

**Для цитирования:**

Смирнов А.А., Силкин С.А., Белкин П.Н., Дьяков И.Г., Севостьянова В.С., Кусманов С.А. Повышение коррозионной стойкости и износостойкости стали 45 с помощью анодного электролитно-плазменного азотирования. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 81–86.

**For citation:**

Smirnov A.A., Silkin S.A., Belkin P.N., Dyakov I.G., Sevostyanova V.S., Kusmanov S.A. Improvement of corrosion and wear resistance of 45 steel with anode plasma electrolyte nitriding. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 81–86.

УДК: 621.785.532

**А.А. Смирнов, С.А. Силкин, П.Н. Белкин, И.Г. Дьяков, В.С. Севостьянова, С.А. Кусманов**

Алексей Анатольевич Смирнов (✉), Сергей Андринович Силкин, Сергей Александрович Кусманов (✉)  
Кафедра химии, Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, ул. 1 Мая, 14, Кострома, Российская Федерация, 156961

E-mail: sciencealexsm@gmail.com (✉), longamin@mail.ru, sakusmanov@yandex.ru (✉)

Павел Николаевич Белкин, Илья Геннадьевич Дьяков, Варвара Сергеевна Севостьянова  
Кафедра общей и теоретической физики, Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, ул. 1 Мая, 14, Кострома, Российская Федерация, 156961

E-mail: belkinp@yandex.ru, igdyakov@mail.ru, avilkina-v25@yandex.ru

**ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СТАЛИ 45 С ПОМОЩЬЮ АНОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ**

*Показана возможность повышения сопротивления коррозии и износу с помощью анодного азотирования в аммиачных и нитратных электролитах. Установлены режимы обработки, позволяющие снизить плотность тока коррозии в 16 раз, коэффициенты трения и массовый износ в 1,7 раза. Коррозионная стойкость азотированной стали связана с образованием защитного оксидного слоя и нитридной зоны, а повышение износостойкости вызвано прирабатываемостью оксидного слоя и твердостью нитридно-мартенситного подслоя.*

**Ключевые слова:** плотность тока коррозии, потенциал коррозии, азотирование, коэффициент трения, износ, анодная электролитная плазма

UDC: 621.785.532

**A.A. Smirnov, S.A. Silkin, P.N. Belkin, I.G. Dyakov, V.S. Sevostyanova, S.A. Kusmanov**

Aleksey A. Smirnov (✉), Sergey A. Silkin, Sergey A. Kusmanov (✉)

Department of Chemistry, Nekrasov Kostroma State University, 1 May st., 14, Kostroma, 156961, Russia

E-mail: sciencealexsm@gmail.com (✉), longamin@mail.ru, sakusmanov@yandex.ru (✉)

Pavel N. Belkin, Ilya G. Dyakov, Varvara S. Sevostyanova

Department of General and Theoretical Physics, Nekrasov Kostroma State University, 1 May st., 14, Kostroma, 156961, Russia

