

А. В. Русанов, Р. А. Невшупа,  
Ж. Фонтэн, Т. ЛеМонь,  
Ж.-М. Мартан

## ТРИБОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ ГАЗОВ ИЗ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА В СВЕРХВЫСОКОМ ВАКУУМЕ

*Изучена трибодесорбция из покрытий наводороженного аморфного углерода ( $a\text{-C:H}$ ), нанесенных методами плазменного осаждения из газовой фазы, осаждением из ионного луча и осаждением с использованием диодной системы. Трибодесорбция газов исследовалась при помощи сверхвысоковакуумного трибометра, оборудованного квадрупольным масс-спектрометром. Эксперименты показали, что в режиме сверхнизкого трения уровень газовой выделенности ниже чувствительности имеющегося масс-спектрометра. Однако выделение газов, в основном  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ , наблюдается при возрастании коэффициента трения во время самопроизвольного прекращения режима сверхнизкого трения. Анализ поверхности показывает наличие повреждений, в то время как в режиме сверхнизкого трения след трения практически отсутствует. Показано, что газовой выделенности имеет четкую связь с режимом трения, таким образом, трибодесорбция может быть использована как метод диагностики поломки механизмов.*

Трибологические и антиадгезионные покрытия из аморфного углерода нашли широкое применение во многих отраслях современной промышленности благодаря сочетанию таких свойств, как низкий коэффициент трения, очень низкая степень износа, высокие твердость, химическая и термическая стойкости, низкая свободная энергия поверхности. В результате ряда исследований выявлено, что основными параметрами, контролирующими свойства покрытий из аморфного углерода, являлись вид гибридизации валентных электронов углерода в связях и содержание водорода или других примесей (атомов металлов, кремния, кислорода, фтора и др.) [1]. Основными видами межатомных связей в аморфном углероде являются  $sp^2$  (типа графита) и  $sp^3$  (типа алмаза) связи. Наличие  $sp^3$ -связей, имеющих тетраэдральную пространственную конфигурацию, объясняет другое название данных покрытий — алмазоподобные. Согласно классификации Робертсона [2], полученной на основе анализа тройной диаграммы  $\text{C } sp^2\text{-C } sp^3\text{-H}$ , можно выделить четыре основные группы аморфного углерода. К первым двум относятся не содержащие водород покрытия — аморфный углерод ( $a\text{-C}$ ) и тетрагональный аморфный углерод ( $ta\text{-C}$ ) с преобладанием  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связей соответственно, а к третьей и четвертой —

наводороженный аморфный углерод ( $a\text{-C:H}$ ) и наводороженный тетрагональный аморфный углерод ( $ta\text{-C:H}$ ).

В настоящее время основное распространение в атмосферных узлах трения, т.е. в узлах, работающих во влажном воздухе и в присутствии кислорода, получили покрытия с низким содержанием водорода благодаря их более высокой твердости и лучшим трибологическим характеристикам (низким трению и износу) по сравнению с наводороженными аморфными углеродными покрытиями. В то же время попытки использовать эти покрытия в инертной сухой атмосфере и вакууме потерпели неудачу, поскольку коэффициент трения и скорость износа в этих средах резко возрастали, подобно тому как это происходит с графитом. Неожиданно выявилось, что аморфные углеродные покрытия с высоким (40 % (ат.) и более) содержанием водорода, которые имеют невысокую твердость и посредственные трибологические свойства в обычной атмосфере, показали сверхнизкое значение коэффициента трения (СНТ) и высокую износостойкость в вакууме и инертных газах. В ряде случаев коэффициент трения этих покрытий опускался до значений 0,01...0,001 и износ после начальной приработки практически отсутствовал [3]. Сверхнизкое значение коэффициента трения было обнаружено также и для покрытий  $CN_x$  при трении в вакууме, в атмосфере двуокиси углерода и азота [4], а также в воде. Однако значение СНТ было стабильно, и износ был весьма низок только в атмосфере азота и в воде.

Исследованию СНТ наводороженных аморфных углеродных покрытий посвящен ряд работ [1, 3, 5, 6], в которых подтверждено критическое влияние водорода на возникновение этого явления. Было обнаружено, что сверхнизкое трение всегда возникает после периода приработки, во время которого на контртеле образуется пленка переноса, состоящая преимущественно из аморфного углерода; химический состав пленки и преобладающий вид межатомных связей, однако, детально не исследованы. В ряде случаев сверхнизкое трение является нестабильным: после определенного промежутка времени коэффициент трения резко возрастает до обычных значений порядка 0,3...0,7, что сопровождается появлением задиров на поверхности покрытия. Газообразный водород в зоне трения увеличивал продолжительность сверхнизкого трения. Для некоторых образцов, полученных при определенных режимах нанесения, режим СНТ не прекращался в течение всего эксперимента (несколько часов). Имеются сведения, что в пленке переноса преобладают  $sp^2$ -связи, что указывает на возможные процессы графитизации изначально тетрагонального углерода в зоне трения. Фазовые превращения, сопровождающиеся образованием графитной фазы на поверхности, также были обнаружены и для покрытий  $CN_x$  [7]. Однако в случае наводороженных углеродных покрытий изменением структуры, по-видимому, нельзя объяснить возникновение

СНТ, поскольку при трении в вакууме аналогичных покрытий  $a-C$  и  $ta-C$ , имеющих преимущественно  $sp^2$ - и  $sp^3$ -связи соответственно, но не содержащих водорода, режим СНТ не возникает. Таким образом, следует предположить, что режим СНТ связан, в первую очередь, с содержанием водорода в материале покрытий.

