

Yurov V.M.¹, Zhangozin K.N.¹, Kargin D.B.²

¹TSK-Vostok LLP, Karaganda c., Astana c., Kazakhstan

²Eurasian National University named after. L.N. Gumilyov, Astana c.,
Kazakhstan

FRICION MECHANISM OF GRAPHITE AND GRAPHENE

Abstract. The article proposes a model of friction of graphite, which is a stack of graphene sheets. The model is based on the thickness of the surface layer, which for graphite is 3 monolayers of graphene. Large internal stresses arise in the surface layer, leading to the occurrence of dislocations and nanocracks. The friction process can be described as a process of elastic-plastic deformation of the surface layer. For graphene, an important role in friction on graphite is played by the nanolayer, which is a quantum nanostructure. Graphene friction occurs in a stepwise manner, taking into account the Tamm states of the surface. It is shown that friction is accompanied by oscillatory and dissipative processes, the formation of a turbulent fragment, and self-organization in the form of Benard cells. A formula has been obtained that can serve as a criterion for selecting an antifriction coating made of graphene or its composites. The terahertz radiation we predicted in graphene refers to surface plasmon-polaritons (plasmons). The most promising approach to creating effective terahertz radiation detectors is the use of nanostructures as a sensitive element. These nanostructures include graphene and graphene-like materials. The proposed model opens a new approach for theoretical and experimental research of processes in nanotribology.

Keywords: antifriction coating, graphene composites, nanostructures, processes in nanotribology, graphene materials, graphite, 2D graphene friction, nanoelectronics.

Introduction. Over the past three decades, zero-dimensional (0D), one-dimensional (1D), and two-dimensional (2D) carbon nanomaterials have attracted considerable attention due to their unique electronic, optical, thermal, mechanical, and chemical properties [1-3]. Friction and wear are characteristics of mechanical systems involving contact between moving components. Here, 2D graphene and its composites play a special role [4]. Graphene has high levels of rigidity, strength, and thermal conductivity and is also impermeable to gas. Graphene is considered a promising material for applications in nanoelectronics and miniaturization of various devices. In addition to solid lubricant, graphene materials can be used to improve various types of composites from polymers to ceramics. They have also demonstrated their effectiveness as nanoadditives for various types of lubricants, such as water, oils, and ionic liquids. A minimal amount of graphene additive can increase the durability of a product. Graphene was discovered 20 years ago [5].

Many works in most countries are devoted to the study of graphene, including the mechanisms of its production [6, 7] and its defect structure [8, 9].

The aim of the work is to provide an overview of the latest works on the friction of 2D graphene and to propose our model for the friction of single-layer and multilayer graphene (graphite).

Review of graphene friction. Two-dimensional 2D graphene materials and their composites are new nanomaterials for application in technological and engineering fields [10-18]. Currently, there are five theories explaining the processes occurring during friction: mechanical (deformation); molecular (adhesion); molecular-mechanical; energy; hydrodynamic [19]. In the review [15], the friction of layered structures is divided into mechanisms: interlayer and surface (Figure 1). Low friction of layered materials was noted back in the 30s of the last century due to the low shear resistance between their adjacent atomic layers (Figure 1-1). For example, these include: muscovite (mica) - $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$; graphite (C); transition metal dichalcogenides - MX_2 ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Bi, Mo, W}$; $\text{X} = \text{S, Se, Te}$); metal carbides and nitrides, MAX- and MXene-phases and many others [20]. According to the Tomlinson model (Figures 1-2), the friction force depends on the actual contact area, that is, on the roughness of the two rubbing materials, without taking into account their atomic structure [15]. According to the Frenkel - Kontorova model (Figure 1-3), friction occurs due to the movement of dislocations in the crystal, which arise during the movement of two rubbing materials. In this case, any excitation in the crystal is converted into traveling waves, which are called solitons in the continuous model [21]. Hirano et al. (1991) studied atomically smooth surfaces and obtained friction coefficients close to zero on them [15]. They called this phenomenon "superlubrication" or superlubrication (Figures 1-4). However, superlubrication was discovered in 1956 by D.N. Garkunov and I.V. Kragelsky on the "copper alloy - glycerin - steel" system and was called by them the wear-free effect [22]. The mechanism of the wear-free effect during friction does not follow from the five theories of friction (see above) currently in practice and is still debated. In [23], the dissipation of energy between a tungsten tip sliding on a graphite surface was studied using the AFM method. By measuring atomic-scale friction as a function of the angle of rotation between two contacting bodies, the paper showed that the reason for the ultra-low friction of graphite is the incommensurability of the rotated graphite layers, an effect called "superlubricity" (Figures 1-5). A review [24] provided a chronology of the major milestones in the field of superlubricity (Figure 2).

Unlike other critical phenomena such as superconductivity and superfluidity, friction associated with energy dissipation never disappears. Therefore, the criterion for superlubricity is usually chosen as a decrease in the coefficient of friction (the derivative of the friction force to the normal load) of less than $k \approx 10^{-3} \cdot 10^{-4}$. For a low coefficient of friction, the egg-box model was invented (Figures 1-6).

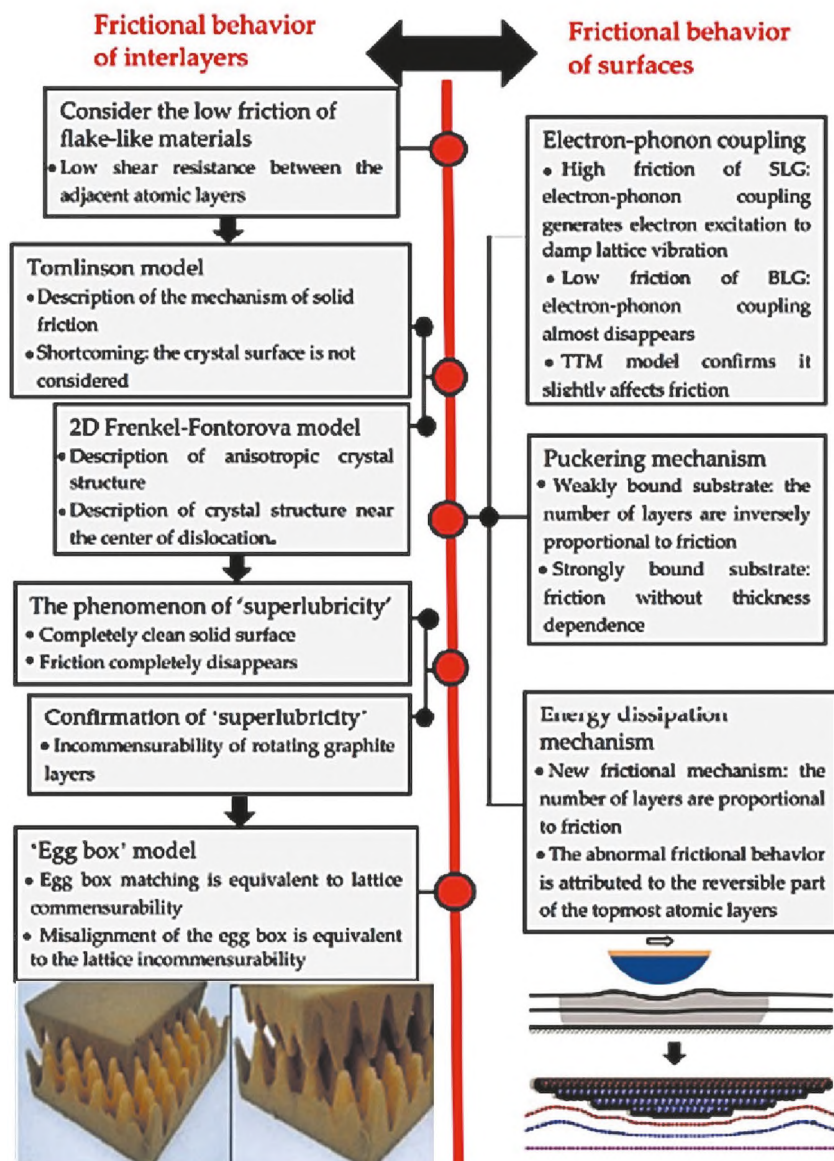


Figure 1 - Summary of friction mechanisms of 2D materials [15]

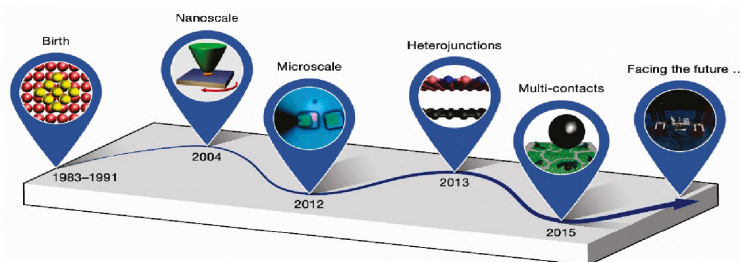


Figure 2 - Timeline of major milestones in the field of structural superlubricity. The timeline starts with the first theoretical prediction of static friction disappearance in 1983 and the study of ultra-low kinetic friction states in 1991 (the "Birth"). This was followed by the pioneering experimental demonstration of nanoscale superlubricity in graphite contacts in 2004, which led to the first observation of microscale superlubricity in 2012 and the proposal of heterojunctions in 2013 and multi-contact configurations in 2015 [24].

The essence of this model is that in layered structures two chains of atoms of size V_0 are considered. The first of them slides over the second with some potential and parameter $\eta=4\pi V_0/(k a^2)$. As soon as $\eta=1$, locally commensurate regions can form, leading to pinning effects and increased friction. It is concluded that ultra-low friction (superlubrication) occurs when the surfaces in contact are incommensurate (Figure 3) [15, 24].

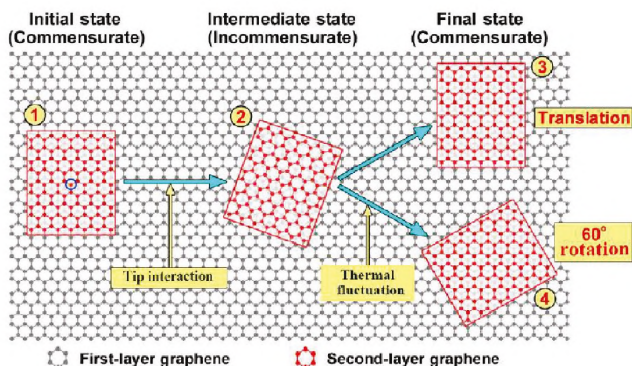


Figure 3 - The process of transformation of the commensurate-incommensurate state during sliding of graphene nanosheets on the graphene surface [15].

Particles on the surface during friction can be commensurate and incommensurate with the arrangement of surface atoms. This difference is especially evident from the oscillation spectra of moving particles. In commensurate structures, atomic particles are located in well-defined unit cells of the crystal. The spec-

trum of atomic oscillations in a two-dimensional structure is determined by the potential of their interaction and has a long-range order (optical branch of oscillations). Incommensurate structures arise when the energy of lateral interaction of atomic particles exceeds the value of the activation barrier. In this case, an acoustic branch appears in the oscillation spectrum, and atomic particles occupy places that are not correlated with the relief of the substrate. A detailed examination of the superlubrication effect is given in the monograph [25]. In [15] it is noted (Figure 1-7) that the MDM method and the two-temperature method (TTM) confirm that the electron-phonon interaction in graphene has an insignificant effect on friction compared to the roughness of the substrate. The substrate condition is of great importance and affects the friction force of 2D materials. When AFM probes slide on the surface of a weakly attached substrate, the friction force is high due to the deformation of graphene in the form of wrinkles (Figures 1–8). However, it was found that mechanically cleaned graphene provides low friction on an atomically smooth substrate such as mica, where graphene suppresses the deformation of surface wrinkles. Penkov O.V. [4] considered the tribological properties of graphene and concluded that the key factors affecting the tribological properties are the number of layers, the stacking mode, and the substrate material. For the energy dissipation mechanism (Figures 1–9), a simulation model is presented in [26], as shown in Figure 4a, b. A diamond tip was used to slide on a three-layer graphite substrate, and the resulting friction energy was recorded continuously during the simulation. A spherical diamond with a tip of radius $R = 200 \text{ \AA}$ and height $h = 8 \text{ \AA}$ was held and moved horizontally along a graphite surface. It was assumed that the top few layers of the tip ($2 \text{ \AA}$ thick) were rigid, and the bottom part was set to be deformable. For the simulation, the top surface of the diamond tip was oriented along the direction. The graphite substrate contains three graphene layers with a length of $266 \text{ \AA}$ and a width of $245 \text{ \AA}$. The coordinates were chosen: the Z axis was perpendicular to the graphite, the X axis ran in a zigzag direction, and the Y axis was along the chair direction (Figure 4a.) The graphene layer was fixed. The top two graphene layers were also fixed to avoid sliding between the layers.

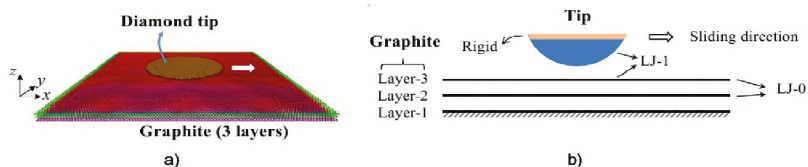


Figure 4 - Simulation model: atomistic model used in molecular dynamics simulation (a); schematic diagram showing the diamond-graphite system and their specific interactions (b) [26].

In the MD simulation, two Lennard-Jones (LJ) potentials were used to describe the atomic interactions between the diamond tip and graphite (LJ-1) and between

different graphite layers (LJ-0). The LJ potential is formulated as $U(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$, where ϵ is the depth of the potential well and σ is the distance at which the potential is zero. In [26], friction was studied when the adhesion was relatively weak ($\lambda = 0.5$). In Figure 5a, two types of energy are shown: U_{int} is the energy associated with the sliding of the diamond tip on the surface; U_{bulk} is the energy associated with the deformation of the bulk. The change in friction force F_f as a function of normal load is shown in Figure 5b.

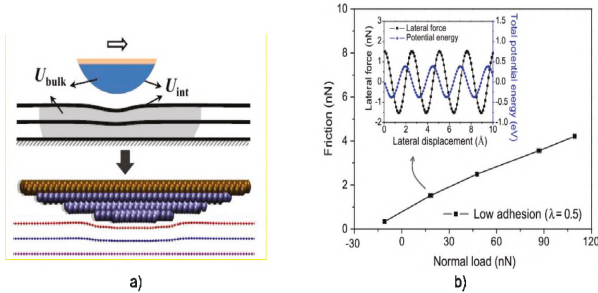


Figure 5 - Schematic and typical simulation result of the deformed configuration for low adhesion systems (a); the change in the friction force F_f depending on the normal load. The inset shows the change in the lateral force and potential energy as a function of lateral displacement under the action of a normal load of 18.3 nN [26].

When the adhesion of the tip to the graphite is relatively strong ($\lambda = 5$), the change in the friction force F_f depending on the normal load is equal to, as shown in Figure 6b. The changes in the lateral force and the total potential energy of the system as a function of lateral displacement under a typical normal load are shown in the inset. Similar to the case of low adhesion, the energy corrugation U_{total} also turns out to be periodic and very close to a sinusoidal shape. The simulation result showed that under high adhesion, delamination of several upper layers of graphite occurs, as shown in Figure 6a.

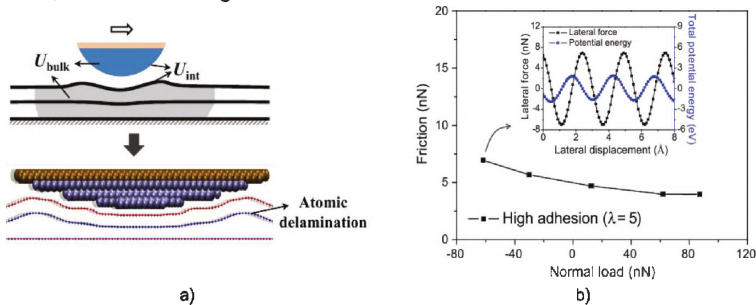


Figure 6 - Schematic and typical result of the simulation of the deformed configuration for systems with high adhesion (a); the change in the friction force F_f depending on the normal load. The inset shows the change in the lateral force and the total potential energy of the system as a function of lateral displacement at a normal load of -61.8 nN (b) [26].

