

## Нанотрибология: механизмы трения на атомном уровне

В статье представлен обзор современного состояния проблемы трения с физической точки зрения. Главный акцент сделан на результатах изучения кинетического трения методом молекулярной динамики.

У статті подано огляд сучасного стану проблеми тертя з фізичної точки зору. Головний акцент зроблено на результатах вивчення кінетичного тертя методом молекулярної динаміки.

The article presents a review of the modern state of the problem of friction from the physical standpoint. The main attention is given to the results of friction investigations by Molecular Dynamics method.

УДК: 539.8

### Введение

Наука о трении, или «трибология» (от греческого *tribos*, что дословно переводится как «тереть») является чрезвычайно важной как с научной, так и с практической точек зрения. Сразу отметим, что если в одних ситуациях желательно максимально снизить трение, то в других – наоборот, достичь максимально большого трения. Напомним также, что трение бывает статическим и кинетическим. Сила статического трения  $f_s$  – это сила, которую необходимо приложить к системе, чтоб сдвинуть ее из состояния покоя в режим скольжения. Именно благодаря статическому трению возможны ходьба и движение автомобиля, а также держатся конструкции из болтов и гаек. Сила кинетического трения  $f_k$  – это сила, необходимая для поддержания плавного скольжения с заданной скоростью  $v$ . При этом в единицу времени выделяется энергия  $f_k v$ , которая превращается в тепло и в конечном итоге идет на нагрев атмосферы. По оценкам [1], потери энергии из-за трения достигают более 6% совокупного национального дохода в экономически развитых странах, поэтому даже небольшое снижение трения сулит огромный экономический эффект. В типичных ситуациях  $f_k < f_s$ , например,  $f_k \sim 0.5 f_s$ , а отношение силы трения к силе нагрузки  $f_i$ ,  $\mu_{s,k} = f_{s,k} / f_i$ , которое в трибологии называется коэффициентом трения, по порядку величины обычно принимает значения  $\mu \sim 0.1$ .

Ввиду важности трения, его изучение началось более трех столетий назад [2]. Первые научные работы по изучению трения, дошедшие до нас, принадлежат Леонардо да Винчи (1452-1519), который обнаружил, что коэффициент трения не зависит от площади контакта. Затем Гийом Амонтон (1663-1705) показал, что сила трения прямо пропорциональна нагрузке, т.е. весу скользящего блока. Леонард Эйлер (1707-1783) отметил, что надо различать статическое трение, которое изучал да Винчи, и кинетическое трение, исследованное Амонтоном. Наконец, Шарль Кулон (1736-1806) обнаружил, что кинетическое трение не зависит от скорости скольжения.

Однако эти законы, получившие название законов Амонтона, оставались сугубо эмпирическими вплоть до середины прошлого столетия, когда Боудер и Табор [3] предприняли первую попытку их объяснения с физической точки зрения. Они обратили внимание на то, что контактирующие поверхности практически всегда шероховаты, поэтому в действительности контакт осуществляется только на «бугорках» (asperities). Простые оценки [1] показывают, что реальная площадь контакта  $A_{real}$  составляет всего

$\sim 10^{-5}$  от видимой (геометрической) площади  $A_{\text{visible}}$ . Сами контакты находятся в экстремальных условиях огромного давления – силы в контакте близки к пределу текучести материалов, его составляющих. Это и объясняет законы Амонтона: с увеличением нагрузки  $f_1$  увеличивается реальная площадь контакта либо благодаря увеличению числа контактов (в режиме упругого отклика системы), либо из-за пластической деформации самих контактов; в итоге отношение  $\mu = f_{s,k}/f_1$  остается приблизительно постоянным [4].

В дальнейшем, более тщательные эксперименты показали, что законы Амонтона выполняются лишь приблизительно, а проблема трения значительно сложнее. Во-первых, трение все-таки зависит от скорости. Во-вторых, оно зависит от предистории контакта, т.е. трение оказывается разным для вновь созданного контакта и для контакта, который уже испытывал скольжение. Новая эра в изучении трения началась только около 15-20 лет назад как благодаря развитию новых экспериментальных методик (прежде всего «острийных» технологий, пришедших из физики поверхности – сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [5] и его последующих усовершенствований – атомного силового микроскопа (АСМ) [6] и фрикционного силового микроскопа (ФСМ) [7]), а также огромному прогрессу компьютерной техники, позволившей выполнять расчеты методом молекулярной динамики (МД) для реальных трибосистем.

В данном кратком обзоре мы постараемся представить современный взгляд на проблему трения с физической точки зрения, делая главный акцент на изучении кинетического трения методом МД. Мы рассмотрим только режим граничного трения, когда поверхности разделены очень тонкой, в несколько мономолекулярных слоев, пленкой смазки. Подчеркнем, что подобная пленка существует практически всегда: это может быть как специально используемая смазка, так и жир (масло), пыль, обломки (чешуйки) материала поверхности, образовавшиеся в результате скольжения, вода или молекулы углеводородов, адсорбированные из воздуха и т.п. – все это называется в трибологии «третьими телами». Более того, даже если пленка смазки толстая, все равно в моменты начала и остановки движения смазка выдавливается из зоны контакта, и система оказывается в режиме граничного трения.

## Простые модели трения

В физике очень большую роль играют простые модели, которые, с одной стороны, правильно схватывают основные аспекты проблемы, а с другой – допускают либо точное, либо по крайней мере достаточно обоснованное приближенное решение с заданной точностью. В трибологии таких моделей две – модель Томлинсона [8] (см. рис.1) и модель Френкеля-Конторовой (ФК) [9], схематически показанная на рис.2. В дальнейшем было предложено также множество обобщенных и комбинированных моделей, описание которых можно найти, например, в обзоре [10] и в монографии [11]. Однако уже простейшая одномерная модель – атом во внешнем периодическом потенциале – позволяет понять важные аспекты трения. Предположим, что периодический потенциал поверхности можно описать синусоидальной функцией с периодом  $a_s = 2\pi$  и амплитудой  $\varepsilon_s = 1$ . Если к атому приложить постоянную силу  $f$ , то он останется в состоянии покоя (в локальном минимуме потенциального рельефа  $V(x) = \sin x - fx$ ), пока  $f < f_s = 1$ ; при этом сила  $f_s$  является аналогом силы статического трения. При  $f > f_s$  атом начнет скользить по потенциальному рельефу. Однако, если теперь уменьшать силу, то режим плавного скольжения сохранится вплоть до силы  $f = f_b = (4/\pi)\eta\sqrt{M}$  (здесь  $\eta$  – коэффициент затухания и  $M$  – масса атома), т.к. атом может преодолевать максимумы потенциального рельефа благодаря своей инерции. Сила  $f_b$  является аналогом силы кинетического трения. Важным результатом является то, что минимальная скорость  $v_b$ , при которой атом может скользить из-за инерции, является величиной «атомного масштаба»,  $v_b \sim 50 \text{ \AA}/\text{нс} = 5 \text{ м/с}$ .

