



УДК 621.785.5

## РЕТРОСПЕКТИВНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ТЕРМОДИФФУЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ СТАЛИ МЕТАЛЛОИДАМИ

*В. М. КОНСТАНТИНОВ, В. А. ЛЕШОК, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: leshok.vlad@tut.by.*

*Выполнен ретроспективный анализ влияния предварительного окисления на процессы термодиффузионного насыщения стали металлоидами (углерод, азот, бор). Отмечено, что оксидные слои железа, получаемые на сталях различных марок, положительно сказываются на последующей химико-термической обработке. Применение предварительного окисления имеет положительный результат и позволяет его проводить перед популярными видами термодиффузионного насыщения в машиностроении – цементацией, нитроцементацией, азотированием и борированием. Установлено, что среднее интенсификационное воздействие в ходе применения предварительного окисления находится в пределах от 15 до 30%, что является перспективным результатом как для непосредственного применения в машиностроении, так и для дальнейших исследований.*

**Ключевые слова.** *Предварительное окисление, интенсификация химико-термической обработки, цементация, нитроцементация, азотирование, борирование, конструкционная сталь.*

## RETROSPECTIVE ANALYSIS OF THE IMPACT OF PRE-OXIDATION ON THE THERMODIFFUSION SATURATION OF STEEL WITH METALLOIDS

*V. M. KONSTANTINOV, V. A. LESHOK, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: leshok.vlad@tut.by.*

*This article provides a retrospective analysis of how pre-oxidation affects the thermodiffusion saturation of steel with metalloids (carbon, nitrogen, boron). It has been observed that iron oxide layers formed on various steel grades positively influence subsequent chemical and heat treatments. Pre-oxidation delivers favorable results and can be effectively applied before widely used thermodiffusion processes in mechanical engineering, such as carburizing, nitrocarburizing, nitriding, and boronizing. The study found that pre-oxidation increases the intensification of these processes by an average of 15 to 30%, which is a promising outcome for both immediate use in engineering and future research.*

**Keywords.** *Pre-oxidation, intensification of chemical and heat treatment, carburizing, nitrocarburizing, nitriding, boronizing, structural steel.*

Поиск путей снижения энергетических затрат при упрочнении стальных изделий как объемных, так и поверхностных был актуален всегда. Энергоемкость изделий машиностроения высока. Стратегия повышения конкурентоспособности машиностроительной продукции должна опираться на поиск и разработку технологий, снижающих временные, энергетические и ресурсные затраты [1]. Одними из самых энергоемких в машиностроении являются процессы термической и химико-термической обработки.

Окисление металлов в большинстве случаев в промышленности оценивается как негативный фактор, приводящий к отрицательному влиянию на механические и эксплуатационные свойства изделий [2–6]. Но в некоторых областях машиностроения получение оксидной пленки на металлической поверхности может иметь положительный характер [7]. К таким направлениям относится предварительное регламентированное окисление поверхности перед химико-термической обработкой. В научной литературе описаны исследования, в которых целенаправленное получение оксидных слоев на сталях приводит к интенсификации термодиффузионного насыщения последующих процессов металлоидами – углеродом, азотом и бором.

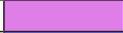
### Влияние предварительного окисления на процессы термодиффузионного насыщения стали углеродом

В одной из первых работ по активации металлической поверхности окислением показано изменение структурного и энергетического состояния поверхности металлов [8]. Достигался эффект вследствие

окисления поверхности до получения цветов побежалости и последующего высокотемпературного восстановления оксидных пленок. Автором предложена гипотеза о том, что подобная окислительно-восстановительная обработка металлических поверхностей позволяет активировать физико-химические процессы, происходящие в приповерхностных объемах изделий. Изучено влияние предварительного окисления стали 30ХГТ на микроструктуру науглероженного слоя. Науглероживание проводили при 900 °С в течение 5 ч с целью получения термодиффузионного упрочненного слоя толщиной 0,3 мм. Отмечены интенсификационный эффект цементации в виде повышения толщины термодиффузионного слоя на 0,1–0,2 мм, а также прирост размера зерен и карбидов. Обнаружено, что при предварительном поверхностном окислении стали 30ХГТ наряду с перлитом и мелкими карбидами выделяется феррит.