В работе [8] изучалось влияние водорода на фазовые превращения в аморфных углеродных покрытиях. Было установлено, что несвязанный молекулярный водород, внедряясь в тетрагональные поры структуры, выполняет роль стабилизатора  $sp^3$ -связей. Десорбция водорода из материала при прогреве приводила к уменьшению концентрации  $sp^3$ -связей. С другой стороны, структура тетрагонального углерода благодаря тетрагональным порам способствовала более интенсивной абсорбции водорода по сравнению с планарной структурой углерода типа графита. Часть содержащегося в покрытии водорода находилась в связанном состоянии. Детальный химический анализ углеродных покрытий в зависимости от способа и условий нанесения был проведен в работе [9] при помощи методов ЯМР, инфракрасной спектроскопии с фурье-преобразованием и прямого рассеяния  $^1H$ . Показано, что связанный водород (более 70 %) координирован преимущественно с  $sp^3-C$ , поскольку связь  $sp^2-C-H$  нестабильна [9]. В зависимости от прекурсора, вида и условий нанесения связанный водород представлен группами  $C-CH$ ,  $C=CH$ ,  $C-CH_2$  и  $C=CH_2$ . Наличие метильных групп не обнаружено. Другая часть водорода (до 50 %) химически не связана с углеродом, однако химическое состояние такого водорода остается неясным. Авторы работы [9] отмечают, что этот свободный водород не входит в состав воды. Несвязанный водород может находиться в молекулярной форме: в виде газа в нанопорах либо физически адсорбированного на внутренних поверхностях пор. Он может также присутствовать в диссоциированной форме в виде адсорбированного атома или атома, внедренного внутрь структуры (растворенное состояние).

В настоящее время существуют различные представления о механизмах трения и износа аморфных углеродных покрытий, однако полной ясности в этом вопросе не достигнуто. Согласно существующей гипотезе о возникновении СНТ, контактирующие поверхности состоят из полностью гидрогенизированных предельных углеродных цепочек различной длины. Поскольку все связи углерода насыщены (отсутствуют оборванные связи), взаимодействие между поверхностями сводится к слабому ван-дер-ваальсовскому взаимодействию между атомами водорода групп  $C-H$ . На этапе приработки коэффициент трения повышается в связи с затратами энергии на износ и создание пленки переноса на контртеле. Однако вопросы о причине прекращения процесса СНТ и влиянии водорода на его длительность остаются открытыми. Одна из возможных причин прекращения режима

СНТ связана с истощением запаса водорода в покрытии вследствие его десорбции в результате трения, т.е. трибодесорбции. Проведенный анализ показывает, что трение может инициировать различные механизмы десорбции свободного и связанного углерода: выход молекулярного водорода из нанопор, вытеснение свободного адсорбированного водорода вследствие коллапса нанопор при  $sp^3$ - $sp^2$  фазовом превращении, разрыв C–CH- и C–CH<sub>2</sub>-связей в результате фазового превращения и последующие химические реакции образовавшихся радикалов с адсорбированным водородом и между собой и др. Для выяснения механизмов возникновения режима СНТ и причин его прекращения необходимо исследовать механизмы и кинетику десорбции водорода из покрытия при трении в вакууме.

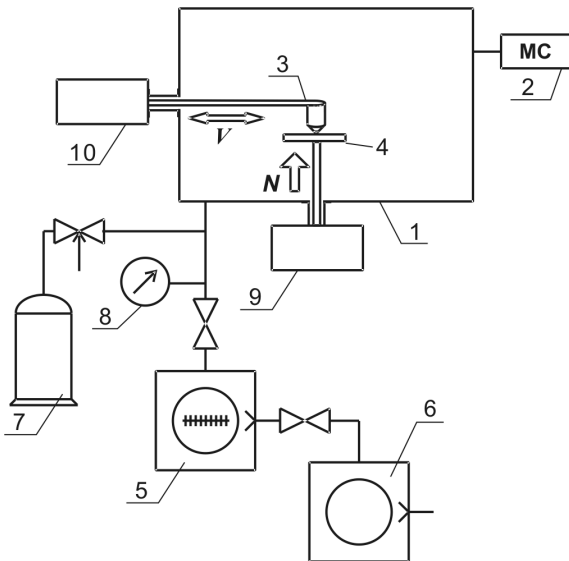
Ранее трибодесорбция, а также близкая к ней фрактоэмиссия нейтральных частиц, т.е. эмиссия атомов, молекул, кластеров и радикалов при раскалывании и разрушении материалов, исследовалась для различных металлов, керамик, полимеров и минералов как в форме объемных образцов, так и покрытий на поверхности [10–24]. В работах [25–27] описаны методика и экспериментальное оборудование для исследования весьма малых и прерывистых потоков трибодесорбции с использованием сверхвысоковакуумной системы, оснащенной масс-спектрометром и вакуумметром. Эмиссию газов из углеродных материалов исследовали в основном для графита и природного угля в целях выяснения причин метанообразования в угольных пластах [28]. Эмиссия газов из других аллотропных форм углерода, а также в вакууме изучена слабо. В настоящей работе проведены первые измерения состава десорбирующихся при трении газов, а также исследована корреляция между изменением силы трения и интенсивностью десорбции углеродных покрытий в вакууме в целях совместного изучения трения и трибодесорбции газов, а также изучения причин возникновения и прекращения режима СНТ.

