

Jolanta Niedbała¹, Antoni Budniok², Eugeniusz Łągiewka³
 Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

ELEKTROLITYCZNE OTRZYMYWANIE POWŁOK Ni-Mo ZAWIERAJĄCYCH POLIPIROL

Elektrolityczne powłoki Ni-Mo zawierające wbudowany polimer (polipirol) otrzymywano w wyniku elektropolimeryzacji i elektroosadzania z kąpeli galwanicznej. W celu doboru parametrów procesu otrzymywania powłok przeprowadzono badania chronowoltamperometryczne w kąpeli zawierającej jony Ni^{2+} i MoO_4^{2-} oraz jony nadchloranowe i pirolu. Proces otrzymywania powłok Ni-Mo+PPy prowadzono w warunkach rewersji prądu lub rewersji potencjału. Ponieważ proces elektropolimeryzacji jest procesem anodowym, a proces elektroosadzania procesem katodowym, biegunowość elektrod zmieniano kilkakrotnie podczas procesu elektrochemicznego otrzymywania powłoki w każdej ze stosowanych metod.

Badania porównawcze przeprowadzono dla warstw stopowych Ni-Mo otrzymanych w warunkach potencjostatycznych lub galwanostatycznych z kąpeli niezawierającej jonów nadchloranowych i pirolu.

Wykonano badania morfologii powierzchni powłok Ni-Mo+PPy oraz porównawczo powłok stopowych Ni-Mo. Badania składu fazowego warstw Ni-Mo+PPy i Ni-Mo wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Stwierdzono, że obecność polipirolu w powłoce kompozytowej powoduje osłabienie intensywności refleksów rejestrowanych dla osnowy stopowej Ni-Mo. Wykazano, że powłoki osadzone w warunkach rewersji potencjałowej mają charakter warstwowy, w odróżnieniu od powłok otrzymanych w warunkach rewersji prądowej, które charakteryzują się obecnością skupisk Ni-Mo na powierzchni polimeru.

Słowa kluczowe: elektrolityczne powłoki, polipirol, osnowa stopowa Ni-Mo

ELECTROLYTICAL PRODUCTION OF Ni-Mo COATINGS WITH POLYPYRROLE

Electrolytic coatings Ni-Mo with PPy were obtained by electrodeposition and electropolymerization from a galvanic bath containing Ni^{2+} , MoO_4^{2-} , ClO_4^- ions and pyrrole (Py). The cyclic chronovoltamperometric curve was used to determine the potential and current density of electrodeposition process (Fig. 1). As the electropolymerization is anodic process while the electrodeposition is cathodic one, the electrode was working alternately as anode and cathode. The process was conducted under alternating potentiostatic conditions, using the following potentials of electropolymerization and electrodeposition (the time of cathodic and anodic impulse was 3 min) (Fig. 2), or alternating galvanostatic conditions (the time of cathodic and anodic impulse was 90 s) (Fig. 4). Comparative tests were carried out for Ni-Mo alloy.

Surface morphology of obtained Ni-Mo+PPy and Ni-Mo coatings was investigated by scanning microscope (Fig. 3a-c). The results of structural investigation of the obtained coatings by the X-ray diffraction method show, the Ni-Mo layers are nanocrystalline solid solution of molybdenum in nickel (α phase) (Fig. 5a), whereas the Ni-Mo+PPy coatings are characterized by decreased peaks coming from Ni-Mo base (Fig. 5b).

It was stated, that the coatings obtained by alternating potentiostatic method exhibit multilayer character, whereas the coatings obtained under alternating galvanostatic conditions are characterized by the presence of Ni-Mo nanoagglomerates plated on polymer surface.

