

Jolanta Niedbała¹

Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki i Chemii Metali, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

OTRZYMYWANIE I STRUKTURA ELEKTROLITYCZNYCH WARSTW KOMPOZYTOWYCH ZAWIERAJĄCYCH TYTAN W OSNOWIE STOPOWEJ Ni-Mo

Warstwy kompozytowe na osnowie stopu Ni-Mo, zawierające wbudowany tytan, otrzymywano na drodze elektroosadzania. Proces prowadzono w warunkach galwanostatycznych z kąpeli cytrynianowej zawierającej zawiesinę pyłu Ti. Badania porównawcze przeprowadzono dla warstw stopowych Ni-Mo otrzymanych w analogicznych warunkach prądowych z kąpeli niezawierającej pyłu tytanowego. Określono szybkość osadzania i skład chemiczny otrzymanych warstw stopowych i kompozytowych. Badania składu chemicznego wykonano metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej. Stwierdzono, że zawartość molibdenu w warstwach stopowych Ni-Mo mieści się w przedziale od 20,7 ($j = 100 \text{ mA/cm}^2$) do 30,5% ($j = 250 \text{ mA/cm}^2$). Wzrost gęstości prądowej do $j = 300 \text{ mA/cm}^2$ powoduje nieznaczny spadek zawartości Mo w warstwach do 28,1%. W przypadku warstw kompozytowych Ni-Mo+Ti zawartość molibdenu w warstwach wynosi od 5,7% ($j = 100 \text{ mA/cm}^2$) do 24,6% ($j = 200 \text{ mA/cm}^2$). Należy zatem stwierdzić, że dodatek proszku tytanowego do kąpeli galwanicznej powoduje spadek zawartości molibdenu w osnowie stopowej. Sądzić więc można, że obecność proszku tytanowego ogranicza proces indukowanego elektroosadzania molibdenu z niklem. Stwierdzono, że przy $j = 100+300 \text{ mA/cm}^2$ otrzymuje się warstwy Ni-Mo+Ti zawierające od 9,9 do 66,7% Ti. Badania składu fazowego wykonano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich. Analizie fazowej poddano warstwy stopowe Ni-Mo oraz warstwy kompozytowe Ni-Mo+Ti przed i po obróbce termicznej w temperaturze 1100°C. Stwierdzono, że otrzymane na drodze elektroosadzania warstwy stopowe Ni-Mo mają strukturę nanokrystaliczną, warstwy kompozytowe mają wbudowany krystaliczny tytan do nanokrystalicznej osnowy stopowej Ni-Mo. Stwierdzono, że obróbka termiczna powoduje zmianę składu fazowego warstw Ni-Mo oraz Ni-Mo+Ti. Zarówno w przypadku warstw stopowych, jak i kompozytowych poddanych obróbce cieplnej stwierdzono na dyfraktogramach obecność refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od związków międzymetalicznych; w warstwach Ni-Mo stwierdzono obecność Ni_4Mo , w warstwach Ni-Mo+Ti obecność Ni_4Mo oraz NiTi i Ni_3Ti . Obecność tych związków świadczy o tym, że podczas procesu wygrzewania warstw stopowych Ni-Mo zaszła reakcja krystalizacji nanokrystalicznej fazy stopowej. W warstwach kompozytowych zaszła zarówno reakcja krystalizacji osnowy Ni-Mo, jak i chemiczna reakcja osnowy z wbudowanym proszkiem Ti i utworzenie połączeń niklowo-tytanowych.