E-mail: belkinp@yandex.ru, igdyakov@mail.ru, avilkina-v25@yandex.ru

## IMPROVEMENT OF CORROSION AND WEAR RESISTANCE OF 45 STEEL WITH ANODE PLASMA ELECTROLYTE NITRIDING

*The wear and corrosion resistance was studied after anode plasma electrolytic nitriding (PEN) the carbon steel in electrolyte containing ammonium chloride and ammonia or ammonium nitrate. Tribological properties of nitrated samples were evaluated using a pin-on-disk and ball-on-disk tribometers under lubricated testing conditions and dry sliding. The effect of processing temperature on corrosion resistance of the PEN samples was examined by means of potentiodynamic polarization in a solution of sodium sulfate (0.1 N). The anode PEN at 750 °C during 5 min in electrolyte containing ammonium chloride (15%) and ammonium nitrate (5%) results in a decrease in a corrosion current density by a factor of 16. The anode PEN at 750 °C during 10 min in electrolyte containing ammonium chloride (10%) and ammonia (5%) results in the decrease in a corrosion current density by a factor of 6. Improving the corrosion resistance of steel takes place due to the formation of the surface oxide layer and the nitride-martensite zone. Results of wear tests under lubricated testing conditions with the speed of 0.49 m/s and load of 208.6 N against hardened steel (50 HRC) disk show that friction coefficient of nitrated samples decreases at all PEN temperatures. The anode PEN at 750 °C during 10 min in electrolyte containing ammonium chloride and ammonia results in the decrease in wear rate more than 9 times and friction coefficient from 0.17 to 0.12. Nitriding in electrolyte with ammonium chloride and nitrate also results in minimum of the wear rate after the PEN at 750 °C during 10 min but it gives lesser result due to the lower hardness of the nitride-martensite sublayer. Wear tests during dry sliding with the speed of 0.2 m/s and load of 5 N against bearing steel ball show that friction coefficient of nitrated samples decreases from 0.41 to 0.28. The increasing the load reduces the friction coefficient that means saving mode of elastic contact and a good running-in ability of oxide layer in the studied range. Linear wear decreases from 35 to 21 μm at load of 10 N and sliding speed of 0.4 m/s.*

**Keywords:** corrosion current density, corrosion potential, nitriding, friction coefficient, wear, anode plasma electrolyte treatment

### ВВЕДЕНИЕ

Диффузионное насыщение стали азотом существенно повышает твердость поверхностного слоя, его износостойкость и коррозионную стойкость в атмосфере, парах воды и др. Азотирование проводят в газовых средах, содержащих аммиак, расплавах солей, плазме тлеющего разряда. Некоторые преимущества (скорость обработки, низкая стоимость, возможность локального насыщения, совмещение с закалкой) имеет электролитно-плазменное азотирование (ЭПА). Катодное ЭПА литой стали S0050A или чугуна G3500 в растворе карбамида приводит к образованию нитридной зоны толщиной 45 мкм и диффузионного подслоя 100 мкм за 8 мин обработки, что позволяет снизить интенсивность изнашивания [1]. Показана возможность катодного ЭПА нержавеющей стали в растворе карбоната аммония [2], быстрорежущей стали P6M5 в растворе карбамида и карбоната натрия [3], стали SCM420 в растворе карбамида и гидроксида калия [4]. Для катодного ЭПА харак-

терно ухудшение шероховатости поверхности под действием электрических разрядов.

Анодное ЭПА лишено опасности перегрева и оплавления поверхности, а также позволяет снизить шероховатость поверхности из-за анодного растворения [5]. Для его реализации разработаны составы электролитов и режимы обработки, повышающие твердость поверхности и усталостную прочность [6]. Изучена структура азотированного слоя, ее элементный и фазовый состав, микротвердость и шероховатость поверхности при обработке в аммиачном [7] или в нитратном [8] электролите.

Имеются некоторые сведения о повышении износостойкости сталей после анодного ЭПА в условиях сухого трения с контртелом из спеченного карбида титана [6] или снижения скорости коррозии сталей 304 и 403 в растворе буре и борной кислоты [9]. Полученные результаты имеют ограниченный характер, не учитывают влияния условий азотирования на характеристики коррозии

или трения. Поэтому целью данной работы является изучение взаимосвязи между режимами азотирования, получаемой структурой и результатами коррозионных или трибологических испытаний.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анодному ЭПА подвергались цилиндрические образцы из стали 45 высотой 15 мм и диаметром 8-10 мм. Азотирование проводилось в нитратном (15% хлорида аммония и 5% нитрата аммония) и аммиачном (10% хлорида аммония и 5% аммиака) электролитах. Здесь и далее указаны массовые проценты. Обработка образцов осуществлялась в цилиндрической осесимметричной рабочей камере с продольным обтеканием образцов-анодов электролитом. После насыщения образцы охлаждались в электролите (закалка), а затем промывались водой и сушились.

Поляризационные кривые азотированных образцов получены с помощью потенциостат-гальваностата ИСР-Рго в трехэлектродной ячейке при скорости сканирования 1 мВ/с. В качестве противоэлектрода использовался графитовый, в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный. Площадь контакта образца с коррозионной средой (0,1 н. раствор сульфата натрия) составляла 0,312 см<sup>2</sup>. Непосредственно перед коррозионными испытаниями образцы выдерживались в электролите в течение 2,5 ч для установления постоянного значения коррозионного потенциала.

