

Andrzej Serek<sup>1</sup>, Antoni Budniok<sup>2</sup>

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

## OTRZYMYWANIE I WŁASNOŚCI ELEKTROLITYCZNYCH WARSTW KOMPOZYTOWYCH NA OSNOWIE NIKLU ZAWIERAJĄCYCH TYTAN

Badano wpływ zawartości proszku tytanowego w kąpeli galwanicznej na proces elektrolitycznego osadzania warstw kompozytowych Ni+Ti oraz Ni-P+Ti na podłożu stalowym. Ustalono wpływ zawartości tytanu w kąpeli galwanicznej na jego zawartość w warstwie kompozytowej. W badaniach struktury warstw wykazano ich kompozytową budowę. Stwierdzono, że wzrost zawartości proszku tytanowego w kąpeli powoduje wzrost ilości Ti w warstwach kompozytowych. Pozwala to na otrzymywanie warstw kompozytowych o dość znacznej grubości oraz dobrej przyczepności do podłoża. Obecność podfosforynu sodowego w kąpeli do nikiłowania obniża ilość tytanu w warstwie kompozytowej. Struktura fazowa powłok Ni+Ti, Ni-P+Ti jest zależna od obecności fosforu w warstwie.

### PRODUCTION OF ELECTROLYTIC NICKEL COMPOSITE LAYERS CONTAINING TITANIUM

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 (TiO<sub>2</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO), carbide, nitrides or PTFE. Incorporating into a metallic matrix of metal of composite component in powder form and its embedding into the matrix structure follows us to obtain a new kind of composite material. Therefore, the present study was undertaken in order to obtain the galvanic composite layers on a nickel matrix containing embedded titanium grains.

Composite Ni+Ti and Ni-P+Ti layers were prepared by simultaneous electrodeposition of nickel and titanium on a steel substrate from a Watts bath in which 4, 12, 20, 28 and 40 g/dm<sup>3</sup> of Ti powder were suspended. The electrodeposition was carried out under galvanostatic conditions at a temperature of 343 K and current density of  $j_D = 0.1 \text{ A/cm}^2$  for 0.5 h. The phase composition of the layers was investigated by the X-ray diffraction method (Fig. 1). It was found that the phase structure of obtained layers depends on phosphorous content in the layer only. The surface morphology of the coatings was examined by means of a stereoscopic microscope with a morphometric computer system (Fig. 2). It was ascertained that obtained layers are of mat, rough metallic surface with a visible titanium grains of embedded Ti powder. The surface of Ni+Ti layers are comparatively homogenous that point out an uniform distribution of Ti grains in the layer. Atomic absorption spectroscopy was used for chemical characterization of the layers. The influence of titanium powder content in an electroplating bath on the chemical composition of Ni+Ti and Ni-P+Ti layers was examined (Fig. 3). In the layers of Ni+Ti a linear increase of Ti content in the layer from 9% to about 25% was observed. In the layers of Ni-P+Ti a linear increase of Ti content in the layer from 5% to about 17% was observed. Chemical and phase analysis of the Ni+Ti and Ni-P+Ti layers confirms the co-deposition of Ni and Ti, and the formation of a homogeneous materials. It was also ascertained that the increase of titanium powder amount in the bath causes the rise in Ti content embedded into the composite layers. The presence of NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> in the basic bath reduces Ti content in the layers. Mass increase of the deposited layers depends on the amount of titanium powder in the bath and points out on nickel adsorption effects (Fig. 4). Using the microscopic method the thickness of the layers from cross-sections was evaluated (Fig. 5). The thickness of composite layers increase linearly with the increasing of Ti content in the bath (Fig. 6). It is equal 290 and 170 micrometers for Ni+Ti and Ni-P+Ti layers respectively. As conclusions it was stated that the Ni+Ti and Ni-P+Ti obtained layers exhibit the composite structure based on a nickel matrix. Those layers are typified by the crystalline or amorphous Ni-P system containing embedded crystalline titanium phase. The percentage increase of Ti content and Ni content decrease in the layers were observed along with the increase of Ti powder amount in the bath. It was assumed that mechanism of Ti embedding into the layer based on the adsorption phenomena and migration of the charged suspension micelles towards the cathode. The result of that process is possibility to obtain considerable thickness and good adhesivity of those composite layers.

