

**EFFECT OF GLYCEROL CONCENTRATION ON THE PROCESSES  
OF OXIDATION AND SURFACE RESTORATION  
OF LOW-CARBON STEEL SAMPLES  
DURING ANODIC ELECTROLYTE PLASMA CARBURIZING**

*Semen Vladimirovich Burov, Ilya Gennadyevich Dyakov<sup>a</sup>*

Kostroma State University, 11/17 Dzerzhinskн st, 156091 Kostroma, Russia

<sup>a</sup> igdyakov@mail.ru

---

**ABSTRACT**

The paper examines the effect of glycerol concentration in the working electrolyte on the processes occurring on the surface of the treated sample during anodic electrolyte-plasma heating in ammonium chloride-based solutions. The dependence of the change in sample mass and average current in the system on the glycerol concentration in the solution was established, which made it possible to identify four regions in which the nature and ratio of the processes occurring on the sample surface changes. Thinning of the surface oxide layer thickness is associated with the reduction of iron oxides by the products of high-temperature decomposition of glycerol and the intensification of the dissolution process in the first region. The formation of an X-ray amorphous oxide layer is associated with the process of surface metallization in a range of glycerol concentrations. It is shown that an increase in the microhardness of the surface layer associated with the formation of hardening martensite begins at a glycerol concentration in the solution of at least 0.4% (wt.) at an anode temperature of 950 °C. The decrease in the intensity of sample dissolution at glycerol concentrations greater than 5% (by weight) is associated with a decrease in surface roughness.

**KEYWORDS**

Electrolytic plasma heating; diffusion saturation; chemical heat treatment.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ГЛИЦЕРИНА НА СОВОКУПНОСТЬ  
ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТАЛЕЙ  
ИЗ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ПРИ АНОДНОЙ  
ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ**

*Семен Владимирович Буров, Илья Геннадьевич Дьяков<sup>a</sup>*

Костромской государственной университет, Россия, 156001 Кострома, ул. Дзержинского, 11/17

<sup>a</sup> igdyakov@mail.ru

## АННОТАЦИЯ

В работе рассмотрено влияние концентрации глицерина в рабочем электролите на процессы, протекающие на поверхности обрабатываемого образца в ходе анодного электролитно-плазменного нагрева в растворах на основе хлорида аммония. Установлена зависимость изменения массы образца и средней силы тока в системе от концентрации глицерина в растворе, что позволило выделить 4 участка, на которых изменяется характер и соотношение протекающих на поверхности образца процессов. Утонение толщины поверхностного оксидного слоя связано с восстановлением оксидов железа продуктами высокотемпературного распада глицерина и интенсификации процесса растворения на первом участке. Образование рентгеноаморфного оксидного слоя связано с процессом металлизации поверхности в диапазоне концентраций глицерина. Показано, что рост микротвердости поверхностного слоя, связанный с образованием мартенсита закалки, начинается при концентрации глицерина в растворе не менее 0,4% (масс.) при температуре анода, равной 950 °С. Снижение интенсивности растворения образца при концентрациях глицерина более 5% (масс.) связано со снижением шероховатости поверхности.

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Электролитно-плазменный нагрев; диффузионное насыщение; химико-термическая обработка.

### Введение

Анодная электролитно-плазменная обработка (ЭПО) относится к скоростным методам обработки поверхности малогабаритных деталей в водных растворах электролитов. Разогрев детали-анода в диапазоне температур от 450 до 1100 °С позволяет не только проводить операции термической обработки, но и диффузионное насыщение поверхности атомами легких элементов. Состав диффузионного слоя определяется компонентами используемого при анодной ЭПО электролита. Наиболее распространенными вариантами насыщения являются: 1) азотирование при добавлении в рабочий раствор аммиака или нитрата аммония [1–3]; 2) цементация при добавлении углеродсодержащих компонентов (УСК) [4]. Насыщение поверхности бором или серой методом анодной ЭПО распространено менее [5–8].

С точки зрения реализации процесса цементации методом анодной ХТО является наиболее технологически простым видом обработки. Для ее проведения не требуется дорогостоящего оборудования, а компоненты электролитов легко доступны [9].

В частности, были получены положительные результаты после электролитно-плазменной цементации углеродистых сталей [10] и титановых сплавов [11–13]. В литературе достаточно подробно описаны вопросы влияния таких параметров, как температура насыщения, время нагрева и используемый УСК на толщину модифицированного слоя и распределение микротвердости по его сечению [14, 15]. В меньшей степени разработаны вопросы влияния концентрации УСК на изменение фазового состава и толщины слоя [16]. Установлено увеличение скорости растворения поверхности детали при добавлении в раствор УСК [17]. В ряде последних публикаций была изучена возможность обработки длинномерных деталей путем локального нагрева методом анодной ЭПО, где в качестве электролита использовался раствор с добавлением глицерина [18, 19]. Из этого следует, что потенциал использования процесса цементации методом анодной ЭПО не исчерпан. Но дальнейшее развитие применения цементации этим методом ограничено из-за отсутствия феноменологических моделей процессов, происходящих на гра-

нице «поверхность анода – ПГО» и влияющих на формирование состава и структуры поверхностного диффузионного слоя. Цель данной работы состоит в определении влияния доли УСК на процессы формирования структуры поверхностного слоя стальных деталей на основе анализа физико-химических процессов в парогазовой оболочке при цементации методом анодного электролитно-плазменного нагрева.

### 1. Методика исследований

Для анодной электролитно-плазменной обработки использовали цилиндрические образцы (диаметром 11 мм и высотой 15 мм) из стали 20. На поверхности образцов предварительно наводилась шероховатость  $Ra = 1,0 \pm 0,15$  мкм наждачной бумагой. Перед обработкой образцы помещались в ультразвуковую ванну на 5 минут в раствор технического ацетона для удаления загрязнений, после чего высушивались на воздухе до стабилизации массы. Масса образцов измерялась с использованием весов Citizen CY224C.

