

СТРУКТУРА ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ВАКУУМНОМ АКТИВИРОВАННОМ НАСЫЩЕНИИ ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК-15 В НАНОПОРОШКЕ ХРОМА

С.Г. Руденький

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

Поступила в редакцию 01.12.2011

В работе исследовали влияние размера частиц хрома на структуру и свойства защитного слоя на поверхности твердого сплава ВК-15, полученного вакуумным активированным насыщением. Этот процесс проводили в хrome с размером частиц $0.2 \div 2$ мм (КП) и нанопорошке (НП), который имеет средний размер частиц 22 нм, при температуре насыщения $T = 1050, 1100$ и 1150 °С в течение 6 часов. Эту химико-термическую обработку проводили, используя в качестве активатора хлористый натрий, остаточное давление в течение процесса не превышало 0.066 Па. При хромировании в НП были получены покрытия, которые состоят из карбидов Cr_{23}C_6 и Cr_7C_3 , размер зерен которых лежит в интервале $50 \div 74$ нм в зависимости от условий формирования защитного слоя. Структура покрытий, полученных при температуре $T = 1150$ °С, имеет сложное строение, толщина защитного слоя достигает 110 мкм.

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

В роботі досліджували вплив розміру часток хрому на структуру і властивості захисного шару на поверхні твердого сплаву ВК-15, отриманого вакуумним активованим дифузійним насиченням. Цей процес проводили в хромі з розміром часток $0.2 \div 2$ мм (КП) і нанопорошку (НП), що має середній розмір часток 22 нм, при температурі насичення $T = 1050, 1100$ і 1150 °С впродовж 6 годин. Цю хіміко-термічну обробку проводили, використовуючи як активатор хлористий натрій, залишковий тиск впродовж процесу не перевищував 0.066 Па. При хромуванні в НП були отримані покриття, що складаються з карбідів Cr_{23}C_6 та Cr_7C_3 , розмір зерен яких лежить в інтервалі $50 \div 74$ нм залежно від умов формування захисного шару. Структура покриттів, отриманих при температурі $T = 1150$ °С, має складну будову, товщина захисного шару досягає 110 мкм.

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

In the work we investigated influence of particle size of chromium on the structure and properties of the protective layer on the surface of hard alloy VK-15, that was obtained by vacuum activated saturation. This process was carried out in chrome with a particle size of $0.2 \div 2$ mm (CP) and nanopowders (NP), which has an average particle size of 22 nm. The saturation temperature was $T = 1050, 1100$ and 1150 °C during 6 hours. This chemical-thermal treatment was carried out with sodium chloride as an activator. The residual pressure during the process did not exceed 0.066 Pa. During plating in nanopowders there were obtained coatings. This coatings consisted of carbides. And grain size of this coatings was in the range of $50 \div 74$ nm and depended on the conditions of formation of the protective layer. The structure of the coatings obtained at $T = 1150$ °C, had a complex structure and the thickness of the protective layer reached 110 mkm.

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

ВВЕДЕНИЕ

Тенденции развития современного производства лежат в уменьшении операций по снятию стружки при механической обработке заготовок деталей и увеличению доли получения готовых изделий посредством шли-

фовки и полировки. Это достигается использованием заготовок, полученных точным литьем и методами порошковой металлургии. При получении изделий посредством спекания порошков металлов и сплавов одним из этапов технологического процесса является

прессование. Эта операция выполняется в металлургических пресс-формах, для изготовления которых применяют стали У8, У10, 9ХС, твердые сплавы ВК-15, ВК-20. Пресс-формы в процессе работы испытывают высокие механические нагрузки и подвергаются воздействию истирающих усилий. Поэтому, согласно технологическим требованиям, рабочие поверхности пресс-форм должны быть покрыты слоем твердого хрома гальваническим способом. Это покрытие понижает силы трения в процессе прессования, увеличивает ресурс работы устройства, улучшает качество поверхностей получаемых изделий. Одним из недостатков гальванических покрытий является сравнительно невысокая адгезия защитного слоя к подложке. При постоянных циклических нагрузках, имеющих место в процессе прессования, это приводит к отслоению защитного слоя. В отличие от гальванического способа нанесения покрытия, метод вакуумного активированного диффузионного насыщения [1] обеспечивает очень высокую адгезию защитного слоя с подложкой. При хромировании этим методом углеродсодержащих материалов, на их поверхности образуется диффузионный слой, состоящий из карбида хрома. Такое защитное покрытие значительно повышает коррозионную и эрозийную стойкость стали 20 [2, 3]. Вакуумное активированное диффузионное хромирование устройства из стали У8, используемой для прессования заготовок изделий из графита, повышает ее ресурс работы в 2 ÷ 5 раз по сравнению с гальваническим покрытием из хрома.

