

Федеральное агентство научных организаций

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ»
(ФГБНУ ФНАЦ ВИМ)

ТРУДЫ ГОСНИТИ

Том 130



Москва
2018

**КРЕМНИЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ
ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ,
СВЯЗАННЫХ С ГОРЕНИЕМ ТОПЛИВА**

*П.А. Тополянский к.т.н., доцент
Телефон: +7-901-3200802, E-mail: info@plasmacentre.ru
С.А. Ермаков, к.т.н. доцент
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
А.П. Тополянский
ООО «Плазмацентр», Санкт-Петербург, Россия*

**SILICON COATINGS TO PREVENT FORMATION
OF CARBON DEPOSITS
RELATED TO FUEL COMBUSTION**

*Topolyanskiy P.A., PhD, E-mail: info@plasmacentre.ru
Ermakov S.A., PhD
Topolyanskiy A.P., MS.
Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University,
Plasmacentre Ltd., Saint Petersburg, Russia*

Ключевые слова: *углеродистые отложения, нагар, плазменное силицирование, химико-термическая обработка, кремниевое покрытие, плазменное покрытие.*

Keywords: *carbon deposits, coke, plasma silicization, chemical-thermal treatment, silicon coating and plasma coating.*

Реферат. *Рассмотрены процессы нанесения кремниевых химически инертных покрытий с использованием химико-термической обработки (газового и плазменного силицирования) и химического осаждения покрытий из паровой фазы (CVD процесс). Представлены характеристики кремниевого покрытия SilcoKleanTM1000, созданного корпорациями Restek Co. и SilcoTek Co. (США), а также разработанного по программе импортозамещения многослойного нанопокрывтия SilcoPateks из аморфного гидрогенизированного кремния с верхними слоями из оксикарбонитрида кремния, которые применяются для предотвращения образования углеродистых отложений (нагара, лака, шлама), связанных с горением топлива, с высокотемпературным и окислительным воздействием компонентов масла, для минимизации трибологических характеристик. Приведены примеры использования кремниевого покрытия SilcoPateks для повышения долговечности поршневых колец, а также золотниковых и плунжерных пар топливных систем сельскохозяйственной техники.*

Annotation. *The processes of applying silicon chemically inert coatings with the use of chemical-thermal treatment (gas and plasma silicization) and chemical deposition of vapor-phase coatings (CVD process) have been considered. The characteristics of silicon coating SilcoKleanTM1000, created by corporations of Restek Co. and SilcoTek Co. (USA), as well as SilcoPateks multilayered*

nanocoating of amorphous hydrogenated silicon developed with the program of import phase-out with the upper layers of silicon oxycarbonitride, which are used to prevent formation of carbon deposits (coke, lacquer, sludge) related to fuel combustion, with high-temperature and oxidative action of components oil, to minimize tribological characteristics, have been presented. Examples of using SilcoPateks silicon coating to improve durability of piston rings, as well as spool and plunger pairs of fuel systems of agricultural machinery have been presented.

По Российской терминологии процесс, связанный с нагревом и выдержкой металлических изделий при высокой температуре в химически активных средах, обеспечивающий диффузионное проникновение насыщаемого элемента и образование модифицированного поверхностного слоя с измененным химическим составом, структурой и физико-механическими свойствами, называется химико-термической обработкой (ХТО). За рубежом процессы ХТО в газовых средах относятся к химическому осаждению покрытий из газовой (паровой) фазы (chemical vapor deposition – CVD). При CVD процессах кроме осаждения покрытий, также как и при ХТО, происходит диффузионное проникновение отдельных элементов в подложку или диффузия элементов из подложки в покрытие.

К ХТО относится силицирование – процесс высокотемпературного насыщения поверхности кремнием при использовании кремнийсодержащих твердых, жидких или газообразных материалов. Основное назначение процессов силицирования – пассивация и защита от коррозии при воздействии агрессивных сред, повышение жаростойкости, износостойкости, нанесение функциональных покрытий на тугоплавкие металлы (молибден, вольфрам, ниобий, тантал, титан), повышение коррозионной стойкости в морской воде, азотной, серной и соляной кислотах. В большинстве случаев температура нагрева изделий в процессах газового силицирования составляет более 800°C, для её уменьшения используется плазменная активация, как применяемых кремнийсодержащих газов, так и подложки, например, в тлеющем разряде [1], высокочастотном разряде [2, 3], дуговом разряде при финишном плазменном упрочнении [4].