Коэффициент трения и массовый износ ( $\pm 0,0001$  г) оценивались на трибометре по схеме «палец-по-диску» со смазкой «Литол-24». Нормальная нагрузка составляла 208,6 Н, скорость скольжения 0,47 м/с с диском-контртелом из закаленной стали 45 (50 HRC). Линейный износ образцов измерялся при той же схеме в условиях сухого трения с контртелом из стали ШХ15 при нагрузках 5 или 10 Н и скоростях скольжения 0,2 или 0,4 м/с.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Азотированные образцы имели стандартный состав модифицированного слоя, содержащего оксиды железа на поверхности, нитридно-мартенситную зону и мартенситно-ферритную после закалки в электролите. Плотность тока коррозии при всех температурах обработки наблюдалась ниже, чем у необработанного образца и достигала минимального значения при 750 °С (табл. 1). Известно, что поверхностный оксидный слой, образующийся при одновременном высокотемпературном и электрохимическом окислении, суще-

ственно влияет на диффузию насыщающих компонентов [10, 11]. Ранее установлено, что при 750 °С наблюдаются наибольшие значения концентрации азота (5,7%) и толщины модифицированного слоя (60 мкм) после азотирования в нитратном электролите [8]. При температуре обработки 750 °С образуется нитридный слой максимальной толщины с большей концентрацией нитридов, что приводит к снижению плотности тока коррозии до минимального значения. Сдвиг потенциала коррозии в положительном направлении наблюдается при близкой температуре азотирования 800 °С (рис. 1).

Таблица 1

#### Коррозионные характеристики стали 45, азотированной в нитратном электролите

Table 1. Corrosion characteristics of steel 45 nitrated in a electrolyte with ammonium nitrate

T, °C	t, мин	j, мкА/см <sup>2</sup>	E <sub>корр</sub> , мВ
650	5	10,0	-644
700	5	20,0	-725
750	2	12,0	-579
750	5	3,8	-615
750	10	6,0	-660
800	5	13,0	-539
850	5	18,0	-676
К		61,0	-590

Примечания: T – температура азотирования, t – продолжительность азотирования, j – плотность тока коррозии, E<sub>корр</sub> – потенциал коррозии, K – контрольный образец  
Notes: T is nitriding temperature, t is processing time, j is corrosion current density, E<sub>corr</sub> is corrosion potential, K is reference (untreated) sample

Отметим, что образовавшийся оксидный слой толщиной 18 мкм [8] обладает защитными свойствами и может способствовать повышению коррозионной стойкости сталей. Дополнительное окисление после азотирования рекомендуется для повышения коррозионной стойкости впускных и выпускных клапанов автомобильных двигателей из термостойкой стали [12].

В табл. 2 приводятся данные для азотирования в аммиачном электролите, который обладает большим азотным потенциалом, но меньшей окислительной способностью по сравнению с нитратным раствором [6, 7]. Для оценки роли оксидного слоя он удалялся механической зачисткой до осветления поверхности и обнажения нитридной зоны. Из полученных результатов следует, что плотность тока коррозии почти во всех случаях оказалась ниже наблюдаемой у необработанной стали. Наибольшее снижение плотности тока коррозии в 6 раз достигается также после азотирования при 750 °С, причем удаление оксидного слоя

незначительно ухудшает защитные свойства. Следовательно, при обработке в аммиачном электролите повышение коррозионной стойкости достигается благодаря роли нитридного слоя. Повышение температуры азотирования не способствует росту коррозионной стойкости, вероятно, из-за известного ослабления диффузии азота [6] и ухудшения качества оксидного слоя. Тем не менее, очевидно, что обработка в нитратном электролите дает более высокую коррозионную стойкость, чем в аммиачном растворе, из-за развитого оксидного слоя.

