2020 年度陈嘉庚科学奖专辑

陈嘉庚科学奖——技术科学奖

徐建斌

清华大学教授, 中国科学院院士, *Friction* 主编, 主要从事纳米摩擦学和纳米制造研究. 在薄膜润滑、超滑等领域有重要贡献, 曾获国家科学技术奖 4 项、美国 STLE(Society of Tribologists and Lubrication Engineers) 国际奖、中国摩擦学分会最高成就奖等.

获奖项目名称

摩擦中微粒作用机制及超滑机理

获奖项目介绍

徐建斌与合作者发明了纳米级润滑膜厚度测量仪, 提出了分子膜润滑的物理模型, 建立了薄膜润滑理论; 实现了液体中纳米颗粒运动状态和速度分布的测量, 揭示了液体中纳米微粒的行为及其与固体表面间的作用机制; 首次在蒸发水滴中直接观测到 Marangoni 流动, 解决了百年来水滴蒸发过程是否存在 Marangoni 流动的悬案, 提出新的 Marangoni 流动判据, 并应用于集成电路晶圆制造中, 大幅度降低了晶圆表面残留颗粒数量, 制备出超光滑表面晶圆(R_a 0.05 nm). 率领团队开展了广受重视的国际前沿方向——超滑研究, 发现了新的超滑体系, 揭示出液体超滑机理, 建立了基于摩擦诱导化学反应、流体动压效应、双电层效应和水合效应共同作用的超滑理论模型, 将液体和固体的摩擦系数均降低了约两个数量级, 分别可达 0.0003 和 0.00004. 超滑被认为是一项颠覆性技术, 在制造、医疗、航空、航天、水下航行等方面有巨大的应用前景, 为解决人类高能耗问题提供了一个重要途径.

超滑与摩擦起源的探索

雒建斌

清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084

E-mail: luojb@tsinghua.edu.cn

2020-04-29 收稿, 2020-07-03 修回, 2020-07-06 接受, 2020-07-07 网络版发表

国家自然科学基金(51527901)资助

摘要 摩擦消耗掉全世界约1/3的一次能源, 磨损致使大约80%的机器零部件失效, 每年因摩擦、磨损造成的经济损失约占国内生产总值(gross domestic product, GDP)的2%~7%。对于中国这样的制造大国, 摩擦、磨损造成的损失占比较高。仅以5%计算, 2019年我国因摩擦、磨损造成的损失就可能达4.95万亿元。因此, 如何减少摩擦、降低磨损是大家广为关注的问题, 也是影响人类社会走向绿色、环保、有效利用资源和能源的关键因素之一。探索摩擦起源, 实现超滑状态成为摩擦学研究的重大使命。超滑就是将摩擦系数呈数个数量级的降低, 同时伴随磨损率呈数量级下降的一种新技术。本文重点介绍了我们课题组近期在超滑和微观摩擦能量耗散机制方面的研究进展, 同时也对国内外相关研究进行了简要评述。

关键词 摩擦学, 液体超滑, 固体超滑, 摩擦起源, 量子摩擦学

摩擦学是研究相对运动表面之间的摩擦、磨损和润滑规律及其控制技术的一门学科。它涉及机械、交通运输、航空航天、冶金、海洋、化工、生物工程等诸多工业领域。据统计, 摩擦消耗掉全世界约1/3的一次能源, 磨损致使大约80%的机器零部件失效, 而且50%以上的机械装备恶性事故都起源于润滑失效或过度磨损。根据不同国家经济模式的差异, 每年因摩擦、磨损造成的经济损失大约占其国内生产总值(gross domestic product, GDP)的2%~7%。我国作为制造大国, 在生产与制造过程中对资源和能源的利用率不高, 虽然最近10余年单位GDP能耗有较大幅度的降低, 但仍然远高于国际平均水平。若按GDP的5%计算, 2019年我国因摩擦、磨损造成的损失达4.95万亿元。因此, 开发和应用先进摩擦与润滑技术实现能源与资源节约的潜力巨大。

另外, 机械产品中的摩擦界面除了起到传递运动和能量的作用, 还对装备的效率、噪音、精度、腐蚀、可靠性和寿命等性能具有重要甚至是决定性作用。

新的摩擦学理论与技术有望为解决人类社会面临能源短缺、资源枯竭、环境污染和健康问题提供有效的解决方案。因此, 揭示摩擦的起源, 探索能量耗散规律和材料磨损机制, 研制润滑减摩降磨技术, 以减少摩擦和控制磨损, 对国民经济的发展具有重要意义。

1 摩擦起源

摩擦因何而起一直是人们关注的问题。1699年, 法国物理学家Amontons在法国科学院作了一个引起很大震动的报告。他提出摩擦来自正压力, 与物体大小无关, 并认为两个不平表面的凹凸体相互啮合, 相对运动必须把载荷从一个啮合位置升起越到另一个啮合位置, 从而引起以摩擦力形式表现出来的能量损耗^[1]。1734年, 英国物理学家Desaguliers提出了“黏着学说”, 认为产生摩擦力的真正原因在于摩擦表面存在分子(或原子)间力的作用^[1]。1785年, 法国物理学家Coulomb开展了著名的摩擦实验, 确立了摩擦产生的凹凸学说, 并归

引用格式: 雒建斌. 超滑与摩擦起源的探索. 科学通报, 2020, 65: 2966–2978

Luo J B. Investigation on the origin of friction and superlubricity (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 2966–2978, doi: [10.1360/TB-2020-0505](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0505)

纳出古典摩擦定律: (1) 摩擦力大小与接触面间的正压力成正比; (2) 摩擦力大小与名义接触面积无关; (3) 静摩擦力的极限值大于动摩擦力; (4) 摩擦力的大小与滑动速度无关^[1]. 1804年, 英国爱丁堡大学的Leslie对摩擦凹凸学说提出质疑, 认为从能量角度看, 微凸体接触时, 上坡与下坡会大致平衡, 因此对整个体系而言, 能量基本没有变化. 此质疑一直没有得到很好的回答^[2]. 19世纪50年代, 英国剑桥大学的Bowden和Tabor^[3]经过系统的实验研究, 将黏着学说与凹凸学说相结合, 提出了微凸体黏着摩擦理论. 他们认为, 真实接触面积由于微凸体的塑性变形形成黏着结点, 而摩擦起源于黏着结点的剪切和塑性变形, 并提出摩擦力与真实接触面积和法向载荷成正比. 至此, 从宏观甚至介观角度看, 摩擦的起源似乎已经得到比较圆满的解释.