Обработка проводилась в установке с цилиндрическим электролизером диаметром 200 мм, в нижнюю часть которого подавался предварительно охлажденный электролит [20]. Циркуляция электролита через теплообменник осуществлялась насосом при величине расхода 2,0 л/мин, измеряемой ротаметром РМФ–0,16 ЖУЗ. Температура раствора контролировалась термопарой, помещенной на дне камеры, и поддерживалась равной  $25 \pm 1$  °С. На систему перед погружением образца в рабочий электролит предварительно подавалось напряжение 200 В для образования парогазовой оболочки в момент касания. Образец погружался в электролит на глубину, равную его высоте. После образования устойчивой оболочки требуемая температура насыщения устанавливалась коррекцией напряжения. Обработка проводилась при температуре 950 °С в течении 10 минут с момента касания образцом электролита. В конце обработки напряжение в системе отключалось и образец охлаждался в рабочем

электролите от температуры обработки до температуры электролита. Масса образцов измерялась как до, так и после обработки.

Температура образцов измерялась мультиметром MS-8221 и хромель-алюмелевой термопарой М89-К1 с точностью 2% в диапазоне от 400 до 1000 °С. Термопара устанавливалась в отверстие на оси образца на расстоянии 2 мм от нагреваемой поверхности. После закалки образцы извлекались из электролита и промывались водой. Сила тока в системе фиксировалась с использованием мультиметра АРРА 104N с шагом 0,5 с. Полученные данные использовались далее для расчета количества заряда, пропущенного через систему в ходе нагрева образца при его обработке.

Морфология поверхности, микроструктура слоя и профили дорожек трения изучались при помощи оптического микроскопа Микромед Мет. Микротвердость слоя измерялась микротвердомером Innovatest FALCON 503 при нагрузке 20 г и выдержке в течение 10 с. Фазовый состав упрочненного слоя исследовался с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-УМ1 в излучении  $Co-K\alpha$  длиной волны 0,179026 нм в режиме 2 $\Theta$  с шагом сканирования 0,05 градуса. Для выявления микроструктуры поперечного шлифа применяли реактив «ниталь». Шероховатость поверхности до и после обработки измерялась профилометром TR200.

### 2. Результаты и их обсуждение

Зависимость силы тока в системе от времени обработки условно можно разделить на несколько участков (рис. 1). Первый из них связан с начальной стадией обработки детали. В реальных условиях реализации процесса анодного электролитно-плазменного нагрева для формирования устойчивой и сплошной парогазовой оболочки напряжение на систему подают после закрепления образца-анода, но до момента опускания его в рабочий электролит. В таком случае касание жидкости и образца происходит малой частью поверхности, что снижает начальный скачок силы тока в системе и упрощает фор-

мирование ПГО. Дальнейшее погружение образца проводится с некоторой скоростью, не превышающей критическое значение 2–4 мм/с. На этом этапе сила тока в системе возрастает до момента полного погружения образца за счет роста площади поверхности, через которую проходит ток. Далее происходит нагрев образца до рабочей температуры и стабилизация парогазовой оболочки. Здесь наблюдается интенсивное снижение силы тока в системе. Время первого этапа обработки от момента начала протекания тока в системе до выравнивания температуры образца зависит от размеров образца и конструкции рабочей камеры [21, 22]. В условиях описываемого эксперимента это время составляет примерно 30 сек.

Второй этап электролитно-плазменной обработки образца характеризуется незначительными изменениями температуры и тока в системе при фиксированном значении напряжения. Здесь протекают основные процессы, связанные с изменением структуры и состава поверхности образца. Этот этап может быть назван стационарным. На третьем этапе происходит завершение обработки. Наиболее распространены два варианта: 1) подъем образца без отключения напряжения в системе для охлаждения на воздухе; 2) отключение тока в системе и охлаждение образца в растворе.

Для анодной электролитно-плазменной обработки на стационарном этапе характерно протекание нескольких процессов на поверхности детали-анода одновременно. Основными считаются процессы растворения и окисления поверхности образца. На данный момент в литературе сформировалась точка зрения, согласно которой процесс растворения поверхности детали в ходе анодного электролитно-плазменного нагрева можно считать аналогом электрохимического растворения, но с учетом того, что он протекает в системе поверхность образца – парогазовая оболочка при высоких температурах [23, 24]. Интенсивность процесса растворения описывается величиной выхода по току или скоростью растворения. Корректный расчет

этих величин учитывает количество железа, обнаруженного в растворе после обработки, а не изменение массы образца, так как на изменение массы образца существенно оказывает влияние процесс окисления поверхности парами воды. При наличии в растворе глицерина железо образует с ним устойчивый комплекс, что затрудняет количественное определение. Если определять скорость растворения по изменению массы образца, то в этом случае выход по току является интегральной величиной, отражающей результат совокупности всех протекающих на поверхности образца процессов. Поэтому в данной работе приведены отдельные данные по изменению количества пропущенного заряда через систему и изменение массы образца (рис. 2.). Уменьшение заряда с ростом концентрации глицерина связано со снижением электропроводности раствора.

