

КРИСТИНА ВЯЧЕСЛАВОВНА СТЕПАНОВА

аспирант кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
lady.cristin4ik@yandex.ru

НАТАЛЬЯ МИХАЙЛОВНА ЯКОВЛЕВА

доктор физико-математических наук, профессор кафедры информационно-измерительных систем и физической электроники физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
ntyakov@gmail.com

АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ КОКАТЕВ

кандидат технических наук, инженер НИЛ «Физика наноструктурированных оксидных пленок и покрытий» физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
nelan-oksids@bk.ru

ХОКАН ПЕТТЕРССОН

профессор, заведующий лабораторией математики, физики и электротехники, Университет г. Хальмштад (Хальмштад, Швеция)
Hakan.Pettersson@hh.se

НАНОПОРИСТЫЕ АНОДНО-ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА ПОРОШКОВОМ СПЛАВЕ Ti-40%Al*

Объектами исследования являлись образцы из прессованного порошка сплава Ti-40%Al до и после анодирования во фторсодержащем водном растворе 10% H_2SO_4 + 0,15%HF. Изучено влияние параметров анодирования (режима, плотности тока, напряжения и времени анодирования) на ход кинетических зависимостей $U_a(t)$ и $j_a(t)$. Установлены оптимальные условия процесса для формирования самоорганизованных наноструктурированных оксидных пленок. Исследовано строение поверхности как торцов, так и сломов образцов до и после анодирования при оптимальных условиях методом сканирующей электронной микроскопии. Впервые показано, что при оптимальных условиях на поверхности микрочастиц порошка формируется самоорганизованная пористая оксидная пленка толщиной порядка 350 нм и эффективным диаметром основных пор $\langle d_n \rangle = (70 \pm 10)$ нм. Установлено, что химический состав оксидной пленки представлен в основном Al, Ti, O, а ее структура соответствует совокупности TiO_2 и Al_2O_3 в соотношении, близком 1:1. Анодирование жаропрочного порошкового сплава Ti-40%Al во фторсодержащем водном электролите перспективно для создания новых каталитически активных наноматериалов.

Ключевые слова: анодирование, нанопористые, оксидные пленки, порошковый сплав, титан-алюминий

ВВЕДЕНИЕ

Известно [8], [15], что при определенных условиях электрохимического оксидирования (анодирования) титана во фторсодержащих электролитах на его поверхности образуются нанотрубчатые оксидные пленки, исследование которых актуально как с фундаментальной точки зрения изучения самоорганизованных оксидных наноструктур, так и по причине широкого спектра современных применений, например в фотокатализе и имплантологии [11]. Однако практическое использование нанотрубчатых анодных пленок оксида титана, к достоинствам которых следует отнести достаточно узкое распределение трубок по размерам и высокую удельную поверхность, сдерживается их слабыми механическими свойствами. Согласно [1], [3], [7], [12], для получения интегрированного регулярно пористого массива диоксида титана необходимо исполь-

зовать специальные методики анодирования, требующие больших временных затрат. Анодирование алюминия позволяет сформировать высокоупорядоченные пористые оксидные пленки с заданным диаметром пор и толщиной, а также отличной адгезией с металлической подложкой [10], [16], [17]. Самоорганизованный нанопористый анодный оксид алюминия образуется в условиях синергетики процессов роста и растворения оксидной пленки, что реализуется при анодировании Al в большом числе слаборастворяющих оксид электролитов [17]. Анализ литературных данных показывает, что формирование оксидных нанотрубок во фторсодержащих электролитах на Ti также является результатом одновременно происходящих процессов роста и растворения оксида, причем последний обусловлен агрессивным воздействием фтор-ионов. Отсюда следует возможность создания нанопористого оксидного

покрытия при анодировании сплава Ti-Al. Следует отметить, что многие сплавы на основе системы Ti-Al обладают прочностью при высоких температурах [2], сравнимой с прочностью никелевых суперсплавов. Легирование титановых сплавов алюминием значительно увеличивает сопротивление ползучести, то есть существенно повышает их жаропрочность. В соответствии с этим сплавы системы Ti-Al с большим содержанием алюминия являются перспективным материалом для высокотемпературных применений [14].

