

Titolo:

PROPRIETA' ANTIUSURA  
E APPLICAZIONI DEI RIVESTIMENTI PVD E CVD

AUTORE:

F. RABEZZANA - METEC, TORINO

## 1. INTRODUZIONE

Negli ultimi anni i processi di deposizione in fase vapore hanno avuto un notevole sviluppo per il rivestimento di una varietà di substrati diversi quali gli acciai legati, i carburi, le leghe di alluminio, le leghe di titanio, etc. con strati di carburi, nitruri, e altri composti refrattari.

La resistenza all'usura di questi substrati è stata incrementata notevolmente con l'utilizzo di questi rivestimenti sottili, sia per quanto riguarda l'usura abrasiva, adesiva e chimica sia per quanto riguarda i complessi meccanismi di usura presenti negli utensili da taglio. Ottimi risultati sono stati anche ottenuti nel campo della deformazione a freddo e su componenti meccanici critici dal punto di vista della resistenza all'usura.

In questo articolo vorremmo spiegare brevemente quali sono le principali caratteristiche dei processi di deposizione in fase vapore CVD e PVD e le loro principali applicazioni nel campo della resistenza all'usura.

## 2. CARATTERISTICHE DEI PROCESSI E DEGLI IM- PIANTI CVD

Nei processi di "deposizione in fase vapore per via chimica" o CVD la deposizione dei film sottili avviene attraverso una reazione chimica, catalizzata dal substrato, che avviene in fase vapore in una regione molto vicina al substrato o sul substrato stesso.

Il materiale base viene riscaldato a una temperatura uguale alla temperatura di reazione dei gas presenti in modo da produrre la reazione di condensazione degli strati metallici o ceramici sul pezzo da ricoprire, e il riscaldamento viene eseguito con diversi metodi, normalmente a induzione o radiante. (In Fig. 1 è riportato uno schema di processo CVD).

Il deposito viene eseguito generalmente attraverso la riduzione di un alogenuro metallico che a contatto con la superficie del pezzo riscaldato forma progressivamente sulla superficie, per germinazione e accrescimento, dei composti metallici.

L'idrogeno è l'agente riduttore più comunemente usato. Il numero dei composti che si possono ottenere con il sistema CVD sono estremamente ampi, in Tab. 1 sono riportate le reazioni chimiche necessarie per l'ottenimento di alcuni dei più comuni di questi rivestimenti.

Questi composti hanno caratteristiche chimico-fisiche molto interessanti come un alto punto di fusione, un'elevata durezza, un basso coefficiente d'attrito, un'ottima stabilità chimica, caratteristiche che vengono sfruttate per risolvere problemi di usura, corrosione, resistenza alle alte temperature (vedi in Tab. 2 le caratteristiche di alcuni materiali usati nei processi CVD).

Numerosi Autori hanno dimostrato che la struttura e le proprietà dei rivestimenti sono anche strettamente legate ai parametri di processo, come la temperatura del substrato, la percentuale dei gas, e la pressione parziale dei gas di reazione.

Attualmente con le tecniche CVD si possono inoltre produrre rivestimenti multistrato combinando due o più materiali antiusura differenti (vedi in Fig. 2 una micrografia di un deposito multistrato TiC/TiN). Questa

ultima innovazione prevede il ricoprimento dei particolari con strati successivi di differenti materiali antiusura in modo da contrastare nel migliore modo possibile tutti i tipi di usura presenti (adesiva, abrasiva e chimica) e nello stesso tempo garantire un'adesione elevata dei vari strati sul materiale base.

Le caratteristiche positive delle tecniche CVD sono soprattutto l'ottima aderenza del deposito dovuta anche a fenomeni di diffusione nel substrato; l'elevato potere penetrante con la possibilità di ricoprire pezzi con forme complesse, cavità e porosità; la facile variabilità della composizione dello strato di rivestimento e la formazione di strati ad elevata densità (bassa porosità); e infine l'estrema versatilità con la possibilità di rivestire contemporaneamente forme e geometrie differenti (vedi in Fig. 3 un esempio di carica di rivestimento CVD industriale).

I limiti maggiori di questa tecnica sono invece la bassa velocità di deposizione ( $2\mu\text{m/h}$  per il TiC e il TiN a  $1000^\circ\text{C}$ ), sottoprodotti di reazione corrosivi (per es. HCl) e soprattutto le alte temperature di trattamento ( $850^\circ\text{-}1100^\circ\text{C}$ ) e la conseguente necessi-

tà di ritrattare termicamente i particolari in acciaio rivestiti per riconferirgli le proprietà meccaniche originali con la conseguente deformazione (anche se minima) dei pezzi trattati.

