

ВАКУУМНО-АКТИВИРОВАННОЕ ХРОМИРОВАНИЕ СТАЛИ 20 В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ПОРОШКЕ

С.Г. Руденький

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
Украина*

Поступила в редакцию 14.02.2012

В работе представлена структура и изменение микротвердости по глубине образцов из стали 20 после вакуумного активированного насыщения в нанопорошке хрома со средним размером частиц 22 нм. Химико-термическую обработку проводили при температурах $T = 1050, 1100, 1150$ °С в течение 6 часов. В результате были получены поверхностные слои, состоящие из карбида хрома $Cr_{23}C_6$ с размером зерен ≈ 60 нм. Толщина покрытия изменялась от 30 до 300 мкм в зависимости от условий его образования. Максимальное значение микротвердости достигает 13 ГПа при формировании диффузионного слоя из нанопорошка и температуре обработки $T = 1050$ °С.

Ключевые слова: хромирование, диффузионное насыщение, активатор, вакуум, нанопорошок, покрытие, сталь.

У роботі представлена структура та зміна мікротвердості по глибині зразків із сталі 20 після вакуумного активованого насичення в нанопорошку хрому з середнім розміром часток 22 нм. Хіміко-термічну обробку проводили при температурах $T = 1050, 1100, 1150$ °С впродовж 6 годин. В результаті були отримані поверхневі шари, що складаються з карбиду хрому $Cr_{23}C_6$ з розміром зерен ≈ 60 нм. Товщина покриття змінювалася від 30 до 300 мкм залежно від умов його створення. Максимальне значення мікротвердості досягає 13 ГПа при формуванні дифузійного шару з нанопорошка і температурі обробки $T = 1050$ °С.

Ключові слова: хромування, дифузійне насичення, активатор, вакуум, нанопорошок, покриття, сталь.

This research work presents the structure and the change in microhardness with depth of samples of steel 20 after vacuum saturation of the activated chromium nanopowders with average particle size of 22 nm. Chemical-thermal treatment was carried out at temperatures $T = 1050, 1100, 11500$ °C for 6 hours. As a result, the surface layers were obtained, consisting of chromium carbide $Cr_{23}C_6$ with grain size of ≈ 60 nm. The coating thickness varied from 30 to 300 mkm depending on the conditions of its formation. The maximum value of microhardness is up to 13 GPa in the formation of a diffusion layer of nanopowders and processing temperature $T = 1050$ °C.

Keywords: chrome-plating, diffusion saturation, activator, vacuum, nanopowder, coating, steel.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время многие публикации посвящены исследованию влияния величины зерна на физико-химические и механические свойства конструкционных материалов. При этом отмечается, что для ряда материалов уменьшение зерна до наноразмеров приводит к увеличению их твердости, прочности и одновременно сопровождается повышением пластичности [1, 2]. Это можно объяснить, используя соотношение Холла-Петча:

$$\sigma_T = \sigma_0 + K \cdot d^{1/2}, \quad (1)$$

где σ_0 – предел текучести, K – константа, имеющая свое значение для каждого материала, σ_0 – некоторая постоянная величина, соответствующая началу скольжения дислока-

ций в монокристалле, d – размер зерна. Указанное выражение хорошо описывает изменение предела текучести, прочности для материалов с размером зерен более 1 мкм. В случае материалов со структурой, состоящей из зерен размером менее микрона соотношение (1) не всегда является корректным. Механизм упрочнения с уменьшением размера зерен, особенно в случае наноразмерных материалов, в настоящее время изучен еще недостаточно и по этому поводу существуют различные мнения.

Для увеличения ресурса работы деталей механизмов, режущего инструмента, повышения коррозионных свойств металлических изделий широко используют защитные покрытия, в том числе и на основе нанострук-

турных слоев. В частности, на АЭС используются трубы, и другие элементы конструкций из стали 20, которые подвергаются воздействию кавитации, коррозии и механическому износу.