В работах [9], [18] приводятся результаты исследований формирования оксидных пленок при анодировании в водном растворе 10% H_2SO_4 с добавкой 0,15% HF интерметаллидных соединений системы Ti-Al: TiAl, TiAl₃, Ti₃Al. Показано, что для исследованных соединений формирование самоорганизованных оксидных слоев происходит в достаточно широком диапазоне значений напряжения анодирования U_a . Причем в зависимости от величины U_a и состава сплава возможно получение оксидов как с нанопористой, так и с нанотрубчатой структурой. Авторами [9] установлено, что для формирования пористого оксидного слоя следует использовать сплавы с содержанием Al не менее 19 вес.%. Согласно диаграмме состояния системы Ti-Al [2], в концентрационной области от 33 до 46 вес.% Al присутствует лишь гомогенная γ -фаза TiAl, имеющая гранецентрированную тетрагональную решетку типа CuAu. В [6] сообщается, что с увеличением содержания Al сохраняется упорядоченная структура фазы TiAl (36 вес.% Al), но происходит замещение части атомов Ti атомами Al. Таким образом, согласно [9], при анодировании γ -TiAl во фторсодержащих электролитах возможно формирование на поверхности самоорганизованных пористых анодно-оксидных пленок.

Весьма актуально изучение анодирования образцов из спеченного порошка сплава Ti-Al, имеющих достаточно высокую удельную поверхность. В этом случае при формировании нанопористой анодной оксидной пленки на поверхности частиц порошка произойдет заметное увеличение удельной поверхности образца и, соответственно, рост химической активности [4]. Отсюда следует, что анодирование порошкового жаропрочного сплава Ti-Al во фторсодержащих электролитах позволит решить проблему создания устойчивого наноструктурированного оксидного покрытия, проявляющего, в частности, каталитические свойства. Однако сведений о получении наноструктурированных анодно-оксидных пленок на поверхности образцов из спеченного порошка сплава Ti-Al в литературе не обнаружено.

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей формирования нанопористых оксидных пленок при анодировании образцов спеченного порошкового сплава Ti-40%Al во фторсодержащем водном электролите.

МЕТОДИКА

Объектами исследования являлись цилиндрические образцы из прессованного порошка сплава Ti-40%Al с площадью поверхности $S_{\text{пов}} \approx 560 \text{ см}^2$ и удельной поверхностью $S_{\text{уд}} \approx 1600 \text{ см}^2/\text{г}$ до и после анодирования во фторсодержащем водном электролите 10% H_2SO_4 + 0,15% HF . Перед анодированием образцы химически очищались в ультразвуковой ванне в ацетоне и спирте, затем тщательно промывались в дистиллированной воде и сушились. Анодирование осуществлялось при комнатной температуре с использованием трехэлектродной ячейки с танталовым катодом и платиновым противэлектродом. В процессе роста оксидной пленки регистрировались зависимости напряжения от времени $U_a(t)$ при анодировании образцов при постоянной плотности тока (гальваностатический режим – ГСР) или зависимости плотности тока от времени $j_a(t)$ – в условиях постоянного напряжения (вольтстатический режим – ВСР). Кинетические зависимости тока и напряжения регистрировались с помощью электронных самописцев REGIGRAPH Ф1771-АД и ЭРБИЙ-7115, связанных с компьютером.

