

سینتیک تشکیل کاربید کروم بر روی فولاد ۱۰۲۰، با استفاده از تکنولوژی نفوذ فعال حرارتی (TRD)

حمیدرضا کریمی زارچی دانشجوی دکترای دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
 میثم جلالی فارغ التحصیل کارشناسی مهندسی دانشکده مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
 منصور سلطانیه دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

چکیده

یکی از روش‌های مقاوم‌سازی سطح فلزات و آلیاژها در مقابل سایش و خوردگی و همچنین افزایش سختی سطح آنها، استفاده از تکنولوژی نفوذ فعال حرارتی (TRD) و ایجاد یک لایه سخت، متراکم و سرامیکی کاربید (و یا نیتريد) عناصری از جمله کروم، بر روی سطح آنها می‌باشد. در تحقیق حاضر، سینتیک تشکیل کاربید کروم بر روی فولاد ۱۰۲۰ با استفاده از روش حمام نمک مذاب در دماهای ۹۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۰۵۰°C به مدت ۳ تا ۹ ساعت مورد مطالعه قرار گرفته است. با استفاده از آنالیز فازی توسط دستگاه XRD، حضور فاز $(Cr,Fe)_7C_3$ بر روی سطح فولاد مشخص گردید. نتایج به دست آمده از مشاهدات سطح مقطع نمونه‌ها، با استفاده از میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی (SEM)، نشان داد که یک لایه کاربید کروم کاملاً فشرده و یکنواخت بر روی سطح فولاد تشکیل شده است. میکروسختی سطح فولاد پوشش داده شده برابر با ۱۳۵۰ ویکرز می‌باشد. بررسی سینتیکی لایه کاربیدی نشان می‌دهد که اولاً یک رابطه سهمی شکل بین ضخامت لایه کاربیدی و زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در حمام نمک مذاب وجود دارد؛ و ثانیاً انرژی فعال سازی لازم برای این فرآیند 225.6 kJ/mol است. به علاوه برای پیش‌بینی ضخامت لایه کاربیدی از طریق پارامترهای فرآیند، نمودارهای هم-ضخامت پیشنهاد می‌گردد. همچنین تلاش شده است تا امکان استفاده از یک سری مدل‌های ریاضی نیز مورد بررسی قرار گیرد. کلمات کلیدی: تکنولوژی نفوذ فعال حرارتی، حمام نمک بوراکس، پوشش کاربید کروم، سینتیک، انرژی اکتیواسیون.

Kinetics of Chromium Carbide Formation on AISI 1020 Steel by TRD Process

H. R. Karimi Zarchi, M. Jalaly and M. Soltanieh
 Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Iran University of Science and Technology

Abstract

Using thermal reactive diffusion (TRD) process in order to produce a carbide or nitride layer (such as chromium carbide) onto metals and alloys is one of the techniques for increasing surface hardness and enhancing oxidation, corrosion and wear resistance. In this research, kinetics of chromium carbide coating formation onto AISI 1020 steel by salt bath method at 950, 1000, 1050 °C for 3- 9 h has been studied. The presence of $(Cr,Fe)_7C_3$ on steel surface was shown by XRD analysis. Observations using optical and SEM microscopes from sample cross sections show a rather smooth and compact layer of chromium carbide onto samples surface. Surface micro hardness of coated steel, measured by Vickers method, is equal to $1350 \text{ HV}_{0.050\text{Kg}}$. Kinetic study of carbide coating, formed by this process, shows firstly a parabolic relationship between carbide thickness and treated time, secondly the activation energy for chromium carbide formation on 1020 steel in borax salt bath is equal to 225.6 KJ/mol . In addition, for predicting carbide layer thickness, contour diagrams are suggested. Yet the possibility of using a series of mathematical equations for predicting carbide thickness from treated time and bath temperature has been discussed.

Key words: TRD technology, Borax bath, Chromium carbide coating, Kinetics, Activation energy.