В работах [3, 4] было показано, что хромовые покрытия на стали 20 существенно повышают ее коррозионно-эрозионную стойкость. Характеристики защитного слоя зависят от его толщины, структуры, размера зерен, состава. Как правило, создание покрытия, состоящего из зерен наноразмера, приводит к образованию структуры, содержащей значительную долю границ, что способствует формированию защитного слоя нового качества. Из большого количества применяемых способов формирования защитных покрытий был выбран разработанный в ННЦ ХФТИ, метод вакуумного активированного диффузионного насыщения поверхности изделий [5]. При этом методе обрабатываемое изделие помещают в порошок хрома, куда подают пары активатора (галогенида), а процесс протекает при пониженном давлении. Считается, что доставка атомов для образования диффузионного слоя происходит посредством переноса через газовую среду, а их твердоконтактный переход по точкам соприкосновения порошка с насыщаемой поверхностью не оказывает заметного влияния на образование покрытия [6]. Эти исследования были ранее выполнены при использовании порошков с размером частиц десятки и сотни микрон. Процесс образования поверхностного слоя в случае диффузионного насыщения изделий из нанопорошков не исследован.

Хромированию сталей и сплавов посвящено много работ [7, 8], но и в настоящее время все еще остаются вопросы по механизму формирования защитного покрытия, представляющих научную и практическую значимость, в частности, влияние удельной насыщающей поверхности хрома на образование защитного слоя.

ВАКУУМНОЕ АКТИВИРОВАННОЕ ДИФфуЗИОННОЕ ХРОМИРОВАНИЕ СТАЛИ 20 И СТРУКТУРА ЗАЩИТНОГО СЛОЯ

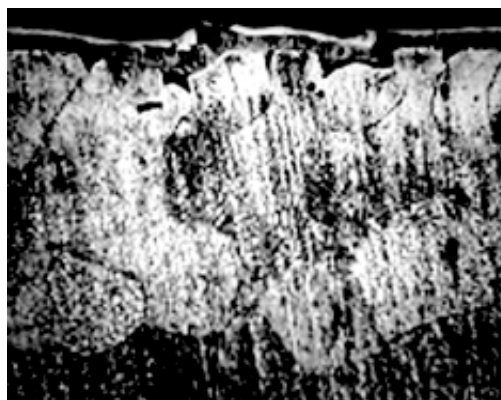
В этой связи целью настоящей работы является исследование влияния нанопорошка хрома при вакуумном активированном диф-

фузионном насыщении поверхности стали 20 на характеристики образующегося защитного слоя и механизм его образования.

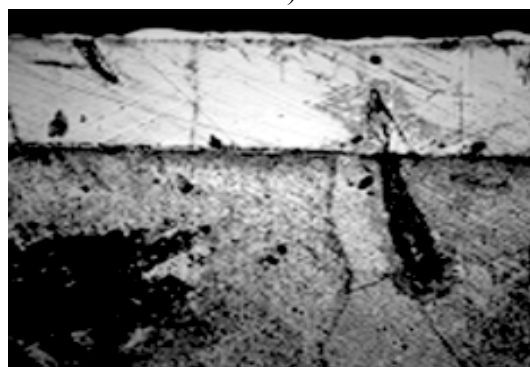
Для проведения исследований был использован мелкодисперсный порошок хрома. Он был получен длительным помолотом в мельнице в течение 170 часов в среде бензина, при соотношении веса порошка к шарам как 1:20. Проведенный рентгеновский анализ, полученного таким образом, нанопорошка (НП) позволил установить, что средний размер частиц составляет 22 нм.

Образцы из стали 20 в виде дисков диаметром $17 \cdot 10^{-3}$ м и толщиной $2 \cdot 10^{-3}$ м № 1, 2, 3 помещали в крупный порошок (КП) хрома с размером частиц $0,2 \div 2$ мм, изделия № 2, 4, 6 погружали в НП. Вакуумную химико-термическую обработку проводили при температурах $T = 1050, 1100$ и 1150 °С в течение 6 часов. Для интенсификации процесса использовали активатор – хлористый натрий, расход которого возрастал с повышением температуры обработки соответственно: 2,6; 5 и 6 г/час.