### WSTĘP

Stopy na bazie niklu znalazły szerokie zastosowanie ze względu na znaczną odporność korozyjną w środowiskach kwaśnych i alkalicznych. Elektrolityczne warstwy niklowe o strukturze krystalicznej stosowane są głównie jako warstwy dekoracyjno-ochronne. Elektrolityczne amorficzne warstwy niklowe zawierające fosfor charakteryzują się dobrą odpornością korozyjną oraz dobrą aktywnością elektrochemiczną w procesach katodowego

wydzielania wodoru lub anodowego wydzielania tlenu

[1-4].

W celu poprawy własności użytkowych warstw niklowych na drodze elektrolitycznej wprowadzano do nich tlenki metali (TiO<sub>2</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO), węgliki lub azotki krzemu albo PTFE. Takie postępowanie prowadziło do otrzymania warstw o strukturze kompozytu. Charakteryzują się one specjalnymi właściwościami, takimi jak:

<sup>1</sup> mgr, <sup>2</sup> prof. dr hab.

dobra odporność korozyjna, podwyższona twardość, odporność na podwyższone temperatury, dobre własności katalityczne [5, 6].

Wśród elektrolitycznych warstw kompozytowych szczególną rolę mogą odgrywać takie warstwy, które obok metalicznej osnowy zawierają metaliczny składnik kompozytu (Metal Matrix Composite MMC). Istnieje możliwość elektrolitycznego wprowadzenia metali w postaci proszku do warstwy galwanicznej [7-9]. Zbudowanie metalicznego proszku w strukturę osnowy zezwala na otrzymanie nowego rodzaju materiału kompozytowego. Wprowadzenie stałych cząstek fazy metalicznej do osnowy kompozytu może zależeć od jej struktury. Osnowa niklowa może być otrzymana na drodze elektrolitycznej w postaci zarówno krystalicznej, jak i amorficznej. Pozwala to na przeprowadzenie oceny wpływu struktury osnowy na proces zabudowania cząstek stałych do warstwy kompozytowej. Celem tej pracy jest więc opracowanie warunków otrzymania galwanicznych warstw kompozytowych na osnowie krystalicznego i amorficznego niklu zawierających wbudowany proszek tytanu.