Questa limitazione esclude per ora da questo tipo di rivestimento tutti i particolari in acciaio con tolleranze strette.

Un'ultima limitazione è il peggioramento (anche se lieve) della rugosità superficiale dei pezzi trattati, soprattutto nel caso di rugosità molto basse (superfici lappate). In questo caso occorre rilappare le superfici ricoperte dopo il processo CVD.

### 3. CARATTERISTICHE DEI PROCESSI E DEGLI IM- PIANTI PVD

Nei processi di "deposizione in fase vapore per via fisica" o PVD la deposizione di film sottili antiusura avviene attraverso due fasi, la prima consiste nella evaporazione di metalli duri (per es. Ti) attraverso un processo di fusione sottovuoto o un bombardamento ionico del "target" o "bersaglio", la seconda consiste nella condensazione dei vapori sulla superficie del pezzo da rivestire. Quando sono necessari dei rivestimenti di composti (carburi, nitruri, etc.) i vapori prodotti vengono fatti reagire con dei gas in modo da formare il composto desiderato.

Attualmente i processi PVD possono essere divisi in tre classi principali a seconda del metodo usato per vaporizzare il metallo e del tipo di percorso che segue il vapore prima di condensarsi sul substrato e precisamente: a) Evaporazione ad arco, b) Ion Plating con cannone, c) Sputtering (vedi in Fig. 4 lo schema dei vari processi). All'interno

di queste tre classi principali esistono poi ancora delle differenziazioni dovute soprattutto alle differenti industrializzazioni di questi processi. In particolare, in base alle loro caratteristiche e alle realizzazioni attuali di impianti sono disponibili a livello industriale circa una decina di differenti impianti di rivestimento PVD (in Tab. 3 sono riportate le caratteristiche dei principali di questi impianti PVD).

Per spiegare in modo più approfondito le caratteristiche dei processi PVD consideriamo ora uno di questi processi e precisamente il sistema di "evaporazione ad arco" sviluppato in USA dalla Società "MULTI-ARC".

Questa tecnologia è utilizzata di solito per rivestire dei substrati metallici anche se, utilizzando una polarizzazione del substrato a "radiofrequenza" o senza polarizzazione, è possibile rivestire materiali dielettrici, isolanti, ceramici.

La Fig. 5 mostra lo schema del processo mentre in Fig. 6 è riportato un tipo di impianto industriale derivato da questo processo.

L'esecuzione di un rivestimento di TiN con questo processo su un substrato ferro-



so è ottenuto in 5 fasi successive.

La prima fase consiste nella preparazione delle superfici da rivestire che devono essere esenti da residui di oli, grassi, tracce di ossidazione, difetti di rettifica e qualsiasi altra contaminazione. Questa preparazione è eseguita attraverso metodi convenzionali quali una microsabbatura e il successivo passaggio in una linea di sgrassaggio e pulitura attivata con ultrasuoni. Questa preparazione ha un'importanza fondamentale per assicurare una buona aderenza dei riporti sui substrati.

La seconda fase consiste nel posizionamento dei pezzi da rivestire negli appositi contenitori in modo che il plasma e i vapori metallici possano venire a contatto con tutte le superfici da rivestire, non esistono zone d'ombra, e sia assicurata così un'omogeneità nello spessore, nella struttura e nell'aderenza dei riporti.

Dopo il posizionamento dei pezzi viene eseguito un vuoto inferiore a  $10^{-5}$  Torr all'interno della camera di rivestimento.

La terza fase consiste in un bombardamento ionico di ioni di Ti a forte energia per scaldare i pezzi e pulire le superfici al fine di aumentare l'aderenza dei successivi

depositi. La tensione di polarizzazione applicata ai substrati in questa fase è dell'ordine di  $V = -1000$  Volts e l'energia di impatto degli ioni di titanio è compresa fra 1 e 3 kev. In questo modo la superficie del substrato è perfettamente "decapata" per "polverizzazione", e degli ioni Ti ad alta energia possono localmente anche impiantarsi sulla superficie dei pezzi.

Gli ioni titanio che bombardano i substrati provocano il riscaldamento degli stessi per semplice trasferimento d'energia cinetica. I tempi di riscaldamento dipendono dalla massa dei pezzi, dalla pressione e dalla energia degli ioni. La temperatura di deposizione può essere compresa fra  $175^{\circ}\text{C}$  e  $500^{\circ}\text{C}$  in funzione dell'attitudine del substrato a sopportare tale temperatura (temperatura di fusione, temperatura di rinvenimento per gli acciai). Dei depositi perfettamente aderenti sono stati ottenuti con delle temperature di circa  $200^{\circ}\text{C}$  a causa della forte energia delle particelle incidenti ( $> 10\text{ev}$ ) e del metodo di decapaggio ionico utilizzato.

