

НАНЕСЕНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КОЛЕЦ ИЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ СУХИХ ГАЗОВЫХ УПЛОТНЕНИЙ ДЛЯ КОМПРЕССОРОВ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, В.Е. Стрельницкий

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,

Харьков, Украина

E-mail: strelnitskij@kipt.kharkov.ua

Разработан процесс нанесения алмазоподобных покрытий (АПП) без использования промежуточного металлического подслоя на торцевые поверхности кольцевых элементов из карбида кремния для сухих газовых уплотнений (СГУ) компрессоров высокого давления. Адгезия АПП к материалу подложки обеспечивается в результате подачи высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку во время осаждения. Вследствие модернизации источника вакуумно-дуговой плазмы значительно увеличена скорость перемещения катодного пятна вакуумной дуги по поверхности катода, что позволяет избежать перегрева подложки и достичь твердости АПП 30...40 ГПа. Кольцевые элементы СГУ из карбида кремния диаметрами от 120 до 200 мм, защищенные разработанными АПП, удовлетворяют требованиям предприятия-изготовителя СГУ и используются в производстве компрессоров высокого давления.

ВВЕДЕНИЕ

Уплотнительные кольца из карбида кремния широко используются в виде пары (седло и торец) сухого газодинамического уплотнения (СГУ) вала компрессоров или насосов высокого давления. Седло может вращаться с линейной скоростью до 200 м/с на наружном диаметре. Торец не вращается, но имеет аксиальную (осевую и угловую) подвижность, седло подпружинено к торцу. Поэтому во время стоянки кольца прижаты друг к другу пружинами с суммарной силой 10...50 Н. В начале вращения седла торцевые поверхности контактируют определенный промежуток времени до того момента, когда канавки, изготовленные на поверхности седла, не станут генерировать газодинамическое усилие, которое раздвигает кольца между собой на ширину 0,5...1,5 мкм. При нормальной эксплуатации контакта нет. Однако при пусках и остановках вращения, поверхности колец трутся друг о друга и подвергаются износу, что обычно приводит к аварийным ситуациям и выходу из строя всего узла трения. Для защиты поверхностей таких узлов от повышенного износа обычно используют защитные покрытия, обладающие низкими значениями коэффициента трения.

Алмазоподобные покрытия (АПП) характеризуются низким коэффициентом трения, повышенной твердостью и абразивной стойкостью. Это позволяет использовать их в качестве защитных покрытий для различных изделий, в частности, узлов трения СГУ валов компрессоров. Нанесение АПП на рабочую поверхность уплотнительных колец из SiC позволяет существенно увеличить срок службы изделия.

Ранее в ННЦ ХФТИ была разработана технология нанесения на СГУ водородосодержащих (гидрогенизированных) АПП при осаждении продуктов разложения углеводородов, в частности бензола (C₆H₆), в тлеющем ВЧ-разряде. Эти покрытия, обладая низким коэффициентом трения, хорошо защи-

щают от повышенного износа рабочие поверхности СГУ, работающих в компрессорах для перекачки газов при давлениях до 100 ати. При более высоких давлениях часто случаются поломки, связанные с разрушением этих покрытий. Поэтому возникает необходимость получения АПП, более стойких к повышенным нагрузкам, обеспечивающих надежную защиту поверхностей трения при давлениях перекачиваемого газа до 150 ати и выше. Таким требованиям могут удовлетворять покрытия, получаемые вакуумно-дуговым методом из фильтрованной вакуумно-дуговой углеродной плазмы, которые характеризуются не только низким коэффициентом трения, но и более высокой твердостью и абразивной стойкостью. Для улучшения адгезии осаждаемого АПП к упрочняемой поверхности, как правило, используют подслои из карбидаобразующего металла (титана, хрома). Однако при нанесении таких покрытий на уплотнительные кольца из SiC из потока плазмы, фокусированного магнитным полем, был выявлен ряд проблем, которые не позволяли наносить АПП заданного качества. Основными из обнаруженных проблем являлись: дугообразование на покрываемой поверхности SiC как при осаждении на нее металлического подслоя, так и при осаждении самого АПП на металлический подслой; низкая твердость АПП, которая не превышала 20 ГПа (возможно из-за увеличения в АПП содержания графитовой фазы в результате вероятного перегрева поверхности покрытия в процессе его осаждения), и недостаточный уровень адгезии.