The energy dissipation (Figure 1-9) associated with frictional sliding occurs not only from the interfacial interaction, but also from the deformation inside the layered materials.

Using a calibrated grating as a substrate, it was possible to measure the friction coefficient of graphene, which varied from 0.066 to 0.087. The periodicity of friction was also explained by atomistic incommensurability. The most significant decrease in friction occurred when the number of graphene layers was changed from one to two. This means that at least two graphene layers are necessary to provide solid lubricity due to the sliding of graphene layers relative to each other. When graphene nanoflake slid on graphite at low temperature (only 5 K), it exhibited a superlubricity state. In particular, 100% superlubricity was observed for contact areas less than $1 \times 10^6 \text{ nm}^2$, and the probability dropped to 58% and 12% when the contact area was increased to 3×10^6 and $1 \times 10^9 \text{ nm}^2$. If the contact area exceeded $4 \times 10^8 \text{ nm}^2$, the superlubricity of graphene completely disappeared. It was concluded that the shear occurs mainly along the grain boundaries [4].

Despite the nanoscale thickness of graphene layers, they effectively reduce friction and wear not only at the nano- but also at the macroscale. The key factors affecting friction and wear are the number of layers and adhesion to the substrate. The latter two factors are mainly related to specific deposition methods. The best results can be obtained when graphene is grown on a rigid substrate and left intact [4].

Research method. Our model of graphite and graphene friction. Multilayer graphene or graphite is a layered 3D structure. Each layer consists of regular hexagons of carbon atoms (C) measuring 0.335 nm, between which strong covalent bonds act with an energy of 170 J/mol. Between the layers there is a space of 0.7-1.6 nm, where weak van der Waals forces act with an energy of 16.7 J/mol (Figure 7a). These graphene layers easily slide in the longitudinal direction and represent a solid lubricant (Figure 7b) [27].

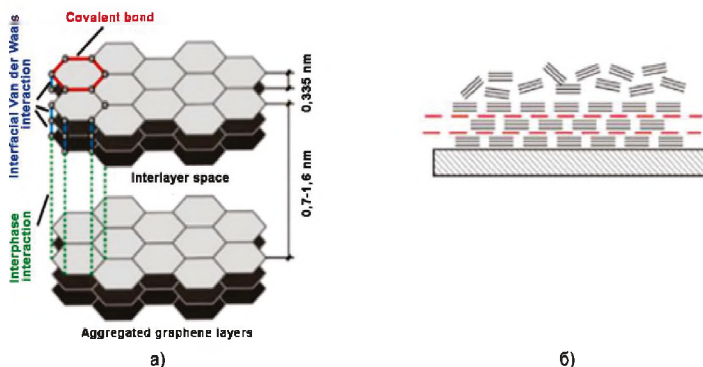


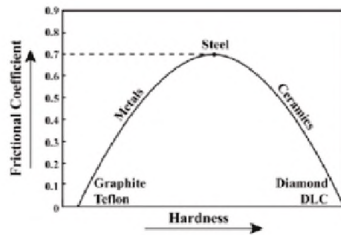
Figure 7 - Graphite structure (a) and layer diagram on metal (the dotted line denotes the plane of easy shear) (b) [27].

Antifriction graphite and its application in industry have been used for a long time [28]. In Kazakhstan, a monograph is devoted to carbon materials [29].

In the periodic table of D.I. Mendeleyev, the position of carbon in the central column and upper row is shown (Figure 8a). In the central column, carbon has the largest number of covalent bonds per atom (4). The upper position makes its atoms the smallest among all elements of the central column. Figure 8b shows the dependence of the friction coefficient on hardness. As can be seen, the friction coefficient of diamond is about 0.1, as is the case with graphite.

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At

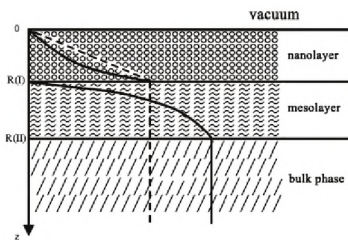
a)



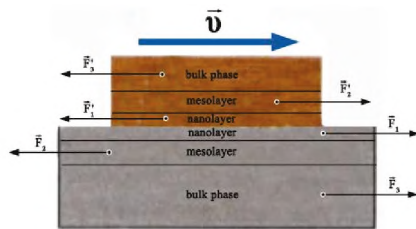
b)

Figure 8 - D.I. Mendeleyev's table showing materials with atomic bonds. This table does not include hydrogen and noble gases (a); the coefficient of friction as a function of hardness (b).

It has now become common knowledge that friction is associated with the surface layer of a solid [30, 31]. Determining the thickness of this layer $R(l)$ experimentally is a complex task that requires ultra-high vacuum and complex equipment [32]. This problem has been solved only for a few substances. For example, for gold $R(l) = 1.2$ nm, and for silicon - $R(l) = 3.2$ nm [32], i.e. they represent a nanostructure. We first determined the thickness of the surface layer of solids in [33-35] (Figure 9a), and friction in [36] (Figure 9b).



a)



b)

Figure 9 - Scheme of a solid: nanolayer → mesolayer → bulk phase (a); scheme of the motion of atomically smooth graphite on atomically smooth metal surfaces with a constant velocity u .

The thickness of the surface layer $R(l)$ is given by the formula [33-35]:

$$R(I) = 0,17 \cdot 10^{-9} \cdot \alpha \cdot v \text{ [m]}. \quad (1)$$

In equation (1) one parameter must be known – the molar volume of the element, which is equal to $v = M/\rho$ (M is the molar mass, ρ is its density), $\alpha = 1 \text{ m}^{-2}$ is a constant to maintain the dimensionality of $R(l)$ [m]).

In [37] it is shown that the surface energy of a bulk metal γ_2 is equal to an accuracy of 3%

$$\gamma_2 = 0,7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m \text{ [J/m}^2\text{]}, \quad (2)$$

where T_m is the melting temperature of the metal (K).

In the $R(l)$ layer, the size effect must be taken into account and the surface energy becomes equal to γ_1 [38]:

$$\gamma_1 = \gamma_2(1 - R(I)/R(I) + h) \approx 0,5\gamma_2, \quad (3)$$

where γ_{12} is the surface energy at the phase boundary, which is negligibly small due to the second-order phase transition.

To separate the $R(l)$ layer from the rest of the crystal, energy must be expended, which is called the adhesion energy [39]:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \approx \gamma_1 + \gamma_2. \quad (4)$$

Internal stresses σ_{is} between phases γ_1 and γ_2 can be calculated using the formula [39]:

$$\sigma_{is} = \sqrt{W_a \cdot E/R(I)}, \quad (5)$$

where E is the Young's modulus of elasticity.

Using equations (1) - (5), we calculate the parameters for graphite and graphene.

Table 1 - Parameters $R(l)$ of graphite and graphene

Carbon	M, g/mol	ρ , g/sm ³	$R(l)_a$, nm	$R(l)_c$, nm	γ_a , mJ/m ²	γ_c , mJ/m ²
Graphite	12,0107	2,26	0.900 (3)	2.46 (3)	2195	130
Graphene	12,0107	2,26	0,246 (1)	0,14 (1)	2652	-

From Table 1 it follows that the thickness of the surface layer of graphite is 0.9 and 2.46 nm, i.e. they represent a nanostructure. In graphite, the number of mono-layers in the $R(l)$ layer is three (3) – compare with Figure 4. Figure 10a shows how the internal pressure changes depending on the number of graphene layers [40]. Figure 10b shows the intensity of the peak G of the Raman scattering of graphene depending on the number of its layers [41]. Both figures clearly show that the $R(l)$ layer for graphite contains 3 layers, which indicates the validity of our model (1).

More than three layers of graphene are converted into graphite and the values of the quantities in Figure 10 cease to depend on the number of layers.

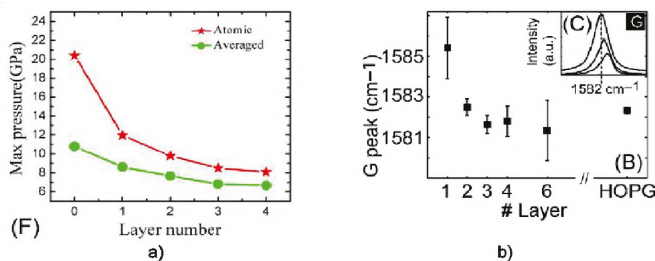


Figure 10 - Change in the maximum atomic stress (red line) and maximum average pressure (green line) depending on the number of graphene layers (a) [40]; G line frequency depending on the number of stacked layers (mean value and standard deviation). The inset shows the G peak for HOPG (upper peak), bilayer (middle peak) and monolayer (lower peak) graphene. The vertical dotted line indicates the standard for bulk graphite (b) [41].

Table 1 raises the question of the thickness $R(l)c$ for monolayer graphene? It is believed that the step height of a graphene monolayer obtained by AFM is equal to its thickness. Various authors report the thickness of a graphene monolayer in the range $R(l)_c = 0.5\text{--}1.7$ nm depending on the samples and measurement conditions [42, 43]. In [44], the thickness of a graphene monolayer was $R(l)_c = 0.86$ nm. The variation in the graphene monolayer thickness reported by different authors may be due to a slight difference in the adhesion between the AFM tips, graphene, and the substrate. It was demonstrated in [42] that the use of advanced AFM modes, such as the PeakForce tapping mode, can reduce the measurement error of the first layer from 0.3–1.3 nm to 0.1–0.3 nm. The average value for graphene is $R(l)_c = 0.15$ nm [42]. This value coincides with our value $R(l)_c = 0.14$ nm (Table 1), taken from the reference book [45], where the radius of carbon is given (0.07 nm). Then its diameter is 0.14 nm, and graphene is a monatomic allotropic modification of carbon. Such a discrepancy in the determination of $R(l)c$ by different authors is also due to the fact that free graphene is subject to wrinkling (see below). In the $R(l)$ layer, reconstruction [32] of monolayers occurs (Figure 11).

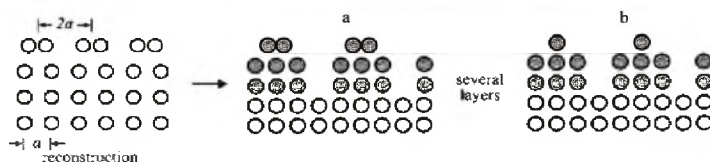


Figure 11 - Reconstruction of the graphite surface.

The size effects in the R(l) layer are determined by the entire group of atoms in the system (collective processes). Such “semi-classical” size effects are observed only in nanoparticles and nanostructures [46]. In [47], it was shown that for surface layer sizes of less than 6-8 layers, the energy of quantum states changes in a stepwise manner. Moreover, each step is assigned corresponding quantum states. Thus, the R(l) layer is not only a nanostructure, but also a quantum structure at any temperature. The properties of the R(l) layer can differ significantly from the volume, which already follows from the properties of graphene [48].

Table 1 raises the question of the surface energy γ of graphite and graphene. The terms free surface energy (FE) and specific surface energy are usually used to characterize the thermodynamic properties of the solid-gas (vacuum) boundary. If we consider the liquid-gas (vapor) or solid-liquid interface, we speak of surface tension, the dimension of which is equal to - N/m. Note that $\text{J/m}^2 = \text{N}\cdot\text{m/m}^2 = \text{N/m}$. Experimental determination of the surface energy of solids is complicated by the fact that their molecules (atoms) are unable to move freely. An exception is the plastic flow of metals at temperatures close to the melting point. Currently, more than twenty methods for determining γ are known. Many monographs, articles and patents are devoted to methods for determining the PE of solids (see the bibliography in [49, 50]). For graphene and graphite, the following PE methods are used: the “sessile drop” method (Figure 12a) and the crystal cleavage (splitting) method (Figure 12b).

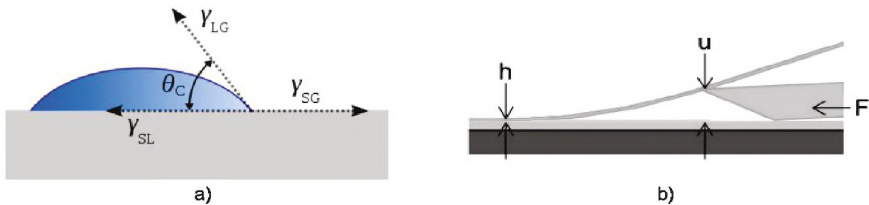


Figure 12 - Illustration of the sessile drop method with a liquid drop partially wetting the solid base (a); splitting the crystals using a quartz wedge (b).

The sessile drop method uses Young's equation:

$$\cos\theta_C = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG}, \quad (6)$$

where γ_{SG} , γ_{SL} are the values of surface energies at the solid/vapor and solid/liquid interfaces, respectively; γ_{LG} is the value of surface energy at the liquid/vapor interface (surface tension energy).

In the method of I.V. Obreimov, cleavage (splitting) of crystals is carried out according to the formula:

$$\gamma = \frac{E \cdot h^2}{24(1-\mu^2)} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial \mu^2}, \quad (7)$$

where E is Young's modulus, μ is

Poisson's ratio, h is the film thickness, and u is the angle between the tangent to the curved contour of the detached plate and the direction of the developing crack mouth. In [51], using the sessile drop method, the surface energy of graphene and graphene oxide is 46.7 and 62.1 mJ/m², respectively, while natural graphite flakes exhibit a free surface energy of 54.8 mJ/m² at room temperature. In [52], it was shown that the surface free energy of suspended monolayer graphene is zero, indicating its superhydrophobicity. This follows from equation (6), where the contact angle θ of any liquid droplet on a suspended graphene monolayer is 180°. This experimental result was confirmed theoretically using the molecular dynamics method. In [53] it is noted that one of the advantages of the contact angle for measuring surface energy is that it is a widely used, relatively simple experiment that does not require expensive specialized equipment. In this work, it was found that the surface energy of the basal plane of graphite is 63±7 mJ/m², regardless of the size of the graphite flakes. The surface energy of the basal plane of graphene is 62±4 mJ/m², regardless of the size of the nanosheet. In the latest work [54], it was shown that the average surface energies of graphene, graphene oxide and graphite are 44.8±14.7, 47.9±7.2 and 53.6±2.1 mJ/m², respectively. Let us turn to the previous article of these authors and present their results in Table 2 [55].

The most reliable version of the method for determining γ , based on the splitting of a crystal, was proposed in 1930 by I. V. Obreimov [56]. The idea of this work is as follows. A plate is split off from a mica crystal along the cleavage plane, which, under the influence of the moment of forces acting against the surface forces, partially bends (Figure 12b). This plate can be used as a dynamometer measuring the splitting force. Recently, in work [57], a study was conducted by splitting mica in a way similar to Obreimov's approach, but using modern research methods. The adhesion energy from formula 4: $W_a = 2\gamma = 0.81 \pm 0.38$ J/m², in Obreimov [56] $W_a = 0.76$ J/m², in works [58, 59] $W_a = 0.6 \pm 0.8$ J/m², and in our theoretical work $W_a = 0.809$ J/m² [60].

Table 2 - Static contact angles and associated free surface energy

Substrate	Liquid	$\theta \pm 1$	γ , mJ/m ²
Si	Water	64	66.75
Si/graphene	Water	92	42.49
Cu-pure	Water	68	60.42
Cu-pure	5.123M NaCl	87	44.76

Cu/graphene	Water	86	45.27
Cu/graphene	1.256M NaCl	77	51.06
Cu/graphene	2.022M NaCl	71	56.72
Cu/graphene	2.468M NaCl	80	48.85
Cu/graphene	2.775M NaCl	72	55.65
Cu/graphene	3.677M NaCl	75	52.74
Cu/graphene	5.173M NaCl	76	51.87

Obreimov's method was used for graphite in works [60-63], the analysis of which was carried out in work [64]. The surface energy of the prismatic face of graphite turned out to be equal to $\gamma_a = 1500-5000 \text{ mJ/m}^2$, the surface energy of the basal face of graphite turned out to be equal to $\gamma_c = 130-150 \text{ mJ/m}^2$. This is a significant difference between the values for graphite (see above). Our values of γ_a and γ_c , presented in Table. 1, calculated using formula (2) taking into account the coefficient of thermal expansion of graphene and graphite, proportional to thermal conductivity (Figure 13a). The coefficient of thermal expansion of graphene has a minimum at room temperature and is $-3.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Figure 13b), which in absolute value is three times higher than the coefficient of thermal expansion of graphite in the plane at the same temperature ($1.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [65]. From Figure 13a it follows that graphite contains 3 graphene monolayers (see Table 1, Figure 10), which confirms our model. The reason why the sessile drop and crystal splitting methods give values with a difference of an order of magnitude is as follows: firstly, the classical Young equation, obtained on the basis of the thermodynamic approach, does not work. Therefore, the equation of the contact angle requires serious revision. And such a revision was made in the works [66, 67]. The new equation for the contact angle is now called the Young-Verkholomov equation:

$$\cos \theta_c = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG}, \quad (8)$$

where γ_A is the adhesion force at the solid/vapor interface; γ_{SL} , γ_{LG} are the surface tensions of the liquid at the liquid/solid and liquid/vapor interfaces, respectively.

