

УДК 621.793.3:620.17:620.178.169

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОДУКТА «БАРХОС» В CVD-МЕТОДЕ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДОХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

С. А. Крохмаль, Т. Н. Зуева, А. А. Суцая

*Институт физики твердого тела, материалов и технологий ННЦ «ХФТИ»,
Украина*

Поступила в редакцию 15.03.2016

Проведен анализ последних публикаций по методам CVD и структурных особенностей покрытий, получаемых этими методами. Исследованы структуры и размеры структурных компонентов карбидохромовых покрытий, полученных в диапазоне температур 400–550 °С из ХОЖ «Бархос», а также состав поверхностного слоя таких покрытий.

Ключевые слова: слоистость карбидохромового покрытия, жидкофазная инъекция прекурсора, поперечный излом, размеры структурных элементов, элементный и фазовый состав поверхностного слоя.

ЗАСТОСУВАННЯ ТЕХНІЧНОГО ПРОДУКТУ «БАРХОС» В CVD-МЕТОДІ ОДЕРЖАННЯ КАРБИДОХРОМОВИХ ПОКРИТТІВ

С. О. Крохмаль, Т. М. Зуєва, А. А. Суца

Проведено аналіз останніх публікацій по методах CVD і структурних особливостей покриттів, одержуваних цими методами. Досліджено структури та розміри структурних компонентів карбидохромових покриттів, отриманих у діапазоні температур 400–550 °С із ХОР «Бархос», а також склад поверхневого шару таких покриттів.

Ключові слова: шаруватість карбидохромового покриття, рідкофазна інжекція прекурсору, поперечний злам, розміри структурних елементів, елементний й фазовий склад поверхневого шару.

APPLICATION OF TECHNICAL PRODUCT «BARHOS» IN THE CVD-METHOD OBTAINING OF CHROMIUM CARBIDE COATINGS

S. A. Krokmal', T. N. Zueva, A. A. Sushchaya

The analysis of the recent literature on CVD methods and structural features of the coatings obtained by these methods was carried out. The structures and sizes of structural components of chromium carbide coatings obtained in the temperature range from 400–550 °C HOZh «Barkhos» as well as the composition of the surface coating layer was investigated.

Keywords: lamination of the coating chromium carbide, liquid-phase precursor injection, transverse fracture, the size of the structural elements, elemental and phase composition of the surface layer.

ВВЕДЕНИЕ

Основными методами получения покрытий в настоящее время являются магнетронное распыление, ионно-плазменный метод, а также электрохимическое осаждение покрытий. При использовании этих методов можно эффективно управлять фазовым и элементным составом покрытий в процессе их роста. Использование указанных методик наиболее эффективно при получении защитных покрытий на плоских изделиях и телах вращения. Однако при получении равнотолщинных покрытий на поверхностях сложного профиля возникают сложности технологического характера.

Покрытия на изделиях сложной формы можно получать при химическом осаждении

из газовой фазы, что обусловлено высокой степенью хаотизации конденсируемых частиц. Также этот метод эффективен для нанесения покрытий на внутренние полости и, в частности, на внутренние поверхности труб. В литературе встречаются также данные об использовании CVD-методов для получения защитных покрытий для получения покрытий на изделия сложной геометрии. Специфика данных методов состоит в том, что при всей относительной простоте процесса и применяемого оборудования необходимо обеспечить равномерный нагрев покрываемой поверхности и доставку к ней достаточного количества прекурсора. Скорости осаждения покрытия, реализуемые способами CVD,

определяются количеством прекурсора и могут достигать 1 мм/час, обеспечивая при этом высокую коррозионную и эрозионную стойкость.

Используя CVD-методы можно получать наномодифицированные материалы, обеспечивающие высокие эксплуатационные характеристики обработанных поверхностей.

Современные технологии, основанные на использовании CVD-методов, позволяют в широких пределах варьировать размеры структурных элементов (зерен, фаз, слоев и т. д.). Как показал анализ, при переходе к микро- и наноструктурам может быть выделено как минимум два критических размера при достижении которых происходит существенное изменение механизма упрочнения ($d_{крит1} = 1$ мкм; $d_{крит2} = 30$ нм [1]). Для покрытий и тонких слоев такое увеличение уровня прочности может быть относительно легко достижимо (в отличие от объемных материалов) и полезно для повышения надежности и эксплуатационных свойств узлов оборудования.

Получение наноструктур CVD методами может быть обеспечено при использовании в качестве прекурсоров металлоорганических соединений.

Осаждаемые покрытия обладают высокими эксплуатационными свойствами. Так, использование аморфных хромкарбидных и хром-карбо-нитридных покрытий, полученных химическим осаждением из газовой фазы смеси бис-бензолхрома и NH_3 (или N_2H_4), позволяет увеличить стойкость к различным видам износа.

Для оптимизации процесса получения таких покрытий были проведены работы [2, 3] по выбору прекурсоров, обеспечивающих получение покрытий требуемого состава, по термодинамическим расчетам для выбора прекурсоров, по оптимизации условий осаждения и механизмов реакции, а также по управлению содержанием углерода в хромовых покрытиях.

Дальнейшее улучшение эксплуатационных характеристик хромкарбидных и хром-карбо-нитридных покрытий достигается применением слоистых материалов. Использование впрыска переменной газовой смеси аргона и метана для получения многослойных

покрытий типа Cr/CrC с толщинами слоев от 20 до 300 нм [4, 5] и суммарной толщиной 1,5 мкм показало, что такие слоистые металл-керамические покрытия на основе хрома со слоями нанометрового размера по своим механическим и трибологическим свойствам заметно превосходят покрытия, состоящие из индивидуальных компонентов этих слоев.

Для получения слоистых покрытий заданного профиля и периодичности слоев с использованием в качестве прекурсора хромоорганической жидкости (ХОЖ) «Бархос», представляющего собой смесь гомологов бис-ареновых соединений хрома, авторами [6] использовалось периодическое импульсное изменение давления газа-разбавителя в зоне осаждения.