Słowa kluczowe: stop Ni-Mo, tytan, elektrolityczne warstwy kompozytowe, elektroosadzanie

PRODUCTION AND STRUCTURE OF ELECTROLYTIC COMPOSITE LAYERS CONTAINING TITANIUM IN Ni-Mo ALLOY MATRIX

The composite layers on a base of Ni-Mo alloy containing titanium were obtained by electrodeposition from the citrate bath containing a suspension of titanium powder. The process was carried out under galvanostatic conditions. For comparison Ni-Mo alloys were also obtained under the same conditions from the citrate solution without Ti powder and comparative tests were conducted on them. The rate of layers deposition was estimated, and their chemical composition was determined using X-ray fluorescence spectroscopy method. It was stated, that the content of molybdenum in Ni-Mo alloys varies in the range from 20.7 ($j = 100 \text{ mA/cm}^2$) to 30.5% ($j = 250 \text{ mA/cm}^2$). Further increase in deposition current density to 300 mA/cm^2 causes a slight decrease in Mo content in the layers to 28.1%. For Ni-Mo+Ti layers the content of Mo lies between the limits 5.7% ($j = 100 \text{ mA/cm}^2$) to 24.6% ($j = 200 \text{ mA/cm}^2$). So, it should be stated, that incorporation of Ti powder into the galvanic bath causes a decrease in the Mo content in alloy matrix. Moreover, it could be ascertained, that the presence of titanium powder in galvanic bath inhibits the process of induced electrodeposition of molybdenum with nickel. It was stated that Ni-Mo+Ti composite layers deposited in the range of deposition current density from 100 to 300 mA/cm^2 contain from 5.7 to 24.6% of Mo and from 9.9 to 66.7% of Ti. Structural investigations were conducted by X-ray diffraction method. The phase composition of Ni-Mo alloys and Ni-Mo+Ti composite layers before and after thermal treatment at a temperature of 1100°C was determined. It was ascertained that electrodeposited Ni-Mo alloys are characterized by nanocrystalline structure whereas Ni-Mo+Ti composite layers have an crystalline Ti phase built into the nanocrystalline Ni-Mo matrix. It was stated, that thermal treatment changes the phase composition of Ni-Mo alloys and Ni-Mo+Ti composite layers. X-ray diffractograms of the alloys and composite layers show the reflects coming from intermetallic compounds. In the Ni-Mo alloys the presence of Ni_4Mo was stated and in Ni-Mo+Ti composite layers additionally NiTi and Ni_3Ti phases are present. The presence of these compounds confirmed the fact of nanocrystalline Ni-Mo matrix crystallization proceeding during thermal treatment of the layers. In Ni-Mo+Ti layers the chemical reaction between Ni-Mo matrix and incorporated Ti powder occurs.

Key words: Ni-Mo alloys, titanium, electrolytic composite layers, electrodeposition

WSTĘP

W procesie elektrolitycznego osadzania warstw kompozytowych istnieje możliwość wykorzystywania zdolności wbudowywania zdyspergowanych cząstek z zawiesiny kąpeli galwanicznej w strukturę materiału osnowy [1, 2]. Celowość takiego postępowania jest zasadna, gdy w zasadniczy sposób zmienia ono właściwości otrzymanej warstwy. Stąd wiele prac poświęcono otrzymywaniu materiałów kompozytowych na drodze elektrochemicznej poprzez wprowadzenie do galwanicznej kąpeli i następnie wbudowanie do warstwy galwanicznej różnych cząstek (np. tlenki metali, PTFE-teflon) [1-4]. Tą techniką można otrzymać również kompozyty zawierające wbudowane proszki metali [5].

Materiały kompozytowe ze względu na specyficzne właściwości fizykochemiczne wynikające z różnorodności składu chemicznego i fazowego oraz efektów wzajemnego oddziaływania składników osnowy oraz dużego rozwinięcia powierzchni posiadają zdolność katalizowania reakcji, m.in. wydzielania tlenu, wodoru lub utleniania np. związków organicznych [6]. Zróżnicowany skład chemiczny i fazowy materiału kompozytowego może być przyczyną występowania par układów utleniająco-redukujących oraz efektów synergetycznych na powierzchni elektrody. Przykładem tego typu są elektrody kompozytowe [6] oraz materiały kompozytowe autodomieszkowane o stwierdzonej szczególnie dużej aktywności elektrokatalitycznej [7]. Materiały kompozytowe są na ogół mieszaniną metalicznej osnowy z nieorganicznymi aktywatorami procesu elektrochemicznego [6, 9-11]. W dotychczasowych publikacjach materiał osnowy to metal najczęściej z grupy żelazowców. Stopy otrzymane drogą elektrolityczną do tej pory nie były stosowane jako osnowa materiałów kompozytowych.