随着纳米科技的发展, 人们可以直观地看到原子图像, 可以进行接近理想光滑平面间的摩擦. 此时, 有两个实验结果引起了摩擦起源的再次讨论. (1) 在两个理想光滑表面间发生相对滑移, 既没有微凸体接触, 也没有发生黏着, 但仍然存在摩擦; (2) 在近乎理想光滑表面用一个原子或原子级针尖做滑移实验, 微凸体问题可以忽略, 但仍然存在stick-slip摩擦现象, 消耗能量. 因此, 关于摩擦的起源再次引起人们的兴趣. 从本质上看, 摩擦能量耗散与材料界面电子和声子的微观动力学相关, 这些能量耗散均发生在原子尺度和超快时间尺度内(fs~ns范围). 要想实现对能量耗散过程的探测, 在没有合适的探测仪器前, 人们开始借助于计算机模拟研究, 从而引起对原子级摩擦模型的关注.

由Tomlinson^[4]于1929年提出的独立振子模型是人们最为关注的模型, 如图1(a)所示. 他将摩擦界面上的相互作用视作通过弹簧连接到刚性支承上的原子与周期势场的相互作用. 当原子D沿EF方向划过原子B时, 若原子D、B之间仅在引力范围, 原子B、C之间的运动可逆, 即整个过程不存在能量耗散; 若原子D、B之间从引力进入斥力范围, 则原子B首先在原子D的引力下

脱离原子C向原子D移动, 当B、D之间进入斥力时, 原子B会突然回弹, 向原子C靠近, 形成原子B的振动或释放热量. 于是, 该过程是不可逆过程, 所消耗的能量就是摩擦功. 后来, 人们将该系统抽象为图1(b)所示的独立弹簧振子系统. 由于该模型由Prandtl^[5]首先于1928年提出, 也被称为Prandtl-Tomlinson模型. 但是, Tomlinson真正解释了其与摩擦的关系, 并提出两表面相对滑动时的摩擦系数 μ 为

$$\mu = q \frac{A_0 \bar{l}}{e \bar{p}}, \quad (1)$$

其中, q 为与滑移方向、晶格点阵类型相关的常数; A_0 为两个原子间在靠近过程移动 $\bar{l}$ 距离时的平均吸引力; e 为下表面平均原子间距; $\bar{p}$ 为载荷作用下上、下表面间一个原子(或分子)对的斥力统计平均值. Tomlinson^[4]认为摩擦力只与两表面处于斥力状态的原子数目相关, 原子间斥力的合力等于法向力, 因此法向力大小决定着处于斥力(或接触)状态原子数目的多少, 故而法向力与真实接触面积是对应的.

独立振子模型简单地认为界面上各原子的振动互不影响、各自独立地进行, 与实际情况存在较大差异. 1938年, Frenkel和Kontorova^[6]在这一模型基础上发展出复合振子模型^[7], 不仅考虑了原子间的相互作用, 还将模型中的周期势场也替换为通过弹簧网络连接起来的一系列界面原子, 该模型也被称为Frenkel-Kontorova-Tomlinson模型. 复合振子模型虽然形式上更加复杂, 但是没有改变弹簧变形能向振动能量转变这一核心特征, 并同样认为回弹振动是能量耗散的主要途径.

原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)的发明使得当年Tomlinson设想的摩擦过程得以实现. 同时, 20世纪90年代分子动力学模拟技术的兴起, 使得该过程变得更加清晰逼真. 原子级摩擦起源的模拟研究认为, 系统中原子在周期势场中运动时不断发生弹簧变形能到原子振动能量的转化, 振动的激发使能量不可逆地在固体中以声子的形式耗散掉^[8~12].

图1 原子级摩擦模型. (a) Tomlinson模型; (b) Prandtl-Tomlinson模型; (c) Frenkel-Kontorova-Tomlinson模型
Figure 1 Atomic friction model. (a) Tomlinson model; (b) Prandtl-Tomlinson model; (c) Frenkel-Kontorova-Tomlinson model

要真正探测摩擦过程中声子、电子的能量耗散,还有三大困难: (1) 声子、电子耗散过程均发生在超快时间尺度内(ps~fs量级), 摩擦过程的声子、电子行为实验模拟和探测是一个比较困难的工作. (2) 固体也不会像Tomlinson模型那样是理想晶体, 界面往往会伴随着缺陷和杂质的出现, 尤其在大气环境下, 摩擦界面容易出现层间共价键和大分子吸附的化学钉扎现象等. (3) 真实的摩擦过程如图2所示, 除了存在声子、电子耗散外, 还发射X射线、可见光、等离子体等, 同时伴随着材料形变、化学反应等, 使揭示摩擦起源变得更为困难.

Filleter等人^[12]通过分子动力学模拟发现, 摩擦产生过程将伴随声子、电子及声-电耦合模式的能量耗散. Hu等人^[13,14]研究了自组装膜、石墨烯等体系的动力学失稳和黏滑摩擦行为, 结果表明, 表面结构公度性、横向刚度等对黏滑摩擦和能量耗散有重要影响. 滑动动能的耗散形式主要是滑动过程产生晶格振动, 从而使能量不可逆地以声子的形式耗散掉. 对于金属和半导体, 除了声子激发外, 滑动表面间还会由于激发态电子的晶格散射产生欧姆热而导致声-电耦合模式的能量耗散^[15]. Kisiel等人^[16]发现, 超导态下摩擦耗散主要以声子模式为主导, 电子模式被极大抑制. 我们课题组的研究表明, 原子尺度摩擦是由滑动诱导的界面

图2 摩擦过程能量耗散

Figure 2 Energy dissipation during frictions

电荷密度波动决定的^[17].