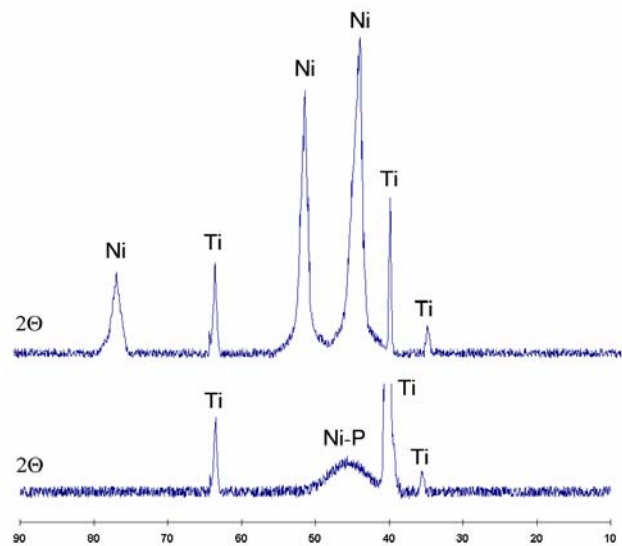
## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Warstwy kompozytowe Ni + Ti otrzymywano z kąpeli o składzie ( $\text{g/dm}^3$ ): 56  $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 10  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 8  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 54  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Do kąpeli dodawano proszku tytanu o czystości 99,9% (MERCK ~100 mesh) w ilości ( $\text{g/dm}^3$ ): 4, 12, 20, 28, 40, otrzymując kąpiel galwaniczną z zawiesiną (kąpiel A). Warstwy kompozytowe Ni-P+Ti otrzymywano z kąpeli A zawierającej dodatkowo 29  $\text{g/dm}^3$   $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (kąpiel B). Do sporządzenia obu kąpeli użyto wody podwójnie destylowanej oraz odczynników chemicznych o stopniu czystości cz.d.a. Proces elektroosadzania przeprowadzono na podłożu stalowym (018A1IT) o powierzchni 4  $\text{cm}^2$ . Przygotowanie podłoża polegało na mechanicznym czyszczeniu powierzchni, a następnie na odłuszczeniu i trawieniu w roztworach standardowych dla stali. Po wytrawieniu, przepłukaniu i dokładnym wysuszeniu podłoże ważono w celu późniejszego określenia masy otrzymanej warstwy. Wszystkie warstwy osadzano w warunkach galwanostatycznych przy gęstości prądu osadzania równej  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ , przepuszczając 180°C ładunku elektrycznego. Temperatura kąpeli wynosiła 343 K, zaś pH zawierało się w granicach 3,5÷4,5. Podczas procesu osadzania kąpiel poddawano mieszaniu mechanicznemu w celu ułatwienia transportu zawiesiny tytanu w obszary bliskie katody. Analizę ilościową składu chemicznego otrzymanych powłok wykonano za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z wykorzystaniem spektrometru Perkin-Elmer 603. Przyczepność warstw do podłoża sprawdzano za pomocą wielokrotnego zginania mechanicznego aż do złamania podło-

ża oraz próbami szoku termicznego, poprzez naprzemienne szybkie zanurzenie warstwy z podłożem w mieszaninie wody z lodem i następnie we wrzącej wodzie. Badania składu fazowego warstw przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, stosując dyfraktometr Philips oraz promieniowanie lampy  $\text{CuK}_\alpha$ . Rejestrację refleksów prowadzono w zakresie kątowym  $2\Theta$  10÷90°. Do badania morfologii powierzchni wykorzystano mikroskop stereoskopowy firmy Nikon. Grubości warstw oszacowano na podstawie masy i składu chemicznego warstw. Weryfikację tego oznaczenia przeprowadzono za pomocą mikroskopu metalograficznego, opierając się na wykonanych zglądach poprzecznych warstw.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Warstwy Ni+Ti wykazują dwufazową budowę. Dowodem tego jest występowanie na dyfraktogramie tych warstw ostrych refleksów, pochodzących od krystalitów niklu i tytanu. Świadczy to o krystalicznej budowie otrzymanej powłoki Ni+Ti. Obok krystalitów niklu powstałych w procesie elektroosadzania występują krystality tytanu zabudowanego w osnowie niklowej (rys. 1a).

