

**НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА СЛОЖНОПРОФИЛЬНЫЕ
ПРЕЦИЗИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТИ ГАЗОФАЗНЫМ МЕТОДОМ (CVD)
А.В. Сагалович, А.В. Григорьев, А.В. Кононыхин, В.В. Попов, В.В. Сагалович**

ПАО "ФЭД", Харьков, Украина

Поступила в редакцию 22.08.2011

Разработан процесс нанесения покрытий Mo-C покрытий методом газофазного осаждения с использованием металлоорганических соединений. Описаны конструктивные особенности установки для пиролиза металлоорганических соединений (карбонилы хрома, молибдена, вольфрама, соединения на основе алюминия), а также летучих органических соединений (бензол, толуол). Покрытия наносились на термообработанные стали технического назначения X12Φ1 и 25X2MΦ (ЭИ10) с высоким классом чистоты обработки поверхности (>10). Средняя скорость нанесения покрытия – 50 μм/час. Определены оптимальные условия осаждения для различных использованных технологических схем.

Проведены металлографические исследования полученных покрытий.

Ключевые слова: CVD процессы, многокомпонентные покрытия.

Розроблений процес нанесення покриттів методом газофазного осадження з використанням металорганічних сполук. Описані конструктивні особливості обладнання для піролізу металорганічних сполук (карбоніли хрому, молібдену, вольфраму, сполук на основі алюмінію), а також летючих органічних сполук (бензол, толуол). Покриття наносили на термооброблені сталі технічного призначення X12Φ1 та 25X2MΦ (ЭИ10) з високим класом чистоти обробки поверхні (>10). Середня швидкість нанесення покриття – 50 μм/год. Визначені оптимальні умови осадження для різних використаних технологічних схем.

Проведені металографічні дослідження отриманих покриттів.

Ключові слова: CVD процеси, багатокомпонентні покриття.

Production processes of multi-layered Mo-C coatings by the method of chemical vapor deposition (CVD) with the use of organometallic compounds were developed. Construction features of equipment for pyrolysis of metallorganic compounds (chromium, molybdenum, tungsten carbonyls and volatile aluminum containing compounds) and volatile organic compounds (benzole toluene) were described. Coatings are applied on technical purpose steel X12Φ1 (DIN 1.2379) and 25X2MΦ (ЭИ10) (DIN 21 CrMoV 5-7) heat-treated ball with the high class of surface roughness (>10). The average deposition rate was 50 μm/h. The optimal conditions of coatings deposition for different technological schemas were defined.

Metallographic investigations of the obtained coatings were carried out.

Keywords: CVD processes, multi-component coatings.

ВВЕДЕНИЕ

Различные типы покрытий широко применяются для повышения ресурса, надежности и характеристик различных компонентов; для улучшения сопротивления эрозии, трения скольжению, коррозионному истиранию или улучшению качества поверхности, для получения коррозионно-стойких покрытий в условиях атмосферной или высокотемпературной коррозии.

Нанесение различных функциональных (износостойких, антифрикционных, коррозионно-стойких) покрытий на те или иные материалы не просто улучшает их свойства, а приводит к созданию нового композици-

онного материала с индивидуальным комплексом свойств. Современные исследования в области создания новых материалов ведутся в направлении повышения характеристик по износостойкости, шероховатости, возможности работать в экстремальных условиях и тесно связаны с направлением нанотехнологий, которые позволяют формировать многокомпонентные композиции со структурными элементами, которые имеют размеры от нескольких сотен до единиц нанометров. Такие материалы по сравнению с материалами такого же состава с обычной структурой могут иметь в несколько раз более высокие характеристики по трибологическим и другим свойствам.

Нанесение многофункциональных покрытий в производственных масштабах является сегодня приоритетной задачей физической технологии. Основные цели при этом – повышение технологичности процесса нанесения покрытия и увеличение объемов производства.

Применение покрытий в условиях рабочей эксплуатации должно обеспечивать:

- повышение эксплуатационных свойств изделия;
- увеличение срока эксплуатации деталей;
- снижение материальных затрат в пересчете на одно изделие по сравнению с существующими технологиями.