Целью данной работы является разработка процесса высокопроизводительного синтеза высококачественных АПП, обладающих высокой твердостью и достаточно высоким уровнем адгезии к упрочняемой поверхности уплотнительных колец СГУ из SiC для валов компрессоров высокого давления, работающих при давлениях перекачиваемых газов 150 ати и выше.

1. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Осаждение АПП выполнялось вакуумно-дуговым методом из высокопроизводительного источника фильтрованной вакуумно-дуговой углеродной плазмы прямолинейного типа с «магнитным островом». Источник был установлен на модернизированной установке «Булат-6» [1]. Общий вид источника, смонтированного на вакуумной камере данной установки, показан на рис. 1. Схема модернизированной установки приведена на рис. 2.



Рис. 1. Общий вид высокопроизводительного источника фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы

Высокая производительность источника плазмы обеспечена реализацией в нем оригинального способа транспортировки вакуумно-дуговой катодной плазмы при ее фильтрации от макрочастиц за счет существенного уменьшения плазменных потерь на конструктивных элементах фильтрующей системы.

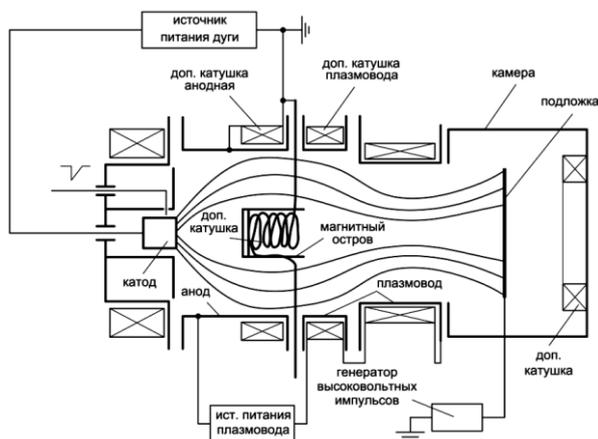


Рис. 2. Схема модернизированной вакуумно-дуговой установки с высокопроизводительным источником фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы

Сущность этого способа заключается в том, что для уменьшения потерь потоков плазмы на стенках анода и магнитного острова на плазменные потоки воздействуют магнитным полем, генерируемым дополнительными электромагнитными катушками, размещенными снаружи анода и внутри «магнитного острова» (см. рис. 2). Эти катушки включены в цепь питания дугового разряда. Если плазменная струя приближается к аноду или магнитному остро-

ву, увеличивается ток через соответствующую дополнительную катушку, и создается дополнительное магнитное поле, которое отталкивает плазменную струю от поверхности анода или магнитного острова.