**Эксперимент.** Десорбцию газов при трении (трибодесорбцию) исследовали для двух видов покрытий типа а-С:Н, нанесенных методом химического осаждения паров в плазме тлеющего разряда на полированные подложки из монокристаллического кремния. Подробное описание процесса нанесения приведено в работе [29]. Покрытие наносили при двух значениях потенциала подложки: –500 и –800 В. В работе исследовано влияние потенциала поляризации на структуру покрытий, содержание в них водорода, прочностные и трибологические свойства. Некоторые характеристики этих образцов приведены ниже.

Экспериментальные исследования проводились на специальном сверхвысоковакуумном стенде, схема которого показана на рис. 1. Стенд оснащен вакуумной камерой 1, газ из которой откачивался при помощи механического 5 и тубомолекулярного 6 насосов. Давление

	Образцы	
	АС8	АС5
Потенциал поляризации подложки, В.....	-800	-500
Процентное содержание водорода, % (ат.) .....	34	40
Относительная доля связанного водорода,	0,57	0,73
в том числе доля водорода, связанного с С sp <sup>3</sup> .....	0,43 (76%)	0,55 (75%)
С sp <sup>2</sup> , % (ат.) .....	46	39
С sp <sup>3</sup> , % (ат.) .....	20	21

в камере измерялось ионизационным вакуумметром 8. При смене образцов камера вентилировалась сухим азотом при помощи системы напуска газов 7. Предельное давление в камере составляло  $10^{-8}$  Па. Плоский образец 4 с нанесенным покрытием имел размеры  $8 \times 10$  мм. Контртело 3 представляло собой цилиндр из стали ШХ15, у которого один из торцев имел зеркально-отполированную сферическую поверхность радиусом 8 мм, являющуюся контактной поверхностью при трении. Возвратно-поступательное перемещение совершали при постоянной нормальной нагрузке 3 Н со скоростью скольжения 2 мм/с и длиной одного прохода 4 мм. Одновременно при помощи квадрупольного масс-спектрометра измеряли ионные токи для массовых чисел от 1 до 85. Значение силы трения и ионные токи, соответствующие парциальным давлениям разных газов, оцифровывались и записывались компьютером. Продолжительность одного цикла сканирования масс-спектрометра составляла 10,8 с.



**Рис. 1. Схема стенда для измерения трибодесорбции:**

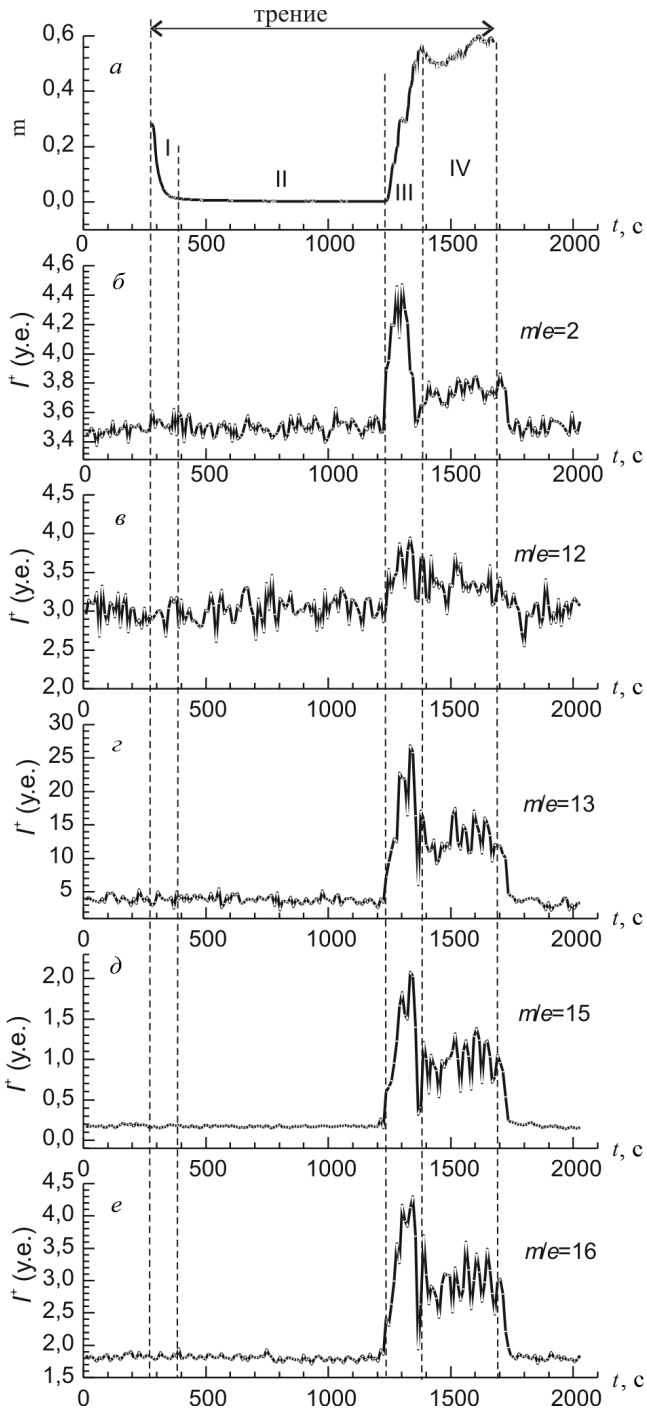
1 – вакуумная камера; 2 – масс-спектрометр (МС); 3 – контртело; 4 – образец; 5 – турбомолекулярный насос; 6 – механический насос; 7 – система напуска газов; 8 – ионизационный вакуумметр; 9 – система нагружения и контроля приложенной нагрузки; 10 – привод возвратно-поступательного движения

Коэффициент трения рассчитывался по формуле Амонтона–Кулона как отношение тангенциальной силы к приложенной нормальной нагрузке без учета адгезионной составляющей, которая была пренебрежимо мала.

**Обсуждение результатов.** На рис. 2 показано изменение коэффициента трения и ионных токов масс-спектрометра при трении образца АС8. Из 85 сигналов, регистрируемых масс-спектрометром, во время трения наблюдали изменения сигналов только для массовых чисел 2, 12, 13, 15 и 16. Изменения остальных сигналов не превышали уровень фона и на рисунке не показаны. Анализ динамики коэффициента трения и сигналов масс-спектрометра позволяет выделить четыре основных этапа: I — приработка, II — СНТ, III — переход от режима СНТ к повышенному трению и IV — установившийся режим повышенного трения. Продолжительность этапа I составляла примерно 200 с. Во время этого этапа значение коэффициента трения плавно снижалось от 0,28 до 0,007. Изменение сигналов масс-спектрометра по всем массовым числам оставалось в пределах шума. На этапе II, длительность которого составляла примерно 750 с, коэффициент трения продолжал плавно снижаться от 0,007 до 0,003. Изменение ионных токов также не наблюдалось. На этапе III происходило резкое, почти линейное возрастание коэффициента трения до значений 0,55... 0,6 в течение 150 с со средней скоростью  $0,0038 \text{ с}^{-1}$ . Возрастание коэффициента трения сопровождалось появлением пиков сигналов для массовых чисел 2, 12, 13, 15 и 16. На этапе IV коэффициент трения стабилизировался со средним значением 0,57. На этом этапе уровень сигналов для указанных массовых чисел был заметно выше фона, но ниже, чем на третьем этапе.

Анализ поверхности трения при помощи оптического микроскопа с 50-кратным увеличением показывает, что в режиме СНТ след от трения образца практически отсутствует, в то время как после перехода к режиму повышенного трения на поверхности имеются повреждения.

При трении образца АС5 этапы III и IV на всем протяжении эксперимента (около 1000 с) не наступали, какого-либо изменения сигналов от фонового значения не зарегистрировано. По сравнению с образцом АС8 в этом покрытии при приблизительно той же концентрации  $\text{sp}^3$  гибридизированного углерода содержание  $\text{sp}^2$ -фазы на 7% меньше из-за увеличения содержания водорода. При этом весь дополнительный водород связан с  $\text{sp}^3$ -углеродом, что видно из увеличения абсолютного содержания углерода  $\text{sp}^3\text{-H}_x$  на 7,4%. Таким образом, основное различие между двумя типами покрытий состоит в уменьшении доли графитной фазы и увеличении степени гидрогенизации тетраэдральной фазы углерода. Это способствует, с одной стороны, увеличению стабильности тетраэдральной фазы, а с другой, снижает вероятность образования свободных углеродных связей в процессе трения



**Рис. 2.** Изменение во времени коэффициента трения (а) и сигналов масс-спектрометра для массовых чисел  $m/e = 2$  (б),  $m/e = 12$  (в),  $m/e = 13$  (г),  $m/e = 15$  (д),  $m/e = 16$  (е) соответственно

покрытия, что уменьшает вероятность образования критических дефектов и увеличивает длительность режима СНТ.

