры электролита в конце процесса на 10 - 15 К. Также следует подчеркнуть, что для $U_a(t)$, полученных при $j_m \geq 405$ мА/г, характерно присутствие многочисленных незначительных скачков напряжения (Рисунок 4.18 - 4.20). Подобное поведение напряжения может быть обусловлено многократным локальным пробоем барьерного слоя [63, 78, 86]. Анализ начальных участков зависимостей $U_a(t)$ для всех использованных значений $j_m > 202$ мА/г показал [229], что для них, спустя несколько секунд после начала

процесса, наблюдается изменение наклона $U_a(t)$, что обычно связывают с появлением кристаллической компоненты α - TiO_2 в составе аморфного оксидного слоя [78].

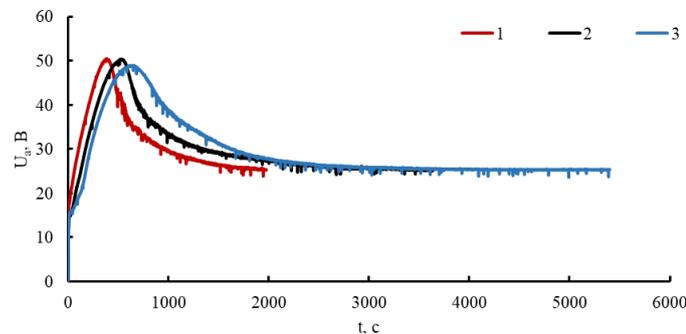


Рисунок 4.20. Зависимости $U_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF при $j_m = 1890$ mA/g в течение 45 мин (кривая 1), 60 мин (кривая 2), 90 мин (кривая 3)

Далее рассматриваются результаты исследования методами СЭМ и АСМ морфологии поверхности АОП на образцах ППМ ГТ. На Рисунке 4.21 представлены СЭМ - изображения поверхности АОП, сформированной при $j_m = 230$ mA/g .

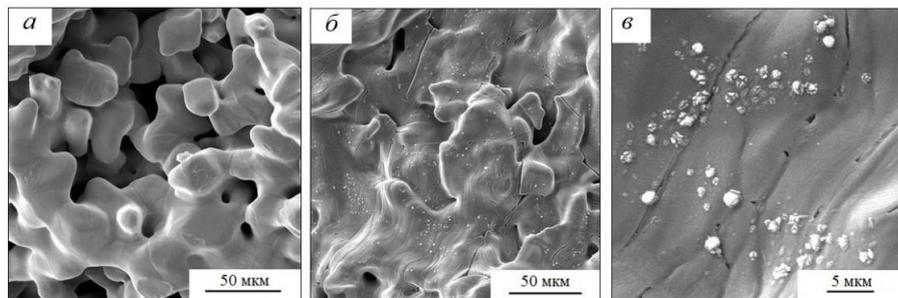


Рисунок 4.21. СЭМ - изображения поверхности образцов ППМ ГТ после ГС анодирования в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF , $j_m = 230$ mA/g , $t_a = 60$ мин, $T = 297 - 308$ К. Приведены изображения, полученные при различных увеличениях [206]

В основном выявлены области с регулярно-пористым рельефом, аналогичным показанному на Рисунке 4.7. Но обнаружены отдельные участки, содержащие совокупность округлых образований размером от 0.2 до 2.0 μm

(Рисунок 4.21, б, в). Среди них наблюдаются как "бутоноподобные" с трещинами (0.2 - 1.2 мкм), так и многослойные образования (от 1 до 2 мкм), которые согласно [63, 78, 86] могут быть интерпретированы как зародыши кристаллических образований со структурой a - TiO_2 (анатаза).

В результате роста АОП при $j_m = 405$ мА/г на поверхности всех исследованных участков пористого/трубчатого оксидного слоя наблюдаются неравномерно распределенные округлые образования "шишкоподобной" морфологии (Рисунок 4.22). По форме они близки к коническим, оценка эффективных диаметров оснований дает значения от 0.7 до 3.5 мкм, а высоты – от 0.3 до 3.0 мкм (Рисунок 4.22, б, в), что позволяет называть их микроконусами (МКК). Каждое образование, представляет собой совокупность неоднородных слоев толщиной от 20 до 100 нм (Рисунок 4.22, в, г), т.е. является наноструктурированным [206, 229].

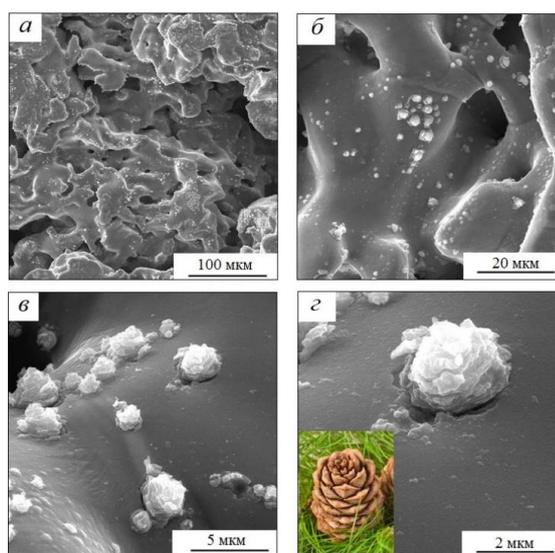


Рисунок 4.22. СЭМ - изображения поверхности образцов ППМ ГТ после ГС анодирования в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF, $j_m = 405$ мА/г, $t_a = 60$ мин, $T = 297 - 321$ К. Приведены изображения, полученные при различных увеличениях [206]

Внешнее сходство морфологии микроконусов с хвойными шишками позволяет их описывать, используя дендрологическую терминологию. Так, можно сказать, что поверхность МКК представляет собой совокупность спиралевидно

закрученных «чешуек» наноразмерной толщины. Вокруг "шишкоподобных" МКК присутствуют трещины, также отмечается наличие отдельных углублений – "кратеров" (Рисунок 4.22, в). Можно предположить, что в кратерах ранее располагались МКК. На Рисунке 4.23 представлены обзорные изображения поверхности АОП, полученных при $j_m \geq 700$ мА/г. Можно визуально отметить (Рисунок 4.22, а и 4.23, а), МКК неравномерно располагаются в АОП, что особенно заметно при $j_m = 405$ и 700 мА/г, когда наряду с областями, занятыми достаточно плотно расположенными МКК, наблюдаются и области, лишенные их. При увеличении j_m до 1000 мА/г (Рисунок 4.24, а) отмечается уменьшение областей, не содержащих МКК, и некоторое увеличение числа кратеров, а при 1300 мА/г обнаруживается присутствие также "усеченных" МКК, выявленных и АСМ.

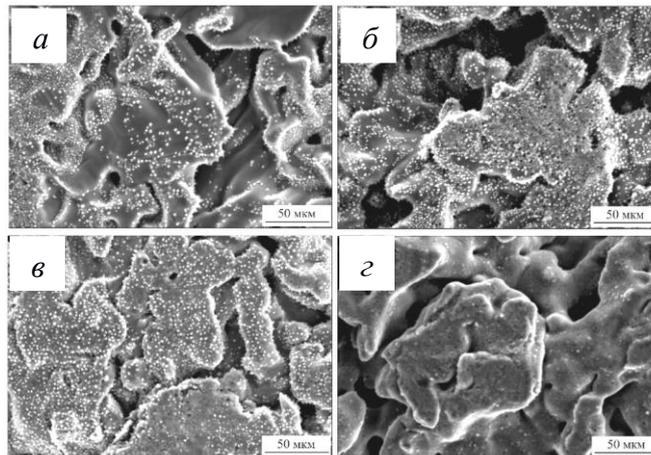


Рисунок 4.23. СЭМ - изображения поверхности АОП, полученных в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF при j_m , равных 700 мА/г (а), 1000 мА/г (б), 1300 мА/г (в), 1600 мА/г (г), $t_a = 60$ мин

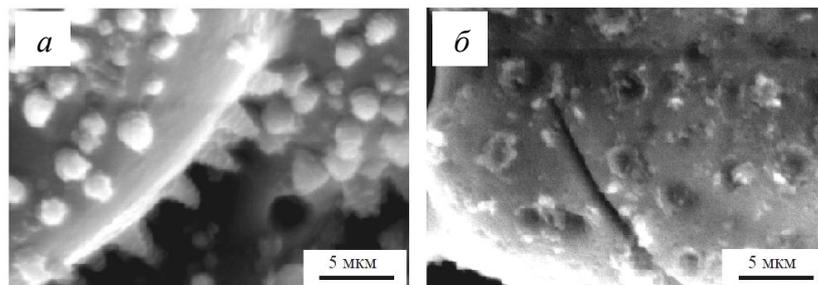


Рисунок 4.24. СЭМ - изображения АОП, полученных в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF при различных значениях j_m : 1000 мА/г (а), 1600 мА/г (б)

Как следует из Рисунков 4.23, г и 4.24, б, на СЭМ - изображениях исследованных участков АОП, полученных при $j_m = 1600$ мА/г, полностью сформированные МКК наблюдаются редко, а преобладают кратеры и усеченные микроконусы. Если предположить, что кратеры и усеченные микроконусы появляются в результате разрушения (растворения) хорошо сформированных МКК, то для получения стабильной совокупности МКК анатаза, включенных в самоорганизованную нанопористую/нанотрубчатую оксидную матрицу, следует рекомендовать выполнение анодирования при $j_m = 1000 - 1300$ мА/г. Была предпринята попытка оценить влияние тока (j_m) на эффективные диаметры оснований (d_0) хорошо сформированных МКК. Для этого были выбраны на СЭМ - изображениях однородные участки площадью $S = 875$ мкм² и рассчитаны распределения присутствующих на них МКК по значениям d_0 (Рисунок 4.25).

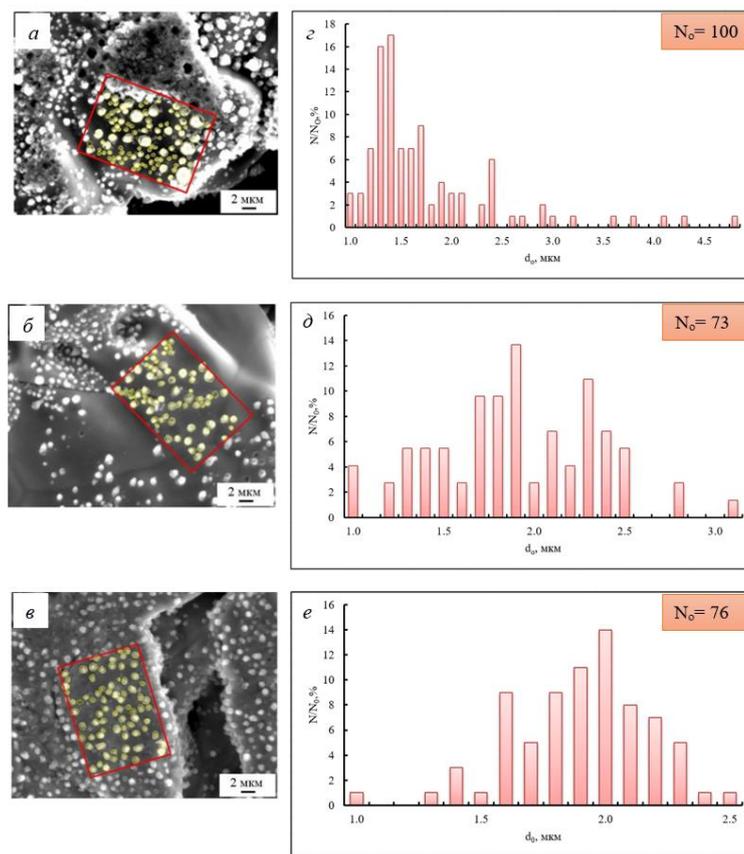


Рисунок 4.25. СЭМ - изображения АОП, полученных в 10% $H_2SO_4 + 0.15\%$ HF при j_m : 405 мА/г (а), 700 мА/г (б), 1300 мА/г (в). Контурами обозначены области, для которых выполнен расчет распределений МКК по размерам d_0 (г - е)

Анализ распределений показывает, что если при $j_m = 405$ мА/г наибольшую долю составляют МКК с d_o в диапазоне от 1 до 1.5 мкм, то при увеличении j_m имеет место уменьшение числа МКК такого размера в несколько раз и одновременно рост доли МКК с $d_o = 1.5 - 2.0$ мкм, достигающей $\sim 60\%$ при $j_m = 1300$ мА/г. Т.е. на поверхности образцов, анодированных при $j_m = 700, 1000, 1300$ мА/г, большую часть составляют МКК с d_o в диапазоне от 1.5 до 2 мкм. С каждым последующим увеличением тока в диапазон d_o от 1.5 до 2 мкм попадает все большее число МКК. При этом на поверхности выделенных участков АОП, сформированных при $j_m = 1000$ мА/г и 1300 мА/г, практически не было обнаружено МКК с $d_o > 2.5$ мкм. Полученные результаты показывают, что величина тока влияет на распределение МКК по d_o , что открывает возможности получения совокупности МКК прогнозируемого размера. Результаты сравнения распределений оксидных МКК по эффективным диаметрам оснований, d_o , проиллюстрированы на Рисунке 4.26 и представлены в Таблице 14.

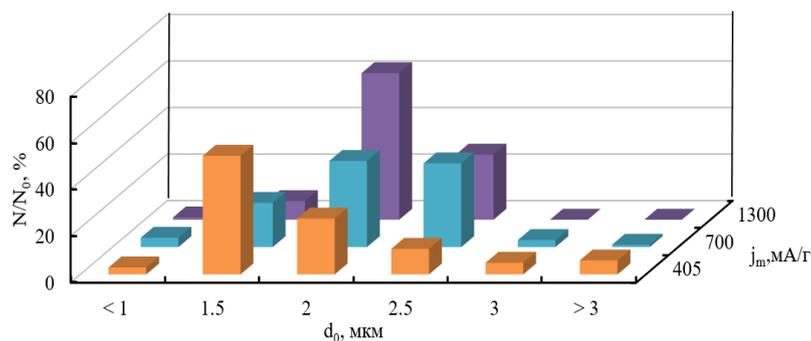


Рисунок 4.26. Гистограммы распределений МКК в выделенных областях (Рисунок 4.25) по эффективным диаметрам оснований d_o для АОП, полученных в 10% $H_2SO_4 + 0.15\% HF$ при различных значениях j_m

Таблица 14.

Распределение микроконусов по размерам для выделенных областей Рисунка 4.25

j_m , мА/г	Эффективный диаметр оснований d_o , мкм					
	< 1.0	1 ÷ 1.5	1.5 ÷ 2	2 ÷ 2.5	2.5 ÷ 3	> 3
Доля МКК, N/N_o , %						
405	3	51	24	11	5	6
700	4	19	37	36	3	1
1300	1	8	63	28	0	0

На заключительном этапе выполнялось исследование поверхности АОП, полученных при $j_m = 1890$ мА/г. Стоит отметить, что для поддержания постоянства температуры электролита процесс осуществлялся в ванне объемом 6 л с магнитной мешалкой и барботировании воздухом. Однако, несмотря на это, к концу процесса для всех времен анодирования наблюдалось увеличение температуры вблизи образца на 15- 20 К. При продолжительности процесса 45 мин (Рисунок 4.27) на фоне пористой/трубчатой АОП с диаметром пор/трубок, не превышающих 30 нм, наблюдаются многослойные микроконусные образования, диаметр оснований которых варьируется от 0.8 до 3.0 мкм, а высота – от 0.8 до 4.0 мкм. Анализ морфологии чешуек МКК (Рисунок 4.27, в) позволяет предположить, что они являются нанопористыми. Толщина чешуек "шишкоподобных" образований, а также эффективный диаметр пор/трубок, присутствующих в них, не превышает 30 нм. Практически для всех исследованных участков АОП вокруг оснований большинства МКК характерно наличие трещин шириной до 90 - 150 нм. Также наблюдается появление отдельных трещин и в областях между МКК и заметно увеличивается число кратеров, их диаметры от 1.0 до 2.5 мкм. При увеличении времени до $t_a = 60$ мин (Рисунок 4.28) не происходит заметного изменения вида поверхности АОП. По-прежнему МКК неравномерно распределены по поверхности АОП и имеют диаметры оснований в диапазоне от 0.8 до 3.0 мкм и высоту – от 1.9 до 4.1 мкм.

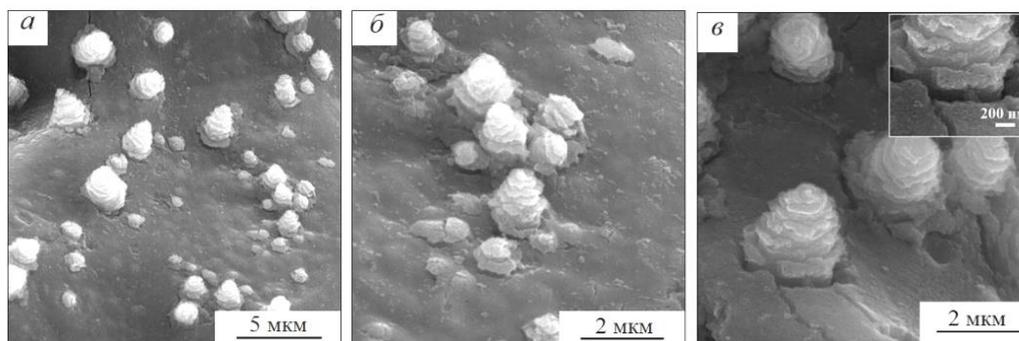


Рисунок 4.27. СЭМ - изображения АОП, полученной в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF, $j_m = 1890$ мА/г, $t_a = 45$ мин, $T = 297 - 321$ К. Приведены изображения, полученные при различных увеличениях

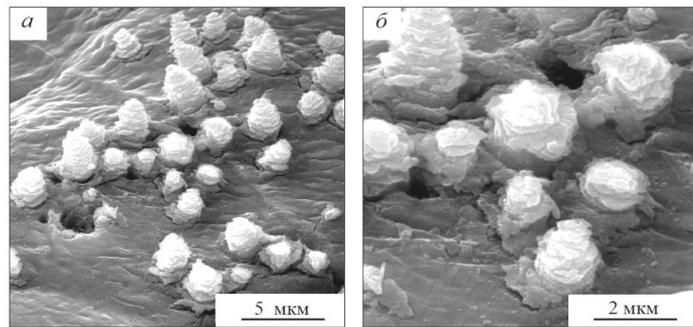


Рисунок 4.28. СЭМ - изображения АОП, полученной в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF , $j_m = 1890$ мА/г, $t_a = 60$ мин, $T = 297 - 321$ К. Приведены изображения, полученные при различных увеличениях

Методом АСМ были изучены детали рельефа поверхности АОП между крупными микроконусными образованиями. Видно (Рисунок 4.29), что на участках, характеризующихся наличием регулярных открытых пор/трубок ($d_p \sim 20 - 30$ нм), дополнительно присутствуют неравномерно расположенные конусовидные образования с d_0 в интервале от 50 до 200 нм и высотой, не превышающей 200 нм. Отсюда следует, что АОП, сформированная при $j_m = 1890$ мА/г в течение $t_a = 60$ мин на микрочастицах формируется нанопористое/нанотрубчатое оксидное покрытие, включающее МКК с диаметрами оснований и высотами, изменяющимися в широком диапазоне от ~ 50 нм до 4 мкм.

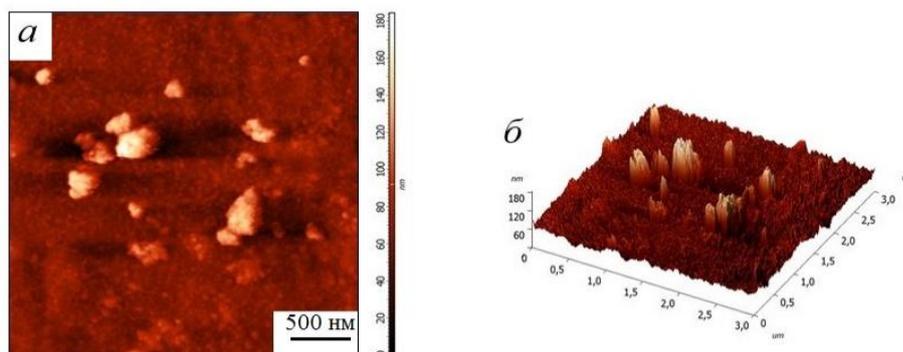


Рисунок 4.29. АСМ - изображения (2D - и 3D) участка АОП (между микроконусными образованиями), полученной в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF , $j_m = 1890$ мА/г, $t_a = 60$ мин

При увеличении времени до $t_a = 90$ мин (Рисунок 4.30) на исследованных участках АОП наряду с отдельными микроконусами, с диаметрами оснований от 0.6 до 3.9 мкм и высотой от 1.7 до 4.5 мкм, обнаруживается большое число кратеров, диаметром от 0.3 до 3.0 мкм (Рисунок 4.30, а). Т.е. имеет место значительный рост числа кратеров, а также отмечается тенденция к увеличению размерных параметров оставшихся МКК.