Анализ кинетики роста дополнялся исследованием строения образцов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопов JEOL JSM-6480LV и FIB/SEM FEI Nova NanoLab 600. Проводилось изучение поверхности как торцов, так и сломов цилиндрических образцов до и после анодирования. Параллельно оценивался химический состав образцов с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Сбор данных проводился для нескольких участков, выбранных на предварительно полученном СЭМ-изображении поверхности с последующим количественным анализом элементного состава. Толщина оксидных пленок определялась по электронно-микроскопическим изображениям сломов образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку анодирование образцов из спеченного порошка сплава Ti-Al во фторсодержащих электролитах проводилось впервые, то выявление параметров процесса, приводящих к формированию наноструктурированной анодной оксидной пленки (АОП) на поверхности образцов, осуществлялось экспериментально. С этой целью было выполнено исследование влияния параметров анодирования (режима, плотности тока, напряжения и времени анодирования) на ход кинетических зависимостей $U_a(t)$ и $j_a(t)$.

На первом этапе был реализован вольтстатический режим анодирования порошковых образцов с регистрацией зависимостей $j_a(t)$. Величины напряжения, при которых осуществлялось формирование оксидного слоя, были выбраны с учетом результатов, полученных в работах [9], [18] при анодировании плоских образцов

γ -TiAl в том же электролите, и составили $U_a = 10, 15$ и 20 В. Следует отметить, что для исключения появления «экстратоков» в начале вольтстатического анодирования рекомендуется подъем напряжения до заданного значения осуществлять со скоростью не более 50 мВ/с [18]. В данной работе величина начального тока ограничивалась возможностями использованного источника тока и составляла $j_a \sim 0,53$ мА/см². Таким образом, подъем U_a осуществлялся при постоянной плотности тока со скоростью порядка 30 мВ/с. Как видно из рис. 1, ход кривых $j_a(t)$ для всех использованных значений U_a типичен для формирования самоорганизованной нанопористой или нанотрубчатой АОП [11], [17]. Так, на зависимостях $j_a(t)$ выделяются характерные, соответствующие различным этапам формирования АОП участки: (а) – спада тока, соответствующий образованию первичного плотного (барьерного) оксидного слоя, (б) – увеличения плотности тока из-за локального его растворения, (в) – стабилизации тока для стадии стационарного роста пор. Отметим, что при всех значениях U_a время достижения стадии стационарного роста было близко к 1 часу, а соответствующая величина стационарного тока составляла $j_{\text{стац}} \sim 0,1$ мА/см².

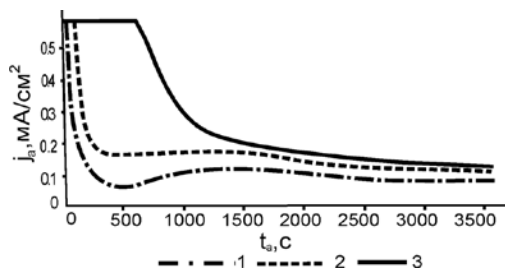


Рис. 1. Кривые $j_a(t)$, полученные при вольтстатическом анодировании в течение 1 часа образцов Ti-40%Al в $10\%H_2SO_4 + 0,15\%HF$ при различных значениях напряжения U_a : 1 – 10 В, 2 – 15 В, 3 – 20 В

По этой причине на втором этапе изучалось анодирование порошковых образцов в гальваностатическом режиме при значениях $j_a = 0,1, 0,2, 0,3$ мА/см² (рис. 2). Вид кривых $U_a(t)$, приведенных на рис. 2, близок к характерным для формирования пористых АОП в гальваностатическом режиме: на начальном этапе происходит рост плотного (барьерного) оксидного слоя, что вызывает увеличение напряжения анодирования, затем имеет место замедление роста U_a , связанное с началом процесса локального растворения барьерного слоя и образованием пор, и, наконец, самоорганизация пор, с наступлением которой напряжение стабилизируется и происходит стационарный рост пористого слоя.

