



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

ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕРВИС МАШИН

№1 (134) 2019

КРЕМНИЕВОЕ ПОКРЫТИЕ SILCOPATEKS ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ НАГАРА И ОТЛОЖЕНИЙ НА ДЕТАЛЯХ МАШИН И ОБОРУДОВАНИЯ

*Павел Абрамович Тополянский¹, кандидат технических наук, доцент;
Сергей Александрович Ермаков¹, кандидат технических наук, доцент;
Андрей Павлович Тополянский², инженер, e-mail: info@plasmacentre.ru*

*¹Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация,
²ООО «Плазмацентр», Санкт-Петербург, Российская Федерация*

***Реферат.** За рубежом эффективно применяют кремниевые химически инертные покрытия, предотвращающие образование нагара и отложений на деталях машин и оборудования. Данные покрытия состоят из многослойного (до 10 слоев) гидрогенизированного аморфного кремния (α -Si:H), внешний слой которого функционализирован углеводородными соединениями, имеющими ковалентную связь с предшествующим слоем. Эти диффузионные покрытия прозрачны, имеют повышенную адгезионную прочность к подложке за счет проникновения кремния вглубь до 50 нм. Метод нанесения данных покрытий – химическое осаждение из паровой фазы (CVD). В России аналогичные покрытия не применяются, поэтому их разработка является актуальной задачей. (Цель исследования) Доказать эффективность разработанного отечественного кремниевого покрытия SilcoPateks при его нанесении методом химического осаждения из паровой фазы с плазменной активацией (PACVD) на детали машин и оборудования для предотвращения образования углеродистых отложений, связанных с горением топлива, высокотемпературным и окислительным воздействием компонентов масла. (Материалы и методы) В качестве исходных материалов образцов для исследований применялись антифрикционный легированный чугун марки АХНМД и сталь Р18. Исследования проводили при изучении физико-механических и трибологических свойств, параметров шероховатости, морфологии, остаточных напряжений, угла смачивания и других характеристик по-верхностного слоя. (Результаты и обсуждение) Разработанное многослойное покрытие SilcoPateks из гидрогенизированного аморфного кремния с верхним многослойным покрытием из оксикарбонитрида кремния (α -Si:H-SiOCN) нано-сили с использованием химического осаждения из паровой фазы с активацией плазмой дугового разряда (технология финишного плазменного упрочнения). Результаты проведенных исследований показали преимущества свойств поверхностного слоя с покрытием SilcoPateks по сравнению с электрохимическим хромированием. (Выводы) Покрытие SilcoPateks может использоваться для повышения долговечности и надежности деталей цилиндропоршневой группы, а также упрочнения и восстановления золотниковых и плунжерных пар топливных насосов высокого давления.*

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

Для цитирования: Тополянский П. А., Ермаков С. А., Тополянский А. П. Кремниевое покрытие SilcoPateks для предотвращения нагара и отложений на деталях машин и оборудования // Технический сервис машин. 2019. N.1. С. 170-178

SILICON SILCOPATEKS COATINGS TO PREVENT SCALE AND DEPOSITS ON THE PARTS OF MACHINES AND EQUIPMENT

Pavel A. Topolyansky¹, Ph.D.(Eng.), associate professor;

Sergei A. Ermakov¹, Ph.D.(Eng.), associate professor;

Andrey P. Topolyansky², engineer

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St.

Petersburg, Russian Federation

²Plazmatsentr LLC, St. Petersburg, Russian Federation

Abstract. Silicon chemically inert coatings are effectively used abroad to prevent formation of scale and deposits on the parts of machines and equipment. These coatings consist of multilayer (up to 10 layers) hydrogenated amorphous silicon (a-Si: H), outer layer thereof is functionalized with hydrocarbon compounds with a covalent bond with the preceding layer. These diffusion coatings are transparent, have an increased adhesive strength to the substrate due to penetration of silicon down to 50 nm. Chemical vapor deposition (CVD) method is used to apply these coatings. Similar coatings are not applied in Russia, so their development is a relevant task. (Research purpose) To prove the effectiveness of the developed silicon coating SilcoPateks when it is applied by chemical vapor deposition with plasma activation (PACVD) on the parts of machines and equipment for the prevention of the formation of carbon deposits associated with the combustion of top-Liv, high-temperature and oxidative effects of oil components. (Materials and methods) Antifriction alloyed cast iron AHNMD and steel R18 were used as starting materials for the samples. Researches were performed in the course of study of physical-mechanical and tribological properties, roughness parameters, morphology, residual stresses, wetting angle and other characteristics of the surface layer. (Results and discussion) The developed SilcoPateks multilayer coating of hydrogenated amorphous silicon with an upper multilayer coating of silicon oxycarbonitride (a-Si: H-SiOCN) was applied using chemical vapor deposition with arc plasma-activated plasma technology (plasma finishing technology). The results of the studies showed benefits of the properties of the surface layer coated with SilcoPateks compared with electrochemical chrome plating. (Conclusions) SilcoPateks coating can be used to improve durability and reliability of parts of cylinder-piston group, as well as hardening and restoration of spool and piston pairs of high-pressure fuel pumps.