Развитием предложенного направления стали работы О.В. Девочкина [9–11]. Окислительно-восстановительный цикл, реализуемый при химико-термической обработке окисленной стали, позволяет облегчить адсорбционные и диффузионные процессы при последующей цементации. Изучено влияние предварительного окисления поверхности малоуглеродистых сталей (Ст2, Ст3, 12ХН3А) на протекание цементации. Термодиффузионному насыщению предшествовала предварительная обработка изделий: шлифовка, полировка, обезжиривание и окисление на воздухе в интервале температур 350–400 °С. Степень окисления образца оценивали по цвету проявленных интерференционно окрашенных пленок, принимаемых за эталон (табл. 1).

Таблица 1. Характеристика эталонных оксидных пленок на стали [7]

| Наименование          | Цвет                                                                               | Толщина, Å | T, °С |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------|-------|
| Желтый                |   | 400        | 240   |
| Фиолетовый            |   | 680        | 285   |
| Синий                 |   | 720        | 295   |
| Синий второго порядка |  | 1500       | 310   |

Цементацию проводили в интервале температур 800–950 °С при фиксированных временных отрезках 1, 2, 3, 4 и 5 ч. Процесс цементации автор разделил на две стадии: 1 – восстановление оксидной пленки на металле в науглероживающей атмосфере; 2 – термодиффузионное насыщение поверхностного слоя. Увеличение толщины оксидной пленки приводит к росту величины упрочненного слоя. Причем наиболее сильный эффект наблюдается при переходе от неокисленного образца к образцу с пленкой, имеющей желтую окраску.

Окислительно-восстановительный механизм играет непосредственную роль при ускорении процесса цементации. Образованная оксидная пленка приводит к разрыхлению приповерхностного слоя. Глубина воздействия оксидной пленки значительно превышает ее номинальную толщину в связи с механизмом протекания процесса окисления, который сопровождается разрыхлением поверхностного слоя из-за извлечения катионов металла из приповерхностных объемов изделия и диффузией вакансий в глубину кристаллической решетки. Последующая операция восстановления (необратимый процесс) не приводит систему в исходное состояние. Образованные вакансии являются наиболее предпочтительным местом для диффузии углерода [9–11].

Следующий этап развития исследований влияния предварительного окисления – труды известного советского ученого-материаловеда В. Д. Кальнера [12]. Известно, что при газовой цементации в атмосфере эндогаза с добавками метана основным компонентом, поставщиком активного углерода на поверхность стали, является угарный газ. Согласно термодинамическому расчету, константа его диссоциации при стандартной температуре газовой цементации (920–950 °С) позволяет диссоциировать молекуле СО только при наличии катализатора, которым выступает поверхность железа. Степень активности железной поверхности существенно влияет на скорость протекания реакции распада угарного газа. Показано, что свежевосстановленные атомы Fe на поверхности стальных изделий обладают наибольшей степенью активности.

По мнению автора, водород, входящий в цементационную атмосферу, восстанавливает железо из его оксидов в приповерхностном слое стального образца. Кинетика скорости восстановления Fe относительно высокая, достигает своего пика при 500–600 °С. Процесс диффузии адсорбированного углерода внутрь стали начинается только в случае полного восстановления оксидов железа. Присутствие катализатора – свежевосстановленных железных приповерхностных слоев – увеличивает кинетику диффузии углерода до 400 % и углеродный потенциал на поверхности стали – на 0,2–0,3 %.

Автор предлагает технологию обработки поршневых пальцев из стали 15X по режимам: 1 – предварительное окислирование в атмосфере печи (температура – 450–500 °С; время выдержки – 0,5 ч); 2 – цементация в атмосфере «эндогаз + метан» (температура – 920 °С; время выдержки – 3 ч). Эффект ускорения составил 15–20%. Поверхностная твердость после закалки – 60–62 HRC.