В реальной трибосистеме периодический потенциал соответствует, например, поверхностному потенциалу нижней (неподвижной) подложки, а «атом» – движущейся верхней части системы. Поскольку  $v_b \sim M^{-1/2}$ , можно спекулятивно предположить, что в макроскопически большой системе, когда  $M \rightarrow \infty$ , мы получим  $v_b \rightarrow 0$ . Это предположение, однако, ошибочно [12, 13]. При уменьшении тянущей силы вначале останавливается только нижний (ближайший к контакту) атомный слой верхней подложки, что происходит при скорости атомного масштаба. При этом возникает «стоп-волна» – последовательная остановка второго, третьего и т.д. слоев верхней подложки, которая и уносит накопленную кинетическую энергию движения контакта в объем подложки.

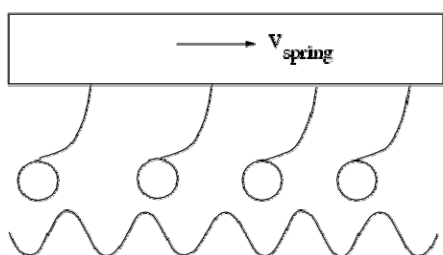


Рис.1: Модель Томлинсона.

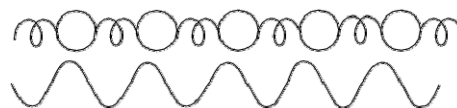


Рис.2: Модель Френкеля-Конторовой.

Если теперь мы будем тянуть атом не непосредственно, а через пружинку (которая соответствует, например, упругости верхней подложки), конец которой движется со скоростью  $v$ , то мы приходим к модели Томлинсона. При  $v > v_b$  система будет демонстрировать плавное скольжение, а при меньших скоростях  $v < v_b$  – так называемый режим «слипание-скольжение» (stick-slip), хорошо всем знакомый по скрипу дверей, звучанию скрипки и т.п. Именно, с началом движения пружинка растягивается и сила в ней нарастает, пока не достигнет статического порога  $f_s$ . С этого момента система начинает двигаться с нарастающей скоростью, пока не догонит конец пружинки. Пружинка же при этом опять расслабится, и тянущая сила понизится. В результате система замедляется вплоть до полной остановки, и весь процесс повторяется сначала. В режиме слипание-скольжение сила трения не зависит от скорости; однако, если температура системы ненулевая,  $T > 0$ , то существует слабая (логарифмическая) зависимость  $f(v)$  из-за термически активированных прыжков атомов смазки [1].

Вторая важная модель, используемая в трибологии – это модель Френкеля-Конторовой. Первоначально она была предложена для описания дислокаций в твердых телах, а затем широко использовалась в физике поверхности для описания соизмеримых и несоизмеримых структур пленок, адсорбированных на поверхности [14]. Вообще, прорыв в понимании проблем трения, достигнутый в последнее время, в первую очередь обусловлен прогрессом физики поверхности, большой вклад в который внесли украинские ученые НАН Украины из Института физики, Института физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева, Института химии поверхности им. А.А. Чуйко и др. Однако проблемы трибологии более сложны, чем в физике поверхности: если в последней изучаются «открытые» пленки, адсорбированные на поверхности твердого тела, то в трибологической системе пленка смазки «зажата» поверхностями с обеих сторон и потому менее доступна непосредственному исследованию.

Модель ФК описывает цепочку взаимодействующих атомов (например, адатомов или атомов смазки), помещенную во внешний периодический потенциал (созданный, например, поверхностными атомами поверхности). Успех использования модели ФК связан с тем, что в континуальном пределе (справедливом при сильном межатомном взаимодействии) ее уравнения движения сводятся к точно интегрируемому уравнению синус-Гордона, решения которого, помимо линейных волн (фононов), включают топологические солитоны (так называемые «кинки») и динамические солитоны («бризеры»). Кинк описывает пространственно локализованное сжатие цепочки (или ее

растяжение в случае антикинки) и характеризуется чрезвычайно высокой подвижностью. Именно кинки ответственны за быстрый перенос массы вдоль цепочки, т.е. за подвижность цепочки (адпленки или пленки смазки). В двумерной (2D) или трехмерной (3D) системе вместо кинков используются концепции доменных стенок или дислокаций несоответствия, однако физика процесса остается качественно такой же. Например, механизм движения конечной цепочки (или островка в 2D системе) заключается в рождении кинка на одном (свободном) конце цепочки, его быстром перемещении вдоль цепочки и аннигиляции на другом конце; в результате вся цепочка смещается на расстояние одного периода решетки [15, 16].

Другой чрезвычайно важной концепцией модели ФК является понятие «несоизмеримости». Именно, если постоянные решетки цепочки  $a_A$  и подложки  $a_s$  в бесконечной системе несоизмеримы (т.е. их отношение  $\chi = a_A/a_s$  является иррациональным числом), то всегда существует критическое значение упругой постоянной цепочки  $g_A$ , выше которого цепочка становится эффективно свободной от подложки, т.е. статическое трение обращается в нуль, а кинетическое трение становится чрезвычайно малым. Это явление (известное в физике с начала 1970-х годов как переход Обри, или «переход с разрушением аналитичности» [17-21]) приобрело чрезвычайную актуальность в трибологии в связи с предсказанием «суперсмазывания» (superlubricity [22]), т.е. существования смазки, обеспечивающей сверхнизкое трение. В модели ФК наилучшие условия для появления состояния с  $f_s=0$  осуществляются при несоизмеримости, соответствующей «золотому сечению»  $\chi = (\sqrt{5}-1)/2$ . Если же цепочка размещена между двумя одномерными «поверхностями», то наилучшим оказывается так называемое «спиральное» соотношение постоянных решеток [23].