۱- مقدمه

از پوشش‌های سخت نیتریدی، کاربیدی و کربونیتریدی فلزات انتقالی برای بهبود مقاومت به سایش و خوردگی فلزات و آلیاژهای آهنی (و حتی در برخی موارد غیرآهنی) استفاده می‌شود. برای تهیه این پوشش‌ها می‌توان از فرآیندهای رسوب از فاز بخار مانند رسوب فیزیکی بخار (PVD) و رسوب شیمیایی بخار (CVD) استفاده نمود [۱]. در تکنولوژی رسوب شیمیایی بخار، از دماهای زیاد (۷۰۰-۱۲۰۰°C) برای رسوب پوشش استفاده می‌شود که ممکن است در قطعات حجیم و بزرگ موجب اعوجاج و پیچش بیش از اندازه قطعه گردد. اما اگر چه در تکنولوژی رسوب فیزیکی بخار از دماهای ۲۰۰-۵۰۰°C برای رسوب پوشش بر فلزات و آلیاژها استفاده می‌شود، ولی به دلیل محدود بودن گستره نفوذ در این روش، چسبندگی پوشش به قطعه، بجز در روش اختلاط یونی، خیلی مطلوب نیست [۲-۴].

روش سومی نیز برای یک فاز سخت بر روی فلزات و آلیاژهای آهنی وجود دارد که به تکنولوژی نفوذ فعال حرارتی (TRD) موسوم می‌باشد. این تکنولوژی به دو روش عمده حمام نمک [۶-۸] و بستر سیال [۹ و ۱۰] انجام می‌شود. این فرآیندها برای ایجاد فازهای کاربیدی و یا نیتریدی کروم [۷، ۱۱ و ۱۲]، وانادیم [۵ و ۱۳]، نایوبیم [۷ و ۱۴] و تیتانیم [۱۵] بیشترین استفاده را دارند.

هدف اصلی این تحقیق، ایجاد یک لایه کاربید کروم بر روی فولاد ۱۰۲۰ از طریق حمام نمک بوراکس مذاب و پودر فلزی کروم و بررسی سینتیک رشد لایه کاربیدی در فرآیند فوق می‌باشد. همچنین امکان استفاده از برخی مدل‌های ریاضی برای پیش بینی ضخامت لایه کاربیدی تحت شرایط خاص مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش انجام تحقیق

در این بررسی، از نمونه‌های استوانه‌ای شکل از جنس فولاد AISI ۱۰۲۰ (جدول ۱) با قطر ۱۰ و طول ۲۰ میلی‌متر استفاده شد. ابتدا حمام نمکی با ترکیب شیمیایی ۱۰ درصد وزنی پودر کروم خالص و ۹۰ درصد وزنی بوراکس آماده شده و سپس نمونه‌های تهیه شده در حمام مذکور در دماهای ۹۵۰، ۱۰۰۰ و ۱۰۵۰ °C به مدت زمان‌های ۳، ۶ و ۹ ساعت پوشش‌دهی

گردیدند. پس از کروم‌دهی، نمونه‌ها از کوره مقاومتی خارج شده و در هوا سرد شدند.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی فولاد ساده کربنی مورد استفاده در

تهیه نمونه‌ها

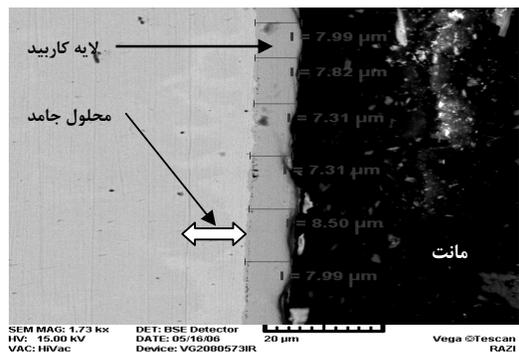
Fe	C	Cr	Mn	Si	S	P
balance	۰/۲۱۰	۰/۱۹۵	۰/۶۴۶	۰/۲۳۴	۰/۰۸۴	۰/۰۲۹
B	V	Ti	W	Cu	Nb	B
-	۰/۰۲۲	۰/۰۰۳	-	۰/۰۳۷	-	-

سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده، پس از آماده سازی توسط میکروسکوپ نوری و الکترونی روبشی مجهز به EDS، تحت آنالیز ساختاری و عنصری قرار گرفتند. آنالیز فازی جهت مشخص شدن فازهای موجود بر روی سطح (نوع کاربید تشکیل شده) نیز از طریق تفرق اشعه X (XRD) با استفاده از دستگاه JOEL مدل JDX-5030 انجام شد. برای این آنالیز از $K\alpha$ عنصر مس با طول موج $1/542 \text{ \AA}$ در محدوده زاویه (2θ) ، ۲۰ تا ۱۰۰ درجه استفاده گردید. ضخامت لایه کاربیدی با استفاده از تصاویر متالوگرافی و با کمک نرم افزار آنالیز کننده تصویر Clemex اندازه‌گیری شد. همچنین میکروسختی سطح نمونه‌ها با استفاده از میکروسختی سنج ویکرز با اعمال نیروی ۵۰ گرم و زمان ۱۵ ثانیه به دست آمد.

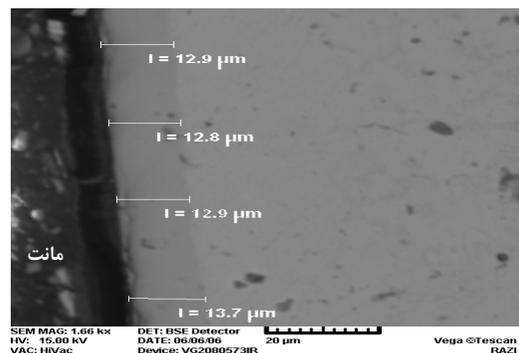
۳- نتایج و بحث

نتایج به دست آمده از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشان می‌دهند که لایه کاربید کروم تشکیل شده بر روی نمونه‌ها کاملاً متراکم و یکنواخت می‌باشد (شکل ۱ و ۲). ضخامت لایه کاربیدی بسته به دما و زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در حمام نمک مذاب، در محدوده ۵ تا ۱۹ میکرون قرار دارد (شکل ۳).

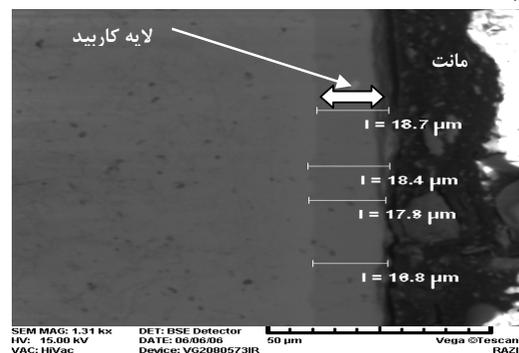
همانگونه که از شکل (۳) پیداست با افزایش دمای پوشش‌دهی در یک زمان خاص، مقدار ضخامت لایه کاربید کروم افزایش می‌یابد. البته این موضوع برای یک زمان ثابت در دماهای مختلف نیز برقرار می‌باشد. با توجه به منحنی‌های شکل (۳) آشکار است که یک رابطه سهمی شکل بین ضخامت لایه کاربیدی و زمان پوشش‌دهی وجود دارد.