Влияние структуры материала на физико-механические характеристики изделия являются актуальной проблемой. В настоящее время большое внимание уделяют исследованиям, связанным с разработкой технологий получения наноструктурных материалов и покрытий. Это объясняется перспективой создания материалов, обладающих значительно более высокими прочностными характеристиками, чем существующие в настоящее время.

Формирование покрытий методом вакуумного диффузионного насыщения происходит посредством взаимодействия паров активиру-

ющей добавки с насыщающим элементом, образованием газообразных соединений-переносчиков, которые, контактируя с обрабатываемой поверхностью, образуют диффузионный слой [4 – 6]. Массоперенос атомов насыщающего элемента через твердую фазу, в местах контакта частиц порошка с поверхностью изделия, практически отсутствует [7]. Это можно объяснить очень небольшой удельной площадью этих соприкосновенных частиц с поверхностью. В случае, когда вакуумное диффузионное насыщение осуществляется в порошковой засыпке с размером частиц менее микрона, механизм процесса и свойства образующегося слоя не изучены.

ВАКУУМНОЕ АКТИВИРОВАННОЕ ДИФФУЗИОННОЕ ХРОМИРОВАНИЕ ТВЕРДОГО СПЛАВА ВК-15 И СТРУКТУРА ЗАЩИТНОГО СЛОЯ

Целью настоящей работы является исследование влияния размера частиц порошка хрома на характеристики защитного слоя, полученного вакуумным активированным диффузионным насыщением поверхности твердого сплава ВК-15.

Процесс химико-термической обработки твердосплавных образцов осуществляли в графитовом контейнере цилиндрической формы, который располагался в вакуумной печи. В этот контейнер помещали активатор (хлористый натрий), порошок хрома и образцы из твердого сплава диаметром $15 \cdot 10^{-3}$ м и толщиной $2 \cdot 10^{-3}$ м. Половину образцов обрабатывали в крупном порошке хрома (КП) с размером частиц $(0,2 \div 2) \cdot 10^{-3}$ м, а вторую часть их подвергали диффузионному насыщению в среде мелкозернистого насыщающего элемента (НП). Этот НП хрома получали помолом в футерованной твердым сплавом шаровой мельнице в бензине марки “Нефрас”, что исключает окисление поверхности насыщающего элемента и загрязнение его примесями. Измельчение хрома осуществляли в течение 170 часов при соотношении металла к массе твердосплавных шаров как 1:20. Рентгеноструктурный анализ показал, что средний размер частиц составляет 22 нм. Длительность процесса вакуумного активи-

рованного диффузионного хромирования во всех экспериментах составляла 6 час., температура отжига была $T = 1050, 1100$ и 1150 °С, давление в камере при химико-термической обработке не превышало 0.066 Па. Для этих температур расход хлористого натрия составлял соответственно $2.6, 5$ и 6 г/час. Полученные хромированные твердосплавные образцы исследовали рентгеноструктурным и металлографическим методами.

На рис. 1 представлена структура диффузионного слоя на поверхности образцов 1 и 2 из сплава ВК-15, полученного хромированием при температуре $T = 1050$ °С.