Key words: electrolytic coatings, polypyrrole, Ni-Mo alloy

WSTĘP

Metoda elektrolitycznego otrzymywania materiałów może być stosowana do uzyskiwania powłok metalicznych, kompozytowych, a nawet polimerowych. W celu poprawy niektórych właściwości tych powłok stosuje się różne metody modyfikacji warunków ich otrzymywania. Takie wymagania muszą być spełnione szczególnie przy otrzymywaniu powłok zawierających w swym składzie różne pierwiastki lub materiały. Często o warunkach uzyskiwania takich powłok decyduje postać ich składników w kąpeli galwanicznej: jonowa, cząsteczkowa, proszek metaliczny lub zawiesina tlenków, węglików, azotków lub polimeru [1-6].

Problem staje się jeszcze bardziej skomplikowany, jeżeli w kąpeli galwanicznej znajduje się na którejś z elektrod monomer zdolny do elektropolimeryzacji. Elektropolimeryzacja niektórych monomerów równoległe z procesem elektroosadzania metalu na katodzie może doprowadzić do otrzymania szczególnego rodzaju materiału powłoki, charakteryzującej się w zależności od warunków otrzymywania osnową metaliczną lub polimerową. Niektóre monomery polimeryzują jednak w procesie anodowym. Wtedy zastosowanie okresowej

¹ dr, ^{2,3} prof. dr hab.

rewersji warunków może także doprowadzić do otrzymania powłoki o metaliczno-polimerowym charakterze.

Wykorzystując metody elektrolityczne, otrzymywano już materiały kompozytowe z cząstkami polimeru wbudowanymi w osnowę metaliczną [7-9]. Tą metodą elektroosadzano nikiel z równoczesnym zabudowywaniem cząstek polietylenu (PE) [7] lub PTFE [8, 9], stosując kąpiel galwaniczną do niklowania. Stopy niklu z dodatkiem molibdenu mogą także stanowić osnowę materiałów kompozytowych zawierających wbudowany proszek molibdenu, tytanu lub wanadu [10-13].

W pracy zbadano możliwości równoczesnego prowadzenia procesu elektroosadzania i elektropolimeryzacji w celu otrzymania powłoki stopowej zawierającej polimer. W związku z tym powłoki Ni-Mo zawierające polipirol otrzymywano w warunkach rewर्सji anodowo-katodowej prowadzenia procesu. Ponadto przeprowadzono porównawczą charakterystykę morfologii i składu fazowego otrzymanych powłok w porównaniu do powłok stopowych Ni-Mo.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do osadzania stopu Ni-Mo przygotowano kąpiel cytrynianową (I) o następującej zawartości składników (mol/dm^3) [14]: Na_2MoO_4 0,035; NiSO_4 0,75; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,45. Następnie przygotowano kąpiel (II) zawierającą (mol/dm^3): NaClO_4 0,05; pirol $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ (99,9% firmy Aldrich) 0,1. Do otrzymywania warstw Ni-Mo+PPy przygotowano roztwór, będący mieszaniną kąpeli (I) i (II) w stosunku 1:1. Kąpiele przygotowano z odczynników wyprodukowanych przez POCh Gliwice (stopień czystości cz.d.a.). W przypadku kąpeli do osadzania warstw stopowych Ni-Mo (I) każdy składnik kąpeli rozpuszczano oddzielnie w niewielkiej ilości wody podwójnie destylowanej. Następnie roztwory mieszano ze sobą w ten sposób, że do roztworu zawierającego cytrynian sodowy dodawano roztworu siarczanu niklu (II) mieszając, a następnie dodano roztworu molibdenianu. Objętość roztworu uzupełniano do 1 dm^3 , pH roztworu utrzymywano w przedziale $6,0 \div 7,0$. W przypadku kąpeli (II) na wstępie w niewielkiej ilości wody podwójnie destylowanej rozpuszczano nadchloran, a do roztworu dodawano odpowiedniej ilości pirolu (świeżo destylowanego). Całość uzupełniano wodą podwójnie destylowaną do objętości 1 dm^3 i mieszano, pH roztworu mieściło się w przedziale $7 \div 7,5$. W przypadku kąpeli do osadzania warstw Ni-Mo+PPy pobierano jednakowe objętości kąpeli (I) i (II).