Stopy niklu z dodatkiem molibdenu charakteryzują się znaczną odpornością korozyjną w środowisku alkalicznym. Ponadto są stosowane jako materiały elektrodowe i charakteryzują się właściwościami katalitycznymi w różnych procesach elektrochemicznych [12-15]. Wykazano, że stopy niklu z molibdenem są dobrymi materiałami elektrodowymi w procesie wydzielania wodoru, a zawartość molibdenu w stopie decyduje o parametrach procesu [16]. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości molibdenu w stopie wzrasta zdolność do katalizowania procesu wydzielania wodoru [16].

Obecnie materiały elektrolityczne Ni-Mo otrzymuje się z kąpeli winianowych i cytrynianowych [2-4, 10, 11, 17]. Z kąpeli winianowych w warunkach galwanostaticznych otrzymano stopy zawierające do 25% Mo. Wprowadzenie podfosforynu sodowego do takich kąpeli pozwoliło na otrzymanie warstw zawierających około 38% Mo z kilkuprocentową zawartością fosforu w powłoce. Z kąpeli cytrynianowych otrzymano warstwy stopowe Ni-Mo zawierające około 30% Mo [11, 17].

Biorąc pod uwagę właściwości stopu Ni-Mo można przypuszczać, że materiał ten zachowa swe właściwości katalityczne, stanowiąc osnowę kompozytu. Materiały kompozytowe zawierające tytan wykazują bardzo dobre parametry pracy jako materiały elektrodowe oraz charakteryzują się dużą selektywnością i małymi nadpotencjałami wybranych reakcji [18]. Można zatem sądzić, że połączenie parametrów stopu Ni-Mo z właściwościami tytanu pozwoli na uzyskanie nowego materiału kompozytowego o bardzo interesujących właściwościach.

Dlatego celem niniejszej pracy było elektrochemiczne otrzymanie warstw kompozytowych na osnowie stopu Ni-Mo z wbudowanym proszkiem tytanu, określenie optymalnych warunków procesu elektroosadzania tych warstw oraz przeprowadzenie charakterystyki składu chemicznego i fazowego uzyskanych materiałów względem otrzymanych warstw stopowych Ni-Mo.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do osadzania stopu Ni-Mo przygotowano kąpiel cytrynianową o następującej zawartości składników (mol/dm^3): Na_2MoO_4 0,035; NiSO_4 0,75; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0,45. Do osadzania warstw kompozytowych Ni-Mo+Ti przygotowano kąpiel o analogicznym składzie, zawierającą ponadto proszek tytanowy (325 mesh 99,98%Ti firmy Aldrich) w ilości 10 g/dm^3 kąpeli. Kąpiele przygotowano z odczynników wyprodukowanych przez POCh Gliwice (stopień czystości cz.d.a.). W przypadku kąpeli do osadzania warstw stopowych Ni-Mo każdy składnik kąpeli rozpuszczano oddzielnie w niewielkiej ilości wody podwójnie destylowanej. Następnie mieszało się roztwory, zlewano ze sobą w ten sposób, że do roztworu zawierającego cytrynian sodowy dolewano roztworu zawierającego siarczan niklowy starannie mieszając, a następnie dodano roztworu soli molibdenu. Otrzymaną objętość roztworu uzupełniano do objętości 1 dm^3 . W przypadku kąpeli do osadzania warstw Ni-Mo+Ti postępowano analogicznie, dodając pyłu tytanowego. Po 24 godzinach roztwory przeznaczano do elektrolitycznego otrzymywania warstw. Każdorazowo przed osadzeniem określano pH roztworu, utrzymując je w przedziale $6,0 \div 7,0$ przy pomocy stężonego roztworu NaOH.