За рубежом для получения покрытий из кремния применяется CVD процесс, где в качестве газовой фазы используются соединения кремния с водородом – силаны. Начиная с 1987 года, нанесение кремниевых покрытий с использованием силанов и CVD процесса получило активное развитие в корпорации Restek Co. (США), которая разработала прозрачное диффузионное покрытие с повышенной адгезионной прочностью к подложке за счет проникновения кремния вглубь до 50 нм. Покрытие состоит из многослойного (до 10 слоев) гидрогенизированного аморфного кремния (a-Si:H), внешний слой которого функционализирован углеводородными соединениями, имеющими ковалентную связь с предшествующим слоем. Разработанное покрытие использовалось в компонентах космического челнока Discovery, на космической межпланетной станции Кассини-Гюйгенс при исследованиях планеты Сатурн, а в 2004 году признано журналом R&D одним из 100 наиболее значимых технологических продуктов года. Данное покрытие обеспечивает высокую химическую инертность поверхности и применялось корпорацией Restek, в том числе, для предотвращения образования углеродистых отложений (нагара, лака, шлама), связанных с горением

топлива, высокотемпературным и окислительным воздействием компонентов масла [5]. При использовании CVD процесса осаждение покрытий возможно на сложных поверхностях, в том числе с отверстиями малого диаметра, например, жиклеров. В 2009 году, разработанная корпорацией Restek технология нанесения кремнийсодержащих покрытий, была передана вновь организованной корпорации SilcoTek Co. (США) с целью более широкого использования данных покрытий в различных областях промышленности. Одним из наиболее перспективных покрытий, разработанных корпорацией SilcoTek, является покрытие SilcoKlean™1000 предназначенное для снижения закоксованности металлических поверхностей и образования различных отложений, ингибирующее каталитические реакции, защищающее от обрастания углеродистыми отложениями, антинагарное. Данное покрытие применяется для деталей двигателей и различной топливной аппаратуры с целью повышения их долговечности, тепловой эффективности, способности выдерживать повышенные температуры нагрева, снижения затрат на их техническое обслуживание. Нанесение покрытия SilcoKlean™1000 на поверхности деталей двигателей и топливных систем уменьшает образование нагара в 8 раз, снижая прохождение каталитических реакций топлива и масла с образованием углеродистых отложений на металлических поверхностях по сравнению с нержавеющей сталью без покрытия [6]. Покрытие SilcoKlean™1000 не только предотвращает образование нагара, но и облегчает удаление других загрязнений (лака, шлама), которые образуются на нагретой поверхности. Например, удаление нагара с поверхности, имеющей покрытие SilcoKlean™1000, возможно с помощью ультразвуковой обработки в обычных растворителях, что значительно упрощает процедуру обслуживания и продления цикла эксплуатации деталей. При этом углеродистые отложения, образуемые на нержавеющей стали без покрытия, за счет повышенной адгезии, являются трудноудаляемыми с помощью ультразвуковой обработки. Покрытие SilcoKlean™1000 специально разработано для снижения закоксованности деталей типа форсунок для впрыска топлива, топливных и масляных линий, форсунок струйных двигателей, поршней, систем рециркуляции выхлопных газов, клапанов, турбинных валов, теплообменников. Покрытие SilcoKlean™1000 из гидрогенизированного аморфного кремния имеет повышенные пластические свойства, по толщине укладывается в допуски на геометрические размеры деталей, обеспечивает для уплотнительных фланцевых соединений герметичность при повышенных температурах [6].

В России процесс нанесения покрытий на основе кремния методом газового силицирования при использовании плазмы атмосферного давления получил название плазменное силицирование [7]. К методам плазменного силицирования относится, разработанный специалистами компании «Плазмацентр», способ нанесения покрытий на основе кремния [8], который получил активное развитие. В настоящее время по программе импортозамещения разработано многослойное покрытие SilcoPateks, состоящее из гидрогенизированного аморфного кремния с верхним многослойным покрытием из оксикарбонитрида кремния ($\alpha\text{-Si:H-SiOCN}$), наносимое методом плазменного силицирования. Покрытие предназначено для защиты от высокотемпературной коррозии, предотвращения закоксованности поверхностей, уменьшения дегазации в условиях вакуума. При этом данное

покрытие обладает повышенной износостойкостью, эрозионностойкостью, кавитационностойкостью, абразивостойкостью, что обеспечивает эффективность его применения для резьбовых, уплотнительных соединений и трибологических узлов. Покрытие SilcoPateks имеет близкий состав с применяемым в мировой практике покрытием SilcoKlean™1000 корпорации SilcoTek и практически может его заменить.

