

На правах рукописи
УДК 539.232; 621.521

Невшупа Роман Александрович

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ
ТРИБОДЕСОРБЦИИ ГАЗОВ В УЗЛАХ ТРЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ
СВЕРХВЫСОКОВАКУУМНОГО ОБОРУДОВАНИЯ
ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ**

**05.27.06 - Технология и оборудование для полупроводников,
материалов и приборов электронной техники (техн. науки)**

**Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**



Москва – 2010 г.

Работа выполнена в Московском государственном техническом университете имени Н.Э. Баумана

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Саксаганский Георгий Леонидович

доктор технических наук, профессор
Львов Борис Глебович

доктор технических наук, профессор
Одинокое Вадим Васильевич

Ведущая организация:

ООО «МЭЛЗ-ЭВП»

Защита состоится 21 октября 2010 г. в ^{14 30} часов на заседании
диссертационного совета Д 212.141.18 в Московском государственном
техническом университете имени Н.Э. Баумана по адресу: 105005,
Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, зал Ученого совета.

Ваш отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный печатью
организации, просим направлять по указанному выше адресу.

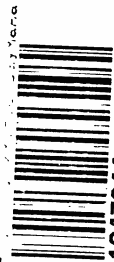
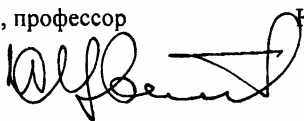
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ
им. Н.Э. Баумана.

Автореферат разослан «10» сентября 2010 г.

Телефон для справок: (499) 2670963.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

Ю.Б. Цветков



Невзуга Р.А. Научные основы

1961

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Быстрое развитие материалов и приборов электронной техники привело в последние два десятилетия к возникновению разрыва между потребностями создания новых сверхминиатюрных электронных приборов и технологическими возможностями их массового производства. Несмотря на появление новых нанолокальных технологий производства электронных приборов и совершенствования традиционных технологий массовой обработки, этот разрыв продолжает углубляться, что связано, в основном, с отставанием в развитии технологического оборудования. В области технологического оборудования электронных приборов продолжают доминировать тенденции экстенсивного развития на основе технических решений и наработок, полученных более тридцати лет назад. В частности, увеличение объемов производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники достигается, в основном, за счет увеличения запуска и размеров подложек, что ведет к чрезмерному увеличению габаритов установок и снижению их надежности. В результате этого, в рамках экстенсивного пути экономический эффект от каждого последующего шага модернизации технологического оборудования постепенно снижается. Интенсивный путь развития предполагает переход на новые конструкторско-компоновочные решения, создание высокоинтегрированных автоматизированных магистрально-модульных и кластерных производственных систем, позволяющих объединить в единой вакуумной производственной линии различные технологические операции вплоть до полного цикла производства. Сдерживающими факторами на пути внедрения магистрально-модульных систем и кластерного оборудования помимо их высокой стоимости (более 10 млн. долларов США) являются нерешенность проблем обеспечения надежности (наработка на отказ > 5760 часов) и качества технологической среды (парциальные давления кислорода, метана, монооксида и двуоксида углерода, соединений серы $< (5-8) \times 10^{-11}$ Па). Среди различных систем и подсистем технологического оборудования наиболее критическая ситуация по надежности и чистоте среды наблюдается для механических устройств и транспортных систем, имеющих узлы трения, функционирующие в вакууме. Обладание технологиями создания материалов для вакуумных транспортных систем, объем мирового рынка которых в ближайшие пять лет составит 2 млрд. долларов США (по данным руководителя секции «Инновационного развития и экономики» Межведомственного научного совета по трибологии РАН

В. И. Новикова), открывает путь к мировому лидерству в технологии производства нанoeлектроники.

Развитие механических устройств вакуумного технологического оборудования идет по пути миниатюризации, повышения кинематической точности, снижения погрешности позиционирования, увеличения плавности хода, надежности функционирования и срока службы. Применение новых прогрессивных конструкторских решений в отношении вакуумных механизмов должно сопровождаться созданием специальных трибологических материалов и покрытий, которые бы обладали более низким коэффициентом трения, меньшей скоростью износа, более низким удельным газовыделением и удельным потоком генерации мелкодисперсных частиц. Несмотря на некоторый успех трибологического материаловедения в разработке вакуумных трибологических покрытий, обладающих более высокими характеристиками по трению и износу, а соответственно и по генерации загрязнений, по сравнению с применяемыми ныне в промышленности, ни в России, ни в мире практически не ведутся работы, направленные на исследования газовыделения из новых материалов и покрытий при их трении и прогреве в вакууме. Кроме того, в настоящее время практически отсутствует понимание основных источников и механизмов трибодесорбции из различных материалов, в том числе полимерных, неметаллических, тонкопленочных покрытий. Остается неразвитой методологическая научная база для количественного изучения трибодесорбции. О неразвитости науки о трибодесорбции свидетельствует отсутствие устоявшейся и общепринятой терминологии, большей частью заимствованной из тех отраслей знания, в которых в достаточно несистематической манере рассматриваются отдельные ее аспекты.

В настоящее время, потребности создания материалов и покрытий с заданными трибодесорбционными свойствами для перспективных образцов технологических систем электронной техники требуют глубокого понимания явлений трибодесорбции, разработки методологии ее исследования с учетом особенностей конструкции и условий эксплуатации узлов трения вакуумных механизмов и создания научных основ управления трибодесорбционными процессами.

Цель работы – разработка научных основ управления процессами трибодесорбции газов в миниатюрных и слабонагруженных узлах трения механических систем сверхвысоковакуумного технологического оборудования электронной техники и нанотехнологий на основе теоретических и систематических экспериментальных исследований.

В соответствии с поставленной целью сформулированы **основные задачи диссертации:**

1) определение места и роли трибодесорбции в системе трибо- и механоактивационных явлений с учетом синергии и многостадийности их проявления,

2) определение основных механизмов активации трибодесорбции для материалов различной физико-химической природы (металлов, неметаллов, полимеров, покрытий), характерных для современных и перспективных миниатюрных и слабонагруженных узлов трения СВВ механических систем оборудования производства электронной техники;

3) разработка теоретической модели трибодесорбционных явлений в миниатюрных и слабонагруженных узлах трения механизмов СВВ технологического оборудования с учетом термических, атермических и структурных механизмов активации трибодесорбции;

4) создание научных основ, методов и оборудования для экспериментальных исследований трибодесорбционных явлений в миниатюрных и слабонагруженных узлах трения прецизионных СВВ механических систем;

5) систематическое экспериментальное исследование трибодесорбции газов из новых материалов и покрытий различной природы, перспективных для использования в миниатюрных узлах трения механических систем нового поколения;

6) разработка моделей и методов расчета параметров трибодесорбции различных материалов и покрытий для практического инженерного использования;

7) разработка практических методов управления трибодесорбционными процессами и повышение эффективности системы вакуумной диагностики на основе обнаруженных закономерностей трибодесорбции.

Научная новизна диссертации состоит в том, что в ней систематизированы и обобщены материалы выполненных автором разработок технических средств и методик исследования трибодесорбции из новых и перспективных материалов и покрытий миниатюрных и слабонагруженных узлов трения внутрикамерных механизмов сверхвысоковакуумных технологических систем производства изделий электронной техники и нанотехнологий, а также результаты комплексных теоретических и экспериментальных исследований процессов выделения газов при трении металлических материалов, вулканизатов синтетических каучуков и тонкопленочных покрытий, позволившие выявить ряд новых явлений и существенно расширить понимание механизмов трибодесорбции в миниатюрных и

слабонагруженных узлах трения, сформулировать и обосновать адекватные расчетные модели и предложения по регулированию трибодесорбционных явлений, а также их использованию для *in situ* диагностики состояния материалов и покрытий в зоне трения и для анализа содержания газов в материалах и покрытиях.

К принципиально **новым результатам** относятся:

1. физически обоснованные методы и комплекс экспериментальных средств для количественного исследования трибодесорбции газов из материалов и покрытий в вакууме при трении в миллиньютоновом диапазоне нормальных нагрузок;

2. теоретическая модель трибодесорбции газов из слабонагруженных и миниатюрных узлов трения внутрикамерных механизмов на основе нетермической и структурной активации трибодесорбции газов;

3. результаты экспериментальных исследований по спектральному составу, кинетике и динамике трибодесорбции газов в сверхвысоком вакууме из металлов различной кристаллической структуры, вулканизатов синтетических каучуков и тонкопленочных покрытий различной химической природы и структуры в миллиньютоновом диапазоне нормальных нагрузок;

4. экспериментально обнаруженная и теоретически обоснованная взаимосвязь между кинетикой трибодесорбции, интенсивностью процессов повреждаемости материала в зоне трения и содержанием растворенных и окклюдированных газов в материале;

5. результаты и обобщающие выводы экспериментальных исследований влияния процессов повреждаемости материалов и покрытий на кинетику и интегральные характеристики трибодесорбции;

6. комплекс инженерных методик расчета кинетических и интегральных показателей трибодесорбции действующего и проектируемого оборудования, в том числе при использовании новых и перспективных материалов и покрытий;

7. методы и технические средства для анализа содержания газов в материалах и покрытиях на основе использования явления трибодесорбции;

8. мероприятия по повышению эффективности вакуумной *in situ* диагностики технического состояния поверхностей трения внутрикамерных механизмов сверхвысоковакуумных технологических систем на основе использования полученных зависимостей по кинетике и поведению трибодесорбции.

