

## **Кинетика массопереноса углерода и азота в ионизированных атмосферах**

# 09, сентябрь 2012

DOI: 10.7463/0912.0452489

Семенов М. Ю., Смирнов А. Е., Демидов П. Н., Лашнев М. М.

УДК 621.785.532

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

Россия, ООО «Интерпром», п. Бабынино, Калужская область

[shigona.podzhogin@yandex.ru](mailto:shigona.podzhogin@yandex.ru)

[smirnoff@bmstu.ru](mailto:smirnoff@bmstu.ru)

[pdemidov.sunfruit@yandex.ru](mailto:pdemidov.sunfruit@yandex.ru)

[lashnev@bmstu.ru](mailto:lashnev@bmstu.ru)

### Введение

Одним из наиболее эффективных способов интенсификации процессов насыщения сталей углеродом и азотом является их проведение в атмосферах в условиях приложения внешнего электрического поля.

Ионные процессы имеют как преимущества, так и недостатки по сравнению с другим инновационным способом ХТО – вакуумным. При этом оба эти способа характеризуются лучшим по сравнению с обычными газовыми процессами соотношением цены и качества обработки. Ионная и вакуумная цементация отвечают самым высоким требованиям культуры промышленного производства, а также экологичности и безопасности.

Преимуществом насыщения в вакууме по сравнению с ионными процессами является проведение обработки без использования дополнительного оборудования, генерирующего плазму тлеющего разряда.

С другой стороны, интенсификация массопереноса углерода при вакуумном процессе осуществляется за счет насыщения при максимальном углеродном потенциале (существенно превосходящем концентрацию углерода в цементите, а, при применении неразбавленных атмосфер, вообще стремящемся к 100 %). Поэтому управление данным процессом в целях получения диффузионных слоев заданной насыщенности углеродом осуществляется за счет

периодического отключения подачи углеродсодержащей среды методом оптимального выбора соотношений стадий активного насыщения и диффузионного выравнивания [1].

Ионная цементация характеризуется большей технологической гибкостью по сравнению с вакуумной цементацией [2-4]. Дополнительным управляющим фактором ионного процесса является углеродный потенциал, дающий возможность регулировать науглероживающую способность атмосферы в широких пределах и, соответственно, формировать кривую насыщенности углерода практически любого профиля, в том числе с протяженной приповерхностной площадкой, равной концентрации, обеспечивающей максимальные значения сопротивления контактной выносливости.

Экспериментальные данные в пользу существования углеродного и азотного потенциала при ионной ХТО были впервые представлены в работе [5]. Автором получены регрессионные зависимости кинетических характеристик массопереноса углерода и азота от технологических факторов высокотемпературной ионной нитроцементации, принятые в качестве граничных условий математической модели. Разработанные упрощенные линейные зависимости адекватны только в узком интервале температур процесса и состава насыщающих газов. Кроме того, результаты экспериментальных исследований не обоснованы теоретическими положениями термодинамики и кинетики массопереноса.

Как указано в монографии [6], теория массопереноса в плазме тлеющего разряда до настоящего времени не разработана, при этом авторы работы не рассматривали теоретические аспекты кинетики взаимодействия ионизированной атмосферы с металлической поверхностью. Не рассмотрен с теоретической точки зрения данный вопрос и в более поздней работе [7].

Вместе с тем, применение ионизированных атмосфер является одним из наиболее эффективных способов интенсификации процессов химико-термической обработки (ХТО). В этой связи, определение закономерностей влияния характеристик ионизированной атмосферы на характеристики массопереноса является актуальной задачей прикладной науки в области ХТО.

### Цель

Установление закономерностей массопереноса насыщающих элементов на поверхность металла из активной углерод- и азотсодержащей среды при ионной ХТО.

### Методика исследований

Ионную ХТО проводили на опытно-промышленной установке [8], оснащенной управляющим компьютером и системами автоматического регулирования технологических

параметров. Насыщение проводили при температуре 920-1020 °С и давлении 2-20 гПа в течение времени от 2 до 120 мин в ионизированных газовых средах двух типов. В качестве атмосферы первого типа использовали смесь аргона, водорода (50 %) и метана (2,5 %); газовая среда второго типа состояла из аргона, аммиака (50 %) и ацетилена (0,6-5,0 %).

Насыщали фольги из технического железа, а также плоские образцы 10×30×50 мм стали 16ХЗНВФМБ, на которых анализировали основные характеристики насыщенности слоя. Насыщенность слоя оценивали по концентрационным кривым, полученным при послойном анализе на оптико-эмиссионном анализаторе фирмы OBLF SPEKTROMETRIE GMBH. Толщина съема первого слоя составляла 0,05 мм, второго и всех последующих слоев до концентрации углерода 0,4 % – 0,1 мм. Погрешность определения концентрации углерода составляла ±0,05 % С. Локальность анализа – 5 мм. Концентрацию азота определяли методом вакуум-плавления стружки, снятой послойно с цилиндрического образца, на газоанализаторе фирмы LECO (США) с погрешностью ±0,01 %.

Науглероживающую способность ионизированных атмосфер также оценивали при помощи прибора бесконтактной спектральной диагностики тлеющего разряда [9, 10], принцип работы которого основан на регистрации спектров характеристического излучения углеродсодержащих частиц, находящихся в катодной области тлеющего разряда. Выходной сигнал прибора пропорционален концентрации углеродсодержащих частиц вблизи насыщаемой поверхности и характеризует науглероживающую способность атмосферы.

#### Результаты исследований и их обсуждение

Для установления факта существования углеродного потенциала при насыщении железа в ионизированной атмосфере первого типа осуществляли науглероживание с использованием метода фольговой пробы. Как следует из кинетической зависимости (рис. 1), концентрация углерода в фольге толщиной 100 мкм через 25–30 мин насыщения достигает практически постоянного значения.