Однако нанесение покрытий на сложнопрофильные детали сопряжено с рядом трудностей. Как правило, покрытие наносится на ровную открытую поверхность, при этом любые дефекты либо конструктивные особенности поверхности приводят к дефектам покрытия. Пазы, проточки, углы, выемки, выступы и другие конструкционные элементы детали приводят к неравномерному осаждению, а иногда даже к несплошности покрытия.

Особую проблему представляет нанесение покрытий на внутренние поверхности – отверстий, трубок и т.д. Во многом это связано с лучевой природой существующих методов нанесения высокотехнологичных покрытий, что приводит к неравномерности покрытия по длине отверстия. При отношении $L/d > 1$ подобные неравномерности могут иметь катастрофический характер (вплоть до полного отсутствия покрытия на выходе отверстия).

Для нанесения покрытий именно на внутренние поверхности очень перспективны газофазные методы осаждения, активно развивающиеся в последнее время,

Кристаллизация из газовой фазы CVD (Chemical Vapor Deposition) впервые была применена еще в конце XIX века и нашла широкое применение для получения особо чистых металлов. В 60 – 70-х годах XX столетия по мере развития вакуумной техники были глубоко изучены различные способы газофазного осаждения покрытий из тугоплавких металлов [1 – 3].

В основе этих методов лежат процессы переноса осаждаемых материалов в виде летучих соединений к поверхности подложки, на которой происходит разложение этих соединений с выделением необходимого продукта.

Технологии нанесения покрытий газофазным методом с использованием металлорганических соединений отвечают современным производственным требованиям к свойствам получаемых покрытий, качеству и универсальности.

Основными достоинствами химического осаждения из газовой фазы, по сравнению с другими методами, принято считать:

- относительную технологическую простоту осуществления процесса;
- возможность получения покрытий заданной плотности, толщины, ориентации, состава, отсутствие макродефектов покрытия, т.е. покрытий с определенными свойствами;
- возможность нанесения однородных по толщине качественных покрытий на подложках сложной формы, в труднодоступных местах (отверстия, в том числе глухие, углы и т.д.), на сложнопрофильные, в том числе на внутренние поверхности с большим значением соотношения L/d ;
- возможность получения тугоплавких веществ при низких температурах;
- высокие скорости осаждения, обеспечивающие этому методу высокую производительность;
- возможность эффективного контроля процесса нанесения покрытия на протяжении всего технологического цикла.

Все это делает CVD методы весьма перспективными для нанесения функциональных покрытий.

Однако следует отметить, что до сих пор применение подобных методов для получения функциональных покрытий было ограниченным. С точки зрения практического применения, представляет интерес разработка процессов получения газофазных функциональных покрытий на сложнопрофильных прецизионных поверхностях высокого класса чистоты обработки (выше 10 класса) и оценка возможности применения таких покрытий в

качестве кандидатных материалов для пар трения в прецизионных узлах авиационного агрегатостроения.

Целью настоящей работы является исследование кинетики нанесения износостойких покрытий Мо/Мо-С путем термического разложения гексакарбонила молибдена ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) на сложнопрофильные прецизионные поверхности предварительно термообработанных сталей технического назначения Х12Ф1 и 25Х2МФ (ЭИ10) с высоким классом чистоты обработки поверхности (>10). Данные стали широко используются в авиастроении и улучшение их конструкторских свойств в перспективе ведет к существенному увеличению срока службы авиационных агрегатов. Условия проведения процессов учитывают возможность широкого внедрения технологии нанесения покрытия в промышленность

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА

Общая схема процесса осаждения методом МО-CVD приведена на рис.1. Процесс получения покрытий состоит из нескольких основных этапов.