В результате этого потери плазмы внутри фильтрующей системы существенно снижаются [2–4]. Помимо нового источника плазмы установка также оснащена оригинальным инверторным источником питания вакуумной дуги [5] и генератором высоковольтных импульсов для подачи на подложку импульсного потенциала смещения отрицательной полярности. Генератор импульсов обеспечивает следующие параметры импульсов: амплитуда – 0,5...2 кВ, длительность – 6...20 мкс, частота повторения – 1,2...12 кГц. Для стабилизации работы источника плазмы в вакуумную камеру напускается аргон до давления $1 \cdot 10^{-2}$ Па. При разработке процессов осаждения АПП на SiC-кольца СГУ использовались образцы-свидетели, купоны диаметром 15 мм и толщиной 6 мм, выполненные из того же материала, что и кольца. Кольца и образцы-свидетели закреплялись на водоохлаждаемом подложкодержателе. На подложкодержатель подавался потенциал смещения в виде высоковольтных импульсов отрицательной полярности. Осаждение АПП проводили как с предварительным нанесением на покрываемую поверхность металлического подслоя, так и без него. Толщина осаждаемых АПП составляла от 1,3 до 2,7 мкм, измерения проводились на интерференционном микроскопе МИИ-4. Адгезия к подложке оценивалась на основании скрэтч-тестирования. Алмазный индентор (с наконечником сферической формы радиусом закругления 0,5 мм) перемещался вдоль поверхности со скоростью 0,57 мм/с при постоянной нагрузке в диапазоне 5...40 Н. Твердость покрытий измерялась наноиндентором G-200 методом непрерывного измерения жесткости (CSM). Работоспособность кольцевых СГУ с нанесенными АПП проверялась на специализированных испытательных стендах.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты по осаждению АПП на кольца СГУ из SiC при предварительном нанесении на них металлического подслоя показали, что на поверхности появляются следы эрозии от катодных пятен вакуумных дуг, возникающих на подложке, причем как на карбиде кремния, так и на деталях подложкодержателя. Вероятной причиной этого являются особенности конструкции установки, в которой процесс осаждения ведется при наличии транспортирующего магнитного поля между источником плазмы и подложкой, а также большая площадь электропроводящей поверхности подложкодержателя. Оба фактора благоприятствуют возникновению униполярных дуг. Уменьшение плотности ионного тока на подложку за счет ослабления фокусировки плазменного потока при уменьшении напряженности магнитного поля путем уменьшения тока в электромагнитной катушке, расположенной внутри вакуумной камеры (см. рис. 2), не устраняло полностью процесс дугообразования. В дополнение ко

всему при этом значительно (в несколько раз) уменьшалась скорость осаждения АПП.

При осаждении АПП непосредственно на поверхность SiC без нанесения на нее металлического подслоя процесс дугообразования заметно ослаблялся. Практически полностью подавить его позволила корректировка конфигурации магнитного поля, при которой его силовые линии вблизи поверхности подложки направлены по нормали к ней [6]. Проведенные эксперименты показали, что при осаждении АПП на упрочняемых поверхностях уплотнительных колец из SiC в этих условиях полностью исключается дугообразование на поверхности при сохранении высокой скорости осаждения.

Для обеспечения требуемого уровня адгезии АПП к поверхности SiC в отсутствие металлического подслоя из карбидообразующего металла был использован метод РИИД (осаждение из плазмы с одновременной имплантацией) [7]. Метод обеспечивает улучшение адгезионных характеристик за счет уменьшения внутренних напряжений сжатия в покрытии вследствие подачи на подложку во время его осаждения высоковольтных импульсов потенциала отрицательной полярности. В процессе проведения экспериментальных исследований были выбраны оптимальные параметры импульсного потенциала смещения при осаждении каждого слоя как в случае двухслойных, так и трехслойных АПП, обеспечивающих достаточно хорошую адгезию АПП толщиной от 1,3 до 2,7 мкм к подложке из SiC.