La quarta fase consiste nella sintesi e nel rivestimento di nitruro di titanio.

L'elaborazione del deposito di TiN

si effettua in 3 tappe principali:

- l'emissione del vapore di Ti a partire dai catodi solidi
- il trasferimento sottovuoto dei vapori metallici
- la sintesi del composto stechiometrico TiN e la sua condensazione sul substrato.

Per quanto riguarda l'emissione del vapore in questo processo vengono creati degli archi elettrici sottovuoto sul catodo e il tipo di scarica utilizzata è caratterizzata per essere a bassa tensione ed elevata intensità di corrente. In questo modo l'emissione si effettua a partire da una zona molto localizzata e mobile denominata "spot catodico" dell'ordine di grandezza da 1 a 100 $\mu$ m di diametro sulla superficie del catodo. Successivamente gli "spot d'arco" si spostano in modo casuale su tutta la superficie del catodo ad una velocità superiore a 20-30 m/s.

Il movimento di questi spot può essere controllato utilizzando un campo magnetico.

La tensione utilizzata varia da 10 a 30 V (in Fig. 8 è riportata la scarica ad arco tra un catodo di titanio e un eccitatore).

Le principali particelle emesse attraverso una scarica ad arco sono degli elettroni del vapore metallico sotto forma di particelle neutre o di ioni e degli aggregati di atomi (data la natura molto esplosiva dell'arco). Le caratteristiche peculiari della scarica utilizzata nel processo PVD fanno sì che una forte proporzione del vapore metallico prodotto sia ionizzato e che l'energia media degli ioni sia più elevata della tensione dell'arco.

Delle misure hanno mostrato che con questo processo più dell'80% del vapore emesso da un contatto di Ti è interamente ionizzato (vedi in Fig. 7 i tipi di scarica usati nei diversi processi PVD).

Dopo l'emissione avviene il trasferimento e l'accelerazione dei vapori metallici verso il substrato attraverso la tensione di polarizzazione (da 0 a -500 V). Le diverse collisioni tra le molecole gassose riducono l'energia media delle particelle e aumentano il tempo di trasferimento tra la sorgente ed il substrato, inoltre dei meccanismi di eccitazione, trasferimento d'elettroni, dissociazione e sintesi operano simultaneamente nella fase di creazione del "plasma".

L'ultima tappa di questa quarta fase

è la sintesi del TiN seguita dalla sua condensazione sul substrato. La condensazione delle particelle di Ti accompagnata dal fenomeno di assorbimento dell'azoto sul Ti avviene in vicinanza e sul substrato stesso. Contemporaneamente avviene un bombardamento di ioni di  $Ti^+$  che attiva le reazioni di superficie, aumenta l'aderenza dello strato e aumenta anche la densità della struttura dello strato stesso. La quinta e ultima fase del processo di rivestimento consiste nel raffreddamento e nell'uscita dei pezzi rivestiti dall'impianto.

Le caratteristiche positive della tecnica di rivestimento PVD sono soprattutto la estrema variabilità nella composizione dei riporti, la possibilità di variazione nella temperatura di riscaldamento del substrato, la velocità di rivestimento molto elevata con depositi ad elevata purezza, il controllo della microstruttura del rivestimento ed infine la eccellente finitura superficiale (praticamente uguale a quella del substrato).

4. CAMPI DI APPLICAZIONE DELLE TECNOLOGIE CVD  
E PVD NEL SETTORE DELLA RESISTENZA ALLA  
USURA

L'applicazione dei processi CVD è concentrata ancora notevolmente nel rivestimento degli inserti per asportazione di truciolo in carburo. In questo campo i rivestimenti multistrato hanno avuto molto successo e sono stati sperimentati ricoprimenti multipli con 7 - 10 strati successivi di materiali antiusura differenti. Come esempio possiamo citare il rivestimento con strati di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> su films di TiC e TiN nel caso di inserti utilizzati ad elevate condizioni di taglio. L'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha una elevata resistenza all'usura meccanica e una stabilità chimica alle alte temperature anche elevata, molto utile alle alte velocità di taglio dove è maggiore il rischio di ossidazione e diffusione tra il materiale da lavorare e il tagliente dell'utensile.

