https://doi.org/10.62753/ctp.2003.11.6.6

Andrzej Serek[1], Antoni Budniok[2]
Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

ELEKTROCHEMICZNA CHARAKTERYSTYKA WARSTW KOMPOZYTOWYCH Ni+Ti, Ni-P+Ti W ŚRODOWISKU ALKALICZNYM

Przedstawiono wyniki elektrochemicznej charakterystyki warstw kompozytowych Ni+Ti oraz Ni-P+Ti otrzymanych w warunkach galwanostatycznych (j = 300 mA · cm^{-2}), przy współosadzaniu krystalicznego i amorficznego niklu z proszkiem tytanu z kąpieli zawiesinowej na podłożu stalowym (St3S). Warstwy kompozytowe Ni+Ti zawierały 25% tytanu, natomiast warstwy kompozytowe Ni-P+Ti zawierały 17% Ti. Otrzymane materiały poddano obróbce termicznej w atmosferze argonu oraz azotu. Temperatura obróbki termicznej wynosiła 800°C w ciągu 24 h. Elektrochemiczną charakterystykę przeprowadzono w 6M KOH, stosując metody klasyczne (voltamperometria). Rejestrowano krzywe potencjodynamiczne $j = f(E)$ w zakresie ±200 mV od wartości j = 0. Na tej podstawie wyznaczono takie parametry korozji, jak: potencjał korozji, prąd korozji, zużycie korozyjne, a także współczynniki katodowy i anodowy nachylenia linii prostej Tafela. Do charakterystyki elektrochemicznej stosowano również elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną. Otrzymano widma impedancyjne Nyquista $Z'' = f(Z')$, do których dopasowano teoretyczny obwód zastępczy składający się z szeregowego połączenia oporu elektrolitu z równoległym połączeniem elementu stałofazowego *CPE* oraz oporu przeniesienia ładunku. Dopasowanie obwodu zastępczego do danych eksperymentalnych pozwoliło na wyznaczenie takich parametrów, jak: R_{ct} - opór przeniesienia ładunku, R_s - opór elektrolitu, T - parametr pojemnościowy, ϕ - kąt przesunięcia fazowego. Na podstawie znajomości tych parametrów wyznaczono pojemność warstwy podwójnej i elektrochemiczny współczynnik rozwinięcia powierzchni.

Stwierdzono, że w porównaniu do warstw surowych najbardziej odporne na działanie środowiska agresywnego są warstwy Ni+Ti oraz Ni-P+Ti poddane obróbce termicznej w atmosferze azotu. Przyczyną tego jest rozwinięta powierzchnia tych warstw i obecność na powierzchni produktów oddziaływań cieplno-chemicznych, które wpływają na zwiększoną odporność korozyjną.

Słowa kluczowe: nikiel, tytan, elektrolityczne warstwy kompozytowe, odporność korozyjna, spektroskopia impedancyjna

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF Ni+Ti, Ni-P+Ti COMPOSITE LAYERS IN AN ALKALINE ENVIRONMENT

The subject of this work is electrochemical characterization of composite Ni+Ti and Ni-P+Ti layers obtained by codeposition of crystalline or amorphous nickel with titanium from the bath containing titanium powder suspension. The layers were electrodeposited under galvanostatic conditions (j = 300 mA/cm^2) on a steel substrate (St3S). Ni+Ti layers contained 25wt.% of Ti and Ni-P+Ti layers contained 17wt.% of Ti. The obtained layers were subjected to thermal treatment at the temperature of 800°C in argon or nitrogen atmosphere for 24 h. Electrochemical characteristic was carried out in alkaline environment (6M KOH) using classical method (voltammetry). Potentiodynamic $j = f(E)$ curves were recorded in the range ±200 mV starting from j = 0. On this basis some parameters like cathodic and anodic Tafel slope, corrosion potential and current or corrosion wear were determined. Electrochemical impedance spectroscopy was also used to study the electrochemical properties of the layers. On the base of obtained Nyquist plots $Z'' = f(Z')$ the equivalent circuit was approximated. The results of EIS investigation show, that the ac behaviour of Ni+Ti and Ni-P+Ti layers could be described by *CPE1* model, consising of the solution resistance R_s in series with a parallel connection of the *CPE* element and the charge-transfer resistance - R_{ct}. As a result of approximation of experimental data in the case of *CPE1* model the following parameters were determined: R_s, R_{ct}, T - capacity parameters and ϕ - dimensionless parameter related to the constant phase angle. On the basis of these parameters the double-layer capacitance and the value of roughness factor - R_f were calculated. It was stated that the greatest corrosion resisance in comparison with raw layers exhibit the Ni+Ti and Ni-P+Ti layers subjected to nitriding. The reason of such behaviour could be the presence of products of nitriding on the electrode surface as well as their more developed surface, which enhances their corrosion resistance.

