

Jerzy SIEPAK

Chromowanie dyfuzyjne stopów żelaza

Streszczenie

Podano zalety technologii dyfuzyjnego wytwarzania warstw chromowanych metodą proszkową i próżniową. Przedstawiono strukturę fazową warstw dyfuzyjnych roztworowych i węglkowych uzyskiwanych na stopach żelaza. Podano parametry i warunki chromowania proszkowego i próżniowego oraz omówiono własności użytkowe uzyskiwanych warstw, zwracając szczególną uwagę na ich wysoką odporność na korozję chemiczną i elektrochemiczną.

Słowa kluczowe: chromowanie dyfuzyjne, warstwy chromowane roztworowe i węglkowe, własności użytkowe

1. WSTĘP

Warstwy chromowe w postaci powłok elektrolitycznych wprowadzono do przemysłu z początkiem lat dwudziestych [1]. Ze względu na wysoką odporność na korozję oraz wysoką twardość elektrolitycznego chromu, wynoszącą (900-1200)HV [1-2], a dzięki temu dużą jego odporność na zużycie ścierne, powłoki chromowe w niedługim czasie znalazły szerokie zastosowanie przemysłowe.

W latach dwudziestych podjęto również pierwsze laboratoryjne próby dyfuzyjnego chromowania metodą gazową przy obniżonym ciśnieniu [3] oraz metodą proszkową [4]. Badania o znaczeniu użytkowym, owocujące wdrożeniami przemysłowymi głównie w odniesieniu do metody proszkowej, pojawiły się jednak dopiero w latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych [5-11]. W Polsce chromowanie dyfuzyjne metodą proszkową zostało wdrożone do przemysłu w latach sześćdziesiątych [7, 9-10].

Korzystniejszy zespół własności użytkowych dyfuzyjnych warstw chromowanych od własności użytkowych adhezyjnych powłok z elektrolitycznego chromu, mniejsza energochłonność procesu technologicznego, szczególnie zaś większa czystość ekologiczna technologii obróbek cieplno-chemicznych, stały się powodem stopniowego eliminowania z praktyki przemysłowej chromowania elektrolitycznego. Przykładowo energochłonność technologiczna elektrolitycznego chromowania jest o około 40% wyższa od energochłonności dyfuzyjnego chromomanganowania metodą proszkową [12], zaś ilość wydzielających się do środowiska toksycznych związków chromu w procesie elektrolitycznym jest niemal 10 razy większa niż w chromowaniu dyfuzyjnym metodą proszkową [13].

Najwcześniej opracowano technologię proszkowego wytwarzania warstw wieloskładnikowych na osnowie chromu. Dzięki wysokiej efektywności i niskiej kapitałochłonności metody proszkowej, stanowi ona obecnie nadal szeroko stosowaną metodę wytwarzania dyfuzyjnych warstw chromowanych [14-22].

Pod koniec lat dziewięćdziesiątych w przemyśle światowym ponad połowę warstw chromowanych wytwarzano metodą proszkową, pozostałą zaś resztę głównie metodą gazową, w znacznej części próżniową [21].

Korzystny zespół własności użytkowych warstw chromowanych i wieloskładnikowych warstw na osnowie chromu wraz z możliwością stosunkowo prostego ich wytwarzania metodą proszkową oraz energooszczędną metodą próżniową spowodował ponowny wzrost zainteresowania tymi warstwami, o czym świadczy duża liczba publikacji w ostatnim dziesięcioleciu [13-14, 16, 19-21, 23-37].

2. STRUKTURA FAZOWA DYFUZYJNYCH WARSTW CHROMOWANYCH

Dyfuzyjne warstwy chromowane konstituowane są zarówno w wyniku dyfuzji atomów chromu z warstwy adsorpcyjnej w głąb austenitycznej struktury stali, jak również w wyniku dyfuzji atomów żelaza w zaadsorbowaną warstwę chromu (tzw. narastanie warstwy) [38-39]. Przy wysokim potencjale chromowym atmosfery nasycającej, kiedy szybkość adsorpcji atomów chromu jest większa od szybkości ich dyfuzji w głąb stali, udział narastania warstwy dyfuzyjnej w procesie jej konstituowania jest znaczny i wynosi (40-50)% [40].