Таким образом, простые модели уже дают ряд ответов на основные вопросы трибологии, по крайней мере на качественном уровне. Например, ясно, что наиболее эффективной может быть твердая смазка, которая должна обеспечить максимальное трение в случае соизмеримости границы поверхность/смазка (так называемая «холодная сварка контактов») и минимальное (вплоть до нулевого) трение – для несоизмеримой границы; в случае же жидкой смазки коэффициент трения должен принимать промежуточные значения.

## Моделирование трения методом молекулярной динамики

Прежде всего необходимо подчеркнуть, что для получения близких к реальности значений коэффициента трения, модельная система должна быть трехмерной. Связано это с тем, что основным механизмом потерь энергии при скольжении является возбуждение фононов [1, 10]. Скорость же этого процесса прямо пропорциональна плотности фононных состояний в подложке, которую невозможно правильно смоделировать с помощью одно- или двумерной системы. В остальном, моделирование трибосистем осуществляется стандартными методами МД. Нижняя и верхняя подложки обычно моделируются одним или несколькими атомными слоями каждая, а между подложками помещаются атомы (или молекулы) смазки (рис.3). Считается, что все атомы взаимодействуют между собой. Взаимодействие описывается, например, с помощью закона Леннарда-Джонса или более реалистичного для заданной системы потенциала. В продольных направлениях  $x$  и  $y$  используются периодические граничные условия. Нижняя подложка обычно полагается неподвижной, а к верхней подложке прилагается сила нагрузки (моделирующая, например, ее вес) и тянущая сила, обычно прилагаемая через пружинку, конец которой перемещается с заданной скоростью  $v$ . В процессе моделирования фиксируются сила в пружинке, которая и соответствует силе трения, а также множество других параметров, таких как толщина слоя смазки, структура слоя, распределение температуры и атомных скоростей в контакте и т.п.

Моделирование трибосистем имеет, однако, две важные особенности. Во-первых, поскольку число атомов смазки фиксировано (а доступные для МД размеры ячейки до сих пор относительно малы), то результаты моделирования могут быть чувствительны к числу атомов смазки  $N_s$ , – например, образуют ли они точно два атомных слоя или два с половиной слоя. Чтобы уменьшить связанную с этим погрешность, можно сделать одну или обе поверхности «гофрированными», как показано на рис.3 (что, кстати, и ближе к реальной ситуации, где поверхности практически всегда шероховаты). Помимо этого, желательно проводить МД эксперименты с разным числом  $N_s$ .

Более серьезна другая сложность моделирования трения. Напомним, что любая трибологическая система является «машиной» по преобразованию энергии поступательного движения в тепло. Именно, тянущая сила постоянно накачивает в систему энергию, и если ее не удалять, то система вскоре просто испарится или взорвется. Поэтому использовать чисто ньютоновские уравнения движения нельзя; нельзя использовать и искусственные методы удаления энергии (такие как, например, широко используемый метод ренормировки всех скоростей через каждые несколько шагов МД), поскольку скорость удаления энергии в конечном итоге и определяет силу трения. Обычный прием, используемый в таких ситуациях – это моделировать подложку большим числом слоев, а затем для слоев, далеких от трибоконтраста, использовать уравнения Ланжевена с затуханием, плавно нарастающим по мере удаления от контакта, тем самым моделируя эффективно «бесконечную» подложку [13]. Однако этот метод ведет к катастрофическому увеличению размеров системы и необходимых компьютерных ресурсов, тем более неоправданному, что в конечном итоге только траектории атомов смазки представляют реальный интерес.

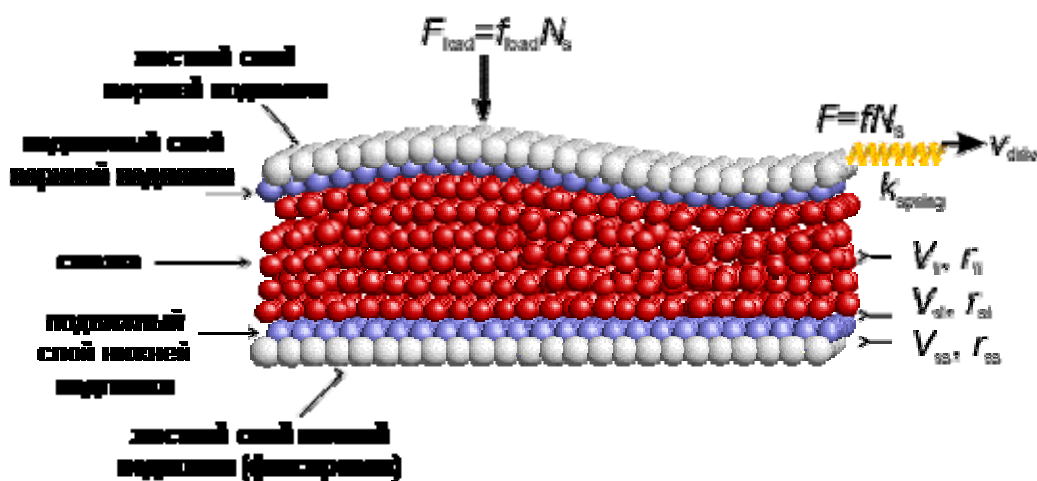


Рис.3: Моделирование трения методом молекулярной динамики [24].

Решение этой проблемы было предложено в работе [24]. Оно заключается в использовании уравнений Ланжевена для всех атомов смазки и подложки, но с «реалистичным» коэффициентом затухания  $\eta$ , зависящим от координаты  $r_a$  и скорости  $v_a$  данного атома относительно контактирующих поверхностей и корректно описывающим энергообмен между движущимся атомом и подложками. Для зависимости  $\eta(r_a, v_a)$  используется выражение, полученное нами ранее для адатома, колеблющегося вблизи поверхности кристалла [25, 26]. Конечно, использование зависимости, полученной для колебаний отдельного атома, для случая системы взаимодействующих движущихся атомов может привести к некоторой погрешности, но в любом случае это значительно лучше, чем использовать в качестве  $\eta$  некоторую «взятую с потолка» константу, как в большинстве МД симуляций трения [27]. Использование зависящего от скорости коэффициента затухания требует в свою очередь существенного развития метода стохастических уравнений, что и было сделано в работе [28].