Полученные хромированные образцы стали 20 исследовали с привлечением рентгеноструктурного и металлографического анализов. На рис. 1 представлены фотографии шли-



а)



б)

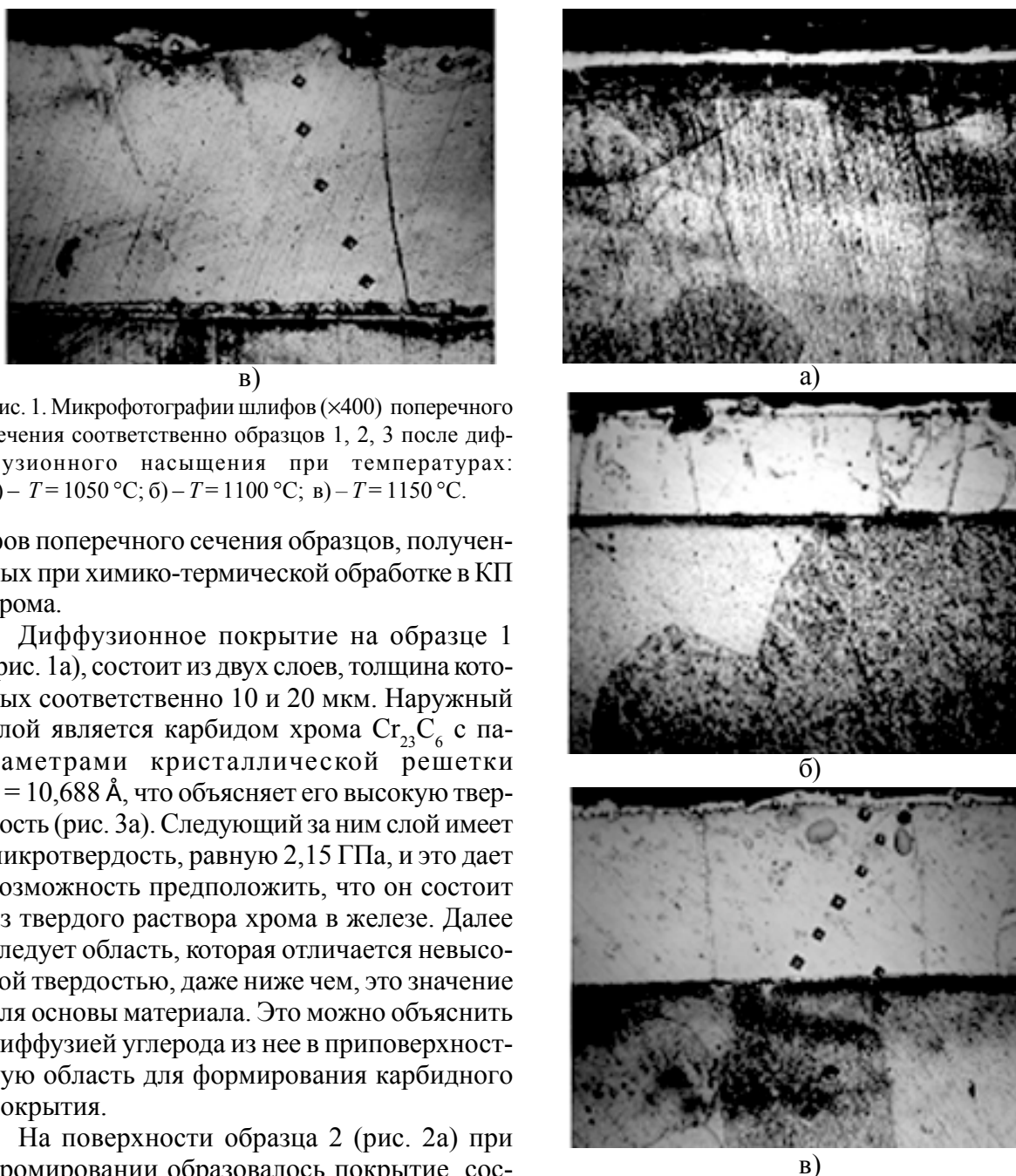


Рис. 1. Микрофотографии шлифов ($\times 400$) поперечного сечения соответственно образцов 1, 2, 3 после диффузионного насыщения при температурах: а) – $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$; б) – $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$; в) – $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

фов поперечного сечения образцов, полученных при химико-термической обработке в КП хрома.

Диффузионное покрытие на образце 1 (рис. 1а), состоит из двух слоев, толщина которых соответственно 10 и 20 мкм. Наружный слой является карбидом хрома Cr_{23}C_6 с параметрами кристаллической решетки $a = 10,688\text{ \AA}$, что объясняет его высокую твердость (рис. 3а). Следующий за ним слой имеет микротвердость, равную 2,15 ГПа, и это дает возможность предположить, что он состоит из твердого раствора хрома в железе. Далее следует область, которая отличается невысокой твердостью, даже ниже чем, это значение для основы материала. Это можно объяснить диффузией углерода из нее в приповерхностную область для формирования карбидного покрытия.

