

УДК 539.216:539.213:539.264

АНОДИРОВАНИЕ ПОРОШКОВОГО НИОБИЯ

**К.В. Степанова, Н.М. Яковлева, А.Н. Кокатев,
А.М. Шульга**

Петрозаводский государственный университет,

Петрозаводск, Россия

lady.cristin4ik@yandex.ru

Информация об анодировании спеченных порошков (СП) ниобия практически отсутствует и ограничена изучением роста барьерных пленок. Формирование наноструктурированной анодной оксидной пленки (АОП) на поверхности частиц порошка должно привести к заметному увеличению удельной поверхности образца и росту химической активности материала. В связи с этим, исследование анодного наноструктурирования СП ниобия является актуальной задачей и открывает перспективы создания новых функциональных наноматериалов. Ранее в работе [1] были установлены оптимальные условия анодирования спеченных порошков ниобия в гальваностатическом режиме (ГСР) при $j_a = 0.1\text{--}0.2 \text{ мА/см}^2$ в растворе $1 \text{ М } \text{H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ HF}$ обеспечивающие формирование на поверхности частиц СП оксидной пленки Nb_2O_5 с регулярно-пористым слоем, прилежащим к металлу, поверх которого располагается кристаллический микроконусный слой. Микроконусы (высота до 0.6 мкм , эффективный диаметр основания до 2 мкм) состоят из разветвленных волокон диаметром $\sim 18\text{--}30 \text{ нм}$, смыкающихся на вершине [1].

Данная статья посвящена изучению особенностей роста анодных оксидных пленок при вольтстатическом

анодировании спеченных порошков ниобия во фторсодержащем электролите 1 М H_2SO_4 + 1% HF.

Объектами исследования являлись образцы из спеченного порошка Nb с удельной поверхностью $S_{\text{уд}}=800$ $\text{см}^2/\text{г}$. Анодирование проводилось в электролите 1 М H_2SO_4 + 1% HF при различных значениях напряжения U_a : 60, 70 и 75 В, полученных из зависимостей ГСР [1], причем подъем до заданного U_a осуществлялся со скоростью 100 мВ/с. Продолжительность процесса составляла 1 и 2 часа. В процессе роста АОП с помощью электронного самописца ЭРБИЙ-7115, связанного с компьютером, регистрировались зависимости плотности тока от времени – $j_a(t)$. Подробно методика анодирования и предобработки описана в работах [1-3].

Морфология поверхности до и после анодирования изучалась методом атомной силовой микроскопии (АСМ). Исследования проводили на сканирующем зондовом микроскопе СЗМ Солвер Некст (ЗАО «НТ МДТ», Россия) в полуконтактном режиме на воздухе. Размер области сканирования изменялся в диапазоне от 4 до 100 мкм^2 с учетом неоднородного рельефа поверхности порошковых образцов.

На первом этапе был реализован вольтстатический режим анодирования порошковых образцов с регистрацией зависимостей $j_a(t)$. Время выдержки при U_a составляло 1 ч. Как видно из рис. 1, ход кривых $j_a(t)$ для всех использованных значений U_a типичен для формирования самоорганизованной нанопористой или нанотрубчатой АОП. Отметим, что при значениях $U_a=70$ и 75 В время достижения стадии стационарного роста составило $t_{\text{стац}} \approx 1600\text{--}2000$ с, а соответствующая величина стационарного тока $j_{\text{ст}} \sim 0.07$ $\text{мА}/\text{см}^2$, при этом температура электролита возросла на 6°C в обоих случаях. При

значении $U_a=60$ В наблюдается увеличение $t_{\text{стац}}$ примерно в два раза ($t_{\text{стац}}=3000\text{--}3500$ с), а $j_{\text{ст}}\sim 0.05$ мА/см².

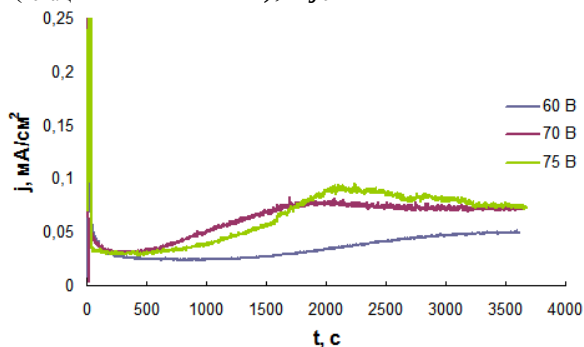


Рис. 1. Кривые $j_a(t)$, полученные при вольтстатическом анодировании в течение 1 часа образцов Nb в 1 М $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\%$ HF при различных значениях напряжения U_a : 60, 70 и 75 В.

На втором этапе увеличили время анодирования образцов до 2 ч при аналогичных условиях. Установлено, что при напряжении 60 и 70 В, также наблюдается типичная зависимость для формирования самоорганизованной нанопористой / нанотрубчатой АОП. Можно отметить, что величина стационарного тока составила $j_{\text{ст}}\sim 0.05$ мА/см², температура электролита в обоих случаях увеличилась на 4°С. При 75 В отмечается рост температуры электролита на 10°С ($j_{\text{ст}}\sim 0.07$ мА/см²).