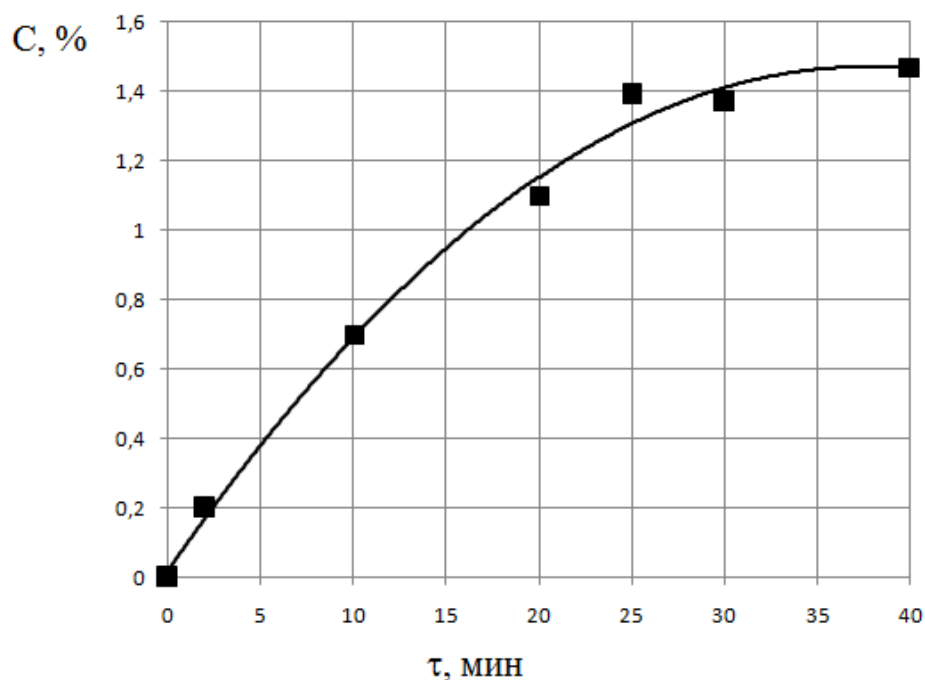


Рис. 1. Кинетическая зависимость концентрации углерода (C) в фольге технического железа от времени насыщения ( $\tau$ ) при заданных параметрах процесса ионной цементации (температура процесса 940 °С; давление 8 гПа; объемная доля метана в атмосфере 2,5 %; удельная мощность электрического разряда 400 мВт/см<sup>2</sup>)

Аналогичные кинетические зависимости получены при ионной цементации массивных образцов из стали 16ХЗНВФМБ с помощью прибора спектральной диагностики (рис. 2).

Таким образом, факт существования стационарного состояния при насыщении в плазме тлеющего разряда находит экспериментальное подтверждение и, следовательно, удельный поток насыщающего элемента через границу раздела определяется закономерностью:

$$J(\tau) = \beta_C (\pi_C - C), \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация углерода на поверхности;  $\pi_C$  и  $\beta_C$  – значения углеродного потенциала и коэффициента массопереноса, которые практически не зависят от времени насыщения. Разность  $\pi_C$  и  $C$  является движущей силой массопереноса углерода из газовой среды к поверхности металла. Она максимальна в начале процесса, уменьшается по мере насыщения и приближается к нулю при достижении равновесия.