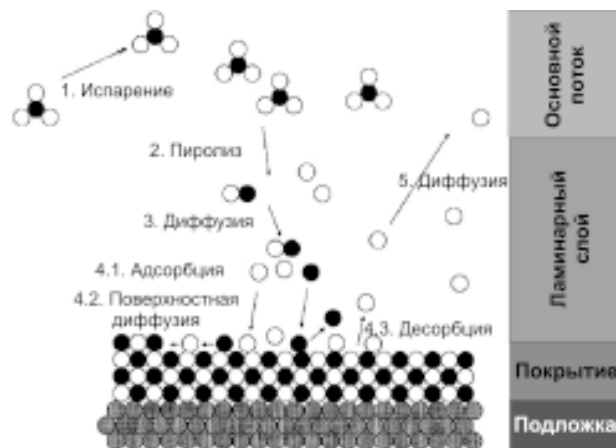


Рис. 1. Схема процесса CVD.

Первый этап – испарение металлорганического соединения. Затем по прогреваемой (во избежание нежелательной конденсации карбонила) транспортной системе реакционный газ подается к нагретому до заданной температуры образцу. В приповерхностной области происходит многоступенчатый пиролиз макромолекулы и диффузия металлосодержащих частиц к покрываемой поверхности. Пиролиз карбонильного соединения осуществляется путем последовательного от-

щепления СО-групп от атома металла. После процессов адсорбции/десорбции, происходящих на поверхности, СО и другие продукты пиролиза диффундируют в противоположном от поверхности направлении [1, 3].

Критические температуры гексакарбонидов металлов VI-V группы, а также триметилалюминия, диметилалюминия, алкоксидов металлов практически одинаковы (табл. 1) и лежат в технологически удобной области работы, благодаря чему многослойные, многокомпонентные структуры могут быть выращены в едином ростовом цикле.

Давление паров определяется по эмпирическим формулам, приводимым в [1 – 5].

Таблица 1

Физические свойства металлосодержащих соединений

Соединение	$T_{\text{плавл.}}^{\circ\text{C}}$	$T_{\text{кипен.}}^{\circ\text{C}}$	$T_{\text{возгон.}}^{\circ\text{C}}$	Начало разложения, $T^{\circ\text{C}}$	Полный распад, $T^{\circ\text{C}}$
Гексакарбонид хрома $\text{Cr}(\text{CO})_6$	–	147,5	–	100 - 130	230
Гексакарбонид молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$	140	155	30 - 40	150	400
Гексакарбонид вольфрама $\text{W}(\text{CO})_6$	–	178,3	50	100 - 150	–
Триметилалюминий $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	15	130	–	100	–

Все вышесказанное позволяет выбрать рабочий диапазон температур $300 \div 450^{\circ\text{C}}$ как оптимальный для формирования качественных покрытий.

Низкие температуры полного распада металлорганических соединений затрудняют использование открытых нагревательных элементов. Наиболее приемлемым вариантом представляется использование неконтактных нагревателей, таких как магнетрон, индукционная печь.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Применение металлорганических соединений имеет определенную специфику, связанную с физическими свойствами этих веществ, что накладывает свои требования к применяемому оборудованию.

Разработку процессов нанесения покрытий проводили на газофазном блоке установ-

ки “Avinit”, предназначенной для проведения CVD процессов, описанной нами в [6].

Принципиальная схема газофазного блока установки “Avinit” показана на рис. 2.

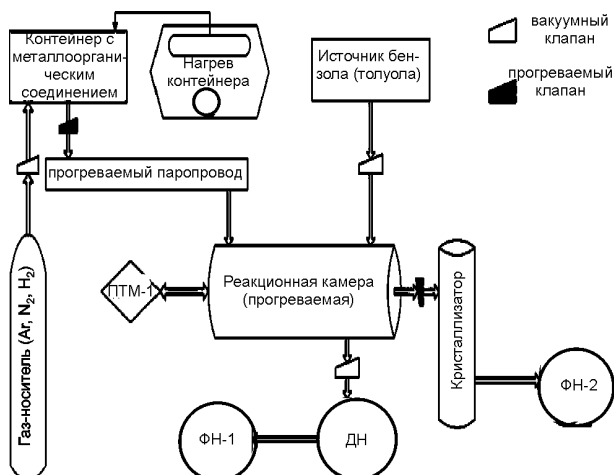


Рис. 2. Принципиальная схема газофазного блока установки “Avinit”.