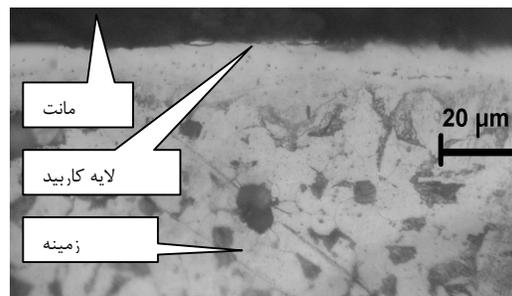
الف



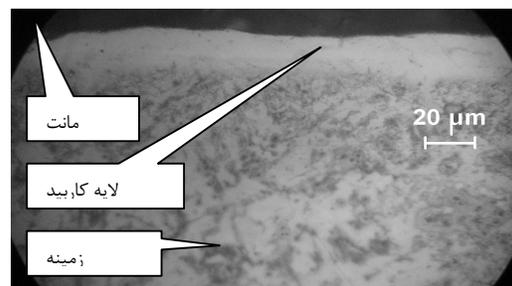
ب



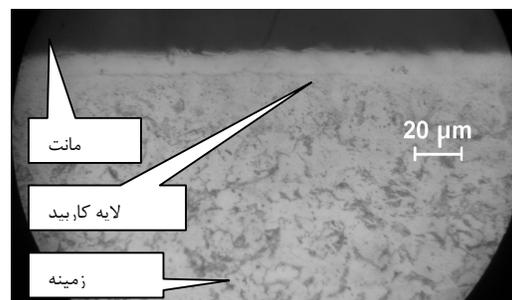
ج



الف



ب



ج

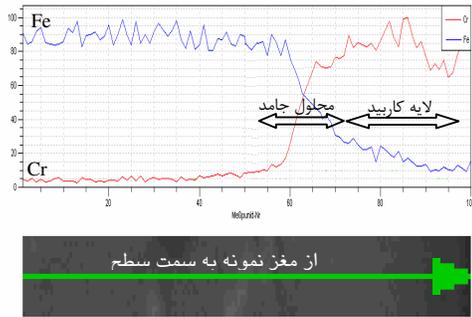
شکل ۱- ریزساختار نوری سطح مقطع نمونه‌های پوشش داده شده، دما و زمان غوطه‌وری (الف) 950°C و ۹ ساعت، (ب) 1000°C و ۹ ساعت (ج) 1050°C و ۹ ساعت

شکل ۲- ریزساختار الکترونی از نمونه‌های با دما و زمان غوطه‌وری (الف) 950°C و ۹ ساعت (ب) 1000°C و ۹ ساعت (ج) 1050°C و ۶ ساعت

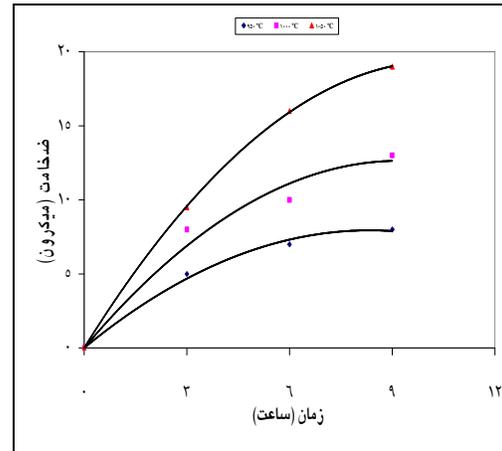
با توجه به اطلاعات داده شده از روی شکل (۳) می‌توان نموداری مطابق شکل (۶) را نمایش داد که محورهای آن پارامترهای فرآیند پوشش دهی (یعنی دما و زمان غوطه‌وری) انتخاب شوند. این نمودار در عمل از اهمیت خاصی برخوردار است، چرا که با استفاده از این نمودار می‌توان ضخامت لایه کاربیدی را با توجه به شرایط مشخص پیش بینی کرد، و یا اینکه برای حصول ضخامت لایه کاربیدی معین می‌توان پارامترهای فرآیند پوشش دهی را در حمام نمک محاسبه نمود.

میکروسختی سطح نمونه‌های پوشش داده شده برابر با $1350 \pm 30 \text{HV}_{0.050\text{Kg}}$ می‌باشد که افزایش سختی سطح نمونه‌های پوشش داده شده در مقایسه با سختی نمونه‌های اولیه (تقریباً 130 تا 200 ویکرز)، به دلیل تشکیل یک لایه سخت از جنس کاربید کروم بر روی سطح می‌باشد. نوع این کاربید تشکیل شده با استفاده از تفرق سنج اشعه X، $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ تشخیص داده شد (شکل ۴).