По мнению автора [13], аспектом интенсификации термодиффузионной цементации стали является образованный на поверхности активированный слой железа. Он выступает катализатором реакции распада CO, приводящим к ускорению процесса образования активных атомов углерода и увеличению их концентрации на поверхности изделий.

### Влияние предварительного окислирования на процессы совместного термодиффузионного насыщения стали углеродом и азотом

В [14–20] исследована технология «Нитрок» при нитроцементации. В рамках данного метода для ускорения указанного процесса предлагается использовать предварительное окислирование стали при различных температурах и окислителях.

При нитроцементации железная поверхность является катализатором для реакций распада оксида углерода и аммиака:



Водород, взаимодействуя с оксидом углерода, повышает концентрацию углерода на поверхности стали:



Активные слои Fe в приповерхностном объеме в процессе нитроцементации увеличивают скорость реакций (1)–(3).

В [14] изучено влияние времени предварительного окислирования (20, 30, 60 мин) на последующую нитроцементацию (температура – 880 °С; время выдержки – 3 ч) на сталях 20ХГНМ и 19ХГН. Средняя скорость насыщения увеличилась на 30–35%. Согласно исследованиям, предварительное окисление приводит к появлению рыхлых, дефектных оксидных слоев на поверхности стали. Они адсорбируют газовую насыщающую атмосферу своей поверхностью, имеющей многочисленные трещины. Данные морфологические особенности увеличивают скорость диффузии насыщающих элементов.

Влияние предварительного окислирования на скорость нитроцементации горячекатаных полос сталей 20Х, 40Х, 20ХГСНМ исследовано в [17]. Окисление проводили при таких режимах, чтобы слой оксидов состоял из Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Атмосфера в печи Ц-105А создавалась в процессе конверсии триэтанол-амина при скорости падения 180–200 капель/мин. Насыщение проводили при 860 °С с временем выдержки 8 ч. При всех режимах отмечено интенсифицирующее воздействие поверхностного оксидного слоя. Сокращение времени обработки для всех рассматриваемых видов стали составило в среднем 25–35%.

### Влияние предварительного окислирования на процессы термодиффузионного насыщения стали азотом

Авторами [21–24] описан механизм образования оксидной пленки при предварительном окислировании перед азотированием. Условно окислирование разделено на три этапа: 1) диссоциация молекул O<sub>2</sub> на ионы; 2) адсорбция ионов кислорода на поверхности стали; 3) диффузия адсорбированных ионов в глубь изделия.

Ионы кислорода диффундируют в стальном изделии по междоузлиям кристаллической решетки. Постепенно в процессе диффузионного движения ионов кислорода образуются фазы оксидов железа на поверхности, что в свою очередь приводит к образованию поверхности раздела сталь – оксиды железа, представленной диффузионным двойным электрическим слоем. Отмечено, что пересечение данной поверхности раздела легче (быстрее) для электронов стали, входящих в общий электронный остов стали, чем для адсорбированных ионов кислорода.

Образование фазы оксидов железа происходит по мере увеличения концентрации ионов кислорода в твердом растворе железа. По мере приближения содержания ионов к стехиометрическому содержанию в оксиде отмечается фазовое превращение твердого раствора внедрения кислорода в металл в оксиды согласно диаграмме [25]: FeO – вюстит, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – гематит, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – магнетит.

Рыхлость образованных оксидных слоев объясняется различием в их кристаллическом строении. Атомы насыщающего элемента могут беспрепятственно проникать в глубь изделия, что увеличивает скорость диффузии в процессе термодиффузионного насыщения.