Elektroosadzanie powłok prowadzono na podłożu stalowym (stal węglowa St3S). Powierzchnia płytek, na których prowadzono proces osadzania, wynosiła 4 cm^2 . Warstwy osadzano na powierzchni płytek, których druga strona była izolowana odpornym chemicznie klejem typu DISTAL. Podłoże wstępnie oczyszczano me-

chanicznie przy użyciu papieru ściernego, a następnie chemicznie w stężonym kwasie solnym. Ostateczne oczyszczenie podłoża prowadzono elektrochemicznie w alkalicznym roztworze glukonianu sodu. Po opłukaniu w wodzie destylowanej i osuszeniu prowadzono proces osadzania. Proces elektroosadzania i elektropolimeryzacji prowadzono w temperaturze 298 K.

W czasie procesu otrzymywania kompozytów Ni-Mo+PPy elektrodą odniesienia była elektroda kalomelowa. Katodę, jak i anodę stanowiła płytka ze stali St3S, co umożliwiało równoczesne otrzymywanie podczas jednego procesu elektrolitycznego dwóch próbek z powłokami Ni-Mo-PPy poprzez zastosowanie rewर्सji warunków procesu. Proces elektropolimeryzacji jest procesem anodowym, a proces elektroosadzania procesem katodowym. Biegunowość elektrod zmieniano kilkukrotnie podczas procesu elektrochemicznego otrzymywania powłok. Elektroda, na której pierwszy był proces anodowy, pokrywała się wstępnie warstwą polimeru. Elektroda, która była katodą, pokrywała się warstwą stopu Ni-Mo. Po zastosowaniu rewर्सji zmieniał się rodzaj warstwy nakładanej na elektrodę.

Warunki prowadzenia procesu określono na podstawie badań potencjodynamicznych przeprowadzonych dla procesu elektroosadzania stopu Ni-Mo [14] oraz badań wykonanych metodą cyklicznej chronowoltamperometrii w roztworze do osadzania warstw Ni-Mo+PPy, w zakresie od $-1,0$ do $1,0 \text{ V}$. W oparciu o wykonaną charakterystykę dla metody rewर्सji prądowej wybrano wartość gęstości prądowej $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, a biegunowość elektrod zmieniano co 90 s, całkowity ładunek $Q = 720 \text{ C}$. Ta wartość prądu zapewniała osadzanie warstwy stopowej Ni-Mo.

Dla procesu otrzymywania Ni-Mo+PPy w warunkach rewर्सji potencjału wartości stosowanych potencjałów elektropolimeryzacji pirolu i katodowego elektroosadzania stopu wynosiły odpowiednio $+0,8 \text{ V}$ / $-1,6 \text{ V}$, biegunowość pracy elektrod zmieniano co 3 min, całkowity czas procesu wynosił 30 min.

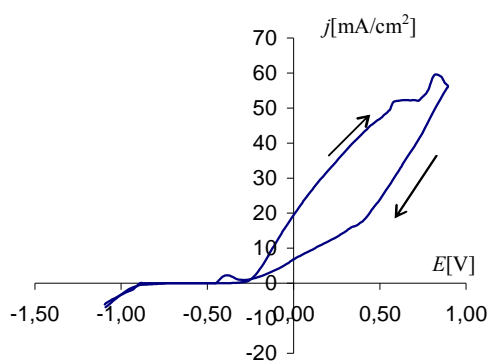
Badania strukturalne otrzymanych warstw wykonano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, stosując dyfraktometr firmy Philips oraz promieniowanie lampy $\text{Cu}_{K\alpha}$. Warunki pracy lampy: $U = 40 \text{ kV}$, $J = 20 \text{ mA}$. Graficzną rejestrację refleksów dyfrakcyjnych prowadzono w następujących warunkach: zakres kątowy $20 < 2\theta < 100$, szybkość licznika 2° min^{-1} , szybkość przesuwu taśmy $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, stała czasowa 1 s, zakres gęstości impulsów $2 \cdot 10^3 \text{ imp. s}^{-1}$. Otrzymane dyfraktogramy były podstawą do przeprowadzenia identyfikacji fazowej z wykorzystaniem kart ICDD.

