

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СИЛИЦИРОВАНИЕ

ДЕТАЛИ, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫЕ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫМИ ПРЕДПРИЯТИЯМИ, ЗАЧАСТУЮ ЭКСПЛУАТИРУЮТСЯ В СЛОЖНЫХ УСЛОВИЯХ И ПОДВЕРЖЕНЫ БЫСТРОМУ ИЗНОСУ. ОДНАКО РАЗВИТИЕ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЗВОЛЯЕТ ПОЛУЧАТЬ ВПЕЧАТЛЯЮЩИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ. ТАК ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ ТОЛЩИНОЙ НЕ БОЛЕЕ 2 МКМ ОБЕСПЕЧИВАЕТ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДЕТАЛЕЙ ДАЖЕ ПРИ РАБОТЕ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ.

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). ХТО состоит из трех основных стадий — образование диффундирующего элемента в атомарном состоянии, его адсорбция (хемосорбция) на поверхность металла и диффузия атомов насыщаемого элемента вглубь металла. В условиях повышенных температур и медленных диффузионных процессов при ХТО имеет место незначительное увеличение геометрических размеров деталей. За рубежом процессы ХТО в газовых средах относятся к химическому осаждению покрытий из газовой (паровой) фазы (chemical vapor deposition — CVD). При CVD процессах, 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 назначе-

ние 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. В российской практике применение силанов для силицирования впервые было предложено ещё в 60-е годы прошлого столетия [5]. Начиная с 1987 года, нанесение кремниевых покрытий с использованием силанов и CVD процесса получило активное развитие в корпорации Restek Co. (США) [6], которая в конце прошлого столетия разработала 4-и вида кремнийсодержащих покрытий [7, 8, 9].

Образованное прозрачное диффузионное покрытие с повышенной адгезионной прочностью к подложке за счет проникновения кремния вглубь до 50 нм состоит из многослойного (до 10 слоев) гидрогенизированного аморфного кремния (a-Si:H), внешний слой которого функционализирован углеводородными соединениями, имеющими ковалентную связь с предшествующим слоем. Данное покрытие обеспечивает высокую химическую инертность поверхности, по сравнению с аналогами и используется для задач обнаружения с повышенной точностью агрессивных веществ, например, соединений серы, ртути, аммиака и других. При использовании CVD процесса осаждение покрытий возможно на сложных поверхностях, в том числе с отверстиями малого диаметра.

В 2009 году, разработанная корпорацией Restek технология нанесения кремнийсодержащих покрытий для рынков хроматографии, была передана вновь организованной корпорации SilcoTek Co. (США) с целью более широкого использования данных покрытий в различных областях промышленности. В настоящее время компания SilcoTek является монополистом по услугам нанесения шести кремнийсодержащих покрытий [10].

Отдельные свойства и характеристики покрытий, разработанных корпорацией SilcoTek, представлены в **табл. 1**. Все покрытия могут наноситься на стали и сплавы, керамику, стекло, тугоплавкие металлы, сварные швы, паяные высокотемпературными припоями соединения. Покрытия, в основном, являются прозрачными

ЛУЧШИЕ ТЕХНОЛОГИИ УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ!

- Разработка технологий, изготовление и поставка оборудования, материалов применительно к процессам упрочнения, нанесения покрытий и ремонта.
- Услуги по наплавке, напылению, упрочнению и модификации.
- Выполнение НИР и ОКР по выбору и разработке упрочняющих технологий и оптимальных покрытий, аттестация покрытий.
- Маркетинговые и информационные услуги, инженерный консалтинг.
- Проведение конференций, школ-семинаров.



г. Санкт-Петербург, Малоохтинский пр., д. 68
 Бизнес центр "Буревестник", оф. 103
 Тел.: (812) 444-93-37, факс: (812) 444-93-36
 office@plasmacentre.ru, www.plasmacentre.ru

Таблица 1. Характеристики покрытий корпорации SilcoTek

Покрытие	Материал	Температура эксплуатации	Угол смачивания	Толщина, мкм	Коеф. трения	Коеф. износоустойчивости, $\cdot 10^{-13}$, $\text{м}^3\text{Н}^{-1}\text{М}^{-1}$ **	pH среды***	Характеристики
SilcoNert® (суперинертное)	кремний*	от -210°C до $+450^\circ\text{C}$	80	0,1–0,5	0,7	14	0–8	Обеспечивает неактивность поверхности, повышенную адгезию при высоких температурах, является альтернативой фторполимерам
DurSan® (коррозионно-износостойкое, химически инертное, с верхним керамическим слоем)	(кремний, кислород, углерод)*	от -210°C до $+450^\circ\text{C}$	104	0,4–1,6	0,358	6,13	0–14	Обеспечивает защиту от коррозии, гидрофобность, 2-х кратное повышение износоустойчивости по сравнению с нержавеющей сталью, легкую очищаемость поверхности
Silcolloy® (устойчивое к окислению при высокой температуре)	кремний	от -210°C до $+1140^\circ\text{C}$	54	0,18–0,8	0,7	14	0–8	Обеспечивает защиту от окисления, предотвращает выщелачивание ионов металлов из поверхности, используется в условиях повышенных температур
SilcoKlean™ (антинагарное)	кремний*	от -210°C до $+1100^\circ\text{C}$	80	0,1–0,5	0,7	14	0–8	Предотвращает закоксованность, образование нагара при воздействии горячих топливных газов, используется в деталях для транспортировки топлива и выхлопных газов
SilcoGuard® (с низким уровнем дегазации в сверхвысоком вакууме)	кремний	от -210°C до $+1400^\circ\text{C}$	80	0,18–0,6	0,7	14	0–8	Обеспечивает повышенные барьерные свойства, высокую чистоту вакуумных сред, предотвращает выход ионов в сверхвысоком вакууме
DurSox™ (с верхним керамическим слоем)	(кремний, кислород, углерод <2%)*	от -210°C до $+1400^\circ\text{C}$	40	0,4–1,6	0,378	6,13	0–14	Повышенная долговечность, влагостойкость, защита от коррозии и эрозии, используется в промышленном оборудовании и полупроводниковых производствах

