

# 超润滑：“零”摩擦的世界

郑泉水<sup>1,2,3</sup>, 欧阳稳根<sup>1,2</sup>, 马明<sup>1,3</sup>, 张首沫<sup>1,2</sup>, 赵治华<sup>4</sup>, 董华来<sup>1,5</sup>, 林立<sup>1</sup>

1. 清华大学微纳米力学与多学科交叉创新研究中心, 北京 100084
2. 清华大学工程力学系暨应用力学教育部重点实验室, 北京 100084
3. 清华大学机械工程系暨摩擦学国家重点实验室, 北京 100084
4. 清华大学航天航空学院, 北京 100084
5. 清华大学精密仪器系, 北京 100084

“绳子从他的指间松脱,就像上面涂了油一样。林恩·罗克罗斯以一种缓慢、从容、优雅的姿态,沿着没有摩擦力的镜面滑了下去。”这是美国科幻作家杰弗里·A·兰迪斯的作品《镜中人》中的片段,该作品呈现了主人公在落入一个“零”摩擦的镜面大坑中后靠着智慧自我拯救的故事。“零”摩擦这样一个奇妙的假设曾勾起许多科幻爱好者的无限遐想,成为诸多科幻作品描写的要点。近20多年来,“零”摩擦不再仅仅是科幻界的宠儿,也已成为科学家研究的热点,是纳米技术时代一个横跨物理、化学、力学、材料、机械、精密制造等诸多传统学科的交叉研究领域。科学家用“超润滑”(superlubricity)来形容两个界面之间摩擦力几乎为零的状态,有关概念于1990年提出,经历了2004年和2012—2013年实验方面的两次突破,其中中国学者做出了重要贡献。超润滑这样一种奇妙现象的原理是什么?如何被实验证实?“零”摩擦在哪些领域可能导致技术的突破、或催生前所未有的新技术?未来的主要挑战有哪些?本文针对这些问题,力图带给读者一个较清晰且激动人心的答案,并触发更多的奇思妙想和深入研究。

## 1 摩擦对人类的影响有多大?

在人们生活中,摩擦随处可见。当行走在冰面或刚下过小雨的路面上,最好是迈小步,小心翼翼,以免滑倒(图1(a)),这是因为通常的鞋底与这些湿滑的路面只能产生较低的摩擦力;如果真的没有摩擦力或者摩擦力太小,人类便无法行走。当拖动一件笨重的家具时,需要花费九牛二虎之力以克服摩擦阻力移动家具,过程中也会因摩擦导致地板磨损(图1(b))。在寒冷的冬天,两个手掌相互间使劲搓几下,很快就会感

觉手掌热起来了。进入中老年后,由于机体的自恢复功能减弱,膝关节的磨损(及肿痛)将变得越来越严重,并难以恢复(图1(c)),因此,人到中年,一定要

保护好膝关节,如注意减缓爬山之类带冲击性行走。以上选取生活中随手可拾的例子,目的是传递给读者一个概念,就是摩擦无处不在,并影响着人类

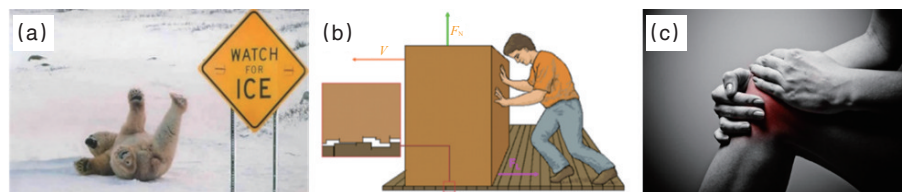


图1 随处可见的摩擦现象:(a)北极熊在低摩擦的冰面上滑倒\*; (b)摩擦使得推动笨重的家具变得困难,并导致磨损,用放大镜看,家具与地板的接触面实际上是粗糙的((b)中小图)\*; (c)膝关节的磨损带来疼痛\*

收稿日期:2016-04-28

基金项目:国家重大基础研究计划(973计划)项目(2013CB934200,2007CB936803);国家自然科学基金重点项目(10832005,10332020);国家自然科学基金创新群体项目(10121202);国家自然科学基金面上项目(11572173,10252001);唐仲英(中国)基金会项目(202031003);北京技术创新行动计划(2014—2017年)专项(Z151100003315008);清华大学自主科研计划项目(2014Z01007,2012Z01015)

作者简介:郑泉水,教授,研究方向为微纳米固-固界面和固-液界面的力学与物理及其在微纳器件和物体系中的应用、非均匀和各向异性材料的力学行为,电子邮箱:zhengqs@tsinghua.edu.cn

引用格式:郑泉水,欧阳稳根,马明,等.超润滑:“零”摩擦的世界[J].科技导报,2016,34(9):12-26;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2016.09.001



图2 (a)中国海南省的一些少数民族仍然保留着钻木取火的古老习俗\*; (b)存在了4000多年的Djehoutyhotep墓壁展现古埃及文明对摩擦知识的应用<sup>[2]</sup>

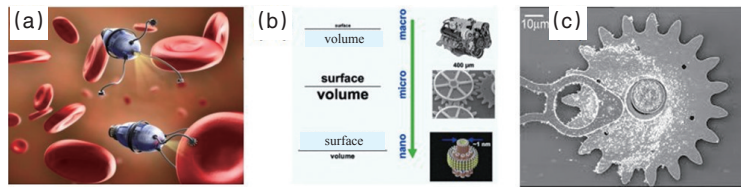


图3 (a)血管中的微小机器人想象图\*; (b)随着尺寸减小,单位体积的表面积则越大\*; (c)微米齿轮机构极易发生磨损产生碎屑而失效<sup>[13]</sup>

生活的方方面面。

人们很早就懂得利用摩擦解决问题。传说1万多年前,燧人氏发明了钻木取火(图2(a),通过摩擦生热取火),从而开启了华夏文明。而一些因摩擦带来的难题,也通过古人的经验得到了巧妙解决。例如,600年前在建筑北京故宫时,重达100多吨的石块就是通过冰道从70 km之外的采矿场“滑”到故宫的<sup>[1]</sup>。古埃及人在没有任何机械辅助的情况下,是如何将几十米之巨大的石雕像运送到沙漠中的金字塔附近的?对此,存在近4000年的Djehoutyhotep墓壁(图2(b))提供了重要线索:古埃及人将塑像放在木制沙舟上,由一群人拉着在沙地里滑行,而舟头所站之人,正不断将舟前的沙子淋湿,以降低摩擦<sup>[2]</sup>。人类对摩擦的研究可追溯到近代科技兴起之前的文艺复兴时期,以达芬奇(1452—1519)为杰出代表。由于摩擦来源和机理极其复杂,使得摩擦研究成为一项长期的艰难挑战,至今依然十分活跃<sup>[3-10]</sup>。

摩擦及其引发的磨损,对当今世界范围内的能源、环境、技术和经济等层面都有着巨大影响。例如,驱动汽车行驶的功率,约1/3~1/2用以克服各种摩擦<sup>[11]</sup>,包括发动机内、传动部件之间,车体与空气、轮胎与路面间的摩擦。摩擦还会造成机器零部件的磨损,形成污染,并导致系统的可靠性和使用寿命降低,甚至引发灾难。据统计<sup>[12]</sup>,全球约1/3的一次性能源浪费在摩擦过程中,约80%的机械零部件失效由摩擦磨损造成,导致工业化国家经济损失高达GDP的5%~7%(若按中国2015年GDP

约75万亿人民币元计算,摩擦造成的损失约合3.75万亿~5.25万亿人民币元)。此外,现代制造业的一个重要趋势就是精密化和小型化。也许在不久的将来,会制造出一个极小的机器人清道夫,自如地进入人体的血管中清除血栓(图3(a)),或是准确地运输药物直达病灶。不幸的是,机器越小,其单位体积的表面积则越大(图3(b)),摩擦磨损带来的影响也就越大(图3(c)),这不仅消耗更多的能量,而且会导致这种微小型机器的寿命太短,无法得到实际应用。

总而言之,摩擦无时无刻不在影响着人类的生活,从古至今,人类已经习惯了利用或克服摩擦解决问题,并形成了“摩擦无处不在”的思维定势。很难想象当人们处在“零”摩擦的世界时,能否像《镜中人》中林恩·罗克罗斯一样充满智慧地脱离困境?对于从事与摩擦相关的研究者和发明家来讲,如能突破这个思维定势,在“零”摩擦的世界里大胆地思考和尝试以前的“不可能”,定能产生不少很有意义的创新。

## 2 超润滑:现象、特征和主要发展进程

### 2.1 纳米摩擦学与超润滑概念

如图1(b)的插图所示,肉眼看上去平整的固体表面在放大镜下往往呈现凹凸不平。通常的两个固体表面之间的摩擦和磨损的来源,主要就是这

些微观下的粗糙性:压得越紧,则真实接触区和咬合程度就越大,从而导致摩擦越大、磨损越大。这个现象可由Amontons-Coulumb定律很好地描述,即摩擦力 $F_f$ 与法向力 $F_N$ (图1(b))成正比: $F_f = \mu F_N$ 。多数固体接触的摩擦系数 $\mu$ 介于0.1~0.5之间;在接触区添加了液体润滑剂后,可将摩擦系数降低到0.05~0.1;冰刀与冰面之间的摩擦系数约0.01(图4)。

理想情况是,两个绝对或数学意义上的光滑表面之间接触摩擦为零,但真实物理世界中并没有这样的光滑表面。自然界最光滑的固体表面是晶面,其中,原子在晶面内呈周期性排列,局部的高低起伏仅约0.1 nm(1 nm=10<sup>-9</sup> m)。例如,石墨是最常用的固体润滑材料,铅笔芯便是利用了这个特性,书写时滑出了许许多多微米大小的石墨小片(图5(a)<sup>[14]</sup>),每片由许多单原子厚度层重叠构成(图5(b)),而每层则由碳原子按正六边形角点排布的方式构成一个称作石墨烯的二维晶体(图5(c)),其中,两个相距0.142 nm的邻近碳原子之间由自然界一种特别强的化学键,即碳-碳键连接。石墨烯不仅具有已知最高的面内抗拉伸刚度和强度,且面内碳原子与面外的原子相互作用不是化

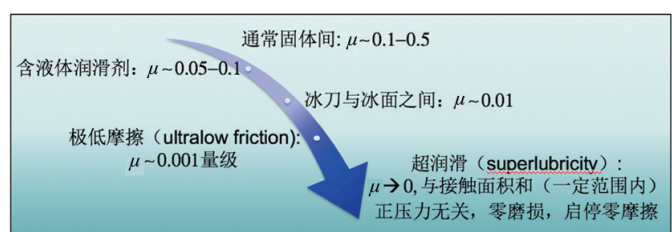


图4 摩擦现象的分类特征

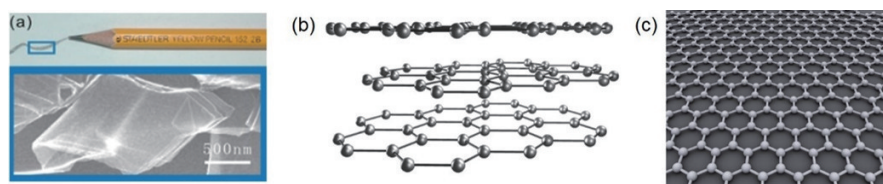


图5 (a)用扫描隧道显微镜可看到铅笔笔迹的黑色主要由数不清的微米石墨薄片堆叠而成(蓝色框框中的图像)<sup>[14]</sup>; (b)石墨层状结构\*; (c)石墨烯蜂窝状晶格结构\*