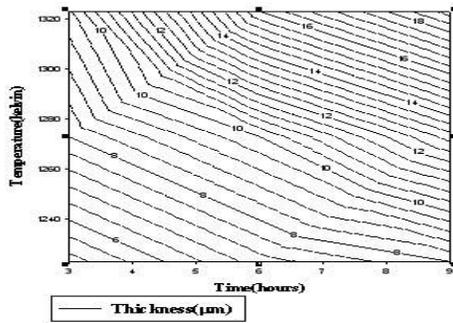
نکته دیگری که بایستی به آن اشاره شود، این است که در واقع پوشش تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌ها متشکل از دو لایه، یکی لایه کاربید کروم و دیگری محلول جامد آهن-کروم می‌باشد. محلول جامد آهن-کروم در زیر لایه کاربید قرار می‌گیرد و تاجایی ادامه می‌یابد که مقدار کروم موجود در لایه محلول جامد با مقدار کروم موجود در زمینه برابر شود (شکل ۵).



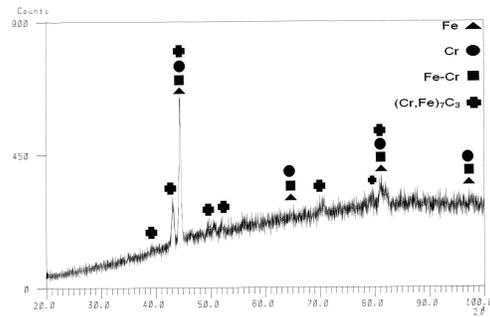
شکل ۵- آنالیز خطی (Line Scan) از سطح تا عمق ۲۰ میکرون داخل نمونه برای نمونه در ۱۰۰۰°C و ۳ ساعت



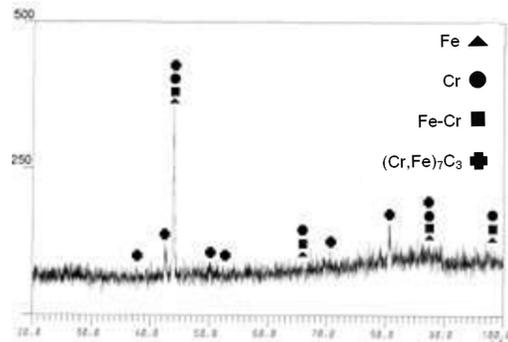
شکل ۳- تأثیر پارامترهای الف) زمان و ب) دما بر روی ضخامت لایه کاربیدی



شکل ۶- نمودار هم- ضخامت لایه کاربید کروم بر روی فولاد ۱۰۲۰ وابسته به دمای حمام و زمان پوشش دهی



الف



ب

شکل ۴- الگوی تفرق XRD از نمونه‌های پوشش داده شده، دمای غوطه‌وری ۱۰۵۰°C و زمان الف) ۶ ساعت و ب) ۹ ساعت

یکی از بررسی‌های دیگری که در این تحقیق صورت گرفت، انطباق برخی از مدل‌های ریاضی (جدول ۲) بر داده‌های تجربی موجود و به دست آوردن یک مدل پیشنهادی برای این فرآیند بود. این کار با کمک نرم افزار SigmaPlot انجام شده و نتایج این کار در جدول (۳) ارائه شده است.

جدول ۲- صورت کلی روابط ریاضی سهموی، گوس، لورنتز

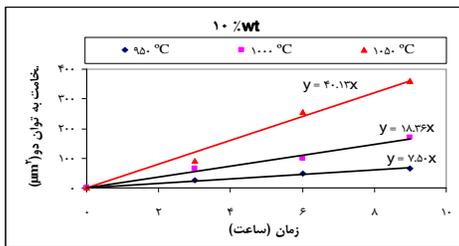
نام رابطه	فرمول ریاضی
سهموی	$z = y_0 + ax + by + cx^2 + dy^2$
گوس	$z = ae^{-\frac{1}{2} \left[\left(\frac{x-x_0}{b} \right)^2 + \left(\frac{y-y_0}{c} \right)^2 \right]}$
لورنتز	$z = \frac{a}{\left[1 + \left(\frac{x-x_0}{b} \right)^2 \right] \left[1 + \left(\frac{y-y_0}{c} \right)^2 \right]}$