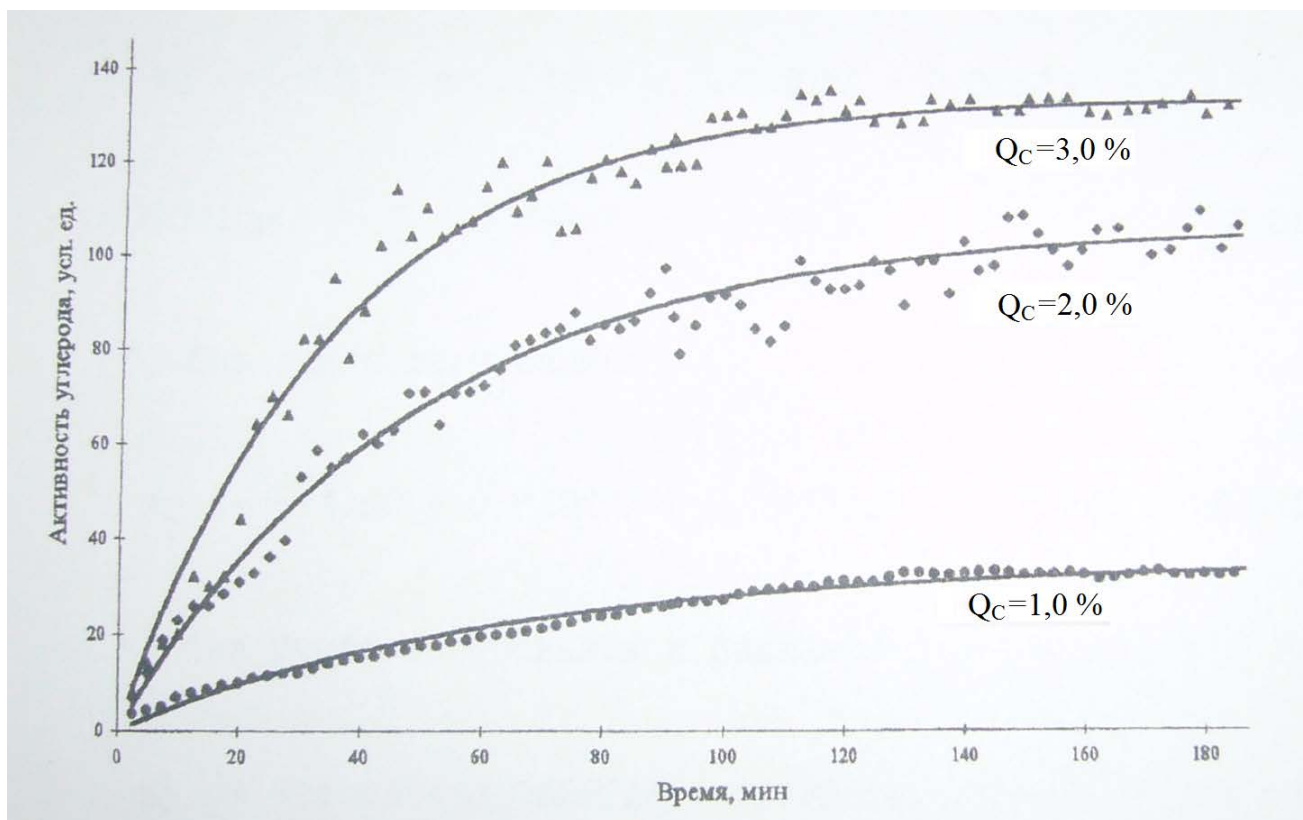


Рис. 2. Зависимости активности углерода на поверхности массивного образца из стали 16Х3НВФМБ от времени насыщения, измеренные при помощи прибора спектральной диагностики; цифры у кривых – объемные доли углеродсодержащего газа в ионизированной атмосфере

В этой связи, для достаточно продолжительных процессов насыщения массивных образцов из стали 16Х3НВФМБ в ионизированных атмосферах второго типа установили зависимости углеродного потенциала от температуры процесса и объемной доли ацетилена в технологической среде (рис. 3). Также определили влияние температуры процесса на азотный потенциал (см. рис. 3, а). Учитывая постоянство концентрации в атмосфере азотсодержащего газа ( $\text{NH}_3$ ), зависимость азотного потенциала от состава активной атмосферы не определяли.

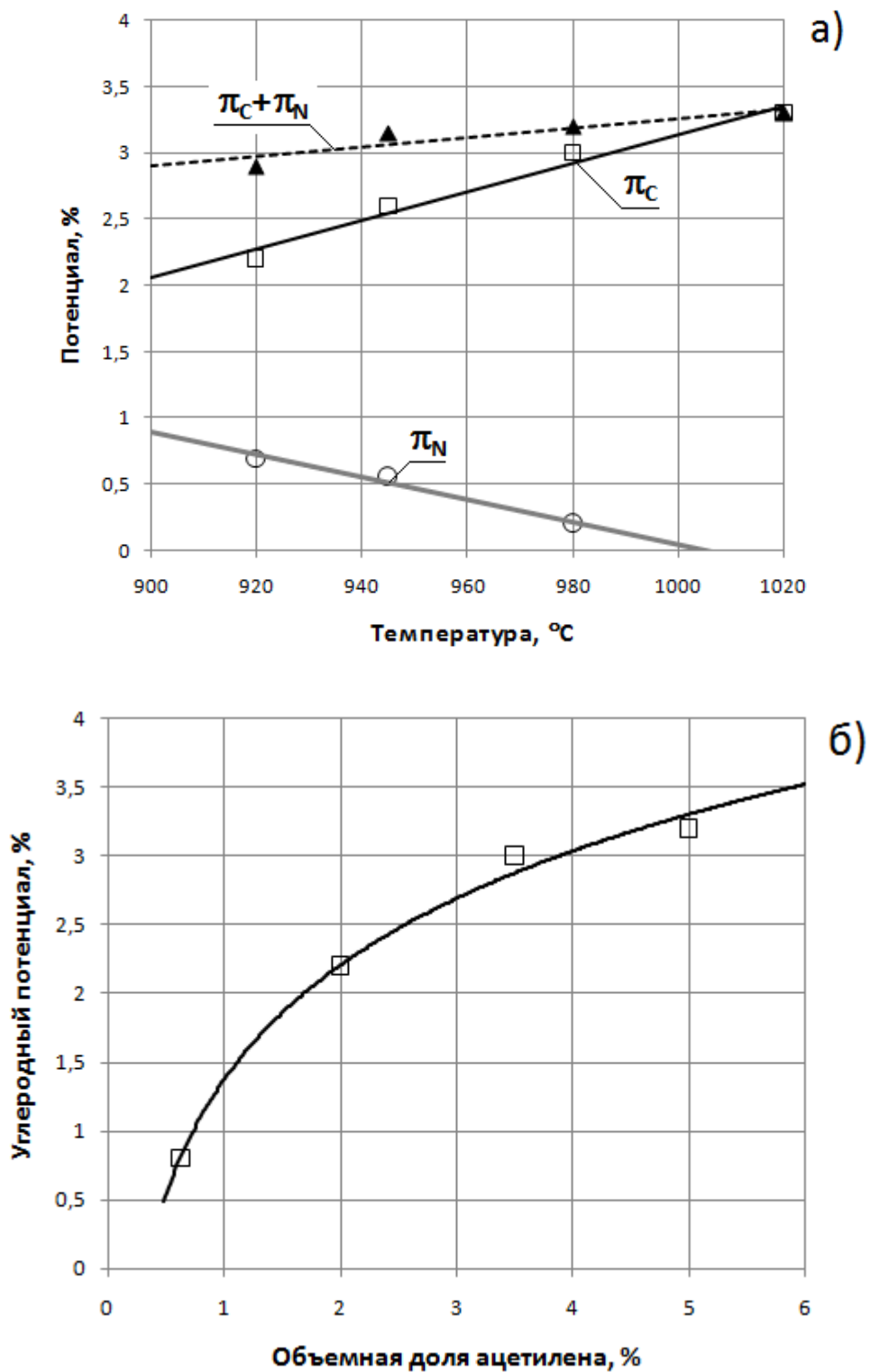


Рис. 3. Зависимости углеродного ( $\pi_C$ ) и азотного потенциала ( $\pi_N$ ), а также суммы потенциалов ( $\pi_C + \pi_N$ ) (а) от температуры насыщения при объемной доле ацетилена, равной 3,5 %, и углеродного потенциала (б) от объемной доли ацетилена при температуре насыщения, равной 980 °C