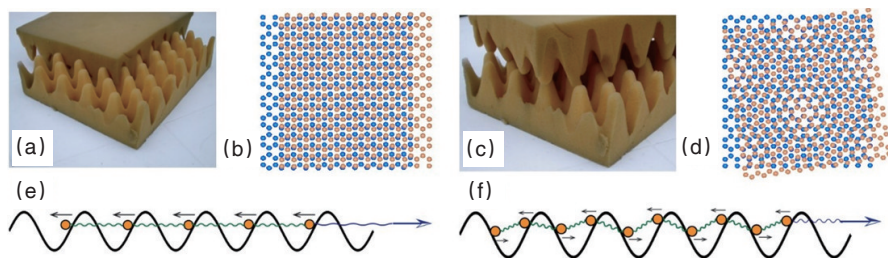


图6 (a)\*、(b)公度; (c)\*、(d)非公度, (e)、(f)公度和非公度晶格的滑移势垒及受力情况((b)、(d)~(f)引自文献[19])

学键,而是极弱的物理相互作用,即范德华(van der Waals)力。石墨的[0001]晶面就是一张石墨烯。于是,人们自然要问两个晶面之间的接触摩擦、磨损行为如何? 纳米与材料科学技术在最近20~30年来的蓬勃发展,使得这类问题逐渐发展成为一个全新的研究领域,即纳米摩擦学<sup>[15,16]</sup>。

1990年,日本科学家M. Hirano(平野元久)等<sup>[17,18]</sup>根据纳米摩擦学的Frenkel-Kontorova模型,从理论上预测两个晶面非公度接触时的静摩擦力有可能为零(或几乎为零),并把这一现象命名为超润滑(superlubricity)。这里简要介绍一下公度性的概念:当两个晶面的晶格常数和取向完全匹配时(图6(a)、(b)),称这两个晶面是公度的;否则为非公度(图6(c)、(d)),这时沿滑移方向的晶格常数的比值为无理数。例如,两片石墨烯从公度接触出发,相对旋转 $0^\circ\sim 60^\circ$ 之间的任何一个角度,形成的接触就是非公度的(图6(d))。为什么这样接触的摩擦为“零”呢? 可用鸡蛋售卖采用的蛋盒来形象地理解晶格公度性和表面摩擦之间的联系。两个蛋盒相当于两个具有相同晶格常数的相互作用势能表面(每一个装鸡蛋的坑代表一个晶格),当两个蛋盒取向一致时,它们刚好卡住(公度),如图6(a)所示,根

据日常经验可知,此时要把两个蛋盒沿侧向拉开需要花费很大力气(即界面公度时摩擦力巨大),同时将难免损坏蛋盒(对应于磨损)。而当将上面的蛋盒旋转一个角度之后,两个蛋盒就无法卡住了(非公度),如图6(c)所示,此时只需要很小的力就能拉动上面的蛋盒,即界面非公度时摩擦力几乎为零,并且不容易损坏。图6(e)、(f)给出的是两个接触晶面间原子相互作用示意图,图中周期性实线代表的是下部晶面原子对上部晶面原子(小球)的势能面,小箭头示意的是这些小球受到的力的方向,弹簧表示的是小球间的弹性相互作用。显然,公度时小球受力的大小和方向完全一致,因此总的滑动阻力( $F_t$ )与接触面积成正比;而非公度时受力的大小和方向随机,从而相互抵消,总的滑移阻 $F_t$ 为“零”且与接触面积无关。

考虑到1986年发现了令人兴奋的高温超导(superconductivity)现象,1990年Hirano等命名超润滑时是否有比照超导之意? 这一点尚缺考证,但实际情况是超润滑引发了很多研究,同时也产生了不少争议。这里首先要澄清一点:物理上是无法实现两个接触晶面严格意义上的零摩擦的,因为这至少需要一个前提,就是接触晶面为绝对的刚性(也就是说,图6(f)中的弹簧刚度无限

大),而物理上没有绝对刚性的材料,真实材料受力后总会发生变形。因此,当接触晶面相对滑移时,由于受力不均,导致晶面内原子发生振动,从而产生声子,由此导致能量耗散(即摩擦)。当然,如果晶面内原子间具有极强的化学键(如碳-碳键),而晶面之间的原子间是很弱的范德华相互作用,理论预测晶面之间的摩擦随着滑移速度的降低最终会趋近于零。石墨、二硫化钼等不少二维层状晶体材料,就具有满足上述要求的材料特性<sup>[20]</sup>。

## 2.2 超润滑的实验验证:两个突破

通过上面的讨论,读者或许已经能够归纳出两石墨片[0001]晶面接触超润滑的一个基本特征,即公度或定向一致接触时摩擦很大,而非公度(相对公度作一旋转)时摩擦变得极小。然而,尽管长期以来,多个研究组进行了尝试<sup>[21,22]</sup>,却未能在实验上观察到这个基本特征,只发现了摩擦随定向变化的各向异性(即非公度时摩擦力有所减小,见图7(a))从而也就未能证实超润滑的存在。2004年,荷兰科学家J. Frenken的研究组首次在实验上证实了超润滑的存在<sup>[23]</sup>。如图7(b)所示,他们首先实验观察到了石墨片[0001]晶面间具有超润滑的基本特征:通过测量粘在探针上的一个几纳米大小(共约100个碳原子)的石墨片在高定向热解石墨(highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)[0001]晶面滑动时的摩擦力,观察到对石墨片相对于HOPG基底的大部分取向而言,摩擦力极低( $< 15$  pN);只有在对应于公度接触的特定几个角度上( $0^\circ$ 和 $60^\circ$ 等),才呈现高摩擦状态( $\sim 250$  pN),见图7(b)。其次,他们用了一个扩展的Prandtl-Tomlinson模型(图7(c))从理论上解释了观察到的有关现象确实是超润滑的明显证据。

然而,纳米尺度的接触面与实际应用需求的尺度相比,实在是太小了。且不说宏观尺度接触面,即使是最精密机械手表中最细小轴承的接触面,尺度也达几百微米。微米以上的尺度能否实现超润滑? 这是一个超润滑能否走向真正应用的关键。现实是残酷的,2004

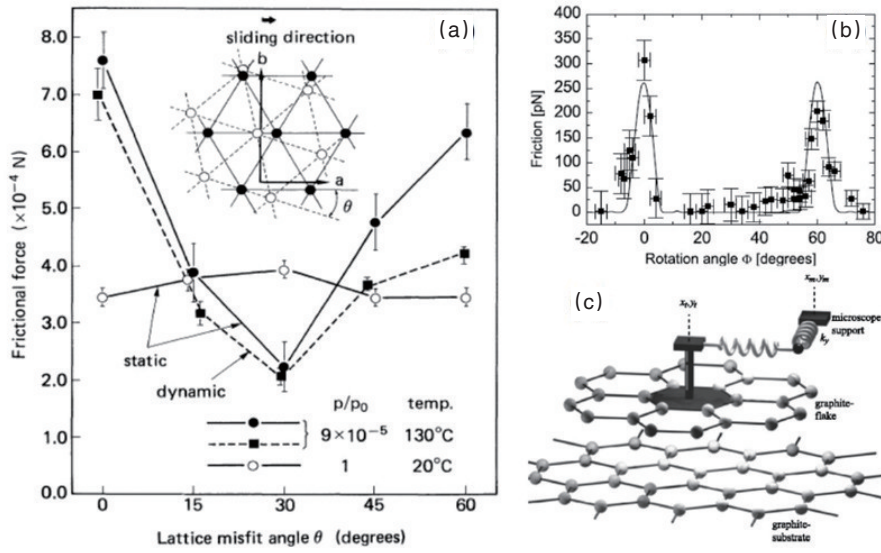


图7 (a)云母表面摩擦力呈现60°对称性下的各项异性<sup>[21]</sup>; (b)首次观察到石墨之间的摩擦具有超润滑所需的基本特征<sup>[23]</sup>(黑色点是实验数据, 曲线是广义PT模型拟合的结); (c)广义PT模型示意<sup>[24]</sup>, 其中的石墨片由24个碳原子组成

年超润滑实验突破带来的超润滑研究的兴奋, 数年之后开始渐渐消沉, 有关的理论与实验的研究报道逐渐减少, 因为直到2011年, 可观察到的超润滑还局限在纳米尺度、高真空环境和低速条件下(10 μm/s)<sup>[25]</sup>。

面对上述困境出现了几种不同的观点。以2004年实现了超润滑突破的J. Frenken为代表的一种观点认为<sup>[23,26]</sup>: 超润滑无法在更大的尺度实现, 原因在于随着尺度的增大, 晶面内的变形将导致局部公度的出现, 从而使得超润滑性能丧失。上述观点有不少认同者, 如有人通过理论上的定性研究来说明随着尺度的加大超润滑将丧失<sup>[27]</sup>。另一个佐证是, J. Frenken从2010年开始, 领衔了一个(需要得到多人支持和参与的)欧共体的大研究项目<sup>[28]</sup>, 目的是用许许多多的纳米尺度的超润滑接触“脚”来等效地实现大尺度超润滑。

为避开上述困境, 科学家另辟蹊径, 针对二硫化钼<sup>[22]</sup>, 类金刚石<sup>[29,30]</sup>和石墨烯涂层<sup>[31]</sup>、水基液体润滑<sup>[32-35]</sup>等材料体系, 相继实验观察到了以摩擦系数为0.001量级或以下为特征的所谓极低摩擦(ultralow friction)现象。中国学者对这个方向的发展做出了重要贡献, 特别是清华大学摩擦学国家重点实验室的

维建斌院士课题组发现了多个水基液体(莼菜黏液和磷酸溶剂等)极低摩擦体系<sup>[34,36]</sup>, 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室刘维民院士和张俊彦课题组发现了无定型、富

勒烯碳膜固体极低摩擦体系<sup>[37,38]</sup>, 如图8。于是, 有学者建议将极低摩擦定义为超润滑<sup>[12,39]</sup>, 而把Hirano等最初提出的概念称为结构润滑(structural lubricity)。这样一个重新定义曾随着专辑《Superlubricity》<sup>[12]</sup>在2007年的出版而渐渐流行开来。为尊重原创且避免混淆, 本文仍然采用超润滑的最初概念, 以区别极低摩擦现象。在后面的第2.3节, 将更详细地回答超润滑与极低摩擦之间有什么不同。

清华大学郑泉水研究团队持另外一种观点, 即相信大尺度超润滑不仅可以实现, 而且可能尺度不限。他们首先总结出了前人超润滑实验失败的一个共同点: 将两个本来分开的晶面通过转移的方式来实现接触, 由于暴露于空气(哪怕是在超净室)中的晶面上难免有原子、分子、纳米颗粒等吸附物, 因此这样形成的接触不可能绝对干净(图9(a))。再根据美国学者M. Robbins和M. Mueser等所作出的非绝对干净的接触其静摩擦力不为零<sup>[40,41]</sup>的理论预测, 郑泉水团队相信以往大尺度超润滑实

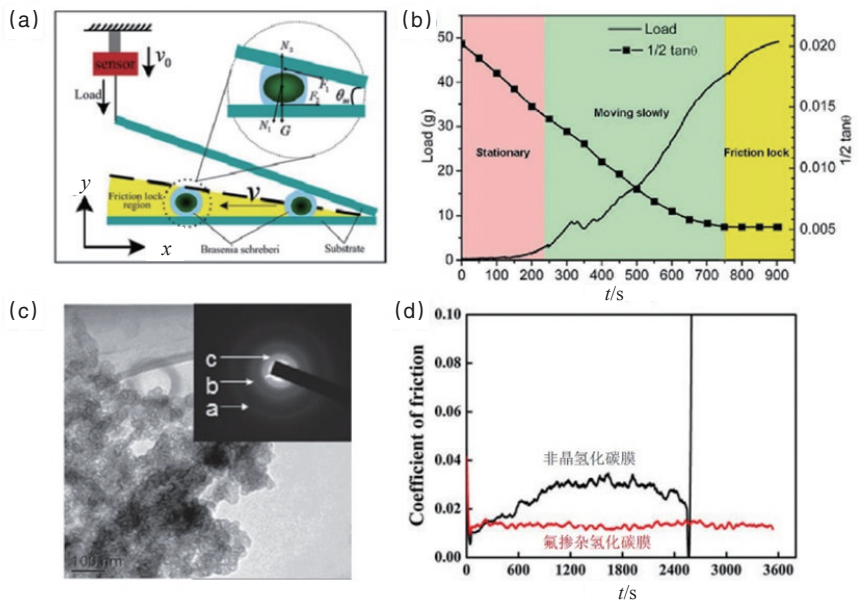


图8 极低摩擦现象(摩擦系数为0.001量级或更低): (a)测量莼菜黏液摩擦系数的实验装置示意图<sup>[34]</sup>, 图中黄色区域为锁死区域; (b)测量结果: 横轴为加载时间, 左边纵轴表示系统正压力(图中黑色实线), 右边纵轴为系统摩擦系数(图中黑色方块), 从图(b)可看出随着时间增加, 压力增大, 系统摩擦系数反而减小, 最终降到0.5%; (c)氟掺杂氧化碳膜的透射电子显微镜图像<sup>[37]</sup>; (d)两种不同碳膜摩擦系数随时间的变化, 显然氟掺杂氧化碳膜具有更好的摩擦性能