На защиту выносятся:

1. методы расчетно-теоретического анализа трибодесорбции в слабонагруженных и миниатюрных узлах трения внутрикамерных

механизмов сверхвысоковакуумных технологических систем производства электронных приборов;

2. методики количественной оценки кинетических и интегральных показателей трибодесорбции газов по набору экспериментальных данных об изменении давления в вакуумной системе;

3. результаты комплексных экспериментальных исследований спектрального состава, кинетики и динамики трибодесорбции газов из металлических материалов, вулканизатов синтетических каучуков и тонкопленочных покрытий различной структуры и химического состава; технические средства экспериментальных исследований;

4. методы регулирования трибодесорбции в действующем и разрабатываемом оборудовании, методы определения содержания газов в материалах и покрытиях на основе явления трибодесорбции и методы повышения эффективности вакуумной диагностики технического состояния поверхностей трения внутрикамерных механизмов сверхвысоковакуумного технологического оборудования.

Научная и практическая значимость диссертационной работы состоит в том, что:

1. получены расчетно-теоретические методы оценки показателей трибодесорбции из металлических материалов, вулканизатов синтетических каучуков и тонкопленочных покрытий действующего и проектируемого оборудования;

2. создана методика и технические средства для измерения количественных показателей трибодесорбции в сверхвысоком вакууме в миллиньютонном диапазоне нормальных нагрузок;

3. определены основные механизмы и движущие силы трибодесорбционных процессов для металлических материалов различной кристаллической структуры и синтетических каучуков;

4. определена взаимосвязь повреждаемости материала с кинетикой и поведением трибодесорбции, что позволило разработать комплекс практически значимых методов определения содержания газов в материалах и диагностики технического состояния поверхностей трения внутрикамерных механизмов сверхвысоковакуумных механизмов;

5. созданы методика и технические средства для анализа содержания газов в материалах и покрытиях.

Результаты разработок внедрены: в ООО «МЭЛЗ-ЭВП» (г. Зеленоград), в компании «Текникер» (г. Эйбар, Испания), в Национальном исследовательском совете Испании, в учебном процессе НУК «Машиностроительные технологии» МГТУ им. Н. Э. Баумана.

Достоверность полученных результатов определяется обоснованностью допущений теоретических моделей путем сравнения с результатами методических экспериментов и сопоставлением с данными литературных источников, а данных экспериментальных исследований – воспроизводимостью при многократном повторении экспериментов и непротиворечивостью физическим законам.

Личный вклад автора Основная часть исследований в работе выполнена лично автором, в том числе: анализ тенденций и основных проблем развития технологического оборудования полупроводников, материалов и приборов электронной техники и механических систем этого оборудования, систематизация опубликованных данных о трибодесорбционных и трибозмиссионных явлениях, разработка теоретических основ трибодесорбционных явлений, разработка методических основ и технических средств экспериментальных исследований трибодесорбции, экспериментальные исследования трибодесорбции металлических материалов и трибологических покрытий, разработка феноменологических моделей и методов практического использования результатов исследований. Отдельные результаты получены либо под руководством автора (исследования трибодесорбции из покрытий аморфного алмазоподобного углерода и из полимерных материалов, экспериментальная проверка частных моделей поведения вакуумной системы), либо при непосредственном участии (анализ результатов аналитических методов с использованием вторично-ионной масс-спектрометрии, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, метода ядер отдачи, атомно-силовой микроскопии).

Апробация результатов, изложенных в диссертации, проводилась на шести Российских научно-технических конференциях «Вакуумная наука и техника» в 1993-2003 гг.; 5-й, 7-й – 9-й международных конференциях «Трибология и надёжность», г. Санкт-Петербург; 7-й Европейской вакуумной конференции, 15-м – 17-м Международных вакуумных конгрессах, международном иберийском трибологическом конгрессе 2007 г., Европейской трибологической конференции 2007, 1-м международном конгрессе прикладной физики 2003 г., 280-м международном семинаре Hergauß-WE (г. Ильменау, Германия), международных трибологических конференциях, организованных Японским трибологическим обществом 2000-2002 гг., 4-й вакуумной конференции стран Азии и Австралии, международном семинаре ЮНЕСКО-МЦОС 2004 г., трибологических семинарах им. М. М. Хрущева ИМАШ-РАН с международным участием, международной конференции «Новые технологии - промышленности России», международной конференции «Наука через образование» и др.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано более 65 научных работ, в том числе 29 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени доктора наук согласно перечню ВАК, получено 3 патента на изобретения, 2 заявки на изобретения прошли этап предварительной экспертизы.

Структура и объем диссертации. Диссертация содержит введение, 9 глав, заключение, в котором сформулированы основные выводы работы, список использованной литературы и приложения. Содержание работы изложено на 671 страницы машинописного текста, диссертация содержит 64 таблицы и 236 рисунков. Список литературы включает 540 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цель и задачи работы, перечислены полученные новые научные результаты, раскрыта их практическая ценность, представлены положения, выносимые на защиту, описана структура работы.

В первой главе («Анализ проблем обеспечения требований вакуумной среды в сверхвысоковакуумном оборудовании производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники») обозначено современное состояние и основные тенденции развития технологий и оборудования для производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники. Несмотря на ускоренный рост в последние десятилетия электронной и полупроводниковой промышленности, которые в глобальном масштабе уже превзошли автомобильную и сталелитейную промышленности и по темпам роста, и в абсолютном денежном исчислении, технологическое оборудование производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники не претерпело такого же быстрого развития: за последние 50 лет совершенствование оборудования шло экстенсивным путем, т.е. в основном за счет увеличения диаметра подложек и увеличения количества одновременно обрабатываемых изделий, а компоновочные схемы оборудования принципиально не изменились. В настоящее время для поддержания темпов роста производства необходим переход от экстенсивного пути, который близок к исчерпанию своих возможностей, к интенсивному, основанному на высокоинтегрированных автоматизированных производственных системах, построенных по магистрально-модульной схеме, т.е. схеме, в которой различные технологические модули соединены единой

сверхвысоковакуумной транспортной магистралью. Хотя попытки создания таких систем совершаются с 80-х годов двадцатого столетия, одной из основных проблем, препятствующих их широкому внедрению, является обеспечение надежности столь сложного и дорогостоящего оборудования, а также чистоты вакуумной среды внутри транспортной магистрали. Как показал опыт построения прототипов транспортных магистралей и предварительные исследования, основными источниками загрязнения, как в виде химически активных газов, так и мелкодисперсных частиц, являются пары трения механизмов, направляющих, транспортеров, вводов движения, расположенных в сверхвысоком вакууме (СВВ).

Решение проблемы снижения генерации загрязнений механическими узлами возможно 1) конструктивным путем, заключающимся в изменении конструкции механизмов с целью уменьшения или полного устранения поверхностей трения в вакууме (системы магнитной левитации, магнито- и электроореологические приводы, механизмы управляемой упругой деформации), либо 2) трибологическим путем, состоящим в усовершенствовании материалов, покрытий и условий трения. Второй путь представляется наиболее перспективным, поскольку позволяет использовать простые и более дешевые «классические» конструктивные схемы транспортных магистралей, к тому же второй путь не исключает и применения новых конструктивных решений.

Несмотря на важность решения проблемы механо- и трибостимулированной десорбции газов из материалов и покрытий, к началу настоящей работы отсутствовало не только четкое представление о механизмах и источниках трибодесорбции из различных материалов и покрытий, но даже не имелось однозначной терминологии и методологии исследований. Приведен краткий обзор опубликованных результатов экспериментальных исследований трибодесорбции из некоторых сталей, полимерных материалов (политетрафторэтилена и полиимида), минералов (кальцита), твердосмазочных материалов на основе дисульфида молибдена с различными связующими, а также покрытий мягких металлов (серебро, свинец). Накопленные экспериментальные факты еще не получили всестороннего теоретического рассмотрения с использованием междисциплинарного подхода и количественных моделей. Остается малоизученным вопрос о характеристиках, механизмах и источниках трибодесорбции газов из современных материалов и покрытий трибологического назначения, использующихся при создании вакуумных механизмов, в том числе металлов различной кристаллической структуры, вулканизатов синтетических каучуков, керамических, углеродных и металлических

нанокластерных покрытий. Необходимо определить атермические механизмы трибодесорбции, поскольку существующая термическая модель трибодесорбции не в состоянии объяснить десорбцию газов в малонагруженных и миниатюрных прецизионных парах трения.

В конце главы сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе («Специфика трибодесорбции как трибозмиссионного явления») сформулированы основные особенности и закономерности активации трибодесорбции как разновидности трибозмиссионного процесса в рамках единого методологического подхода с позиций физико-химической механики. Показано, что отличительными характеристиками трибосопряжения по сравнению с другими формами механического взаимодействия являются структурная иерархия вплоть до макроуровня и стационарность или цикличность взаимодействия, и что эти факторы являются определяющими для возникновения особых диссипативных структур и явлений самоорганизации трибозмиссионных процессов. На основе обобщенной схемы трибозмиссионных явлений П. Ю. Бутягина показаны основные траектории, по которым происходит трибодесорбция газов: 1) непосредственно при разрушении материала вследствие выделения растворенных и окклюдированных газов; 2) как вторичный процесс выделения газообразных продуктов деполимеризации и деструкции материала вследствие разрыва химических связей – образования парамагнитных центров – образования свободных радикалов; 3) как вторичный процесс, вследствие диссоциации молекул в газовом разряде, вызванном образованием некомпенсированного заряда при разрушении материала, а также эмиссией электронов и ионов. Таким образом, в активацию трибодесорбции газов могут быть вовлечены как процессы пластической деформации, образование и движение дислокаций и др. дефектов, так и электромагнитные и химические процессы. Описаны новые механизмы активации трибодесорбции и трибозмиссионных явлений в целом, не требующие пластической деформации и разрушения материала – микротрибоплазма и структурно обусловленная ад- десорбция.

