

Iwona Napłoszek-Bilnik¹, Antoni Budniok²
 Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

OTRZYMYWANIE I TERMICZNA MODYFIKACJA WARSTW KOMPOZYTOWYCH Ni+Al

Badano wpływ zawartości proszku glinu w kąpeli galwanicznej na skład chemiczny warstw kompozytowych Ni+Al, otrzymywanych elektrolitycznie w warunkach galwanostatycznych ($1170 \text{ C} \cdot \text{cm}^{-2}$) na podłożu stalowym. Kąpiel galwaniczna zawierała proszek glinu w ilości: 20, 40, 60, 80, 100 g/dm^3 . Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości Al w kąpeli jego zawartość w warstwie osiąga 16%, po czym maleje do około 11%. Dla optymalnego składu kąpeli galwanicznej zapewniającego otrzymanie warstw o zawartości 16% Al określono wpływ wartości gęstości prądowej na ilość wbudowywanego Al do warstwy. Następnie warstwy te były wygrzewane w piecu elektrycznym, do którego doprowadzany był argon. Badania składu fazowego przeprowadzono za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej, a analizę składu chemicznego metodą atomowej absorpcji. Przeprowadzone badania wykazały możliwość otrzymywania warstw kompozytowych na osnowie Ni z zabudowanymi ziarnami Al. Warstwy poddane modyfikacji termicznej w temperaturze 873 K, obok obecności krystalitów niklu i glinu, wykazują obecność związków międzymetalicznych Ni_2Al_3 i Ni_3Al_4 .

PRODUCTION AND HEAT TREATMENT Ni+Al COMPOSITE LAYERS

Electrolytic nickel layers are typified by good corrosion resistance and electrochemical activity in the processes of cathodic hydrogen evolution and anodic oxygen evolution. In order to improve of utilizable properties of the nickel layers, the coatings were co-deposited from baths containing metal oxides (Al_2O_3 , Al_3O_4 , NiO). Incorporating into a metallic matrix of composite component as metallic powder and its embedding into the matrix structure follows to obtain a new kind of composite material. Therefore, the present study was undertaken in order to obtain the electrolytic composite layers containing embedded aluminum grains into a nickel matrix. The structure and properties of Ni+Al alloys were determined using different methods. Composite Ni+Al layers were prepared by simultaneous electrodeposition of nickel and aluminum on a steel substrate in which 20, 40, 60, 80, 100 g/dm^3 of Al powder were suspended. The electrodeposition was carried out under galvanostatic conditions at a temperature of 293 K and the current density of $j_D = 300 \text{ mA/cm}^2$ for 1 h. The phase composition of the layers was investigated by the X-ray diffraction method. The surface morphology of the coatings was examined by means of a stereoscopic microscope Nikon. The obtained Ni+Al layers are of mat, rough metallic surface. There are a visible Al grains on the layer surface (Fig. 1). X-ray analysis of Ni+Al layers revealed their two phase composition (Fig. 2a). It was found that the phase structure of obtained layers depends on phosphorous content in the layer only. Atomic absorption spectroscopy was used for chemical characterization of the layers. The influence of aluminum powder content in an electroplating bath on the chemical composition of Ni+Al layers was examined. Chemical analysis of the Ni+Al layers confirms the co-deposition of Ni and Al. It was ascertained that the increase aluminum powder amount in the bath causes the rise in Al content embedded into the composite layers. In the layers of Ni+Al a linear increase of Al content in the layer from 15% to about 20% was observed (Tab. 1). It was assumed that mechanism of Al embedding into the layer based on the adsorption phenomena and migration of the charged suspension micelles towards the cathode. The chemical composition of the layers depends also on current density deposition (Tab. 2). It was showed that from the bath containing 40 g Al/dm^3 at the current density equal 320 mA/cm^2 composite layer containing about 16% Al was obtained. In this case the average mass increment has also maximal value. The result of that process is possibility to obtain considerable thickness and good adhesivity of those composite layers. The thickness of composite layers increase linearly with the increasing of Al content in the bath. It is equal 120 and 150 micrometers for Ni+Al. The heat treatment of the layer at 873 K was done. It was ascertained that after the thermal treatment the obtained layers are of mat, rough metallic surface (Fig. 3). Depending on time of heat treatment the different surface morphology are obtained. This indicates on chemical reaction in solid state of the layer. Markedly different X-ray spectra were obtained for the electrocoatings heated in the argon atmosphere. The main peaks corresponding to the Ni and Al coexist with the new ones corresponding to new phases: Ni_2Al_3 , Ni_3Al_4 (Fig. 2b). Such phases can take part in hydrogen electroevolution.