На кривой убыли массы образца можно выделить 4 участка. На первом участке изменений концентрации глицерина в растворе от 0 до 1,5% (масс.) наблюдается монотонное и интенсивное уменьшение толщины оксидного слоя (рис. 3, 4). В первом приближении можно предположить, что концентрация паров глицерина в ПГО пропорциональна его концентрации в растворе согласно закону Рауля. Так как температура в ПГО в среднем значительно выше температуры термического разложения глицерина, то происходит термическая деструкция молекул, которая в условиях недостатка кислорода и избытка воды может протекать по схеме:  $C_3H_8O_3 = 3CO + 4H_2$ . Согласно литературным данным, такая реакция протекает в несколько стадий с образованием промежуточных соединений, например акролеина [25]. В данном случае из-за высоких температур в ПГО реакция идет до финальных продуктов, а процессы, в которых могут участвовать промежуточные соединения, не учитываются. Оба продукта распада глицерина при взаимодействии с внешним оксидным слоем приводят к восстановлению оксидов железа до металлического состояния по реакциям:  $Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$  и  $Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$ .

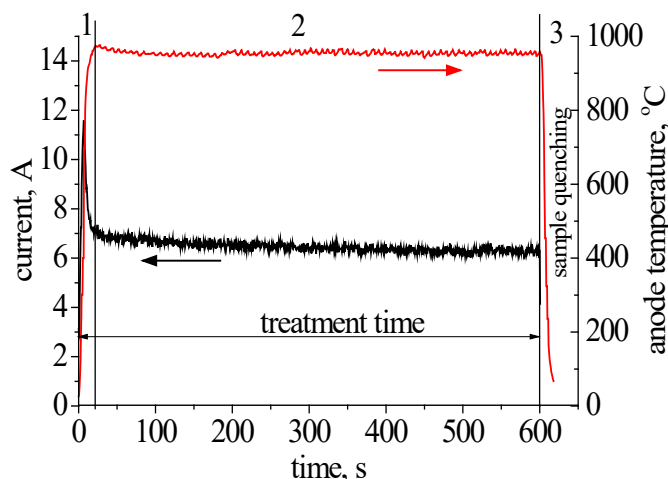


Рис. 1. Зависимость силы тока и температуры образца от времени

Fig. 1. Dependence of current and sample temperature on time

Увеличение концентрации глицерина в растворе приводит к интенсификации процесса восстановления. Как известно из литературных данных, выход железа по току при растворении оксидов значительно меньше, чем при растворении неокисленной поверх-

ности [26]. Так как процессы при анодной ЭПО можно считать специфическим аналогом классических электрохимических с условием протекания их на поверхности раздела материал анода – ПГО, то и здесь должна выполняться схожая закономерность.

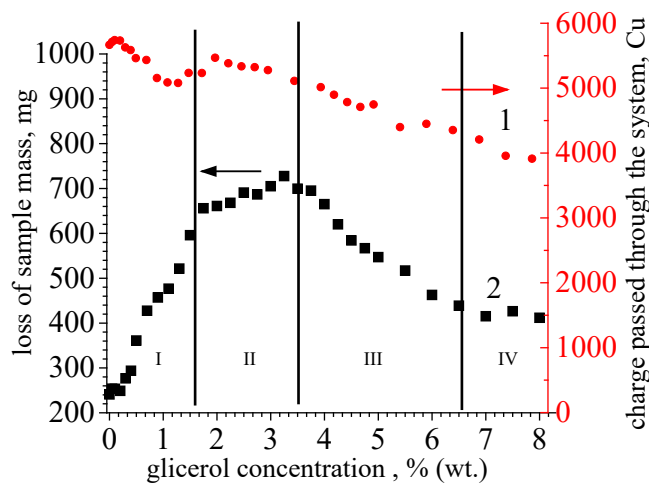
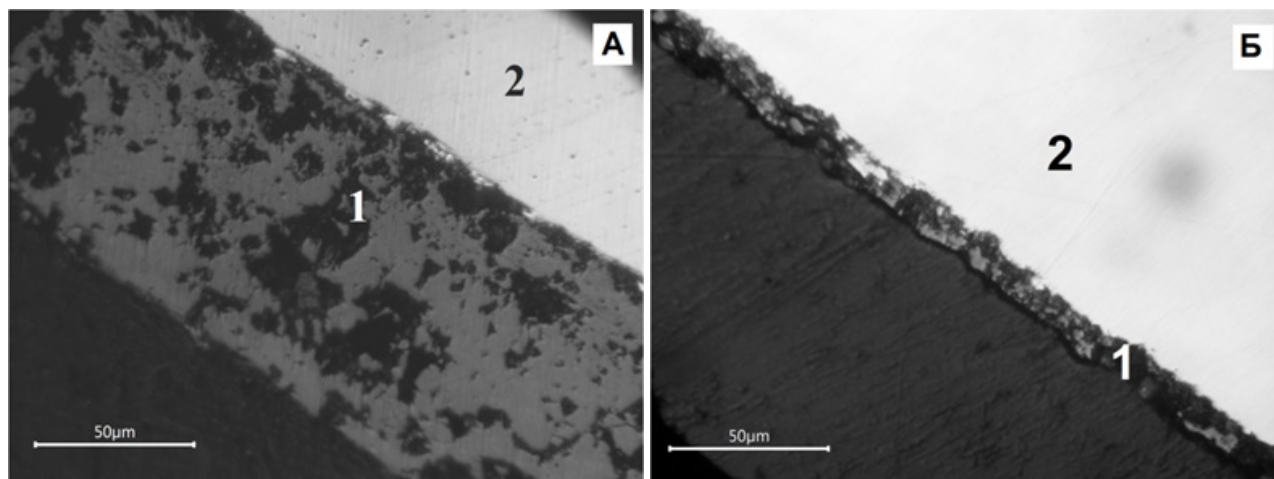


Рис. 2. Зависимость количества пропущенного общего заряда (1) и убыли массы образцов (2) от концентрации глицерина в рабочем электролите. Римскими цифрами обозначены этапы, на которых происходит перераспределение процессов на поверхности детали