Oltre a questo settore i campi di applicazione dei rivestimenti CVD ad alta temperatura sono soprattutto il settore della de-

formazione plastica a freddo (estrusione, tranciatura, etc.) e il settore dell'utensileria da taglio laddove non ci sono tolleranze dimensionali molto strette con il vantaggio di abbassare il coefficiente d'attrito, ridurre l'usura, aumentare la vita e la produttività degli utensili; la formazione di strati ad elevata durezza per ridurre l'usura di componenti meccanici; la produzione di strati protettivi contro la corrosione o l'ossidazione ad alte temperature; barriere di diffusione e barriere termiche.

L'applicazione dei processi PVD è estesa ormai a quasi tutti gli utensili in acciaio rapido e in particolare i maggiori successi sono stati ottenuti con gli utensili aventi una geometria complessa e un costo elevato (creatori, brocche, etc.). Ottimi risultati sono stati ottenuti anche nel campo della deformazione plastica a freddo con il rivestimento di punzoni e matrici aventi tolleranze dimensionali strette o con requisiti di rugosità superficiali molto elevati (lappatura).

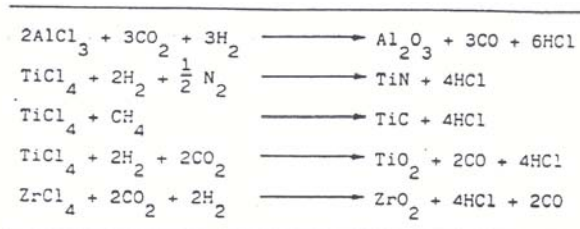
In Fig. 9 è riportato l'incremento medio di durata utile (in %) ottenuto su differenti categorie di utensili, mentre in Fig. 10 sono riportati alcuni risultati industriali di

applicazioni su particolari tipi di utensileria.

Oltre a questi campi di applicazione l'utilizzo dei rivestimenti PVD si sta estendendo in campi molto diversificati fra loro per migliorare le caratteristiche antiusura dei componenti in acciaio o in carburo. Come esempi possiamo citare le applicazioni nella industria tessile (camme, guida fili), nella industria della carta (lame o cilindri da taglio), nell'industria alimentare (viti di alimentazione), nell'industria biomedica (protesi, utensili chirurgici), nell'industria aeronautica e spaziale (cuscinetti), nell'oreficeria e coltelleria (vedi alcuni esempi in Figura 11).

Per quanto riguarda le applicazioni nell'industria biomedica, il rivestimento di protesi con strati di TiN riduce notevolmente il coefficiente d'attrito, aumenta la durezza superficiale e riduce l'interazione dei liquidi biologici con metalli, diminuendo il rischio di rigetto. Nel caso invece dell'oreficeria e coltelleria il rivestimento di TiN aumenta la resistenza all'usura (rigature), alla nebbia salina e all'aggressione del sudore.





Tab.I Alcuni rivestimenti prodotti con la tecnica CVD e relative reazioni chimiche.

Type	Composi- tion	Crystalline structure	Hardness (Hv)	Melting point (°C)	Thermal conductivity (cal/cm sec °C)	Thermal expansion coefficient (10 <sup>-6</sup> /°C)
B <sub>4</sub> C		Rhombohedral	4,900-5,000	2,350	0.07	4.5
TiC		Face centered cubic	2,980-3,800	3,180	0.041-0.08	7.61
VC		"	2,800	2,830	0.010	6.5
HfC		"	2,700	3,890	0.015	6.73
ZrC		"	2,600	3,530	0.049	6.93
NbC		"	2,400	3,480	0.034	6.84
WC		Hexagonal	2,000-2,400	2,730	0.070	6.2
TaC		Face centered cubic	1,800	3,780	0.053	6.61
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>		Rhombic	1,300	1,890	0.045	10.3
TiN		Face centered cubic	2,400	2,930	0.069	9.35
VN		"	1,500	2,050	0.027	8.1
HfN		"	2,000	2,700	0.027	6.9
ZrN		"	1,900	2,980	0.026	7.9
NbN		"	1,400	2,360	0.009	10.1
TaN		Hexagonal	1,300	2,090	0.023	5.0
Bn		Cubic	4,700	1,200-1,500 Transforma- tion to hexagonal	0.43-0.48 (single crystal 3.1)	4.8 (at 430°C)
Oxides	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hexagonal	2,100	2,030	0.072	8.6
High speed tool steel	—	—	850	1,300	0.12	11.0