В работе [7] описана новая технология прямого впрыска (инъекции) жидкого прекурсора (DLI-direct liquid injection) в реакционный объем для CVD процессов. Эта технология реализуется при давлении вплоть до атмосферного и является перспективной для промышленного применения и требует высокого расхода прекурсора. DLI-CVD-технологии легко поддаются термодинамическим расчетам, т. е. оценке влияния основных параметров роста, таких как температура, общее давление и исходный фазовый состав газа на состав осажденных фаз. На основании результатов этих расчетов, покрытия из карбидов и нитридов хрома и металлического хрома были успешно осаждены методом DLI-CVD при атмосферном давлении, как в виде отдельных фаз, так и наноструктурированных многослойных твердых покрытий [7]. В качестве реагента применяли бис-бензол хрома, к использованию которого авторы вернулись после более чем пятнадцатилетнего перерыва в работах с этим прекурсором.

Для повышения эффективности промышленного применения получаемых методом DLI-CVD покрытий проводились работы [8, 9], посвященные разработке и оптимизации механизмов подачи реагента и конструкционной оснастки. С этой целью предложен вариант впрыска (инъекции) жидкого прекурсора путем создания пульсации давления с помощью ультразвукового распылительного сопла [9]. Отличительной особенностью

этого способа является отказ от использования газа-носителя. Мгновенное испарение распыленных капелек приводит к резкому импульсу давления в реакторе. Быстрое расширение паров прекурсора в реакционной камере способствует их «хорошему перемешиванию» в реакторных условиях, что позволяет получать достаточно однородные по толщине покрытия на изделиях сложной формы. Применение такого способа доставки реагента позволило получать слоистые карбидохромовые покрытия со скоростью роста 15 мкм/мин [10].

Приведенные результаты свидетельствуют об активизации исследований по развитию CVD процессов и актуальности данного направления исследований. Экономическая эффективность процесса зависит также от стоимости прекурсоров, которые применяют для получения покрытий. Особое внимание привлекает процесс с использованием технического продукта ХОЖ «Бархос», стоимость которого более чем в 10 раз ниже стоимости очищенного бис-бензолхрома, применяемых в традиционных технологиях.

Задачей настоящей работы являлись исследования возможностей получения, структуры и свойств карбидохромовых покрытий из технического продукта ХОЖ «Бархос».

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты по осаждению карбидохромовых покрытий из ХОЖ «Бархос» (ТУ-1149-78) проводили на лабораторной экспериментальной установке, конструкция которой позволяла осуществлять осаждение покрытий с достаточно высокими скоростями осаждения и обеспечивала максимальную эффективность использования прекурсора и высокие скорости осаждения покрытия. Доставку реагента максимально близко к зоне осаждения осуществляли в жидком виде с учетом его физических свойств.

Для этого внутри кварцевой вакуумной камеры был установлена отдельная индукционно прогреваемая камера осаждения меньшего объема, на стенках которой размещались покрываемые образцы. Подачу реагента проводили в жидкой фазе вплоть до камеры осаждения по каналу, который входил внутрь камеры и прогревался до

температуры, необходимой для испарения жидкого реагента, и через распределительные сопла поступал на покрываемые образцы. Нагрев сопла происходил как за счет теплового излучения со стенок реакционного объема, так и за счет индукционных токов. Перегреву канала препятствовал отбор тепла на нагрев и испарение реагента. Это позволяло избежать непроизводительного расхода реагента и зарастания отверстий распределительного сопла. Объем реакционной камеры составлял 0,1 л, а реактора — 2 л. При этом площадь внутренней поверхности составляла 125 см², а отношение S/V — 1,25, где S — площадь реакционной зоны (зоны осаждения), а V — ее объем.

Регулировку скорости отвода продуктов распада из зоны осаждения проводили изменением площади отверстий в торцевых крышках реакционного объема. Высокую скорость отвода продуктов распада достигали за счет соотношения объемов реакционного объема (зоны) и реакционной камеры. Изменение соотношения S/V осуществляли снижением сечения реакционного объема при постоянной его высоте путем его замены. Температуру подложки контролировали по показаниям измерительной аппаратуры высокочастотного генератора ВЧИ4-10У4, предварительно определив зависимость температуры реакционного объема от мощности, подводимой от генератора. Оценку давления внутри камеры осаждения производили по измеренному давлению на выходе реакционной камеры и соотношения объемов данной камеры и камеры осаждения.

Скорость подачи реагента в ходе экспериментов изменяли от 1,5 до 9 г/час. Достигнутые скорости осаждения покрытия при этом составляли 0,1–12 мкм/мин. Температуру поверхности осаждения в ходе процесса осаждения поддерживали в диапазоне от 400 до 530 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате экспериментов были получены хромкарбидные покрытия на подложках из различных материалов. Металлографические исследования характерных структур

покрытий, полученных в ходе экспериментов, показаны на рис. 1.

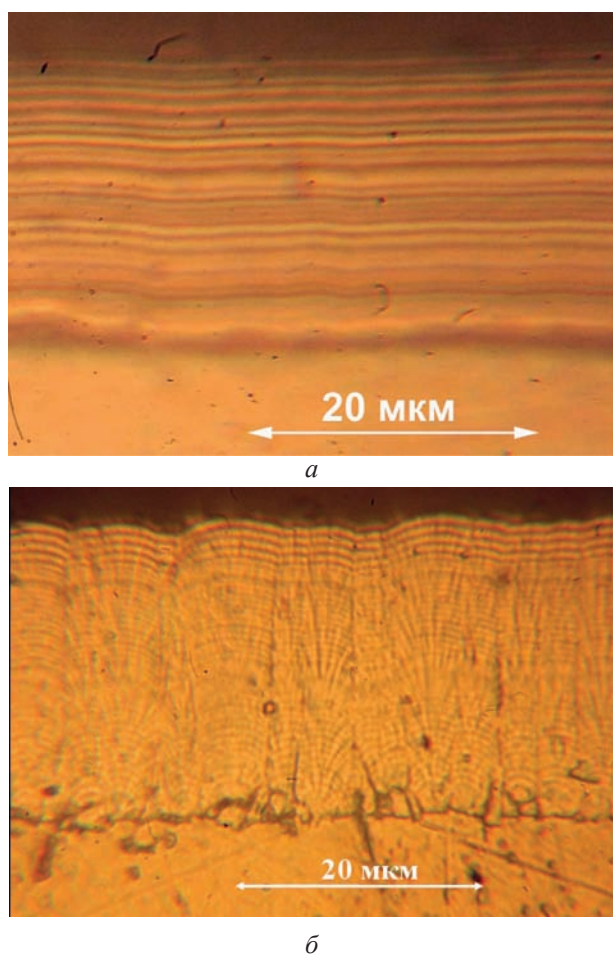


Рис. 1. Характерные структуры карбидохромовых покрытий: *а* — слоистая, *б* — слоисто-столбчатая

