复合材料学报 第25卷 第4期 8月 2008年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 25 No. 4 August 2008

文章编号：1000-3851(2008)04-0143-06

超导 $PbO/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 复合氧化物摩擦磨损性能

董丽荣[1,2]，李长生[*1]，丁巧党[1]，王旻璐[1]，彭 义[1]
（1. 江苏大学 材料摩擦学省重点实验室 镇江 212013；2. 吉林师范大学 物理学院 四平 136000）

摘 要： 为适应从低温到高温宽温范围的使用条件，用溶胶-凝胶法制备了 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导材料，用摩擦磨损试验机测试了 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 从室温至液氮温度的摩擦学性能。结果表明：室温 20℃下，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 与对偶件不锈钢盘对摩时，摩擦因数在 0.5 左右，当温度降到超导转变温度以下时(液氮温度－196℃)摩擦因数大幅度降低，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导态摩擦因数是正常态值的一半，实验直接证明了电子激励对摩擦能量耗散的作用。为改善室温下 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 摩擦学性能，掺杂不同质量分数 PbO 作为润滑组元，制备了 $PbO/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导固体润滑复合材料，取得良好效果。PbO 掺杂不影响 $PbO/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 复合材料的超导电性，在正常的载荷和滑行速度下 15%$PbO/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 复合材料摩擦因数为 0.2 至 0.3，磨损率为 4.35×10^{-4} $mm^3\cdot(N\cdot m)^{-1}$，分析了 $PbO/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 复合材料减摩耐磨机制。

关键词： $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$；PbO；复合材料；超导转变；摩擦学性能
中图分类号： TB33 **文献标志码：** A

Friction and wear behavior of the superconducting compound oxide of $PbO/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

DONG Lirong[1,2], LI Changsheng[*1], DING Qiaodang[1], WANG Minlu[1], PENG Yi[1]
(1. Province Key Laboratory of Material Tribology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;
2. School of Physics, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

Abstract: The superconducting material $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ samples were prepared by the sol - gel method. The tribological properties were measured on a friction and wear tester from ambient temperature to liquid nitrogen temperature. The results indicate that the friction coefficient of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ against steeliness is about 0.5 at ambient temperature and decreases abruptly to half of the normal state value when the temperature is below the superconducting transition temperature of the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. The measurements prove directly the effect of electronic excitation on friction. Moreover, $PbO/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ composite samples were prepared by sintering $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with PbO at different mass fractions to improve the tribological properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ at room temperature. The experimental results show that the friction coefficient of 15%$PbO/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ is about 0.2～0.3 and the wear rate is 4.35×10^{-4} $mm^3\cdot(N\cdot m)^{-1}$, and the superconductivity of 15% $PbO/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ is not degenerated. Finally, the anti-friction and anti-wear mechanism of $PbO/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ is discussed.

Keywords: $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; PbO; composite; superconducting transition; tribological property

20 世纪 90 年代日本学者报道 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 在高温下具有良好的固体润滑性，600～1000℃范围内摩擦因数平均为 0.2[1]，这一发现被当时产经新闻称为高温超导材料研究的又一革命性突破。其后，在超导与摩擦学关系上，美国东北大学 Krim 等人[2-3] 利用石英晶体微天秤（Quartz crystal microbalance）研究金属 Pb 表面与其吸附氮气薄膜的界面摩擦，探讨摩擦的微观起源，试验中发现当温度降到 Pb 的超导转变温度（T_c＝－265.8℃）时摩擦力突然大幅降低，随后有研究者在 Ag、Au 等材料上也发现类似的现象[4-6]。与金属相比较，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 在液氮温度下实现超导转变，成本的大幅降低，使其有很强的应用前景。诸如超导装置、液体燃料火箭和宇宙飞船使用的推进剂为液氢、助燃剂为液氧，这些液氢泵和液氧泵的流量阀、齿轮、轴承等零件都需要低温润滑[7]，其工作

收稿日期： 2007-10-10；**收修改稿日期：** 2007-12-07
基金项目： 国家自然科学基金(50372026)
通讯作者： 李长生，教授，博士生导师，现从事复合材料固体润滑及纳米材料研究 E-mail：lichangsheng@ujs.edu.cn

