

Академия наук Республики Татарстан
Министерство образования и науки Республики Татарстан
Казанский федеральный университет
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
Казанский национальный исследовательский
технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ
Федеральный исследовательский центр
«Казанский научный центр Российской академии наук»



**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА
В ПРОЦЕССАХ НАНЕСЕНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ
IX ВСЕРОССИЙСКАЯ
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ**

СБОРНИК СТАТЕЙ

Казань 2018

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЯ
НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТМОСФЕРНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ СТРУЙ**

П.А. Тополянский¹, С.А. Ермаков¹, А.П. Тополянский²

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

²ООО «Плазмацентр»

E-mail: info@plasmacentre.ru

Аннотация. 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 известных во всем мире современных кремниевых покрытий корпораций Restek Co. и SilcoTek Co. (США), а также разработанного по программе импортозамещения многослойного покрытия SilcoPateks из аморфного гидрогенизированного кремния с верхними слоями из оксикарбонитрида кремния, которое эффективно применяется для защиты от химически активных материалов, способных изменять состав, адсорбироваться или взаимодействовать с металлическими поверхностями, для рынков хроматографии в нефтяной, газовой, химической и других отраслях промышленности, для предотвращения образования углеродистых отложений (нагара, лака, шлама), связанных с горением топлива, высокотемпературным и окислительным воздействием компонентов масла, для минимизации загрязненности газовых сред в вакуумных технологиях изготовления полупроводниковых устройств, процессах ионного травления, атомно-слоевого осаждения, газофазной эпитаксии, озонирования.

Ключевые слова: плазменное силицирование, химико-термическая обработка, кремниевое покрытие, плазменное покрытие.

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, так же, 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 процес-

сов силицирования – пассивация и защита от коррозии при воздействии агрессивных сред, повышение жаростойкости, износостойкости, нанесение функциональных покрытий на тугоплавкие металлы (молибден, вольфрам, ниобий, tantal, 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 ее 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 г., 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. 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 г. 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 корпорация SilcoTek является монополистом по услугам нанесения б кремнийсодержащих покрытий:

– SilcoNert® 2000 – покрытие состоит из кремния, применяется для исключения физической адсорбции и хемосорбции поверхности изделий в химически агрессивных и вакуумных средах, точной и быстрой калибровки оборудования, исключения повторных анализов, предотвращения ложных результатов исследований за счет эффекта памяти пробоотборников, снижения газовыделения водорода и других летучих материалов (например, водяного пара, органических веществ) из подложки в условиях вакуума, приводящего к уменьшению времени для достижения заданного вакуума и его стабильного поддержания. Покрытие не реагирует с ртутью и ртутными соединениями, исключает адсорбцию аммиака, обеспечивая долгосрочную стабильность результатов их анализа. Покрытие обеспечивает практически 100 % повторяемость результатов анализа при испытаниях в течение 7 дней.

– Dursan® – самое универсальное покрытие, состоящее из кремния, кислорода и углерода, что обеспечивает повышенную его долговечность, применя-

ется для защиты от коррозии и одновременного повышения износостойкости и эрозионностойкости, обеспечивающее антинагарные свойства и химическую инертность, легко очищаемое. При использовании данного покрытия обеспечивается высокий уровень чувствительности определения содержания серы (вплоть до уровня ppb частей на миллиард). По сравнению с нержавеющей сталью покрытие повышает стойкость против кислотной коррозии, обеспечивает повышенную гидрофобность поверхности, ведущую к минимизации адсорбированной влаги и различными загрязнениями, обладает повышенной смазывающей способностью.

– Silcolloy® – является химически инертным, коррозионностойким, многослойным покрытием из гидрогенизированного аморфного кремния, применяется для защиты от кислотной коррозии, предотвращения попадания нежелательных соединений в технологический поток.

– SilcoKlean™1000 – покрытие, снижающее закоксованность металлических поверхностей и образование различных отложений, ингибирующее катализитические реакции, защищающее от обрастаания углеродистыми отложениями, антинагарное. Предназначено 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. 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.