Kiedy w wyniku dyfuzji atomów chromu w głąb stali zawartość chromu w austenicie osiągnie zgodnie z układem Fe-Cr wymaganą wartość (w temperaturze 1420 K około 10%), następuje przemiana alotropowa austenitu w ferryt. W powierzchniowej warstwie adsorpcyjnej, w wyniku dyfuzji atomów

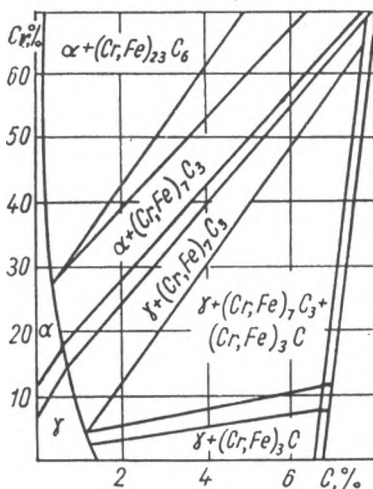
żelaza, powstaje natomiast bezpośrednio, zgodnie z układem Cr-Fe, struktura ferrytyczna [38-39].

Na wymienione procesy dyfuzji chromu i żelaza nakłada się dyfuzyjna migracja atomów węgla. Obecność chromu w austenicie, obniżając aktywność węgla [41], powoduje jego dyfuzję występującą ku powierzchni, gdzie dzięki temu powstają warunki do zarodkowania węglików [42]. Przy dostatecznej zawartości węgla w stali, tj. w granicach (0,2-0,25)% [17, 40, 43] i więcej, węgliki rozbudowują się do litej strefy przypowierzchniowej [42].

W oparciu o układ równowagi fazowej Fe-Cr-C [41] – rys. 1 oraz dane literaturowe [10, 17, 22, 27-28, 41, 44-45], należy wyróżnić dwa podstawowe rodzaje warstw chromowanych na stopach żelaza:

– warstwy roztworowe (powstające przy zawartości C poniżej 0,2%), złożone z roztworu chromu w żelazie α z ewentualnymi nieznacznymi wydzieleniami węglika $(Cr, Fe)_{23}C_6$, powstającymi w przypadku braku w stali pierwiastków przejściowych o większym od chromu powinowactwie do węgla, jak np. Ti, Nb, V [27-28],

– warstwy węglikowe, utworzone z węglików $(Cr, Fe)_7C_3$ i $(Cr, Fe)_{23}C_6$ lub tylko z węglika $(Cr, Fe)_7C_3$ (warstwy węglikowe monofazowe). W warstwach węglikowych mogą również powstawać wydzielenia węglikoazotku $Cr_2(C,N)$ lub azotku Cr_2N [5, 38, 44-45]. W coraz częściej stosowanych wieloskładnikowych warstwach dyfuzyjnych na osnowie chromu mogą ponadto pojawiać się dodatkowe fazy międzymetaliczne [16, 24, 30-31], wskutek czego struktura warstwy staje się wielofazowa.



Rys. 1. Izotermiczny przekrój układu równowagi fazowej Fe-Cr-C w temperaturze 1223 K (950°C) [41]

3. CHROMOWANIE PROSZKOWE

Proces chromowania proszkowego zależy od wielu czynników, wśród których najważniejszymi są:

- rodzaj i ilość składnika podstawowego (stanowiącego źródło chromu) oraz aktywatora,
- zawartość węgla w żelazochromie użytym do chromowania (dla proszków opartych na żelazochromie),
- zawartość węgla w chromowanym podłożu,
- temperatura i czas procesu.

Stalowe lub żeliwne przedmioty poddaje się chromowaniu w skrzynkach wypełnionych proszkiem. W przypadku braku atmosfery ochronnej w piecu, skrzynki należy uszczelnić, co czyni się najczęściej przy użyciu szkła. Przykłady powszechnie stosowanych proszków chromujących oraz rodzaj i twardość uzyskiwanych warstw przytoczono w tabeli 1.