Morfologię powierzchni warstw badano z użyciem mikroskopu stereoskopowego NIKON SMZ 2T oraz mikroskopu skaningowego Hitachi S-4200, wyposażonego w system do mikroanalizy rentgenowskiej typu

EDS firmy Noran. Obrazy powierzchni rejestrowano przy napięciu przyspieszającym 15 kV.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na podstawie zarejestrowanych krzywych chronowoltamperometrycznych $j = f(E)$ (rys. 1) w zakresie $-1,0$ V do $+1,0$ V stwierdzono, że w miarę wzrostu potencjału od $-1,0$ do $-0,90$ V zmienia się wartość gęstości prądowej j od około -10 do 0 mA/cm². W tym zakresie potencjału ma miejsce proces indukowanego elektroosadzania stopu niklowo-molibdenowego oraz wydzielania wodoru. Od $-0,95$ do $-0,40$ V nie obserwuje się zmian wartości prądu, nie występują piki utlenienia czy redukcji. Dalszy wzrost potencjału powoduje wzrost wartości gęstości prądu. Na krzywej występują piki utleniania stopu Ni-Mo, jeden przy potencjale $-0,4$ V o wartości j w maksimum piku 4 mA/cm² i drugi, którego maksimum występuje przy $E = 0,55$ V, a wartość j w maksimum piku jest równa 55 mA/cm². Przy potencjale $0,8$ V występuje pik elektropolimeryzacji pirolu. Przy spadku potencjału od $1,0$ do $-0,75$ V gęstość prądowa spada do zera, a od około $-0,9$ V ponowny proces elektroosadzania i elektrowydzielania wodoru.

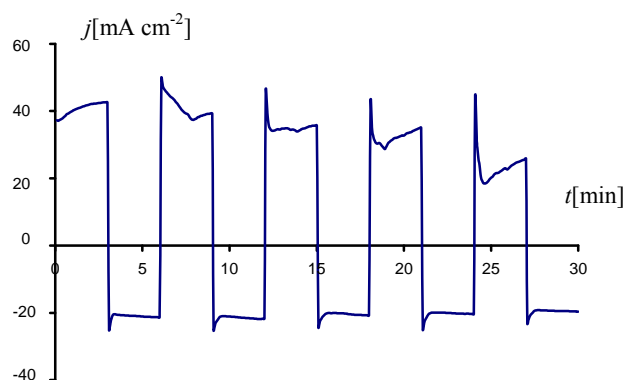


Rys. 1. Zależność $j = f(E)$ dla procesu otrzymywania warstw Ni-Mo+PPy ($v = 50$ mV/min)

Fig. 1. $J = f(E)$ dependence from process of Ni-Mo+Ppy coatings production ($v = 50$ mV/min)

Na podstawie wykonanych badań dla elektropolimeryzacji pirolu wybrano potencjał $E = +0,8$ V. Przy wyborze potencjału katodowego kierowano się badaniami procesu elektroosadzania stopu Ni-Mo przeprowadzonymi wcześniej, charakteryzującymi wszechstronnie ten proces w zakresie potencjału od $0,0$ do $2,2$ V [14]. Dla tego procesu ustalono $E = -1,6$ V. Na rysunku 2 przedstawiono zmiany gęstości prądowej oddzielnie dla procesu elektropolimeryzacji i elektroosadzania. Dla procesu elektropolimeryzacji wartość gęstości prądowej początkowo rośnie, a następnie maleje w miarę trwania procesu (rys. 2). Pierwszy impuls wywołuje wzrost gęstości prądowej w całym czasie trwania impulsu anodo-