Secondly, the sessile drop method gives the value of the surface tension of the liquid on the solid, but not the surface energy of the same solid. This is clearly demonstrated in [66], where it is said that the surface tension of water on the surface of porous silicon was 70.6 mJ/m^2 . This does not differ much from Table 2, where the surface energy of silicon is determined as 66.75 mJ/m^2 . This means that all works [51-55] based on the sessile drop method cannot give the value of the surface energy of a solid. This is due to the fact that according to Gibbs, it is necessary to distinguish between the surface energy and surface tension of solids; they coincide only for liquids [67].

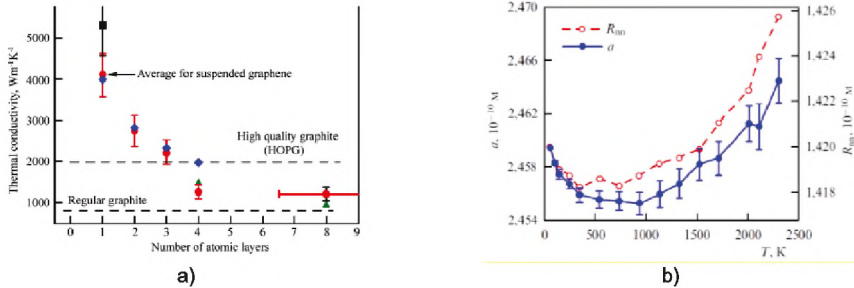


Figure 13 - Dependence of the thermal conductivity coefficient of films composed of several graphene layers on the number (a); thermal expansion of graphene (b) [65]

Today, the relationship between the magnitude of surface energy γ and surface tension σ is determined by the Shuttleworth equation:

$$\gamma = \sigma + \Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_T \quad (8)$$

Here Ω is the surface area of the solid; T is the temperature. This means that in Table 2 the value γ must be replaced by the value σ . This is confirmed by the fact that in Table 2 for copper Cu with water the value $\gamma=60.42$ mJ/m² was obtained. However, the exact measurement of the surface energy of copper by the "zero creep" method [68] is given in Table 3.

Table 3 - Surface energy of pure metals [68]

Metal	γ , mJ/m ²	Metal	γ , mJ/m ²	Metal	γ , mJ/m ²
Ag	1205	δ -Fe	1910	Si	2130
Au	1410	γ -Fe	2170	Sn	673
Al	1140	Ga	767	Ta	2480
Bi	504	Cd	820	Ti	1938
Cd	675	In	633	Tl	562
Co	2424	Mo	2630	V	1950
Cr	2090	Nb	2210	W	2690
Cu	1520	Ni	1940	Zn	868

Using equations (1)-(5), we calculate the parameters for graphite and graphene (Table 4).

Such large internal stresses σ_{is} lead to significant warping of single-layer graphene, experimentally discovered in [69, 70] and theoretically studied in [71, 72]. Such warping of graphene leads to an increase in its friction coefficient [4].

In [73], it was shown that even small deformations of graphene within 10% are sufficient to change its surface and its adsorption properties.

Table 4 - Elastic parameters of graphite and graphene

Carbon	W_{aa} , J/m ²	W_{ac} , J/m ²	σ_{isa} , GPa	σ_{isc} , GPa	E_a , GPa	E_c , GPa
Graphite	2,853	1,690	4,9	1,36	7,59	3,48
Graphene	3,448	-	118,4		1000	-

If in Table 4 we take $\sigma_{isa}=118.4$ GPa for graphene as 100%, and $\sigma_{isa}=4.9$ GPa for graphite as x%, then during the formation of graphene we will obtain a graphene deformation of 4%, which is slightly lower than the mentioned 10%. Table 5 presents the forbidden zones calculated in the work [73] by varying the deformations with a step of 2% in the range from an unstrained graphene sheet to 20%.

It is evident from Table 5 those uniaxial deformations are capable of opening very small band gaps, and the dependence of the band gap on deformation is non-monotonic. The zigzag (Z) and armchair (A) directions correspond to the ends of graphene.

The work [74] can be cited on the warping of the graphene surface due to internal stresses. It shows an AFM image of the graphene surface, from which it is evident that the surface consists of domains measuring 20x50 nm, oriented in one direction and forming "folds" on the graphene surface with a height of 1 nm. In this case, the roughness value over an area of 0.5x0.5 μm is about $R_a=0.25$ nm.

Table 5 - Energy gap in the band structure of graphene (Δ , meV) for uniaxial deformation of the sheet (σ) in the zigzag (Z) and armchair (A) directions [73]

$\sigma, \%$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Δ_z	0	10	0	10	70	10	60	60	20	30	30
Δ_A	0	20	30	30	20	10	10	50	90	110	80

If we consider Figure 9b, as well as Table 4, we can see that the friction process itself can be described as a process of elastic-plastic deformation of the surface layer. In [75], we proposed the formula:

$$\begin{aligned} A(r)/A(\infty) &= 1 - R(I)/r, \quad r \gg R(I), \\ A(r)/A(\infty) &= 1 - R(I)/R(I) + r, \quad 0 \leq r \leq R(I), \end{aligned} \quad (9)$$

where $A(r)$ is a physical property of the nano- and mesolayer with coordinate r ; $A(\infty)$ is a physical property of the bulk sample (bulk phase) (Figure 9a).

If the coefficient of friction k during the movement of graphite (graphene) on graphite (graphene) is taken as the physical property $A(r)$, then at $1 - R(I)/R(I) + r \approx$

$\exp[-(R(I)/R(I)+r)]$ in the nanolayer we will have $k(r) = k(\infty) \exp[-(R(I)/R(I)+r)]$. After this, the friction in the nanolayer, that is, at $r = 0$ and at $r = R(I)$ will be equal to: $k(0) = k(\infty) (1/e) = 0.1/2.72 = 0.04$; $k[R(I)] = k(\infty) (1/e^{1/2}) = 0.1/1.65 = 0.06$. Here $k(\infty) = 0.1$ for graphite is taken from Figure 8b. As a result, in the graphite nanolayer, the friction will look, taking into account the work [47], as shown in 14a. In the mesolayer, the friction will depend on formula 1 in equation (9), with $1-R(I) \approx \exp(-R(I)/r)$. Then $k[R(I)] = k(\infty) (1/e)$ (Figure 9a) and the friction will look as in Figure 14b.

Let us now explain everything said above in detail. As the upper graphite moves along the surface of the lower one, a new surface of nanometer thickness is formed. This means that the friction performs an oscillatory motion (Figure 15 a). The layers $R(I)$, $R(II)$ and the bulk phase have different values of internal friction, which is proportional to the internal stresses $k \sim \sigma_{is}$ from Table 4. When the graphite from above begins to move, a turbulent fragment is formed by friction (Figure 15 b) [76]. This is manifested in the microstructure found on the surface of steel 20 [77] (Figure 16 a) and on our alloy CrNiTiZrCu [78] (Figure 16 b). The same thing happens in graphite.

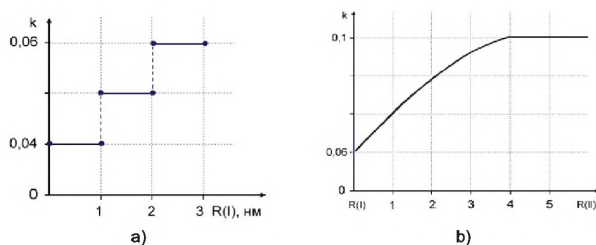


Figure 14 - Dependence of the friction coefficient in the nanolayer (a) and in the mesolayer (b).

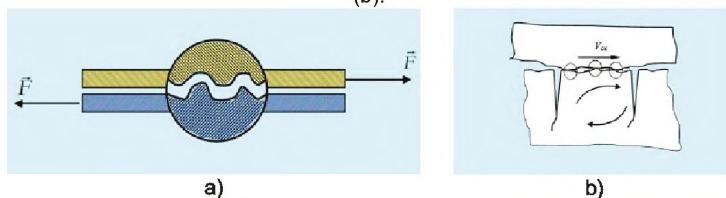


Figure 15 - Oscillatory friction motion during the formation of a new surface (a); diagram of the formation of a turbulent fragment (b).

A similar structure in Figure 16 is characteristic of Benard cells [79].

Benard cells are the occurrence of ordering in the form of convective cells in the form of cylindrical shafts or regular hexagonal figures in a layer of viscous liquid with a vertical temperature gradient. And the temperature gradient $\text{grad}T \sim k$, i.e. is proportional to the coefficient of internal and external friction, therefore friction is similar to a viscous liquid (Figure 17). A similar effect was noticed relatively recently [80].

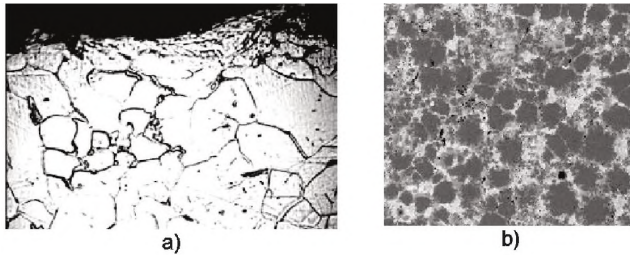


Figure 16 - Friction surface at the moment of turbulent fragment of a sample made of steel 20 [77] (a) and alloy CrNiTiZrCu (b) [78].

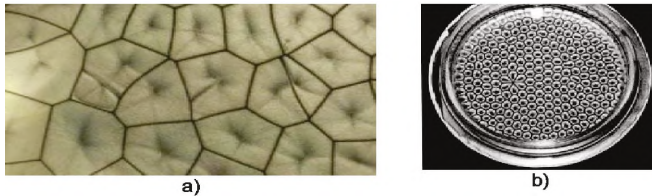


Figure 17 - Benard cells with PMS-10 silicone oil with aluminum powder (a) and (b) with different magnification [79].

More strictly (see, for example, [79]), when analyzing processes in the Benard system, the Rayleigh number is chosen as the control parameter: $Re = gL^3 \alpha \nu$, where g is the acceleration due to gravity, L is the characteristic size, α is the coefficient of volumetric expansion, dT is the temperature gradient, ν is the kinematic viscosity, and a is the thermal diffusivity of the medium. Since the kinematic viscosity $\nu \sim 1/\gamma$, γ is the surface energy, it follows from the above expression for the Rayleigh number that the control parameter in our case is $Re \approx C L^3 \gamma$, where $C \sim \text{const}$, and $L = R$ and $2\gamma = W_a$. In other words, if the product $R(l) \cdot W(l)_a$ for moving graphene on the surface of graphite is less than the similar product, then their difference, including the roughness of the rubbing materials, is equal to:

$$\left[R(l) \cdot W_{aa} \right]_{\text{графен}} - \left[R(l) \cdot W_{aa} \right]_{\text{графит}} + R_a \cdot W_{12} = F = kL, \quad (10)$$

where F is the friction force during the movement of rubbing materials; R_a is the roughness; L is the length of the path of movement; k is the coefficient of friction; W_{12} is the adhesion energy between two materials.

Equation (10) can serve as a criterion for selecting an antifriction coating made of graphene or its composites. For graphene, the nanolayer $R(l)$ plays a role in friction on graphite; its friction occurs in a stepwise manner, according to the work [47] taking into account the surface states of Tamm [81] (Figure 14a).

A measure of the internal friction of a crystal is the value Q^{-1} , which according

to Debye is equal to [82]:

$$Q^{-1} = 2Q_{\max}^{-1} \frac{2\pi f\tau}{1 + (2\pi f\tau)^2}, \quad (11)$$

where f is the sample oscillation frequency, τ is the relaxation time, and for graphene $Q^{-1} = \sigma_{is} = 0.18 \cdot 10^{12} = \delta/\pi$ (δ is the logarithmic damping decrement). The maximum value of internal friction is achieved at $2\pi f\tau = 1$.

The relaxation time τ can be determined for the R(l) layer, knowing the speed of sound in graphene – $\tau_1 = R(l)/u$. The speed of sound in graphene is $u=21.3 \cdot 10^3$ m/s [83]. Then $\tau_1=0.0115 \cdot 10^{-12}$ s and $f_1=13.8$ THz. This means that terahertz radiation is observed for graphene (Figure 18) [84].

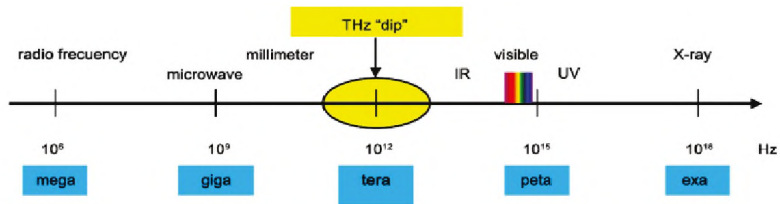


Figure 18 - Electromagnetic spectrum and terahertz “gap”

Until recently, most of the terahertz spectrum f was not used due to the lack of both sources and receivers of coherent radiation in this range. Therefore, the terahertz region of the electromagnetic spectrum was called the “terahertz gap” (Figure 18). With the advent of the first terahertz quantum cascade laser (QCL) in 2002 [85] and the subsequent significant progress in the development of terahertz QCLs, the “terahertz gap” in the electromagnetic spectrum gradually began to close. The most promising approach to creating efficient THz radiation detectors is the use of nanostructures as a sensitive element. Graphene is one of these nanostructures. In [84], a mode of detecting THz radiation using field-effect transistors based on bilayer graphene was demonstrated.

Conclusion. The formula (10) we obtained for sliding friction includes the adhesion energy and therefore it pertains to the molecular theory of friction out of the five existing ones today. The adhesion energy is determined by the surface energy of a solid, which is quite difficult to measure. The model of solid friction we proposed, using the example of relevant substances - graphite and graphene, includes, in addition to the adhesion energy of two rubbing materials, the thickness of the surface layer of this material. This thickness is determined by us by formula (1) and gives values for solids, including graphite and graphene, in the nanometer range, sending us to the field of nanotribology. Nanotribology or molecular tribology is a direction in tribology associated with the theoretical and experimental study of the processes of adhesion, friction, wear and destruction at the atomic

and molecular scales of surface interaction. Its development was restrained, in our opinion, by the fact that the thickness of the surface layer responsible for the friction process could only be determined in a high vacuum on atomically clean surfaces of a limited number of single crystals. Our model, presented in this article, opens a new approach for theoretical and experimental study of processes in nanotribology.

In the future, we will describe friction and destruction of critical units and parts of mechanisms and machines used in industrial enterprises and agriculture of the Republic of Kazakhstan.

This scientific article was published within the framework of the grant funding for 2024-2026 IRN No. AP32488258 "Development of an innovative technology for obtaining graphene by intercalation of graphite with microcluster water and modification of HTSC ceramics with graphene" (the research is funded by the Science Committee of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan).