Наиболее характерный для формирования самоорганизованного наноструктурированного анодного оксида вид имеет кривая $U_a(t)$, полученная при значении $j_a = 0,2$ мА/см². В этом случае

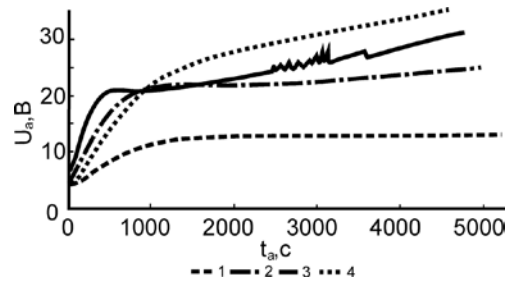


Рис. 2. Кривые $U_a(t)$, полученные при гальваностатическом анодировании в течение 85 мин. образцов Ti-40%Al в $10\%H_2SO_4 + 0,15\%HF$ при различных значениях плотности тока j_a : 1 – $0,1$ мА/см², 2 – $0,2$ мА/см², 3 – $0,3$ мА/см², а также 4 – в $10\%H_2SO_4$ при $j_a = 0,2$ мА/см²

величина стационарного напряжения ($U_a \sim 20$ В) достаточно близка к значению напряжения вольтстатического анодирования в том же электролите, рекомендованному в [18] для плоских образцов γ -TiAl. Следует отметить, что оптимальное время анодирования при $j_a = 0,2$ мА/см² составляет 85 мин., поскольку дальнейшее продолжение процесса приводит к резкому возрастанию температуры раствора.

Сравнение анодирования порошкового сплава Ti-40%Al в ГСР при установленном оптимальном значении $j_a = 0,2$ мА/см² в электролитах $10\%H_2SO_4$ и $10\%H_2SO_4 + 0,15\%HF$ показало, что ход зависимостей $U_a(t)$ в этих электролитах различен (см. рис. 2). Если зависимость $U_a(t)$ при анодировании во фторсодержащем растворе (кривая 2) типична для роста самоорганизованных нанопористых/нанотрубчатых оксидных пленок, то при анодировании в $10\%H_2SO_4$ (кривая 4) на кривой наблюдаются два близких к линейным участка с разным наклоном. Согласно [5], [13], такой перегиб на кривой может быть связан с началом процесса кристаллизации сформированной на первом этапе барьерной оксидной пленки и обычно сопровождается увеличением температуры раствора.

Таким образом, анодирование порошкового сплава Ti-40%Al в вольтстатическом режиме при $U_a = 15$ В и гальваностатическом режиме при $j_a = 0,2$ мА/см² в водном фторсодержащем электролите $10\%H_2SO_4 + 0,15\%HF$ характеризуется кинетическими зависимостями $j_a(t)$ и $U_a(t)$, типичными для формирования самоорганизованных наноструктурированных оксидных пленок.

На следующем этапе было выполнено электронно-микроскопическое изучение строения поверхности образцов до и после анодирования при оптимальных условиях. Результаты ЭДС-анализа подтвердили, что порошок соответствует составу Ti-40%Al. Как видно из рис. 3а, размер частиц порошка находится в диапазоне от 1 до 20 мкм при преобладании мелкодисперсной фазы. Электронно-микроскопические исследования как торцов, так и сломов образцов, анодированных в условиях вольтстатического режима в течение 1 часа при $U_a = 10-15$ В, показали, что на поверхности частиц порошка присутствует «дефектный по-

