

В.В. Малишев ^(1,2), професор, д.т.н.

А.І. Габ ⁽²⁾, доцент, к.х.н.

Т.М. Гладка ⁽²⁾, доцент, к.т.н.

Д.-М.Я. Брускова ⁽²⁾, доцент, к.х.н.

ПОСТІЙНОСТРУМОВЕ ТА ІМПУЛЬСНЕ ЕЛЕКТРООСАДЖЕННЯ ПОКРИВІВ ТИТАНУ НА ВУГЛЕЦЕВІ СТАЛІ

⁽¹⁾ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ,

⁽²⁾ Університет «Україна», м. Київ

Исследовано постояннотоковое и униполярное импульсное электрохимическое осаждение титана из галогенидных расплавов на стальные материалы. Оценена коррозионная стойкость титановых осадков в растворах хлорида натрия и азотной кислоты при комнатной температуре.

Досліджено постійнострумове та уніполярне імпульсне електрохімічне осадження титану з галогенідних розплавів на сталеві матеріали. Оцінено корозійну стійкість титанових осадів у розчинах хлориду натрію та азотної кислоти за кімнатної температури.

Вступ. Електроосадження титану є важливим методом захисту від корозії у морській воді та хімічних середовищах. Зроблено багато спроб для одержання титанових електроосадів з органічних [1,2], водних [3,4] і розплавлених сольових середовищ [5-18], але чистий титан добуто лише з останніх, особливо з хлоридних [5-8], фторидних [9-14] і хлоридно-фторидних розплавів [15-18]. З хлоридних розплавів, в основному, утворюються порошкові [6] або дендритні [7,8] осади через існування трьох малостійких окиснених станів титану та реакцій диспропорціонування. У фторидних розплавах існують тільки два окиснені стани титану, висока стійкість титаново-фторидних комплексів призводить до відновлення титану в дві стадії [13,14]:



Щільні, однорідні осади чистого титану одержано постійнострумовим електролізом розплавів $\text{NaF-K}_2\text{TiF}_6$ за температури 1223...1273 К [9,10] і $\text{LiF-NaF-KF-K}_2\text{TiF}_6$ за температури 973 К [11,12] та за температури 1073 К [12]. Проте такі покриття стають шорсткими та інколи дендритними, якщо зростають катодна щільність струму і/або тривалість осадження. У хлоридно-фторидних розплавах щільні титанові покриття [13,14], так само як порошкові й дендритні осади [16], можна одержати, варіюючи співвідношення $[\text{F}^-]/[\text{Cl}^-]$. Залежно від металевої основи та температури електролізу в розплавлених солях під зовнішнім шаром титану можуть утворюватися інтерметаліди. Такі ж явища спостерігали на міді, нікелю та залізі. В технологічному аспекті слід враховувати агресивність фторидних і хлоридно-фторидних (зі значним вмістом фторидів) розплавів до конструкційних матеріалів електролізера.

Постановка задачі. Імпульсне покривання у водяних [17] і розплавлених [18, 19] середовищах поліпшує властивості осадів. Таким чином можна одержати щільні, недендритні покриття, оскільки за імпульсним струмом концентраційна поляризація є мінімальною. Тому метою даної роботи було здійснення електроосадження титану за постійного та імпульсного струму.

Експериментальна частина. Для приготування електроліту хлориди натрію та калію марки «о.с.ч.» сушили за температури 523...573 К протягом 10...12 год, а потім перепплавляли під вакуумом. Фторид натрію марки о.с.ч. попередньо сушили за температури 473...523 К та перепплавляли. Трихлорид титану одержували взаємодією тетрахлориду титану із стехіометричною кількістю попередньо подрібненого йодиду титану за температури 1073...1173 К.

В дослідженнях використовували технічно чисті титанові стрижні (кваліфікації о.с.ч.) діаметром 5 мм і пластинки зі сталі Ст. 3 або Ст. 45 розмірами (10 × 10 × 1) мм. Титанові аноди попередньо протравляли в розчині HF-HNO_3 (20...80 % за об'ємом), а сталеві катоди електрополірували в розчині HClO_4 -етанол-гліцерин (20-70-10 % за об'ємом) [21], промивали дистильованою водою та висушували ацетоном. Експерименти проводили за температури 1023...1173 К і постійного струму та за температурами 1023 К і уніполярного імпульсного струму.