Key words: nickel, titanium, electrolytic composite layers, corrosion resistance, impedance spectroscopy

WPROWADZENIE

Szerokie zainteresowanie wieloskładnikowymi materiałami kompozytowymi powoduje zapotrzebowanie na rozwój nowych technologii wytwarzania. Jedną z metod otrzymywania kompozytów jest stosowanie procesów elektrochemicznych wykorzystujących zjawisko elektroredukcji jonów z kąpieli galwanicznej, w której znajdują się zdyspergowane cząsteczki materiału stanowiące składnik kompozytu. Technologia elektrochemiczna stanowi alternatywne źródło tworzenia materiałów kompozytowych ze względu na niskie koszty wytwarzania oraz na możliwość kontrolowania składu chemicznego, a także możliwość dalszego kształtowania takich materiałów w procesach obróbki cieplno-chemicznej [8-17].

[1] mgr, [2] prof. dr hab.

W poprzednich pracach wykazano możliwość otrzymania na drodze elektrolitycznej warstw kompozytowych na osnowie amorficznego i krystalicznego niklu zawierających tytan jako składnik kompozytu [1-4]. Warstwy takie mogą znaleźć zastosowanie jako materiały elektrodowe w procesach elektrolitycznego wydzielania wodoru lub tlenu ze środowiska alkalicznego [7]. Stąd bardzo ważnym problemem staje się ich elektrochemiczna charakterystyka w tym środowisku, jak również zbadanie możliwości poprawy ich właściwości poprzez obróbkę cieplno-chemiczną w różnych atmosferach gazowych.

Celem pracy było otrzymanie elektrolitycznych warstw kompozytowych Ni+Ti, Ni-P+Ti na osnowie niklu zawierających tytan. Przeprowadzenie termicznej obróbki w atmosferach argonu i azotu, a także przeprowadzenie charakterystyki odporności na korozję elektrochemiczną tych materiałów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Warstwy kompozytowe Ni+Ti otrzymywano z wieloskładnikowej kąpieli galwanicznej o składzie ($g \cdot dm^{-3}$): 56 - $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 54 - NH_4Cl, 10 - CH_3COONa, 8 - H_3BO_3. Warstwy Ni-P+Ti osadzono z kąpieli o powyższym składzie, zawierającej dodatkowo 29 $g \cdot dm^{-3}$ $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$. Do sporządzonych kąpieli wprowadzany był proszek Ti w ilości 40 $g \cdot dm^{-3}$ (Aldrich Lot. Nr 17301, o granulacji 325 mesh i czystości 99,9%). Wszystkie roztwory sporządzono z odczynników o stopniu czystości cz.d.a. (Merck, POCh Gliwice) i wody destylowanej, pH roztworów zawierało się w granicach 3,5÷4,5 (pH-metr CP 101 Elmetron).

Warstwy osadzano na podłożu stalowym St3S. Przed wprowadzeniem do elektrolizera podłoże było czyszczone mechanicznie, a następnie trawione chemicznie w roztworze HCl (1:1). Przeciwelektrodę stanowiła siat-ka platynowa. W celu utrzymania zawiesiny proszku tytanowego w kąpieli stosowano mieszanie mechaniczne.

Elektroosadzanie wszystkich warstw prowadzono w warunkach galwanostatycznych przy gęstości prądowej 300 $mA \cdot cm^{-2}$ w temp. 323 K. Otrzymane materiały kompozytowe poddano obróbce cieplnej w atmosferze argonu oraz azotu 800ºC, 24 h (piec rurowy FCF 2,5 SHMgO firmy Czylok).

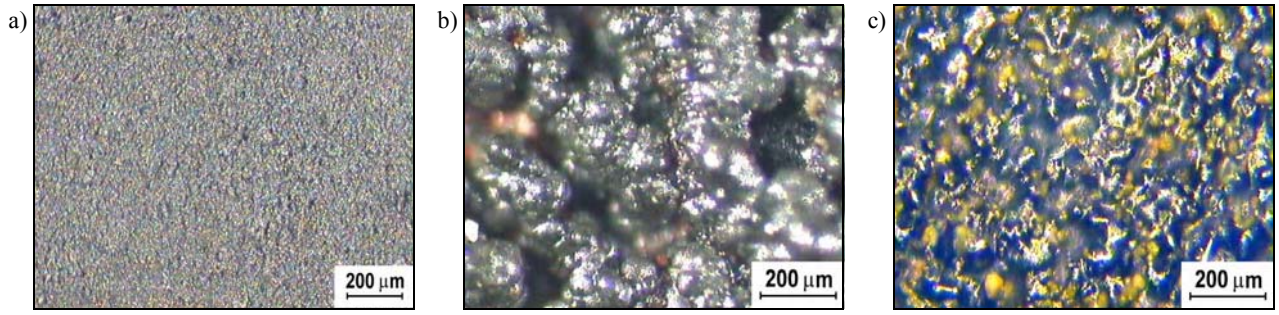
Badania morfologii powierzchni zrealizowano za pomocą mikroskopu optycznego stereoskopowego SMZ 2T i programu komputerowego VidCap do cyfrowej rejestracji obrazów mikroskopowych.