摩擦过程的声子耗散测量目前还未见文献报道. 我们课题组研制出摩擦能量耗散测量系统(图3), 可以实现摩擦过程的各种发射, 声子、电子耗散过程, 分子取向变化, 微摩擦力和超低摩擦系数等的测量. 为了探索缺陷对能量耗散过程的影响, 针对二维过渡金属硫化物材料中的不同缺陷类型(点缺陷、线缺陷和面缺陷)^[18-21]开展了研究(图4).

我们课题组Liu等人^[22]通过等离子体轰击的办法

图3 摩擦能量耗散测量系统

Figure 3 Frictional energy dissipation measurement system

在原始样品上制造缺陷,并对原始样品和缺陷样品的瞬态吸收图像进行分析,如图5所示.图5(a)汇总了不同等离子体轰击时间(0、10、30、40 s)下激子浓度分布状况随时间变化规律,发现随着缺陷密度的增大,激子扩散常数减小,不同等离子体轰击时间样品中激子扩散系数 D 分别为2.98、1.96、1.41和0.75 $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$.等离子体轰击时间为40 s的样品中,激子扩散常数约为原始样品的1/4.图5(b)显示了缺陷样品的激子扩散长度随等离子轰击时间的变化曲线,表明缺陷可以显著降低扩散长度,降低幅度超过3倍.因此,通过利用瞬态吸收成像系统对激子扩散过程的直接成像得出结论,原始样品中的激子扩散系数和扩散距离较大,而在缺陷样品中缺陷捕获中性激子造成激子耗散能量更快,并且激子扩散长度显著减少,如图5(c)所示.对于缺陷处形成的束缚激子,其可以通过辐射复合或其他非辐射复合(转为晶格振动等)途径耗散其能量.

迄今为止,摩擦的起源,特别是与真实摩擦过程相关的声子、电子耗散问题仍然有待进一步研究.

2 固体超滑

固体超滑概念是在20世纪90年代初由Hirano和Shinjo^[23]提出的.他们根据Frenkel-Kontorova-Tomlinson模型,从理论上预测了当两晶面在某些特定方向上发生相对运动时,晶面间处于非公度状态,摩擦力会完全消失,并将这种状态称为超滑(superlubricity).随后,

许多学者对固体超滑开展研究,因为一旦摩擦可以消失,人类将获益匪浅.人们一方面从理论上探索超滑状态的实现条件和机制,另一方面从实验上寻找具有超滑特性的材料.

绝对零摩擦的工况在工程中几乎是不可能实现的.但是,如果运用超滑原理,将滑动摩擦系数成几个数量级的降低,也是对人类的重大贡献.人们定义摩擦系数在0.001量级或更低的状态为超滑.1998~2001年,Luo等人^[24,25]提出了超滑拟解决的问题.人们首先在二维材料上发现了超滑特性,如二硫化钼、氮化硼、石墨以及石墨烯等^[26~30].由于二维材料层间相互作用力非常弱且能实现非公度接触,为实现超滑提供了条件.早期固体超滑工作可以追溯到1993年,当时Martin等人^[26]在超高真空条件下发现 MoS_2 涂层的摩擦系数可以降低至 10^{-3} 量级,他们将其归因于富硫基面上的摩擦各向异性.Dienwiebel等人^[29]研究了高定向石墨的真空超滑行为,认为层间弱的作用力和不完全接触是导致低摩擦的原因.郑泉水课题组的Yang等人^[31]基于激光刀口法建立了一套检测石墨片自恢复运动的设备,研究了石墨片在解理滑移后的自恢复现象,在微米尺度和25 m/s的速度下实现了超滑.Chhowalla和Amaratunga^[32]制备了一种在惰性气氛和湿度45%的空气下具有超滑性能类富勒烯结构的 MoS_2 薄膜,并将超滑机理归因于弯曲S-Mo-S片层结构的稳定性和抗氧化性能.由于对二维材料超滑结构的严格要求,一些在2000年初从事这一

图4 MoS_2 中的线缺陷(a), (b)^[18]、 MoS_2 中的裂缝(c)~(f)^[19,20]和 MoS_2 中的边界(g)^[21]
Figure 4 Line defects in MoS_2 (a), (b)^[18], cracks in MoS_2 (c)~(f)^[19,20], and boundaries in MoS_2 (g)^[21]

图5 少层WS₂样品在不同等离子体轰击时间(0、10、30、40 s)下缺陷对电子耗散的影响。(a) 高斯函数拟合瞬态吸收图像(激子浓度分布)中沿水平方向横截面曲线所获得的方差随时间变化规律, 实线为拟合直线; (b) 缺陷样品中激子扩散长度随等离子体轰击时间的变化曲线; (c) 原始样品和缺陷样品中激子扩散行为的示意图^[22]

Figure 5 Effects of defects on electron dissipation under different plasma treatment time (0, 10, 30 and 40 s) in few-layer WS₂ sample. (a) The time evolution of the variances of Gaussian profiles for different plasma treatment time. The solid lines are the linear fits. (b) Exciton diffusion length of sample with different plasma treatment time; (c) schematic diagram of exciton diffusion behavior in pristine and defective samples^[22]

领域工作的科学家往往倾向于使用“结构超润滑”代替“超滑”一词, 以避免认为其与超导、超流等众所周知的物理现象有关。

超滑理论建立在两个晶面非公度的基础上, 因此超滑具有滑移方向的依赖性, 即只有在特定的滑移方向才可以实现超滑。2017年, 我们课题组^[33]实现了二维材料间多点接触的鲁棒性超滑, 其与滑移方向无关, 打破了传统结构超滑的滑移方向依赖性问题。后来, 我们课题组^[34]使用AFM尖端直接滑动石墨, 并在2.52 GPa接触压力下获得了0.0003的摩擦系数。近期, 我们又开发了一种热辅助机械剥落和转移方法, 将不同类型的二维材料包裹在AFM尖端, 使尖端能够直接检测层间耦合, 实现了 10^{-4} ~ 10^{-5} 摩擦系数^[35]。这些工作都与滑