– SilcoGuard™ – покрытие, разработанное для минимизации дегазации и повышения производительности создания сверхвысокого вакуума. Представляет собой многослойное гидрофобное барьераное покрытие из аморфного кремния. При использовании на металлических деталях данного покрытия сокращается время откачки вакуумных камер в 2,5 раза, повышается качество продук-

тов за счет отсутствия реакционной способности материала поверхностного слоя и образования загрязнений.

– DurSoxTM – антакоррозионное химически инертное гидрофильное покрытие, содержащее кремний, кислород и углерод, используемое при производстве полупроводниковых изделий с целью уменьшения загрязненности процессов, повышения стабильного качества продукции высокой чистоты и производительности процессов. Покрытие обеспечивает отсутствие отслоений, повышенную адгезионную прочность, например, на различных уплотняющих поверхностях. Покрытие используется для элементов оборудования и технологической оснастки, применяемых в процессах ионного травления, атомно-слоевого осаждения (ALD), озонирования, газофазной эпитаксии и других процессов с целью снижения загрязненности газовых потоков, защиты от коррозии, повышения термостойкости, для получения высокочистых продуктов.

В России процесс нанесения покрытий на основе кремния методом газового силицирования при использовании плазмы атмосферного давления получил название плазменное силицирование [5]. К методам плазменного силицирования относится, разработанный специалистами компании «Плазмацентр», способ нанесения покрытий на основе кремния [6], 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 (a-Si:H-SiOCN), наносимое методом плазменного силицирования. Покрытие предназначено для защиты от 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 практически может заменить всю линейку широкого применяемых покрытий компании SilcoTek. Для нанесения покрытия SilcoPateks используется технология финишного плазменного упрочнения [7]. Покрытие SilcoPateks используется в системах контроля качества продукции в нефтяной и газовой промышленности (для измерений качества сжиженных углеводородных газов при определении содержания сепаратора, 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 (баллонов, сосудов, пробоотборников). Необходимость использования таких химически инертных покрытий определяется требованиями 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, что увеличивает скорость и быстроту исследований, своевременно приводит к корректировке режимов очистки от примесей и минимизации выхода бракованного продукта.

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 веществ), 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.

Покрытие SilcoPateks может найти применение в авиационной, космической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей, биофармацевтической, энергетической (мониторинг выбросов), полупроводниковой отраслях, при разведке, добыче (при тестировании месторождений и скважин) и переработке нефти и газа, создании альтернативных источников энергии, в аналитических приборах.

Литература

1. Прокошкин Д.А. Силицирование в тлеющем разряде / Д.А. Прокошкин, Б.Н. Арзамасов, Е.В. Рябченко Е.В. // Диффузионные покрытия на металлах. – Киев: Наукова Думка, 1965. – С. 38–44.
2. Тополянский П.А. Нанесение износостойкого покрытия на инструментальные стали и сплавы с использованием высокочастотного индукционного плазмотрона / П.А. Тополянский // Металлообработка. – 2003. – № 5 (17). – С. 27–33.
3. Крушенко Г.Г. Повышение срока службы чеканочного инструмента методом плазменного силицирования / Г.Г. Крушенко, М.Н. Фильков // Технология металлов. – 2015. – № 3. – С. 40–42.
4. Ермаков С.А. Опыт плазменного нанесения тонкопленочных кремнийуглеродсодержащих покрытий / С.А. Ермаков, Н.А. Соснин, П.А. Тополянский // Применение прогрессивных процессов газотермического напыления в промышленности. Методические рекомендации. – Л.: ЛДНТП, 1989. – С. 31–35.
5. Крушенко Г.Г. Повышение износостойкости чеканочного инструмента плазменным силицированием / Г.Г. Крушенко, В.В. Москвичев, А.В. Буров // Технология машиностроения. – 2004. – № 5. – С. 27–28.
6. Райчук Д.Ю. Способ нанесения покрытия на основе кремния / Д.Ю. Райчук, Н.А. Соснин, С.А. Ермаков и др. – Авторское свидетельство СССР № 1485669; кл. С23 с 16/32, 16/50; заяв. 08.01.87.
7. Соснин Н.А. Плазменные технологии. Руководство для инженеров / Н.А. Соснин, С.А. Ермаков, П.А. Тополянский. – СПб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2013. – 406 с.