

戴振东 王珉 薛群基 著

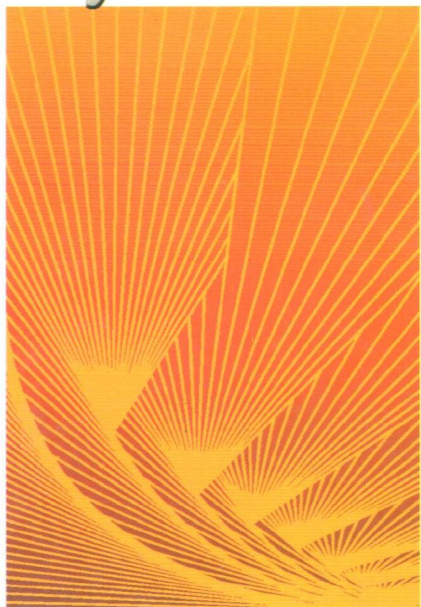
摩擦体系热力学引论

Introduction

to

Tribo-thermodynamics

国防工业出版社



摩擦体系热力学引论

Introduction to Tribo-thermodynamics

戴振东 王珉 薛群基 著

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

摩擦体系热力学引论/戴振东等著. -北京:国防工业出版社,2002.1

ISBN 7-118-02601-8

I. 摩... II 戴... III. 摩擦-热力学-研究
IV. 0313.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 044600 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京奥隆印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 8½ 204 千字

2002 年 1 月第 1 版 2002 年 1 月北京第 1 次印刷

印数:1-2000 册 定价:20.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。

2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。

3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。

4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承

担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金

评审委员会

国防科技图书出版基金
第四届评审委员会组成人员

名誉主任委员 陈达植

顾 问 黄 宁

主 任 委 员 殷鹤龄

副 主 任 委 员 王 峰 张涵信 张又栋

秘 书 长 张又栋

副 秘 书 长 崔士义 蔡 镭

委 员 于景元 王小谟 甘茂治 冯允成

(按姓名笔画排序) 刘世参 杨星豪 李德毅 吴有生

何新贵 佟玉民 宋家树 张立同

张鸿元 陈火旺 侯正明 常显奇

崔尔杰 彭华良 韩祖南 舒长胜

序

热力学是一门研究自然现象乃至社会现象普遍规律的科学。近年来关于非平衡态热力学,耗散结构和自组织过程,以及分形和混沌等非线性现象的研究相当活跃,对整个科学的发展产生了深刻的影响。因此把非平衡态热力学方法应用于摩擦学这样的综合性学科肯定会有相当积极的作用。国外(主要是苏联和东欧国家)在20世纪80年代曾经做过尝试,也取得了一些成果。如果能有一本专著就这一问题进行系统的阐述,将是非常受欢迎的。

作者在介绍了非平衡态统计热力学的基础知识之后,运用“熵”的概念来表征摩擦过程中的各种变化,如磨粒产生,物质相变,界面吸附,材料损伤和化学反应等。这是一项很有意义的工作,使一些过去仅限于定性观测到的现象有可能进行量化研究,并发现这些现象之间的热力学联系和转化规律。在随后的章节中,针对热传导,材料的变形和相变,摩擦化学反应,扩散,以及润滑等基础层面的典型现象进行具体分析,在丰富资料的基础上,评述和介绍了上述领域的研究成果和发展动向,并力图建立其热力学的理论基础。由于内容上充分反映了学科的前沿性,本书对于摩擦学领域的科研人员将是很有启迪意义的参考材料。此外由于理论体系上的系统性,它也可能成为一部很好的研究生入门读物。

郑林庆

前 言

摩擦学是“研究作相对运动的相互作用表面的科学、技术和与此有关的实践”。本书定名为“摩擦体系热力学引论”，源于作者的初衷和目标，将摩擦、磨损和润滑过程作为一个不可逆、非平衡态和开放的系统来研究，通过综合考虑该过程中的物理、化学、力学、材料学等方面的因素，以求建立摩擦学系统的物理数学模型，并用于指导摩擦学的工程实践。

近几十年来的理论研究和工程实践都表明，将摩擦学系统的各个部分孤立开来，用传统的“分析”方法加以研究，对解决复杂的摩擦学问题，只是部分地有用，研究的结果是在所考虑的参数范围内的最优或者较优。摩擦学迫切需要一个新的基础和一个全面而又实际的体制，以便把这门边缘学科的诸方面——接触力学、表面物理化学、润滑力学、材料学、热力学到机械设备的故障诊断和可靠性分析等——有机和定量地联系起来。