温度在液氮温度范围内。空间红外探测器的一些机械工作在－183～253℃范围[8]，要求材料适应从低温到高温宽温范围的使用条件，实际中绝大多数采用固体润滑来实现[9-10]。

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$属于氧化物陶瓷，常温下的润滑性能较差[11]，PbO 是氧化物中具有较好润滑性能的固体润滑剂，本文中利用溶胶-凝胶法制备出 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$超导材料，再掺杂不同质量分数的 PbO 作为润滑组元制备了 PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$复合材料，用摩擦磨损试验机测试了 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$从液氮温度至室温的摩擦学特性和 PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$复合材料室温下的摩擦磨损性能，通过材料复合改善 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$常温润滑性能，以适应宽温度范围的使用条件。

1　实　验

1.1　样品制备

将分析纯 $Y(NO_3)_3$、$Ba(NO_3)_2$、$Cu(NO_3)_2$按 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$金属离子的摩尔比 Y∶Ba∶Cu＝1∶2∶3 配成浓度为 0.6 mol/L 的水溶液，滴入氨水，调节 pH＝5.2，并向其中加入分散剂 NH_4Cl 溶液使其成为溶胶，70℃水浴 2 h 得到凝胶，300℃干燥 15 h，600℃预烧 5 h，930℃煅烧 10 h，得到材质均匀、纯度高、粒度细小的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$粉体。取不同质量分数（0%、5%、10%、15%、20%）黄色 PbO 分析纯（正交晶体）掺杂到 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$粉末中，充分混合研磨后放入钢模内，在 CSS-2210 电子万能实验机上冷压，成型压力 500 MPa，将所有样品在 930℃（用 DIAMOND 6300 热分析仪对混合粉末进行 DTA 分析后，确定的样品烧结温度）、烧结 2 h 后放入管式炉中，在流动氧气中 500℃、24 h 以上渗氧处理，最后将样品表面抛光、无水乙醇中超声清洗、烘干，样品编号为 1#、2#、3#、4#、5#。

1.2　试验过程

用 D/MAX2500VB3＋/PC X 射线分析仪进行物相分析，用 MHV2000 数显显微硬度计测量样品硬度，用 Lake Shore SC20 低温电阻测量系统测量样品超导转变温度。室温至液氮温度的摩擦实验在 SFT-4000 低温摩擦磨损试验机上进行（中国科学院兰州化学物理研究所制），试样为 Φ6 mm×10 mm的圆柱，测试条件：载荷 12.05 N，滑行速度 1.57 m/min、对偶件为 HRC62、Φ60.5 mm×2.5 mm的不锈钢盘；常温下摩擦磨损测试在 CETR UMT-2 Multi-Specimen Test System 上进行，试样为 Φ12 mm× 4 mm 的圆片，测试条件：载荷为 0.49～3.43 N、滑行速度为 0.314～1.570 m/min、对偶件为 HRC62、Φ4 mm 的不锈钢球，每个试样的测试时间为 60 min；用 Hitachi S-570、JXA-840A 扫描电子显微镜分别对试样的显微结构、磨损表面及磨屑的形貌进行观察。

2　结果和讨论

2.1　X 射线衍射分析

图 1 是样品的 XRD 图谱，复合材料的主相是 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$、$BaPbO_3$和 PbO，还有少量的 Y_2O_3和 CuO。在烧结过程中有少量的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$和 PbO 发生化学反应，生成氧化物 $BaPbO_3$，随着 PbO 含量增加 $BaPbO_3$增多，其反应式为

$$2PbO + YBa_2Cu_3O_{6.5} + O_2 = 2BaPbO_3 + 1/2Y_2O_3 + 3CuO$$

$BaPbO_3$是具有优异金属导电特性的陶瓷，熔点 1060℃，室温电阻率仅 5.0～8.0 × 10^{-4} Ω·cm，BaO 与 PbO_2交替相叠，属于层状结构。