Для нанесения покрытия SilcoPateks используется химическое осаждение из паровой фазы с активацией плазмой дугового разряда (технология финишного плазменного упрочнения) [9, 10]. Покрытие SilcoPateks специально разработано для защиты от химически активных материалов (серы и серосодержащих соединений, ртути, аммиака, спиртов, ацетатов, гидридов, соляной, азотной, серной кислот и других веществ), которые способны изменять состав, адсорбироваться или взаимодействовать с поверхностным слоем. Также данное покрытие может использоваться для уменьшения образования различных углеродистых отложений (нагара, лака, шлама), связанных с горением топлива, высокотемпературным и окислительным воздействием компонентов масла.

Одно из применений разработанного покрытия связано с повышением ресурса и надежности поршневых колец, которые относятся к деталям цилиндропоршневой группы и применяются в автомобильных, мотоциклетных, мотороллерных, мопедных двигателях, а также тракторных, комбайновых, тепловозных и судовых дизелях, компрессорах, дизельных молотах и других устройствах. Поршневые кольца (компрессионные и маслосъемные) определяют развиваемую мощность устройства, его пусковые свойства, удельный расход топлива и масла. Их износ, а также износ посадочных канавок под них в поршне вызывает усиленную утечку газов и, как следствие, повышение температуры поршня, стенок цилиндра, находящегося на них масла, сдувание с поверхностей цилиндра масляной пленки, повышенный расход масла, снижение компрессии, увеличенный расход топлива, шума и вибрации.

Концепция выбора материала покрытия и технологии его нанесения для упрочнения поршневых колец и канавок под них в поршне основывалась на использовании финишной операции (исключающей окончательную абразивную обработку), на минимизации приработочного износа, на формировании неметаллического покрытия толщиной до 3 мкм повышенной нанотвердостью и модулем упругости близким к модулю упругости подложки, обеспечивающим коэффициент трения (для пары трения покрытие-чугун в условиях граничной смазки) не более 0,03.

В соответствии с этой концепцией на радиальную и торцовые поверхности поршневых колец, а также поверхности канавок в поршне наносилось покрытие SilcoPateks. Данное покрытие является многослойным (до 250 слоев) с толщиной монослоя – 5-50 нм. Процесс нанесения покрытия основан на разложении паров жидких химических соединений, вводимых в плазму дугового разряда, и образовании атомарного и молекулярного потока частиц в плазмоструйном реакторе. После нанесения покрытия параметры шероховатости не изменяются, нагрев колец не превышает 150°C.

Результаты испытаний поршневых колец с кремниевым покрытием показывают увеличение моторесурса двигателей, снижение расхода моторного масла и топлива, уменьшение длительности приработки и снижение шума двигателей [11, 12].

Свойство поверхности	После нанесения кремниевое покрытие	После электрохимического хромирования
Морфология поверхности при одинаковой исходной шероховатости $R_a=0,32$ мкм (увеличение $\times 5000$)	 Данная морфология поверхности уменьшает время приработки и обеспечивает более надежное уплотнение	 Данная морфология поверхности увеличивает время приработки
Профилограмма поверхности	 Параметры R_a, R_{max}, S_m уменьшаются, что характеризует снижение приработочного износа и улучшение теплоотвода	 Параметры R_a, R_{max}, S_m увеличиваются, что характеризует повышение приработочного износа
Микротвердость (нанотвердость)	16-24 ГПа	8-10 ГПа
Коэффициент трения в условиях смазки	0,02-0,03	0,07
Модуль упругости	100-150 ГПа, характеризует повышенную адгезию покрытия к подложке за счет близости значений модулей упругости (у серого чугуна - 110 ГПа)	300 ГПа
Остаточные напряжения	 На поверхности формируются сжимающие напряжения, способствующие схлопыванию (залечиванию) микротрещин и микродефектов	 На поверхности формируются растягивающие напряжения, способствующие раскрытию микротрещин и микродефектов и их интенсивному выкрашиванию
Кривая опорной поверхности, характеризующая интенсивность удельных давлений на фактическую площадь контакта	 Кривая становится более полой, что характеризует большую контактную поверхность в условиях трибосопряжения	 Кривая становится более крутой, что характеризует меньшую контактную поверхность в условиях трибосопряжения