در روابط ارائه شده در این جدول، L ضخامت لایه کاربید کروم (میکرون)، t زمان پوشش دهی (ساعت)، T دمای پوشش دهی (کلوین)، R ضریب همبستگی، a, b, c, d, X₀ و Y₀ ثوابت مربوط به هر رابطه هستند. با توجه به ضرایب همبستگی محاسبه شده، می‌توان دریافت که روابط گوس و لورنتز، نسبت به رابطه سهموی با دقت بیشتری ضخامت لایه کاربیدی را پیش‌بینی می‌نمایند. بنابراین از این روابط می‌توان برای تخمین

روابط محاسبه شده و داده‌های تجربی در دمای ۱۰۰۰°C صورت گرفته است.

جدول ۳- روابط ریاضی محاسبه شده برای تخمین ضخامت لایه کاربید کروم

R ^۲	رابطه حاصل شده
۰/۹۲۲	$L = ۱۴۱/۲۲۴۶ + ۱/۷۵۰۲t$ $-۰/۲۹۹۵T - ۰/۰۶۴۸t^۲ + ۰/۰۰۰۱۷t^۳$
۰/۹۸۵	$-۰/۱۵ \left[\frac{(t-۱۰/۱۲۷۸)^۲}{۶/۴۰۴۶} \right] \left(\frac{T-۱۶۰۴/۵۳۵۵}{۲۰/۱۳۶۶۵} \right)^۲$ $Z = ۵۰/۹۸۵\theta$
۰/۹۸۵	$Z = \frac{۲۱/۴۲۴۰}{\left[1 + \left(\frac{t-۹/۰۶۸۶}{۶/۶۶۴۳} \right)^۲ \right] \left[1 + \left(\frac{T-۱۳۶۴/۳۱۳۳}{۱۱۲/۸۲۳۸} \right)^۲ \right]}$



شکل ۷- ارتباط ضخامت به توان ۲ با زمان غوطه وری برای دماهای مختلف

همانگونه که از این شکل آشکار است، روابط گوس، لورنتز و رابطه (۴)، نتایجی را بسیار نزدیک به ضخامت‌های اندازه‌گیری شده به دست می‌دهند. رابطه سهمی در مقایسه با دیگر روابط، بدترین تقریب را ارائه می‌دهد. کارهایی که توسط دیگران انجام شده به صورت خلاصه در زیر بیان گردیده است:

آقای Saduman Sen [۱۱] سینتیک تشکیل و رشد کاربید کروم بر روی فولاد AISI D2 را با استفاده از روش سمانتاسیون پودری (در مخلوط پودری آلومینا- فروکروم و کلرید آمونیوم) مورد بررسی قرار داده است. کاربید تشکیل شده بر روی سطح مخلوطی از دو نوع M_7C_3 و M_3C_2 (M نشان دهنده مخلوط کروم و آهن می‌باشد) بوده و سختی آن برابر با $۱۸۵۰ \pm ۳۵ HV_{0.025Kg}$ می‌باشد. مقدار انرژی فعال‌سازی برای تشکیل لایه کاربیدی فوق‌الذکر در این فرآیند تقریباً $۲۷۸ kJ/mol$ محاسبه شده است.

آقای Uger Sen [۱۵] سینتیک تشکیل نیتريد تیتانیم بر روی فولاد AISI 1020 با استفاده از روش سمانتاسیون پودری (در مخلوط پودری فرو تیتانیم- کلرید آمونیوم و آلومینا) مورد