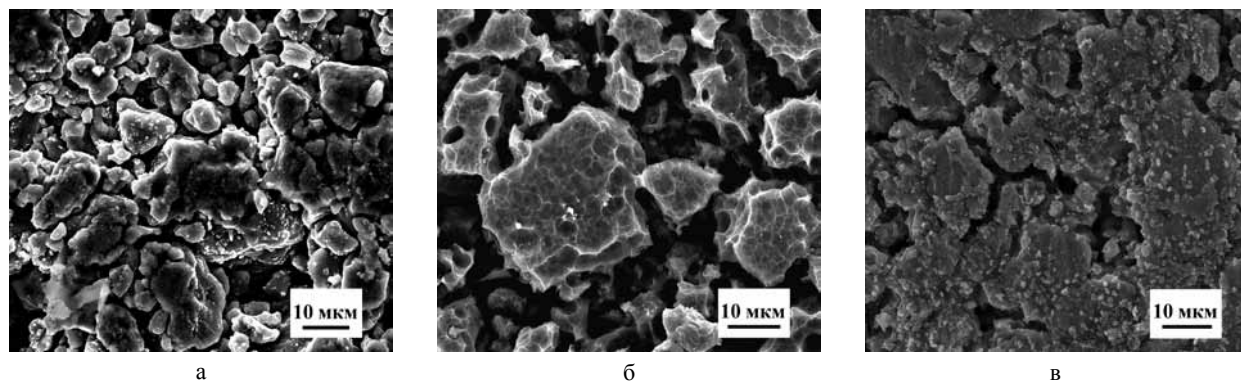


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности образцов порошкового сплава Ti-40%Al до (а) и после анодирования в 10% H_2SO_4 + 0,15% HF при $T_a = 293$ К: (б) в гальваностатическом режиме при $j_a = 0,2$ мА/см² в течение $t_a = 85$ мин. и (в) вольтстатическом режиме при $U_a = 10$ В, $t_a = 60$ мин.

ристый слой» (рис. 3в) толщиной порядка 10 нм, отражающий состояние оксида на стадии зарождения и развития пор в барьерном слое [9], [18]. Для данного слоя характерно наличие трещин, на отдельных участках отмечается присутствие неупорядоченно расположенных пор. При увеличении напряжения до $U_a = 20$ В на поверхности оксидного слоя, покрытого многочисленными трещинами, появляются отдельные выходы пор диаметром 30–40 нм. На основе вышесказанного можно предположить, что для формирования пористой АОП, характеризующейся отсутствием верхнего дефектного слоя, в условиях вольтстатического режима следует увеличить либо величину напряжения, либо время анодирования, что, как было обнаружено, в обоих случаях влечет за собой разогрев электролита, интенсифицирующий процесс растворения формируемой оксидной пленки.

Как видно из рис. 3б и 4, применение гальваностатического режима при установленных оптимальных условиях приводит к формированию как на торцах, так и сломах образцов нанопористой оксидной пленки толщиной $\delta \approx 300\text{--}350$ нм, что хорошо соответствует величине, полученной в [9], [18] при анодировании плоских образцов $\gamma\text{-TiAl}$ в том же электролите. Присутствие дефектного слоя отмечается лишь

Результаты ЭДС-анализа элементного состава для нескольких участков поверхности порошковых образцов, подвергнутых анодированию в 10% H_2SO_4 + 0,15% HF в течение 85 мин. при $j_a = 0,2$ мА/см²

Элемент	Массовая доля элементов, вес.%			
	Участок 1	Участок 2	Участок 3	Участок 4
O	37,1	32,6	40,1	38,2
Al	30,8	26,9	25,3	22,5
S	2,6	2,3	2,4	3,9
Ti	29,5	33,0	32,3	35,5

на отдельных участках поверхности (рис. 4а). Как следует из изображений поверхности сломов образцов (рис. 4б), этот слой имеет толщину порядка 10–20 нм и характеризуется слабой адгезией к основному пористому массиву. Статистический анализ дает величину эффективного диаметра регулярных пор $\langle d_p \rangle = (70 \pm 10)$ нм. Следует отметить, что уровень формирования самоорганизованной структуры оксида на разных микрочастицах порошка неодинаков. Так, на поверхности некоторых частиц анодированных образцов наблюдается присутствие остатков дефектного слоя, тогда как на большинстве он отсутствует. Этот факт может быть объяснен с позиции различной скорости формирования