References / Список литературы

- 1 Sattler K.D. (Editor). Carbon nanomaterials sourcebook. Graphene, Fullerenes, Nanotubes and Nanodiamonds. - CRC Press. - 2016. - 561 p.
- 2 Swain B.P. (Editor). Nanostructured Materials and their Applications. - Springer Nature Singapore Pte Ltd. - 2021. - 434 p.
- 3 Jayatissa A.H. (Editor). Applications of Nanocomposites. - CRC Press. - 2022. - 263 p.
- 4 Penkov O.V. Graphene. Simulation Methods, Preparation Methods, and their Applications. - Elsevier. - 2020. - 247p.
- 5 Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. - 2004. - V. 306. - № 5696. - P. 666-669.
- 6 Yurov V., Zhangozin K. About the mechanism of graphite splitting // International independent scientific journal. - 2024. - №58. - P. 29-40.
- 7 Yurov V.M., Zhangozin K.N. At the mechanism of graphite splitting bouby aqueous solutions // Znanstvena misel journal. - 2024. - №86. - P. 41-49.
- 8 Yurov V., Zhangozin K. On the question of stone-weles defects in graphene // International independent scientific journal. - 2024. - №58. - P. 42-53.
- 9 Yurov V., Zhangozin K. Barrier Peierls - Nabarro and migration monovacancies and multivacancies in grapheme // Norwegian Journal of development of the International Science. - 2024. - No 124. - P. 91-95.
- 10 Wang L.F., Ma T.B., Hu Y.Z., Wang H., Shao T.M. Ab initio study of the friction mechanism of fluorographene and graphane // J. Phys. Chem. C. - 2013. - V. 117(24). - P. 12520-12525.
- 11 Yang M.M., Zhang Z.Z., Zhu X.T., Men X.H., Ren G.N. In situ reduction and functionalization of graphene oxide to improve the tribological behavior of a phenol formaldehyde composite coating // Friction. - 2015. - V. 3(1). - P. 72-81.
- 12 Guo Y., Zhang S. The tribological properties of multi-layered graphene as additives

of PAO2 oil in steel-steel contacts // *Lubricants*. - 2016. - V. 4. - P. 30-41.

13 *Chen Z.F., Wang Z., Li X.M., Lin Y.X., Luo N.Q., Long M.Z., Zhao N., Xu J.B.* Flexible piezoelectric-induced pressure sensors for static measurements based on nanowires/graphene heterostructures // *ACS Nano*. 2017. - V. 11(5). - P. 4507-4513.

14 *Li J.J., Ge X.Y., Luo J.B.* Random occurrence of macroscale superlubricity of graphite enabled by tribo-transfer of multilayer graphene nanoflakes // *Carbon*. - 2018. - V. 138. - P. 154-160.

15 *Liu L., Zhou M., Jin L., Li L., Mo Y., Su G., Li X., H. Zhu, Tian Y.* Recent advances in friction and lubrication of graphene and other 2D materials: Mechanisms and applications. Review article // Tsinghua Unnersity Press, Springer, *Friction*. - 2019. - P. 1-18.

16 *Zambudio A., Gnecco E., Colchero J., Perez R., Gomez-Herrero J., Gomez-Navarro C.* Fine defect engineering of graphene friction // *Carbon*. - 2021. - V. 182. - P. 735-741.

17 *Antonov P.V., Restuccia P., Righi M.C. and Frenken J.W.M.* Attractive curves: the role of deformations in adhesion and friction on graphene // *Nanoscale Adv.* - 2022. - V. 4. - P. 4175-4184.

18 *Евсин М.Г.* Реологические и трибологические свойства смазочных композиций, модифицированных фторидом графена // *Глобальная энергия*. - 2023. - Т. 29. - № 3. - С. 124-133. [Yeysin M.G. Rheological and tribological properties of lubricating compositions modified with graphene fluoride // *Global Energy*. - 2023. - Т. 29. - № 3. - S. 124-133.]

19 *Фролов К.В.* Современная трибология: Итоги и перспективы. - М.: Издательство ЛКИ. - 2008. - 480 с. [Frolov K.V. *Modern tribology: Results and prospects*. - M.: LKI Publishing House - 2008. - 480 s.]

20 *Япрынцева А.Д.* Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb) и материалы на их основе: синтез и физико-химические свойства. - Диссертация кандидата химических наук. - Москва. - 2021. - 165 с. [Yapryntceva A.D. *Layered hydroxides of rare earth elements (Y, Eu, Gd, Tb) and materials based on them: synthesis and physicochemical properties*. - Dissertation of candidate of chemical sciences. - Moscow. 2021. - 165 s.]

21 *Браун О.М.* Модель Френкеля - Конторовой. Концепции, методы, приложения. - М.: Физматлит. - 2008. - 536 с. [Braun O.M. *The Frenkel-Kontorova Model. Concepts, Methods, Applications*. - M.: Fizmatlit - 2008. - 536 s.]

22 *Кужаров А.С.* Концепция безызносности в современной трибологии // *Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. - 2014. - № 2. - С. 23-31. [Kuzharov A.S. The concept of wearlessness in modern tribology // *News of universities. North Caucasian region. Technical sciences*. - 2014. - № 2. - S. 23-31.]

23 *Dienwiebel M., Pradeep N., Verhoeven G.S., Zandbergen H.W., Frenken J.W.M.* Model experiments of superlubricity of graphite // *Surf. Sci.* - 2005. - V. 576(1-3). - P. 197-211.

24 *Hod O., Meyer E., Zheng Qu., Urbakh M.* Structural superlubricity and ultralow friction across the length scales // *Nature*. - 2018 - Vol. 563. - P. 485-492.

25 *Erdemir A., Martin J.M., Luo J.* Superlubricity. - Elsevier. - 2021. - 553 p.

26 *Sun X.Y., Qi Y.Z., Ouyang W.G., Feng X.Q., Li Q.Y.* Energy corrugation in atomic-scale friction on graphite revisited by molecular dynamics simulations // *Acta. Mech. Sin.* - 2015. - Vol. 32(4). - P. 604-610.

- 27 Григорьев А.Я., Мышкин Н.К. Твердые смазки // Химия и жизнь. – 2014. - №1. – С. 34-42. [Grigorev A.Ya., Myshkin N.K. Solid lubricants // Chemistry and Life. – 2014. - №1. – С. 34-42.]
- 28 Белогорский В.Д. Антифрикционный графит и его применение в промышленности. - М.: Знание, 1974. - 154 с., [Belgorodskiy V.D. Antifriction graphite and its application in industry. - M.: Knowledge, 1974. - 154 s.]
- 29 Казанкапова М.К., Ермагамбет Б.Т., Касенов Б.К., Наурызбаева А.Т., Касенова Ж.М., Кемелова Б.А. Пористо-углеродные материалы на основе углерод-минерального сырья Казахстана. - Нур-Султан: ТОО «Институт химии угля и технологии». - 2020. - 323 с. [Kazankapova M.K., Yermagambet B.T., Kasenov B.K., Nauryzbayeva A.T., Kasenova Zh.M., Kemelova B.A. Porous carbon materials based on carbon-mineral raw materials of Kazakhstan. - Nur-Sultan: TOO "Institute of Coal Chemistry and Technology". - 2020. - 323 s.]
- 30 Журавлев В.Ф. 500 лет истории закона сухого трения // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. "Естественные науки". – 2014. - № 2. – С. 21-31. [Zhuravlev V.F. 500 years of the history of the law of dry friction // Bulletin of the Bauman Moscow State Technical University. Series "Natural Sciences". – 2014. - № 2. – С. 21-31.]
- 31 Шалыгин М.Г. Изнашивание субшероховатости поверхностей трения в водородсодержащей среде. – Диссер. доктора технических наук. – Брянск. - 2017. – 235 с. [Zhalygin M.G. Wear of subroughness of friction surfaces in a hydrogen-containing environment. – Dissertation of Doctor of Technical Sciences. – Bryansk. - 2017. – 235 s.]
- 32 Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. - М.: Наука. - 2006. - 490 с. [Oura K., Livshic V.G., Saranin A.A., Zotov A.V., Katayama M. Introduction to Surface Physics. - M.: Nauka. - 2006. - 490 s.]
- 33 Юров В.М. Толщина поверхностного слоя атомарно-гладких кристаллов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. - 2019. - вып. 11. - С. 389-397. [Yurov V.M. Thickness of the surface layer of atomically smooth crystals // Physicochemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. - 2019. - rel. 11. - S. 389-397.]
- 34 Юров В.М., Гончаренко В.И., Олешко В.С. Анизотропия поверхностного слоя d-элементов // Современные наукоемкие технологии. – 2021. - № 2. - С. 88–93. [Yurov V.M., Goncharenko V.I., Oleshko V.S. Anisotropy of the surface layer of d-elements // Modern science-intensive technologies. – 2021. - № 2. - S. 88–93.]
- 35 Yurov V., Zhangozin K. Surface layer thickness, defects and strength of graphite // The scientific heritage, 2023, No 128. – P. 20-27.
- 36 Yurov V.M., Berdibekov A.T., Belgibekov N.A., Makhanov K.M. Friction of high-entropy coatings // Bulletin of KarU. - 2021, - No. 3. - P. 101-114.
- 37 Рехвиашвили С.Ш., Кишტიкова Е.В., Кармокова Р.Ю. К расчету постоянной Толмана // Письма в ЖТФ. – 2007. - Т. 33. - Вып. 2. - С. 1–7. [Rekhviashvili A.Sh., Kishtikova E.V., Karmokova R.Yu. On the calculation of Tolman's constant // Letters to the Journal of Technical Physics. – 2007. -Т. 33. - Rel. 2.- S.1–7.]
- 38 Юров В.М., Гончаренко В.И., Олешко В.С. Исследование первичных нанотрещин атомарно-гладких металлов // Письма в ЖТФ. – 2023. – Т. 49. - вып. 8. - С. 35-38. [Yurov V.M., Goncharenko V.I., Olesho V.S. Study of primary nanocracks in atomically smooth metals // Letters to the Journal of Technical Physics. – 2023. – Т. 49. - rel. 8. - S. 35-38.]
- 39 Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. - М.: Химия. - 1977. – 352 с. [Zimon A.D.

Adhesion of films and coatings. - M.: Chemistry. - 1977. - 352 s.]

40 Xu Q., Li X., Zhang J., Hu Y., Wang H., Ma T. Suppressing nanoscale wear by graphene/graphene interfacial contact architecture: a molecular dynamics study // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2017. - Vol. 9, 40959.

41 Graf D., Molitor F., Ensslin K., Stampfer C., Jungen A., Hierold C., Wirtz L. Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer grapheme // Nano Lett. - 2007. - Vol. 7. - P. 238-242.

42 Zeng X., Peng Y., Lang H., A novel approach to decrease friction of grapheme // Carbon. - 2017. - Vol. 118. - P. 233-240.

43 Shearer C.J., Slattery A.D., Stapleton A.J., Shapter J.G., Gibson C.T., Accurate thickness measurement of graphene // ACS Symp. Ser. - 2016. - Vol. 27, 125704.

44 Gupta A., Chen G., Joshi P., Tadigadapa S., Eklund P.C. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films // Nano Lett. - 2006. - Vol. 6. - P. 2667-2673.

45 Батанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. - М: Диалог. - МГУ. - 2000. - 292 с. [Batsanov S.S. Structural chemistry. Facts and dependencies. - M: Dialog. - MSU. - 2000. - 292 s.]

46 Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. - 2001. - Т. 70 (4). - С. 307-329. [Uvarov N.F., Boldyrev V.V. Size effects in the chemistry of heterogeneous systems // Advances in Chemistry - 2001. - Т. 70 (4). - S. 307-329.]

47 Шикин А.М., Адамчук В.К. Квантово-размерные эффекты в тонких слоях металлов на поверхности монокристаллов и их анализ // Физика твердого тела. - 2008. - Т. 50. - №6. - С. 1121-1137. [Shikin A.M., Adamchuk V.K. Quantum-size effects in thin layers of metals on the surface of single crystals and their analysis // Solid State Physics - 2008. - Т. 50. - №6. - S. 1121-1137.]

48 Новоселов К.С. Графен: материалы Флатландии // Успехи физических наук. - 2011. - Т. 181. - № 12. - С. 1299-1311. [Novoselov K.S. Graphene: materials of Flatland // Advances in Physical Sciences. - 2011. - Т. 181. - № 12. - S. 1299-1311.]

49 Шебзухова И.Г. Поверхностные энергия и натяжение металлических кристаллов, кинетика адсорбции компонентов бинарных систем. - Диссертации доктора физ.-мат. наук. - Нальчик. 2013. - 370 с. [Shebzukhova I.G. Surface energy and tension of metallic crystals, kinetics of adsorption of components of binary systems. - Dissertations of Doctor of Physical and Mathematical Sciences. - Nalchik. - 2013. - 370 s.]

50 Федоров В.Т., Кокоев М.Н. Поверхностная энергия в процессах измельчения твердых тел // Вестник Дагестанского ГТУ. Технические науки. - 2023. Т. 50(3). - С. 181-189. [Fedorov V.T., Kokoev M.N. Surface energy in the processes of grinding solids // Bulletin of Dagestan State Technical University. Technical sciences. - 2023. Т. 50(3). - S. 181-189.]

51 Wang S., Zhang Y., Abidi N., Cabrales L. Wettability and surface free energy of graphene films // Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids. - 2009. - Vol. 25 - No. 18 - P. 11078-11081.

52 Su R., Zhang X. Wettability and Surface Free Energy Analyses of Monolayer Graphene // Journal of Thermal Science. - 2018. - Vol. 27(5934). - P. 1-5.

53 Ferguson A. The Surface Energetics of Low Dimensional Nanomaterials. - A thesis presented for the degree of Doctor of Philosophy. - Trinity College Dublin. - 2016. - 188 p.

- 54 Rohman N., Mohiuddin T., Al-Rugeishi M. Surface free energy of graphene-based coatings and its component elements // Inorganic Chemistry Communications. – 2023. - Vol. 153(4). – P. 10855-110855.
- 55 Al-Rugeishi M.S., Mohiuddin T., Al-Amri Kh., Rohman N. Graphene Surface Energy by Contact Angle Measurements // Arabian Journal for Science and Engineering. – June 2022. – P. 1-6.
- 56 Obreimoff J.W. The splitting reigth of mica // Proc. Roy. Soc., 1930. - V. A127. -P. 290-293.
- 57 Johnson M., Brodnik N.R., Ekeh T., Bhattacharya K. Obreimoff revisited: Controlled heterogeneous fracture through the splitting of mica // Mechanics of Materials. – 2019. - V. 136(01). 103088.
- 58 Wan K.-T., Aimard N., Lathabai S., Horn R.G., Lawn B.R. Interfacial energy states of moisture-exposed cracks in mica // J. Mater. Res. – 1990. - V. 5(1). – P. 172-182.
- 59 Wan K.-T., Smith D.T., Lawn B.R. Fracture and contact adhesion energies of mica-mica, silica-silica, and mica-silica interfaces in dry and moist atmospheres // J. Am. Ceram. Soc. – 1992. - V. 75(3). – P. 667-676.
- 60 Yurov V., Zhangozin K. About the mechanism of mica splitting // Sciences of Europe. – 2024. – No. 133. – P. 97-104.
- 61 Ножкина А.В. Костиков В.И. Поверхностная энергия алмаза и графита // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника, технология его изготовления и применения. - 2017. - Вып. 20. С. 161–167. [Nozhkina A.V., Kostikov V.I. Surface energy of diamond and graphite // Rock-destroying and metalworking tool - technique, technology of its manufacture and application. . - 2017. - Rel. 20. S. 161–167.]
- 62 Турчанинов М.А. Механизмы кристаллизации жидкого углерода, полученного при плавлении графита импульсом лазера в газовых средах с давлением ~10 МПа. - Диссертация кандидата физ.-мат. наук. – Москва. - 2010. - 128 с. [Turchninov M.A. Mechanisms of crystallization of liquid carbon obtained by melting graphite with a laser pulse in gas environments with a pressure of ~10 MPa. - Dissertation of candidate of physical and mathematical sciences. . – Moskow. - 2010. - 128 s.]
- 63 Jiang Q. and Chen Z.P. Thermodynamic phase stabilities of nanocarbon // Carbon. - 2006. - Vol. 44, iss. 1. - P. 79-83.
- 64 Сенютъ В.Т., Витязь П.А., Парницкий А.М. Термодинамический анализ процесса формирования наноструктурного поликристаллического материала на основе наноалмазов, модифицированных не алмазным углеродом (часть 2) // Механика машин, механизмов и материалов. - 2023. - № 4(65). – С. 76-84. [Senyt' V.T., Vityaz' P.A., Parnitskiy A.M. Thermodynamic analysis of the process of formation of nanostructured polycrystalline material based on nanodiamonds modified with non-diamond carbon (part 2) // Mechanics of machines, mechanisms and materials. - 2023. - № 4(65). – S. 76-84.]
- 65 Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181. - №3. – С. 233-268. [Yeleckiy A.V., Iskandarova I.M., Knuzhnik A.A., Krasikov D.N. Graphene: methods of production and thermophysical properties // Advances in Physical Sciences. – 2011. – Т. 181. - №3. – С. 233-268.]
- 66 Verkholomov V.K. Physical Features of the New Equation (Equation Jung - Verkholomov) of Contact Angle. // Materials of the XII international research and practice conference “Science,

Technology and Higher Education". December 21-22. - 2016. - Westwood, Canada. - P. 97-110.