Tab.II Caratteristiche di alcuni materiali usati nei processi CVD

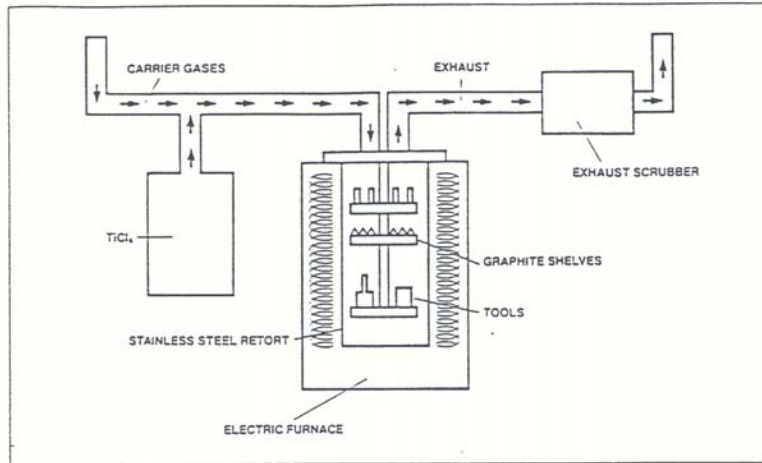


Fig.1 Schema di un processo CVD (proc.Scientific Coatings)