本书是向着这一目标所做的初步尝试，并着重在以下几个方面做了工作：

- 摩擦学系统的结构、组成及各元素之间的相互关系。
- 建立摩擦学系统数学模型的可行性，强调了“熵”在其中的关键作用；分析了摩擦系统各元素及其变化过程的熵表征问题。
- 热传导、材料动态响应、扩散和摩擦化学反应等子过程的非线性因素、本构关系，并初步分析了各子过程的熵产生场。
- 润滑力学、微动损伤、边界润滑和摩擦化学反应生成物润滑等技术中的热力学问题。

全书分为两篇，共 12 章。其中前 9 章论述摩擦系统的一般性

问题,后面3章研究几个相关的专题。第1章回顾和分析摩擦学研究的历史和现状,提出用新的观点和方法研究摩擦学问题的必要性。第2章研究摩擦学系统的结构变化规律和系统的元素组成,旨在为读者提供一个摩擦学系统结构及其元素变化规律的基本框架。第3章第1节是对非平衡态热力学基本关系的回顾,有这方面基础的读者可以转到3.2节。其余3节以熵平衡方程和倒易关系为基础,从热力学力和热力学流的角度将摩擦学过程分为若干个子过程,初步分析了各子过程间的相互作用,本章的内容是建立摩擦学唯象系统模型的基础。由于“熵”对于多数摩擦学研究者来说较为陌生,其物理本质亦不易把握,而且随着摩擦学研究向原子尺度推进,从原子或分子运动的尺度认识和把握熵概念的本质,进而用于纳米摩擦学的研究就显得十分必要。第4章为读者提供一个这样的背景,有统计热力学基础或对本章内容不感兴趣的读者可以略过此章。第5章着力研究摩擦体系的熵表征问题,结果表明材料的位置变化、相态变化和化学变化,能量的位置及形态变化均可用熵来定量表征;固体表面的吸附和解吸、固体材料的损伤过程与体系的熵变化也是密不可分的。该章目的是说明借助于“熵”的引入,可以实现物理量纲不同的多因数系统的统一表征。应该说“熵”是通向预期目标的关键。第3章和第5章表明,建立摩擦系统的数学模型是完全可行的。第6章到第9章分别讨论热传导、材料动态响应、摩擦化学反应和扩散过程的非线性因素、本构关系,并分析其熵产生。读者可根据需要选读相关内容。

润滑理论是摩擦学中相对理论较为完备、系统性较强的内容,第10章证明以连续介质力学为基础的润滑理论的基本数理方程和以非平衡态热力学为基础的摩擦体系热力学的控制方程是等价的。第11章用热力学的观点分析和研究微动损伤这一受机械力学、物理化学等多因素影响,以及腐蚀、粘着、磨粒和疲劳多种磨损机理同时起作用的摩擦学过程。实验证明,摩擦体系的热力学理论可以对实验结果给出很好的预测。第12章讨论摩擦体系热力学理论在钛合金抗微动磨损的表面改性技术中的应用。

摩擦学(理论及其研究对象)具有学科交叉性、结构时变性、因素非线性、需求推动性等特点,这使我们难于从众多的实验研究中归纳出具有理论指导意义和普遍性的一般结论。作为“引论”,本书不可能对摩擦学所涉及的各个方面都给予同等关注和论述。我们着力与摩擦系统热力学这一主题相关的一般基本原理方面的论述,以便向读者展示一个新的观点。因此相信本书可以为从物理化学、机械学、力学、材料学等角度研究摩擦学的科技工作者、工程技术人员、研究生和高年级理工科学生提供一个跨学科的基础知识。作为教材,它适合于研究生和高年级理工科本科生的水平。

本书组稿以前,作者们分别在摩擦化学、摩擦材料、微动损伤、齿轮胶合等领域有过长期的积累。1995年到1999年期间,与本书相关的研究先后得到航空科学基金、中国科学院固体润滑开放实验基金、江苏省自然科学基金和中国科学院知识创新工程的资助,并在不同领域的作者所带来的“协同效应”,是本书得以产生的重要基础,作者感谢上述基金的支持。在课题探索中,来自于摩擦学、热力学等领域的许多专家给予了鼓励、帮助和指点,从这个意义上说,本书也是大家共同的成果。无论是课题研究阶段还是组稿过程中,国际摩擦学会副主席、清华大学教授郑林庆给予了大力的鼓励和鞭策,成文后又详细审阅了全文,提出了许多建设性的意见;固体润滑国家重点实验室的同事们都给予了全面和无私的支持,张绪寿研究员提出过不少建设性的意见。南京航空航天大学李立国和潘升才教授分别审阅了全文或部分,提出了很好的意见和建议,作者表示诚挚的谢意。本书曾作为研究生摩擦学课程的讲义在南京航空航天大学试用,研究生们提出了一些好的建议,这里一并致以谢意。