Tabela 1

Skład chemiczny proszków chromujących
oraz rodzaj i twardość warstw dyfuzyjnych

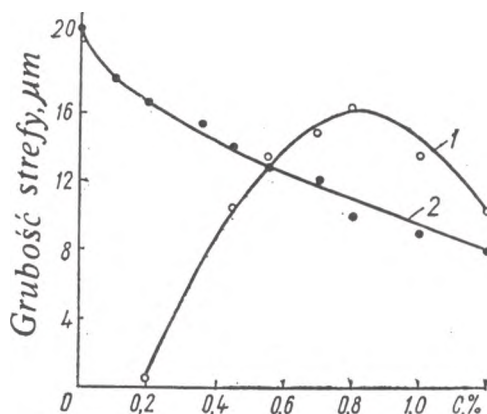
L.p.	Skład chemiczny proszku – % wagowy	Rodzaj warstwy	Twardość powierzchniowa HV	Źródło
1.	50-65 żelazochrom, 0,2-0,5 NH ₄ J lub 0,5-4,0 NH ₄ Cl, reszta Al ₂ O ₃ lub kaolin lub szamota	węglkowa jednofazowa lub dwufazowa	1600 – 2100	[7,9,11,17, 22-23,28,34,41]
2.	50 proszek chromu, 0,5 CCl ₄ , reszta Al ₂ O ₃	węglkowa dwufazowa	1400 – 2000	[46]
3.	15 proszek chromu, 35 proszek żelaza, 0,2 NH ₄ J lub AlF ₃ reszta kaolin	węglkowa jednofazowa	1400 – 2100 dla stali 1400 – 1650 dla żeliwa szarego	[17, 45]

Jak wynika z tabeli 1, metoda proszkowa służy do wytwarzania warstw węglkowych, zaś najczęściej stosowanym, podstawowym składnikiem proszków chromujących jest żelazochrom, rzadziej natomiast proszek chromu. Zaleca się stosowanie żelazochromu średniowęglowego, np. w gatunku

* Zgodnie z PN-91/H-18012, FeCr400 zawiera min. 60% Cr, około 4% C i około 2% Si.

FeCr400 [17, 22] o zawartości około 4% węgla. Przy wyższych i niższych zawartościach węgla w żelazochromie spowalnia się szybkość tworzenia się warstwy [22]. Istotnym czynnikiem, warunkującym tworzenie się warstw węglkowych jest granulacja żelazochromu. Przy zbyt grubym ziarnie żelazochromu, zwłaszcza w przypadku niedokładnego uszczelnienia skrzynek warstwy mogą się nie tworzyć, bądź tworzą się warstwy porowate. Otrzymanie poprawnych warstw dyfuzyjnych umożliwiają żelazochromy o średnicy ziarna poniżej 0,07 mm [22].

Grubości węglkowych warstw chromowanych, w zależności od zastosowań, zawierają się zazwyczaj w granicach (5-20) μm . Podane grubości warstw uzyskuje się w temperaturach (1170-1320)K i czasach trwania procesu chromowania rzędu (2-5)h [22, 34, 43] – rys. 2.



Rys. 2. Grubość węglkowej – 1 i przejściowej – 2 strefy w zależności od zawartości węgla w stali dla chromowania proszkowego w temperaturze 1273 K i czasie 3h [43]

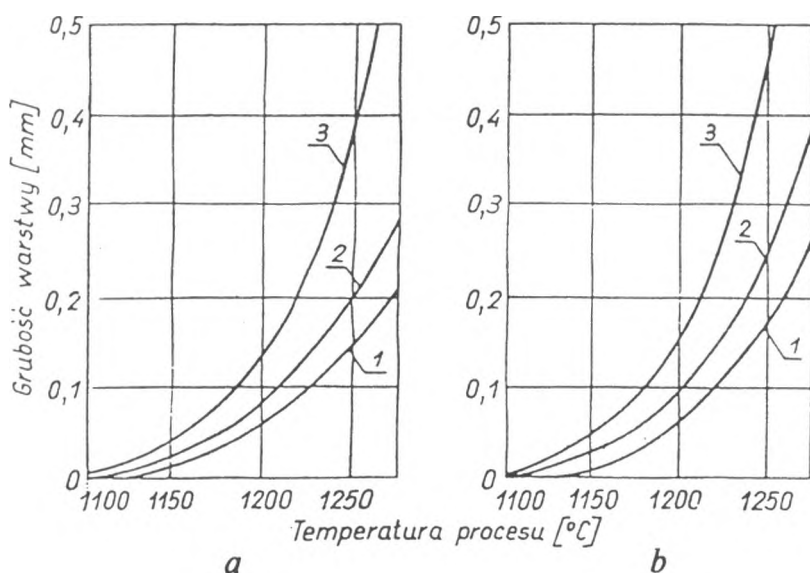
W przypadku stali o niskiej zawartości węgla w strefie przejściowej, występuje znaczne odwęglenie (odrzdzeniowa dyfuzja węgla ku strefie węglkowej) i związany z tym spadek twardości, co w pewnych zastosowaniach może być przyczyną obniżenia własności użytkowych warstwy dyfuzyjnej. Powyższe niekorzystne zjawisko można wyeliminować przez zastosowanie wstępnego nawęglania [46-47]. Wstępne nawęglanie pozwala ponadto na uzyskiwanie znacznie grubszych warstw węglkowych w tych samych warunkach temperaturowo-czasowych (rys. 2).