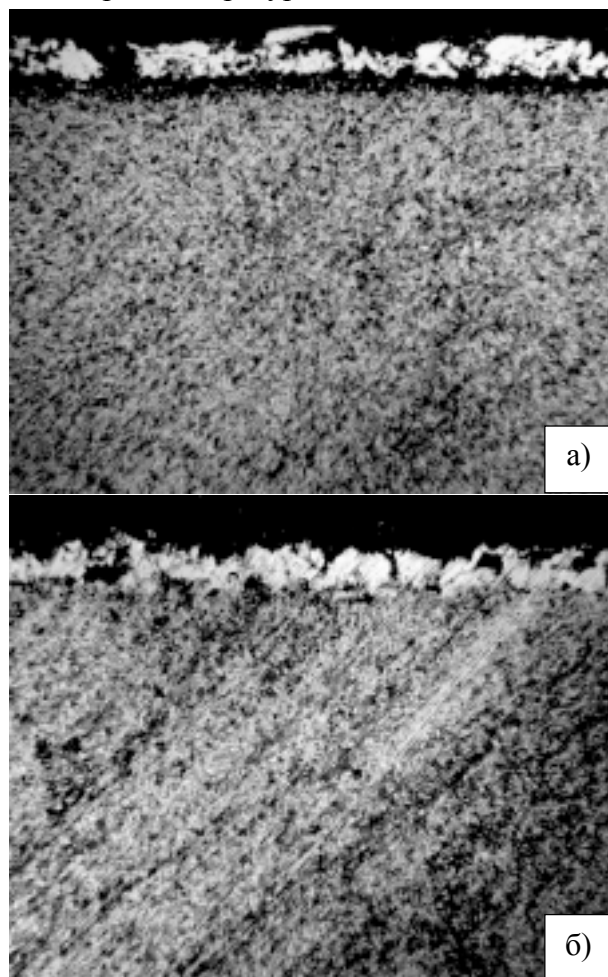


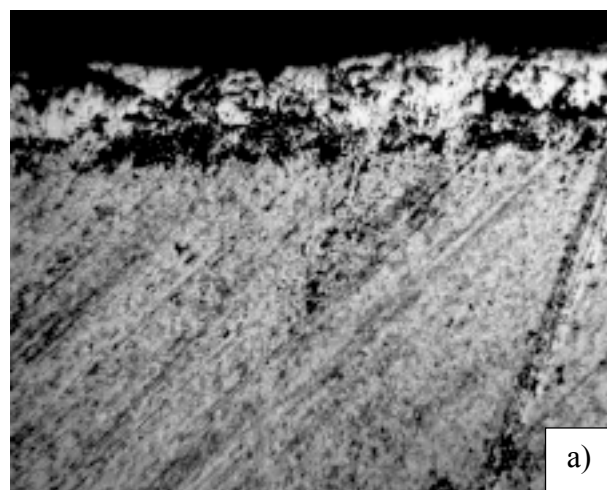
Рис. 1. а) микрофотография шлифа поперечного сечения образца 1, полученного диффузионным насыщением в КП хрома; $\times 400$; б) микрофотография шлифа поперечного сечения образца 2, хромированного в НП; $\times 400$.

Проведенные металлографические исследования образца 1 (рис. 1а), подвергнутого химико-термической обработке в КП хрома, показали, что толщина диффузионного слоя составляет 25 мкм. Он состоит из карбида

хрома Cr_{23}C_6 с периодом решетки $a = 10.662$ Å. Темный промежуток между покрытием и основой является η -фазой, образующейся вследствие диффузии углерода из твердого сплава в образующийся диффузионный слой. Средняя микротвердость защитного слоя составляет $H_{005} = 14.3$ ГПа, а эта величина для основы имеет значение -12.14 ГПа. При вакуумном активированном диффузионном насыщении в НП хрома защитный слой на образце 2 имеет толщину 25 мкм (рис. 1б). Он содержит 45.2 вес.% карбида хрома Cr_{23}C_6 , имеющий параметр решетки $a = 10.684$ Å и размер зерна 58.9 нм, и 54.8 вес.% соединения Cr_7C_3 . Этот карбид хрома характеризуется параметром решетки $a = 10.76$ Å и размер его зерна 56.2 нм. Средняя величина микротвердости карбидного слоя составляет $H_{005} = 17.47$ ГПа, при этом подложка характеризуется значением $H_{005} = 12.81$ ГПа, что не сильно отличается от данных по образцу 1.

Структура образцов твердого сплава 3 и 4, прошедших химико-термическую обработку при температуре $T = 1100$ °С представлена на рис. 2.

