

Władysław Włosiński<sup>1</sup>, Tomasz Chmielewski<sup>2</sup>

Politechnika Warszawska, Instytut Technologii Materiałowych, ul. Narbutta 85, 02-542 Warszawa

## WPLYW RODZAJU UMOCNIECIA CERAMICZNEGO CHROMOWYCH POWŁOK OCHRONNYCH NAKLADANYCH PLAZMOWO NA ICH ZWILŻALNOŚĆ SZKŁEM

Przedmiotem przedstawionych wyników badań są chromowe warstwy kompozytowe wykonywane metodą napawania plazmowego, przewidziane jako powłoki ochronne na formy do precyzyjnego prasowania lub wirowania szkła. Dzięki zastosowaniu chromu jako osnowy uzyskano wysoką odporność na utlenianie w wysokiej temperaturze, podwyższoną twardość (w stosunku do podłoża wykonanego ze stali 3H13) oraz stosunkowo niską zwilżalność szkłem. Umocnienie kompozytu cząstkami ceramicznymi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  lub  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) ma na celu podwyższenie twardości, zwiększenie odporności na ścieranie i żaroodporności, a jednocześnie wpływa w istotnym stopniu na obniżenie zwilżalności szkłem badanych powłok. W artykule omówiono wyniki badań zwilżalności przez szkło powłok kompozytowych złożonych z  $\text{Cr}+\text{Al}_2\text{O}_3$  lub  $\text{Cr}+\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

### INFLUENCE OF THE TYPE OF CERAMIC REINFORCEMENT ON THE GLASS-WETTABILITY OF COMPOSITE CHROMIUM LAYERS PRODUCED BY PLASMA TRANSFER ARC METHOD

The experiments were concerned with composite chromium layers produced by the plasma transfer arc method (PTA), intended for use as protective coatings formed on tools for precision forming of glass. Thanks to the use of chromium as the coating matrix, the coatings are highly resistant to oxidation at high temperature, show an increased hardness (greater than that of the 3H13 steel substrates) and are relatively slightly wetted by glass. The composite material was reinforced with ceramic particles ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) with the aim to increase its hardness, frictional wear resistance and heat resistance. The reinforcement also appears to reduce essentially the wettability of the coating by glass. The paper discusses the results of examinations of the glass-wettability of the  $\text{Cr}+\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{Cr}+\text{Cr}_3\text{C}_2$  composite coatings. Glass industry knows several methods of fabricating protective coatings to cover the working surfaces of glass forming tools. The choice of an appropriate method depends on the requirements set for a given coating.

In the process of hot forming ( $600\pm 700^\circ\text{C}$ ) of glass, it is required that the tools not only shape the product to the specified geometry but also that they ensure its appropriate cooling to below the glass softening temperature during a specified period of time so as to avoid generating thermal stresses and, thus, cracking, deformation and shape changes. The tools intended for shaping glass products should not only be strongly resistant to oxidation at high temperature but also have a good thermal conductivity and reduced wettability by liquid glass. The 'fidelity' of copying the forming tool shape by the glass batch being formed and the heat transfer to the tool both strongly depend on how the working surface of the tool is wetted by the glass. The wettability also determines the highest permissible temperature of the forming process. In order to prevent the glass from adhering to the tool surface, the wettability of the tool coating should be reduced.

The reduced glass wetting of the coatings described in the present paper was achieved thanks to the use of chromium as the coating matrix material. This is so since a thin, tightly adhering oxide film forms on the chromium surface. According to the literature [6], this film shows a low wettability since most often it forms an equilibrium system with the wetting liquid phase and, thus, it does not form solutions or other new phases with it. The results shown in Figure 8 suggest that the wettability of the chromium coating by kinescope-type glass can greatly be reduced by introducing a ceramic phase into it. It can also be seen from this figure that the wettability of the coating can further be reduced by increasing the amount of the reinforcing  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  carbide phase (coatings No 1 and 2), and that the use of another reinforcing constituent, namely  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in small amounts comparable with those added to coating No 1, decreases the wettability even more. Hence we can see that  $\text{Al}_2\text{O}_3$  decreases the wetting angle more effectively than chromium carbides.

The immediate advantages of the reduced glass wettability of the protective coatings formed on glass forming tools are:

- reduction of the glass adherence to the tool surface during the glass forming process, and
- possibility of reducing the glass forming temperature so as to increase its flowability.

