

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ ИОННОГО АЗОТИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И ТВЕРДОСТЬ СТАЛИ

О. В. Соболев

Доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой*
E-mail: sool@kpi.kharkov.ua

А. А. Андреев

Доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник**
E-mail: anatoly.andreev2014@yandex.ua

В. А. Столбовой

Кандидат технических наук, научный сотрудник**
E-mail: aandreev@kipt.kharkov.ua

С. А. Князев

Инженер 1-й категории*
E-mail: Serg_Knya@mail.ru

А. Е. Бармин

Кандидат технических наук, доцент*
E-mail: axel.com.ua@gmail.com

Н. А. Кривобок

Инженер-исследователь II категории*
E-mail: krivobok_ruslan@ukr.net

*Кафедра материаловедения

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
ул. Багалия, 21, г. Харьков, Украина, 61002

**Национальный научный центр

Харьковский физико-технический институт
ул. Академическая, 1, г. Харьков, Украина, 61108

Використовуючи іонне азотування при тиску $P_N=(4...40) \cdot 10^{-4}$ Торр і постійних негативних потенціалах $-600, -900$ і -1300 В, вивчені можливості структурної інженерії та її вплив на твердість.

Виявлено утворення S фази при найменшому тиску, визначений її період решітки $0,381$ нм, що відповідає формулі $FeN_{0,4}$, а також виявлена велика ширина дифракційних рефлексів S фази, що свідчить про дроблення і високу мікродеформацію кристалітів вихідного аустеніту при утворенні S фази. Показано, що найвищу твердість можна отримати за умови формування в процесі азотування композиції з CrN, Si вихідної γ (аустеніт) фаз

Ключові слова: іонне азотування, аустеніт, S фаза, нітрид хрому, дифракційні спектри, твердість

Используя ионное азотирование при давлении $P_N=(4...40) \cdot 10^{-4}$ Торр и постоянных отрицательных потенциалах $-600, -900$ и -1300 В, изучены возможности структурной инженерии и ее влияние на твердость.

Вывявлено образование S фази при наименьшем давлении, определен ее период решетки $0,381$ нм, что соответствует формуле $FeN_{0,4}$, а также установлена большая ширина дифракционных рефлексов S фази, что свидетельствует о дроблении и высокой микродеформации кристаллитов исходного аустенита при образовании S фази. Показано, что наивысшую твердость можно получить при условии формирования в процессе азотирования композиции из CrN, Si и исходной γ (аустенит) фаз

Ключевые слова: ионное азотирование, аустенит, S фаза, нитрид хрома, дифракционные спектры, твердость

1. Введение

В развитии материаловедения можно выделить начало 60-х годов прошлого столетия как границу перехода от объемных методов модификации свойств материалов к методам модификации поверхности [1]. Так возникло и новое направление в обработке материалов – инженерия поверхности [2].

Одним из способов улучшения свойств поверхности и приповерхностных слоев материалов является низкотемпературное азотирование в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления [3, 4]. Азотирование нержавеющей сталей на сегодняшний день является приоритетным направлением в

связи с универсальностью ее физико-механических свойств: коррозионной стойкостью, пластичностью, ударной вязкостью. Нержавеющая сталь широко используется в медицине и пищевой промышленности для изготовления конструктивных деталей, работающих в агрессивных средах. Но в связи с тем, что нержавеющая сталь достаточно мягкая, использовать ее в узлах трения является невозможным. Поэтому актуальными являются исследования условий повышения твердости поверхности такого типа сталей и установления возможности управления свойствами при помощи направленного изменения структурного состояния (структурная инженерия).

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Известно, что азот в небольших количествах всегда присутствует в сталях – его содержание зависит от способа выплавки и химического состава. При этом специальное введение азота в стали аустенитного класса приводит к ряду фазово-структурных изменений, таких, например, как образование нитридов легирующих элементов (хрома, титана и других) вследствие высокого сродства азота с указанными элементами. Такое образование новых фаз неоднозначно влияет на свойства материалов. Так, например, образование нитрида хрома приводит к повышению твердости и износостойкости [5, 6]. Однако при этом происходит обеднение твердого раствора по хрому, что приводит к снижению коррозионной стойкости.