С повышением температуры обработки увеличивается толщина диффузионного слоя, достигая 50 мкм при насыщении в КП хрома (рис. 2а). Этот защитный слой содержит 93.4 вес.% карбида хрома Cr_{23}C_6 с параметром решетки $a = 10.665$ Å и 6.6 вес.% соединения Cr_7C_3 , имеющего гексагональную ячейку ($a = 7.017$ Å; $b = 12.143$ Å; $c = 4.524$ Å). Увеличение толщины слоя не влияет на его микротвердость – она составляет $H_{005} = 14.78$ ГПа, при этом ее величина для основы несколько



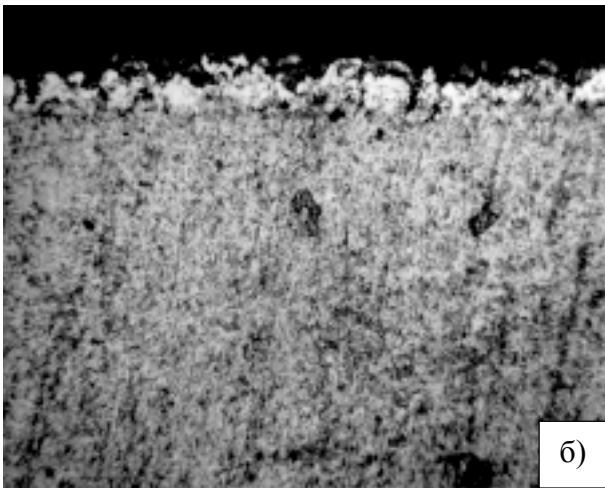


Рис. 2. а) микрофотография поперечного сечения образца 3 (ВК-15), хромированного в КП, $\times 400$; б) изображение поверхности шлифа образца твердого сплава 4 после химико-термической обработки в НП хрома, $\times 400$.

выше – $H_{005} = 13.22$ ГПа. При активированном диффузионном насыщении в НП хрома покрытие (рис. 2б) имеет толщину 40 мкм. Этот слой содержит 2.9 вес.% карбида Cr_{23}C_6 с параметром решетки $a = 10.665$ Å и размером зерна 73.5 нм. Остальные 97.1 вес.% слоя – это карбид хрома Cr_{23}C_6 , имеющий параметр решетки $a = 10.769$ Å и средний диаметр кристалла 56.4 нм. Микротвердость этого карбидного слоя изменяется в пределах $H_{005} = 13.14$ ГПа – 14.27 ГПа, а соответствующая величина для подложки составляет $H_{005} = 10.06$ ГПа.

Дальнейшее повышение температуры процесса вакуумного активированного диффузионного насыщения приводит к увеличению толщины защитного слоя на основе хрома. На рис. 3 приведена структура хромированных твердосплавных образцов 5 и 6, а также изменение их микротвердости по глубине.

Толщина диффузионного слоя на поверхности образца 5 составляет около 80 мкм, и он состоит из 85.5 вес.% карбида хрома Cr_{23}C_6 с параметром решетки $a = 10.663$ Å и 14.5 вес.% соединения Cr_7C_3 , имеющего гексагональную решетку ($a = 7.011$ Å; $b = 12.140$ Å; $c = 4.527$ Å). Изменение микротвердости по глубине от поверхности хромированного образца 5 изображено линией 1 на рис. 3в и характеризуется немонотонной зависимостью. Область от поверхности на глубину 60 мкм характеризуется высокой