Структуру покрытий выявляли на поперечных металлографических шлифах с использованием травления реактивом Мураками. Одной из причин возникновения слоистости в покрытиях являются сильные колебания, как давления в реакционном объеме, так и температуры покрываемой поверхности в процессе осаждения покрытия [6, 10].

Толщина слоев в покрытии изменялась от 0,08 мкм до 1–2 мкм. Визуально слои отличались по цвету — «темные» и «светлые», при этом толщина «темных» слоев была заметно меньше. Исследования авторов [11] работы показали, что слои отличаются не только содержанием углеродсодержащих примесей, но и различной дисперсностью покрытий. Такие покрытия, полученные в диапазоне температур 400–500 °С, содержат кристаллиты двух рангов — 10 и 80 нм.

Структурные особенности полученных покрытий исследовали на свежих изломах покрытия с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 7001F фирмы JEOL.

Была определена температурная граница образования слоистых покрытий, получаемых методами MOCVD с использованием в качестве реагента технического продукта ХОЖ «Бархос».

На рис. 2 представлены фотографии сколов покрытия при разном увеличении, полученных в диапазоне температур 380–400 °С на медной подложке. Как видно, образования слоистой структуры на изломе при увеличении 10,000 не наблюдается. Фотографии сколов покрытия в двух перпендикулярных плоскостях, представленные на рис. 3, демонстрируют различную морфологию поверхности излома. Причиной различия

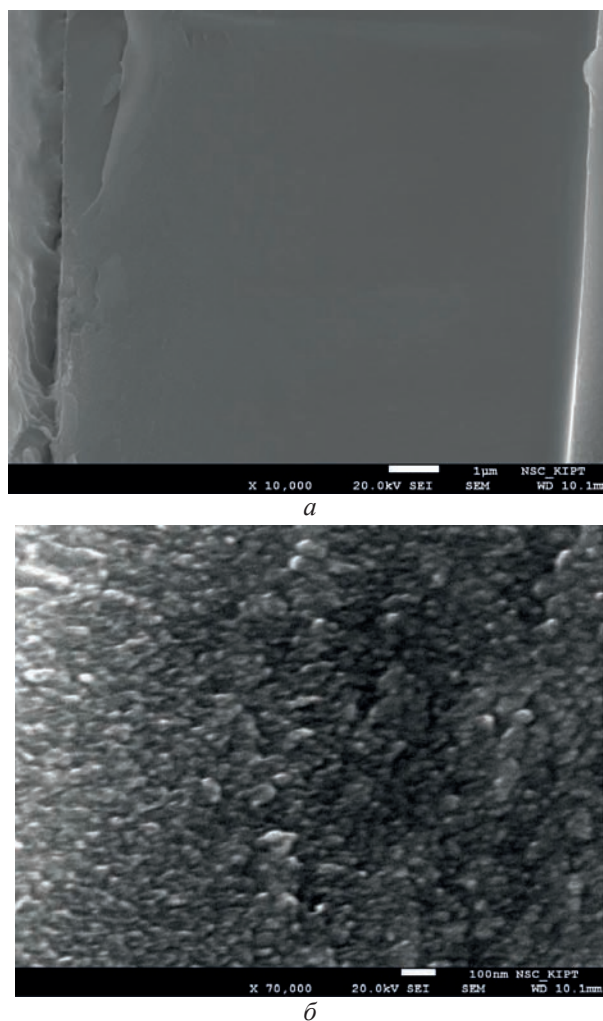


Рис. 2. Сколы пиролитического карбидохромового покрытия толщиной 10 мкм *а* — $\times 10000$; *б* — $\times 70000$

может являться либо анизотропия свойств материала, либо различия в направлениях воздействия приложенных сил, вызвавших разрушение покрытия. Размеры структурных элементов покрытия свидетельствуют об аморфности покрытия. А поскольку аморфные покрытия не имеют анизотропии свойств, то, скорее всего, различие в морфологии поверхности излома обусловлено различием в направлениях приложения сил, вызвавших излом покрытия.

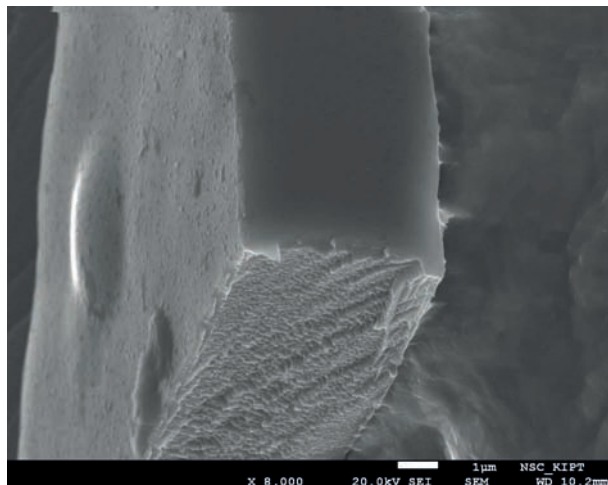


Рис. 3. Два вида поверхности излома одного и того же покрытия пиролитического хрома, полученного при $T_{oc} = 380\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ на медной подложке

Небольшое увеличение температуры осаждения до $400\text{--}430\text{ }^{\circ}\text{C}$ при таких же условиях осаждения приводит к появлению слоев внутри покрытия рис. 4.