67 Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. - М. - Л.: ГИТТЛ. - 1950. - 303 с. [Gibbs D.V. Thermodynamic works. - M. - L.: GITTL. -1950. - 303 s.]

68 Хоконев Х.Б., Таова Т.М., Алчагиров Б.Б. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение металлов и их бинарных сплавов в твердом состоянии // КБГУ. – 2019. – Т. IX. - № 2. – С. 5-19. [Khokonov H.B., Taova N.M., Alchagirov B.B. Surface energy and surface tension of metals and their binary alloys in the solid state // KBSU. – 2019. – Т. IX. - № 2. – С. 5-19.]

69 Wang C., Lan L., Liu Y., Tan H. Defect guided wrinkling in graphene // Comput. Mater. Sci. – 2013. – Vol. 77. – P. 250-253.

70 Zhang T., Li X., Gao H. Defects controlled wrinkling and topological design in graphene // J. of the Mechanics and Physics of Solids. – 2014. - Vol. 6-7. – P. 2-13.

71 Баимова Ю.А., Жоу К. Взаимодействие индентора атомно-силового микроскопа с морщинами на графеновых нанолентах // Письма о материалах. – 2012. - Т.2. - С. 139-142. [Baimova Yu.A., Zhou K. Interaction of an atomic force microscope indenter with wrinkles on graphene nanoribbons // Letters on Materials. – 2012. - Т.2. - S. 139-142.]

72 Ахунова А.Х., Баимова Ю.А. Влияние дислокационных диполей с разным плечом на деформационное поведение графена: молекулярная динамика // Журнал технической физики. – 2023. - том 93. - вып. 4. – С. 445-452. [Ahunova A.H., Baimova Yu.A. The influence of dislocation dipoles with different shoulders on the deformation behavior of graphene: molecular dynamics // Journal of Technical Physics. – 2023. – Т. 93. - Rel. 4. – S. 445-452.]

73 Катин К.П. Влияние механических деформаций на электронные свойства и адсорбционную способность графена и родственных углеродных наноструктур. - Диссертация доктора физ.-мат. наук. – Москва. – 2020. – 236 с. [Katin K.P. The influence of mechanical deformations on the electronic properties and adsorption capacity of graphene and related carbon nanostructures. - Dissertation of Doctor of Physical and Mathematical Sciences. - Moscow. - 2020. – 236 s.]

74 Голоудина С.И., Лучинин В.В., Пасюта В.М. и др. Получение высокопроводящих и оптически прозрачных пленок со структурой мультиграфена путем карбонизации полиимидных пленок Ленгмюра–Блоджетт // Письма в ЖТФ. – 2019. - том 45. - вып. 9. С. 50-54. [Goloudina S.I., Luchinin V.V., Gfcyuta V.M and az. Obtaining highly conductive and optically transparent films with a multigraphene structure by carbonization of Langmuir-Blodgett polyimide films // Letters to the Journal of Technical Physics. – 2019. – Т.45. – rel. 9. – S. 50-54.]

75 Yurov V.M., Goncharenko V.I., Oleshko V.S. and Ryapukhin A.V. Calculating the Surface Layer Thickness and Surface Energy of Aircraft Materials // Inventions. – 2023. - V.8. - №66. - P. 2-15.

76 Панин В.Е., Колубаев А.В., Слосман А.И., Тарасов С.Ю., Панин С.В., Шаркеев Ю.П. Износ в парах трения как задача физической мезомеханики // Физическая мезомеханика. – 2000. - Т.3. - № 1. – С.67-74. [Panin V.E., Kolubaev A.V., Slosman A.I., Tarasov S.Yu., Panin S.V., Sharkeev Yu.P. Wear in friction pairs as a problem of physical mesomechanics // Physical mesomechanics. – 2000. - Т.3. - № 1. – С.]

77 Ким В.А., Каримов Ш.А. Проявление физической мезомеханики при контактном взаимодействии, трении и изнашивании // Ученые записки КнАГТУ, 2014, №11-1(18). –

- C. 5-9. [Kim V.A., Karimov Sh.A. Manifestation of physical mesomechanics during contact interaction, friction and wear // Scientific notes of KnAGTU, 2014, №11-1(18). – S. 5-9.]
- 78 Юров В.М., Гученко С.А. Толщина поверхностного слоя высокоэнтропийных покрытий CrNiTiZrCu // Национальная ассоциация ученых. 2019, – № 44, Ч.1. – С. 40-44. [Yurov V.M., Guchenko S.A. Thickness of the surface layer of high-entropy CrNiTiZrCu coatings // National Association of Scientists. 2019, – № 44, P.1. – S.40-44.]
- 79 Гершуни Г.З., Жуховницкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. - М.: Наука. - 1972. - 232 с. [Gershuni G.Z., Zhukhovnitsky E.M. Convective stability of incompressible fluid. - M.: Nauka. 1972. - 232 s.]
- 80 Константинова Т.Е. Эволюция дислокационной структуры металлических систем в условиях высоких давлений // Физика и техника высоких давлений. – 2009. - том 19. - № 1. – С. 7-30. [Konstantinova T.E. Evolution of the dislocation structure of metallic systems under high pressure conditions // Physics and technology of high pressures. – 2009. – T.19. - № 1. – S. 7-30.]
- 81 Белецкий А.Я. Электронные поверхностные состояния в кристаллах // УФН. 1981. Том 134. вып. 1. – С. 125-147. [Belenkiy A.Ya. Electronic surface states in crystals // UFN.1981. T.134. rel. 1. – S.125-147.]
- 82 Царев М.В. Генерация и регистрация терагерцового излучения ультракороткими лазерными импульсами. - Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет. - 2011. - 75 с. [Tsarev M.V. Generation and registration of terahertz radiation by ultrashort laser pulses. - Nizhny Novgorod: Nizhny Novgorod State University. - 2011. - 75 s.]
- 83 Баимова Ю.А. Структура и физические свойства наноматериалов на основе графена. - Диссертация доктора физ.-мат. наук. – Уфа. – 2016. – 308 с. [Baimova Yu.A. Structure and physical properties of graphene-based nanomaterials. - Dissertation of Doctor of Physical and Mathematical Sciences. – Ufa. - 2016. – 308 s.]
- 84 Гайдученко И.А. Асимметричные устройства на основе углеродных нанотрубок и графена как детекторы терагерцового диапазона. - Диссертация кандидата физ.-мат. наук. – Долгопрудный. - 2019. - 192 с. [Gaiduchenko I.A. Asymmetric devices based on carbon nanotubes and graphene as terahertz detectors. - Dissertation of candidate of physical and mathematical sciences. - Dolgoprudny. - 2019. - 192 c.]
- 85 Kohler R., Tredicucci A., Beltram F., Beere H.E. Linfeld E.H. et al. Terahertz semiconductor-heterostructure laser // Nature. – 2002. - V. 417. - №. 6885. - С. 156-192.

Юров В.М.¹, Жанғозин К.Н.¹, Каргин Д.Б.²

¹ТСК-Восток, Караганда қ., Астана қ., Қазақстан

²Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана қ, Қазақстан

ГРАФИТ ПЕН ГРАФЕННІҢ ҮЙКЕЛУ МЕХАНИЗМІ

Түйіндеме. Мақалада графен парақтарының бумасы болатын графиттің үйкеліс моделі ұсынылған. Модель графит үшін графеннің 3 моноқабатын құрайтын беткі қабаттың қалыңдығына негізделген. Беткі қабатта дислокациялар мен наножарықтардың пайда болуына алып келетін үлкен ішкі кернеулер пайда болады. Үйкеліс процесін беткі қабаттың серпімді-пластикалық деформация процесі ретінде сипаттауға болады. Графен үшін графитпен үйкеліс кезінде кванттық наноқұрылым болып

табылатын наноқабат маңызды рөл атқарады. Графеннің үйкелісі бетінің Тамм күйлерін ескере отырып, сатылы түрде жүреді. Үйкеліс кезінде тербелмелі және диссипативті процестер жүріп, турбулентті фрагмент түзілетіні, Бенар ұяшықтары түрінде өзіндік ұйымдасу жүретіні көрсетілген. Графеннен немесе оның композиттерінен жасалған антифрикциялық жабынды таңдау критерийі бола алатын формула алынды. Графенде біз болжаған терагерц сәулеленуі беттік плазмон поляритондарына (плазмондарға) жатады. Терагерц сәулеленуінің тиімді детекторларын құрудың ең перспективалы тәсілі наноқұрылымдарды сезімтал элемент ретінде пайдалану болып табылады.

Бұл наноқұрылымдарға графен және графен тәрізді материалдар кіреді. Ұсынылып отырған модель нанотрибологиядағы процестерді теориялық және эксперименттік зерттеуге жаңа көзқарасты ашады.

Түйінді сөздер: антифрикциялық жабын, графен композиттері, наноқұрылымдар, нанотрибологиядағы процестер, графен материалдары, графит, 2D графен үйкелісі, наноэлектроника.

* * *

Юров В.М.¹, Жанғозин К.Н.¹, Каргин Д.Б.²

¹ТСК-Восток», г. Караганда, г. Астана, Казахстан

²Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, г. Астана, Казахстан

МЕХАНИЗМ ТРЕНИЯ ГРАФИТА И ГРАФЕНА

Аннотация. В статье предложена модель трения графита, представляющего собой стопку графеновых листов. В основе модели лежит толщина поверхностного слоя, которая для графита составляет 3 монослоя графена. В поверхностном слое возникают большие внутренние напряжения, приводящие к возникновению дислокаций и нанотрещин. Процесс трения можно описывать как процесс упругопластической деформации поверхностного слоя. Для графена при трении по графиту важную роль играет нанослой, который представляет собой квантовую наноструктуру. Трение графена происходит ступенчатым способом, с учетом таммовских состояний поверхности. Показано, что при трении происходят колебательные и диссипативные процессы, образование турбулентного фрагмента, самоорганизация в виде ячеек Бенара. Получена формула, которая может служить критерием выбора антифрикционного покрытия из графена или из его композитов. Предсказанное нами в графене, терагерцевое излучение относится к поверхностным плазмонам - поляритонам (плазмонам). Самым перспективным подходом к созданию эффективных детекторов терагерцового излучения является использование наноструктур в качестве чувствительного элемента. К этим наноструктурам относится и графен и графеноподобные материалы. Предложенная модель открывает новый подход для теоретического и экспериментального исследования процессов в нанотрибологии.

Ключевые слова: антифрикционное покрытие, композиты графена, наноструктуры, процессы в нанотрибологии, графеновые материалы, графит, трение 2D-графена, наноэлектроника.

Information about the authors

Yurov Viktor Mikhaylovich – Leading researcher of TSK-Vostok, candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, TSK-Vostok, Karaganda c., Astana c., Kazakhstan, exciton@list.ru

Jangozin Kanat Nakoshevich – Leading researcher of TSK-Vostok, candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, TSK-Vostok, Karaganda c., Astana c., Kazakhstan, 4kzh@mail.ru

Kargin Djumat Beysenbekovich – candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Department of Technology Commercialization, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Almaty c., Kazakhstan, kargin_db@enu.kz

Авторлар туралы мәліметтер

Юров Виктор Михайлович – ТСК-Восток жетекші ғылыми қызметкері, физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент, ТСК-Восток, Қарағанды қ, Астана қ, Қазақстан, exciton@list.ru

Жангозин Канат Накошевич – ТСК-Восток жетекші ғылыми қызметкері, физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент, ТСК-Восток, Қарағанды қ, Астана қ, Қазақстан, 4kzh@mail.ru

Каргин Джумат Бейсенбекович – физика-математика ғылымдарының кандидаты, технологияны коммерцияландыру кафедрасының доценті, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Алматы қ, Қазақстан, kargin_db@enu.kz

Сведения об авторах

Юров Виктор Михайлович – ведущий научный сотрудник, «ТСК-Восток», кандидат физико-математических наук, доцент, ТСК-Восток», г.Караганда, г. Астана, Казахстан, exciton@list.ru

Жангозин Канат Накошевич – ведущий научный сотрудник, «ТСК-Восток», кандидат физико-математических наук, доцент, ТСК-Восток», г.Караганда, г. Астана, Казахстан, 4kzh@mail.ru

Каргин Джумат Бейсенбекович – кандидат физико-математических наук, доцент, департамент коммерциализации технологий Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, г. Алматы, Казахстан, kargin_db@enu.kz

ПЕРЕВОД СТАТЬИ / МАҚАЛАНЫҢ АУДАРМАСЫ

Юров В.М.¹, Жангозин К.Н.¹, Каргин Д.Б.²

¹ТСК-Восток, г. Караганда, Казахстан

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

МЕХАНИЗМ ТРЕНИЯ ГРАФИТА И ГРАФЕНА

Аннотация. В статье предложена модель трения графита, представляющего собой стопку графеновых листов. В основе модели лежит толщина поверхностного слоя, которая для графита составляет 3 монослоя графена. В поверхностном слое возникают большие внутренние напряжения, приводящие к возникновению дислокаций и нанотрещин. Процесс трения можно описывать как процесс упругопластической деформации поверхностного слоя. Для графена при трении по графиту важную роль играет нанослой, который представляет собой квантовую наноструктуру. Трение графена происходит ступенчатым способом, с учетом таммовских состояний поверхности. Показано, что при трении происходят колебательные и диссипативные процессы, образование турбулентного фрагмента, самоорганизация в виде ячеек Бенара. Получена формула, которая может служить критерием выбора антифрикционного покрытия из графена или из его композитов. Предсказанное нами в графене, терагерцевое излучение относится к поверхностным плазмонам - поляритонам (плазмонам). Самым перспективным подходом к созданию эффективных детекторов терагерцового излучения является использование наноструктур в качестве чувствительного элемента. К этим наноструктурам относятся и графен и графеноподобные материалы. Предложенная модель открывает новый подход для теоретического и экспериментального исследования процессов в нанотрибологии.

Ключевые слова: антифрикционное покрытие, композиты графена, наноструктуры, процессы в нанотрибологии, графеновые материалы, графит, трение 2D-графена, наноэлектроника.

Введение. За последние три десятилетия нульмерные (0D), одномерные (1D) и двумерные (2D) углеродные наноматериалы привлекли значительное внимание из-за их уникальных электронных, оптических, тепловых, механических и химических свойств [1-3]. Трение и износ являются характеристиками механических систем, имеющих контакт между движущимися компонентами. Здесь особую роль играет 2D-графен и его композиты [4]. Графен обладает высокими уровнями жесткости, прочности и теплопроводности и является также непроницаем для газа. Графен считается перспективным материалом для применения в наноэлектронике и миниатюризации различных устройств. Помимо твердой смазки, графеновые материалы могут использоваться для совершенствования различных видов композиционных материалов от полимеров до керамик. Они также продемонстрировали свою эффективность в качестве нанодобавок для различных видов

смазок, таких как вода, масла и ионные жидкости. Минимальное количество графеновой добавки может повысить долговечность изделия. Графен был открыт 20 лет тому назад [5]. Исследованию графена посвящено много работ в большинстве стран, включая механизмы его получения [6, 7] и его дефектную структуру [8, 9].

Цель работы – дать обзор последних работ по трению 2D-графена и предложить нашу модель по трению однослойного и многослойного графена (графита).