wego. Dla kolejnych impulsów rejestrowany jest najpierw wzrost, a następnie spadek i ponowny powolny wzrost wartości gęstości prądu anodowego. Stwierdzono, że pomimo postępu procesu otrzymywania powłoki Ni-Mo+PPy ogólna wartość gęstości prądu polimeryzacji maleje w każdym cyklu zmiany biegunowości elektrody (rys. 2). Oznacza to wzrost oporu reakcji elektrochemicznej. Można zatem przypuszczać, że proces elektropolimeryzacji jest zależny od stężenia monomeru w kąpeli i zdolności przewodzenia powstałego polimeru. W miarę przebiegu procesu następuje tworzenie nowej powłoki, która różni się strukturą i właściwościami od podłoża. Zatem następuje znaczna zmiana charakteru przebiegu procesu elektropolimeryzacji i elektroosadzania polimeru na stale zmieniającym się podłożu.



Rys. 2. Zależność gęstości prądu od czasu dla procesu otrzymywania powłok kompozytowych Ni-Mo+PPy przy stałym potencjale elektropolimeryzacji ($0,8$ V) i elektroosadzania ($-1,6$ V) (zmiana charakteru pracy elektrody co 3 min)

Fig. 2. $j = f(t)$ dependence for the process of Ni-Mo+PPy electrodeposition; the potential of electropolymerization $0,8$ V and the potential of electrodeposition $-1,6$ V; the time of cathodic and anodic impulse was 3 min

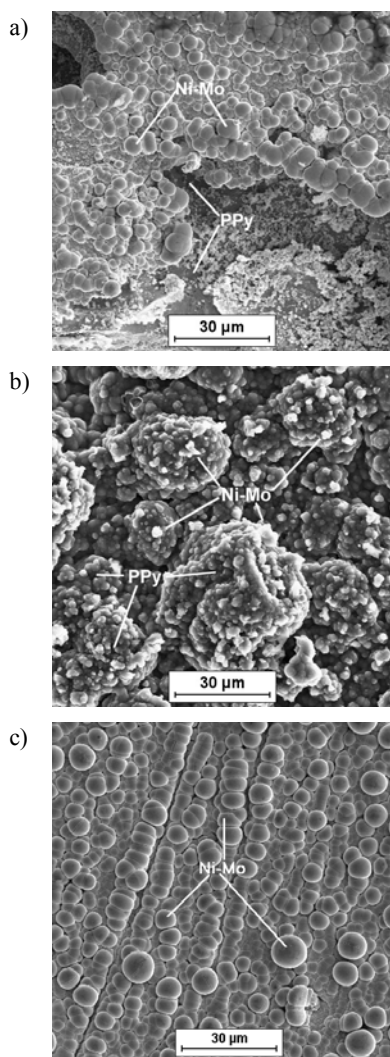
Dla procesu elektroosadzania stopu Ni-Mo nieznacznie wzrasta rejestrowana wartość gęstości prądu katodowego, a przebieg rejestrowanych zależności praktycznie nie ulega zmianom wraz z upływem czasu otrzymywania powłoki Ni-Mo+PPy (rys. 2).

Powłoki otrzymane w warunkach rewersji potencjału charakteryzują się barwą ciemnoszarą, grafitową. Powierzchnia ich jest matowa i chropowata. W wyniku przeprowadzonych testów mechanicznych stwierdzono, że powłoki dobrze przylegają do podłoża i nie wykazują pęknięć ani naprężeń wewnętrznych. Generalnie lepszą przyczepność do podłoża wykazują te warstwy, dla których pierwszym procesem był proces katodowy elektroosadzania stopu Ni-Mo. W morfologii powierzchni tych warstw można stwierdzić obecność osadzonych naprzemiennie warstw polimeru i stopu Ni-Mo (rys. 3a).

Warstwy stopowe Ni-Mo charakteryzują się matową, aksamitną, jasnoszarą powierzchnią, nie odwarstwiają się od podłoża i nie pękają (rys. 3c). Ich powierzchnia

jest znacznie bardziej jednorodna oraz znacznie mniej rozwinięta w porównaniu z powierzchnią warstw kompozytowych Ni-Mo+PPy.