На основе решения тепловой задачи в зоне трения установлена прямая зависимость наибольшей температуры поверхности зоны трения от комплекса $R_r \mu V_t$ (R_r - характерный размер фактической зоны контакта, μ - коэффициент трения, V_t – скорость скольжения) (рис. 1). Показано, что для слабонагруженных и миниатюрных пар трения, характерных для прецизионных направляющих, манипуляторов и др. механизмов оборудования производства полупроводников, материалов и приборов электронной техники, наибольшее повышение

температуры в зоне трения не превышает 10°C , что недостаточно для термической активации трибодесорбционных процессов.

Рассмотрены возможные атермические механизмы активации трибодесорбции в зоне трения: удаление оксидных пленок и покрытий; изменение энергетического состояния поверхности; увеличение площади поверхности и ее корrugация; образование поверхностных и объемных дефектов; образование неоднородных полей механических напряжений и деформаций; движение дефектов; изменение реакционной способности материала; генерация электрических полей; эмиссия электронов, ионов, триболомисценция; микротрибоплазма.

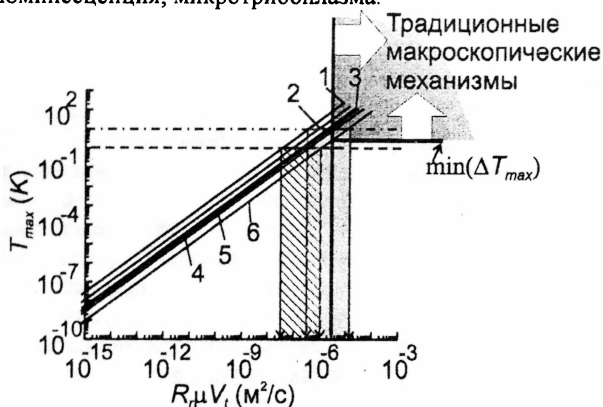


Рис. 1. Зависимость максимальной температуры на поверхности круговой зоны трения от значений комплекса $R\mu V_i$ при контактном напряжении, равном твердости более мягкого материала, для следующих пар материалов при сухом трении: 1 – ШХ15 – керамика Al_2O_3 , 2 – алмаз – сапфир, 3 – 02Х18Н10 – керамика Al_2O_3 , 4 – ШХ15 – 02Х18Н10, 5 – натриево-щелочное стекло – алмаз, 6 – ШХ15 – фторопласт. Вертикальная жирная линия указывает нижнюю границу значений комплекса для традиционных макроскопических механизмов, а серая зона в правом верхнем углу – область возможных значений температур для традиционных механизмов

В третьей главе («Теоретические основы трибодесорбционных процессов в миниатюрных и слабонагруженных узлах трения сверхвысоковакуумных механических систем оборудования производства электронной техники») разработана модель массопереноса газа в системе «твердое тело – поверхность – вакуум» с учетом специфики трибологического сопряжения, термических, деформационных и деструкционных процессов в зоне трения.

Совместно с задачей десорбции решается задача трибостимулированной диффузии газов в кристаллической решетке, задача транспорта примесных атомов газов дислокациями, истечения газов из микроскопических пор и механохимических реакций.

Общая система уравнений для определения потока трибодесорбции на основе баланса потоков газа на поверхности зоны трения без учета потока растворения адсорбированных атомов записана в следующем виде:

$$\begin{cases} \frac{d\theta}{dt} n_m = Q_{ina} + Q_{ad} - Q_d \\ Q_{ina} = \zeta_{ina} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_{a,ina}}{RT_s}\right) C|_{z=0}(t) \\ Q_{ad} = \frac{ps_0(1-\theta)^n}{\sqrt{2\pi mkT_g}} \\ Q_d = K_d \theta^n \zeta_n \exp\left(-\frac{E_d}{RT_s}\right) \\ C|_{z=0}(t) = f_c(t) \end{cases}, \quad (1)$$

где θ – коэффициент покрытия поверхности адсорбированным газом, n_m – поверхностная плотность адсорбционных центров, Q_{ina} – удельный поток внутренней адсорбции (т.е. переход растворенных атомов и молекул в адсорбированное состояние), Q_{ad} – удельный поток адсорбции, Q_d – удельный поток десорбции, $E_{a,ina}$ – энергия активации выхода атома газа на поверхность, ζ_{ina} – константа скорости внутренней адсорбции, R – универсальная газовая постоянная, T_s – температура поверхности, $C|_{z=0}$ – концентрация растворенных атомов непосредственно под поверхностью (при $z=0$), p – давление газа, s_0 – начальный коэффициент прилипания при нулевом покрытии, n – порядок адсорбции, m – масса молекулы, k – постоянная Больцмана, T_g – температура газа, K_d – константа десорбции, E_d – энергия активации десорбции, ζ_n – кинетическая константа.

Система (1), дополненная соответствующим уравнением, определяющим $f_c(t)$ через параметры диффузии или транспорта молекул газа в объеме, полностью описывает все процессы газообмена в зоне трения. Поскольку в СВВ переход адсорбированных атомов в растворенное состояние пренебрежимо мал, в первом приближении можно считать, что процессы диффузии и транспорта атомов газа в объеме не зависят от адсорбционно-десорбционных процессов на поверхности, что позволяет решать задачи газообмена на поверхности и транспорта газа в объеме

независимо друг от друга. Такой подход, в отличие от предыдущих моделей, позволяет значительно упростить решение системы (1).

Впервые получены решения системы (1) в общем виде, для первого и второго порядка адсорбции, а также для двух частных случаев:

$$1) f_c(t) = f_{cc} = \text{const}; n=1; \theta(0) = \theta_0$$

$$\theta(t) = \frac{A_1 f_{cc} + A_2}{A_1 f_{cc} + A_2 + A_3} - \left(\frac{A_1 f_{cc} + A_2}{A_1 f_{cc} + A_2 + A_3} - \theta_0 \right) \exp(-t/\tau_{st,d,1}), \quad (2)$$

где параметры скорости внутренней адсорбции, адсорбции и десорбции

$$A_1 = \frac{\zeta_{ina}}{n_m} \exp\left(-\frac{E_{a,ina}}{RT_s}\right); \quad A_2 = \frac{ps_0}{n_m \sqrt{2\pi mkT_g}}; \quad A_3 = \frac{K_d \zeta_n}{n_m} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_s}\right),$$

$\tau_{st,d,1}$ – постоянная времени переходного процесса:

$$\tau_{d,st,1} = (A_1 f_{cc} + A_2 + A_3)^{-1}; \quad (3)$$

$$2) f_c(t) = f_{cc} = \text{const}; n=2$$

$$\theta(t) = \frac{A_1 f_c(t) + 2A_2 - \tanh\left(\frac{t+C_2}{2} \sqrt{4A_1 A_3 f_c(t) + 4A_2 A_3 + A_1^2 f_c^2(t)}\right)}{2(A_2 - A_3)} \times \sqrt{4A_1 A_3 f_c(t) + 4A_2 A_3 + A_1^2 f_c^2(t)} \quad (4)$$

Для решения системы (1) в случае, когда $f_c(t) \neq \text{const}$, предложен приближенный метод путем аппроксимации $f_c(t)$ кусочно-постоянной функцией.

На основе анализа литературных данных определены наиболее характерные диапазоны изменения параметров, входящих в (2), для конструкционных материалов и покрытий, использующихся в вакуумных механизмах, и определены диапазоны варьирования параметров скорости трех основных процессов на поверхности (рис. 2). Параметр скорости внутренней адсорбции значительно превышает параметры скорости двух других процессов, таким образом, именно **внутренняя адсорбция определяет скорость трибодесорбционных процессов**. Этот вывод указывает на то, что растворенные и окклюдируемые в объеме материала газы являются основным источником трибодесорбции газов. С учетом этого справедливы следующие зависимости для постоянной времени:

$$\tau_{d,st,1} \approx (A_1 f_{cc})^{-1} = \left(\frac{\zeta_{ina} f_{cc}}{n_m} \exp\left(-\frac{E_{a,ina}}{RT_s}\right) \right)^{-1}, \quad (5)$$

и равновесного коэффициента покрытия:

$$\theta = \frac{A_1 f_{cc} + A_2}{A_1 f_{cc} + A_2 + A_3}. \quad (6)$$

Уравнение (2) при отсутствии внутренней адсорбции приводит к уравнению изотермы Ленгмюра, что указывает на непротиворечивость предложенной модели существующим моделям адсорбции.

Влияние фрикционного воздействия на поток десорбции рассмотрено в рамках кинетической теории через изменение одного или нескольких параметров, входящих в уравнения (1). Детально рассмотрены три основных возможных фактора фрикционного воздействия на десорбцию газов с поверхности:

- а) изменение времени нахождения молекулы газа в адсорбированном состоянии;
- б) изменение концентрации адсорбированных молекул на поверхности;
- в) изменение количества адсорбционных центров на поверхности трения.