Низкотемпературное азотирование в плазме несамостоятельного дугового разряда низкого давления позволяет увеличить поверхностную микротвердость в несколько раз и при этом значительно повысить функциональные свойства. Так, в работе [7] показано, что такие азотированные слои значительно повышают износостойкость и при этом предполагается, что причиной этого является формируемая S-фаза (азотированный аустенит), хотя результаты необходимые для такого утверждения систематизированных структурных исследований не проводятся. В работе [8] повышение твердости достигается дуплексным методом азотирования и образования на поверхности покрытия TiN. Последнее, по-видимому, вносит определяющий вклад в повышение твердости поверхности, что не позволяет выделить непосредственное влияние ионного азотирования на твердость поверхности исходного материала. Структурные исследования, проведенные Вей [9] показали, что при увеличении давления при азотировании от 2,5 до 6,5 мТорр происходит изменение образуемых нитридных фаз от Fe_2N_{10} до Fe_4N , однако анализ второго важного для структурообразования параметра – величины подаваемого отрицательного потенциала – в работе отсутствует, что не позволяет провести моделирование, необходимое для управления процессом структурообразования. В работе [10] констатируется повышение коррозионной стойкости поверхности аустенитной стали при образовании S-фазы. Следует отметить, что хотя S-фаза часто описывается в литературе, полученные при этом структурные состояния и их проявление на дифракционных спектрах не имеет на сегодняшний день единого подхода в трактовке. Это определяет необходимость проведения детальных исследований условий появления S-фазы и ее структурных состояний на основе подходов структурной инженерии.

3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы было изучить возможности использования ионного азотирования для направленной модификации поверхности как в структурном плане (структурная инженерия поверхности) так и в плане повышения ее твердости. Для этого было использовано ионное азотирование в газовой плазме двухступенчатого разряда, которое приводит к диффу-

зионному насыщению поверхности азотом с использованием низкотемпературной плазмы. Использование такой технологии позволяет достичь высокой скорости диффузии азота в металл при отсутствии коробления поверхности. При этом обеспечивается значительное снижение температуры процесса азотирования и проведение его в экологически чистых условиях.

В этой связи задачами исследования являлись:

- изучение влияния давления рабочей атмосферы и величины отрицательного потенциала, подаваемого на стальную деталь при азотировании, на фазово-структурное состояние обрабатываемой поверхности;
- установить связь между формируемыми структурными состояниями и твердостью поверхности.

4. Технологические условия ионного азотирования

На рис. 1 показана принципиальная схема вакуумно-дуговой установки с применением двухступенчатого разряда для азотирования.

Двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд (ДВДР) представляет собой разряд, в котором положительный столб дуги разделён на две ступени, первая из которых представляет собой вакуумную дугу с холодным катодом – 10, а вторая ступень – положительный столб дугового разряда в самой камере – 1 в плазме рабочего газа азота низкого давления – 4.

ДВДР создает на поверхностях, находящихся под плавающим потенциалом, положительный наведенный потенциал рис. 2.

Скорость и глубина азотированного слоя будет изменяться от температуры детали, ионного тока на детали, зависящего от плотности газовой плазмы ДВДР, и от самого азотируемого материала. Температура нагреваемой детали зависит от приложенного потенциала. Характер осциллограммы при потенциале – 1200 В показан на рис. 3.

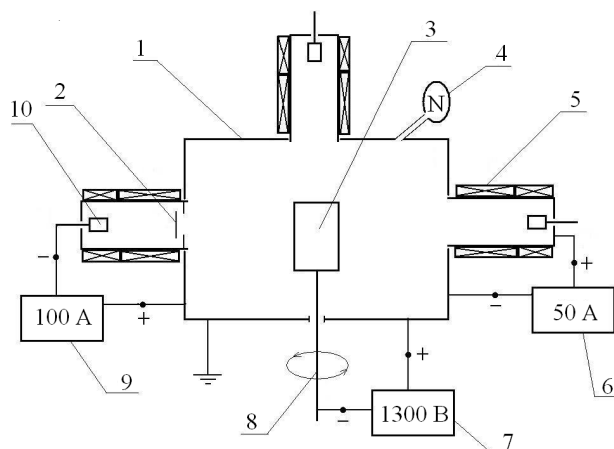


Рис. 1. Принципиальная схема вакуумно-дуговой установки типа «БУЛАТ-6» для ионного азотирования:

- 1 – вакуумная камера; 2 – кольцевой экран, не пропускающий металлические ионы; 3 – азотируемая деталь; 4 – газ азот; 5 – фокусирующая катушка, являющаяся анодом; 6 – источник питания анода; 7 – высоковольтный источник питания подложки; 8 – поворотное устройство подложкодержателя; 9 – дуговой источник питания катода; 10 – катод

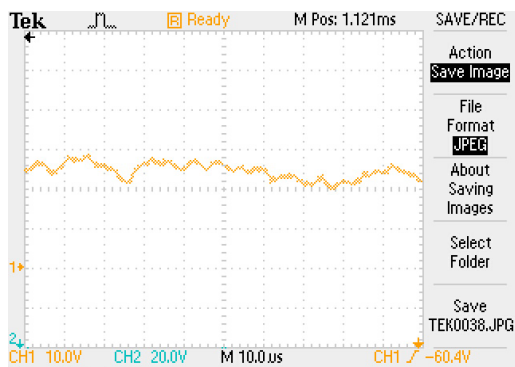


Рис. 2. Осциллограмма наведенного положительного потенциала +30...+40 В в газовой плазме ДВДР

Для увеличения скорости и глубины азотированного слоя используется дополнительное импульсное высоковольтное воздействие ($U_{\text{пи}}$) на азотируемый материал. На рис. 4 показаны осциллограммы с импульсным и постоянным отрицательным высоковольтным воздействием в момент азотирования. Для уменьшения температуры азотирования используется импульсное высоковольтное воздействие. Изменение амплитуды, частоты и длительности импульса (рис. 5) позволяет добиться приемлемой глубины азотирования даже при температуре 400 °С.

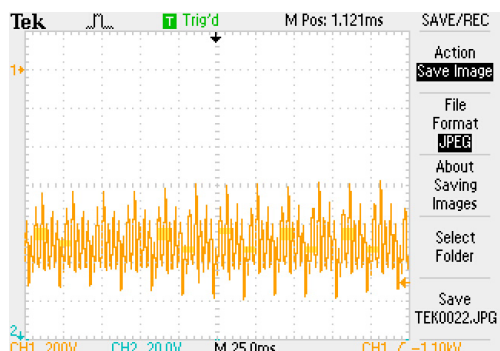


Рис. 3. Осциллограмма постоянного отрицательного потенциала 1200 В в газовой плазме (ГП) ДВДР

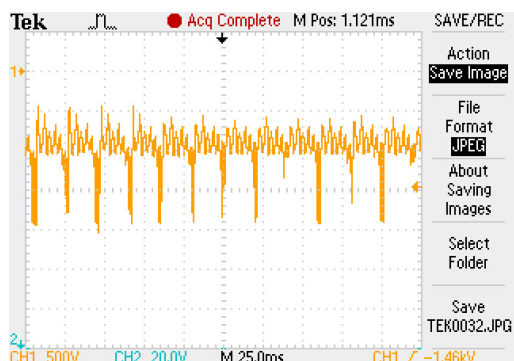


Рис. 4. Осциллограмма постоянного отрицательного потенциала 1200 В при высоковольтном импульсном воздействии с амплитудой до 2 кВ в ГП ДВДР

В работе азотирование осуществлялось при давлении азотной атмосферы $P_N=(4...40) \cdot 10^{-4}$ Торр при токе до 45 А, величине постоянного отрицательного потен-

циала смещения $U_{\text{пп}}=-600, -900$ и -1300 В и импульсного -1250 В (частота 7 кГц, длительность 10 мкс). Азотирование проводилось в течение 1 часа. Азотированию подвергались образцы из стали аустенитного класса 12X18H10T с содержанием хрома 17–19 мас. %.