Charakterystykę elektrochemiczną warstw Ni+Ti, Ni-P+Ti przed i po obróbce termicznej wykonano za pomocą zestawu do klasycznych badań elektrochemicznych VoltaLab^{TM}21 oraz do badań zmiennoprądowych Autolab$^{®}$. Badania prowadzono w trójelektrodowym naczyniu elektrolitycznym zawierającym 6 M KOH w temperaturze 293 K. Elektrodę pomocniczą stanowiła siatka platynowa, natomiast jako elektrodę odniesienia stosowano nasyconą elektrodę kalomelową $Hg/Hg_2Cl_2/$ /KCl. Powierzchnia elektrody badanej wynosiła 1 cm^2. Badania elektrochemiczne stałoprądowe obejmowały polaryzacje warstw cyklem anodowo-katodowym od potencjału E = –1200 mV do potencjału E = 600 mV z szybkością nakładania potencjału $v = 0{,}05$ V min^{-1}. Na tej podstawie wybierano zakres potencjałów, w którym rejestrowano krzywe potencjodynamiczne. Krzywe $i = f(E)$ rejestrowano w zakresie ±0,2 V od potencjału, w którym wartość prądu wynosi $j = 0$. Na podstawie otrzymanych krzywych, stosując metodę Sterna, wyznaczono wartość potencjału i prądu korozji, współczynniki katodowy i anodowy oraz zużycie korozyjne. Wykorzystując metodę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej *EIS*, prowadzono badania w zakresie częstotliwości od 10 kHz do 0,1 Hz, amplituda sygnału zmiennoprądowego wynosiła 5 mV. Widma impedancyjne rejestrowano przy potencjałach –500, –100, 100 300, 500 mV oraz w potencjale korozji dla każdej warstwy.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

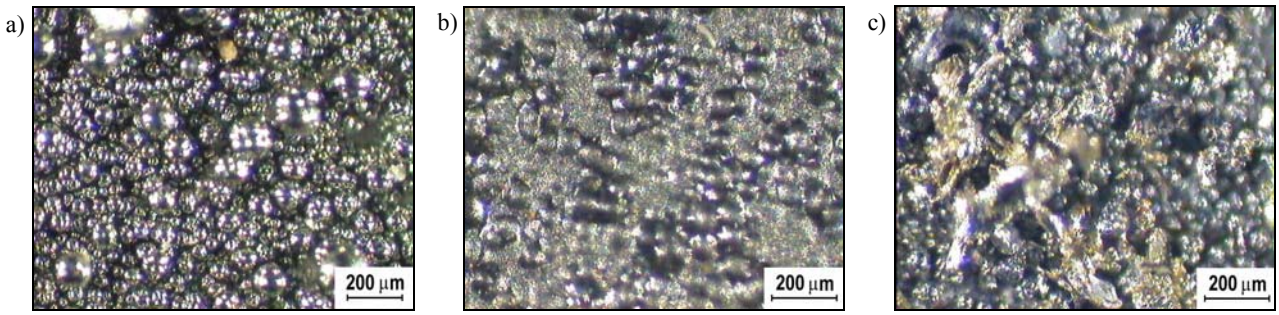
Wszystkie warstwy kompozytowe zarówno przed, jak i po obróbce cieplnej charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża i nie wykazują naprężeń wewnętrznych (rys. rys. 1 i 2). W warstwach niepoddanych obróbce cieplnej można zaobserwować cząsteczki proszku tytanowego zabudowane do metalicznej osnowy niklowej. Zawartość tytanu w warstwach Ni+Ti wynosiła 25%, natomiast zawartość tytanu w warstwach Ni-P+Ti wynosiła 17%. Rozmieszczenie cząsteczek tytanu w obu rodzajach materiałów kompozytowych jest równomierne, co wskazuje na jednorodność jego wbudowywania do warstw (rys. 1). W przypadku warstw poddanych obróbce cieplnej w morfologii powierzchni można zaobserwować tworzenie się konglomeratów, produktów powstałych wskutek obróbki cieplno-chemicznej (rys. 2).