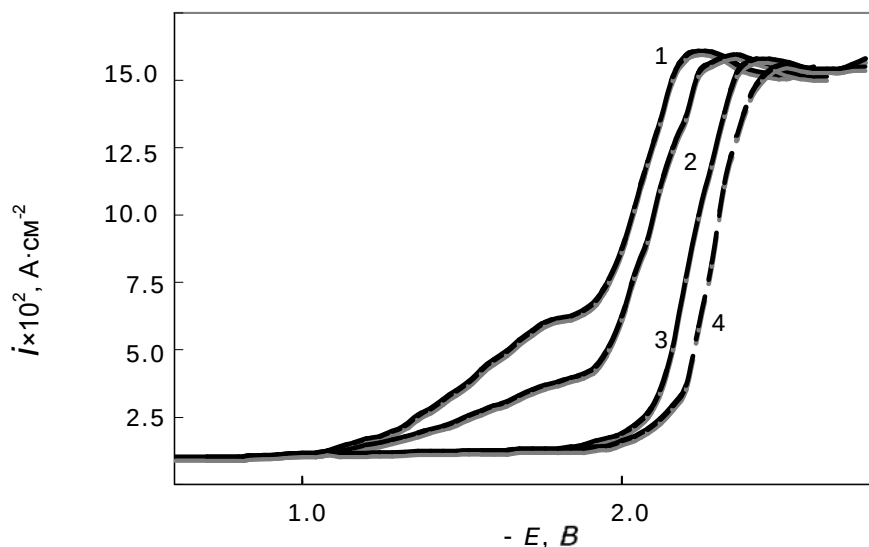
Ефективність катодного струму розраховували з приросту маси. Мікротвердість осадів визначали, використовуючи поперечні перерізи катодів. Мікроструктуру визначали рентгенофазовим аналізом, а морфологію оцінювали оптичною та скануючою електронною мікроскопією. Хімічний склад визначали плазмоспектрофотометром, індуктивно з'єднаним з газовим аналізатором, у розплавлених зразках під час продування інертним газом. Криві «потенціал-струм» на сталі, технічному титані та імпульснострумових титанових електропокривах одержано у розчинах 5 % (мас.) хлориду натрію і 30 % (мас.) азотної кислоти за кімнатної температури, після встановлення потенціалу розірваного кола.

Результати й обговорення

1. Електрохімічна поведінка Ti(III) у хлоридно-фторидному розплаві в основі його електроосадження. Введення до хлоридного розплаву, що містить тривалентний титан, іонів фтору в кількості, яка відповідає мольно-частковому співвідношенню $[\text{Ti(III)}] : [\text{F}^-] > 1:2$ веде до зменшення величини пікового струму хвилі перезаряду $\text{Ti(III)} \Leftrightarrow \text{Ti(II)}$, пропорційно вмісту фторид-іона в електроліті (рис. 1, крива 2). При цьому під час зменшення струму хвилі перезаряду пропорційно зростає струм хвилі розряду $\text{Ti(II)} \Leftrightarrow \text{Ti(0)}$. По досягненні мольного співвідношення $[\text{Ti(II)}] : [\text{F}^-] = 1:2$ хвиля перезаряду на вольтамперній кривій не спостерігається, та розряд комплексів тривалентного титану стає одностадійним (рис. 1, крива 3). Одночасно зі змінюванням механізму процесу відбувається зсування потенціалів хвиль у бік електронегативніших значень.

Одержані експериментальні дані дозволяють зробити висновок, що змінювання основності розплаву введенням до нього фторид-іона спричинює створення змішаних фторидно-хлоридних комплексів. Заміна іонів хлору в комплексі TiCl_6^{3-} на фтор, який має менший радіус, ніж хлор, призводить до зміцнення комплексу Ti(III) та змінювання механізму його електровідновлення. Враховуючи, що змінювання механізму відбувається за мольно-часткового

співвідношення $[Ti(III)] : [F^-] = 1:2$, створене комплексне угруповання титану має вигляд $TiCl_4F_2^{3-}$.



$T = 1000$ К, швидкість поляризації $1,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $[Ti^{+3}] = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$, електрод порівняння - хлорний

Рисунок 1 - Вольтамперограми електровідновлення іонів титану в розплаві $KCl-NaCl-NaF-TiCl_3$ за молярним співвідношенням $[Ti^{+3}] : [F^-]$, що дорівнює 1 : 0 (1), 1 : 1 (2), 1 : 2 (3) і $< 1 : 2$ (4)

Хлоридно-фторидні комплекси титану знаходяться у рівновазі з компонентами розплаву:



Електровідновленню піддаються дисоційовані частки TiF_x^{3-x} , концентрація яких в об'ємі розплаву менша за загальну концентрацію титану в електроліті, тобто в розплаві одночасно знаходяться два види часток – недисоційовані комплекси $TiF_xCl_y^{3-}$ та продукти дисоціації TiF_x^{3-x} . Збідніння приелектродного шару, як результат розряду комплексів TiF_x^{3-x} , призводить до зміщення рівноваги реакції (1) у бік утворення електрохімічно активних часток.