Обзор по трению графена. Двумерные 2D – графеновые материалы и их композиты являются новыми наноматериалами для применения в технологических и инженерных областях [10-18]. В настоящее время существует пять теорий, объясняющих процессы, происходящие при трении: механическая (деформационная); молекулярная (адгезионная); молекулярно-механическая; энергетическая; гидродинамическая [19]. В обзоре [15] трение слоистых структур подразделяется на механизмы: межслоевой и поверхностный (рисунок 1).

Низкое трение слоистых материалов было отмечено еще в 30-х годах прошлого столетия за счет низкого сопротивления сдвигу между их соседними атомными слоями (рисунок 1-1). Например, к ним относятся: мусковит (слюда) – $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$; графит (C); дихалькогениды переходных металлов - MX_2 ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Bi, Mo, W; X} = \text{S, Se, Te}$); карбиды и нитриды металлов, MAX- и MXene-фазы и многие другие [20]. По модели Томлинсона (рисунок 1-2) сила трения зависит от фактической площади контакта, то есть от шероховатости двух трущихся материалов, без учета их атомного строения [15]. По модели Френкеля – Конторовой (рисунок 1-3) трение возникает за счет движения дислокаций в кристалле, возникающих при движении двух трущихся материалов. При этом любое возбуждение в кристалле превращается в бегущие волны, которые в непрерывной модели называют солитонами [21]. Hirano et al. (1991г.) изучили атомарно гладкие поверхности и получили на них коэффициенты трения близкие к нулю [15]. Этот феномен они называли «суперсмазкой» или сверхсмазкой (рисунок 1-4). Однако суперсмазка была открыта в 1956 г. Д.Н. Гаркуновым и И.В. Крагельским на системе «медный сплав - глицерин - сталь» и названа ими эффектом безызносности [22]. Механизм эффекта безызносности при трении не следует из пяти теорий трения (смотри выше), практикующих в настоящее время, и дискутируется до настоящего времени.

В работе [23] изучили рассеяние энергии между вольфрамовым наконечником скольжение по графитовой поверхности методом АСМ. Измеряя трение атомного масштаба как функцию угла поворота между двумя контактирующими телами, в статье показали, что причина сверхнизкого трения графита заключается в несоизмеримости повернутых слоев графита – эффект под названием: «сверхсмазывающая способность» (рисунок 1-5). В обзоре [24] была дана хронология основных вех в области сверхсмазывающей способности (рисунок 2).



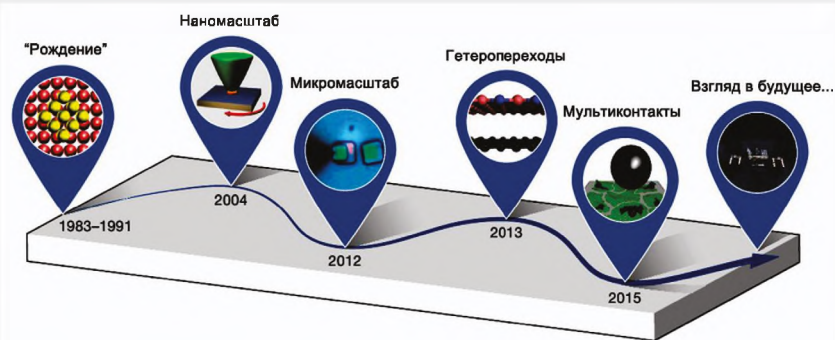


Рисунок 2 - Хронология основных вех в области структурной сверхсмазывающей способности

График начинается с первого теоретического предсказания исчезновения статического трения, сделанного в 1983г. и исследование состояний сверхнизкого кинетического трения в 1991г. («Рождение»). Этап, за которым последовала новаторская экспериментальная демонстрация наноразмерных сверхсмазывающей способности графитовых контактов в 2004г., что привело к первому наблюдению микромасштабной сверхсмазывающей способности в 2012г. и предположение гетеропереходов в 2013г. и многоконтактных конфигураций в 2015г. [24].

В отличие от других критических явлений, таких как сверхпроводимость и сверхтекучесть, трение, связанное с рассеиванием энергии, никогда не исчезает. В связи с этим, критерий для сверхсмазывающей способности обычно выбирают как уменьшение коэффициента трения (производная силы трения к нормальной нагрузке) менее $k \approx 10^{-3}$ - 10^{-4} . Для низкого коэффициента трения была придумана модель коробки для яиц (рисунок 1-6). Суть этой модели заключается в том, что в слоистых структурах рассматриваются две цепочки атомов размером V_0 . Первая из них скользит по второй с некоторым потенциалом и параметром $\eta = 4\pi V_0 / (k a^2)$. Как только $\eta = 1$, то могут образовываться локально соизмеримые области, что приводит к эффектам закрепления и усилению трения. Отсюда делается вывод, что сверхнизкое трение (сверхсмазка) возникает, когда поверхности в контакте несоизмеримы (рисунок 3) [15, 24].

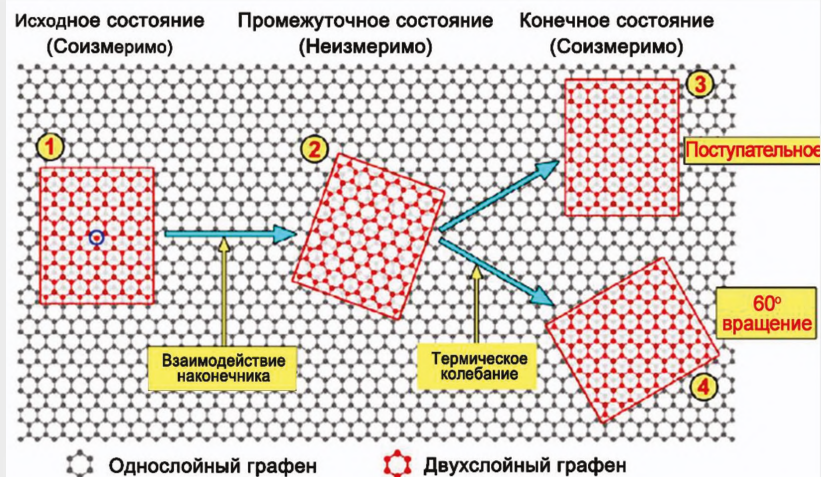


Рисунок 3 - Процесс преобразования соизмеримого-несоизмеримого состояния при скольжении графеновых нанолент по поверхности графена [15].

Частицы на поверхности при трении могут быть соизмеримыми и несоизмеримыми с расположением атомов поверхности. Это различие особенно видно из спектров колебаний движущихся частиц. В соизмеримых структурах атомные частицы находятся в вполне определенных элементарных ячейках кристалла. Спектр колебаний атомов в двумерной структуре определяется потенциалом их взаимодействия и имеет дальний порядок (оптическую ветвь колебаний). Несоизмеримые структуры возникают тогда, когда энергия латерального взаимодействия атомных частиц превышает величину активационного барьера. При этом в спектре колебаний появляется акустическая ветвь, а атомные частицы занимают места, не коррелированные с рельефом подложки. Подробное рассмотрение эффекта суперсмазки дано в монографии [25].

В работе [15] отмечается (рисунок 1-7), что метод МДМ и двухтемпературный метод (ТТМ) подтверждает, что электрон-фононное взаимодействие в графене незначительно влияет на трение по сравнению с шероховатостью подложки. Состояние подложки имеет существенное значение и влияет на силу трения 2D материалов. Когда зонды АСМ скользят по поверхности слабо прикрепившейся подложки сила трения велика из-за деформации графена в виде морщин (рисунок 1-8). Однако, было обнаружено, что механически очищенный графен обеспечивает низкое трение на атомарно гладкой подложке типа слюды, где графен подавляет деформацию поверхностных морщин. Пенков О.В. [4] рассмотрел трибологические свойства графена и пришел к выводу, что ключевые факторы, влияющие на трибологические свойства - это количество слоев, режим укладки и материал подложки.

Для механизма рассеяния энергии (рисунок 1-9) в работе [26] представлена имитационная модель, показанная на рисунке 4а, б. Алмазный наконечник использовался для скольжения по трехслойной графитовой подложке и результирующая энергия трения была записана постоянно во время моделирования. Сферический алмаз с острием радиусом $R = 200 \text{ \AA}$ и высотой $h = 8 \text{ \AA}$ удерживался и перемещался горизонтально вдоль графитовой поверхности. Предполагалось, что несколько верхних слоев наконечника (толщиной $2 \text{ \AA}$) была жесткой, а нижняя часть была задана деформируемой. Для моделирования верхняя поверхность алмазного наконечника имела ориентацию вдоль направления $[100]$. Графитовая подложка содержит три слоя графена длиной $266 \text{ \AA}$ и шириной $245 \text{ \AA}$. Координаты выбирались: ось Z была перпендикулярна графиту, Ось X проходит в зигзагообразном направлении, а ось Y - вдоль направление кресла (рисунок 4а.) Слой графена был закреплен. Два верхних слоя графена также были зафиксированы, чтобы избежать скольжения между слоями.

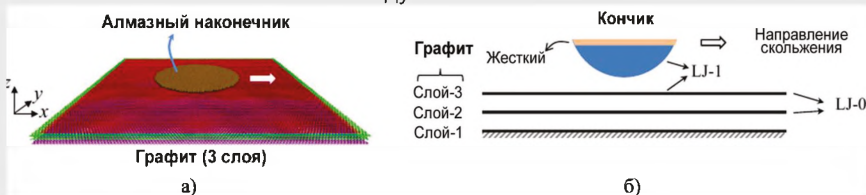


Рисунок 4 - Имитационная модель: атомистическая модель, используемая при моделировании молекулярной динамики (а); схема, показывающая систему алмаз-графит и их специфические взаимодействия (б) [26].

При МД-моделировании использовались два потенциала Леннарда-Джонса (LJ) для описания атомных взаимодействий между алмазным наконечником и графитом (LJ-1) и между разными слоями графита (LJ-0). Потенциал LJ формулируется как $U(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$, где ϵ - глубина потенциальной ямы, а σ - расстояние, на котором потенциал равен нулю. В статье [26] исследовалось трение, когда адгезия была относительно слабой ($\lambda = 0,5$). На рисунке 5а показано два типа энергии: U_{int} - энергия, связанная со скольжением алмазного наконечника по поверхности; U_{bulk} - энергия, связанная с деформацией объема. Изменение силы трения F_f как функция нормальной нагрузки представлена на рисунке 5б.

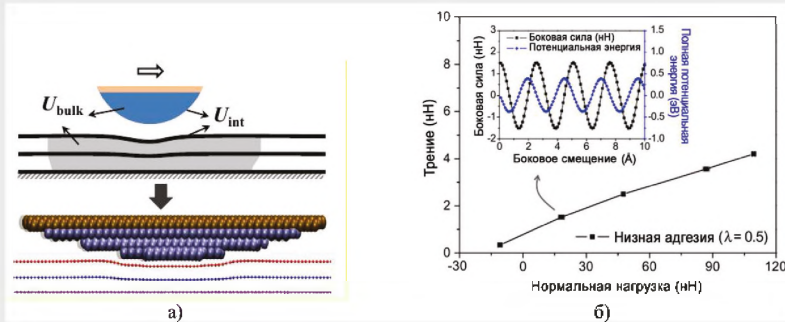


Рисунок 5 - Схема и типичный результат моделирования деформированной конфигурации для систем с низкой адгезией (а); изменение силы трения F_f в зависимости от нормальной нагрузки. На вставке показано изменение боковой силы и потенциальной энергии как функция бокового смещения под действием нормальной нагрузки 18,3 нН [26].

Когда сцепление наконечника с графитом относительно сильное ($\lambda=5$), изменение силы трения F_f в зависимости от нормальной нагрузки равно, как показано на рисунке 6б. Изменения боковой силы и полной потенциальной энергии системы как функции латерального смещения при типичной нормальной нагрузке показано на вставке. Подобно случаю низкой адгезии энергетическая гофра U_{total} также оказывается периодической и очень близкой к синусоидальной форме. Результат моделирования показал, что высокой адгезии происходит расслоение нескольких верхних слоев графита, как показано на рисунок 6а.

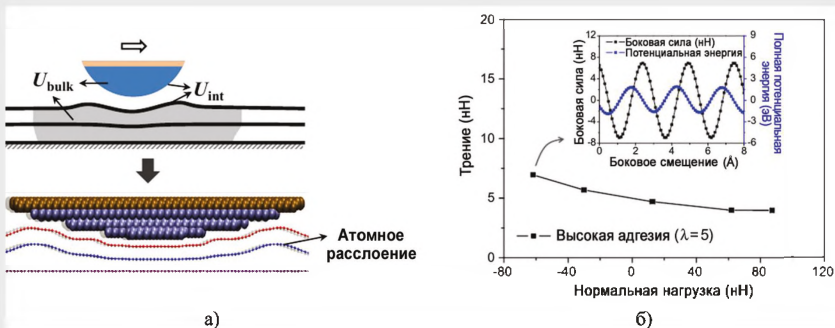


Рисунок 6 - Схема и типичный результат моделирования деформированной конфигурации для систем с высокой адгезией (а); изменение силы трения F_f в зависимости от нормальной нагрузки. На вставке показано изменение боковой силы и полной потенциальной энергии системы как функции бокового смещения при нормальной нагрузке -61,8 нН (б) [26].

Рассеяние энергии (рисунок 1-9), связанное с фрикционным скольжением, происходит не только от межфазного взаимодействия, но и от деформации внутри слоистых материалов.

Использование калиброванной решетки в качестве подложки позволило измерить коэффициент трения графена, который менялся от 0,066 до 0,087. Периодичность трения также объяснялась атомистической несоизмеримостью. Наиболее существенное снижение трения произошло при изменении количества слоев графена с одного на два. Это означает, что как минимум два слоя графена необходимы для обеспечения твердой смазывающей способности за счет скольжения слоев графена друг относительно друга. Когда наночешуйка графена скользила по графиту при низкой температуре (всего 5 K), она проявляла состояние сверхсмазывающей способности. В частности, 100%-ная сверхсмазывающая способность наблюдалась для площадей контакта менее 1×10^6 нм², а вероятность падала до 58% и 12% когда площадь контакта была увеличена до 3×10^6 и 1×10^8 нм². Если площадь контакта превышала 4×10^8 нм², сверхсмазывающая способность графена полностью исчезала. Был сделан вывод, что сдвиг происходит преимущественно по границам зерен [4].

Несмотря на наноразмерную толщину слоев графена, они эффективно снижают трение и износ не только на нано-, но и на макроуровне. Ключевыми факторами, влияющими на трение и износ, являются количество слоев и адгезия к основе. Два последних фактора в основном связаны со специфическими методами осаждения. Наилучшие результаты можно получить, когда графен выращивался на жесткой подложке и оставался нетронутым [4].

Наша модель по трению графита и графена. Многослойный графен или графит представляет слоистую 3D-структуру. Каждый этот слой состоит из правильных шестиугольников атомов углерода (C) размером 0,335 нм, между которыми действуют сильные ковалентные связи с энергией 170 Дж/моль. Между слоями расположено пространство размером 0,7-1,6 нм, где действуют слабые силы Ван-дер Ваальса с энергией 16,7 Дж/моль (рисунок 7а). Эти графеновые слои легко скользят в продольном направлении и представляют собой твердую смазку (рисунок 7б) [27].

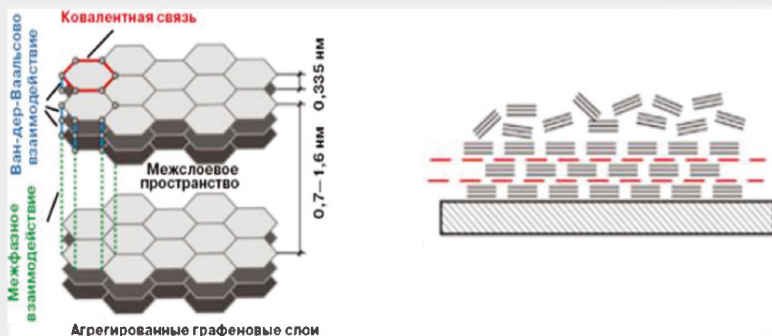


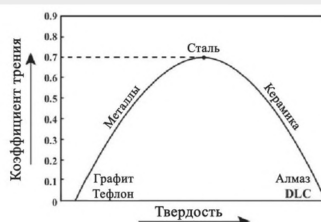
Рисунок 7 - Структура графита (а) и схема слоя на металле (пунктир означает плоскость легкого сдвига) (б) [27].

