

УДК 621.35

А.А. Терещенко, Л.В. Ляшок, Ю.В. Мирошниченко, Л.И. Скатков, В.П. Гомозов, И.Н. Колупаев, Б.А. Савицкий

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ НИОБИЯ

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Исследованы принципы электроосаждения однослойных и многослойных покрытий ниобия на различных подложках из ионного расплава с последующим его анодированием. Проанализированы физико-химические процессы, которые при этом протекают. Выявлена взаимосвязь условий формирования оксида ниобия с его морфологическими особенностями для осуществления направленного синтеза анодных оксидных пленок с заданными характеристиками и управляемой геометрией пор.

Введение

Повышенный интерес к осаждению эффективных покрытий металлами IV–VI групп обусловлен непрерывно расширяющимся их использованием в современной технике. Синтез однослойных и композиционных покрытий редких металлов, в частности ниобия, является перспективным направлением создания материалов конструкционного и функционального назначения с различными уникальными характеристиками.

Экономия металла, снижение веса изделия, придание ему нужной формы без механической обработки, повышение рабочих характеристик тонких слоев по сравнению с массивным металлом – это не полный перечень преимуществ использования ниобиевых покрытий.

Сочетание процесса нанесения покрытий с одновременным рафинированием металла в процессе электролиза позволяет осаждать ниобий высокой степени чистоты [1].

Одновременно с этим в настоящее время проводятся интенсивные исследования по созданию упорядоченных пористых структур на ниобии и разработка методов синтеза. Это обусловлено рядом их функциональных свойств, открывающих перспективу использования данных материалов в различных современных устройствах.

Поэтому разработка эффективных подходов и электрохимических методов формирования наноструктур, а также изучение их свойств и морфологии является актуальной задачей.

Экспериментальная часть

Электроосаждение ниобиевого покрытия толщиной от 20 до 100 мкм на подложки (медную, стальную, стеклоуглеродную) проводили из солевого расплава состава, % (масс.): 29 LiF – 12 NaF – 59 KF и 27,5 NaF – 72,5 NaCl с добавками K_2NbF_7 при катодной плотности тока (j_k) = 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 А/дм² и температурах 700–850 К. Продолжительность единичного электролиза изменяли в интервале от 30 мин. до 3 часов.

Анодное окисление ниобиевого покрытия для получения пористого анодного оксида проводили во фторопластовой ячейке с применением источника постоянного тока Б5-50. Катодом служила свинцовая сетка. Для синтеза анодных пленок применяли раствор 1М H₂SO₄ с добавлением различной концентрации HF (0,1М – 0,5М).

Микроструктуру синтезированных пленок ПОН исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JSM 7001F.

Анализ полученных результатов

Проведенные исследования, а также анализ литературных данных показали, что одним из самых перспективных методов нанесения ниобия является электроосаждение из солевых расплавов.

Известно, что вид электролитического осадка, размер и форма его зерен, состояние кристаллической решетки оказывают определяющее влияние на функциональные характеристика материала. Управление целевыми свойствами покрытий ниобия – это управление их структурой через взаимосвязь электрохимических параметров осаждения и структурных особенностей образующего осадка.

В зависимости от применяемых режимов нанесения и составов электролитов можно получать осадки с различной структурой: монокристаллы, дендритные и порошковые осадки, сплошные покрытия с кустистой, столбчатой, пирамидной, спиральной структурой. Также к существенным факторам, влияющим на структуру и сверхпроводящие свойства покрытий, относятся его чистота и структурное состояние подложки. Повышенная концентрация примесей на растущих гранях кристаллов, вызывающая их пассивацию, способствует получению мелкозернистого осадка.

Далее для придания поверхности необходимых свойств, а именно заданной пористости, проводили электрохимическое анодирование ниобия с формированием самоорганизованной нанопористой структурой.

Проведенные исследования показали, что на образование пористой структуры оксида ниобия влияют режимы анодирования (гальваностатический или потенциостатический). Наиболее предпочтительным является потенциостатический режим анодирования, обеспечивающий формирование пористой структуры в более широком диапазоне размеров пор.