Fig. 2. Dependence of the amount of passed total charge (1) and the loss of mass of samples (2) on the concentration of glycerol in the working electrolyte. Roman numerals indicate the stages at which the redistribution of processes on the surface of the part occurs



**Рис. 3.** Микрофотография поперечного шлифа образцов, подвергнутых АЭПЦ при разных концентрациях глицерина:  
*A – 0 %; Б – 1,5 % (масс.). Температура детали-анода 950 °С, время нагрева 5 мин*

**Fig. 3.** Micrograph of a cross-section of samples subjected to AEPC at different glycerol concentrations:  
*A – 0%; Б – 1.5% (wt.). The temperature of the anode part is 950 °C, the heating time is 5 min*

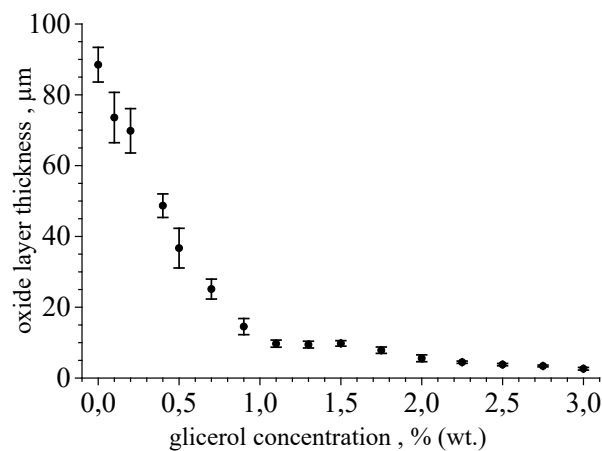
Отметим, что в литературе вопрос о механизме образования оксидного слоя является дискуссионным. Предполагается, что образование оксида может протекать по двум механизмам. С одной стороны, окисление поверхности образца парами воды при повышенной температуре, а с другой стороны – возможно протекание электрохимических реакций с участием  $\text{OH}^-$  группы и переносом заряда. В рассматриваемом случае будем считать, что при постоянном напряжении в системе и фиксированной температуре анода скорость окисления будет постоянной. Таким образом, уменьшение толщины оксидного слоя с ростом концентрации является результатом превышения скорости растворения материала анода над скоростью окисления за счет интенсификации процесса восстановления железа из окисленной формы. Убыль массы на первом участке прямо пропорциональна увеличению доли глицерина в растворе, что косвенно подтверждает приведенные выше рассуждения.

Увеличение концентрации глицерина на первом участке не ограничивается только интенсификацией процесса растворения. На этом же этапе начинается насыщение по-

верхности углеродом. Закалка образца, обработанного в базовом растворе хлорида аммония, от температуры нагрева 950 °С до температуры электролита путем отключения напряжения в системе приводит к росту микротвердости края образца (рис. 4). Рост значений микротвердости в этом случае может быть связан с образованием мелкодисперсной псевдоэвтектики при непрерывном охлаждении образовавшегося в ходе нагрева аустенита, а также остаточными термическими напряжениями. Добавление малых концентраций глицерина приводит к незначительному росту микротвердости (рис. 5). Из данных статистического анализа следует, что увеличение значений микротвердости линейно зависит от концентрации глицерина в растворе в диапазоне концентраций до 0,3% (масс.). Следовательно, процессы насыщения поверхностного слоя углеродом идут параллельно с процессами восстановления и растворения оксидного слоя. Наиболее вероятно, что на процесс диффузии здесь влияет пористость оксидного слоя: диффузия углерода через толщину оксидного слоя в области малых концентраций затруднена, так как они занимают те же ме-

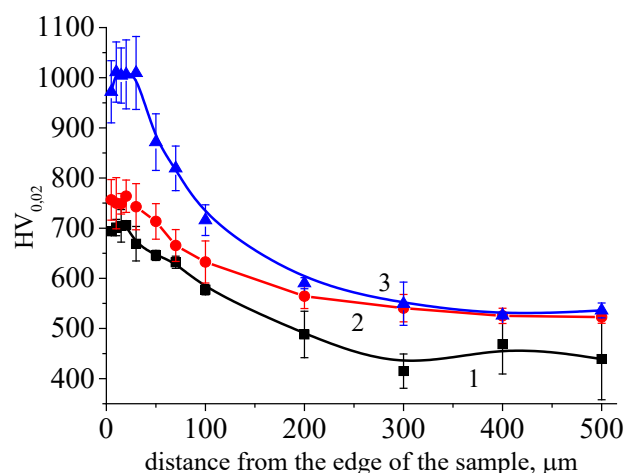
жузельные поры в решетке железа. Так как поры могут достигать по толщине размеров, сопоставимых с толщиной оксидного слоя, то подвод монооксида углерода практически к поверхности образца позволяет получать тонкие диффузионные слои, обогащенные углеродом. При концентрации глицерина в растворе свыше 0,4% (масс.) наблюдается резкое увеличение значений микротвердости в поверхностном слое свыше 1000 HV<sub>20</sub>, что может косвенно свидетельствовать об

образовании мартенсита в ходе закалки образца. Такую концентрацию глицерина, при которой происходит достаточное для мартенситного превращения накопление углерода в поверхностном слое, можно назвать критической. Увеличение концентрации глицерина в растворе до 1,1% (масс.) приводит к росту значений микротвердости на расстоянии 10 мкм от края образца за счет увеличения содержания углерода в поверхностном слое.



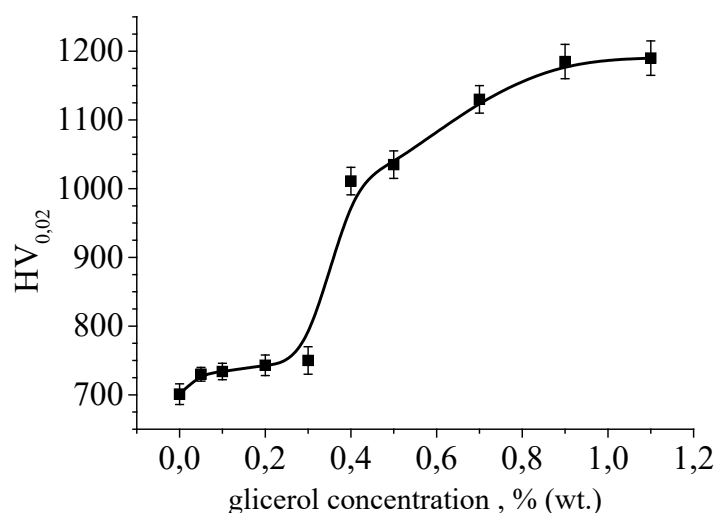
**Рис. 4.** Зависимость толщины оксидного слоя от концентрации глицерина в рабочем электролите в диапазоне концентраций от 0 до 3 % (масс)

**Fig. 4.** Dependence of the thickness of the oxide layer on the concentration of glycerol in the solution in the concentration range from 0 to 3% wt.



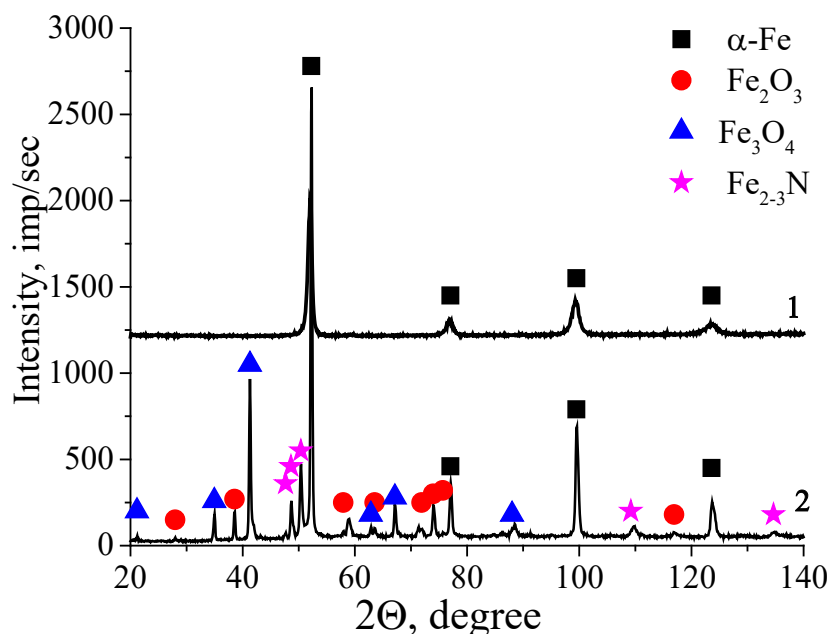
**Рис. 5.** Зависимость микротвердости от расстояния до края образца на поперечном шлифе при различных концентрациях глицерина в растворе (% (масс.): 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,4

**Fig. 5.** Dependence of microhardness on the distance to the edge of the sample on a transverse section at different concentrations of glycerol in the solution (wt. %): 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,4



**Рис. 6.** Зависимость микротвердости на расстоянии 10 мкм от поверхности образца от концентрации глицерина в рабочем электролите

**Fig. 6.** Dependence of microhardness at a distance of 10  $\mu\text{m}$  from the sample surface on the concentration of glycerol in the working electrolyte



**Рис. 7.** Дифрактограмма поверхности образца стали 20 после анодной ЭПО при температуре анода 950 °С и содержании глицерина 10% (масс.):

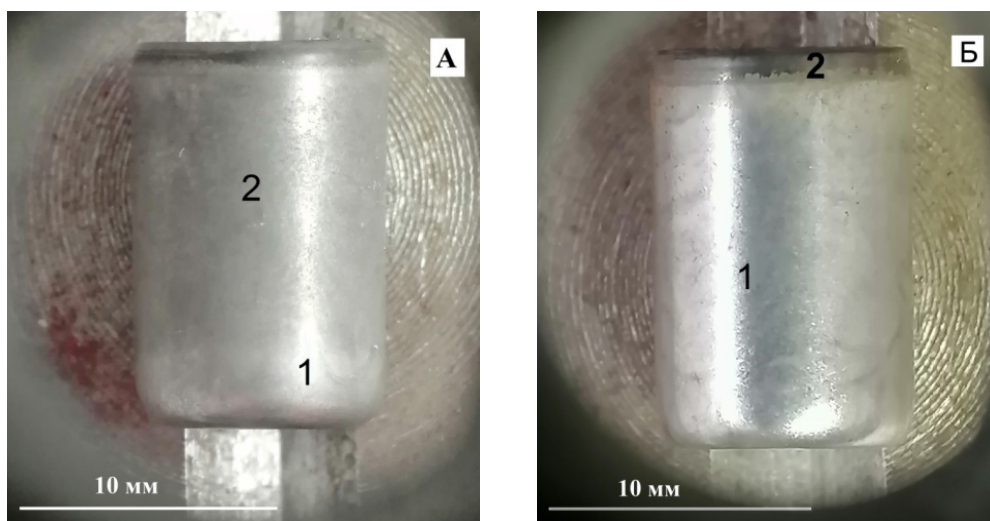
1 – охлаждение в растворе путем отключения напряжения в системе; 2 – при охлаждении образца в атмосфере аргона без отключения напряжения

**Fig. 7.** Diffraction pattern of the surface of a sample of grade 20 steel after anodic EPO at an anode temperature of 950 °C and a glycerol content of 10% (wt.):

1 – cooling in solution by disconnecting the voltage in the system; 2 – when cooling the sample in an argon atmosphere without disconnecting the voltage

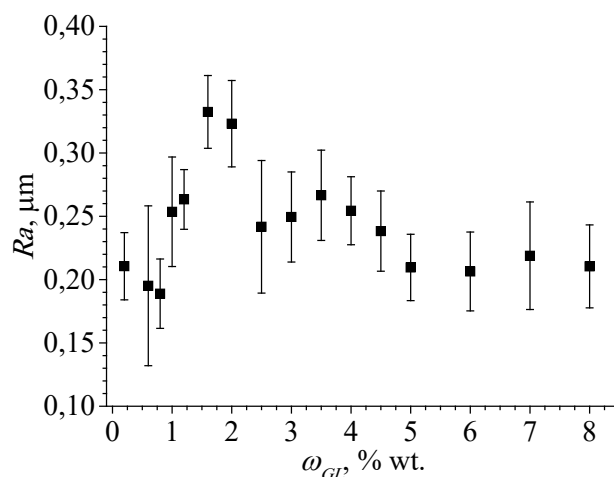
В диапазоне концентраций от 1,5 до 3% (масс.) наблюдается изменение наклона кривой убыли массы образца от концентрации глицерина в растворе, что связано с уменьшением интенсивности растворения поверхности анода. При концентрации примерно 3% (масс.) глицерина в растворе наблюдается максимальная скорость растворения поверхности. Так же отмечается снижение интенсивности уменьшения толщины оксидного слоя с ростом массовой доли УСК. Образующийся в ходе процессов окисления поверхностный оксидный слой содержит все основные оксиды железа. В случае окисления поверхности железа парами воды соотношение долей оксидов железа  $\omega(\text{FeO}):\omega(\text{Fe}_3\text{O}_4):\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 100:10:1$  [27]. В случае обработки стальных образцов в базовом растворе хлорида аммония интенсивность пиков, соответствующих линиям оксидов железа, и, как следствие, соотношение фаз несколько отличается от этих значений. Вероятно, что соотношение фаз будет контролироваться процессами растворения поверхности. В рассматриваемом диапазоне концентраций происходит снижение интен-

сивности фаз пиков оксидов железа, а при концентрации примерно 3% (масс) после закалки пики оксидов железа на дифрактограмме отсутствуют (рис. 6). Однако если в конце обработки образец поднимать из раствора без отключения напряжения в атмосферу аргона, то после охлаждения на дифрактограмме появляются не только пики оксидов железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , но и нитридов железа  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ . Пики нитридов железа подтверждают наличия у парогазовой оболочки незначительного азотирующего потенциала, возникающего за счет испарения в нее аммиака с последующей диссоциацией и азотированием. Таким образом, на этом участке концентраций глицерина в растворе происходит как уменьшение толщины оксидного слоя, так и изменение его структуры. Итоговая структура оксидного слоя, получаемая после АЭПН в растворе при концентрации глицерина более 3% (масс.) является рентгеноаморфной, а ее толщина не превосходит  $2,5 \pm 0,5$  мкм. В этом диапазоне концентраций рост толщины диффузионного слоя снижается, а максимальная толщина слоя наблюдается при концентрации УСК около 3% (масс.).



**Рис. 8.** Фотографии боковой поверхности образцов после АЭПЦ в растворах с различной концентрацией глицерина:  
*A – 3%; B – 5% (масс.). T = 950 °C, время – 10 мин., закалка.*  
*1 – металлизированная часть поверхности, 2 – видимая часть оксидного слоя*

**Fig. 8.** Photographs of the side surface of samples after AEPC in solutions with different glycerol concentrations:  
*A – 3%; B – 5% (wt). Anode temperature is 950 °C, processing time – 10 min., quenching in electrolyte.*  
*1 – metallized part of the surface, 2 – visible part of the oxide layer*



**Рис. 9.** Зависимость средней шероховатости боковой поверхности цилиндрического образца после насыщения углеродом при анодной ЭПО от массовой концентрации глицерина в растворе

**Fig. 9.** Dependence of the average roughness of the lateral surface of a cylindrical sample after saturation with carbon during anodic PEO on the mass concentration of glycerol in the solution

Дальнейший рост концентраций УСК в растворе от 3 до 5% (масс.) приводит к двум процессам. Первый из них связан с появлением в нижней части и дальнейшим ростом прозрачной, а не матовой оксидной пленки (рис. 7). В ряде источников такой процесс называется металлизацией поверхности [28]. Известно, что этот процесс начинается только после достижения в среде некоторой критической концентрации монооксида углерода. В случае анодной ЭПО такая концентрация образуется в нижней части ПГО, для которой характерна минимальная толщина и преобладание исходных насыщающих компонентов, в то время как в верхних слоях оболочки присутствуют и продукты реакции, которые отводятся в атмосферу. Наиболее вероятно, что процесс металлизации связан с тем, что концентрация монооксида углерода настолько велика в ПГО, что процесс восстановления оксидного слоя значительно превышает скорость высокотемпературного окисления парами воды. При этом видимый стеклообразный тонкий слой оксидов железа образуется на поверхности образца только в момент отключения подачи напряжения, когда начинается закалка.