WSTĘP

W celu poprawy własności użytkowych warstw niklowych często prowadzi się współosadzanie ich z kąpeli zawierających zawiesiny tlenków metali, węglków, azotków lub PTFE [1-5]. Mechanizm otrzymywania takich warstw był w literaturze już sygnalizowany [5]. Ostatnio podjęte zostały także próby wprowadzenia cząstek sproszkowanych metali do osnowy niklowej [6-

9]. Takie postępowanie prowadzi w każdym przypadku

do otrzymania warstw o strukturze kompozytu. W zależności od rodzaju składnika kompozytu elektrolitycznie otrzymane warstwy kompozytowe mogą znaleźć zastosowanie tribologiczne, dekoracyjne lub elektrochemiczne [10, 11].

¹ mgr, ² prof. dr hab.

Wśród elektrolitycznie otrzymywanych warstw kompozytowych zawierających proszek metalu szczególnego znaczenia nabierają te, które jako składnik kompozytu posiadają wbudowane takie metale, których nie da się elektrolitycznie w prosty sposób wydzielić z roztworów wodnych [7, 8]. Do takich metali należą np.: wolfram, tytan, molibden, glin i inne. Materiały takie można otrzymać także metodą szybkiego chłodzenia, mechanicznego stopowania, plazmowego napyłania, chemicznej redukcji, implantacji jonowej, jak i metalurgii ogniowej. Cienkie warstwy z tych materiałów otrzymuje się jedynie metodami różnorodnego napyłania próżniowego. Doniesienia literaturowe odnoszą do ich struktury i właściwości dość wyczerpująco charakteryzują otrzymywane materiały [12-21].

Elektrolitycznie otrzymane warstwy kompozytowe Ni+Al posiadają znaczenie ze względu na możliwość ich obróbki cieplnej i otrzymywanie związków międzymetalicznych typu Ni_xAl_y w strukturze warstwy. Takie związki charakteryzują się selektywną odpornością na działanie stężonych roztworów alkaliów, a także wykazują dobre cechy odporności na korozję wysokotemperaturową [21]. Ponadto posiadają duże znaczenie przy otrzymywaniu niklu Raney'a, służącego jako materiał elektrodowy do elektrolitycznego wydzielania wodoru. W literaturze nie znaleziono opisu zastosowania metod elektrochemicznych do bezpośredniego otrzymywania takich warstw z roztworów wodnych. Jedynie praca C.A. Zell dotyczy elektrolitycznego otrzymywania warstw Ni+Al, ale z roztworów stopionych soli tych metali [14].

W naszym zespole podejmowano próby zabudowania proszku glinu na tlenkowym nośniku do amorficznej osnowy niklowej [22]. Stwierdzono, że w procesie elektroosadzania warstwy, poprzez zmianę parametrów, takich jak: gęstość prądu, skład kąpeli galwanicznej, temperatura i czas osadzania, pH roztworu, można modyfikować skład chemiczny i strukturę stopu, a przez to wpływać na jego właściwości.