По мнению авторов [21–24], сформированный оксидный слой в процессе предварительного оксидирования является источником свободных электронов с высокой энергией, которые легко эмитируют с поверхности (экзоэлектронная эмиссия). Сформировавшееся электрическое поле в ходе экзоэлектронной эмиссии при температуре термодиффузионного насыщения приводит к ускорению образовавшихся ионов азота к поверхности стального изделия. Оксидный слой является своего рода мембраной. Она позволяет проникать в глубь атомам только определенного радиуса. Размер диффундирующих атомов должен быть меньше диаметра дефектов морфологического строения оксидного слоя.

Исследования предварительного оксидирования при азотировании сталей 30ХМВС и 40Х13 показывают ускорение процесса термодиффузионного насыщения поверхностных слоев азотом на 20 и 25 % соответственно.

### Влияние предварительного оксидирования на процессы термодиффузионного насыщения стали бором

В [26–29] оценена интенсификация процесса насыщения поверхности стальных изделий бором – борирования. В [27] предложено предварительно прогревать детали перед загрузкой в контейнер с порошковой борировочной смесью в температурном интервале 400–600 °С в течение 0,5–1,0 ч. После этого прогретые изделия укладывают в контейнер с насыщающей смесью, герметизируют крышкой, загружают в печь, выдерживают при температуре термодиффузионного насыщения, извлекают и распаковывают контейнер. Отмечается сокращение времени твердофазного борирования на 15 %.

В [28] предлагается активировать поверхность предварительным окислением изделий (сталь 25, Ст3, 3ХЗМЗФ) в воздушной атмосфере термической печи при 300–600 °С с временем выдержки 30 мин.

В [29] изучена степень интенсификации порошкового борирования стали 25ГС при варьировании температуры предварительного оксидирования в атмосфере печи. Температурный интервал составлял 150–700 °С. Общая продолжительность времени выдержки при окислительной атмосфере – 1 ч. Последующее борирование проводили при 985 °С в течение 30 мин из обмазки, состоящей на 50 % из карбида бора.

При визуальном анализе выделены температурные интервалы предварительного оксидирования:

- 1) 150–350 °С – цвет побежалости на поверхности образцов;
- 2) 400–500 °С – хорошая адгезия оксидного слоя черного цвета на поверхности образцов;
- 3) 600–700 °С – появление трещин в оксидной пленке, обнаружение местного отслоения.

Лучшим температурным режимом предварительного оксидирования, по мнению авторов, является интервал 450–600 °С, при котором интенсификация термодиффузионного борирования составляет 15–20 %.

### Выводы

1. Выполнен научно-исследовательский ретроспективный анализ влияния предварительного окисления на процессы термодиффузионного насыщения стали металлоидами (углерод, азот, бор). В ходе исследования данных отмечено, что оксидные слои железа ( $\text{FeO}$  – вюстит,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – гематит,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – магнетит), получаемые на сталях различных марок, положительно сказываются на последующей химико-термической обработке. Применение предварительного оксидирования имеет положительный результат и позволяет его проводить перед самыми популярными видами термодиффузионного насыщения в машиностроении – цементацией, нитроцементацией, азотированием и борированием. Установлено, что среднее интенсификационное воздействие при предварительном оксидировании находится в пределах от 15 до 30 %, что является перспективным результатом как для непосредственного применения в машиностроении, так и для дальнейших исследований.

2. Следует отметить, что большинство проанализированных исследований носило ярко выраженный лабораторный характер без промышленной апробации и внедрения. Сложные научно-технические вопросы трансформации результатов лабораторных исследований в воспроизводимые промышленные технологии требуют дальнейших опытно-технологических работ.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Константинов, В. М.** Пути энергосбережения при термической и химико-термической обработке сталей за счет ускорения диффузионных процессов / В. М. Константинов, В. А. Кукареко // *Литье и металлургия.* – 2023. – № 4. – С. 72–80.
2. **Семенова, И. В.** Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – М.: Физмалит, 2002. – 336 с.
3. **Эванс, Ю. Р.** Коррозия и окисление металлов / Ю. Р. Эванс. – М.: Машгиз, 1962. – 855 с.
4. **Хауффе, К.** Реакции в твердых телах и на их поверхности: в 2 т. / К. Хауффе. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1965. – Т. 1. – 416 с.