Непосредственно в рабочей камере расположены следующие элементы:

- Направляющий канал с соплом – для непосредственного подвода реагентов к обрабатываемой поверхности;
- Индукционный нагрев – подведена мощность ВЧ-источника на 1 кВт;
- Подача потенциала на образец – высокое напряжение $\pm 1,5$ кВ;

Отражатели, завихрители – элементы газодинамической системы. Металлорганические реагенты помещаются в специальный прогреваемый контейнер с прогреваемым клапаном на выходе. Температура контейнера может достигать $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Через контейнер дополнительно может проходить вспомогательный газ-носитель – аргон Ar, азот N_2 или водород H_2 . Затем через прогреваемый паропровод ($t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) парогазовая смесь подается в рабочую камеру. Емкость с обычной органикой подается непосредственно в камеру. Стенки камеры также прогреваются до $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Откачка из рабочей камеры осуществляется в двух направлениях параллельно. С одной стороны откачка ведется диффузионным насосом – чтобы максимально обезгазить рабочую камеру перед техпроцессом. Откачка форвакуумным насосом ФН-2 (НВР-20Д) ведется во время собственно техпроцесса. Поскольку осаждение покрытий ведется в области давлений $2 \div 20$ Па, откачка

проводится форвакуумным насосом. Для рекуперации дорогостоящих рабочих реагентов перед форвакуумным насосом ФН-2 установлен кристаллизатор, на котором конденсируется непрореагировавший материал. Вследствие того, что температура возгонки используемых металлсодержащих соединений лежит в области комнатных температур, особенно существенными становятся процессы перекристаллизации. Поэтому все узлы оборудования выполнены прогреваемыми.

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Получение покрытий Mo-C проводили путем термического разложения металлсодержащего соединения – гексакарбонила молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Гексакарбонил молибдена полностью испаряется при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, но заметная сублимация начинается уже при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Процесс нанесения покрытия контролировали с помощью температуры образца, рабочего давления в камере, способа испарения карбонила молибдена.

Для нагрева образца применили ВЧ-индуктор с рабочей частотой 3 МГц и эффективной мощностью $\sim 0,2$ кВт. Температура образца контролируется ИК-пирометром через специальное окно в дверце камеры. Давление регулировали, динамически изменяя скорость откачки вакуумной системы в пределах $2,6 \div 13$ Па ($0,02 \div 0,1$ Торр).

Испарение карбонила осуществлялось по двум схемам:

- Схема избыточного испарения, при которой в объеме контейнера испарялось большое количество карбонила. Затем по прогреваемому паропроводу газовая смесь подавалась непосредственно к образцу. Это позволяло получить большие потоки карбонила и, соответственно, высокую концентрацию молибдена в реакционном слое.
- По другой схеме (остаточная атмосфера) осуществлялось испарение небольшого количества карбонила непосредственно в объеме камеры. Таким образом получали равномерную концентрацию реакционного газа, состоящего из паров карбонила и окиси углерода.

Для проведения металлографических анализов на образцы нанесены покрытия на основе системы Мо-С. В качестве образцов выбраны распространенные в промышленности конструкционная сталь Х12Ф1 и жаропрочная сталь 25Х2МФ (ЭИ10), широко используемые в производстве прецизионных узлов трения авиационного агрегатостроения. Образцы из стали 25Х2МФ (ЭИ10) размером 20×10×5 мм полировали до шероховатости 8 класса ($R_a = 0,32$ мкм). Микротвердость НВ ~ 900. Образцы из стали Х12Ф1 56 ÷ 61HRC, размером 10×10×10 мм полировали до шероховатости 10 класса ($R_a = 0,063$ мкм) по заводским технологиям до требуемых геометрических параметров (неплоскостность – $\leq 0,001$ мм, шероховатость – $R_a = 0,08$ мкм).

Покрyтия Мо-С наносили также на внутренние калиброванные поверхности трубок Ø12×20. Класс чистоты обработанной поверхности – 9а.