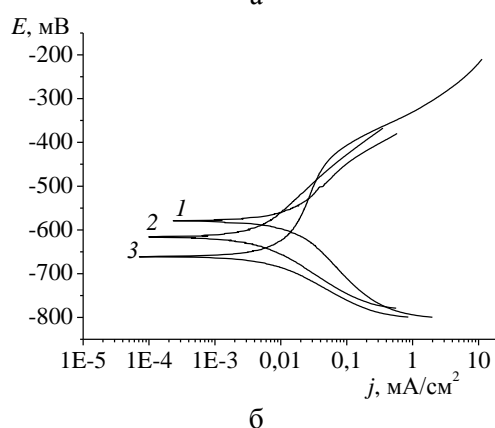
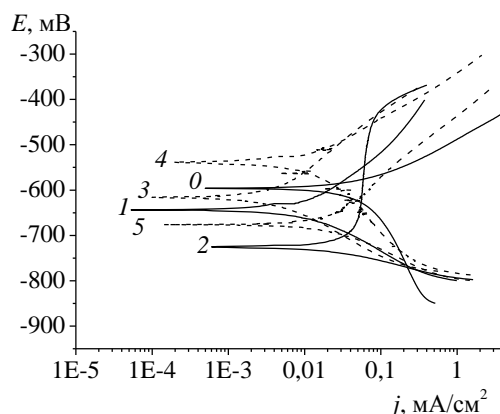


Рис. 1. Поляризационные кривые стали 45, азотированной в электролите, содержащем 15% хлорида аммония и 5% нитрата аммония: а) при температуре обработки 650 °С (1), 700 °С (2), 750 °С (3), 800 °С (4) и 850 °С (5) в течение 5 мин; б) при продолжительности обработки 2 мин (1), 5 мин (2) и 10 мин (3) при 750 °С. 0 – необработанный образец

Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves of steel 45 nitrided in solutions containing 15% ammonium chloride and 5% ammonia. a) treatment temperatures are 650 °С (1), 700 °С (2), 750 °С (3), 800 °С (4), 850 °С (5) for 5 min; б) processing times are 2 min (1), 5 min (2), and 10 min (3) for 750 °С. 0 – untreated sample

Результаты трибологических испытаний показали, что коэффициент трения азотированных образцов со смазкой во всех случаях ниже, чем у контрольного образца (табл. 3). Имеется тенденция увеличения массового износа при росте температуры, но более важным фактором оказывается про-

**Таблица 2**  
Коррозионные характеристики стали 45, азотированной в аммиачном электролите  
**Table 2. Corrosion characteristics of steel 45 nitrided in the electrolyte with ammonia**

T, °C	t, мин	j, мкА/см <sup>2</sup>		E <sub>корр</sub> , мВ	
Оксидный слой		Есть	Нет	Есть	Нет
650	5	11,8	10,4	-600	-610
700	5	13,6	17,2	-707	-770
750	2	16,2	19,6	-643	-651
750	5	15,7	26,0	-628	-646
750	10	10,1	10,6	-686	-647
800	5	97,7	34,6	-700	-721
850	5	22,9	42,5	-810	-738
К		61,0		-590	

Примечания: Т – температура азотирования, t – продолжительность азотирования, j – плотность тока коррозии, E<sub>корр</sub> – потенциал коррозии, К – контрольный образец  
Nomenclature: T is nitriding temperature, t is processing time, j is corrosion current density, E<sub>corr</sub> is corrosion potential, K is reference sample

**Таблица 3**  
Характеристики трения азотированной стали 45.  
Смазка «Литол-24»

**Table 3. Results of wear testing of the nitrided steel 45 under lubricated conditions (engine oil "LITOL-24")**

T, °C	t, мин	Δm, мг	α
Аммиачный электролит			
650	5	0,30	0,120
700	5	0,50	0,145
750	2	0,65	0,143
750	5	0,50	0,153
750	10	0,10	0,139
800	5	0,70	0,148
850	5	1,50	0,134
Нитратный электролит			
650	5	0,80	0,135
700	5	1,20	0,133
750	2	1,90	0,167
750	5	0,95	0,156
750	10	0,40	0,133
800	5	3,65	0,153
850	5	1,85	0,153
К		0,95	0,170

Примечания: Т – температура азотирования, t – продолжительность азотирования, Δm – массовый износ, α – коэффициент трения, К – контрольный образец. Путь трения 500 м

Notes: T is nitriding temperature, t is processing time, Δm is weight loss, α is friction coefficient, K is reference sample. Sliding distance is 500 m

должительность обработки. Минимальный массовый износ обнаружен после азотирования в аммиачном электролите при 750 °С в течение 10 мин. Тот же режим азотирования в нитратном электролите приводит к большей потере массы, что коррелирует с меньшей твердостью нитридно-мартен-

ситного подслоя. Согласно ранее полученным данным эта твердость составляет 1150 HV в аммиачном электролите [7] и 930 HV в нитратном [8].