W pierwszym etapie badań elektrochemicznych zarejestrowano krzywe voltamperometryczne w zakresie od E = –1,2 V do E = 0,6 V z szybkością $v = 0{,}05$ V $\cdot s^{-1}$ (rys. 3a, b). Wykazują one, że przy tych samych wartościach potencjałów prądów anodowych dla warstwy Ni+Ti niepoddanej obróbce cieplnej przyjmują większe wartości niż prądy anodowe warstwy poddanej obróbkom cieplnym. Dla warstwy Ni+Ti poddanej obróbce cieplnej w atmosferze argonu prąd anodowy wyraźnie ulega obniżeniu, a dla warstw poddanych obróbce cieplnej w atmosferze azotu osiąga najmniejszą wartość (rys. 3a). Podobne zależności można zaobserwować dla materiałów kompozytowych Ni-P+Ti (rys. 3b). Na tej pod-



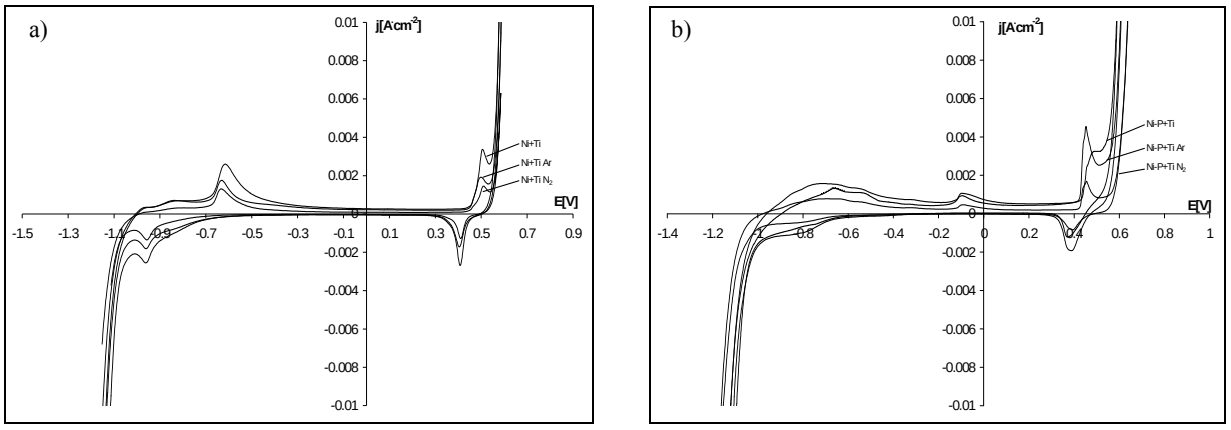
Rys. 1. Morfologia powierzchni warstw kompozytowych Ni+Ti: a) przed obróbką cieplną, b) po obróbce cieplnej w atmosferze argonu, c) po obróbce cieplnej w atmosferze azotu

Fig. 1. Surface morphology of composite layers: a) Ni+Ti, b) Ni+Ti after thermal in argon atmosphere, c) Ni+Ti after nitriding



Rys. 2. Morfologia powierzchni warstw kompozytowych Ni-P+Ti: a) przed obróbką cieplną, b) po obróbce cieplnej w atmosferze argonu, c) po obróbce cieplnej w atmosferze azotu

Fig. 2. Surface morphology of composite layers: a) Ni-P+Ti, b) Ni-P+Ti after thermal treatment in argon atmosphere, c) Ni-P+Ti after nitriding



Rys. 3. Zależność $j = f(E)$ warstw kompozytowych: a) Ni+Ti, b) Ni-P+Ti

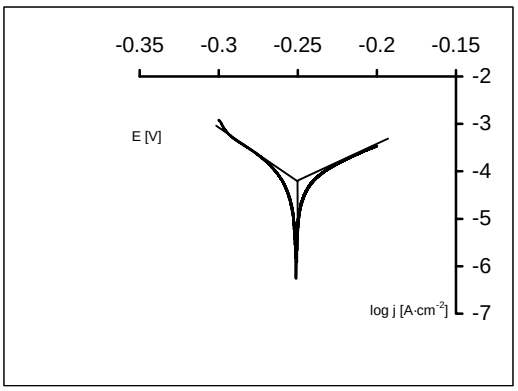
Fig. 3. Dependence $j = f(E)$ for: a) Ni+Ti, b) Ni-P+Ti composite layers

stawie można sugerować, że odporność elektrolitycznych warstw kompozytowych na działanie agresywnego środowiska alkalicznego rośnie po obróbkach cieplnych. Przyczyną takiego zachowania się warstw są reakcje chemiczne zachodzące w warstwach pomiędzy osnową a składnikiem kompozytu [5-6].