Celem niniejszej pracy jest otrzymanie elektrolitycznych warstw kompozytowych Ni+Al oraz określenie wpływu warunków prądowych i zawartości proszku Al w kąpeli na skład chemiczny i morfologię powierzchni warstw, a także zbadanie możliwości przeprowadzenia obróbki termicznej otrzymanych warstw.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni+Al otrzymywano z elektrolitu o składzie (g/dm^3): 56 $H_4N_2NiO_6S_2 \cdot 4H_2O$, 15 $(NH_4)_2SO_4$, 9 H_3BO_3 , 15 CH_3COONa . Do kąpeli dodawano proszku glinu w ilości: 20, 40, 60, 80, 100 g/dm^3 . Do sporządzenia kąpeli użyto wody podwójnie destylowanej oraz odczynników chemicznych o stopniu czystości cz.d.a. Zasadność roztworu w za-kresie 6,8÷7,0 regulowano poprzez

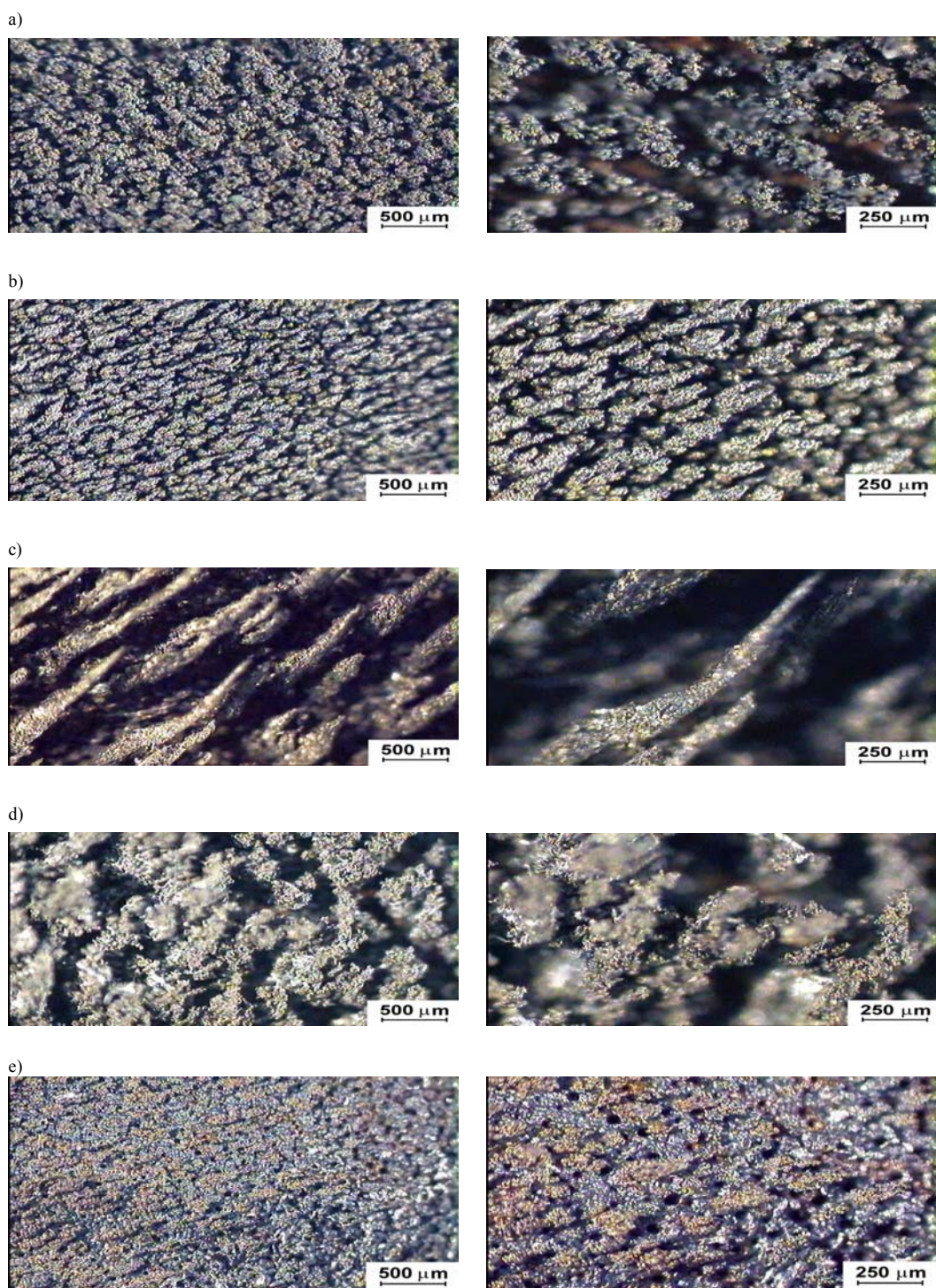
dodawanie kilku kropli stężonego NaOH. Proces elektroosadzania prowadzono na podłożu stalowym St3S o powierzchni