Использование описанного метода МД показало [10, 24], что основным фактором, определяющим поведение трибосистемы, является соотношение между амплитудой межатомного взаимодействия в смазке  $V_{II}$  и взаимодействия атомов смазки с подложкой  $V_{sl}$ . В случае традиционной смазки выполняется неравенство  $V_{II} < V_{sl}$ , т.е. атомы смазки связаны с поверхностями значительно сильнее, чем между собой; это так называемый случай «мягкой» трибосистемы. В противоположном случае «жесткой» системы сильным является взаимодействие атомов смазки между собой,  $V_{II} > V_{sl}$ , и в результате смазка остается в твердом состоянии даже при скольжении.

## Плавление тонкой пленки смазки

Как хорошо известно из физики поверхности, механизмы плавления монокристаллической пленки, адсорбированной на поверхности кристалла, существенно отличаются от объемных и характеризуются большим разнообразием [29]. То же применимо и к пленке смазки, зажатой между двумя поверхностями. Первый и очевидный факт – это то, что температура плавления  $T_c$  смазывающей пленки значительно выше, чем объемная температура плавления смазки  $T_v$  [30]; например, для монослойной пленки отношение  $T_c/T_v$  может достигать 3. Величина  $T_c$  монотонно убывает с увеличением числа слоев в пленке  $N_l$  и приближается к объемной только при  $N_l > 5$ . Растет  $T_c$  и с увеличением давления. Такое поведение связано с ограничением движения атомов смазки в поперечном направлении из-за контакта с поверхностями.

Механизмы плавления жесткой и мягкой пленок тоже различны [31]. В жесткой трибосистеме атомы смазки, граничащие с подложкой, могут колебаться с большей амплитудой, чем в середине пленки; поэтому ее плавление начинается с приграничных слоев. Напротив, в мягкой пленке, где приграничные слои сильно связаны с подложками, плавление начинается с середины пленки. Зависимости  $T_c(N_l)$ , полученные методом МД, удается удовлетворительно объяснить с помощью известного критерия Линдемана [31]. В обоих случаях, однако, плавление связано с увеличением удельного объема, что в данной системе, как показывает МД моделирование, выражается в резком увеличении толщины пленки и формировании дополнительного атомного слоя.

Свойства расплавленной пленки смазки отличаются от свойств объемной жидкости – она имеет ярко выраженную слоистую структуру, которая сохраняется и в режиме скольжения. Хотя обнаружение этого факта вызвало удивление в среде трибологов, с точки зрения физики поверхности это явление естественно: кристаллическая структура поверхности навязывает структуру близлежащим слоям жидкости как в поперечном, так и, в меньшей степени, в продольных направлениях  $x$  и  $y$  (последняя, однако, разрушается при скольжении).

Интересно, что и в твердом состоянии при  $T < T_c$  структура пленки существенно отличается от объемной: хотя состояние «твердое», т.к. сдвиговый модуль отличен от нуля, подвижность атомов в пленке значительно превышает объемную, характерную для той же температуры. Связано это с наличием большого количества дефектов (в частности, вакансионных) в зажатой пленке, состояние которой ближе к стеклообразному, чем к идеально кристаллическому.

Наконец, отметим, что пленка смазки может плавиться не только из-за повышения температуры, но и благодаря ее скольжению (sliding-induced melting). Механизм этого плавления, однако, отличается от описанного выше [32].

## Кинетическое трение

Хотя это и может показаться странным, проблема статического трения значительно сложнее, чем проблема кинетического трения. Например, теория предсказывает [33], что для контакта двух упругих поверхностей статическое трение практически всегда должно быть равно нулю, что полностью противоречит всем известным экспериментам. Сложность вычисления  $f_s$  связана с тем, что она определяется конкретной структурой контакта, которая довольно сложна и плохо определена (например, считается, что она скорее соответствует стеклообразной структуре), отличается от контакта к контакту, да еще и меняется со временем ( $f_s$  увеличивается с временем жизни контакта – происходит так называемое старение контакта – по-видимому, из-за его пластической деформации). Поэтому ниже мы обсудим только проблему кинетического трения, т.е. режим гладкого скольжения, когда система находится в хорошо определенном стационарном состоянии. Напомним, что подобный режим осуществим только при очень больших скоростях скольжения,  $v > 1-10$  м/с.

В случае традиционной смазки, или мягкой трибосистемы, приграничные слои смазки прочно связаны с поверхностями, поэтому скольжение должно начинаться с разрыва связей где-то в середине пленки. В результате пленка расплавляется с началом движения и остается жидкой как в режиме плавного скольжения (при больших скоростях  $v > v_c$ ), так и в фазе скольжения в режиме слипания-скольжения при скоростях  $v < v_c$ . В последнем случае пленка снова замерзает во время остановки движения; такой механизм режима слипания-скольжения получил название механизма «плавление-затвердевание» (melting-freezing mechanism [34, 35]). В режиме гладкого скольжения жидкое состояние пленки поддерживается благодаря ее нагреву за счет скольжения. Коэффициент трения в этой системе принимает промежуточные значения порядка  $\mu \sim 0.1$ ; при этом  $\mu$  прямо пропорционально вязкости смазки, которая для тонкой пленки может быть в 2-3 раза больше, чем объемная вязкость [10, 24].

В случае же твердой смазки, или жесткой трибосистемы, скольжение осуществляется на границе поверхность/смазка (обычно только на одной из границ, поскольку система редко бывает полностью симметричной). И если и поверхность, и твердая смазка имеют идеальную кристаллическую структуру, то мы получаем систему с чрезвычайно низким трением. Причина этого заключается в том, что твердые подложка и смазка, как правило, являются достаточно жесткими, чтоб их упругости оказались выше порога Обри, т.е. чтобы реализовался скользящий режим. Кроме того, как правило, подложка и смазка состоят из разных веществ и, следовательно, имеют разные периоды решетки, в общем случае несоизмеримые. Однако даже если периоды совпадают или соизмеримы, то для образования соизмеримого интерфейса в двумерном контакте дополнительно необходимо, чтоб оси этих двух решеток также были строго согласованы, т.к. любое, даже самое малое рассогласование приведет к несоизмеримости решеток. Таким образом, режим сверхнизкого трения должен осуществляться практически всегда, если, подчеркнем, подложка и твердая смазка имеют идеальную кристаллическую структуру [10, 24]. Именно этим объясняются прекрасные трибологические характеристики графитовых смазок и других слоистых материалов, например,  $\text{MoS}_2$  и  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Сверхнизкое трение действительно наблюдается экспериментально, например, при сканировании  $\text{W}(011)$  острия по поверхности  $\text{Si}(001)$  [36] или при скольжении графитовой чешуйки по поверхности графита [37]. Отметим, что большой прогресс в разработке твердых смазок достигнут в Институте проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины [38, 39].

Однако описанные выше достоинства твердых смазок полностью исчезают, если контактирующие поверхности неидеальны, например, имеют ступеньки, бугорки и другие дефекты, на которых происходит пиннинг (зацепление) двух поверхностей. При срыве с этих дефектов смазка может расплавиться, а затем, во время остановки, она затвердеет

опять, но уже со структурой, близкой к аморфной, т.к. процесс затвердевания происходит очень быстро из-за хорошего теплового контакта с подложкой. В случае же дефектной (аморфной или стеклообразной) структуры твердой пленки смазки трение становится большим – больше, чем для жидкой смазки, характерной для мягкой трибосистемы [10, 24].

Тем не менее, с помощью тщательного подбора параметров твердой смазки можно восстановить ее хорошие трибологические характеристики. Напомним, что при скольжении пленка нагревается до некоторой температуры  $T_{\text{sliding}}$ , а также что ее температура плавления  $T_c$  пропорциональна амплитуде межатомного взаимодействия  $V_{II}$ . Если подобрать параметр  $V_{II}$  таким образом, чтобы при скольжении  $T_{\text{sliding}}$  была близка к  $T_c$  (но не превышала ее), то дефекты пленки могут быть отожжены, и пленка может самоупорядочиться при скольжении. МД симуляции [40] подтверждают возможность такого сценария: стартуя с дефектной пленки, мы наблюдаем режим слипания-скольжения. Температура пленки резко повышается во время фазы скольжения, пленка самоупорядочивается, оставаясь при этом в твердом состоянии, и после нескольких стадий скольжения система переходит в режим гладкого скольжения с очень низким трением. Для осуществления механизма самоупорядочения необходимо выбрать амплитуду взаимодействия  $V_{II}$  достаточно большой, чтобы пленка не расплавилась во время скольжения, но не слишком большой, чтобы происходил процесс отжига дефектов.

Результаты МД моделирования позволили также построить феноменологическую теорию кинетического трения [10], с помощью которой можно аналитически предсказать поведение трибосистемы с изменением ее параметров.

## От микро- к макротрению

Описанные микроскопические механизмы трения безусловно важны для конструирования нано-механических приборов. Однако возникает вопрос, имеют ли они отношение к процессам трения в макромире? Прежде всего вызывает подозрение расхождение в критической скорости перехода от режима слипания-скольжения к режиму плавного скольжения: на эксперименте переход наблюдается при скоростях порядка 1-10 мкм/с [1, 41], в то время как МД моделирование дает  $v_c \sim 1-10$  м/с и, как доказано в [13], эта величина не может быть существенно меньшей. Отметим, однако, что чем тщательнее ставится эксперимент, тем выше оказывается величина  $v_c$  [42]. Вторая проблема связана с вязкостью тонкой пленки смазки: МД предсказывает, что вязкость пленки может быть выше объемной всего в 2-3 раза, а эксперимент показывает их отличие на много порядков. Однако две эти проблемы связаны между собой. Действительно, вязкость тонкой пленки определяется выражением  $fd/va_s^2$ , где  $d$  – толщина пленки, а  $a_s$  – постоянная решетки подложки [10]. Если в это выражение подставить для скорости  $v$  значение  $v_c$ , взятое из эксперимента, мы и получим декларируемое экспериментаторами увеличение вязкости на порядки, поскольку для остальных величин (сил, толщины пленки и т.п.) существенного расхождения между моделированием и экспериментом нет [10].

Разрешить это противоречие удастся с помощью «модели землетрясений» (earthquakes model, или EQ модель) – третьей из основных моделей, используемых в трибологии. Название этой модели связано с тем, что такого же типа модели используются при моделировании землетрясений [43]. Физика обоих процессов качественно одинакова, но отличается пространственно-временной шкалой – нанометры и секунды или часы в трибологии по сравнению с километрами и годами или столетиями в геологии. В модели EQ интерфейс скольжения рассматривается как система контактов, связанных пружинками с движущейся верхней плитой (пружинки моделируют упругость верхней подложки), как показано на рис.4. Отдельный контакт ведет себя в соответствии с результатами СТМ экспериментов или МД моделирования: он неподвижен, пока



суммарная сила  $f_i$ , действующая на него, не превышает статического порога  $f_{si}$ . Когда же порог достигнут, контакт быстро перемещается в новое положение, где  $f_i=f_b$  (обычно для упрощения полагают  $f_b=0$ ). Учитывается также, что контакты упруго взаимодействуют друг с другом, поэтому смещение одного контакта вызывает перераспределение сил на остальных контактах, что может спровоцировать и их релаксацию или даже вызвать лавину сдвигов.

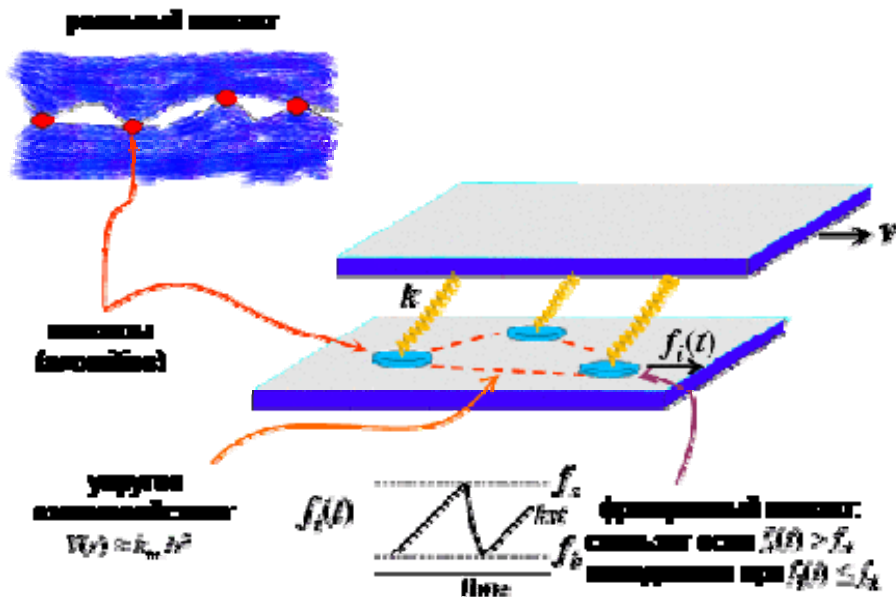


Рис.4: Модель землетрясений.