Методом регрессионного анализа установили формулы, выражающие численные зависимости потенциалов углерода и азота от факторов технологического процесса:

$$\pi_C = 0,010t - 7,729, \quad \text{при } Q_C = 3,5\% \quad (R^2 = 0,97); \quad (2)$$

$$\pi_N = -0,008t + 8,487, \quad \text{при } Q_C = 3,5\% \quad (R^2 = 0,98); \quad (3)$$

$$\pi_C = 1,193\ln(Q_C) + 1,379, \quad \text{при } t = 980^\circ\text{C} \quad (R^2 = 0,99), \quad (4)$$

где  $t$  – температура процесса;  $Q_C$  – объемная доля ацетилена;  $R^2$  – достоверность аппроксимации.

Высокая достоверность аппроксимации, выраженная уравнениями (2-4), подтверждает хорошее соответствие предложенных регрессионных моделей экспериментальным данным.

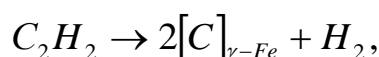
Зависимости (2, 3) потенциалов насыщающих элементов от температуры близки к линейным. При этом зависимость суммы потенциалов углерода и азота слабо зависит от температуры:

$$\pi_C + \pi_N = 0,003t - 0,324, \quad \text{при } Q_C = 3,5\% \quad (R^2 = 0,84) \quad (5)$$

Такую закономерность можно объяснить конкурирующими процессами адсорбции атомов углерода и азота на металлическую поверхность. При этом с увеличением температуры возрастает сродство железа к углероду, а при снижении температуры – к азоту. В этой связи при изменении температуры смещаются равновесия реакций карбидо- и нитридообразования. Количество свободных связей на насыщаемой поверхности в рассматриваемом температурном интервале изменяется незначительно.

Рост суммарного потенциала атмосферы при повышении температуры можно объяснить увеличением степени диссоциации и ионизации компонентов газовой среды вследствие увеличения мощности электрического разряда.

Логарифмический характер зависимости углеродного потенциала от объемной доли ацетилена не может быть объяснен исходя из равновесия реакции диссоциации ацетилена:



где  $[C]_{\gamma-Fe}$  – свободный углерод, растворенный в аустените.

Выражение константы равновесия  $K_{r1}$  данной реакции равно

$$K_{r1} = [C]_{\gamma-Fe}^2 \frac{P_{H_2}^2}{P_{C_2H_2}}; \quad (6)$$

где  $P_{H_2}$ ,  $P_{C_2H_2}$  – парциальные давления соответствующих компонентов.

Отсюда следует:

$$[C]_{\gamma-Fe} = \sqrt{K_{r1} \frac{P_{C_2H_2}}{P_{H_2}^2}}. \quad (7)$$

Как указано в работе [11], при низких парциальных давлениях углеродсодержащего газа в атмосфере и больших скоростях его потока при обработке стального образца парциальное давление водорода незначительно и науглероживание идет практически в отсутствие  $H_2$ . В этой связи значение парциального давления водорода в формуле (7) можно признать постоянным.

Тогда, принимая во внимание пропорциональную зависимость парциального давления от объемной доли компонента:

$$[C]_{\gamma-Fe} \approx k_0 \sqrt{P_{C_2H_2}} = k_1 \sqrt{Q_C}, \quad (8)$$

где  $k_0$  и  $k_1$  – некоторые постоянные коэффициенты.

Полученная параболическая зависимость концентрации углерода в твердом растворе от объемной доли ацетилена не соответствует экспериментальным данным, аппроксимированным логарифмическим выражением (4).

Такое отклонение может быть объяснено образованием избыточной фазы на металлической поверхности при увеличении ее насыщенности углеродом. Образование карбидной фазы уменьшает количество свободных связей, участвующих в адсорбции и последующей диссоциации молекул ацетилена. Таким образом, скорость массопереноса углерода из газовой среды при высоких значениях углеродного потенциала в первую очередь лимитирует возможность адсорбции молекул ацетилена.

С помощью прибора спектральной диагностики установили линейную зависимость интегральной интенсивности спектральной линии свободного углерода  $I_C$  на поверхности металла от объемной доли ацетилена (рис. 4). Интегральная интенсивность  $I_C$ , характеризующая науглероживающую способность атмосферы, может быть с высоким значением характеристики достоверности аппроксимирована соотношением:

$$I_C = 8,9Q_C - 3,5 \quad (R^2 = 0,99) \quad (9)$$



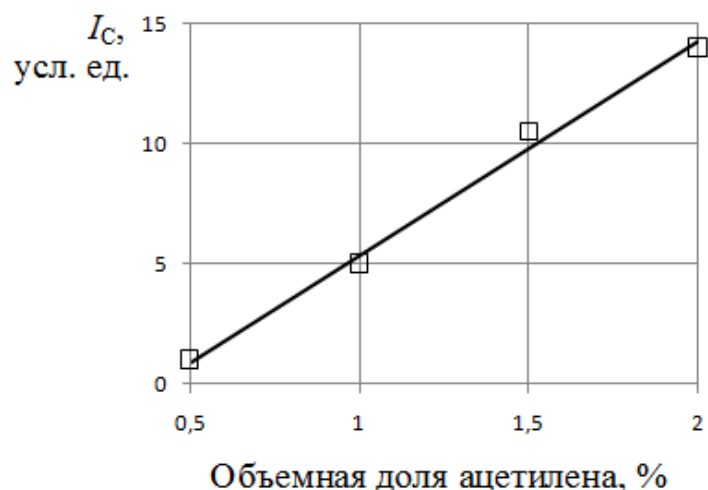
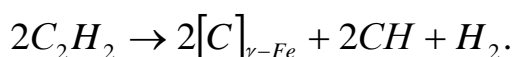