### WSTĘP

W przemyśle szklarskim istnieje co najmniej kilka metod wykonywania powłok ochronnych dla powierzchni roboczych form do kształtowania szkła, które są stosowane zależnie od możliwości sprostania kryteriom doboru powłok.

Proces precyzyjnego kształtowania na gorąco ( $600\pm 700^\circ\text{C}$ ) szkła wymaga narzędzi, nadających wyrobom precyzyjnie określoną geometrię z jednoczesnym i równie istotnym ochłodzeniem wyrobu, w taki sposób, aby w ściśle określonym czasie obniżyć temperaturę poniżej poziomu mięknięcia szkła, bez generowania

<sup>1</sup>prof. dr hab. inż., <sup>2</sup> mgr inż.

naprężeń cieplnych, które mogą powodować pęknięcia, deformację i zmiany kształtu. Narzędzia służące do kształtowania wyrobów szklanych poza odpornością na utlenianie w wysokich temperaturach powinny charakteryzować się wysokim przewodnictwem cieplnym oraz słabą zwilżalnością przez płynne szkło. Tak jak w przypadku „wierności” odwzorowywania kształtu formy przez porcję kształtowanego szkła, jak i w przypadku transferu ciepła do formy, jedną z najważniejszych ról odgrywa zwilżalność szkłem powierzchni roboczej. Określa również poziom maksymalnej temperatury procesu formowania. W celu zapobieżenia przyklejania szkła do powierzchni narzędzia należy stosować takie powłoki na formy, aby obniżyć zwilżalność.

Narzędzia do formowania powinny również odznaczać się znaczną żaroodpornością, gdyż silnie utleniana powierzchnia formy w kontakcie ze szkłem powoduje niedopuszczalne zmiany kształtu i stanu powierzchni. Produkty korozji zakłócają warunki chłodzenia kształtowanej porcji szkła, powodując jej deformację. Zbyt grube warstwy tlenków mogą przywierać do powierzchni szkła, co jest niedopuszczalne, gdyż odbija się to na jakości wyrobów.

Powłoka ochronna jest elementem neutralnym, biorącym udział w procesie wymiany ciepła i w sposobie odwzorowania mikrofaktury powierzchni narzędzia na powierzchni formowanej kształtki [1]. Zarówno rozkład grubości powłoki, jak i jej struktura, wady morfologiczne, stabilność struktury, sposób połączenia powłoki z podłożem i stan naprężeń często decydują o właściwej efektywności procesu formowania, szczególnie jeśli wyroby mają złożony kształt, a ich wymagana mikrotopografia może być zakłócana przez defekty morfologiczne powłoki lub lokalne zmiany jej struktury podczas pracy w wielokrotnych cyklach formowania.

## SPECYFIKA ZWILŻALNOŚCI NARZĘDZI FORMUJĄCYCH PRZEZ SZKŁO

Zwilżalność narzędzi formujących przez płynne szkło jest nieco odmienna od powszechnie opisywanej prawem Younga - gdzie graniczny kąt zwilżania tworzący się pomiędzy kroplą roztopionej cieczy a powierzchnią ciała stałego można określić ze wzoru

$$\cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} / \gamma_{LV} \quad (1)$$

gdzie:

$\gamma_{SV}$  - napięcie powierzchniowe podłoże-atmosfera,  
 $\gamma_{LV}$  - napięcie powierzchniowe płynne szkło-atmosfera,  
 $\gamma_{SL}$  - napięcie powierzchniowe podłoże-płynne szkło.

Zwilżalność ta określa jedynie graniczny kąt zwilżania jako efekt oddziaływań fizycznych dwóch faz. W przypadku pomiaru kąta  $\theta$ , tworzonego pomiędzy utlenioną stalą lub stalą z naniesioną powłoką ochronną a kroplą szkła, występuje również oddziaływanie che-

miczne. Utworzone na powierzchni metalu tlenki reagują z płynnym szkłem. Dowodem na istnienie oddziaływań chemicznych mogą być różnice wielkości kąta zwilżania pomiędzy szkłem sodowo-krzemowym a metalami w różnych atmosferach (tab. 1).