Уже давно используется антифрикционный графит и его применение в промышленности [28]. В Казахстане углеродным материалам посвящена монография [29].

В периодической таблице Менделеева Д.И. показано положение углерода в центральном столбце и верхнем ряду (рисунок 8а). В центральном столбце углерод имеет наибольшее количество ковалентных связей на атом (4). Верхняя позиция делает его атомы самыми маленькими среди всех элементов центрального столбца. На рис. 8б представлена зависимость коэффициента трения от твердости. Как видно у алмаза коэффициент трения равен около 0,1, как и у графита.

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At

а)



б)

Рисунок 8 - Таблица Менделеева Д.И., показывающая материалы с атомными связями. В эту таблицу не включены водород и благородные газы (а); коэффициент трения как функция твердости (б).

Сейчас стало общеизвестным, что трение связано с поверхностным слоем твердого тела [30, 31]. Определить толщину этого

слоя $R(l)$ экспериментально – задача сложная, требующая сверхвысокого вакуума и сложной аппаратуры [32]. Эта задача решена лишь для немногих веществ. Например, для золота $R(l) = 1,2$ нм, а для кремния - $R(l) = 3,2$ нм [32], т.е. они представляют собой наноструктуру. Толщину поверхностного слоя твердых тел мы впервые определили в работах [33-35] (рисунок 9а), а трение в работе [36] (рисунок 9б).

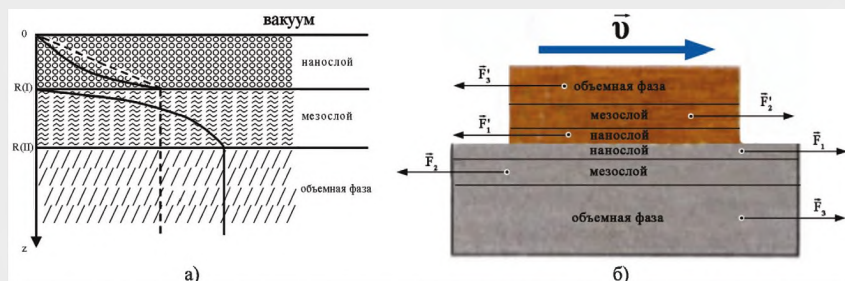


Рисунок 9 - Схема твердого тела: нанослой → мезослой → объемная фаза (а); схема движения атомарно-гладкого графита по атомарно-гладким поверхностям металла с постоянной скоростью u .

Толщина поверхностного слоя $R(l)$ дается формулой [33-35]:

$$R(l) = 0,17 \cdot 10^{-9} \cdot \alpha \cdot v \text{ [м]}. \quad (1)$$

В уравнении (1) нужно знать один параметр – молярный объем элемента, который равен $v = M/\rho$ (M – молярная масса, ρ – ее плотность), $\alpha = 1 \text{ м}^{-2}$ – постоянная, чтобы соблюдалась размерность ($R(l) \text{ [м]}$). В работе [37] показано, что поверхностная энергия объемного металла γ_2 с точностью до 3% равна:

$$\gamma_2 = 0,7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m \text{ [J/м}^2\text{]}, \quad (2)$$

где T_m – температура плавления металла (К).

В слое $R(l)$ нужно учесть размерный эффект и поверхностная энергия становится равной γ_1 [38]:

$$\gamma_1 = \gamma_2(1 - R(l)/R(l) + h) \approx 0,5\gamma_2 \quad (3)$$

где γ_{12} – поверхностная энергия на границе раздела фаз, которая пренебрежимо мала, в силу фазового перехода II рода.

Чтобы разделить слой $R(l)$ от остального кристалла, нужно затратить энергию, которая называется энергией адгезии [39]:

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \approx \gamma_1 + \gamma_2. \quad (4)$$

Внутренние напряжения σ_{is} между фазами γ_1 и γ_2 можно просчитать по формуле [39]:

$$\sigma_{is} = \sqrt{W_a \cdot E / R(I)}, \quad (5)$$

где E – модуль упругости Юнга.

Используя уравнения (1)-(5), вычислим параметры для графита и графена.

Таблица 1 - Параметры R(I) графита и графена

Углерод	M, г/моль	ρ , г/см ³	R(I) _a , нм	R(I) _c , нм	γ_a мДж/м ²	γ_c мДж/м ²
Графит	12,0107	2,26	0,900 (3)	2,46 (3)	2195	130
Графен	12,0107	2,26	0,246 (1)	0,14 (1)	2652	-

Из таблицы 1 следует, что толщина поверхностного слоя у графита равна 0,9 и 2,46 нм, т.е. они представляют собой наноструктуру. У графита число монослоев в слое R(I) равно трем (3) – сравним с рисунком 4. На рисунке 10а показано как изменяется внутреннее давление от количества слоев графена [40]. На рисунке 10б показана интенсивность пика G KPC графена от количества его слоев [41]. Оба рисунка наглядно показывают, что слой R(I) для графита содержит 3 слоя, что говорит о справедливости нашей модели (1). Больше трех слоев графен превращается в графит и значения величин на рис. 10 перестают зависеть от числа слоев.

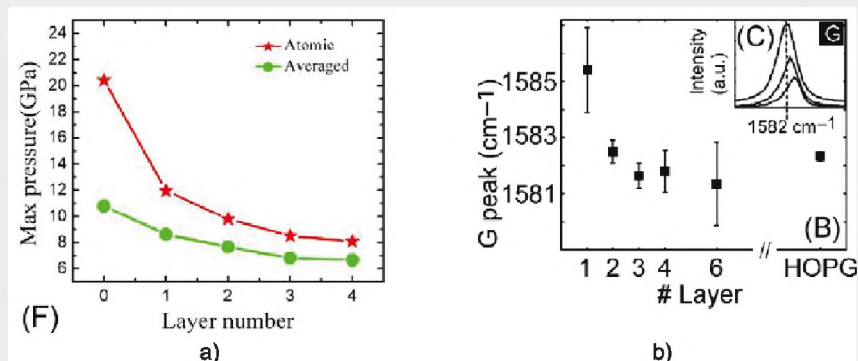


Рисунок 10 - Изменение максимального атомного напряжения (красная линия) и максимального среднего давления (зеленая линия) в зависимости от количества слоев графена (а) [40]; частота линии G в зависимости от количества сложенных слоев (среднее значение и стандартное отклонение). На вставке пик G для HOPG (верхний пик), двухслойного (средний пик) и однослойного (нижний пик) графена. Вертикальная пунктирная линия указывает эталон для объемного графита (б) [41].

В таблице 1 встает вопрос о толщине $R(l)_c$ для однослойного графена? Считается, что высота ступеньки монослоя графена, полученная методом АСМ, равна его толщине. Различные авторы сообщают о толщине монослоя графена в диапазоне $R(l)_c = 0,5-1,7$ нм в зависимости от образцов и условий измерений [42, 43]. В работе [44] толщина монослоя графена составила $R(l)_c = 0,86$ нм. Изменение толщины монослоя графена, о котором сообщают разные авторы, может быть связано с небольшой разницей в адгезии между наконечниками АСМ, графеном и подложкой. В работе [42] было продемонстрировано, что использование расширенных режимов АСМ, таких как режим постукивания PeakForce, позволяет уменьшить погрешность измерения первого слоя от 0,3-1,3 нм до 0,1-0,3 нм. Среднее значение для графена $R(l)_c = 0,15$ нм [42]. Это значение совпадает с нашим значением $R(l)_c = 0,14$ нм (таблица 1), взятое из справочника [45], где дан радиус углерода (0,07 нм). Тогда его диаметр равен 0,14 нм, а графен представляет собой одноатомную аллотропную модификацию углерода. Такое расхождение в определении $R(l)_c$ у разных авторов связано еще с тем, что свободный графен подвержен сморщиванию (смотри ниже).

В слое $R(l)$ происходят реконструкция [32] монослоев (рисунок 11).

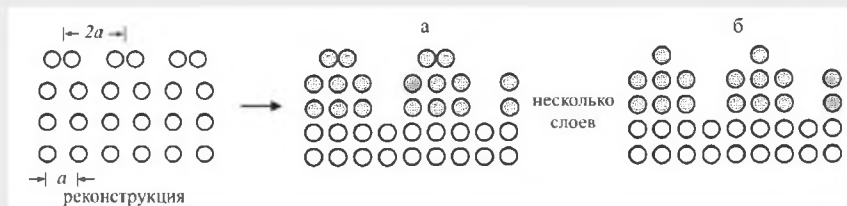


Рисунок 11 - Реконструкция поверхности графита

Размерные эффекты в слое $R(l)$ определяются всем коллективом атомов в системе (коллективные процессы). Такие «квазиклассические» размерные эффекты наблюдаются только в наночастицах и наноструктурах [46]. В работе [47] показано, что при размерах поверхностного слоя менее 6-8 слоев энергия квантовых состояний изменяется ступенчатым способом. Причем каждой ступеньке относят соответствующие квантовые состояния. Таким образом, слой $R(l)$ представляет собой не только наноструктуру, но и квантовую структуру при любой температуре. Свойства слоя $R(l)$ могут существенно отличаться от объема, что уже следует из свойств графена [48].

В таблице 1 встает вопрос о поверхностной энергии γ графита и графена. Термины свободная поверхностная энергия (ПЭ) и удельная поверхностная энергия обычно применяют для характеристики термодинамических свойств границы твердое тело – газ (вакуум). Если рассматривается граница жидкость - газ (пар) или твердое тело - жидкость, то говорят о поверхностном натяжении, размерность которого равна - Н/м. Отметим, что Дж/м²=Н м/

$m^2=H/m$. Экспериментальное определение поверхностной энергии твердых тел затруднено тем, что их молекулы (атомы) лишены возможности свободно перемещаться. Исключение составляет пластическое течение металлов при температурах, близких к точке плавления. В настоящее время известно более двадцати методов определения γ . Методам определения ПЭ твердых тел посвящено много монографий, статей и патентов (смотри библиографию в работах [49, 50]). Для графена и графита используют методы ПЭ: метод «лежащей капли» (рисунок 12а) и метод раскалывания (расщепления) кристаллов (рисунок 12б).

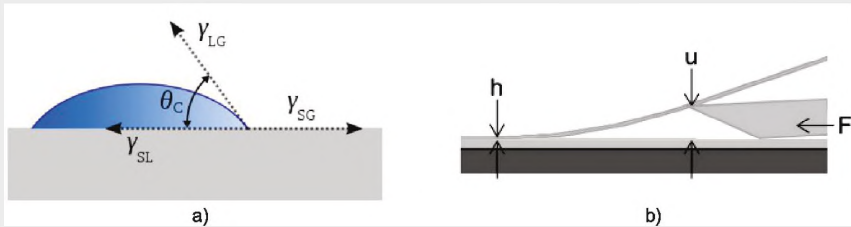


Рисунок 12 - Иллюстрация метода лежащей капли с жидкой каплей частичное смачивание твердой основы (а); расщепление кристаллов с помощью кварцевого клина (б).

В методе лежащей капли используется уравнение Юнга:

$$\cos \theta_C = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG}, \quad (6)$$

где γ_{SG} , γ_{SL} – величины поверхностных энергий на границах твердое тело/пар и твердое тело/жидкость соответственно; γ_{LG} – величина поверхностной энергии на границе жидкость/пар (энергия поверхностного натяжения).

В методе И.В. Обреимова раскалывания (расщепления) кристаллов производится по формуле:

$$\gamma = \frac{E \cdot h^2}{24(1-\mu^2)} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial \mu^2}, \quad (7)$$

где E – модуль Юнга, μ – коэффициент Пуассона, h – толщина пленки, u – угол между касательной к изогнутому контуру отщепившейся пластинки и направлением движения устья развивающейся трещины.

В работе [51] методом лежащей капли поверхностная энергия графена и оксида графена составляет 46,7 и 62,1 мДж/м² соответственно, в то время как чешуйки природного графита демонстрируют свободную поверхностную энергию 54,8 мДж/м² при комнатной температуре. В работе [52] показано, что

поверхностная свободная энергия взвешенного монослойного графена равна нулю, что свидетельствует о его супергидрофобности. Это следует из уравнения (6), где угол контакта θ любой капли жидкости на подвешенном монослое графена равен 180° . Этот экспериментальный результат был подтвержден теоретически методом молекулярной динамики. В работе [53] отмечено: одним из преимуществ угла смачивания для измерения поверхностной энергии является то, что это широко используемый, относительно простой эксперимент, не требующий дорогостоящего специализированного оборудования. В этой работе было получено, что поверхностная энергия базисной плоскости графита равна 63 ± 7 мДж/м², независимо от размера чешуек графита. Поверхностная энергия базисной плоскости графена составляет 62 ± 4 мДж/м², независимо от размера нанолита. В последней работе [54] показано, что средние поверхностные энергии графена, оксида графена и графита составляют соответственно $44,8 \pm 14,7$, $47,9 \pm 7,2$ и $53,6 \pm 2,1$ мДж/м². Обратимся к предыдущей статье этих авторов и представим их результаты в виде таблицы 2 [55].

Наиболее надежный вариант метода определения γ , основанный на расщеплении кристалла, был предложен в 1930 г. И.В. Обреимовым [56]. Идея этой работы заключается в следующем. От кристалла слюды по плоскости спайности отщепляется пластинка, которая под влиянием момента сил, действующего против поверхностных сил, частично изгибается (рисунок 126). Это пластинка может быть использована в качестве динамометра, измеряющего отщепляющее усилие. Недавно в работе [57] проведено исследование посредством расщепления слюды способом, аналогичным подходу Обреимова, но уже используя современные методы исследования. Энергия адгезии из формулы 4: $W_a = 2\gamma = 0,81 \pm 0,38$ Дж/м², у Обреимова [56] $W_a = 0,76$ Дж/м², в работах [58, 59] $W_a = 0,6 \pm 0,8$ Дж/м², а в нашей теоретической работе $W_a = 0,809$ Дж/м² [60].

Метод Обреимова использовался для графита в работах [60-63], анализ которых был проведен в работе [64]. Поверхностная энергия призматической грани графита оказалась равной $\gamma_a = 1500-5000$ мДж/м², поверхностная энергия базисной грани графита оказалась равной $\gamma_c = 130-150$ мДж/м². Это значительная разница между значениями для графита (смотри, выше). Наши значения γ_a и γ_c , представленные в таблице 1, вычислены по формуле (2) с учетом коэффициента термического расширения графена и графита, пропорционального теплопроводности (рисунок 13а). Коэффициент теплового расширения графена имеет минимум при комнатной температуре и составляет величину $-3,7 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ (рисунок 13б), которое по абсолютной величине в три раза превышает коэффициент теплового расширения графита в плоскости при той же температуре ($1,3 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹) [65]. Из рисунка 13а следует, что графит содержит 3 графеновых монослоя (смотри, таблицу 1, рисунок 10), что подтверждает нашу модель.

Таблица 2 - Статические углы контакта и связанная с ними свободная энергия поверхности

Подложка	Жидкость	$\theta \pm 1$	γ , мДж/м ²
Si	Вода	64	66.75
Si/графен	Вода	92	42.49
Cu-чистый	Вода	68	60.42
Cu-чистый	5.123M NaCl	87	44.76
Cu/графен	Вода	86	45.27
Cu/графен	1.256M NaCl	77	51.06
Cu/графен	2.022M NaCl	71	56.72
Cu/графен	2.468M NaCl	80	48.85
Cu/графен	2.775M NaCl	72	55.65
Cu/графен	3.677M NaCl	75	52.74
Cu/графен	5.173M NaCl	76	51.87

Причина, по которой методы лежащей капли и расщепление кристаллов дают значения с разницей на порядок величин заключается в следующем: во-первых, классическое уравнение Юнга, полученное на основании термодинамического подхода, не работает. Поэтому уравнение краевого угла смачивания требует серьезного пересмотра. И такой пересмотр был сделан в работах [66, 67]. Новое уравнение краевого угла смачивания называют сейчас уравнением Юнга-Верхолова:

$$\cos\theta_C = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG}, \quad (8)$$

где γ_A - сила адгезии на границе твердое тело/пар; γ_{SL} , γ_{LG} - поверхностные натяжения жидкости на границах раздела жидкость/твердое тело и жидкость/пар соответственно.