2 cm^2 . Przed rozpoczęciem elektroosadzania podłoże było czyszczone mechanicznie za pomocą papieru ściernego, a następnie odfuszczone i trawione w roztworach standardowych dla stali. Po wytrawieniu podłoża, przepłukaniu i dokładnym wysuszeniu płytki ważono w celu późniejszego określenia masy uzyskanej warstwy. Warstwy osadzano jednostronnie na powierzchnię płytki, której druga strona była izolowana odpornym chemicznie klejem typu DISTAL. Elektrolityczne osadzanie warstw z kąpeli o zróżnicowanej zawartości Al (20, 40, 60, 80, 100 g/dm^3) przeprowadzono przy stałej gęstości prądowej, wynoszącej 300 mA/cm^2 . W każdym przypadku otrzymywania warstwy przepuszczano ładunek elektryczny równy 1170 $C \cdot cm^{-2}$. Dla optymalnego składu kąpeli galwanicznej, zapewniającego otrzymanie warstw o dobrej przyczepności do podłoża, określono wpływ wartości gęstości prądowej na ilość wbudowywanego Al do warstwy. Elektroosadzanie prowadzono przy gęstościach prądowych: 260, 280, 300, 320, 360, 400 mA/cm^2 i stałej zawartości proszku Al w kąpeli równej 40 g/dm^3 . Dla każdej gęstości prądu osadzania stopu stosowano świeżą porcję kąpeli. Temperatura kąpeli wynosiła 293 K, zaś pH utrzymywane było na stałym poziomie, wynoszącym 6,8÷7,0. Podczas prowadzenia procesu elektroosadzania kąpeli mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego. Prędkość obrotów wynosiła 500 obr/min. Anoda platynowa o powierzchni około 1 dm^2 umieszczona była równolegle do powierzchni osadzanej warstwy.

Obróbkę cieplną warstw kompozytowych Ni+Al przeprowadzono w piecu elektrycznym. Do wnętrza pieca wprowadzono argon o nadciśnieniu 0,02 MPa w stosunku do ciśnienia atmosferycznego. W pierwszej fazie pracy piec był nagrzewany przez około 1 godzinę do temperatury 873 K, z równoczesnym przepływem argonu, w drugiej fazie następowała obróbka termiczna warstwy w tej temperaturze w czasie 8 godzin, a w końcowej fazie - studzenie pieca do temperatury otoczenia. Przez cały czas pracy pieca do jego wnętrza doprowadzany był argon.

Dyfraktogramy stopów wykonano za pomocą dyfraktometru firmy Philips, stosując promieniowanie CuK_{α} oraz monochromator grafitowy. Rejestrację dyfraktogramów prowadzono metodą ciągłą w celu otrzymania pełnego dyfraktogramu i zapisu profilu jego poszczególnych refleksów w zakresie kątowym 2θ 20÷90°. Analizę chemiczną przeprowadzono metodą atomowej absorpcji za pomocą spektrometru atomowej absorpcji firmy PERKIM-ELMER. Przyczepność warstw do podłoża sprawdzano za pomocą wielokrotnego zginania mechanicznego aż do złamania podłoża.