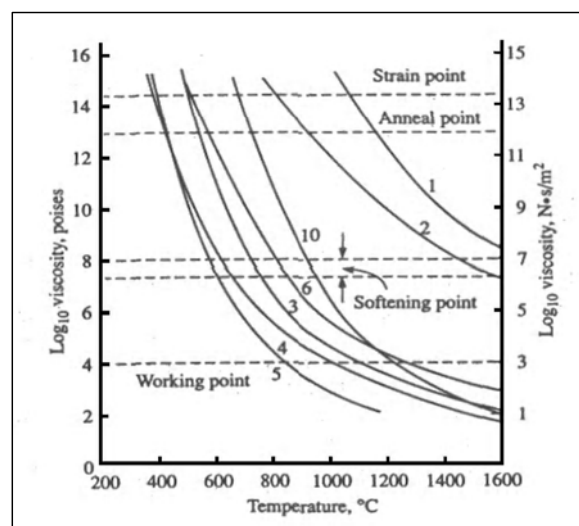
TABELA 1. Kąt zwilżania pomiędzy szkłem ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ ) a metalami w temperaturze 1270 K [2, 3]

TABLE 1. Wetting angle between glass and various metals, measured at a temperature of 1270 K [2, 3]

Metal	Próżnia	Atmosfera obojętna (Ar, He, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> )	Atmosfera utleniająca O <sub>2</sub>	Atmosfera redukująca H <sub>2</sub>
Au	62°	62÷65°	35°	65°
Pt	22°	17÷24°	15°	52°
Fe	55°	nie określono	12÷55°	nie określono

Oddziaływanie chemiczne w badaniach zwilżalności utlenionych metali przez płynne szkła polega na częściowym rozpuszczeniu się tych tlenków w szkło, co zmienia skład chemiczny szkła i oczywiście energię graniczną pomiędzy szkłem a metalem. Próbę oceny wielkości oddziaływania chemicznego na proces zwilżania przeprowadził Wyatt [4]. Wielkość oddziaływania chemicznego jest zmienna i zależy m.in. od rodzaju szkła, grubości warstwy tlenków i temperatury.

Z wykresu przedstawionego na rysunku 1 widać dużą różnicę w temperaturze mięknięcia i prasowania różnych szkieł (tab. 2) przy zachowaniu stałych wartości lepkości.



Rys. 1. Zmiana lepkości w funkcji temperatury dla przykładowych gatunków szkła [3]

Fig. 1. Change in viscosity as function of temperature for several varieties of glass [3]

Przedmiotem naszych badań nie było określenie struktury warstw pośrednich powstających pomiędzy szkłem a nanoszonymi warstwami, lecz jedynie dobór

takich powłok na narzędzia formujące, aby ich zwilżalność przez szkło była możliwie jak najniższa.

TABELA 2. Skład chemiczny szkieł z rysunku 1

TABLE 2. Chemical compositions of the glass of Figure 1

Szkło	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	BaO	PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(Fused) silica	99,5								
(Vycor) silica	96,3	< 0,2	< 0,2					2,9	0,4
Soda-lime	71÷73	12÷14		10÷12	1÷4				0,5÷1,5
Lead silicate: electrical high-lead	63	7,6	6	0,3	0,2		21	0,2	0,6
	35		7,2				58		
Borosilicate: low expans. low electr. loss	80,5	3,8	0,4					12,9	2,2
	70		0,5				1,2	28	1,1
Aluminoborosilicate: standard low alkali (E-glass)	74,7	6,4	0,5	0,9		2,2		9,6	5,6
	54,5	0,5		22				8,5	14,5
Aluminosilicate	57	1,0		5,5	12			4	20,5
Glass-ceramic	65				10				18

## WARUNKI OTRZYMYWANIA POWŁOK OCHRONNYCH

Opracowane warstwy ochronne wykonywano metodą napawania plazmowego PTA (*Plasma Transferred Arc*), która jest metodą spawalniczą wykorzystującą energię łuku plazmowego. Napawanie z zastosowaniem łuku plazmowego polega na jednoczesnym podtapianiu podłoża i stapieniu materiału dodatkowego najczęściej w postaci proszku w łuku plazmowym o temperaturze około 15 000÷20 000°C, co prowadzi do powstania powłoki metalurgicznie związanej z podłożem [5]. Metoda ta pozwala na dość swobodne operowanie składem chemicznym napoiny oraz stosunkowo łatwe sterowanie stopniem wymieszania materiału napoiny z podłożem, który to powinien zawierać się w przedziale pomiędzy 5÷10%.