Підтвердженням наведеної схеми є залежність $i_p/V^{0,5} = f(V^{0,5})$, яка дозволяє ви-значити вплив попередньої реакції на електровідновлення. Аналіз залежності вказує на те, що зниження швидкості поляризації призводить до зменшення впливу реакції утворення електрохімічно активних часток і відповідного зростання струму. Екстра-поляція кривої залежності $i_p/V^{0,5} = f(V^{0,5})$ на вісь $i_p/V^{0,5}$ відповідає умовам, коли струм визначається загальною концентрацією титану в розплаві.

Залежність потенціалу піку хвилі відновлення від швидкості поляризації, а та-кож значення α_n , що дорівнює $0,95 \pm 0,1$, свідчать про сповільненість стадії перенесен-ня заряду. Коефіцієнт дифузії титану дорівнює $(3,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Встановлено, що склад комплексу титану, що існує в розплаві за надлишку іонів фтору, виражається формулою $TiF_4Cl_2^{3-}$.

2. *Постійнострумове електроосадження титану.* Постійнострумове електро-осадження здійснювали на сталевих пластинах за температури $1023 \dots 1223$ К, катод-ної щільності струму $25 \dots 80 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ протягом 1 год. Ефективність

катодного струму, що виміряно для електролізів у 2,5 % (мас.) розчині $Ti(III)$, наведено у табл. 1. Най-вищу ефективність (між 67 і 90 %) одержали за температури 1073 К. За температури 1123 К найвищу ефективність (60 %) одержали для дуже низької щільності струму. За температури 1223 К ефективність завжди була нижче за 35 %. Такі низькі значення ефективності струму, що визначено за найвищих температур, можна пояснити більшим вкладом відновлення іонів калію у загальний струм. Присутність значної кількості конденсованого калію на внутрішніх стінках електролізера підтверджує ці припущення. За температури 1073 К покриви були суцільними, але шорсткішими та більш дендритними, ніж за температури 1023 К.

Таблиця 1 – Залежність ефективності катодного струму від температури та катодної щільності струму для електроосадження титану в розплавах, що містять 2,5 мас. % $Ti(III)$

Температура розплаву, К	Катодна щільність струму, $mA\ cm^{-2}$	Ефективність катодного струму, %
1023	25	69
	45	65
	65	61
1073	25	75
	40	90
	70	76
	80	67
1123	25	60
	65	35
	80	20

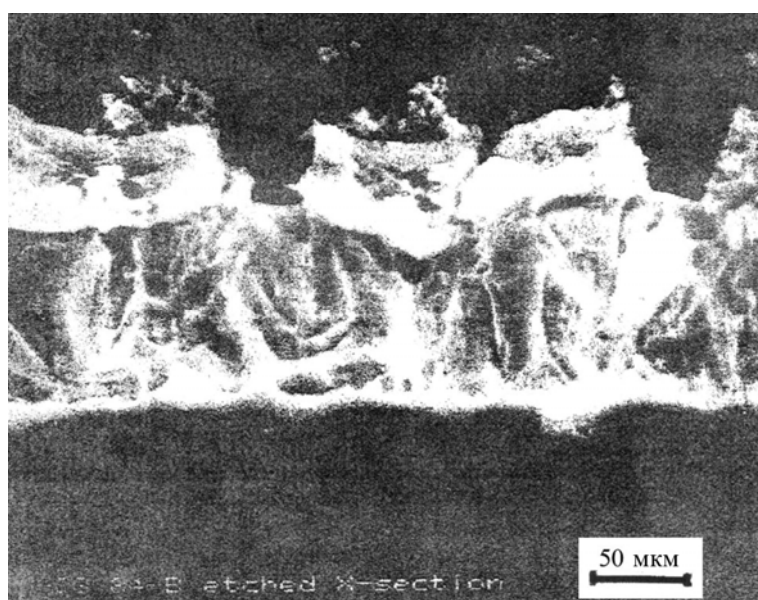
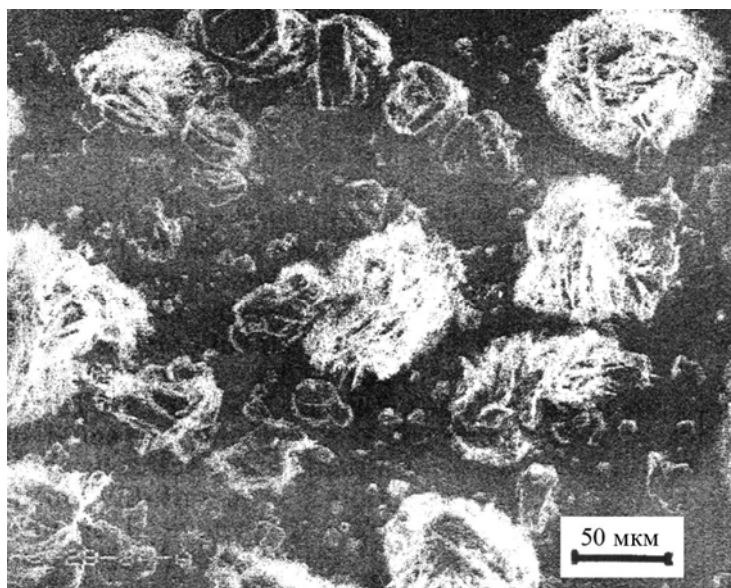
Поперечні перерізи осадів являють собою один шар чистого титану після електродолізів, проведених за температури 1023...1073 К, і три шари для електроосадження, проведеного за температури 1123...1173 К. Електроннозондовим мікроаналізом виявлено, що шари складаються з інтерметалідних сполук Fe_2Ti (біля сталеві основи), $FeTi$ (проміжний шар) і чистий титан (зовнішній шар). Область Кіркендала на межі поділу Fe_2Ti /сталь, яка утворена завдяки вищій швидкості дифузії заліза у титан, ніж навпаки, чітко помітна на титановому осаді, одержаному за температури 1223 К. Така область дефектів є характерною для щільноприлеглих покривів. Наявність тріщин у титанових покриттях, одержаних за температури 1223 К, може бути зумовлена фазовим переходом титану з об'ємноцентрованої кубічної до гексагональної кристалічної решітки за температури 1155 К під час охолодження. Морфологія покриття, одержаного за температури 1023 К постійнострумовим нанесенням, показує, що дендрити ростуть перпендикулярно до поверхні. На рис. 2 наведено поперечний переріз цього осаду. Нижчу ефективність катодного струму можна віднести до втрат дендритів під час електролізу та наступного відмивання.