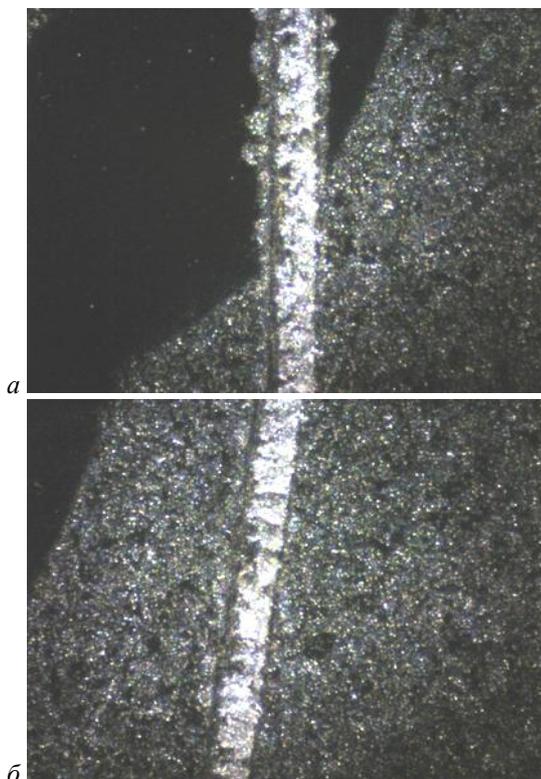


Рис. 3. След индентора на поверхности образца-свидетеля с двухслойным АПП, $h = 1,3$ мкм.

Края прохода частично рваные, есть отшелушивание и проникновение в АПП (а). Проникновение до подложки отсутствует (б)

Результаты скретч-тестирования АПП на образцах-свидетелях показали, что при нагрузках на индентор до 40 Н отсутствуют заметные отслоения этих покрытий от подложки (рис. 3,а). Однако при нагрузке 40 Н наблюдалось проникновение индентора в тело покрытия, что свидетельствовало о недостаточной его твердости (см. рис. 3,б).

Результаты измерений твердости АПП показали, что она не превышает 20 ГПа. Было предположено, что это связано с увеличением содержания графитовой фазы в АПП в результате перегрева поверхности подложки во время осаждения в месте контакта с плазменной струей из-за медленного ее перемещения. Причиной медленного перемещения плазменной струи по поверхности подложки является соответственно медленное перемещение катодного пятна (КП) вакуумной дуги по рабочей поверхности графитового катода источника плазмы.

Визуальные наблюдения за перемещением КП показали, что среднее время, за которое КП дуги совершает полный оборот вокруг оси катода, составляет около 30 мин. Столь медленное движение КП являлось препятствием не только для достижения высокой твердости АПП, но и для обеспечения равномерности толщины покрытия по окружности уплотнительного кольца СГУ при длительности осаждения меньшей, чем 30 мин.

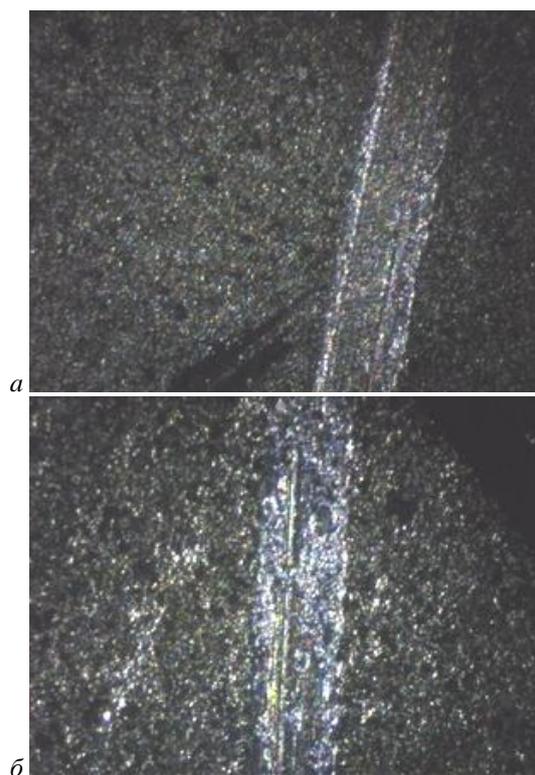


Рис. 4. След индентора скретч-тестера на поверхности образца-свидетеля с двухслойным АПП, $h = 1,67$ мкм, $H = 30$ ГПа (а) и трехслойным АПП, $h = 2,14$ мкм, $H = 40$ ГПа (б). Покрытия осаждены с использованием усовершенствованного испарителя

Для решения этой проблемы была выполнена модернизация вакуумно-дугового испарителя источника фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы,

которая позволила уменьшить среднее время одного оборота КП дуги вокруг оси катода с 30 до 2 мин. Это дало возможность осаждать слои АПП равной толщины за более короткий период времени, что позволило создавать многослойные АПП различной структуры путем соответствующего изменения амплитуды импульсного потенциала отрицательного смещения на подложке для каждого слоя.