Свойство поверхности	После нанесения кремниевое покрытие	После электрохимического хромирования
Угол смачивания, характеризует адгезию смазки к поверхности	 <p>Низкий угол смачивания обеспечивает повышенную адгезию масла к покрытию и более равномерное распределение масляной пленки</p>	 <p>Высокий угол смачивания характеризует пониженную адгезию масла к покрытию</p>
Износ за счет наводо-раживания поверхности, приводящий к повышенному охрупчиванию и снижению усталостной прочности	Не возможен в виду использования электрофизического процесса нанесения покрытия	Возможен
Износ за счет электрохимических процессов и возникновения местных гальванических пар, которые усиливают коррозию	Не возможен, в виду нанесения неэлектропроводного, диэлектрического покрытия	Возможен

Отдельные сравнительные характеристики поверхностей после нанесения кремниевое покрытие и электрохимического хромирования приведены в таблице.

Кремниевое покрытие SilcoPateks может также наноситься на золотниковые и плунжерные пары топливных агрегатов, применяемых для автоматического регулирования подачи топлива и масла в двигателях, для поддержания или изменения по заданной программе давления в топливных системах. Наиболее распространенной причиной заклинивания и выхода из строя данных деталей является фреттинг-коррозия и схватывание сопряженных металлических поверхностей, подверженных вибрации. С целью исключения схватывания и фреттинг-коррозии, образования наростов, задиров, глубинного вырывания материала, переноса его с одной поверхности трения на другую, наносилось химически инертное, температуроустойчивое, диэлектрическое и износостойкое покрытие на основе соединений кремния. Положительные испытания данного покрытия получены на деталях топливных насосов высокого давления модели 33-02 двигателя автомобиля КамАЗ 5320 [13], плунжерных пар топливных насосов высокого давления трактора МТЗ-80 [14].

Литература

1. Прокошкин Д.А., Арзамасов Б.Н., Рябченко Е.В. Силицирование в тлеющем разряде. В сб. Диффузионные покрытия на металлах. К.: Наукова Думка. 1965. – С. 38-44
2. Тополянский П.А. Нанесение износостойкого покрытия на инструментальные стали и сплавы с использованием высокочастотного индукционного плазмотрона. Металлообработка. 2003, №5 (17). – С. 27-33

3. Крушенко Г.Г., Фильков М.Н. Повышение срока службы чеканочного инструмента методом плазменного силицирования. *Технология металлов*. 2015. №3. – С. 40-42
4. Ермаков С.А., Соснин Н.А., Тополянский П.А. Опыт плазменного нанесения тонкопленочных кремнийуглеродосодержащих покрытий. В сб. *Применение прогрессивных процессов газотермического напыления в промышленности. Методические рекомендации*. Л., ЛДНТП. 1989. – С. 31-35
5. Altin O., Eser S. Carbon deposit formation from thermal stressing of petroleum fuels. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2004, 49(2). - pp. 764-766
6. <https://www.silcotek.com/hs-fs/hub/22765/file-13441200-pdf/docs/silcoklean-anti-coking-coating.pdf>
7. Крушенко Г.Г., Москвичев В.В., Буров А.В. Повышение износостойкости чеканочного инструмента плазменным силицированием. *Технология машиностроения*. 2004. №5. – С. 27-28
8. Тополянский П.А., Соснин Н.А., Ермаков С.А. Способ нанесения тонкопленочного покрытия на металлические изделия. Патент на изобретение № 2354743, C23C 8/38, заявл. 28.05.2007, опубл. 10.05.2009
9. Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии. Руководство для инженеров. Изд-во Политехнического ун-та. СПб.: 2013. 406 с.
10. https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B8%D0%BD%D0%B8%D1%88%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D0%BF%D0%BB%D0%B0%D0%B7%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D1%83%D0%BF%D1%80%D0%BE%D1%87%D0%BD%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5
11. Тополянский А.П., Мяконьков М.Б., Сабуров С.А. Исследование триботехнических свойств покрытий для поршневых колец, работающих в паре с чугунной втулкой. *Ресурсосберегающие технологии ремонта, восстановления и упрочнения машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано- до макроуровня. Материалы 11-й Международной научно-практической конференции 14-17 апреля 2009 г. Санкт-Петербург. Изд. СПбГПУ, 2009, Ч. 2. – С. 308-311*
12. Мяконьков М.Б., Хмелевская В.Б. Сравнительные исследования способов нанесения покрытий на поршневые кольца для уменьшения их износа. *Металлообработка*. 2010. №3. – С. 36-40
13. Адигамов Н.Р., Тополянский П.А., Тополянский А.П., Шарифуллин С.Н., Михайлов В.А. Новые возможности безвакуумных плазменных технологий по увеличению ресурса работы топливных насосов высокого давления дизельных двигателей. *Тр. ГОСНИТИ*. – 2012, Т. 109, №2. – С. 25-29
14. Лебедев А.Т., Лебедев П.А. Повышение ресурса плунжерных пар ТНВД дизельных энергосредств. *Наука в Центральной России, №3(9), 2014. – С.50-56*