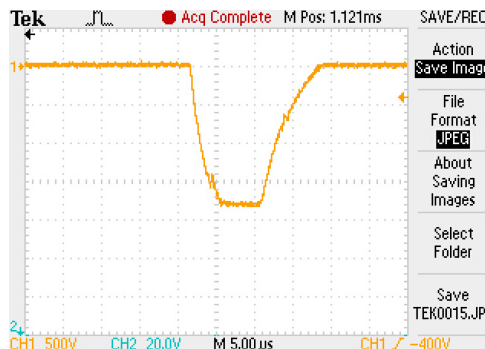


Рис. 5. Осциллограмма импульсного воздействия -1800 В в ГП ДВДР

5. Результаты исследований и их обсуждение

Как показали результаты металлографического исследования шлифов боковой поверхности азотированных образцов при низком давлении рабочей атмосферы $P_N=4 \cdot 10^{-4}$ Торр, структура азотированного слоя однородна и не имеет резкой границы переходного слоя (рис. 6). В отличие от этого в образцах азотированных при большем давлении $P_N=6 \cdot 10^{-4}$ Торр наблюдается структурирование азотированного слоя (рис. 7).

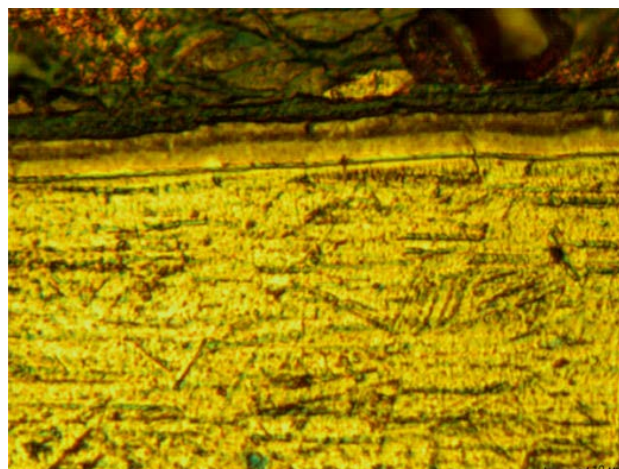


Рис. 6. Микрофотография боковой поверхности после азотирования при низком давлении $P_N=4 \cdot 10^{-4}$ Торр и высоком потенциале $U_{\text{пп}}=-1300$ В

Для определения фазово-структурного состояния азотированных слоев наиболее информативным является рентгенодифрактометрический метод [11, 12]. На рис. 8, 10 приведены дифракционные спектры поверхности стали после азотирования при разном давлении. Видно, что в образце, азотированном при наименьшем давлении $P_N=4 \cdot 10^{-4}$ Торр, помимо острых пиков, характерных для аустенита (γ), присутствуют широкие

дифракционные профили от так называемой S фазы (в ряде работ называется азотированный аустенит γ_N).

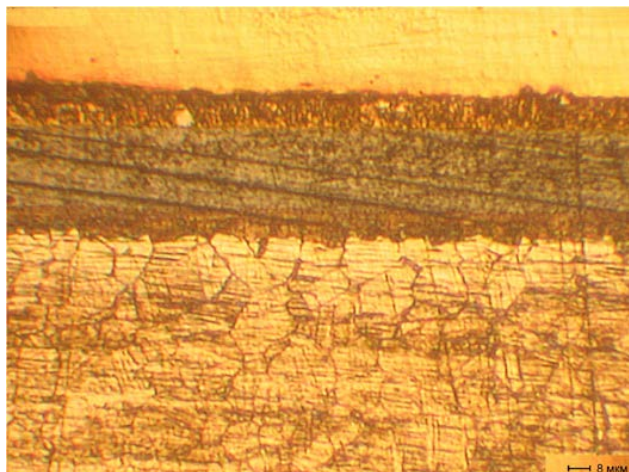


Рис. 7. Микрофотография боковой поверхности после азотирования при высоком давлении $P_N=6 \cdot 10^{-4}$ Торр и потенциале $U_{ПП}=-900$ В