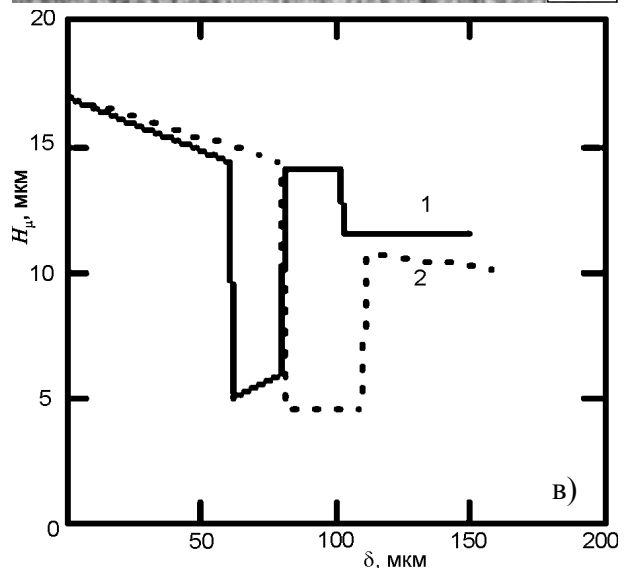
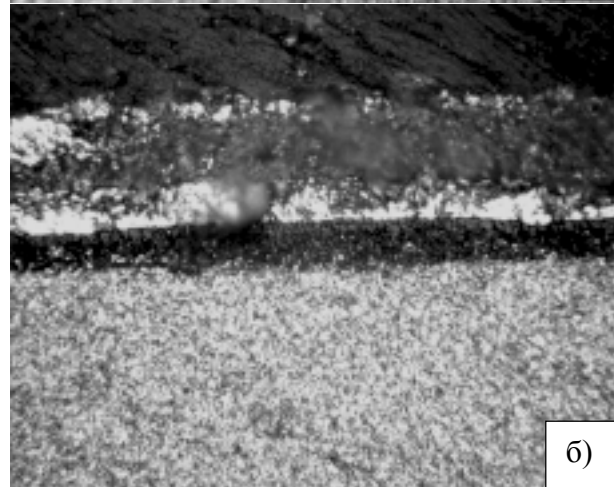
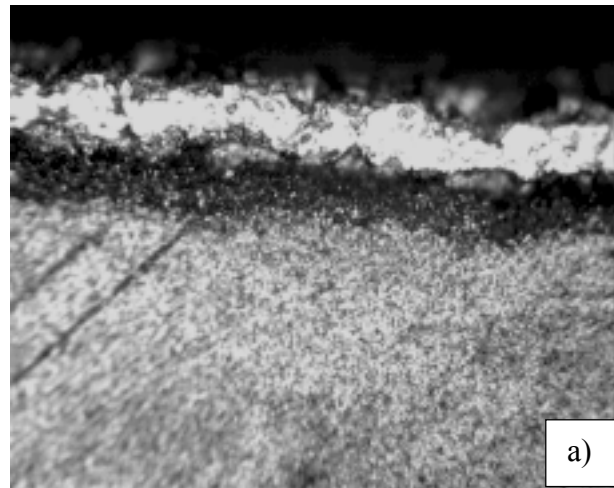
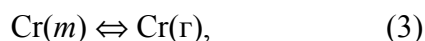
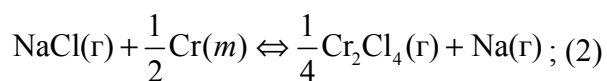
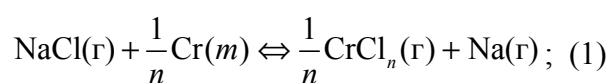


Рис. 3. а) микрофотография поперечного сечения образца 5, хромированного в КП, $\times 400$; б) микрофотография шлифа образца твердого сплава 6 после химико-термической обработки в НП хрома, $\times 400$; в) зависимость изменения микротвердости H_{μ} от расстояния до поверхности δ , мкм: 1 – значения для образца 5; 2 – для образца 6.

твердостью, поскольку она состоит из карбидов. Далее, на расстоянии 60 – 80 мкм, расположена зона с невысокой твердостью, ко-

торая, содержит большое количество кобальта. Следующая область, расположенная от поверхности на расстоянии 80 – 110 мкм, имеет достаточно высокую твердость и представляет собой η-фазу. Такая структура защитного покрытия объясняется достаточно сложным механизмом формирования диффузионного слоя. При вакуумном активированном диффузионном насыщении поверхности сплавов пары хлористого натрия (активатора) поступают в реакционную зону, где взаимодействуют с хромом и образуют его хлориды [5]. Эти реакции можно описать химическими реакциями 1, 2, 3:



где n – принимает значения 1, 2, 3, 4.

Решение системы уравнений, составленных на основании этих химических реакций, позволяет определить состав газовой насыщающей среды при вакуумном активированном хромировании. Как было установлено, основными компонентами ее при температурах $T = 1000 \div 1200$ °С и давлениях $P = 1.33 \div 133$ Па являются пары хрома, его хлориды CrCl , Cr_2Cl_4 , CrCl_3 . Эти газообразные вещества взаимодействуют с поверхностью твердого сплава, образуя защитное покрытие. Твердый сплав состоит из карбида вольфрама, кобальта и свободного углерода, содержание которого может достигать 0.2 вес.%. Вследствие этого рассматриваем взаимодействие компонент газовой насыщающей среды с углеродом, кобальтом и карбидом вольфрама. Этот процесс формирования поверхностного слоя может быть описан химическими реакциями, приведенными в табл. 1 и 2.