W każdym procesie korozji elektrochemicznej na powierzchni korodującego materiału zachodzą zarówno procesy katodowe, jak i anodowe. Prowadzą one do ustalenia równowagi elektrochemicznej scharakteryzowanej potencjałem korozji. Krzywa polaryzacji korodującego materiału musi składać się z dwóch gałęzi: anodowej, ukazującej przebieg reakcji utleniania (korozji), oraz katodowej, odpowiadającej najczęściej depolaryzacji wodorowej.

Na podstawie krzywych voltamperometrycznych określono zakres pomiarowy (±0,2 V od wartości $j = 0$), dla doświadczalnego scharakteryzowania obszaru korozji za pomocą krzywej potencjodynamicznej $j = f(E)$. Krzywe potencjodynamiczne (rys. 4) posłużyły do wyznaczenia (metodą Sterna) potencjału korozji, współczynników katodowego i anodowego (tab. 1), prądu korozji, a także zużycia korozyjnego (rys. 5a, b). Stwierdzono, że warstwa kompozytowa Ni+Ti niepoddana ob-

róbce termicznej charakteryzuje się największą wartością prądu korozji, co wskazuje na najmniejszą odporność korozyjną materiału (rys. 5a). Warstwy poddane obróbkom cieplnym wskazują mniejsze wartości prądu korozji. W przypadku warstw kompozytowych Ni-P+Ti zaobserwować można podobne zależności (rys. 5b). Również wartości potencjałów korozji są zależne od rodzaju materiału i zastosowanej obróbki cieplnej. Najmniej ujemne wartości potencjału korozji obserwuje się dla warstw po przeprowadzonych obróbkach cieplnych, przy czym warstwy azotowane charakteryzują się mniej ujemnymi wartościami potencjałów korozji niż poddane obróbce w atmosferze argonu. Obecność fosforu w warstwach Ni-P+Ti dodatkowo wpływa na poprawę własności korozyjnych tych warstw. Analizując wartości katodowych i anodowych współczynników Tafela moż-na stwierdzić, że w każdym przypadku anodowe współczynniki są większe od katodowych współczynników Tafela (tab. 1). Różnice w wartościach tych współczynników zawierają się w granicach od 114,3 mV dla warstw Ni+Ti „surowych" do 290,3 mV dla warstw Ni+Ti poddanych obróbce cieplnej w atmosferze azotu. Dla warstw Ni-P+Ti niepoddanych obróbce termicznej różnice wartości wynoszą 244,9 mV, zaś największą wartość 331,6 mV osiągają dla warstw po obróbce w atmosferze azotu. Wzrost różnicy wartości tych współ-czynników odpowiada wzrostowi odporności korozyjnej. Dość znaczne wartości anodowych lub katodowych współczynników prostej Tafela wskazują jednoznacznie na utrudniony przebieg zarówno procesu katodowego, jak i anodowego na powierzchni korodującego materiału. Zauważyć można, że obróbka cieplna w atmosferze azotu w każdym przypadku badanych warstw bardziej sprzyja odporności na korozję niż obróbka w atmosferze argonu. Porównując warstwy kompozytowe Ni+Ti i Ni-P+Ti można stwierdzić, że mniejszy udział tytanu oraz obecność fosforu w warstwach Ni-P+Ti obniża parametry elektrochemiczne w porównaniu do analogicznych warstw Ni+Ti (rys. 5b).



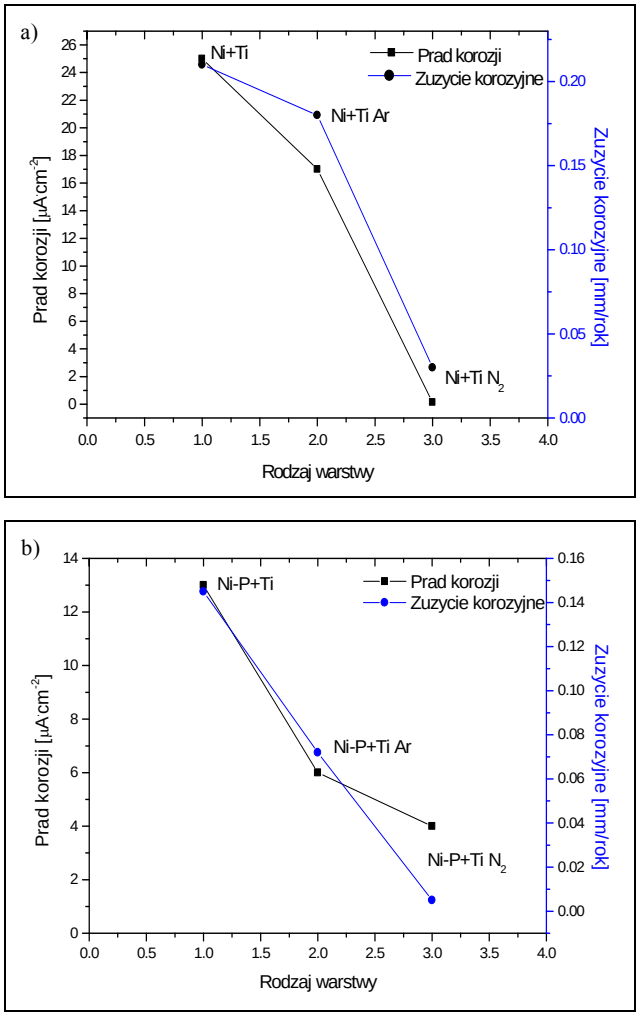
Rys. 4. Zależność $\log j = f(E)$ (metoda Sterna)