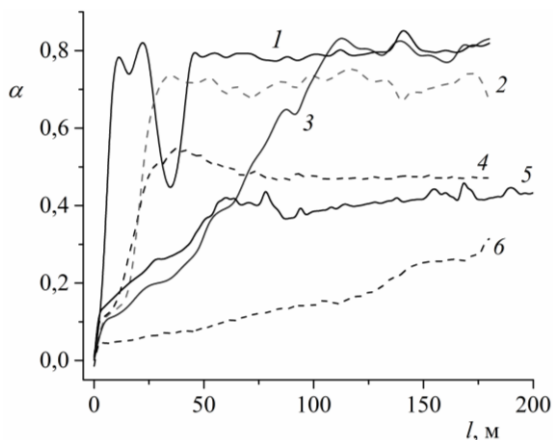


Рис. 2. Влияние пути скольжения на коэффициент сухого трения образцов, азотированных в аммиачном электролите (750 °С, 5 мин). 1, 5 – контрольные образцы. Нагрузка 10 Н (1, 2, 4) или 5 Н (3, 5, 6). Скорость скольжения 0,4 м/с (1–3) или 0,2 м/с (4–6)

Fig. 2. Effect of the sliding distance on the dry friction coefficient of samples nitrided in the ammonia-based electrolyte (750 °C, 5 min). 1, 5 are untreated samples. Normal load is 10 N (1, 2, 4) or 5 N (3, 5, 6). Sliding speed is 0.4 m/s (1–3) or 0.2 m/s (4–6)

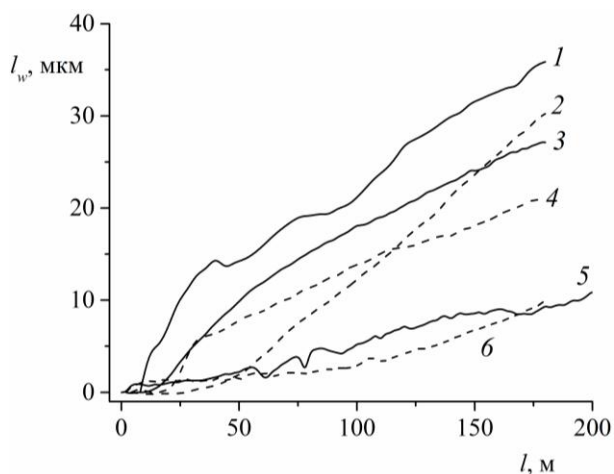


Рис. 3. Влияние пути скольжения на линейный износ образцов при сухом трении. 1, 5 – контрольные образцы. Нагрузка 10 Н (1, 3, 4) или 5 Н (2, 5, 6). Скорость скольжения 0,4 м/с (1, 2, 4) или 0,2 м/с (3, 5, 6)

Fig. 3. Effect of the sliding distance on the line wear rate of samples under dry condition. 1, 5 are untreated samples. Normal load is 10 N (1, 3, 4) or 5 N (2, 5, 6). Sliding speed is 0.4 m/s (1, 2, 4) or 0.2 m/s (3, 5, 6)

Испытания стали 45 в условиях сухого трения с шариком из стали ШХ15 в качестве контртела показали, что коэффициент трения снижается от 0,41 у контрольного образца до 0,28 у азотированного на пути скольжения 175 м при нагрузке 5 Н и скорости скольжения 0,2 м/с (рис. 2). Увеличение скорости скольжения от 0,2 до 0,4 м/с

приводит к росту коэффициента трения при всех нагрузках. Повышение нагрузки при скорости скольжения 0,4 м/с вызывает уменьшение коэффициента трения, что говорит о сохранении режима упругого контакта. Линейный износ азотированных образцов снижается от 32 мкм у необработанной стали до 16 мкм при нагрузке 10 Н и скорости скольжения 0,4 м/с на пути трения 150 м (рис. 3). Менее выражен эффект упрочнения при нагрузке 5 Н и скорости 0,2 м/с. При скольжении до 100 м износ в большей мере определяет нагрузка, но после этого заметную роль играет скорость скольжения.