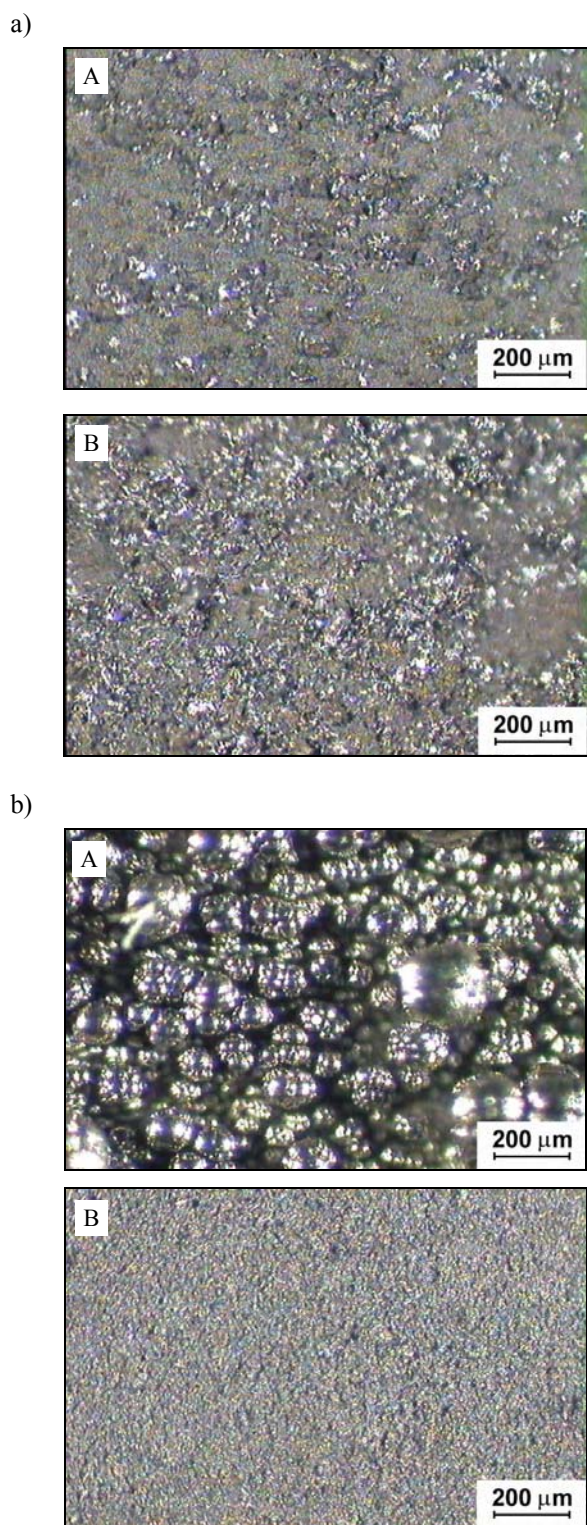


Rys. 1. Dyfraktogramy warstw kompozytowych: a) Ni+Ti, b) Ni-P+Ti

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of composite: a) Ni+Ti layers, b) Ni-P+Ti

Otrzymywane warstwy Ni+Ti charakteryzują się matową i chropowatą metaliczną powierzchnią, z widocznymi ziarnami zabudowanego proszku tytanowego. Powierzchnia warstw Ni+Ti jest w miarę jednorodna, co wskazuje na równomierne rozmieszczenie ziaren tytanu w warstwie. Ilość zawiesiny tytanu w kąpeli wywiera zatem wpływ na morfologię powierzchni warstwy Ni+Ti (rys. 2A. a, b). W miarę wzrostu ilości proszku tytanu w kąpeli warstwy charakteryzują się wzrastającym rozwinięciem powierzchni. Równocześnie obserwuje się li-

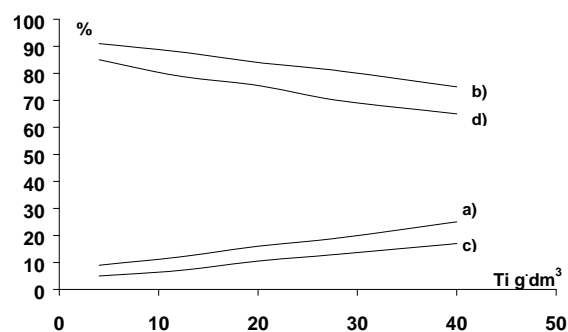
niowy wzrost zawartości tytanu w warstwie od około 9% Ti do około 25% Ti (rys. 3, krzywa a), przy również liniowym zmniejszaniu się zawartości niklu w warstwie od 91 do 75% (rys. 3, krzywa b).