В табл. 1, 2 приведены термодинамически возможные химические реакции, на основании которых можно предположить механизм вакуумного активированного хромирования. На начальном этапе диффузионного насыщения поверхности твердого сплава возможно осаждение слоя хрома посредством реакций

Таблица 1
Значения констант равновесия реакций взаимодействия хрома с компонентами твердого сплава ВК-15

Уравнения химической реакции	Константа равновесия K_p при температуре T	
	1273 К	1473 К
$\text{Cr}(r) + (6/23)\text{C}(m) \Leftrightarrow (6/23)\text{Cr}_{23}\text{C}_6(m)$	$3.678 \cdot 10^9$	$1.62 \cdot 10^7$
$\text{Cr}(r) + (3/7)\text{C}(m) \Leftrightarrow (1/7)\text{Cr}_7\text{C}_3(m)$	$6.956 \cdot 10^9$	$2.498 \cdot 10^7$
$\text{Cr}(r) + (12/23)\text{WC}(m) \Leftrightarrow (6/23)\text{W}_2\text{C}(m) + (1/23)\text{Cr}_{23}\text{C}_6(m)$	$1.81 \cdot 10^9$	$9.448 \cdot 10^6$
$\text{Cr}(r) + (6/7)\text{WC}(m) \Leftrightarrow (3/7)\text{W}_2\text{C}(m) + (1/7)\text{Cr}_7\text{C}_3(m)$	$1.827 \cdot 10^9$	$1.025 \cdot 10^7$
$\text{Cr}(m) + (6/23)\text{C}(m) \Leftrightarrow (1/23)\text{Cr}_{23}\text{C}_6(m)$	13.56	9.754
$\text{Cr}(m) + (3/7)\text{C}(m) \Leftrightarrow (1/7)\text{Cr}_7\text{C}_3(m)$	21.816	14.99
$\text{Cr}(m) + (12/23)\text{WC}(m) \Leftrightarrow (6/23)\text{W}_2\text{C}(m) + (1/23)\text{Cr}_{23}\text{C}_6(m)$	6.661	5.689
$\text{Cr}(m) + (6/7)\text{WC}(m) \Leftrightarrow (3/7)\text{W}_2\text{C}(m) + (1/7)\text{Cr}_7\text{C}_3(m)$	6.775	6.183

Таблица 2
Степень превращения реакций взаимодействия хлоридов хрома с компонентами твердого сплава ВК-15

Уравнения химической реакции	Степень превращения α при температуре T и давлении P			
	$T=1273$ К		$T=1473$ К	
	133 Па	1.33 Па	133 Па	1.33 Па
$\text{CrCl}(r) + (9/46)\text{C}(m) \Leftrightarrow (3/92)\text{Cr}_{23}\text{C}_6(m) + (1/4)\text{CrCl}_4(r)$	0.997	0.888	0.894	0.0002
$\text{CrCl}(r) + (9/28)\text{C}(m) \Leftrightarrow (3/28)\text{Cr}_7\text{C}_3(m) + (1/4)\text{CrCl}_4(r)$	1	0.987	0.984	0.194
$\text{Cr}_2\text{Cl}_4(r) + (6/23)\text{C}(m) \Leftrightarrow (1/23)\text{Cr}_{23}\text{C}_6(m) + \text{CrCl}_4(r)$	0.136	0.136	0.162	0.162
$\text{Cr}_2\text{Cl}_4(r) + (3/7)\text{C}(m) \Leftrightarrow (1/7)\text{Cr}_7\text{C}_3(m) + \text{CrCl}_4(r)$	0.203	0.203	0.229	0.229
$\text{CrCl}(r) + (1/2)\text{Co}(m) \Leftrightarrow (1/2)\text{CoCl}(r) + (1/4)\text{Cr}(m)$	0.994	0.944	0.723	0.055
$\text{Cr}_2\text{Cl}_4(r) + 2\text{Co}(m) \Leftrightarrow 2\text{CoCl}(r) + 2\text{Cr}(m)$	0.107	0.732	0.046	0.417
$\text{CrCl}_3(r) + (3/2)\text{Co}(m) \Leftrightarrow (3/2)\text{CoCl}_2(r) + \text{Cr}(m)$	0.054	0.224	0.012	0.057

