

**mgr Michał Latkiewicz**

Akademia Górniczo Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie

Wydział Odlewnictwa

## STRESZCZENIE

### **Wpływ mikrostruktury na korozyjne zachowanie elektrochemiczne osadzanych nano- i mikrokrystalicznych stopów kobaltu”**

Obecnie stosowane są różne metody w inżynierii powierzchni do wytwarzania warstw powierzchniowych i powłok dla wielu metalowych podłoży w celu poprawy ich właściwości użytkowych. Różne sektory przemysłu są zorientowane na zwiększenie odporności na zużycie i odporności na korozję materiałów, które są stosowane w agresywnych środowiskach lub pracują w wysokiej temperaturze. Specyficzne właściwości, w tym mechaniczne, elektryczne, magnetyczne i optyczne, można uzyskać przez wytwarzanie metalicznych warstw. Nanokrystaliczne i amorficzne powłoki metali lub stopów są wyjątkowe i oferują pożądane właściwości użytkowe. Charakteryzują się one często bardzo wysoką wytrzymałością, związaną z efektem wzmocnienia brzegowego ziarna.

Elektroosadzanie jest szeroko stosowaną metodą wytwarzania powłok na podłożach metalicznych. Stosuje się kilka metod osadzania nanokrystalicznych powłok Co-Mo. Każda z nich ma swoje zalety i wady. Struktura i właściwości nanokrystalicznych powłok Co-Mo sprawiają, że są one obiecującymi materiałami do różnych zastosowań. Współcześnie, stopy na bazie kobaltu ze względu na swoje dobre właściwości użytkowe wykorzystywane są w samolotach, motoryzacji i elektronice. Ponadto stopy kobaltu są szeroko badane ze względu na ich obiecujące zastosowanie w zastępowaniu stopów szkodliwych dla środowiska lub ciała ludzkiego. Nanokrystaliczne stopy znajdują zastosowanie w wielu sektorach przemysłowych, takich jak biologia, energia, nanotechnologie, lotnictwo i wiele innych. Ponadto dane literaturowe wykazują, że stopy zawierające molibden są bardziej aktywne w reakcji wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym niż stopy zawierające wolfram. Podczas badania właściwości stopów Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo i Co-W stwierdzono, że stopy kobaltu wykazują wyższą aktywność katalityczną niż stopy niklu. Dlatego elektroosadzane stopy Co-

Mo są stosowane jako elektrody katalityczne w reakcji wydzielania wodoru, na przykład w gorącym roztworze alkalicznym, ze względu na jego znaczący synergistyczny efekt uzyskany dzięki połączeniu hiper-elektronowej fazy Co i hipo-d-elektronowej fazy Mo. Powłoki Co-Mo zostały przewidziane także, jako jeden z obiecujących kandydatów do magnetycznych nośników zapisu o dużej gęstości, ze względu na ich wysoką energię anizotropii magnetycznej i przestrajalną izolację magnetyczną. Powłoki Co-Mo o niskiej zawartości Mo mają również potencjalne zastosowania w czujnikach magnetycznych ze względu na ich wysoką magnetyzację nasycenia ( $M_s$ ) i niską koercyjność ( $H_c$ )

Celem tej pracy jest osadzenie na drodze elektrochemicznej nanokrystalicznych powłok Co-Mo oraz zbadanie wpływu mikrostruktury na ich odporność korozyjną w symulowanych roztworach fizjologicznych.

Praca jest podzielona na pięć rozdziałów:

- **Rozdział I.** [*Chapter I. Bibliography. Metallurgical aspects of metal surface engineering for Co-Mo nanocrystalline coatings.*]

W niniejszym rozdziale na podstawie danych literaturowych przedstawiono metalurgiczne aspekty inżynierii powierzchni powłok nanokrystalicznych Co-Mo. Omówiono różne metody stosowane do osadzania powłok metalicznych.

Z przeglądu literatury wynika, że jedynie trzy publikacje poświęcono zagadnieniu korozji stopów nanokrystalicznych Co-Mo. Co więcej, nie ma danych dotyczących badań struktury warstwy pasywnej tworzącej się na nanokrystalicznych stopach Co-Mo. W związku z tym, istotne znaczenie ma dalsze badanie właściwości struktury i korozji stopów nanokrystalicznych Co-Mo. Zależność właściwości nanomateriałów od ich mikrostruktury nie jest jeszcze całkowicie poznana. Ponadto, do badania właściwości nanomateriałów wymagane jest zastosowanie najnowocześniejszych technik obrazowania o bardzo dużej rozdzielczości.