На кривой зависимости убыли массы образца от концентрации УСК в растворе на

этом этапе наблюдается уменьшение интенсивности растворения. Наиболее вероятно, что здесь происходит изменения в механизме растворения. Наличие на поверхности оксидного слоя затрудняет перевод ионов железа из поверхности в ПГО. Но сам оксидный слой имеет пористую структуру, что увеличивает активную поверхность, где возможно протекание процессов. Добавление УСК приводит к образованию неокисленных участков, что приводит к интенсификации процесса убыли массы. В ходе процесса металлизации происходит не только полное восстановление поверхности, но и уменьшение активной площади за счет снижения шероховатости и уменьшения пористости. А это, как следствие, приводит к уменьшению интенсивности растворения. В качестве косвенного доказательства предлагаемого механизма влияния концентрации УСК на процессы растворения можно рассмотреть следующие факты. Во-первых, при достижении концентрации УСК 5% (масс.) наблюдается не только стабилизация скорости растворения, но и полная металлизация поверхности. Во-вторых, происходит стабилизация значительной средней шероховатости поверхности и уменьшение значений их разброса (рис. 8). Дальнейшее увеличение концентрации УСК

не приводит к каким-либо значительным изменениям в процессах растворения или насыщения поверхности, поэтому на остальном участке кривой вплоть до максимально взятой в работе концентрации УСК в 10% (масс.) наблюдается стабилизация значений как скорости растворения поверхности, так и значений толщины диффузионного слоя [29].

### Выводы

1. Выявлено влияние концентрации УСК на примере глицерина на скорость растворения поверхности и изменение толщины как оксидного, так и диффузионного слоя. Установлены критические значения концентрации глицерина: при концентрации свыше 0,4% (масс.) в поверхностном слое достигается достаточное для образования мартенсита закалки количество углерода. При концентрации глицерина свыше 1,5% (масс.) начинается процесс образования рентгеноаморфного оксидного слоя, а свыше 3% (масс.) происходит металлизация поверхности образца.

2. Предложена модель взаимосвязи процессов растворения, окисления и восстановления, позволяющая описать влияние концентрации глицерина на изменение толщины оксидного и диффузионного слоев на поверхности образца. Установлено, что одним из основных процессов, протекающих на поверхности образца, является восстановление оксидного слоя за счет образования монооксида углерода при термическом разложении глицерина.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kusmanov S.A., Smirnov A.A., Silkin S.A., Belkin P.N. Increasing wear and corrosion resistance of low-alloy steel by anode plasma electrolytic nitriding // *Surface and Coatings Technology*. 307, 1350–1356 (2016).
2. Kusmanov S.A., Kasatkina M.N., Dyakov I.G., Silkin S.A., Belkin P.N. Increasing the wear resistance of low-carbon steel by anodic electrolytic plasma nitriding // *Questions of Materials Science*. 1, 99–106 (2017). (In Russian) [Кусманов С.А., Касаткина М.Н., Дьяков И.Г., Силкин С.А., Белкин П.Н., Повышение износостойкости малоуглеродистой стали анодным электролитно-плазменным азотированием // *Вопросы материаловедения*. 1, 99–106 (2017)].
3. Kusmanov S.A., Smirnov A.A., Belkin P.N. Features of nitroquenching of medium-carbon steel during anodic electrolyte–plasma processing // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 52(1), 133–139 (2016).
4. Kusmanov S.A., Shadrin S.Yu., Belkin P.N., Carbon transfer from aqueous electrolytes to steel by anode plasma electrolytic carburizing // *Surface and Coatings Technology*. 258, 727–733 (2014).
5. Belkin P.N., Kusmanov S.A. Plasma electrolytic boriding of steels and titanium alloys // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 55(1), 1–30 (2019).
6. Bejar M.A., Henriquez R. Surface hardening of steel by plasma-electrolysis boronizing // *Materials and Design*. 30, 1726–1728 (2009).
7. Mukhacheva T.L., Tambovsky I.V., Komarov A.O., Feklistova V.M., Kusmanov S.A. Increasing the wear resistance of U8A tool steel by plasma-electrolyte sulfidation // *Electronic Processing of Materials*. 61(5), 11–17 (2025). (In Russian) [Мухачева Т.Л., Тамбовский И.В., Комаров А.О., Феклистова В.М., Кусманов С.А., Повышение износостойкости инструментальной стали У8А плазменно-электролитным сульфидированием // *Электронная обработка материалов*. 61(5), 11–17 (2025)].
8. Mukhacheva T., Kusmanov S., Suminov I., Podrabinnik P., Khmyrov R., Grigoriev S. Increasing wear resistance of low-carbon steel by anodic plasma electrolytic sulfiding // *Metals*. 12, art. no. 1641 (2022).
9. Kusmanov S.A., Mukhacheva T.L., Tambovsky I.V., Crete B.L. Technological techniques and equipment for plasma-electrolyte chemical-thermal treatment. In: *Adaptive materials and coatings for high-tech industries*. Moscow: STANKIN Moscow State Technical University, 2024. 106–111. (In Russian) [Кусманов С.А., Мухачева Т.Л., Тамбовский И.В., Крит Б.Л. В кн.: *Технологические приемы и оборудование плазменно-электролитной химико-термической обработки // Адаптивные материалы и покрытия для высокотехнологичных отраслей промышленности*. Москва: МГТУ «СТАНКИН», 2024. 106–111].
10. Shadrin S.Yu., Belkin P.N., Tambovskiy I.V., Kusmanov S.A. Physical features of anodic plasma electrolytic carburising of low-carbon steels // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 40(2), 549–570 (2020).
11. Belkin P.N. Anodic electrochemical and thermal modification of metals and alloys based on iron and titanium // *News of Higher Educational Institutions. Chemistry and Chemical Technology*. 52, 65–69 (2009). (In Russian) [Белкин П.Н. Анодная электрохимико-термическая модификация металлов и сплавов на основе железа и титана // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 25, 65–69 (2009)].