Особенностью подготовки образцов является то, что их предварительная термообработка проводилась в полном соответствии с технологическим регламентом обработки конечных изделий, принятым в производстве. Как показали проведенные исследования, это существенным образом влияет на качество получаемого покрытия.

Металлографические исследования образцов с покрытиями структуры и свойств рабочих поверхностей (микрошлифы, твердость покрытия, определение геометрии поверхности после покрытия) проведены с использованием методов металлографического, химического, рентгеноструктурного и микро-рентгеноспектрального анализов, измерения микротвердости, шероховатости поверхностей трения. Металлофизические исследования полученных покрытий выполнены на растровом электронном микроскопе JSM T-300.

РЕЗУЛЬТАТЫ

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

Исследования проводились при температурах 350 – 450 °С. При более высоких температурах происходит отпуск стали, что резко снижает эксплуатационные характеристики ко-

нечного изделия и для промышленного применения неприемлемо.

Технологические данные процесса нанесения покрытий на стали 25Х2МФ (ЭИ10) и Х12Ф1 представлены в табл. 2.1, 2.2 и 3.

Таблица 2.1

Покрyтия Мо/МоС, полученные при напуске карбонила из контейнера

T, °C	P, Па	τ, мин	δ, мкм	V, μм/мин	Адгезия
350	5,20	10	8	0,80	+++
	10,00	10	7	0,70	+++
	5,30	15	17	1,13	+++
	11,0	15	10	0,67	+++
	8,80	30	25	0,83	+++
	11,0	30	31	1,03	++
400	5,60	5	3	0,60	++
	5,40	10	8	0,80	+
	5,50	10	6	0,60	+
	6,10	10	8	0,80	+
	5,00	15	10	0,67	+
	5,40	15	12	0,80	+
450	7,60	5	6	1,20	+++
	5,30	15	17	1,13	+++
	7,20	15	20	1,33	+++
	5,10	30	12	0,40	+++

+++ – покрытие удаляется только травлением

++ – незначительные сколы

+ – много сколов.

Таблица 2.2

Покрyтия Мо/МоС, полученные в атмосфере остаточных газов

T, °C	P, Па	τ, мин	δ, мкм	V, μм/мин	Адгезия
350	3,90	15	4	0,27	+++
	10,00	15	4	0,27	++
	12,00	30	10	0,33	+
	11,00	60	16	0,27	+
400	2,80	15	0,5	0,03	+
	3,20	30	1	0,03	+
	3,80	60	5	0,08	+
450	4,00	15	2	0,13	+
	3,70	30	4	0,13	+

В табл. 3 приведены параметры CVD-процесса нанесения Мо/МоС покрытий на образцы из стали Х12Ф1.

Свойства покрытий резко отличаются в заданном температурном интервале. При 350 °С и 450 °С наблюдается стабильно равномерное нанесение покрытия с высоким

Таблица 3

Параметры процесса нанесения CVD-покрытия

№ образца	T, °C	τ, мин	H _v , кг/мм ²	δ, мкм
23	430	10	2500	15
25	360	10	1800	10
25	290	10	2500	10

значением микротвердости: HB = 2200 при 350 °C, HB = 1700 при 450 °C. Толщина покрытия линейно зависит от времени выдержки. При 450°C покрытие имеет хорошее сцепление с основой, при более низкой температуре наблюдается слабая адгезия к исходному образцу.

Изменение рабочего давления в пределах 0,01 ÷ 0,1 Торр сказывается на соотношении Mo/MoC и приводит к незначительному снижению адгезии, которое становится более заметным при увеличении толщины покрытия.

Скорость осаждения покрытий, полученных в атмосфере остаточных паров при температуре 350 °C, равномерна на достаточно больших временных интервалах.

Микротвердость полученных Mo/MoC покрытий HB₁₀₀ = 1700 ÷ 2200. При этом скорости роста достигали 50 ÷ 70 мкм/час.

Также были отработаны технологии многостадийных процессов при проведении 3 ÷ 5 технологических циклов для получения толстых покрытий. При этом получены покрытия толщиной 100 мкм. Расслоение покрытия при этом не наблюдалось.