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности спектральной линии свободного углерода на поверхности насыщаемого металла от объемной доли ацетилена

Основанная на эксперименте гипотеза о линейной зависимости концентрации свободных атомов углерода от его объемной доли в атмосфере (см. рис. 4), также не соответствует теоретической закономерности (8). Это противоречие можно объяснить тем, что в катодной области тлеющего разряда наблюдается очень интенсивная спектральная линия радикала СН (в интервале  $Q_C$  от 0,5 до 2 %  $I_{CH}$  принимает значения от 50 до 100 условных единиц). Таким образом, диссоциация ацетилена, вероятно, идет также по реакции:



Тогда, по аналогии с соотношениями (6, 7), зависимость (8) принимает вид:

$$[C]_{\gamma-Fe} = \frac{P_{C_2H_2}}{P_{CH}} \sqrt{\frac{K_{r2}}{P_{H_2}}} \approx k_2 Q_C, \quad (10)$$

где  $K_{r2}$  – константа равновесия;  $k_2$  – некоторый коэффициент.

В пользу предположения о диссоциации ацетилена с образованием радикала СН свидетельствует линейное строение молекулы данного соединения (рис. 5). Эта молекула образована атомами углерода, валентное состояние которых отвечает sp-гибридизации [12]. Тройная связь  $C \equiv C$  состоит из одной s-связи и двух  $\pi$ -связей, образуемых двумя sp-гибридизованными атомами.  $\sigma$ -связь возникает при осевом перекрывании sp-гибридных орбиталей соседних атомов углерода.  $\pi$ -связи располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях. Одна из  $\pi$ -связей образуется при боковом перекрывании  $p_y$ -орбиталей, другая – при боковом перекрывании  $p_z$ -орбиталей. Связи С–Н являются  $\sigma$ -связями (перекрывание атомных орбиталей 2sp углерода и 1s водорода).

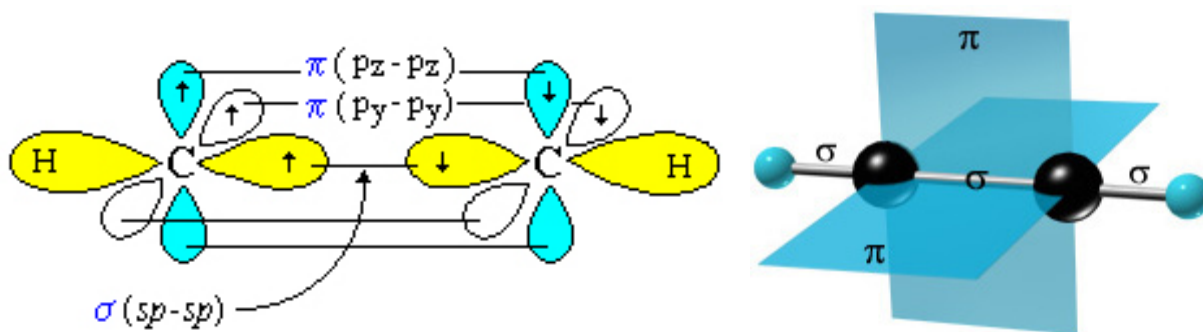


Рис. 5. Схема образования и строение молекулы ацетилена

Линейная форма молекулы ацетилена способствует непосредственному контакту атомов углерода с атомами железа. Другая важная особенность молекул этого газа – их слабая полярность в связи с периферическим расположением электронной плотности при реализации  $\pi$ -связей. В результате для молекул ацетилена слабая физическая адсорбция усиливается действием сил притяжения, обусловленная наличием  $\pi$ -связей у молекул. Последние способны адсорбироваться на активных центрах поверхности металла и диссоциировать, обеспечивая тем самым интенсивный перенос углерода на насыщаемую поверхность.

В работе [12] высказано предположение, что первым этапом диссоциации молекул ацетилена является образование из каждой молекулы двух радикалов  $\text{CH}$ , имеющих три ненасыщенные связи. Эти связи стимулируют развитие хемосорбции, способствуют удержанию части радикалов на поверхности и их последующему каталитическому разложению на углерод и водород. Незавершенное электронное строение атомов железа (незаполненная  $d$ -орбиталь) обуславливает их высокое сродство к углероду. Атомы железа разрывают связь  $\text{C-H}$ , притягивают к себе атомы углерода, которые переходят в твердорастворное состояние, а затем диффундируют вглубь металла. Одновременно другая часть радикалов  $\text{CH}$  выступает в качестве носителей углерода, удаляемого с насыщаемой поверхности [13].

Для ионизированных атмосфер второго типа экспериментально определили кинетические кривые концентрации насыщающих элементов на поверхности массивных образцов (рис. 6).