移方向无关。近期还有许多该方面的工作^[36~40], 使得超滑研究不断扩展和深入。

另一类超滑材料是DLC(diamond-like carbon)薄膜, 由美国Argonne实验室的Erdemir^[41]首先发现。他们利用等离子体增强化学气相沉积(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)方法制备了含氢DLC薄膜, 该薄膜在干燥惰性气体条件下可以实现超滑, 这种超滑起因被归结为高硬度和表面氢悬键的饱和和作用^[42]。DLC超滑经常需要在惰性气体中实现, 针对如何突破此缺点, 很多研究者做了不同的尝试。Freyman等人^[43]发展了一种硫掺杂氢化DLC薄膜, 在50%相对湿度的环境下, 可维持0.004的超低摩擦系数, 其原因是S-C键有更高的结合能。Zhang等人^[44~46]在空气环境下

实现了固体润滑薄膜的超低摩擦(摩擦系数为0.008). 我们课题组制备的a-C:H和a-C:H:Si膜可以在空气环境下实现0.001左右的超滑状态^[47]. 近期有关于石墨/DLC、DLC/DLC等不同材料配副实现超滑的报道^[48-50].

最近, Zhang等人^[51]研发了新型超滑副. 他们采用新型的环保抛光液抛光了石英表面, 用PECVD同时制备出多层石墨烯沉积的石英球、石英抛光板和微米球, 在室温大气环境下, 可以实现摩擦系数为0.006的超滑状态(图6), 并认为剥落的石英片以及多层石墨烯沉积的微米球的摆动和滑移实现了宏观超滑.

我们课题组Chen等人^[52]利用离子束可控生长技术制备了硅掺杂强韧化类金刚石碳膜, 研发了新型的鲁

棒性宏观超滑体系, 在大气湿度环境下获得了摩擦系数为0.006的超低摩擦状态(图7), 并认为在摩擦副表面原位构筑纳米级的类硅胶润滑层可有效屏蔽环境水分子对金属表面的摩擦化学侵蚀. 同时, 硅胶润滑层诱导吸附水分子在受限空间的有序化剪切行为保证了超滑状态的实现.

3 液体超滑

润滑是减少摩擦的主要手段. 润滑的使用可以追溯到公元前数千年, 但是理论性研究始于1687年牛顿做了一个非常著名的平行平板间的黏性流动实验, 发现几乎所有普通流体的阻力与流速梯度呈线性关系, 提出了液体的内摩擦力(剪应力)与黏度和剪应变成正

图6 石英片与多层石墨烯微球形成的超滑^[51]

Figure 6 Superlubricity formed by quartz flake with multilayer graphene microspheres^[51]

图7 硅掺杂类金刚石碳膜屏蔽湿度效应形成的超滑^[52]

Figure 7 Superlubricity formed by moisture shielding effect of silicon doped diamond-like carbon film^[52]

比, 即

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \quad (2)$$

其中, 黏度 η 成为润滑领域非常关注的参数. 1886年, 雷诺提出流体动压润滑方程, 简称雷诺方程, 建立了润滑的理论基础. 其后, 相继发展出了边界润滑(1921年)、弹性流体动力润滑(1949年)和薄膜润滑(1994年)理论. 通过降低黏度可以有效减少摩擦. 然而, 随着黏度降低, 摩擦副的承载能力降低, 可能导致润滑失效, 摩擦反而增加. 这就成为一对难解的矛盾. 因此, 许多研究致力于在保证润滑条件下如何降低润滑油的黏度. 一般认为黏度与压力、温度、剪应变率、分子结构等相关. 我们课题组Shen等人^[53]发现, 等效黏度与摩擦副间隙、分子的极性有关(图8). 在此基础上, 可以归纳出考虑分子结构、固体表面特性和外电场作用下的润滑膜厚度与黏度的关系式为

$$\eta = \eta_0 + k e^{-\alpha h}, \quad (3)$$

其中, η 为纳米间隙中等效黏度, 单位为mPa s; η_0 为润滑油的体相黏度或表观黏度, 单位为mPa s; h 为润滑膜厚度, 单位为nm; k 、 α 为常数, 与润滑分子的分子量、结构、极性、外加电场的强弱有关.

从式(3)可见, 在纳米间隙中, 润滑油的黏度会指数上升. 然而, 许多摩擦副在微凸体接触处膜厚经常处于纳米量级, 并且压力很高. 因此, 靠降低黏度的方法来大幅度地降低摩擦是不可行的. 人们试图另辟蹊径, 探索新的原理. 1938年, 苏联物理学家Kapitza Peter Leonidovich发现氦II(Helium II)在2.172 K时流动的内摩擦接近于0, 其黏度为 $<10^{-11}$ Pa s, 比空气流动还顺畅100万倍. 物理界将此现象称为超流. 由于其只有在极低温

下才可以出现, 需要大量耗能制冷, 因此, 对于摩擦学而言, 其没有太大价值.

1987年, Tomizawa和Fischer^[54]发现, 水基润滑条件下, 磨合后的氮化硅陶瓷(Si_3N_4)摩擦系数 <0.002 . 20世纪90年代, 以色列Jacob Klein小组^[55]在两个云母表面通过静电吸附作用形成聚合物分子刷(grafted polymer brushes), 如图9所示, 其间的摩擦系数可以达到0.001量级甚至以下. 后来, 用盐水作为云母间的润滑剂, 可以实现摩擦系数达到0.0001量级, 他们将其归结为水合作用的结果^[56]. Klein小组的实验压力比较小, 在7 MPa左右. 此后, 日本的Kato和Adachi课题组^[57]用 Si_3N_4 作为摩擦副, 纯水润滑, 磨合2 h后, 获得稳定的超低摩擦系数(0.007), 由于其为面接触, 压力在20 MPa以内.