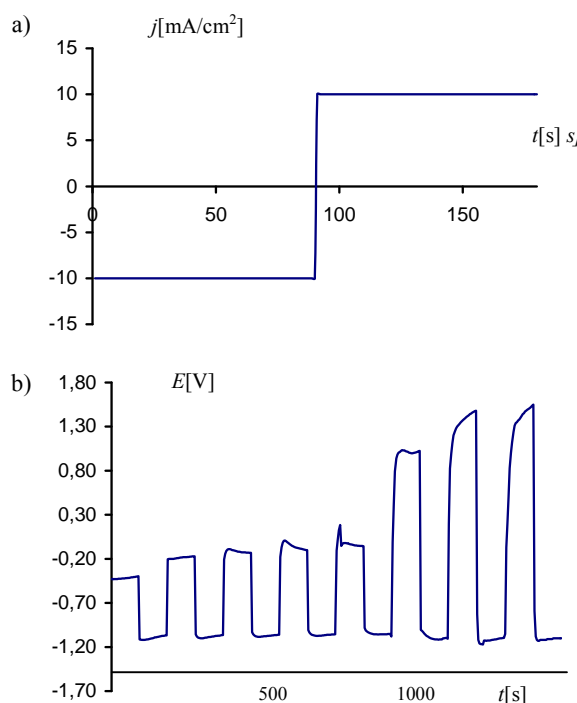
Impuls prądowy stosowany w procesie galwanostajicznego osadzania powłok Ni-Mo+PPy z wykorzystaniem rewersji prądowej przedstawiono na rysunku 4a. Na rysunku 4b pokazano fragment odpowiedzi układu na stosowaną rewersję prądową dla $j = 10 \text{ mA/cm}^2$. Dla kolejnych impulsów zmiany wartości potencjału były niewielkie - następował nieznaczny spadek rejestrowanych wartości. Dla procesu otrzymywania powłoki Ni-Mo+PPy maksymalna zarejestrowana wartość potencjału wynosiła $+1,55 \text{ V}$, a minimalna $-1,17 \text{ V}$ (rys. 4b). Najmniejsza różnica między wartością potencjału elektropolimeryzacji i wartością potencjału osadzania Ni-Mo wynosiła $0,71 \text{ V}$ i zarejestrowana została dla pierwszego impulsu, największa odpowiednia różnica wynosiła $2,67 \text{ V}$ i została zarejestrowana dla impulsu ósmego (rys. 4b). Dla dalszych impulsów stwierdzono bardzo nieznaczny spadek rejestrowanych wartości potencjału.



Rys. 3. Morfologia powierzchni powłok: a) Ni-Mo+PPy ($E = 0,8/-1,6 \text{ V}$), b) Ni-Mo+PPy ($j = 10 \text{ mA/cm}^2$), c) Ni-Mo

Fig. 3. Surface morphology of a) Ni-Mo+PPy ($E = 0,8/-1,6 \text{ V}$), b) Ni-Mo+PPy ($j = 10 \text{ mA/cm}^2$) and c) Ni-Mo coatings

Odpowiedzią układu na jednostkowy impuls prądu anodowego jest nieznaczny wzrost wartości potencjału w czasie dla początkowych impulsów. Dla kolejnych zarejestrowano pojawienie się początkowo łagodnego, a następnie gwałtownego skoku potencjału w czasie, przy zmianie biegunowości elektrody, który prawdopodobnie jest związany z roztwarzaniem niewielkiej ilości osadzonego stopu Ni-Mo. Po kolejnych kilku impulsach następuje zanik tego charakteru zmian, rejestrowany jest jedynie wzrost wartości potencjału w czasie trwania pojedynczego impulsu (rys. 4b). Należy przypuszczać, że zmiana ta jest spowodowana wzrastającą grubością nałożonej naprzemiennie powłoki polimerowej i stopowej Ni-Mo i wynikającymi z tego zmianami oporu i przewodnictwa powstającej powłoki w porównaniu do podłoża wyjściowego - stali St3S.