Zaletą metody proszkowej jest również łatwość wytwarzania warstw dyfuzyjnych dwu- i wieloskładnikowych. Szczególnie duże zastosowanie, dzięki znaczącej poprawie żaroodporności, znalazły warstwy chromokrzemowane [16, 20, 28, 31] oraz chromoalumiiniowane [30, 48]. Wymienione warstwy uży-

skuje się najczęściej przez zmniejszenie udziału żelazochromu w mieszaninie nasycającej, wprowadzając w to miejsce (5-15)% proszku Si lub Al względnie żelazokrzemu lub żelazoaluminium.

4. CHROMOWANIE PRÓŻNIOWE

Proces chromowania próżniowego polega na wygrzewaniu stali w parach chromu przy obniżonym ciśnieniu. Stosowany jest on przede wszystkim do wytwarzania na stalach niskowęglowych, zwykłej i wyższej jakości, jednofazowych warstw rozтворowych odznaczających się wysoką odpornością na korozję [25,27,40,43,46,49-50]. Wytwarzanie takich warstw metodami konwencjonalnymi, proszkową lub gazową [35, 42], było możliwe jedynie na specjalnych niskowęglowych i niskostopowych stalach, zwanych stalami IK (rys. 3), nie wytwarzanych w kraju. Wymieniona zaleta chromowania próżniowego wynika z faktu, iż w trakcie tego procesu następuje samorzutne odgazowanie oraz oczyszczenie powierzchni chromowanego elementu ze szkodliwych domieszek, takich jak np. siarka i fosfor, dzięki czemu otrzymuje



Rys. 3. Grubość warstw chromowanych na stali 10 (a) i IK (b) w zależności od temperatury procesu. Chromowanie w warunkach próżni około 10^{-1} Pa w czasie: 1-3h, 2-5h i 3-10h [26]

się warstwy dyfuzyjne o wysokim stopniu czystości i jednorodności, co wpływa korzystnie na ich odporność na korozję [25,27,40].

Chromowanie próżniowe prowadzi się zazwyczaj przy próżni (10^{-1} - 10^{-3}) Pa w zakresie temperatur (1420-1520)K w czasie (3-10)h, co pozwala na uzyskiwanie grubości warstw w granicach (0,01-1)mm – rys. 3. Jako źródło chromu stosuje się chrom [25-27] lub niskowęglowy żelazochrom [40,43,49].

Proces tworzenia się warstwy dyfuzyjnej zależy w dużym stopniu od powierzchni parowania chromu (lub żelazochromu) użytego w procesie próżniowym. Granulacja chromu winna zatem zapewniać możliwie dużą powierzchnię rozwinięcia granic ziarn, wykluczającą jednak ich spiekanie się w temperaturze procesu. Optymalna średnica ziarn chromu wynosi od około 1 mm dla temperatury 1420 K do około 4 mm dla temperatury 1520 K [25].

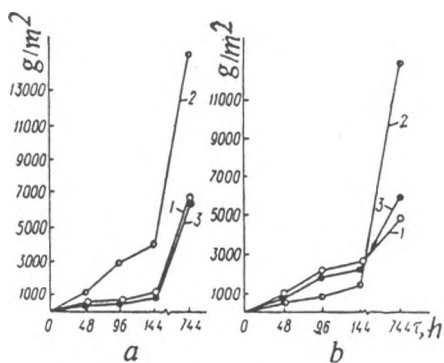
Zawartość chromu w warstwach roztworowych uzyskiwanych metodą próżniową waha się w przedziale (15-60)% [27,40,43-44,49].

Chromowanie próżniowe umożliwia również uzyskiwanie warstw roztworowych na stalach średnio- i wysokowęglowych po ich uprzednim elektrolitycznym żelazowaniu [51], jak też wytwarzanie warstw węglkowych [46]. Warto także dodać, że chromowanie próżniowe, podobnie jak inne procesy próżniowe, należy do technologii najbardziej ekologicznie czystych [52].