Элементный состав различных областей АОП, сформированных при $j_m = 1600$ мА/г и 1890 мА/г, был изучен: I – в пределах микроконусов, II – между кратерами/микроконусами, III – в области сопряжения кратеров и поверхности АОП, а также IV – на дне кратеров (Таблица 15). Из полученных данных следует, что в состав МКК (область I) входят Ti и O. Значения массовых долей элементов $C_{Ti} \approx 60$ масс.%, $C_O \approx 40$ масс.%, что достаточно хорошо соответствует TiO_2 . Дополнительно в некоторых микроконусах обнаружено незначительное количество F (до 4 масс.%). Элементный состав АОП вне конусов и кратеров (область II, III) также соответствует TiO_2 , отмечаются следы серы S (менее 0.2 масс.%). Как уже указывалось, наличие S может быть обусловлено включением анионов SO_4^{2-} в пористый оксидный слой АОП в процессе его роста [206, 229]. Для всех исследованных участков поверхности отмечается наличие от 2 до 10 мас.% углерода. Обнаружено, что элементный состав дна кратеров (область IV) соответствует титану.

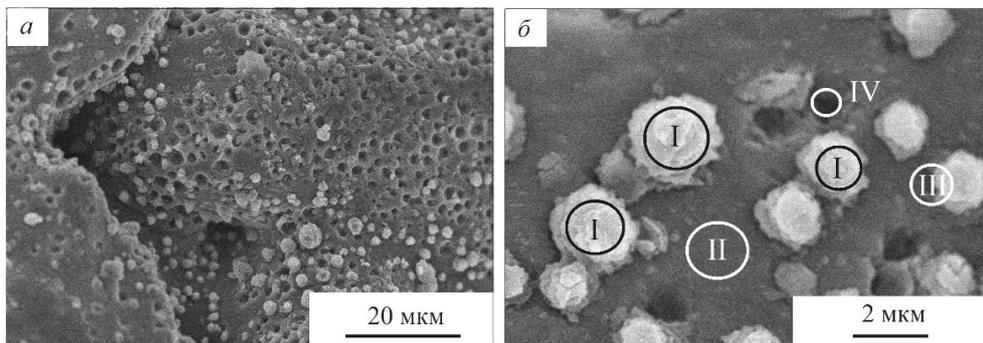


Рисунок 4.30. СЭМ - изображения участка АОП, полученной в 10% H_2SO_4 + 0.15% мас.% HF, $j_m = 1890$ мА/г, $t_a = 90$ мин. Приведены изображения для различных увеличений (а, б). Элементный состав участков I - IV (б) представлен в Таблице 15

Основной элементный состав областей I–IV (Рисунок 4.30, б) в АОП, сформированной в 1М H₂SO₄ + 0.15 мас.% HF в течение 90 мин при $j_m = 1890$ мА/г

Элемент	Массовая доля элемента, С, мас.%			
	I	II	III	IV
С	10.0 ± 1.9	5.3 ± 1.3	6.9 ± 1.8	-
О	35.2 ± 3.2	41.4 ± 2.9	33.5 ± 3.3	-
Ti	54.8 ± 1.8	53.2 ± 0.3	59.6 ± 3.5	100.0 ± 1.8

Далее было выполнено рентгенографическое исследование фазового состава образцов ППМ ГТ до и после анодирования при $j_m = 1890$ мА/г в течение 60 и 90 мин. На рентгенограммах анодированных образцов помимо отражений от титановой подложки появляется несколько дополнительных линий малой интенсивности (Рисунок 4.31).

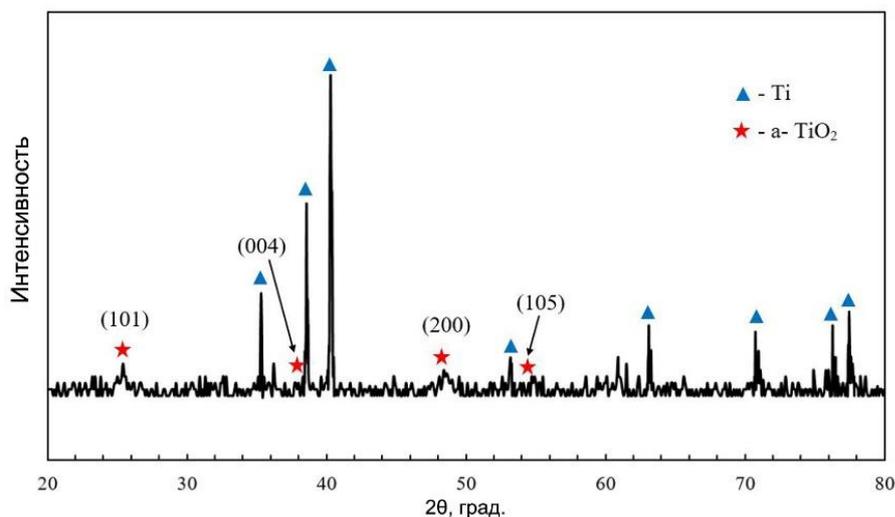


Рисунок 4.31. Типичная рентгенограмма образца ППМ ГТ после анодирования в 10% H₂SO₄ + 0.15масс. % HF, $j_m = 1890$ мА/г, $t_a = 90$ мин

Идентификация дифракционных линий на рентгенограммах порошковых образцов представляет весьма сложную задачу, во-первых, из-за малой интенсивности, а во-вторых, совпадающего положения ряда брэгговских пиков. Отсюда следует необходимость многократного рентгенографирования образцов,

соблюдения строгих требований к точности юстировки исследуемого объекта. В результате были выявлены отдельно стоящие линии, соответствующие брэгговским пикам (101) и (200) для α -TiO₂ с межплоскостными расстояниями: $d_1 = 3.51 \text{ \AA}$ (101), $d_2 = 1.89 \text{ \AA}$ (200). Кроме того, асимметрия линии (002) Ti ($d = 2.34 \text{ \AA}$) может свидетельствовать о присутствии отражения, соответствующего отражению (004) для α -TiO₂ с $d_3 = 2.39 \text{ \AA}$. Данный факт позволяет предположить, что фазовый состав микроконусных образований, входящих в рентгеноаморфную нанопористую/нанотрубчатую титаноксидную матрицу, соответствует кристаллической модификации TiO₂ – анатазу. Следует также подчеркнуть, что результаты качественного фазового анализа коррелируют с данными работ [4, 198 - 200], посвященных комплексному исследованию атомной структуры микроконусных образований в АОП на титановой фольге с применением рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Таким образом, сопоставляя ход зависимостей $U_a(t)$ при $j_m = 1890 \text{ mA/Г}$ и вид СЭМ - изображений АОП, сформированных в течение 45, 60 и 90 мин, можно обобщить влияние времени анодирования на морфологию оксида (Рисунок 4.32).

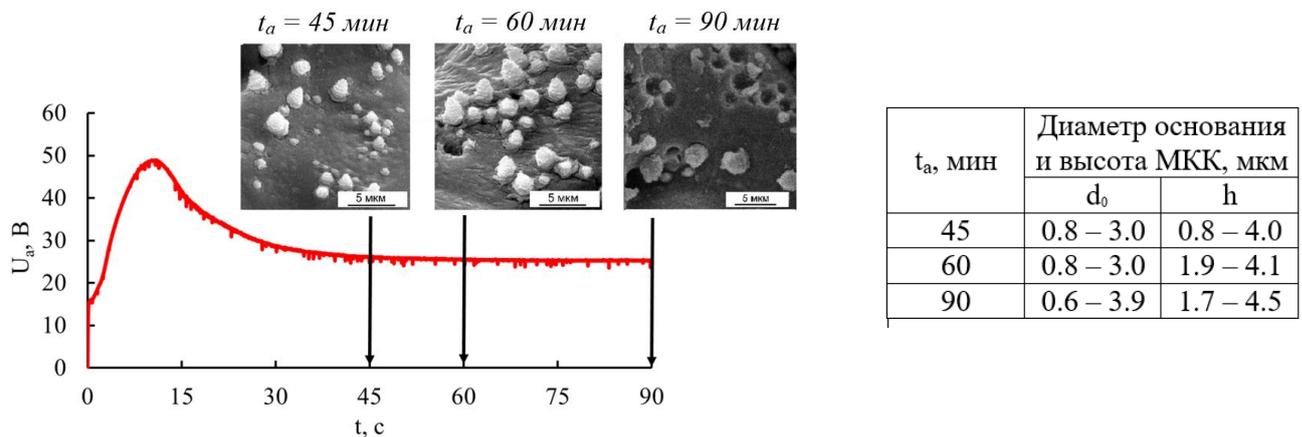


Рисунок 4.32. Кривая $U_a(t)$ и СЭМ - изображения, иллюстрирующие эволюцию микроконусов α -TiO₂ в АОП, сформированных в 10% H₂SO₄ + 0.15% HF ($j_m = 1890 \text{ mA/Г}$), с ростом времени от 45 до 90 мин и результаты сравнения размерных параметров МКК

Как уже указывалось выше (Глава 1, раздел 1.4.2), к настоящему моменту предложено несколько качественных моделей роста МКК α -TiO₂ при анодировании компактного Ti [84 - 86, 200]. С учетом сведений о росте микроконусных АОП на компактном Ti на основе полученных в данной работе результатов можно предположить, что на формирование наноструктурированных кристаллических МКК на поверхности пористых порошковых материалов будут дополнительно оказывать влияние, во-первых, крайне неоднородный рельеф поверхности частиц титановой губки [26 - 30], во-вторых, наличие кислородсодержащих включений (Рисунок 4.3, б), и, в-третьих, возможное присутствие остатков оксидной пленки, покрывающей частицы спеченного порошка губчатого титана [27].

На основе обобщения результатов комплексных исследований АОП, полученных на образцах ППМ ГТ, была предложена модель образования микронаноструктур анатаза, схематически представленная на Рисунке 4.33.

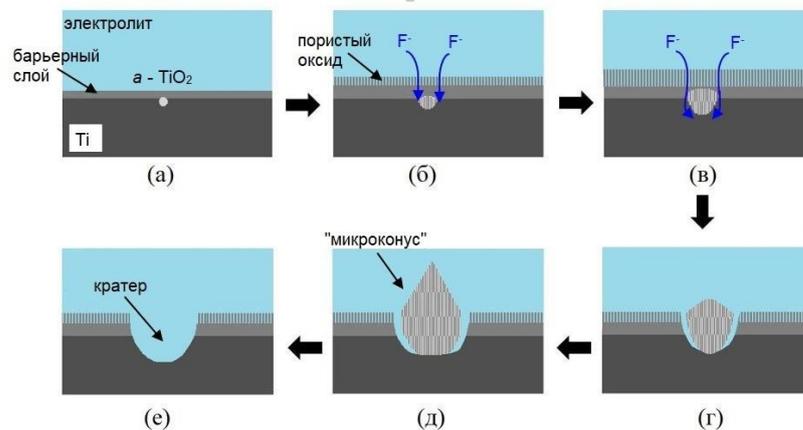


Рисунок 4.33. Схематическое изображение роста отдельного МКК в АОП, полученной в 10% H₂SO₄ + 0.15% HF при $j_m > 200$ мА/г

В начале процесса одновременно идет рост барьерного слоя аморфной АОП и локальное возникновение наноразмерных зародышей α -TiO₂ в дефектных местах на границе металл/оксид (Рисунок 4.33, а) под действием высокой локальной плотности тока и роста механических напряжений на границе раздела. Причем, возникновение нанокристаллитов анатаза на поверхности микрочастиц ППМ ГТ в

силу вышеуказанных причин будет идти более активно, чем при анодировании образцов компактного титана при тех же условиях.

С увеличением времени анодирования нанокристаллические образования α -TiO₂ быстро растут благодаря более высокой ионной проводимости кристаллической фазы по сравнению с аморфной оксидной матрицей [84, 85]. Дополнительно вокруг нанокристаллов α -TiO₂ могут образовываться наноразмерные кислородные пузырьки из-за локальной реакции выделения кислорода [63, 78]. Параллельно, под действием ионов F⁻ и SO₄²⁻ идет процесс зарождения трубок/пор на поверхности барьерного слоя АОП и формирование регулярно пористого/трубчатого слоя оксида (Рисунок 4.33, б).

Рост напряжений на границе металл/оксид и локальный пробой в области сопряжения аморфной и кристаллической оксидных фаз вызывает образование трещин, что обеспечивает проникновение ионов F⁻ и SO₄²⁻ к металлу (Рисунок 4.33, б) и формирование новых слоев TiO₂. Т.е. одновременно происходят стимулированные полем процессы роста и растворения (под действием как ионов F⁻ так и SO₄²⁻) оксидного слоя, локального пробоя и кристаллизации оксидной пленки (Рисунок 4.33, б). Можно предположить в соответствии с [181], что при этом будет идти одновременно непрерывное формирование кристаллических "наночешуек" α -TiO₂ и их отслоение вблизи границы металл/оксид. В результате происходит постепенное наложение "чешуек" в направлении, нормальном титановой подложке (Рисунок 4.33, в, г) и образование многослойных "шишкоподобные" микроконусов.

С течением времени устанавливается динамическое равновесие между стимулированным полем ростом и растворением оксида, а также химическим растворением АОП, что приводит к образованию хорошо сформированных многослойных микроконусов α -TiO₂ (Рисунок 4.33, д). Присутствующие на поверхности трещины вокруг микроконусов (Рисунок 4.28) могут возникать как за счет внутренних сжимающих напряжений, так и под действием выделения кислорода. В дальнейшем процесс химического растворения АОП может стать преобладающим, поскольку растет температура раствора, начнется разрушение

МКК с появлением множества усеченных микроконусов и кратеров (Рисунок 4.33, е).

Представляет интерес сравнить коррозионную стойкость АОП, полученных при различных значениях плотности тока: $j_m = 202$ мА/г (регулярно-пористая АОП - Рисунок 4.9) и 1890 мА/г (АОП с иерархической микроконусной морфологией - Рисунок 4.31). На Рисунке 4.34 показаны зависимости ПРЦ от времени, зарегистрированные в процессе выдержки образцов ППМ ГТ в растворе Рингер-Локка в течение 6 ч [228].

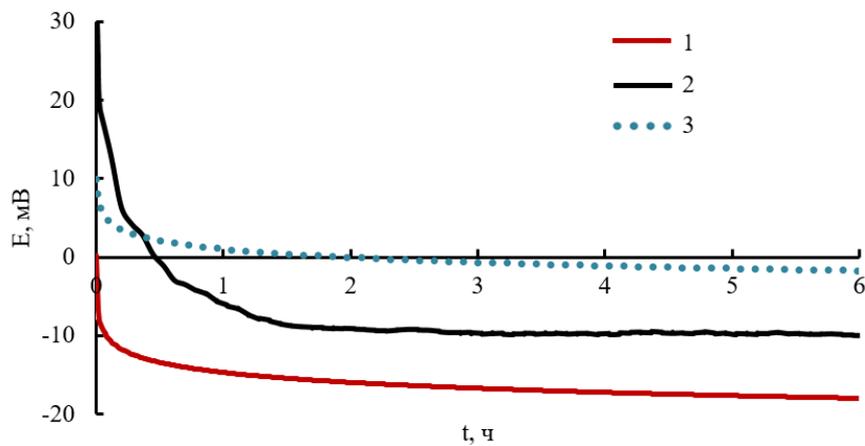


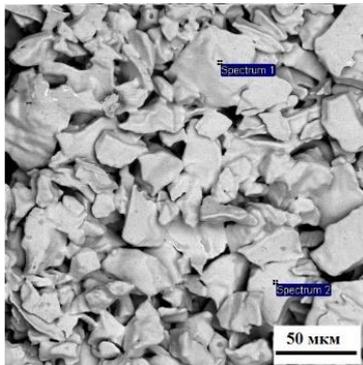
Рисунок 4.34. Изменение ПРЦ со временем выдержки в растворе Рингер–Локка для образцов ППМ ГТ до (кривая 1) и после формирования АОП в 10% H_2SO_4 + 0.15% HF при $j_m = 1890$ мА/г (кривая 2) и $j_m = 202$ мА/г (кривая 3), $T = T_{комн}$, $t_a = 60$ мин. Время выдержки 6 ч

Можно говорить о несколько меньшей коррозионной стойкости микроконусной АОП на образцах ППМ ГТ (Рисунок 4.30), что может быть обусловлено присутствием большого числа трещин в АОП, а также наличием кратеров, элементный состав которых соответствует Ti. Тем не менее, нанесение анодного МКК покрытия по-прежнему обеспечивает увеличение коррозионной стойкости.

4.2. Анодные оксидные пленки на спеченных порошках Nb

4.2.1. Микроконусные анодные оксиды

Получение АОП на спеченных порошках (СП) Nb (группа V) во фторсодержащем электролите осуществлялось впервые. Исследование морфологии поверхности образцов СП Nb методом СЭМ.



Элемент	Массовая доля элементов, мас. %	
	Spectrum 1	Spectrum 2
O	7.0	1.9
Nb	93.0	56.8
C	-	41.4

Рисунок 4.35. СЭМ - изображение поверхности СП Nb и элементный состав анализируемых участков

Из Рисунка 4.35 видно, что микрочастицы порошка имеют неправильную форму с линейными размерами от 10 до 40 мкм. Изучение элементного состава методом ЭДС показало, что на всех исследованных участках СП наряду с Nb присутствует O в количестве от 1.9 до 7.0 мас.% (Рисунок 4.35).

Начальные условия формирования АОП в 10% H₂SO₄ + 1% HF выбирались на основе данных, полученных при изучении роста АОП на компактном Nb (фольга) [204]. Было установлено (см. Глава 3, раздел 3.3), что в 10% H₂SO₄ + 1% HF при U_a = 20 В, температуре T ≈ (293 - 298) К и продолжительности процесса t_a = 1 ч на поверхности фольги образуется самоорганизованная нанопористая АОП с рентгеноаморфной атомной структурой, толщиной не более 500 нм.

В соответствии с вышесказанным, на первом этапе изучался рост АОП на СП Nb при тех же условиях. Подъем напряжения до заданного значения U_a, равного 20 В, осуществлялся со скоростью γ ≈ 100 мВ/с. Как видно из Рисунка 4.31 (кривая 1), в таких условиях (U_a=20 В, t_a=1ч) ход зависимостей j_a(t)

свидетельствует о формировании АОП барьерного типа, характеризующаясь остаточными токами в пределах $j_a^{ст} \sim 15 - 20 \text{ мкА/см}^2$. Увеличение значения напряжения до 40 В не привело к росту остаточного тока (Рисунок 4.36, кривая 2).