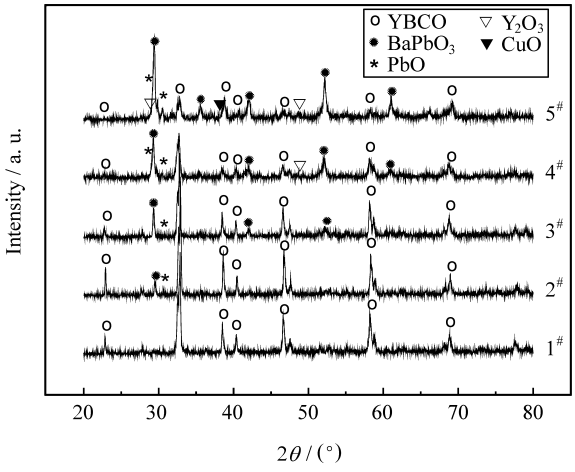


图 1　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$、PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$复合材料 930℃的 XRD 谱图

Fig. 1　XRD patterns of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ composites at 930℃

2.2　超导转变温度、力学性能分析

样品在液氮中降温后，放在永磁铁上，所有样品都具有 Meissner 效应，用四引线法测量样品超导转变温度，复合材料仍具有良好的超导性，见表 1，超导转变温度在－186℃以上，但超导转变温度宽度 ΔT 有所变宽，这与文献报道相一致[12]。

材料的力学性能和显微结构、晶粒、气孔、晶

界等内部因素的改变导致材料的摩擦学特性发生明显变化，对材料摩擦学系统的参数有很大影响。从表 1 看到，随着 PbO 掺杂量的增加，复合材料的密度、硬度有先增大而后降低的趋势，PbO 含量达到 15%左右时复合材料密度大、硬度高。图 2 是 3# 样品的断面形貌显微结构 SEM 像，用化学方法制备的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$晶粒小，混合均匀，表面活性能大，反应完全，由于 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$长方体晶粒形状，晶粒分布随机取向，有少量的孔隙存在。

表 1　复合材料样品密度、硬度及超导转变温度

Table 1　The density, hardness and superconducting transition temperature of the composites

No.	PbO mass fraction/%	Density/ ($g \cdot cm^{-3}$)	HV	T_C/℃	ΔT/℃
1#	0	4.89	184	−182	4
2#	5	5.42	283	−183	12
3#	10	5.56	286	−183	12
4#	15	5.53	289	−184	12
5#	20	4.97	238	−186	13

2.3　摩擦学性能分析

2.3.1　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$低温摩擦学特性

图 3(a)是纯 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$室温 20℃下摩擦因数随时间变化的曲线，图 3(b)是 20～−196℃的摩擦因数随测试温度、测试时间变化的曲线。在常温 20℃下($T > T_C$)，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$在正常态摩擦因数波动比较大，平均值为 0.5 左右，当温度降低到

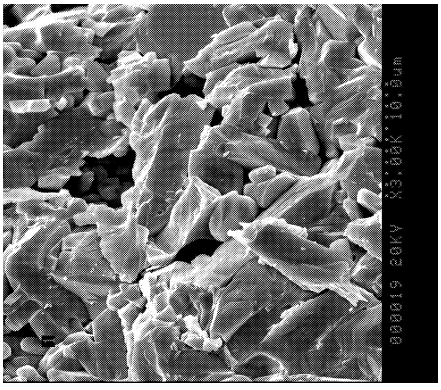
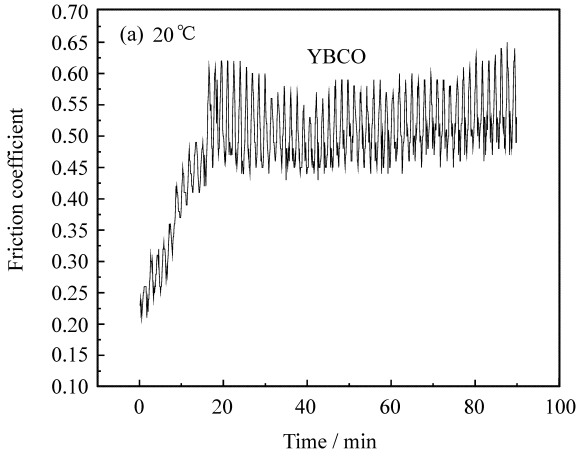


图 2　10%PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的断面形貌 SEM 像

Fig. 2　SEM image of section of 10%PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