5. WŁASNOŚCI WARSTW CHROMOWANYCH

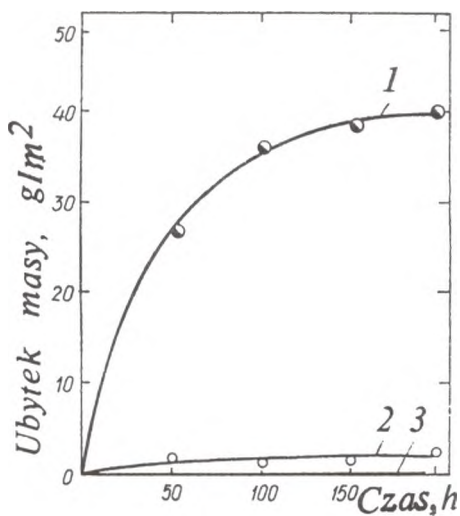
Chromowane warstwy roztworowe uzyskiwane na niskowęglowych stalach zwykłej i wyższej jakości wykazują wysoką odporność na korozję gazową i elektrochemiczną, porównywalną z odpornością wysokostopowych stali żaroodpornych i nierdzewnych.

Odporność na korozję elektrochemiczną warstw chromowanych wytwarzanych próżniowo nie ustępuje w wielu agresywnych ośrodkach (kwasy, za-



Rys. 4. Szybkość korozji stali: 1 – St3 chromowanej próżniowo (grubość warstwy 0,8–1,0 mm, powierzchniowa zawartość chromu ok. 40%), 2 – St3, 3 – H18N10T w 20% (a) i 60% (b) wodnym roztworze kwasu siarkowego [49]

sady, sole) odporności korozyjnej drogich i deficytowych kwasoodpornych stali chromowo-niklowych [25, 40, 43, 46, 49]. Rys. 4 przedstawia wyniki badań laboratoryjnych szybkości korozyjnej stali węglowej St3 z chromowaną warstwą roztworową i bez tej warstwy oraz kwasoodpornej stali H18N10T w środowisku kwasu siarkowego. Próby eksploatacyjne elemen-



Rys. 5. Szybkość korozyjno-erozyjnego oddziaływania sypkiego azotanu manganowego: 1 – stal St3, 2 – stal H18N9T, 3 – stal St3 chromowana próżniowo (grubość warstwy ok. 1 mm, zawartość powierzchniowa chromu (40-60)% [44]

Podstawową cechą użytkową chromowanych warstw węglkowych, dzięki ich stosunkowo wysokiej twardości (tabela 1), jest odporność na zużycie ściernie [11, 15, 22-23, 47, 54-57], ustępująca jedynie niemal dwukrotnie twardszym warstwom tytanowanym [54]. W niektórych pracach podkreśla się, że optymalną charakterystykę przeciwzużyciową uzyskuje się dla warstw monofazowych [15.22, 54].

Węglkowe warstwy chromowane wywołują ponadto wzrost odporności korozyjnej stali węglowych i niskostopowych w wielu ośrodkach, jak np. woda wodociągowa i morska [9], roztwory wodne NaCl [23, 55], środki spożywcze [37], jak również poprawiają żaroodporność [11, 32]. Przykładowo chromo-

tów wież absorpcyjnych do wytwarzania oleum (absorpcja SO_3 w stężonym H_2SO_4) wykazały, że trwałość części ze stali węglowej z chromowaną warstwą roztworową nie ustępowała trwałości części wykonanych ze stali H17N12M2T [49].

Na rys. 5 zilustrowano wyniki korozyjno-erozyjnego zużycia stali St3 bez warstwy i z warstwą chromowaną roztworową w porównaniu ze stalą H18N9T w sypkim azotanie manganu. Zbliżone wyniki uzyskano dla szeregu chlorków i azotanów [46].

Chromowane warstwy roztworowe wykazują również wysoką odporność na korozję gazową, zwłaszcza w ośrodkach zawierających tlenki węgla i siarki [46, 53]. Odporność na korozję gazową warstw roztworowych dorównuje żaroodpornym stalom ferrytycznym, jak i austenitycznym, zaś przy małych stężeniach SO_3 w gazach technologicznych (5% i mniej) jest nawet od nich kilkakrotnie wyższa [46].

wana warstwa węglkowa dwufazowa, wytworzona metodą proszkową na stali ŁH15, wywołuje (3,5-4)-krotny wzrost jej odporności względnej na zużycie ściernie w warunkach tarcia ślizgowego suchego i mieszanego, czyniąc równocześnie jej odporność na korozję elektrochemiczną porównywalną z odpornością nierdzewiejącej stali H18 [23].

Dalszą, znaczną poprawę odporności na korozję węglkowych warstw chromowanych można uzyskać, jak wspomniano, wprowadzając do warstwy krzem [16, 20, 28, 31-32] lub aluminium [30,48,50]. Na uwagę zasługuje zwłaszcza chromokrzemowanie, które wywołuje zarówno istotny wzrost żaroodporności, jak i odporności na korozję elektrochemiczną.