Elektroosadzanie powłok prowadzono na podłożu stalowym (stal węglowa St3S). Powierzchnia płytek, na których prowadzono proces osadzania, wynosiła 4 cm^2 . Podłoże wstępnie oczyszczano mechanicznie przy użyciu papieru ściernego, a następnie chemicznie w stężonym kwasie solnym. Po opłukaniu płytki w wodzie destylowanej, jej osuszeniu, zważeniu prowadzono proces osadzania. Warstwy osadzano na powierzchnię płytki, której druga strona była izolowana odpornym chemicznie klejem typu DISTAL.

Wartości gęstości prądowych galwanostaticznego osadzania wynosiły: 100, 150, 200, 250, 300 mA/cm². Elektroosadzanie wszystkich warstw prowadzono w warunkach kulostatycznych, określając szybkość osadzania warstwy kompozytowej i porównawczo warstwy stopowej. Grubość warstw określono na podstawie przyrostu mas elektrod oraz składu chemicznego warstw.

Skład chemiczny otrzymanych warstw określono metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej, stosując aparat rentgenowski DRON z odpowiednią przystawką.

Badania strukturalne uzyskanych warstw wykonano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, stosując dyfraktometr firmy Philips oraz promieniowanie lampy CuK_α. Warunki pracy lampy: $U = 40$ kV, $J = 20$ 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 przy wykorzystaniu kart ICDD.

Obróbkę termiczną warstw kompozytowych oraz stopowych prowadzono w piecu rurowym poziomym PRC 75 HM w atmosferze argonu w temperaturze 1100°C przez 12 h. Po schłodzeniu wykonano ponownie badanie składu fazowego warstw Ni-Mo+Ti oraz Ni-Mo.

Morfologię powierzchni warstw badano z użyciem mikroskopu stereoskopowego NIKON SMZ 2T.

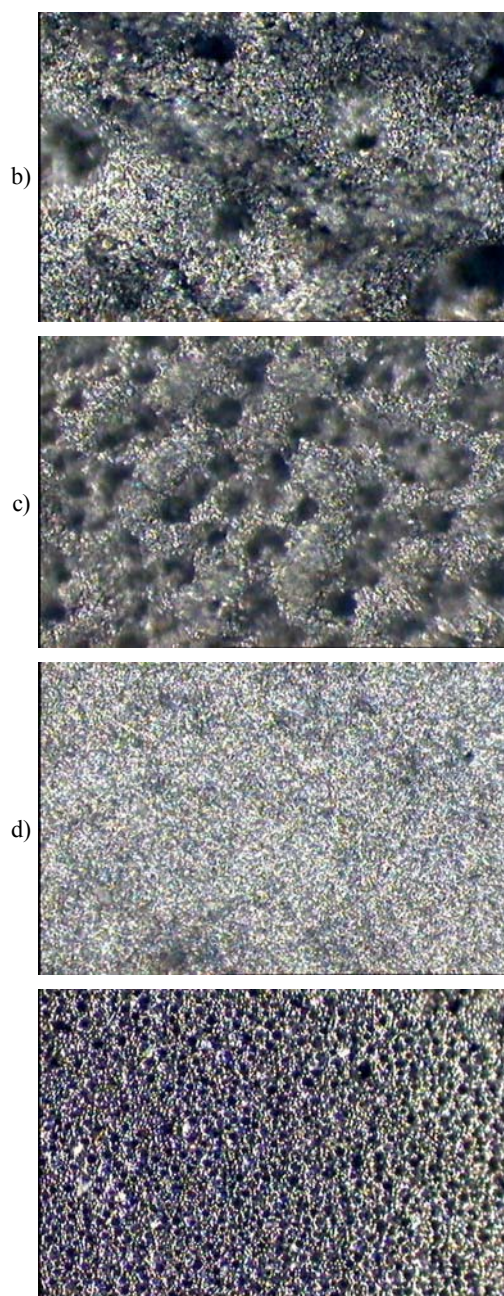
OMÓWIENIE WYNIKÓW

Warstwy kompozytowe Ni-Mo+Ti wykazują dobrą przyczepność do podłoża. Charakteryzują się niezależnie od stosowanych warunków prądowych ich otrzymania matową, porowatą, niepopękaną, jasnoszarą powierzchnią. Przyczyną takiej struktury powierzchni jest wbudowanie cząstek tytanu do osnowy Ni-Mo. Ze wzrostem ilości wbudowanego tytanu wzrasta rozwinięcie powierzchni (rys. 1).