20世纪90年代, 我们课题组试图用驻极体表面实现超滑, 但没有成功. 在此期间, 提出了超滑拟解决的诸多问题, 并提出液体超滑的概念^[24,25]. 虽然液体超滑与固体超滑的机制、理论完全不同, 但它们的目标一致: 均希望将摩擦系数呈数量级的降低. 从2010年开始, 我们分别发现了磷酸基超滑体系^[58-60]、生物液体超滑^[61]、基于酸与多羟基醇混合溶液超滑体系^[62-66]、油基超滑^[67-69]、碱性溶液超滑^[70,71]等.

我们课题组Li等人^[58-60]通过对磷酸基超滑机理的分析, 发现超滑与溶液中的氢离子密切相关, 并提出了氢离子超滑模型. 我们结合酸-醇体系超滑、酸和甘油体系超滑、碱溶液超滑等, 逐步归纳出实现液体超滑的三大机制: 流体动压作用^[67-69,72]、双电层作用^[73,74]和水合作用^[56,70,71,75]. 如图10所示, 有时一种机制就可以实现超滑, 有时需要2种或3种机制的联合作用. 在此三大机制的支撑下, 液体超滑承压性能从过去的

图8 等效黏度与油膜厚度的关系^[53]. 浓度: 2%; 接触压力: 0.174 GPa

Figure 8 Relationship between effective viscosity and oil film thickness^[53]. Concentration: 2%; contact pressure: 0.174 GPa

图9 水合润滑^[55]

Figure 9 Hydration lubrication^[55]

图10 超滑机制模型

Figure 10 Model of superlubricity

10 MPa左右提高到300 MPa, 体系由水剂扩展到溶液(酸、碱、盐)、醇基、油基等多个体系, 摩擦副材料由云母、陶瓷扩展到蓝宝石、金属、DLC膜等, 液体超滑才真正成为了一个重要领域。

油基液体超滑^[67-69,76-80]的出现使超滑的应用面大大扩大。液体超滑在酸(碱)泵、水基润滑副、轻载油基摩擦副等方面可以走向应用。但是, 要做到大规模应用还存在两大缺陷需要克服: 一是承担能力还需要提高, 希望达到GPa量级; 二是使用工况还需要拓展。我们课题组Ge等人^[81,82]将氧化石墨烯添加到离子液体中, 将

超滑的承载压力提高到600 MPa左右。Wang等人^[83]将黑磷加入水中, 尝试提高承载能力。近期研究表明, 可以将承载能力提高到GPa量级。因此, 超滑走向工程应用的时机已经到来。Luo和Zhou^[84]提出了“超滑工程(superlubricative engineering)”的概念, 分析和预测了超滑可能进入的工业领域。

超滑在生物领域也有重要应用价值, 如我们发现的莼菜超滑^[61,85]也可能在制药方面有潜在的应用价值。人体器官之间存在的多种聚合物水溶液能起到很好的润滑效果, 人们开发的各种人工关节润滑液均具有良好的超滑特性^[86-94], 有可能获得重要应用。

4 总结与展望

摩擦的起源与超滑密切相关, 二者均有重大进展, 特别是超滑作为一项颠覆性技术, 不断取得突破。固体超滑已经在众多的二维材料、DLC、洋葱结构等材料上实现了超滑, 摩擦系数可以降低至 10^{-5} 量级, 承压能力提高达2 GPa以上。在液体超滑方面, 已经提出3种超滑实现机制, 发现了10余种超滑体系, 摩擦系数下降到0.0001量级, 接触压力提高到了GPa量级。因此, 超滑工程的时代即将到来。

参考文献

- 1 Dowson D. History of Tribology. 2nd ed. London: Professional Engineering Publishing, 1998
- 2 Bowden F P, Tabor D. Friction—An Introduction to Tribology. London: Heine Mann Educational Books Ltd., 1974
- 3 Bowden F P, Tabor D. The Friction and Lubrication of Solid. London: Oxford University Press, 1954. 233–250
- 4 Tomlinson G A. CVI. A molecular theory of friction. *Lond Edinb Dublin Philos Mag J Sci*, 1929, 7: 905–939
- 5 Prandtl L. Ein gedankenmodell zur kinetischen theorie der festen körper. *J Appl Math Mech*, 1928, 8: 85–106
- 6 Frenkel Y, Kontorova T. On the theory of plastic deformation and twinnin. *Phys Z Sowietunion*, 1938, 13: 1–10
- 7 Weiss M, Elmer F J. Dry friction in the Frenkel-Kontorova-Tomlinson model: Static properties. *Phys Rev B*, 1996, 53: 7539–7549
- 8 Socoliuc A, Bennewitz R, Gnecco E, et al. Transition from stick-slip to continuous sliding in atomic friction: Entering a new regime of ultralow friction. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 134301
- 9 Hu Y, Zhang T, Ma T, et al. Molecular dynamics simulations on atomic friction between self-assembled monolayers: Commensurate and incommensurate sliding. *Comput Mater Sci*, 2006, 38: 98–104
- 10 Xu Z, Huang P. Study on the energy dissipation mechanism of atomic-scale friction with composite oscillator model. *Wear*, 2007, 262: 972–977
- 11 Volokitin A I, Persson B N J. Near-field radiative heat transfer and noncontact friction. *Rev Mod Phys*, 2007, 79: 1291–1329
- 12 Filleter T, McChesney J L, Bostwick A, et al. Friction and dissipation in epitaxial graphene films. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 086102
- 13 Wang H, Hu Y Z, Zhang T. Simulations on atomic-scale friction between self-assembled monolayers: Phononic energy dissipation. *Tribol Int*, 2007, 40: 680–686
- 14 Xu L, Ma T B, Hu Y Z, et al. Vanishing stick-slip friction in few-layer graphenes: The thickness effect. *Nanotechnology*, 2011, 22: 285708
- 15 Gudehus G. Sliding friction, physical principles and applications. *Mech Cohes-Frict Mater*, 1998, 3: 365
- 16 Kisiel M, Gnecco E, Gysin U, et al. Suppression of electronic friction on Nb films in the superconducting state. *Nat Mater*, 2011, 10: 119–122
- 17 Wang L, Zhou X, Ma T, et al. Superlubricity of a graphene/MoS₂ heterostructure: A combined experimental and DFT study. *Nanoscale*, 2017, 9: 10846–10853
- 18 Wang S, Lee G D, Lee S, et al. Detailed atomic reconstruction of extended line defects in monolayer MoS₂. *ACS Nano*, 2016, 10: 5419–5430