Однако качество покрытия ухудшается по мере увеличения толщины покрытия, что связано, очевидно, с накоплением больших внутренних напряжений в пленке, и для их снятия требуются нормализующие отжиги.

МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

На растровом электронном микроскопе JSM T-300 проведены металлофизические исследования полученных образцов. На рис. 3 показан внешний вид покрытия Mo-C на образцах стали X12Ф1 (поперечный шлиф) с отмеченными зонами анализа – а) и примерный химический состав анализируемых зон – б).

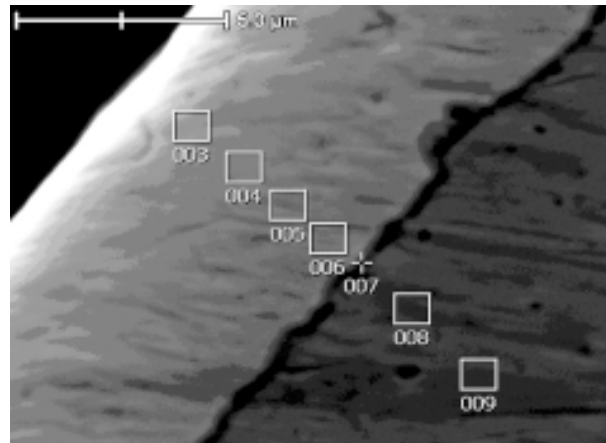


Рис. 3. Внешний вид покрытия Mo-C на образцах стали X12Ф1 с отмеченными зонами анализа – а) и химический состав анализируемых зон – б).

б) Химический состав анализируемых зон

№ точки	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	C
003	–	–	–	–	97,0	3,0
004	–	–	–	–	96,5	3,5
005	–	–	2,21	–	94,79	3,0
006	–	–	3,17	–	94,83	2,0
007	–	10,13	22,67	9,90	55,31	2,0
008	0,21	6,85	92,13	–	–	0,8
009	0,34	7,13	91,73	–	–	0,8

Внешний вид покрытия Mo/MoC на образце стали X12Ф1 в режиме картирования приведен на рис. 4.

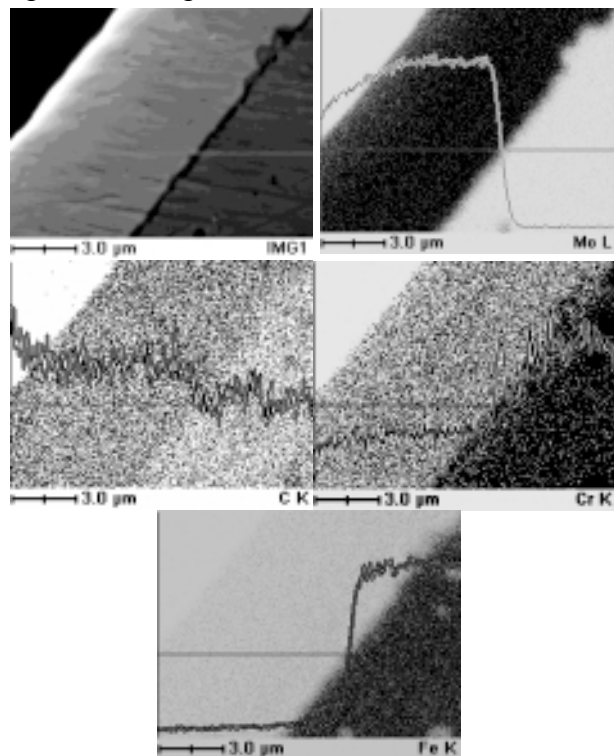
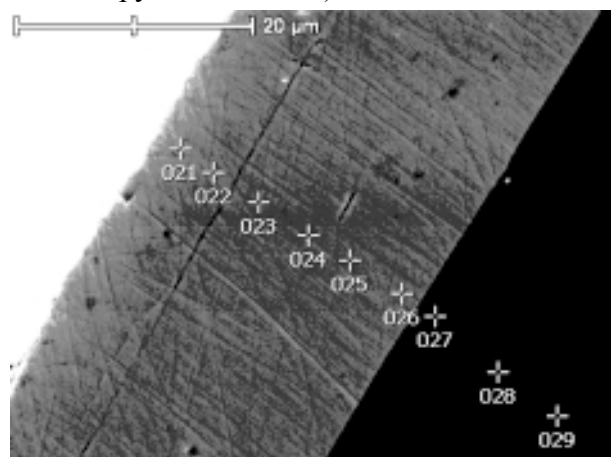