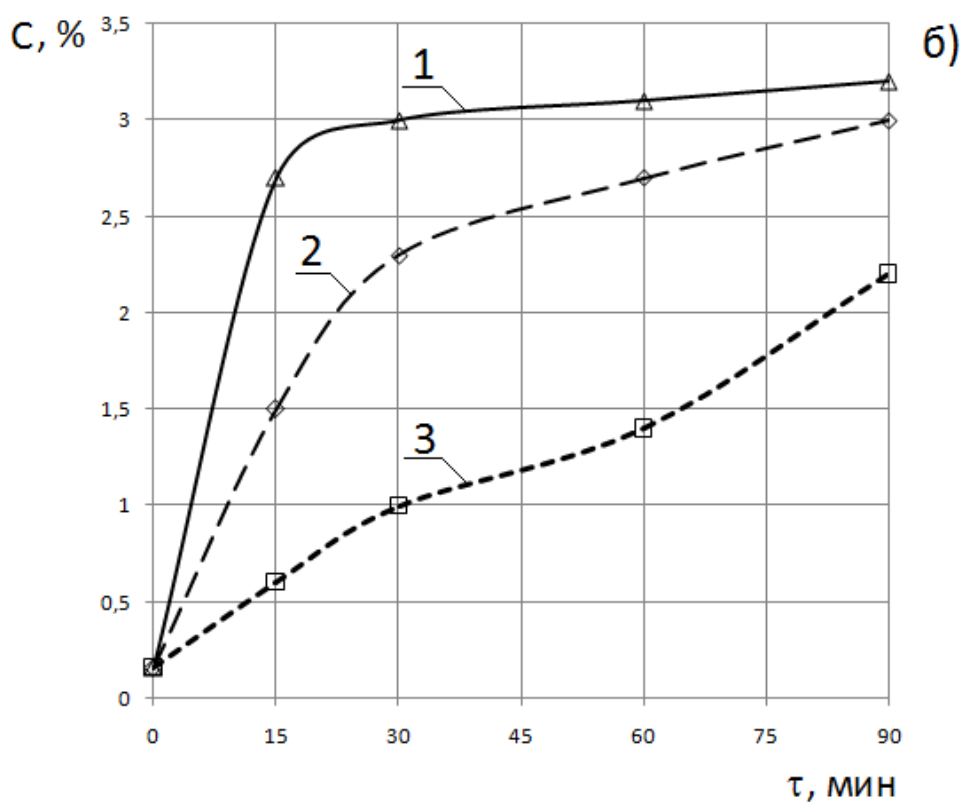
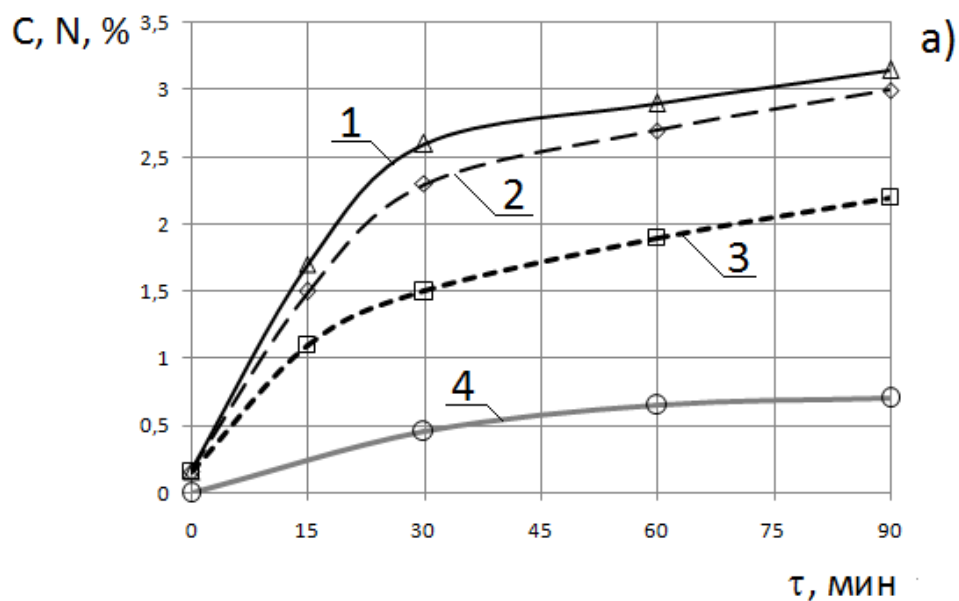


Рис. 6. Кинетические кривые концентрации насыщающих элементов на поверхности массивных образцов:

- а) углерода (1, 2, 3) и азота (4) при объемной доле ацетилена, равной 3,5 %, и различных значениях температуры: 1 – 1020 °С; 2 – 980 °С; 3 и 4 – 920 °С;
- б) углерода при температуре 980 °С и различных значениях объемной доли ацетилена: 1 – 5 %; 2 – 3,5 %; 3 – 2 %.

Кинетические кривые являются графическим отображением зависимости (1). Их угол наклона на начальной стадии пропорционален коэффициенту массопереноса  $\beta_C$ . Из представленных кинетических кривых следует, что на коэффициент массопереноса в большей степени влияет объемная доля углеродсодержащего газа, чем температура процесса.

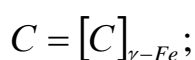
Интенсификация процесса насыщения при увеличении объемной доли углеродсодержащего газа в активной атмосфере обусловлена соответствующим увеличением количества свободных атомов и ионов углерода, одновременно находящихся на насыщаемой поверхности.

Ускоряющее действие температуры на коэффициент  $\beta_C$  обусловлено ростом энергии диффундирующих атомов, что способствует преодолению потенциального барьера, обусловленного упругими силами сопротивления решетки.