Do badania morfologii powierzchni wykorzystano mikroskop stereoskopowy firmy Nikon. Grubości warstw oszacowano na podstawie przyrostu mas oraz wykonanych zglądów poprzecznych.



Rys. 1. Wpływ zawartości proszku Al w kąpeli galwanicznej na morfologię warstw Ni+Al: a) 20, b) 40, c) 60, d) 80, e) 100 g Al/dm³ ($j = 300 \text{ mA/cm}^2$)

Fig. 1. Dependence of the amount of Al powder in the galvanic bath on surface morphology of Ni+Al layers: a) 20, b) 40, c) 60, d) 80, e) 100 g Al/dm³ ($j = 300 \text{ mA/cm}^2$)

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Otrzymane elektrolitycznie warstwy kompozytowe Ni+Al charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża i nie wykazują naprężeń wewnętrznych, powodujących pękanie lub odwarstwianie się powłok od podłoża. Cechuje je szara, matowa barwa i chropowata jednorodna powierzchnia. Morfologia powierzchni warstw otrzymanych w jednakowych warunkach prądowych zależy od zawartości zawiesiny proszku glinowego w kąpeli. W miarę wzrostu zawartości glinu w kąpeli następuje coraz większe jego zabudowanie do warstwy, co powoduje wzrost rozwinięcia topografii powierzchni (rys. 1).

Przy zawartości 60÷80 g Al/dm³ obserwuje się występowanie efektów aglomeracji proszku glinowego. Skład chemiczny warstw otrzymanych w jednakowych warunkach prądowych (300 mA/cm²) jest mało zależny od zawartości glinu w kąpeli i zmienia się w granicach 15÷20% (tab.1). Optymalne właściwości przyczepności do podłoża stalowego wykazują warstwy otrzymane z kąpeli zawierającej 40 g Al/dm³. Przeprowadzone próby wielokrotnego zginania mechanicznego takich warstw wykazały, że są one dobrze przyczepne i łamią się bez odpryskiwania od podłoża. Przyrost masy warstwy przy przepuszczeniu jednakowego ładunku elektrycznego jest w przybliżeniu stały i niezależny od zawartości Al w kąpeli zawiesinowej (tab. 1). Oznacza to stałą wydajność prądową osadzania osnowy kompozytu przy w miarę stałej ilości wbudowywanego glinu. Grubość tak otrzymanych warstw wynosi około 150 mikrometrów.

TABELA 1. Zależność grubości warstw Ni+Al od ilości proszku Al w kąpeli galwanicznej

TABLE 1. Dependence of the mass increase of the deposited layers Ni+Al on the amount of Al powder in the bath

Zawartość Al w kąpeli galwanicznej, g/dm ³	Gęstość prądu mA/cm ²	% Al	Średnie przyrosty masy g/cm ²
20	300	15	0,32 ±0,05
40	300	16	0,33 ±0,05
60	300	18	0,25 ±0,05
80	300	20	0,305 ±0,05
100	300	19	0,35 ±0,05

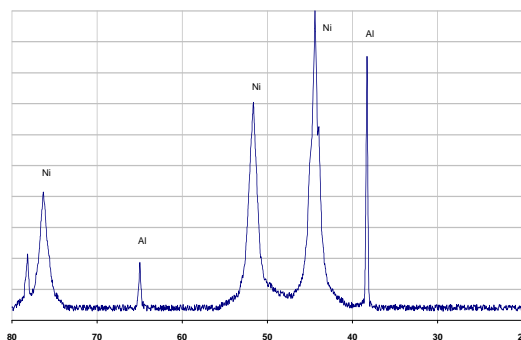
Ze wzrostem gęstości prądowej osadzania tych warstw od 280 do 300 mA/cm² z kąpeli zawierającej 40 g Al/dm³ procentowa zawartość glinu w powłoce rośnie od 9 do 16%, a następnie przy dalszym wzroście gęstości prądowej do 400 mA/cm² obserwuje się spadek zawartości glinu do 6% (tab. 2). Taka zmiana składu chemicznego jest charakterystyczna dla przypadku kulostatecznego osadzania warstwy kompozytowej. Równocześnie przyrosty masy warstwy zwiększają się, osiągając