- **Rozdział II.** [*Chapter II. Samples and experimental methods and techniques.*]

W niniejszym rozdziale przedstawiono eksperymentalne warunki elektroosadzania nanokrystalicznych powłok Co-Mo oraz techniki zastosowane do ich charakterystyki.

Obserwacje powierzchni wykonano za pomocą mikroskopu optycznego Nikon Eclipse L150 z obiektywami Nikon LU 10x / 0,30 A, 20x / 0,40 A i 50x / 0,80 A.

Obserwacje mikrostrukturalne i analizę składu chemicznego przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (FE-SEM), który jest podstawową

techniką stosowaną w badaniach morfologii powierzchni i badaniach strukturalnych materiałów. Skaningowy mikroskop elektronowy (JEOL JSM 6400 i JEOL JSM 7600F) z wbudowanym analizatorem EDS SDD Oxford (80 mm<sup>2</sup>, 129 eV K $\alpha$ Mn) pozwolił na wizualizację mikrostruktury badanych stopów Co-Mo oraz analizę składu chemicznego w różnych miejscach w materiale. Obrazy pozyskiwano w trybie LEI (obrazie niskoenergetycznych elektronów wtórnych), SEI (obrazowanie elektronów wtórnych) i trybie LABE (nisko kątowy detektor rozproszenia wstecznego). Tryb LEI zapewnia pewne informacje topograficzne, ale obraz jest gorszej rozdzielczości. Aby uzyskać informacje topograficzne w wysokiej rozdzielczości, odległość roboczą trzeba było zmniejszyć i zastosować tryb SEI. Detektor LABE jest w stanie wytworzyć jakościowe obrazy kompozycyjne o bardzo wysokim stopniu kontrastu liczby atomowej. Analizę EDS przeprowadzono w wybranych obszarach, a także punktowo, przy różnych energiach wiązki elektronów (1, 5, 11, 15 i 20 kV). W tych warunkach głębokość penetracji wiązki elektronów w powłocę mieści się w zakresie 0.2 – 1.5  $\mu$ m. Przy użyciu wiązki elektronów o niskiej energii, analizę EDS przeprowadza się w powłocę i podłoże nie ma wpływu na wynik.

Topografię powierzchni przeprowadzono przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM). To urządzenie pozwala uzyskać zarówno dwuwymiarowe (2D), jak i trójwymiarowe (3D) obrazy powierzchni materiału w wysokiej rozdzielczości. Szczególną zaletą metody AFM jest to, że nie ma potrzeby specjalnego przygotowywania próbek do badań oraz że żadne próbki nie są niszczone podczas testu. Możliwość obserwowania zmian zachodzących na powierzchni materiału przed i po testach korozyjnych jest niezwykle cennym źródłem informacji pozwalających na wskazanie miejsc inicjacji korozji lokalnej.

Profilometrię optyczną (interferometrię w świetle widzialnym) stosowano do oceny chropowatości powierzchni i zmian zachodzących na powierzchni osadzonej warstwy Co-Mo w wyniku korozji. Za pomocą tej techniki wykonywano również pomiar grubości powłok elektroosadzanych.

Skład chemiczny warstw pasywnych i produktów korozji zbadano za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS). Ta technika jest stosowana do analizy powierzchni cienkich warstw, ponieważ elektrony, które docierają do analizatora bez utraty energii, pochodzą z powierzchniowej warstwy próbki (1-10 nm).

Określanie właściwości mechanicznych (twardości) w wybranych mikro obszarach stopów Co-Mo przeprowadzono za pomocą testów twardości metodą Vickers'a. Metoda Vickers'a polega na wciskaniu w metal piramidy diamentowej o kwadratowej podstawie i

kącie pomiędzy przeciwległymi powierzchniami  $136^\circ$ . Twardość jest proporcjonalna do stosunku siły do powierzchni bocznej odcisku.