−150℃左右，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$摩擦因数明显降低，下降幅度增大，摩擦因数范围缩小为 0.15～0.25；当实验温度进一步降低到液氮温度(−196℃)，此时 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$处在超导态($T < T_C$)，摩擦因数急剧下降，最后稳定在 0.2 以下，不到正常态值的一半。另外，测试温度变化导致 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$几次处于超导态与正常态转变的临界状态(见图 3(b)中测试时间在 80 、85、115 min 处)，摩擦因数随温度变化几乎是同步的，临界超导转变对应着摩擦因数的波动幅度约为 0.05。由多晶粒构成的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$超导体其超导转变不可能象单晶一样在同一时刻、同一温度下集体超导转变，而是从部分晶粒开始，在时间、温度上有一个宽度分布，导致了摩擦因数的波动变化。摩擦对偶件为不锈钢盘，试验结束后对 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的摩擦表面进行元素分析发现有 Fe 的转移。



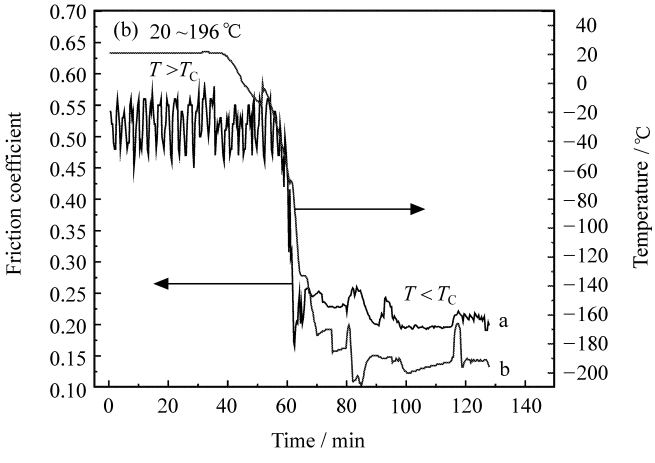


图 3　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$摩擦因数随时间、温度的变化

Fig. 3　The variation of friction coefficient of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with test time and temperature

宏观实验直接观察到 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 在超导态下摩擦因数大幅度降低，摩擦因数不到正常态值的1/2，降低了50%多，这一结果与Krim等人讨论的纯金属结果相类似。

2.3.2　PbO掺杂 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 复合材料的摩擦学性能

图4是 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 和 PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 复合材料摩擦因数随载荷变化的曲线，随着PbO掺杂量增加样品摩擦因数明显降低，滑行速度为0.314 m/min时，15%PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 摩擦因数达到最低，在0.3以下。图5是 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 和 PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 复合材料摩擦因数随滑行速度变化的曲线，2#、3#样品摩擦因数随着滑行速度增加先增大而后变小，1#、5#样品的摩擦因数随着滑行速度增加而增大；4#样品的摩擦因数随着滑行速度增加稍有增大，载荷1.47 N、滑行速度为0.314～1.570 m/min、摩擦因数为0.25左右。图6是15%PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 摩擦因数随测试时间的变化曲线，初始阶段摩擦因数稍有增大的趋势，稳定阶段表现出固体材料自润滑特性，摩擦因数保持在0.25左右。图7是磨损率的测试结果，15%PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 磨损率是 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 磨损率的1/4。实验表明：PbO的掺杂提高了PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 复合材料的减摩耐磨性能。