3. *Уніполярне імпульсне електроосадження титану.* Уніполярне імпульсне покривання полягає у періодичному застосуванні катодної щільності струму i_k протягом часу τ та вимкненні електричного живлення протягом часу τ_0 . В основному використовували два методи:

– змінювання i_k за сталих значень τ і струмової характеристики i_m , яка дорівнює $\tau \cdot i_k / (\tau + \tau_0)$;

– змінювання i_k за сталого значення добутку струмової характеристики i_m та суми часу застосування струму τ та часу його вимкнення τ_0 .

За першим методом зростання щільності імпульсного струму i_k веде до збільшення τ_0 . Так як і i_k , і τ_0 впливають на кристалізацію осаду [17], то не зрозуміло, що розмір зерен є результатом змінювання i_k чи τ_0 . Ми надали перевагу другому методу, де τ_0 не дуже змінюється. Було використано уніполярне імпульснострумове електро-осадження у 2,5 % (мас.) розчинах $Ti(III)$ протягом 3,5 год., застосовуючи електролітичні параметри, які давали найкращі результати за постійнострумового покривання: температура 1073 К і середня щільність катодного струму $i_m = 50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Електроосадження здійснювали на сталевих пластинах. Значення щільності імпульсного заряду та щільності імпульсного струму становили 20...120 $\text{mC}\cdot\text{cm}^{-2}$ і 75...200 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ відповідно.



$T = 1073 \text{ K}$, щільність постійного струму $45 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Рисунок 2 – Титановий осад: скануюча електронна мікрофотографія осаду (а) та оптична фотографія поперечного перерізу осаду (б)

Ефективність катодного струму та морфологію осадів, одержаних імпульсно-струмовим покриттям, представлено у табл. 2. Для низького імпульсного заряду ($20 \text{ мК} \cdot \text{см}^{-2}$) покриття складаються з дуже тонкого щільного титанового шару, вкритого численними дендритами. Значні коливання ефективності струму, очевидно, спостерігаються завдяки втраті дендритів протягом електролізу та відмивання. Для вищих імпульсних зарядів ($70 \dots 120 \text{ мК} \cdot \text{см}^{-2}$) покриття товщиною від 50 до 150 мкм є гладкими та добре прилягають до основи, дендрити інколи зустрічаються, проте в основному зосереджені на краях катодів. Ефективність катодного струму за $120 \text{ мК} \cdot \text{см}^{-2}$ є вищою ніж за $75 \text{ мК} \cdot \text{см}^{-2}$ і не дуже залежить від імпульсної щільності струму i_k для тих самих імпульсних зарядів. Ефективності струму, що виміряно для імпульсно-струмових покриттів, є вищими, ніж значення, одержані для постійнострумових покриттів.