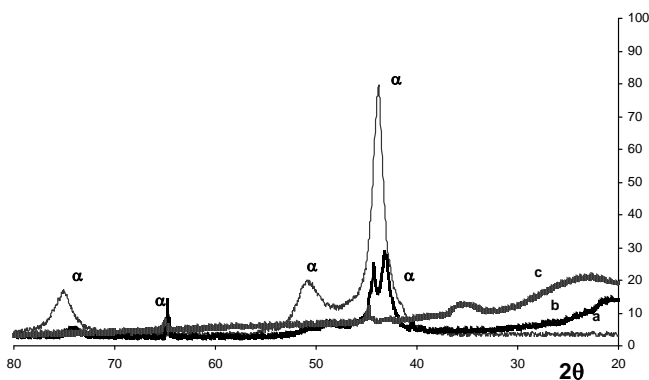
Rys. 4. Otrzymywanie powłok Ni-Mo+PPy z wykorzystaniem rewersji prądowej dla $j = 10 \text{ mA/cm}^2$: a) pojedynczy anodowy i katodowy impuls prądowy, b) fragment (8 impulsów) odpowiedzi układu na stosowaną rewersję prądową dla $j = 10 \text{ mA/cm}^2$

Fig. 4. The obtaining of Ni-Mo+PPy coatings by electrodeposition method ($j = 10 \text{ mA/cm}^2$): a) single anodic and cathodic impulse, b) fragment (8 impulses) of $E = f(t)$ dependence for Ni-Mo+PPy coatings deposition

Stwierdzono, że potencjał procesu katodowego, elektroosadzania Ni-Mo, zmienia się nieznacznie w czasie trwania całego procesu, a jego wartości mieszczą się w przedziale od $-1,01$ do $-1,17 \text{ V}$. Zmiana potencjału w czasie jednostkowego impulsu prądu katodowego ma podobny charakter w każdym cyklu rewersji prądu (rys. 4b). Może to świadczyć o tym, że przebieg procesu elektroosadzania powłoki stopowej Ni-Mo jest stabilny w całym czasie trwania procesu i nie jest zakłó-

cany przez proces tworzenia na powierzchni powłoki polimerowej.

Warstwy Ni-Mo+PPy otrzymane z zastosowaniem rewersji prądowej, jak wykazały przeprowadzone próby, dobrze przylegają do podłoża. Jednakże, podobnie jak w przypadku powłok otrzymanych przy rewersji potencjału, lepszą przyczepność wykazują te, dla których pierwszy był proces katodowy - elektroosadzania stopu Ni-Mo. Powierzchnia warstw otrzymanych na drodze rewersji prądowej jest matowa, chropowata i ciemnoszara z widocznymi obszarami regularnie zabudowanego ciemnografitowego, czarnego polipirolu (rys. 3b). W odróżnieniu od powłok otrzymanych przy rewersji potencjału nie stwierdzono występowania naprzemiennie osadzonych wyraźnych powłok polimeru i stopu Ni-Mo. W przypadku tych powłok obserwuje się obecność granulatów Ni-Mo na powierzchni osadzonego polimeru. Rozwinięcie powierzchni tych warstw jest znacznie większe niż powłok stopowych Ni-Mo (rys. 3b, c).



Rys. 5. Dyfraktogramy powłok: a - stopowej Ni-Mo, b - kompozytowej Ni-Mo+PPy oraz c - polimerowej PPY, α - faza α ($Q = 720$ C)

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of: a - Ni-Mo alloys, b - Ni-Mo+PPy composite coating and c - PPY coating, α - α phase ($Q = 720$ C)