Tabela 2

Wpływ chromowania i chromokrzemowania
na żaroodporność żeliw szarych niestopowych i stali węglowej [31]

Rodzaj obróbki	Zawartość w mieszanke nasycającej* – % wagowy		Żaroodporność – M/S, Kg/m ² * · 10 ³		
	FeCr	FeSi	Żeliwo szare	Żeliwo sferoidalne	Stal węglowa
Bez warstwy	–	–	1361	788	1445
Chromowanie	60	0	740	142	260
Chromokrzemowanie	57	3	70	26	3
Chromokrzemowanie	50	10	37	5	3

*Oprócz żelazostopów mieszanaka zawierała 1% NH₄Cl, reszta Al₂O₃

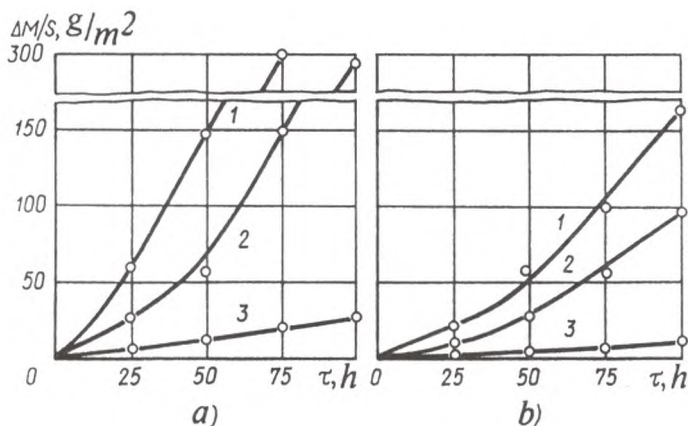
**Żaroodporność określano w temperaturze 1173 K (900°C) w czasie 50 h

W tabeli 2 przytoczono wyniki oceny wpływu dwufazowych warstw chromowanych i chromokrzemowanych węglkowych na żaroodporność żeliw szarych niestopowych i stali węglowej. Zwiększenie w proszku nasycającym zawartości żelazokrzemu z 3% do (6-15)% wywołuje powstawanie na powierzchni porowatej warstewki nadstruktury Fe₃Si (faza α') [31]. Jak widzimy, dodanie do proszku 3% żelazokrzemu wywołuje wzrost żaroodporności dla żeliwa szarego, żeliwa sferoidalnego i stali odpowiednio 10x, 5x i 80x. Przy dodatku 10% żelazokrzemu następuje dalszy wzrost żaroodporności żeliwa szarego i żeliwa sferoidalnego odpowiednio 20x i 28x, przy nie zmieniającej się żaroodporności stali [31]. Granica żaroodporności wynosząca dla warstwy chromowanej 1123 K (850°C), wzrasta dla stali chromokrzemowanej do 1198 K (925°C) przy wyraźnym spowolnieniu skłonności do odpryskiwania zgorzeli, zwłaszcza w wyższych temperaturach [28].

Na rys. 6 przedstawiono szybkość korozji węglkowych warstw chromokrzemowanych, uzyskanych na żeliwach szarych niestopowych przy dziesięć-

cioprocentowym udziale żelazokrzemu (tabela 2) [31], umieszczonych w środowisku dziesięcioprocentowych wodnych kwasów nieorganicznych. W stosunku do żeliwa sferoidalnego bez warstwy uzyskano średnie zwiększenie odporności na korozję w roztworach kwasów: siarkowego 100x, solnego 45x i azotowego 15x [31].

Zastosowanie chromokrzemowania proszkowego tulei uszczelniających pomp w instalacjach cukrowniczych umożliwiło ich bezawaryjną pracę i minimalne zużycie w trakcie całej kampanii cukrowniczej [20].



Rys. 6. Szybkość korozji żeliwa szarego (a) i żeliwa sferoidalnego (b) po chromokrzemowaniu (warstwy węgliskowe dwufazowe z fazą α') w dziesięcioprocentowych wodnych roztworach kwasów: 1 – azotowego, 2 – solnego, 3 – siarkowego [31]

Chromoaluminowanie wywołuje porównywalny z chromokrzemowaniem wzrost żaroodporności stopów żelaza [30]. Chromoaluminowanie znalazło ponadto zastosowanie jako końcowa operacja technologiczna materiałów magnetycznie twardych typu Alnico, wywołująca zwiększenie ich odporności na wibracje, bez uszczerbku dla posiadanych własności fizycznych [58].