5. **Есин, О. А.** Физическая химия пирометаллургических процессов. Т. 1 / О. А. Есин, П. В. Гельд. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 670 с.
6. Окисление и обезуглероживание стали / А. И. Ващенко [и др.]. – М.: Metallurgiya, 1972. – 336 с.
7. Успехи химии неорганических пленок и метод интерференционных индикаторов / Е. С. Воронцов [и др.]. // Успехи химии. – 1973. – Т. 42, № 7. – С. 1325–1351.
8. **Priegnitz, H.** Wplyw odwęglenia i utleniania powierzchniowego stali przed jej nawęglaniem na mikrostrukturę warstwy nawęglonej / H. Priegnitz // Biul. Inst. Mech. Prec. – 1970. – № 1. – S. 27–31.
9. **Девочкин, О. В.** Изменение поверхностных физико-химических свойств Fe, Co и Ni при циклической окислительно-восстановительной обработке: автор. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / О. В. Девочкин. – Воронеж, 1974. – 22 с.
10. **Девочкин, О. В.** Науглероживание поверхностных слоев металла при восстановлении интерференционно-окрашенных окисных пленок / О. В. Девочкин, Е. С. Воронцов // Химико-термическая обработка металлов и сплавов: сб. науч. ст. / под ред. Л. С. Ляховича. – Минск, 1974. – С. 93–94.
11. **Девочкин, О. В.** Влияние предварительного окисления на процесс цементации стали / О. В. Девочкин, Е. С. Воронцов, В. К. Филонов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1975. – № 10. – С. 18–21.
12. Комплексное насыщение стали углеродом, азотом и кислородом / В. Д. Кальнер [и др.] // МиТОМ. – 1977. – № 9. – С. 15–17.
13. **Юшков, А. В.** Окислительные процессы при цементации хромистых сталей / А. В. Юшков, Н. А. Пивовар, Е. В. Сазонов // Современные проблемы и направления развития агроинженерии в России: сб. науч. ст. 2-й Междунар. науч.-техн. конф., Курск, 28 октября 2022 г. – Курск: Курская гос. сельскохозяйств. академия им. И. И. Иванова, 2022. – С. 255–258.
14. **Ольховой, Л. С.** Нитроцементация окисленных поверхностей / Л. С. Ольховой, И. К. Юдин, А. Г. Шулепникова // МиТОМ. – 1984. – № 3. – С. 6–8.
15. Разработка технологии предварительного окислирования для увеличения производительности процесса нитроцементации / П. Э. Шендерей [и др.] // Евразийское научное объединение. – 2015. – Т. 1, № 7. – С. 30–35.
16. **Тихонов, А. К.** Состояние химико-термической обработки на Волжском автомобильном заводе / А. К. Тихонов, Н. В. Шкурко // МиТОМ. – 1978. – № 8. – С. 75–77.
17. **Тихонов, А. К.** Интенсификация цементации (нитроцементации) в массовом производстве / А. К. Тихонов, М. А. Криштал // МиТОМ. – 1991. – № 6. – С. 26–28.
18. Исследование влияния предварительного окислирования на процессы насыщения материалов углеродом и азотом при химико-термической обработке / А. К. Тихонов [и др.] // Физика прочности и пластичности металлов и сплавов: тезисы докладов XIV Междунар. конф. – Самара, 1995. – С. 15–19.
19. **Шендерей, П. Э.** Некоторые перспективные направления работ в области разработки и освоения новых материалов в автомобильной промышленности на примере ОАО «АВТОВАЗ» / П. Э. Шендерей // Технологическое обеспечение качества машин и приборов: сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. – Пенза, 2004. – С. 47–49.
20. **Шендерей, П. Э.** Проектирование и управление процессами химико-термической обработки / П. Э. Шендерей // Технологическое обеспечение качества машин и приборов: сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. – Пенза, 2004. – С. 176–179.
21. **Петрова, Л. Г.** Формирование наноструктурных дисперсно-упрочненных покрытий путем химико-термической обработки легированных сталей в разделенных атмосферах воздуха и аммиака / Л. Г. Петрова, В. А. Александров, Л. П. Шестопалова // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2010. – № 4. – С. 25–32.
22. Способ азотирования изделий из легированных сталей: пат. RU 2367715 / Л. Г. Петрова, В. А. Александров, Л. П. Шестопалова. – Оpubл. 20.09.2009.
23. Способ обработки изделий в газообразной среде: пат. RU 2367716 / Л. Г. Петрова, В. А. Александров, Л. П. Шестопалова. – Оpubл. 20.09.2009.
24. Method for curing cutting tools and cutting tools treated in accordance with the method: pat. FR 2367716 / A.A. Andreev, A. G. Gavrilov, G. K. Galitskaya, V. P. Zhed, A. K. Sinelschikov, V. G. Padalka, V. T. Tolok. – Publ. 14.01.1992.
25. **Хансен, М.** Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит.-ры по черной и цветной металлургии, 1962. – 720 с.
26. **Алимов, В. И.** Продукты окисления на стали как интенсификаторы химико-термической обработки / В. И. Алимов, А. П. Штычно, М. В. Афанасьева // Наукові праці ДонНТУ. – 2007. – № 9. – С. 208–211.
27. Способ борирования металлических изделий в порошках: пат. SU 876772 / С. И. Шаповалов, В. И. Алимов, Л. С. Подлесный, В. В. Олифиренко. – Оpubл. 30.10.1981.
28. Способ борирования изделий: пат. SU 1044672 / С. И. Шаповалов, В. И. Алимов. – Оpubл. 30.09.1983.
29. **Генкузина, В. О.** Продукты газовой коррозии как интенсификаторы химико-термической обработки стальных изделий / В. О. Генкузина, И. В. Алимов // Металлургия XXI столетия глазами молодых. – 2017. – С. 148–151.