- 19 van der Zande A M, Huang P Y, Chenet D A, et al. Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide. *Nat Mater*, 2013, 12: 554–561
- 20 Wang S, Qin Z, Jung G S, et al. Atomically sharp crack tips in monolayer MoS₂ and their enhanced toughness by vacancy defects. *ACS Nano*, 2016, 10: 9831–9839
- 21 Chen Q, Li H, Xu W, et al. Atomically flat zigzag edges in monolayer MoS₂ by thermal annealing. *Nano Lett*, 2017, 17: 5502–5507
- 22 Liu H, Wang C, Zuo Z, et al. Direct visualization of exciton transport in defective few-layer WS₂ by ultrafast microscopy. *Adv Mater*, 2020, 32: 1906540
- 23 Hirano M, Shinjo K. Atomistic locking and friction. *Phys Rev B*, 1990, 41: 11837–11851
- 24 Luo J, Wen S, Lawrence K Y L, et al. Progresses and problems in nano-tribology. *Chin Sci Bull*, 1998, 43: 369–378
- 25 Luo J B, Lu X C, Wen S Z. Developments and unsolved problems in nano-lubrication. *Prog Nat Sci*, 2001, 11: 173–183
- 26 Martin J M, Donnet C, Le Mogne T, et al. Superlubricity of molybdenum disulphide. *Phys Rev B*, 1993, 48: 10583–10586
- 27 Hirano M, Shinjo K, Kaneko R, et al. Observation of superlubricity by scanning tunneling microscopy. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 1448–1451
- 28 Sasaki N, Kobayashi K, Tsukada M. Atomic-scale friction image of graphite in atomic-force microscopy. *Phys Rev B*, 1996, 54: 2138–2149
- 29 Dienwiebel M, Verhoeven G S, Pradeep N, et al. Superlubricity of graphite. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 126101
- 30 Sun C, Sun Y, Ni Y, et al. Coulomb repulsion at the nanometer-sized contact: A force driving superhydrophobicity, superfluidity, superlubricity, and supersolidity. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 20009–20019
- 31 Yang J, Liu Z, Grey F, et al. Observation of high-speed microscale superlubricity in graphite. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 255504
- 32 Chhowalla M, Amaratunga G A J. Thin films of fullerene-like MoS₂ nanoparticles with ultra-low friction and wear. *Nature*, 2000, 407: 164–167
- 33 Liu S W, Wang H P, Xu Q, et al. Robust microscale superlubricity under high contact pressure enabled by graphene-coated microsphere. *Nat Commun*, 2017, 8: 14029
- 34 Li J, Li J, Luo J. Superlubricity of graphite sliding against graphene nanoflake under ultrahigh contact pressure. *Adv Sci*, 2018, 5: 1800810
- 35 Liu Y, Song A, Xu Z, et al. Interlayer friction and superlubricity in single-crystalline contact enabled by two-dimensional flake-wrapped atomic force microscope tips. *ACS Nano*, 2018, 12: 7638–7646
- 36 Song Y, Mandelli D, Hod O, et al. Robust microscale superlubricity in graphite/hexagonal boron nitride layered heterojunctions. *Nat Mater*, 2018, 17: 894–899
- 37 Hod O, Meyer E, Zheng Q, et al. Structural superlubricity and ultralow friction across the length scales. *Nature*, 2018, 563: 485–492
- 38 Zhang J, Chen X, Xu Q, et al. Effects of grain boundary on wear of graphene at the nanoscale: A molecular dynamics study. *Carbon*, 2019, 143: 578–586
- 39 Li J, Li J, Chen X, et al. Microscale superlubricity at multiple gold-graphite heterointerfaces under ambient conditions. *Carbon*, 2020, 161: 827–833
- 40 Chen Z, Liu X, Liu Y, et al. Ultrathin MoS₂ nanosheets with superior extreme pressure property as boundary lubricants. *Sci Rep*, 2015, 5: 12869
- 41 Erdemir A. Superlubricity and wearless sliding in diamondlike carbon films. *MRS Proc*, 2001, 697: 461–462
- 42 Erdemir A. Genesis of superlow friction and wear in diamondlike carbon films. *Tribol Int*, 2004, 37: 1005–1012
- 43 Freyman C A, Zhao B, Chen Y, et al. Water adsorption and desorption on ultra-low friction sulfur-doped hydrogenated carbon films. *J Phys-Condens Matter*, 2006, 18: 1721–1726
- 44 Zhang J, Zhang B, Xue Q, et al. Ultra-elastic recovery and low friction of amorphous carbon films produced by a dispersion of multilayer graphene. *Diam Relat Mater*, 2012, 23: 5–9
- 45 Wang Z, Wang C B, Zhang B, et al. Ultralow friction behaviors of hydrogenated fullerene-like carbon films: Effect of normal load and surface tribochemistry. *Tribol Lett*, 2011, 41: 607–615
- 46 Wang C, Yang S, Wang Q, et al. Super-low friction and super-elastic hydrogenated carbon films originated from a unique fullerene-like nanostructure. *Nanotechnology*, 2008, 19: 225709
- 47 Chen X, Zhang C, Kato T, et al. Evolution of tribo-induced interfacial nanostructures governing superlubricity in a-C:H and a-C:H:Si films. *Nat Commun*, 2017, 8: 1675
- 48 Gongyang Y, Ouyang W, Qu C, et al. Temperature and velocity dependent friction of a microscale graphite-DLC heterostructure. *Friction*, 2020, 8: 462–470
- 49 Berman D, Deshmukh S A, Sankaranarayanan S K R S, et al. Macroscale superlubricity enabled by graphene nanoscroll formation. *Science*, 2015, 348: 1118–1122
- 50 Dong G N, Zhang Y J, Mao J H, et al. The theory and practice of ultra-low friction (in Chinese). *Mater Protect*, 2008, 41: 44–49 [董光能, 张宇军, 毛军红, 等. 超低摩擦的理论与实践. 材料保护, 2008, 41: 44–49]
- 51 Zhang Z, Du Y, Huang S, et al. Macroscale superlubricity enabled by graphene-coated surfaces. *Adv Sci*, 2020, 7: 1903239
- 52 Chen X, Yin X, Qi W, et al. Atomic-scale insights into the interfacial instability of superlubricity in hydrogenated amorphous carbon films. *Sci*