Чрезвычайно интересным представляется следующий факт: поток трибодесорбции газов из исследованных углеродных покрытий не связан с силой трения. На это указывает различие в поведении трибодесорбции на первом и третьем (а также четвертом) этапах. При сопоставимых значениях коэффициента трения на этапе I трибодесорбция отсутствовала, но наблюдалась на этапах III и IV. Можно предположить, что трибодесорбция связана в большей степени с интенсивностью изнашивания. Действительно, на этапах I и II величина износа определялась лишь образованием еле видимой в микроскоп пленки переноса на контртеле, при этом поверхность зоны трения образца оставалась гладкой и блестящей без заметных повреждений. На этапах III и IV наблюдалось повреждение покрытия и образование заметной пленки переноса на контртеле. Повреждения имели характер продолговатых бороздок вдоль направления скольжения, наблюдался перенос материала и образование частиц износа, сосредоточенных по периметру зоны трения. Объем материала, перенесенного на контртело после прекращения трения составил  $1,3 \times 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>. Изначально в этом объеме материала содержалось  $3,5 \times 10^{13}$  атомов несвязанного водорода. Если предположить, что весь несвязанный водород десорбировался в результате пластической деформации за время этапов III и IV  $t_{III} + t_{IV} = 450$  с, то средний поток трибодесорбции водорода равен  $4,5 \times 10^{10}$  мол./с. При быстроте откачки экспериментальной системы 175 л/с среднее увеличение парциального давления водорода должно составить порядка  $10^{-9}$  Па. Данное значение совпадает с увеличением парциального давления водорода на четвертом этапе. Такой приблизительный расчет показывает, что при износе покрытия происходит практически полная десорбция свободного водорода, что стимулирует дальнейшую дестабилизацию тетраэдральной фракции углерода и увеличение адгезионного износа. Более высокая скорость трибодесорбции на этапе III может свидетельствовать как о более интенсивных процессах разрушения, так и о неоднородности распределения водорода в покрытии, например, его более высокой концентрации в приповерхностном слое. Другой причиной может быть существование различных форм несвязанного водорода: молекулярной и атомарной (адсорбированной). Молекулярный водород выделяется практически мгновенно при раскрытии пор, а десорбция адсорбированного водорода — более медленный термически активированный процесс. В настоящее время не представляется возможным однозначно установить основную причину повышенной трибодесорбции водорода на третьем этапе, и исследование в данном направлении будет продолжено.



Наличие в спектре трибодесорбции ионов с массовыми числами  $m/e = 2, 12, \dots, 16$  свидетельствует о присутствии в десорбирующихся газах молекулярного водорода, а также метана и, возможно, метильного радикала. В то время как метан присутствует в спектре трибодесорбции многих материалов и образуется на поверхности в результате трибохимических реакций, появление метильного радикала может свидетельствовать о механизме десорбции, аналогичном фрактоэмиссии при разрывах алифатических молекул. В том случае, если десорбирующиеся газы содержат метильные группы, следует ожидать повышения доли ионов с массовыми числами 12...15 в спектре трибодесорбции по отношению к спектру чистого метана. Для определения относительной доли метана и метильных радикалов в десорбирующихся газах было проведено сравнение спектра трибодесорбции со стандартным спектром метана [30]. Расчеты были проведены для четвертого этапа трения, для третьего этапа размер выборок был недостаточен. Предварительно были определены относительные интенсивности для парциальных давлений массовых чисел 12...15, 16. Затем проведена статистическая обработка выборок значений относительного парциального давления для массовых чисел 12...15 — находили выборочное среднее  $R_s$  и ошибку среднего  $s_e$  — находили по методике, описанной в работе [31]. Оценки среднего являются статистически значимыми для всех рассматриваемых выборок. Нормальность распределения полученных робастных выборок проверялась по критерию Шапиро–Уилка (гипотеза  $H_0$  — выборка имеет нормальный закон распределения, гипотеза  $H_1$  — закон распределения отличается от нормального), что является одним из наиболее мощных методов для размера выборок от 3 до 2000. Результаты статистического анализа, размеры робастных выборок  $N_p$ , параметр  $W$  критерия Шапиро–Уилка и достигнутый уровень значимости показаны в таблице. Для всех выборок нулевая гипотеза не отклоняется при критическом уровне значимости 0,05. Сравнение средних выборочных значений с эталонными значениями показывает, что экспериментально полученные значения несколько меньше эталонных для всех массовых чисел, кроме 12. Чтобы выяснить, являются ли различия средних выборочных и эталонных значений статистически значимыми, использовался  $t$ -критерий, хотя размер выборок недостаточно велик для достижения большой мощности оценки [31]. Рассматривали нулевую гипотезу  $H_0$  ( $R_s = R_{tab}$ ) и альтернативную двухстороннюю гипотезу  $H_{1a}$  ( $R_s \neq R_{tab}$ ). Для массовых чисел 12 и 13 гипотеза  $H_0$  не отклоняется, т.е. различия между выборочными средними и эталонными значениями статистически не значимы при критическом уровне значимости  $\alpha = 0,05$ . Для массовых чисел 14 и 15 гипотеза  $H_0$  отклоняется. Для этих массовых чисел дополнительно были рассмотрены односторонние альтернативные гипотезы  $H_{16}$  ( $R_s < R_{tab}$ )