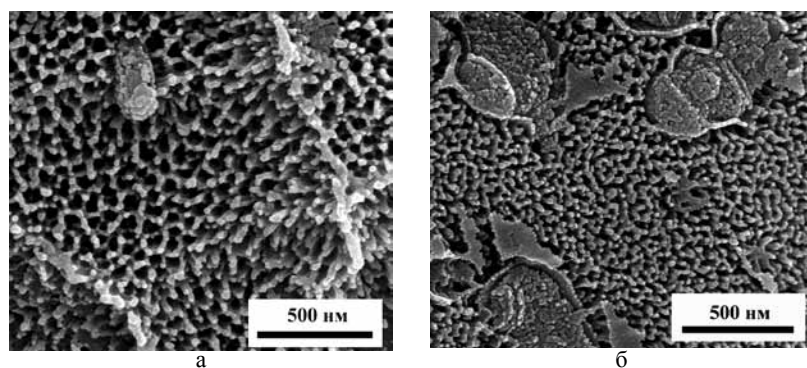


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности образцов порошкового сплава Ti-40%Al после гальваностатического анодирования в 10% H_2SO_4 + 0,15% HF при $T_a = 293$ К, $j_a = 0,2$ мА/см², $t_a = 85$ мин.: торец (а) и слом (б)

оксидного слоя на отдельных микрочастицах порошка. Результаты изучения состава сформированных в оптимальных гальваностатических условиях оксидных пленок методом ЭДС представлены в таблице. Для всех исследованных участков, наряду с основными элементами Al, Ti, O, обнаруживается незначительное количество серы. Присутствие F не выявлено. Данные ЭДС-анализа позволяют говорить, что формируемый оксид в основном состоит из TiO_2 и Al_2O_3 в соотношении 1:1, что соответствует данным рентгеноспектрального анализа [18]. Оценка, сделанная исходя из размера пор и толщины оксидного слоя, показывает, что в результате анодирования во фторсодержащем электролите происходит увеличение площади поверхности образцов порошкового сплава Ti-40%Al примерно в 20 раз.

ВЫВОДЫ

Путем изучения влияния условий анодирования порошкового сплава Ti-40%Al на кинети-

ку роста оксидных пленок во фторсодержащем водном электролите (10% H_2SO_4 + 0,15% HF) установлено, что оптимальным для формирования самоорганизованной нанопористой структуры является применение гальваностатического режима при плотности тока $j_a=0,2$ mA/cm^2 .

Показано, что при оптимальных условиях на поверхности микрочастиц порошка формируется пористая оксидная пленка толщиной порядка 350 нм и эффективным диаметром основных пор $\langle d_p \rangle = (70 \pm 10)$ нм. С помощью ЭДС установлено, что химический состав оксидной пленки представлен в основном Al, Ti, O, а ее структура соответствует совокупности TiO_2 и Al_2O_3 в соотношении, близком 1:1.

Результаты работы показывают применимость анодирования во фторсодержащем водном электролите для формирования на поверхности жаропрочного порошкового сплава Ti-40%Al устойчивого нанопористого оксидного покрытия, перспективного для создания каталитически активных наноматериалов.