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

For citation: Topolyansky P.A, Ermakov S.A, Topolyansky A.P. Silicon coating SilcoPateks to prevent soot and deposits on parts of machinery and equipment. Technical service of machines. 2019. N.1. P.170-178. (In Russian).

Введение. По российской терминологии химико-термическая обработка (ХТО) - это процесс нагрева и выдержки металлических изделий при вы-

сокой температуре в химически активных средах. Она обеспечивает диффузию насыщаемого элемента и образование модифицированного поверхностного слоя с измененным составом, структурой и физико-механическими свойствами. За рубежом процессы ХТО в газовых средах относят к химическому осаждению покрытий из газовой (паровой) фазы (chemical vapor deposition – CVD). При CVD, кроме осаждения покрытий, также как и при ХТО, происходит диффузия отдельных элементов в подложку или элементов из подложки в покрытие.

К ХТО относится силицирование – высокотемпературное насыщение металлических поверхностей кремнием из кремнийсодержащих твердых, жидких или газообразных материалов. Основное назначение силицирования – пассивация и защита от коррозии деталей в агрессивных средах (морской воде, азотной, серной, соляной кислот), повышение жаростойкости, износостойкости, нанесение функциональных покрытий на тугоплавкие металлы (молибден, вольфрам, ниобий, тантал, титан). Обычно температура нагрева изделий при газовом силицировании более 800°C, для ее уменьшения используют плазменную активацию, как кремнийсодержащих газов, так и подложки, например, в тлеющем, высокочастотном и дуговом разряде при финишном плазменном упрочнении [1-4].

За рубежом для получения покрытий из кремния применяется CVD процесс, где в качестве газовой фазы используют 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, способно-

сти 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 протекание каталитических реакций топлива и масла с образованием углеродистых отложений на металлических поверхностях по сравнению с нержавеющей сталью без покрытия. 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, образующиеся 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.

Цель исследования – доказать эффективность разработанного отечественного кремниевого покрытия SilcoPateks при его нанесении методом химического осаждения из паровой фазы с плазменной активацией (PACVD) на детали машин и оборудования для предотвращения образования углеродистых отложений, связанных с горением топлива, высокотемпературным и окислительным воздействием компонентов масла.

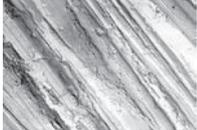
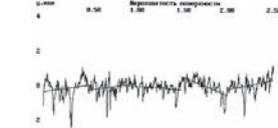
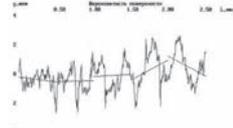
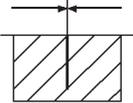
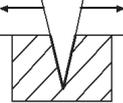
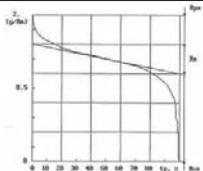
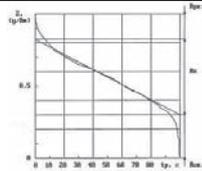
Материалы и методы. В России нанесение кремневых покрытий с использованием плазмы атмосферного давления, разработанное в ООО «Плазма-центр» и получившее активное развитие, названо плазменным силицированием [6, 7]. С использованием данного процесса разработана технология нанесения многослойного покрытия SilcoPateks из гидрогенизированного аморфного кремния с верхним многослойным покрытием из оксикарбонитрида кремния (α -Si:H-SiOCN). Покрытие предназначено для защиты от высокотемпературной коррозии, от закоксованности, для уменьшения дегазации деталей в вакууме. Также покрытие обладает повышенной износостойкостью, эрозионностойкостью, кавитационностойкостью, абразивостойкостью, что эффективно для резьбовых, уплотнительных соединений и сопряжений трения. Покрытие SilcoPateks по составу близко к широко используемому покрытию SilcoKlean™1000 и может его заменить.