и  $H_{16}$  ( $R_3 > R_{tab}$ ). Для обоих массовых чисел была принята гипотеза  $H_{16}$  при критическом уровне значимости  $\alpha = 0,05$ ; это означает, что выборочные средние значения статистически значимы меньше, чем эталонные. Данный результат свидетельствует о том, что ионы с массовыми числами 12...16 являются продуктами ионизации метана в ионизационной камере масс-спектрометра, а присутствие метильных радикалов в десорбирующихся газах не подтверждается. Несколько заниженные значения для массовых чисел 14 и 15 по отношению к эталонному спектру могут быть связаны с погрешностью калибровки масс-спектрометра. Другой причиной погрешности может быть ограниченность динамического диапазона масс-спектрометра при измерении быстропротекающих процессов в секвенциальном режиме, т.е. последовательном сканировании разных масс. Продолжительность измерения для каждого массового числа составляла  $\approx 125$  мс, а для 5 массовых чисел 12...16 — 625 мс, т.е. достаточно большое время, чтобы считать интенсивность трибодесорбции постоянной. Именно вследствие секвенциального характера измерений можно наблюдать несинхронность появления пиков сигналов разных массовых чисел (см. рис. 2). Таким образом, можно сделать вывод, что спектр трибодесорбции при трении а-С:Н состоит из двух основных компонентов: молекулярного водорода и метана. Соотношение между количеством молекул водорода и углеводородов в десорбированном газе в данном эксперименте составило 1:6,4, что меньше отношения доли свободного к связанному водороду, равного 1:1,33. Поскольку для образования молекулы метана при разрыве связи С–СН<sub>2</sub> требуются два атома водорода, а при разрыве связи С–СН — три атома, то часть несвязанного водорода идет на образование метана, что частично объясняет уменьшение доли десорбированного молекулярного водорода.

Таблица

**Статистические характеристики спектральных компонент — трибодесорбции и эталонный масс-спектр метана**

$m/e$	$R_{tab}$ [30]	Выборочные характеристики			Статистический анализ					
		$R_3$	$s_e$	$N_p$	Критерий Шапиро–Уилка			$t$ -критерий		
					$W$	$P$	Принятая гипотеза ( $\alpha = 0,05$ )	$t$	$P$	
12	0,03	0,0346	0,0040	28	0,944	0,160	$H_0$	$H_0$	1,14	0,264
13	0,08	0,0772	0,0037	27	0,959	0,379	$H_0$	$H_0$	-0,75	0,460
14	0,16	0,144	0,0067	28	0,936	0,097	$H_0$	$H_{16}$	-2,43	0,011
15	0,86	0,710	0,042	28	0,956	0,309	$H_0$	$H_{16}$	-6,21	0,000

На основе проведенного исследования можно предложить следующую модель. В режиме СНТ частичная десорбция водорода (молекулярного и в форме метана) с тонкого поверхностного слоя (несколько нанометров) покрытия приводит к тому, что образующиеся на поверхности трения свободные связи углерода не залечиваются из-за недостатка свободного водорода и вступают во взаимодействие со свободными связями на поверхности пленки переноса. В результате этого возрастает адгезия между покрытием и пленкой переноса, что приводит к адгезионному износу. Этот процесс требует больших затрат энергии, чем в режиме СНТ, поэтому сила трения возрастает. Образование локальных дефектов и перенос материала вследствие адгезионного износа увеличивают шероховатость поверхности, что способствует дальнейшему увеличению силы трения вследствие механической составляющей. Благодаря интенсивной деформации материала в зоне трения значительная часть несвязанного водорода десорбируется. Также значительно интенсифицируются трибохимические реакции из-за увеличения дефектности структуры, что приводит к повышению скорости образования и десорбции метана.