maksymalne swoje wartości przy gęstości prądowej 300÷320 mA/cm², a następnie ulegają zmniejszeniu. Grubość otrzymanych warstw rośnie ze wzrostem gęstości prądowej ich otrzymywania od około 50 do około 150 μm (300 mA/cm²), a następnie spada do około 70 μm (400 mA/cm²). Taki charakter zmian oznacza podobną zmianę wydajności prądowej wraz ze wzrostem gęstości prądowej otrzymywania warstwy, przy czym do warstw o większej masie zabudowuje się więcej glinu.

TABELA 2. Zależność grubości warstw od gęstości prądu osadzania

TABLE 2. Dependence of the mass increase of the deposited layers on the current density

Zawartość Al w kąpeli galwanicznej, g/dm ³	Warunki osadzania mA/cm ²	% Al	Średnie przyrosty masy g/cm ²
40	260	9	0,095 ±0,05
40	280	11	0,12 ±0,05
40	300	16	0,33 ±0,05
40	320	10	0,335 ±0,05
40	360	8	0,225 ±0,05
40	400	6	0,185 ±0,05



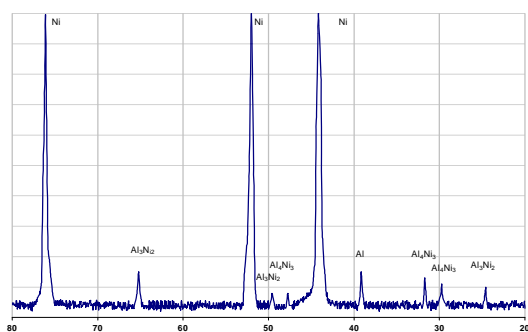
Rys. 2. Dyfraktogram warstwy Ni+Al (40 g Al/dm³, j = 300 mA/cm²)

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Ni+Al composite layers (40 g Al/dm³, j = 300 mA/cm²)

Komentarz [AS1]: 1

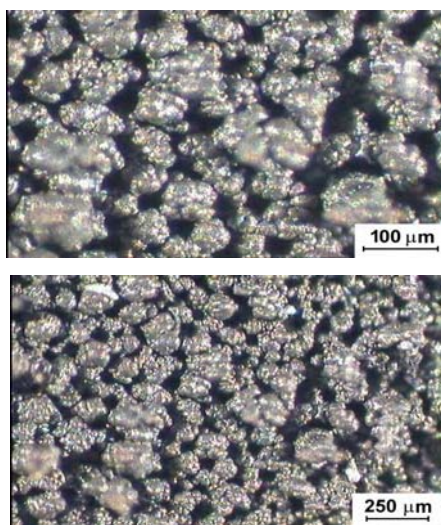
Badania składu fazowego warstw Ni+Al wykazały ich kompozytową budowę. Dyfraktogramy warstw kompozytowych uwidaczniają występowanie ostrych refleksów pochodzących od Ni i Al (rys. 2). Taki skład fazowy warstw jest niezależny od warunków prądowych ich otrzymywania oraz zawartości glinu w kąpeli zawiesinowej. Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstw Ni+Al poddanych obróbce cieplnej w temperaturze 600°C wykazała możliwość zachodzenia reakcji w ciele stałym pomiędzy niklową osnową kompozytu a jego składnikiem. W wyniku tego powstają związki międzymetaliczne Ni₂Al₃ i Ni₃Al₄. Potwierdzeniem ich obecności jest występowanie odpo-