Na podstawie przeprowadzonej analizy fluorescencyjnej stwierdzono, że zawartość molibdenu w warstwach stopowych Ni-Mo mieści się w przedziale od 20,7% ($j = 100 \text{ mA/cm}^2$) do 30,5% ($j = 250 \text{ mA/cm}^2$). Wzrost gęstości prądowej do $j = 300 \text{ mA/cm}^2$ powoduje nieznaczny spadek zawartości Mo w warstwach do 28,1%. Należy przypuszczać, że przyczyną tego faktu jest wydzielający się intensywnie przy tej gęstości prądowej wodór, który utrudnia tym samym dostęp jonów do elektrody.

W przypadku warstw kompozytowych Ni-Mo+Ti zawartość molibdenu w warstwach wynosi od 5,7% ($j = 100 \text{ mA/cm}^2$) do 24,6% ($j = 200 \text{ mA/cm}^2$). Należy zatem stwierdzić, że dodatek proszku tytanowego do kąpielii galwanicznej powoduje spadek zawartości molibdenu w osnowie stopowej. Sądzić więc można, że obec-

ność proszku tytanowego ogranicza proces indukowanego elektroosadzania molibdenu z niklem. Zatem proces zabudowania proszku tytanowego jest procesem konkurencyjnym dla procesu indukowanego osadzania molibdenu. Przyczyną zabudowywania się proszku tytanu do struktury warstwy jest adsorpcja jonów niklowych na powierzchni proszku. Naładowane ładunkiem dodatnim cząstki proszku tytanu przemieszczają się w kierunku katody, utrudniając tym samym efekty indukowanego rozładowania się jonów molibdenianowych. Następuje zatem ograniczenie szybkości procesu indukowanego elektroosadzania molibdenu. Wyznaczona zawartość tytanu^{a)} w warstwach kompozytowych Ni-Mo+Ti wynosi od 9,9 do 66,7%. Maksymalną zawartość uzyskano w warstwach otrzymanych dla gęstości prądowej $j = 100 \text{ mA/cm}^2$.



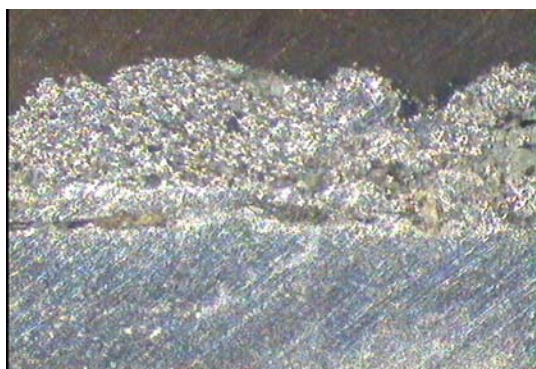
Rys. 1. Zależność morfologii powierzchni od zawartości tytanu w warstwie Ni-Mo+Ti: a) 66,7% Ti $j = 100 \text{ mA/cm}^2$, b) 28,6% Ti $j = 250 \text{ mA/cm}^2$, c) 9,9% Ti $j = 300 \text{ mA/cm}^2$, d) 0% Ti $j = 300 \text{ mA/cm}^2$ (pow. 200x)

Fig. 1. Surface morphology of Ni-Mo+Ti layers in dependence on Ti content in the layer: a) 66,7% Ti $j = 100 \text{ mA/cm}^2$, b) 28,6% Ti $j = 250 \text{ mA/cm}^2$, c) 9,9% Ti $j = 300 \text{ mA/cm}^2$, d) 0% Ti $j = 300 \text{ mA/cm}^2$ (magn. 200x)