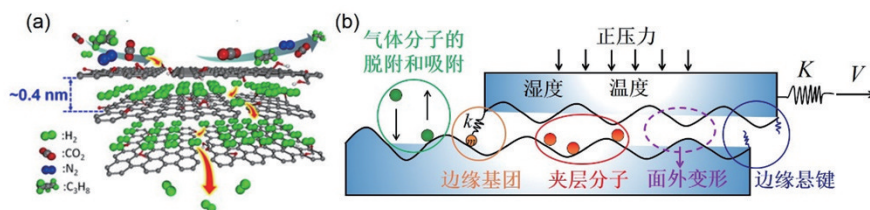


图9 (a) 夹层分子<sup>[42]</sup>; (b) 影响超润滑的因素<sup>[19]</sup>

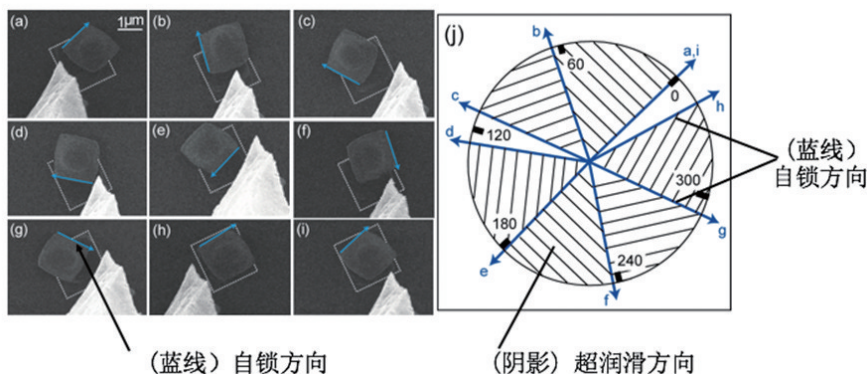


图10 超越纳米尺度超润滑实验现象: (a)~(i)表示石墨片不同的转动方向,图中蓝色箭头指示的方向代表“锁死”方向,箭头始终处于石墨片的同一边,图中虚线所示的正方形代表石墨平台; (j) (a)~(i)所示的锁死方向,很明显地显示了60°对称性,在该图中,0°的刻度标记和(a)图中箭头方向相同,所以这个60°对称性可以和实验图片的转动方向直接比较。通过实验估计得出非公度状态下石墨的层间剪切强度的上限为0.04 MPa,公度时为140 MPa<sup>[44]</sup>

验失败的一个共同原因是非绝对干净的接触。如何才能实现大面积“绝对”干净接触呢,这是一个十分困难的问题。另外一个难题是,即使接触区内发生了“零”摩擦,由于接触区边缘吸附或变形等多种因素(图9(b))可导致摩擦,故单靠检测摩擦力,很难区分这些摩擦究竟发生在接触区内,还是源于边缘。

2012年,刘泽和郑泉水等<sup>[43]</sup>在国际上率先观察到了微米尺度超润滑现象(图10(a)~(j))。他们利用HOPG,通过一个设计巧妙的实验(即后面将谈到的石墨岛“自缩回运动”现象<sup>[14]</sup>),发现摩擦力明显具有超润滑的基本特征,即非公度定向(图10(j)中阴影对应的角度)时摩擦极小,相隔约60°的一些特定定向(图10(a)~(j)中蓝色箭头方向)下的摩擦力很大,并得到非公度时的剪切强度上限仅为0.04 MPa,而公度时的剪切强度比非公度的剪切强

度大了4个量级,约为140 MPa<sup>[44]</sup>,由此可断定这是一个超润滑现象。该超润滑现象发生在大气环境下,且最大接触面尺度达10 μm×10 μm<sup>[43]</sup>,比前人报

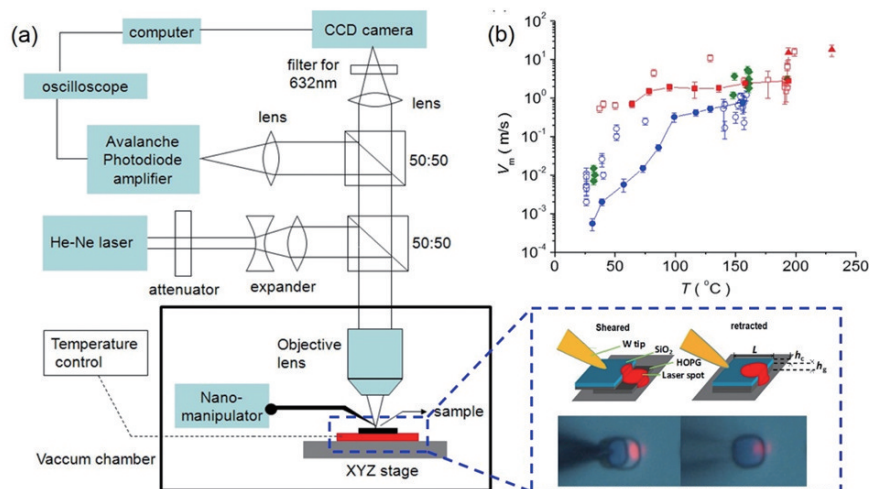


图11 (a)激光刀口法的实验装置以及激光刀口示意,插图为放大的光镜下石墨岛的自回复图片<sup>[46]</sup>, (b)最大自回复速度和温度的关系<sup>[46]</sup>

道的结果大了7个量级。超润滑的奠基者 M. Hirano 和著名纳米摩擦学家 M. Urbakh 等<sup>[45]</sup>认为这项工作“是超润滑现象超越纳米尺度所迈出的一大步”;“可推动超润滑领域和更广泛意义上的摩擦研究领域的突破性进展”;“开辟了制备石墨润滑剂来提高润滑性能的新方向。”

紧接着,杨佳瑞和郑泉水等<sup>[46]</sup>发明了一套激光刀口检测设备(图11(a)),采用该设备和高定向石墨,实验发现了高速(可达25 m/s)超润滑现象(图11(b))。

### 2.3 超润滑的独特属性

自2012年以来,经国内外多个课题组的努力,现在有了更多的实验结果和理论知识,来理解超润滑的本质及其与极低摩擦的不同。参照图12,以下是郑泉水课题组总结的对超润滑独特属性的最新认识。

特征1:非公度且“绝对”干净接触的诸如石墨烯之类的只有物理相互作用的晶面之间的摩擦,随滑移速度降低趋向于零。将这个现象称作为“零”摩擦。

特征2:“零”摩擦与接触面积无关,即可以实现不受尺度限制的“零”摩擦;且“零”摩擦可以在一定的正压力范围得到保持。

特征3:“零”摩擦带来两个独一无

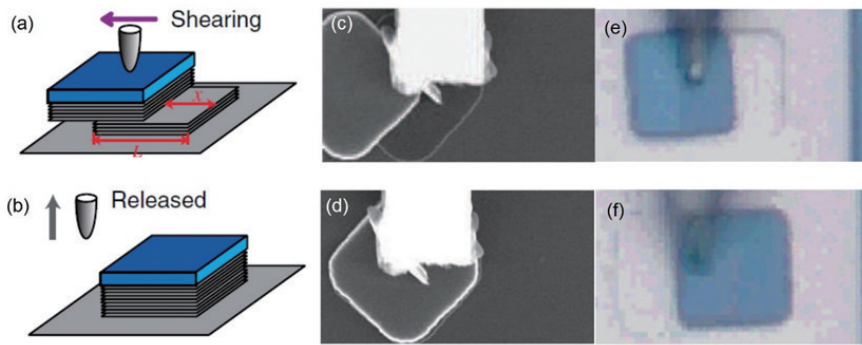


图 12 (a)、(b)石墨自缩回示意,其所示系统亦称为石墨岛;(c)、(d) SEM下观察到的石墨岛的自缩回现象;(e)、(f)光镜下观察到的自缩回现象<sup>[43]</sup>

二、特别重要的特性,首先是零磨损,其次是启动停止摩擦为“零”。

特征 4: 对于有限尺度的超润滑,摩擦主要发生在接触区边缘,来源于滑移过程中对表面吸附物(如水、碳氢化合物、微纳米颗粒)的清除、边缘原子的悬键及其拖带分子团的振动耗散等。

超润滑的上述特征不仅有别于通常的摩擦行为,也有别于极低摩擦行为。与超润滑相对照,极低摩擦虽然摩擦系数极小(0.001 量级及以下),但还是有一定的值,物理本质上不能趋向于零;极低摩擦也不具备特征 2 和 3。因此,按照上述特征,本文在图 4 中对摩擦类型作了一个分类。当然,要完全证实或证伪超润滑的上述基本特征还需假以时日。在下面的第 2.4 节中,我们将归纳判断超润滑具有上述特殊属性的相关实验观察和理论结果。

#### 2.4 超润滑特征的实验和理论基础

关于特征 1,因涉及面较广,故需较多的篇幅来介绍。郑泉水的课题组<sup>[44,46]</sup>是如何首次实现了微米尺度的超润滑呢?这背后有一个奇妙的现象。想象一下,把一块砖头交错叠放在另外一块同样大小的砖头上,上面的这块砖头会不会自发地(完全没有外力作用)通过滑移最后完全重合地叠在下面的砖头上呢?经验告诉我们这是不会发生的,因为有摩擦。然而,郑泉水和江博等<sup>[4]</sup>对于两个“砖头”是几微米大小的单晶石墨片、以非公度形式在[0001]晶面接触的系统,却实验观察到了自缩回运动(self-retracting motion,简称 SRM),直到上下石墨片完全叠合(图

12(e)、(f))。这是对晶体材料观察到 SRM 现象的首例,虽然曾经在多壁碳纳米管发现过类似现象<sup>[47,48]</sup>。

现在解释 SRM 现象为什么会发生。如图 12(a)所示,与完全叠合的情形相比,滑移了距离  $x$  的上下两片石墨系统的总的(可随  $x$  变化的)界面能为  $U=2\gamma_{0001}Bx+\sigma B(L-x)$ ,其中,  $\gamma_{0001}$  为[0001]晶面与空气的界面能,  $\sigma$  为非公度接触区的界面能,  $L$  和  $B$  分别为石墨块沿滑移方向的长度和垂直滑移方向的宽度。于是,滑开的石墨片将受到如下驱动自缩回运动的力  $F_{re}=dU/dx=\Gamma B$ ,其中,  $\Gamma=2\gamma_{0001}-\sigma$  恰好是石墨烯的解理能。顺带说一下,  $\Gamma$  的值直到 2015 年,利用了 SRM 现象及超润滑,才由瑞士的 E. Koren 课题组<sup>[49]</sup>和郑泉水课题组<sup>[50]</sup>独立地实现了直接实验测定。对于文献[14]实验用到的典型尺度  $B=3\ \mu\text{m}$ ,因为发生了 SRM 现象,抵抗自缩回运动的摩擦力必然小于  $F_{re}\approx 1\ \mu\text{N}$ 。实际

测得的摩擦力远小于  $1\ \mu\text{N}$ <sup>[50]</sup>。

必须指出的是,图 12 中错位接触的石墨片并非是由分开的两片石墨叠在一起的,而是由一个更厚的 HOPG 通过剪切滑移所形成。电子背散射衍射的测量结果和 SRM 现象表明<sup>[43]</sup>,实验所用的 HOPG 实际上是由许许多多厚度约为几到几十纳米、大小为几到几十微米的单晶石墨片所构成的多晶体,就像是单张 A4 纸片般的极薄“片石”所堆垒的“石墙”<sup>[43]</sup>;两个相邻的片状石墨单晶的接触是非公度的。因此,对于几微米大小的 HOPG 而言,将有一定概率,存在完全跨越整个石墨块的非公度接触面,对这个面做剪切并释放后,就出现了前述的 SRM 现象<sup>[4]</sup>。利用 SRM 现象发现超润滑现象的巧妙之处就在于,滑开的过程中,接触面是 HOPG 块体材料中的天然[0001]晶界面,因此是“绝对”干净的。进一步,虽然滑开后所暴露在空气中的[0001]晶面上难免有吸附物,但在自缩回运动的过程中,这些吸附物统统被晶面的边缘所刮扫,进入不到已回复的晶界之间。刘泽和郑泉水等<sup>[51]</sup>发现的这个刮扫效应,被称为纳米擦子效应。课题组待发表的实验结果表明,即使反复进行了百万量级次数的滑开-自缩回运动的接触面,还始终是“绝对”干净,从而实现了微米尺度、大气环境下的超润滑。

关于特征 2,背后也有一个有趣且带启发性的故事。清华大学微纳力学与多学科交叉研究中心(简称

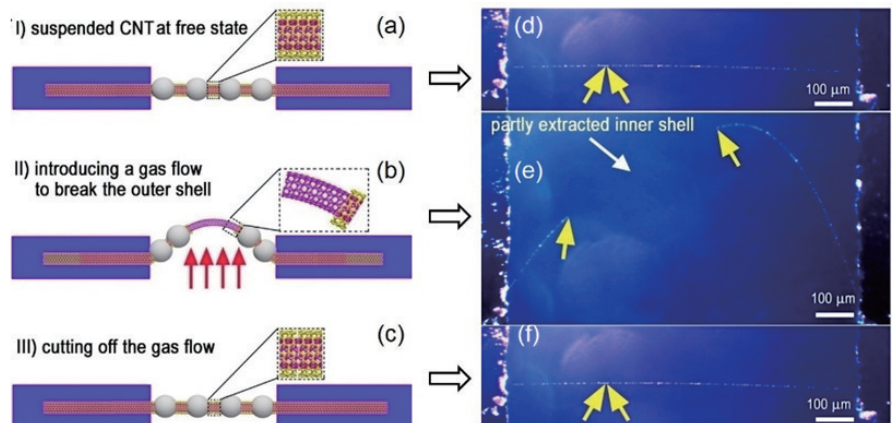


图 13 光学显微镜下看到碳管图像(a)~(c)示意图,(d)~(f)实验图片,分别表示用气流吹碳管前后碳管形状的变化

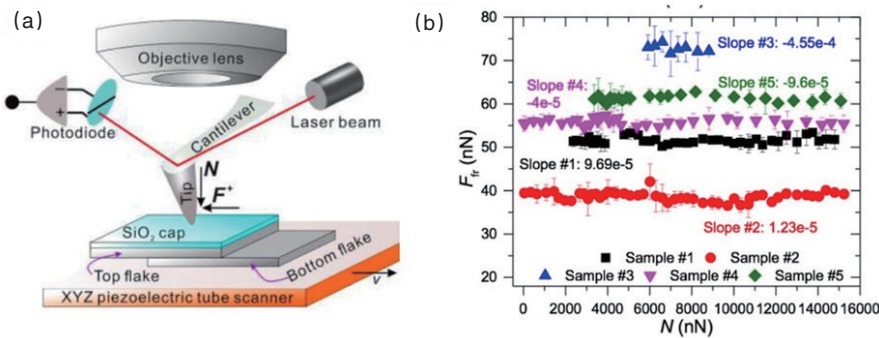


图 14 实验结果表明,超润滑状态下石墨岛滑与移摩擦力  $F_{fr}$  在一定正压力  $N$  范围内与  $N$  无关<sup>[55]</sup>。(a) 实验设置示意图;(b) 5 个样品测得的  $F_{fr}$ - $N$  关系

CNMM)魏飞和张莹莹生长了几乎无缺陷的宏观长度(半米长,目前还是世界上最长)双壁碳纳米管<sup>[52]</sup>。他们还发明了一个用光学显微镜就可以直接“看到”碳纳米管的方法<sup>[53]</sup>,就是沿着碳纳米管熏上一连串的微米颗粒(图 13(a),(d))。由此观察到了一个奇怪现象:将一根数厘米长的双壁碳纳米管固定两端并悬空中段后,用风去吹它,发现吹出了含“隐身”了一段的碳纳米管弧线(图 13(e))。把风撤去后,碳纳米管又回复的直线形式,中间的空白消失了(图 13(c),(f))。

在 CNMM 的一次内部报告会上,魏飞介绍了上述奇怪的现象。考虑到双壁碳纳米管管壁之间是天然绝对干净的,且绝大多数是非公度接触,郑泉水提出这很可能是一个超润滑效应,引起了魏飞、张莹莹及其学生张如范的兴趣,随后开展了相关研究。这样一个交叉合作导致了厘米长度超润滑现象的发现<sup>[54]</sup>。这个发现将超润滑的尺度从  $10\ \mu\text{m}$  扩大到了厘米,进一步支持了特征 2。

关于特征 3, C. C. Vu 和郑泉水等<sup>[55]</sup>首次获得了超润滑界面的摩擦力与系统外加正压力无关的实验证据。利用原子力显微镜(AFM)所组装的实验平台和 HOPG 的 SRM 现象(图 14(a)),测得摩擦系数随机地分布在  $-4.55 \times 10^{-4} \sim 9.69 \times 10^{-5}$  之间,实际上就是与正压力无关。实验中加载了所用 AFM 的特殊探针最大许可压力( $16\ \mu\text{N}$ , 对应压强  $1.7\ \text{MPa}$ )。今后需要构建新的实验方法和搭建新的设备,以最终测

得超润滑失效的临界压力。关于无磨损,郑泉水课题组一项待发表的实验结果表明,对石墨超润滑界面进行近千万次数的来回滑移,没有观察到磨损。

关于特征 4 的研究极其丰富,且有越来越多的肯定性实验结果。第一类支持迹象是,在  $250^\circ\text{C}$  范围内升温,可以将超润滑下的摩擦显著降低。图 11(b)给出了杨佳瑞和郑泉水等<sup>[46]</sup>测得的最大 SRM 速度  $V_m$  与温度的关系:室温时,  $V_m$  在亚毫米/秒量级,意味着这时的边缘摩擦接近自缩回力  $F = \Gamma B$ ; 温度在  $200 \sim 230^\circ\text{C}$  时,最大 SRM 速度(约  $25\ \text{m/s}$ )接近无摩擦时的理论值。可见,引起边缘摩擦的主要因素很有可能是吸附在边缘的水分子、碳氢化合物,因为在升温过程中,这些吸附物会从边缘脱吸附,所以摩擦力会降低。如图 15 所示,王稳和郑泉水等<sup>[50]</sup>实验所发现类似的温度对摩擦的影响,揭示了滑移过程中由摩擦引起的能量耗散,随温度的升高迅速降低至零的趋势。

第 2 类迹象是超润滑下的尺度效

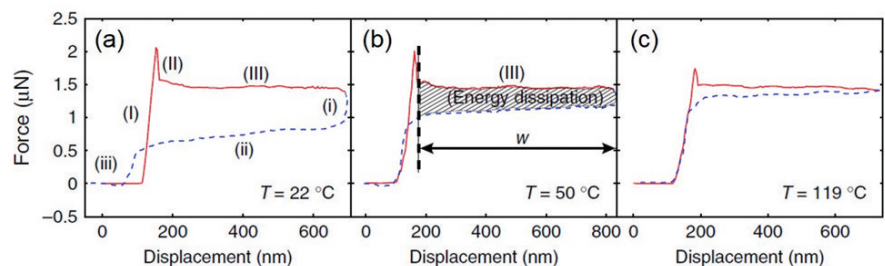


图 15 摩擦力-位移曲线<sup>[50]</sup>。红线为往前滑动,蓝色虚线为往回滑动,滑开-回复的力-位移闭环的面积表征着此过程中的能量耗散(图(b)),将其除以滑动距离  $w$  就得到滑开-回复过程中的平均摩擦力。实验结果表明,随着温度的升高,平均摩擦力大幅降低。同时边缘启动力(图中尖峰)也随之降低

忽视的因素。

理论方面, W. K. Kim 等<sup>[64]</sup>的模拟结果发现, 超润滑状态是否能够保持取决于相对滑移表面的面内相互作用强度和界面剪切强度的相对比值, 当面内较软, 界面间相互作用强度较强时, 超润滑状态会消失。A. Fasolino 等<sup>[65]</sup>的分子动力学模拟表明对于非公度接触的纳米尺度的石墨烯片, 摩擦力为零的状态只适合于一定范围内的正压力, 当正压力超过约 0.6 nN/atom (对应于压强 24 GPa) 时, 边缘开始起皱, 粘-滑 (stick-slip) 现象出现, 摩擦力产生。M. Urbakh 等<sup>[66]</sup>和 A. Fasolino 等<sup>[67]</sup>通过理论研究表明在高速和高温状态下, 纳米尺度的超润滑状态会被压制。而马明和 M. Urbakh 等<sup>[68]</sup>得到了准一维材料超润滑临界尺度的解析公式, 其理论预测与实验吻合良好<sup>[54]</sup>。最近, 欧阳稳根、马明、郑泉水和 M. Urbakh<sup>[69]</sup>提出了利用层状异质结构压制面外变形从而获得极低摩擦的方法, 为实现大尺度超润滑提供了新的思路。

### 3 超润滑的应用前景

近几年来超润滑领域所取得的突破性进展和对超润滑认识的迅速深入, 为超润滑从实验室研究走向技术创新应用打开了大门, 为感兴趣的年轻学子、发明家和创新技术投资者提供了一次重要机遇。为了加速对超润滑机理的认识, 增强中国在超润滑研究设备方面的开发, 科技部于 2013 年设立了由郑泉水领衔的国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目“纳米界面超润滑检测技术与机理研究”。2015 年, 在北京召开了由雒建斌、M. Urbakh 和郑泉水担任主席, 全球 20 余位超润滑/极低摩擦领域的顶尖专家参加的首届超润滑国际研讨会议。下面简要介绍超润滑在硬盘技术、太空探测、精密制造等领域的几个潜在重要应用, 抛砖引玉, 以期引发更多的技术创新设想和合作可能。

#### 3.1 超润滑硬盘技术: 从飞行到滑行

随着互联网技术的高速发展, 近年来人类社会进入了大数据和云存储的

时代。如今, 人们将数据不仅仅保存在个人具有局限性的存储设备上, 也越来越多地将数据上传于“云”端——一个看似“无限大”的数据存储设备中, 从而促使全球数据存储量呈现爆炸式增长。相对于以小、快为特色的固态硬盘 (SSD), 传统的机械硬盘 (HDD, 图 17 (a))

具有存储量大、数据存储安全可靠、和性价比高的优势, 在云存储的存储方式中占据绝对的支配地位。且云存储的出现, 对 HDD 产生了巨大的、甚至是“无限”增长的需求。然而, HDD 却长期陷入了如何进一步提高存储量和读写速度的技术瓶颈。

该技术瓶颈来自于 HDD 现有的读写磁头模式。磁头读写数据的原理, 是通过磁头与存储数据的磁介质 (即磁盘) 之间的磁感应。欲提高存储量, 一方面要提高磁介质的磁畴密度, 另一方面需要减少磁头与磁盘的间隙距离 ( $H$ )。为了读写数据, 磁头需要移动到不同的磁盘区域; 为了避免磁头与磁盘之间发生摩擦和磨损, 磁头在工作时悬浮在高速旋转的盘片上, 悬浮的力量来自于盘片旋转带动的气流。现有磁头与磁盘的间隙距离  $H$  由 3 部分组成 (图 17(b)): 保护磁盘不受腐蚀和磨损的类金刚石 (DLC) 薄膜厚度  $H_{\text{DLC}}$ 、该薄膜上的润滑剂薄膜厚度  $H_{\text{lub}}$  和保护磁头的 DLC 薄膜与润滑剂薄膜之间的空气层厚度  $H_{\text{air}}$ 。现在的主流大品牌硬盘飞行高度  $H_{\text{fly}}=H_{\text{air}}+H_{\text{lub}}$  已经低至 2~6 nm, 为了实现这一高度, 采用了极其精密的机械和控制系统。如何进一步减低  $H_{\text{fly}}$  已经变得十分困难和昂贵了。此外, 为了避免启停静摩擦, 读写头需不停地移进和移出磁盘表面, 导致采用更加复杂的机械结构, 限制了读写速度和进一步小型化。

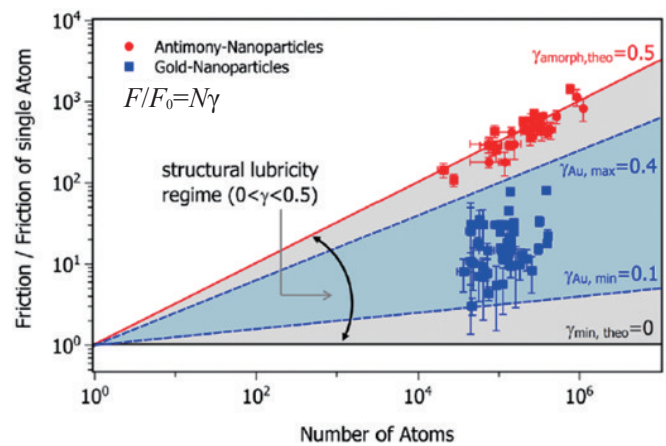


图 16 金属颗粒在 HOPG 表面摩擦力的尺度依赖关系 (引自文献[56])

因此, 降低  $H$  早已成为了提升 HDD 整体容量的最重要参数<sup>[70]</sup>。研究表明, HDD 磁头磁盘间隙  $H$  每减小 0.3~0.5 nm, 存储数据信号的错误率将会降低 1 倍<sup>[71]</sup>; 若 HDD 要实现从现在的 1 Tbit/in<sup>2</sup> 提升到 10 Tbit/in<sup>2</sup>, 磁头与磁盘的距离  $H$  要降低至 2 nm<sup>[72]</sup>。由于 DLC 极难做到 2 nm 以下, 这意味着磁头与磁盘之间的距离需要十分接近, 达到直接相互接触的距离, 因此只有接触式读写 (即  $H_{\text{fly}}=0$ ) 才能实现这样的目标。显然, 磁头磁盘间的摩擦与磨损将会成为制约接触式读写技术实现的核心挑战。

在 2010 和 2014 年郑泉水团队申请的两项国家发明专利<sup>[73, 74]</sup>中, 提出了两类超润滑机械硬盘技术。第 1 类, 将磁头的 DLC 薄膜改为石墨烯, 取消润滑层和空气层, 通过石墨烯与磁盘上的 DLC 层直接接触的超润滑 (图 17(c)), 来实现  $H_{\text{fly}}=0$  或  $H \approx 2$  nm 的磁头与磁盘之间的运动和数据读写。第 2 类, 进一步将磁介质上面的 DLC 层用石墨烯或其他二维晶体材料所替代, 可将  $H$  进一步降低到 1 nm 以下 (图 17(d))。若超润滑接触式硬盘技术得以实现, 则可在极少变动现有 HDD 技术的前提下, 将现有存储密度提高 10~15 倍。目前, 郑泉水团队在唐仲英基金会 (中国) 和北京市科委的资助下, 通过与以色列特拉维夫大学 M. Urbakh 教授、日本关西大学 Norio Tagawa 教授的研究组、以色列列

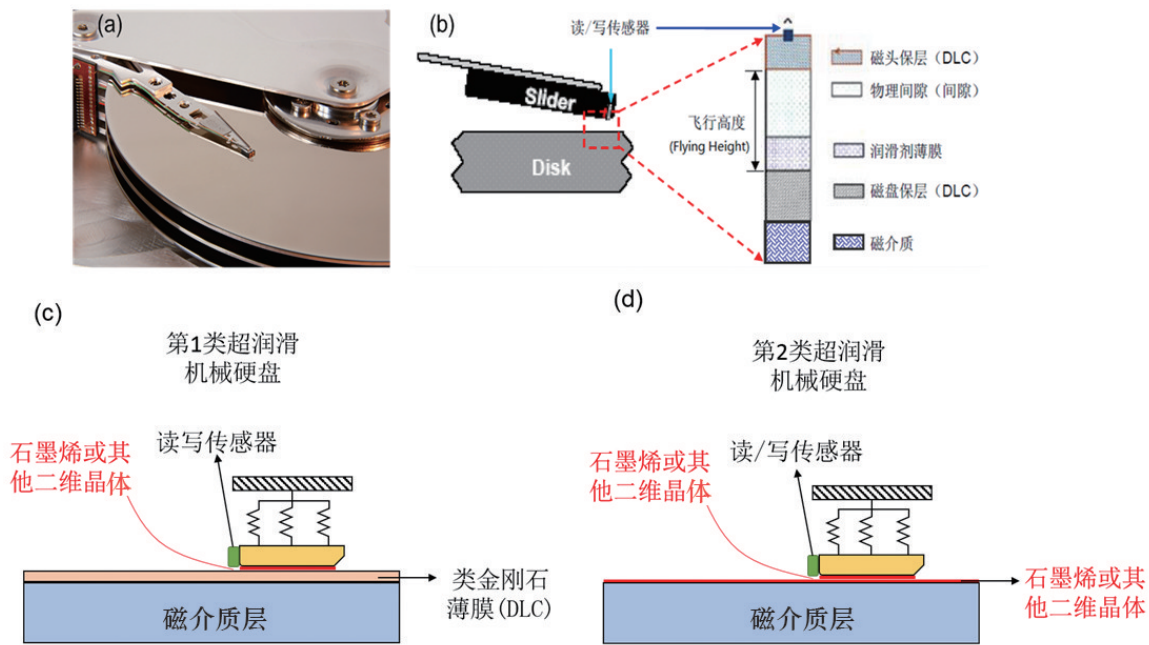


图 17 (a)机械硬盘 HDD 实物\*; (b)机械硬盘读写结构示意图\*; (c)和(d)分别为第 1 类和第 2 类超润滑机械硬盘的磁头磁盘结构示意图

明家 Gleb Zilberstein 等合作,正在进行有关技术的开发研究,在低速下实现了第 1 类接触式滑行方式的样机,受到世界上最大的硬盘技术公司 Western Digital 的密切关注。

### 3.2 超润滑助推太空技术

航天器如卫星、空间站所工作的太空环境有三大特色:微重力、极低温和近真空。微重力导致摩擦成了空间机械部件运动需要克服的主要阻力来源之一;极低温不但大幅增加金属间的摩擦系数<sup>[75]</sup>,而且使液体润滑难以使用。以上因素直接导致太空中摩擦问题显著,因此航天器渴望新的减摩技术。超润滑提供了一种可能的技术路径,特别是太空的近真空环境正好契合实现超润滑所需“绝对”干净接触的理想场所。下面以星载大型可展天线为例,说明超润滑可能带来的变革。

因为天线收发和分辨电磁信号的能力在理论上与其反射面的口径平方成正比<sup>[76]</sup>,故此大型星载天线在高分辨率对地观测、灾难定向救援、深空探测、空间信息安全等领域均有重要应用,近年来在国内外受到高度重视<sup>[77,78]</sup>。这类天线是目前世界上单位质量最昂贵的产品之一,只有几百公斤重,造价却与

重 14 吨的 F35 战斗机同量级。其尺寸巨大,当前最大口径约 15 m,下一代的目标在 30 m 级;天线在发射阶段须折叠后方能储存于火箭整流罩内,入轨后由可展机构展至工作状态<sup>[77]</sup>。

目前最前沿的一类大型星载天线是环形网状可展天线<sup>[79]</sup>(图 18(a)),最早由美国 Astromesh 公司研发,收拢口径不到 2 m,展开可达 12 m。其展开机制是电机收绳(图 18(b)~(d)),绳索过滑轮后将展开动力传递到各活动关节处。摩擦导致滑轮两侧绳索张力存在比例衰减现象<sup>[80]</sup>,多次过滑轮后张力幕次衰减以致远端

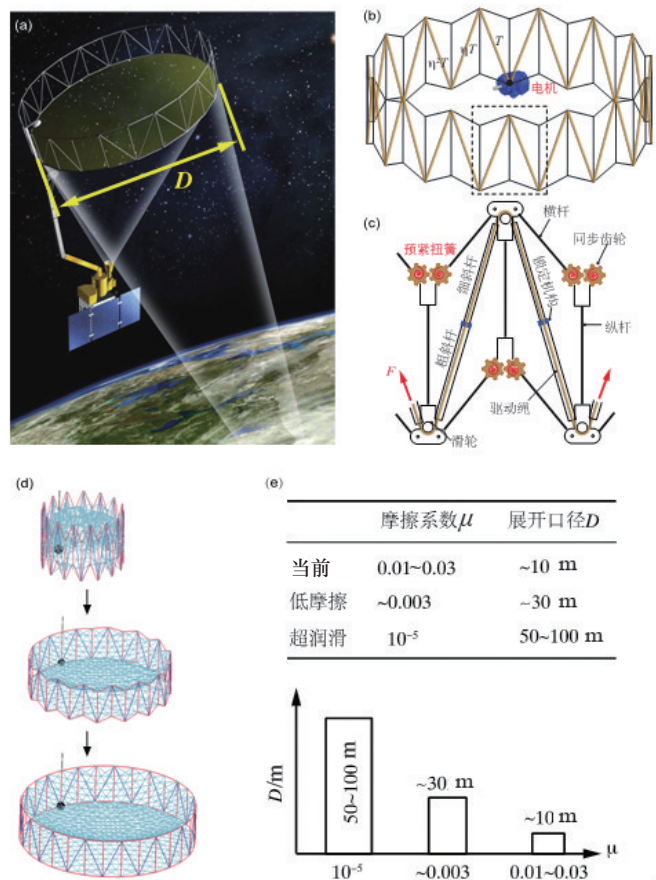


图 18 大型环形网状可展开天线<sup>[79]</sup>。(a)天线总体示意; (b)天线展开传力示意; (c)单跨展开原理图; (d)展开过程示意; (e)展开口径与摩擦系数的关系

有效驱动力大幅衰减,难以实现很大尺度的展开。此外,受到重量和升空时体积的限制,也不能通过在机构各关节处安置大量马达来克服超大尺度(如百米)展开遇到的摩擦阻力问题,而超润滑材料与技术的应用则可突破这个瓶颈:如果能够在每个滚轮轴上都实现超润滑,则可大幅降低摩擦带来的动力衰减,理论上展开口径与摩擦系数的关系如图 18(e)所示,实现超润滑技术将有望大幅提高天线分辨率。

航天技术中,类似的需要超润滑这个“新”技术的重要问题还有很多。例如,飞轮储能式不间断电源、飞轮式控制力矩陀螺、太阳帆板驱动机构和空间相机等各种空间活动机构,它们是航天器储能、姿态控制、有效载荷等分系统的核心部件,其寿命将直接影响航天器的整体寿命。鉴于上述情况,国家高度重视超润滑/极低摩擦在航天技术中的应用。前不久,中国航天科技集团公司五院 502 所张激扬牵头申报的国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目成功立项,该项目以解决空间活动部件的长寿命问题为目标,重点开展超润滑/极低摩擦技术空间应用的基础理论研究和空间应用的方法研究。

清华大学超润滑研究团队有着高度的意愿参与航天技术中超润滑的应用研究,希望通过多方合作,为世界深空科学和中国航天技术的发展作出独到的贡献。

### 3.3 精密制造和微小器件:超润滑时代

中国是制造大国,但还不能称为制造强国。举例说明中国作为制造大国与制造强国的一个主要差距。据中国海关信息,中国 2015 年 6 月出口金属加工机床 83 万台,总价 2.5 亿美元,同期进口近 1 万台,总价 7.8 亿美元。进口与出口单台机床的平均价之比,相差高达惊人的 200 多倍。机床的精度直接决定了加工产品的精度。因此,如果不能自主地生产出世界上顶尖高精度机床,便无法称得上真正意义上的制造强国。

为什么大量出口的机床卖不出好

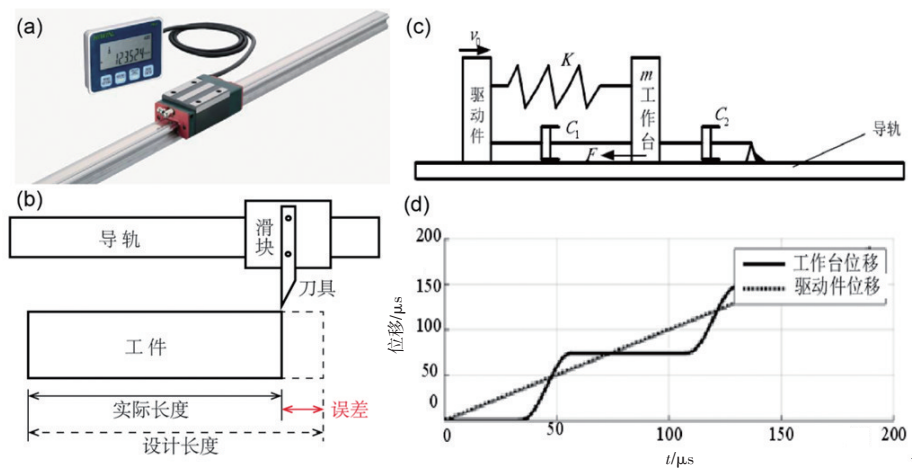


图 19 导轨与机床加工精度。(a)一个典型的导轨照片\*; (b)机床导轨定位误差带来加工工件的尺寸误差; (c)摩擦带来的导轨爬行运动的简化模型<sup>[81]</sup>; (d)导轨爬行时驱动件位移和工作台实际位移的相对误差<sup>[81]</sup>

价格,还需要花钱高价进口? 关键就是加工精度,其中一个核心要素是导轨的定位精度。

图 19 是一个典型的导轨照片及其工作示意图。由于导轨上用来定位的滑块启动时需克服的静摩擦力大于滑动摩擦力,而机械系统的刚度不能无限大,因此滑块就会产生周期性的跳跃与停顿间隔的爬行现象,如图 19(d)所示。爬行现象使得机床的伺服系统无法准确地控制装载工件或刀具的滑块运动到指定的位置<sup>[81]</sup>,由此就会造成工件的尺寸和形状误差。进一步,导轨运行一段时间后,摩擦带来的磨损导致导轨的表面恶化及配合精度下降,从而带来更严重的加工误差。

另外一个例子说明超润滑对微小器件可能有更加关键的影响。如上所述,由于摩擦的影响,限制了机械滑移式导轨的定位精度,使其一般在微米以上。通常要实现微米以下的高精度定位,需要使用压电陶瓷之类的材料。压电陶瓷是一种能够将机械能和电能互连续地转换的可变形材料。以在纳米科学与技术研究中的关键设备之一——原子力显微镜为例,控制施加在压电陶瓷两端的电压就可以使压电陶瓷产生应变,从而实现精度高达亚纳米(0.1 nm)级别的位移分辨率。对于定位装置而言,位移范围(或行程)和位移

分辨率(或精度)同样重要。压电陶瓷虽然分辨率很高,但其位移范围却很小。由于压电陶瓷的极限应变仅为  $10^{-3}$  量级,因此要实现毫米级的位移范围,就需用米级大小的压电陶瓷。可见,压电陶瓷具有一个明显短板,就是在小型化的条件下无法直接实现相对较大的位移范围。采用悬臂梁之类的变形式结构具有类似的问题,一般难以达到与构件尺度相近的位移。而对于一些微型传感器与执行器而言,需要在自身微型化的同时达到大的位移范围,例如大量程的微型位移传感器、用于纳米材料力学性能测试的微型拉伸器等。目前还没有其他方法来突破自身微型化的同时达到大的位移范围的技术瓶颈,而超润滑为实现运动器件在自身微型化同时保持大范围位移的功能提供了可能性。原因是,滑移模式所形成的位移可达到与样品尺度同样的量级,例如本身尺寸为  $5 \mu\text{m}$  的石墨微结构<sup>[14]</sup>可以在超润滑的状态下滑移超过  $3 \mu\text{m}$  的范围;其次是,超润滑的启动停止“零”摩擦特性。一个应用的例子是下面将介绍的林立和郑泉水等正在研制的超高精度大量程位移传感器技术——“超润滑容栅”<sup>[82]</sup>。

对于既能高分辨率(纳米级、亚纳米级)又能大量程(几十毫米以上)的线性位移传感器,现有的可行技术都是相

对测量(需要累积计数),它们的测量原理分为3种:激光干涉法(laser interferometry)、光栅法(optical gratings)和感应同步器法(inductosyn)。激光干涉法不仅非常昂贵,要求的使用空间也非常大,对环境的要求也非常苛刻。因此,激光干涉一般仅限于标定应用,不易批量使用。与激光干涉法相比,光栅法和感应同步器法已被批量应用。德国 Heidenhain(海德汉)公司的产品代表了目前光栅的前沿水平(250线/mm、线宽和线距均为 $2\ \mu\text{m}$ ),最高分辨率为 $10\ \text{nm}$ 。感应同步器法的代表性产品来自于美国的法兰德控制(Farrand Controls),在量程为 $250\ \text{mm}$ 时最高分辨率 $250\ \text{nm}$ 。对于 $360^\circ$ 角度测量(直径 $200\ \text{mm}$ )的应用,光栅法的最高分辨率为 $\pm 0.1''$ ;感应同步器法的最高分辨率为 $\pm 0.2''$ 。

另一种被广泛应用的是平行平板电容式位移传感器,能够实现绝对测量(不需要累积计数),然而目前却无法同时实现高精度大量程。我们知道平行板电容器的电容量与平板电极间的介质介电常数和两个极板的相对重叠面积成正比、而与两个极板间隙的平方成反比。根据这一原理,有两种方法来测量位移。第一种是变间隙式,此时运动方向垂直于极板,这种测量方式的量程很受限,一般只在几百个微米以内;第二种变面积式,此时运动方向平行于极板,这种测量方式的优点是测量范围较大,并且制造简单、生产成本低。但在实际应用中,第二种测量方式是非常困难的。这是因为,一般的变面积式的电容位移传感器<sup>[82]</sup>为了避免极板运动中发生接触摩擦,不得不采用 $200\ \mu\text{m}$ 左右的空气间隙(图20(a)),极板在平行方向运动时很难保证极板间隙不变,而电容对间隙变化又极其敏感,从而造成很大的测量误差。此外,测量环境的变化,例如最常见的空气污染和湿度变化带来介质介电常数的变化,也会造成额外的测量误差。如果采用一般的固体介质,启停摩擦和长时间工作的磨损又会带来严重的测量误差。

超润滑容栅是一种新型电容式位

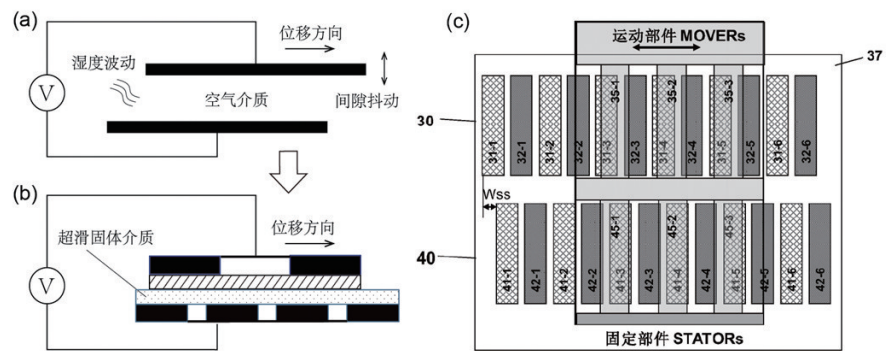


图20 超润滑容栅位移传感器(a)传统的以空气为介质的变面积式电容位移传感器,电容测量值易受空气湿度波动和电极板间隙抖动的影响;(b)新型的采用超滑固体介质的电容位移传感器;(c)电容位移传感器形成阵列式容栅结构以增大测量范围

移传感器,它同时实现了高精度大量程的位移测量并且是绝对测量。超润滑容栅使用一对由二维晶体材料制成的超滑运动副取代了空气介质(图20(b)),使相互运动的表面从非接触到直接接触。这种直接接触的结构消除了间隙和介电常数的变化,从而使通过面积变化测量位移的精度和可靠性大大提高。

通过将电容极片以阵列排布形成容栅式结构(图20(c)),传感器可获得往复循环的三角波形测量信号,进一步经多组信号的补偿和叠代可实现大量程绝对位移测量<sup>[83]</sup>。容栅测量技术分辨率的提高可以通过减小电极宽度来达到,但电极的最小宽度受极片之间的间隙约束,因为极片的宽度对极片之间的间隙的比值需要保持一个10以上的数值以保证测得信号的质量。超滑运动副取代空气介质使极片之间的间隙至少减小为原来的几十分之一,从而使电极的最小宽度也同比例地减小,因此传感器的分辨率可以增大至少几十倍。此外,极片之间的间隙的减小有利于器件的信噪比增大和器件的微型化。最近,作为新型容栅技术的证实,林立和郑泉水团队研制了直径为 $60\ \text{mm}$ 的 $360^\circ$ 全方位角度传感器,实验测得分辨率高达万分之一度。这一结果进一步表明大量程超润滑容栅线性位移传感器有可能达到亚纳米级的分辨率。

#### 4 结论及展望

经过20多年的发展,特别是最近几年实现的突破,超润滑和极低摩擦在实验和理论上都取得了长足进步。实验方面,实现了从微米到厘米尺度的室温、大气环境下的超润滑和微米尺度的高速超润滑<sup>[43,46,54]</sup>,实现了宏观尺度下多个摩擦副如二硫化钼<sup>[22]</sup>、类金刚石<sup>[29,30]</sup>和石墨烯涂层<sup>[31]</sup>、水基液体润滑<sup>[32-35]</sup>、无定型碳膜<sup>[37,38]</sup>等的极低摩擦;理论方面,对于超润滑的物理机制有了较完整的理解<sup>[4,27,39,61-63,66-69]</sup>,并开始构建相应的理论体系。这些成果,充分表明了超润滑和极低摩擦具有很大的实现工业级应用的潜力。

根据目前的认识,总结实现理想的超润滑需具备如下3个前提条件。

- 1) 接触的两个表面必须是晶面,甚至不能有单个原子厚度的台阶,且面内刚度足够高。
- 2) 表面原子与面外原子之间需是范德华相互作用,而不能是化学键(共价键、金属键、离子键甚至氢键)。
- 3) 表面间绝对干净,不能有哪怕是原子、分子大小的附着物。

技术应用需要大面积接触,这时上述3个条件变得十分苛刻。可见,在通往超润滑技术应用的道路上,不会一帆风顺,将面临很多挑战。

第1项挑战来自于材料方面,即一时难以实现能够同时满足上述条件1)和2)的大面积接触面。例如,公认的

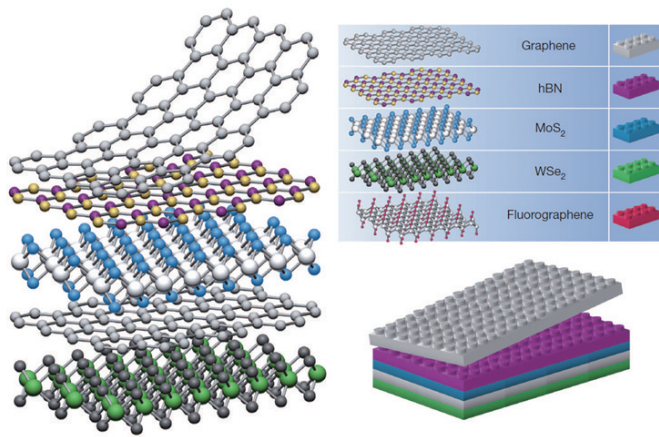


图 21 二维晶体材料示意<sup>[86]</sup>

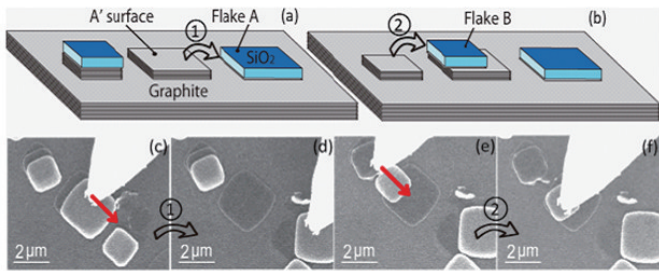


图 22 石墨纳米擦子<sup>[51]</sup>

可加工成工业级最平表面的材料之一单晶硅,实际上无法避免原子级台阶。另一类材料是无定型表面(如类金刚石,即DLC),但该类表面有非常多的未饱和原子(即表面悬键)。即使是物理表面,如果不是单晶,则晶界处的化学键也使得条件2)不满足。

幸运的是,自2004年发现石墨烯可单独存在<sup>[84,85]</sup>、且2010年诺贝尔物理学奖授予了这项发现以来,以石墨烯为代表的二维晶体材料受到了极大关注<sup>[58,86]</sup>(图21),从而在面积二维晶体材料制备上发展迅速。二维晶体材料的共同特点是面内原子通过非常强的 $\sigma$ 化学键相互作用,而层间原子是极弱的物理相互作用,即范德华力。所以这类材料具非常高的面内抗拉伸刚度和强度。以石墨烯为例,其杨氏模量高达1 TPa,是目前已知强度最高的材料<sup>[87]</sup>。可见,二维晶体材料是超润滑材料的绝好候选者。石墨烯外的其余二维晶体材料如二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)、六方氮化硼(hBN)、二硒化铌(NbSe<sub>2</sub>)也具有

类似的性质<sup>[58]</sup>(关于这部分的详细论述见文献[20])。不过对这些材料超润滑行为的研究,目前还主要停留在理论阶段,如Wang等<sup>[88]</sup>采用第一原理计算发现氟化石墨烯和二硫化钼异质结能实现稳定的超润滑。而O. Hod课题组<sup>[89]</sup>基于Registry Index方法<sup>[90]</sup>计算,结果表明由石墨烯和六方氮化硼组成的异质结由于二者的晶格失配,它们的界面是天然非公度接触,能实现稳定的超润滑。

另外一项突破是加州理工Nai-Chang Yeh教授实现了室温生长石墨烯<sup>[91]</sup>。大尺度材料制备方面,最近的一项突破是2014年韩国三星研究院Jae-Hyun Lee等在锗基底上制备出的直径达5 cm的无褶皱单晶石墨烯<sup>[92]</sup>。该研究组还证明可以将制备成的石墨烯完整地转移到二氧化硅/硅基底上,且不存在褶皱。此项研究成果为以石墨烯作为表面层、制备出宏观尺度的超润滑表面提供了强有力的支持和启发。一般而言,即使有了

大尺度的二维单晶体,如何将其转移到一个平整的基底上并实现无褶皱,依然极具挑战<sup>[92]</sup>。

如何实现大尺度二维单晶表面之间绝对干净的接触是一项更大的挑战。只要暴露在环境中一会儿,表面上就将吸附很多水分子、碳氢化合物、PM<sub>2.5</sub>等。即使在超净室,也避免不了吸附。人们可以想象到太空去实现这样的目标,但成本会高得令人难以接受。因此,一个较为现实的方案是:先接触上,然后通过某种方法把接触区的吸附物从接触区排除出去。这正是下面将要讨论的问题。

实验方面,目前已经发现了两种清除接触区吸附物的有效方法。第1个是2011年由刘泽和郑泉水等<sup>[51]</sup>提出的纳米擦子方法(图22)。由于石墨烯面外变形极易(极其柔软),且石墨烯层与层之间的相互作用很弱但有效力程达数纳米(范德华力),因此,将一小块石墨片放置在一个平整表面(如石墨[0001]晶面、硬盘存储区上面的DLC镀层等)后,当表面吸附物只是原子、分子或纳米颗粒时,石墨片处于直接接触的石墨烯(除被吸附物顶住的部分外)的大部分区域,将与下面的表面吸附在一起。又由于石墨烯面内刚度很大,当石墨块滑移时,吸附住的石墨烯边缘将刮掉运动前面的吸附物。如图22所示的实验结果表明,这个方法不仅可以彻底地清除掉石墨片接触区以外的吸附物<sup>[51,55]</sup>,也可以高效率地清除接触区的吸附物<sup>[93]</sup>。

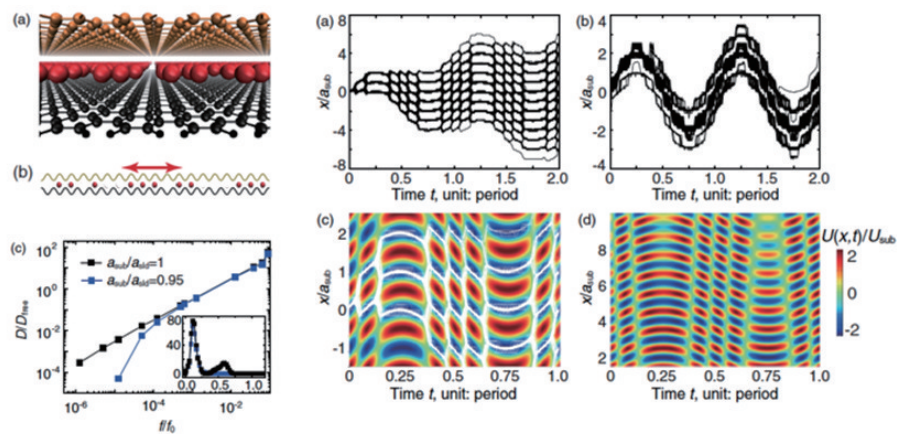


图 23 界面自清洁机理

然而,纳米擦子方法有可能面临石墨烯边缘容易起皱和撕裂的挑战<sup>[59]</sup>,这方面的研究非常重要,值得深入进行。

作为第2种方法,马明、郑泉水和 M. Urbakh 等<sup>[93]</sup>最近通过实验和理论研究表明,室内环境下,两片叠加在一起非共度接触的石墨片之间的摩擦力,随着来回相互擦拭的次数增加而迅速减小(图 23),表明确有清除界面中的吸附物(颗粒或分子原子)数量的作用,但达不到超润滑的“零”摩擦标准。文献<sup>[93]</sup>揭示了一个新的机理,就是这种来回擦拭可将界面中吸附物的扩散性提高 3~10 个量级。

需要指出的是,我们不仅要追求理想的境界——超润滑,这将仍然是一个漫漫长征路,也要追求大尺度的极低摩擦,因为当前就有不少重大技术需求。有关后者的最新进展是美国 Argonne

国家实验室的 A. Sumant 课题组 2015 年在《Science》上所报道的发现<sup>[90]</sup>,即可以采用在类金刚石颗粒表面和二氧化硅表面间加入石墨烯小片与纳米金刚石的方法,实现宏观尺度的极低摩擦。该方法巧妙地将减小有效接触面积与形成非公度表面结合起来,其面临的主要问题实际上与绝大多数极低摩擦面临的问题类似,即加入的纳米金刚石会引起工业中常用表面的严重磨损,且其对于环境湿度有严格的要求(在高湿度下失效)。我们深信,已经得到应用的极低摩擦和即将产生应用的超润滑研究将长期并存和相互促进。随着二维晶体材料制备的迅猛发展,后者将获得越来越多的应用。

**后记:** 本文第 3.1、3.2、3.3 小节分别由张首沫、赵治华和董华来与林立起

草,其他各节由郑泉水起草,欧阳稳根和马明补充。全文由郑泉水修改定稿,欧阳稳根统一全文格式和添加参考文献。受篇幅限制,本文集中介绍超润滑、以及极低摩擦和纳米摩擦等研究与超润滑密切相关部分的主要进展。由于作者的学识及认识的局限,对重要文献难免有遗漏和论述不当之处,特致歉意,并欢迎批评指正。

**致谢:** 在本文撰写过程中,得到了张俊彦研究员等许多宝贵的修改意见。此外,汪洲、瞿苍宇和龚阳玉洁等提供了部分资料。

**注:** 本文标注符号\*处,统一代表有关图片引自公开的网站。

## 参考文献 (References)

- [1] Perkins S. Ice proved cool way to move stones for Forbidden City[N/OL]. 2013-11-05. <http://www.nature.com/news/ice-proved-cool-way-to-move-stones-for-forbidden-city-1.14090>.
- [2] Fall A, Weber B, Pakpour M, et al. Sliding friction on wet and dry sand[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(17): 175502.
- [3] Urbakh M, Klafter J, Gourdon D, et al. The nonlinear nature of friction[J]. *Nature*, 2004, 430(6999): 525-528.
- [4] Vanossi A, Manini N, Urbakh M, et al. Colloquium: Modeling friction: From nanoscale to mesoscale[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2013, 85(2): 529-552.
- [5] Socoliuc A, Gnecco E, Maier S, et al. Atomic-scale control of friction by actuation of nanometer-sized contacts[J]. *Science*, 2006, 313(5784): 207.
- [6] Li Q, Tullis T E, Goldsby D, et al. Frictional ageing from interfacial bonding and the origins of rate and state friction[J]. *Nature*, 2011, 480(7376): 233-236.
- [7] Kawai S, Benassi A, Gnecco E, et al. Superlubricity of graphene nanoribbons on gold surfaces[J]. *Science*, 2016, 351(6276): 957-961.
- [8] Bylinskii A, Gangloff D, Vuletić V. Tuning friction atom-by-atom in an ion-crystal simulator[J]. *Science*, 2015, 348(6239): 1115-1118.
- [9] Choi J S, Kim J-S, Byun I-S, et al. Friction anisotropy: Driven domain imaging on exfoliated monolayer graphene[J]. *Science*, 2011, 333(6042): 607-610.
- [10] Ben-David O, Cohen G, Fineberg J. The dynamics of the onset of frictional slip[J]. *Science*, 2010, 330(6001): 211-214.
- [11] Holmberg K, Andersson P, Erdemir A. Global energy consumption due to friction in passenger cars[J]. *Tribology International*, 2012, 47: 221-234.
- [12] Erdemir A, Martin J M. Superlubricity[M]. Elsevier, 2007.
- [13] Walraven J A. Failure mechanisms in MEMS[C]//International Test Conference. 2003: 828-833.
- [14] Zheng Q, Jiang B, Liu S, et al. Self-retracting motion of graphite microflakes[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(6): 067205.
- [15] Szlufarska I, Chandross M, Carpick R W. Recent advances in single-asperity nanotribology[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(12): 123001.
- [16] Urbakh M, Meyer E. Nanotribology: The renaissance of friction[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(1): 8-10.
- [17] Hirano M, Shinjo K. Atomistic locking and friction[J]. *Physical Review B*, 1990, 41(17): 11837-11851.
- [18] Shinjo K, Hirano M. Dynamics of friction: Superlubric state[J]. *Surface Science*, 1993, 283(1): 473-478.
- [19] 欧阳稳根. 结构超润滑新约化模型[D]. 北京: 清华大学航天航空学院, 2016.
- [20] Cahangirov S, Ciraci S. Superlubricity in Layered Nanostructures[M]//Gnecco E, Meyer E. *Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale*. Cham: Springer International Publishing, 2015: 463-487.
- [21] Hirano M, Shinjo K, Kaneko R, et al. Anisotropy of frictional forces in muscovite mica[J]. *Physical Review Letters*, 1991, 67(19): 2642-2645.
- [22] Martin J, Donnet C, Le Mogne T, et al. Superlubricity of molybdenum disulfide[J]. *Physical Review B*, 1993, 48(14): 10583-10586.
- [23] Dienwiebel M, Verhoeven G S, Pradeep N, et al. Superlubricity of graphite[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92(12): 126101.
- [24] Verhoeven G S, Dienwiebel M, Frenken J W. Model calculations of superlubricity of graphite[J]. *Physical Review B*, 2004, 70(16): 165418.
- [25] Zheng Q, Liu Z. Experimental advances in superlubricity[J]. *Friction*, 2014, 2(2): 182-192.
- [26] Robinson P. Graphite super lube works at micron scale[EB/OL]. 2012-05-28. <http://www.rsc.org/chemistryworld/2012/05/graphite-super-lube-works-mi>

- cron-scale.
- [27] Müser M H. Structural lubricity: Role of dimension and symmetry[J]. *Europhysics Letters*, 2004, 66(1): 97–103.
- [28] Leiden University. ERC grant helps Joost Frenken on the road to superlubricity[EB/OL]. 2010–11–01. <http://research.leiden.edu/news/erc-grant-helps-joost-frenken-on-the-road-to-superlubricity.html>.
- [29] Erdemir A. Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films[J]. *Tribology International*, 2004, 37(11–12): 1005–1012.
- [30] Berman D, Deshmukh S A, Sankaranarayanan S K R S, et al. Macroscale superlubricity enabled by graphene nanoscroll formation[J]. *Science*, 2015, 348(6239): 1118–1122.
- [31] Penkov O, Kim H–J, Kim H–J, et al. Tribology of graphene: A review[J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 2014, 15(3): 577–585.
- [32] Liu P, Liu Y, Yang Y, et al. Mechanism of Biological Liquid Superlubricity of *Brasenia schreberi* Mucilage[J]. *Langmuir*, 2014, 30(13): 3811–3816.
- [33] Li J, Zhang C, Luo J. Superlubricity achieved with mixtures of polyhydroxy alcohols and acids[J]. *Langmuir*, 2013, 29(17): 5239–5245.
- [34] Li J, Liu Y, Luo J, et al. Excellent Lubricating Behavior of *Brasenia schreberi* Mucilage[J]. *Langmuir*, 2012, 28(20): 7797–7802.
- [35] Luo J, Lu X, Wen S. Developments and unsolved problems in nano-lubrication[J]. *Progress In Natural Science*, 2001, 11(3): 173–183.
- [36] Ma ZZ, Zhang CH, Luo JB, et al. Superlubricity of a mixed aqueous solution[J]. *Chinese Physics Letters*, 2011, 28(5): 056201.
- [37] Chengbing W, Shengrong Y, Qi W, et al. Super-low friction and super-elastic hydrogenated carbon films originated from a unique fullerene-like nano-structure[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(22): 225709.
- [38] Wei L, Zhang B, Zhou Y, et al. Ultra-low friction of fluorine-doped hydrogenated carbon film with curved graphitic structure[J]. *Surface And Interface Analysis*, 2013, 45(8): 1233–1237.
- [39] Müser M H. Theoretical studies of superlubricity[M]//Gnecco E, Meyer E. *Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale*. Cham: Springer International Publishing, 2015: 209–232.
- [40] He G, Müser M H, Robbins M O. Adsorbed layers and the origin of static friction[J]. *Science*, 1999, 284(5420): 1650–1652.
- [41] Müser M H, Wenning L, Robbins M O. Simple microscopic theory of Amontons's laws for static friction[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86(7): 1295–1298.
- [42] Shen J, Liu G, Huang K, et al. Subnanometer Two-dimensional graphene oxide channels for ultrafast gas sieving[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(3): 3398–3409.
- [43] Liu Z, Yang J, Grey F, et al. Observation of microscale superlubricity in graphite[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(20): 205503.
- [44] Liu Z, Zhang S–M, Yang J–R, et al. Interlayer shear strength of single crystalline graphite[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2012, 28(4): 978–982.
- [45] Cartwright J. Nanomachines could benefit from superlubricity[EB/OL]. 2012–04–05. <http://physicsworld.com/cws/article/news/2012/apr/05/nanomachines-could-benefit-from-superlubricity>.
- [46] Yang J, Liu Z, Grey F, et al. Observation of high-speed microscale superlubricity in graphite[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(25): 255504.
- [47] Cumings J, Zettl A. Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes[J]. *Science*, 2000, 289(5479): 602–604.
- [48] Zheng Q, Jiang Q. Multiwalled carbon nanotubes as gigahertz oscillators[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 88(4): 45503.
- [49] Koren E, Lörtscher E, Rawlings C, et al. Adhesion and friction in mesoscopic graphite contacts[J]. *Science*, 2015, 348(6235): 679–683.
- [50] Wang W, Dai S, Li X, et al. Measurement of the cleavage energy of graphite[J]. *Nature communication*, 2015, 6: 7853.
- [51] Liu Z, Bøggild P, Yang JR, et al. A graphite nanoeraser[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(26): 265706.
- [52] Zhang R, Zhang Y, Zhang Q, et al. Growth of half-meter long carbon nanotubes based on schulz-flory distribution[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 6156–6161.
- [53] Zhang R, Zhang Y, Zhang Q, et al. Optical visualization of individual ultralong carbon nanotubes by chemical vapour deposition of titanium dioxide nanoparticles[J]. *Nature Communication*, 2013, 4(4): 1727.
- [54] Zhang R, Ning Z, Zhang Y, et al. Superlubricity in centimetres-long double-walled carbon nanotubes under ambient conditions[J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(12): 912–916.
- [55] Vu C C, Zhang S, Li Q, et al. Observation of Normal Force-independent Superlubricity in Mesoscopic Graphite Contacts[J]. *arXiv preprint arXiv: 1602.02557*, 2016.
- [56] Dietzel D, Ritter C, Mönninghoff T, et al. Frictional Duality Observed during Nanoparticle Sliding[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(12): 125505.
- [57] Dietzel D, Feldmann M, Schwarz U, et al. Scaling Laws of Structural Lubricity[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(23): 235502.
- [58] Lee C, Li Q, Kalb W, et al. Frictional characteristics of atomically thin sheets[J]. *Science*, 2010, 328(5974): 76–80.
- [59] Deng Z, Smolyanitsky A, Li Q, et al. Adhesion-dependent negative friction coefficient on chemically modified graphite at the nanoscale[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(12): 1032–1037.
- [60] Egberts P, Han G, Liu X Z, et al. Frictional Behavior of Atomically-Thin Sheets: Hexagonal-Shaped Graphene Islands Grown on Copper by Chemical Vapor Deposition[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 5010–5021.
- [61] Pawlak R, Ouyang W, Filippov A E, et al. Single-Molecule Tribology: Force Microscopy Manipulation of a Porphyrin Derivative on a Copper Surface[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 713–722.
- [62] Pierno M, Bruschi L, Mistura G, et al. Frictional transition from superlubric islands to pinned monolayers[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(8): 714–718.
- [63] Varini N, Vanossi A, Guerra R, et al. Static friction scaling of physisorbed islands: the key is in the edge[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(5): 2093–2101.
- [64] Kim W K, Falk M L. Atomic-scale simulations on the sliding of incommensurate surfaces: the breakdown of superlubricity[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(23): 235428.
- [65] Van Wijk M, Dienwiebel M, Frenken J, et al. Superlubric to stick-slip sliding of incommensurate graphene flakes on graphite[J]. *Physical Review B*,

- 2013, 88(23): 235423.
- [66] Filippov A E, Dienwiebel M, Frenken J W M, et al. Torque and twist against superlubricity[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(4): 046102.
- [67] van den Ende J A, de Wijn A S, Fasolino A. The effect of temperature and velocity on superlubricity[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2012, 24(44): 445009.
- [68] Ma M, Benassi A, Vanossi A, et al. Critical Length Limiting Superlow Friction[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(5): 055501.
- [69] Ouyang W, Ma M, Zheng Q, et al. Frictional Properties of Nanojunctions Including Atomically Thin Sheets[J]. *Nano Letters*, 2016, 16(3): 1878-1883.
- [70] Marchon B, Olson T. Magnetic spacing trends: from LMR to PMR and beyond[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2009, 45(10): 3608-3611.
- [71] Wood R W. The feasibility of magnetic recording at 1 Terabit per square inch[J]. *IEEE Transactions On Magnetics*, 2000, 36(1): 36-42.
- [72] Wood R W, Miles J, Olson T. Recording technologies for terabit per square inch systems[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2002, 38(4): 1711-1718.
- [73] 郑泉水, 程曜, 刘益伦. 一种硬盘设备: 中国. 201010115892[P]. 2010-08-14.
- [74] 郑泉水, 张首沫. 读写接触式硬盘的磁头、硬盘设备及转移方法: 中国. 103824566A[P]. 2014-05-28.
- [75] Gamulya G, Kopteva T, Lebedeva I, et al. Effect of low temperatures on the wear mechanism of solid lubricant coatings in vacuum[J]. *Wear*, 1993, 160(2): 351-359.
- [76] Balanis C A. *Antenna Theory: Analysis and Design*[M]. Wiley, 2015.
- [77] Tibert G. Deployable tensegrity structures for space applications[D]. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2002.
- [78] 胡海岩, 田强, 张伟, 等. 大型网架式可展开空间结构的非线性动力学与控制[J]. *力学进展*, 2013, 43(4): 390-414.
- [79] Thomson M W, Marks G W, Hedgpeth J M. Light-weight reflector for concentrating radiation[P]. 1997.
- [80] Attaway S W. The mechanics of friction in rope rescue[C]//International Technical Rescue Symposium, 1999: 1-16.
- [81] 李亚辉. 机床导轨爬行机理及抑制方法研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2015.
- [82] Li Lin, 张冬冬, 郑泉水. 电容式接触型位移测量传感器及传感系统: 中国. 201610390990.3[P]. 2016-06-03.
- [83] 林立. 电容式传感器及组合电容式位移测量传感系统: CN104677390A[P]. 2015-06-03.
- [84] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [85] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M, et al. The structure of suspended graphene sheets[J]. *Nature*, 2007, 446(7131): 60-63.
- [86] Geim A, Grigorieva I. Van der Waals heterostructures[J]. *Nature*, 2013, 499(7459): 419-425.
- [87] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. *Science*, 2008, 321(5887): 385-388.
- [88] Wang L F, Ma T B, Hu Y Z, et al. Superlubricity of two-dimensional fluorographene/MoS<sub>2</sub> heterostructure: a first-principles study[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(38): 385701.
- [89] Leven I, Krepel D, Shemesh O, et al. Robust superlubricity in graphene/h-BN heterojunctions[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(1): 115-120.
- [90] Hod O. The registry index: A quantitative measure of materials' interfacial commensurability[J]. *Chemphyschem*, 2013, 14(11): 2376-2391.
- [91] Boyd D A, Lin W H, Hsu C C, et al. Single-step deposition of high-mobility graphene at reduced temperatures[J]. *Nature Communication*, 2015, 6: 6620.
- [92] Lee J H, Lee E K, Joo W J, et al. Wafer-scale growth of single-crystal monolayer graphene on reusable hydrogen-terminated germanium[J]. *Science*, 2014, 344(6181): 286-289.
- [93] Ma M, Sokolov I M, Wang W, et al. Diffusion through bifurcations in oscillating nano- and microscale contacts: Fundamentals and applications[J]. *Physical Review X*, 2015, 5(3): 031020.

(责任编辑 刘志远)