Увеличение скорости перемещения КП, как показали проведенные эксперименты по осаждению АПП на образцах-свидетелях из SiC, позволило увеличить твердость АПП с 20 до 40 ГПа при прочих равных условиях. При этом адгезия покрытия к подложке по результатам скретч-тестирования (рис. 4) осталась на достаточно высоком уровне (отсутствовали следы отслоения покрытия при нормальной нагрузке на индентор до 40 Н).

С использованием экспериментально определенных оптимальных условий осаждения на серию опытных образцов кольцевых элементов из SiC марки S-FT для СГУ с диаметрами от 120 до 200 мм были нанесены двух- и трехслойные АПП.

Опытные образцы колец СГУ с АПП (рис. 5) успешно прошли стандартные тесты, а также испытания на специализированных стендах предприятия-изготовителя. По результатам испытаний СГУ с разработанными АПП были признаны годными для применения в производстве компрессоров высокого давления.



Рис. 5. Кольцевые элементы СГУ и образец-свидетель из карбида кремния с нанесенными АПП

ВЫВОДЫ

Разработан процесс нанесения на торцевые поверхности кольцевых элементов из карбида кремния, которые используются в СГУ компрессоров высокого давления, АПП без использования промежуточного металлического подслоя. Для исключения нежелательного дугообразования на упрочняемых поверхностях колец СГУ из SiC при осаждении АПП применена корректировка конфигурации магнитного поля, при которой силовые линии вблизи поверхности подложки направлены по нормали к ней. Требуемый уровень адгезии АПП к материалу подложки обеспечивается за счет подачи высоковольтного импульсного потенциала смещения на подложку во время осаждения. Вследствие модернизации источника вакуумно-дуговой плазмы зна-

чительно увеличена скорость перемещения КП вакуумной дуги по поверхности катода, что позволяет избежать перегрева подложки и достичь твердости АПП 30...40 ГПа. Кольцевые элементы СГУ из карбида кремния диаметрами от 120 до 200 мм, покрытые разработанными АПП, удовлетворяют требованиям предприятия-изготовителя СГУ и используются в производстве компрессоров высокого давления.

Получены многослойные АПП, структурой и механическими характеристиками которых можно управлять путем задания амплитуды потенциала смещения и времени осаждения каждого слоя. Установлены параметры процесса синтеза, обеспечивающие существенное улучшение характеристик многослойных покрытий по сравнению с однослойными. Наилучшей адгезией (при нагрузке на индентор до 40 Н) характеризуются двух- и трехслойные АПП с твердостью 30...40 ГПа. Опытные образцы АПП, осажденные в оптимальных условиях на кольцевые элементы СГУ с диаметрами от 120 до 200 мм, успешно прошли стандартные тесты, а также испытания на специализированных стендах предприятия-изготовителя СГУ. По результатам испытаний полученные покрытия были признаны годными для применения в производстве компрессоров высокого давления.