Wzrost gęstości prądu osadzania powoduje znaczny spadek zawartości tytanu w warstwie. Taki efekt może być związany ze zdolnością adsorbowania jonów obecnych w kąpeli galwanicznej na powierzchni metalicznego proszku tytanu. Zaadsorbowane jony niklowe podlegają oddziaływaniu pola elektrycznego między elektrodami, czego wynikiem jest transport masy proszku w kierunku katody. Te jony, które pozbawione są już częściowo swojej otoczki hydratacyjnej wskutek adsorpcji na powierzchni proszku, łatwiej niż w pełni zhydratowane jony niklowe w kąpeli ulegają elektrolitycznemu osadzeniu na katodzie, wbudowując do struktury warstwy proszek tytanu. Wzrost gęstości prądu osadzania powoduje wzrost natężenia pola elektrycznego, czego wynikiem może być desorpcja jonów z powierzchni proszku metalu w kąpeli. Obserwuje się wtedy zmniejszenie zawartości wbudowanego składnika i masy osadzonej warstwy. Dlatego najmniejszą zawartość Ti (9,9%) stwierdzono w warstwie otrzymanej dla najwyższej gęstości prądowej $j = 300 \text{ mA/cm}^2$.

Grubość warstw kompozytowych Ni-Mo+Ti określona na podstawie przyrostu masy warstwy i jej przekroju poprzecznego mieści się w przedziale od 300 do 412 μm i zależy od warunków prądowych osadzania. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem gęstości prądu osadzania maleje grubość warstw Ni-Mo+Ti. Maksymalną grubość uzyskano dla warstwy otrzymanej dla najniższej gęstości prądowej 100 mA/cm^2 , najmniejszą dla warstwy otrzymanej dla $j = 300 \text{ mA/cm}^2$. Stwierdzono, że warstwy stopowe Ni-Mo charakteryzują się mniejszą grubością niż warstwy kompozytowe. Grubość warstw Ni-Mo mieści się w zakresie 40÷60 μm .

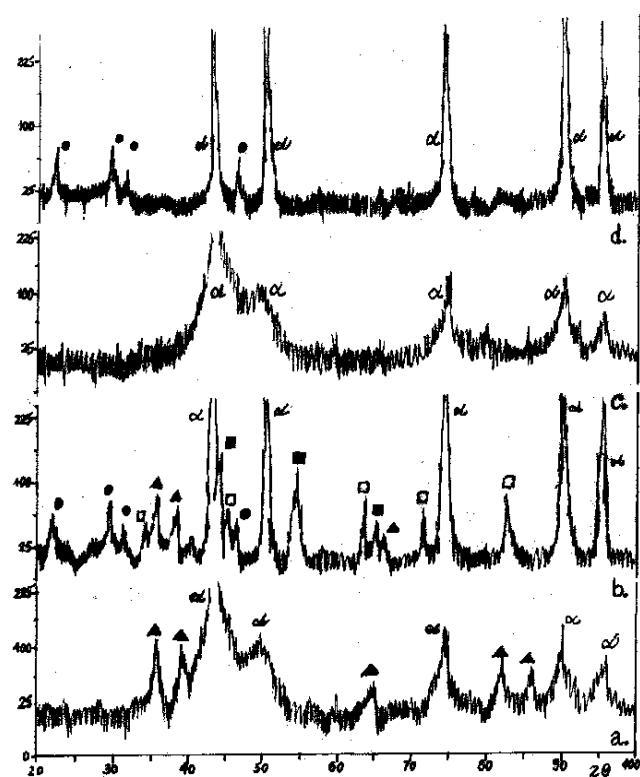
W oparciu o wykonane przekroje poprzeczne warstw kompozytowych (rys. 2) stwierdzono, że wykazują one jednorodną strukturę na całej grubości. Nie stwierdzono obecności wewnętrznych pęknięć lub porów, które mogłyby świadczyć o występowaniu okluzji gazowych.