На поверхности образца 2 (рис. 2а) при хромировании образовалось покрытие, состоящее из наружного слоя, толщиной 20 мкм и следующего за ним – 30 мкм. Оно состоит из карбидов хрома Cr_{23}C_6 с периодом решетки $a = 10,680\text{ \AA}$ (31,9 вес.%) и Cr_{23}C_6 (1) с подобной величиной $a = 10,771\text{ \AA}$ (68,1 вес.%).

Его микротвердость выше, чем аналогичного покрытия на образце 1 (рис. 3а) и оно толще. Следующий за ним слой также превосходит по твердости соответствующую область, образца 1, приведенного на рис. 1а. Общая толщина защитного покрытия на образце 2, представленном на рис. 2а, составляет 40 ÷ 50 мкм, что превосходит такую же величину для образца 1 – 30 мкм. Эту разницу в значения толщин покрытий и их твердости можно

Рис. 2. Микроструктура образцов ($\times 400$) стали 20 после хромирования: а) – 2, при температуре $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$; б) – 4, при температуре $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$; в) 6, при температуре $T = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

объяснить, что при хромировании из мелкодисперсного порошка, имеющего другую свободную энергию, чем обычный хром, механизм образования диффузионного слоя является иным.

На рис. 2 представлены изображения микроструктуры образцов, прошедших диффузионное насыщение в НП хрома.

На рис. 3 приведены графики изменения микротвердости по глубине образцов после хромирования.

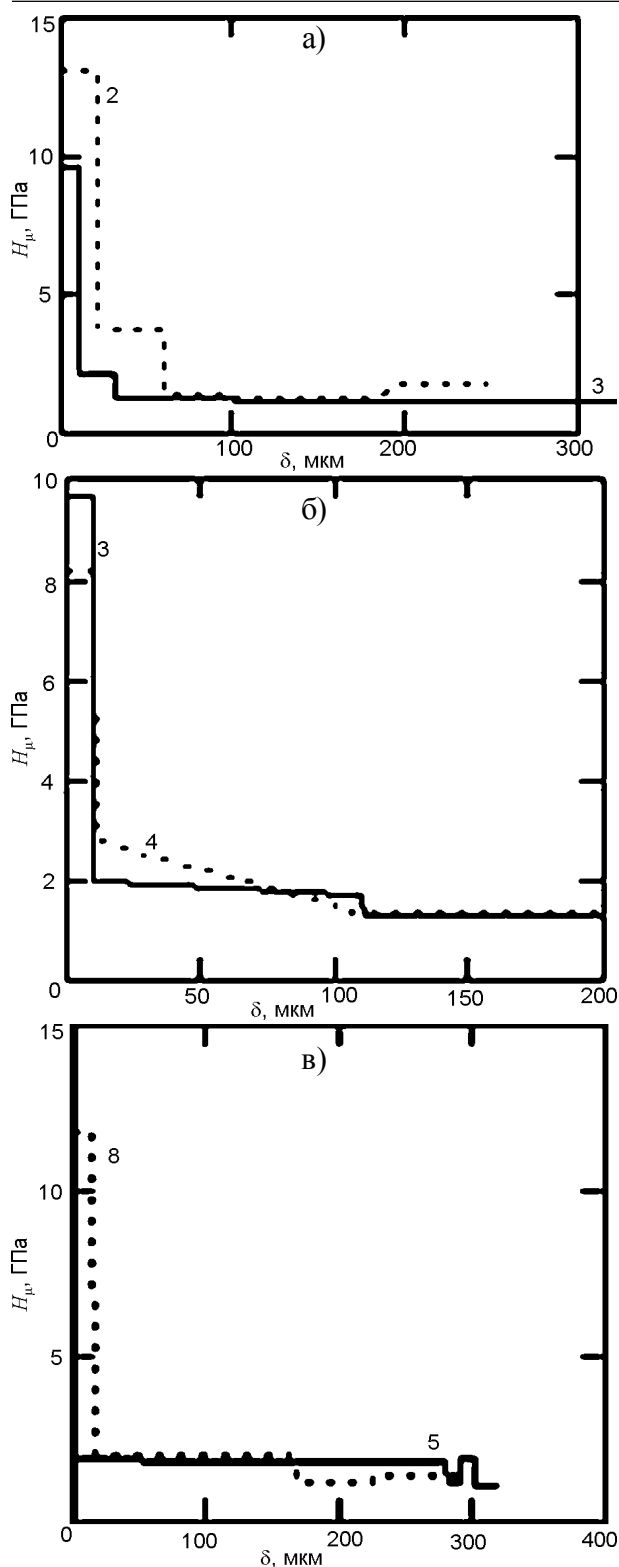


Рис. 3. Зависимость изменения микротвердости H_{μ} по глубине (мкм) образцов: а) – 1 и 2; б) – 3 и 4; в) – 5 и 6.