Рис. 2. Диаграмма диапазонов изменения параметров скорости процессов внутренней адсорбции, адсорбции и диффузии

Показано, что такие возможные факторы, как уменьшение активационного барьера десорбции, повышение температуры в зоне трения, увеличение константы скорости десорбции, скорости перехода атомов из растворенного в адсорбированное состояние не могут в полной мере объяснить весь комплекс явлений трибодесорбции либо по причине количественных различий теоретически рассчитанных и экспериментальных потоков трибодесорбции, либо характера поведения трибодесорбции.

Результаты моделирования потока трибодесорбции на основе (2) показали, что изменение концентрации адсорбированных атомов и молекул за счет **внутренней адсорбции** обеспечивает как достаточно высокую скорость переходных процессов, так и достаточную

величину потока, и в полной мере объясняет экспериментальные данные.

Рассмотрены механизмы воздействия трения на **диффузию и транспорт газов в объеме зоны фрикционного воздействия**, в том числе: термически активированная диффузия; диффузия в поле напряжений кристаллической решетки; взаимодействие растворенных атомов с неподвижными ловушками; взаимодействие растворенных атомов с подвижными ловушками; фазовые превращения в материале. На основе моделирования показано, что все перечисленные процессы кроме термической диффузии могут способствовать транспорту газа из объема к поверхности в миниатюрных и слабонагруженных узлах трения. Согласно проведенным расчетам, возникновение градиента механических напряжений в поверхностном слое коррозионно-стойкой стали в диапазоне $10^{12} - 2,5 \times 10^{14}$ Па м⁻¹ приводит к возникновению удельного диффузионного потока $10^{17} - 10^{23}$ м⁻² с⁻¹, что сопоставимо по величине с экспериментально измеренными значениями. Также показано, что удаление диффузионных барьеров способно привести к заметному повышению десорбционного потока: при удалении с поверхности алюминия оксидного слоя толщиной 0,3 нм полное количество десорбированного водорода увеличивается на 13%. Постоянные времени этих процессов лежат в диапазоне 1-100 с, что также не противоречит экспериментальным наблюдениям.

Другим важным механизмом переноса растворенного водорода из объема материала к поверхности зоны трения является **транспорт подвижными дислокациями**. На основе упрощенной модели Тьена установлено, что расстояние, на которое переносятся примесные атомы водорода движущимися дислокациями в коррозионно-стойкой стали и никеле всегда превышает расстояние, которое преодолевают эти атомы за счет термической диффузии, если продолжительность деформирования превышает 10^{-4} с, т.е. практически всегда, когда речь идет о вакуумных механизмах. На основе упрощенного подхода Гилмана разработана кинетическая модель транспорта примесных атомов газов подвижными дислокациями: удельный поток атомов газа к единице поверхности за счет транспорта дислокациями:

$$\frac{dn_{ds}}{dt} = \left[\delta_{fz} C_L(0) \exp(-B_1 \frac{B_3 + B_4}{H_f B_2}) \right] \times \exp \left(B_1 \frac{(B_3 + B_4(1 + B_2 t)) \exp(-B_2 t)}{H_f B_2} - B_2 t \right) \frac{B_1 (B_3 + B_4 B_2 t)}{H_f}, \quad (7)$$

где

$$B_1 = \left(\exp \left(\frac{|G_b|}{kT_s} \right) - 1 \right) \frac{\pi r_c D G_b}{\delta_{fz} kT_s}, \quad B_2 = \frac{H_f \dot{\epsilon}}{\sigma}, \quad B_3 = \rho_0 H_f, \quad B_4 = \sigma M_T, \quad (8)$$

ρ_0 – исходная плотность мобильных дислокаций, M_T – коэффициент размножения дислокаций, H_f – коэффициент упрочнения, G_b – потенциал притяжения для атомов газа в области дислокации, D – коэффициент диффузии, δ_{fz} – глубина активной зоны трения, r_c – эффективный радиус дислокации, t – время, $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации, C_L – концентрация газа в окружающей кристаллической структуре в отсутствие дислокаций. Зависимости безразмерного количества перемещенного газа к единице поверхности как функция времени при разных значениях параметров B_1 , B_2 показаны на рис. 3. Эти графики весьма точно описывают поведение трибодесорбции, исследованное в экспериментах с никелем, коррозионно-стойкой сталью и керамическими покрытиями, а именно: вначале скорость десорбции велика, затем достигает максимума и медленно снижается. Количественные характеристики потока газов, переносимого дислокациями также соответствует экспериментально измеренным значениям. Все это указывает на то, что транспорт растворенных газов движущимися дислокациями в объеме активной зоны трения, является одним из наиболее вероятных механизмов трибодесорбции.

Путем моделирования истечения газов из микроскопических пор на основе подходов Кнудсена, Жданова, Ролдугина и др. показано, что ни количественно, ни качественно истечение газа из микроскопических пор не может объяснить экспериментально наблюдаемое поведение трибодесорбции газов из металлических материалов.

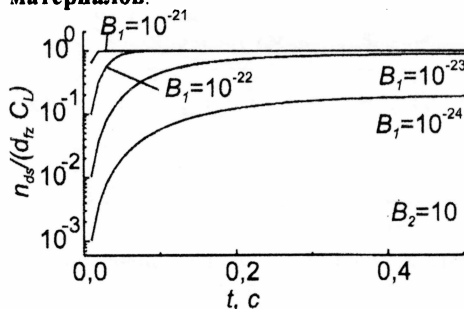


Рис. 3. Зависимость безразмерного комплекса $n_{ds} / \delta_{fz} C_L(0)$ от времени при разных значениях параметров B_1 , $B_2 = 10 \text{ c}^{-1}$

Для описания трибодесорбции метана и других газов, которые не растворяются и не могут быть окклюдированы в большинстве исследованных материалов, разработана модель генерации газов на основе трибохимических реакций с использованием механоактивационного подхода Журкова, Болдырева, Бутягина,

Уракаева и др. Модель учитывает постепенное расходование реагентов и уменьшение их исходной концентрации, что приводит к постепенному снижению потока газовой выделения в процессе трения. После прекращения трения уменьшение потока трибодесорбции связано с уменьшением концентрации активных центров, что эквивалентно снижению эффективной константы скорости реакции.

Теоретически исследованы возможные механизмы активации трибодесорбции за счет трибоэлектромагнитных явлений: эмиссии электронов, ионов, возникновения микротрибоплазмы и разработана модель явления.

В четвертой главе («Теоретические основы измерения и экспериментального исследования трибодесорбции») на основе единого систематического подхода сформулированы количественные показатели трибодесорбции газов. На основе сопоставления различных методов рекомендовано использовать метод динамического расширения (или метод откачки через диафрагму). Для этого метода выведены формулы расчета показателей трибодесорбции по измеренным значениям общего и/или парциальных давлений.

Проанализированы физические ограничения метода, связанные с адсорбцией десорбированных газов на стенках вакуумной системы, реадсорбции газов на поверхности зоны трения, а также с переходными процессами адсорбции, десорбции и откачки. На основе совместного решения уравнений баланса адсорбированных газов на поверхности вакуумной системы и газов в объеме вакуумной системы **впервые получены полные аналитические решения** для давления газов и концентрации газов на поверхности. Показано, что поведение системы газ-поверхность описывается суммой двух экспоненциальных функций времени, имеющих различные постоянные времени, описываемые следующими уравнениями:

$$\tau_{gen,1,2} = 2 \left(\tau_d^{-1} + \tau_a^{-1} + \tau_{vs}^{-1} \mp \sqrt{(\tau_d^{-1} - \tau_a^{-1} - \tau_{vs}^{-1})^2 + 4\tau_a^{-1}\tau_d^{-1}} \right)^{-1}, \quad (9)$$

где $\tau_d^{-1} = \zeta_n \exp\left(-\frac{E_d}{RT_s}\right)$, $\tau_a = \frac{V\sqrt{2\pi mkT_g}}{A_{vs}skT_g}$, $\tau_{vs}^{-1} = \frac{S(p)}{V}$, V – объем

вакуумной камеры, S – быстрота откачки, A_{vs} – площадь поверхности стенок вакуумной камеры. На основе анализа полученных решений установлено, что для паров воды существует значительная разница между значениями первой и второй постоянных времени, что позволяет в приближенных расчетах рассматривать эти два процесса независимо друг от друга. В то же время, для водорода различие значений постоянных времени невелико, следовательно, нельзя

ограничиваться рассмотрением только одного процесса, как это принято в большинстве опубликованных работ, а необходимо применять полное решение. Показано, что для улучшения разрешения быстропротекающих десорбционных процессов необходимо улучшать динамические характеристики вакуумной системы путем уменьшения объема вакуумной камеры, увеличения скорости откачки и применения конструкционных материалов с высокой энергией активации десорбции и малой адсорбционной емкостью.

Разработана математическая модель давления в вакуумной системе, имеющей источник трибодесорбции, с учетом адсорбции на стенках. Получены приближенные решения линеаризованной системы уравнений для случая адсорбции первого порядка и постоянного коэффициента прилипания. При помощи преобразования Лапласа получено аналитическое решение системы уравнений в области изображений. Экспериментальная проверка моделей для двух законов поведения трибодесорбции подтвердила верность разработанных моделей. Установлено, что при экспоненциальном законе повышения потока трибодесорбции график давления имеет точку перегиба на фазе роста. При этом если после экспоненциального роста поток трибодесорбции экспоненциально снижается, максимум давления запаздывает по времени относительно максимума потока. Получены аналитические зависимости, связывающие характеристики сигнала давления с характеристиками потока трибодесорбции. Разработаны номограммы для приближенных инженерных расчетов показателей трибодесорбции на основе измеренного сигнала давления.