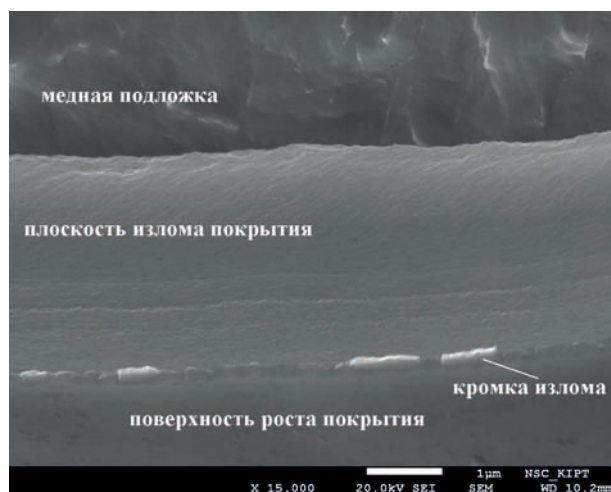


Рис. 4. Появление слоев в покрытии пиролитического хрома, полученного при $T_{oc} = 400\text{--}430\text{ }^{\circ}\text{C}$ на медной подложке

При температуре осаждения покрытия $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ на рис. 5 видно появление слоистой структуры покрытия.

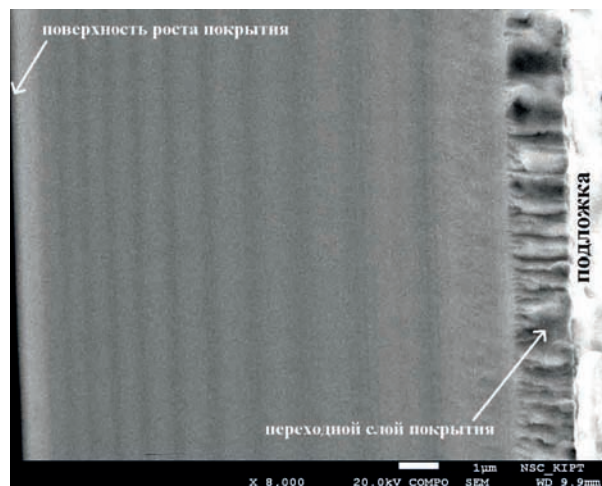


Рис. 5. Слоистое покрытие пиролитического хрома, полученного при $T_{oc} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ на медной подложке; средняя скорость осаждения $4,5\text{--}6\text{ мкм/мин}$; отношение $S/V = 6\text{ см}^{-1}$

Средняя за время процесса скорость осаждения составляла $4,5\text{--}6\text{ мкм/мин}$. Образование переходного слоя со столбчатой структурой небольшой толщины ($\approx 1\text{ мкм}$) на начальной стадии осаждения характерно при осаждении таких покрытий [12].

Далее, со скачком давления в зоне осаждения, обусловленного появлением большого количества продуктов распада, происходит рост покрытия, имеющего слоистую структуру. Резкое возрастание давления в зоне реакции в сочетании с ограниченностью скорости откачки обуславливает образование слоев. Давление продуктов распада может превышать давление исходного реагента в $10^2\text{--}10^3$ раз, а скорость роста покрытия может достигать значения на уровне 40 мкм/мин [13]. Как видно из рис. 5, толщина слоев покрытия по мере его роста снижается примерно в три раза. Толщина светлых слоев снижается приблизительно с $1,2\text{ мкм}$ до $0,4\text{ мкм}$, темных — с $0,6\text{ мкм}$ до $0,2\text{ мкм}$. Отсутствие четкой границы между слоями не позволяет точно определять размеры слоев и их периодичность. Этот фактор, с нашей точки зрения, может положительно сказываться на прочности связи между слоями покрытия. При более внимательном рассмотрении видно, что темные слои могут «расщепляться» на более тонкие подслои рис. 5.

Снижение толщины всех слоев по мере удаления от подложки связано с порционным характером подачи реагента и плавным снижением скорости его подачи в течение процесса при расходе порции, которая обусловлена как конструкционной особенностью распределительного сопла, так и способом подачи прекурсора. Таким образом, осуществляя более тонкую регулировку скорости подачи реагента в зону осаждения, можно регулировать толщины получаемых слоев покрытия. Решение этой задачи требует изменение конструкции дозирующего устройства действующей лабораторной установки, которое позволит снизить дискретность подачи прекурсора.

Снимок поверхности скола покрытия для случая, когда реакционная камера являлась одновременно и реакционным объемом, приведен на рис. 6.

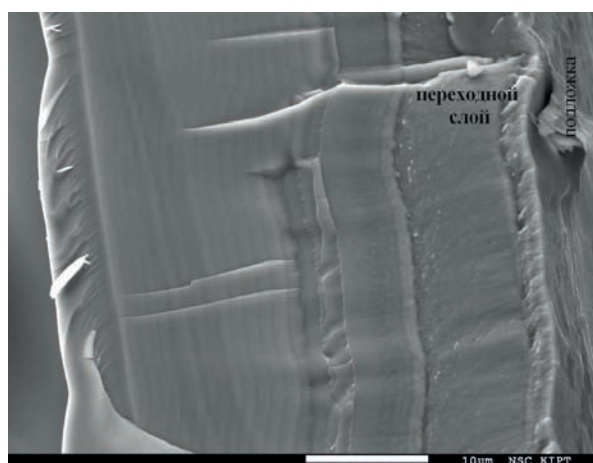


Рис. 6. Слоистое покрытие пирохромического хрома, полученного при $T_{oc} = 500$ °С на алюминиевой подложке; средняя скорость осаждения 1–1,2 мкм/мин; отношение $S/V = 0,065$ см⁻¹