* Статья подготовлена в рамках Программы стратегического развития ПетрГУ на 2012–2016 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булдаков Д. А., Петухов Д. И., Колесник И. В., Елисеев А. В., Лукашин А. В., Третьяков Ю. Д. Термическая стабильность пористых пленок анодного оксида титана // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 5–6. С. 58–53.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. С. 225–227.
3. Кокатев А. Н. Структура и свойства композитных покрытий на основе пористых анодных оксидов алюминия и титана, модифицированных наночастицами Ag и $\gamma-MnO_2$: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Петрозаводск, 2013. 18 с.
4. Крылов О. В. Гетерогенный катализ. Новосибирск, 2002. 234 с.
5. 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.
6. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 1. 608 с.
7. Ali G., Chen C., Yoo S. H., Kum J. M., Cho S. O. Fabrication of complete titania nanoporous structures via electrochemical anodization of Ti // Nanoscale Research Letters. 2011. Vol. 6. P. 1–10.
8. Beranek R., Hildebrand H., Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in H_2SO_4/HF electrolytes // Electrochemical and Solid-State Letters. 2003. Vol. 6. № 3. P. B12–B14.
9. Berger S., Tsuchiya H., Schmuki P. Transition from nanopores to nanotubes: Self-ordered anodic oxide structures on Titanium/Aluminides // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 3245–3247.
10. Choi J., Wehrspohn R., Gosele U. Mechanism of guided self-organization producing quasi-monodomain porous alumina // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 50. P. 2591–2595.
11. Ghicov A., Schmuki P. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO_2 nanotubes and other self-aligned MO_x structures // Chem. Commun. 2009. P. 2791–2808.
12. Grimes C. A. Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO_2 nanotubes // J. Mater. Chem. 2007. Vol. 17. P. 1451–1457.
13. Habazaki H., Uozumi M., Konno H., Shimizu K., Skeldon P., Thompson G. E. Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys // Cor. Science. 2003. Vol. 45. P. 2063–2073.
14. Kelm K., Irsen S., Paninski M. et al. Characterization of the microstructured of Al-rich Ti-Al-alloys by combined TEM imaging techniques // Microsc. Microanal. 2007. Vol. 13. Suppl 3. P. 294.
15. Macak J. M., Tsuchiya H., Ghicov A., Yasuda K., Hahn R., Bauer S., Schmuki P. TiO_2 nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications // Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci. 2007. Vol. 11. P. 3–18.
16. Nielsh K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R., Gosele U. Self-ordering regimes of porous alumina: the 10% porosity rule // Nanoletters. 2002. Vol. 2. № 7. P. 676–680.
17. Sulka G. D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organised anodising and template-assisted fabrication of nanostructured materials // Eftekhari A. (ed.). Nanostructured Materials in Electrochemistry. Wiley-VCH. 2008. P. 1–116.
18. Tsuchiya H., Berger S., Macak J. M., Ghicov A., Schmuki P. // Electrochem. Comm. 2007. Vol. 9. P. 2397–2402.

Stepanova K. V., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Yakovleva N. M., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Kokatev A. N., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)
Pettersson Kh., Halmstad University (Halmstad, Sweden)

NANOPOROUS ANODIC OXIDE FILMS ON TI-AL POWDER ALLOY

Data on anodic oxide films produced by anodizing sintered powder Ti-40%Al samples in fluorine water solution 10% H_2SO_4 +0.15% HF are analyzed. The influence of anodizing parameters (regime, values of current density or voltage and anodizing duration) on dependences of current density and voltage on time, i.e. $j_a(t)$ and $U_a(t)$ were studied. Optimal conditions for self-organized nanostructured oxide films formation were determined. The structure of the surface and cross-sections of investigated samples before and after anodizing was studied by means of scanning electron microscopy. It was shown that under optimal anodizing conditions the self-organized porous film about 350 nm thick with effective pore diameter value $\langle d_p \rangle = (70 \pm 10)$ nm is formed on the powder particles' surface. It was established that the oxide film consists essentially of TiO_2 : Al_2O_3 in a ratio of approximately 1:1. Anodizing of heat resistant powder Ti-40%Al alloy in fluorine water solution is promising for creation of new catalytic nanomaterials.