Rys. 2. Morfologia powierzchni warstw kompozytowych przy zawartości tytanu w kąpeli: a) 4, b) 40 g/dm<sup>3</sup> dla A-Ni+Ti, B-Ni-P+Ti

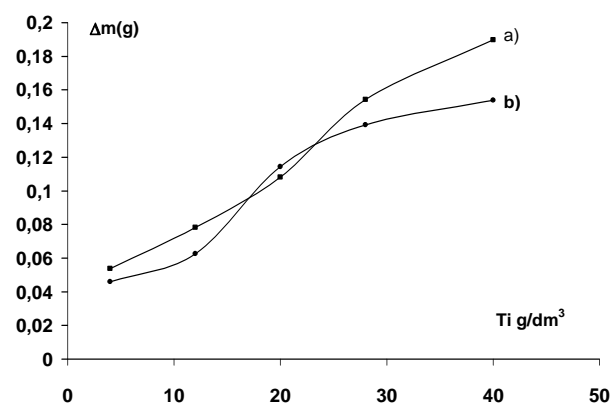
Fig. 2. Surface morphology of composite layers obtained from the bath containing Ti powder of (g/dm<sup>3</sup>): a) 4, b) 40 for A-Ni+Ti, B-Ni-P+Ti

Wyznaczony w badaniach morfometrycznych procentowy udział objętościowy fazy proszku tytanowego w warstwie jest w dobrej zgodności z wynikami analizy chemicznej (2÷3%).



Rys. 3. Wpływ zawartości proszku tytanowego w kąpeli na skład chemiczny: a - % Ti w warstwach Ni+Ti, b - % Ni w warstwach Ni+Ti, c - % Ti w warstwach Ni-P+Ti, d - % Ni w warstwach Ni-P+Ti

Fig. 3. The influence of Ti powder content in the galvanic bath on the chemical composite of the Ni+Ti and Ni-P+Ti layers: curve a - percentage of Ti in Ni+Ti layers, curve b - percentage of Ni in Ni+Ti layers, curve c - percentage of Ti in Ni-P+Ti layers, curve d - percentage of Ni in Ni-P+Ti layers



Rys. 4. Zależność przyrostu masy warstwy od ilości proszku tytanowego w kąpeli: a - Ni+Ti, b - Ni-P+Ti

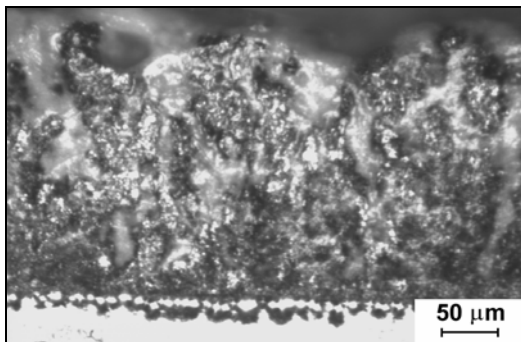
Fig. 4. Dependence of the mass increase of the deposited layers on the amount of titanium powder in the bath: a - Ni+Ti, b - Ni-P+Ti

Obecność proszku tytanowego w kąpeli wyraźnie aktywuje proces powstawania warstwy, czego dowodem może być prawie liniowy wzrost masy osadzonej warstwy w miarę wzrostu zawartości proszku tytanu w kąpeli (rys. 4, krzywa a). Opierając się na wynikach analizy chemicznej warstwy Ni+Ti, wyznaczono masę niklu osadzonego elektrolitycznie w każdym przypadku kąpeli z zawiesiną i porównano ją z masą wynikającą teoretycznie z ilości przepuszczonego ładunku elektrycznego. W ten sposób wyznaczono wydajność prądową osadzania niklu. Można na tej podstawie stwierdzić, że w miarę wzrostu ilości tytanu w kąpeli wydajność procesu elektroosadzania niklu wzrasta. Przyczyną tego faktu może być adsorpcja jonów niklowych na roz-

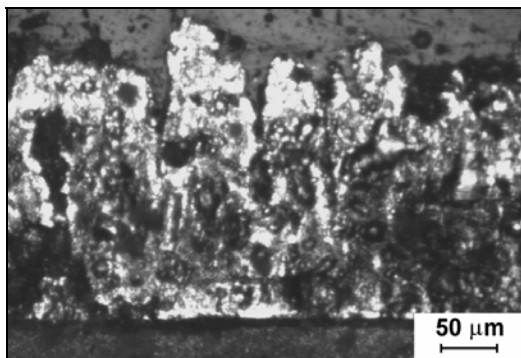
winiętej powierzchni proszku tytanowego. Zdolność takiej postaci częściowo zdehydratowanych jonów do wejścia w reakcję elektrodową jest znacznie większa niż prostych jonów niklowych w roztworze. Może to być bezpośrednią przyczyną zwiększenia szybkości ich rozładowania i zwiększenia wydajności prądowej ich osadzania na katodzie wraz z zabudowywaniem cząstek stałych do warstwy.