Осаждение покрытия в этом эксперименте вели сначала при скорости подачи реагента 9 г/час, а потом со скоростью 3 г/час. Сравнительно высокая скорость подачи реагента на первом этапе осаждения покрытия не могла обеспечить заметных импульсов (перепадов) давления в зоне осаждения для образования слоистой структуры покрытия. Фиксированная скорость откачки из реакционной камеры, обусловленная параметрами откачной системы экспериментальной установки, а также избышек паров реагента в объеме нивелировали перепады как парциального

давления реагента, так и общего давления в камере. Кроме того, такой режим приводит к непроизводительному расходу прекурсора. В результате, особенно на начальной стадии, покрытия имели столбчатую и слоистостолбчатую структуру. Элементы слоистости в структуре покрытия стали проявляться по мере снижения температуры подложки, обусловленной сильной эндотермичностью процесса осаждения. После снижения скорости подачи реагента до 3 г/час на втором этапе осаждения, при неизменной скорости откачки из системы и мощности нагрева покрываемой поверхности, перепады давления, обусловленные автоколебательным характером процесса осаждения [14], возросли, так как система откачки из зоны реакции смогла обеспечить необходимую скорость отвода продуктов распада, а соответственно и перепад давления над поверхностью роста покрытия. Толщина «светлых» слоев покрытия при этом составила 0,3–0,6 мкм, а «темных» — 0,08–0,15 мкм.

Слои карбидохромового покрытия отличаются по своему размеру, составу, структуре и фазовому составу. Известно [11], что покрытия, получаемые в проточном реакторе из ХОЖ «Бархос» в диапазоне температур 400–500 °С содержат карбид хрома Cr_7C_3 , находящийся в ультрадисперсном (нанокристаллическом) состоянии. Также в состав получаемых покрытий входят рентгеноаморфный кристаллический хром, как свободный, так и связанный углерод [12, 15]. Кроме того, в составе покрытия были обнаружены водород, кислород и азот. Так, поверхностный слой покрытия содержит 2–3 % (ат.) азота и ≈ 1 % (ат.) водорода.

Образование слоев покрытия происходит при переходном режиме ведения процесса осаждения на границе между кинетической и диффузионной областью протекания процесса. Переходная область протекания процесса представляет особый интерес с точки зрения свойств получаемых горизонтально-слоистых покрытий. Диаграмма вероятностных режимов формирования структур и фазового состава в зависимости от параметров процесса осаждения, получаемых

пиrolитических карбидохромовых покрытий приведена в работе авторов [16]. В структуре горизонтально-слоистых покрытий наблюдаются как однородные слои аморфной фазы, так и слои кристаллической хром-карбидной смеси. Осаждение покрытий происходит попеременно по механизму, характерному для кинетической области, и по механизму диффузионной области. Автоколебания параметров осаждения (температуры, концентраций, давления), обусловленные эндотермическим эффектом термического распада МОС, а также конечной скоростью отвода продуктов распада из реакционной зоны, приводит к периодическому изменению режима осаждения покрытий (от кинетического к диффузионному) и тем самым получению слоев покрытия с существенно различающимися фазовым составом и структурой. Общий вид излома такого покрытия показан на рис. 7.

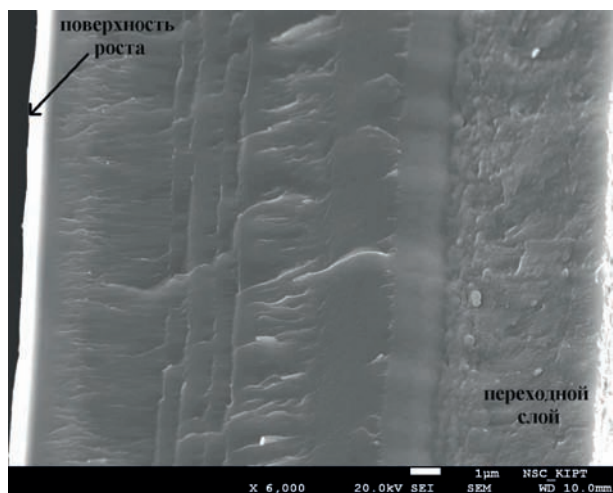


Рис. 7. Общий вид поверхности излома слоисто-столбчатого пиrolитического карбидохромового покрытия на графите, 500 °С, толщина покрытия 18 мкм, средняя скорость осаждения 0,9 мкм/мин; отношение $S/V = 0,08\text{см}^{-1}$

Толщина переходного слоя от подложки несколько увеличена — 5–5,5 мкм, что является следствием примененной схемы процесса осаждения. Далее следуют слои покрытия толщиной от 0,7 до 4 мкм.

Снимок этой же поверхности излома покрытия при большом увеличении, выполненный с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 7001F, представлен на рис. 8. Как видно из рисунка, размеры структурных элементов покрытия со

слоисто-столбчатой структурой изменяются в пределах от 10 до 25 нм.

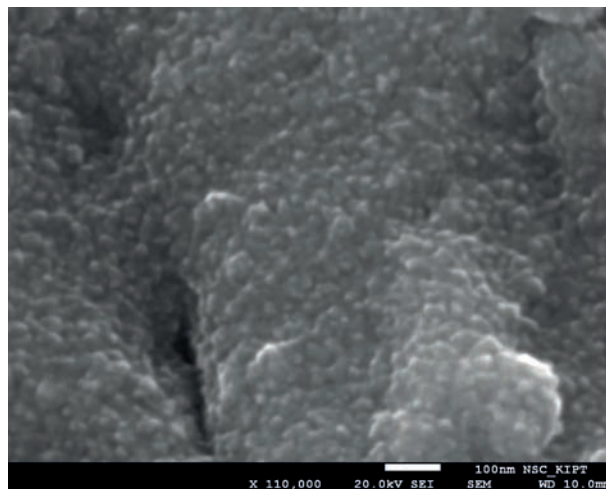


Рис. 8. Поверхность скола слоисто-столбчатого пиrolитического карбидохромового покрытия толщиной 18 мкм, полученного при температуре осаждения 500 °С, отношение $S/V = 0,08\text{см}^{-1}$, средняя скорость осаждения — 0,9 мкм/мин, $\times 110,000$

Снимок участка поверхности излома покрытия со слоистой структурой при большом увеличении, общий вид которого приведен на рис. 6, показан на рис. 9.