6. WNIOSKI

Chromowanie próżniowe stali niskowęglowych zwykłej i wyższej jakości umożliwia uzyskiwanie materiałów dorównujących dwukrotnie droższym stalom nierdzewnym wysokochromowym, a nawet 3,5-krotnie droższym kwasoodpornym stalom austenicznym [59]. Można przypuszczać, że przeprowadzone badania [25-27] umożliwią w niedalekiej przyszłości wytwarza-

nie przez krajowy przemysł blach i rur ze stali niskowęglowych z roztworowymi warstwami chromowanymi próżniowo.

Dostępna i prosta technologia chromowania proszkowego, szczególnie w odmianie chromokrzemowania, zasługuje na znacznie szersze niż dotychczas wykorzystanie w zakresie poprawy trwałości szeregu części maszyn i narzędzi, zwłaszcza narażonych na zużycie ściernie w podwyższonych temperaturach i agresywnym oddziaływaniu środowiska.

LITERATURA

- [1] Lajner V.I.: *Zaszczitnye pokrytia metallov*, Izd. Metallurgia, Moskva 1974.
- [2] Malachov A.I., Tutina K.M.: *Korrozja i osnovy galvanostegii*. Izd. Chimija, Moskva 1977.
- [3] Kelly F.C.: *Patent USA*, 1921, nr 1365499.
- [4] Laissus J.: *Revue Metall.*, 1926, nr 3, s. 155.
- [5] Gorbunov N.S.: *Diffuzjonnye chromovye pokrytia*. Izd. Metallurgia, Moskva 1946.
- [6] Gorbunov N.S.: *Vakumnyj metod termochromirovanija*. Izd. AN SSSR, Moskva 1955.
- [7] Ostrowski S., Sułkowski I.: *Biul. IMP Metalozn. Obr. Ciep.*, 1970 nr 4, s. 56.
- [8] Princ F., Navara V.: *Diffusionverchromung unter Vakuum*. *Industrieblatt*, Stuttgart 1960.
- [9] Sułkowski I.: *Biul. IMP-Metalozn. Obr. Ciep.*, 1970, nr 4, s. 51.
- [10] Tacikowski J., Sobusiak T.: *Prace IMP*, 1962, nr 1, s. 33.
- [11] Vinicki A.G., Malinov L.S., Moszniagul V.V.: *Zaszczit. Pok. Met.*, 1971, wyp. 5, s. 114.
- [12] Abaczarev M.M.: *Zaszczit. Pok. Met.*, 1973, wyp. 7, s. 149.
- [13] Sokolov V.S., Dubinin G.N.: *Metallov. Term. Obr. Met.*, 1993, nr 9, s. 7.
- [14] Burakowski T.: *Metalozn. Obr. Ciep. Inż. Pow.*, 1990, nr 103-105, s. 20.
- [15] Burakowski T., Senatorski J., Tacikowski J.: *Post. Techn. Masz. Urządź.*, 1990, z. 3-4, s. 57.
- [16] Harper M.A., Rapp R.A.: *Mater. Perform.*, 1991, nr 9, s. 41.
- [17] Kaluba W.: *Metalozn. Obr. Ciep.*, 1980, nr 43, s. 11.
- [18] Kogan Ja.D.: *Metallov. Term. Obr. Met.*, 1993, nr 8, s. 5.
- [19] Kudravceva Ja.N., Gromov Ju.N., Kotofieev V.A.: *Metallov. Term. Obr. Met.* 1991, nr 5, s. 7.
- [20] Maziewski A., Pugacewicz A. i inni: *Metalozn. Obr. Ciep. Inż. Pow.*, 1993, nr 124-126, s. 2.
- [21] Protasevicz G.F., Vorosznin L.G.: *Metallov. Term. Obr. Met.*, 1988, nr 5, s. 26.
- [22] Tacikowski J., Sułkowski I.: *Metalozn. Obr. Ciep.*, 1983, nr 65, s. 23.
- [23] Dubinin G.N., Oganiesjan G.L. i inni: *Metallov. Term. Obr. Met.*, 1986, nr 12, s. 5.
- [24] Janowski S., Szyrle W., Tacikowski J.: *Metalozn. Obr. Ciep.*, 1984, nr 67, s. 14.
- [25] Kasprzycka E.: *Metalozn. Obr. Ciep. Inż. Pow.*, 1987, nr 85, s. 19.
- [26] Kasprzycka E.: *Metalozn. Obr. Ciep. Inż. Pow.*, 1990, nr 106-108, s. 62.