- Adv, 2020, 6: eaay1272
- 53 Shen M, Luo J, Wen S, et al. Nano-tribological properties and mechanisms of the liquid crystal as an additive. *Chin Sci Bull*, 2001, 46: 1227–1232
 - 54 Tomizawa H, Fischer T E. Friction and wear of silicon nitride and silicon carbide in water: Hydrodynamic lubrication at low sliding speed obtained by tribochemical wear. *ASLE Trans*, 1987, 30: 41–46
 - 55 Klein J. Hydration lubrication. *Friction*, 2013, 1: 1–24
 - 56 Ma L, Gaisinskaya-Kipnis A, Kampf N, et al. Origins of hydration lubrication. *Nat Commun*, 2015, 6: 6060
 - 57 Zhou F, Adachi K, Kato K. Friction and wear property of a-CN_x coatings sliding against ceramic and steel balls in water. *Diam Relat Mater*, 2005, 14: 1711–1720
 - 58 Li J, Zhang C, Luo J. Superlubricity behavior with phosphoric acid-water network induced by rubbing. *Langmuir*, 2011, 27: 9413–9417
 - 59 Li J, Zhang C, Sun L, et al. Tribochemistry and superlubricity induced by hydrogen ions. *Langmuir*, 2012, 28: 15816–15823
 - 60 Li J, Ma L, Zhang S, et al. Investigations on the mechanism of superlubricity achieved with phosphoric acid solution by direct observation. *J Appl Phys*, 2013, 114: 114901
 - 61 Li J, Liu Y, Luo J, et al. Excellent lubricating behavior of *Brasenia Schreberi* Mucilage. *Langmuir*, 2012, 28: 7797–7802
 - 62 Ma Z Z, Zhang C H, Luo J B, et al. Superlubricity of a mixed aqueous solution. *Chin Phys Lett*, 2011, 28: 056201
 - 63 Li J, Zhang C, Ma L, et al. Superlubricity achieved with mixtures of acids and glycerol. *Langmuir*, 2013, 29: 271–275
 - 64 Li J, Zhang C, Luo J. Superlubricity achieved with mixtures of polyhydroxy alcohols and acids. *Langmuir*, 2013, 29: 5239–5245
 - 65 Chen Z, Liu Y, Zhang S, et al. Controllable superlubricity of glycerol solution via environment humidity. *Langmuir*, 2013, 29: 11924–11930
 - 66 Li J J, Luo J B. Advancements in superlubricity. *Sci China Technol Sci*, 2013, 56: 2877–2887
 - 67 Luo J B. Advancements and future of tribology from IFToMM. In: Ceccarelli M, eds. *Technology Developments: The Role of Mechanism and Machine Science and IFToMM. Mechanisms and Machine Science*, vol 1. Dordrecht: Springer, 2011
 - 68 Li J, Zhang C, Deng M, et al. Investigation of the difference in liquid superlubricity between water- and oil-based lubricants. *RSC Adv*, 2015, 5: 63827–63833
 - 69 Li J, Zhang C, Deng M, et al. Superlubricity of silicone oil achieved between two surfaces by running-in with acid solution. *RSC Adv*, 2015, 5: 30861–30868
 - 70 Han T, Zhang C, Luo J. Macroscale superlubricity enabled by hydrated alkali metal ions. *Langmuir*, 2018, 34: 11281–11291
 - 71 Han T, Zhang C, Li J, et al. Origins of superlubricity promoted by hydrated multivalent ions. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 184–190
 - 72 Deng M, Zhang C, Li J, et al. Hydrodynamic effect on the superlubricity of phosphoric acid between ceramic and sapphire. *Friction*, 2014, 2: 173–181
 - 73 Luo J B, Deng M M, Zhang C H. Advances in superlubricity. In: *Proceeding of International Tribology Symposium of IFToMM 2017*, March 19–22, 2017, Jeju, Korea
 - 74 Deng M M. Investigation of liquid superlubricity mechanism (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: Tsinghua University, 2017 [邓明明. 液体超滑机理研究. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2017]
 - 75 Klein J, Kumacheva E, Mahaiu D, et al. Reduction of frictional forces between solid surfaces bearing polymer brushes. *Nature*, 1994, 370: 634–636
 - 76 Zeng Q, Yu F, Dong G. Superlubricity behaviors of Si₃N₄/DLC films under PAO oil with nano boron nitride additive lubrication. *Surf Interface Anal*, 2013, 45: 1283–1290
 - 77 Zeng Q, Dong G, Martin J M. Green superlubricity of nitinol 60 alloy against steel in presence of castor oil. *Sci Rep*, 2016, 6: 29992
 - 78 Chen Z, Liu Y H, Luo J B. Superlubricity of nanodiamonds glycerol colloidal solution between steel surfaces. *Colloid Surf A: Physicochem Eng Asp*, 2016, 489: 400–406
 - 79 Ge X, Halmans T, Li J, et al. Molecular behaviors in thin film lubrication—Part three: Superlubricity attained by polar and nonpolar molecules. *Friction*, 2019, 7: 625–636
 - 80 Wang W, He Y, Zhao J, et al. Optimization of groove texture profile to improve hydrodynamic lubrication performance: Theory and experiments. *Friction*, 2020, 8: 83–94
 - 81 Ge X, Li J, Wang H, et al. Macroscale superlubricity under extreme pressure enabled by the combination of graphene-oxide nanosheets with ionic liquid. *Carbon*, 2019, 151: 76–83
 - 82 Ge X, Li J, Luo R, et al. Macroscale superlubricity enabled by the synergy effect of graphene-oxide nanoflakes and ethanediol. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 40863–40870
 - 83 Wang W, Xie G, Luo J. Black phosphorus as a new lubricant. *Friction*, 2018, 6: 116–142
 - 84 Luo J, Zhou X. Superlubricative engineering—Future industry nearly getting rid of wear and frictional energy consumption. *Friction*, 2020, 8: 643–665
 - 85 Liu P, Liu Y, Yang Y, et al. Mechanism of biological liquid superlubricity of *Brasenia schreberi* mucilage. *Langmuir*, 2014, 30: 3811–3816
 - 86 Hills B A, Crawford R W. Normal and prosthetic synovial joints are lubricated by surface-active phospholipid. *J Arthroplasty*, 2003, 18: 499–505