Повышение температуры процесса химико-термической обработки способствует увеличению скорости роста диффузионного слоя на образце 3 (рис. 1б) и толщина наружного покрытия составляет $7 \div 10$ мкм, а следующего за ним $90 \div 100$ мкм. Покрытие в приповерхностном слое состоит из карбида хрома $Cr_{23}C_6$

с постоянной решетки равной $10,660 \text{ \AA}$. С повышением температуры происходит увеличение толщины покрытия на образце 3, приведенном на рис. 1б, по сравнению с диффузионным слоем на изделии 1 (рис. 1а), но его твердость остается практически такой же (рис. 3б).

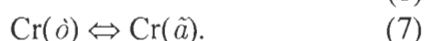
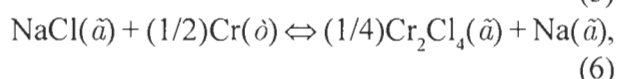
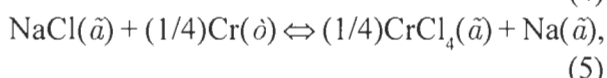
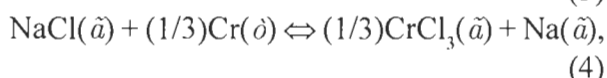
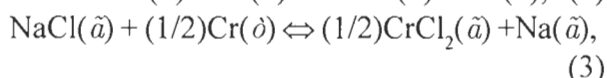
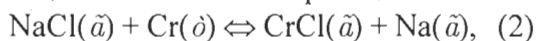
После химико-термической обработки в НП хрома при температуре $T = 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ на образце 4 образуется двухслойное покрытие. Оно состоит из слоя толщиной $7 \div 10$ и 90 мкм. Это покрытие из карбида хрома $Cr_{23}C_6$ с параметром решетки $a = 10,783 \text{ \AA}$ и средним размером зерна $62,3$ нм. Зависимость распределения микротвердости по глубине образца представлена на рис. 3б. С увеличением общей толщины защитного слоя происходит уменьшение его твердости. Это можно объяснить невысоким содержанием углерода в обрабатываемом материале. Вследствие этого область, насыщенная хромом, увеличивается быстрее, чем диффузионный поток углерода из основы может обеспечить необходимое количество для образования карбида. Этим также можно объяснить невысокую твердость области, расположенной непосредственно под защитным покрытием.

В покрытии на образце 5 (рис. 3а) можно выделить пять зон с различной микротвердостью и их толщины соответственно составляют 50 мкм, 230 мкм, 10 мкм, 8 мкм и 20 мкм. Суммарная толщина защитного слоя превосходит 300 мкм, а твердость его невысокая. Это свидетельствует о том, что при больших толщинах диффузионного слоя не происходит формирование покрытия из карбида хрома, а может иметь место образование только твердого раствора этого элемента в железе. Это подтверждается невысокой твердостью наружного поверхностного слоя образца 5 (рис. 3в). На расстоянии около 280 мкм от поверхности существует область пониженной твердости, даже ниже, чем эта величина в центральной части образца. Это возможно зона чистого железа, которая возникла вследствие диффузии углерода в приповерхностный слой материала.

В случае диффузионного хромирования образцов стали в среде мелкодисперсного порошка при температуре $T = 1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, образец 6, (рис. 2в) защитное покрытие состоит из двух

слоев, толщина которых соответственно $10 \div 15$ мкм и 150 мкм. Согласно результату рентгеноструктурного анализа покрытие состоит из карбида хрома Cr_{23}C_6 (1) с постоянной решетки $a = 10.747 \text{ \AA}$ и размером зерна 58,3 нм. Твердость наружного слоя соответствует этой величине для карбида (рис. 3в).