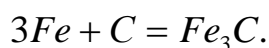
Как показано на рис. 6, а, массоперенос азота происходит значительно медленнее, чем углерода. Это обусловлено как меньшим азотным потенциалом, по сравнению с углеродным, так и меньшей диффузионной подвижностью атомов азота.

По мере развития насыщения свыше предельной растворимости углерода в аустените (см. кинетические кривые 2, 3 на рис. 6,а и 6,б) скорость массопереноса углерода существенно уменьшается, что обусловлено насыщением свободных ортогональных пор в решетке аустенита, из которых по разным оценкам только каждая пятая или шестая могут быть замещены атомом примеси внедрения [14]. Дальнейший рост концентрации углерода идет по механизму реакционной диффузии.

Таким образом, на первом этапе насыщения ведущей реакцией является реакция растворения:



а на втором, после превышения предела растворимости, рост насыщенности слоя идет за счет реакции карбидообразования:



Данную физическую модель насыщения комплексно-легированных сталей с высоким углеродным потенциалом, предусматривающую существование двух последовательных этапов массопереноса углерода из активной среды в металл, представляется обоснованным учитывать при разработке математических моделей аналогичных процессов, как активированных внешним электрическим полем, так и проводящихся в атмосферах низкого давления.

## Выводы

1. На основе экспериментального изучения совместного насыщения углеродом и азотом в плазме тлеющего разряда предложена физическая модель массопереноса насыщающих элементов из ионизированных атмосфер в металл, основанная на существовании углеродного и азотного потенциалов, являющихся функциями газовых сред.
2. Определены зависимости влияния технологических факторов ионизированных атмосфер на характеристики массопереноса насыщающих элементов из активных сред в металл.
3. Ускоряющее действие приложенного электрического потенциала на процесс насыщения проявляется в повышении скорости диссоциации и ионизации молекул, переносящих углерод и азот.
4. Предложена физическая модель кинетики науглероживания стали с высоким углеродным потенциалом, предполагающая два этапа насыщения, в основе которых лежат, соответственно:  
а) реакция растворения атомов углерода в аустените; б) реакция образования избыточной фазы.

Настоящая работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», в соответствии с государственным контрактом № 16.523.11.3010 по теме «Создание комплекса вакуумных и ионно-вакуумных технологий химико-термической обработки деталей машин с получением наноструктурированного состояния диффузионных слоев».

## Список литературы

1. Рыжов Н.М., Смирнов А.Е., Фахуртдинов Р.С. Управление насыщенностью углеродом диффузионного слоя при вакуумной цементации теплостойких сталей // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2004. – № 8. – С. 10–15.
2. Рыжов Н.М., Смирнов А.Е., Кириллов К.И., Семенов М.Ю. Комплексная система управления процессом ионной нитроцементации / // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1996. – № 1. – С. 11–15.
3. Reinhold B. Plasma carburising: exotic with potential // *International Heat Treatment & Surface Engineering*. – Dec. 2009.- Vol. 3, Number 4.- P. 136-140. **DOI:** <http://dx.doi.org/10.1179/174951409X12542264514202>
4. Фомина Л.П. Технологические основы процессов ионной цементации и нитроцементации // *Общественный научно-технический журнал «Полет»*. – 2008. – № 5 – С. 58–60.
5. Семенов М.Ю. Разработка метода расчета режимов ионной нитроцементации, обеспечивающих заданный химический и фазовый состав диффузионного слоя легированных сталей : дис. ... канд. техн. наук. М., 1999. – 324 с.

6. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов.– М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999. – 400 с.
7. Третьяков В.И., Родионов М.В., Ампилогов А.Ю. Моделирование процессов формирования диффузионной зоны при химико-термической обработке в тлеющем разряде // *Металловедение. Термическая и химико-термическая обработка сплавов: Сб. науч. тр.* – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – С. 78–94.
8. Опытнo-промышленная установка для ионной цементации стальных деталей / А.Х. Макаров [и др.] // *Авиационная промышленность.* – 1986. – № 4. – С. 50–53.
9. Смирнов А.Е., Панайоти А.В. Активный контроль насыщающей способности газовой среды при ионной цементации и нитроцементации // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2002. - № 2. - С. 19-20.
10. Рыжов Н.М., Смирнов А.Е., Шеметов В.В. Способ диагностики процесса химико-термической обработки сталей и сплавов в тлеющем разряде и устройство для его осуществления : пат. 2048601 Российская Федерация : МПК<sup>6</sup> С 23 С 8/36 / заявитель Рыжов Н.М., Смирнов А.Е., Шеметов В.В.; патентообладатель Рыжов Н.М., Смирнов А.Е. – № 93056024/02; заявл. 20.12.1993; опубл. 20.11.1995., Бюл. Открытия. Изобретения. № 32.
11. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах: пер. с нем.- М.: Metallургия, 1980. – 712 с.
12. МордовиИ А.И., Фомина Л.П., Смирнов А.Е., Рыжов Н.М. Анализ эффективности газовых сред при вакуумной цементации // *Упрочняющие технологии и покрытия.*- 2008. – № 11. – С. 33.
13. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. – М.: Химия, 1972. – 136 с.
14. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа.- М.: Metallургия, 1984. – 206 с.

**Kinetics of carbon and nitrogen mass transfer in ionized atmospheres**

# 09, September 2012

DOI: 10.7463/0912.0452489

Semenov M.Yu., Smirnov A.E., Demidov P.N., Lashnev M.M.