Таблиця 2 – Ефективність катодного струму та морфологія осадів титану залежно від параметрів уніполярного імпульснострумового покриття
($T = 1073 \text{ К}$; $\tau = 3,5 \text{ год}$; $i_m = 50 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$)

i_m, τ , $\text{мК} \cdot \text{см}^{-2}$	i_k , $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$	τ , мс	τ_0 , мс	Ефективність катодного струму, %	Морфологія осаду
20	125	0,13	0,15	38	Розгалужені дендрити
	100	0,18	0,13	85	Розгалужені дендрити
	75	0,25	0,10	53	Дендрити
70	125	0,60	0,87	57	Гладке із дефектами
	100	0,80	0,72	53	Гладке із дендритами на краях
	75	1,15	0,40	65	Гладке із дендритами на краях
120	175	0,70	2,15	68	Гладке із дендритами на краях
	125	1,15	1,83	77	Гладке із дендритами на краях
	100	1,40	1,60	70	Гладке без дендритів
	75	2,10	0,85	63	Гладке без дендритів

Відомо, що протягом імпульснострумового покриття постійний заряд-розряд (перезарядка) подвійного шару може впливати на осадження металу, особливо коли τ і τ_0 є нижчими або такого ж порядку, як час заряду τ_c і розряду τ_d [17]. За таких умов катодний струм сильно коливається, та переваги імпульснострумового покриття можна втратити. Таке наближення імпульснострумового покриття до постійно-струмового можна оцінити за ступенем згладження піку Δ фарадеевського струму i_F :

$$\Delta = \frac{i_k \cdot \tau - \int_0^{\tau} i_F dt}{i_F \cdot \tau_0} \quad (4)$$

Значення Δ зростає від 0,1 до 0,9, коли τ змінюється від $10 \tau_c$ до $0,1 \tau_c$ [19].

Оцінку τ_c як функції i_k можна одержати з відношення [19]:

$$\tau_c = \frac{4R \cdot T \cdot C}{\alpha \cdot n \cdot F \cdot i_k} \quad (5)$$

де R – універсальна газова стала; T – температура, К; C – ємність подвійного шару, $\text{мФ} \cdot \text{см}^{-2}$; α – коефіцієнт перенесення заряду; n – кількість перенесених електронів; F – стала Фарадея.

Використовуючи $T = 1073 \text{ K}$, $n = 3$ та значення α і C з робіт [22, 23] 0,5 і $50 \text{ мФ} \cdot \text{см}^{-2}$ відповідно, розраховали наближені значення τ_c для області i_k від 100 до $200 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ (табл. 3). Значення ступеня згладження було апроксимовано з кривої $\Delta = f(\tau/\tau_c)$, запропонованої у роботі [17], та наведено у табл. 4. Для експериментів, проведених за зарядом імпульсу $20 \text{ мК} \cdot \text{см}^{-2}$ та τ/τ_c менше 1, розрахований ступінь згладження є високим (0,45...0,67). Тому осаджуються дендрити, подібно до покриттів, одержаних постійнострумовим нанесенням. З іншого боку, для імпульсних зарядів 70 і $120 \text{ мК} \cdot \text{см}^{-2}$, коли ступінь Δ є низьким (близько 0,1), очікували, що заряд подвійного шару матиме менший вплив. Підтвердженням цього є одержання кращих покриттів титану імпульснострумовим методом.

Таблиця 3 – Приблизна тривалість зарядки τ_c для подвійного шару як функції щільності імпульсного струму i_k , одержана з відношення (5)

$i_k, \text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$	20	70	120	170
$\tau_c, \text{мс}$	0,25	0,18	0,13	0,09

Таблиця 4 – Ступінь згладження Δ для імпульснострумових експериментів, наведених у табл. 2

$i_m (\tau + \tau_{\text{ВММК}}), \text{мК} \cdot \text{см}^{-2}$	$\tau/\tau_{\text{зар}}$	Δ
20	0,95	0,45...0,67
70	4,35	0,13...0,19
120	8,75	0,06...0,11

4. *Фізико-механічні та хімічні властивості титанових покриттів.* Для щільності імпульсного струму $75 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ та імпульсного заряду $75 \text{ мК} \cdot \text{см}^{-2}$ не відмічено впливу імпульсного заряду на розмір зерен. Незначне зниження розмірів зерен можна спостерігати під час зростання імпульсної щільності струму. Всі осади являють собою добре кристалізовані зерна розміру 75...125 мкм. В усіх випадках розмір титанового зерна для імпульснострумового покриття вищий, ніж для постійнострумового на 30...60 мкм.

Поперечні перерізи покриттів, протравлених у 5 % (мас.) розчині *HF* протягом 60 с, виявляють характерну стовпчасту структуру осадів важкоплавких металів, одержаних електролізом у розплавлених солях [22].

Впливу параметрів імпульснострумового покриття на мікротвердість титанових покриттів не спостерігали. Середня мікротвердість, виміряна в середині поперечного перерізу осаду з навантаженням 25 г протягом 15 с (твердість за Вікерсом), становить $145 \pm 15 \text{ МПа}$. Такі значення нижчі за значення, одержані для постійно-струмових покриттів ($220 \pm 20 \text{ МПа}$) і для технічно чистих титанових анодів (мікро-твердість за Вікерсом $225 \pm 5 \text{ МПа}$), що мають менші зерна. Також було відмічено, що мікротвердість осадів зменшуються з поверхні сталь/титан до титанової поверхні, вказуючи на збільшення розмірів зерен.