Grubość warstw Ni+Ti wyznaczono z przekrojów poprzecznych warstw metodą mikroskopową (rys. 5a), a także oszacowano na podstawie składu chemicznego i masy osadzonych warstw. Wyznaczone grubości są porównywalne w zakresie błędu  $5\div 10\%$ . Grubość warstwy kompozytowej wzrasta liniowo do około  $250\div 270$  mikrometrów w miarę zwiększania się zawartości zawiesiny tytanu w kąpeli (rys. 6, krzywa a). Warstwa o tak znacznej grubości jest bardzo dobrze przyczepna do stalowego podłoża. Wytrzymuje ona próbę szoku termicznego i nie odwarstwia się przy próbie wielokrotnego zginania i przełamania podłoża wraz z warstwą. Oznacza to brak typowych naprężeń charakterystycznych dla warstw galwanicznych, powodujących zmniejszenie adhezji do podłoża.

a)



b)



Rys. 5. Przekrój poprzeczny warstw kompozytowych otrzymanych z kąpeli zawierającej  $40 \text{ g/dm}^3$  proszku tytanu dla: a) Ni+Ti, b) Ni-P+Ti

Fig. 5. Cross-sectional image of composite layers obtained from the bath containing  $40 \text{ g/dm}^3$  Ti powder: a) Ni+Ti, b) Ni-P+Ti

Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstw Ni-P+Ti wykazała na dyfraktogramach obecność ostrych refleksów pochodzących od tytanu oraz obec-

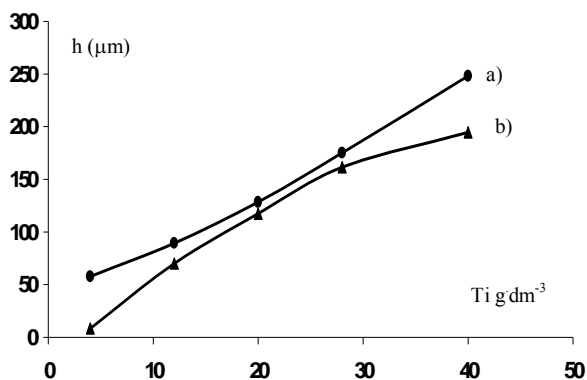
ność szerokiego piku odpowiadającego występowaniu amorficznego układu Ni-P (rys. 1b). Taka postać dyfraktogramu wskazuje na kompozytowy charakter tych warstw w wyniku zabudowania krystalitów tytanu do amorficznej osnowy Ni-P.

Wszystkie otrzymywane warstwy charakteryzują się matową i chropowatą metaliczną powierzchnią z widocznymi ziarnami zabudowanego proszku tytanowego. Powierzchnia warstw Ni-P+Ti jest w miarę jednorodna tylko w przypadku jej otrzymywania z kąpeli o najniższej zawartości proszku tytanowego (rys. 2B. a, b). Wskazuje to na równomierne rozmieszczenie ziaren tytanu w warstwie. W miarę wzrostu ilości zawiesiny w kąpeli otrzymane warstwy charakteryzują się wrażliwą tendencją do rozwinięcia powierzchni. Przejawia się ona w zdolności tworzenia powierzchniowych konglomeratów (rys. 2B. b). Równocześnie obserwuje się liniowy wzrost zawartości tytanu w warstwie od około 5% Ti do około 17% Ti (rys. 3, krzywa c), przy również liniowym zmniejszaniu się zawartości niklu od 85 do 65% (rys. 3, krzywa d). Warstwy te zawierają także fosfor, którego ilość wzrasta od 10 do 18% wraz ze zwiększaniem się zawartości tytanu w kąpeli. Ta ilość fosforu zabezpiecza występowanie amorficznej osnowy we wszystkich otrzymywanych warstwach. Wyznaczony w badaniach morfometrycznych procentowy udział objętościowy proszku tytanowego jest w dobrej zgodności z wynikami analizy chemicznej ( $2\div 3\%$ ).