Основным моментом в модели EQ при описании трения является учет старения контактов, т.е. порог  $f_{si}$  должен возрастать с временем жизни контакта (отсчитываемого от момента его последнего перемещения); это условие и приводит к зависимости динамики системы от скорости скольжения [44]. Кроме того, распределение контактов должно быть хаотическим, а система – двумерной (в одномерной модели не удастся воспроизвести наблюдаемые на эксперименте зависимости) [45]. Тогда при малой скорости скольжения, когда все контакты успевают «состариться» и достичь приблизительно одинакового значения  $f_{si}$ , срыв контактов происходит одновременно по всей системе, т.е. их движение синхронизировано. Это и есть режим слипания-скольжения, наблюдаемый в макроскопическом эксперименте. При большой же скорости скольжения значения порогов  $f_{si}$  для разных контактов различны и они двигаются асинхронно, в результате чего усредненная по системе сила на контакте является постоянной. Это и есть наблюдаемое в макроскопическом эксперименте «плавное» скольжение, при котором, подчеркнем, сами контакты по-прежнему находятся в режиме (микроскопического) слипания-скольжения. При контакте шероховатых поверхностей типичное расстояние между контактами составляет  $a \sim 10^{-6} - 10^{-3}$  м, а время старения контакта – порядка  $\tau \sim 1 - 10^3$  с; при этом смена режимов скольжения должна происходить при скорости  $v \sim a/\tau$ , что и наблюдается на эксперименте.

В экспериментах, использующих аппаратуру SFA (surface force apparatus, [46]) или SFB (surface force balance, [42]), в качестве скользящих поверхностей используются пластинки слюды, которые могут иметь идеальную структуру макроскопической площади (вплоть до кв.мм). Однако даже в этом случае пленка смазки не может быть идеальной по всей площади контакта – она должна разбиться на домены, например, с разной ориентацией, поскольку это понижает ее свободную энергию благодаря возрастанию энтропии. Домены же с разной ориентацией имеют разные значения для порога  $f_{si}$ , т.е. играют ту же роль, что и контакты в случае шероховатых поверхностей.

Дальнейшее развитие исследований в этом направлении [47] должно позволить описать трение на мезоскопическом уровне, что является основным подходом в современном материаловедении.

## Заключение

Большинство из описанных выше результатов, как и много других, не вошедших в данный обзор из-за ограниченности его объема, были получены буквально в последние 5-10 лет, что говорит о стремительном прогрессе трибологии в настоящее время. Однако по-прежнему чрезвычайно актуальным остается дальнейшее усовершенствование экспериментальных методик, способных фиксировать не только усредненную силу трения, но и давать детальную информацию о процессах внутри пленки смазки. В этом плане представляется перспективным использование методик, уже хорошо разработанных в физике поверхности. Например, важную информацию о процессах энергообмена в адсорбированной пленке удастся получить с помощью метода кварцевых микровесов, или QCM (quartz crystal microbalance, [48]). Из других интересных новинок отметим методики, использованные в работах [49, 50, 51], а также недавно развитую в Институте физики НАНУ технику «левитирующей» подложки, где скользящий блок удерживается над подложкой с помощью магнитного поля [52].

Из проблем, не рассмотренных в данном обзоре, прежде всего отметим проблему поиска методов контроля и целенаправленного управления трением как химическими методами с помощью добавок к смазке специально подобранных молекул [53], так и механическими, например, с использованием специально нано-гофрированных (nanopatterned) поверхностей [54] или приложением к системе внешней осциллирующей силы [55].

Мы не касались также важного вопроса формы молекул смазки. Как было показано выше, минимальное трение достигается в случае контакта двух идеальных кристаллических поверхностей. Форма молекул твердой смазки в этом случае не существенна, поскольку основную роль играет только структура ее поверхности. В случае же традиционной, или мягкой трибосистемы, сила кинетического трения прямо пропорциональна вязкости жидкой смазки; поэтому чем меньше вязкость, тем меньше должно быть и трение. В качестве спекулятивного примера упомянем использование воздуха в качестве смазки между вращающимся диском и считывающей головкой в компьютерных дисках, где головка «парит» над диском подобно аэроплану. Другой пример, известный с времен древнего Египта, но приобретший особую актуальность в последнее время в связи с разработкой нано-механических устройств – это использование в качестве смазки обыкновенной воды [56, 57] или водных растворов [58]. Хорошо известно, насколько скользкой является поверхность льда, покрытая тонкой пленкой воды. Отметим также, что в процессе эволюции природа избрала именно водные растворы в качестве смазки в живых организмах. Однако ежедневный опыт говорит об обратном: если смазать руки маслом, то они будут намного более скользкими, чем если их просто намочить, то-есть опыт подсказывает, что часто жидкость с большой вязкостью является лучшей смазкой. Связано это с выдавливанием (squeezing) смазки из зоны контакта: чем больше вязкость, тем медленней идет процесс выдавливания. Более строго, в случае граничного трения важна не столько вязкость смазки, сколько длина молекул смазки  $L$ : чем длиннее молекула, тем большим числом своих атомов она держится за подложку, и тем труднее удалить ее из зоны контакта [59]. В некоторых системах, однако, зависимость  $\mu(L)$  может быть немонотонной [51]. Интересной является и идея использования преимуществ трения качения при использовании в качестве смазки шарообразных молекул  $C_{60}$  (фуллеренов) [60, 61] – как хорошо известно, в макроскопической системе коэффициент трения качения в  $10^2$ - $10^3$  раза меньше, чем трения скольжения. Актуальным

в последнее время стала разработка нано- и микро-механических элементов и машин, например, микроподшипников, использующих в качестве роликов или шариков углеродные нанотрубки или фуллерены, а также «микроавтомобилей», способных перевозить «грузы» по поверхности кристалла [62].