*функционализированный — с направленным изменением физико-химических свойств за счет фиксирования на поверхности органических и неорганических молекул.

**для сравнения коэффициент износоустойчивости нержавеющей стали AISI 304 составляет $13,81 \times 10^{-13} \text{ м}^3\text{Н}^{-1}\text{М}^{-1}$.

***в таблице представлен водородный показатель pH сред, для которых рекомендуется использование покрытия



и имеют толщину менее 2 мкм (рис. 1). При этом покрытия такой минимальной толщины, наносимые на элементы хроматографов, обеспечивают стабильные хроматографические измерения. Покрытия имеют радужные цвета, связанные с дифракционными свойствами света и их разнотолщинности. Цвет покрытия определяется коэффициентом преломления его материала и исходной шероховатостью подложки. Не прозрачные покрытия Silcosteel®-CR с толщиной более 5 мкм имеют серебристо-серый металлический цвет. Важным свойством наносимых покрытий является возможность их повторного нанесения.

Ближайшими аналогами покрытий, разработанных корпорацией SilcoTek, являются покрытия на основе кремния, осаждаемые при использовании технологий химико-термической обработки, в частности методов силицирования. В России процесс нанесения покрытий на основе кремния методом газового силицирования при использовании плазмы атмосферного давления получил название плазменное силицирование [11]. К методам плазменного силицирования относится и разработанный специалистами компании «Плазмацентр» способ [12], получивший активное развитие.

В настоящее время компанией «Плазмацентр» разработано многослойное покрытие SilcoPateks, состоящее из гидрогенизированного аморфного кремния с верхним многослойным покрытием из оксикарбонитрида кремния (a-Si: H-SiOCN). Покрытие предназначено для защиты от коррозии, предотвращения закоксованности поверхностей, уменьшения дегазации в условиях вакуума (рис. 2). При этом оно обладает повышенной износостойкостью, эрозийнотойкостью, кавитационнотойкостью, абразивнотойкостью, что обеспечивает эффективность его применения для резьбовых, уплотнительных соединений и трибологических узлов. Отличия покрытия SilcoPateks от ближайшего аналога — покрытий корпорации SilcoTek, представлены в табл. 2.

Покрытие SilcoPateks используется в системах контроля качества продукции в нефтяной и газовой промышлен-

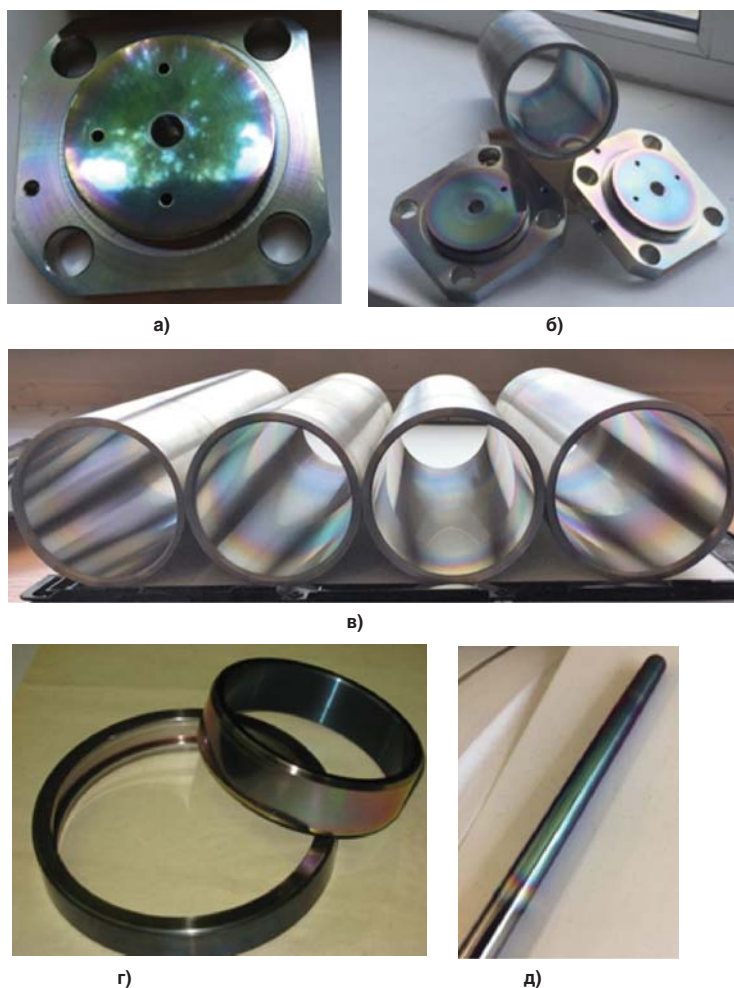


Рис. 2. Детали с покрытием SilcoPateks для пробоотборников (а, б, в), вакуумных систем (г) и топливной аппаратуры (д)

ности (для измерений качества сжиженных углеводородных газов при определении содержания сероводорода, влажности в количествах на уровне единиц или десятых долей ppm или млн⁻¹), в элементах хроматографов, для пассивации и повышения коррозионной стойкости различных систем отбора, хранения и переноса проб природного газа. Необходимость использования таких химически инертных покрытий определяется требованиями

Таблица 2. Основные отличительные характеристики покрытия SilcoPateks

Характеристика	Покрытие SilcoPateks компании «Плазмацентр»	Покрытия корпорации SilcoTek
Метод нанесения	химическое осаждение из паровой фазы с плазменным ассистированием (PACVD)	химическое осаждение из паровой фазы (CVD)
Температура изделий в процессе нанесения покрытия	менее 200°C	более 400°C
Используемые в процессе нанесения материалы	аргон, азот, кремнийуглеродсодержащие органические и неорганические жидкости	силан, этилен, кислород
Материал покрытия	многослойный гидрогенизированный аморфный кремний с верхним многослойным покрытием из оксикарбонитрида кремния	многослойный гидрогенизированный аморфный кремний с верхним покрытием из оксикарида кремния (покрытие SilcoNert®)
Толщина покрытия	до 2 мкм	0,1–0,5 мкм (например, покрытия SilcoNert®)
Кол-во монослоев	от 50 до 250	до 10 (покрытие DurSan®)
Коэффициент трения	0,1	0,36 (покрытие DurSan®)
Коэффициент износостойкости, $\times 10^{-13} \text{ M}^3 \text{H}^{-1} \text{M}^{-1}$	4,6	6,13 (покрытия DurSan® и DurSox™)

ГОСТ 31370–2008 (ISO 10715:1997) — Газ природный (руководство по отбору проб). При этом в пробоотборниках с химически инертным покрытием SilcoPateks долговременно сохраняется исходный состав газа, а в элементах хроматографов не изменяются результаты поточного анализа.

Покрытия SilcoPateks специально разработано для защиты от химически активных материалов (серы и серосодержащих соединений, ртути, аммиака, спиртов, ацетатов, гидридов, соляной, азотной, серной кислот и других), которые способны изменять состав, адсорбироваться или взаимодействовать с поверхностным слоем. Данное покрытие эффективно может использоваться для уменьшения образования различных углеродистых отложений (нагара, лака, шлама), связанных с горением топлива, высокотемпературным и окислительным воздействием компонентов масла, а также может использоваться для минимизации загрязненности газовых сред в вакуумных технологиях при изготовлении полупроводниковых устройств, в процессах ионного травления, атомно-слоевого осаждения, газофазной эпитаксии, озонирования.

SilcoPateks также может найти применение в авиационной, космической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, биофармацевтической, энергетической (мониторинг выбросов), полупроводниковой отраслях, создании альтернативных источников энергии, в аналитических приборах и др.

Тополянский П. А.
Научно-производственная фирма ООО «Плазмацентр»,
office@plasmcentre.ru

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. Иващенко Т. М. Газовое силицирование в среде моносила. Металловедение и термическая обработка металлов. 1965. № 10. — С. 28–34
6. www.restek.com
7. Поверхностная модификация твердых тел за счет осаждения покрытия при термическом разложении силана и его дополнительной функционализации. Патент США № 6444326 от 03.09.2002
8. Способ пассивации газовых сосудов и компонентов систем переноса газа с использованием кремниевого покрытия. Патент США № 6511760 от 28.01.2003
9. Химическое осаждение из паровой фазы кремниевого покрытия, используемого в коррозионных и вакуумных средах. Патент США № 7070833 от 04.07.2006
10. www.silcotek.com
11. Крушенко Г. Г., Москвичев В. В., Буров А. В. Повышение износостойкости чеканочного инструмента плазменным силицированием. Технология машиностроения. 2004. № 5. — С. 27–28
12. Райчук Д. Ю., Соснин Н. А., Ермаков С. А., Тополянский П. А. Способ нанесения покрытия на основе кремния. А. с. СССР № 1485669, кл. С23 с 16/32, 16/50, заяв. 08.01.87