Rys. 2. Zgląd poprzeczny warstwy kompozytowej Ni55,6%-Mo15,8%+Ti28,6% ($j = 250 \text{ mA/cm}^2$)

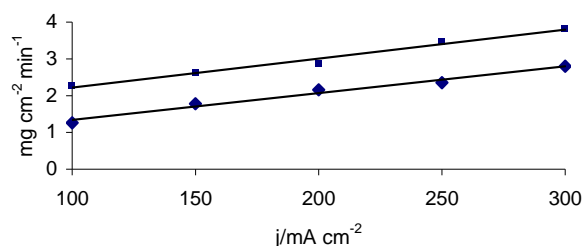
Fig. 2. Cross-sectional image of Ni55,6%-Mo15,8%+Ti28,6% ($j = 250 \text{ mA/cm}^2$) composite layer

Badania składu fazowego warstw stopowych Ni-Mo potwierdziły wnioski uzyskane w poprzedniej pracy [17], stwierdzono obecność sąsiadujących ze sobą poszerzonych refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od nanokrystalicznej fazy stopu Ni-Mo. Na wszystkich dyfraktogramach warstw Ni-Mo+Ti stwierdzono obecność sąsiadujących ze sobą poszerzonych refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od nanokrystalicznej fazy osnowy Ni-Mo oraz obecność ostrych pików dyfrakcyjnych charakterystycznych dla występowania fazy krystalicznego tytanu (rys. 3).



Rys. 3. Dyfraktogramy warstw kompozytowych Ni-Mo+Ti oraz stopu α Ni-Mo przed i po obróbce termicznej w temp. 1100°C : a) Ni-Mo+Ti, b) Ni-Mo+Ti po obróbce cieplnej, c) Ni-Mo, d) Ni-Mo po obróbce cieplnej; \bullet Ni₄Mo; α Ni; \blacksquare NiTi; \square Ni₃Ti; \blacktriangle Ti

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ni-Mo+Ti composite layers and Ni-Mo alloys before and after thermal treatment at 1100°C : a) Ni-Mo+Ti, b) Ni-Mo+Ti after thermal treatment, c) Ni-Mo, d) Ni-Mo after thermal treatment; \bullet Ni₄Mo; α Ni; \blacksquare NiTi; \square Ni₃Ti; \blacktriangle Ti



Rys. 4. Zależność szybkości procesu osadzania warstw kompozytowych Ni-Mo+Ti_o (1) oraz warstw stopowych Ni-Mo (2) od gęstości prądu osadzania

Fig. 4. The rate of deposition as function of deposition current density for: 1) Ni-Mo+Ti, 2) Ni-Mo

Zauważono, że obróbka termiczna powoduje zmianę składu fazowego warstw Ni-Mo oraz Ni-Mo+Ti. Zarówno w przypadku warstw stopowych, jak i kompozytowych poddanych obróbce cieplnej stwierdzono na dyfraktogramach obecność refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od związków międzymetalicznych; w warstwach Ni-Mo stwierdzono obecność Ni₄Mo, w warstwach Ni-Mo+Ti obecność Ni₄Mo oraz NiTi i Ni₃Ti. Obecność tych związków świadczy o tym, że podczas procesu wygrzewania warstw stopowych Ni-Mo zaszła reakcja krystalizacji nanokrystalicznej fazy stopowej. W warstwach kompozytowych zaszła zarówno reakcja krystalizacji osnowy Ni-Mo, jak i chemiczna reakcja osnowy z wbudowanym proszkiem Ti i utworzenie połączeń niklowo-tytanowych.

Przyrost masy warstwy w jednostce czasu na jednostkę powierzchni podłoża wskazuje, że szybkość elektroosadzania warstw jest zależna od wartości stosowanej gęstości prądowej (rys. 4). Zarówno w przypadku warstw stopowych, jak i kompozytowych szybkość procesu osadzania rośnie wraz ze wzrostem gęstości prądu osadzania, jednak w przypadku warstw kompozytowych uzyskuje się znacznie wyższe wartości.