Работа выполнена в рамках целевой программы научных исследований НАН Украины «Надійність і довговічність матеріалів, конструкцій, обладнання та споруд» (Ресурс-2), тема №88 Р4.8/2017.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. V.V. Vasylyev, A.A. Luchaninov, V.E. Strel'nikskij. High-productive source of the cathodic vacuum-arc plasma with the rectilinear filter // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 2014, №1(89), с. 1-4.
2. Пат. 2507305 Российская Федерация, МПК С23С 14/35. Способ транспортировки с фильтрованием от макрочастиц вакуумно-дуговой катодной плазмы и устройство для его осуществления / В.В. Васильев, В.Е. Стрельницкий. №2011136514/02; заявл. 0.1.09.2011; опубл. 10.03.2013, Бюл. №7.
3. Пат. 97584 Украина МПК С23С 14/35 (2006.01). Спосіб транспортування вакуумно-дугової катодної плазми із фільтруванням від макрочастинок і пристрій для його здійснення / В.В. Васильєв, В.Є. Стрельницький; №а 2010 13230; заявл. 08.11.2010; опубл. 27.02.2012, Бюл. №4.
4. USA Patent # US 9,035,552 B2. *Method and Device for Transporting Vacuum Arc Plasma* / V.V. Vasylyev, V.E. Strelnytskiy. No.PCT/UA2011/000105; Date: 04.08. 2013; Date of Patent: 05.19.2015.
5. D.Y. Zalesky, Y. Volkov, V.V. Vasylyev, V. Kozhushko, A.A. Luchaninov, V.E. Strel'nikskij. Inverter power supply for vacuum arc deposition of coatings // *Collection of reports of the Kharkov nanotechnology Assembly, Nanotechnology, Kharkov, Ukraine*. 2008, v. 1, p. 272-276.
6. В.В. Васильев, В.Е. Стрельницкий. Особенности морфологии поверхностей покрытий, наносимых из фильтрованной вакуумно-дуговой катодной

плазмы на ферромагнитные подложки // *Физическая инженерия поверхности*. 2012, т. 10, №2, с. 162-172.

7. M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, R.N. Tarrant, S.H.M. Lim, D.G. McCulloch. Plasma-based ion im-

plantation utilizing a cathodic arc plasma // *Surface and Coatings Technology*. 2002, v. 156, p. 136-142.

Статья поступила в редакцию 19.10.2017 г.

НАНЕСЕННЯ АЛМАЗОПОДІБНИХ ПОКРИТТІВ НА ПОВЕРХНІ КІЛЕЦЬ З КАРБІДУ КРЕМНІЮ СУХИХ ГАЗОВИХ УЩІЛЬНЕНЬ ДЛЯ КОМПРЕСОРІВ ВИСОКОГО ТИСКУ

В.В. Васильєв, О.А. Лучанінов, В.Є. Стрельницький

Розроблено процес нанесення алмазоподібних покриттів (АПП) без використання металевого прошарку на кільцеві елементи сухих газових ущільнень (СГУ) з карбіду кремнію для компресорів високого тиску. Адгезія АПП до основи забезпечується за рахунок подання високовольтного імпульсного потенціалу зміщення на підкладку під час осадження. Внаслідок модернізації джерела вакуумно-дугової плазми значно збільшена швидкість переміщення катодної плями вакуумної дуги по поверхні катоду, що дозволяє уникнути перегріву основи та досягти твердості АПП 30...40 ГПа. Кільцеві елементи СГУ з карбіду кремнію діаметрами от 120 до 200 мм, які захищені розробленими АПП, задовольняють вимогам підприємства виробника СГУ та використовуються у виробництві компресорів високого тиску.

DEPOSITION OF THE DIAMOND-LIKE COATINGS ON THE SURFACES OF THE RING-SHAPED DRY GASEOUS SEALS MADE OF SiC FOR USE IN HIGH PRESSURE COMPRESSORS

V.V. Vasylyev, A.A. Luchaninov, V.E. Strel'nitskij

Process of diamond-like coatings (DLC) deposition without use of the metallic sub-layer on surfaces of the ring-shaped elements made of SiC for dry gaseous seals (DGS) developed. High adhesion level achieved as a result of use the high voltage pulsed substrate bias potential. Modernization of the vacuum arc plasma source allowed accelerate the cathode spot motion, exclude substrate overheating and increase the DLC hardness to 30...40 GPa. Ring-shaped elements for DGS of 120...200 mm in diameter made of SiC, coated with the DLC developed, satisfy the manufacturer demands and use in the industrial manufacture of the high pressure compressors.