- [27] Kasprzycka E., Tacikowski J.: Metalozn. Obr. Ciep. Inż. Pow., 1989, nr 99-100, s. 2.
- [28] Kazior J., Fijałkowski K. i inni: Metalozn. Obr. Ciep. 1984, nr 67, s. 11.
- [29] Kempster A., Smith J.R., Hanson C.C.: 5-th Int. Cong. Heat Treat. Mater., Budapest, Oct. 20-24, 1986, s. 1318.
- [30] Kraevoj V.I.: Metallov. Term. Obr. Met., 1986, nr 6, s. 23.
- [31] Kraevoj V.I.: Metallov. Term. Obr. Met., 1988, nr 4, s. 28.
- [32] Kucharev B.S., Sokolovski J.I.: Metallov. Term. Obr. Met., 1987, nr 3, s. 2.
- [33] Lunika M.N.: Metallov. Term. Obr. Met., 1993, nr 2, s. 18.
- [34] Michajlin V.N., Kuzniecov V.A.: Metallov. Term. Obr. Met., 1989, nr 6, s. 30.
- [35] Sosonnaja L.V., Ruleva R.V.: Metallov. Term. Obr. Met., 1987, nr 5, s. 41.
- [36] Stecziszin M.S.: *Diffuzjonnoe nasyczenie i pokrycia na metallach*. Izd. Naukova Dumka, Kiev 1988.
- [37] Suchostavec S.V., Derkacz V.D. i inni: Porosz. Metall., 1985, nr 12, s. 92.
- [38] Dubinin G.N.: Zaszczit. Pok. Met., 1976, wyp. 10, s. 12.
- [39] Smirnov A.V., Czemrukova-Borodieva Z.N., Naczinkov A.D.: Metallov. Term. Obr. Met., 1973, nr 8, s. 58.
- [40] Ponomarenko J.P., Domio A.A., Kuznecov A.A.: Zaszczit. Pok. Met., 1973, wyp. 7, s. 122.
- [41] Dubinin G.N.: *Diffuzjonnoe chromirovanie splavov*. Izd. Maszynostroenie, Moskva 1964.
- [42] Lutze-Birk A., Tacikowski J. i inni: Metalozn. Obr. Ciep. Inż. Pow., 1987, nr 90, s. 3.
- [43] Bielov Ju.A., Afonski I.F.: Zaszczit. Pok. Met., 1971, wyp. 5, s. 117.
- [44] Genel V.A., Savicki A.V. i inni: Zaszczit. Pok. Met., 1973, wyp. 7, s. 180.
- [45] Gonczarenko I.A., Grinberg J.M., Kotienjova V.Ja.: Zaszczit. Pok. Met., 1981, wyp. 15, s. 39.
- [46] Lavrenko N.A., Epik A.P. i inni: Zaszczit. Pok. Met., 1975, wyp. 9, s. 85.
- [47] Siepak J., Wzorek M.: Przegl. Mech., 1976, nr 18, s. 631.
- [48] Pochmurski V.I., Dalisov V.B. i inni: Metallov. Term. Obr. Met., 1975, nr 3, s. 68.
- [49] Baidak N.P., Formenko V.D., Gorbunov N.S.: Zaszczit. Pok. Met., 1979, wyp. 13, s. 62.
- [50] Bielov Ju.K., Pietrovskaja L.M. i inni: Zaszczit. Pok. Met., 1981, wyp. 15, s. 60.
- [51] Sinicka F.V., Mielnik P.I. i inni: Zaszczit. Pok. Met., 1979, wyp. 13, s. 14.
- [52] *Towards greener surface treatments*. Surface Engin., 1992, nr 2, s. 115.
- [53] Vasilev L.A., Ljachovicz L.S., Borisienok G.V.: Zaszczit. Pok. Met., 1980, wyp. 14, s. 6.
- [54] Burakowski T., Senatorski J., Tacikowski J.: Przegl. Mech., 1983, nr 17, s. 17.
- [55] Karpienko G.V., Pochmurski V.I. i inni: *Vlanije diffuzyjnych pokrytij na procznost stalnych izdzielij*. Izd. Naukova Dumka, Kiev 1971.
- [56] Pantelenko F.I., Vorosznin L.G.: Izv. VUZ-Czer. Metall., 1980, nr 8, s. 62.
- [57] Rabinovicz A.V., Milova I.M. i inni: Izv. VUZ-Czer. Metall., 1980, nr 8, s. 32.
- [58] Rozczupkin A.V., Dubinin G.N.: Zaszczit. Pok. Met., 1979, wyp. 13, s. 75.
- [59] Grigorczuk G.P., Domio A.A., Osincev V.D.: Zaszczit. Pok. Met., 1975, wyp. 9, s. 88.