Во-вторых, метод лежащей капли дает значение поверхностного натяжения жидкости на твердом теле, а не саму поверхностную энергию этого же твердого тела. Это наглядно продемонстрировано в работе [66], где сказано, что поверхностное натяжение воды на поверхности пористого кремния составило 70.6 мДж/м². Это не слишком отличается от таблицы 2, где поверхностная энергия кремния определена как 66.75 мДж/м². Это значит, что все работы [51-55], основанные на методе лежащей капли не могут давать значение поверхностной энергии твердого тела. Это связано с тем, что по Гиббсу необходимо различать поверхностную энергию и поверхностное натяжение твердых тел, они совпадают только для жидкостей [67].

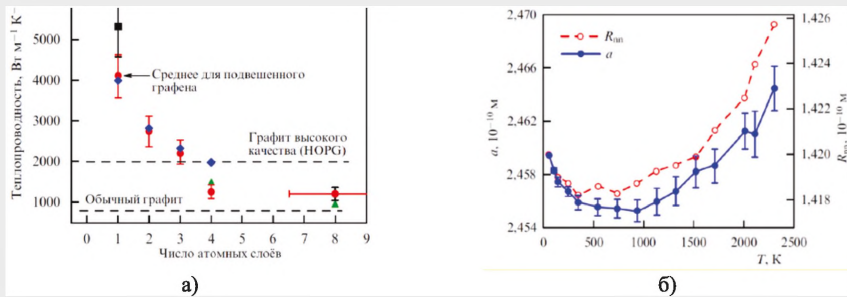


Рисунок 13 - Зависимость коэффициента теплопроводности пленок, составленных из нескольких графеновых слоев, от числа (а); тепловое расширение графена (б) [65].

На сегодня связь между величиной поверхностной энергии γ и поверхностным натяжением σ определяется уравнением Шаттльворта:

$$\gamma = \sigma + \Omega \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_T \quad (8)$$

Здесь Ω - площадь поверхности твердого тела; T - температура. Значит, в табл. 2 нужно заменить величину γ на величину σ . Сказанное подтверждается тем, что в табл. 2 для меди Cu с водой получено $\gamma = 60.42$ мДж/м². Однако, точное измерение поверхностной энергии меди методом «нулевой ползучести» [68] дано в таблице 3.

Таблица 3 - Поверхностная энергия чистых металлов [68]

Металл	γ , мДж/м²	Металл	γ , мДж/м²	Металл	γ , мДж/м²
Ag	1205	δ -Fe	1910	Si	2130
Au	1410	γ -Fe	2170	Sn	673
Al	1140	Ga	767	Ta	2480
Bi	504	Cd	820	Ti	1938
Cd	675	In	633	Tl	562
Co	2424	Mo	2630	V	1950
Cr	2090	Nb	2210	W	2690
Cu	1520	Ni	1940	Zn	868

Используя уравнения (1)-(5), вычислим параметры для графита и графена (таблица 4). Такие большие внутренние напряжения σ_{is} приводят к существенному короблению однослойного графена, экспериментально обнаруженного в работах [69,70] и теоретически исследованных в работах [71,72]. Такое коробление графена приводит к возрастанию его коэффициента трения [4]. В работе [73] показано, что даже малые деформации графена в пределах 10% достаточны для изменения его поверхности и его адсорбционных свойств.

Таблица 4 - Упругие параметры графита и графена

Углерод	W_{aa} , Дж/м ²	W_{ac} , Дж/м ²	σ_{isa} , ГПа	σ_{isc} , ГПа	E_a , ГПа	E_c , ГПа
Графит	2,853	1,690	4,9	1,36	7,59	3,48
Графен	3,448	-	118,4		1000	-

Если в таблице 4 взять для графена $\sigma_{isa} = 118,4$ ГПа за 100 %, а для графита $\sigma_{isa} = 4,9$ ГПа за x %, то при образовании графена мы получим деформацию графена 4 %, что несколько нижеупомянутых 10 %. В таблице 5 представлены запрещенные зоны, рассчитанные в работе [73] путем варьирования деформаций с шагом 2% в диапазоне от ненапряженного графенового листа до 20 %.

Из таблицы 5 видно, что одноосные деформации способны открывать очень малые запрещенные зоны, а зависимость запрещенной зоны от деформации носит немонотонный характер. Направления «зигзаг» (Z) и «кресло» (A) соответствуют концам графена.

Таблица 5 - Энергетическая щель в зонной структуре графена (Δ , мЭв) при одноосной деформации листа (σ) в направлениях «зигзаг» (Z) и «кресло» (A) [73]

$\sigma, \%$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Δ_z	0	10	0	10	70	10	60	60	20	30	30
Δ_A	0	20	30	30	20	10	10	50	90	110	80

О короблении поверхности графена за счет внутренних напряжений можно привести работу [74]. Там показано АСМ-изображение поверхности графена из которого видно, что поверхность состоит из доменов размером 20 x 50 нм, ориентированных в одном направлении и образующих «складки» на поверхности графена высотой 1 нм. При этом значение шероховатости на площади

0.5 x 0.5 мкм составляет около $R_a = 0.25$ нм.

Если рассмотреть рисунок 9б, а также таблицу 4, то можно увидеть, что сам процесс трения можно описывать как процесс упругопластической деформации поверхностного слоя. В работе [75] нами предложена формула:

$$\begin{aligned} A(r)/A(\infty) &= 1 - R(I)/r, \quad r \gg R(I), \\ A(r)/A(\infty) &= 1 - R(I)/R(I) + r, \quad 0 \leq r \leq R(I), \end{aligned} \quad (9)$$

где $A(r)$ – физическое свойство нано- и мезослоя с координатой r ; $A(\infty)$ – физическое свойство объемного образца (объемной фазы) (рисунок 9а).

Если за физическое свойство $A(r)$ принять коэффициент трения k при движении графита (графена) по графиту (графену), то при $1-R(I)/R(I)+r \approx \exp[-(R(I)/R(I)+r)]$ будет в нанослое $k(r) = k(\infty) \exp[-(R(I)/R(I)+r)]$. После этого трение в нанослое, то есть при $r = 0$ и при $r = R(I)$ будет равно:

$k(0) = k(\infty) (1/e) = 0,1/2,72 = 0,04$; $k[R(I)] = k(\infty) (1/e^{1/2}) = 0,1/1,65 = 0,06$. Здесь $k(\infty) = 0,1$ для графита взят из рисунка 8б. В результате в нанослое графита трение будет выглядеть с учетом работы [47] так, как показано на 14а. В мезослое трение будет зависеть по формуле 1 в уравнении (9), при этом $1-R(I) \approx \exp(-R(I)/r)$. Тогда $k[R(I)] = k(\infty) (1/e)$ (рис. 9а) и трение будет выглядеть так, как на рис. 14б.

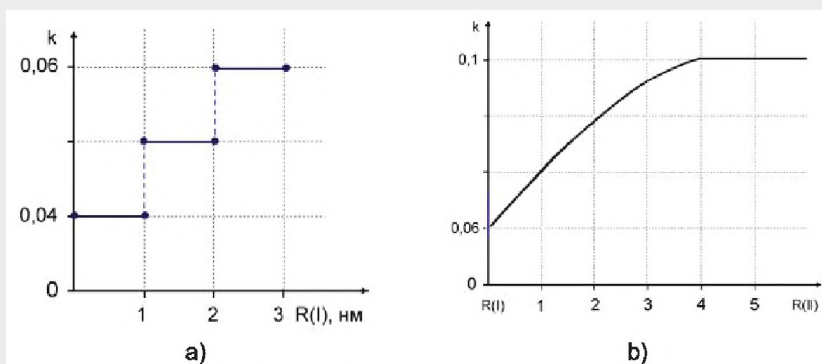


Рисунок 14 - Зависимость коэффициента трения в нанослое (а) и в мезослое (б).

Объясним все сказанное выше теперь конкретно. По мере движения верхнего графита по поверхности нижнего вновь образуется новая поверхность нанометровой толщины. Это означает, что трение совершает колебательное движение (рисунок 15а). Слои $R(I)$, $R(II)$ и объемная фаза имеют разные величины внутреннего трения, которое пропорционально внутренним напряжениям $k \sim \sigma_{is}$ из таблицы 4. Когда графит сверху начинает двигаться, то при трении возникает турбулентный фрагмент (рисунок 15б) [76]. Это проявляется в микроструктуре, обнаруженной на поверхности, стали 20 [77] (рисунок 16а) и на нашем сплаве CrNiTiZrCu [78] (рисунок 16б). То же самое происходит и в графите.

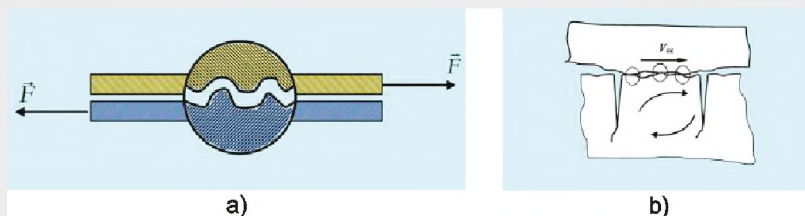


Рисунок 15 - Колебательное движение трения при образовании новой поверхности (а); схема образования турбулентного фрагмента (б).

Подобная структура на рис. 16 характерна для ячеек Бенара [79].

Ячейки Бенара – это возникновение упорядоченности в виде конвективных ячеек в форме цилиндрических валов или правильных шестигранных фигур в слое вязкой жидкости с вертикальным градиентом температуры. А градиент температуры $\text{grad}T \sim k$, т.е. пропорционален коэффициенту внутреннего и внешнего трения, поэтому трение подобно вязкой жидкости (рисунок 17). Подобный эффект замечен сравнительно недавно [80].

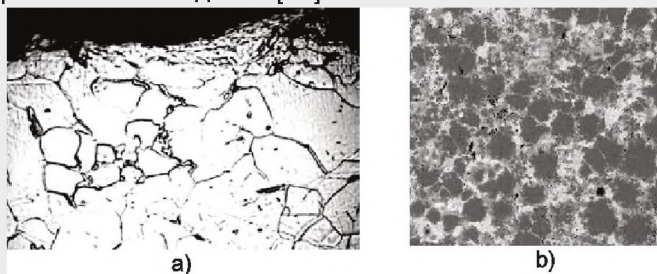


Рисунок 16 - Поверхность трения в момент турбулентного фрагмента образца из стали 20 [77] (а) и сплава CrNiTiZrCu (б) [78].



Рисунок 17 - Ячейки Бенара с силиконовым маслом ПМС-10 с алюминиевой пудрой (а) и (б) с разным увеличением [79].

Более строго (например, [79]) при анализе процессов в системе Бенара в качестве управляющего параметра выбирается число Рэлея: $Re = gL^3\nu a$, где g - ускорение свободного падения, L - характерный размер, b - коэффициент объемного расширения, dT - градиент температуры, ν - кинематическая вязкость, a - коэффициент температуропроводности среды. Поскольку кинематическая вязкость $\nu \sim 1/\gamma$, γ - поверхностная энергия, то из приведенного выше выражения для числа Рэлея следует, что управляющим параметром в нашем случае является $Re \approx C L^3 \gamma$, где $C \sim \text{const}$, а $L = R$ и $2\gamma = W_a$. Иными словами, если произведение $R(l) \cdot W(l)_a$ для движущегося графена по поверхности графита меньше аналогичного произведения, то их разница, включая шероховатость трущихся материалов, равна:

$$[R(l) \cdot W_{aa}]_{\text{графен}} - [R(l) \cdot W_{aa}]_{\text{графит}} + R_a \cdot W_{12} = F = kL, \quad (10)$$

где F – сила трения при движении трущихся материалов; R_a – шероховатость; L – длина пути движения; k – коэффициент трения; W_{12} - энергия адгезии между двумя материалами.

Уравнение (10) может служить критерием выбора антифрикционного покрытия из графена или из его композитов. Для графена в трении по графиту играет нанослой $R(l)$, его трение происходит ступенчатым способом, согласно работе [47] с учетом поверхностных состояний академика Тамма И.Е. [81] (рисунок 14а).

Мерой внутреннего трения кристалла является величина Q^{-1} , которая по Дебаю равна [82]:

$$Q^{-1} = 2Q_{\text{max}}^{-1} \frac{2\pi f\tau}{1 + (2\pi f\tau)^2}, \quad (11)$$

где f – частота колебаний образца, τ – время релаксации, а для графена $Q^{-1} = \sigma_{is} = 0,18 \cdot 10^{-12} = \delta/\pi$ (δ – логарифмический декремент затухания).

Максимальное значение внутреннего трения достигается при $2\pi f\tau = 1$. Время релаксации τ можно определить для слоя $R(l)$, зная скорость звука в графене – $\tau_1 = R(l)/u$. Скорость звука в графене равна $u = 21,3 \cdot 10^3$ м/с [83]. Тогда $\tau_1 = 0,0115 \cdot 10^{-12}$ с и $f_1 = 13,8$ ТГц. Это значит, что для графена наблюдается терагерцевое излучение (рисунок 18) [84].

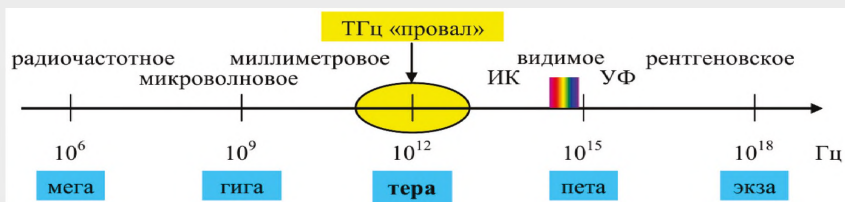


Рисунок 18 - Спектр электромагнитных волн и терагерцовый «провал».

До недавнего времени большая часть терагерцового спектра f не использовалась в связи с тем, что отсутствовали как источники, так и приемники когерентного излучения этого диапазона. Поэтому терагерцовый участок электромагнитного спектра называли «терагерцовым провалом» (рисунок 18). С появлением первого терагерцового квантового каскадного лазера (ККЛ) в 2002 г. [85] и последовавшего значительного прогресса в разработке терагерцового ККЛ «терагерцовый провал» в электромагнитном спектре постепенно начала закрываться. Самым перспективным подходом к созданию эффективных детекторов ТГц излучения является использование наноструктур в качестве чувствительного элемента. К этим наноструктурам относится и графен. В работе [84] продемонстрирован режим детектирования ТГц излучения с использованием полевых транзисторов на основе двухслойного графена.

Вывод. Полученная формула (10) для трения скольжения включает энергию адгезии и значит она относится к молекулярной теории трения из пяти существующих на сегодняшний день. Энергия адгезии определяется поверхностной энергией твердого тела, измерить которую довольно сложно. Предложенная нами модель трения твердого тела, на примере актуальных веществ – графита и графена, включает, кроме энергии адгезии двух трущихся материалов, толщину поверхностного слоя этого материала. Эта толщина определяется нами по формуле (1) и дает значения для твердых тел, включая графит и графен, нанометрового диапазона, отправляя нас в область нанотрибологии. Нанотрибология или молекулярная трибология - направление в трибологии, связанное с теоретическим и экспериментальным изучением процессов адгезии, трения, износа и разрушения в атомных и молекулярных масштабах взаимодействия поверхностей. Ее развитие сдерживалось, на наш взгляд тем, что толщину поверхностного слоя, ответственного за процесс трения можно было определить только в высоком вакууме на атомарно-чистых поверхностях ограниченного числа монокристаллов. Наша модель, изложенная в настоящей статье, открывает новый подход для теоретического и экспериментального исследования процессов в нанотрибологии.

В дальнейшем, мы опишем трение и разрушение ответственных узлов и деталей механизмов и машин, применяемых на промышленных предприятиях и сельском хозяйстве республики Казахстан.

Данная научная статья опубликована в рамках выполнения грантового финансирования на 2024-2026 гг. ИРН № AP32488258 «Разработка инновационной технологии получения графена интеркаляцией графита микрокластерной водой и модификация графеном ВТСП керамики» (исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан).