

# Statistische Mechanik der Reibung und die Amontons'schen Gesetze

Martin Müser

Seit prähistorischer Zeit sind wichtige, technologische Fortschritte einhergegangen mit fundamentalen Erkenntnissen in der Tribologie, der Lehre und der technologischen Anwendung von Oberflächen in Relativbewegung so wie der Reibung und ihren Begleiterscheinungen. Feuerstäbe, die durch Reibung chemische Reaktionen hervorzurufen, sind ein historisches Beispiel für die Relevanz tribologischer Prozesse. In heutiger Zeit haben moderne Schmiermethoden ermöglicht, den Lesekopf in einem modernen Computer auf lediglich bis zu 20 Nanometer über der Festplatte mit einer Geschwindigkeit von 20 m/s operieren zu lassen. Trotz solcher Fortschritte besteht kein wissenschaftlicher Konsens darüber, welche Prozesse auf molekularer Skala zu Reibung und Abrieb führen. Sowohl neuartige experimentelle Methoden, als auch Computersimulationen erlauben immer tiefere Einblicke in die für die Tribologie relevanten mikroskopischen Vorgänge.

In vielen alltäglichen und fast allen technologischen Prozessen spielt Reibung zwischen festen Körpern eine fundamentale Rolle. Oft versucht man Reibung zu reduzieren, unter anderem um die für die Bewegung benötigte Energie zu minimieren. Jedoch ist Reibung häufig auch ein erwünschtes Phänomen. Ohne sie könnten Fahrzeuge weder bremsen noch beschleunigen. Seit Beginn der empirischen Wissenschaften gab es intensive Bemühungen sowohl die Phänomologie der Reibung als auch deren Ursachen aufzuklären. Größen wie Leonardo da Vinci, Coulomb, Euler und Sommerfeld haben wichtige Beiträge zum Verständnis der Reibung geliefert. Auch Feynman machte sich Gedanken über Reibung, wie man seiner berühmten Rede *There's Plenty of Room at the Bottom* entnehmen kann. Er spekulierte, dass Nanomaschinen unter Umständen ohne Schmiermittel auskämen. Diese Meinung wird von vielen Theoretikern heute geteilt, wenn auch auf Grund anderer Schlußfolgerungen. Das Buch *History of Tribology* von D. Dowson [1] liefert einen unterhaltsamen, historischen Überblick über die faszinierende Rolle der Tribologie in Wissenschaft und Technik. So erhielt Homo sapiens, wider der griechischen Mythologie, das Feuer nicht von Prometheus sondern von den Neanderthalern.

Die Tribologie befindet sich wieder inmitten einer Revolution, angetrieben durch neue, verfeinerte experimentelle Methoden, mit denen Reibung in immer besser definierten, mechanischen Kontakten untersucht werden kann. Die zwei vielleicht wichtigsten, experimentellen Techniken sind das atomare Kraftmikroskop (AKM), das an dieser Stelle von Schwarz und Hölscher vorgestellt wurde [2], und der Surface Force Apparat (SFA) [3]. Beide Methoden liefern komplementäre Information. Mit dem AKM wird die sogenannte trockene Reibung zwischen einer AKM Spitze und einem Substrat gemessen. Typischerweise beträgt der Krümmungsradius ca. 30 nm und die Kontaktfläche ca. 10 nm<sup>2</sup>. Im SFA werden zwei senkrecht zueinander stehende Zylinder gegeneinander gerieben, deren Oberflächen meist aus atomar flachem Glimmer bestehen. Hier sind die charakteristischen Lineardimensionen des Kontaktes einen Faktor 100 bis 1000 größer als im AKM, und die Oberflächen sind mit Lösungs- oder Schmiermittel bedeckt. Auch Computersimulationen, die einen direkten Einblick in die komplexe, atomare Dynamik geben können, tragen zunehmend zum Verständnis der Reibung auf mikroskopischer Ebene bei [4]. Zusammen mit der Quarzkristall-Mikrowaage, auf die hier nicht näher eingegangen wird, werden alle diese Methoden unter dem Schlagwort Nanotribologie zusammengefasst [3].

Trotz aller neuen Erkenntnisse fehlt ein Konsens darüber, was die relevanten atomaren Prozesse sind,

die zur Reibung zwischen Festkörpern führen und warum sie sich häufig erstaunlich gut mit drei einfachen Gesetzen beschreiben lässt. (i) Die Reibung  $F$  ist proportional zur Last, (ii) sie hängt nicht von der (scheinbaren) Kontaktfläche ab, und (iii) die kinetische oder Gleitreibung  $F_k$  ist nahezu unabhängig von der Gleitgeschwindigkeit. Man unterscheidet zwischen Haftreibung  $F_s$ , der minimal notwendigen Kraft, um einen Festkörper relativ zum anderen in Bewegung zu versetzen und der kinetischen Reibung  $F_k$ , der minimal notwendigen Kraft, diese Bewegung aufrecht zu erhalten. Gesetze (i) und (ii), die für Haft- und Gleitreibung gelten, wurden schon von Leonardo da Vinci auf einem Notizblatt vermerkt. Jedoch wurden sie erst später im Jahre 1699 von Amontons publiziert und heißen deshalb die **Amontons'schen Gesetze**. Die Unabhängigkeit der Gleitreibung von der Geschwindigkeit wurde von Coulomb empirisch ermittelt, weshalb diese Gesetzmäßigkeit auch das **Coulombsche Reibungsgesetz** heißt [1].