Na dyfraktogramach warstw stopowych Ni-Mo stwierdzono obecność sąsiadujących ze sobą poszerzonych refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od nanokrystalicznej fazy stopu Ni-Mo (rys. 5a). Na podstawie wcześniejszych badań wykazano [15], że stop ten stanowi nieuporządkowany roztwór stały molibdenu w niklu (faza α). Wynika to z faktu, że atom molibdenu o większym promieniu atomowym niż atom niklu, wbudowując się do sieci krystalicznej niklu, powoduje wzrost jej deformacji, zniekształceń i zaburza prawidłową periodyczność sieci, co prowadzi do zmniejszenia obszarów uporządkowania [15]. Dla powłoki kompozytowej Ni-Mo+PPy stwierdzono występowanie refleksów przy analogicznych długościach kątowych jak dla warstwy stopowej Ni-Mo. Refleksy te charakteryzują się znacznie mniejszą intensywnością. Należy zatem stwierdzić, że polimer obecny w warstwie kompozytowej Ni-Mo-PPy zachowuje się jak ekran, powodując

obniżenie intensywności refleksów pochodzących od osnowy stopowej Ni-Mo. Ponadto dla długości kątovej około 20 stwierdzono podwyższenie tła. Obecność analogicznego podwyższenia stwierdzono na dyfrakto-

gramie zarejestrowanym dla warstwy polimerowej (rys. 4c), poza tym na dyfraktogramie tej warstwy nie zarejestrowano innych refleksów dyfrakcyjnych.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

- Na drodze elektrolitycznej z elektrolitu, będącego mieszaniną kąpieli do indukowanego elektroosadzania stopu Ni-Mo oraz roztworu monomeru - pirolu, można otrzymać powłoki kompozytowe Ni-Mo+PPy. Jest to możliwe pod warunkiem zastosowania rewersji potencjałowej lub prądowej.
- Badania morfologii powierzchni wykazały, że powierzchnia powłok Ni-Mo+PPy jest znacznie bardziej rozwinięta od powierzchni stopowych warstw nanokrystalicznych Ni-Mo. Powłoki otrzymane w warunkach rewersji prądowej charakteryzują się obecnością skupisk Ni-Mo na powierzchni polimeru, natomiast osadzone w warunkach rewersji potencjału mają charakter warstwowy.

Praca finansowana ze środków KBN Projekt Nr 3T08C 028 26.

LITERATURA

- [1] Lenz D.M., Delamar M., Ferreira C.A., J. Electroanal. Chem. 2003, 540, 35-44.
- [2] Hammache H., Makhloufi L., Saidani B., Corrosion Sciences 2003, 45, 2031-2042.
- [3] Iroh J.O., Levine K., Eur. Polym. J. 2002, 38, 1547-1550.
- [4] Sotiropoulos S., Brown I.J., Akay G., Lester E., Mat. Letters 1998, 35, 383-391.
- [5] Tsakova V., Borissov D., Ivanov S., Electrochem. Comm. 2001, 3, 312-316.
- [6] Kulesza P.J., Miecznikowski K., Malik M.A., Galkowski M., Chojak M., Caban K., Wieckowski A., Electrochim. Acta 2001, 46, 4065-4073.
- [7] Hamid Z.A., Ghayad J.M., Mat. Letters 2002, 53, 238-243.
- [8] Wang F., Arai S., Endo M., Mat. Trans. 2004, 45, 4, 1311-1316.
- [9] Liu Y., Zhao Q., Plating&Surface Finish. 2004, 91, 4, 48-51.
- [10] Niedbała J., Kompozyty (Composites) 2003, 3, 6, 53-57.
- [11] Niedbała J., Kompozyty (Composites) 2002, 2, 5, 369-373.
- [12] Niedbała J., Panek J., Budnok A., Łągiewka E., Kompozyty (Composites) 2004, 4, 9, 83-87.
- [13] Kubiształ J., Budnok A., Niedbała J., Kompozyty (Composites) 2004, 4, 11, 293-296.
- [14] Niedbała J., Wykpis K., Budniok A., Łągiewka E., Arch. Mater. Sci. 2002, 23, 2, 123-136.

- [15] Łagiewka E., Budniok A., Niedbała J., Rówiński E., Serek A., Arch. Mater. Sci. 2003, 24, 4, 597-609.

Recenzent
Henryk Bala