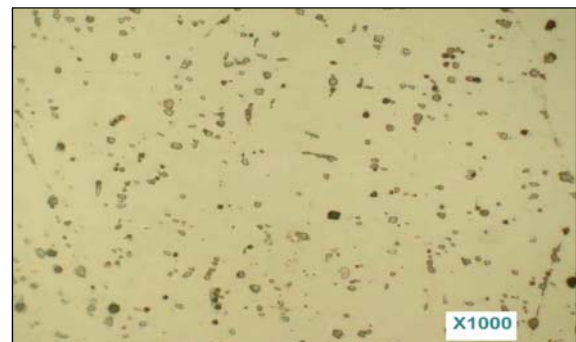
W pracy stosowano urządzenie plazmowe do napawania produkcji niemieckiej. Podłoże, na które nakładano warstwy, przyjęto takie samo w każdym przypadku - stal 3H13 zgodnie z normą PN-71/H-86020. Jako materiał dodatkowy stosowano proszki: chromu o czystości 99% i średnim uziarnieniu 80 µm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o uziarnieniu 40 µm oraz Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> o uziarnieniu około 20 µm.

Wykonano trzy rodzaje powłok o różnym składzie chemicznym:

- 1) na podłożu ze stali 3H13 napawano Cr (rys. 2),
- 2) na podłożu ze stali 3H13 warstwa Cr-70%, Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub>-30% (rys. 3), gdzie do materiału dodatkowego w postaci proszku chromu domieszano 30% (objętościowo) proszku Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>,
- 3) na podłożu ze stali 3H13 warstwa Cr-90%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10% (rys. 4).

Parametry procesów napawania plazmowego przedstawia rysunek 5, gdzie można zauważyć znaczne różni-

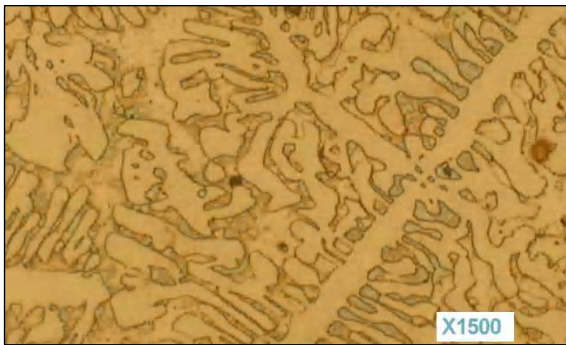
ce w przypadku napawania powłok chromowych umacnianych węglnikami chromu i tlenkami aluminium. Dla pierwszych dwóch warstw stosowano stabilny prąd napawania i proces przebiegał bez specjalnych utrudnień, natomiast dla powłoki trzeciej wynikała konieczność zastosowania pulsujących przebiegów prądowych. Spowodowane to było m.in. dwoma czynnikami: po pierw-



sze drobniejsze frakcje proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ulegały odparowaniu w strumieniu plazmy, przez co znacznie spadła uzysk do około 50%, po drugie cząstki tlenku aluminium jako znacznie lżejsze wypływały na powierzchnię ciekłego jeziora napoiny.

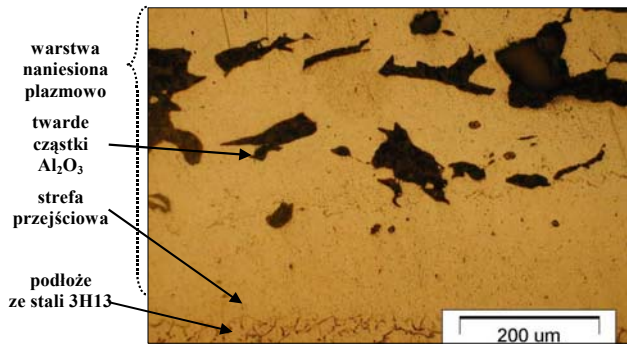
Rys. 2. Struktura powłoki chromowej z widocznymi wydzieleniami węglków chromu powstałymi na drodze dyfuzji reaktywnej węgla z podłoża stalowego

Fig. 2. Structure of a chromium coating showing chromium carbide precipitates formed through a reactive diffusion of carbon from the steel substrate



Rys. 3. Struktura powłoki chromowej z widocznymi wydzieleniami węglików chromu wprowadzonymi z materiału dodatkowego w postaci proszku  $\text{Cr}_3\text{C}_2$