Analizę XRD (dyfrakcja rentgenowska) przeprowadzono po przygotowaniu powierzchni (polerowanie mechaniczne) i po elektroosadzaniu. Za pomocą tej techniki można badać strukturę krystalograficzną szerokiego zakresu materiałów, od badania materiałów amorficznych do wysokiej jakości materiałów monokrystalicznych.

Cykliczna woltamperometria (CV) jest cennym źródłem informacji o właściwościach elektrochemicznych roztworu stosowanego do elektroosadzania. Jest to rodzaj pomiaru potencjodynamicznego. CV jest szeroko stosowaną techniką uzyskiwania jakościowych informacji o reakcjach elektrochemicznych i często jest pierwszym eksperymentem w badaniach elektroanalitycznych.

Potencjał korozyjny (ang. Open Circuit Potential - OCP) jest ważnym parametrem do prognozowania odporności materiałów metalowych na korozję. Metoda ta służy do oceny właściwości ochronnych warstw pasywnych tworzonych na powierzchni stopu lub właściwości ochronnych zastosowanych powłok ochronnych.

Pomiary woltamperometrii liniowej (LSV) przeprowadzono w celu oceny zachowania korozyjnego badanych stopów Co-Mo i zrozumienia mechanizmu korozji. Za pomocą tej techniki można wyznaczyć prąd korozyjny, obszar pasywny, potencjał przebicia warstwy pasywnej, potencjał repasywacji.

Spektroskopia impedancji elektrochemicznej (EIS) należy do grupy technik zmiennoprądowych i wykorzystano ją do badania bardzo szybkich reakcji elektrodowych. Główną zaletą EIS stosowanego w ogniwach elektrochemicznych jest możliwość oddzielenia reakcji elektrody od procesów dyfuzji i wpływu elektrolitu. Kolejną zaletą jest możliwość badania parametrów elektrochemicznych, takich jak opór przeniesienia ładunku, dyfuzja, rezystancja elektrolitu, rezystancję warstwy pasywnej, pojemność warstwy podwójnej. Możliwe jest również zbadanie, na przykład, kinetyki reakcji elektrodowych, powierzchni próbki (porowatość, powierzchnia właściwa), przewodności i wielu innych.

Pomiary chronoamperometryczne przeprowadzono w celu oceny zachowania korozyjnego badanych stopów Co-Mo i zrozumienia mechanizmu korozji w określonym regionie na krzywej polaryzacji otrzymanej przez LSV. Metoda ta pozwala uzyskać krzywe chronoamperometryczne, które są charakterystyczne dla każdego materiału w danych warunkach.

Mikroskop został również wykorzystany do przeprowadzenia pomiarów elektrochemicznych za pomocą lokalnej techniki (EMT - Electrochemical Microcell

Technique), która opiera się na zastosowaniu mikrokapilar. Wyjątkowo niskie prądy rejestrowane są ze względu na bardzo małą powierzchnię, na której dokonywany jest pomiar. Elektrochemiczne naczynko jest przymocowane do uchwyty w pozycji jednej obiektywu mikroskopu, umożliwiając dokładne zlokalizowanie miejsca pomiaru.

- **Rozdział III.** [*Chapter III. Structure, mechanical properties and electrochemical behaviour of Co-Mo nanocrystalline coatings.*]

W niniejszym rozdziale przedstawiono strukturę, właściwości mechaniczne i zachowanie elektrochemiczne nanokrystalicznych powłok Co-Mo elektroosadzonych na czystym kobalcie.

Optymalizacja warunków elektroosadzania pozwoliła uzyskać twarde i zwarte powłoki nanokrystaliczne Co-Mo. Strukturę, właściwości mechaniczne i zachowanie elektrochemiczne w roztworze Ringera (pH = 7.2, 25°C) powłok nanokrystalicznych Co-Mo badano przy użyciu różnych technik, w tym FE-SEM/EDS, XRD, XPS, profilometrii optycznej, mikrotwardości i testów elektrochemicznych. Stwierdzono, że właściwości powłoki Co-Mo zależą silnie od parametrów eksperymentalnych wybranych podczas osadzania elektrolitycznego takich jak czas osadzania, potencjał przy którym osadzano powłoki, a także skład chemiczny elektrolitu. Znaleziono optymalne parametry dla elektroosadzania powłok Co-Mo:

- Roztwór wodny złożony z 0.2M (tj. 56.22 g/dm<sup>3</sup>) CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O + 0.02M (tj. 4.8392 g/dm<sup>3</sup>) Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O + 0.5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (tj. 30.92 g/dm<sup>3</sup>) + 0.3M (tj. 22.058 g/dm<sup>3</sup>) Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (pH = 5.8)
- Temperatura utrzymywana podczas elektroosadzania 25 °C.
- Zastosowany potencjał -1.2 V vs. SCE.
- Warunki mieszania (przy użyciu mieszadła magnetycznego) 260 obrotów na minutę.
- Czas elektroosadzania 5 minut.

Wykazano, że powłoki nanokrystaliczne Co-Mo rosną w trybie Stranski-Krastanov (wzrost w trybie warstwa-plus-wyspa). Wyspy na powierzchni próbki mają taki sam skład chemiczny jak powłoka. Małe cząstki tlenków o średnicy <1 μm są równomiernie rozproszone w osnowie ze stopu Co-Mo. Wielkość krystalitu wynosi ~2 nm. Grubość powłoki otrzymanej w tych warunkach wynosi ~1.5 μm. Stwierdzono, że powłoka nanokrystaliczna Co-Mo jest twardsza niż podłoże Co. Powłoka pokryta jest warstwą

pasywną, która składa się głównie tlenków zawierających jony  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  i  $\text{Mo}^{\delta+}$  ( $0 < \delta < 4$ ). Grubość warstwy pasywnej jest mniejsza niż 2 nm. Krótkotrwałe starzenie w powietrzu nieznacznie wpływa na skład chemiczny warstwy pasywnej.

W celu zbadania odporności korozyjnej osadzonych powłok Co-Mo w roztworze Ringera wykonano krzywe polaryzacyjne techniką liniowej voltamperometrii (LSV – ang. Linear Sweep Voltamperometry). Wykazano, że na krzywych polaryzacyjnych zarejestrowanych w roztworze Ringera ( $\text{pH} = 7.2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ), w zakresie potencjałów anodowych widoczne są trzy etapy:

- Etap I - W tym etapie obserwuje się wąski zakres plateau pomiędzy  $-700$  a  $-600$  mV względem (wzgl.) Ag / AgCl (3M KCl) z niską wartością gęstości prądu  $7 \pm 3$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Obecność tego plateau wiąże się z obecnością warstwy pasywnej na powierzchni nanokrystalicznej powłoki Co-Mo.
- Etap II – w tym etapie obserwuje się nieznaczne utlenianie się powłoki nanokrystalicznej Co-Mo. Gęstość prądu gwałtownie wzrasta w sposób ciągły od  $-600$  mV wzgl. Ag / AgCl (3M KCl) do około  $-490$  mV. Przy tej potencjalnej wartości następuje rozpuszczanie czystego kobaltu. Obserwacje powierzchni przeprowadzone za pomocą SEM nie wykazały korozji ani uszkodzeń mechanicznych, ale analiza EDS pokazała, że zawartość tlenu wzrasta.
- Etap III - Silne utlenianie i selektywne rozpuszczanie Co do  $-190$  mV wzgl. Ag/AgCl. Gęstość prądu wzrasta stopniowo. Zaobserwowano znaczny wzrost zawartości tlenu w powłoce. Na tym etapie wewnętrzne naprężenia w powłoce tworzą pęknięcia i powłoka odpada od podłoża.
- Etap IV - Widoczne jest znaczne uszkodzenie powierzchni nanokrystalicznej powłoki Co-Mo spowodowane korozją. Na tym etapie następuje drugi wzrost gęstości prądu. Gęstość prądu ma dążyć do wartości granicznej. Korozję powłoki nanokrystalicznej Co-Mo obserwuje się od zastosowanego potencjału  $-190$  mV vs. Ag/AgCl. W tym zakresie potencjału zarówno Co, jak i Mo rozpuszczają się.

- **Rozdział IV.** [*Chapter IV. Co-Mo/TiO<sub>2</sub> nano-composite coatings.*]

W niniejszym rozdziale przedstawiono strukturę, właściwości mechaniczne i zachowanie korozyjne powłok nano-kompozytowych Co-Mo/TiO<sub>2</sub> elektroosadzonych na czystym kobalcie.