Obecność proszku tytanowego w kąpeli B nie tak wyraźnie jak w przypadku kąpeli A aktywuje proces powstawania warstwy, czego dowodem może być także liniowy wzrost masy osadzanej warstwy w miarę wzrostu zawartości zawiesiny tytanu w kąpeli (rys. 4, krzywa b). Biorąc pod uwagę jednakową ilość ładunku elektrycznego przeznaczoną do utworzenia warstwy, efekt ten oznacza także wzrost wydajności prądowej procesu elektroosadzania wyznaczonej jak dla warstw Ni+Ti.

Grubość warstw Ni-P+Ti wyznaczono z przekrojów poprzecznych warstw metodą mikroskopową (rys. 5b), a także oszacowano na podstawie składu chemicznego i masy osadzonych warstw. Wyznaczone grubości są porównywalne w zakresie błędu  $5\div 10\%$ . Maksymalna grubość warstw wynosi około  $170\div 195$  mikrometrów. Warstwa o tak znacznej grubości jest bardzo dobrze przyczepna do stalowego podłoża. Wytrzymuje ona próbę szoku termicznego i nie odwarstwia się przy próbie wielokrotnego zginania i przełamania podłoża wraz z warstwą. Oznacza to brak typowych naprężeń charakterystycznych dla warstw galwanicznych, powodujących zmniejszenie adhezji do podłoża. Grubość warstwy kompozytowej początkowo wzrasta liniowo do około  $120\div 130$  mikrometrów, po czym następuje wyraźne hamowanie przyrostu grubości w miarę dalszego zwiększania zawartości tytanu w kąpeli (rys. 6, krzywa b). Prawdopodobną przyczyną tego faktu jest udział jonów

$\text{H}_2\text{PO}_2^-$  w procesach redukcji jonów  $\text{Ni}^{+2}$  oraz zabudowywanie fosforu do warstwy. Względna zawartość tytanu w stosunku do niklu w tej warstwie jest mniejsza niż w warstwie Ni+Ti, co jednoznacznie wskazuje na hamowanie procesu zabudowania do warstwy tytanu na korzyść lżejszego fosforu. Stąd mniejszy przyrost masy i mniejsza grubość warstwy niż w przypadku warstw Ni+Ti.



Rys. 6. Zależność grubości warstwy od ilości proszku tytanowego w kąpeli dla: a - Ni+Ti, b - Ni-P+Ti

Fig. 6. Dependence of the layers thickness on the amount of Ti powder in the bath for: a - Ni+Ti, b - Ni-P+Ti

W obu przypadkach otrzymywania warstw Ni+Ti oraz Ni-P+Ti w miarę zwiększania zawartości tytanu w kąpeli obserwuje się wzrost masy warstwy przy identycznym ładunku elektrycznym, przeznaczonym na jej utworzenie. Oznacza to zmniejszanie się ilości współwydzielanego wodoru w tym procesie elektrochemicznym, co jest bardzo korzystnym zjawiskiem zmniejszającym dyfuzję wodoru do warstwy kompozytu. Dla stałego ładunku elektrycznego masa warstwy otrzymana z kąpeli A jest w każdym przypadku większa niż masa warstwy otrzymana z kąpeli B, zawierającej tę samą ilość zawiesiny tytanowej. Prawdopodobną przyczyną tego może być konkurencyjna adsorpcja jonów  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  na powierzchni proszku tytanu w kąpeli, obniżająca wydajność prądową osadzania niklu.