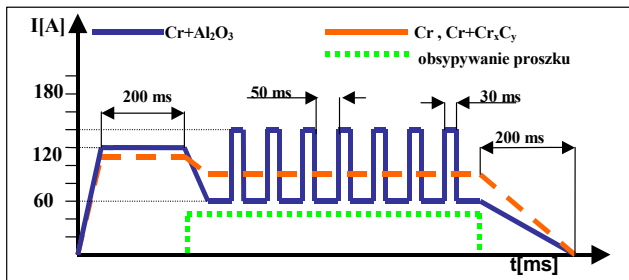
Fig. 3. Structure of a chromium coating showing chromium carbide precipitates introduced from coating  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  material



Rys. 4. Struktura powłoki chromowej z widocznymi wtrąceniami Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wprowadzonymi w postaci proszku domieszanego do materiału dodatkowego

Fig. 4. Structure of a chromium coating showing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions introduced from the powder added to the coating material

Zastosowanie pulsujących przebiegów prądowych pozwoliło na zmniejszenie obciążenia termicznego cząstek proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w trakcie transportu do napoiny, przez co uzysk wzrósł do około 90%. Drugą korzyść, jaką dało zastosowanie pulsujących przebiegów prądowych, to znaczne skrócenie czasu trwania jeziora spawalniczego, przez co lekkie cząstki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie zdążyły wypłynąć na powierzchnię lica napoiny.



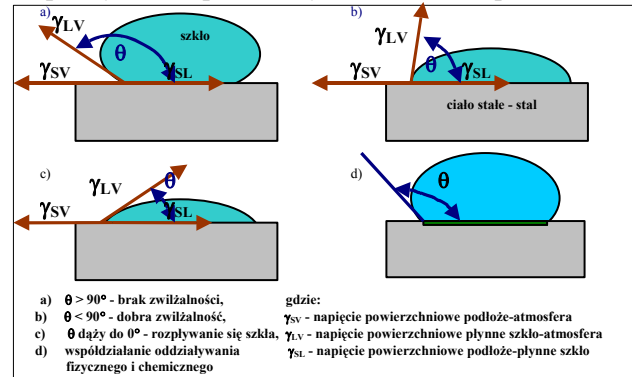
Rys. 5. Cyklogram przebiegów prądowych i materiału dodatkowego procesów napawiania

Fig. 5. The waveforms of the electric current and the cyclogram of the coating material during the PTA process powder sprinkling

### BADANIE ZWILŻALNOŚCI SZKŁEM

Badania zwilżalności szkłem kineskopowym przeprowadzono w celu określenia granicznej temperatury, w której równowagowy kąt zwilżania, mierzony w sposób, jaki przedstawia rysunek 6, zbliży się do wartości 90° (tzn. kiedy styčna wystawiona do powierzchni kropli wyprowadzona z granicy styku trzech faz przyjmie orientację prostopadłą do podłoża). Po przekroczeniu opisanej granicy szkło zaczyna rozplýwać się po badanej powierzchni dość swobodnie i z punktu widzenia procesu formowania szkła w procesie hutniczym jest to stan niekorzystny, ponieważ prowadzi do przyklejania kształtowanego materiału do powierzchni formy.

Przeprowadzone próby realizowane były na mikroskopie wysokotemperaturowym w atmosferze powietrza.



Rys. 6. Schemat kształtu ciekłej kropli szkła na powierzchni ciała stałego

Fig. 6. Diagram showing the shape of a molten glass drop on the surface of a solid body