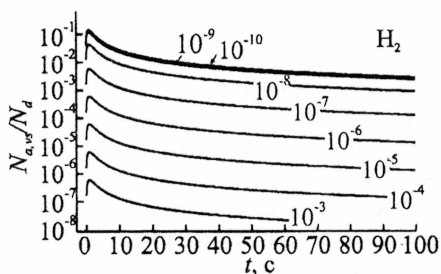


Рис. 4. Доля молекул, адсорбированных на поверхностях вакуумной системы, от полного количества десорбированных молекул в зависимости от продолжительности трибодесорбции и давления в вакуумной системе (указано цифрами на графиках, [Па])

Рассмотрено влияние динамических характеристик вакуумметров, масс-спектрометра, усилителей, аналого-цифровых преобразователей на измерение количественных показателей трибодесорбции. При помощи разработанной модели определена доля молекул, адсорбирующихся на стенках вакуумной камеры, от общего количества трибодесорбированных молекул (рис. 4). Установлено, что

эта доля не превышает 12% при давлениях до 10^{-10} Па и только в начальный момент времени. При продолжительности трибодесорбции более 30 с доля молекул, адсорбированных на стенках, $\leq 1\%$.

Проведен обзор существующего экспериментального оборудования для исследования трибодесорбционных явлений. На основе анализа схем механического воздействия рекомендовано использовать конфигурацию ползун-плоскость, которая позволяет в наибольшей степени снизить посторонние источники газовой выделения, а также обладает значительной гибкостью в выборе видов механического воздействия (возвратно-поступательное трение, неререверсивное поступательное трение, удар и др.). Для указанной конфигурации разработаны две новые экспериментальные сверхвысоковакуумные системы, позволяющие реализовывать трение, удар, задавать функцию нормальной нагрузки во времени, измерять поток и состав десорбирующихся газов, реализовывать эксперименты при температурах образца от криогенных до 600 °С в сверхвысоком вакууме или в контролируемой атмосфере при давлении от 10^{-9} мбар до атмосферного. Эти установки использованы в экспериментальных исследованиях трибодесорбции газов из различных материалов и покрытий, результаты которых представлены ниже. Кроме того приведено описание СВВ установки, использованной для исследования трибодесорбции из реальных механизмов.

Описаны материалы и образцы, использованные в экспериментальном исследовании, приведены методики исследования механических, физических и химических свойств образцов, морфологии поверхности, методы очистки и подготовки образцов, методы нанесения покрытий.

В пятой главе («Экспериментальное исследование спектрального состава, кинетики и динамики трибодесорбции с поверхностей некоторых металлов и металлических сплавов (Ni, Cu, Ti, Ta, коррозионно-стойкая сталь)») представлены результаты экспериментальных исследований спектрального состава газов, десорбирующихся из металлов и металлических сплавов, имеющих различную кристаллическую структуру: никеля, меди, титана, тантала и коррозионно-стойкой стали аустенитного класса (X18H10T и AISI 304). Установлено, что основными десорбирующимися газами для всех исследованных металлов и сплавов были водород и метан. При трении коррозионно-стойкой стали также были обнаружены следы монооксида углерода. Относительное содержание водорода составило: 93-99% для наводороженной меди, 70-98% для никеля, 50-58% для тантала, порядка 90% для коррозионно-стойкой стали. При трении титана и ненаводороженной меди десорбция газов была незначительна, и достоверно определить относительное содержание

водорода и метана не представилось возможным. Относительное содержание водорода по-разному изменялось во время трения: возрастало для никеля и тантала и снижалось для меди. Полученные результаты подтверждают гипотезу о том, что растворенные газы (водород) и трибохимические реакции являются основными источниками трибодесорбции из исследованных материалов. Для никеля и стали, имеющих более высокую растворимость по водороду, поток трибодесорбции был выше, чем для Cu, имеющей более низкую растворимость, несмотря на одинаковую кристаллическую структуру всех трех материалов (г.ц.к.). Отсутствие значимой трибодесорбции из образцов Ta, несмотря на весьма высокую растворимость в нем водорода, близкую к растворимости в Pd, объяснено высокой летучестью водорода за время, требуемое для достижения уровня вакуума перед началом эксперимента (48 ч.). В экспериментах с предварительно деформированным Ta трибодесорбция была более заметна, что связано с наличием ловушек на дефектах структуры, препятствующих быстрому улетучиванию водорода.

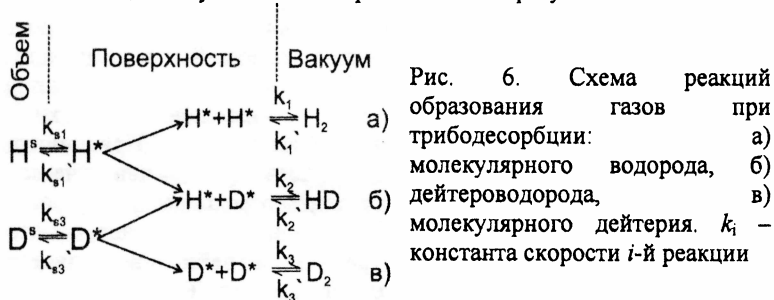
Обнаружено, что во всех случаях в поведении трибодесорбции можно выделить три этапа: 1 - повышение давления в начале трения, 2 – установившаяся трибодесорбция и 3 – переходный процесс снижения потока трибодесорбции после прекращения трения. В зависимости от поведения трибодесорбции на втором этапе дополнительно можно выделить два основных сценария: 1 – наличие пика в первые несколько циклов трения, затем установившийся практически постоянный поток трибодесорбции; 2 – быстрый рост потока до достижения максимума, сопровождающийся последующим довольно быстрым снижением. В дополнение, наблюдается быстропотекающее периодическое изменение потока трибодесорбции коррелирующее с движением контртела. При помощи разработанных выше моделей рассчитаны кинетические характеристики трибодесорбции и константы переходных процессов.

Вопреки установившемуся мнению показано, что **трибодесорбция не связана с трением линейно, а является результатом активации материала при трении.** Так, установлено, что поток трибодесорбции не достигает максимального значения в момент начала трения и не прекращает роста при прекращении трения (рис. 5): при продолжительности одного цикла трения стали 18 мс максимум потока достигался через 208-476 мс, а полная продолжительность трибодесорбции составляла свыше 3,5 с.

При помощи метода «меченых атомов» проведены прямые исследования источников трибодесорбции на примере никеля и коррозионно-стойкой стали, подтвердившие, что источниками десорбции водорода является растворенный в объеме материала газ, а

Figure 1 consists of two side-by-side plots of pressure p (in 10^{-6} Pa) versus time t (in seconds).
 The left plot shows a pressure curve with a peak around $t = 26.5$ s. A dashed rectangle highlights the peak, and a horizontal double-headed arrow below the x-axis is labeled 'трибодесорбция'. The y-axis ranges from 5.80 to 5.90, and the x-axis ranges from 26 to 29.
 The right plot shows a pressure curve that rises sharply starting at $t = 25.6$ s. A vertical dashed line at $t = 25.6$ s is labeled 'трение' (friction). A horizontal double-headed arrow below the x-axis is labeled dt_{max} . The y-axis ranges from 5.80 to 5.90, and the x-axis ranges from 25.4 to 26.4.

Предложена модель десорбции водорода, дейтероводорода и дейтерия как реакция второго порядка типа Ленгмюра-Хиншельвуда, объясняющая полученные экспериментальные результаты:



Исследована эволюция потока трибодесорбции в зависимости от условий трения (нормальная нагрузка и частота трения), состояния образцов и содержания водорода. Поведение графиков зависимости

полного количества десорбированного водорода от времени при длительном трении совпадает с поведением, предсказанным моделью транспорта водорода подвижными дислокациями (рис. 3). В экспериментах с длительным трением установлено, что поток трибодесорбции имеет тенденцию к постепенному снижению. Увеличение потока трибодесорбции на 30% происходило в результате выдержки образца в покое в вакуумной камере в течение 12 часов и более либо в результате нагрева выше 100°C в течение 1 часа. Установлено отсутствие прямой зависимости между нормальной нагрузкой, продолжительностью трения и величиной потока трибодесорбции. Однако для всех образцов не зависимо от исходного состояния и условий трения наблюдалась **линейная зависимость между количеством десорбированного водорода (и дейтериевого водорода) и объемом пластически деформированного (или изношенного, поврежденного материала)** (рис. 7). Эти результаты позволили распространить модель Крагельского, устанавливающую связь объема активной зоны трения и количества десорбированного газа для углеродистых и конструкционных сталей, на исследованные в данной работе материалы. Коэффициент пропорциональности между количеством десорбированного газа и параметром, характеризующим объем активной зоны трения, является **инвариантом материала**, зависящей от вида материала и содержания свободного растворенного газа.