Russia, Bauman Moscow State Technical University

Russia, OOO «Interprom» Kaluga Region

[shigona.podzhogin@yandex.ru](mailto:shigona.podzhogin@yandex.ru)[smirnoff@bmstu.ru](mailto:smirnoff@bmstu.ru)[pdemidov.sunfruit@yandex.ru](mailto:pdemidov.sunfruit@yandex.ru)[lashnev@bmstu.ru](mailto:lashnev@bmstu.ru)

The regression dependence of the carbon and nitrogen potential on the acetylene temperature and concentration at saturation of iron and complex-alloy steels in glow discharge plasma was determined. The defining influence of the adsorption rate of acetylene molecules on the intensity of carbon mass transfer was revealed. The most probable reaction of acetylene dissociation was determined according to the analysis of experimental data, thermodynamic calculations and the structure of the acetylene molecule. The influence of the solid solution and the reaction mechanisms of saturation on the mass transfer kinetics of carbon during ion carburizing were described.

Publications with keywords: [treatment](#), [glow discharge](#), [carbon and nitrogen saturation](#), [thermodynamic potential](#)

Publications with words: [treatment](#), [glow discharge](#), [carbon and nitrogen saturation](#), [thermodynamic potential](#)

## References

1. Ryzhov N.M., Smirnov A.E., Fakhurtdinov R.S. Upravlenie nasyshchennost'iu uglerodom diffuzionnogo sloia pri vakuumnoi tsementatsii teplostoikikh stalei [Saturation control with carbon of diffusion layer under vacuum carburizing heat-resistant steels]. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov* [Metal science and thermal processing of metals], 2004, no. 8, pp. 10–15.
2. Ryzhov N.M., Smirnov A.E., Kirillov K.I., Semenov M.Iu. Kompleksnaja sistema upravlenija protsessom ionnoi nitrotsementatsii [Integrated management system of the process of ion nitro carburizing]. *Metallovedenie i termicheskaja obrabotka metallov* [Metal science and thermal processing of metals], 1996, no. 1, pp. 11–15.
3. Reinhold B. Plasma carburising: exotic with potential. *International Heat Treatment & Surface Engineering*, Dec. 2009, vol. 3, no. 4, pp. 136-140. DOI: <http://dx.doi.org/10.1179/174951409X12542264514202>

4. Fomina L.P. Tekhnologicheskie osnovy protsessov ionnoi tsementatsii i nitrotsementatsii [Technological fundamentals of ion carburizing and nitro carburizing]. *Polet*, 2008, no. 5, pp. 58–60.
5. Semenov M.Iu. *Razrabotka metoda rascheta rezhimov ionnoi nitrotsementatsii, obespechivaiushchikh zadannyi khimicheskii i fazovyi sostav diffuzionnogo sloia legirovannykh stalei. Kand. diss.* [Development of method of modes calculation of the ion nitro carburizing, which provide the required chemical and phase composition diffusion layer alloyed steel. Cand. diss.]. Moscow, 1999. 324 p.
6. Arzamasov B.N., Bratukhin A.G., Eliseev Iu.S., Panaioti T.A. *Ionnaia khimiko-termicheskaiia obrabotka splavov* [Ion chemical-heat treatment of alloys]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 1999. 400 p.
7. Tret'iakov V.I., Rodionov M.V., Ampilogov A.Iu. Modelirovanie protsessov formirovaniia diffuzionnoi zony pri khimiko-termicheskoi obrabotke v tleiushchem razriade [Modeling of processes of formation of the diffusion zone in chemical-thermal processing in a glow discharge]. *Metallovedenie. Termicheskaiia i khimiko-termicheskaiia obrabotka splavov: Sb. nauch. tr.* [Metal science. Thermal and chemical-thermal treatment of alloys: Collection of scientific works]. Moscow, Bauman MSTU Publ., 2003. pp. 78–94.
8. Makarov A.Kh., et. al. Opytno-promyshlennaia ustanovka dlia ionnoi tsementatsii stal'nykh detalei [The experimental-industrial plant for ion carburizing steel parts]. *Aviatsionnaia promyshlennost'*, 1986, no. 4, pp. 50–53.
9. Smirnov A.E., Panaioti A.V. Aktivnyi kontrol' nasyshchaiushchei sposobnosti gazovoi sredy pri ionnoi tsementatsii i nitrotsementatsii [Active control of saturating capacity of the gas environment in the ion carburizing and nitro carburizing]. *Metallovedenie i termicheskaiia obrabotka metallov* [Metal science and thermal processing of metals], 2002, no. 2, pp. 19-20.
10. Ryzhov N.M., Smirnov A.E., Shemetov V.V. *Sposob diagnostiki protsessa khimiko-termicheskoi obrabotki stalei i splavov v tleiushchem razriade i ustroistvo dlia ego osushchestvleniia* [Method of diagnostics of the process of chemical-thermal treatment of steel and alloys in the glow discharge and device for its implementation]. Pat. RF no. 2048601, 1995.
11. Fromm E., Gebkhardt E. *Gazy i uglerod v metallakh* [Gases and carbon in metals]. Transl. from German. Moscow, Metallurgiiia, 1980. 712 p.
12. Mordovii A.I., Fomina L.P., Smirnov A.E., Ryzhov N.M. Analiz effektivnosti gazovykh sred pri vakuumnoi tsementatsii [Analysis of the efficiency of gas media in vacuum carburizing]. *Uprochniaiushchie tekhnologii i pokrytiia* [Hardening technologies and coatings], 2008, no. 11, pp. 33.
13. Tesner P.A. *Obrazovanie ugleroda iz uglevodorodov gazovoi fazy* [The formation of carbon from the gas phase hydrocarbons]. Moscow, Khimiia, 1972. 136 p.
14. Mogutnov B.M., Tomilin I.A., Shvartsman L.A. *Termodinamika splavov zheleza* [Thermodynamics of iron alloys]. Moscow, Metallurgiiia, 1984. 206 p.