Рентгенофазовий аналіз зразків імпульснострумових електроосадів титану, одержаних за імпульсного заряду $120 \text{ мК} \cdot \text{см}^{-2}$, дає піки (002), (011) і (012). Орієнтаційні індекси (*OI*) розраховано із залежності:

$$OI = \frac{\frac{I_{hkl}}{\sum I_{hkl}}}{\frac{I_{ASTM_{hkl}}}{\sum I_{ASTM_{hkl}}}}, \quad (6)$$

де I_{hkl} і $I_{ASTM_{hkl}}$ – інтегральні інтенсивності з піку (hkl), одержані для титанових осадів і для титану випадкової текстури [23].

За низької щільності струму титанові осаді мають випадкову структуру. Для щільності $125 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ у покритті переважають орієнтації (012) і (002), а для щільності $175 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ – орієнтація (012).

Хімічні аналізи титанових покриттів, одержаних за температури 1073 K, виявляють нижчий вміст заліза $[(3\ldots 8)\cdot 10^{-4} \text{ мас. \%}]$, ніж вихідна концентрація заліза в анодах ($1,68\cdot 10^{-2} \text{ мас. \%}$), що підтверджує ефективність електролізів для титанового очищення. Добре відомо, що присутність заліза в титані навіть у малих кількостях значно знижує корозійну стійкість покриття [24]. Вміст кисню в електроосадах ($0,135\cdot 10^{-4} \text{ мас. \%}$) нижчий, ніж в анодах ($0,27\cdot 10^{-4} \text{ мас. \%}$).

Поляризаційні криві сталі, технічного титану та імпульснострумового титанового електропокриву в розчинах 5 % (мас.) хлориду натрію і 30 % (мас.) азотної кислоти за кімнатної температури показано на рис. 3 і 4.

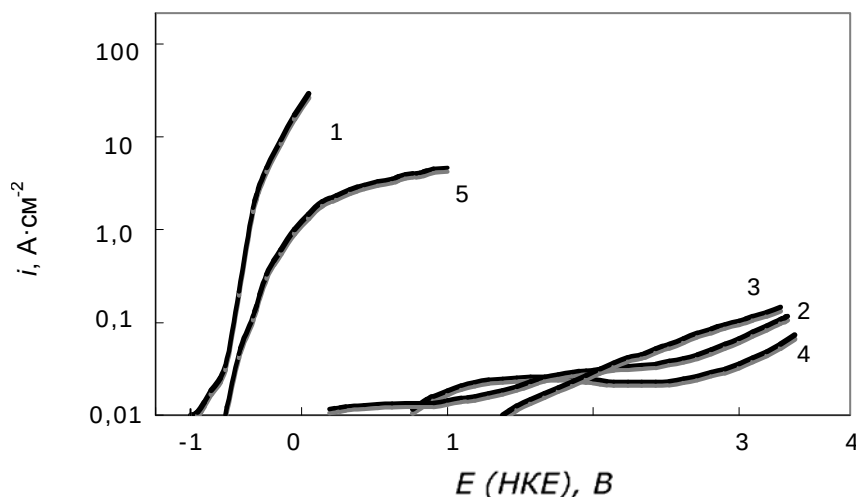


Рисунок 3 – Криві анодної поляризації вуглецевої сталі 3 (1), технічного титану (2) і титанових осадів (одержаних за 1073 K та імпульснострумового осадження: (3) 70, (4) 120, (5) $20 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) у 3 % (мас) розчині NaCl за 298 K і швидкості сканування $5 \text{ mV}\cdot\text{сек}^{-1}$