Fig. 4. $\log j = f(E)$ dependence (Stern plot)

TABELA 1. **Wartości anodowych i katodowych współczynników Tafela w zależności od rodzaju materiału**

TABLE 1. **The values of corrosion potential and Tafel cathodic and anodic slope in dependence on the kind of materials**

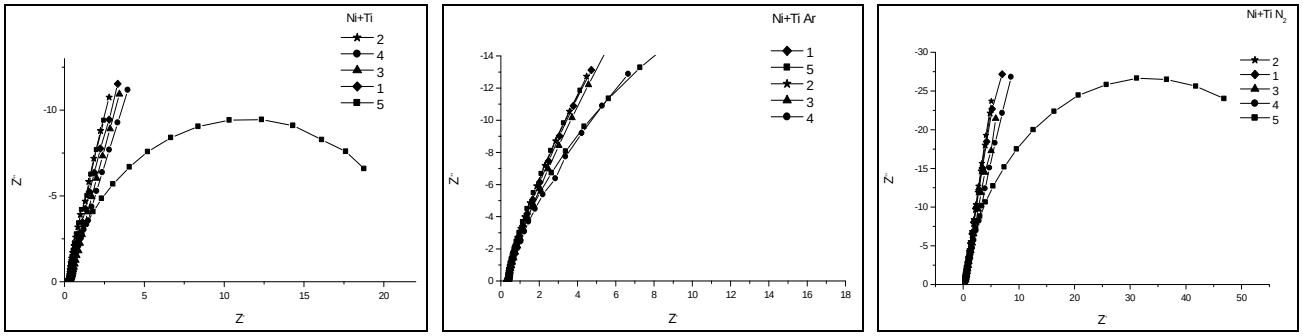
Rodzaj warstwy	E_k	B_a	B_c
Ni+Ti	–334,6 mV	62,9 mV	–51,4 mV
Ni+Ti Ar	–248,2 mV	130,1 mV	–117,1 mV
Ni+Ti N_2	–239,4 mV	148 mV	–142,3 mV
Ni-P+Ti	–407,9 mV	128,6 mV	–116,3 mV
Ni-P+Ti Ar	–321,1 mV	151,4 mV	–101,8 mV
Ni-P+Ti N_2	–187,4 mV	163,7 mV	–145,9 mV



Rys. 5. Zależność prądu korozji oraz zużycia korozyjnego dla warstw przed i po obróbkach termicznych: a) Ni+Ti, b) Ni-P+Ti

Fig. 5. Corrosion current and corrosion wear for the layers before and after thermal treatment: a) Ni+Ti, b) Ni-P+Ti

Badania przeprowadzone metodami zmiennoprądowymi (EIS) wskazują na zróżnicowaną charakterystykę składowych rzeczywistej i urojonej całkowitej impedancji badanych materiałów w środowisku 6M KOH. Wyniki pomiarów impedancji dla warstw przed i po obróbce cieplnej przedstawiono w formie diagramów Nyquista (rys. 6a, b).