Для нанесения покрытия SilcoPateks используют химическое осаждение из паровой фазы с активацией плазмой дугового разряда (технология финишного плазменного упрочнения) [8, 9]. 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 используют для уменьшения образования раз-

личных углеродистых отложений (нагара, лака, шлама), связанных с горением топлива, высокотемпературным и окислительным воздействием компонентов масла. В качестве исходных материалов образцов для исследований применяют антифрикционный легированный чугун марки АХНМД и сталь Р18.

Таблица

Сравнительные характеристики поверхностного слоя после нанесения кремниевого покрытия SilcoPateks и электрохимического хромирования

Свойство поверхности	После нанесения кремниевого покрытия	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
Нанотвердость	16-24 ГПа	8-10 ГПа
Коэффициент трения со смазкой	0,02-0,03	0,07
Модуль упругости	100-150 ГПа, характеризует повышенную адгезию покрытия к подложке за счет близости модулей упругости (у серого чугуна - 110 ГПа)	300 ГПа
Формирование остаточных напряжений на поверхностях деталей	 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 удельные давления на фактической площади контакта	 Кривая становится более пологой с большей площадью контакта	 Кривая становится более крутой с меньшей площадью контакта
Угол смачивания, характеризующий	 36°	 50°

Исследования проводили при изучении физико-механических и трибо-

логических свойств, параметров шероховатости, морфологии, остаточных напряжений, угла смачивания и других характеристик поверхностного слоя.

Результаты и обсуждение. Характеристики поверхностей с разработанным кремниевым покрытием в сравнении с электрохимическим хромированием приведены в таблице. При проведении исследований использовали следующее оборудование – электронный микроскоп ЭММА-2, нанотвердомер TI 750Ubi (Hysitron, США), трибомер Tribometer (CSM, Швейцария), прибор для измерения параметров шероховатости Perthometer M1 (Mahr GmbH, Германия), определения угла смачивания OCA 15EC (DataPhysics Instruments GmbH, Германия), измерения остаточных напряжений Ситон-Тест (Россия).

Одно из применений разработанного покрытия связано с повышением ресурса и надежности поршневых колец. Концепция выбора материала покрытия и технологии его нанесения для упрочнения поршневых колец, поршневых канавок основывалась на использовании финишной операции без окончательной абразивной обработки, на минимизации приработочного износа, на формировании неметаллического покрытия толщиной до 3 мкм с повышенной нанотвердостью и модулем упругости близким к модулю упругости подложки, обеспечивающим коэффициент трения, например, для пары покрытие/чугун в условиях граничной смазки не более 0,03. В соответствии с этой концепцией на все поверхности поршневых колец и поршневых канавок наносили многослойное (до 250 слоев) покрытие SilcoPateks с толщиной монослоя 5-50 нм.

Образование покрытия основано на разложении паров жидких химических соединений, вводимых в плазму дугового разряда, с образованием атомарного и молекулярного потока частиц в плазмоструйном реакторе. После нанесения покрытия параметры шероховатости деталей не изменяются, нагрев колец не превышает 150 °С.

Результаты испытаний поршневых колец с покрытием SilcoPateks показывают увеличение ресурса ДВС, снижение расхода масла и топлива, уменьшение длительности приработки и снижение шума двигателей [10, 11].

Кремниевое покрытие SilcoPateks наносят также на плунжерные и золотниковые пары топливных насосов высокого давления (ТНВД). Положительные испытания данного покрытия получены на деталях ТНВД модели 33-02 двигателя автомобиля КамАЗ 5320, плунжерных пар ТНВД трактора МТЗ-80 [1, 12]. Экспериментальные стендовые испытания на соответствие допускам тест-планов доказали возможность использования данного покрытия при восстановлении штоков и клапанов мультипликатора, игл распылителя и клапанов форсунки топливных систем Common Rail.

В настоящее время в России имеется достаточно большой парк импортной техники, использующей дизельные двигатели иностранных компаний, таких как Cummins Inc., MTU Friedrichshafen GmbH, Detroit Diesel Co., Deutz AG.