## REFERENCES

1. **Konstantinov V. M., Kukareko V. A.** Puti jenergosberezhenija pri termicheskoj i himiko-termicheskoj obrabotke stalej za schet uskorenija diffuzionnyh processov [Ways of energy saving during thermal and chemical treatment of steel due to acceleration of diffusion processes]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2023, no. 4, pp. 72–80.
2. **Semenova I. V., Florianovich G. M., Horoshilov A. V.** Korrozija i zashhita ot korrozii [Corrosion and corrosion protection]. Moscow, Fizmalit Publ., 2002, 336 p.
3. **Jevans Ju. R.** Korrozija i okislenie metallov [Corrosion and oxidation of metals]. Moscow, Mashgiz Publ., 1962, 855 p.
4. **Hauffe K.** Reakcii v tverdyh telah i na ih poverhnosti. T. 1 [Reactions in solids and on their surfaces. Vol. 1]. Moscow, Izdatel'stvo inostranoj literatury, 1965, 416 p.
5. **Esin O. A., Gel'd P. V.** Fizicheskaja himija pirometallurgicheskikh processov. T. 1 [Physical chemistry of pyrometallurgical processes. Vol. 1]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1962, 670 p.
6. **Vashhenko A. I., Zenkovskij A. G., Lifshic A. E., Shul'c L. A.** Okislenie i obezuglerozhivanie stali [Oxidation and decarbonization of steel]. Moscow, Metallurgija Publ., 1972, 336 p.
7. **Voroncov E. S., Altuhov V. K., Korneeva A. N., Peksheva N. P.** Uspehi himii neorganicheskikh plenok i metod interferencionnyh indikatorov [Advances in the chemistry of inorganic films and the method of interference indicators]. *Uspehi himii = Advances in chemistry*, 1973, vol. 42, no. 7, pp. 1325–1351.