Различие в структуре покрытий при формировании из КП и НП хрома можно попытаться объяснить отличающимся механизмом их образования. При вакуумном активированном диффузионном хромировании образуется газовая среда, посредством которой насыщающий элемент доставляется к обрабатываемой поверхности [9]. Образование этой газообразной смеси может быть описано следующими химическими реакциями:



Для определения состава газовой смеси на основании этих реакций нужно получить уравнения констант равновесия K_p , которые необходимо дополнить уравнениями материального баланса по элементам и суммарного давления до получения полной системы. Связь между величиной константы равновесия и свободной энергией Гиббса описывается соотношением (8):

$$\Delta G = RT \ln K_p, \quad (8)$$

где ΔG – свободная энергия Гиббса, R – универсальная газовая постоянная. Для химической реакции (2), в случае вакуумного активированного насыщения в КП хрома, величина ΔG определяется выражением (9):

$$\Delta G = \Delta G(\text{CrCl}) + \Delta G(\text{Na}) - \Delta G(\text{Cr}) - \Delta G(\text{NaCl}). \quad (9)$$

Выражение для расчета свободной энергии Гиббса для взаимодействия паров хлористого натрия с наночастицами хрома согласно реакции (2) содержит дополнительный член и может быть описано выражением (10):

$$\Delta G = [\Delta G(\text{CrCl}) + \Delta G(\text{Na})] - [\Delta G(\text{Cr}) + \Delta G_s] - \Delta G(\text{NaCl}). \quad (10)$$

где ΔG_s – избыточная свободная энергия Гиббса для малых частиц [10], которая равна:

$$\Delta G = \sigma \cdot S, \quad (11)$$

где σ , S – соответственно поверхностное натяжение и поверхность единицы вещества. Величину σ использовали из литературного источника [11], что позволило произвести расчет состава газовой смеси для системы NaCl-Cr (НП). В табл. 1 приведен состав газовой смеси при вакуумном активированном диффузионном насыщении в КП и НП хрома для граничных значений давления в реакционной зоне, имеющих значение при этой химико-термической обработке, соответственно 1,33 и 133 Па.

Таблица 1

Состав газовой насыщающей среды в системе NaCl-Cr(КП) и NaCl-Cr(НП) при температуре $T = 1423 \text{ K}$

Газообразное вещество	Парциальное давление компонент газовой смеси (Па) при давлении P и насыщении в КП, НП хрома			
	$P = 133 \text{ Па}$		$P = 1.33 \text{ Па}$	
	КП	НП	КП	НП
CrCl	$3.447 \cdot 10^{-2}$	$3.757 \cdot 10^{-2}$	$6.783 \cdot 10^{-3}$	$7.363 \cdot 10^{-3}$
CrCl ₂	$24.619 \cdot 10^{-2}$	$25.661 \cdot 10^{-2}$	$9.534 \cdot 10^{-3}$	$9.856 \cdot 10^{-3}$
CrCl ₃	$3.972 \cdot 10^{-5}$	$3.959 \cdot 10^{-5}$	$3.027 \cdot 10^{-7}$	2.980 $\cdot 10^{-7}$
CrCl ₄	$2.607 \cdot 10^{-10}$	2.484 $\cdot 10^{-10}$	$3.909 \cdot 10^{-13}$	$3.665 \cdot 10^{-13}$
Cr ₂ Cl ₄	$1.482 \cdot 10^{-8}$	$1.610 \cdot 10^{-8}$	$2.222 \cdot 10^{-11}$	$2.375 \cdot 10^{-11}$
Cr	$1.112 \cdot 10^{-2}$	$1.273 \cdot 10^{-2}$	$1.112 \cdot 10^{-2}$	$1.273 \cdot 10^{-2}$
Na	$52.698 \cdot 10^{-2}$	$55.09 \cdot 10^{-2}$	$2.585 \cdot 10^{-2}$	$2.708 \cdot 10^{-2}$
NaCl	132.504	132.463	2.2791	1.276

Анализируя представленные в табл. 1 результаты расчета можно сделать вывод, что использование НП при активированном насыщении позволяет повысить парциальное давление паров хрома и его низших хлоридов, посредством которых по реакциям диспропорционирования происходит образование диффузионного слоя. Давление хрома в НП выше на 15% по сравнению с его величиной в КП. Превышение давления монохлорида хрома в системе хлористый натрий – НП по сравнению его со значением, имеющим место при взаимодействии паров активатора с КП хрома, составляет около десяти процентов. Значение давления дихлорида хрома также выше в случае хромирования в НП. Эти газообразные вещества посредством взаимодействия с поверхностью стали образуют на ней диффузионный слой. При обработке стали в НП, высокая удельная плотность контактов

частиц с поверхностью обрабатываемого материала, может способствовать диффузионному насыщению изделия хромом в твердой фазе. Возможность такого процесса подтверждается результатами расчета химических реакций, представленных в табл. 2.