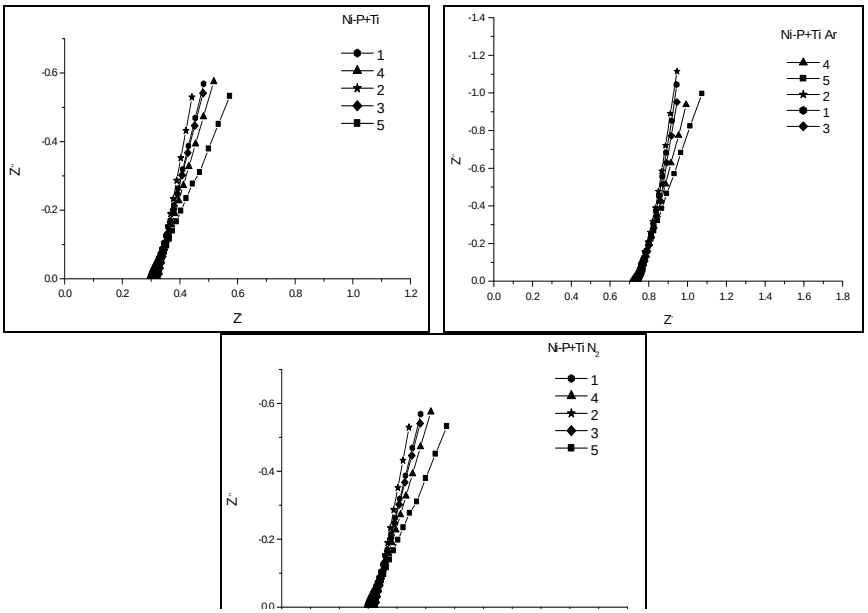
1 E_k = –334 mV
2 E = –500 mV
3 E = –100 mV
4 E = 100 mV
5 E = 500 mV

1 E_k = –248 mV
2 E = –500 mV
3 E = –100 mV
4 E = 100 mV
5 E = 500 mV

1 E_k = –239 mV
2 E = –500 mV
3 E = –100 mV
4 E = 100 mV
5 E = 500 mV

Rys. 6a. Widma impedancyjne zarejestrowane dla warstw kompozytowych Ni+Ti przed i po obróbkach cieplnych

Fig. 6a. Impedance spectra for Ni+Ti composite layers before and after thermal treatment



Otrzymane widma impedancyjne dla warstw Ni+Ti charakteryzują się wzajemną liniową zależnością. Wyjątek tu stanowi przypadek potencjału korozji dla warstw Ni+Ti, dla którego obserwuje się charakterystyczne półkole. Przebieg pozostałych liniowych zależności można uznać za niewiele odbiegający od siebie, co wskazywać może na prawie identyczną charakterystykę jakościową w wybranym zakresie potencjałów. Sugeruje to szeroki obszar pasywacji warstwy i jej odporności korozyjnej w tym zakresie. Otrzymane widma impedancyjne dla warstw Ni-P+Ti charakteryzują się wzajemną liniową zależnością swoich składowych impedancji, nawet przy potencjale korozji. Bardzo duży łuk można przybliżyć linią prostą, oznacza to podobnie jak w poprzednim przypadku prawie identyczną charakterystykę jakościową w wybranym zakresie potencjałów. Sugeruje to szeroki obszar pasywacji warstwy i jej odporności korozyjnej w tym zakresie.

W celu porównawczej charakterystyki eksperymentalnych danych impedancyjnych przy potencjale korozji aproksymowano je obwodem zastępczym, którego widmo jest najbardziej zbliżone do uzyskanych danych doświadczalnych. Dopasowanym obwodem zastępczym dla materiałów Ni+Ti, Ni-P+Ti przed i po obróbkach termicznych jest obwód zbudowany z szeregowego połączenia oporu elektrolitu R_s gałęzią składającą się z równoległego połączenia elementu stałofazowego *CPE* oraz oporu przeniesienia ładunku R_{ct} (tab. 2).

TABELA 2. **Parametry obwodu zastępczego wyznaczone dla potencjału korozyjnego**

TABLE 2. **Equivalent circuit parameters determined at the corrosion potential**

Rodzaj warstwy	E_k mV	R_{ct} $\Omega \cdot cm^{-2}$	T	ϕ	C_{dl}	R_f
Ni+Ti	–334,6	10,13	0,006	0,13	0,005134	152,48
Ni+Ti Ar	–248,2	121,7	0,01	0,18	0,03947	152,47
Ni+Ti N_2	–239,4	278,8	0,082	0,56	0,15094	754,72
Ni-P+Ti	–407	29,54	0,009	0,41	0,000491	2,452
Ni-P+Ti Ar	–321,1	143,8	0,012	0,21	0,0001171	36,496

Ni-P+Ti N_2	–187,4	264,2	0,043	0,61	0,04660	233,02

Pomiędzy tymi parametrami występują wzajemne zależności: $Z_{CPE} = 1/T(j\omega)^{\phi}\ T = C_{dl}{}^{\phi}(1/R_s = 1/R_{ct})^{1-\phi}$