#### ВЫВОДЫ

Показана возможность снижения плотности тока коррозии стали 45 в среде сульфата натрия (0,1 н.) в 16 раз после анодного электролитно-плазменного азотирования в растворе хлорида аммония (15%) и нитрата аммония (5%) при 750 °С в течение 5 мин. Азотирование в растворе хлорида аммония (10%) и аммиака (5%) при 750 °С в течение 10 мин позволяет снизить плотность тока коррозии стали 45 в 6 раз. Повышение коррозионной стойкости стали связано с образованием поверхностного оксидного слоя и нитридно-мартенситной зоны.

Испытания образцов на трение со смазкой показали, что коэффициент трения образцов, азотированных при всех условиях, снижается по сравнению с контрольным образцом. Массовый износ стали 45, азотированной в аммиачном электролите при 750 °С в течение 10 мин уменьшается более чем в 9 раз по сравнению с контрольным образцом при снижении коэффициента трения от 0,17 до 0,12. Азотирование в нитратном электролите также дает наименьший износ при 750 °С за 10 мин, но он уступает результату аммиачного электролита из-за меньшей твердости нитридно-мартенситного подслоя.

Испытания стали 45 также показали снижение коэффициента сухого трения от 0,41 у контрольного образца до 0,28 у азотированного (750 °С, 5 мин) на пути скольжения 175 м. Повышение нагрузки приводит к уменьшению коэффициента трения, что говорит о сохранении режима упругого контакта и хорошей прирабатываемости оксидного слоя в изученных пределах. Линейный износ образцов снижается от 35 до 21 мкм при нагрузке 10 Н и скорости скольжения 0,4 м/с на пути 150 м.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (контракт № 15-13-10018) Костромского государственного университета.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Nie X., Wang L., Yao Z.C., Zhang L., Cheng F.** Sliding wear behaviour of electrolytic plasma nitrided cast iron and steel. *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200. N 5–6. P. 1745–1750.
2. **Roy A., Tewari R.K., Sharma R.C., Sherhar R.** Feasibility study of aqueous electrolyte plasma nitriding. *Surface engineering.* 2007. V. 23. N 4. P. 243–246.
3. **Skakov M., Rakhadilov B., Scheffner M., Karipbaeva G., Rakhadilov M.** Electrolyte plasma nitriding of high-speed steel. *Applied Mechanics and Materials.* 2013. V. 379. P. 161–166.
4. **Kong J. H., Takeda T., Okumiya M., Tsunekawa Y., Yoshida M., Kim S.G.** The Study about Surface Modification of Steel by Water Plasma. 13th International Conference on Plasma Surface Engineering. Garmisch-Partenkirchen. 2012. P. 157–160.
5. **Белкин П.Н.** Анодная электрохимико-термическая модификация материалов на основе железа и титана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. Вып. 2. С. 65–69.
6. **Belkin P.N., Pasinkovskij E.A.** Heat treatment and case hardening of steels subjected to heat in electrolytic solution. *Metal Science and Heat Treatment.* 1989. V. 31. N 5–6. P. 331–337.
7. **Kusmanov S.A., Belkin P.N., D'yakov I.G., Zhirov A.V., Mukhacheva T.L., Naumov A.R.** Influence of oxide layer on carbon diffusion during anode plasma electrolytic carburizing. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2014. V. 50. N 2. P. 223–229.
8. **Kusmanov S.A., Smirnov A.A., Kusmanova Yu.V., Belkin P.N.** Anode plasma electrolytic nitrohardening of medium carbon steel. *Surf. Coat. Technol.* 2015. V. 269. P. 308–313.
9. **Andrei V., Vlaicu Gh., Fulger M., Ducu C., Diaconu C., Oncioiu Gh., Andrei E., Bahrin M., Gheboianu A.** Chemical and structural modifications induced in structural materials by electrochemical processes. *Romanian Reports in Physics.* 2009. V. 61. N 1. P. 95–104.