Таблица 2

Константы равновесия взаимодействия твердого хрома с компонентами стали 20 при температуре $T = 1423 \text{ K}$

Уравнение реакции	Константа равновесия K_p
$\text{Cr(т)} + 6/23 \cdot \text{C(т)} = 1/3 \cdot \text{Cr}_{23}\text{C}_6(\text{т})$	11.969
$\text{Cr(т)} + 3/7 \cdot \text{C(т)} = 1/7 \cdot \text{Cr}_7\text{C}_3(\text{т})$	18.589
$\text{Cr(т)} + \text{Fe(т)} = (\text{FeCr})(\text{тв. р-р})$	2.138

В табл. 2 приведены термодинамические возможные реакции взаимодействия НП хрома с компонентами стали 20. При расчетах были учтены размеры частиц хрома и свободная энергия растворения, имеющая место при образовании твердого раствора металлов. В результате диффузионный слой может содержать карбиды хрома Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , и твердый раствор хрома в железе. Карбид хрома Cr_7C_3 в поверхностном слое не был обнаружен на стали 20, что можно объяснить невысоким содержанием в этом материале углерода. Действительно, при хромировании стали 45 диффузионный слой содержит такой карбид.

При вакуумном активированном насыщении стали появляется возможность контакта большого количества нанопоршка хрома с насыщаемой поверхностью, что приводит к формированию покрытия из кристаллов, размер которых составляет десятки нанометров. Полученные результаты позволяют высказать предположение, что при химико-термической обработке в НП хрома имеет место диффузионное перемещение атомов хрома через места контактов частиц металла с насыщаемой поверхностью, которые существенно влияют на процесс формирования защитного слоя и его структуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Было установлено, что вакуумное диффузионное насыщение стали 20 в мелкодисперсном порошке хрома, размер час-

тиц которого 22 нм, при использовании в качестве активатора хлористого натрия и температуре процесса $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить защитное покрытие, состоящее из соединения Cr_{23}C_6 (1) с параметром решетки $a = 10,783 \text{ \AA}$ и размером зерен 62,3 нм.

- Показано, что методом активированного диффузионного насыщения в вакууме поверхности стали 20 хромом из мелкодисперсного порошка при температуре химико-термической обработки $T = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ возможно создать защитное покрытие из карбида состава Cr_{23}C_6 (1) с параметром решетки $a = 10,747 \text{ \AA}$ и размером зерен 58.3 нм.
- Был выполнен термодинамический анализ возможных химических реакций, имеющих место при вакуумном активированном насыщении, стали 20 в НП хрома. Установлено, что давление паров хрома и его низших хлоридов, посредством которых образуется покрытие, при обработке в НП хрома на 10 ÷ 15% выше, чем при насыщении в КП.
- При диффузионном насыщении в нанопорошке большое количество точек контакта частиц хрома с поверхностью стали могут служить местами образования покрытия. Это по-видимому и является дополнительным механизмом формирования нанокристаллического покрытия из карбида хрома на поверхности стали 20, посредством твердоконтактного диффузионного насыщения.

ЛИТЕРАТУРА

- Андреевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. 1. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления // Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 88, № 1. – С. 50-73.
- Фальковский В.А., Фальковский Ф.И., Панов В.С. Нано- и ультрадисперсные твердые сплавы // Цветные металлы. – 2007. – № 10. – С. 85-90.
- Змий В.И., Руденький С.Г., Карцев Н.Ф. и др. Коррозионно-эрозионностойкие покрытия применительно к защите внутренних поверхностей труб второго контура АЭС//ВАНТ,