W wyniku dokonanej aproksymacji otrzymano cztery parametry dopasowania obwodu zastępczego: ϕ - kąt przesunięcia fazowego, T - parametr pojemnościowy, R_{ct} - opór przeniesienia ładunku, R_s - opór elektrolitu (tab. 2), na podstawie których obliczono pojemność elektryczną warstwy podwójnej C_{dl} [F · cm^{-2}]. I na tej podstawie wyznaczono elektrochemiczny współczynnik rozwinięcia powierzchni R_f, definiowany jako stosunek wyliczonej pojemności warstwy podwójnej do pojemności C_{dl} gładkiej elektrody niklowej, której wartość wynosi 20 μF · cm^{-2}. Wszystkie otrzymane wartości R_f rosną po zastosowaniu obróbki cieplnej. Oznacza to wzrost elektrochemicznie czynnej powierzchni, na której opór przejścia elektronu jest dość znaczny z powodu pasywacji powierzchni. Wartości oporu przejścia R_{ct} w porównaniu do wartości dla warstw niepoddanych obróbce cieplnej wyraźnie wzrastają po zastosowaniu obróbki cieplnej (tab. 2). Największą wartość współczynnika R_f osiągają warstwy Ni+Ti oraz Ni-P+Ti poddane obróbce termicznej w atmosferze azotu. Wpływa to na zwiększenie odporności korozyjnej wskutek obec-ności w strukturze warstwy azotków tytanu i związków międzymetalicznych tytanu z niklem [4].

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonej charakterystyki elektrochemicznej warstw kompozytowych Ni+Ti oraz Ni-P+Ti, poddanych obróbce termicznej w atmosferach argonu oraz azotu, stwierdzono, że odporność korozyjna jest funkcją obróbki cieplnej. Największą odporność na działanie środowiska 6M KOH posiadają warstwy wygrzewane w atmosferze azotu w porównaniu do warstw „surowych". Przyczyną takiego zachowania się warstw poddanych obróbce cieplnej jest powstawanie w nich azotków tytanu oraz związków międzymetalicznych niklu z tytanem. Podobnie jak klasyczne wartości parametrów charakteryzujących korozję elektrochemicz- ną, również opór przejścia może być dobrym kryterium oceny korozyjnej materiału kompozytowego w środowisku alkalicznym.

Praca finansowana ze środków projektu Komitetu Badań Naukowych (Projekt Nr 7 T08A 046 19).

LITERATURA

[1] Paseka J., Eletrochim. Acta 1995, 40, 1633.
[2] Niedbała J., Otrzymywanie warstw kompozytowych na osnowie stopu Ni-Mo o podwyższonej zawartości tytanu, Kompozyty 2002, 2, 5, 369-374.
[3] Szeptycka B., Galwaniczne powłoki kompozytowe Ni-B, Kompozyty 2002, 2, 4, 248-252.
[4] Trzaska M., Wyszyńska A., Kowalewska M., Odporność korozyjna warstw kompozytowych z osnową niklową i dyspersyjną fazą ceramiczną, Kompozyty 2002, 2, 5, 338-342.
[5] Serek A., Budniok A., Production of elestrolytic nickel and nickel-phosphorous composite layers containing titanium, Current Applied Physics 2002, 2, 193-199.
[6] Serek A., Budniok A., Electrodeposition and thermal treatment of nickel layers containing titanium, Journal of Alloys and Compounds 2002, B 2316.
[7] Panek J., Serek A., Budniok A., Równiński E., Łągiewka E., Ni+Ti composite layers as cathode materials for electrolytic hydrogen energy, International Journal of Hydrogen Energy 2003, 28.
[8] Niedbała J., Budniok A., Gierlotka D., Surówka J., Thin Solid Films 1995, 226, 113-118.
[9] Gierlotka D., Równiński E., Budniok A., Łągiewka E., J. Appl. Electrochem 1997, 27, 12, 1324.
[10] Popczyk M., Gierlotka D., Budniok A., Archiwum Nauki o Materiałach 1998, 19, 1, 9-20.
[11] Gruszka A., Budniok A., Advanced Perfomance Materials 1999, 6, 2, 141.
[12] Serek A., Budniok A., Archiwum Nauki o Materiałach 1999, 20, 4, 259-268.
[13] Budniok A., Łosiewicz B., Popczyk M., Serek A., Proc. 197-th Meeting of the Electrochemical Society, Toronto September 2000, Abstract No. 1209.
[14] Budniok A., Proc. VII International Symposium FORUM, Warsaw 2001AE-O1 186.
[15] Serek A., Budniok A., Proc. VII International Symposium FORUM, Warsaw 2001 AE-P-13.
[16] Budniok A., Serek A., Abstract No. A237, 1st International Materials Symposium Materiais 2001, Coimbra University, Mechanical Engineering Department, Coimbra, Portugal, April 9-11, 2001.
[17] Popczyk M., Budniok A., Abstract No. A236, 1st International Materials Symposium Materiais 2001, Coimbra University, Mechanical Engineering Department, Coimbra, Portugal, April 9-11, 2001.

Recenzent
Roman Kulesza