12. Komissarova M.R., Dyakov I.G., Gladii Yu.P. Effect of regimes of anode plasma electrolytic carburizing on tribological properties of titanium alloy VT 20 // *Materials Science Forum*. 844, 133–140 (2016).
13. Belkin P.N., Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Komissarova M.R., Parfenyuk V.I. Anode plasma electrolytic carburizing of commercial pure titanium // *Surface and Coatings Technology*. 307, 1303–1309 (2016).
14. Kusmanov S.A., Shadrin S.Yu., Belkin P.N. Carbon transfer from aqueous electrolytes to steel by anode plasma electrolytic carburizing // *Surface and Coatings Technology*. 258, 727–733 (2014).
15. Kusmanov S.A., Zhirov A.V., Dyakov I.G., Belkin P.N. Influence of the oxide layer on the characteristics of anodic cementation of low-carbon steels // *Hardening technologies and coatings*. 4(76), 15–21 (2011).
16. Belkin P.N., Dyakov I.G., Zhirov A.V., Kusmanov S.A., Mukhacheva T.L. Effect of compositions of active electrolytes on properties of anodic carburization // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 46(6), 715–720 (2010).
17. Zhirov A.V., Komarov A.O., Danilov V.V., Shorokhov S.A. Effect of glycerine concentration on dissolution and oxidation of mild steel during anodic cementation // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 48(3), 289–291 (2012).
18. Kusmanov S.A., Tambovskiy I.V., Mukhacheva T.L., Golubeva T.M., Shadrin S.Yu., Kusmanova I.A., Khmyrov R.S., Grigoriev S.N. Features of jet plasma electrolytic chemical-thermal treatment of low-carbon steel flat surface // *Next Materials*. 9, art.no. 101296 (2025). ISSN 2949-8228. <https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2025.101296>.
19. Kusmanov S.A., Golubeva T.M., Mukhacheva T.L., Tambovskiy I.V., Shadrin S.Yu., Kusmanova I.A., Grigoriev S.N. Jet plasma electrolytic chemical-thermal treatment of a rotating workpiece // *Surface and Coatings Technology*. 513, art. no.132510 (2025). ISSN 0257-8972. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132510>.
20. Kusmanov S., Tambovskiy I., Silkin S., Nikiforov R., Belov R. Increasing the hardness and corrosion resistance of the surface of CP-Ti by plasma electrolytic nitrocarburizing and polishing // *Materials*. 16, art. no. 1102 (2023).
21. Dyakov I.G., Shadrin S.Yu., Belkin P.N. Features of anode heating during electrolyte movement in free convection mode // *Electronic Processing of Materials*. 4, 9–13 (2004). (In Russian) [Дьяков И.Г., Шадрин С.Ю., Белкин П.Н. Особенности анодного нагрева при движении электролита в режиме свободной конвекции // *Электронная обработка материалов*. 4, 9–13 (2004)].
22. Zhirov A.V., Belkin P.N., Shadrin S.Y. Heat transfer in the anode region during electrolytic-plasma heating of a cylindrical sample // *Engineering and Physics Journal*. 4, 908–918 (2017). (In Russian) [Жиров А.В., Белкин П.Н., Шадрин С.Ю. Теплообмен в прианодной области при электролитно-плазменном нагреве цилиндрического образца // *Инженерно-физический журнал*. 4, 908–918 (2017)].
23. Ganchar V.I., Zgardan I.M., Dikusar A.I. Anodic dissolution of iron during electrolyte heating // *Electronic Processing of Materials*. 4, 69–77 (1994). (In Russian) [Ганчар В.И., Згардан И.М., Дикусар А.И. Анодное растворение железа в процессе электролитного нагрева // *Электронная обработка материалов*. 4, 69–77 (1994)].
24. Dyakov I.G., Naumov A.R. On the issue of electrochemical reactions during anodic heating in aqueous electrolytes based on ammonium chloride // *Electronic Processing of Materials*. 6, 4–9 (2006). (In Russian) [Дьяков И.Г., Наумов А.Р. К вопросу об электрохимических реакциях при анодном нагреве в водных электролитах на основе хлорида аммония // *Электронная обработка материалов*. 6, 4–9 (2006)].
25. Kusmanov S.A., Shadrin S.Yu., Belkin P.N. Carbon transfer from aqueous electrolytes to steel by anode plasma electrolytic carburizing // *Surface and Coatings Technology*. 258, 727–733 (2014).
26. Mirzoev R.A., Davydov A.D. Anodic processes of electrochemical and chemical processing of metals: study guide. St. Petersburg: Publishing House of the Polytechnic. University, 2013. 382 p. (In Russian) [Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д. Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов: учеб. Пособие. СПб.: изд-во Политехн. ун-та, 2013. 382 с.].
27. Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Corrosion and corrosion protection / Ed. by I.V. Semenova. Moscow: Fizmatlit, 2002. 336 p. (In Russian) [Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой. М.: Физматлит, 2002. 336 с.].
28. Pyrikov A.N., Zhak A.R., Borisov A.V. On the issue of carbon thermal reduction of magnetite superconcentrates // *Izvestiya Vuzov. Ferrous Metallurgy*. 1, 14–17 (1986). (In Russian) [Пыриков А.Н., Жак А.Р., Борисов А.В. К вопросу об углетермическом восстановлении магнетитовых суперконцентратов // *Известия вузов. Черная металлургия*. 1, 14–17 (1986)].
29. Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Belkin P.N. Theoretical foundations of electrolyte-plasma heating and its application for diffusion saturation of metals and alloys: monograph. Kostroma: Publishing House of Kostroma State University, 2017. 420 p. (In Russian) [Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. Теоретические основы электролитно-плазменного нагрева и его применение для диффузионного насыщения металлов и сплавов: моногр. Кострома: изд-во Костром. гос. ун-та, 2017. 420 с.].