Далее было выполнено исследование морфологии образцов с использованием АСМ. В работе [1] с привлечением сканирующей электронной микроскопии было установлено, что микрочастицы неанодированного СП имеют неправильную форму с линейными размерами от 10 до 40 мкм (рис. 2а). Вид АСМ - изображения спеченного порошка Nb (рис. 2б) 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 [3]. По всей видимости, такая морфология поверхности может быть объяснена особенностями изготовления цилиндрических образцов из спеченного порошка ниобия.

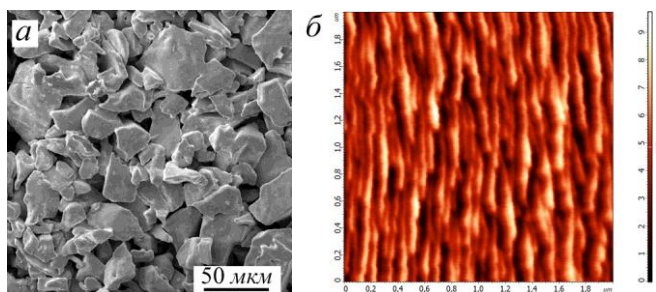


Рис. 2. а) СЭМ- и б) АСМ-изображения поверхности СП Nb до анодирования

На рис. 3 представлены изображения полученные после анодирования в ВСП при 60 В в течение 1 и 2 часов. Показано, что оксидирование при 60 В течение 1 ч приводит к образованию микроконусов с размерами оснований в диапазоне от 1.1 до 1.9 мкм и высотой от 0.6 до 1.2 мкм (рис. 3а). Причем, микроконусы в свою очередь состоят из многослойных наноразмерных образований размером от 80–130 нм (рис. 3б). Увеличение времени анодирования до двух часов приводит к увеличению количества микроконусов на той же площади (рис. 3в). При $U_a=70$ В (1 ч) размеры оснований микроконусов находятся в диапазоне от 0.7 до 1.4 мкм, а высота от 0.6 до 1.8 мкм.

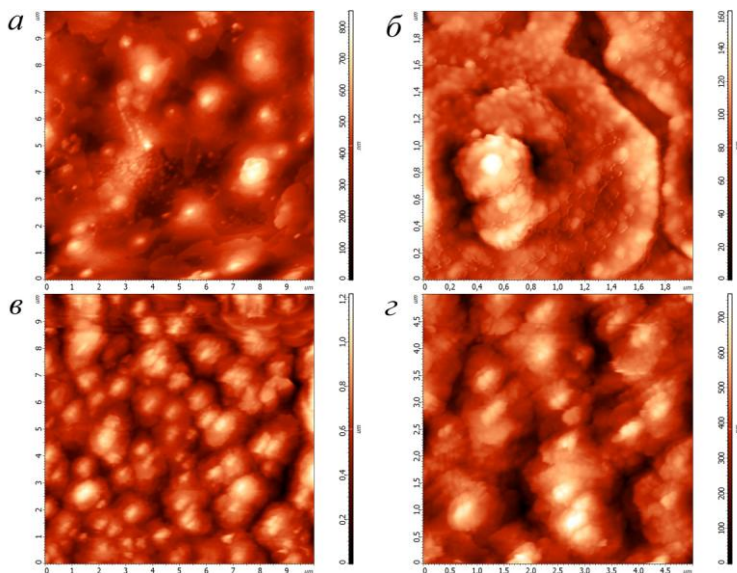


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности СП Nb, анодированного в 1 М H_2SO_4 + 1% HF при напряжении $U_a=60$ В в течение 1 (а, б) и 2 часов (в, г).

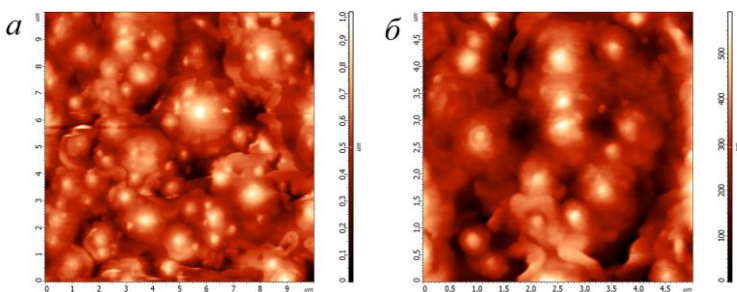


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности СП Nb, анодированного в 1 М H_2SO_4 + 1% HF при напряжении $U_a=70$ В в течение 1 часа.

На рис. 4 представлены изображения полученные после анодирования в ВСР при 70 В в течение 1 часа. На поверхности наблюдается неоднородный микроконусный слой. Размеры оснований находятся в диапазоне от 0.7 до

1.4 мкм, а высота от 0.6 до 1.8 мкм. Полученные результаты исследований микроконусных оксидных пленок, сформированных вольтстатическим анодированием спеченного порошка Nb, свидетельствуют о необходимости его дальнейшего изучения. Предложенный метод обработки поверхности, перспективен для создания биосовместимых порошковых имплантатов.

Литература

1. Яковлева Н.М., Шульга А.М., Степанова К.В., Кокатев А.Н., Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г. Микроконусные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2020. – Т. 22. – №1. – Р. 124–134.
2. Степанова, К.В., Яковлева, Н.М., Кокатев, А.Н., Петтерссон, Х. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti-Al // Уч. зап. ПетрГУ. Серия Естественные и технические науки. – 2015. – Т. 147. – № 2. – С. 81–86.
3. Шульга А.М., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия // Сборник научных статей «Наноструктуры в конденсированных средах». Минск: Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси. – 2016. – С. 366–370.