8. **Priegnitz H.** Wplyw odweglania i utleniaania powierzchniowego stali przed jej naweglaniem na mikrostrukture warstwy nawegloniej [Effect of degassing and surface oxidation of steel before ingress on the microstructure of the carbon layer]. *Biul. Inst. Mech. Prec.*, 1970, no. 1, pp. 27–31.
9. **Devochkin O.V.** *Izmenenie poverhnostnyh fiziko-himicheskikh svoystv Fe, Co i Ni pri ciklicheskoj okislitel'no-vosstanovitel'noj obrabotke.* *Diss. kand. tekhn. nauk* [Changes in the surface physico-chemical properties of Fe, Co and Ni during cyclic redox treatment]. Voronezh, 1974, 22 p.
10. **Devochkin O.V., Voroncov E.S.** Nauglerozhivanie poverhnostnyh sloev metalla pri vosstanovlenii interferencionno-okrashennyh okisnyh plenok [Carburization of metal surface layers during the restoration of interference-colored oxide films]. *Himiko-termicheskaja obrabotka metallov i splavov: sb. nauch. st. = Chemical and thermal treatment of metals and alloys: collection of scientific articles.* Minsk, 1974, pp. 93–94.
11. **Devochkin O.V., Voroncov E.S., Filonov V.K.** Vlijanie predvaritel'nogo okislenija na process cementacii stali [The effect of pre-oxidation on the cementation process of steel]. *Izvestija vuzov. Chernaja metallurgija = News from universities. Ferrous metallurgy*, 1975, no. 10, pp. 18–21.
12. **Kal'ner V.D., Kovrigin V.A., Storozhev S.A., Jurasov S.A.** Kompleksnoe nasyshhenie stali uglerodom, azotom i kislorodom [Complex saturation of steel with carbon, nitrogen and oxygen]. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov = Metallurgy and heat treatment of metals*, 1977, no. 9, pp. 15–17.
13. **Jushkov A.V., Pivovarov N.A., Sazonov E.V.** Okislitel'nye processy pri cementacii hromistyh stalej [Oxidative processes during cementation of chromium steels]. *Sovremennye problemy i napravlenija razvitiya agroinzhenerii v Rossii: sb. nauch. st. 2-j Mezhdunar. nauch.-tehn. konf. = Modern problems and directions of agroengineering development in Russia: collection of scientific articles of the 2nd International scientific and technical conference.* Kursk, 2022, pp. 255–258.
14. **Ol'hovoj L.S., Judin I.K., Shulepnikova A.G.** Nitrocementacija okislennyh poverhnostej [Nitrocementation of oxidized surfaces]. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov = Metallurgy and heat treatment of metals*, 1984, no. 3, pp. 6–8.
15. **Shenderej P. Je., Svjatkin M.V., Svjatkin A.V., Lazutov P.N., Prasolov S.G.** Razrabotka tehnologii predvaritel'nogo oksidirovanija dlja uvelichenija proizvoditel'nosti processa nitrocementacii [Development of pre-oxidation technology to increase the productivity of the nitrocementation process]. *Evrazijskoe nauchnoe ob'edinenie = Eurasian Scientific Association*, 2015, vol. 1, no. 7, pp. 30–35.
16. **Tihonov A.K., Shkurko N.V.** Sostojanie himiko-termicheskoi obrabotki na Volzhskom avtomobil'nom zavode [The state of chemical and thermal treatment at the Volga Automobile Plant]. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov = Metallurgy and heat treatment of metals*, 1978, no. 8, pp. 75–77.
17. **Tihonov A.K., Krishtal M.A.** Intensifikacija cementacii (nitrocementacii) v massovom proizvodstve [Intensification of cementation (nitrocementation) in mass production]. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov = Metallurgy and heat treatment of metals*, 1991, no. 6, pp. 26–28.