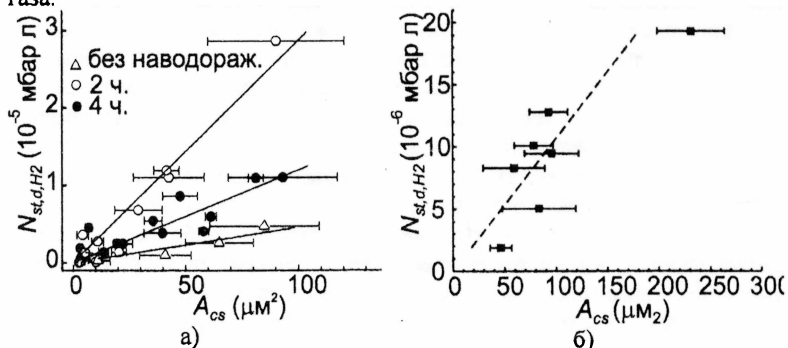


Рис. 7. Зависимость количества десорбированного водорода от площади поперечного сечения активной зоны трения никеля (а) и коррозионно-стойкой стали (б)

Впервые показано, что условия нагружения в указанном диапазоне не влияют (или незначительно влияют) на выход водорода из никеля и стали. Установлено, что количество десорбированного водорода не линейно зависит от продолжительности катодного наводороживания: вначале количество десорбированного водорода

растет, а затем снижается в связи с образованием связанных форм водорода (гидридов, ловушек и т.п.).

В **шестой главе** («Основные характеристики и источники десорбции газов при трении вулканизатов синтетических каучуков») приведены результаты экспериментальных исследований трибодесорбции из вулканизатов синтетических каучуков и композиций: этилен-пропилен-диенового, бутадиен-нитрильного ненасыщенного и насыщенного, полиэфируретанового (Эстан 58300), композиции полипропиленового, этилен-пропилен-диенового и хлорбутилового каучуков (Vegaprene®). Для всех исследованных эластиков в составе десорбирующихся газов наблюдались водород, метан, монооксид углерода и (за исключением Эстан 58300) пары воды. При трении этилен-пропилен-диенового, бутадиен-нитрильного каучуков и Эстан 58300 дополнительно наблюдалась десорбция этилена и/или пропилена, а также других неуставленных алкеновых и алкановых групп. Масс-спектры газов, выделяющихся при нагреве исследованных вулканизатов до 150 °С, качественно совпадают с масс-спектрами трибодесорбирующихся газов, а также с масс-спектрами газов, выделяющихся при комнатной температуре. Низкомолекулярные соединения: метан, монооксид и диоксид углерода, пары воды, а также, возможно, неполимеризованные мономеры основного полимера и летучие компоненты примесей, - могут изначально быть растворены (окклюдированы) в полимерной матрице, адсорбированы на частицах сажи, либо образовываться в результате трибо- или термостимулированных реакций. Диоксид углерода, не входя в состав полимера, может находиться в адсорбированном состоянии на включениях углерода, мелкодисперсных частицах оксидов кремния, титана, цинка и других добавок, используемых при производстве вулканизатов. Происхождение метана и бутилена (винила) не совсем ясно.

Установлено, что в отличие от металлов, трибодесорбция из исследованных вулканизатов происходила только при трении при умеренных нагрузках, не приводивших к разрушению эластиков в зоне трения. В то же время, прокалывание и разрезание этих эластиков в вакуумной камере не приводило к заметному выделению газов.

Предложена новая модель трибодесорбции из саженатолненных вулканизатов синтетических каучуков, предполагающая, что основными источниками трибодесорбции являются частицы сажи, служащие наполнителем и обладающие высокой адсорбционной активностью. При трении происходит деформация частиц наполнителя, что приводит к десорбции газа. В то же время, при разрезании и прокалывании эластомера разрушение локализуется

преимущественно в полимерной матрице, не затрагивая частиц наполнителя, в результате чего поток трибодесорбции существенно ниже, чем при трении.

В седьмой главе («Экспериментальное исследование спектрального состава, кинетики и динамики трибодесорбции тонкопленочных трибологических покрытий») приведены результаты экспериментальных исследований трибодесорбции газов из тонкопленочных покрытий трибологического назначения, использующихся или перспективных для использования в вакуумных механизмах: мягких металлов (медь и нанокластерная медь), аморфного алмазоподобного углерода, керамик (TiN:Ag/Si , двухслойные покрытия WC/TiN/Si и BCN/Ti/Si).

Установлено, что спектральный состав трибодесорбирующихся газов из исследованных покрытий, в целом, подобен составу газов, выделяющихся при трении металлов, за исключением покрытий, полученных методом физического осаждения из плазмы в среде аргона. Для последних в спектре десорбирующихся газов присутствовал аргон, источником которого являлись молекулы, окклюдированные в покрытия в процессе нанесения. Основными источниками трибодесорбции являлись газы, растворенные и окклюдированные в покрытия, газы, образующиеся в результате трибохимических реакций, и, в случаях нанокластерных покрытий, газы, адсорбированные в нанопорах между нанокластерами. Отмечено существенное отличие соотношения метана и водорода в спектрах трибодесорбции тонкопленочных покрытий по сравнению с металлическими медными образцами: относительное содержание метана было значительно выше, что объяснено наличием примесей на поверхности покрытий, приводящих к образованию метана в результате трибохимических покрытий. Содержание метана было особенно высоким (100 - 85 %) для покрытий меди на коррозионно-стойкой стали, что связано с присутствием паров масла в камере нанесения, откачиваемой диффузионным насосом. При трении нанокластерного покрытия меди с размером кластеров 25-170 нм помимо водорода и метана в масс-спектре десорбирующихся газов присутствовал моноксид углерода. Источником CO , видимо, являются молекулы, адсорбированные из атмосферы в нанопорах между кластерами.

При трении твердых керамических покрытий TiN:Ag/Si и WC/TiN/Si максимальный поток трибодесорбции составил $(2-3) \times 10^{-8}$ мбар л с⁻¹, поведение трибодесорбции носило хаотический характер с отдельными пиками. Средний поток трибодесорбции для WC/TiN/Si был ниже, чем для TiN:Ag/Si и преимущественно только в самом начале трения. Соотношение между содержанием водорода и метана

было 60-80% к 20-40%. Износ этих покрытий был незначителен. При продолжительном трении в некоторых случаях наблюдалось полное удаление покрытия в зоне трения и обнажение подслоя TiN или подложки, однако это не приводило ни к качественному, ни к количественному изменению трибодесорбции газов.

При трении аморфного алмазоподобного углерода десорбирующиеся газы включали водород, метан и, для покрытий, полученных в среде аргона, аргон. Статистический анализ масс-спектров трибодесорбции при помощи разработанной методики не выявил присутствия метильного радикала в десорбирующихся газах.

Существенно отличным был спектр и поведение трибодесорбции для двухслойного покрытия BCN/Ti/Si. Помимо водорода, метана и аргона, присутствовали пары воды и кислород, источником которых могли быть атмосферные газы, окклюдируемые в нанопорах покрытия во время его хранения в атмосфере.

Исследована корреляция износа и повреждения покрытия в зоне трения и динамики трибодесорбции. Установлено, что необходимым, но не достаточным условием для возникновения трибодесорбции является какой-либо вид повреждаемости покрытия: износ, отслаивание, растрескивание, пластическая деформация, и т.п. Поток трибодесорбции был тем выше, чем интенсивнее повреждаемость материала в зоне трения: при изменении режима повреждаемости от абразивного износа к растрескиванию и отслаиванию покрытия поток трибодесорбции возрастал в 30-50 раз (для BCN/Ti/Si). При трении аморфного алмазоподобного углерода трибодесорбция не наблюдалась на начальном этапе трения во время приработки и формирования пленки переноса на контртеле, а также на этапе сверхнизкого трения, но была интенсивной на этапе повреждаемости.

В восьмой главе («Основы моделирования трибодесорбционных явлений в микротрибоконтакте») разработаны феноменологические модели трибодесорбции: элементарная, континуальная и дискретная, - для описания явления, соответственно, в элементарном объеме материала, при непрерывном трении (односвязная область контакта) и при трении шероховатых поверхностей. Введены единичные функции трибодесорбции:

$$\text{- удельная по объему: } q_{st,V,1} = \frac{Q_{st,d,dV}}{dV} \quad (10 \text{ а})$$

$$\text{- удельная по площади: } q_{st,A,1} = \frac{Q_{st,d,dA}}{dA}, \quad (10 \text{ б})$$

где $Q_{st,d,dV}$ – количество молекул (или молей) десорбированного газа из объема активной зоны трения dV , $Q_{st,d,dA}$ – количество молекул (или

молей) десорбированного газа с активированных или вновь образованных поверхностей площади dA . Физический смысл функций (10 а) и (10 б) - отклик трибодесорбции на деформацию или разрушение единичного объема материала или образование единичной активированной (или вновь образованной) поверхности. Единичная функция трибодесорбции представляет собой эмпирическую обобщенную характеристику, являющуюся суммой различных сорбционных процессов в зоне контакта, а также является импульсной характеристикой трибодесорбционной системы, входом которой является функция деформирования или разрушения материала при трении, а выходом – поток трибодесорбции за счет деформации и разрушения материала. Удельные единичные функции трибодесорбции определены экспериментально с использованием ударного нагружения для никеля, коррозионно-стойкой стали и углеродных покрытий.