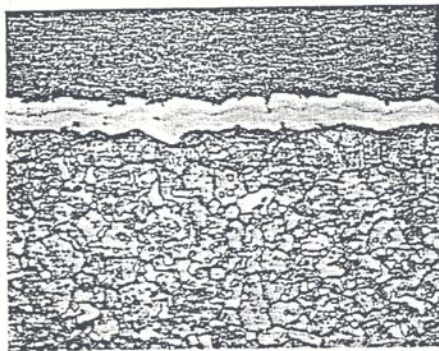


Fig.2 Micrografia (500x)di un deposito TiC/TiN su un substrato in M2

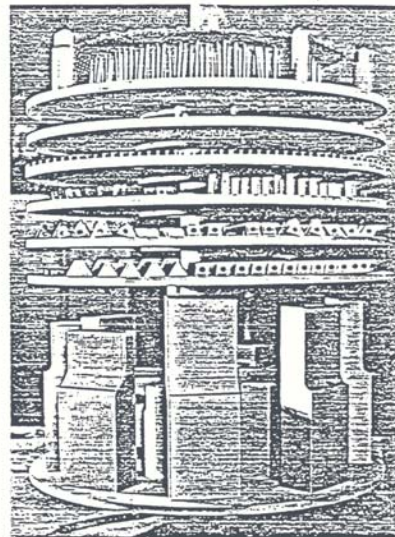


Fig.3 Esempio di carica industriale CVD

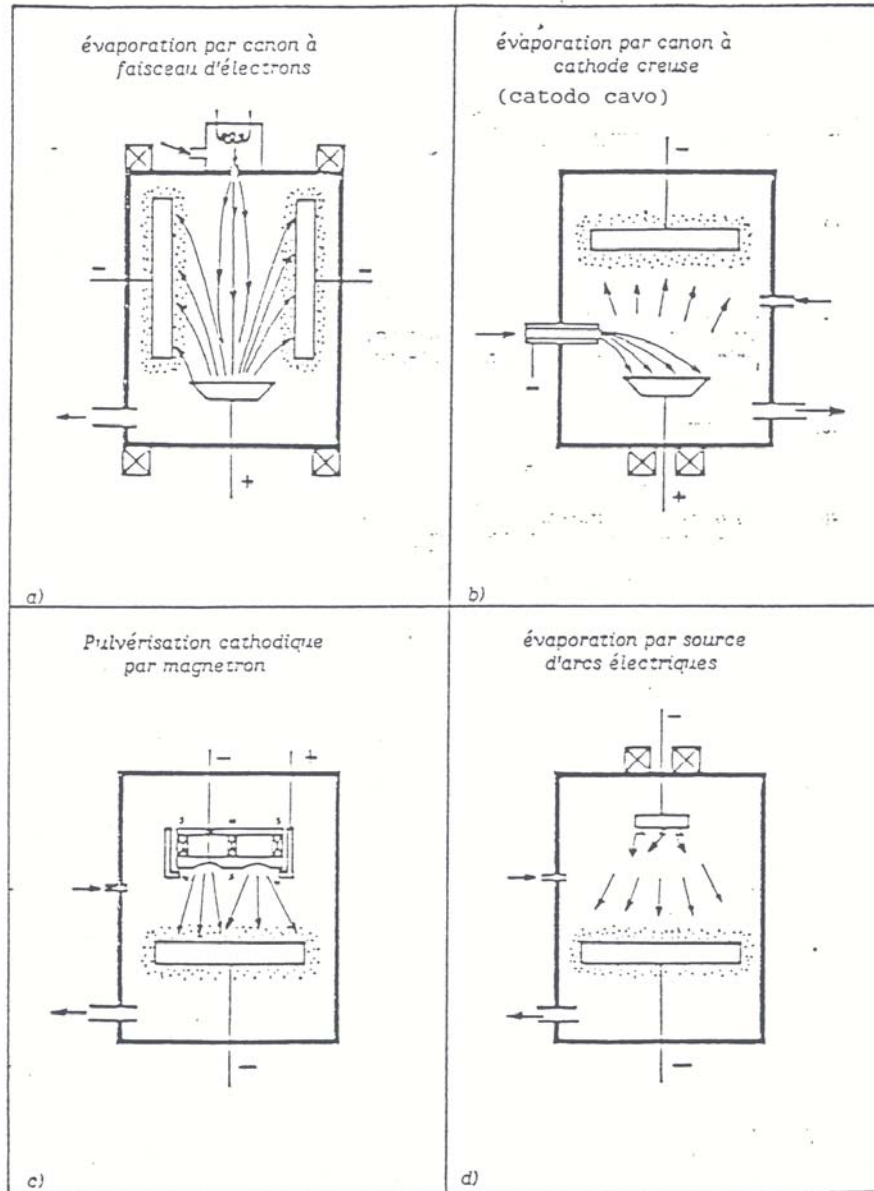


Fig.4 Schema dei differenti processi PVD (a e b = Ion Plating ,  
c = Sputtering, d = evaporazione ad arco)

Supplier	Balzers, Liechtenstein	Multi-Arc, USA	Vac-Tec, USA	Ulvac, Japan	Tecvac, UK
Unit	BAI 730	MAV 40	ATC 400	IPB 45	IP 35L
Type	Single chamber	Single chamber	Single chamber	Single chamber	Single chamber
Evaporation method (typical no. of sources)	Electron beam (1)	Electric arc (4)	Electric arc (4)	HCD* electron beam (1)	Electron beam (1)
Independent ionization enhancement	Yes	No	No	No	Yes
Substrate preheat?	Yes: electron beam	Yes: Ti ion bombardment (200-85°C)	Yes: Ti ion bombardment	Yes: radiant heating†	Yes: argon ion bombardment
Substrate temperature during deposition, °C	450	350-500	450	500	350-500
Substrate bias voltage, -V	< 1000	Unknown	450 (preclean) 150 (coating)	Unknown	< 400
Substrate rotation?	Yes	Yes	Optional	Yes	Yes
Deposition pressure, µbar	1-4	4-8	4-3	4-3	4-8
Cycle time	2 h 20 min	2 h†	1 h 10 min†	2 h 20 min	2 h 20 min
Typical coating thickness, µm	1-5-4	3-6	3-5	2-6	2-4
Maximum effective working volume‡, m³	0.1	0.2	0.102	0.072	0.14
Maximum load, kg	600	225	Unknown	Unknown	300
Approximate plant cost	£500 000-660 000	£250 000-300 000	£400 000	£250 000-300 000	Upon request
Total power consumed per cycle, kVAh	100	50	120	90	50
No. of 6 mm drills/batch	700-900	600	Unknown	Unknown	1000-1600
No. of 100 mm dia. x 100 mm hobs/batch	Unknown	40	Unknown	16	30

*The table is based on information supplied by companies.*

\* HCD = hollow cathode discharge.

† Heating and cooling times may be extended for items of larger mass, e.g. a 5 h cycle time for a 115 kg hob (quoted for MAV 40).

‡ The shape of this volume may differ depending on the process, e.g. in the Balzers system, the working volume has an annular shape, whereas in the Leybold-Heraeus system the region is more planar.