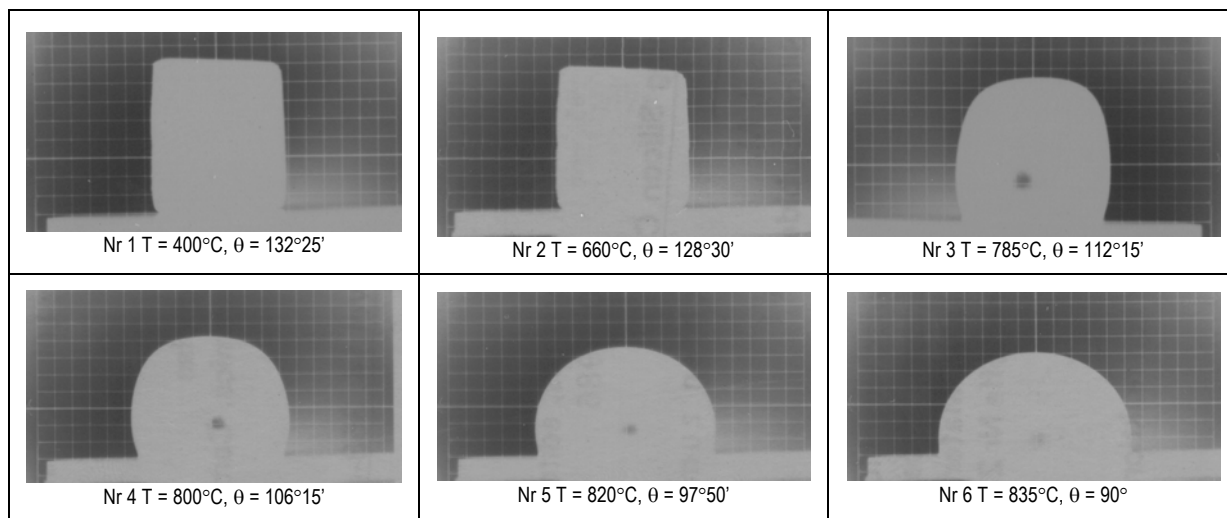
Warunki wszystkich pomiarów były takie same. Prędkość nagrzewania we wszystkich przypadkach wynosiła około 10°C/min. Rozmiary przygotowanych próbek były następujące: badane materiały - stolik 6x6x2 mm, szkło - walec  $\phi = 2$  mm,  $h = 4$  mm. Podłoże do badań zwilżalności przygotowano przez szlifowanie i następnie polewanie aż do momentu uzyskania lustrzanego połysku w celu wyeliminowania wpływu nierówności powierzchni na wynik pomiarów. Proces w całym czasie jego trwania był fotografowany i rejestrowany, co daje możliwość ponownej obserwacji i analizy stanu próbki w funkcji czasu. W każdym przypadku wybrano kilka zdjęć wykonanych w określonym czasie i w zbliżonej temperaturze, co bezpośrednio i wiarygodnie pozwoliło porównać i wskazać różnice zwilżalności badanych materiałów. Obraz z negatywu błony fotograficznej został czterokrotnie powiększony w celu ułatwienia precyzyjnego wyznaczenia stycznej do powierzchni kropli (rys. 7).

Kąt zwilżania był precyzyjnie mierzony po obu stronach obrysu kropli, a różnice nie przekraczały 2°. Z otrzymanych wyników liczono średnią arytmetyczną, uzyskując doświadczalną wartość równowagowego kąta zwilżania dla pojedynczego pomiaru. Taka procedura postępowania pozwalała wyeliminować błędy wynikające z ewentualnego odchylenia płaszczyzny badanej powierzchni od poziomu. Wyniki pomiarów kąta zwilżania poszczególnych powłok w funkcji temperatury przedstawiono na rysunku 8.

Z rysunku 8 wynika, że najniższą zwilżalność szkłem wykazuje powłoka chromowa umacniana wtrąceniami Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, słabiej, lecz również bardzo dobrze z punktu widzenia zastosowania ich w hutnictwie szklarskim, zachowują się powłoki chromowe napawane plazmowo umacniane węglnikami chromu. Stosowane obecnie w praktyce powłoki bazujące na chromie nakładane galwanicznie na formy szklarskie uzyskują

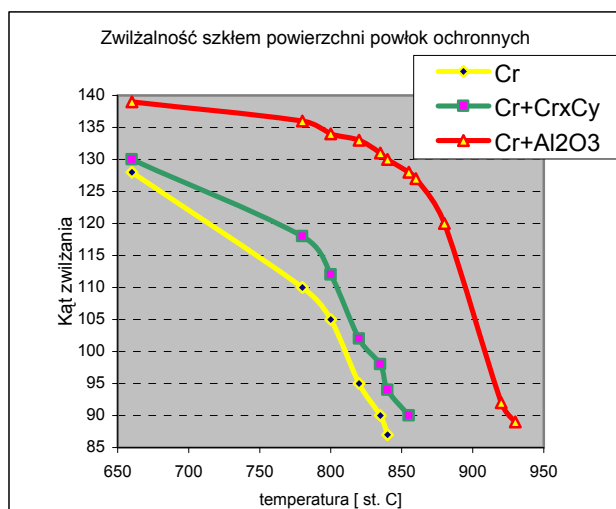
kąt zwilżania  $\theta = 90^\circ$  już w temperaturze około  $790^\circ\text{C}$ , a więc znacznie wcześniej od powłok przedstawionych w tej pracy, odpowiednio około  $840$ ,  $860$ ,  $930^\circ\text{C}$ .

gumentem przy dobrze nanoszonych warstwach na narzędzia do formowania szkła.