Wyniki uzyskane dla nanokrystalicznych powłok Co-Mo były istotne i dały podstawę do wytworzenia nano-kompozytowych powłok Co-Mo/TiO<sub>2</sub>.

Do elektroosadzania powłok nano-kompozytowych Co-Mo/TiO<sub>2</sub> na elektrodzie z czystego kobaltu, użyto 150 ml wodnego roztworu zawierającego 0.2M (tj. 56.22 g/dm<sup>3</sup>) CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O + 0.02M (tj. 4.8392 g/dm<sup>3</sup>) Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O + 0.5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (tj. 30.92 g/dm<sup>3</sup>) + 0.3M (tj. 22.058 g/dm<sup>3</sup>) Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> + 20 g/dm<sup>3</sup> TiO<sub>2</sub>. Średnica cząstek dwutlenku tytanu wynosi ~ 21 nm. Wartość pH roztworu wynosi 5.8. Elektroosadzanie prowadzono przy -1.2 V vs. SCE przez różny czas osadzania (5, 30, 45, 60, 90 i 250 minut) w warunkach mieszania (260 obrotów na minutę) w 25 °C.

Powłoki Co-Mo z dodatkiem nanocząstek TiO<sub>2</sub> nigdy wcześniej nie były produkowane. Elektroosadzanie nano-kompozytowej powłoki wykazało, że jest to efektywne i alternatywne rozwiązanie, które znacznie zmniejsza poziom naprężeń szczątkowych, ma dobrą przyczepność i tworzy zwarte powłoki (bez pęknięć). Wykazano, że możliwe jest uzyskanie powłok nano-kompozytowych Co-Mo/TiO<sub>2</sub> o większej grubości niż dla nanokrystalicznych powłok Co-Mo. Powłoki z dodatkiem TiO<sub>2</sub> o grubości mniejszej niż ~20 μm są jednorodne i mają strukturę sferoidalną. Powłoki o grubości większej niż 20 μm są wysoce niejednorodne i mają strukturę ziarnistą. Oba typy powłok zawierają agregaty nanocząstek TiO<sub>2</sub> równomiernie rozmieszczone w matrycy stopu Co-Mo (wielkość krystalitu około 2 nm). Te agregaty mają korzystny wpływ poprzez minimalizację szczątkowych naprężeń w powłoce i naprężeń międzyfazowych.

Wykazano, że w roztworze Ringera zarówno w warunkach potencjostatycznych, jak i przy wartości potencjału układu otwartego (OCP – ang. Open Circuit Potential), Co ulega utlenianiu. W warunkach potencjostatycznych utlenia się w postaci jonów Co<sup>2+</sup> uwalnianych do roztworu. Przy wartości OCP, kobalt obecny w powłoce jest utleniany w postaci związków zawierających jony Co<sup>2+</sup> (CoO, Co(OH)<sub>2</sub> lub α-CoMoO<sub>4</sub>) w powłoce. W tym przypadku utlenianie zachodzi w najbardziej zewnętrznej części powłoki. W związku z tym, nie ma to makroskopowego wpływu na właściwości powłoki po długotrwałym starzeniu w roztworze Ringera przy OCP. Podobne wnioski wyciągnięto dla powłok nano-kompozytowych Co-Mo/TiO<sub>2</sub>, które zostały zanurzone w roztworze sztucznej śliny. Podczas zanurzenia dochodziło do utleniania Co w zewnętrznej warstwie powłoki. Obserwacje FE-SEM wykazały, że powłoka zanurzona w roztworze sztucznej śliny była mniej uszkodzona niż w roztworze Ringera, ze względu na niższe stężenie agresywnych anionów Cl<sup>-</sup>.

- **Rozdział V.** [*Chapter V. Growth mechanisms of Co-Mo/TiO<sub>2</sub> nano-composite coatings.*]

W niniejszym rozdziale zbadano strukturę powłok nano-kompozytowych Co-Mo/TiO<sub>2</sub> elektroosadzonych dla krótkich i długich czasów elektroosadzania w warunkach potencjostatycznych na elektrodzie z czystego kobaltu w kształcie dysku i elektrodzie z czystego kobaltu w formie drutu.

W ostatnim etapie pracy porównano strukturę powłok nano-kompozytowych Co-Mo/TiO<sub>2</sub>, elektroosadzonych na elektrodzie kobaltowej w kształcie dysku (jak w poprzednich rozdziałach), z powłokami elektroosadzonymi na elektrodzie kobaltowej w formie drutu o średnicy 100 μm i długości 3 cm. Stwierdzono, że na elektrodzie dyskowej występuje zależność potęgowa pomiędzy grubością powłoki i czasem elektroosadzania ( $22.1 \cdot \text{Czas}^{0.87}$ ). Struktura osadzonej powłoki nano-kompozytywowej Co-Mo/TiO<sub>2</sub> osadzonej na elektrodzie dyskowej istotnie zależy od czasu osadzania. Wyróżniono trzy etapy czasowe osadzania powłoki Co-Mo/TiO<sub>2</sub> na elektrodzie w kształcie dysku: Etap I – krótkotrwałe elektroosadzanie (do 1 godziny): struktura sferoidalna, Etap II - długotrwałe elektroosadzanie (od 1.5 do 4.2 godziny): struktura pośrednia, gdzie ze struktur sferoidalnych powstają wypukłości i Etap III - bardzo długotrwałe elektroosadzanie (24 godziny): struktura kolumnowa. Każdy etap jest związany z określoną strukturą widoczną na obrazach FE-SEM. Stosunek zawartości Mo/Co jest bliski 0.22.

Podobnie na elektrodzie Co w kształcie drutu o średnicy 100 μm znaleziono zależność potęgową pomiędzy grubością powłoki i czasem elektroosadzania ( $112.5 \cdot \text{Czas}^{0.88}$ ). Ponownie występują trzy etapy elektroosadzania: Etap I - struktura sferoidalna, Etap II - struktura kolumnowa i Etap III - struktura kolumnowa/kwiatowa. Struktura osadzonych powłok Co-Mo/TiO<sub>2</sub> była badana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (FE-SEM). Stwierdzono, że tempo wzrostu jest ponad 5 razy szybsze w przypadku elektrody w kształcie drutu niż w przypadku elektrody dyskowej, ale mechanizm jest podobny. Jednakże, szybki wzrost powłoki na drucie powoduje różnice w strukturze i składzie chemicznym w porównaniu z elektrodą Co w kształcie dysku. Stosunek zawartości Mo/Co jest zbliżony do 0,09 - ponad 2 razy mniejszy. W strukturach powłok występują puste przestrzenie przypominające strukturę "kwiatową" lub "kalafiorową".

Zachowanie korozyjne powłok nano-kompozytowych Co-Mo/TiO<sub>2</sub> elektroosadzanych na drucie Co jest podobne do powłok osadzonych na elektrodzie dyskowej. Jednakże, różnice w krzywych LSV wynikają z niższej zawartości Mo na elektrodzie w kształcie drutu (średnio ok. 5% at.), w stosunku do powłok o wyższej zawartości Mo na elektrodzie dyskowej (średnio



ok. 15% at.), co skutkuje nieco słabszą odpornością na korozję i słabszymi właściwościami mechanicznymi, co wykazano wcześniej w Rozdziale III przy badaniu powłok Co-Mo.

Podsumowując, uzyskano na drodze osadzania elektrochemicznego nanokrystaliczne powłoki Co-Mo, a także nano-kompozytowe powłoki Co-Mo/TiO<sub>2</sub>. Zbadano ich strukturę oraz wpływ różnych warunków elektroosadzania na strukturę oraz zbadano ich odporność korozyjną w symulowanych roztworach fizjologicznych. Ponadto, określono mechanizm wzrostu warstw na dwóch typach elektrod: elektrodzie w kształcie dysku oraz elektrodzie w kształcie drutu.

Niniejszą pracę doktorską wykonano w formie współpracy Cotutelle między Akademią Górniczo-Hutniczą im. Stanisława Staszica w Krakowie i Uniwersytetem Burgundzkim w Dijon w celu promowania polsko-francuskich relacji naukowych. Praca ta była finansowo wspierana przez rząd francuski i Ambasadę Francuską w Polsce.