Полный поток трибодесорбции определяется как свертка удельной единичной функции трибодесорбции и функции скорости вовлечения материала в активную зону трения:

- при пластической деформации, разрушении и износе:

$$Q_{st}(t) = q_{st,V,1}(t) * R_{def}(t), \quad (11 а)$$

- при хрупком разрушении и растрескивании:

$$Q_{st,d}(t) = q_{st,A,1}(t) * R_{fra}(t), \quad (11 б)$$

где $R_{def}(t)$ – скорость вовлечения материала в активную зону трения, $R_{fra}(t)$ – скорость активирования или образования новых поверхностей.

В общем случае:

$$Q_{st,d}(t) = q_{st,A,1}(t) * R_{fra}(t) + q_{st,V,1}(t) * R_{def}(t). \quad (12)$$

При непрерывном трении с односвязной областью контакта функция скорости вовлечения материала в активную зону трения определяется на основе решения контактной задачи для заданной геометрии контртела. Для сферического контртела получена приближенная формула:

$$R_{def}(t) \cong 1,56 V_{fr}(t) q_a(t), \quad (13)$$

где $a_a(t)$ – функция, описывающая ширину зоны контакта во время трения, $V_{fr}(t)$ – скорость трения.

Для дискретного контакта шероховатых поверхностей:

$$R_{def}(t) = \sum_i dV_{pi} H(t - t_i) H(t_i + dt_i - t), \quad (14)$$

где dV_{pi} – средний объем микронеровностей, деформируемый при контактировании в условиях пластического контакта в момент

времени t_i , H – функция Хэвисайда, dt_i – продолжительность деформирования участка микронеровностей.

В девятой главе («Прикладные аспекты практического использования результатов исследования трибодесорбционных явлений») на основе обобщения полученных результатов сформулированы принципы управления трибодесорбционными явлениями как на стадии проектирования внутрикамерных механизмов СВВ оборудования, так и на стадии их эксплуатации. Определены основные цели управления трибодесорбционными процессами в различных приложениях, состоящие в минимизации или максимизации потока трибодесорбции, полного количества десорбированного газа или удельного потока десорбированного газа при каком-либо виде повреждения материала в зоне трения. Сформулированы стратегии достижения этих целей на основе конструктивного и технологического подходов с учетом особенностей трибодесорбции из различных материалов. В частности, технологический подход включает в себя рекомендации по проведению обезгаживающих прогревов, по регламенту функционирования механизмов, по технологиям создания трибологических покрытий и их предварительной обработки. На основе разработанных феноменологических моделей трибодесорбции впервые создан математический аппарат системы вакуумной диагностики внутрикамерных механических узлов. В основе этого математического аппарата лежит решение обратной задачи нахождения объема или площади поверхности поврежденного материала по известным удельным единичным функциям трибодесорбции и измеренному потоку трибодесорбции. Найдено решение задачи с использованием преобразования Лапласа: для пластической деформации, износа и разрушения:

$$R_{def}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\mathcal{L}(Q_{st,d}(t))}{\mathcal{L}(q_{st,d,1}(t))} \right), \quad (15)$$

и для хрупкого повреждения:

$$R_{fr}(t) = \mathcal{L}^{-1} \left(\frac{\mathcal{L}(Q_{st,d}(t))}{\mathcal{L}(q_{st,d,1}(t))} \right), \quad (16)$$

где буквой $\mathcal{L}$ обозначено изображение по Лапласу.

Описан разработанный и запатентованный метод для определения содержания свободных газов и летучих веществ в материалах и покрытиях с использованием трибодесорбции.

Основные результаты работы сводятся к следующему:

1) Показано, что сдерживающими факторами на пути внедрения магистрально-модульных систем и кластерного оборудования помимо их высокой стоимости (более 10 млн. долларов США) являются нерешенность проблем обеспечения надежности (наработка на отказ > 5760 часов) и качества технологической среды (парциальные давления кислорода, метана, моноокси и двуокси углерода, соединений серы $< (5-8) \times 10^{-11}$ Па). Наиболее критическая ситуация по надежности и чистоте среды наблюдается для механических устройств и транспортных систем, имеющих узлы трения, функционирующие в вакууме, вследствие повышенного и нестабильного трения, износа и десорбции химически активных газов.

2) Установлено, что в слабонагруженных и миниатюрных узлах трения повышение температуры материала в зоне трения является незначительным (как правило, не превышает 10°C) и не может являться причиной большинства трибозмиссионных явлений, в том числе трибодесорбции газов. Показано, что основными активационными факторами трибодесорбции газов в миниатюрных и слабонагруженных узлах трения являются процессы повреждаемости материала: пластическая деформация, износ, растрескивание, отслоение покрытий.

3) Установлено, что источники трибодесорбции зависят от рода материала и десорбирующегося газа: источником водорода, дейтерия и инертных газов (аргона) при трении металлов, металлических, углеродных и керамических покрытий являются газы, растворенные или окклюдированные в материале до начала трения в вакууме; источником метана являются трибохимические реакции; источником СО при трении нанокластерных покрытий являются молекулы, адсорбированные в нанопорах между нанокластерами; источником трибодесорбции газов при трении наполненных вулканизатов синтетических каучуков (этилен-пропилен-диенового, бутадиен-нитрильного, полиэфируретанового и композиции полипропиленового, этилен-пропилен-диенового и хлоробутилового) являются газы, адсорбированные на частицах наполнителя (сажи).

4) Получено общее решение системы уравнений, описывающий комплекс процессов в системе «материал-поверхность-газ». Установлено, что транспорт атомов и молекул газа из объема материала к поверхности зоны трения и внутренняя адсорбция, т.е. переход атомов и молекул газа из объема материала в адсорбированное состояние на поверхности, являются процессами, определяющими скорость трибодесорбции, и постоянная времени этих процессов лежит в интервале 1-100 с.

5) Установлено, что транспорт газа из объема материала к поверхности осуществляется: за счет ускоренной диффузии атомов и

молекул газа в поле механических напряжений, за счет удаления поверхностных слоев материала, являющихся диффузионными барьерами, за счет транспорта подвижными дислокациями, а также за счет фазовых превращений. Возникновение градиента механических напряжений на поверхности коррозионно-стойкой стали в диапазоне 10^{12} - $2,5 \times 10^{14}$ Па·м⁻¹ приводит к возникновению удельного диффузионного потока 10^{17} - 10^{23} м⁻²·с⁻¹. При удалении с поверхности алюминия оксидного слоя толщиной 0,3 нм полное количество десорбированного водорода увеличивается на 13%.

6) Разработан комплекс потоковых и интегральных общих и удельных количественных показателей трибодесорбции с учетом специфики трибологического сопряжения. Разработаны теоретические основы экспериментальных исследований трибодесорбции. Показано, что систематическая погрешность измерения количества десорбированного газа за счет адсорбции на стенках вакуумной камеры не превышает 12% при давлении $<10^{-10}$ Па при продолжительности трибодесорбции не менее 30 с. Разработан комплекс технических средств для измерения трибодесорбции, на которые получен международный патент и поданы две заявки на патент.

7) Установлено, что среди исследованных материалов и покрытий низкий поток трибодесорбции ($<4 \times 10^{-8}$ мбар л с⁻¹) имеют тантал, медь, титан, наводороженный аморфный углерод, покрытия TiN:Ag и WC/TiN.

8) Установлено, что количество десорбированного водорода при трении никеля и коррозионно-стойкой стали линейно зависит от объема материала в активной зоне трения и от содержания свободного растворенного водорода в материале. Коэффициент пропорциональности между количеством десорбированного газа и параметром, характеризующим объем активной зоны трения, является инвариантной зависящей от типа материала и содержания газа в материале и составляет для никеля и коррозионно-стойкой от $6,51 \times 10^{-2}$ мбар мм⁻³ до $4,09 \times 10^{-1}$ мбар мм⁻³ в зависимости от содержания растворенного водорода.

9) Установлено, что трибодесорбция из вулканизатов синтетических каучуков происходит при трении, но не происходит при разрыве и прокалывании эластомера. Наименьшим среди исследованных эластомеров потоком трибодесорбции с наименьшим содержанием химически активных газов обладает насыщенный бутадиеп-нитрильный каучук.

10) Разработана феноменологическая модель трибодесорбции. Показано, что поток трибодесорбции может быть описан как свертка единичной удельной функции трибодесорбции и функции скорости

вовлечения материала в активную зону трения или функции скорости активирования поверхности.

11) На основе полученных результатов создан комплекс методов управления трибодесорбционными характеристиками материалов, в том числе методика расчета показателей трибодесорбции на стадии проектирования и эксплуатации внутрикамерных механизмов сверхвысоковакуумного оборудования, технологические способы управления трибодесорбционными процессами как при создании покрытий, так и во время эксплуатации механизмов. Разработан математический аппарат вакуумной диагностики технического состояния узлов трения, работающих в вакууме. Разработан новый метод измерения содержания газов в материалах и покрытиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ: грант Президента РФ для молодых ученых (1996), грант 08.01.016 (2003), грант Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-764.2003.08 (2003-2004), грант 01.01.052 (2003-2004), грант по целевой программе 3.3 (2005); INTAS: международные гранты YSF-164D (2002-2004), INNO № 05-1000007-417 (2005-2006); Комиссии Европейского Сообщества: грант «Мария Кюри» MIF2-CT-2006-22067, проект KRISTAL 515837-2, проект Clean Engine (TST5-CT-2006-031241); Европейского научного фонда ESF-FANAS (совместно с Министерством науки и инноваций Испании): проект FUNDTRIBO (MAT 2008-02999-E); Японского научно-технологического агентства: грант JSTA 2000; Немецкого агентства академических обменов DAAD: грант post-doc 1999; Министерства науки и инноваций Испании: Ramón y Cajal RYC-2009-04125, проект по программе «Прикладные исследования» (CIT-420000-2009-53), проект Nanotribosoft (MAT2005-07872).