5 ÷ 7 (табл.2), который, взаимодействуя со свободным углеродом, присутствующим в подложке, образует карбид. В соответствии с реакциями 1, 4 (табл. 1), 1 ÷ 4 (табл. 2) образование карбидов хрома, возможно посредством взаимодействия паров хрома и его хлоридов с углеродом. Кроме того, пары хрома, взаимодействуя с монокарбидом вольфрама, образуют карбид хрома в соответствии с реакциями 3 и 4 (табл. 1). Формирование карбидного слоя происходит вследствие диффузии углерода подложки в поверхностную область,

при этом образуется под покрытием зоны с пониженной концентрацией этого элемента. Существование слоя, характеризующегося невысокой микротвердостью (рис. 3в), объясняется низким содержанием в нем углерода и высокой концентрацией кобальта [8]. Карбиды кобальта имеют положительную свободную энергию и являются термодинамически неустойчивыми, и поэтому атомы этого металла мигрируют в область с пониженным содержанием углерода.

Диффузионный слой на поверхности образца 6 (рис. 3б), полученный хромированием в НП, состоит из 98.7 вес.% соединения Cr_{23}C_6 с параметром решетки $a = 10.812 \text{ \AA}$ и размером зерна 63.7 нм, и 1.3 вес.% карбида Cr_7C_3 . Толщина этого покрытия составляет около 110 мкм, изменение его микротвердости приведено на рис. 3в. При хромировании в НП происходит соприкосновение наночастиц с насыщаемой поверхностью, и плотность этих контактов достаточно высокая. Фактически, расстояния между точками касания частиц составляет несколько десятков нанометров. Согласно химических реакций 5 ÷ 8 (табл. 1), имеет место взаимодействие хрома с компонентами твердого сплава, способствующие образованию карбидов хрома. Эти точки являются местами зарождения зерен карбида хрома, и поэтому, их размер составляет 50 ÷ 80 нм. Через эти соприкосновения будет происходить массоперенос атомов хрома, что способствует процессу формирования покрытия, повышая скорость роста диффузионного слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При всех температурах химико-термической обработки твердого сплава ВК-15 в НП хрома образующийся диффузионный слой состоит из карбидов хрома Cr_{23}C_6 и Cr_7C_3 , размер зерен которых не превышает 75 нм. Толщина покрытия при температурах диффузионного насыщения $T = 1050$ и $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ в НП обычно несколько больше, на 10 ÷ 20%, чем при хромировании в КП.

Микротвердость диффузионного слоя при хромировании в НП несколько выше, чем при диффузионном насыщении в КП хрома. Вакуумное активированное диффузионное хроми-

рование поверхности твердого сплава при температуре $T = 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию защитного слоя, имеющего сложное строение. Его структура имеет поверхностный слой, состоящий из карбидов хрома, и характеризующийся высокой микротвердостью. Под ним расположена область с высокой концентрацией кобальта и имеющую низкую микротвердость. Далее находится зона, характерная для твердых сплавов с карбидным покрытием, это слой η -фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Змий В.И., Руденький С.Г., Ковтун Н.В. Получение и исследование стойкости карбоборидных покрытий на твердосплавных режущих пластинах//ВАНТ. Серия: “Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение” (Харьков). – 1998. – № 4 (70), Вып. 3 (69). – С. 150-152.
2. Змий В.И., Руденький С.Г., Карцев Н.Ф. и др. Коррозионно-эрозионностойкие покрытия применительно к защите внутренних поверхностей труб второго контура АЭС//ВАНТ. Серия: “Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение”. – 2009. – № 2 (60), Вып. 93. – С.164-168.
3. Змий В.И., Руденький С.Г., Кунченко В.В. Особенности активированной вакуумной химико-термической обработки материалов//ВАНТ. Серия: “Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение”. – 2011. – № 2, Вып. 97. – С. 155-158.
4. Змий В.И., Руденький С.Г. Особенности вакуумного активированного диффузионного насыщения металлов: термодинамика, механизм и кинетика//Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – № 20, Вып. 10. – С. 69-75.
5. Змий В.И., Карцев Н.Ф., Ковтун Н.В., Руденький С.Г. Исследование процессов формирования и свойств хромсодержащих диффузионных покрытий на сталях//Сб. труд. 4^{го} Международ. симп. “Вакуумные технологии и оборудование” (Харьков). – 2001. – С. 266-268.
6. Руденький С.Г., Змий В.И. Вакуумное активированное диффузионное борохромирование сталей//Сб. труд. 2^{ой} Межд. симпозиум, “Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов в машиностроении” (Харьков). – 2001. – С. 11-14.
7. Деркач В.Д. К вопросу о механизме доставки бора к насыщаемой поверхности в процессе