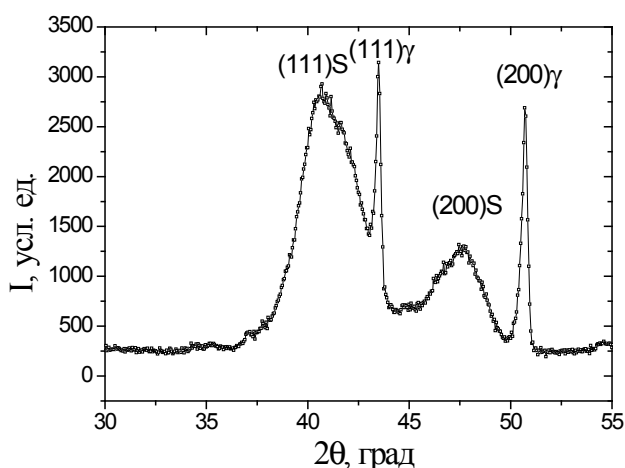


Рис. 8. Участок дифракционного спектра образца, азотированного при $P_N=4 \cdot 10^{-4}$ Торр, $U_{ПП}=-1300$ В

Как следует из работ [13–17], образование такой S фазы в предраспадном состоянии происходит при относительно невысокой температуре (до 450 °С), а сама фаза является коррозионнстойкой [18, 19]. Ее состав может меняться, однако существует наиболее устойчивое состояние с периодом около 0,39 нм. При этом существует зависимость периода решетки фазы от содержания азота (рис. 9).

Следует отметить, что при повышении температуры и длительности процесса азотирования происходит распад $S \rightarrow Fe_4N + Fe_{2-3}N$. При этом с повышением температуры в интервале 350–450 °С уменьшается деформация в кристаллитах S фазы и растет их средний размер [20]. Исходя из зависимости периода решетки от содержания N (рис. 9) полученный по положению максимумов рефлексов на рис. 8 период решетки S фазы 0,381 нм соответствует формуле $FeN_{0,4}$. Размер кристаллитов составил в среднем 3,2 нм. Наиболее вероятной причиной выявляемой асимметрии дифракционного профиля рефлексов со

стороны больших углов для (111) и меньших углов для (200) – считаем появление в решетке кристаллитов дефектов упаковки [21, 22].

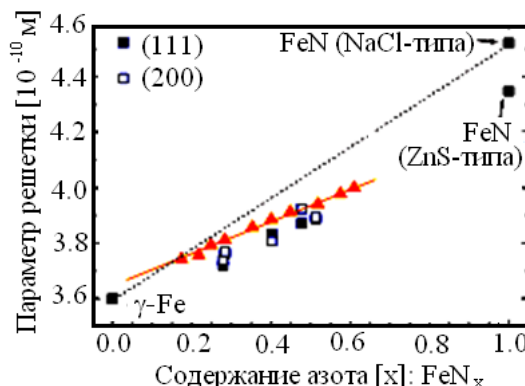


Рис. 9. Зависимость параметров решетки, определяемых по рефлексам (111) и (200) от содержания азота

При большем давлении и ионном токе, разогрев поверхности при азотировании существенно увеличивается уже при меньшем потенциале –900В. В этом случае образуется многофазный поверхностный слой (рис. 11), где выявляются рефлексы CrN фазы с периодом решетки 0,4186 нм [23], γ -Fe фазы с периодом 0,366 нм (соответствует формуле $FeN_{0,07}$) и средним размером кристаллитов 9 нм и S-фазы с периодом 0,381 нм ($FeN_{0,4}$) и средним размером кристаллитов 10 нм.

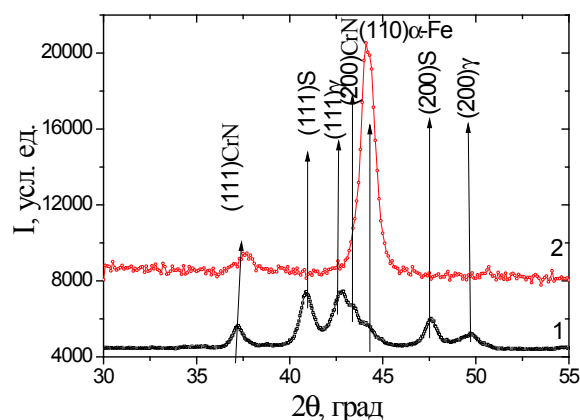


Рис. 10. Участки дифракционных спектров образцов азотированных при $P_N=6 \cdot 10^{-4}$ Торр и $U_{ПП}=-900$ В (1) и $U_{ПП}=-1300$ В (2)

Увеличение потенциала до $U_{ПП}=-1300$ В приводит к повышению разогрева до 550–600 °С и обеднению поверхностного слоя по легким составляющим (С, N), что выражается в формировании α -Fe фазы (рис. 10, спектр 2).