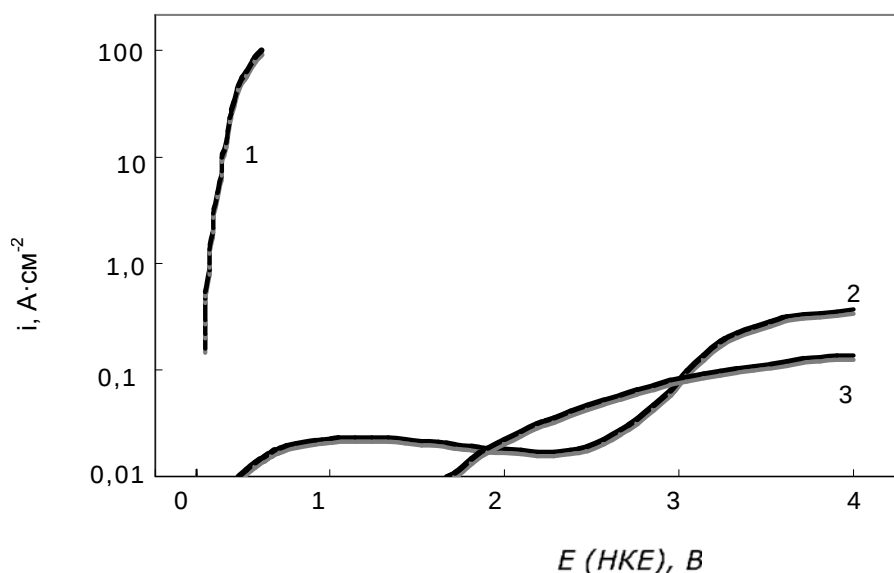


Рисунок 4 – Криві анодної поляризації вуглецевої сталі 3 (1), технічного титану (2) і титанових осадів (одержаних за 1073 К та імпульснострумового осадження з використанням $75 \text{ мК} \cdot \text{см}^{-2}$) (3) в розчині HNO_3 30 % (мас) за 298 К і швидкості сканування $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$

Слід відмітити, що титанові осади, одержані за імпульсного заряду 75 і $120 \text{ мК} \cdot \text{см}^{-2}$ (електропокриви 1 і 2) у розчинах NaCl і HNO_3 , поведуть себе подібно до технічного титану. Мікроскопічні дослідження поверхневих шарів не виявили локалізованої корозії. Ці результати показують, що імпульснострумові титанові електроосади, одержані за таких самих умов, можна використовувати як антикорозійні покриття. З іншого боку, висока щільність анодного струму, що виміряна для осадів, одержаних за $20 \text{ мК} \cdot \text{см}^{-2}$ (електропокрив 3) у розчинах NaCl допускає корозію основи. Відмічено кілька «центрів атаки», які утворюються з існуючих в осаді дефектів. Дійсно, відмивання дендритних осадів після електроосадження, звичайно, веде до руйнування дендритів, а іноді – до одночасного усунення покриття. Такі осади не забезпечують корозійний захист основи.

Висновки

1. Електроосадження титану на вуглецевій сталі виконано постійнострумовим та уніполярним імпульсним електролізами в розплаві $\text{K}_2\text{Na}/\text{Cl}_2\text{F-TiCl}_3$. За постійнострумового покривання найкращі ефективності (близько 85...95 %) одержано за температури 1073 К з катодною щільністю струму $50 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Проте осади, що склалися з суцільного шару чистого титану, були дендритними. За вищих температур ефективність була нижчою (менше 60 %) і покриття являли собою інтерметаліди FeTi і Fe_2Ti та область дефектів Кіркендала, які погано зчеплені з осадами.

2. Уніполярні імпульснострумові покриття за температури 1073 К із середньою щільністю струму $50 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$ покращують морфологію осадів. Щільні, гладкі, добре прилеглі до основи титанові покриття, які містять добре кристалізовані зчеплені зерна, було одержано лише за ефективності 60...75 %, з використанням імпульсного заряду $70...120 \text{ мК} \cdot \text{см}^{-2}$ і щільності імпульсного струму $75...150 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$. Такі осади мають нижчий вміст заліза та кисню, а також меншу мікротвердість, ніж аноди з технічного титану.

3. Корозійну стійкість осадів оцінено з кривих «потенціал – струм», одержаних у розчинах 5 % (мас.) NaCl і 30 % (мас.) HNO_3 за кімнатної