Proces zabudowania tytanu do osnowy niklowej jest zatem oparty o zdolność adsorbowania się jonów niklowych na dość rozwiniętej powierzchni proszku tytanowego. Taka postać jonów niklowych pozbawiona częściowo swojej otoczki hydratacyjnej może być szczególnie aktywna elektrochemicznie. Zawiesina taka przemieszcza się w kierunku katody i przy stosowanych dość znacznych gęstościach prądowych reakcji przejścia podlegają bardziej zaadsorbowane jony  $\text{Ni}^{+2}$  niż zhydratowane jony  $\text{Ni}^{+2}$  w kąpeli. To może być bezpośrednią przyczyną wzrostu wydajności prądowej osadzania niklu ze wzrostem ilości proszku tytanu w kąpeli. Powoduje to także wbudowanie wzrastającej ilości tytanu do warstwy kompozytowej. Im więcej tytanu w kąpeli, tym

większa ilość zaadsorbowanych jonów niklowych przemieszcza proszek tytanu w kierunku katody, a warstwa jest bogatsza w tytan. Przy jednakowej zawartości tytanu w kąpielach oraz przy zachowaniu tych samych warunków przepływu tego samego ładunku elektrycznego wydajność procesu elektroosadzania warstw Ni+Ti jest większa niż wydajność otrzymywania warstw Ni-P+Ti.

## WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały możliwość otrzymywania warstw kompozytowych na osnowie niklowej zawierających tytan. Otrzymane warstwy Ni+Ti, Ni-P+Ti mają strukturę kompozytu opartego na osnowie niklowej. Warstwy charakteryzują się krystaliczną fazą tytanu wbudowanego do krystalicznej osnowy niklu lub do amorficznej osnowy układu Ni-P. W miarę zwiększania ilości zawiesiny w kąpeli następuje wzrost procentowej zawartości tytanu w warstwie i zmniejszenie procentowej zawartości niklu. Zaproponowano, że mechanizm zabudowywania tytanu do warstwy oparty jest na zjawiskach adsorpcyjnych i migracji naładowanych miceli zawiesiny w kierunku katody. Wynikiem tego jest możliwość otrzymywania warstw kompozytowych o dość znacznej grubości oraz dobrej przyczepności do podłoża.

*Praca finansowana ze środków KBN  
(Projekt PB 7 T08A 046 19).*

## LITERATURA

- [1] Muchnik SV., Lynchak Ya.F., Interaction in the Ni-Ti-P, Proshkovraya Metallurgiya Ukraina SSR 1989, 28, 2, 71-76.
- [2] Naka M., Hashimoto K., Masumoto T., Corrosion behavior of amorphous Ni-Ti-P, Physics Chemistry & Metallurgy 1980, 28, 2, 155-163.
- [3] Gierlotka D., Rówiński E., Budniok A., Łągiewka E., Production and properties of electrolytic Ni-P-TiO<sub>2</sub>, J. Appl. Electrochem. 1997, 27, 12, 1324.
- [4] Bellen P., Kumar K., Wollants P., Thermodynamic assessment of the Ni-Ti phase diagram, 1996, 87, 12, 972-978.
- [5] Makifuchi Y., Terunuma Y., Nagumo M., Structural relaxation in amorphous Ni-TiAlloys prepared by mechanical alloying, Materials Science and Engineering 1997, 226, 312-316.
- [6] JianMeng L., Azevedo A., Santos M., Depositions and properties of titanium nitride films produced by dc reactive magnetron sputtering, 1995, 46, 3, 233-239.
- [7] Niedbała J., Budniok A., Gierlotka D., Surówka J., Ni-P-NiO electrolytic layers as anode materials, Thin Solid Films 1995, 226, 113.
- [8] Łosiewicz B., Stępień A., Gierlotka D., Budniok A., Composite layers in an Ni-P system containing TiO<sub>2</sub> and PTFE, Thin Solid Films 1999, 349, 43-50.

- [9] Serek A., Budniok A., Elektroosadzanie kompozytowych warstw niklowych utwardzanych dyspersyjnym tytanem, Archiwum Nauki o Materiałach 1999, 20, 4.

Recenzent  
Andrzej Wolkenberg