По мере утолщения оксида уменьшается средняя напряженность поля, действующая в нем, и соответственно уменьшается ток, который протекает через систему, т.е. по существу этот режим является процессом нестационарным. Далее ток практически не меняется во времени. На этом заканчивается нестационарная стадия роста пористого оксида.

Для установления взаимосвязи между размерами пор и условиями формирования оксида ниобия были проведены исследования и расчеты [2], базирующиеся на законе Фарадея. Количественная оценка, составляющая Q_o и Q_p , проводилась на основании экспериментальных данных при $U = 40$ В. Полученные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры АОП на ниобии

C(HF), М	$Q_{\text{общ.}}$, А·с	Q_p , А·с	Q_o , А·с	$\delta_{\text{общ.}}$, нм	$d_{\text{пор}}$, нм
0	0,062	0	0,062	23,8	0
0,25	0,361	0,029	0,332	110,7	6 – 20
0,5	0,816	0,098	0,718	477,3	15 – 36

Результаты СЭМ подтверждают наличие самоорганизованной пористой оксидной пленки, синтезированной на ниобии в растворах, содержащих F. Следует отметить, что структура оксидного покрытия зависит от концентрации F⁻ (рис. 1).

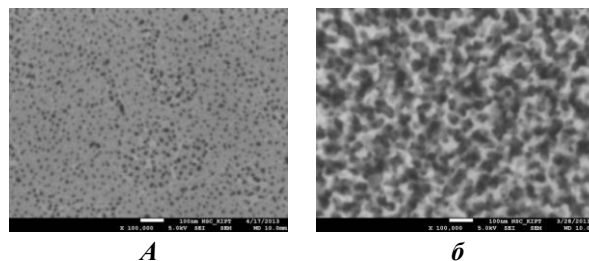


Рис. 1. Морфология поверхности анодного оксида ниобия, синтезированного в течении 1 ч.:
а – 1М H₂SO₄ + 0,25М HF;
б – 1М H₂SO₄ + 0,5М HF.

С повышением концентрации HF агрессивность электролита возрастает, что в свою очередь соответствует увеличению диаметра пор. При концентрации 0,5М HF процесс растворения оксида, по видимому доминирует над процессом его формирования, в результате чего нарушается структура АОП за счет растравливания стенок (рис. 1 б).

Заключение

Управление качеством получаемого ниобиевого покрытия, шероховатостью и морфологией поверхности анодного оксида на нем достигается варьированием концентрации электролита, его составом, а также режимом электролиза.

Список литературы:

1. Попова А. В. Влияние комплексообразования и материала электрода на скорость переноса заряда редокс пары Nb (V) и Nb (IV) в галогенидных расплавах.: автореф. дис. на соискание научн. степени канд. химических наук: спец. «Материаловедение и технология новых материалов» / Попова Анна Викторовна; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН. – А., 2011. – 1–3 с. 2. Сокол В.А. Конструктивно-технологические методы создания гибридных микросхем на основе алюминия и его анодных оксидов: дис. на соискание научн. степени доктора техн. наук / Сокол В.А. – Мн., 1988.

FEATURES PREPARATION OF NANOSTRUCTURED COMPOSITE ELECTRODES BASED ON NIOBIUM

A.A. Tereshchenko, L.V. Lyashok, Y.V. Miroshnichenko, L.I. Skatkov, V.P. Gomozov, I.N. Kolupaev, B.A. Sawicki

Abstract principles electrodeposition single-layer and multi-layer coatings of niobium in different sub-spoons of ionic melt with subsequent anodizing. The physicochemical processes which occur at the same time. The interrelation of conditions of formation of niobium oxide with its morphological features for the directed synthesis of anodic oxide films for-performance and data driven geometry far. Found chtoupravlenie quality of the resulting niobium coating roughness and surface morphology of anodic it is achieved by varying the concentration of the electrolyte, its composition and mode of electrolysis.

Key words: niobium oxide; anodizing; electroplating; the surface morphology.