18. **Tihonov A.K., Sardaev N.I., Bogdanov N.V., Shenderej P. Je.** Issledovanie vlijanija predvaritel'nogo oksidirovanija na processy nasyshhenija materialov uglerodom i azotom pri himiko-termicheskoi obrabotke [Investigation of the effect of pre-oxidation on the processes of saturation of materials with carbon and nitrogen during chemical and thermal treatment]. *Fizika prochnosti i plastichnosti metallov i splavov: tezisy dokladov XIV Mezhdunar. konf. = Physics of strength and ductility of metals and alloys: abstracts of the XIV International conference.* Samara, 1995, pp. 15–19.
19. **Shenderej P. Je.** Nekotorye perspektivnye napravlenija rabot v oblasti razrabotki i osvoenija novyh materialov v avtomobil'noj promyshlennosti na primere OAO «AVTOVAZ» [Some promising areas of work in the field of development and development of new materials in the automotive industry on the example of JSC AVTOVAZ]. *Tehnologicheskoe obespechenie kachestva mashin i priborov: sb. materialov Vseros. nauch.-prakt. konf. = Technological quality assurance of machines and devices: collection of materials of the All-Russian scientific and practical conference.* Penza, 2004, pp. 47–49.
20. **Shenderej P. Je.** Proektirovanie i upravlenie processami himiko-termicheskoi obrabotki [Design and management of chemical and thermal treatment processes]. *Tehnologicheskoe obespechenie kachestva mashin i priborov: sb. materialov Vseros. nauch.-prakt. konf. = Technological quality assurance of machines and devices: collection of materials of the All-Russian scientific and practical conference.* Penza, 2004, pp. 176–179.
21. **Petrova L.G., Aleksandrov V.A., Shestopalova L.P.** Formirovanie nanostrukturnyh dispersno-uprochnennyh pokrytij putem himiko-termicheskoi obrabotki legirovannyh stalej v razdelennyh atmosferah vozduha i ammiaka [Formation of nanostructured dispersed-hardened coatings by chemical-thermal treatment of alloy steels in separated atmospheres of air and ammonia]. *Uprochnjajushhie tehnologii i pokrytija = Strengthening technologies and coatings*, 2010, no. 4, pp. 25–32.
22. **Petrova L.G., Aleksandrov V.A., Shestopalova L.P.** Sposob azotirovanija izdelij iz legirovannyh stalej [Method of nitriding alloy steel products]. Patent RF, no. 2367715, 2009.
23. **Petrova L.G., Aleksandrov V.A., Shestopalova L.P.** Sposob obrabotki izdelij v gazoobraznoj srede [Method of processing products in a gaseous medium]. Patent RF, no. 2367716, 2009.
24. **Andreev A.A., Gavrilov V.G., Galitskaya G.K., Zhed V.P., Sinelschikov A.K., Padalka V.G., Tolok V.T.** Method for curing cutting tools and cutting tools treated in accordance with the method. Patent FR, no. 2367716, 1992.
25. **Hansen M., Anderko K.** *Struktury dvojnyh splavov* [Structures of double alloys]. Moscow, Gos. nauch.-tehn. izd-vo lit-ry po chernoj i cvetnoj metallurgii, 1962, 720 p.
26. **Alimov V.I., Shtyhno A.P., Afanas'eva M.V.** Produkty okislenija na stali kak intensifikatory himiko-termicheskoi obrabotki [Oxidation products on steel as intensifiers of chemical and thermal treatment]. *Naukovi praci DonNTU = Scientific works of DonNTU*, 2007, no. 9, pp. 208–211.
27. **Shapovalov S.I., Alimov V.I., Podlesnyj I.S.** Sposob borirovanija metallicheskikh izdelij v poroshkah [Method of boration of metal products in powders]. Patent SU, no. 876772, 1981.
28. **Shapovalov S.I., Alimov V.I.** Sposob borirovanija izdelij [The method of borating products]. Patent SU, no. 1044672, 1983.
29. **Genkuzina V.O., Alimov I.V.** Produkty gazovoi korrozii kak intensifikatory himiko-termicheskoi obrabotki stal'nyh izdelij [Gas corrosion products as intensifiers of chemical and thermal treatment of steel products]. *Metallurgija XXI stoletija glazami molodyh = Metallurgy of the 21st century through the eyes of young people*, 2017, pp. 148–151.