### Geometrische Verhakung als Ursache für Reibung

Befassen wir uns zunächst mit der statischen Reibungskraft oder Haftreibung. Hierzu gab es im frühen 18. Jahrhundert einen bemerkenswerten Erklärungsversuch von dem französischen Ingenieur Bernard Forest de BÉLIDOR. Wie auch andere Wissenschaftler seiner Zeit folgte er dem Argument Amontons, dass Oberflächen in Wirklichkeit rau sind. Die Rauigkeit auf mikroskopischer Ebene bewirke dann eine geometrische Verhakung, die sich als Reibung äußere. Die zu Grunde liegende Annahme war, dass Festkörper starr sind und sich nicht gegenseitig durchdringen können. Ferner wurde von Adhäsion auf mikroskopischer Ebene abgesehen. Wären die Oberflächen so geformt wie in Abbildung 1a und wären die beiden Körper mit einer Last oder Kraft  $L$  gegeneinander gepresst, würde dies, unabhängig von der Tiefe der Zacken und im Einklang mit Amontons, zu einer Haftreibung von  $L \tan \alpha$  führen. Man könnte den statischen Reibungskoeffizienten  $\mu_s = F_s/L$  also mit einer effektiven Rampe assoziieren. Das Bemerkenswerte an BÉLIDORS Theorie ist die Form der postulierten Rauigkeit, nämlich eine regelmäßige Anordnung von sphärischen Kappen in einer geometrisch dichten, triangulären Anordnung. Seine Modellvorstellung, die in Abbildung 1b illustriert ist, entsprach also exakt der atomaren Struktur von [111] Oberflächen flächenzentrierter oder [001] Oberflächen hexagonal dichtester Kristalle. BÉLIDORS geometrische Überlegungen führen zu einem Reibungskoeffizienten von  $\mu_s = 0.34$ , was durchaus einem typischen experimentellen Wert entspricht.

Das beschriebene geometrische Konzept hat einen Haken. Die Rauigkeit zweier Oberflächen passt nicht so gut zueinander wie zwei nach DIN genormten Eierkartons. Im Allgemeinen sind kristalline Oberflächen inkommensurabel, das heißt, die Periodizität  $a$  der Oberfläche des oberen Körpers entlang einer Raumrichtung entspricht nicht einem (einfachen) rationalen Vielfachen der Periodizität  $b$  des Substrates entlang derselben Raumrichtung. Selbst zwei identische, perfekt kristalline Oberflächen sind in aller Regel inkommensurabel, da es nur ein verschwindend kleines Maß an ausgezeichneten relativen Orientierung  $\theta$  der beiden Festkörper gibt, für die  $a/b$  eine rationale Zahl ist. Die Inkommensurabilität zwischen starren Oberflächen bewirkt, dass die beiden Festkörper keine signifikante, mit der Systemgröße anwachsende Lateralkraft bzw. Reibung aufeinander ausüben können. Der Grund dafür ist, dass die Unebenheiten des oberen Festkörpers im statistischen Mittel genauso oft nach links wie nach rechts gedrückt werden. Diesem Einwand hat bereits Amontons ein plausibles Argument entgegengesetzt, das man in der heutigen Sprache wiefolgt formulieren kann: Weil Festkörper deformierbar sind, können sich die beiden Oberflächen an wichtigen Stellen tief ineinander verzahnen. Dies führt zu einem Gewinn an potenzieller Energie, der die für die elastische Deformation der Zwischenräume benötigten Energie dominieren kann. Das System zerfällt dann in gepinnte Bereiche, die mehr oder wenige stark elastisch miteinander gekoppelt sind. Der Effekt, den elastische Deformationen auf die Reibung haben, wird in der modernen Tribologie unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten bzw. auf verschiedenen Längenskalen untersucht, nämlich die Deformation *inner-*

*halb* eines mikroskopischen Kontaktes und die elastische Wechselwirkung *zwischen* mikroskopischen Kontakten. Es sei hier daran erinnert, dass makroskopische Körper rau sind. Somit ist der wirkliche Kontakt  $A_{\text{real}}$  um Größenordnungen kleiner als die unseren Augen erkennbare Kontaktfläche.

### **Superlubrizität und die Amontons'schen Gesetze auf mikroskopischer Skala**

In den frühen 1990'ern haben insbesondere Shinjo und Hirano [5] durch aufwändige Modellrechnungen gezeigt, dass elastische Deformationen innerhalb atomar flacher Kontakte fast nie in der Lage sein sollten, den diskutierten Effekt der Inkommensurabilität zwischen sauberen Oberflächen zu kompensieren. Sie sagten vorher, dass saubere mechanische Kontakte zwischen drei-dimensionalen Festkörpern sich *superlubrisch* verhalten sollten, vorausgesetzt  $A_{\text{real}}$  ist hinreichend groß. Das heisst,  $\mu_s$  sollte bereits für  $\mu\text{m}$  große Kontakte nahezu verschwinden und der kinetische Reibungskoeffizient  $\mu_k = F_k/L$  sollte proportional zur Gleitgeschwindigkeit sein. In die Rechnungen flossen nicht nur realistische, interatomare Wechselwirkungspotenziale ein sondern (sehr viel wichtiger) die korrekte Dimensionalität. Ein-dimensionale Modelle, die oft zur qualitativen Beschreibung von Reibungsphänomenen verwendet werden, unterdrücken mit wenigen Ausnahmen den Effekt der Superlubrizität aus Gründen, die wir später bei der Behandlung von Wechselwirkungen zwischen Mikrokontakten diskutieren werden.

Die experimentelle Verifizierung der von Shinjo und Hirano theoretisch vorhergesagten Superlubrizität ist schwierig. Dies liegt zum Teil an den Ausgangshypothesen der Rechnungen, die eine experimentelle Überprüfung der Vorhersagen schwierig macht. Dazu zählen periodische Randbedingungen, die Randeffekte unterdrücken, die Vernachlässigung der Oberflächenkrümmung, sowie die Verwendung perfekt sauberer Oberflächen. Die Kernpunkte der Vorhersagen von Shinjo und Hirano bleiben prinzipiell unberührt, wenn alle diese Effekte näherungsweise berücksichtigt werden, mit Ausnahme der Oberflächenverunreinigungen und der zusätzlichen Einschränkung, dass die Oberflächen nicht kaltverschweissen oder chemisch miteinander reagieren dürfen [6]. Unter diesen Bedingungen, so zeigen es detaillierte Computersimulationen, sind die Schlussfolgerungen korrekt, die man auf Grund von Abbildung 1 ziehen kann: Ist die wirkliche Kontaktfläche  $A_{\text{real}}$  fest vorgegeben, dann wächst  $F_s$  linear mit der Last  $L$  an. Der Proportionalitätsfaktor  $\mu_s$  ist nur dann unabhängig von  $A_{\text{real}}$ , wenn die Oberflächen kommensurabel sind. Wenn eine Oberfläche zwar atomar flach aber unregelmäßig angeordnet ist, verschwindet  $\mu_s$  proportional zu  $1/\sqrt{A_{\text{real}}}$ . Diese Gesetzmäßigkeit folgt aus der Annahme, dass die Richtung der Lateralkraft auf Oberflächenatome zufällig ist. Für inkommensurable Strukturen verschwindet  $\mu_s$  noch schneller mit wachsender Kontaktfläche, das heisst der Kontakt ist superlubrisch [6].

Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ ) eignet sich gut zum Test der vorhergesagten Superlubrizität.  $\text{MoS}_2$  hat ähnlich wie Grafit eine Schichtstruktur und ist chemisch inert. Zwei bemerkenswerte Experimente zwischen  $\text{MoS}_2$  Oberflächen sollen hier kurz angesprochen werden. In einem Experiment unter Jean Michel Martin an der Ecole Centrale de Lyon wurde ein ca. 120 nm dicker  $\text{MoS}_2$  Film mit Hilfe von Magnetron Sputtern auf gesäuberten Stahloberflächen aufgebracht [7]. Auf den Oberflächen entstehen Kristallite mit Lineardimensionen von lediglich wenigen Nanometern. Obwohl die Oberflächen damit nicht kristallin sondern eher ungeordnet sind, wurde innerhalb der Messgenauigkeiten Superlubrizität nachgewiesen. In einem Tribometer, in dem die Reibungskraft zwischen einem Stift und einer rotierenden Scheibe gemessen wird, wurden Reibungskoeffizienten von weniger als 0.001 beobachtet. Dies würde bedeuten, dass man ein 1 t schweres Objekt durch eine Lateralkraft von weniger als 10 N verschieben könnte, oder, dass der metaphorische Sisyphus seinen Stein lediglich eine Steigung von etwas weniger als 0.6 Grad heraufrollen muss. Die dem Bélidorschen Reibungskoeffizient von  $\mu_s = 0.34$  zuzuordnende effektive Rampe entspräche dagegen einer Steigung von knapp 20 Grad. Es muss der Vollständigkeit halber angemerkt werden, dass die sehr kleinen Reibungskoeffizienten zwischen  $\text{MoS}_2$

Oberflächen nur gemessen werden können, solange sich die Oberflächen im Ultra-Hoch-Vakuum (UHV) befinden und solange sie nicht verschleifen. In weniger idealisierten Laborbedingungen, z.B. in einer Edelgasatmosphäre und unter Auftreten von Verschleiß, ist der Reibungskoeffizient zwischen MoS<sub>2</sub> Oberflächen zwar noch immer klein ( $\mu_s \approx 0.02$ ), aber dennoch mindestens zwanzig mal so groß wie unter den idealisierten UHV Bedingungen.

In dem eben diskutierten Experiment entspricht die gemessene Reibungskraft  $F_s$ , wie in allen anderen makroskopischen Reibungsexperimenten auch, der Summe von Reibungskräften aus Einzelkontakten. Die Linearität zwischen  $F_s$  und  $L$  impliziert daher keineswegs, dass dieses Gesetz auch mikroskopisch gilt. Wie auch bei dem Nachweis der Superlubrizität ist es schwierig, geeignete Materialien zu finden, deren Oberflächen atomar flach sind und die - anders als Metalle - bei der Kontaktbildung nicht miteinander kaltverschmelzen. Dennoch konnte die Gültigkeit der Amontons'schen Gesetz für trockene, kommensurable Einzelkontakte kürzlich nachgewiesen werden. Die japanischen Wissenschaftler Miura und Kamiya brachten eine kleine MoS<sub>2</sub> Flocke mit einer AKM Spitze in eine kommensurable Anordnung mit einem MoS<sub>2</sub> Substrat und fanden eine lineare  $F_s = \mu_s L$  Beziehung [8].  $\mu_s$  hing dabei allerdings von der Gleitrichtung ab und war in der Größenordnung von  $\mu_s = 0.02$ .

### “Dreck”- und andere Effekte

Sir William Hardy zeigte in seinen Arbeiten im frühen 20. Jahrhundert, dass eine einzige molekulare Lage an Schmiermittel die Reibung zwischen metallischen Oberflächen um eine Größenordnung reduzieren kann, obgleich die Oberflächenrauigkeit natürlich nur marginal beeinflusst wird [9]. Auf Grund dieser Experimente ist hinlänglich bekannt, dass die Oberflächen-Unebenheiten die Reibung und den Abrieb zwischen Festkörpern zwar beeinflussen können, dass sie dennoch nicht der mikroskopische Ursprung der Reibung sind. Da Schmiermittel Reibung offensichtlich verringert, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass sie die molekularen Kraftfelder zwischen Oberflächen reduzieren. In vielen Fällen ist dies richtig, insbesondere dann, wenn Schmiermittel oder andere Verunreinigungen eine Kaltverschmelzung der beiden Festkörper verhindern. Vor dem Hintergrund der Rechnungen von Hinjo und Shinjo liegt jedoch folgende Frage auf der Hand: Unter normalen Bedingungen sind adsorbierte Atome und Moleküle, wie z.B. Kohlenwasserstoffe, auf Oberflächen allgegenwärtig. Wie beeinflussen diese Partikel die Reibungskraft, wenn die perfekt sauberen Oberflächen superlubrisch wären?

Dieser Frage sind Mark Robbins an der Johns Hopkins University in Baltimore und der Autor dieses Artikels zusammen mit Kollegen systematisch nachgegangen [6, 10]. Theoretische Überlegungen und Computersimulationen führen zu der Antwort, dass die auf den Oberflächen adsorbierten Partikel, seien es absichtlich hinzugefügte Schmiermittel oder einfache Verunreinigungen, nahezu automatisch zu endlicher Haftreibung führen. Der zu Grunde liegende Mechanismus ist in Abbildung 2 illustriert. Weil adsorbierte Partikel nur schwach an die jeweiligen Oberflächen gebunden sind, können sie sich bei der Kontaktbildung verhältnismäßig leicht in solche Positionen setzen, an denen der Abstand zwischen oberer und unterer Wand (relativ) groß ist. Dies bewirkt, dass die adsorbierten Partikel sowohl dem Rauigkeitsprofil des oberen als auch des unteren Festkörpers gerecht werden können, was dann die Wände miteinander verhakt. Da die lokalen Drücke in Kontakten meist sehr groß sind, kann die thermisch aktivierte Diffusion der Partikel oft vernachlässigt werden.