**Выводы.** В результате параллельного измерения силы трения, полного и парциальных давлений газов при трении а-С:Н в сверхвысоком вакууме были обнаружены четыре основных этапа, отличающихся режимами трения и трибодесорбции. На первом этапе происходит приработка, коэффициент трения снижается до достижения значения сверхнизкого трения (менее 0,01), трибодесорбция не наблюдается. На втором этапе трение остается на сверхнизком уровне и продолжает далее снижаться до значений порядка 0,001... 0,003, трибодесорбция также не наблюдается. На третьем этапе происходит быстрый рост коэффициента трения до значений 0,55... 0,6, что сопровождается появлением пиков сигналов масс-спектрометра на массовых числах 12... 16. На четвертом этапе происходит стабилизация коэффициента трения и интенсивности трибодесорбции. Прекращение режима СНТ наблюдается для покрытий с меньшим содержанием водорода и большим содержанием графитной фракции. Статистический анализ масс-спектрограмм показал, что десорбирующиеся газы состоят из водорода и метана, соотношение между которыми составляло 1:6,4. Показано, что десорбция молекулярного водорода происходит в основном вследствие выделения несвязанного водорода, содержащегося в деформированном материале в зоне трения, а образование метана происходит в результате трибохимических реакций между радикалами СН и СН<sub>2</sub> с несвязанным водородом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке посольства Франции в Москве, региона Рон-Альп Франции, программы Мари Кюри УС (грант VIF-СТ-2006-022067) и международного центра передачи технологий при МГТУ им. Н.Э. Баумана.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The role of hydrogen on the friction mechanism of diamond-like carbon films / Donnet C., Fontaine J., Grill A., Le Mogne T. // Tribology Letters, V. 9, No. 3–4. – 2000. – P. 137–142.
2. Robertson J. Amorphous Carbon: State of the Art // Singapore: World Scientific; Eds: Silva S.R.P., Robertson J., Milne W., Amaratunga G.A. – 1998. – 32 p.
3. Achieving superlow friction with hydrogenated amorphous carbon: some key requirements / Fontaine J., Le Mogne T., Loubet J.L., Belin M. // Thin Solid Films, V. 482. – 2005. – P. 99–108.
4. Kato K., Umehara N., Adachi K. Friction, wear and N<sub>2</sub>-lubrication of carbon nitride coatings: A review // Wear. – 2003. – V. 254. – P. 1062–1069.
5. Super low friction of diamond-like carbon films: a relation to viscoplastic properties / Fontaine J., Loubet J.L., Le Mogne T., Grill A. // Tribology Letters, V. 17, No. 4. – 2004. – P. 709–714.
6. Ultralow and superlow friction of DLC coatings in boundary lubrication studied by XPS and ToF-SIMS / De Barros Bouchet M. I., Martin J. M., Le Mogne T., Kano M. // International Tribology Conference in Kobe, Japan. – 2005.
7. Effect of nitrogen atoms desorption on the friction of the CN<sub>x</sub> coating against Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ball in nitrogen gas / T. Tokoroyama, M. Goto, N. Umehara et al. // Tribology Letters, Vol. 22, 2006. – P. 215–220.
8. Rabbani F., Vogelaar B. M. The impact of unbound hydrogen and increased aromatic structure on the friction and wear behaviour of amorphous hydrogenated carbon (a-C:H) coatings // Diamond and Related Materials, V. 13. – 2004. – P. 170–179.
9. Solid state <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance investigations of hydrogenated amorphous carbon / Donnet C., Lefebvre F., Grill A., et al. // J. Appl. Phys. V. 85. – 1999. – 3264 p.
10. Fracture -induced emission of alkali atoms from Feldspar / Dickinson J.T., Jensen L.C., Langford S.C., Rosenberg P.E. // Phys. Chem. Miner. V. 18. – 1992. – P. 453–459.
11. CO<sub>2</sub> emission accompanying the fracture of calcite / Dickinson J.T., Jensen L.C., Langford S.C., Rosenberg P.E., Blanchard D.L. // Phys. Chem. Miner., V. 18. – 1991. – P. 320–325.
12. Atomic and molecular emission accompanying fracture of single-crystal Ge: A dislocation driven process / Dickinson J.T., Jensen L.C., Langford S.C. // Phys. Rev. Lett., V. 66. – 1991. – P. 2120–2123.
13. Atomic and molecular emission following fracture of alkali halides: a dislocation driven process / Dickinson J.T., Jensen L.C., Langford S.C., Hirth J.P. // J. Mater. Res., V. 6. – 1991. – P. 112–125.
14. Temperature measurements of the gaseous emission during the fracture of polystyrene: A determination of the fracture energy and fracture surface temperature / Dickinson J.T., Jensen L.C., Langford S.C., Dion R.P. // J. Polymer Sci., V. 32. – 1994. – P. 779–782.
15. Kim M.-W., Langford S. C., Dickinson J. T. Emission of neutral Mg from single crystal MgO during abrasion with diamond // J. Appl. Phys., V. 93. – 2003. – P. 1819–1825.
16. Heinicke G. Tribochemistry // Akadem-Verlag, Berlin. – 1984.
17. Уракаев Ф. Х., Поздняков О. Ф., Болдырев В. В., Савинцев Ю. П. Кинетика и механизм выделения летучих продуктов при раскалывании монокристаллов неорганических соединений // Кинетика и катализ. В. 19. – № 6. – 1978. – С. 1442–1447.
18. Уракаев Ф. Х., Болдырев В. В. Корреляция выхода летучих продуктов с параметрами распространения хрупкой трещины в кристаллах // Журн. физ. химии. – 2000. – Т. 74. № 8. – С. 1483–1488.