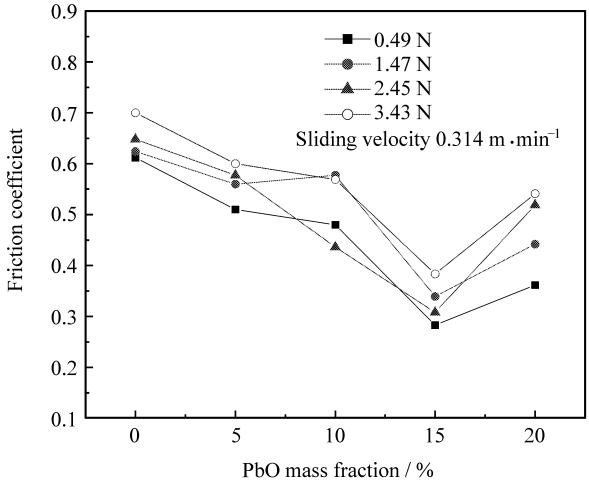


图4　摩擦因数随PbO含量、载荷的变化

Fig. 4　The variation of friction coefficient with PbO mass fraction and load

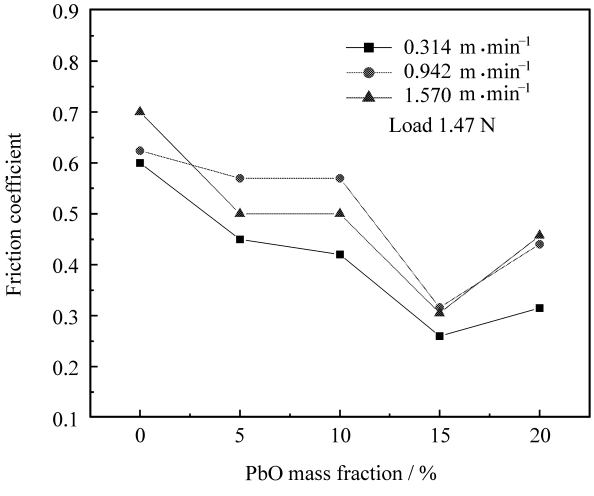


图5　摩擦因数随PbO含量、滑行速度的变化

Fig. 5　The variation of friction coefficient with PbO mass fraction and sliding velocity

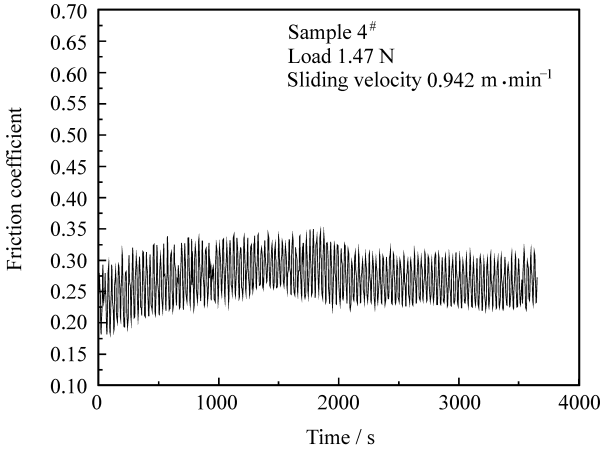


图6　15%PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 摩擦因数随测试时间的变化

Fig. 6　The variation of friction coefficient of 15%PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with test time

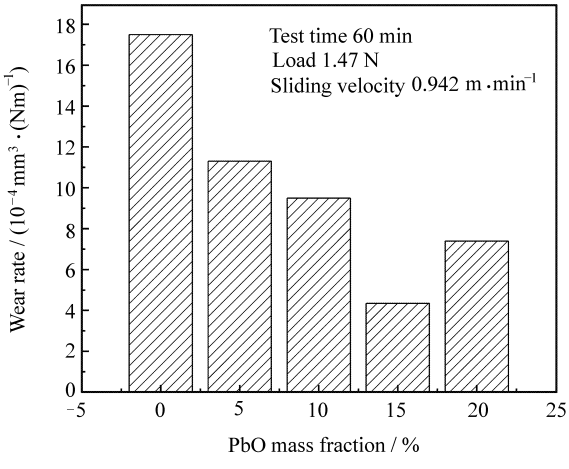


图7　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$、PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 复合材料的磨损率

Fig. 7　Wear rates of the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ composites

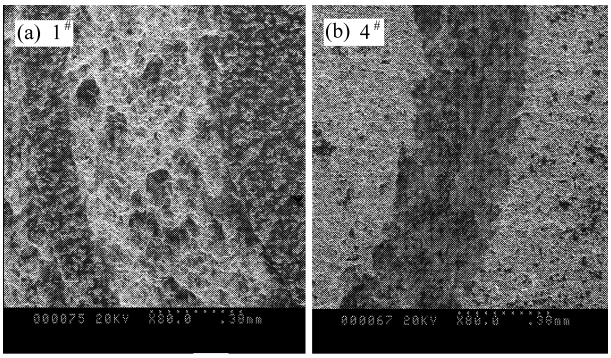


图 8 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$和 15%PbO /$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$摩擦表面的 SEM 像

Fig. 8 SEM images of worn surfaces of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and 15%PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