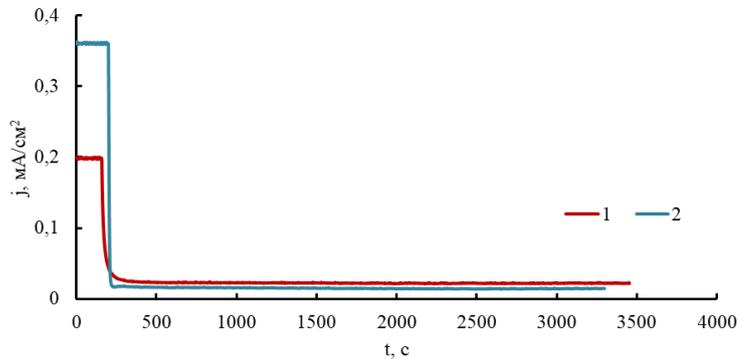


Рисунок 4.36. Зависимости $j_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП на СП Nb в 10% H_2SO_4 + 1% HF, $U_a = 20$ (кривая 1) и 40 В (кривая 2), $t_a = 1$ ч, $T = 294$ К

Для выявления условий, при которых ход $j_a(t)$ соответствовал бы характерному для роста самоорганизованных нанопористых АОП, было изучено образование оксидных пленок в гальваностатическом режиме [205, 230]. Путем варьирования плотности тока и времени процесса было установлено, что при плотности тока в интервале $j_a = (0.05 \div 0.20) \text{ мА/см}^2$ и продолжительности процесса $t_a = 1 - 2$ ч зависимости $U_a(t)$ имеют вид, типичный для формирования самоорганизованных пористых АОП (Рисунок 4.37). На кривых $U_a(t)$ последовательно выделяются участки, обычно интерпретируемые различными стадиями формирования оксидных пленок: (1) линейный рост напряжения, соответствующий образованию барьерного слоя; (2) замедление роста напряжения и достижение им максимального значения, связанное с зарождением пор; (3) спад напряжения, вызванный самоорганизацией пор; (4) постоянство напряжения, сопутствующее стационарному росту пористого слоя. По мере увеличения j_a возрастает скорость роста напряжения на стадии формирования барьерного слоя и уменьшается время перехода к стационарному росту. Величина стационарного напряжения во всех случаях близка к значению $U_a^{ст} \sim 70$ В, более чем в два раза превышающего рекомендованное в работе [146] напряжение формирования

самоорганизованной пористой АОП на компактном Nb в ВСР. Необходимо отметить, что для $U_a(t)$, полученной при $j_a = 0.20 \text{ mA/cm}^2$, характерно присутствие многочисленных скачков напряжения на стадии стационарного роста (Рисунок 4.37, кривая 4). Подобное поведение напряжения может быть обусловлено локальным пробоем барьерного слоя [181].

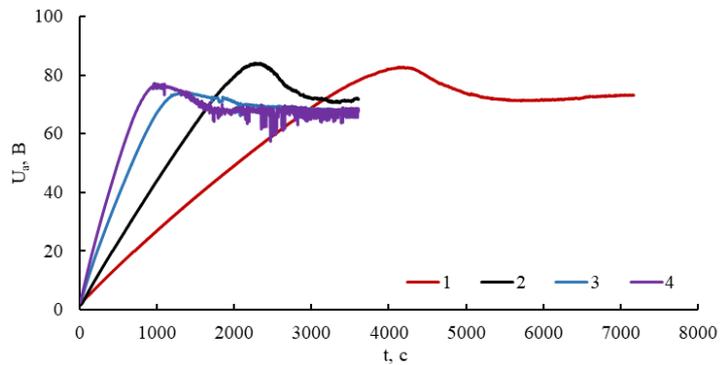


Рисунок 4.37. Зависимости $U_a(t)$, полученные при росте АОП на СП Nb в 10% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{HF}$ при различных значениях плотности тока: $j_a = 0.05 \text{ mA/cm}^2$ ($t_a = 2 \text{ ч}$) (кривая 1) и $j_a = 0.1, 0.15, 0.20 \text{ mA/cm}^2$ ($t_a = 1 \text{ ч}$) (кривые 2, 3, 4)

На следующем этапе методом СЭМ было выполнено исследование морфологии поверхности АОП, полученных при $j_a = 0.10 \text{ mA/cm}^2$ ($t_a = 1 \text{ ч}$).

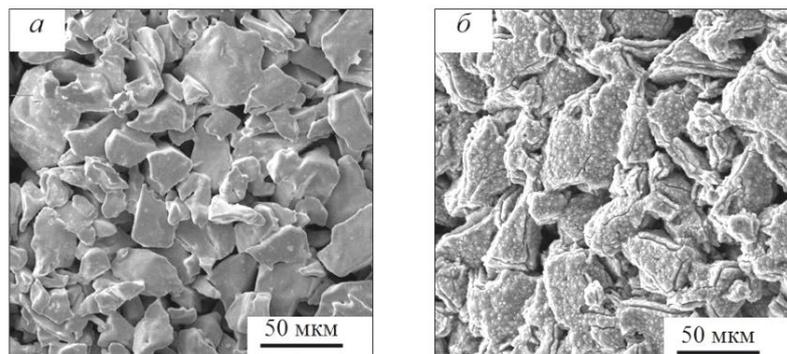


Рисунок 4.38. СЭМ - изображения поверхности образцов СП Nb до (а) и после анодирования в 10% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{HF}$, $j_a = 0.1 \text{ mA/cm}^2$, $t_a = 1 \text{ ч}$ (б)

Как следует из обзорных СЭМ - изображений после анодирования имеет место изменение морфоструктуры поверхности: наблюдается появление множества непрерывно расположенных микронеровностей (Рисунок 4.38, б).

При более подробном изучении (Рисунок 4.39) было обнаружено, что выявленные объекты представляют собой расположенные вплотную друг к другу конусоподобные образования с размерами оснований в диапазоне от 0.4 до 2 мкм, т.е. «микроконусы» (Рисунок 4.39, а). В свою очередь, микроконусы состоят из разветвленных (дендридообразных) волокон наноразмерного диаметра $\sim 18 - 30$ нм (Рисунок 4.39, б, в), смыкающихся на вершине.

На Рисунке 4.39, а видно, что АОП на поверхности частиц имеет гетерогенное строение. Со стороны, прилежащей к подложке, находится самоорганизованная пористая пленка толщиной порядка 1 мкм, состоящая из барьерного и пористого слоев. Поверх нее располагается неоднородный микроконусный слой. Высота микроконусов изменяется от ~ 0.1 до 0.6 мкм. Как следует из Рисунка 4.39 г, в теле нановолокон, из которых состоят микроконусы, присутствуют округлые фрагменты размером $\sim 2 - 8$ нм. Исходя из этого, можно предположить, что нановолокно имеет "тонкую структуру" [205].

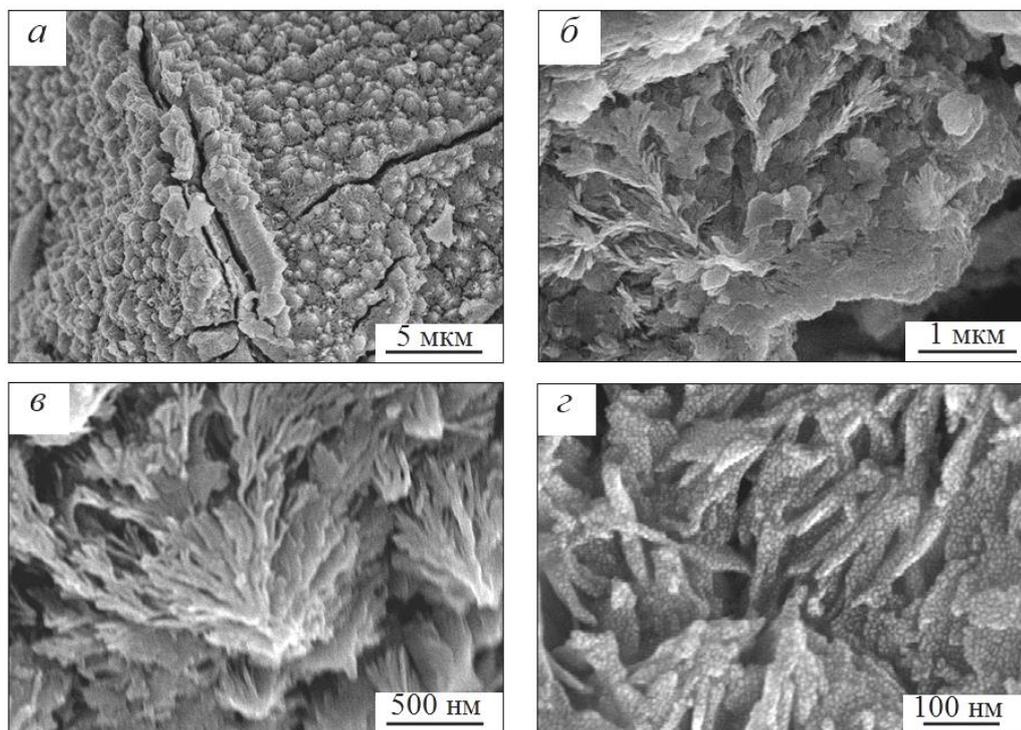


Рисунок 4.39. СЭМ - изображения поверхности АОП при различных увеличениях. Условия формирования: $10\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{HF}$, $j_a = 0.1 \text{ mA/cm}^2$, $t_a = 1 \text{ ч}$, $T = T_{\text{комн}}$

Путем компьютерной обработки СЭМ - изображения участка поверхности площадью $S \approx 50 \text{ мкм}^2$ (Рисунок 4.40, а) было рассчитано распределение микроконусов по размерам, а именно по эффективным диаметрам оснований d_0 (Рисунок 4.40, б).

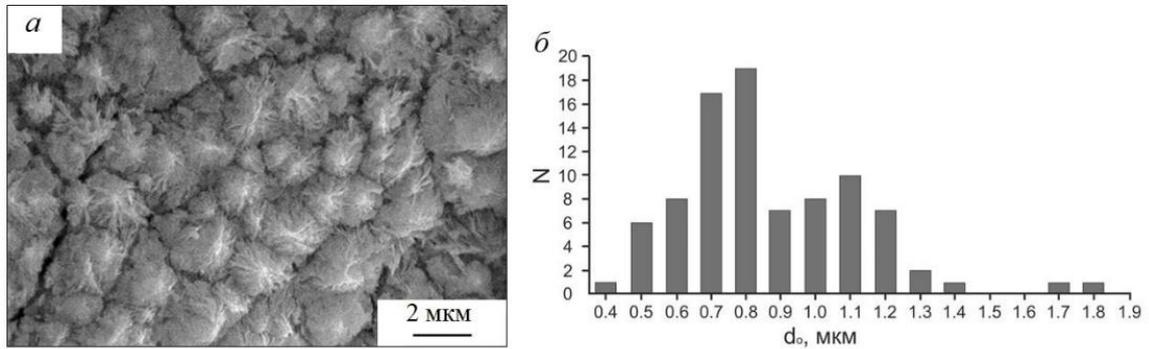


Рисунок 4.40. СЭМ - изображение участка АОП на СП Nb (а); соответствующее распределение оксидных микроконусов по эффективным диаметрам оснований d_0 (б). Условия формирования: $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ HF}$, $j_a = 0.1 \text{ mA/cm}^2$, $t_a = 1 \text{ ч}$, $T = T_{\text{комн}}$

Видно, что на выбранном участке поверхности присутствуют микроконусы, для которых d_0 меняется от 0.45 мкм до 1.85 мкм (Рисунок 4.40). Как следует из вида распределения, $\sim 40\%$ микроконусов имеют d_0 в диапазоне 0.7 - 0.9 мкм, $\sim 30\%$ – от 1.0 до 1.3 мкм. Присутствует также $\sim 30\%$ объектов с $0.4 \text{ мкм} < d_0 < 0.7 \text{ мкм}$. Средневесовое значение эффективного диаметра оснований равно $\langle d_0 \rangle = 0.85 \text{ мкм}$. Т.е., для микроконусного слоя АОП, полученной при $j_a = 0.1 \text{ mA/cm}^2$ и $t_a = 1 \text{ ч}$, характерен существенный разброс в величине d_0 .

Элементный состав АОП определялся методом ЭДС (глубина анализа до 1 мкм) для областей различного размера. На Рисунке 4.41 показаны результаты для анализируемого участка площадью $S \approx 15 \text{ мкм}^2$. Согласно полученным данным, в состав АОП входят Nb и O (Рисунок 4.41, б). На некоторых участках обнаружено также незначительное количество F. Наличие F может быть обусловлено включением фторсодержащих комплексов в АОП в процессе его

роста [149]. Значения массовых долей элементов $C_{Nb} \approx 70$ мас.%, $C_O \approx 30$ мас.%, (Рисунок 4.41, б), показывают, что состав АОП достаточно хорошо соответствует Nb_2O_5 . Этот результат близок к данным ЭДС, полученным при исследовании состава микроконусных слоев, сформированных анодированием Nb фольги в водных фторсодержащих электролитах [183].

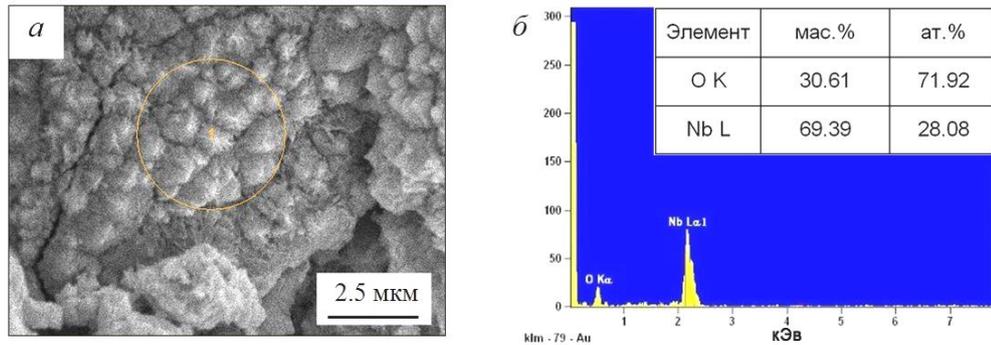


Рисунок 4.41. СЭМ - изображение участка поверхности АОП (а); ЭДС - спектр и состав анализируемого участка (б)

Затем было выполнено рентгенографическое исследование фазового состава образцов до и после анодирования. На рентгенограммах всех исследованных образцов после формирования АОП помимо отражений от ниобиевой подложки появляется ряд дополнительных линий малой интенсивности (Рисунок 4.42).

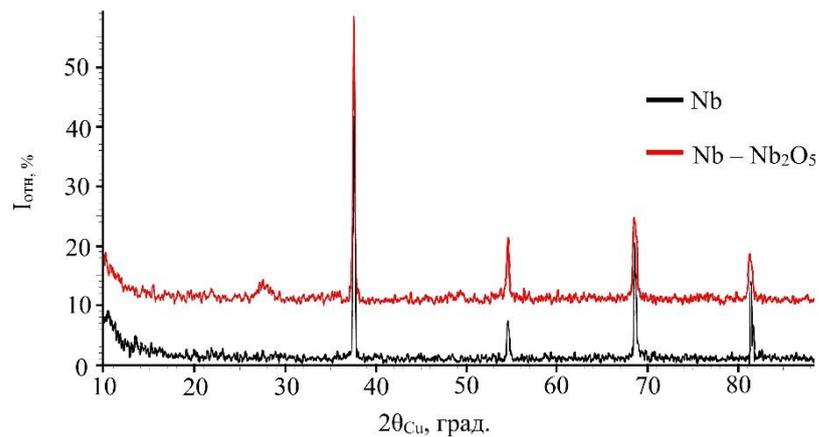


Рисунок 4.42. Распределение интенсивности рассеяния рентгеновских лучей для образцов СП Nb до и после анодирования в 10% H_2SO_4 + 1% HF, $j_a = 0.1$ мА/см², $t_a = 1$ ч, $T = T_{комн}$

Идентификация дифракционных линий на рентгенограммах анодированных СП представляет весьма сложную задачу, во-первых, из-за малой интенсивности дифракционных линий, а во-вторых, совпадающего положения ряда брэгговских пиков для различных кристаллических фаз оксидов ниобия. Тем не менее, сопоставление полученных значений межплоскостных расстояний (Таблица 16) с табличными данными [217] позволяет сделать вывод о соответствии фазового состава АОП орторомбической модификации γ - Nb₂O₅, что коррелирует с результатами комплексного исследования атомной структуры микроконусных АОП на ниобиевой фольге, выполненных в работе [191].

Таблица 16.

Углы дифракции (2θ), межплоскостные расстояния (d) и относительные интенсивности ($I_{отн}$) дифракционных максимумов на рентгенограммах СП Nb после анодирования в 10% H₂SO₄ + 1%HF в течение 1 ч при плотности тока

$$j_a = 0.1 \text{ мА/см}^2$$

Эксперимент				Фаза
№, п/п	2 θ , град	d, Å	I _{отн} , %	
1	28.1	3.173	15	γ - Nb ₂ O ₅ , δ - Nb ₂ O ₅
2	36.2	2.465	10	γ - Nb ₂ O ₅ , δ - Nb ₂ O ₅
3	38.5	2.336	100	Nb
4	50.3	1.813	10	γ - Nb ₂ O ₅
5	55.6	1.652	27	Nb, γ - Nb ₂ O ₅ , δ - Nb ₂ O ₅
6	57.4	1.604	10	γ - Nb ₂ O ₅ , δ - Nb ₂ O ₅ , α - Nb ₂ O ₅
7	60.3	1.534	10	γ - Nb ₂ O ₅
8	69.7	1.348	30	Nb, γ - Nb ₂ O ₅ , δ - Nb ₂ O ₅ ,
9	82.5	1.168	20	Nb

Параллельно для изучения строения поверхности образцов до и после анодирования при различных значениях j_a был применен метод АСМ. Вид АСМ - изображений СП Nb (Рисунок 4.43, а) свидетельствует о том, что поверхность имеет довольно развитый рельеф и характеризуется присутствием удлиненных ("волокнистых") образований. Ширина "волокон" находится в диапазоне от 80 до 160 нм, а длина – от 200 до 300 нм. Аналогичное строение СП Nb выявляется и на СЭМ - изображениях СП Nb. По всей видимости, такая морфология поверхности

может быть объяснена особенностями изготовления цилиндрических образцов из СП Nb. После формирования АОП в течение 1 ч при $j_a = 0.05 \text{ мА/см}^2$, характер рельефа поверхности практически не меняется, что, скорее всего, связано с тем, что в течение этого времени идет формирование барьерного слоя (Рисунок 4.36, кривая 1). При увеличении t_a до 2 ч (Рисунок 4.43, б) наблюдается изменение рельефа. Наряду с участками поверхности, характеризующимися наличием регулярных открытых пор ($d_p \sim 10 - 20 \text{ нм}$), присутствуют неравномерно расположенные микроконусы разного размера. Эффективные диаметры оснований d_0 имеют величину от 150 до 600 нм. Высота микроконусов изменяется от 50 до 300 нм. Отсюда следует, что после двух часов процесса при $j_a = 0.05 \text{ мА/см}^2$ на микрочастицах порошка формируется пористая оксидная пленка, на поверхности которой располагаются отдельные микроконусные образования.

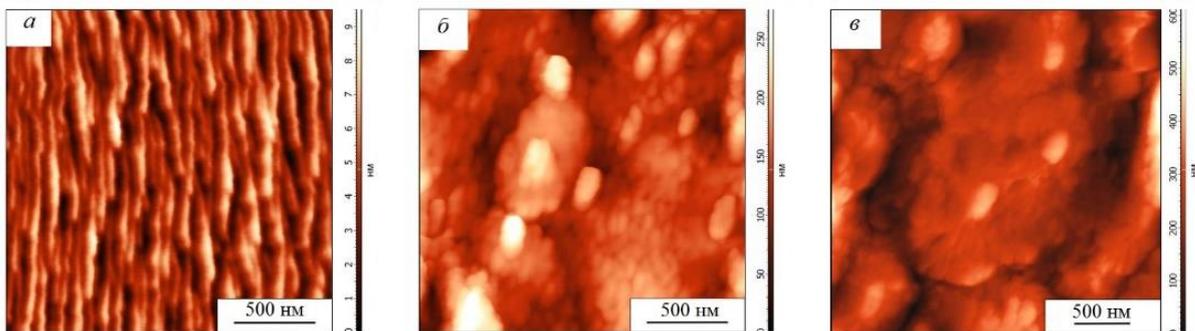


Рисунок 4.43. АСМ - изображения СП Nb до (а) и после формирования АОП в 10% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ HF}$ при различных плотностях тока: 0.05 мА/см^2 ($t_a = 2 \text{ ч}$) (б), 0.1 мА/см^2 ($t_a = 1 \text{ ч}$) (в)

Как следует из Рисунка 4.43, в морфология АОП, сформированной при $j_a = 0.1 \text{ мА/см}^2$ в течение $t_a = 1 \text{ ч}$, аналогична выявленной методом СЭМ (Рисунок 4.39, а). На поверхности АОП наблюдаются микроконусные образования различного размера, расположенные вплотную друг к другу. Оценка размеров оснований микроконусов дает значения в диапазоне от 0.3 до 1.3 мкм, а их высот – 0.3 - 0.6 мкм, что хорошо коррелирует с данными, полученными при обработке соответствующих СЭМ - изображений (Рисунок 4.39).