Rys. 7. Obraz negatywów z badania zwilżalności szkłem powłoki Cr napawanej plazmowo przeprowadzone na mikroskopie wysokotemperaturowym

Fig. 7. Negatives taken during the examination of the glass wettability of a PTA Cr coating in a high-temperature microscope



Rys. 8. Wykres porównawczy zwilżalności szkłem powłok: napoina Cr, napoina Cr+Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, napoina Cr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w funkcji temperatury

Fig. 8. Comparative diagram showing the glass wetting of various coatings: Cr coating, Cr+Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, and Cr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of temperature

Z przedstawionej na rysunku 9 dokumentacji widać, że wielkość granicznego kąta zwilżania jest efektem oddziaływań fizycznych i chemicznych. Na granicy pomiędzy szkłem a badanym podłożem metalicznym tworzy się warstwa pośrednia, odmienna chemicznie od badanego szkła. W procesie tworzenia tej warstwy biorą udział zarówno pierwiastki (jony) z utlenionej warstwy metalu - Fe i Cr, jak i jony z badanego szkła - K, Si. Pozostałe pierwiastki: Al, Pb i Ba zachowują się dość pasywnie, co może być w przyszłości dodatkowym ar-

## PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Niską zwilżalność szkłem omawianych powłok uzyskano dzięki zastosowaniu chromu jako materiału osnowy. Wy tłumaczyć to można tym, że powierzchnia chromu pokrywa się cienką szczelnie przylegającą warstwą tlenków, a powłoki tlenkowe zgodnie z literaturą [6] wykazują niską zwilżalność, gdyż najczęściej stanowią układ równowagowy ze zwilżającą fazą ciekłą, przez co nie tworzą ze sobą roztworów ani innych nowych faz.

Z przedstawionych na rysunku 8 wyników przeprowadzonych badań można wywnioskować, że istnieje możliwość znacznego obniżenia zwilżalności powłoki chromowej poprzez wprowadzenie do materiału fazy ceramicznej. Z wykresu widać również, że zwiększenie udziału węglkowej fazy umacniającej Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub> (powłoki nr 1 i 2) powoduje dodatkowe zmniejszenie zwilżalności rozpatrywanej powłoki szkłem tzw. kineskopowym. Jednocześnie można zaobserwować, że zastosowanie innego rodzaju umocnienia w postaci Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powoduje jeszcze większy spadek zwilżalności już przy niewielkim udziale umocnienia porównywalnym z powłoką nr 1. Zastosowanie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wpływa więc znacznie skuteczniej na zmniejszenie kąta zwilżania niż węglki chromu.