Key words: adodization, nanoporous, oxide films, powder alloy titanium-aluminum

REFERENCES

1. Buldakov D. A., Petukhov D. I., Kolesnik I. V., Eliseev A. V., Lukashin A. V., Tret'yakov Yu. D. Thermal stability of porous anodic titanium films [Termicheskaya stabil'nost' poristykh plenok anodnogo oksida titana]. *Rossiyskie nanotekhnologii* [Nanotechnologies in Russia]. 2009. Vol. 4. № 5–6. P. 58–53.
2. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem: Spravochnik: V 3 t.* / Pod obshch. redaktsiey N. P. Lyakisheva. [Phase diagrams of double metal systems: Reference book]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1996. Vol. 1. P. 225–227.
3. Kokatev A. N. *Struktura i svoystva kompozitnykh pokrytiy na osnove poristykh anodnykh oksidov alyuminiya i titana, modifitsirovannykh nanochastitsami Ag i γ - MnO_2 : Avtoref. diss. ... kand. tekhn. nauk* [Structure and properties of composite coatings on the base of the porous anodic aluminas and titanias modified by Ag and γ - MnO_2 nanoparticles. Author's abstract of Phd. tech. sci. diss.]. Petrozavodsk, 2013. 18 p.
4. Krylov O. V. *Geterogenny kataliz* [Heterogeneous catalysis]. Novosibirsk, 2002. 234 p.
5. Fishgoyt L. A., Davydov A. D., Meshkov L. L. Kinetics of electrochemical formation of oxide layer on a titanium aluminum alloy [Kinetika elektrokhimicheskogo formirovaniya oksidnoy plenki na splave titan-alyuminiy]. *Elektrokimiya* [Russian Journal of Electrochemistry]. 1999. Vol. 35. № 3. P. 383–386.
6. Hansen M., Anderko K. *Struktury dvoynykh splavov* [Structures of two-component alloys]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1962. Vol. 1. 608 p.
7. Ali G., Chen C., Yoo S. H., Kum J. M., Cho S. O. Fabrication of complete titania nanoporous structures via electrochemical anodization of Ti // *Nanoscale Research Letters*. 2011. Vol. 6. P. 1–10.
8. Beranek R., Hildebrand H., Schmuki P. Self-organized porous titanium oxide prepared in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ electrolytes // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2003. Vol. 6. № 3. P. B12–B14.
9. Berger S., Tsuchiya H., Schmuki P. Transition from nanopores to nanotubes: Self-ordered anodic oxide structures on Titanium/Aluminides // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. P. 3245–3247.
10. Choi J., Wehrspohn R., Gosele U. Mechanism of guided self-organization producing quasi-monodomain porous alumina // *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50. P. 2591–2595.
11. Ghicov A., Schmuki P. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO_2 nanotubes and other self-aligned MO_x structures // *Chem. Commun.* 2009. P. 2791–2808.
12. Grimes C. A. Synthesis and application of highly ordered arrays of TiO_2 nanotubes // *J. Mater.Chem.* 2007. Vol. 17. P. 1451–1457.
13. Habazaki H., Uozumi M., Konno H., Shimizu K., Skeldon P., Thompson G. E. Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys // *Cor. Science*. 2003. Vol. 45. P. 2063–2073.
14. Kelm K., Irsen S., Paninski M. et al. Characterization of the microstructured of Al-rich Ti-Al-alloys by combined TEM imaging techniques // *Microsc. Microanal.* 2007. Vol. 13. Suppl 3. P. 294.
15. Macak J. M., Tsuchiya H., Ghicov A., Yasuda K., Hahn R., Bauer S., Schmuki P. TiO_2 nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications // *Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci.* 2007. Vol. 11. P. 3–18.
16. Nielsh K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R., Gosele U. Self-ordering regimes of porous alumina: the 10% porosity rule // *Nanoletters*. 2002. Vol. 2. № 7. P. 676–680.
17. Sulka G. D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organised anodising and template-assisted fabrication of nanostructured materials // Eftekhari A. (ed.). *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Wiley-VCH. 2008. P. 1–116.
18. Tsuchiya H., Berger S., Macak J. M., Ghicov A., Schmuki P. // *Electrochem. Comm.* 2007. Vol. 9. P. 2397–2402.

Поступила в редакцию 12.12.2014