Dieses Szenario ist nicht nur für ein-dimensionale sondern auch für zwei-dimensionale Grenzflächen gültig. Es behält auch seine Gültigkeit, wenn die Oberflächen durch mehrere Lagen Schmiermittel getrennt sind. Da der diskutierte Mechanismus im Wesentlichen geometrischer Natur ist, folgt die Gültigkeit des Amontons'schen Gesetzes auf mikroskopischer Skala nahezu zwanglos - zumindest unter der Annahme, dass die lokalen Oberflächenkrümmungen hinreichend klein und die Adhäsion

gegen die externe Normalkraft vernachlässigbar sind. (Die angesprochenen Effekte können separat berücksichtigt werden und begründen experimentell beobachtete Abweichungen vom Amontons'schen Gesetz, insbesondere für stark adhäsive und leicht deformierbare Materialien wie z.B. hauchdünne Kunststoff-Folien.)

In der Tat führt der gerade diskutierte Mechanismus durch Oberflächenverunreinigungen zum Amontons'schen Gesetz, wie detaillierte Computersimulationen zeigen [6, 10]. Die Lateralkraft wächst proportional und unabhängig von der Kontaktfläche mit der Normalkraft an. In diesen Simulationen werden die beiden Wände als elastisches Medium behandelt, das aus diskreten Gitterpunkten besteht. Zwischen den beiden Wänden befinden sich kurze Polymere oder einfache, sphärische Partikel, deren Wechselwirkungen sowohl untereinander als auch mit den Wandatomen als van der Waals Kräfte modelliert werden. Eine Skizze der Simulationsgeometrie ist in Abbildung 3 links gezeigt. Man kann in dieser Abbildung rechts erkennen, dass der Reibungskoeffizient nicht von der Kontaktfläche abhängt, solange Verunreinigungen die Wände davon abhalten superlubrisch zu werden. Der Haftreibungskoeffizient hängt bei endlicher Benetzung nur schwach von der Benetzung ab. Die Gültigkeit des Amontons'schen Gesetzes für einen Einzelkontakt wurde auch experimentell mit Hilfe des Surface Force Apparates (SFA) in der Gruppe von Jacob Israelachvili an der University of California in Santa Barbara gefunden [11]. Das Experiment zeichnete sich dadurch aus, dass der Einfluss adhäsiver Kräfte zwischen den Glimmer-Oberflächen im SFA durch eine geeignete Salzkonzentration im Lösungsmittel minimiert wurde.

### **Gleitreibung und die Rolle dynamischer Instabilitäten**

Die bisherigen Überlegungen erklären Haftreibung - aber nicht Gleitreibung, weil geometrische Verhakung nicht automatisch zu Energie-Dissipation führt. Die potenzielle Energie, die notwendig ist, um den oberen Festkörper in Abbildung 1a um eine halbe Gitterkonstante nach rechts zu bewegen, reicht prinzipiell aus, um ihn beliebig weit nach rechts zu bewegen. Coulombsche Reibung, die nur sehr schwach von der Gleitgeschwindigkeit abhängt, suggeriert jedoch, dass die obere Wand, so wie Sisyphus, immerzu eine (konstante) Steigung hinaufläuft, ohne jemals am gewünschten Gipfel anzukommen - ein Vergleich, der auf Leslie zurück geht [4]. Brillouin stellte fest, dass das Coulombsche Reibungsgesetz somit einiges über die Natur der relevanten, mikroskopischen Prozesse verrät. Selbst wenn die relative Gleitgeschwindigkeit  $v_0$  der makroskopischen Objekte klein ist, muss es auf mikroskopischer Skala quasi-diskontinuierliche Sprünge bzw. dynamische Instabilitäten geben. Während eines solchen Sprunges erreichen mikroskopische Freiheitsgrade große Geschwindigkeiten, die eben nicht gegen Null gehen, wenn  $v_0$  gegen Null geht. Die in einem solchen Sprung freiwerdende Energie wird dann in Wärme oder plastische Verformung umgewandelt.

Das erste quantitative Modell, welches solche Instabilitäten auf mikroskopischer Skala beschreibt, ist das Prandtl'sche Modell [12], das auch heute oft zur Erklärung tribologischer Phänomene herangezogen wird, siehe Abbildung 4. Es sei der Vollständigkeit halber angemerkt, dass dieses eindimensionale Modell in der bisherigen angelsächsischen Literatur Tomlinson Modell heisst, obwohl Prandtl's Arbeit früher erschien und sogar den Effekt thermischer Fluktuationen berücksichtigte. Prandtl nahm an, dass Atome in den Oberflächen harmonisch mit einer Federkonstante  $k$  an ihre Gleichgewichtslage gekoppelt sind. Jedes Oberflächenatom des oberen Festkörpers spürt eine periodische, konservative Kraft  $F = -\nabla V$  vom Substrat. Zusätzlich wird die Wechselwirkung von dem betrachteten Atom mit den nicht explizit berücksichtigten Phononen oder anderen elementaren Anregungen in den Festkörpern durch das Stokes'sche Reibungsgesetz  $F = -\gamma v$  modelliert, wobei  $\gamma$  ein Dämpfungsterm und  $v$  die Geschwindigkeit des betrachteten Atoms ist. Wie kann aus dem Stokes'schen Gesetz auf mikroskopischer Skala das Coulombsche Reibungsgesetz für den Festkörper folgen? Dies kann man

beantworten, wenn man die Dynamik des Systems als Funktion der Federkonstante  $k$  untersucht.

Ist die Kopplung  $k$  an den Gleichgewichtsplatz größer als ein bestimmter kritischer Wert  $k_c$ , nämlich der maximalen Krümmung des Substratpotenzials, gibt es immer genau eine mechanische Gleichgewichtslage. Diese bewegt sich mit einer Geschwindigkeit in der Größenordnung von  $v_0$ . Somit bewegt sich auch das betrachtete Atom immer mit einer ähnlichen Geschwindigkeit, wodurch die Reibungskraft in der Größenordnung von  $\gamma v_0$  sein muss. Daraus folgt Stokes'sche Reibung. Ist die Kopplung an den Gleichgewichtsplatz kleiner als  $k_c$ , kommt es zu dem Szenario, das in Abbildung 4b dargestellt ist. Eine mechanisch stabile Position kann durch eine infinitesimal kleine Translation des oberen Festkörpers instabil werden. Das Atom bewegt sich dann schnell auf die nächste Gleichgewichtsposition zu. Die Energiedifferenz zwischen der alten und der neuen stabilen Lage wird zunächst in kinetische Energie des Atoms umgewandelt und schließlich in das Phononenbad dissipiert. Der Energie-Verlust  $\Delta E_{\text{diss}}$  hängt nun im Wesentlichen davon ab, wie oft Instabilitäten induziert werden.  $\Delta E_{\text{diss}}$  wächst somit linear mit der relativen Verschiebung der beiden Oberflächen ab, ist aber nahezu unabhängig von  $v_0$ . Dies ist gleichbedeutend mit Coulombscher Reibung. Ähnliche Instabilitäten und einhergehende mikroskopische Hysteresen können auch durch adhäsive Wechselwirkungen zwischen leicht deformierbaren Oberflächen hervorgerufen werden. Dies trifft insbesondere auf biologische Reibungssysteme zu [13].

Vermutlich ist das Prandtl'sche Modell auf atomarer Skala nicht relevant. Die "Federn" zwischen Atomen innerhalb eines Festkörpers sind typischerweise viel zu stark als dass die in Abbildung 4 skizzierte bistabile Situationen und die damit einhergehenden elastischen Instabilitäten hervorgerufen werden könnten. Dennoch kann das Modell auf größeren Skalen sinnvoll angewendet werden, zum Beispiel bei der Beschreibung der Geschwindigkeit- und Temperatur-Abhängigkeit der Reibung zwischen einer AKM Spitze und Substrat [14]. Zudem ist das Prandtl'sche Modell didaktisch wertvoll. So illustriert es, warum die Präsenz von Partikeln zwischen Oberflächen zu Coulombscher Reibung führen kann - auch dann wenn die Bindungen nicht als elastisch sondern durch realistischere Potentiale beschrieben werden. Diesbezüglich gibt es allerdings ein Kuriosum. Instabilitäten von derartigen Partikeln sind lediglich an zwei-dimensionalen nicht jedoch an ein-dimensionalen Grenzflächen zu erwarten [15]. Der Grund kann verkürzt wie folgt angegeben werden. In ein-dimensionalen Grenzflächen sind adsorbierte Partikel in aller Regel stärker an eine Wand gekoppelt als an die andere. Damit ist ihre Relativgeschwindigkeit zu den Wänden maximal in der Größenordnung von  $v_0$ , woraus Stokes'sche Reibung folgt. Für zwei-dimensionale Grenzflächen ist dieses Argument ungültig, weil nun die Atome seitwärts wegspringen können, was einer Instabilität entspricht. Dieser Befund könnte in Nanomaschinen von Bedeutung sein. Wenn es möglich wäre, die Bewegung von Schmiermittelatomen, wie zum Beispiel dem quasi-sphärischen Octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS), in hinreichend kleine, torusförmige Kugellager einzuschränken, wäre die Coulombsche Reibung in solchen Kontakten abwesend. Die Haftreibung bleibt von diesem Argument unbeeinträchtigt [15].

### **Wechselwirkung zwischen Mikrokontakten**

Bisher haben wir nur über isolierte Mikro-Kontakte gesprochen. Makroskopische Grenzflächen zwischen Festkörpern bestehen jedoch als Folge der fraktalen Natur von Oberflächen aus vielen Einzelkontakten. Das Zusammenspiel dieser Kontakte führt zu vielen Fragestellungen. Zwei zentrale Punkte sollen hier kurz angesprochen werden, nämlich der Effekt des genannten Zusammenspiels auf das Amontons'sche Gesetz und die Frage, wie stark korreliert sich Einzelkontakte bewegen.

Ein einfaches Argument zeigt, dass die Gültigkeit des Amontons'schen Gesetzes auf makroskopischer Skala keineswegs dessen Gültigkeit auf mikroskopischer Skala voraussetzt [9]. Wenn man annimmt, dass der weichere der beiden Festkörper sich an den wirklichen Kontaktstellen durch plastische Defor-

mation an den anderen ideal anpasst, dann entspricht dort der Normaldruck der Druckfestigkeit  $\sigma_y$  des weicheren der beiden Festkörper. Den Scherdruck, den ein solcher Kontakt (maximal) ausübt, kann man nun mit der Scherfestigkeit  $\sigma_s$  des weicheren Materials abschätzen. Bei der Bildung des Quotienten von Scherkraft bzw. Haftreibungskraft  $F_s = \sigma_s A_{\text{real}}$  und Normalkraft  $L = \sigma_y A_{\text{real}}$  ergibt sich ein statischer Reibungskoeffizient von  $\mu_s \approx \sigma_s / \sigma_y$  [9], der nicht von der scheinbaren Kontaktfläche abhängt. Andere, detailliertere Modelle von fraktalen Oberflächen führen ebenso wie die gerade angestellte Betrachtung zu einer von der externen Last  $L$  unabhängigen Druckverteilung in den Einzelkontakten und zu einer Kontaktfläche  $A_{\text{real}}$ , die ungefähr proportional zu  $L$  ist [16]. Die Amontons'schen Gesetze können unter solchen Bedingungen auch unabhängig von der mikroskopischen  $F_s(L)$ -Gesetzmäßigkeit folgen.

Ogleich wir in den meisten Fällen an der Reibung zwischen drei-dimensionalen Festkörpern interessiert sind, die im Wesentlichen in einer zwei-dimensionalen Grenzfläche stattfindet, ist es wichtig, die elastischen Wechselwirkungen der Einzelkontakte als Funktion der Dimensionalität zu studieren [4]. Wenn zwei Festkörper in Abwesenheit einer externen Scherspannung in Kontakt gebracht werden, kann man annehmen, dass die Scherkräfte  $F_p$  auf individuelle Einzelkontakte zufällig verteilt sind. Ausserdem wirken auf die im Kontakt befindlichen Oberflächenelemente (OE) elastische Rückstellkräfte innerhalb der Festkörper. Eine zentrale Fragestellung ist nun, ob die Zufallskräfte  $F_p$  die Rückstellkräfte  $F_e$  dominieren, was dem Fall weicher Federn in Abbildung 4 entspräche. Umgekehrt können die elastischen Kräfte die Zufallskräfte dominieren, sodass die Festkörper sich als Gesamtheit bewegen.

Die aufgeworfene Fragestellung kann man am besten beantworten, indem man untersucht, wie sich elastische und stochastische Kräfte verhalten, wenn wir das Problem auf immer größer werdenden Längenskalen  $\lambda$  formulieren [4, 16]. Die notwendigen Betrachtungen sind in Abbildung 5 erläutert. Unter der Annahme, dass die Zufallskräfte  $F_p$  völlig unabhängig sind, findet man, dass die  $F_p(\lambda)$  in der Ordnung  $\mathcal{O}(\lambda^{d_{\text{int}}/2})$  sind, wobei  $d_{\text{int}}$  die Dimensionalität der Grenzfläche ist. Die elastischen Kopplungen  $k$ , die zwischen OE's auf einer Skala  $\lambda$  wirken, sind in der Größenordnung  $\mathcal{O}(k^{d_{\text{sol}}-2})$ , wobei  $d_{\text{sol}}$  die Dimensionalität des Festkörpers ist. Das letztere Skalenverhalten erhält man aus der Forderung, dass die für eine elastische Deformation notwendige Energie nicht davon abhängen darf, wieviele Stützstellen zu deren Berechnung verwendet werden. Eine Folgerung aus der Skalierung  $k(\lambda) \propto \lambda^{d_{\text{sol}}-2}$  ist, dass Festkörper mit  $d_{\text{sol}} \leq 2$  bei abwesendem externen Potenzial sehr empfindlich gegen thermische (und quantenmechanische) Fluktuationen sind, was in solch niedrig-dimensionalen Systemen zur Unterdrückung von Bragg Reflexen führt.

Die elastischen und zufälligen Kräfte wachsen also gleich schnell unter einer Skalentransformation an, wenn die Gleichung  $d_{\text{int}}/2 = d_{\text{sol}} - 2$  erfüllt ist, also zum Beispiel für  $d_{\text{int}} = 2$  und  $d_{\text{sol}} = 3$ . Sind die Oberflächen nominell flach, wachsen die Zufallskräfte weniger stark an als in dieser Abschätzung. Die elastischen Kräfte dominieren dann die Zufallskräfte. Dies kann bei perfekt sauberen Oberflächen zur Superlubrizität führen. Bei niedrig-dimensionalen Systemen ist der Effekt der elastischen Rückstellkräfte jedoch klein und die Oberflächen der Festkörper zerfallen in elastisch schwach miteinander wechselwirkende Untereinheiten. Wenn die beiden Oberflächen gegeneinander gleiten, sind dynamische Instabilitäten dann unvermeidbar. Betrachtungen dieser Art spielen eine Rolle für unterschiedlich große Objekte - vom atomaren Kraftmikroskop bis hin zu tektonischen Platten.

## Fazit

Eine Vielzahl atomistischer und makroskopischer Prozesse kann prinzipiell zur Verhakung zweier Oberflächen führen und damit zur Haftreibung bzw. bei endlichen Gleitgeschwindigkeiten zur kinetischen Reibung. Die in diesem Artikel angesprochene Verzahnung der Oberflächenrauigkeit, elastische Instabilitäten, Verhakung durch physisorbierte Partikel, plastische Verformung sowie die Kaltver-

schweissung sind diesbezüglich nur eine unvollständige Liste. In gut definierten Einzelkontakten lässt sich mit zunehmender Sicherheit bestimmen, welcher dieser Prozesse relevant ist - z.B. indem Experimente mit atomistischen Computersimulationen verglichen werden. Rückschlüsse auf makroskopische Systeme bleiben jedoch eine Herausforderung. So kann das Amontons'sche Gesetz und einige seiner Verallgemeinerungen sowohl in der mikroskopischen als auch in der mesoskopischen Mechanik begründet werden. Letztendlich sind es aber fast immer die atomistischen Eigenschaften der Oberflächen und der Schmiermittel die bestimmen, wie groß Energieverlust und Abrieb sind, wenn zwei Oberflächen gegeneinander reiben. Die Erforschung atomistischer Reibungsprozesse wird daher weiter wichtige Einsichten liefern, wie die tribologischen Eigenschaften von mechanischen Kontakten verbessert werden können. Ein exemplarisches Beispiel sei zum Abschluss genannt: Zinkdithiophosphat (ZDDP) ist als Korrosionsschutzadditiv vor vielen Jahrzehnten entwickelt worden und wird noch heute Motorölen als Verschleißschutz beigelegt. Es liegt noch immer kein detailliertes Verständnis vor, worin die besonderen, mechanischen Eigenschaften von ZDDP begründet liegen. Nach einem Ersatz von ZDDP wird dringend gesucht, weil diese Chemikalie Katalysatoren beeinträchtigt und damit umweltschädlich ist.