Tab. III Caratteristiche dei principali impianti PVD (Fon. A. Matthews)

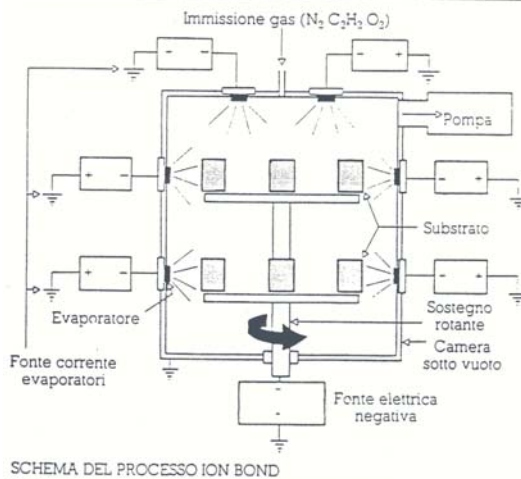


Fig. 5 Schema del processo PVD di evaporazione ad arco MULTI-ARC

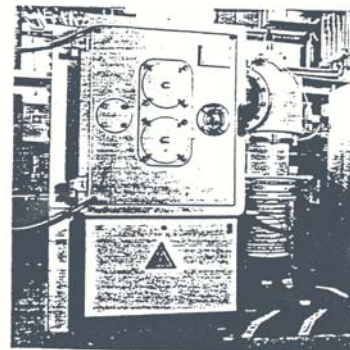


Fig. 6 Impianto industr. PVD MULTI-ARC

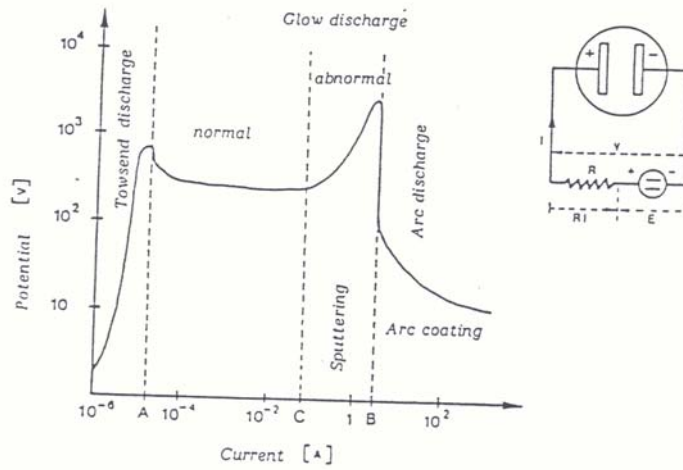


Fig.7 Tipi da scarica utilizzati nei differenti processi PVD



Fig.8 Scarica ad arco tra un catodo in Ti e un eccitatore

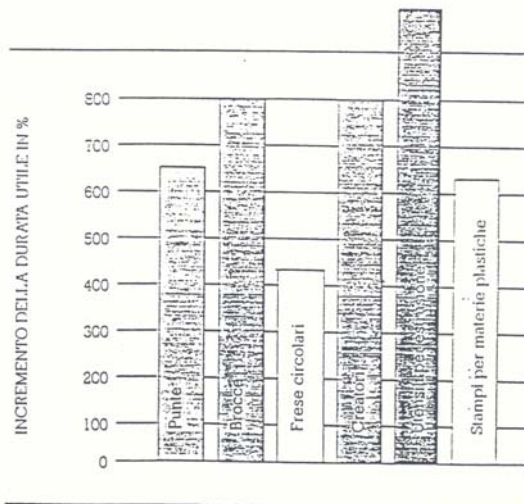



Fig.9 Incremento medio di durata utile (in %) su differenti categorie di utensili con rivestimenti PVD-TiN MULTI-ARC



PUNTA Ø 8 x 117 mm	BROCCIA 120 mm	FRESE CIRCOLARI Ø 150 x 25 mm	CREATORI Ø 50 x 110 mm	PUNCONI 85 x 65 mm	MATRICI E STAMPI PER MATERIE PLASTICHE
MATERIALE HSS	MATERIALE ASP	MATERIALE HSS	MATERIALE DMS8	MATERIALE 1.2343	MATERIALE PAB 1
MATERIALE LAVORATO 42 Cr Mo 4 Resistenza 1000 N/mm <sup>2</sup>	MATERIALE LAVORATO Acciaio al Carbonio	MATERIALE LAVORATO S2 90	MATERIALE LAVORATO C 45 - C 50	MATERIALE LAVORATO 19 Mn 4	MATERIALE LAVORATO Baccheite
Rendimento non Ricoperto 34 Fori passanti Piastra 30 mm V = 25 m/min S = 0,09 mm	Rendimento non Ricoperto 1000 pezzi per affilatura	Rendimento non Ricoperto 214 pezzi per affilatura	Rendimento non Ricoperto V = 90 m/min	Rendimento non Ricoperto 3 pezzi	Rendimento non Ricoperto 48.000 colpi senza usura dopo 150.000 colpi non più utilizzabile
Rendimento Ricoperto 219 Fori passanti Piastra 30 mm V = 25 m/min S = 0,09 mm	Rendimento Ricoperto ca. 16.000 pezzi per rifinitura	Rendimento Ricoperto 918 pezzi per rifinitura	Rendimento Ricoperto durata 8 volte superiore dopo la 1 <sup>a</sup> rifinitura durata 3-4 volte superiore	Rendimento Ricoperto 10.000 - 15.000 pezzi	Rendimento Ricoperto 300.000 colpi senza usura manifesta