19. Triboc hemical decomposition of formic acid on the nascent surfaces of steel formed by scratching / Mori S., Kawada T., Xu W.C. // Appl. Surf. Sci., V. 108. – 1997. – P. 391.
20. Ř е р а Р., R o t t M. Outgassing of metals stimulated by friction // Vacuum, V. 48. – 1997. – P. 775–778.
21. Ř е р а Р. Mechanically induced desorption // Vacuum. V. 43. – 1992. – P. 367–371.
22. N e v s h u p a R., d e S e g o v i a J. L., R o m a n E. Surface-Induced Reactions of Absorbed Hydrogen under Mutual Mechanical Forces // Vacuum, V. 80, No. 1–3. – 2005. – P. 241–246.
23. P e r e s s a d k o A. G., N e v s h u p a R. A., D e u l i n E. A. Mechanically stimulated outgassing from ball bearings in vacuum // Vacuum, V. 64, No. 3–4. – 2002. – P. 273–278.
24. N e v s h u p a R. A., d e S e g o v i a J. L., D e u l i n E. A. Outgassing of stainless steel during sliding friction in ultra high vacuum // Vacuum, V. 53, No. 1/2. – 1999. – P. 295–298.
25. N e v c h o u p a R. A., d e S e g o v i a J. L., D e u l i n E. A. An UHV system to study gassing and outgassing of metals under friction. // Vacuum, V. 52. – 1999. – P. 73–81.
26. N e v s h u p a R. A., d e S e g o v i a J. L., R o m a n E. Surface-induced reactions of absorbed hydrogen under mutual mechanical forces // Vacuum, V. 80. – 2005. – P. 241–246.
27. D y n a m i c a l model of total and partial pressures in a vacuum system due to intermittent desorption / Nevshupa R.A., de Segovia J.L., Peressadko A.G., Deulin E.A. // Vacuum, V. 69. – 2003. – P. 477–487.
28. В л и я н и е природной механоактивации на выбороопасность углей / Фролков Г.Д., Фандеев М.И., Малова Г.В. и др. // Вестник Шахтинского научного центра по безопасности работ в угольной промышленности, ВостНИИ. – 1997.
29. D o n n e t C., G r i l l A. Friction control of diamond-like carbon coatings // Surf. Coat. Technol., Vol. 94–95. – 1997. – P. 456–462.
30. L i b r a r y of TWare32 Application Software. INFICON, Inc.
31. Б о р о в и к о в В. П. Популярное введение в программу STATISTICA // Компьютер Пресс. – 1998.

Статья поступила в редакцию 20.12.2007

Антон Викторович Русанов родился в 1982 г. Аспирант кафедры “Электронные технологии в машиностроении” МГТУ им. Н.Э. Баумана и лаборатории трибологии и динамики систем при Высшей центральной школе Лиона (Франция). Автор 7 научных работ в области трибологии.

A.V. Rusanov (b. 1982) — post-graduate of “Electronic Technologies in Mechanical Engineering” department of the Bauman Moscow State Technical University and laboratory for tribology and dynamics at Higher Central School of Lyons (France). Author of 7 publications in the field of tribology.

Роман Александрович Невшупа родился в 1970 г. Канд. техн. наук, доцент кафедры “Электронные технологии в машиностроении” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 50 научных работ в области трибологии.

R.A. Nevshupa (b. 1970) — Ph. D. (Eng.), assoc professor of “Electronic Technologies in Mechanical Engineering” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 50 publications in the field of tribology.

Фонтэн Жульен научный сотрудник Национального центра научных исследований лаборатории трибологии и динамики систем при Высшей центральной школе Лиона (Франция). Автор 84 научных работ в области трибологии.

J. Fontaine — researcher of National research center of laboratory for tribology and dynamics at Higher Central School of Lyons (France). Author of 84 publications in the field of tribology.

Ле Мось Тьерри инженер лаборатории трибологии и динамики систем при Высшей центральной школе Лиона (Франция). Автор 154 научных работ в области трибологии.

T. Le Mogne — engineer of laboratory for tribology and dynamics at Higher Central School of Lyons (France). Author of 154 publications in the field of tribology.

Мартан Жан-Мишель — профессор лаборатории трибологии и динамики систем при Высшей центральной школе Лиона (Франция). Автор 225 научных работ в области трибологии.

J.-M. Martin — professor of laboratory for tribology and dynamics at Higher Central School of Lyons (France). Author of 225 publications in the field of tribology.

---

**ЖУРНАЛ “ВЕСТНИК МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА имени Н.Э. БАУМАНА”  
ИЗДАТЕЛЬСТВО МГТУ имени Н.Э. БАУМАНА**

В журнале публикуются наиболее значимые результаты фундаментальных и прикладных исследований и совместных разработок, выполненных в МГТУ имени Н.Э. Баумана и других научных и промышленных организациях.

**Журнал “Вестник МГТУ имени Н.Э. Баумана” в соответствии с постановлением Высшей аттестационной комиссии Федерального агентства по образованию Российской Федерации включен в перечень периодических и научно-технических изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук.**

Журнал издается в трех сериях: “Приборостроение”, “Машиностроение”, “Естественные науки” с периодичностью 12 номеров в год.

Подписку на журнал “Вестник МГТУ имени Н.Э. Баумана” можно оформить через агентство “Роспечать”.

**Подписывайтесь и публикуйтесь!**

**Подписка по каталогу “Газеты, журналы” агентства “Роспечать”**

Индекс	Наименование серии	Объем выпуска	Подписная цена (руб.)	
		Полугодие	3 мес.	6 мес.
72781	“Машиностроение”	2	250	500
72783	“Приборостроение”	2	250	500
79982	“Естественные науки”	2	250	500

Адрес редакции журнала “Вестник МГТУ имени Н.Э. Баумана”: 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д.5.

Тел.: (499) 263-62-60; (499) 263-67-98. Факс: (499) 261-45-97. E-mail: [press@bmstu.ru](mailto:press@bmstu.ru)