## References

- [1] *D. Dowson*, History of Tribology (Longman, New York, 1979).
- [2] *U. D. Schwarz und H. Hölscher*, Physikalische Blätter 54, 1127 (1998).
- [3] *B. Bhushan, J. N. Israelachvili und U. Landman*, Nature **374**, 607 (1995).
- [4] *M. H. Müser, M. Urbakh und M. O. Robbins*, Adv. Chem. Phys. **126**, 187 (2003).
- [5] *K. Shinjo und M. Hirano*, Surf. Sci. **283**, 473 (1993).
- [6] *M. H. Müser, L. Wenning und M. O. Robbins*, Phys. Rev. Lett. **86**, 1295 (2001).
- [7] *J. M. Martin, C. Donnet, Th. Le Mogne und Epicier*, Phys. Rev. B **48**, 10583 (1993).
- [8] *K. Miura und S. Kamiya*, Europhys. Lett. **58**, 610 (2002).
- [9] *F. P. Bowden und D. Tabor*, The Friction and Lubrication of Solids, Oxford Classic Texts, Oxford 2001.
- [10] *G. He, M. H. Müser und M. O. Robbins*, Science **284**, 1650 (1999).
- [11] *A. Berman, C. Drummons und J. N. Israelachvili*, Tribol. Lett. **4**, 95 (1997).
- [12] *L. Prandtl*, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **8**, 85 (1928).
- [13] *M. Scherge und S. Gorb*, Biological micro- and nanotribology, Springer, Berlin, 2001.
- [14] *E. Gnecco et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 1172 (2000); *Y. Sang, M. Dubé, and M. Grant*, Phys. Rev. Lett. **87**, 174301 (2001).
- [15] *M. H. Müser*, Phys. Rev. Lett. **89**, 0224301 (2002).
- [16] *B. N. J. Persson*, Sliding Friction, Springer, Berlin, 1998.

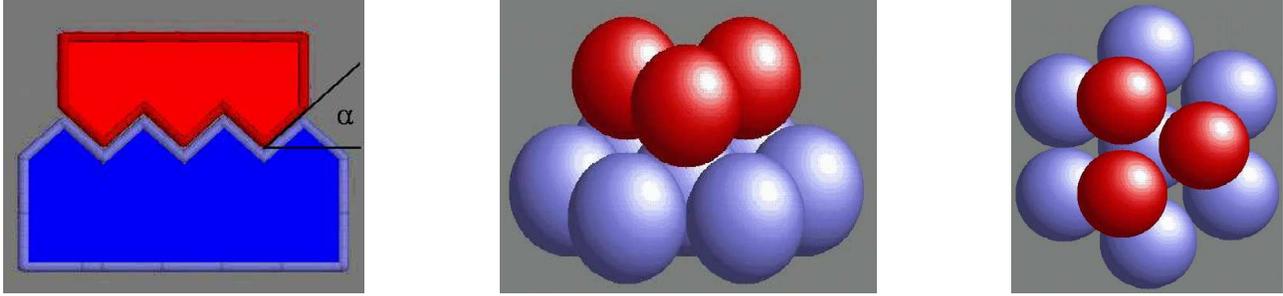


Figure 1: Zwei klassische Vorstellungen der geometrischen Verhakung von Oberflächenrauigkeit, frei nach Euler (links) und Bélidor (mitte und rechts). Die rechte Figur zeigt den Kontakt zwischen den beiden Festkörpern von oben. Beide folgten dem Amontons'schen Argument, dass die Lateralkraft den kombinierten Effekt von geometrischer Rampe und Last auf den oberen (roten) Körper kompensieren muss. Euler ging im Jahr 1750 dabei von gezackten Oberflächen aus und erhielt eine Haftreibung von  $F_s = \tan \alpha L$ , wobei  $\alpha$  dem in der linken Figur eingezeichneten Winkel entspricht und  $L$  die Last oder Kraft mit der die Oberflächen zusammengepresst werden. Der Reibungskoeffizient ist dann gegeben durch  $\mu_s = \tan \alpha$ . Bélidor schlug bereits 13 Jahre früher sphärische Kappen als Oberflächenrauigkeit vor mit einer zu Grunde liegenden kugeldichtesten Packung. Er berechnete aus diesen Annahmen einen Reibungskoeffizienten von  $\mu_s = 0.34$ .

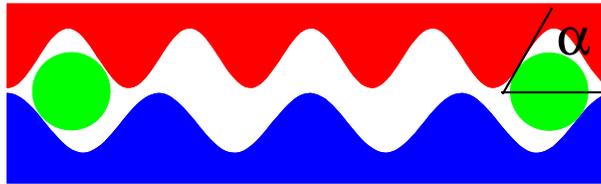


Figure 2: Schematische Skizze des Reibungs- bzw. Verhakungsmechanismus durch adsorbierte Partikel (grüne Kreise). Die adsorbierten 'Schmiermittel'-Atome (grün) sitzen bevorzugt an solchen Stellen, an denen der Abstand zwischen oberer Wand (rot) und Substrat (blau) groß ist. Dies führt zu einer durch die Adatome vermittelten geometrischen Verhakung der beiden Oberflächen. Ähnlich wie in Figur 1a muss dann die obere Wand eine charakteristische Steigung  $\alpha$  überwinden, um relativ zum Substrat verschoben werden zu können. Allerdings brauchen bei diesem Reibungsmechanismus die Gitterkonstanten der beiden im Kontakt befindlichen Festkörper nicht übereinzustimmen.

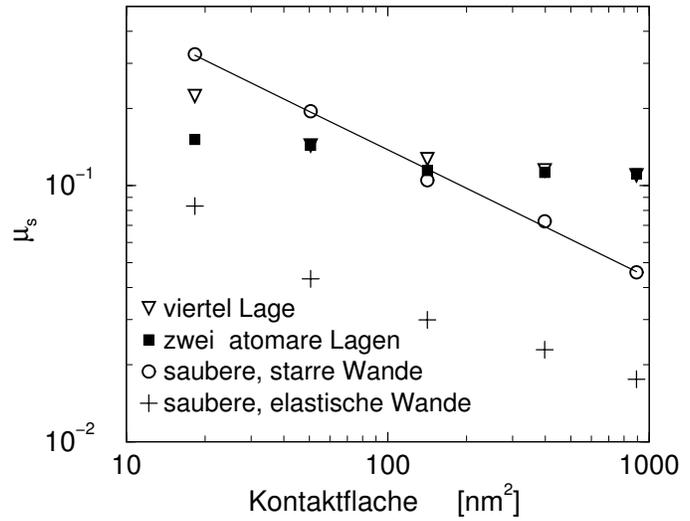
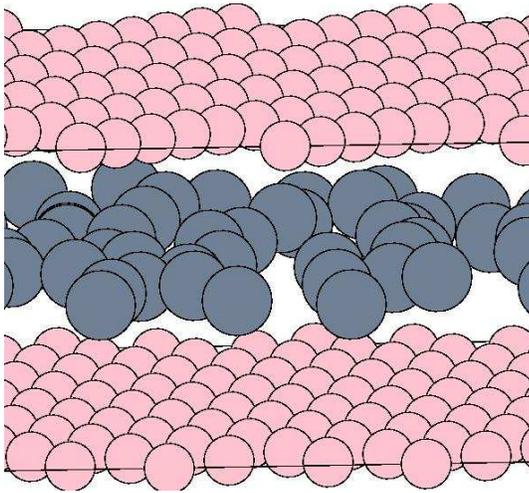