Fig.10 Risultati industriali di applicazioni dei rivestimenti PVD-TiN MULTI-ARC su alcuni tipi di utensileria



Fig.11 Alcuni campi di applicazione dei rivestimenti PVD

## BIBLIOGRAFIA

### 1- Processi PVD:

- Dorodnov, A.M. and Petrosov, B.A., Sov. Phys. Tech. Phys. 26 (1981) 304.
- Namchinskij V.A., Sov. Phys. Tech. Phys. 24 (1979) 767.
- Daalder, J.E., J. Phys. D: Appl. Phys. 9 (1976) 2379
- Aksenov, I.I., Antuf'ev, Yu. P., Bren, V.G., Padalka, V.G., Popov, A.I. and Khoroshikh, V.M., Sov. Phys. Tech. Phys. 26 (1981) 184.
- Emtage, P.R., Kimblin, C.W., Gorman, J.G., Holmes, F.A., Heberlein, J-V.R., Voshall, R.E. and Slade, P.G., IEEE Trans on Plasma Science, PS-8 (1980) 314.
- Kaneda, T., Kaneko, E., Yanabu, S. and Ikeda, H., Physica 104c (1981) 124.
- Dorodnov, A.M. and Miroshkin, S.I., High Temp., 18 (1981) 821.
- Zektser, M.P. and Lyumbimov, G.A. Sov. Phys. Tech. Phys. 24 (1979) 1.
- Teer, D.G., Private Communication.
- Ramalingham, S. and Winer, W.O., Thin Solid Films 73 (1980) 267.
- Nimmagadda, R.R., Doerr, H.J., Bunshah, R.F., Thin Solid Films 84 (1981) 303.
- Hatschek, R.L., American Machinist 127 (1983) 129.
- Lowder, S.H., Mod. Mach. Shop 56 (1983) 51.

2- Processi CVD:

- H.E. Hintermann - "Adhesion, friction and wear of thin hard coatings", Wear 100 (1984) 381
- K.T. Rie et al. - "Hard coatings on steel and hard metals by plasma CVD process" da Atti del Congresso "CVD Six" - Gerusalemme, marzo 87
- L. Vandenbulke et al. - "Boron deposition at low temperature by PACVD from  $\text{BBr}_3$  -  $\text{H}_2$  mistures" da Atti del Congresso "CVD Six" - Gerusalemme, marzo 87
- P. Piton et al. - "Thermodynamic approach of the CVD of titanium carbide at 750-850°C" da Atti del Congresso "CVD Six" - Gerusalemme, marzo 87
- B. Lux - "Low pressure diamond deposition from a methane-hydrogen gas mixture, da Atti del Congresso "CVD Six" - Gerusalemme, marzo 87
- J.L. VOSSEN, W. KERN, eds., Thin Film Processes, Academic Press. New York, N.Y.. 1978.
- H.E. HINTERMANN, Metall 35, (1981), 213.
- B. LUX et al., Berichte 39 MEH Seminar (1986) Bed Honef. Verlag DGM, Informations Gesellschaft, Oberursel, BRD.
- U. KONIG, K. DREYER, N. RE ITER , J. KOLASKA and H. GREWE, Proceedings of the 10th Plansee Seminar 1981, Vol. 1, p. 411-443.
- P.P.J. RAMAEKERS and L.R. WOLFF, Production of a SiC-C-W shell by CVD, Proceedings of the 11th Plansee Seminar 1985, Vol. 1, p.727-736.
- L. VANDENBULKE, J. Electrochem. Soc., Vol. 128, No.7, p. 1584.



- J. BOHDANSKY, J. ROTH and F. BROSSA, J. Nucl. Mater. 85 & 86 (1979) p. 1145-1150.
- F. BROSSA, J. BOHDANSKY, J. ROTH and A.P. MARTINELLI, J. Nucl. Mater. 93 & 94 (1980), p. 474-478.
- TOSHIO HIRAI, SHINSUKE HAYASHI, Preparation and some properties of chemically vapour - deposited  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN composite, The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai 980, Japan, Journal of Materials science 17 (1982), p. 1320-1328.