ضخامت لایه کاربیدی با توجه به دما و زمان مشخص، استفاده نمود. در تئوری کلاسیک سینتیک، عمق نفوذ (مجذور ضخامت لایه کاربید) به عنوان تابعی از زمان فرآیند در نظر گرفته می‌شود [۱۱ و ۱۶]:

$$d^۲ = kt \quad (۱)$$

در رابطه فوق k ثابت سرعت رشد لایه کاربیدی است که وابسته به دما می‌باشد. برای به دست آوردن مقدار k بایستی ابتدا نمودار مجذور ضخامت لایه کاربیدی را بر حسب زمان پوشش دهی رسم نموده و سپس شیب منحنی را بدست آوریم (شکل ۷). دیمانسیون ثابت سرعت رشد لایه کاربیدی برابر با $(L^۲/t)$ می‌باشد که با دیمانسیون ضریب نفوذ عناصر یکسان است. این بدان معناست که ثابت سرعت رشد و ضریب نفوذ از یک جنس بوده و ثابت سرعت رشد لایه کاربیدی با دما رابطه آرنیوسی دارد [۱۱ و ۱۶]:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (۲)$$

در رابطه مذکور، T دما (کلوین)، R ثابت جهانی گازها $(J/mol \cdot K)$ و Q انرژی فعال‌سازی (J/mol) و k_0 یک ثابت هستند. چنانچه از طرفین رابطه (۲)، لگاریتم گرفته شود، رابطه (۳) به دست خواهد آمد:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{RT} \quad (۳)$$

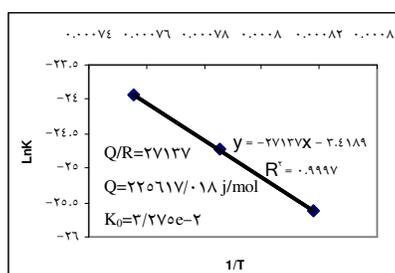
ثوابت سرعت رشد محاسبه شده برای دماهای ۹۵۰، ۱۰۰۰ و $۱۰۵۰ \text{ } ^\circ\text{C}$ به ترتیب برابر با $۷/۵ \times ۱۰^{-۱۲}$ ، $۱/۸۴ \times ۱۰^{-۱۱}$ و $۴/۰۱ \times ۱۰^{-۱۱} \text{ m}^۲ \text{ hr}^{-۱}$ می‌باشند. با رسم نمودار $\ln k$ بر حسب معکوس دما می‌توان انرژی فعال‌سازی لازم برای شروع فرآیند تشکیل کاربید کروم در حمام نمک مذاب را به دست آورد (شکل ۸). تفسیر این عدد به این صورت است که برای تشکیل یک مول از کاربید کروم بر روی فولاد ۱۰۲۰ از طریق حمام مذاب ۱۰ درصد وزنی پودر کروم در بوراکس بایستی مقدار $۲۲۵/۶ \text{ kJ}$ انرژی به سیستم داده شود.

با به دست آمدن Q و k_0 می‌توان با ادغام روابط (۱) و (۲) ضخامت لایه کاربیدی را از طریق رابطه زیر محاسبه نمود:

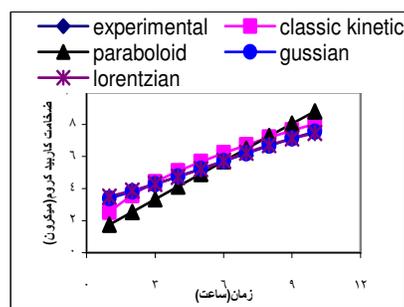
$$d = ۰/۱۸۰۹\sqrt{t \exp\left(-\frac{۲۷۱۲۷}{T}\right)} \quad (۴)$$

در رابطه فوق ضخامت لایه کاربیدی بر حسب متر به دست می‌آید. برای ارزیابی روابط گوس و لورنتز و رابطه به دست آمده از سینتیک کلاسیک (رابطه ۴)، در شکل (۸) مقایسه‌ای بین

مطالعه قرار داده است. سختی لایه نیتريد تیتانيم سنتز شده در این روش در محدوده $1450 \pm 223 \text{HV}_{0.025\text{Kg}}$ قرار گرفته و انرژی فعال سازی برای تشکیل و رشد این لایه برابر با $187/09 \text{ kJ/mol}$ محاسبه شده است. همانگونه که ملاحظه می گردد کارهایی که انجام شده از نظر جنس نمونه های استفاده شده برای پوشش دهی، روش و تکنولوژی استفاده شده برای پوشش دهی و حتی جنس لایه ایجاد شده در تحقیق انجام شده توسط U. Sen با کار فعلی متفاوت می باشد. بنابراین اعداد، ارقام و نتایج به دست آمده در کار حاضر را نمی توان به صورت دقیق با نتایج گزارش شده از کار دیگران مقایسه نمود.