对中国医学科学院皮肤病研究所弓娟琴博士在成稿过程中给予的关心和理解表示衷心感谢。

由于摩擦体系的热力学研究还处于启蒙状态,可以肯定地说文中所述的内容还远未达到完备的程度。受作者水平所限,对书

中的错误和缺陷,恳请读者及时指出,这里作者表示衷心地感谢和敬意。任何意见、建议和批评请与作者(zhendong_dai@yahoo.com)联系。

作者

目 录

第1章 引论	1
1.1 摩擦学的特点和意义	1
1.1.1 摩擦学的工程先导性	1
1.1.2 摩擦学的学科综合性	2
1.2 摩擦学的发展及启示	4
1.2.1 摩擦研究	4
1.2.2 磨损研究	4
1.2.3 润滑研究	7
1.3 摩擦学实验揭示的表面物理化学效应	8
1.3.1 摩擦熔融	8
1.3.2 摩擦釉化	9
1.3.3 摩擦选择性转移	10
1.3.4 跑合	11
1.3.5 电-摩擦耦合	11
1.3.6 胶合研究	13
1.3.7 试验研究与摩擦学理论	15
1.4 摩擦学研究的现状	15
第2章 摩擦学系统的结构和组成	18
2.1 系统论基础	18
2.1.1 系统论的主要内容及流派	18
2.1.2 系统分析方法的基本规律	20
2.1.3 系统结构的基本形式	20
2.1.4 系统问题的方法	22
2.2 摩擦学研究中的系统方法	22

2.3	摩擦系统的元素及其性能	24
2.4	摩擦体系的结构	26
第3章	热力学基础及摩擦体系的热力学分析	30
3.1	非平衡态热力学基础	30
3.1.1	局域平衡假设	31
3.1.2	连续性方程	31
3.1.3	守恒方程	32
3.1.4	体系发展判据	35
3.2	摩擦体系的组成分析 - 热力学观点	37
3.3	摩擦体系各子过程间的相互作用	38
3.3.1	粘滞性流动与化学反应	40
3.3.2	材料的粘滞性流动与热传导	40
3.3.3	材料的粘滞性流动与扩散	40
3.3.4	摩擦化学反应与扩散	41
3.3.5	摩擦化学反应与热传导	41
3.3.6	热传导与扩散	41
3.4	摩擦磨损的热力学研究	42
第4章	熵及非平衡统计热力学基础	45
4.1	熵与熵产生的概念	45
4.2	熵的统计热力学基础	47
4.2.1	配分数及其析因子	48
4.2.2	分子的运动及其能量	49
4.2.3	分子的配分函数	51
4.2.4	多原子分子的配分函数	54
4.2.5	Einstein 固体的统计性质	55
4.2.6	内能的统计表示	57
4.2.7	熵的统计表示	58
第5章	摩擦体系的熵表征	60
5.1	摩擦过程材料变化的熵表征	60
5.1.1	材料位置变化的熵表征	60

5.1.2	材料相态变化的熵表征	62
5.2	固-液吸附与脱附过程的熵表征	64
5.2.1	吸附对吸附物性质的影响	65
5.2.2	吸附物体对吸附剂表面的影响	66
5.2.3	吸附动力学	66
5.2.4	吸附熵	68
5.3	材料损伤的熵表征	69
5.3.1	材料强度的微观机制	69
5.3.2	材料缺陷与熵的关系	70
5.3.3	熵密度与材料破坏的关系	74
5.4	材料化学反应的熵表征	74
5.5	能量变化的熵表征	75
5.5.1	能量传递(位置变化)的熵表征	76
5.5.2	能量状态变化的熵表征	76
5.5.3	能量形式变化的熵表征	77
第6章	摩擦体系的热传导及熵产生	79
6.1	热传导及其熵产生的基本理论	80
6.1.1	传热方程	80
6.1.2	摩擦过程的温度分析	81
6.1.3	熵产生的分析	84
6.2	传热本构关系	84
6.3	一维非稳态传热的熵产生	86
6.4	移动热源传热的熵产生	89
6.4.1	数理模型	89
6.4.2	结果及讨论	91
第7章	摩擦体系的材料粘滞性及其熵产生	95
7.1	摩擦过程金属材料的塑性流变	95
7.1.1	滚动摩擦过程的塑性变形	96
7.1.2	微动磨损过程的塑性变形	97
7.1.3	滑动摩擦过程的塑性变形	100