Рис. 4. Внешний вид покрытия Mo/MoC на образце стали X12Ф1 в режиме картирования. Большему содержанию элемента соответствует более интенсивная окраска.

На рис. 5 показан внешний вид покрытия Мо-С на образцах стали 25Х2МФ (ЭИ10) (поперечный шлиф) с отмеченными зонами анализа – а) и примерный химический состав анализируемых зон – б).



а) 25Х2МФ (ЭИ10)

Рис. 5. Внешний вид покрытия Мо-С на образцах стал- и 25Х2МФ (ЭИ10) с отмеченными зонами анализа – а) и химический состав анализируемых зон – б).

б) Химический состав анализируемых зон

№ точки	Si	Cr	Fe	C	Mo	W
021	–	–	–	3,40	94,12	2,48
022	–	–	–	3,32	94,01	2,67
023	–	–	–	3,05	95,61	1,34
024	–	–	–	3,40	94,80	1,80
025	–	–	–	3,18	94,64	2,18
026	–	–	2,72	1,98	93,69	1,57
027	0,17	1,93	97,69	0,22	–	–
028	0,25	1,88	97,55	0,32	–	–
029	0,27	1,67	97,86	0,19	–	–

Металлофизические исследования показали достаточно высокую степень совпадения фазового состава материала-основы – сталей Х12Ф1 и 25Х2МФ (ЭИ10) (зоны 009 и 029 соответственно).

На рис. 6, 7 приведены фотографии микрорельефа поверхности покрытий.

ВЫВОДЫ

1. На газофазном блоке установки “Avinit” изучена возможность нанесения покрытий методом осаждения из газовой фазы с использованием органических и металлоорганических веществ. Получены высокие производственные характеристики установки (скорость роста, качество покрытий).

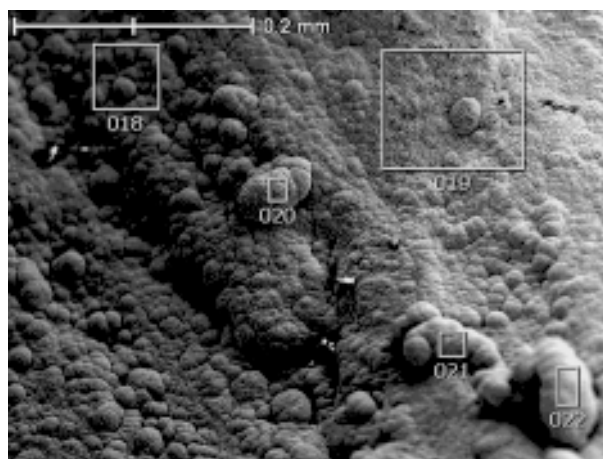


Рис. 6. Микрорельеф поверхности образца (сталь 25Х2МФ (ЭИ10)).

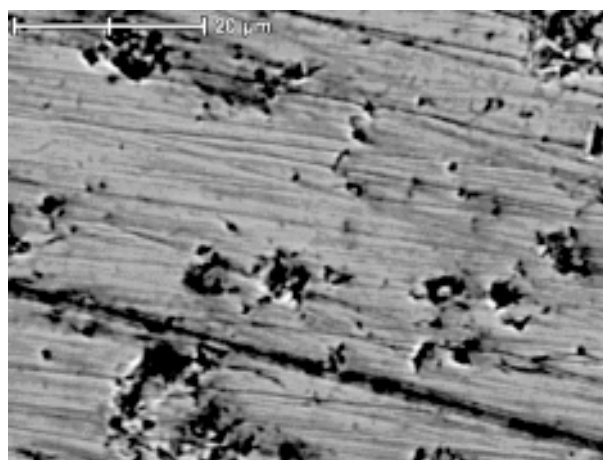


Рис. 7. Микрорельеф поверхности образца ((Х12Ф1) после полировки).