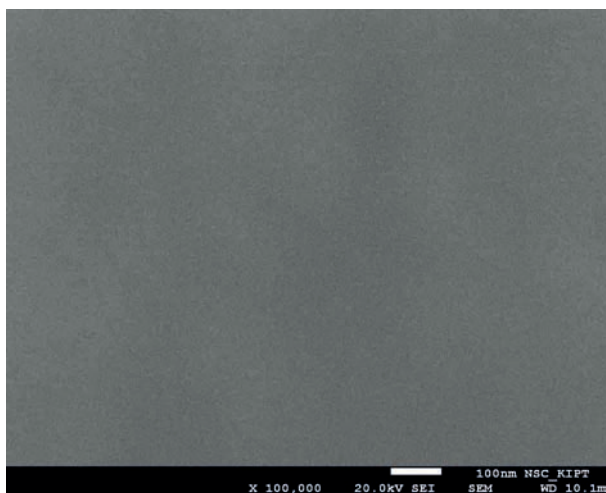


Рис. 9. Фрагмент поверхности излома слоистого участка карбидохромового покрытия, полученного на алюминиевой подложке, ширина участка 1,2 мкм; увеличение 100,000

Толщина светлых слоев такого карбидохромового покрытия 200–300 нм, темных — 80–120 нм. Структурные элементы этого покрытия имеют размеры порядка 2–4 нм.

Таким образом, видно, что покрытия с горизонтально-слоистой структурой формируются из более мелких структурных элементов.

Возможности применения метода МОСVD для получения карбидохромовых покрытий на поверхности сложного профиля с высокими скоростями роста рассмотрены в работе [17].

В опубликованной работе авторов, занимающихся проблемами осаждения покрытий из бис-ареновых соединений [9], рассмотрены возможности масштабирования результатов исследований в промышленных процессах для коммерциализации CVD методов.

Для более детальных исследований состава и структуры получаемых карбидохромовых покрытий был использован метод РФЭС в сочетании с послойным стравливанием материала покрытия с помощью ионов аргона. Исследования покрытия методами РФЭС показали, что в состав приповерхностного слоя карбидохромового покрытия помимо хрома и его карбидов входят углерод, кислород, азот и водород. Появление кислорода и азота в покрытии обусловлено наличием остаточной атмосферы в объеме реактора. Кроме того, дополнительное появление оксидов хрома в приповерхностном слое покрытия возможно во время вскрытия установки после процесса осаждения покрытия, когда образцы еще имеют температуру, близкую к температуре осаждения и достаточную для образования оксидов. Источником углерода и водорода в слоях покрытия являются осколки ареновых соединений, образующиеся при термораспаде прекурсора, которые замуровываются в покрытие в процессе его роста. Предварительные исследования элементного состава покрытия показали, что приповерхностный слой покрытия обогащен оксидами хрома, количество которых превышает содержание металлического хрома. Это является следствием попадания атмосферного кислорода на горячую подложку.

Это подтверждается тем, что при повышенном содержании карбида хрома в покрытии соответственно снижается соответственно (рис. 10) суммарное содержание оксидов от CrO до CrO₃, поскольку кислород взаимодействует только с металлическим хромом.

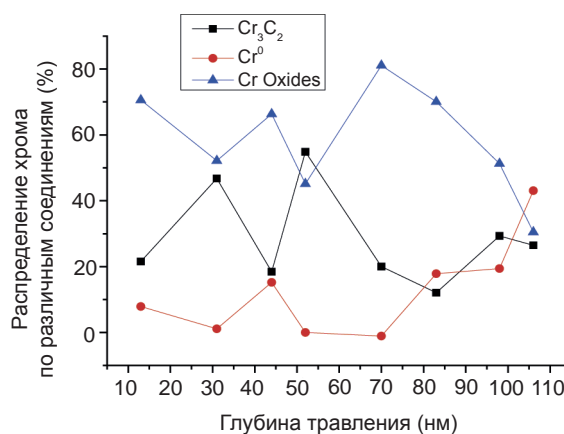


Рис. 10. Профили распределения хрома и его соединений в приповерхностном слое покрытия

Массовое содержание хрома в покрытии составляет 60–75% (масс.), а углерода 10–25% (масс.), как это показано на рис. 11.

Содержание большого количества кислорода на такой глубине может свидетельствовать о том, что процесс осаждения на еще горячей подложке мог продолжаться после напуска атмосферы в камеру в присутствии паров прекурсора.

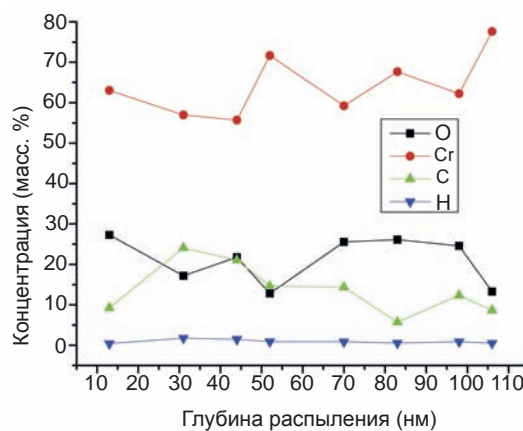


Рис. 11. Профили распределения основных элементов в приповерхностном слое покрытия

Соотношение содержания углерода и водорода в приповерхностном слое покрытия, приведенное на рис. 12, может говорить о присутствии бензольных колец и свободного углерода.

Возрастание содержания кислорода на глубине 100 нм, скорее всего, говорит о том, что в процессе осаждения при атмосферном давлении на поверхностиросло более 100 нм покрытия.

Очевидно, что дальнейшие исследования покрытия позволят более точно

определить периодичность слоев покрытия и их элементный и фазовый состав.

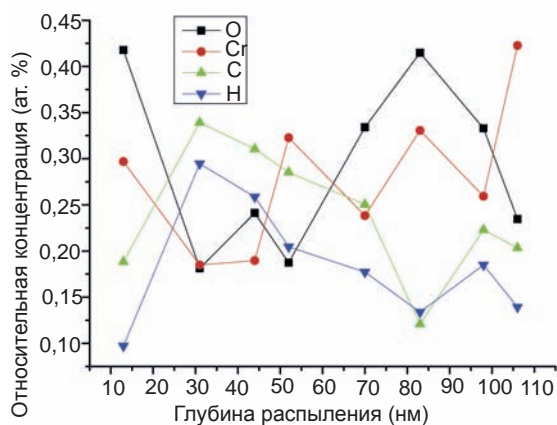


Рис. 12. Профили распределения основных элементов в приповерхностном слое покрытия

Проведенные ранее исследования коррозионной [18] и кавитационной [19, 20] стойкости таких карбидохромовых покрытий свидетельствуют о том, что именно структурные особенности покрытий являются причиной их повышенной стойкости к износу.

ВЫВОДЫ

1. Метод MOCVD позволяет получать слоистые карбидохромовые покрытия с толщиной слоев от 0,08 до 4 мкм из ХОЖ «Бархос», который выпускается промышленным способом.
2. Размеры структурных элементов полученных карбидохромовых покрытий лежали в диапазоне от 2 до 40 нм.
3. Размеры слоев покрытия и его структурных элементов определяются как параметрами проведения процесса осаждения (температурой, давлением, скоростью отвода продуктов распада из зоны осаждения и концентрацией прекурсора), так и геометрией реакционной зоны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Материалы 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» // Украина. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2011. — 430 с.
2. Schuster F. and Maury F. Characterization of chromium nitride and carbonitride coatings deposited at low temperature by organometallic chemical vapour deposition // Surface and

Coatings Technology. — 1991. — Vol. 46. — P. 275–288.

3. Maury F., Gueroudji L., Vahlas C. Selection of metalorganic precursors for MOCVD of metallurgical coatings: application to Cr-based coatings // Surface and Coatings Technology. — 1996. — Vol. 86–87. — P. 316–324.
4. Romero J., Lousa A., Martinez E., Esteve J. Nanometric chromium/chromium carbide multilayers for tribological applications // Surface and Coatings Technology. — 2003. — Vol. 163–164. — P. 392–397.
5. Gomez M. A., Romero J., Lousa A., Esteve J. Tribological performance of chromium carbide multilayers deposited by r. f. magnetron sputtering // Surface & Coatings Technology. — 2005. — Vol. 200. — P. 1819–1824.
6. Лахтин Ю. М., Коган Я. Д., Горовой А. П. и др. Исследование физико-механических свойств пиролитических хромовых покрытий / Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов // Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещ. Горький. — М.: Наука, 1987. — С. 68–71.
7. Douard A., Bernard C., Maury F. Thermodynamic simulation of atmospheric DLI-CVD processes for the growth of chromium-based hard coatings using bis(benzene) chromium as molecular source // Surface & Coatings Technology. — 2008. — Vol. 203. — P. 516–520.
8. Maury F., Douard A., Delclos S., Samelor D., Tendero C. Multilayer chromium based coatings grown by atmospheric pressure direct liquid injection CVD // Surface & Coatings Technology. — 2009. — Vol. 204. — P. 983–987.
9. Darryl Lee, Susan Krumdieck, Sam Davies Talwar Scale-up design for industrial development of a PP-MOCVD coating system // Surface and Coatings Technology. — 2013. — Vol. 230. — P. 39–45.
10. Крохмаль С. А., Зуева Т. Н. Получение пиролитических покрытий из карбида хрома на внутренних поверхностях протяженных каналов // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». — Харків: НТУ «ХПІ». — 2008. — № 41. — С. 29–38.
11. Щуров А. Ф., Коткис А. М., Домрачев Г. А.

- и др. Структура покрытий, получаемых термическим разложением хромоорганических соединений // ДАН СССР. — 1986. — Т. 291, № 1. — С. 129–132.
12. Лахтин Ю. М., Коган Я. Д., Горовой В. А. Получение защитных покрытий пиролизом металлоорганических соединений хрома // *Металловедение и термическая обработка металлов*. — 1985. — № 8. — С. 30–35.
 13. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Жук Б. В. и др. — М.: Наука, 1981. — 322 с.
 14. Лахтин Ю. М., Коган Я. Д., Горовой А. П. и др. Парофазная технология получения защитных покрытий термораспадом металлоорганических соединений хрома // *Техника, экономика, информация: Сборник сер. технология*. — 1986. — Вып. 1. — С. 3–12.
 15. Maury F., Oquab D., Manse J. C., Morancho R., Nowak J. F., Gauthier J. P. Structural characterization of chromium carbide coatings deposited at low temperature by low pressure chemical vapour decomposition using dicumene chromium // *Surface and Coatings Technology*. — 1990. — Vol. 41, Issue 1. — P. 51–61.
 16. Лахтин Ю. М., Коган Я. Д., Горовой А. П., Иванов Л. Л. «Упрочнение режущего инструмента пиролитическими хромовыми покрытиями» — В сб. «Техника, экономика, информация» сер. Технология. — 1988. — Вып. 4. — С. 34–41.
 17. Крохмаль С. А., Зуева Т. Н. «Влияние структурных особенностей пиролитических карбидохромовых покрытий на их свойства» // 8 Міжнародну конференцію «Матеріали і покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва і утилізації виробів». — Санаторій «Понізовка» АРК, Україна, 2014.
 18. Крохмаль С. А., Зуева Т. Н. «Структура і механічні властивості багатоварштових карбидохромових покриттів, отриманих методом MOCVD» // Тез. докл. на 55 Міжнародну конференцію «Актуальні проблеми надійності». — Харків, Україна, 2014. — 102 с.
 19. Крохмаль С. А., Коваленко В. И., Зуева Т. Н. «Увеличение стойкости сложнопрофильных деталей узлов запорной арматуры используемой в оборудовании АЭС и ТЭС» — Ресурс-2012 // Международная научно-техническая конференция «Конструкционная прочность материалов и ресурс оборудования АЭС». — Киев, 2012.

LITERATURA

1. Materialy 51-j Mezhdunarodnoj konferencii «Aktual'nye problemy prochnosti» // Ukraina. — Har'kov: NNC HFTI, 2011. — 430 p.
2. Schuster F. and Maury F. Characterization of chromium nitride and carbonitride coatings deposited at low temperature by organometallic chemical vapour deposition // *Surface and Coatings Technology*. — 1991. — Vol. 46. — P. 275–288.
3. Maury F., Gueroudji L., Vahlas C. Selection of metalorganic precursors for MOCVD of metallurgical coatings: application to Cr-based coatings // *Surface and Coatings Technology*. — 1996. — Vol. 86–87. — P. 316–324.
4. Romero J., Lousa A., Martinez E., Esteve J. Nanometric chromium/chromium carbide multilayers for tribological applications // *Surface and Coatings Technology*. — 2003. — Vol. 163–164. — P. 392–397.
5. Gomez M. A., Romero J., Lousa A., Esteve J. Tribological performance of chromium carbide multilayers deposited by r. f. magnetron sputtering // *Surface & Coatings Technology*. — 2005. — Vol. 200. — P. 1819–1824.
6. Lahtin Yu. M., Kogan Ya. D., Gorovoj A. P. i dr. Issledovanie fiziko-mehaničeskikh svojtstv pirolitičeskikh hromovyh pokrytij / Priimenenie metalloorganičeskikh soedinenij dlya polucheniya neorganičeskikh pokrytij i materialov // *Tez. dokl. 5-go Vsesoyuz. sovesch. Gor'kij*. — M.: Nauka, 1987. — P. 68–71.
7. Douard A., Bernard C., Maury F. Thermodynamic simulation of atmospheric DLI-CVD processes for the growth of chromium-based hard coatings using bis(benzene)chromium as molecular source // *Surface & Coatings Technology*. — 2008. — Vol. 203. — P. 516–520.
8. Maury F., Douard A., Delclos S., Samelor D., Tendero C. Multilayer chromium based coatings grown by atmospheric pressure direct liquid injection CVD // *Surface & Coatings Technology*. — 2009. — Vol. 204. — P. 983–987.

9. Darryl Lee, Susan Krumdieck, Sam Davies Talwar Scale-up design for industrial development of a PP-MOCVD coating system // *Surface and Coatings Technology*. — 2013. — Vol. 230. — P. 39–45.
10. Krohmal' S. A., Zueva T. N. Poluchenie piroliticheskikh pokrytij iz karbida hroma na vnutrennih poverhnostyah protyazhennykh kanalov // *Vistnik Nacional'nogo tehničnogo universitetu «HPI»*. Zbirnik naukovih prac'. Tematicnij vipusk «Himiya, himichna tehnologiya ta ekologiya». — Harkiv: NTU «HPI». — 2008. — No. 41. — P. 29–38.
11. Schurov A. F., Kotkis A. M., Domracheev G. A. i dr. Struktura pokrytij, poluchaemykh termicheskim razlozheniem hromoorganicheskikh soedinenij // *DAN SSSR*. — 1986. — Vol. 291, No. 1. — P. 129–132.
12. Lahtin Yu. M., Kogan Ya. D., Gorovoj V. A. Poluchenie zaschitnykh pokrytij pirolizom metalloorganicheskikh soedinenij hroma // *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. — 1985. — No. 8. — P. 30–35.
13. Osazhdenie plenok i pokrytij razlozheniem metalloorganicheskikh soedinenij Gribov B. G., Domracheev G. A., Zhuk B. V. i dr. — M.: Nauka, 1981. — 322 p.
14. Lahtin Yu. M., Kogan Ya. D., Gorovoj A. P. i dr. Parofaznaya tehnologiya polucheniya zaschitnykh pokrytij termoraspadom metalloorganicheskikh soedinenij hroma // *Tehnika, ekonomika, informaciya: Sbornik. ser. tehnologiya*. — 1986. — Vyp. 1. — P. 3–12.
15. Maury F., Oquab D., Manse J. C., Morancho R., Nowak J. F., Gauthier J. P. Structural characterization of chromium carbide coatings deposited at low temperature by low pressure chemical vapour decomposition using dicumene chromium // *Surface and Coatings Technology*. — 1990. — Vol. 41, Issue 1. — P. 51–61.
16. Lahtin Yu. M., Kogan Ya. D., Gorovoj A. P., Ivanov L. L. «Uprochnenie rezhuscего instrumenta piroliticheskimi hromovymi pokrytijami» — V sb. «Tehnika, ekonomika, informaciya» ser. Tehnologiya. — 1988. — Byp. 4. — P. 34–41.
17. Krohmal' S. A., Zueva T. N. «Vliyanie strukturnykh osobennostej piroliticheskikh karbidohromovykh pokrytij na ih svojstva» // 8 Mizhnarodnu konferenciyu «Materialy i pokrytiya v ekstremal'nykh usloviyah: issledovaniya, primenenie, ekologicheski chistye tehnologii proizvodstva i utilizacii izdelij». — Sanatorij «Ponizovka» ARK, Ukraïna, 2014.
18. Krohmal' S. A., Zueva T. N. «Struktura i mehanicheskie svojstva mnogoslujnykh karbidohromovykh pokrytij poluchaemykh metodom MOCVD» // Tez. dokl. na 55 Mizhnarodnu konferenciyu «Aktual'nye problemy prochnosti». — Harkiv, Ukraïna, 2014. — 102 p.
19. Krohmal' S. A., Kovalenko V. I., Zueva T. N. «Uvelichenie stojkosti slozhnoprol'nykh detalej uzlov zapornoj armatury ispol'zuemoj v oborudovanii AES i TES» — Resurs-2012 // Mezhdunarodnaya nauchno-tehnicheskaya konferenciya «Konstrukcionnaya prochnost' materialov i resurs oborudovaniya AES». — Kiev, 2012.