Данные двигатели применяют мировые производители крупнотоннажных автомобилей, дорожно-строительной и специальной техники Caterpillar, Terex, Komatsu, Hitachi, Liebherr. В технике марок БЕЛАЗ и ЧЕТРА также используют двигатели, например, компаний Cummins Inc и MTU Friedrichshafen GmbH. Все эти двигатели имеют дизельную топливную аппаратуру, подверженную износу. На рисунках 1-3 представлены отдельные детали топливной аппаратуры, используемые для карьерных большегрузных самосвалов

и машин повышенной проходимости марки БЕЛАЗ, восстанавливаемые путем нанесения покрытия SilcoPateks.



Рис. 1. Блок управления ТНВД (№ 23540850) двигателей MTU 16V4000 (MTU Friedrichshafen GmbH, Германия)



Рис. 2. Форсунка (№ 4088427) двигателей Cummins QSK45 (Cummins Inc., США)



Рис. 3. Плунжерная пара (баррель и плунжер) подачи топлива ТНВД (№ 3077526) двигателей Cummins KTA 50, КТТА 38 (Cummins Inc., США)

Выводы. Исследование кремниевого покрытия SilcoPateks показало получение улучшенных характеристик поверхностного слоя по сравнению с электрохимическим хромированием, что обеспечивает перспективность его использования для повышения долговечности и надежности деталей цилиндропоршневой группы, а также упрочнения и восстановления золотниковых и плунжерных пар топливных насосов высокого давления.

Библиографический список

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 плазматрона // Металлообработка. 2003. N5 (17). С. 27-33.

3. Крушенко Г.Г., Фильков М.Н. Повышение срока службы чеканочного инструмента методом плазменного силицирования // *Технология металлов*. 2015. N3. 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. N 49(2). 764-766.
6. Крушенко Г.Г., Москвичев В.В., Буров А.В. Повышение износостойкости чеканочного инструмента плазменным силицированием. *Технология машиностроения*. 2004. N5. С. 27-28.
7. Тополянский П.А., Соснин Н.А., Ермаков С.А. Способ нанесения тонко-пленочного покрытия на металлические изделия. Патент на изобретение № 2354743, C23C 8/38, заявл. 28.05.2007, опубл. 10.05.2009.
8. Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии. Руководство для инженеров. СПб.: Изд-во Политехнического ун-та. 2013. 406 с.
9. 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 Межд. научн.-практической конференции 14-17 апреля 2009 г. СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2009. Ч. 2. С. 308-311.*
10. Мяконьков М.Б., Хмелевская В.Б. Сравнительные исследования способов нанесения покрытий на поршневые кольца для уменьшения их износа. *Металлообработка*. 2010. N3. С. 36-40.
11. Адигамов Н.Р., Лялякин В.П., Соловьев Р.Ю., Шарифуллин С.Н. Плазменные технологии в повышении эффективности работы топливных насосов высокого давления дизельных двигателей // *Сварочное производство*. 2016. N2. С. 49-51.
12. Лебедев А.Т., Лебедев П.А. Повышение ресурса плунжерных пар ТНВД дизельных энергосредств // *Наука в Центральной России*. 2014. N3(9). 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. N5 (17). 27-33.
3. Krushenko G.G., Filkov M.N. Increasing Service Life of Stamping Tools by Method of Plasma Silicization. *Technology of Metals*. 2015. N3. 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. 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. N49(2). 764-766.
6. Krushenko G.G., Moskvichev V.V., Burov A.V. Increasing Wear Resistance of Stamping Tool by Plasma Silicization. *Technology of mechanical engineering*. 2004. N5. 27-28.
7. 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.

8. 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. 406.*

9. 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. 308-311.*

10. Myakonkov M.B., Khmelevskaya V.B. *Comparative Studies of Methods of Application of Coatings on Piston Rings to Reduce their Wear. Metalworking. 2010. N3. 36-40.*

11. Adigamov N. R., Lyalyakin V. P., Soloviev R. Yu., Sharifullin S. N. *Plasma technologies in improving the efficiency of high-pressure fuel pumps of diesel engines. Welding production. 2016. N2. 49-51.*

12. Lebedev A.T., Lebedev P.A. *Increasing Service Life of Plunger Pairs of Fuel Pump of Diesel Energy. Science in Central Russia. 2014. N3 (9). 50-56.*