2.4 摩擦表面及磨屑的 SEM 像分析

图 8 是 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$和 15%PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$摩擦表面的 SEM 形貌，在磨痕上有少量光滑的地方，表明这是塑性变形的特征；磨痕上有凸凹不平的形貌，表明有大量的微裂纹存在；在表面微裂纹区域上观察到粘附着一些磨屑，说明断裂和磨粒磨损机制是其主要失效方式。相比较 15% PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的磨损表面相对平滑，材料表面没有严重变形、裂纹，表现出相对较轻磨痕。

图 9 是 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$和 15%PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$磨屑的 SEM 形貌，这些细磨屑因颗粒间的粘附或因范德华力和静电力将向超导陶瓷表面发生粘附，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$磨屑较大，这些磨屑在摩擦中增大摩擦表面的粗糙度，对摩擦副表面会造成进一步的损伤。相比较 15%PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$的磨屑细小，在摩擦表面正压力的作用下形成片层状混合物膜，吸附在摩擦表面上。

2.5 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$和 PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$复合材料摩擦机制分析

声子与原子振动相关联，这种振动受到界面滑动机械激励，其能量最终以声波或热的形式耗散，电子激励摩擦是由界面上导电电子受滑动诱导的激发而产生的。低温下，$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$在超导转变前后所表现的摩擦特性，与材料的超导电性有关，从电子激励和声子产生摩擦能量耗散理论解释，在超导态下超导体内无电场，传导电子电阻为零，材料表面没有电荷积聚，表面电子对摩擦能量的耗散降到最低，宏观上对应摩擦因数的急剧降低，摩擦因数是正常态值的一半。实验直接证明了电子激励对摩擦能量的耗散作用。有关电子对摩擦能量的耗散理论涉及一些量子力学问题，一些理论目前还不十分清楚[13]。

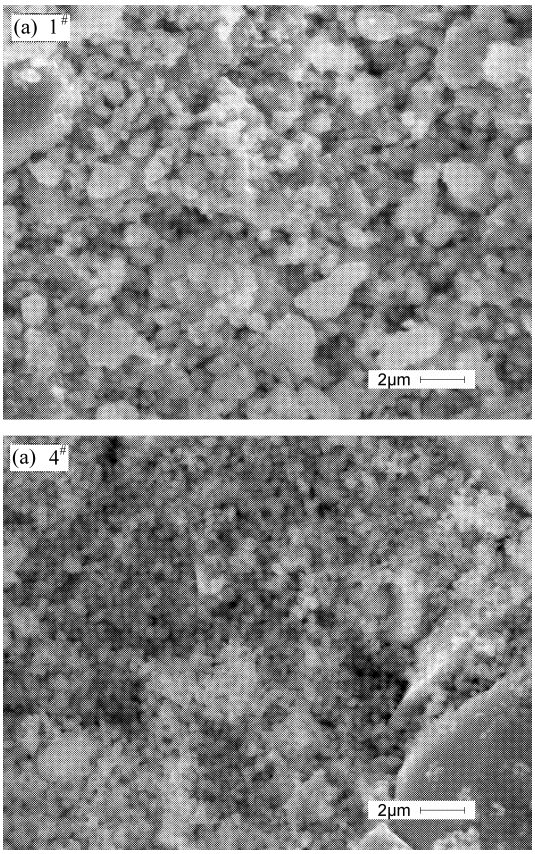


图 9 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$和 15%PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$磨屑的 SEM 像

Fig. 9 SEM images of wear debris of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and 15%PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

层状结构的 PbO 是理想的固体润滑剂，由于层间较弱的结合力，PbO 在摩擦力的作用下容易在层与层之间产生滑移，PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$复合材料在与不锈钢对摩中，PbO 向摩擦表面提供润滑，形成转移膜，使复合材料具有低的摩擦因数；PbO 熔点低于 930℃，复合材料在烧结中有液相的 PbO 分布在晶界处，与少量的、晶粒细小的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$发生反应，有氧化物 $BaPbO_3$生成，增大了复合材料密度、硬度，3#样品断口处(见图 2)有明显的晶粒断裂后形成的波纹状或条状组织形态，属于穿晶断裂现象，说明晶粒之间的界面结合牢固，材料强度大，复合材料耐磨性能得到增强。另外，PbO/$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$复合材料与对偶件在反复压磨过程中，摩擦表面萌生了微裂纹，其上的粘着物在继续摩擦中不断承受拉、压、研磨作用，成为细小磨屑，比较牢固地附着在磨损表面上，降低了超导陶瓷复合材料的表面活性、静电作用力以及范德华力，也起到了减摩耐磨的作用。