В заключение подчеркнем, что проблема трения является многоплановой и требует скоординированных междисциплинарных усилий – со стороны физиков, химиков, материаловедов и механиков, и тогда можно ожидать большого прогресса в трибологии в самое ближайшее время.

*Статья посвящается 90-летию Национальной академии наук Украины и ее президента – академика Бориса Евгеньевича Патона. Содержание статьи основано на результатах исследований и многочисленных обсуждениях с соавторами и коллегами – А.Бишопом, Т.Доксуа, Ю.Кившарем, М.Палием, Б.Персоном, М.Пейраром, Э.Тозатти и М.Урбахом, которым выражаю искреннюю признательность. Благодарю редактора настоящего сборника И.К.Походню за приглашение написать эту статью, а А.Г.Наумовца, прочитавшего рукопись – за поддержку и многочисленные полезные замечания.*

## Литература

- [1] *Persson B.N.J.* Sliding friction: Physical principles and applications. Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- [2] *Dowson D.* History of tribology. Longman, New York, 1979.
- [3] *Bowden F.P., Tabor D.* Friction and lubrication of solids. Clarendon, Oxford, 1950; Перевод: *Боуден Ф., Тейбор Д.* Трение и смазка твердых тел, М., Мир, 1968.
- [4] *Greenwood J.A., Williamson J.B.P.* Contact of nominally flat surfaces // Proc. Roy. Soc. A. – 1966. – **295**. – P. 300-319.
- [5] *Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E.* Surface studies by scanning tunneling microscopy // Phys. Rev. Lett. – 1982. – **49**. – P. 57-61.
- [6] *Binnig G., Quate C.F., Gerber C.* Atomic force microscope // Phys. Rev. Lett. – 1986. – **56**. – P. 930-933.
- [7] *Mate C.M., McClelland G.M., Erlandsson R., Chang S.* Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface // Phys. Rev. Lett. – 1987. – **59**. – P. 1942-1945.
- [8] *Tomlinson G.A.* A molecular theory of friction // Phil. Mag. Series. – 1929. – **7**. – P. 935-939.
- [9] *Т. Конторова, Ю.И. Френкель.* О теории пластических деформаций и двойникования // ЖЭТФ. – 1938. – **8**. – С. 1340.
- [10] *Braun O.M., Naumovets A.G.* Nanotribology: Microscopic mechanisms of friction // Surf. Sci. Reports. – 2006. – **60**. – P. 79-158.
- [11] *Braun O.M., Kivshar Yu.S.* The Frenkel-Kontorova model: Concepts, methods, and applications. Springer-Verlag, Berlin, 2004.
- [12] *Persson B.N.J.* Theory of friction: The role of elasticity in boundary lubrication // Phys. Rev. B. – 1994. – **50**. – P. 4771-4786.
- [13] *Braun O.M., Peyrard M., Bortolani V., Franchini A., Vanossi A.* Transition from smooth sliding to stick-slip motion in a single frictional contact // Phys. Rev. E. – 2005. – **72**. – P. 056116.
- [14] *Люксютов И.Ф., Наумовец А.Г., Покровский В.Л.* Двумерные кристаллы. Наукова думка, Киев, 1988, 219с. Расширенное английское издание: *Lyuksyutov I.F., Naumovets A.G., Pokrovsky V.L.* Two-dimensional crystals. Academic Press, Boston, 1992, 423 pp.
- [15] *Браун О.М.* Энергия активации для движения линейной молекулы в периодическом потенциале // Кинетика и катализ. – 1990. – **31**. – С. 1356-1360.
- [16] *Braun O.M.* Adiabatic motion of an atomic chain in periodic potential // Surface Sci. – 1990. – **230**. – P. 262-276.

- [17] *Ying C.S.* Structure and dynamics of a submonolayer film adsorbed on solid surfaces // *Phys. Rev. B.* – 1971. – **3.** – P. 4160-4171.
- [18] *Sokoloff J.B.* Sliding charge-density waves in periodic and disordered lattices // *Phys. Rev. B.* – 1977. – **16.** – P. 3367-3372.
- [19] *Покровский В.Л., Таланов А. Л.* // *ЖЭТФ.* – 1978. – **75.** – С. 1151.
- [20] *Aubry S.* // In: *Solitons and condensed matter physics*, Ed. by A.R. Bishop and T. Schneider, *Solid State Sciences*, Vol. **8.** Springer, Berlin, 1978, p. 264
- [21] *Aubry S., LeDaeron P.Y.* The discrete Frenkel-Kontorova model and its extensions: I. Exact results for the ground-states // *Physica D.* – 1983. – **8.** – P. 381-422.
- [22] *Hirano M., Shinjo K.* Atomistic locking and friction // *Phys. Rev. B.* – 1990. – **41.** – P. 11837-11851.
- [23] *Braun O.M., Vanossi A., Tosatti E.* Incommensurability of a confined system under shear // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – **95.** – P. 026102.
- [24] *Braun O.M., Peyrard M.* Friction in a solid lubricant film // *Phys. Rev. E.* – 2001. – **63.** – P. 046110.
- [25] *Braun O.M.* Energy exchange in adsorbed layers // *Surface Sci.* – 1989. – **213.** – P. 336-358.
- [26] *Браун О.М., Волокитин А.И., Жданов В.П.* Колебательная спектроскопия адсорбатов // *УФН.* – 1989. – **158.** – С. 421-450.
- [27] *Robbins M.O., Muser M.H.* Computer simulation of friction, lubrication and wear // In: *Handbook of modern tribology*, Ed. By B. Bhushan, CRC Press, Boca Raton, 2000.
- [28] *Braun O.M., Ferrando R.* Role of long jumps in surface diffusion // *Phys. Rev. E.* – 2002. – **65.** – P. 061107.
- [29] *Наумовец А.Г.* Использование поверхностных фазовых переходов для управления свойствами поверхностей // в сб. «Прогресивні матеріали і технології», под ред. И.К. Походни и др. (Академпериодика, Киев, 2003) с.319-350.
- [30] *Robbins M.O.* Jamming, friction and unsteady rheology // In: *Jamming and rheology: Constrained dynamics on microscopic and macroscopic scales*, Ed. by A.J. Liu and S.R. Nagel, Taylor and Francis, London, 2000.
- [31] *Braun O.M., Peyrard M.* Dynamics and melting of a thin confined film // *Phys. Rev. E.* – 2003. – **68.** – P. 011506.
- [32] *Zhukov A.V., Paliy M.V., Braun O.M., George T.F.* Two-stage melting in tribological systems // *Phys. Lett. A.* – 2007. – **361.** – P. 437.
- [33] *Sokoloff J.B.* Possible microscopic explanation of the virtually universal occurrence of static friction // *Phys. Rev. B.* – 2002. – **65.** – P. 115415-1 – 115415-9.
- [34] *Thompson P.A., Robbins M.O.* Origin of stick-slip motion in boundary lubrication // *Science.* – 1990. – **250.** – P. 792-794.
- [35] *Robbins M.O., Thompson P.A.* Critical velocity of stick-slip motion // *Science.* – 1991. – **253.** – P. 916.
- [36] *Hirano M., Shinjo K., Kaneko R., Murata Y.* Observation of superlubricity by scanning tunneling microscopy // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – **78.** – P. 1448-1451.
- [37] *Dienwiebel M., Verhoeven G.S., Pradeep N., Frenken J.W.M., Heimberg J.A., Zandbergen H.W.* Superlubricity of graphite // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – **92.** – P. 126101-1 – 126101-4.
- [38] Application of Composite Material “IPM-301” at Tribofunctions of Space Radiometric System “R-400” / *A. Kostornov, A. Yuga, T. Chevichelova, Yu. Simeonova, T. Nazarsky* // *Proceedings of Second International Conference “Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for their Production and Utilization”.* – Kiev: NASU, 2002. – P. 519-510.
- [39] *Косторнов А.Г., Белобородов И.И., Ковбасенко В.В., Алексеев В.И., Костенко О.Д., Варченко В.Т.* Розробка високоефективних матеріалів для вузлів тертя, ущільнень та захисних покриттів основного та допоміжного устаткування об'єктів атомної енергетики // с. 224-227 в сб. "Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин" - Київ ІЕЗ, 2006. - 604 с.