- 87 Arad S M, Rapoport L, Moshkovich A, et al. Superior biolubricant from a species of red microalga. [Langmuir](#), 2006, 22: 7313–7317
- 88 Chen M, Briscoe W H, Armes S P, et al. Lubrication at physiological pressures by polyzwitterionic brushes. [Science](#), 2009, 323: 1698–1701
- 89 Sorkin R, Dror Y, Kampf N, et al. Mechanical stability and lubrication by phosphatidylcholine boundary layers in the vesicular and in the extended lamellar phases. [Langmuir](#), 2014, 30: 5005–5014
- 90 Seror J, Zhu L, Goldberg R, et al. Supramolecular synergy in the boundary lubrication of synovial joints. [Nat Commun](#), 2015, 6: 6497
- 91 Gaisinskaya-Kipnis A, Klein J. Normal and frictional interactions between liposome-bearing biomacromolecular bilayers. [Biomacromolecules](#), 2016, 17: 2591–2602
- 92 Sorkin R, Kampf N, Klein J. Effect of cholesterol on the stability and lubrication efficiency of phosphatidylcholine surface layers. [Langmuir](#), 2017, 33: 7459–7467
- 93 Duan Y, Liu Y, Li J, et al. AFM study on superlubricity between $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ /polymer surfaces achieved with liposomes. [Biomacromolecules](#), 2019, 20: 1522–1529
- 94 Meng Y, Xu J, Jin Z, et al. A review of recent advances in tribology. [Friction](#), 2020, 8: 221–300

Summary for “超滑与摩擦起源的探索”

Investigation on the origin of friction and superlubricity

Jianbin Luo

State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China

E-mail: luojb@tsinghua.edu.cn

Friction consumes about a third of the world's primary energy, wear causes about 80% of machine parts to fail, and the economic losses caused by friction and wear account for about 2%–7% of its gross domestic product (GDP) for different countries every year. For large manufacturing countries such as China, the loss caused by friction and wear is relatively high. If we only calculate by 5%, the loss caused by friction and wear in China in 2019 may reach 4.95 trillion RMB. Therefore, how to reduce friction and wear is a widely concerned problem, and it is also one of the key factors that affect the human society to go green, environmental protection, and effective use of resources and energy.

In present paper, advancements in the research of the origin of friction and in superlubricity have been reviewed, in which most is from my group. In the part of the origin of friction, the energy dissipation mechanism of micro-friction has been introduced firstly. The works on such area by molecular dynamics simulation showed that the friction generation process will be accompanied by the energy dissipation of phonons, electrons and acoustic-electric coupling modes. The dissipative form of sliding kinetic energy is mainly that the sliding process produces lattice vibration, which makes the energy irreversibly dissipated in the form of phonons. However, the phonon dissipation measurements of the tribo-process have not been reported at present and all these results need to be proved. Our group developed a friction energy dissipation measurement system, which can realize the measurement of various emission of friction process, phonon and electron dissipation process, molecular orientation change, micro friction force and ultra-low friction coefficient. By such system, it is found that the defects will trap neutral excitons and cause the excitons to dissipate energy faster, and also can reduce the exciton diffusion length significantly.

Superlubricity is a new technique that reduces the friction coefficient by several orders of magnitude, accompanied by orders of magnitude decrease in wear rate. It is divided into three sides, one is solid superlubricity, and another is liquid superlubricity, and then is the combine superlubricity of liquids and solids.

In the part of solid superlubricity, the introduction of the concept of superlubricity and the latest research progress on the superlubricity properties of 2D materials, such as molybdenum disulfide, boron nitride, graphite, and graphene, are introduced. The lowest friction coefficient for 2D materials about 0.00002 has been gotten in my group. In the amorphous carbon system we achieve superlubricity state with friction coefficient about 0.0001 under low temperature (–110°C) and high pressure (>2 GPa).

In the field of liquid superlubricity, it has developed very rapidly in the past 20 years. We conclude three mechanisms for liquid superlubricity: Fluid hydrodynamic effects, double layer force and hydration force. Sometimes one mechanism can lead to superlubricity, and sometimes it requires the joint action of two or three mechanisms. Supported by these three mechanisms, the liquid superlubricity bearing capacity has been improved from about 10 MPa 20 years ago to more than 300 MPa; the system composed of water agent has been extended to solutions (acid, alkali, salt), alcohol-based liquids, oil-based system etc.; and the materials of friction pair are extended from mica, ceramics to sapphire, metal, DLC (diamond-like carbon) film, etc. In addition, recently 2D materials as additives have been added to liquid to form a liquid-solid combined superlubricity state in my group and the bearing pressure has greatly increased to the GPa level, which is a big step forward for the application of liquid superlubricity.

Therefore, the time has come for the engineering application of superlubricity, and the concept of “superlubricative engineering” has been proposed.

tribology, liquid superlubricity, solid superlubricity, origin of friction, quantum tribology

doi: [10.1360/TB-2020-0505](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0505)