3 结　论

（1）摩擦性能测试表明，纯 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 常温摩擦因数比较高，但在超导转变温度以下摩擦因数大幅度降低，是正常态值的一半，宏观实验直接证明了电子激励对摩擦能量的耗散作用。

（2）作为润滑组元加入的 PbO，摩擦过程中，在 $PbO/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 复合材料摩擦表面形成了转移膜，起到降低摩擦因数的作用，PbO 在烧结过程中与少量的 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 反应生成氧化物 $BaPbO_3$，使晶粒之间的界面结合牢固，复合材料的密度、硬度、耐磨性能得到提高，改善了常温摩擦学性能；摩擦对摩擦表面产生研磨作用，颗粒细小的磨屑在反复碾压过程中粘附在材料磨损表面上，也起到了减摩耐磨的作用。

（3）所制备的复合材料仍具有良好的超导性，超导转变温度宽度 ΔT 有所变宽，这种超导复合氧化物材料具有优良的陶瓷性能、超导性能及摩擦学性能。

参考文献：

[1] 梅田一德. セラミックスの高温润滑と自己润滑性セラミックスの開発に関する基礎的研究 [D]. 豊橋：豊橋技術科学大学，1998.
Kazunoi Umeda. Fundamental research of self-lubrication of typical ceramics at high temperature [D]. Toyohashi: Toyohashi University of Technology, 1998.

[2] Mason B I, Winder S M, Krim J. On the current status of quartz crystal microbalance studies of superconductivity dependent sliding friction [J]. Tribology Letters, 2001, 10(1/2): 59-65.

[3] Dayo A, Alnasrallah W, Krim J. Superconductivity dependent sliding friction [J]. Physical Review Letters, 1998, 80(8): 1690-1693.

[4] Persson B N J. Electronic friction on a superconductor surface [J]. Solid State Communications, 2000, 115(3): 145-148.

[5] Liebsch A, Goncalves S, Kiwi M. Electronic versus phononic friction of xenon on silver [J]. Physical Review B, 1999, 60(7): 5034-5044.

[6] Mak C, Krim J. Quartz crystal microbalance studies of the velocity dependence of interfacial friction [J]. Physical Review B, 1998, 58(9): 5157-5159.

[7] 于德洋，薛群基. 空间摩擦学研究的前沿领域 [J]. 摩擦学学报，1997，17(4)：380-384.
Yu Deyang, Xue Qunji. Frontiers for space tribology investigation [J]. Tribology, 1997, 17(4): 380-384.

[8] 古　乐，王黎钦，李秀娟，等. 超低温环境固体润滑研究的发展现状 [J]. 摩擦学学报，2002，22(4)：314-320.
Gu Le, Wang Liqin, Li Xiujuan, et al. Research status of cryogenic solid lubrication [J]. Tribology, 2002, 22(4): 314-320.

[9] 葛毅成，易茂中，黄伯云. C/C 复合材料与石墨材料干态摩擦磨损行为 [J]. 复合材料学报，2004，21(6)：93-97.
Ge Yicheng, Yi Maozhong, Huang Baiyun. Tribology properties of C/C composites and graphite at non-lubrication wear environment [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(6): 93-97.

[10] 黄承亚，龚克成，蔡立芳，等. 无机填料增强聚苯酯/聚四氟乙烯复合材料的力学和摩擦磨损性能 [J]. 复合材料学报，2006，23(4)：36-40.
Huang Chengya, Gong Kecheng, Cai Lifang, et al. Mechanics, friction and wear properties of inorganic filled ekonol/PTFE composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(4): 36-40.

[11] Yue Fang, Danluk S. Coefficient of friction of YBCO-YBCO and YBCO-Ag ball on plat couples [J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(20): 5658-5662.

[12] Li F H, Fan Z G, Wang J, et al. Effects of Pb compound additives on the properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2005, 18(4): 145-148.

[13] 胡元中，王　慧，邹　鲲，等. 超滑和界面摩擦及耗散过程 [J]. 摩擦学学报，2000，20(8)：313-316.
Hu Yuanzhong, Wang Hui, Zou Kun, et al. Superlubricity, interfacial friction and dissipation [J]. Tribology, 2000, 20(8): 313-316.