- [40] *Braun O.M., Paliy M., Consta S.* Ordering of a thin lubricant film due to sliding // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – **92**. – P. 256103.
- [41] *Yoshizawa H., McGuiggan P., Israelachvili J.* Identification of a second dynamic state during stick-slip motion // *Science.* – 1993. – **259**. – P. 1305-1308.
- [42] *Klein J., Kumacheva E.* Simple liquids confined to molecularly thin layers. I. Confinement-induced liquid-to-solid phase transitions // *J. Chem. Phys.* – 1998. – **108**. – P. 6996-7009.
- [43] *Olami Z., Feder H.J.S., Christensen K.* Self-organized criticality in a continuous, nonconservative cellular automaton modeling earthquakes // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – **68**. – P. 1244-1247.
- [44] *Persson B.N.J.* Theory of friction: Stress domains, relaxation, and creep // *Phys. Rev. B.* – 1995. – **51**. – P. 13568-13585.
- [45] *Braun O.M., Roder J.* Transition from stick-slip to smooth sliding: An earthquakelike model // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – **88**. – P. 096102.
- [46] *Israelachvili J.N., McGuiggan P.M., Homola A.M.* Dynamic properties of molecularly thin liquid films // *Science.* – 1988. – **240**. – P. 189-191.
- [47] *Braun O.M., Peyrard M.* Modeling friction on a mesoscale: Master equation for the earthquakelike model // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – **100**. – P. 125501.
- [48] *Krim J., Solina D.H., Chiarello R.* Nanotribology of a Kr monolayer: A quartz crystal microbalance study of atomic-scale friction // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – **66**. – P. 181-184.
- [49] *Budakian R., Putterman S.J.* Correlation between charge transfer and stick-slip friction at a metal-insulator interface // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – **85**. – P. 1000-1003.
- [50] *Mukhopadhyay A., Zhao J., Bae S.C., Granick S.* Contrasting friction and diffusion in molecularly thin confined films // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – **89**. – P. 136103.
- [51] *Rubinstein S.M., Cohen G., Fineberg J.* Detachment fronts and the onset of dynamic friction // *Nature.* – 2004. – **430**. – P. 1005-1008.
- [52] *Kulik V.S., Marchenko A.A., Naumovets A.G., Cousty J.* // In: *Physics, chemistry and application of nanostructures*, Ed. by V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, and V.S. Gurin, World Scientific, Singapore, 2005, p. 74-77.
- [53] *Mosey N.J., Muser M.H., Woo T.K.* Molecular mechanisms for the functionality of lubricant additives // *Science.* – 2005. – **307**. – P. 1612-1615.
- [54] *Gang O., Alvine K.J., Fukuto M., Pershan P.S., Black C.T., Ocko B.M.* Liquids on topologically nanopatterned surfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – **95**. – P. 217801.
- [55] *Zaloz V., Urbakh M., Klafter J.* Modifying friction by manipulating normal response to lateral motion // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – **82**. – P. 4823-4826.
- [56] *Raviv U., Laurat P., Klein J.* Fluidity of water confined to subnanometre films // *Nature.* – 2001. – **413**. – P. 51-54.
- [57] *Paliy M., Braun O.M., Consta S.* The friction properties of an ultrathin confined water film // *Tribology Letters.* – 2006. – **23**. – P. 7.
- [58] *Raviv U., Klein J.* Fluidity of bound hydration layers // *Science.* – 2002. – **297**. – P. 1540-1543.
- [59] *Sivebaek I.M., Samoilov V.N., Persson B.N.J.* Squeezing molecular thin alkane lubrication films between curved solid surfaces with long-range elasticity: Layering transitions and wear // *J. Chem. Phys.* – 2003. – **119**. – P. 2314-2321.
- [60] *Braun O.M.* Simple model of microscopic rolling friction // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – **95**. – P. 126104.
- [61] *Loktev V.M., Pogorelov Yu.G.* Boundary friction on molecular lubricants: rolling mode? // *Физика низких температур.* – 2004. – **30**, №4. – С. 426-430.
- [62] *Porto M., Urbakh M., Klafter J.* Atomic scale engines: Cars and wheels // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – **84**. – С. 6058-6061.