- серия: “Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение”. – 2009. – Вып. 93, № 2 (60). – С. 164-168.
4. Змий В.И., Руденский С.Г., Кунченко В.В. Особенности активированной вакуумной химико-термической обработки материалов //ВАНТ, серия: “Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение”. – 2011. – Вып. 97, № 2. – С. 155-158.
 5. Змий В.И., Руденский С.Г. Реакционно-активированная диффузия и вакуумные покрытия. – Харьков, ННЦ ХФТИ, 2010. – 158 с.
 6. Деркач В.Д. К вопросу о механизме доставки бора к насыщаемой поверхности в процессе борирования в порошке технического карбида бора//Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Минск. – 1971. – С. 15-19.
 7. Дудко Д.А., Барг А.Е., Мильман Ю.В., Захарова Н.П. Структурные особенности вакуумно-осажденных хромовых покрытий высокой твердости//Порошковая металлургия. – 1993. – № 8. – С. 70-75.
 8. Середа Б.П., Скачков В.О., Иванов В.И., Усенко Ю.И. Хромирование сталей методом газотранспортных СВС-реакций//Металлознавство та обробка металів.– 1999. – № 4. – С. 40-45.
 9. Змий В.И., Карцев Н.Ф., Ковтун Н.В., Руденский С.Г. Исследование процессов формирования и свойств хромосодержащих диффузионных покрытий на сталях//Сб. трудов 4-го Международного симпозиума “Вакуумные технологии и оборудование” (Харьков). – 2001. – С. 266-268.
 10. Уваров Н.В., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем//Успехи химии. – 2001. – Т. 70 (4). – С. 307-329.
 11. Таблицы физических величин/Под ред. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976.
- LITERATURA**
1. Andrievskij R.A., Glezer A.M. Razmernye efekty v nanokristallicheskih materialah. 1. Osobennosti struktury. Termodinamika. Fazovye ravnovesiya. Kineticheskie yavleniya//Fizika metallov i metallovedenie. – 1999. – Т. 88, № 1. – С. 50-73.
 2. Falkovskij V.A., Falkovskij F.I., Panov V.S. Nano- i ultradispersnye tverdye splavy//Cvetnye metally. – 2007. – № 10. – С. 85-90.
 3. Zmij V.I., Rudenskij S.G., Karcev N.F. i dr. Korroziionno-eroziionnostojkie pokrytiya primenitel'no k zaschite vnutrennih poverhnostej trub vtorogo kontura AES//VANT, seriya: “Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie”. – 2009. – Vyp. 93, № 2 (60). – С. 164-168.
 4. Zmij V.I., Rudenskij S.G., Kunchenko V.V. Osobennosti aktivirovannoj vakuumnoj himiko-termicheskoj obrabotki materialov//VANT, seriya: “Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie”. – 2011. – Vyp. 97, № 2. – С. 155-158.
 5. Zmij V.I., Rudenskij S.G. Reakcionno-aktivirovannaya diffuziya i vakuumnye pokrytiya. – Har'kov, NNC HFTI, 2010. – 158 s.
 6. Derkach V.D. K voprosu o mehanizme dostavki bora k nasyschaemoj poverhnosti v processe borirovaniya v poroshke tehničeskogo karbida bora//Himiko-termičeskaya obrabotka metallov i spлавov. Minsk. – 1971. – С. 15-19.
 7. Dudko D.A., Barg A.E., Mil'man Yu.V., Zaharova N.P. Strukturnye osobennosti vakuumno-osazhdennyh hromovyh pokrytij vysokoj tverdsti //Poroshkovaya metallurgiya. – 1993. – № 8. – С. 70-75.
 8. Sereda B.P., Skachkov V.O., Ivanov V.I., Usenko Yu.I. Hromuvannya stalej metodom gazotransportnih SVS-reakcij//Metaloznavstvo ta obrobka metaliv. – 1999. – № 4. – С. 40-45.
 9. Zmij V.I., Karcev N.F., Kovtun N.V., Rudenskij S.G. Issledovanie processov formirovaniya i svojstv hromsoderzhaschih diffuzionnyh pokrytij na stalyah//Sb. trudov 4-go Mezhdunarodnogo simpoziuma “Vakuumnye tehnologii i oborudovanie” (Harkov). – 2001.– С. 266-268.
 10. Uvarov N.V., Boldyrev V.V. Razmernye efekty v himii geterogennyh sistem//Uspehi himii. – 2001. – Т. 70 (4). – С. 307-329.
 11. Tablicy fizicheskih velichin/Pod red. I.K. Kikoina. – М.: Atomizdat, 1976.