Автор выражает благодарность за сотрудничество и помощь в выполнении этой работы: профессорско-преподавательскому составу кафедры «Электронные технологии» и МПТУ им. Н. Э. Баумана и лично проф. Е. А. Деулину, проф. Л. И. Волчковичу, проф. Ю. В. Панфилову, проф. А. Г. Колесникову, проф. Г. П. Павлихину, а также А. В. Русанову, В. В. Савранскому, П. И. Коновалову, И. П. Меньшикову; сотрудникам лаборатории «Вакуумная технология» Института прикладной физики «Торрес Кеведо» (г. Мадрид, Испания) Института материаловедения (г. Мадрид, Испания) профессорам Х. Л. де Сеговия, Э. Роман, А. Руиз и Руиз; сотрудникам фонда Текникер (г. Эйбар, Испания) док. М. Конте, док. А. Игартуа и док. К. ван Рийн; док. А. Климент-Фонт; проф. М. Шерге и док. И. Ахмед Университета Ильменау (Германия); проф. К. Накаяма Института передовых технологий и науки (г. Цукуба, Япония); сотрудникам лаборатории

«Трибологии и динамики систем» Высшей центральной школы (г. Лион, Франция) и лично проф. Ж.-М. Мартану, проф. Ф. Капса, док. Ж. Фонтэну; проф. К. Н. Войнову Санкт-Петербургского государственного университета путей сообщения.

Основные работы, опубликованные по теме диссертации

1. Механика и физика точных вакуумных механизмов / Р. Невшупа [и др.]; Моногр.; В 2 т.; Под ред. Е. А. Деулина. Владимир: Владим. гос. ун-т., 2001. Т.1. 176 с.
2. Механика и физика точных вакуумных механизмов / Р. Невшупа [и др.]; Моногр.; В 2 т.; Под ред. Е. А. Деулина. М.: НПК «Интелвак»; Вакууммаш, 2002. Т.2. 152 с.
3. Mechanics and physics of precise vacuum mechanisms / R. A. Nevshupa [etc.]. Dordrecht : Springer, 2009. 234 p.
4. Невшупа Р. А. Влияние сорбционных процессов на постоянную времени вакуумных систем // Вакуумная техника и технология. 2007. Т. 17, №1. С. 11-19.
5. Невшупа Р. А. Роль атермических механизмов в активации трибодесорбции и триболюминесценции в миниатюрных и слабонагруженных узлах трения // Трение и износ. 2009. Т. 30, № 2. С. 118-126.
6. Невшупа Р. А. Структурно-обусловленные эффекты в микротрибоконтакте // Трибология и надежность: Тр. 7-й международ. научн. – техн. конф. СПб., 2007. С. 66-74.
7. Nevshupa R. A. Triboemission: an attempt of developing a generalized classification» // Tribology: science and applications. Vienna: PAS, 2003. P. 11-25
8. Невшупа Р. А., Деулин Е. А. О корреляции радиальной интерференции зубчатого зацепления и потока газовой выделения вакуумного планетарного механизма // Вестник машиностроения. 2003. № 10. С. 27-30.
9. Невшупа Р. А., Синев Л. С. Модель изменения давления в вакуумной системе при откачке летучей жидкости // ЖТФ. 2005. Т. 75, № 10. С. 5-8.
10. Nevshupa R. A., de Segovia J. L., Roman E. Surface-induced reactions of absorbed hydrogen under mechanical forces // Vacuum. 2005. V. 80. P. 241-246.
11. Nevshupa R. A., Nakayama K. Effect of Nanometer Thin Metal Film on Triboemission of Negatively Charged Particles from Dielectric Solids // Vacuum. 2002. V. 67. P. 375-380.
12. Nevshupa R. A., Scherge M., Ahmed S. I.-U. Transitional microfriction behavior of silicon induced by spontaneous water adsorption // Surface Science. 2002. V. 517. P. 17-28.

13. Nevshupa R.A., de Segovia J.L. Outgassing from stainless steel under impact in UHV // *Vacuum*. 2002. V. 64. P. 425-430.
14. Nevshupa R. A., de Segovia J. L., Deulin E. A. Outgassing of stainless steel during sliding friction in ultra high vacuum // *Vacuum*. 1999. V. 53. P. 295-298.
15. Nevshupa R. A., de Segovia J. L., Deulin E. A. An UHV system to study gassing and outgassing of metals under friction // *Vacuum*. 1999. V. 52, N. 1/2. P. 79-87.
16. Коновалов П. И., Меньшиков И. П., Невшупа Р. А. Моделирование передаточной характеристики вакуумной системы, содержащей источник прерывистого газовыделения // *Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Естествен. науки*. 2007. Т. 1(24). С. 104 -110.
17. Анализ динамических характеристик вакуумной системы / Р. Невшупа [и др.] // *ПЖТФ*. 2005. Т. 31, в. 22. С. 42-46.
18. Динамические характеристики «идеальной» вакуумной системы / Р. А. Невшупа [и др.] // *ПТЭ*. 2006. №6. С. 121-126.
19. Deulin E. A., Nevshupa R. A. Deuterium penetration into the bulk of a ball of a ball bearing due to its rotation in vacuum // *Applied Surface Science*. 1999. V. 144-145. P. 283-286.
20. Deulin E. A., Nevshupa R. A., de Segovia J. L. An UHV system to study gassing and outgassing of metals under friction // *Vacuum*. 1999. V. 52. P. 79-87.
21. Dynamical model of total and partial pressures in a vacuum system due to intermittent desorption / R. A. Nevshupa [etc.] // *Vacuum*. 2003. V. 69. P. 477-487.
22. Nakayama K., Nevshupa R. A. Characteristics and Pattern of Plasma Generated at Sliding Contact // *J. Tribology*. 2003. V 125. P. 780-787.
23. Nakayama K., Nevshupa R. A. Plasma generation in a gap around a sliding contact // *J. Phys D: Appl. Phys*. 2002. V. 35. L53-L56.
24. Peressadko A. G., Nevshupa R. A., Deulin E. A. Mechanically stimulated outgassing from ball bearings in vacuum // *Vacuum*. 2002. V. 64. P. 451-456.
25. Gas desorption during friction of amorphous carbon films / R. Nevshupa [etc.] // *J. Phys: Conf. Series*. 2008. V. 100. P. 082050-1-082050-4.
26. Mechanically stimulated solution of adsorbed hydrogen and deuterium in steel / R. A. Nevshupa [etc.] // *Surface and Interfacial Analysis*. 2000. V. 30. P. 635-637.
27. Nevshupa R. A., Roman E., de Segovia J. L. Model of the effect of local frictional heating on the tribodesorbed gases from metals in ultra-high vacuum // *International Journal of Materials and Product Technology*. 2010. V. 38, № 1. P. 57-65.

28. Ахмадиев Д. Р., Деулин Е. А., Невшупа Р. А. Исследование пластической деформации деталей вакуумного привода в результате обезгаживающего прогрева // Высокие технологии в промышленности России : Тр. 5-й междунаро. науч.-техн. конф. М., 1999. С. 45-49.
29. Деулин Е. А., Коновалов В. В., Невшупа Р. А. Моделирование газовыделения из пар трения механизмов // Вакуумная наука и техника : Тр. 5-й междунаро. науч.-техн. конф. М., 1998. С. 199-203.
30. Деулин Е. А., Невшупа Р. А. Компьютерное моделирование газообмена при работе шарикоподшипников в высоком вакууме // Вакуумная наука и техника : Тр. 3-й междунаро. науч.-техн. конф. М., 1996. С. 44-45.
31. Невшупа Р. А., Коровин М. В. Пути диагностики высоковакуумных трибологических сопряжений с использованием нейронной сети // Трибология и надежность : Тр. 7-й междунаро. науч.-техн. конф. СПб., 2007. С.120-122.
32. Савранский В. В., Невшупа Р. А. Исследование корреляции статистических параметров кинетики трибодесорбции газов и интенсивности диссипации механической энергии в высоковакуумных шарикоподшипниках // Трибология и надежность : Тр. 8-й междунаро. науч.-техн. конф. СПб., 2008. С. 157-166.
33. Способ диагностики технического состояния механических элементов, работающих в вакууме : Патент № RU 97122170; заявл. 29.12.1997; опубл. 27.09.1999 г.
34. Dispositivo de medida de fuerzas: Solicitud de patente PCT/ES2009/070635 Spain; filed. 29.12.2009. (Устройство для измерения сил в вакууме)
35. Procedimiento y el dispositivo para determinar el contenido de gases y volátiles en materiales: Patent WO2008102027-A1 Spain ; filed. 23.02.2007; published. 28.08.2008, Boletín Oficial de la Propiedad Industrial. 2008. № 5. (Метод и устройство для определения содержания газов и летучих веществ в материалах и покрытиях).
36. Frictional contact part evaluation device and its method: Patent № JP2004198220 Japan; filed 18.12.2002; published 15.07.2004 (Устройство и метод для определения состояния пар трения).
37. Soporte de muestra para ultra alto vacío: Solicitud de patente PCT/ES2010/070273 Spain; filed 29.04.2010. (Держатель образца для сверхвысокого вакуума)