АСМ - изображения участков АОП, сформированных в течение 1 ч при больших значениях плотности тока, равных 0.15 mA/cm^2 и 0.2 mA/cm^2 , приведены на Рисунке 4.44, а, в. На поверхности АОП наблюдаются совокупности округлых микроконусных образований, высота которых достигает 0.6 мкм . Необходимо подчеркнуть, что, если в результате анодирования при $j_a = 0.05 \text{ mA/cm}^2$ ($t_a = 2 \text{ ч}$) на исследованных участках поверх регулярно-пористого слоя АОП видны лишь отдельные микроконусы, то при $j_a = 0.10 - 0.20 \text{ mA/cm}^2$ ($t_a = 1 \text{ ч}$) они полностью покрывают поверхность.

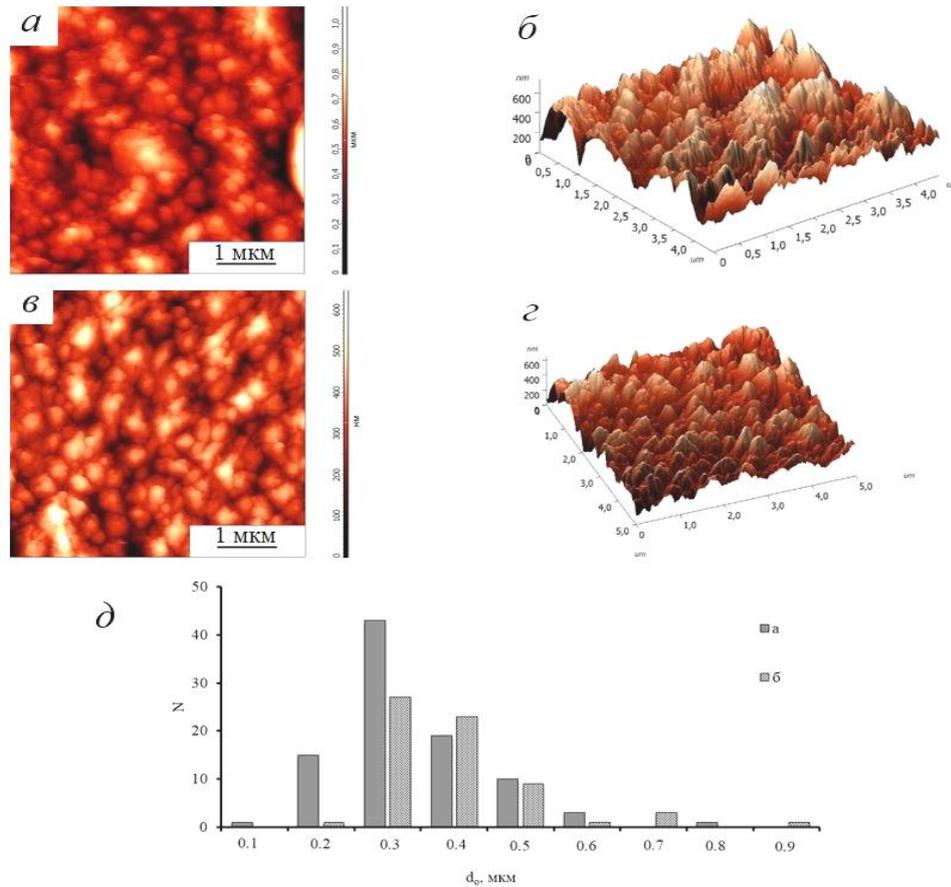


Рисунок 4.44. 2D - и 3D - изображения поверхности АОП, полученной в $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ HF}$, $t_a = 1 \text{ ч}$ при различных плотностях тока: 0.2 mA/cm^2 (а, б); 0.15 mA/cm^2 (в, г); соответствующие распределения оксидных микроконусов по размерам d_0 (д)

Из анализа распределений микроконусов по эффективным диаметрам оснований d_0 для участков поверхности с $S = 25 \text{ мкм}^2$ (Рисунок 4.44, д) следует,

что для АОП, сформированных при $j_a = 0.15 \text{ мА/см}^2$ (Рисунок 4.44, в), $\sim 80\%$ микроконусов имеют значения d_o в диапазоне от 0.2 до 0.4 мкм, а средневесовое значение эффективного диаметра основания составляет $\langle d_o \rangle \approx 0.34 \text{ мкм}$.

Для АОП, полученных при $j_a = 0.2 \text{ мА/см}^2$, величина d_o для $\sim 50\%$ микроконусов находится в диапазоне от 0.2 до 0.3 мкм, а $\sim 20\%$ имеют $0.3 \text{ мкм} < d_o < 0.4 \text{ мкм}$. Средневесовое значение в этом случае $\langle d_o \rangle \approx 0.29 \text{ мкм}$. Т.е. для АОП, сформированных в течение часа при $j_a = 0.15$ и 0.20 мА/см^2 , микроконусный слой характеризуется более однородным распределением микроконусов по размерам по сравнению с таковым для АОП, выращенной при $j_a = 0.1 \text{ мА/см}^2$ (Рисунок 4.40). Необходимо отметить, что не удалось выявить условий анодирования СП Nb, приводящих к росту рентгеноаморфных нанопористых АОП, не содержащих МКК образований.

Итак, анодирование СП Nb в водном фторсодержащем электролите $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ HF}$ при комнатной температуре при плотности тока $j_a = (0.1 - 0.2) \text{ мА/см}^2$ в течение 1 ч вызывает формирование на поверхности микрочастиц порошка многослойной АОП в виде совокупности барьерного и регулярного нанопористого слоев, прилежащих к подложке, и верхнего кристаллического микроконусного слоя [205, 230, 231].

Поскольку при оптимальных условиях ГСР, вызывающих формирование непрерывного кристаллического микроконусного слоя, величина стационарного напряжения имеет значение порядка $U_a^{\text{ст}} \approx 70 \text{ В}$ (Рисунок 4.36), то на следующем этапе был изучен рост и структура АОП, полученных в ВСР при напряжениях 60, 70 и 75 В, близких к величине стационарного значения напряжения гальваностатического процесса [230 - 232]. Подъем напряжения осуществлялся со скоростью $\gamma = 100 \text{ мВ/с}$, а время выдержки после достижения заданного значения U_a составляло 1 ч. Как видно из Рисунка 4.45, ход кривых $j_a(t)$ для всех использованных значений U_a достаточно хорошо соответствует формированию самоорганизованной нанопористой или нанотрубчатой АОП. При значениях $U_a = 70$ и 75 В время достижения стадии стационарного роста составляет $t_{\text{ст}} \approx 1 \text{ ч}$,

а соответствующая величина стационарного тока $j_a^{ст} \sim 0.07 \text{ mA/cm}^2$. При этом к концу процесса температура электролита возрастает на 4 - 6 К в обоих случаях. Однако, стоит подчеркнуть, что при $U_a = 60 \text{ В}$ вторая стадия проходит медленнее, чем при больших значениях напряжения, за 1 ч анодирования лишь приближаясь к стадии стационарного роста.

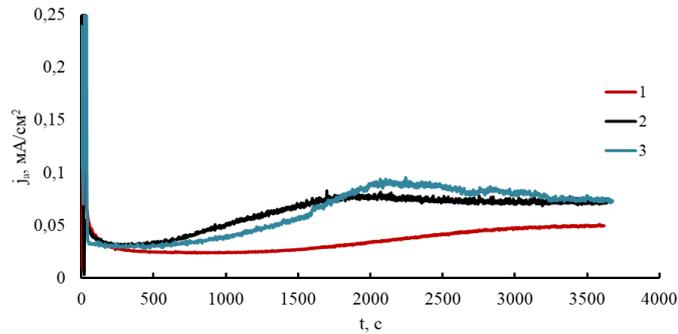


Рисунок 4.45. Зависимости $j_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП в течение 1 ч в 10% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ HF}$ при напряжениях 60 В (кривая 1), 70 В (кривая 2) и 75 В (кривая 3)

По этой причине в дальнейшем время анодирования образцов было увеличено до 2 ч (Рисунок 4.46). При этом величина тока в конце процесса практически не изменилась по сравнению с анодированием в течение 1 ч и составила $j_a^{ст} \sim 0.05 \text{ mA/cm}^2$. При $U_a = 75 \text{ В}$ для ряда образцов на кривых $j_a(t)$ присутствовали скачки тока, имел место рост температуры примерно на 10 К, к концу процесса могло наблюдаться разрушение порошковых образцов.

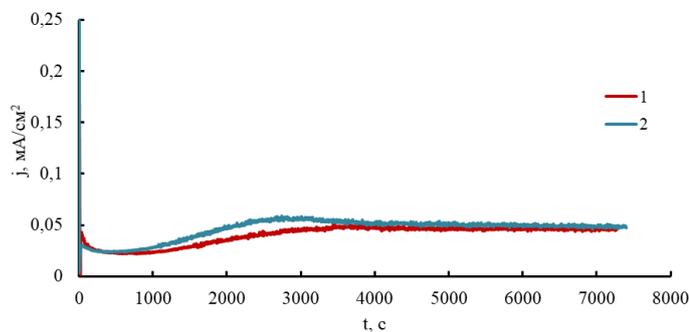


Рисунок 4.46. Зависимости $j_a(t)$, зарегистрированные в процессе роста АОП в течение 2 ч в 10% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ HF}$ при напряжениях 60 В (кривая 1) и 70 В (кривая 2)

Далее методом АСМ исследовалась морфологии АОП, сформированных в ВСР. Как видно из АСМ - изображений участков поверхности с площадью 4, 25 и 100 мкм² образца, анодированного при $U_a = 60$ В в течение 1 ч (Рисунок 4.47), на фоне регулярно пористой АОП с $d_p \sim 10 - 20$ нм выделяются конусоподобные образования высотой от 150 до 800 нм с диаметрами оснований d_o от 300 нм до 1.5 мкм, окруженные, по всей видимости, остатками пористой АОП, что затрудняет объективную оценку размеров МКК.

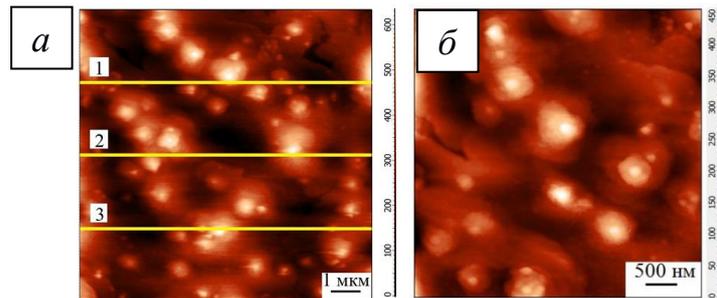


Рисунок 4.47. АСМ - изображения АОП, сформированной в 10% H_2SO_4 + 1% HF при $U_a = 60$ В в течение 1 ч; размер области сканирования 100 мкм² (а), 25 мкм² (б)

С помощью программы Image Analysis P9 (процедура Roughness 2D) были построены линии профиля и рассчитаны спектры параметров шероховатости (Рисунок 4.48). Средний шаг выступов элементов S коррелирует с величиной диаметра оснований микроконусов, полученных при анализе АСМ - изображений АОП, сформированной при ВС $U_a = 60$ В в течение 1 ч (Рисунок 4.47, а).

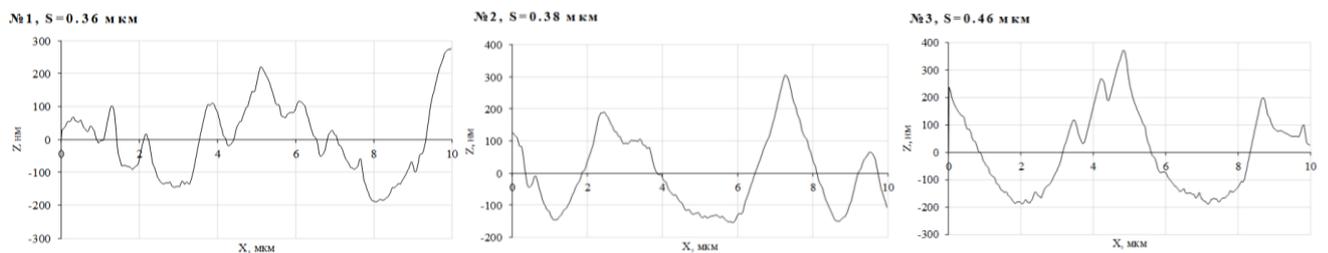


Рисунок 4.48. Профили поверхности, соответствующие линиям на АСМ - изображении (Рисунок 4.47, а)

При увеличении продолжительности процесса при $U_a = 60$ В до 2 ч на поверхности АОП выявляются практически непрерывно расположенные микроконусные образования, характеризующиеся совокупностью дендридообразных волокон наноразмерного диаметра $\sim 20 - 40$ нм (Рисунок 4.49, а, б), смыкающихся на вершине.

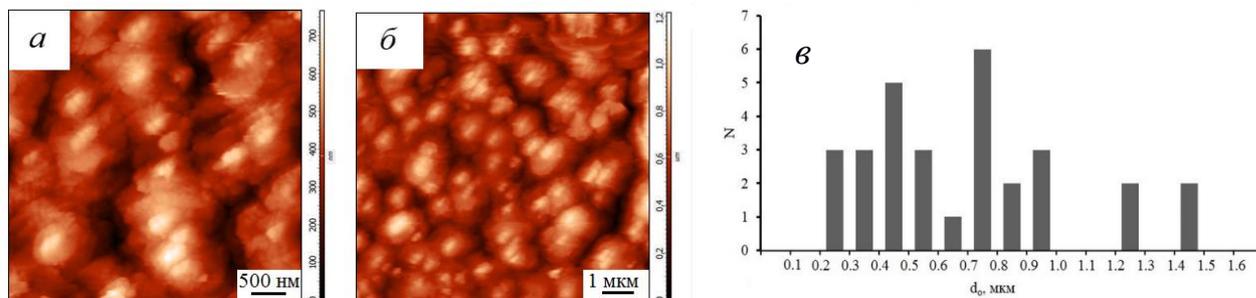


Рисунок 4.49. АСМ - изображения поверхности АОП, полученной в 10% H_2SO_4 + 1% HF при $U_a = 60$ В в течение 2 ч; размер области сканирования 25 μm^2 (а), 100 μm^2 (б); соответствующее (б) распределение оксидных микроконусов по d_0 (в)

Необходимо отметить, что присутствия пористой АОП между МКК не наблюдается (Рисунок 4.49, а, б). Конусоподобные образования характеризуются размерами оснований (d_0) в диапазоне от 0.5 до 1.5 μm , а высота микроконусного слоя (h) лежит в диапазоне от 0.8 до 1.4 μm . Полученные значения свидетельствуют, что с увеличением времени до 2 ч наблюдается как некоторое увеличение эффективных диаметров оснований микроконусов, так и их высоты. Можно предположить, что основной причиной таких изменений служит более длительное химическое растворение поверхностного слоя пористой АОП под действием фтор-ионов, что и приводит к выявлению кристаллических микроконусов. Тогда как, после 1 ч анодирования на поверхности наблюдаются лишь верхние части образовавшихся микроконусов.

Из анализа распределений МКК по эффективным диаметрам оснований d_0 (Рисунок 4.49, в) следует, что для АОП, сформированных при $U_a = 60$ В в течение 2ч $\sim 50\%$ микроконусов имеют значения d_0 в диапазоне от 0.2 до 0.7 μm , $\sim 35\%$ -

от 0.7 до 1.0 мкм, ~ 15% - от 1.2 до 1.5 мкм. Средневесовое значение эффективного диаметра оснований равно $\langle d_0 \rangle = 0.71$ мкм.

На Рисунке 4.50 представлены АСМ - изображения поверхности СП Nb после анодирования при $U_a = 70$ В в течение 1 ч. На поверхности наблюдается неоднородный микроконусный слой, представленный совокупностью округлых образований с d_0 в диапазоне от 0.4 до 1.8 мкм и высотой от 0.3 до 1.7 мкм.

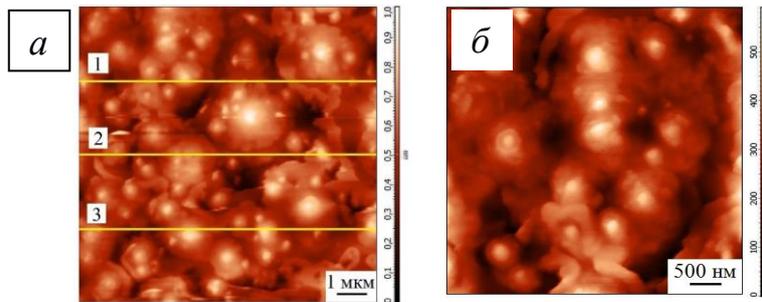


Рисунок 4.50. АСМ - изображения АОП, полученной в 10% H_2SO_4 + 1% HF при $U_a = 70$ В в течение 1 ч; размер области сканирования 100 мкм² (а), 25 мкм² (б)

Следует подчеркнуть, что при анализе участков поверхности площадью 100 мкм² (Рисунок 4.50, а) хорошо различимы также остатки АОП между отдельными микроконусными образованиями. Анализ рельефа поверхности путем (Рисунок 4.51) построения профилей вдоль заданной линии и расчета параметров шероховатости показал, что значение S увеличивается почти в два раза с ростом напряжения анодирования (Рисунок 4.48) и хорошо соответствует диаметрам оснований микроконусов (Рисунок 4.50).

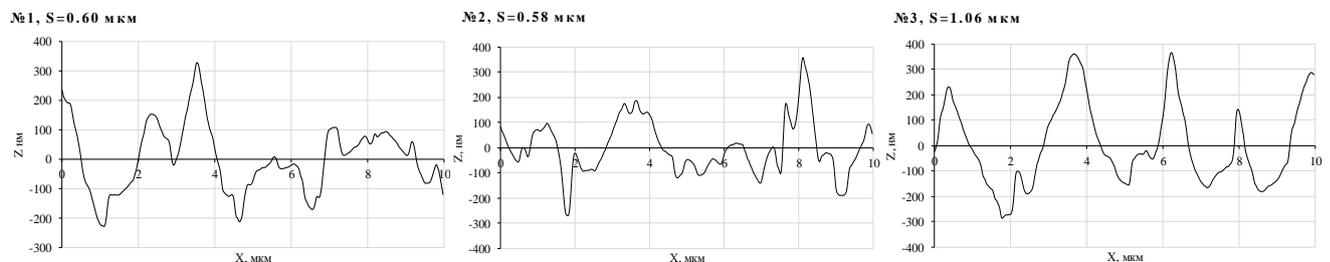


Рисунок 4.51. Профили поверхности, соответствующие линиям на АСМ - изображении (Рисунок 4.50, а)

Таким образом, из результатов изучения особенностей роста и строения АОП, сформированных в ВСР на СП Nb в 10% H₂SO₄ + 1% HF при напряжениях от 60 до 75 В, следует, что для формирования непрерывного микроконусного слоя на поверхности оксидной пленки оптимально использование напряжения U_a = 60 В при продолжительности процесса, равного 2 ч [232]. Следовательно, можно говорить о том, что с помощью разработанных физических основ технологии можно получить анодные оксидные покрытия с иерархической микронаноструктурой на СП Nb.

4.2.2. О механизме формирования анодных оксидных пленок с микроконусным слоем γ - Nb₂O₅

Как указывалось ранее (Глава 1, раздел 1.4.3) подобные кристаллические микроструктуры Nb₂O₅ ранее были обнаружены в поверхностном слое АОП на компактном Nb (фольга) [6]. Для получения сплошного микроконусного слоя предлагалось рост АОП проводить при напряжении от 20 до 60 В, комнатной температуре электролита при концентрации HF (1.5 - 2мас. %) и времени процесса t_a = 5 - 12 ч. Так, в [186] микроконусный оксидный слой с d_o ~ (5 - 10) мкм был сформирован на фольге в 1М H₂SO₄ + 1% HF при напряжении U_a = 60 В за время t_a = 5 ч. Отметим, что диаметры оснований и высота микроконусов γ - Nb₂O₅, образованной на фольге, заметно больше выявленного для микроконусных слоев на СП Nb, полученных в электролите того же состава [205, 231, 223].

На основе анализа результатов комплексного изучения закономерностей роста, элементного состава, атомной структуры и морфологии АОП, образованных на поверхности СП Nb в 1М H₂SO₄ + 1% HF в широком диапазоне условий, был предложен механизм формирования многослойной оксидной пленки в виде совокупности барьерного и регулярного нанопористого слоев, прилежащих к подложке, и верхнего кристаллического микроконусного слоя, проиллюстрированный на Рисунке 4.52.

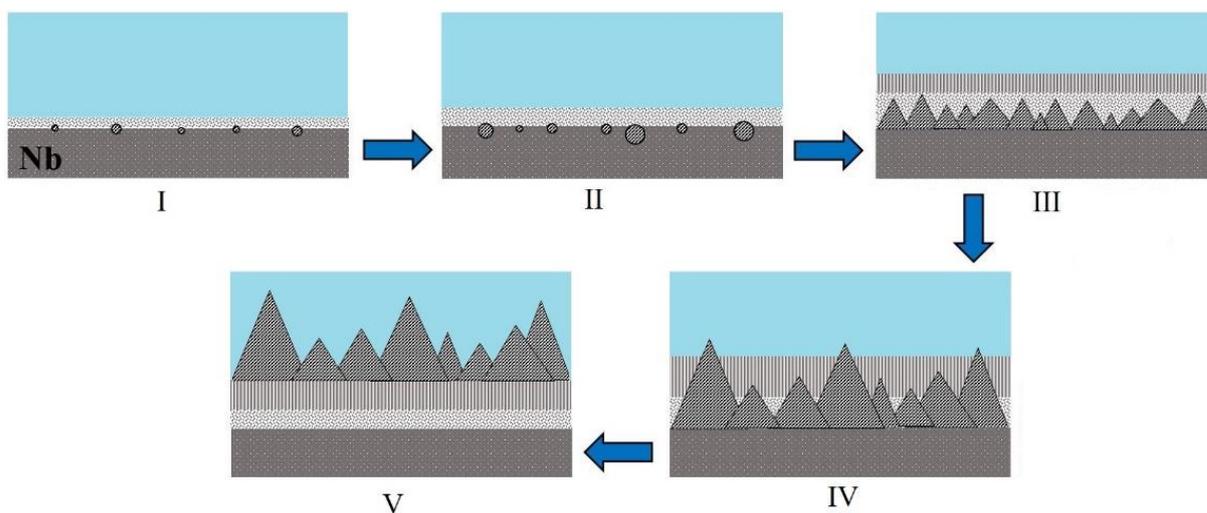


Рисунок 4.52. Схематическое представление механизма формирования АОП с поверхностным микроконусным слоем γ - Nb_2O_5 на СП Nb в 10% H_2SO_4 + 1% HF

Имеющиеся представления [181, 187] о зарождении и развитии кристаллических микроконусов Nb_2O_5 в процессе анодирования компактного Nb (ниобиевой фольги) рассматривают локальную полевою кристаллизацию на границе металл/барьерный слой АОП как основную причину их возникновения. На СП Nb число зародышей кристаллической оксидной фазы Nb_2O_5 , образующихся под действием сильного электрического поля на границе металл-оксид одновременно с ростом барьерного слоя АОП, будет заметно больше, чем на фольге. Данный факт, по всей видимости, обусловлен как развитым рельефом порошинок (высокой удельной поверхностью СП), так и существенным присутствием кислорода в их поверхностном слое (Рисунок 4.52, I, II), что подтверждается результатами ЭДС (Рисунок 4.38). Наряду с появлением полевых кристаллов на границе металл/оксид, на границе оксид/электролит идет процесс химического растворения барьерного слоя АОП, что в результате приводит к началу формирования самоорганизованной нанопористой АОП (Рисунок 4.52, III). Продолжение процесса по причине механических напряжений, возникающих на границе металл/оксид, вызывает образование трещин в оксидном слое и, соответственно, рост пористого оксидного слоя, а слой, содержащий полевые

кристаллы, окажется на поверхности АОП (Рисунок 4.52, IV). Поскольку скорость химического растворения аморфной АОП заметно превышает скорость растворения кристаллитов Nb_2O_5 , то постепенно аморфный пористый оксидный слой, покрывающий кристаллиты, будет растворяться, обнажая микроконусный кристаллический слой (Рисунок 4.52, V). Дендровидная форма микроконусных образований в согласии с данными [186] может быть обусловлена растворяющим действием фторсодержащего сернокислого электролита. Можно обоснованно предположить, что процесс растворения верхнего аморфного слоя будет проходить более активно в использованных условиях ГСР, что и способствует образованию кристаллического микроконусного слоя, освобожденного от остатков аморфной АОП (Рисунок 4.52, V, Рисунок 4.40). Тогда как в условиях ВСР часто не происходит полного растворения верхнего слоя аморфной пористой АОП, и морфология поверхности оксидного слоя соответствует состоянию, показанному на Рисунке 4.52, IV и Рисунке 4.50.

Ранее, в Главе 3, раздел 3.3, было показано, что при анодировании Nb (фольга) в том же электролите при напряжении, равном 20 В, в течение 1 ч формируется рентгеноаморфная самоорганизованная нанопористая АОП [204]. Однако, использование таких же параметров процесса для СП Nb вызывает рост АОП барьерного типа с величиной конечного j_a порядка $j_a^{\text{CT}} \sim 15 - 20 \text{ мкА/см}^2$ (Рисунок 4.35). При ГСР на поверхности порошка даже при минимальном значении плотности тока, равном $j_a = 0.05 \text{ мА/см}^2$, формируется самоорганизованная нанопористая АОП, содержащая отдельные микроконусные образования (Рисунок 4.43, б). Можно предположить, что установленное присутствие кислорода в поверхностном слое микрочастиц СП Nb (Рисунок 4.38) будет способствовать активизации процесса полевой кристаллизации, т.е. затруднять формирование рентгеноаморфной нанопористой АОП. Отсюда следует, что в широком диапазоне условий анодирования СП Nb в 10% $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{HF}$ формируются оксидные покрытия с гетерогенным строением и аморфно-кристаллической атомной структурой.

4.2.3. Функциональные свойства оксидных пленок

Коррозионная стойкость. Были проведены коррозионные испытания для образцов СП Nb до и после анодирования в 10% H₂SO₄ + 1% HF при $j_a = 0.1$ мА/см² в течение $t_a = 1$ ч (Рисунок 4.53).

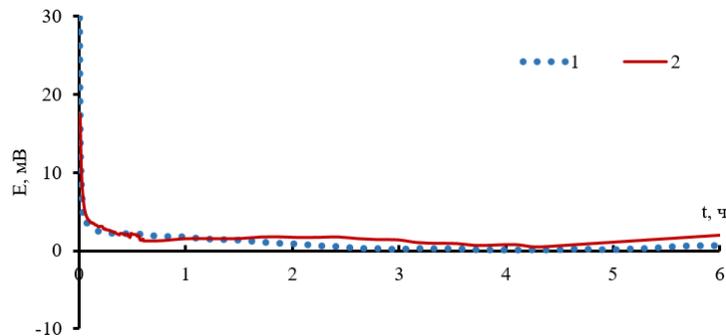


Рисунок 4.53. Изменение ПРЦ со временем для образцов СП Nb (1) до и (2) после анодирования в 10% H₂SO₄ + 1% HF, $U_a = 20$ В, $t_a = 1$ ч, выдержанных в течение 6 ч в растворе Рингер-Локка

Видно, что ход кривых ПРЦ практически не меняется в течение 6-часовой выдержки в физиологическом растворе Рингер-Локка. Равновесные значения ПРЦ лишь незначительно отличаются от нуля, что свидетельствует об отсутствии коррозионного растворения поверхности как чистого, так и анодно-окисленного СП. Увеличение времени выдержки образцов СП Nb (как до так и после анодирования) до двух месяцев не привело к изменению равновесных значений ПРЦ [228]. Данный факт говорит о том, что образцы СП Nb как до так и после анодирования в оптимальных гальваностатических условиях, приводящих к формированию наноструктурированного микроконусного слоя γ -Nb₂O₅ на поверхности АОП, проявляют невосприимчивость к воздействию агрессивной среды.

Смачиваемость. Были проведены измерения краевого угла смачивания θ на поверхности образцов СП Nb до и после формирования микроконусного оксидного слоя [228, 230]. Средние значения углов θ , полученные расчетом в программе VistaMetrix, а также фотографии образцов после нанесения капли

представлены на Рисунке 4.54. Видно, что поверхность СП Nb является гидрофильной, поскольку среднее значение $\theta = (79 \pm 4)^\circ$ меньше 90° (Рисунок 4.54, а).

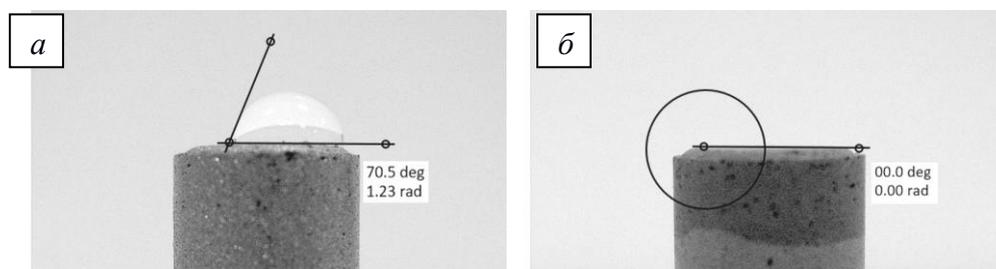


Рисунок 4.54. Фотографии водяной капли на поверхности СП Nb до (а) и после (б) анодирования в $10\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{HF}$, $j_a = 0.1 \text{ mA/cm}^2$, $t_a = 1 \text{ ч}$, $T = T_{\text{комн}}$

После формирования АОП в оптимальных условиях при попадании капли на поверхность образцов СП Nb она сразу же впитывалась (Рисунок 4.54, б), т.е. поверхность становится абсолютно смачиваемой (супергидрофильной), что должно приводить к увеличению адгезии и жизнеспособности клеточных культур на анодно-модифицированной поверхности СП Nb.

Адсорбционная способность. Были проведены испытания адсорбционной способности анодированных образцов СП Nb при выдержке в растворе человеческого сывороточного альбумина (ЧСА) (Рисунок 4.55). Было показано, что имеет место заметная адсорбция ЧСА, о чем свидетельствует прирост массы ($\Delta m_{\text{ср}} \approx 1.55 \text{ мкг}$ или $\Delta m_{\text{ср}}/m_0 \approx 0.13 \%$, где m_0 – средняя масса образца перед насыщением).

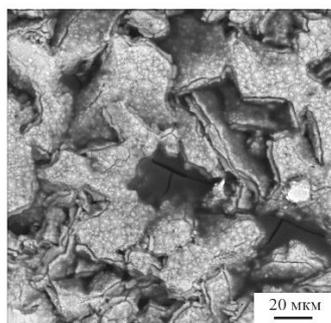


Рисунок 4.55. СЭМ - изображение поверхности АОП на СП Nb, полученной в $10\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{HF}$, $t_a = 1 \text{ ч}$ при $j_a = 0.1 \text{ mA/cm}^2$ в режиме BSE.

Наличие альбумина подтверждается также видом СЭМ - изображений поверхности анодированного СП Nb после осаждения ЧСА, полученных в режиме обратно рассеянных электронов (backscattered electrons - BSE). В данном режиме участки с оксидной пленкой имеют серый цвет, тогда как области с органическим материалом, представляют собой темные участки (Рисунок 4.55), что согласуется с данными [29].

Выводы по Главе 4

В Главе 4 излагаются результаты комплексного исследования закономерностей роста и структурообразования анодных оксидных пленок на пористых порошковых материалах из губчатого титана (ППМ ГТ) и спеченных порошках Nb (СП Nb).

1. Изучение морфологии и элементного состава исследованных образцов ППМ ГТ показало, что образцы имеют развитую поверхность, свойственную титановой губке, основным элементом является Ti ($C_{Ti} \approx 90 \div 100$ мас.%), отмечается наличие С от 5.5 до 9.3 мас.%, обусловленное адсорбционной способностью микрочастиц губчатого титана. В некоторых областях фиксируется наличие О до 20 мас.%. Путем экспериментального исследования влияния условий анодирования образцов ППМ ГТ во фторсодержащем водном электролите (10% H_2SO_4 + 0.15% HF) на кинетику роста, морфологию и атомную структуру оксидных пленок было установлено, что формирование самоорганизованных наноструктурированных АОП на их поверхности может быть осуществлено как в условиях гальваностатического ($j_a = 0.15$ мА/см² или $j_m = 202$ мА/г), так и вольтстатического ($U_a = 15$ В) режимов, $t_a = 60$ мин.

2. Методом СЭМ обнаружено, что при любом режиме в оптимальных условиях формируется регулярно-пористая анодно-оксидная пленка толщиной $\delta = (300 \pm 50)$ нм со средним эффективным диаметром пор $\langle d_p \rangle = (50 \pm 10)$ нм. ЭДС - анализ показал, что элементный состав АОП соответствует TiO_2 . Отмечается

также наличие С около 5 мас.% и следов F и S, входящих в состав электролита анодирования.

3. Методом АСМ уточнено, что в АОП присутствуют как участки, с регулярно-пористой морфологией, так и области с трубчатым строением. Данный факт объяснен влиянием на самоорганизацию АОП неоднородности рельефа частиц порошка губчатого титана. Анализ АСМ - изображений дает значения эффективных диаметры пор/трубок, равные $\langle d_p \rangle = (50 \pm 15)$ нм, укладывающиеся в интервал значений $\langle d_p \rangle$, полученных при компьютерной обработке СЭМ - изображений. Показано, что рост самоорганизованной нанопористой/нанотрубчатой оксидной пленки на ППМ ГТ обеспечивает гидрофильность и коррозионную стойкость поверхности.

4. Исследованы закономерности роста АОП на образцах ППМ ГТ при плотностях тока ($j_m = 230 \div 1890$ мА/г), превышающих оптимальное для формирования самоорганизованной нанопористой АОП значение. Показано, что ход зависимостей $U_a(t)$ для использованных значений токов близок к типичному для формирования самоорганизованных пористых/трубчатых АОП. Обнаружено, что с увеличением плотности тока происходит заметный рост стационарного напряжения. Зарегистрировано возрастание температуры электролита в конце процесса на 10 - 15 К при всех значениях тока.

5. Методами СЭМ и АСМ показано, что в результате анодирования ППМ ГТ при $j_m = 230 \div 1890$ мА/г в составе аморфного наноструктурированного оксидного слоя появляются нанослойные микроконусы (МКК) α - TiO_2 . Установлено, что для формирования наиболее однородной совокупности МКК α - TiO_2 , рекомендуется выполнение синтеза АОП при $j_m = 1000 - 1300$ мА/г, что обеспечивает для 60% МКК значения эффективных диаметров оснований $\langle d_o \rangle = (1.5 \div 2.0)$ мкм. Методом ЭДС показано, что элементный состав микроконусов, усеченных микроконусов и области между ними отвечает диоксиду титана TiO_2 ($C_{Ti} \approx 60$ мас.%, $C_O \approx 40$ мас.%), тогда как на дне кратеров обнаружен чистый Ti. Также присутствует незначительное содержание F (до 1.4 мас.%), S (до 0.5 мас.%) и С (от 2 до 10 мас.%). На основе установленных закономерностей роста,

динамики морфологических изменений и атомной структуры предложена модель роста "шишкоподобных" микронаноструктур α - TiO_2 на ППМ ГТ.

6. Методом СЭМ (совместно с ЭДС) для исследованных образцов СП Nb показано, что микрочастицы осколочного порошка имеют линейные размеры от 10 до 40 мкм, на всех исследованных участках наряду с Nb присутствует O (от 1.9 до 7.0 мас.%).

7. Для изучения закономерностей роста АОП на спеченных порошках Nb было исследовано формирование АОП в 10% H_2SO_4 + 1% HF при различных значениях j_a , U_a и t_a . Установлено, что при $j_a = 0.1 - 0.2 \text{ mA/cm}^2$ ($t_a = 1 \text{ ч}$) и при $U_a = 60 \text{ В}$ ($t_a = 2 \text{ ч}$) формируется АОП с верхним кристаллическим слоем из наноструктурированных микроконусов γ - Nb_2O_5 . Микроконусы γ - Nb_2O_5 состоят из разветвленных (дендридообразных) волокон диаметром порядка 18 - 30 нм, смыкающихся на вершине.

8. Установлено, что для синтеза микроконусного слоя с наиболее однородным распределением МКК по размерам рекомендуется использовать плотности тока $j_a = (0.15 - 0.2) \text{ mA/cm}^2$. При этих условиях около 80% МКК имеют диаметры оснований d_0 от 0.2 до 0.4 мкм и высоты $h = (200 \div 300) \text{ нм}$.

9. Изучение закономерностей роста, морфологии и фазового состава микроконусных АОП на поверхности СП Nb позволило выдвинуть механизм роста гетерогенной оксидной пленки, основанный на определяющей роли полевой кристаллизации в развитии кристаллической компоненты γ - Nb_2O_5 , и синергии процессов роста и растворения во фторсодержащем электролите, ответственной за образование аморфного нанопористого слоя.

10. Абсолютная смачиваемость, коррозионная стойкость в биосредах, а также и высокая степень адсорбции белка, выявленная для АОП с микронаноструктурированным оксидным слоем, сформированным на поверхности частиц СП Nb во фторсодержащем электролите, свидетельствуют о перспективности предложенной методики анодной модификации для создания биосовместимых порошковых имплантатов.

Общие выводы и заключение

1. Путем исследований закономерностей роста, структуры и свойств анодных оксидных пленок (АОП) 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% H₂SO₄+1% HF. Показано, что присутствие нанопористой анодно-оксидная пленка приводит к улучшению гидрофильности и усилению антибактериальной активности Nb.

2. Экспериментально установлены закономерности роста и структурообразования самоорганизованных наноструктурированных анодных пленок TiO₂ на пористых порошковых материалах из губчатого титана. Впервые определены оптимальные условия формирования рентгеноаморфных пленок TiO₂ 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 TiO₂ обеспечивает гидрофильность и коррозионную стойкость поверхности ППМ ГТ.

3. Разработаны физические основы синтеза анодных пленок TiO₂ с иерархической микронаноструктурой на пористых порошковых материалах из губчатого титана. Установлено, что к появлению в матрице аморфного TiO₂ микроконусов анатаза приводит анодирование ППМ ГТ при значениях плотности тока, обеспечивающих величину стационарного напряжения порядка 30 В. Предложена модель образования микронаноструктур α -TiO₂, 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 -Nb₂O₅, 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 - Nb₂O₅.

5. Показано, что гетерогенные микроконусные АОП, сформированные анодированием спеченных порошков Nb, характеризуются абсолютной смачиваемостью, коррозионной стойкостью в биосредах и высокой степенью адсорбции белка, что свидетельствуют 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 для изготовления анодов литий-ионных аккумуляторов.

Список сокращений и условных обозначений

СРЕ	– элемент постоянной фазы (Constant Phase Element)
АОП	– анодно - оксидная пленка
АОТ	– анодный оксид титана
АСМ	– атомно – силовая микроскопия
ВС	– вольстатический
ВСП	– вольстатический режим
ГС	– гальваностатический
ГСП	– гальваностатический режим
МКК	– микроконус
НТАОТ	– нанотрубчатый анодный оксид титана
ОПА	– объёмно-пористый анод
ЦОСМ	– цифровая оптическая стереомикроскопия
ПМ	– порошковая металлургия
ППМ ГТ	– пористые порошковые материалы из губчатого титана
ПРЦ	– потенциал разомкнутой цепи
ПЭМ	– просвечивающая электронная микроскопия
РСА	– рентгеноструктурный анализ
РС	– рамановская спектроскопия
СП	– спеченный порошок
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
ТПП	– титан пористый, порошок
ЧСА	– человеческий сывороточный альбумин
ЭДС	– энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ЭИС	– электрохимическая импедансная спектроскопия
ЭЭС	– эквивалентная электрическая схема

Список литературы

1. Aligned metal oxide nanotube arrays: key-aspects of anodic TiO₂ nanotube formation and properties / F. Riboni [et al.] // *Nanoscale Horizons*. 2016. V. 1. P. 445-466.
2. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium / I. Sieber [et al.] // *Electrochem. Commun.* 2005. V. 7. P. 97-100.
3. Preparation of self-organized porous anodic niobium oxide microcones and their surface wettability / Y. Oikawa [et al.] // *Acta Mater.* 2009. V. 57. P. 3941-3946.
4. Park J., Lee G., Choi J. Key Anodization Factors for Determining the Formation of TiO₂ Microcones vs Nanotubes // *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164. № 9. P. 640-644.
5. Freeman Y. *Tantalum and Niobium-Based Capacitors: Science, Technology and Applications*. USA: Springer Cham, 2018. 120 p.
6. Jeong B.-Y., Jung E. H. Micro-Mountain and Nano-Forest Pancake Structure of Nb₂O₅ with Surface Nanowires for Dye-Sensitized Solar Cells // *Met. Mater. Int.* 2013. V. 19. № 3. P. 617-622.
7. Fabrication of pinecone-like structure superhydrophobic surface on titanium substrate and its self-cleaning property / S.-Y. Li [et al.] // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 290. P. 82-90.
8. Миркин Л.И., Уманский Я.С. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Гос. издательство физико-математической литературы, 1961. 863 с.
9. Гемпел К.А. Справочник по редким металлам / В.Е. Плющев. М.: Мир, 1965. 931 с.
10. Гуляев А.П. Коррозионно-стойкие сплавы тугоплавких металлов. М.: Наука, 1982. 120 с.
11. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Ниобий и тантал. М.: Metallurgia, 1990. 296 с.

12. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп.* М.: МИСИС, 2005. 432 с.
13. *Химическая технология ниобия и тантала: Учебное пособие / А.А Маслов [и др.]*. Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2010. 97 с.
14. *Тугоплавкие металлы - применение и свойства тугоплавких металлов / В.С. Челноков [и др.]*. М.: Изд. дом МИСиС, 2011. 114 с.
15. Стерин И.С. *Машиностроительные материалы. Основы металловедения и термической обработки: Учебное пособие*. СПб.: Политехника, 2003. 344 с.
16. *Нанотрубчатые анодные оксиды титана / Н.М. Яковлева [и др.]*. Петрозаводск: Издательский дом ПИН, 2015. 50 с.
17. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // *Prog. Mater. Sci.* 2000. № 45. P. 103-189.
18. *Наноструктурированный титан биомедицинского назначения / Ю.П. Шаркаев [и др.] // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. № 2. С. 107-110.*
19. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т. Магниетермические порошки тантала и ниобия с большой удельной поверхностью // *Труды Кольского научного центра РАН. 2015. С. 182-186.*
20. Орлов В.М. Способы получения и применение различных типов конденсаторных танталовых и ниобиевых порошков // *Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия: сборник статей по материалам третьей международной молодежной научной школы-семинара. Петрозаводск – Урозеро, 2014. С. 83-88.*
21. Metallurgical Characterization of a Porous Tantalum Biomaterial (Trabecular Metal™) for Orthopaedic Implant Applications / D.J. Medlin [et al.] // *Medical Device Materials: Proceedings of the Materials & Processes for Medical Devices Conference. Anaheim, USA, 2004. P. 394-398.*
22. Use of a trabecular metal cone made of tantalum, to treat bone defects during revision knee arthroplasty / A.P. Mozella [et al.] // *Rev. bras. ortop.* 2014. V. 49. № 3. P. 245-251.

23. Eid Y. The myths of trabecular metal: «The next best thing to bone» // Egypt Orthop J. 2018. V. 48. P. 327-329.
24. New bone formation and trabecular bone microarchitecture of highly porous tantalum compared to titanium implant threads: A pilot canine study / J.W. Lee [et al.] // Clin. Oral. Impl. Res. 2018. V. 29. № 2. P. 164-174.
25. Полухин П.И. Технология металлов и сварка. М.: Высшая школа, 1977. 464 с.
26. Петрунько А.Н., Олесов Ю.Г., Дрозденко В.А. Титан в новой технике: Монография. М.: Metallurgy, 1979. 160 с.
27. Nagesh Ch.R.V.S., Ramachandran C.S., Subramanyam R.B. Methods of Titanium Sponge Production // Trans. Indian Inst. Me . 2008 . V. 61. № 5 . P. 341-348.
28. Получение и свойства порошковых материалов: Учебное пособие / С.И. Богодухова [и др.]. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2009. 178 с.
29. Гопиенко В.Г. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения. СПб.: Издательство Политехнического университета, 2012. 356 с.
30. Белявин К.Е. Сравнительные исследования микроструктуры и прочности пористых материалов из порошка титана, полученных спеканием в вакууме и методом электроконтактного нагрева в защитной атмосфере // Литье и металлургия. 2010. Т. 4. №58. С. 122-127.
31. Froes F.H. Titanium Powder Metallurgy: A Review – Part 1 // AM&P Technical Articles. 2012. V. 170. № 9 P. 16-22.
32. Сметкин А.А. Тенденции развития процессов получения титановых материалов методом порошковой металлургии // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2013. Т.15. № 3. С. 26-32.
33. Савич В.В. Влияние морфологии поверхности частиц порошка титана на остеоинтеграцию образцов пористых имплантатов из них // Пористые проницаемые материалы: технологии и оборудование на их основе: Материалы докладов международного симпозиума. Минск, 2008. С. 345-360.

34. Микро- и наноструктура поверхности губчатых частиц порошка титана и ее влияние на свойства пористых материалов из них / В.В Савич [и др.] // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12): труды международной научно-технической конференции. СПб., 2012. С. 523-529.

35. Модификация поверхности титановых имплантатов и ее влияние на их биомеханические параметры в биологических средах / В.В. Савич [и др.]. Минск: Беларус. Навука, 2012. 244 с.

36. Модификация поверхности пористых материалов губчатого порошка титана методом анодного оксидирования / А.И. Шелухина [и др.] // Беларуская навука. 2015. № 38. С. 180-184.

37. Шелухина А.И. Получение анизотропной поровой структуры хирургических имплантатов прессованием губчатого порошка титана пуасоном с эластичной облицовкой из полиуретана // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т.1. № 2. С. 62-67.

38. A review on metallic porous materials: pore formation, mechanical properties, and their application / B. Zhao [et al.] // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2018. V. 95. P. 2641-2659.

39. Vasconcelos L.M.R., Oliveira M.V., Graças M.L.A. Porous Titanium Scaffolds Produced by Powder Metallurgy for Biomedical Applications // Materials Research. 2008. V. 11. № 3. P. 275-280.

40. Быков Р.П., Белявин К.Е. Исследование процесса селективного лазерного спекания пористых материалов и порошков титана с частицами сферической формы // Вестник БНТУ. 2011. № 1. С. 21-24.

41. Post Processing and Biological Evaluation of the Titanium Scaffolds for Bone Tissue Engineering / B. Wysocki [et al.] // Materials. 2016. V. 9. № 197. P. 1-9.

42. Intrinsic Osteoinductivity of Porous Titanium Scaffold for Bone Tissue Engineering / M. Tamaddon [et al.] // Int. J. Biomater. 2017. V. 2017. P. 1-11.

43. Titanium foams for biomedical applications: a review / R. Singh [et al.] // Materials Technology. 2010. V. 25. № 3-4. P. 127-136.

44. Fracture toughness of titanium foams for medical applications / S. Kashef [et al.] // Mater. Sci. Eng. 2010. V. 527. P. 7689-7693.
45. Назарова М.А., Аминова Г.А., Кузнецов В.Г. Способы получения металлической пены // Казанский национальный исследовательский технологический университет. 2015. Т.18. № 1. С. 204-205.
46. Tuncer N., Arslan G. Designing compressive properties of titanium foams // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. № 6. P. 1-9.
47. Reducing beam hardening effects and metal artefacts in spectral CT using Medipix3RX / K. Rajendran [et al.] // J. Instrum. 2014. V. 9. P. 1-10.
48. Корнилов Н.Н., Глазова В.В. Взаимодействие тугоплавких металлов с кислородом. М.: Наука, 1967. 256 с.
49. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969. 392 с.
50. Физико – химические свойства окислов / Г.В. Самсонов [и др.]. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
51. The structure of niobium and tantalum oxides processed by concentrated light flux / M. Palatnikov [et al.] // Ukr. J. Phys. Opt. 2012. V.13. № 4. P. 1-8.
52. Nico C., Monteiro T., Graça M.P.F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects // Prog. Mater. Sci. 2016. V. 80. P. 1-37.
53. A study of tantalum pentoxide Ta_2O_5 structures up to 28GPa / E. Stavrou [et al.] // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. № 17. P. 1-13.
54. Амелина Г.Н., Жерин И.И. Частные реакции титана: методические указания к выполнению лабораторных работ. Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2014. 21 с.
55. Фролов В.В., Винокуров В.А., Волченко В.Н. Теоретические основы сварки. М.: Высшая школа, 1970. 592 с.
56. Tang C., Zhou D., Zhang Q. Synthesis and characterization of Magneli phases: Reduction of TiO_2 in a decomposed NH_3 atmosphere // Mater. Lett. 2012. V. 79. P. 42 - 44.

57. Sub-stoichiometric titanium oxide (Ti_4O_7) as a suitable ceramic anode for electrooxidation of organic pollutants: A case study of kinetics, mineralization and toxicity assessment of amoxicillin / S.O. Ganiyu [et al.] // *Water Research*. 2016. V.106. P.171-182.

58. Synthesis, microstructural characterization, and electrochemical performance of novel rod-like Ti_4O_7 powders / G. Wang [et al.] // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 704. P. 18 - 25.

59. Titanium dioxide nanomaterials for photocatalysis / Y. Liu [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. № 19. P. 1-58.

60. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. Л.: Энергия, 1967. 231 с.

61. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.

62. Diggle J.W., Downie T.C., Goulding C.W. Anodic oxide films on aluminum // *Chem. Rev.* 1969. V. 69. № 3. P. 365-405.

63. Pringle J.P.S. Transport numbers of metal and oxygen during the anodic oxidation of tantalum // *J. Electrochem. Soc.* 1973. V.120. № 3. P. 397-407.

64. A novel marker approach for the determination of transport numbers during the growth of anodic oxide films on tantalum / K. Shimizu [et al.] // *Philosophical Magazine A*. 1995. V. 72. № 5. P. 295-314.

65. Kover F., Musselin J. A comparative study of anodic oxide films on titanium, niobium and tantalum // *Thin Solid Films*. 1968. V. 2. № 3. P. 211-234.

66. Aladjem A. Anodic oxidation titanium and its alloys // *J. Mat. Science*. 1973. V. 8. P. 688-704.

67. Dielectric properties of anodic oxide films on tantalum / O. Kerrec [et al.] // *Electrochim. Acta*. 1995. V. 40. № 6. P. 719-724.

68. Фишгойт Л.А., Давыдов А.Д., Мешков Л.Л. Кинетика электрохимического формирования оксидной пленки на сплаве титан-алюминий // *Электрохимия*. 1999. Т. 35. № 3. С. 383-386.

69. Nabazaki H., Uozumi H., Konno H. Breakdown of Anodic Films on Titanium and its Suppression by Alloying // *J. Corros. Sci. Eng.* 2003. V.6. P.107.

70. Ono S., Kuramochi K., Asoh H. Effects of electrolyte pH and temperature on dielectric properties of anodic oxide films formed on niobium // Corros. Sci. 2009. V. 51. № 7. P. 1513-1518.

71. Arsov L., Mickova I. Ellipsometric study of passive and anodic oxide films formed on Ti and Nb electrodes // J. Electrochem. Sci. Eng. 2015. V. 5. № 4. P. 221-230.

72. Anodic luminescence, structural, photoluminescent, and photocatalytic properties of anodic oxide films grown on niobium in phosphoric acid / S. Stojadinovic [et al.] // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 355. P. 912-920.

73. Одынец Л.Л., Ханина Е.Я. Физико-химические процессы в анодных оксидных пленках. Петрозаводск: Издательство Петрозаводского университета, 1994. 84 с.

74. Poinern G.E.J., Ali N., Fawcett D. Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development // Materials. 2011. V. 4. № 3. P. 487-526.

75. Zednicek T., Sikula J., Leibovitz H. Study of Field Crystallization in Tantalum Capacitors and its effect on DCL and Reliability // Proceedings of the 29th Capacitor and Resistor Technology Symposium. Jacksonville, Florida, 2009. P. 1-11.

76. Pozdeev-Freeman Y. Effects of Tantalum Thermal Oxide on Tantalum Anodic Oxide // Proceedings of the 26th Capacitor and Resistor Technology Symposium. Huntsville, Alabama, 2006. P. 1-11.

77. Reliability and Critical Applications of Tantalum Capacitors / Y. Freeman [et al.] // Proceedings of the 27th Capacitor and Resistor Technology Symposium. Albuquerque, New Mexico, 2007. P.1-11.

78. Прохорова Л.А. Полевая кристаллизация анодных оксидных пленок на ниобии // Анодные оксидные пленки: Межвузовский сборник. Петрозаводск, 1978. С. 70-79.

79. Исследование электрических характеристик АОП на ниобии при повышенных формовочных напряжениях и изменения их в процессе пиролиза и подформовки: Отчет о НИР (Заключ.) / Петрозаводский государственный

университет. Руководитель темы Л.Л. Одынец. Исполнители Е.Я. Ханина [и др.]. ГР № 80004784, Инв. № 818515. Петрозаводск, 1980. 149 с.

80. Suppression of Field Crystallization of Anodic Niobia by Oxygen / H. Habazaki [et al.] // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. № 5. P. 173-177.

81. Field crystallization of anodic niobia / H. Habazaki [et al.] // Corros. Sci. 2007. V. 49. № 2. P. 580-593.

82. Thermal degradation of anodic niobia on niobium and oxygen-containing niobium / H. Habazaki [et al.] // Thin Solid Films. 2008. V. 516. № 6. P. 991-998.

83. Reassessment of degradation mechanisms in anodic tantalum oxide capacitors under high electric fields / X. Su [et al.] // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 960- 969.

84. Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys / H. Habazaki [et al.] // Corros. Sci. 2003. V. 45. № 9. P. 2063-2073.

85. Shibata T., Zhu Y. The effect of film formation conditions on the structure and composition of anodic oxide films on titanium // Corros. Sci. 1995. V. 37. № 2. P. 253-270.

86. Shibata T., Zhu Y. The effect of temperature on the growth of anodic oxide film on titanium // Corros. Sci. 1995. V. 37. № 1. P. 133-144.

87. Marsh J., Gorse D. A photoelectrochemical and ac impedance study of anodic titanium oxide films // Electrochim. Acta. 1998. V. 43. № 7. P. 659-670.

88. Film formation and characterization of anodic oxides on titanium for biomedical applications / C. Jaeggi [et al.] // Surf. Interface Anal. 2006. V. 38. № 4. P. 182-185.

89. Effect of Accumulation of Ti^{4+} in 0.1 M H_2SO_4 Electrolyte on Growth and Crystallization of Anodic Titanium Oxide Films / J. Xing [et al.] // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. V. 7. № 12. P. 12808-12816.

90. Growth and Crystallization of Titanium Oxide Films at Different Anodization Modes / J.-H. Xing [et al.] // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. № 6. P. 239-246.

91. Formation and Crystallization of Anodic Oxide Films on Sputter-Deposited Titanium in Potentiostatic and Potential-Sweep Modes / J.-H. Xing [et al.] // J. Electrochem. Soc. 2013. V.160. № 10. P. 503-510.

92. Time dependence of growth and crystallization of anodic titanium oxide films in potentiostatic mode / J. Xing [et al.] // *Corros. Sci.* 2013. V. 75. P. 212-219.

93. Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution / A. Mazzarolo [et al.] // *Electrochim. Acta.* 2012. V. 75. P. 288-295.

94. Anodic Film Growth of Titanium Oxide Using the 3-Electrode Electrochemical Technique: Effects of Oxygen Evolution and Morphological Characterizations / Z. J. Liu [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. № 3. P. 75-82.

95. Morphological and Structural Variations in Anodic Films grown on Polished and Electropolished Titanium Substrates / D.P. da S. Palma [et al.] // *Materials Research.* 2019. V. 22. № 1. P. 1-98.

96. Anodic oxidation of PM porous titanium for increasing the corrosion resistance of endosseous implants / A.-M. Salantiu [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 149-150. P. 453-459.

97. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications / J.M. Macak [et al.] // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2007. V. 11. № 1-2. P.3-18.

98. Grimes C.A., Mor G.K. TiO₂ nanotube arrays: synthesis, properties and applications. New York: Springer, 2009. 358 p.

99. Roy P., Berger S., Schmuki P. TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. № 13. P. 2904-2939.

100. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes / D. Regonini [et al.] // *Materials Science & Engineering R- Reports.* 2013. V. 74. № 12. P. 377-406.

101. Lee K., Mazare A., Schmuki P. One-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials: Nanotubes // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 19. P. 9385-9454.

102. Anodic TiO₂ nanotube layers: Why does self-organized growth occur - A mini review / X. Zhou [et al.] // *Electrochem. Commun.* 2014. V. 46. P. 157-162.

103. Titanium nanostructures for biomedical applications / M. Kulkarni [et al.] // *Nanotechnology.* 2015. V. 26. № 6. P. 62002-62020.

104. A Review on TiO₂ Nanotubes: Influence of Anodization Parameters, Formation Mechanism, Properties, Corrosion Behavior, and Biomedical Applications / K. Indira [et al.] // J. Bio. Tribo. Corros. 2015. V. 1. № 28. P. 1-28.

105. 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.

106. Fu Y., Mo A. A Review on the Electrochemically Self-organized Titania Nanotube Arrays: Synthesis, Modifications, and Biomedical Applications // Nanoscale Research Letter. 2018. V.13. № 1. P. 187-208.

107. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation / D. Gong [et al.] // J. Mater. Res. 2001. V. 16. № 12. P. 3331-3334.

108. Beranek R., Hildebrand H., Schmuki P. Self-Organized Porous Titanium Oxide Prepared in H₂SO₄/HF Electrolytes // Electrochem. Solid-State Lett. 2003. V. 6. № 3. P. 12-14.

109. Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes / A. Ghicov [et al.] // Electrochem. commun. 2005. V. 7. № 5. P. 505-509.

110. Initiation and Growth of Self-Organized TiO₂ Nanotubes Anodically Formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ Electrolytes / L.V. Taveira [et al.] // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 10. P. 405-410.

111. Voltage Oscillations and Morphology during the Galvanostatic Formation of Self-Organized TiO₂ Nanotubes / L.V. Taveira [et al.] // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. №4. P. 137-143.

112. Structure of nanotubular titanium oxide templates prepared by electrochemical anodization in H₂SO₄/HF solutions / M. Bestetti [et al.] // Thin Solid Films. 2007. V. 515. № 13. P. 5253-5258.

113. Influence of Anodic Conditions on Self-ordered Growth of Highly Aligned Titanium Oxide Nanopores / V. Vega [et al.] // Nanoscale Res. Lett. 2007. V. 2. № 7. P. 355-363.

114. The formation mechanism of titania nanotube arrays in hydrofluoric acid electrolyte / J. Bai [et al.] // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 1880-1884.

115. Electrolyte influence on the anodic synthesis of TiO₂ nanotube arrays / V. Vega [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids.* 2008. V. 354. № 47-51. P. 5233-5235.

116. Macak J.M., Schmuki P. Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes // *Electrochim. Acta.* 2006. V. 52. № 3. P.1258-1264.

117. Anodic Growth of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays to 134 mkm in Length / M. Paulose [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 33. P. 16179-16184.

118. Effect of electric field strength on the length of anodized titania nanotube arrays / L. Sun [et al.] // *J. Electroanal. Chem.* 2009. V. 637. № 1-2. P. 6-12.

119. Formation behavior of anodic TiO₂ nanotubes in fluoride containing electrolytes / B.-G. Lee [et al.] // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2009. V. 19. № 4. P. 842-845.

120. Wettability changes of TiO₂ nanotube surfaces / D.H. Shin [et al.] // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. № 31. P. 315704-315711.

121. Савченко О. И. Особенности атомной и мезоскопической структуры нанотрубчатых анодных оксидов титана: дис. ...канд. физ.-мат. наук, Петрозаводск. 2013. 139 с.

122. Кокатев А.Н. Структура и свойства композитных покрытий на основе пористых анодных оксидов алюминия и титана, модифицированных наночастицами Ag и γ-MnO₂: дис. ...канд.тех.наук. Петрозаводск. 2013. 170 с.

123. Formation of TiO₂ Nanotube Layer by Anodization of Titanium in Ethylene Glycol-H₂O Electrolyte / A. Robin [et al.] // *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.* 2014. V. 4. № 3. P.123-130.

124. Quantitative relationship between nanotube length and anodizing current during constant current anodization / Y. Zhang [et al.] // *Electrochim. Acta.* 2015. V.180. P. 147-154.

125. Quantitative Analysis of Oxide Growth During Ti Galvanostatic Anodization / Z. Zhang [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. P. 113501-113511.

126. Effect of anodization time on the morphological, structural, electrochemical, and photocatalytic properties of anodic TiO₂ NTs / O. Zakir // J. Solid State Chem. 2023. V. 322. P. 123939-123948.

127. Titanium nanotubes prepared by anodization in fluorine-free acids / C. Richter [et al.] // J. Mater. Res. 2007. V. 22. № 6. P. 1624-1631.

128. Nitrates: A new class of electrolytes for the rapid anodic growth of self-ordered oxide nanopore layers on Ti and Ta / W. Wei [et al.] // Phys. Status Solidi RRL. 2011. V. 5. № 10-11. P. 1-3.

129. Through-Hole, Self-Ordered Nanoporous Oxide Layers on Titanium, Niobium and Titanium–Niobium Alloys in Aqueous and Organic Nitrate Electrolytes / R. Kirchgeorg [et al.] // ChemistryOpen. 2012. V. 1. № 1. P.21-25.

130. Атомная структура нанотрубчатого анодного оксида титана / О.И. Савченко [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 2. С. 243-249.

131. The origin for tubular growth of TiO₂ nanotubes: A fluoride rich layer between tube-walls / S. Berger [et al.] // Surf. Sci. 2011. V. 605. № 19-20. P. 57-60.

132. Split TiO₂ nanotubes – Evidence of oxygen evolution during Ti anodization / W. Huang [et al.] // Electrochem. Commun. 2019. V. 106. P. 106532-106538.

133. Evidence of oxygen bubbles forming nanotube embryos in porous anodic oxides / T. Gong [et al.] // Nanoscale Adv. 2021. V. 3. P. 4659-4668.

134. Processing and properties of porous titanium with high porosity coated by bioactive titania nanotubes / X. Fan [et al.] // Mater. Lett. 2011. V. 65. № 19-20. P. 2899-2901.

135. Porous Titanium for Dental Implant Applications / Z.J. Wally [et al.] // Metals. 2015. V. 5. № 4. P. 1902-1920.

136. Antibacterial Structure Design of Porous Ti6Al4V by 3D Printing and Anodic Oxidation / G. Yang [et al.] // Materials. 2023. V. 16. № 15. P. 5206-5217.

137. Степанова К. В. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве титан-алюминий: дис. ...канд. тех. наук. Петрозаводск. 2016. 162 с.

138. Нанотрубчатые анодные оксиды титана. Часть 2 / Н.М. Яковлева [и др.] Петрозаводск: Издательский дом ПИН, 2016. 49 с.
139. Electrochemically Obtained $\text{TiO}_2/\text{Cu}_x\text{O}_y$ Nanotube Arrays Presenting a Photocatalytic Response in Processes of Pollutants Degradation and Bacteria Inactivation in Aqueous Phase / M. Kozak [et al.] // *Catalysts*. 2018. V. 8 № 6. P. 237-257.
140. Electrodeposition synthesis of $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$ nanotube arrays nanocomposites and their visible light photocatalytic activity / X. Xu [et al.] // *Materials Research Bulletin*. 2014. V. 59. P. 32-36
141. Catalyst-Doped Anodic TiO_2 Nanotubes: Binder-Free Electrodes for (Photo) Electrochemical Reactions / H. Yoo [et al.] // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 11. P. 555-580.
142. Applications of anodized TiO_2 nanotube arrays on the removal of aqueous contaminants of emerging concern: A review / Y. Feng [et al.] // *Water Research*. 2020. V. 186. № 2. P. 116327-116346.
143. A Review of In-Situ Grown Nanocomposite Coatings for Titanium Alloy Implants / U.F. Gunpath [et al.] // *J. Compos. Sci*. 2020. V. 4. № 2. P. 41-64.
144. Anodic TiO_2 Nanotubes: Tailoring Osteoinduction via Drug Delivery / J. Park [et al.] // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 9. P. 2359-2392.
145. Evolution of anodised titanium for implant applications / J. Alipal [et al.] // *Heliyon*. 2021. V. 7. № 7. P. 7408-7437.
146. Ellis B.L., Knauth P., Djenizian T. Three-Dimensional self-supported metal oxides for advanced energy storage // *Adv. Mater*. 2014. V. 26. № 97. P. 3368-3397.
147. Recent progress in Li-ion batteries with TiO_2 nanotube anodes grown by electrochemical anodization / M.-M. Zhang [et al.] // *Rare Met*. 2021. V. 40. № 2. P. 249-271.
148. Cao W., Chen K., Xue D. Highly Ordered TiO_2 Nanotube Arrays with Engineered Electrochemical Energy Storage Performances // *Materials*. 2021. V. 14. № 3. P. 510-523.

149. TiO₂ nanotube layers decorated by titania nanoparticles as anodes for Li-ion microbatteries / H. Sopha [et al.] // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 276. P. 125337-125345.

150. TiO₂ as an Anode of High-Performance Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review towards Practical Application / S. Paul [et al.] // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 12. P. 2034-2079.

151. Fabrication of porous niobia by anodizing of niobium / S. Ono [et al.] // Electrochemical Society Proceedings. 2006. V. 2004. №19. P. 123-133.

152. Porous niobium oxide films prepared by anodization in HF/H₃PO₄ / J. Choi [et al.] // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. № 25. P. 5502-5507.

153. Porous niobium oxide films prepared by anodization–annealing–anodization / J. Choi [et al.] // Nanotechnology. 2007. V. 18. № 5. P. 1-6.

154. An electrochemical and surface analytical study of the formation of nanoporous oxides on niobium / B. Tzvetkov [et al.] // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. № 27. P. 7724-7731.

155. Nanoporous niobium oxide for label-free detection of DNA hybridization events / J. Choi [et al.] // Talanta. 2008. V. 74. № 4. P. 1056-1059.

156. Importance of water content in formation of porous anodic niobium oxide films in hot phosphate–glycerol electrolyte / H. Habazaki [et al.] // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. № 3. P. 946-951.

157. Formation of Niobium Oxide Film with Duplex Layers by Galvanostatic Anodization / H.-K. Kim [et al.] // Bull. Korean Chem. Soc. 2012. V. 33. № 8. P. 2675-2678.

158. Anodic formation of high aspect ratio, self-ordered Nb₂O₅ nanotubes / W. Wei [et al.] // Chem. Comm. 2012. V. 48. P. 4244-4246.

159. Moraves H., Fojt J. Preparation of nanostructured surfaces on tantalum and niobium // 4th International Conference on Nanocon. Brno, CZECH REPUBLIC, 2012. P. 1-5.

160. Transparent Self-Ordered Niobium-Oxide Nanochannel Layers Formed on Conducting Glass by Total Anodization of Thin Metal Films in Glycerol/Phosphate Electrolyte / S. Barredo-Damas [et al.] // ECS Electrochem. Lett. 2013. V. 2. №1. P. 4-6.

161. Micro-length anodic porous niobium oxide for lithium-ion thin film battery applications / J.E. Yoo [et al.] // *Thin Solid Films*. 2013. V. 531. P. 583-587.

162. Семкина Е.В., Токарева И.А., Байрачный Б.И. Электрохимическая импедансная спектроскопия анодных оксидов алюминия и ниобия // *Праці Одеського політехн. ун-ту*. 2013. Т. 3. № 42. С. 216-221.

163. Ляшок Л.В., Мирошниченко Ю.В. Импедансная спектроскопия в исследовании свойств анодного оксида ниобия // *Вестник НТУ "ХПИ"*. 2014. № 51. С. 146-151.

164. Minagar S., Berndt C.C., Wen C. Fabrication and Characterization of Nanoporous Niobia, and Nanotubular Tantalum, Titania and Zirconia via Anodization // *J. Funct. Biomater.* 2015. V. 6. № 2. P. 153-170.

165. Anodic Oxide Films on Niobium and Tantalum in Different Aqueous Electrolytes and Their Impedance Characteristics / N. Verma [et al.] // *Acta Phys. Pol., A*. 2016. V. 129. № 3. P. 297-303.

166. Stroz A., Goryczka T., Losiewicz B. Electrochemical Formation of Self-Organized Nanotubular Oxide Layers on Niobium (Review) // *Current Nanoscience*. 2018. V. 14. № 1. P. 1-7.

167. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на ниобии и тантале [Электронный ресурс]: Учебное электронное пособие / Н. М. Яковлева [и др.] Петрозаводск: Издательство ПетрГУ. 2021. 61 с. URL: <https://elibrary.petrso.ru/books/bookview?id=53708> (дата обращения 30.04.2024).

168. Sieber I., Schmuki P. Porous Tantalum Oxide Prepared by Electrochemical Anodic Oxidation // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V.152. № 9. P. 639-644.

169. Initiation of tantalum oxide pores grown on tantalum by potentiodynamic anodic oxidation / I. Sieber [et al.] // *J. Electroceram.* 2006. V.16. № 1. P. 35-39.

170. Wei W., Macak J.M., Schmuki P. High aspect ratio ordered nanoporous Ta₂O₅ films by anodization of Ta // *Electrochem. Commun.* 2008. V.10. № 3. P. 428-432.

171. Thick Self-Ordered Nanoporous Ta₂O₅ Films with Long-Range Lateral Order / W. Wei [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* 2009. V. 156. № 6. P. 104-109.

172. Study on morphology evolution of anodic tantalum oxide films in different using stages of $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ electrolyte / W. Chen [et al.] // *Electrochim. Acta*. 2017. V. 236. P. 140-153.

173. Allam N.K., Feng X.J., Grimes C.A. Self-Assembled Fabrication of Vertically Oriented Ta_2O_5 Nanotube Arrays, and Membranes Thereof, by One-Step Tantalum Anodization // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 6477-6481.

174. Progress in Niobium Oxide-Containing Coatings for Biomedical Applications: A Critical Review / M.S. Safavi [et al.] // *ACS Omega*. 2022. V. 7. № 11. P. 9088-9107.

175. Structural control of anodized tantalum oxide nanotubes / J.E. Barton [et al.] // *J. Mater. Chem.* 2009. V.19. № 28. P. 4896-4898.

176. Horwood C.A., El-Sayed H.A., Birssa V.I. Precise electrochemical prediction of short tantalum oxide nanotube length // *Electrochim. Acta*. 2014. V.132. P.91-97.

177. Synthesis of Coral-Like Tantalum Oxide Films via Anodization in Mixed Organic-Inorganic Electrolytes / H. Yu [et al.] // *PLoS One*. 2013. V. 8. № 6. P. 1-6.

178. Mechanism of Nanotubular Ta_2O_5 via Anodization in $\text{NH}_4\text{F}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Solution / M.A.A. Talip [et al.] // *Journal of Electrical & Electronic Systems Research*. 2018. V. 13. P.21-25.

179. Mohapatra B.D., Sulka G.D. Review of Anodic Tantalum Oxide Nanostructures: From Morphological Design to Emerging Applications // *ACS Appl. Nano Mater.* 2024. V. 7. № 12. P. 13865-13892.

180. Polymorphs of Nb_2O_5 Compound and Their Electrical Energy Storage Applications / R. Pang [et al.] // *Materials*. 2023. V. 16. № 21. P. 1-37.

181. Fast fabrication of Ta_2O_5 nanotube arrays and their conversion to Ta_3N_5 for efficient solar driven water splitting / Z. Su [et al.] // *Electrochem. Commun.* 2015. V.50. P. 15-19.

182. Enhanced Biocompatibility in Anodic TaO_x Nanotube Arrays / Y.-J. Zeng [et al.] // *Nanoscale Res. Lett.* 2017. V. 12. № 1. P.1-8.

183. Micro/Nano Structural Tantalum Coating for Enhanced Osteogenic Differentiation of Human Bone Marrow Stem Cells / D. Ding [et al.] // *Materials*. 2018. V.11. № 4. P. 1-16.
184. Pauline S.A., Rajendran N. Biomimetic novel nanoporous niobium oxide coating for orthopaedic applications // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 290. P. 448-457.
185. Karlinsey R.L. Preparation of self-organized niobium oxide microstructures via potentiostatic anodization // *Electrochem. Commun.* 2005. V. 7. №12. P. 1190-1194.
186. Karlinsey R.L. Self-assembled Nb₂O₅ microcones with tailored crystallinity // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. № 15. P. 5017-5020.
187. The growth kinetics and in vitro biocompatibility of Nb₂O₅ microcones / A. Mackey [et al.] // *Int.J. Medical Engineering and Informatics*. 2010. V.2. № 3. P.247-260.
188. Anodic formation of nanoporous crystalline niobium oxide / L. Skatkov [et al.] // *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2014. V. 4. № 2. P. 75-83.
189. A Model for the Formation of Niobium Structures by anodization / A.C.V. Bianchin [et al.] // *Materials Research*. 2017. V. 20. № 4. P. 1010-1023.
190. Yang S., Aoki Y., Habazaki H. Effect of electrolyte temperature on the formation of self-organized anodic niobium oxide microcones in hot phosphate–glycerol electrolyte // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. № 19. P. 8190-8195.
191. Control of morphology and surface wettability of anodic niobium oxide microcones formed in hot phosphate–glycerol electrolytes / S. Yang [et al.] // *Electrochim. Acta*. 2011. V. 56. № 22. P. 7446-7453.
192. Jeong B.Y., Junga E.H., Kim J.H. Fabrication of superhydrophobic niobium pentoxide thin films by anodization // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 307. P. 28-32.
193. Rapid and controlled electrochemical synthesis of crystalline niobium oxide microcones / B. S. Shaheen [et al.] // *MRS Commun.* 2015. V. 5. № 3. P. 495-501.
194. Room temperature one-step synthesis of microarrays of N-doped flower-like anatase TiO₂ composed of well-defined multilayer nanoflakes by Ti anodization / C. Wang [et al.] // *Nanotechnology*. 2011. V. 22. № 30. P. 305607-305616.

195. Formation of crystalline TiO₂ by anodic oxidation of titanium / Z. Su [et al.] // Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 2013. V. 23. № 3. P. 294-301.
196. Allam N.K., Grimes C.A. Room temperature one-step polyol synthesis of anatase TiO₂ nanotube arrays: photoelectrochemical properties // Langmuir. 2009. V. 25. № 13. P. 7234-7240.
197. Review of Water-Assisted Crystallization for TiO₂ Nanotubes / X. Wang [et al.] // Nano-Micro Lett. 2018. V.10. № 4. P.77-105.
198. Rhee O., Lee G., Choi J. Highly Ordered TiO₂ Microcones with High Rate Performance for Enhanced Lithium-Ion Storage // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. № 23. P. 14558-14563.
199. Park J., Choi J. Formation of well dispersed TiO₂ microcones; the 20% surface occupation // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 448. P. 212-218.
200. RGO-Coated TiO₂ Microcones for High-Rate Lithium-Ion Batteries / J. Park [et al.] // ACS Omega. 2018. V. 3. № 8. P. 10205-10210.
201. Controllable wettability and adhesion on bioinspired multifunctional TiO₂ nanostructure surfaces for liquid manipulation / J. Huang [et al.] // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 18531-18538.
202. Yoo H., Lee G., Choi J. Binder-free SnO₂-TiO₂ composite anode with high durability for lithium-ion batteries // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 6589-6595.
203. ГОСТ 26252-84. Порошок ниобиевый. Технические условия. М., 1989. 35 с.
204. 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. Минск, 2021. С. 332-337.
205. 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.
206. 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.

207. 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.

208. Digimizer manual: Easy-to-use image analysis software // DIGIMIZER.COM: Учебное электронное пособие/ Frank Schoonjans. 2019. URL: <https://www.digimizer.com/manual> (дата обращения 30.04.2024).

209. Модуль обработки изображений Image Analysis P9. Справочное руководство. М., 2011. 206 с.

210. Fitzner K., Stepien M. Determination of the Dielectric Constant of Niobium Oxide by Using Combined EIS and Ellipsometric Methods / Materials. 2023. V.16 № 2. P. 798-812.

211. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И. Основы импедансной спектроскопии композитов: курс лекций. Минск: БГУ, 2005. 130 с.

212. Импедансная спектроскопия: теория и применение: Учебное пособие / Ю.В. Емельянова [и др.]. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. 156 с.

213. Пантелеева В.В. Импедансная спектроскопия электрохимических систем: задачи и упражнения. [Электронный ресурс]: Учебное электронное пособие. Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2024. 129 с. URL. <http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/Panteleeva-Impedansnaya-spektroskopiyaelektrohimicheskikh-sistem-zadachi-iuprazhneniya.pdf> (дата обращения 30.04.2024).

214. EIS Spectrum Analyser Help // ABC.CHEMISTRY.BSU.BY. 2008. URL. <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/help.html> (дата обращения 30.04.2024).

215. Open Circuit Potential: an incredibly versatile measurement // MACIASSENSORS.COM. 2023. URL. <https://maciasensors.com/open-circuit-potential/> (дата обращения 30.04.2024).

216. Методика определения краевого угла смачивания для веществ с низкой температурой кристаллизации / В.С. Солодов [и др.] // Химическая технология. 2013. № 3. С. 106-109.

217. Кристаллографическая и кристаллохимическая база данных для минералов и их структурных аналогов. WWW-МИНКРИСТ // DATABASE.IEM.AC.RU. 2008. URL. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/> (дата обращения 30.04.2024).

218. Анодное наноструктурирование тантала и ниобия / А.М. Шульга [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2015. Т. 5. № 31. С. 498-500.

219. Al-Kharafi F., Badawy W. Phosphoric acid passivated niobium and tantalum eis-comparative study // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. №16. P. 2623-2626.

220. Cavigliasso G.E., Esplandiu M.J., Macagno V.A. Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: an EIS comparative study // J. Appl. Electrochem. 1998. V. 28. P. 1213-1219.

221. A novel approach to characterizing the surface topography of niobium superconducting radio frequency (SRF) accelerator cavities / H. Tian [et al.] // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 257. №11. P. 4781-4786.

222. Wang W., Alfantazi A. An electrochemical impedance spectroscopy and polarization study of the role of crystallographic orientation on electrochemical behavior of niobium // Electrochim. Acta. 2014. V. 131. P. 79-88.

223. Mandula T.R., Srinivasan R. Electrochemical impedance spectroscopic studies on niobium anodic dissolution in HF // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. P. 3155-3167.

224. Chukwuike V.I., Rajalakshmi K., Barik R.C. Surface and electrochemical corrosion analysis of niobium oxide film formed in various wet media // Appl. Surf. Sci. Adv. 2021. V. 4. P.100079-100091.

225. 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.

226. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti-Al / К.В. Степанова [и др.] // Ученые записки ПетрГУ. 2015. Т. 147. № 2. С. 81-86.

227. Tsuchiya H., Schmuki P. Less known facts and findings about TiO₂ nanotubes // Nanoscale. 2020. V. 12. P. 8119-8132.

228. Коррозионная стойкость и смачиваемость анодно-оксидных покрытий на спеченных порошках ниобия и титана / А.М. Шульга [и др.] // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия: Сборник статей по материалам 5-й международной молодежной научной школы-семинара. Петрозаводск – Урозеро, 2021. С.273-283.

229. Рост и кристаллизация анодно-оксидных пленок на спеченных порошках титана / А.М. Шульга [и др.] // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: Сборник докладов 12-го Международного симпозиума. Минск, 2021. С. 421-429.

230. 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.

231. Способ формирования наноструктурированного 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. 30.06.2017. Бюлл. №19.

232. Кристаллические анодно-оксидные покрытия на спеченных порошках ниобия / А.М. Шульга [и др.] // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: Материалы 14-й Международной научно-технической конференции. Минск, 2020. С. 548-553.

233. Анодирование порошкового ниобия / А.М. Шульга [и др.] // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: Сборник научных статей. Минск, 2021. С. 226-231.

234. Анодно-оксидные покрытия на ниобии и титане с иерархической микро/наноструктурой / А.М. Шульга [и др.] // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: Материалы 15-й Международной научно-технической конференции. Минск, 2022. С. 650-656.

Приложение

Список патентов и краткое описание

1. Кокатев А.Н., Степанова К.В., Васильев С.Г., Яковлева Н.М., Чупахина Е.А., **Шульга А.М.** // Фильтр для воды на основе нанокатодированных металлов

Устройство относится к сменным фильтрующим картриджам для бытовых кувшинов, с помощью которых производится очистка воды, взятой из городских сетей водоснабжения, а также природных водоемов от патогенных бактерий, механических и технических загрязнений.

Техническим результатом является создание фильтра для воды на основе нанокатодированных металлов, обладающего мобильностью в эксплуатации, имеющего простую конструкцию, препятствующую размножению патогенных микроорганизмов внутри фильтра, и соответственно, увеличивающую срок службы фильтра.

Фильтр для воды на основе нанокатодированных металлов, состоящий из полого пластмассового корпуса с отверстиями для входа неочищенной и выхода очищенной воды, заполненного последовательно расположенными фильтрующими элементами в виде двух полипропиленовых сеток, и вспененного полипропилена, и элементов антибактериальной очистки воды, отличающийся тем, что активные антибактериальные элементы выполнены из алюминиевых пластин и дисков из спеченного порошка титана со сформированными на их поверхности композитными покрытиями, представляющими собой нанопористые анодно-оксидные пленки толщиной 20-40 мкм на пластинах и 0.5 мкм на дисках с диаметром пор 60-80 нм и 50-60 нм, соответственно, модифицированные наночастицами серебра размером 20-40 нм.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ

№ 160451

**ФИЛЬТР ДЛЯ ВОДЫ НА ОСНОВЕ
НАНОАНОДИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ**

Патентообладатель(ли): **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Петрозаводский государственный университет" (RU)**

Автор(ы): **с.м. на обороте**

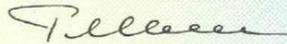
Заявка № **2015132553**

Приоритет полезной модели **04 августа 2015 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации **20 февраля 2016 г.**

Срок действия патента истекает **04 августа 2025 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 **Г.П. Излиев**



2. Шульга А.М., Яковлева Н.М, Степанова К.В., Чупахина Е.А. // Способ формирования нанопористого оксида на поверхности имплантата из порошкового ниобия.

Изобретение относится к области гальванотехники и может быть использовано при изготовлении имплантатов. Способ формирования нанопористого оксида на поверхности имплантата из порошкового ниобия, включающий обработку в ультразвуковой ванне последовательно в ацетоне и этаноле, промывку в дистиллированной воде, сушку на воздухе и анодирование в водном растворе $1\text{M H}_2\text{SO}_4+1\% \text{HF}$ в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.01 A/дм^2 в течение одного часа. Технический результат: увеличение удельной поверхности покрытия, повышение смачиваемости покрытия водой и физиологическим раствором и сохранение высокой коррозионной стойкости имплантата в биосредах.

Технический результат достигается тем, что имплантаты из порошка ниобия обрабатывают в ультразвуковой ванне последовательно в ацетоне и этаноле, промывают в дистиллированной воде, высушивают на воздухе и анодируют в водном растворе $1\text{M H}_2\text{SO}_4+1\% \text{HF}$ в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.01 A/дм^2 в течение одного часа.

Способ формирования нанопористого оксида на поверхности имплантата из порошкового ниобия, включающий обработку в ультразвуковой ванне последовательно в ацетоне и этаноле, промывку в дистиллированной воде, сушку на воздухе и анодирование в водном растворе $1\text{M H}_2\text{SO}_4+1\% \text{HF}$ в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.01 A/дм^2 в течение одного часа.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2633143

Способ формирования нанопористого оксида на поверхности имплантата из порошкового ниобия

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Петрозаводский государственный университет" (RU)*

Авторы: *Шульга Алиса Михайловна (RU), Яковлева Наталья Михайловна (RU), Степанова Кристина Вячеславовна (RU), Чупахина Елена Ананьевна (RU)*

Заявка № 2015155935

Приоритет изобретения 24 декабря 2015 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 11 октября 2017 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 24 декабря 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



З. Кокатев А.Н., Степанова К.В., Яковлева Н.М., **Шульга А.М.**, Чупахина Е.А. // Способ формирования нанопористого анодно-оксидного покрытия на изделиях из порошкового губчатого титана.

Изобретение относится к электрохимической обработке изделий из титана для увеличения его удельной поверхности и расширения функциональных свойств изделий из титана.

Технический результат достигается тем, что изделия, сформированные из порошкового губчатого титана, обрабатывают в ультразвуковой ванне последовательно в этаноле и воде по 10-12 минут, затем сушат при 363 К и анодируют во фторсодержащем растворе серной кислоты в течение 30-60 минут с последующей отмывкой в воде и сушкой при 363 К.

Способ формирования нанопористого анодно-оксидного покрытия на изделиях из порошкового губчатого титана методом анодирования, включающий обработку изделий из порошкового губчатого титана в ультразвуковой ванне последовательно в этаноле и воде по 10-12 минут, затем сушку при 363 К и анодирование во фторсодержащем растворе серной кислоты в течение 30-60 минут с последующей отмывкой в воде и сушкой при 363 К.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2645234

**Способ формирования нанопористого анодно-оксидного
покрытия на изделиях из порошкового губчатого титана**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Петрозаводский государственный университет" (RU)*

Авторы: *Кокатев Александр Николаевич (RU), Степанова
Кристина Вячеславовна (RU), Яковлева Наталья Михайловна
(RU), Шульга Алиса Михайловна (RU), Чупахина Елена
Ананиевна (RU)*

Заявка № 2016148839

Приоритет изобретения 12 декабря 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 19 февраля 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 12 декабря 2036 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Излиев



4. Чупахина Е.А., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Шульга А.М. // Способ формирования структурированной поверхности на алюминии и его сплавах

Изобретение относится к электрохимической обработке алюминия и его сплавов для придания поверхности многомодальной шероховатости, которая может служить основой для повышения гидрофобности изделий и снижения их обледенения при низких температурах.

Технический результат достигается тем, что детали из алюминия или его сплавов промывают, обрабатывают в растворе щелочи, затем промывают повторно, высушивают и анодируют при комнатной температуре в 10М растворе азотной кислоты при плотности тока 10-100 мА/см² в течение 5-10 мин, затем моют и высушивают.

Способ формирования структурированной поверхности алюминия и его сплавов с многомодальной шероховатостью, включающий промывку деталей, их обработку в растворе щелочи, последующую промывку деталей, их сушку и анодирование при комнатной температуре, отличающийся тем, что анодирование осуществляют в 10М водном растворе азотной кислоты при плотности тока 10-100 мА/см² в течение 5-10 мин, после чего осуществляют промывку деталей и их сушку.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2640895

Способ формирования структурированной поверхности на алюминии и его сплавах

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Петрозаводский государственный университет" (RU)*

Авторы: *Чупахина Елена Ананьевна (RU), Яковлева Наталья Михайловна (RU), Кокатев Александр Николаевич (RU), Шульга Алиса Михайловна (RU)*

Заявка № 2016130994

Приоритет изобретения 27 июля 2016 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 12 января 2018 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 27 июля 2036 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

5. Кокатев А.Н., Оськин К.И., Степанова К.В., Шульга А.М. // Способ формирования гибридного покрытия на алюминии

Изобретение относится к области формирования гибридных нанокompозитных покрытий на основе алюмооксидной матрицы на алюминии и алюминиевых сплавах и может быть использовано для создания функциональных покрытий устройств широкого спектра применения.

Техническим результатом способа является упрощение технологии при одновременном обеспечении присутствия в составе гибридного покрытия на алюминии, как наночастиц диоксида марганца, так и наночастиц серебра.

Способ формирования гибридного покрытия на алюминии, включающий формирование на подготовленной поверхности алюминия или алюминиевого сплава пористой алюмооксидной матрицы, последующую модификацию алюмооксидной матрицы каталитически активным и антимикробным компонентами, причем формирование алюмооксидной матрицы осуществляют путем анодирования алюминия или алюминиевого сплава в гальваностатическом режиме при постоянной плотности тока в водном растворе серной кислоты, при этом в качестве каталитически активного компонента используют наночастицы диоксида марганца, которые формируют в алюмооксидной матрице термическим разложением водного раствора перманганата калия при температуре не менее 210°C, а в качестве антимикробного компонента применяют наночастицы серебра, которые формируют в алюмооксидной матрице с помощью последовательной пропитки водным раствором нитрата серебра и водным раствором хлористого натрия с последующим ультрафиолетовым облучением.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2796602

СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНОГО
ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИИ

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Петрозаводский государственный университет" (RU)*

Авторы: *Кокатев Александр Николаевич (RU), Оськин Кирилл Игоревич (RU), Яковлева Наталья Михайловна (RU), Шульга Алиса Михайловна (RU), Степанова Кристина Вячеславовна (RU)*

Заявка № 2023100174

Приоритет изобретения 09 января 2023 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 26 мая 2023 г.Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 09 января 2043 г.

*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов





ФОНД СОДЕЙСТВИЯ РАЗВИТИЮ
 малых форм предприятий в научно-технической сфере

ДИПЛОМ

Победитель программы “Участник молодежного
 научно-инновационного конкурса” (“УМНИК”)

Шульга
 Алина
 Михайловна

*Председатель
 Наблюдательного совета*

И.М. Бортник

*Генеральный директор
 Фонда содействия развитию
 малых форм предприятий
 в научно-технической сфере*

С.Г. Поляков





НАЦЫЯНАЛЬНАЯ АКАДЭМІЯ НАВУК
БЕЛАРУСІ

ДЗЯРЖАУНАЕ НАВУКОВА-ВЫТВОРЧАЕ
АБ'ЯДНАННЕ ПАРАШКОВАЙ МЕТАЛУРГІІ

ДЗЯРЖАУНАЯ НАВУКОВАЯ ўСТАНОВА
«ІНСТЫТУТ ПАРАШКОВАЙ МЕТАЛУРГІІ
ІМЯ АКАДЭМІКА А.У. РОМАНА»

вул. Платонава, 41, 220005, г. Мінск,

тэл. +375 (017) 292 82 71, факс +375 (017) 210 05 74
р/р ВУ47 ВПСВ 3012 1029 7701 5933 0000

у ААТ «Сбер Банк», г. Мінск, пр. Машэрава, 80,
ВІСВПСВВУ2Х, УНП 100219793, ОКПО 05893818

E-mail: office@pminstitute.by

Website: <http://www.pminstitute.by>

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
БЕЛАРУСИ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ
ОБЪЕДИНЕНИЕ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА О.В. РОМАНА»

ул. Платонова, 41, 220005, г. Минск,

тел. (8 017) 292 82 71, факс (8 017) 210 05 74
р/с ВУ47 ВПСВ 3012 1029 7701 5933 0000

в ОАО «Сбер Банк», г. Минск, пр. Машерова, 80,
ВІСВПСВВУ2Х, УНП 100219793, ОКПО 05893818

E-mail: office@pminstitute.by

Website: <http://www.pminstitute.by>

№ _____
На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора

Института порошковой металлургии имени
академика О.В.Романа по научной работе,
канд. физ.-мат. наук


Ю.А. Ходыко
«15» _____ 2025 г.



АКТ

об использовании результатов диссертационной работы Пандас (Шульги) Алисы
Михайловны по теме «Наноструктурированные анодные оксидные пленки на
ниобии и титане»

г. Минск 15 09 2025 г.

Настоящий акт подтверждает, что технология получения самоорганизованных нанопористых/нанотрубчатых оксидных плёнок на пористых порошковых материалах из губчатого титана (ППМ ГТ), представленная в диссертации Пандас (Шульги) А.М. (Петрозаводский государственный университет, Российская Федерация), использовалась в мелкосерийном производстве Институтом порошковой металлургии имени академика О.В.Романа, (г. Минск, Республика Беларусь) пористых титановых фильтроэлементов с 01.06.2023 г. Партии образцов ППМ ГТ были предоставлены Институтом порошковой металлургии имени академика О.В. Романа НАН Беларуси.

Новизна разработки состоит в том, что предлагаемая технология обеспечивает получение на ППМ ГТ устойчивого нанопористого/нанотрубчатого оксидного покрытия с эффективным размером пор от 30 до 70 нм, что является перспективным для изготовления фильтроэлементов с повышенной удельной поверхностью, способствующей повышению сорбционной способности и проявлению каталитической активности при очистке

загрязненных газов и жидкостей. Разработанная технология основана на полученных в диссертации научных результатах и защищена патентом РФ (№2645234 «Способ формирования нанопористого анодно-оксидного покрытия на изделиях из порошкового губчатого титана». Кокатев А.Н., Степанова К.В., Яковлева Н.М., Шульга А.М., Чупахина Е.А. Заявка №2016148839. Дата приоритета 12.12.2016 г.).

В рамках х/д 4807-21 с ОАО «Белтрансгаз Беларусь» в 2024-2025 г.г. были изготовлены опытные партии анодированных по данной технологии фильтрующих элементов ПЭТ-17.12,5.95 в количестве 15 шт. и проведены их испытания. Показано, что разработанная методика модификации поверхности ППМ ГТ обеспечивает абсолютную смачиваемость, коррозионную стойкость, а также увеличение степени очистки модельной жидкости (метанол, аммиак, муравьиная кислота) от загрязнителей до 40%. Т.е. введение стадии анодной модификации носителей способствует росту каталитической активности модифицированных фильтроэлементов. Аналогичные результаты получены при модификации элементов порошковых пористых титановых ЭПТ-5-40х34х400, изготовленных в 2023 г. в количестве 2 шт. в рамках х/д 4687-21 с ОАО «МПО ВТ».

Таким образом, результаты диссертации, касающиеся получения наноструктурированных оксидных покрытий, перспективны для последующего внедрения в Институте порошковой металлургии имени академика О.В. Романа при производстве титановых фильтрующих элементов, используемых для комплексной очистки загрязненных газов и жидкостей. Производство изделий на основе электрохимически анодированных ППМ ГТ является более экологически безопасным по сравнению с плазменно-электролитическим оксидированием, поскольку предполагает использование слабых электролитов, комнатных температур и низких напряжений.

Председатель комиссии:

Заведующий отделением пористых материалов -
заведующий НИЛ процессов и оборудования
фильтрации и сепарации



А. М. Тарайкович

Члены комиссии:

Ведущий научный сотрудник,
кандидат технических наук, доцент



В. В. Савич

Научный сотрудник



Р. П. Голодок

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ПетрГУ)



Ленина пр., д. 33, Петрозаводск, Республика Карелия, 185910
тел. (814 2) 78-51-40, 71-10-29, факс: (814 2) 71-10-00
E-mail: rectorat@petsu.ru, office@petsu.ru, https://petsu.ru

ОКПО 02069533, ОГРН 1021000519935, ИНН/КПП 1001040287/100101001

№ _____

На № _____ от _____

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научно-исследовательской
работе

В. С. Сютёв



« 8 » 9 2025 г
(гербовая печать)

АКТ

**Об использовании результатов диссертационной работы
Пандас (Шульги) Алисы Михайловна в учебном процессе**

Настоящий акт составлен комиссией в составе председателя И. М. Суворовой, проректора по учебной работе, доктора культурологии, доцента, членов комиссии Д. И. Балашова, директора физико-технического института, кандидата физико-математических наук, доцента, А. А. Тихомирова, заведующего кафедрой информационно-измерительных систем, электроники и автоматики (КИИСЭиА) физико-технического института, в том, что результаты диссертационной работы Пандас (Шульги) Алисы Михайловны на тему: **«Наноструктурированные анодные оксидные пленки на ниобии и титане»**, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, внедрены в учебный процесс кафедры информационно-измерительных систем, электроники и автоматики физико-технического института.

В диссертации Пандас (Шульги А.М.) представлены результаты комплексного исследования особенностей роста, структуры и свойств анодных оксидных пленок на компактных и порошковых Nb, Ta и Ti, имеющие значение для развития теоретических представлений о самоорганизации при электрохимическом анодировании и для направленного формирования микро- и наноструктурированных анодных оксидов с заданными параметрами. Разработанные физические основы анодной модификации порошковых металлических материалов могут быть использованы для создания нанокompозитных покрытий различной функциональности, биоактивных порошковых имплантатов, поверхностей с регулируемой смачиваемостью, для изготовления анодов литий-ионных аккумуляторов.

В рамках учебного процесса результаты диссертации используются при чтении лекций, проведении лабораторных и практических занятий, подготовке учебно-методических материалов по дисциплинам «Физика наноструктурированных оксидных пленок», «Специальные вопросы микро- и наноэлектроники», «Физико-химические основы нанотехнологий», «Физика наноматериалов» для обучающихся по направлениям подготовки бакалавриата (44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки – физика и информатика), 03.03.02 Физика. Медицинская физика) и магистратуры (11.04.04 Электроника и наноэлектроника. Промышленная электроника, 12.04.01 Приборостроение. Информационно-измерительная техника).

В частности, результаты диссертации внедрены в учебный процесс:

1. При изучении тем лекций: «Самоорганизованные нанопористые и нанотрубчатые оксидные пленки на металлах и сплавах», «Наноструктурированные материалы различной функциональности», «Наноструктурированные анодные оксидные пленки на металлах и сплавах (титана, ниобия, тантала)», «Анодирование компактного и порошкового титана», «Анодирование компактных Nb и Ta», «Анодирование спеченных порошков ниобия», «Нанокompозитные покрытия на основе самоорганизованных анодно-оксидных пленок».

2. При выполнении студентами лабораторных работ по дисциплинам «Физика наноматериалов» (Изучение коррозионной стойкости наноструктурированных анодных оксидных пленок на металлах и сплавах) и «Физика наноструктурированных оксидных пленок» (Изучение электрофизических параметров анодных оксидных пленок на ниобии) используются разработанные с использованием результатов диссертации методические указания к лабораторным работам.

3. Результаты диссертационной работы были применены при разработке учебно – методических пособий:

- Яковлева Н.М. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на ниобии и тантале [Электронный ресурс] / Н. М. Яковлева, **А. М. Шульга**, К. В. Степанова, А. Н. Кокатев. - Петрозаводск : Издательство ПетрГУ, 2021. - 61с.

- Яковлева Н.М. Нанокompозитные материалы на основе самоорганизованных анодно-оксидных матриц: учебное пособие для обучающихся по направлениям подготовки бакалавриата и магистратуры «Приборостроение», «Электроника и наноэлектроника» и бакалавриата «Педагогическое образование» [Текст] / Н.М. Яковлева, А.Н. Кокатев, К.В. Степанова, **А.М. Шульга** [и др.]. - Петрозаводск : Издательство ПетрГУ, 2022. - 91с. - ISBN 978-5-8021-4053-6.

Пособия знакомят с особенностями получения наноструктурированных оксидных пленок методом электрохимического анодирования металлов и сплавов. Кратко рассмотрены рост и структура анодных оксидных пленок барьерного типа, формирование как самоорганизованных нанопористых / нанотрубчатых оксидов алюминия, ниобия и тантала, так и кристаллических микроконусных оксидных пленок на титане и ниобии. Описаны методики модификации матриц наночастицами серебра и меди, а также диоксида марганца. Особое внимание уделено представлению функциональных свойств покрытий. Предназначено для студентов, аспирантов и инженеров, специализирующихся в исследованиях наноструктурированных материалов.

Данные пособия входят в список рекомендованной литературы при изучении дисциплин «Физика наноструктурированных оксидных пленок», «Специальные вопросы микро- и наноэлектроники».

4. В результате изучения материалов учебных пособий, созданных с использованием результатов диссертации Пандас (Шульги) А.М., у студентов появляется возможность формирования навыков экспериментального синтеза нано- и микроструктурированных оксидных покрытий на компактных и порошковых титане и ниобии, объем знаний о структуре и свойствах, спектре новых применений оксидных пленок, полученных на поверхности микрочастиц спеченных порошков.

Заключение

Результаты диссертационной работы Пандас (Шульги) Алисы Михайловны «Наноструктурированные анодные оксидные пленки на ниобии и титане» внедрены в учебный процесс кафедры информационно-измерительных систем, электроники и автоматики физико-технического института и нашли применение в образовательной деятельности по ряду учебных дисциплин для студентов бакалавриата и магистратуры. Внедрение результатов диссертации способствует повышению качества подготовки, углублению знаний студентов и формированию у них необходимых компетенций.

Председатель комиссии:

Проректор по учебной работе,
доктор культурологии, доцент


(подпись)

И. М. Суворова

Члены комиссии:

Директор физико-технического
института, кандидат физико-
математических наук, доцент


(подпись)

Д. И. Балашов

Заведующий кафедрой
информационно-измерительных
систем, электроники и автоматики,
кандидат физико-математических
наук, доцент .


(подпись)

А. А. Тихомиров