При наибольшем давлении при азотировании $P_N=4 \cdot 10^{-3}$ Торр и наименьшем потенциале $U_{ПП}=-600$ В происходит также формирование многофазного поверхностного слоя из фаз CrN (с периодом решетки 0,4186 нм), γ -Fe фазы с периодом 0,366 нм (соответствует формуле $FeN_{0,07}$) и S фазы с периодом 0,381 нм ($FeN_{0,4}$). Подача дополнительного высоковольтного потенциала в импульсной форме приводит к интенсификации

фикации процесса азотирования [24], что проявляется на дифракционном спектре образца после такого азотирования в сдвиге пика на меньшие углы дифракции (рис. 11, спектр 2), соответствующие периоду 0,368 нм γ -Fe фазы эквивалентные составу $FeN_{0,08}$.

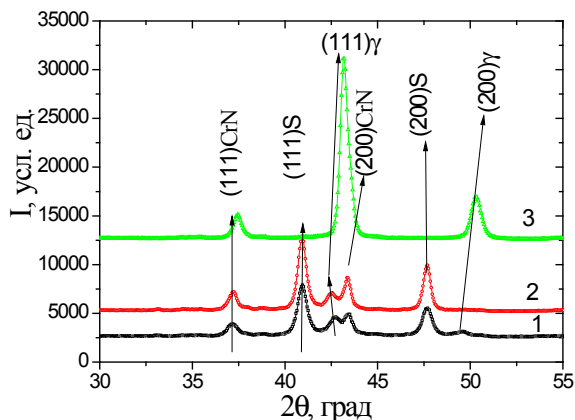


Рис. 11. Участки дифракционных спектров образцов, азотированных при $P_N=4 \cdot 10^{-3}$ Торр и $U_{ПП}=-600$ В (1), $U_{ПП}=-600$ В с импульсной высоковольтной стимуляцией (2) и $U_{ПП}=-900$ В (3)

Использование при $P_N=4 \cdot 10^{-3}$ Торр наибольшего тока 45А, создает уже при потенциале $U_{ПП}=-900$ В условия для высокотемпературного разогрева поверхности при азотировании и ухода из поверхностных слоев легкой составляющей (С, N). Это на дифракционных спектрах проявляется (информативный слой около 7 мкм) в виде формирования только двух систем пиков: от устойчивого CrN с сильной связью азота с металлом и пиков γ -Fe фазы, положение которых соответствует периоду 0,362 нм, характерному для близкого к нулевому содержанию С и N в решетке.

Измерение твердости показали (табл. 1), что при средней глубине индентирования 2 мкм наибольшую твердость показали образцы, ионное азотирование которых проводилось при наибольшем рабочем давлении $4 \cdot 10^{-3}$ Торр.

Об относительно невысокой температуре разогрева поверхности при $P_N=4 \cdot 10^{-3}$ Торр и $U_{ПП}=-600$ В

(когда достигается наибольшая твердость) свидетельствует присутствие в азотированном слое S фазы (рис. 11, спектры 1 и 2) температура распада которой около 450 °С. В тоже время при большем $U_{ПП}=-900$ В (рис. 11, зависима 3) и соответственно более высокой температуре азотирования, S фазы не наблюдается, а твердость падает до 7,3 ГПа.

Таблица 1

Результаты измерения твердости стали после разных режимов ионного азотирования

| P_N , Торр | $U_{ПП}$, В | $U_{ПИ}$, В | H, ГПа |
|-------------------|--------------|--------------|--------|
| $4 \cdot 10^{-4}$ | -1300 | - | 2,5 |
| $6 \cdot 10^{-4}$ | -1300 | - | 5,4 |
| | -900 | - | 7,1 |
| $4 \cdot 10^{-3}$ | -900 | - | 7,3 |
| | -600 | 1250 | 9,1 |
| | -600 | - | 10,8 |

Наиболее высокая твердость после азотирования была получена в поверхностных слоях стали, обработанной при наибольшем давлении азотной атмосферы $4 \cdot 10^{-3}$ Торр и относительно невысоком рабочем $U_{ПП}=-600$ В.

6. Выводы

1. Неравновесные условия при ионно-плазменном азотировании позволяют получить метастабильную коррозионностойкую S фазу (азотистый аустенит) при относительно невысокой температуре азотирования (около 430 °С). Состав S-фазы соответствует формуле $FeN_{0,4}$.

2. Наивысшая твердость 10,8 ГПа достигается в стали аустенитного класса 12X18H10T, азотированной при наибольшем давлении $4 \cdot 10^{-3}$ Торр и невысоком постоянном потенциале -600 В, когда в поверхности формируется композиционное структурное состояние из нитрида хрома, S-фазы и матричного аустенита.

Литература

- Аксенов, И. И. Вакуумно-дуговые покрытия. Технология, материалы, структура, свойства [Текст] / И. И. Аксенов, Д. С. Аксенов, А. А. Андреев, В. А. Белоус, О. В. Соболев. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2015. – 379 с.
- Sobol', O. V. Nanostructural ordering in W-Ti-B condensates [Text] / O. V. Sobol' // Physics of the Solid State. – 2007. – Vol. 49, Issue 6. – P. 1161–1167. doi: 10.1134/S1063783407060236
- Андреев, А. А. Вакуумно-дуговые покрытия [Текст] / А. А. Андреев, Л. П. Саблев, С. Н. Григорьев. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 317 с.
- Manova, D. Microstructure of nitrogen implanted stainless steel after wear experiment [Text] / D. Manova, D. Hirsch, E. Richter, S. Mändl, H. Neumann, B. Rauschenbach // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201, Issue 19-20. – P. 8329–8333. doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.10.060
- Герасимов, С. А. Соппротивление изнашиванию газобарических азотированных слоев на стали 12X18H10T [Текст] / С. А. Герасимов, М. А. Гресс, В. Г. Лаптева, Г. Г. Мухин, В. В. Баязитова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2008. – Т. 2 (632). – С. 34–37.
- Пастух, И. М. Теория и практика безводородного азотирования в тлеющем разряде [Текст] / И. М. Пастух. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2006. – 364 с.