Figure 3: Links: Ausschnitt der Simulationsgeometrie für inkommensurable Wände, die durch sphärische Partikel getrennt sind. Rechts: Reibungskoeffizient  $\mu_s$  zwischen einer amorphen und einer kristallinen Wand bei verschiedener Benetzung als Funktion der Kontaktfläche. Fläche, trockene Wände werden mit zunehmender Kontaktfläche zusehends superlubrisch. Sind adsorbierte Partikel anwesend, erhält man einen wohldefinierten Reibungskoeffizienten, der nur schwach von der Benetzung abhängt. (Nach Ref. [6].)

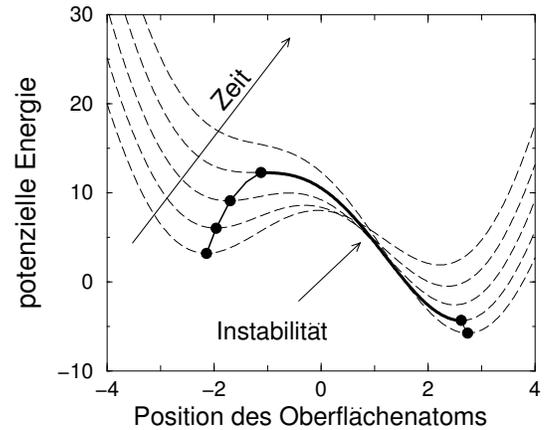
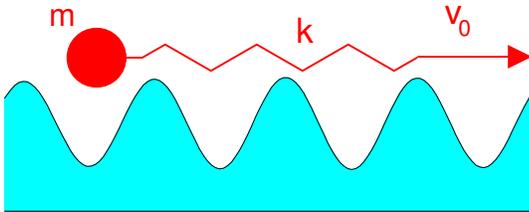


Figure 4: Links: Minimalistisches Modell für elastische Instabilitäten. Ein Atom ist mit einer Feder der Härte  $k$  an seine Gleichgewichtslage im oberen Festkörper gebunden, der sich mit einer Geschwindigkeit  $v_0$  relativ zum Substrat bewegt. Rechts: Potenzielle Energie des Oberflächenatoms zu verschiedenen, äquidistanten Zeitpunkten. Die Punkte symbolisieren die Lage des betrachteten Atomes in mechanisch stabilen Positionen.

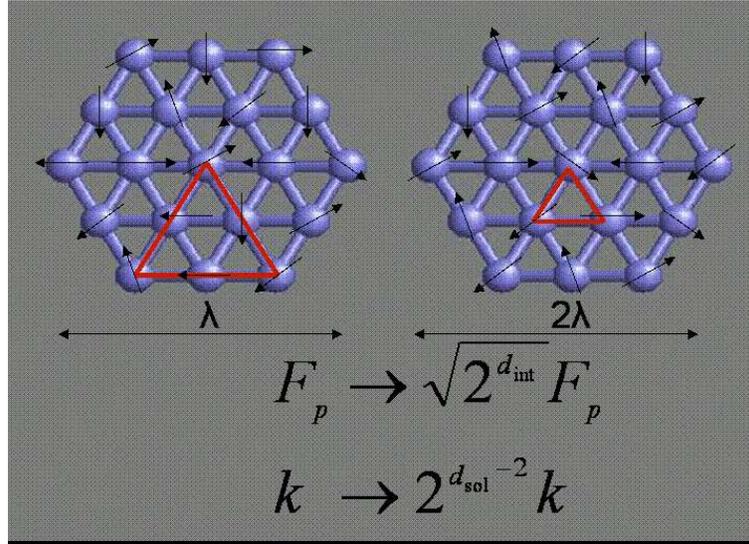


Figure 5: Schematische Darstellung des Wettbewerbs von elastischen Kräften und Zufallskräften unter einer Skalentransformation. Die blauen Punkte repräsentieren ein Oberflächen- bzw. Volumenelement (OE). Die Bindungen zwischen den Punkten symbolisieren die elastische Wechselwirkungen zwischen den OEs in Form von Federn mit Federkonstante  $k$  und die Pfeile stehen für Kräfte  $F_p$ , die auf die OEs wirken. Alle Komponenten dieser Kraft sind zufällig mit endlicher Varianz um null verteilt. Beschreibt man das System auf einer vergrößerten Skala  $\alpha\lambda$  statt auf der Skala  $\lambda$ , muss man sowohl die Stärke der elastischen Federn  $k$  als auch die Zufallskräfte  $F_p$  anpassen. Wenn die physikalische Dimension der Grenzfläche  $d_{int}$  ist, wirken demzufolge auf ein OE in der größeren Beschreibungen  $\alpha^{d_{int}}$  mal mehr Zufallskräfte als in der ursprünglichen Beschreibung. Bei unabhängigen Zufallszahlen addieren sich die Varianzen, also die zweiten Momente. Damit skalieren sich die  $F_p$  nach  $\sqrt{\alpha^{d_{int}}} F_p$ . Auch der Kontinuumslikes der elastischen Eigenschaften soll unter einer Skalentransformation beibehalten bleiben. Dies wird erreicht, wenn die elastischen Federn  $k$  eines  $d_{sol}$ -dimensionalen Festkörpers auf der um den Faktor  $\alpha$  vergrößerten Beschreibung mit einem Faktor  $\alpha^{d_{sol}-2}$  multipliziert werden.