

Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2536>

ISSN 1606-867X

Поступила в редакцию 10.02.2020

eISSN 2687-0711

Принята к публикации 15.03.2020

Опубликована онлайн 25.03.2020

УДК 539.216.2

Микроконусные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия

© 2020 Н. М. Яковлева^{а, в}, А. М. Шульга^а, К. В. Степанова^а, А. Н. Кокатев^а,
В. С. Руднев^б, И. В. Лукиянчук^б, В. Г. Курявый^б

^аПетрозаводский государственный университет, пр. Ленина, 33, Петрозаводск 185910, Российская Федерация

^бИнститут химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022, Российская Федерация

Аннотация

Информация об анодировании спеченных порошков (СП) ниобия 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 соответствии с вышесказанным, исследование анодного наноструктурирования спеченных порошков ниобия является актуальной задачей, открывая перспективы создания новых функциональных наноматериалов. Цель статьи – изучение процесса анодирования спеченных порошков Nb во фторсодержащем водном электролите 1 M H₂SO₄ + 1% HF.

Объектами исследования являлись образцы из спеченного порошка Nb с удельной поверхностью $S_{уд} = 800 \text{ см}^2/\text{г}$. Анодирование проводилось в электролите 1 M H₂SO₄ + 1% HF при различных значениях плотности тока j_a . Морфология поверхности до и после анодирования изучалась методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомной силовой микроскопии (АСМ). Для исследования фазового состава применялся метод дифракции рентгеновских лучей. Выполнено изучение кинетики роста анодных оксидных пленок (АОП) на поверхности спеченных порошков СП Nb в гальваностатическом режиме. Определены оптимальные условия анодирования для получения кривых зависимости напряжения от времени $U_a(t)$, характерных для образования самоорганизованных пористых анодных оксидных пленок. Установлено, что анодирование при значениях плотности тока $j_a = 0.10\text{--}0.20 \text{ мА/см}^2$ вызывает формирование на поверхности частиц спеченных порошков СП оксидной пленки Nb₂O₅ 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 ~18–30 нм, смыкающихся на вершине.

Впервые установлено, что анодирование спеченных порошков ниобия в водном фторсодержащем электролите вызывает формирование на поверхности микрочастиц порошка оксидной пленки с верхним кристаллическим микроконусным слоем. Предложенный метод обработки поверхности перспективен для создания биосовместимых порошковых имплантатов.

Ключевые слова: спеченные порошки ниобия, анодные оксидные пленки, микроконусы, кристаллический, наноструктурированный.

Источник финансирования: Исследование выполнено при поддержке программы развития опорного университета ФГБОУ ВО «Петрозаводский государственный университет» на 2017–2021 гг.

Для цитирования: 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;22(1): 124–134. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2536>

✉ Яковлева Наталья Михайловна, e-mail: nmyakov@gmail.com



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Известно, что при анодировании Ta, Nb, Al, Ti и ряда других металлов в слабых водных растворах кислот, не растворяющих формирующуюся оксидную пленку, на их поверхности образуются плотные (или барьерные) анодные оксидные пленки (АОП) с диэлектрическими свойствами [1]. Электрохимическим анодированием в растворах электролитов на поверхности металлов и сплавов могут быть сформированы также самоорганизованные оксидные пленки, содержащие регулярно расположенные наноразмерные структурные элементы (трубки или поры). Принято различать два типа самоорганизованных АОП: пористые и трубчатые с различными морфологическими характеристиками [2, 3].

В настоящее время показано, что условия синергии процессов роста и растворения оксидной пленки, реализуемые при анодировании Nb во фторсодержащих электролитах, также приводят к формированию самоорганизованных нанопористых анодно-оксидных пленок [4–13]. Интерес к нанопористым АОП на Nb объясняется такими их свойствами как высокая удельная поверхность, хорошая адгезия к подложке, биосовместимость, антибактериальная и каталитическая активность. Такие АОП могут быть эффективно использованы в газовых сенсорах, катализаторах, электролитических конденсаторах и электрохромных устройствах, а также тонкопленочных литий-ионных батареях и т. д. [11, 13–17].

Согласно [15, 18–30] анодированием ниобиевой фольги во фтор- и фосфат-содержащих водных и безводных (органических) электролитах могут быть также получены оксидные пленки, поверхностный слой которых состоит из совокупности наноструктурированных микроконусов. Впервые об оксидных пленках с такой морфологией, полученных при анодировании ниобия в водных фторсодержащих растворах было сообщено в работах [18, 19]. В серии статей [21–23] было показано, что микроконусы могут быть также получены при анодировании в горячем глицериновом электролите с добавками K_2HPO_4 и K_3PO_4 . Было установлено, что микроконусы имеют кристаллическую структуру, соответствующую орторомбической $T-Nb_2O_5$ [29] в противоположность самоорганизованным АОП, являющимся, как правило, рентгеноаморфными [3]. Особенности строения микроконусов пока не изучены детально, тем не менее показано, что они состоят из дендридообразных волокон наноразмерного диаметра, смыкающихся на вер-

шине [28–30]. Высокая площадь поверхности, морфологическая регулярность, а также кристаллическая атомная структура делает их привлекательными для различных применений. В частности, рассматривается возможность новых биомедицинских применений, создания поверхностей с регулируемой смачиваемостью, а также использование в качестве фотоанодов в сенсублизованных красителем солнечных элементах [28, 29]. Относительная скудость информации о кристаллических микроконусных анодных оксидах ниобия является мотивацией для дальнейшего изучения их формирования.

Единого мнения о механизме зарождения и развития микроконусов кристаллического Nb_2O_5 при анодировании нет, выдвинуты лишь первые модельные представления, базирующиеся на возникновении и развитии зародышей кристаллического оксида на границе металл/оксид [21, 29]. Большинство исследователей сходится во мнении, что зарождение и рост кристаллитов Nb_2O_5 с образованием наноструктурированных микроконусов происходит под действием сильного электрического поля в присутствии фтор-ионов (в водных электролитах с добавкой NaF и/или HF) или фосфат-ионов (в органических электролитах с добавкой $K_2HPO_4 + K_3PO_4$) при достаточно большом времени анодирования и/или повышенных температурах электролита ($T \sim 160$ °C).

До сих пор изучался рост нанопористых и нанотрубчатых АОП, получаемых на поверхности металлической фольги и жести. Исключением являются работы, посвященные формированию биоактивных анодных оксидных покрытий на поверхности пористого титана [30–32] и спеченных порошках TiAl [3, 33–35]. Имеющаяся информация об анодировании спеченных порошков ниобия ограничена изучением роста барьерных пленок. Формирование наноструктурированной АОП на поверхности частиц порошка должно привести к заметному увеличению удельной поверхности образца и росту химической активности материала. В соответствии с вышесказанным, исследование анодного наноструктурирования спеченных порошков ниобия является весьма актуальной задачей, открывая перспективы создания новых функциональных наноматериалов.

Целью данной работы является изучение процесса анодирования спеченных порошков Nb во фторсодержащем водном электролите $1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1.0\% \text{ HF}$.

2. Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись образцы из спеченного порошка (СП) Nb (изготовитель ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты). Спекание прессованного порошка ниобия [36] выполнялось при $T = 1850$ °С в течение 1 ч, в результате получали цилиндрические образцы с удельной поверхностью $S_{уд} = 800$ см²/г.

Предварительно образцы очищались в ацетоне и этиловом спирте в ультразвуковой ванне, промывались в дистиллированной воде и сушились на воздухе при комнатной температуре. Анодирование осуществлялось при комнатной температуре с использованием трехэлектродной ячейки с танталовым катодом и платиновым противозлектродом в водном фторсодержащем электролите 1 М H₂SO₄ + 1 % HF. Анодирование проводилось в гальваностатическом режиме (ГСР) – при различных значениях плотности тока $j_a = 0.05, 0.1, 0.15, 0.20$ мА/см². Продолжительность процесса составляла 1 и 2 часа.

В процессе роста АОП с помощью электронного самописца ЭРБИЙ-7115, связанного с компьютером, регистрировались зависимости напряжения от времени – $U_a(t)$. Подробно методика анодирования описана в работах [33, 37, 38].

Морфология поверхности образцов до и после анодирования исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на высокоразрешающих микроскопах Mira (Tescan, Чехия) и S-55009 (Hitachi, Япония). Вследствие того, что анодированные образцы являются непроводящими, предварительно на поверхность напылялось золото.

Параллельно оценивался элементный состав методом энергодисперсионного рентгеновского анализа электронов (ЭДСА) с помощью приставки Thermo Scientific (США). Сбор данных проводился для 5–10 участков как микроскопических размеров (до 50×50 мкм²), так и «точек» – 50×50 нм² и 10×10 нм². Участки выбирались по предварительно полученным СЭМ-изображениям поверхности с последующим количественным анализом элементного состава. Толщина оксидных пленок оценивалась по СЭМ-изображениям образцов.

Параллельно для изучения строения поверхности образцов был применен метод атомной силовой микроскопии (АСМ). Исследования проводили на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Солвер Некст (ЗАО «НТ МДТ», Россия) в полуконтактном режиме на воздухе. Использовались высокоразрешающие алмазоподобные кантилеверы (NSG01) длиной 125 мкм, резонансной

частотой 87–230 кГц и радиусом кривизны иглы 10 нм. Размер области сканирования изменялся в диапазоне от 1 до 25 мкм² с учетом неоднородного рельефа поверхности порошковых образцов. Как правило, для сканирования поверхности выбирались достаточно однородные участки. Сканировалось от 2 до 5 участков поверхности. С помощью модуля обработки изображений СЗМ Солвер Некст «Image Analysis P9» проводилась первичная обработка изображений (сначала фильтрация с применением линейного фильтра Gaussian 3×3 0.391 и нелинейного фильтра Hybrid Median, затем устранение наклона изображения цветовой коррекцией Flatten Correction 1-D методом Fit Lines) и расчет распределений объектов изображений по размерам (с помощью процедуры Grain Analysis) [39].

Для исследования фазового состава применялся метод дифракции рентгеновских лучей. Рентгенографирование образцов до и после анодирования проводилось на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с использованием CuKα – излучения в диапазоне углов $2\theta = (10–90)^\circ$ с шагом 0.02° . Для идентификации фазового состава АОП выполнялось сравнение совокупности межплоскостных расстояний, рассчитанных из экспериментальных данных, с соответствующими значениями для Nb и кристаллических модификаций оксидов ниобия. С этой целью использовалась программа поиска EVA с базой данных PDF-2 (Powder Diffraction File; Kabekkodu, 2007).

3. Результаты и обсуждение

Анодирование спеченных порошков Nb во фторсодержащем водном электролите осуществлялось впервые. Начальные условия формирования анодных оксидных пленок (АОП) выбирались на основе данных, полученных при изучении анодирования ниобиевой фольги. Согласно [4] для получения нанопористых АОП в водном растворе 1 М (10 мас. %) H₂SO₄ с добавкой (0.5–2) мас. % HF оптимально использование вольтстатического режима при напряжении $U_a = 20$ В, комнатной температуре электролита $T = T_{комн} = (20–25)$ °С с продолжительностью процесса t_a от 30 мин до 1 ч. Применение таких условий анодирования ниобиевой фольги позволило получить самоорганизованную пористую АОП с диаметром открытых пор $d_p \sim 10–30$ нм и толщиной δ , не превышающей 450–500 нм [12].

В учете этих данных для анодирования спеченных порошков (СП) Nb был выбран электролит 1 М H₂SO₄ + 1 % HF. Путем варьирования

плотности тока и времени анодирования гальваностатического процесса было установлено, что при использовании значений плотности тока в интервале $j_a = 0.05-0.20$ мА/см² и $t_a = 1-2$ часа вид кинетических зависимостей напряжения от времени $U_a(t)$ характерен для формирования самоорганизованных пористых АОП (рис. 1). На кривых $U_a(t)$ последовательно выделяются участки, соответствующие различным стадиям формирования оксидных пленок: росту барьерного слоя, зарождению и самоорганизации пор, стационарному росту пористого слоя [2].

По мере увеличения j_a возрастает как скорость роста напряжения на стадии формирования барьерного слоя, так и время перехода к стационарному росту. Так, если при $j_a = 0.05$ мА/см² (рис. 1, кривая 1) время выхода на стадию стационарного роста составляет около 2 часов, то при больших значениях j_a для этого достаточно от 40 минут до 1 часа. Величина стационарного напряжения во всех случаях близка к значению $U_a^{\text{стац}} \sim 70$ В. Однако наблюдается тенденция незначительного уменьшения $U_a^{\text{стац}}$ с ростом j_a . Необходимо отметить, что для $U_a(t)$, полученной при $j_a = 0.20$ мА/см², характерно присутствие многочисленных скачков напряжения на стадии стационарного роста пор (рис. 1, кривая 4). Подобное поведение напряжения может быть обусловлено локальным пробоем барьерного слоя [21].

На следующем этапе было выполнено микроскопическое исследование морфологии поверхности образцов СП Nb до и после анодирования при $j_a = 0.10$ мА/см² ($t_a = 1$ час) методом СЭМ. Из рис. 2а видно, что микрочастицы имеют непра-

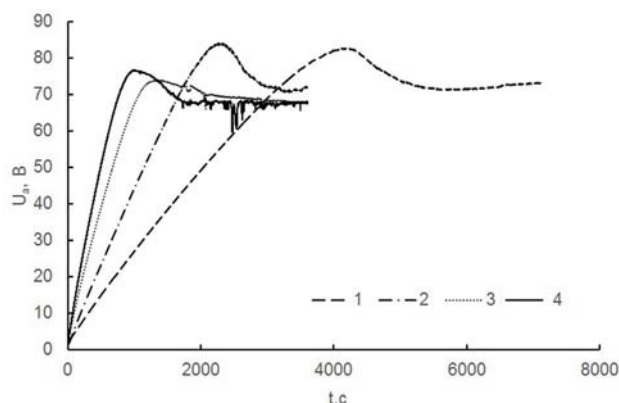


Рис. 1. Зависимости $U_a(t)$, полученные при анодировании спеченных порошков Nb в электролите $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \% \text{ HF}$ при различных значениях плотности тока j_a : кривая 1 – $j_a = 0.05$ мА/см² ($t_a = 2$ ч) и кривые 2, 3, 4 – $j_a = 0.1, 0.15, 0.2$ мА/см² ($t_a = 1$ ч)

вильную форму с линейными размерами от 10 до 40 мкм. Изучение элементного состава с применением метода ЭДСА показало, что на всех исследованных участках наряду с Nb присутствует O в количестве от 1.8 до 7.0 мас. %.

Как следует из обзорных СЭМ изображений СП Nb, после анодирования имеет место изменение морфоструктуры поверхности: наблюдается появление множества непрерывно расположенных микронеоднородностей (рис. 2б). При более подробном изучении (рис. 3) было обнаружено, что выявленные объекты представляют собой расположенные вплотную друг к другу конусоподобные образования с размерами в диапазоне от 0.4 до 2 мкм, так называемые микроконусы (рис. 3а). В свою очередь, микроконусы состоят из разветвленных (дендридообразных)

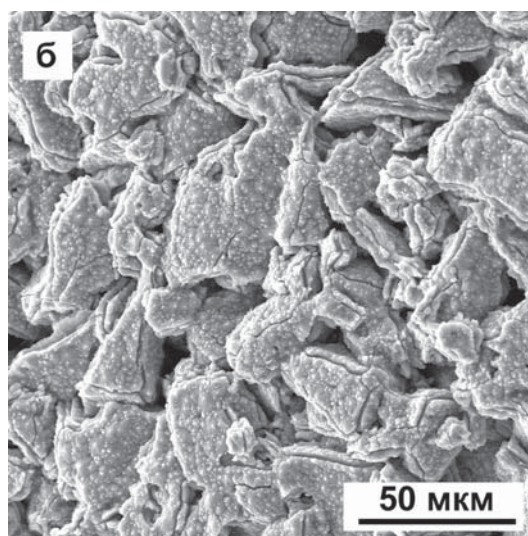
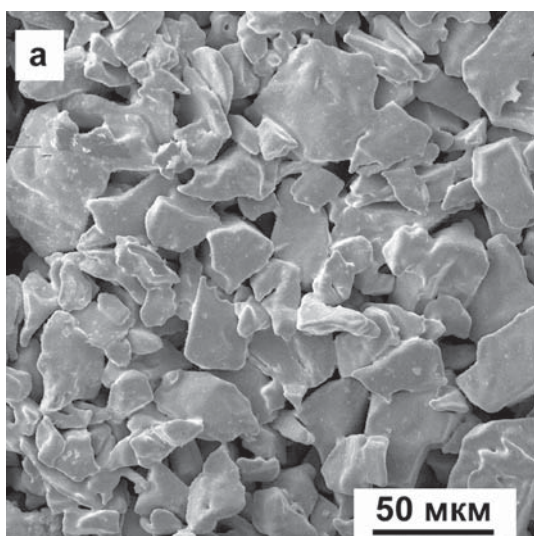


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности образцов спеченных порошков Nb до (а) и после анодирования в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \% \text{ HF}$ в течение 1 часа при плотности тока $j_a = 0.1$ мА/см² (б)

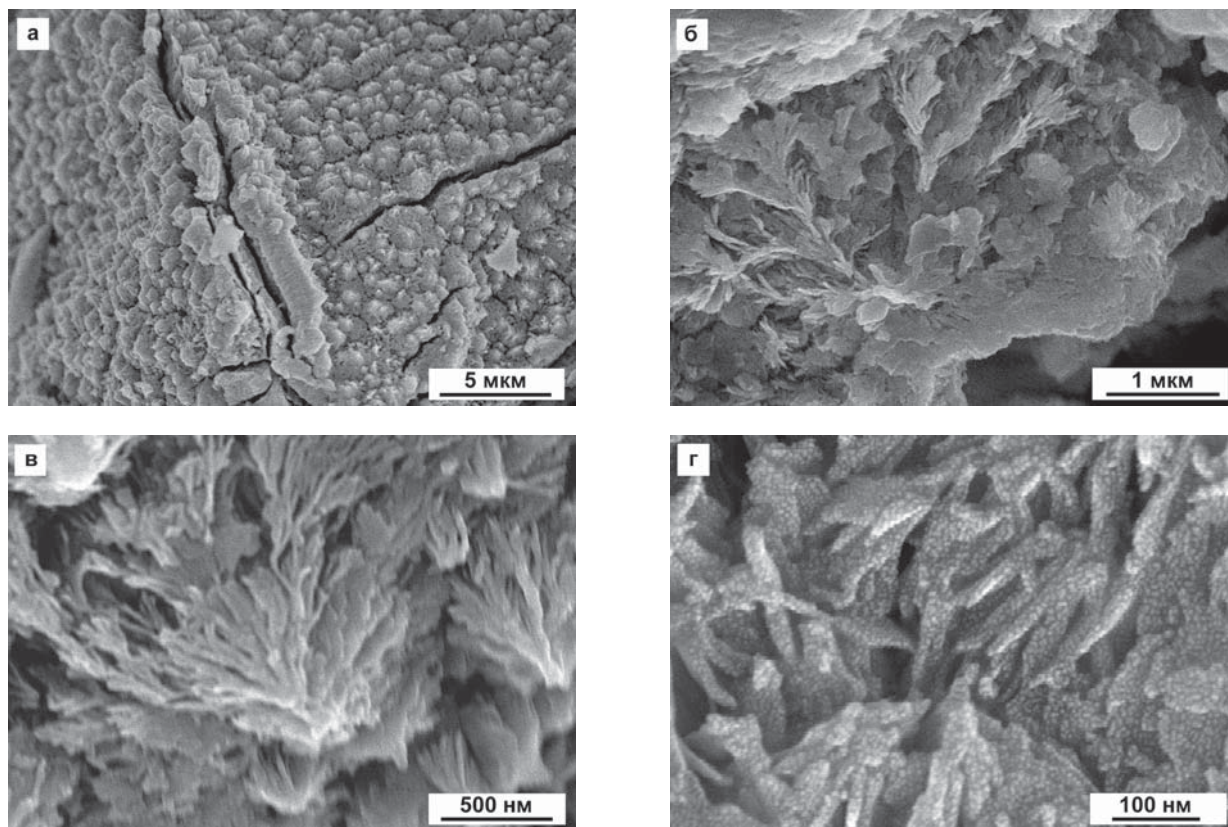


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности анодированных образцов спеченных порошков Nb, полученные при различных увеличениях. Условия анодирования: $j_a = 0.1 \text{ mA/cm}^2$, $t_a = 1 \text{ ч}$, $T = T_{\text{комн}}$

волокон наноразмерного диаметра $\sim 18\text{--}30 \text{ нм}$ (рис. 3б, в), смыкающихся на вершине.

Из рис. 3а видно, что АОП на поверхности частиц имеет гетерогенное строение. Со стороны, прилегающей к подложке, находится самоорганизованная пористая оксидная 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 рис. 3г, в теле нановолокон, из которых состоят микроконусы, присутствуют округлые фрагменты размером $\sim 2\text{--}8 \text{ нм}$. Исходя из этого, можно предположить, что нановолокно имеет «тонкую структуру».

Путем компьютерной обработки СЭМ-изображения участка поверхности площадью $S \approx 50 \text{ мкм}^2$ (рис. 4а) было рассчитано распределение микроконусов по размерам, а именно по эффективным диаметрам основания d_0 (рис. 4б). Видно, что на выбранном участке поверхности присутствуют микроконусы, для которых d_0 меняется от 0.45 до 1.85 мкм . Как следует из вида распределения, $\sim 40 \%$ микроконусов имеют d_0 в диапазоне $0.7\text{--}0.9 \text{ мкм}$, $\sim 30 \%$ – от 1.0 до 1.3 мкм . Присутствует также $\sim 30 \%$ объек-

тов с $0.4 \text{ мкм} < d_0 < 0.7 \text{ мкм}$. Средневесовое значение эффективного диаметра оснований равно $\langle d_0 \rangle = 0.85 \text{ мкм}$. Таким образом, для микроконусного слоя АОП характерен существенный разброс в величине d_0 .

Элементный состав АОП определялся методом ЭДСА (глубина анализа до 1 мкм) для областей различного размера. На рис. 5 показаны результаты для анализируемого участка $S \approx 15 \text{ мкм}^2$. Согласно полученным данным, в состав АОП входят Nb и O (рис. 5б). На некоторых участках обнаружено также незначительное количество F. Наличие F может быть обусловлено включением фторсодержащих комплексов в пористый оксидный слой АОП в процессе его роста [15]. Значения массовых долей элементов $C_{\text{Nb}} \approx 70 \text{ мас. \%}$, $C_{\text{O}} \approx 30 \text{ мас. \%}$, (рис. 5б), показывают, что состав АОП достаточно хорошо соответствует Nb_2O_5 . Результат близок к данным ЭДСА, полученным при исследовании состава микроконусных слоев, сформированных анодированием Nb фольги в водных фторсодержащих электролитах [19, 25, 30].

Затем было выполнено рентгенографическое исследование фазового состава образцов до и после анодирования. На рентгенограммах всех

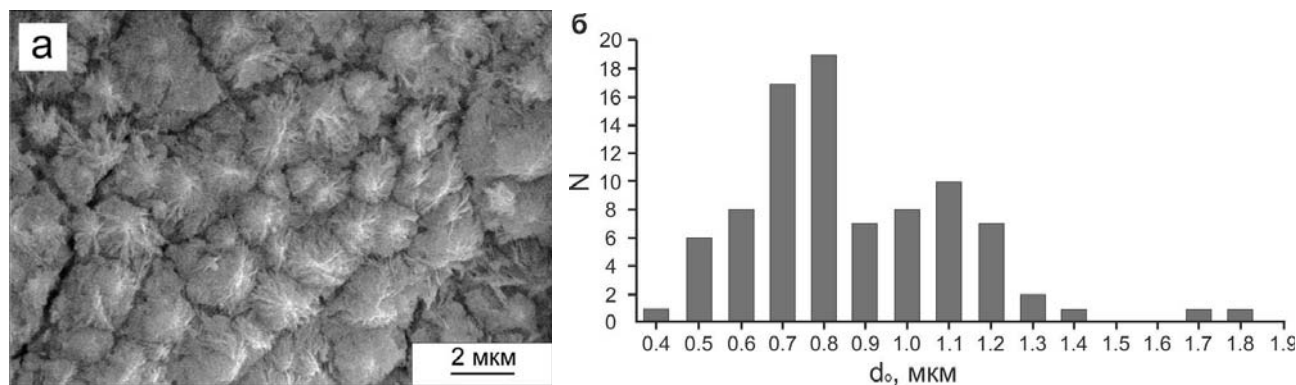


Рис. 4. а) СЭМ-изображение участка поверхности анодированного образца спеченного порошка Nb; (б) соответствующее распределение оксидных микроконусов по размерам (эффективным диаметрам оснований d_0). Условия анодирования: $j_a = 0.1 \text{ mA/cm}^2$, $t_a = 1 \text{ ч}$, $T = T_{\text{комн}}$

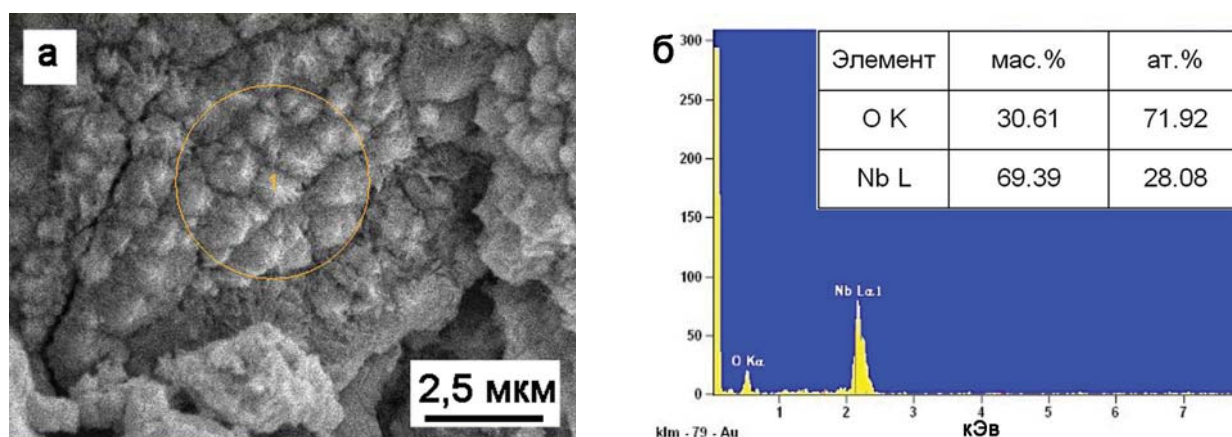


Рис. 5. а) СЭМ-изображение участка поверхности после анодирования; б) ЭДС – спектр и состав анализируемого участка

исследованных образцов после анодирования помимо отражений от ниобиевой подложки появляется ряд дополнительных линий малой интенсивности. Идентификация дифракционных линий на рентгенограммах анодированных спеченных порошков 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 с табличными данными сделать вывод о соответствии фазового состава АОП орторомбической модификации $T\text{-Nb}_2\text{O}_5$, что коррелирует с результатами комплексного исследования атомной структуры микроконусных АОП на ниобиевой фольге, выполненных в работе [28].

В предыдущих работах [38, 39] нами было показано, что АОП, сформированная на поверхности СП Nb, обладает супергидрофильными свойствами, высокой коррозионной стойкостью в растворе, моделирующем плазму крови, а так-

же улучшенной адсорбцией белка. Таким образом, анодированные по разработанной технологии изделия из спеченного порошка ниобия, могут быть использованы в качестве биосовместимых имплантатов.

Параллельно для изучения строения поверхности образцов до и после анодирования при различных значениях j_a , был применен метод АСМ. Вид АСМ – изображений спеченного порошка Nb (рис. 6а) свидетельствует о том, что поверхность имеет довольно развитый рельеф и характеризуется присутствием удлиненных («волоконистых») 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 [37]. По всей видимости, такая морфология поверхности может быть объяснена особенностями изготовления цилиндрических образцов из спеченного порошка ниобия.

После анодирования в течение 1 часа при $j_a = 0.05 \text{ mA/cm}^2$, характер рельефа поверхности практически не меняется, что, скорее всего,

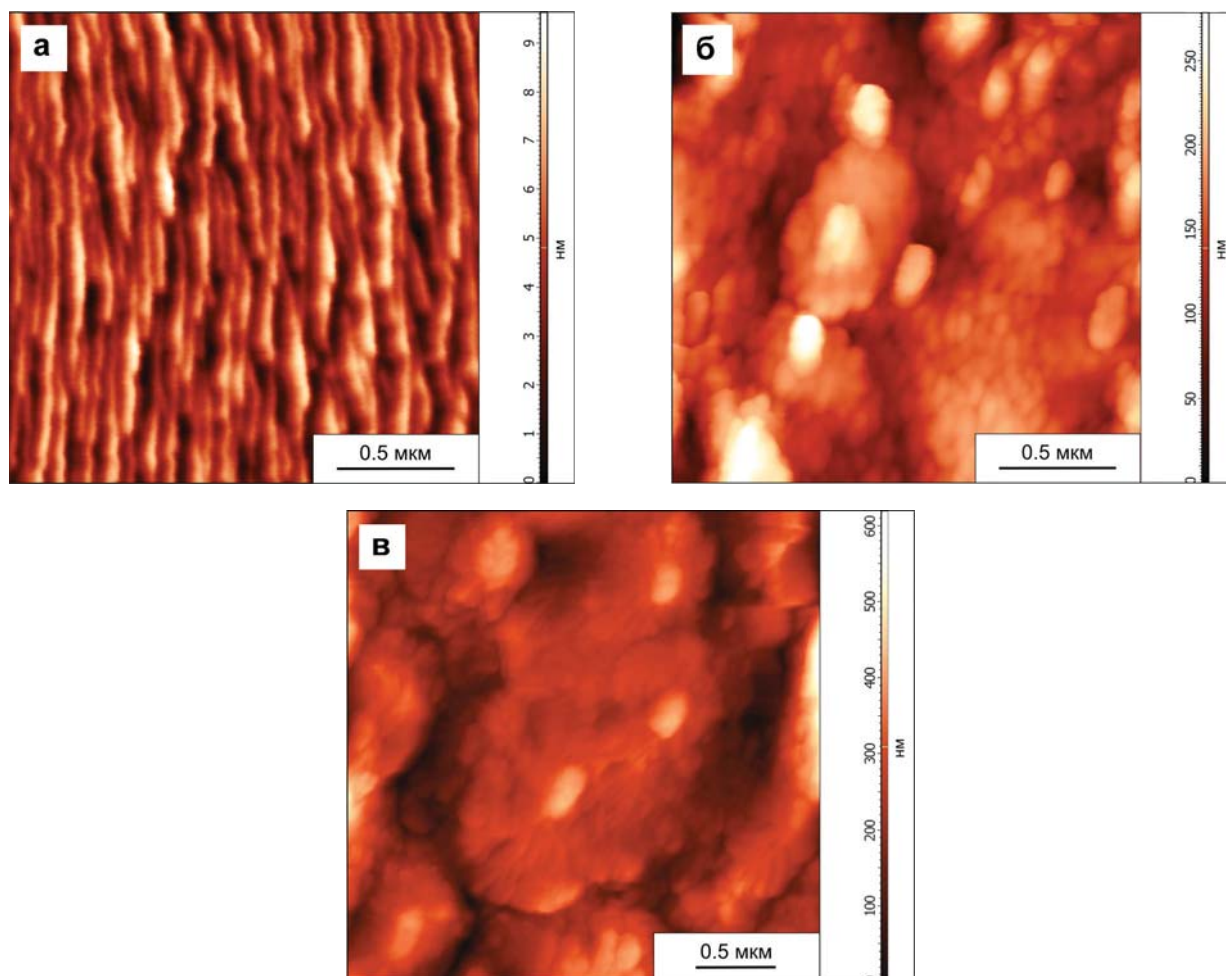


Рис. 6. АСМ-изображения спеченных порошков Nb до (а) и после анодирования в 1 М H_2SO_4 + 1 % HF при различных плотностях тока: (б) – 0.05 mA/cm^2 ($t_a = 2 \text{ ч}$), (в) – 0.1 mA/cm^2 ($t_a = 1 \text{ ч}$)

связано с тем, что в течение этого времени идет формирование барьерного слоя АОП (рис. 1, кривая 1). При увеличении t_a до 2 часов (рис. 6б) наблюдается изменение рельефа. Наряду с участками поверхности, характеризующимися наличием регулярных открытых пор ($d_p \sim 10\text{--}20 \text{ nm}$), присутствуют неравномерно расположенные микроконусы разного размера. Эффективные диаметры оснований d_0 находятся в интервале от 150 до 600 нм. Высота микроконусов изменяется от 50 до 300 нм. Отсюда следует, что после 2-х часов анодирования при $j_a = 0.05 \text{ mA/cm}^2$ на микрочастицах порошка формируется пористая оксидная пленка, на поверхности которой располагаются отдельные микроконусные образования.

Как следует из рис. 6в морфология АОП, сформированной при $j_a = 0.1 \text{ mA/cm}^2$ в течение $t_a = 1 \text{ ч}$, аналогична выявленной методом СЭМ (рис. 3а). 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 (рис. 3, 4).

АСМ-изображения участков поверхности АОП, сформированных в течение 1 часа при больших значениях плотности тока, равных 0.15 mA/cm^2 и 0.2 mA/cm^2 , приведены на рис. 7а, б. На поверхности АОП наблюдаются совокупности округлых микроконусных образований, высота которых достигает 0.6 мкм. Необходимо подчеркнуть, что если в результате анодирования при $j_a = 0.05 \text{ mA/cm}^2$ ($t_a = 2 \text{ ч}$) поверхность регулярно-пористого слоя АОП присутствуют лишь отдельные микроконусы, то при $j_a = 0.10\text{--}0.20 \text{ mA/cm}^2$ ($t_a = 1 \text{ ч}$) они полностью покрывают поверхность пленки.

Из анализа распределений микроконусов по эффективным диаметрам оснований d_0 для

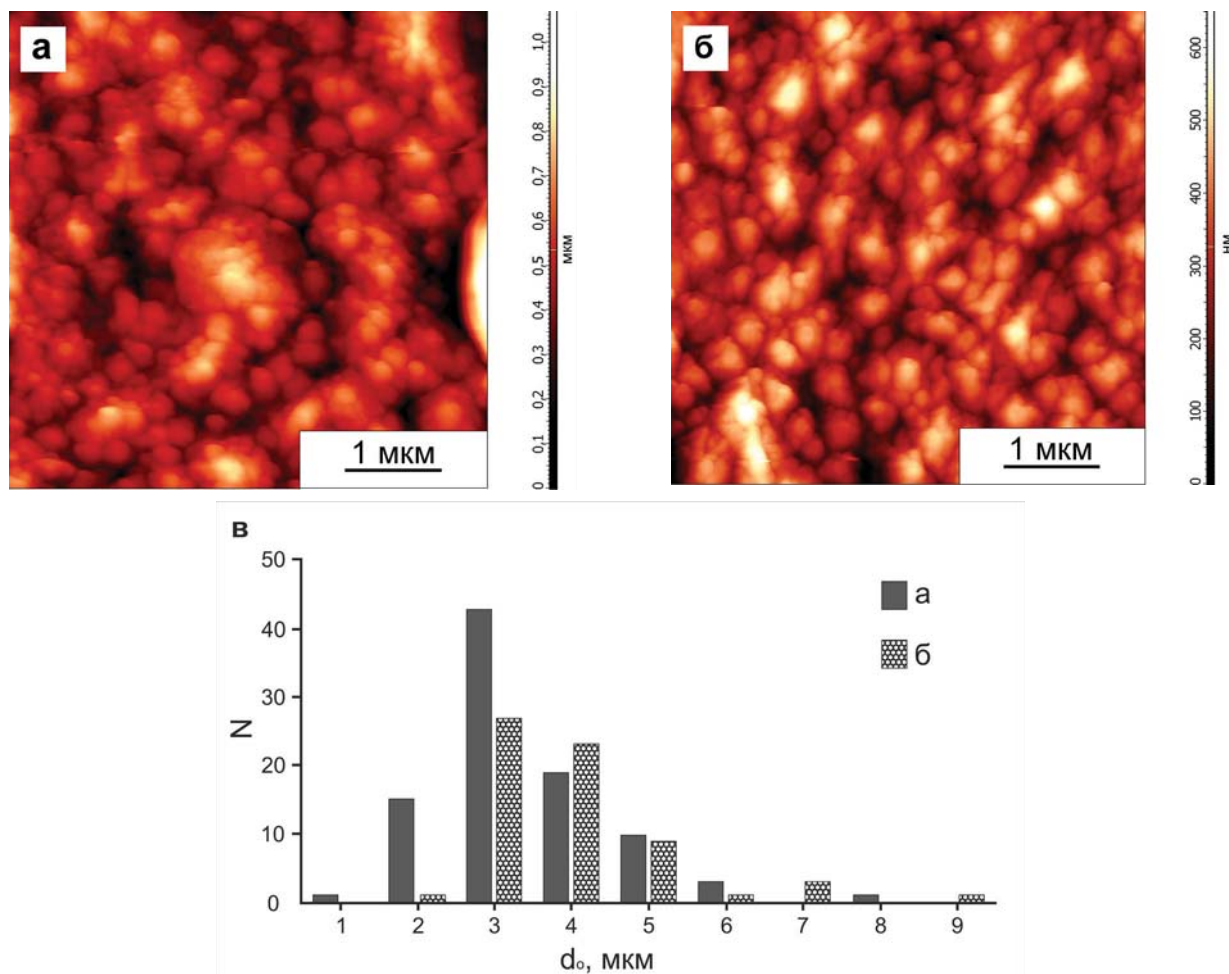


Рис. 7. АСМ-изображения поверхности спеченных порошков Nb после анодирования в 1 М H_2SO_4 + 1 % HF, $t_a = 1$ ч при различных плотностях тока: а – 0.2 мА/см²; б – 0.15 мА/см²; в – соответствующие распределения оксидных микроконусов по размерам

участков поверхности с $S = 25$ мкм² (рис. 7в) следует, что для АОП, сформированных при $j_a = 0.15$ мА/см² (рис. 7а), ~ 80 % микроконусов имеют значения d_0 в диапазоне от 0.2 до 0.4 мкм, а средневесовое значение эффективного диаметра основания составляет $\langle d_0 \rangle \approx 0.34$ мкм. Для АОП, полученных при $j_a = 0.2$ мА/см², величина d_0 для ~ 50 % микроконусов находится в диапазоне от 0.2 до 0.3 мкм, а ~ 20 % имеют $0.3 < d_0 < 0.4$ мкм. Средневесовое значение в этом случае $\langle d_0 \rangle \approx 0.29$ мкм. Для АОП, сформированных в течение часа при $j_a = 0.15$ и 0.20 мА/см², микроконусный слой характеризуется более однородным распределением микроконусов по размерам по сравнению с таковым для АОП, сформированной при $j_a = 0.1$ мА/см² (рис. 4).

Подобные микроструктуры ранее были обнаружены в поверхностном слое АОП при анодировании ниобиевой фольги в различных электролитах [7, 15, 18–20, 26, 29, 30], в том числе и в

водных растворах H_2SO_4 с добавкой HF [18, 20, 26]. Как правило, для получения сплошного микроконусного слоя анодирование в этих электролитах осуществлялось в вольстатическом режиме при напряжении от 20 до 60 В и комнатной температуре, но при большей концентрации HF (1.5–2 мас. %) или увеличенном времени процесса $t_a = 5$ –12 ч. Так, в [26] при анодировании ниобиевой фольги в электролите 1 М H_2SO_4 + 1 мас. % HF при напряжении $U_a = 60$ В микроконусный слой с $d_0 \sim 3$ –5 мкм был сформирован за время $t_a = 5$ ч. Кроме того, размер микроконусов, сформированных на фольге в электролитах аналогичного состава, заметно больше выявленного для микроконусных слоев на СП Nb.

Таким образом, анодирование при $j_a = 0.1$ –0.2 мА/см² спеченных порошков Nb в водном фторсодержащем электролите (1 М H_2SO_4 + 1 % HF) при комнатной температуре и в течение 1 часа формирует на поверхности АОП не-

прерывный кристаллический микроконусный слой. Тогда как для получения АОП с аналогичной морфологией на поверхности ниобиевой фольги, как правило, необходимо либо значительное время анодирования, либо увеличение температуры электролита [20, 21, 26]. Имеющиеся представления [21, 29] о зарождении и развитии микроконусов в процессе анодирования ниобиевой фольги, рассматривают полевую кристаллизацию на границе металл/барьерный слой АОП как основную причину их возникновения. При анодировании 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 при анодировании фольги. Данный факт, по всей видимости, обусловлен как развитым рельефом порошинок (высокой удельной поверхностью спеченного порошка), так и существенным присутствием кислорода в их поверхностном слое [40, 41], что подтверждается результатами ЭДСА.

Таким образом, при анодировании СП Nb в водном фторсодержащем электролите в гальваностатическом режиме при плотности тока в диапазоне $j_a = 0.1-0.2$ мА/см² на поверхности микрочастиц порошка формируется многослойная оксидная пленка в виде совокупности барьерного и регулярного нанопористого слоев, прилежащих к подложке, и верхнего кристаллического микроконусного слоя. Следовательно, можно говорить о том, что с помощью разработанной методики гальваностатического анодирования спеченных порошков Nb может быть получен новый тип оксидных кристаллических микроструктур.

4. Выводы

Впервые исследовано анодирование спеченного порошка ниобия во фторсодержащем водном электролите 1 М H₂SO₄ + 1 % HF в гальваностатическом режиме. Путем изучения кинетики роста АОП установлено, что процесс анодирования ($j_a = 0.05-0.20$ мА/см², $t_a = 1-2$ ч, $T = 21-25$ °С) характеризуется зависимостями $U_a(t)$, типичными для формирования анодно-оксидных пленок пористого/трубчатого типа. Методами СЭМ и АСМ установлено, что анодирование порошковых образцов Nb при таких условиях приводит к формированию гетерогенной АОП общей толщиной около 2 мкм, в которой поверх регулярно пористого оксидного слоя располагается слой, состоящий из кристаллических наноструктури-

рованных микроконусов. Абсолютная смачиваемость, коррозионная стойкость в биосредах, а также и высокая степень адсорбции белка свидетельствуют о перспективности предложенной методики анодной модификации для создания биосовместимых порошковых имплантатов.

Благодарности

Авторы благодарят Л. А. Семенову и А. Н. Яковлеву за ценные консультации и участие в обсуждении.

Конфликт интересов

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Список литературы

1. Одынец Л. Л., Орлов В. М. *Анодные оксидные пленки*. Л.: Наука; 1990. 200 с.
2. Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Чупахина Е. А., Степанова К. В., Яковлев А. Н., Васильев С. Г., Шульга А. М. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Ч. 1. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Al и его сплавах. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015;17(2): 137–152. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/56>
3. Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Степанова К. В., Яковлев А. Н., Чупахина Е. А., Шульга А. М., Васильев С. Г. Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов. Ч. 2. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на Ti и его сплавах. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2016;18(1): 6–27. Режим доступа: <https://journals.vsu.ru/kcmf/article/view/104>
4. Sieber I., Hildebrand H., Friedrich A., Schmuki P. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium. *Electrochemistry Communications*. 2005;7: 97–100. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.11.012>
5. Choi J., Lim J. H., Lee S. C., Chang J. H., Kim K. J., Cho M. A. Porous niobium oxide films prepared by anodization in HF/H₃PO₄. *Electrochimica Acta*. 2006;51: 5502–5507. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.02.024>
6. Tzvetkov B., Bojinov M., Girginov A., Pèbère N. An electrochemical and surface analytical study of the formation of nanoporous oxides on niobium. *Electrochimica Acta*. 2007;52: 7724–7731. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.034>
7. Tzvetkov B., Bojinov M., Girginov A. Nanoporous oxide formation by anodic oxidation of Nb in sulphate-fluoride electrolytes. *J Solid State Electrochem*. 2009;13: 1215–1226. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0651-y>