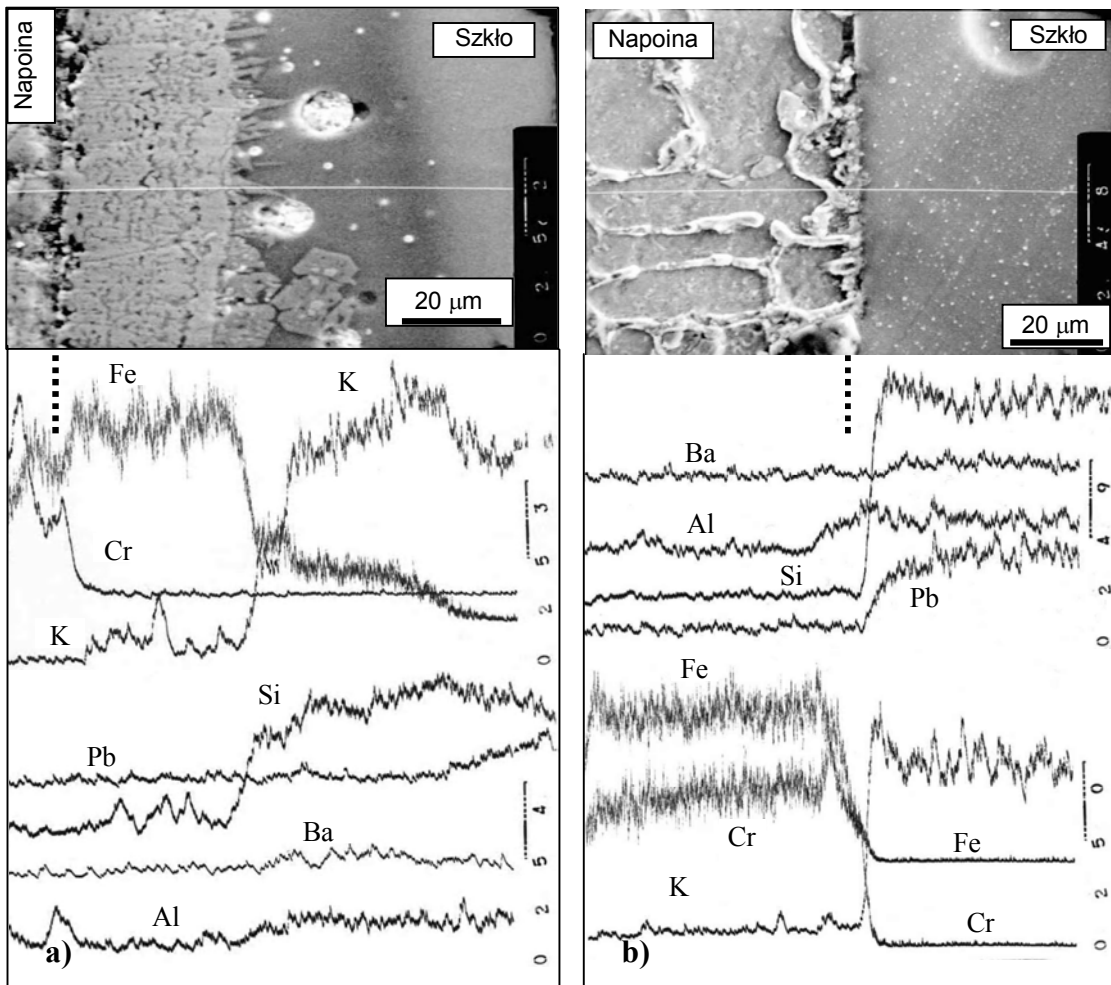
Bezpośrednie korzyści wynikające z obniżenia zwilżalności szkłem powłok ochronnych nakładanych na narzędzia hutnicze do formowania szkła są następujące:

- zmniejszenie zagrożenia przywierania szkła w trakcie procesu kształtowania do powierzchni formy,

– ewentualne podwyższenie temperatury prasowania szkła w celu zwiększenia płynności kształtowanego tworzywa.

[3] Iwamoto N., Makino Y., Miyata H., Joining of silicon carbide using Ni-ZrH<sub>2</sub> powder mixture, *Trans. of JWRJ* 1986, 16, 1.

[4] Wyatt O.H., Dew-Hughes D., *Metals, Ceramics, and Poly-*



Rys. 9. Obrazy mikroskopowe i rozkłady liniowe Fe, Cr, Si, Pb, K, Al i Ba na granicach pomiędzy kroplą szkła a powłoką wykonaną z: a) Cr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Cr+Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub>

Fig. 9. Microscopy images and linear distribution of Fe, Cr, Si, Pb, K, Al, and Ba at the interface between the glass and the coating made of: a) Cr+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Cr+Cr<sub>x</sub>C<sub>y</sub>

## LITERATURA

- [1] Przywóski A., Socha J., Doliński A., Nakonieczny A., Galwaniczne powłoki stopowe nikiel-wolfram jako warstwy ochronne stempli do tłoczenia szklanych ekranów TVC, *Inżynieria Powierzchni* 2000, 3.
- [2] Iwamoto N., *Fundamentals of ceramic (glass)-metal bonding*, *Trans. of JWRJ* 1979, 8, 2.

- mers, Cambridge University Press, Cambridge 1974
- [5] Włosiński W., Chmielewski T., Otrzymywanie kompozytów metalowo-ceramicznych metodami plazmowymi, *Kompozyty (Composites)* 2001, 1, 1, 7-12.
- [6] Senkara J., Windyga A., *Podstawy teorii procesów spajania*, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1990.

Recenzent  
Maria Łączka