10. **Белкин П.Н., Жиров А.В., Дьяков И.Г.** Растворение и окисление углеродистых сталей при анодном нагреве в водных электролитах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 89–93.
11. **Кусманова Ю.В., Кусманов С.А., Наумов А.Р., Белкин П.Н.** Анодная электролитно-плазменная нитроцементация стали в водном электролите на основе ацетонитрила. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2015. Т. 58. Вып. 1. С. 40–45.
12. **Fuji S., Fushimi S., Hashimoto M.** Analysis of the surface of the heat-resistant steel subjected oxynitriding. *J. Jap. Soc. Heat. Treat.* 1982. V. 22. N 2. P. 105.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Nie X., Wang L., Yao Z.C., Zhang L., Cheng F.** Sliding wear behaviour of electrolytic plasma nitrided cast iron and steel. *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200. N 5–6. P. 1745–1750. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.046.
2. **Roy A., Tewari R.K., Sharma R.C., Sherhar R.** Feasibility study of aqueous electrolyte plasma nitriding. *Surface engineering.* 2007. V. 23. N 4. P. 243–246. DOI: 10.1179/174329407X215285.
3. **Skakov M., Rakhadilov B., Scheffner M., Karipbaeva G., Rakhadilov M.** Electrolyte plasma nitriding of high-speed steel. *Applied Mechanics and Materials.* 2013. V. 379. P. 161–166. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.379.161.
4. **Kong J. H., Takeda T., Okumiya M., Tsunekawa Y., Yoshida M., Kim S.G.** The Study about Surface Modification of Steel by Water Plasma. 13th International Conference on Plasma Surface Engineering. Garmisch-Partenkirchen. 2012. P. 157–160.
5. **Belkin P.N.** Anode electrochemical and heat modification of iron and titanium alloys. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 2. P. 65–69 (in Russian).
6. **Belkin P.N., Pasinkovskij E.A.** Heat treatment and case hardening of steels subjected to heat in electrolytic solution. *Metal Science and Heat Treatment.* 1989. V. 31. N 5–6. P. 331–337. DOI: 10.1007/BF00801655.
7. **Kusmanov S.A., Belkin P.N., D'yakov I.G., Zhirov A.V., Mukhacheva T.L., Naumov A.R.** Influence of oxide layer on carbon diffusion during anode plasma electrolytic carburizing. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2014. V. 50. N 2. P. 223–229. DOI: 10.1134/S2070205114020099.
8. **Kusmanov S.A., Smirnov A.A., Kusmanova Yu.V., Belkin P.N.** Anode plasma electrolytic nitrohardening of medium carbon steel. *Surf. Coat. Technol.* 2015. V. 269. P. 308–313. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.12.033.
9. **Andrei V., Vlaicu Gh., Fulger M., Ducu C., Diaconu C., Oncioiu Gh., Andrei E., Bahrin M., Gheboianu A.** Chemical and structural modifications induced in structural materials by electrochemical processes. *Romanian Reports in Physics.* 2009. V. 61. N 1. P. 95–104.
10. **Belkin P.N., Zhirov A.V., Dyakov I.G.** Dissolution and oxidation of carbon steels at anode heating in aqueous solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 2. P. 89–93 (in Russian).
11. **Kusmanova Yu.V., Kusmanov S.A., Naumov A.R., Belkin P.N.** Anode plasma electrolytic nitrocarburising of steel in acetonitrile-based aqueous solution. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 1. P. 40–45 (in Russian).
12. **Fuji S., Fushimi S., Hashimoto M.** Analysis of the surface of the heat-resistant steel subjected oxynitriding. *J. Jap. Soc. Heat. Treat.* 1982. V. 22. N 2. P. 105.

Поступила в редакцию 24.08.2016  
Принята к опубликованию 01.12.2016

Received 24.08.2016  
Accepted 01.12.2016