- борирования в порошке технического карбида бора//Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Минск. – 1971. – С. 15-19.
8. Поляков Ю.И., Картмазов Г.Н., Руденский С.Г., Лукирский Ю.В., Щербак С.П. О взаимодействии $NbCl_5$ со сплавом ВК6 в процессе получения износостойких покрытий NbC//Сб. тр. 5^{ой} Междун. конф. “Вакуумные технологии и оборудование” (Харьков). – 2002. – С. 105-108.
- LITERATURA**
1. Zmiy V.I., Rudenkiy S.G., Kovtun N.V. Polucheniye i issledovaniye stoykosti karboboridnykh pokrytiy na tverdospлавnykh rezhushchikh platinakh//VANT. Seriya: “Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoye materialovedeniye” (Kharkov). – 1998. – № 4 (70), Vyp. 3 (69). – S. 150-152.
 2. Zmiy V.I., Rudenkiy S.G., Kartsev N.F. i dr. Korrozionno-erozionnostoykiye pokrytiya primenitelno k zashchite vnutrennikh poverkhnostey trub vtorogo kontura AES//VANT. Seriya: “Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoye materialovedeniye”. – 2009. – № 2 (60), Vyp. 93. – S.164-168.
 3. Zmiy V.I., Rudenkiy S.G., Kunchenko V.V. Osobennosti aktivirovannoy vakuumnoy khimiko-termicheskoy obrabotki materialov//VANT. Seriya: “Fizika radiatsionnykh povrezhdeniy i radiatsionnoye materialovedeniye”. – 2011. – № 2, Vyp. 97. – S. 155-158.
 4. Zmiy V.I., Rudenkiy S.G. Osobennosti vakuumnogo aktivirovannogo diffuzionnogo nasyshcheniya metallov: termodinamika, mekhanizm i kinetika//Metallofizika i novey-shiye tekhnologii. – 1998. – № 20, Vyp. 10. – S. 69-75.
 5. Zmiy V.I., Kartsev N.F., Kovtun N.V., Rudenkiy S.G. Issledovaniye protsessov formirovaniya i svoystv khromsoderzhashchikh diffuzi-onnykh pokrytiy na stalyakh//Sb. trud. 4^{го} Mezhdunar. simpoz. “Vakuumnnyye tekhnologii i oborudovaniye” (Kharkov). – 2001. – S. 266-268.
 6. Rudenkiy S.G., Zmiy V.I. Vakuumnoye aktivirovannoye diffuzionnoye borokhromirovaniye staley//Sb. trud. 2^{ой} Mezhdunar. simpoz. “Oborudovaniye i tekhnologii termicheskoy obrabotki metallov i spлавov v mashinostroyenii” (Kharkov). – 2001. – S. 11-14.
 7. Derkach V.D. K voprosu o mekhanizme dostavki bora k nasyshchayemoy poverkhnosti v protsesse borirovaniya v poroshke tekhnicheskogo karbiда bора//Khimiko-termicheskaya obrabotka metallov i spлавov. Минск. – 1971. – S. 15-19.
 8. Polyakov Yu.I., Kartmazov G.N., Rudenkiy S.G., Lukirskiy Yu.V., Shcherbak S.P. O vzaimodeystvii $NbCl_5$ со сплавом ВК6 в protsesse polucheniya iznosostoykikh pokrytiy NbC//Sb. tr. 5^{ой} Mezhdunar. конф. “Vakuumnnyye tekhnologii i oborudovaniye” (Kharkov). – 2002. – S. 105-108.