7. Fernandes, B. B. Mechanical properties of nitrogen-rich surface layers on SS 304 treated by plasma immersion ion implantation [Text] / B. B. Fernandes, S. Mändl, S. M. Oliveira, M. Ueda // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 310. – P. 278–283. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.04.142
8. Gorokhovskiy, V. Ion treatment by low pressure arc plasma immersion surface engineering processes [Text] / V. Gorokhovskiy, P. D. B. Belluz // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 215. – P. 431–439. doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.10.069
9. Wei, C. C. Analyses of Material Properties of Nitrided AISI M2 Steel Treated by Plasma Immersion Ion Implantation (PIII) Process [Text] / C. C. Wei // *Advanced Science Letters*. – 2012. – Vol. 12, Issue 1. – P. 148–154. doi: 10.1166/asl.2012.2807
10. Köster, K. Material condition tailored to plasma nitriding process for ensuring corrosion and wear resistance of austenitic stainless steel [Text] / K. Köster, P. Kaestner, G. Bräuer, H. Hoche, T. Troßmann, M. Oechsner // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 228. – P. 615–618. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.10.059
11. Соболев, О. В. Использование структурного подхода при оценке эффективности газового и ионного азотирования сталей [Текст] / О. В. Соболев, А. А. Андреев, С. В. Шепель, В. В. Дмитрик, Н. А. Погребной, Г. И. Ищенко, С. А. Князев, Н. В. Пинчук, А. А. Мейлехов, В. А. Столбовой, М. О. Сологуб, Н. А. Кривобок // *Физическая инженерия поверхности*. – 2015. – Т. 13, № 2. – С. 202–208.
12. Andreev, A. A. The use of pulsed ion stimulation to modify the stressed structure state and mechanical properties of vacuum-arc TiN coatings [Text] / A. A. Andreev, M. A. Volosova, V. F. Gorban, S. N. Grigoriev, N. V. Kidanova, O. V. Sobol', V. A. Stolbovoy, V. Ye. Filchikov // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. – 2013. – Vol. 35, Issue 7. – P. 953–963.
13. Manova, D. Nitriding of austenitic stainless steel using pulsed low energy ion implantation [Text] / D. Manova, F. Scholze, S. Mandl, H. Neumann // *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 205. – P. 286–289. doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.02.010
14. Fewell, M. P. High-order diffractometry of expanded austenite using synchrotron radiation [Text] / M. P. Fewell, J. M. Priest // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202, Issue 9. – P. 1802–1815. doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.07.062
15. Campos, M. Improving the empirical model for plasma nitride AISI 316L corrosion resistance based on Mössbauer spectroscopy [Text] / M. Campos, S. D. de Souza, de S. Souza, M. Olson-Dionysio // *Huperfine Interact.* – 2011. – Vol. 203, Issue 1-3. – P. 105–112. doi: 10.1007/s10751-011-0351-3
16. Williamson, D. L. Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high at low ion energies [Text] / D. L. Williamson, O. Ozturk, R. Wei, P. J. Wilbur // *Surface and Coatings Technology*. – 1994. – Vol. 65, Issue 1-3. – P. 15–23. doi: 10.1016/s0257-8972(94)80003-0
17. Ozturk, O. Phase and composition depth distribution analyses of low energy, high flux N implanted stainless steel [Text] / O. Ozturk, D.L. Williamson // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – Vol. 77, Issue 8. – P. 3839. doi: 10.1063/1.358561
18. Fossati, A. Corrosion resistance properties of glow-discharge nitride AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions [Text] / A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bassi // *Corrosion Science*. – 2006. – Vol. 48, Issue 6. – P. 1513–1527. doi: 10.1016/j.corsci.2005.06.006
19. Mändl, S. Correlation between PIII nitriding parameters and corrosion behaviour of austenitic stainless steels [Text] / S. Mändl, D. Manova, H. Neumann, M.T. Pham, E. Richter, B. Rauschenbach // *Surface and Coatings Technology*. – 2005. – Vol. 200, Issue 1-4. – P. 104–108. doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.084
20. Li, G. J. Effect of DC plasma nitriding temperature on microstructure and dry-sliding wear properties of 316L stainless steel [Text] / G. J. Li, Q. Peng, C. Li, Y. Wang, J. Gao, S. Y. Chen et. al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2008. – Vol. 202, Issue 12. – P. 2749–2754. doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.10.002
21. Азаренков, Н. А. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий [Текст] / Н. А. Азаренков, О. В. Соболев, А. Д. Погребняк, В. М. Береснев. – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2011. – 344 с.
22. Sobol', O. V. Structural-phase and stressed state of vacuum-arc-deposited nanostructural Mo-N coatings controlled by substrate bias during deposition [Text] / O. V. Sobol', A. A. Andreev, V. A. Stolbovoi, V. E. Fil'chikov // *Technical Physics Letters*. – 2012. – Vol. 38, Issue 2. – P. 168–171. doi: 10.1134/S1063785012020307
23. Mändl, S. Intermediate stages of CrN precipitation during PIII nitriding of austenitic stainless steel [Text] / S. Mändl, R. Dunkel, D. Hirsch, D. Manova // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 258. – P. 722–726. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.08.007
24. Sobol', O. V. Effect of high-voltage pulses on the structure and properties of titanium nitride vacuum-arc coatings [Text] / O. V. Sobol', A. A. Andreev, S. N. Grigoriev, V. F. Gorban', M. A. Volosova, S. V. Aleshin, V. A. Stolbovoi // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2012. – Vol. 54, Issue 3-4. – P. 195–203. doi: 10.1007/s11041-012-9481-8