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

- Z kąpeli cytrynianowej w zakresie pH 6,5÷7,5 możliwe jest otrzymanie warstw stopowych Ni-Mo zawierających maksymalnie około 30% molibdenu oraz warstw kompozytowych Ni-Mo+Ti zawierających maksymalnie około 25% Mo oraz 67% Ti.
- Mechanizm zabudowania tytanu do stopowej osnowy Ni-Mo opiera się na zjawisku adsorpcji jonów obecnych w kąpeli galwanicznej na powierzchni metalicznego proszku tytanu.
- Proces zabudowywania proszku tytanowego jest procesem hamującym i konkurencyjnym do procesu indukowanego współosadzania molibdenu z niklem.
- Szybkość osadzania kompozytu Ni-Mo+Ti jest większa od szybkości osadzania warstw stopowych Ni-Mo. Wynika to prawdopodobnie z wpływu adsorpcji jonów niklowych na proszku tytanu i faktu równoczesnego jego zabudowywania.

- Obróbka termiczna warstw Ni-Mo oraz Ni-Mo+Ti powoduje zmianę składu fazowego zarówno warstw stopowych, jak również kompozytowych i pozwala na otrzymanie związków międzymetalicznych Ni₄Mo oraz NiTi i Ni₃Ti.

Praca finansowana ze środków KBN Projekt Nr PBZ32/KBN/-013/T08/10.

LITERATURA

- [1] Niedbała J., Budniok A., Gierlotka D., Surówka J., *Thin Solid Films* 1995, 226, 113.
- [2] Łosiewicz B., Stepien A., Gierlotka D., Budniok A., *Thin Solid Films* 1999, 349.
- [3] Gierlotka D., Rówiński E., Budniok A., Łągiewka E., *J. Appl. Electrochem.* 1997, 27, 12, 1324.
- [4] Serek A., Budniok A., *Archiwum Nauki o Materiałach* 1999, 20, 4, 259-268.
- [5] Makifuchi Y., Terunuma Y., Nagumo M., *Materials Science Engineering* 1997, A226-228, 312-316.
- [6] Niedbała J., Budniok A., *Electrolytic composite Ni-P-MeO layers as anode materials, Surface Electrochemistry of the metal/electrolyte interface as portrayed by structure sensitive data, Alicante SPAIN, 7-10 September 1997.*
- [7] Nawrat G., Małachowski A., Gonet M., Korczyński A., *II Ogólnopolska Konf. Nauk. Inżynieria Powierzchni'96, Problemy Eksploatacji* 1996, 4(23), 213-226.
- [8] Degrez M., Winand D., *Oberfläche-Surface* 1990, 8, 8.
- [9] Crousier J., Eyraud M., Crousier J.P., Roman J.M., *J. Appl. Electrochem.* 1992, 22, 749.
- [10] Podhala E.J., Landolt D., *Proc. Electrochemical Soc.* 1994, 94-31, 71.
- [11] Niedbała J., Wykpis K., Budniok A., Łągiewka E., *Archiwum Nauki o Materiałach* (w druku).
- [12] Beltowska-Lehman E., Chassaing E., *J. of Applied Electrochemistry* 1997, 5, 27, 568-572.
- [13] Zeng Y., Yao S.W., Cao X.Q., Huang X.H., Zhong Z.Y., Guo H.T., *Chinese Journal of Chemistry* 1997, 3, 15, 193-200.
- [14] Shervedani R.K., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 7, 2219-2225.
- [15] Landolt D., Podhala E.J., Zech N., *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1999, 208, 1-2, 167-182.
- [16] Jakšić J.M., Vojnović M.V., Krstajić N.V., *Electrochim. Acta* 2000, 45, 4151.
- [17] Łągiewka E., Budniok A., Niedbała J., *Struktura stopów Ni-Mo otrzymanych elektrolitycznie, Archives of Material Science* 2002, 23, 2, 137-150.
- [18] Panek J., Serek A., Budniok A., Rówiński E., Łągiewka E., *J. Hydrogen Energy* 2003, 28/2, 169-175.

Recenzent
Henryk Bala