wiednich refleksów tych faz na dyfraktogramie warstwy poddanej obróbce cieplnej (rys. 3). Utworzenie fazy Ni_2Al_3 jest bardzo korzystne ze względu na możliwość zastosowania takich warstw jako materiały elektrodowe do elektrolitycznego wydzielania wodoru [23]. Aktywność elektrochemiczna fazy Ni_3Al_4 nie była dotąd badana. Topografia powierzchni warstw poddanych obróbce cieplnej (rys. 4) wyraźnie różni się od topografii warstw wyjściowych (rys. 1b). Charakteryzują się one bardziej jednorodną powierzchnią pod względem morfologicznym.



Rys. 3. Dyfraktogram warstwy Ni+Al (40 g Al/dm^3 , $j = 300 \text{ mA/cm}^2$) po obróbce cieplnej w temperaturze 873 K przez 8 h

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of Ni+Al composite layers (40 g Al/dm^3 , $j = 300 \text{ mA/cm}^2$) after heat treatment at 873 K during 8 h



Rys. 4. Morfologia powierzchni warstwy Ni+Al po obróbce cieplnej w temperaturze 873 K przez 8 h (40 g Al/dm^3 , $j = 300 \text{ mA/cm}^2$)

Fig. 4. Surface morphology of Ni+Al composite layers after heat treatment at 873 K during 8 h (40 g Al/dm^3 , $j = 300 \text{ mA/cm}^2$)

WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynika, że istnieje możliwość elektrolitycznego otrzymywania warstw kompozytowych na osnowie Ni zawierających wbudowany Al. Zawartość Al w kąpeli galwanicznej wywiera wpływ na skład chemiczny warstwy. Warstwy są dobrze przylegające do podłoża, nie odwarstwiają się i nie wykazują naprężeń wewnętrznych. Maksymalną zawartość glinu w takiej warstwie (około 16%) uzyskuje się z kąpeli zawierającej 40 g Al/dm^3 przy gęstości prądowej równej 300 mA/cm^2 . Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że warstwy Ni+Al posiadają budowę kompozytową niezależnie od warunków elektrolitycznego otrzymywania i składu kąpeli zawieszinowej. W krystalicznej osnowie niklowej wbudowane są ziarna oddzielnej krystalicznej fazy Al. Skład fazowy jest niezależny od ilości proszku Al w kąpeli galwanicznej. Przeprowadzona obróbka cieplna wykazała, że na skutek przereagowania Ni z Al w fazie stałej tworzą się związki międzymetaliczne Ni_2Al_3 i Ni_3Al_4 .

*Praca finansowana ze środków KBN
(Projekt nr PBZ/KBN-041/T08/20-12).*

LITERATURA

- [1] Niedbała J., Budniok A., Gierlotka D., Surówka J., Ni-P-NiO electrolytic layers as anode materials, *Thin Solid Films* 1995, 226, 113.
- [2] Łosiewicz B., Stepien A., Gierlotka D., Budniok A., Composite layers in an Ni-P system containing TiO_2 and PTFE, *Thin Solid Films* 1999, 349, 43-50.
- [3] Gierlotka D., Rówiński E., Budniok A., Łągiewka E., *J. Appl. Electrochem* 1997, 27, 12, 1324.
- [4] Serek A., Budniok A., Dyspersja wolframu w elektrolitycznych warstwach niklowych, *Archiwum Nauki o Materiałach* 1999, 20, 4, 259-268.
- [5] Budniok A., Łosiewicz B., Popczyk M., Serek A., Production and structure of new electrode materials based on Ni-P amorphous matrix, *Proceedings of 197-th Meeting of The Electrochemical Society, Toronto September 2000*, Abstract No. 1209.
- [6] Budniok A., New electrode materials containing metallic powder or metal oxide embedded in the nickel matrix, *Proc. of VII International Symposium FORUM, Warsaw 2001 AE-O1 186*.
- [7] Serek A., Budniok A., Characteristic of nickel composite layers containing titanium powder, *Proc. of VII International Symposium FORUM, Warsaw 2001 AE-P-13*.
- [8] Budniok A., Serek A., New electrode materials containing metallic powder in the amorphous matrix of Ni-P, *Abstract No. A237, 1st International Materials Symposium Materials 2001, Coimbra University, Mechanical Engineering Department, Coimbra, Portugal, April 9-11, 2001*.
- [9] Serek A., Budniok A., Production of electrolytic nickel and nickel-phosphorous composite layers containing titanium, *Current Physics* (wysłane do druku).
- [10] Szczygieł B., Studium nad otrzymywaniem i właściwościami elektrolitycznych warstw dyspersyjnych niklu z wę-