температури, та порівняно з такою для технічного титану. Нижчі імпульсні заряди ($20 \text{ мК} \cdot \text{см}^{-2}$) призводять до утворення дендритних осадів, порівняних із осадами, утвореними постійнострумовими покриттями. Причина, можливо, полягає у стрибках фарадеевського струму, спричинених зарядженням подвійного шару за низьких періодів катодних імпульсів.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Biallozor, S.* Study of Electroreduction of Titanium Tetrachloride in Acetonitrile Solutions / S. Biallozor, A. Lisowska // *Electrochim. Acta.* – 1980. – Vol. 25, No. 9. – Pp. 1209-1214.
2. *Lisowska, A.* Investigations of Electroreduction of TiCl_4 in Dimethylsulfoxide / A. Lisowska, S. Biallozor // *Electrochim. Acta.* – 1982. – Vol. 27, No. 1. – Pp. 105-110.
3. Titanium Electrodeposition from Water-Organic Solutions / V. N. Kudryavtsev, B. F. Lyakhov, W. G. Anufriev, K. S. Pedan // *Hydrog. Met. Proc. Int. Cong.* // Pergamon Press, Oxford 1977. – P. 5.
4. Изучение влияния термической обработки электроосажденных никель-титановых сплавов на каталитическую активность / А. Н. Софронков, Е. Н. Первил, В. Н. Преснов, Н. Ф. Семизоров // *Журнал прикладной химии.* – 1978. – 51, Вып. 3. – P. 607-610.
5. *Nardin, M.* Electrodeposition of Titanium Coatings from Ionic Melts / M. Nardin, G. Lorthioir // *J. Less Common Metals.* – 1977. – Vol. 56. – Pp. 269-273.
6. *Cordner, G. D. P.* Electrodeposition of Titanium from Fused Salts / G. D. P. Cordner, H. W. Worner // *Austr. J. Appl. Sc.* – 1951. – Vol. 2. – Pp. 358-364.
7. *Brenner, A.* Electrodeposition of refractory Metals / A. Brenner, S. Senderoff // *Electrochim. Soc.* – 1952. – Vol. 99. – Pp. 223-233.
8. Electrodeposition of Titanium from Chloride Melts / G. M. Haaberg, W. Rolland, A. Sterten, J. Thonstad // *J. Appl. Electrochim.* – 1993. – Vol. 23, No. 3. – Pp. 217-224.
9. *Stetson, A. R.* The Electrolytic Preparation of Titanium from Fused Salts / A. R. Stetson // *Mat. Des. Eng.* – 1963. – Vol. 57. – Pp. 81-87.
10. *Matiasovsky, K.* Titanium Coatings from Molten Salts / K. Matiasovsky, Z. Lubyova, V. Danec // *Electrodep. Surf. Treat.* – 1972/1973. – Vol. 1. – Pp. 43-47.
11. Silicon and Titanium Electroplating in Molten Fluoride Media / J. Lepinay, J. Bouteillon, S. Traore etc. // *J. Appl. Electrochim.* – 1987. – Vol. 17, No 2. – Pp. 294-302.
12. *Robin, A.* Titanium Electrodeposition from Molten Salts / A. Robin, J. Lepinay, M. J. Barbier // *J. Electrochim. Chem.* – 1978. – Vol. 230. – Pp. 125-129.
13. *Sibert, M. E.* Electrodeposition of Titanium on Base Metals / M. E. Sibert, M. A. Steinberg // *J. Electrochem. Soc.* – 1955. – Vol. 102, No. 11. – Pp. 641-647.
14. *Polyakova, L. P.* Electrochemical Study of Titanium in Chloride-Fluoride Melts / L. P. Polyakova, P. T. Stangrit, E. G. Polyakov // *Electrochim. Acta.* – 1986. – Vol. 31, No. 2. – Pp. 159-161.
15. *Wei, D.* Characteristics of Titanium Deposits by Electrolysis in Molten Chloride-Fluoride Mixtures / D. Wei, M. Okido, T. Oki // *J. Appl. Electrochim.* – 1994. – Vol. 24, No. 9. – Pp. 923-929.
16. *Ene, N.* Electrodeposition of Coherent Deposits of the refractory Metals / N. Ene, S. Zuca // *J. Appl. Electrochem.* – 1995. – Vol. 25. – Pp. 671-679.
17. *Puippe, J. C.* Theory and Practice of Pulse Plating / J. C. Puippe, F. Leeman // *American Electroplating and Surface Finishing Society. Orlando.* – 1986. – 98 p.
18. *White, S. N.* The Chemistry and Electrochemistry Associated with the Electroplating of Group VI-A Transition Metals / S. N. White, G. H. Twardoch // *J. Appl. Electrochim.* – 1987. – Vol. 17, No. 2. – Pp. 225-242.
19. *Katagiri, A.* Electrodeposition of Tungsten in ZnBr_2 NaBr and ZnCl_2 – NaCl Melts / A. Katagiri., M. Suzuki, Z. Takehara // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – Vol. 138. – Pp. 767-773.

20. Многоэлектронные равновесия и процессы электровосстановления оксианионов тугоплавких металлов VI-A группы и неметаллов в ионных расплавах / В. И. Шаповал, В. В. Малышев, И. А. Новоселова и др. // Украинский химический журнал. – 1994 – 60, № 7. – С. 37-47.
21. Скоробогатий, Я. П. Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів / Я. П. Скоробогатий, Н. О. Петровська, А. В. Гузій. – Львів: «Новий світ – 2000», 2007. – 432 с.
22. Robin, A. Application de la voltamperometric convolutionnele a la determination du coefficient de diffusion des ions TiF_6^{3-} dans d'eutectique LiF-NaF-KF de 600 °C a 900 °C / A. Robin, J. Lepinay, M. J. Barbier // J. Appl. Electrochim. – 1990. – Vol. 20, No. 2. – Pp. 289-293.
23. Massalaski, T. B. Binary Alloy Phase Diagrams / T. B. Massalaski // ASM. – 1986. – Vol. 2. – P. 1118.
24. Covington, L. C. Industrial Applications of Titanium and Zirconium / L. C. Covington, R. W. Shutz. – ASTM, 1981. ASTM STP 728. – P. 163.

Стаття надійшла до редакції 30.03.2012
р.

Рецензент, проф. Б.П. Серeda