شکل ۸- نمودار lnk برحسب معکوس دما، مقدار انرژی فعال سازی و ثابت موجود در سرعت رشد لایه کربیدی از روی معادله خط محاسبه شده و در شکل نشان داده شده است.



شکل ۹- مقایسه روابط مختلف به دست آمده از سینتیک کلاسیک، نرم افزار و مقادیر اندازه گیری شده تجربی در دمای 1000°C

۴- نتیجه گیری

۱- هنگامی که از حمام مذاب شامل بوراکس و پودر فلزی خالص استفاده شد، یک لایه کربید کروم از نوع $(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3$ بر روی فولاد 1020 ، با ضخامت 5 تا 19 میکرون در شرایط دمایی و زمانی این تحقیق تشکیل شد.
۲- بررسی مقطع نمونه ها، نشان داد که سطح مقطع شامل 2 منطقه لایه کربیدی و منطقه محلول جامد زیر سطحی است و مغز قطعه فریتی پرلیتی است.

۳- میکروسختی سطح نمونه های پوشش داده شده برابر $0.050 \text{KgHV} \pm 30$ است. این سختی بالا، مربوط به تشکیل لایه کربید کروم بر روی سطح فولاد می باشد.

۴- ضخامت لایه کربیدی تشکیل شده بر روی نمونه ها با افزایش دمای فرآیند و زمان پوشش دهی، افزایش می یابد. برای تخمین ضخامت لایه کربید، پیشنهاد می شود که از روابط ریاضی گوس و لورنتز ارائه شده در جدول (۱) و رابطه به دست آمده از سینتیک کلاسیک (رابطه ۴) استفاده گردد.

۵- انرژی فعال سازی لازم برای تشکیل لایه کربید کروم بر روی فولاد 1020 در حمام مذاب شامل 10 درصد وزنی پودر کروم در بوراکس، تقریباً $225/6 \text{ kJ/mol}$ به دست آمد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از مسئولین سازمان صنایع و معادن به خاطر حمایت مالی برای انجام این پروژه تشکر و قدردانی می شود

مراجع

- [1] Kuo D. H., Hung K. H., Surface and Coating Technology, 135 (2001); 150-157.
- [2] He J. L., Lin Y. H., Chen K. C., Wear, 208 (1997); 36-41.
- [3] Su Y. L., Kao W. H., Wear, 223 (1998); 119-130.
- [4] Lim S. C., Lim C. Y. H., Lee K. S., Wear, 181-183 (1995); 901-912.
- [5] Arai T., Moriyama S., Thin Solid Films, 249 (1994); 54-61.
- [6] Arai T., Thin Solid Films, 229 (1993); 171-179.
- [7] Arai T., Moriyama S., Thin Solid Films, 259 (1995); 174-180.
- [8] Oliverira C. K. N., Munoz Riofoung R. M., Caste Letti L. C., Surface and Coating Technology, 2005
- [9] King P. C., Raynoldson R. W., Brownrigg A., Long J. M., Surface and Coating Technology, 179 (2004); 18-26.
- [10] Wei C. Y., Chen F. S., Materials Chemistry and Physics, 91 (2005); 192-199
- [11] Sen S., Vacuum, 79, (2005); 63-70
- [12] Liu X., Wang H., Lee D., Wu Y. Surface and Coating Technology, 2006
- [13] Arai T., Thermoreactive deposition/diffusion process, Metals Handbook (10th ed.) Vol.4, ASM, USA (1991), P. 448-453.
- [14] Sen U., Materials Chemistry and Physics, 86 (2004); 189-194.
- [15] Sen S., Vacuum, 75, (2004); 339-345.
- [16] Chen F. S., Wang K. L., Surface and Coating Technology, 115 (1999); 239-24