8. Yoo J. E., Choi J. Surfactant-assisted growth of anodic nanoporous niobium oxide with a grained surface. *Electrochimica Acta*. 2010;55: 5142–5147. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.04.021>
9. Wei W., Lee K., Shaw S., Schmuki P. Anodic formation of high aspect ratio, self-ordered Nb₂O₅ nanotubes. *ChemComm*. 2012;48: 4244–4246. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CC31007D>
10. Kim H.-K., Yoo J. E., Park J., Seo E. W., Choi J. Formation of Niobium Oxide Film with Duplex Layers by Galvanostatic Anodization. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012;33(8): 2675–2678. DOI: <http://dx.doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.8.2675>
11. Yoo J. E., Park J., Cha G., Choi J. Micro-length anodic porous niobium oxide for lithium-ion thin film battery applications. *Thin Solid Films*. 2013;531: 583–587.
12. Шульга А. М., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Степанова К. В., Ханина Е. Я. Анодное наноструктурирование тантала и ниобия. *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение*. 2015;5(31): 498–500.
13. 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;6: 153–170. DOI: <https://doi.org/10.3390/jfb6020153>
14. Ryshchenko I. M., Lyashok I. V., Gomozov V. P., Vodolazhchenko S. A., Deribo S. G. Formation of nanostructures on the basis of porous anodic niobium oxide. *Functional materials*. 2019;26(4): 729–733. DOI: <https://doi.org/10.15407/fm26.04.729>
15. Alias N., Rosli S. A., Hussain Z., Kian T. W., Matsuda A., Lockman Z. Anodised porous Nb₂O₅ for photoreduction of Cr(VI). *Materials Today: Proceedings*. 2019;17: 1033–1039. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.505>
16. Yao D. D., Rani R. A., O'Mullane A. P., Kalantar-Zadeh K., Ou J. Z. High performance electrochromic devices based on anodized nanoporous Nb₂O₅. *J. Phys. Chem. C*. 2014;118(1): 476–481. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp410097y>
17. Rani R. A., Zoolfakar A. S., O'Mullane A. P., Austina M. W., Kalantar-Zadeh K. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications. *J. Mater. Chem. A*. 2014;2: 15683–15703. DOI: [10.1039/c4ta02561j](https://doi.org/10.1039/c4ta02561j)
18. Karlinsey R. L. Preparation of self-organized niobium oxide microstructures via potentiostatic anodization. *Electrochemistry Communications*. 2005;7: 1190–1194. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.08.027>
19. Karlinsey R. L. Self-assembled Nb₂O₅ microcones with tailored crystallinity. *J. Mater. Sci.* 2006;41: 5017–5020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0135-3>
20. Zhao J., Wang X., Xu R., Mi Y., Li Y. Preparation and growth mechanism of niobium oxide microcones by the anodization method. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007;10(4): 31–33. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2458528>
21. Oikawa Y., Minami T., Mayama H., Tsujii K., Fushimi K., Aoki Y., Skeldon P., Thompson G. E., Habazaki H. Preparation of self-organized porous anodic niobium oxide microcones and their surface wettability. *Acta Materialia*. 2009;57: 3941–3946. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.050>
22. 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. *Applied Surface Science*. 2011;57: 8190–8195. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.041>
23. Yang S., Habazaki H., Fujii T., Aoki Y., Skeldon P., Thompson G. E. Control of morphology and surface wettability of anodic niobium oxide microcones formed in hot phosphate–glycerol electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2011;56: 7446–7453. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.005>
24. Jung E., Chang J. H., Jeong B.-Y. Fabrication of niobium oxide nanorods by the anodization method. *Journal of the Korean Electrochemical Society*. 2011;14(4): 196–200. DOI: <https://doi.org/10.5229/JKES.2011.14.4.196>
25. 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;19(3): 617–622. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12540-013-3035-5>
26. Skatkov L., Lyashok L., Gomozov V., Tokareva I., Bayrachniy B. Anodic formation of nanoporous crystalline niobium oxide. *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2014;4(2): 75–83. DOI: <https://doi.org/10.5599/jese.2014.0050>
27. Jeong B.-Y., Jung E.-H., Kim J.-H. Fabrication of superhydrophobic niobium pentoxide thin films by anodization. *Applied Surface Science*. 2014;307: 28–32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.111>
28. Shaheen B. S., Davenport T. C., Salem H. G., Haile S. M., Allam N. K. Rapid and controlled electrochemical synthesis of crystalline niobium oxide microcones. *MRS Communications*. 2015;5(03): 495–501. DOI: <https://doi.org/10.1557/mrc.2015.43>
29. Bianchin A. C. V., Maldaner G. R., Fuhr L. T., Beltrami L. V. R., Malfatti C. F., Rieder E. S., Kunst S. R., Oliveira C. T. A model for the formation of niobium structures by anodization. *Materials Research*. 2017;20(4): 1010–1023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0392>
30. Wally Z. J., van Grunsven W., Claeysens F., Goodall R., Reilly G. C. Porous titanium for dental implant applications. *Metals*. 2015;5: 1902–1920; DOI: <https://doi.org/10.3390/met504190>

31. Kulkarni M., Mazare A., Gongadze E., Perutkova Š., Kralj-Iglic V., Milošev I., Schmuki P., Iglic A., Mozetic M. Titanium nanostructures for biomedical applications. *Nanotechnology*. 2015;26: 1–18. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/6/062002>
32. Кокатев А. Н., Степанова К. В., Яковлева Н. М., Толстик В. Е., Шелухина А. И., Шульга А. М. Самоорганизация биоактивного наноструктурированного оксидного слоя на поверхности спеченного порошка губчатого титана при электрохимическом анодировании. *Журнал технической физики*. 2018;88(9): 1377–1383. DOI: <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.09.46424.25-18>
33. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti-Al. *Уч. зап. ПетрГУ*. 2015;147(2): 81–86. Режим доступа: <http://uchzap.petrso.ru/files/n147.pdf>
34. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. Влияние отжига на структуру нанопористых оксидных пленок на поверхности порошкового сплава титан-алюминий. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2016;9: 54–62. DOI: <https://doi.org/10.7868/s0207352816090134>
35. Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. Структура и свойства нанопористых анодных оксидных пленок на алюминиде титана. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2019;21(1): 135–145. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/724>
36. ГОСТ 26252-84. Порошок ниобиевый. Технические условия. М.: Издательство стандартов; 1990. 47 с.
37. 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.
38. Яковлева Н. М., Степанова К. В., Кокатев А. Н., Шульга А. М., Чупахина Е. А., Васильев С. Г. Электрохимическое анодирование спеченных порошков металлов и сплавов. *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 2. Ч. 1. III Всероссийская научная конференция с международным участием, посвященная 60-летию ИХ-ТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов»*. Апатиты: Издательство ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН; 2018;1(9): 479–484.
39. *Модуль обработки изображений Image Analysis P9: справочное руководство*. М.: ИТ-МДТ; 2014. 482 с.
40. Habazaki H., Ogasawara T., Konno H., Shimizu K., Nagata S., Skeldon P., Thompson G.E. Field crystallization of anodic niobia. *Corrosion Science*. 2007;49(2): 580–593. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.06.005>
41. Habazaki H., Yamasaki M., Ogasawara T., Fushimi K., Konno H., Shimizu K., Izumi T., Matsuoka R., Skeldon P., Thompson G.E. Thermal degradation of anodic niobia on niobium and oxygen-containing niobium. *Thin Solid Films*. 2008;516(6): 991–998. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.127>

Информация об авторах

Яковлева Наталья Михайловна, д. ф.-м. н., профессор, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация; e-mail: nmyakov@petrsu.ru, nmyakov@gmail.com. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0003-4294-0183>

Шульга Алиса Михайловна, инженер, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация; e-mail: shulga.alisa@gmail.com. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-3844-7110>

Степанова Кристина Вячеславовна, к. т. н., инженер, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация; e-mail: lady.cristin4ik@yandex.ru. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-4737-497X>

Кокатев Александр Николаевич, к. т. н., инженер, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Республика Карелия, Российская Федерация; e-mail: nelan-oxid@bk.ru. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-9449-1482>

Руднев Владимир Сергеевич, д. х. н., заведующий лабораторией, Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация; e-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0002-1953-5617>

Лукиянчук Ирина Викторовна, к. х. н., старший научный сотрудник, Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация; e-mail: lukiyanchuk@ich.dvo.ru. ORCID iD <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

Курявый Валерий Георгиевич, к. х. н., старший научный сотрудник, Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация; e-mail: kvg@dvo.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.