References

1. Prokoshkin D.A., Arzamasov B.N., Ryabchenko E.V. Silicization in a Glow Discharge. In the collection *Diffusion Coatings on Metals*. Kyiv: Naukova Dumka. 1965. - P. 38-44
2. Topolyanskiy P.A. Application of Wear-Resistant Coating on Tool Steels and Alloys Using High-Frequency Induction Plasmatron. *Metal Working*. 2003, No.5 (17). - P. 27-33
3. Krushenko G.G., Filkov M.N. Increasing Service Life of Stamping Tools by Method of Plasma Silicization. *Technology of Metals*. 2015. No.3. - P. 40-42
4. Ermakov S.A., Sosnin N.A., Topolyanskiy P.A. Experience of Plasma Application of Thin-Film Silicon-Carbon-Containing Coatings. In the collection *Application of Progressive Processes of Gas-Thermal Spraying in Industry. Guidelines*. Leningrad, LDNTP. 1989. - P. 31-35
5. Altin O., Eser S. Carbon deposit formation from thermal stressing of petroleum fuels. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* 2004, 49(2). - pp. 764-766

6. <https://www.silcotek.com/hs-fs/hub/22765/file-13441200-pdf/docs/silcoklean-anti-coking-coating.pdf>
7. Krushenko G.G., Moskvichev V.V., Burov A.V. *Increasing Wear Resistance of Stamping Tool by Plasma Silicization. Technology of mechanical engineering.* 2004. № 5. - P. 27-28
8. Topolyanskiy P.A., Sosnin N.A., Ermakov S.A. *Method of Application of Thin-Film Coating on Metal Products. Patent for Invention No.2354743, C23C 8/38, application no. 28.05.2007, published on 10.05.2009*
9. Sosnin N.A., Ermakov S.A., Topolyanskiy P.A. *Plasma Technologies. Manual for Engineers. Publishing House of Peter the Great Saint Petersburg Polytechnic University: 2013. P. 406.*
10. https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B8%D0%BD%D0%B8%D1%88%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D0%BF%D0%BB%D0%B0%D0%B7%D0%BC%D0%B5%D0%BD%D0%BD%D0%BE%D0%B5_%D1%83%D0%BF%D1%80%D0%BE%D1%87%D0%BD%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5
11. Topolyanskiy A.P., Myakonkov M.B., Saburov S.A. *Investigation of Tribotechnical Properties of Coatings for Piston Rings Working in Pairs with Cast-Iron Bushing. Resource-Saving Technologies for Repair, Restoration and Hardening of Machines, Mechanisms, Equipment, Tools and Jigs from Nano- to Macrolevel. Materials of the 11th International Scientific and Practical Conference dated April 14-17, 2009, Saint Petersburg. Edition of SPbSPU, 2009, Part 2. - P. 308-311*
12. Myakonkov M.B., Khmelevskaya V.B. *Comparative Studies of Methods of Application of Coatings on Piston Rings to Reduce their Wear. Metalworking.* 2010. No.3. - P. 36-40
13. Adigamov N.R., Topolyanskiy P.A., Topolyanskiy A.P., Sharifullin S.N., Mikhailov V.A. *New Possibilities of Vacuum-Free Plasma Technologies to Increase Service Life of High-Pressure Fuel Pumps of Diesel Engines. Tr. GOSNITI. - 2012, v.109, No.2. - P.25-29*
14. Lebedev A.T., Lebedev P.A. *Increasing Service Life of Plunger Pairs of Fuel Pump of Diesel Energy. Science in Central Russia, No.3 (9), 2014. - P.50-56*