- glikiem krzemu, *Prace Naukowe Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, Seria Monografie* 47, 15, Wrocław 1998.
- [11] Lasia A., Linlin Chen, Ni-Al Powder Electrocatalyst for hydrogen evolution, Effect of heat-treatment on morphology, composition, and kinetics, *Département de Chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec J1K 2R1, Canada, J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, 9.
- [12] Kopit Y., The ability of systems based on Ni, Al and Ti to be synthesized by self-propagating high-temperature synthesis (SHS), *Intermetallics* 2001, 9, 5, 387-393.
- [13] Hibino A., Matsuoka S., Kiuchi M., Synthesis and sintering of Ni sub 3 Al intermetallic compound by combustion synthesis process, *Journal of Materials Processing Technology* 2001, 112, 1, 127-135.
- [14] Zhang H.F., Wang A.M., Li H., Song Q.H., Ding B.Z., Hu Z.Q., Microstructure and catalytic properties of rapidly quenched Ni-Al-Cr-Fe alloy, *Materials Letters* 2001, 48, 6, 347-350.
- [15] Zell C.A., Freyland W., In situ STM and STS study of Ni_xAl_{1-x} alloy formation on Au(111) by electrodeposition from a molten salt electrode, *Chemical Physics Letters* 2001, 337, 293-298.
- [16] Ding J.J., Rogl P., Schmidt H., Phase relations in the Al-rich corner of the Ti-Ni-Al system, *Journal of Alloys and Compounds* 2001, 317-318, 379-384.
- [17] Bach F.W., Babiak Z., Duda T., Rothardt T., Tegeder G., Impact of self propagating high temperature synthesis of spraying materials on coatings based on aluminium and metal-oxides, *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium, Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2001*, 497-502.
- [18] Tan Y., Shinoda T., Mishima Y., Suzuki T., Stoichiometry splitting of beta phase in Ni-Al-Mn, Ni-Al-Co and Ni-Al-Fe ternary systems, *Materials Transactions* 2001, 42, 3, 464-470.
- [19] Ohmi T., Yanoma J., Kudoh M., Melting behavior of reaction products during thermite-type combustion synthesis of Ni-Al intermetallic compounds, *Journal of the Japan Institute of Metals* 2001, 65, 3, 167-170.
- [20] De Fraga Malfatti C., Klein C.W., Manhabosco T.M., Ferreira J.Z., Corrosion resistance of electroless nickel with particles incorporated, *Anais do 55 Congresso Anual da Associacao Brasileira e Materiais* 2000, 234-242.
- [21] Mukasyan A., Pelekh A., Varma A., Rogachev A., Jenkins A., Effects of gravity on combustion synthesis in heterogeneous gasless systems, *AIAA Journal* 1997, 35, 12, 1821-1828.
- [22] Gruszka A., Budniok A., Production and structure of electrocoatings Ni-P-TiO₂-Al, *Advanced Performance Materials* 1999, 6, 2, 141.
- [23] Lasia A., Applications of the Electrochemical Impedance Spectroscopy to Hydrogen Adsorption, Evolution and Absorption into Metals, *Département de Chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec* 2001.

Recenzent
Andrzej Wolkenberg