2. Разработан процесс нанесения карбид-молибденовых покрытий Мо-С методом газофазного осаждения. Получены композиционные покрытия на основе системы Мо-С. Проведена оптимизация процессов нанесения качественных прочносцепленных покрытий на опытных образцах. Измерены характеристики покрытий (микротвердость, фазовый состав, шероховатость, твердость основы).
3. Изучена кинетика процесса нанесения покрытий. Получена скорость нанесения покрытий до 50 – 90 мкм/час.
4. Металлографические исследования подтверждают возможность низкотемпературного нанесения качественных высокотвердых покрытий Мо-С в разработанном CVD процессе, при этом обеспечивается хорошая адгезия к материалам подложки (стали Х12Ф1, 25Х2МФ) без снижения прочностных характеристик стали и без ухудшения класса чистоты исходной поверхности.

5. Проведенные исследования обнаруживают высокие характеристики Mo-C покрытий и свидетельствуют о перспективности разработанных покрытий для выбора оптимальных конструкций покрытий для прецизионных узлов авиационного агрегатостроения. Отработаны эффективные опытные технологии нанесения покрытий. Воспроизводимость полученных покрытий позволяет в перспективе отрабатывать технологии для серийного производства
6. Сагалович О.В., Кононихин О.В., Попов В.В. та ін Установка Avinit для нанесення багатосферних функціональних покриттів//Фізическая инженерия поверхности. – 2010. – Т. 8. – С. 336-347.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В.Е., Нечипоренко Е.П., Криворучко В.М., Сагалович В.В. Иванов В.Е. Кристаллизация тугоплавких металлов из газовой фазы. – М.: Атомиздат. – 1974.
2. Белозерский Н.А. Карбонилы металлов. – М.: Metallurgizdat. – 1958.
3. Пауэлл К., Оксли Дж., Блочер Дж. мл. Осаждение из газовой фазы/Пер. с англ. – М.: Атомиздат. – 1970.
4. Wen-Cheng J. Wei., Ming-Hung Lo Processing and Properties of (Mo,Cr) Oxycarbides from MOCVD//Appl. Organometallic Chemistry. – 1998. – Vol. 12. – P. 201-220.
5. Douard A., Maury F. Reactivity of Cr(CO)₆ in atmospheric pressure CVD processes for the growth of various metallurgical coating//Rev. Adv. Mater. Sci. – 2007. – Vol. 15. – P. 24-32.
1. Ivanov V.E., Nechiporenko E.P., Krivoruchko V.M., Sagalovich V.V. Ivanov V.E. Kristallizacija tugoplavkih metallov iz gazovoj fazy. – M.: Atomizdat. – 1974.
2. Belozerskij N.A. Karbonily metallov. – M.: Metallurgizdat. – 1958.
3. Paujell K., Oksli Dzh., Blocher Dzh. ml. Osazhdenie iz gazovoj fazy/Per. s angl. – M.: Atomizdat. – 1970.
4. Wen-Cheng J. Wei., Ming-Hung Lo Processing and Properties of (Mo,Cr) Oxycarbides from MOCVD//Appl. Organometallic Chemistry. – 1998. – Vol. 12. – P. 201-220.
5. Douard A., Maury F. Reactivity of Cr(CO)₆ in atmospheric pressure CVD processes for the growth of various metallurgical coating//Rev. Adv. Mater. Sci. – 2007. – Vol. 15. – P. 24-32.
6. Sagalovich O.V., Kononihin O.V., Popov V.V. та in Ustanovka Avinit dlja nanesennja bagatosferovih funkcional'nih pokrittiv//Fizicheskaja inzhenerija poverhnosti. – 2010. – T. 8. – S. 336-347.