7.1.4	冲击摩擦过程的塑性变形	100
7.2	材料塑性流变的分析及机制	101
7.2.1	理想均质材料的塑性变形	101
7.2.2	材料的塑性变形机制及其定量表示	102
7.3	摩擦过程材料的相变	104
7.3.1	摩擦学“白层”	104
7.3.2	伪弹性 - 可逆马氏体相变	107
7.4	摩擦过程材料的力学性能	108
7.4.1	材料的残余应力	108
7.4.2	显微硬度	109
7.5	材料的内耗	110
7.6	摩擦条件下材料的本构关系	111
7.6.1	摩擦过程材料响应的特点	111
7.6.2	材料本构关系的基本形式及主要因素	112
7.7	材料微结构变化的热力学表述	114
7.8	材料粘滞性流动的熵产生分析	115
第 8 章	摩擦化学反应及其熵产生分析	117
8.1	热化学反应热力学基础	118
8.1.1	化学反应的热力学量变	118
8.1.2	化学反应热力学	118
8.1.3	化学反应熵产生的唯象关系	119
8.2	摩擦化学反应的特点	120
8.3	摩擦作用下固体的结构和物理变化	122
8.3.1	摩擦带电过程	122
8.3.2	摩擦诱导的发射	124
8.3.3	摩擦对吸附的影响	126
8.3.4	摩擦等离子体	127
8.3.5	冲击变形	127
8.3.6	断裂	128
8.4	摩擦化学反应动力学	128

8.4.1	应力活化作用	128
8.4.2	温度的影响	129
8.4.3	压力的影响	132
8.5	润滑剂的摩擦化学效应	132
8.5.1	催化反应	133
8.5.2	皂化反应	133
8.5.3	化学键断裂反应	134
8.5.4	聚合反应	134
8.5.5	电子活化反应	135
8.6	添加剂的摩擦化学反应及其润滑技术	135
8.6.1	硫系添加剂的摩擦化学反应	135
8.6.2	磷系添加剂的摩擦化学反应	136
8.6.3	氯系添加剂的摩擦化学反应	136
8.6.4	摩擦化学反应生成新润滑剂	137
8.7	摩擦氧化反应	139
8.7.1	氧化反应在摩擦中的作用	139
8.7.2	摩擦化学反应中的扩散	140
8.7.3	摩擦氧化磨损模型	142
8.7.4	摩擦氧化物润滑技术	143
第9章	扩散过程及其熵产生	145
9.1	扩散基本理论	145
9.1.1	宏观扩散定律	146
9.1.2	广义扩散力作用下的扩散方程	147
9.2	扩散机理	149
9.2.1	空位扩散机制	150
9.2.2	间隙扩散机制	150
9.2.3	换位扩散机制	151
9.2.4	表面扩散机制	152
9.3	扩散的统计热力学	152
9.3.1	扩散的微观动力学和热力学	152

9.3.2 表面缺陷和表面扩散	154
9.4 短路扩散	156
9.4.1 表面扩散	156
9.4.2 晶界扩散	157
9.4.3 表面、晶界和晶格扩散激活能和 扩散系数的对比	160
9.5 塑性变形时金属的扩散	160
9.6 一维等温扩散的熵产生分析	161
第 10 章 润滑的热力学	163
10.1 流体润滑的物理基础及其热力学	163
10.1.1 流体润滑的物理基础	163
10.1.2 流体润滑的数学方程与热力学方程	164
10.2 边界润滑的热力学	166
10.2.1 边界膜分子结构与摩擦性能间的关系	167
10.2.2 边界膜的摩擦性能与热力学参数间的关系	168
10.2.3 纳米级边界膜润滑的微观研究	170
10.3 气相摩擦催化反应润滑技术	170
10.3.1 摩擦催化沉积碳膜润滑	171
10.3.2 摩擦催化硫化物润滑	174
10.4 摩擦反应氧化膜润滑	176
10.5 固相摩擦化学反应润滑技术	178
第 11 章 微动磨损的热力学研究	181
11.1 微动损伤及其研究概述	181
11.1.1 微动损伤研究的发展	181
11.1.2 微动损伤的机理	183
11.2 微动磨损的物理模型及熵产生分析	184
11.2.1 物理模型	184
11.2.2 热传导及其熵产生	185
11.2.3 材料的塑性流动、内变量及其熵产生分析	185
11.2.4 摩擦化学反应的分析	186

11.2.5	熵流的分析	187
11.3	微动磨损的简化热力学模型及其预测	188
11.4	微动磨损热力学模型的实验	189
11.4.1	实验概述	190
11.4.2	实验设备	191
11.4.3	实验程序及内容	191
11.5	实验结果及讨论	191
11.5.1	摩擦系数	191
11.5.2	磨痕形态与相对微动幅度的关系	193
11.6	磨痕表面的观测	194
11.6.1	磨痕微观形貌的 SEM 观察及分析	194
11.6.2	磨痕表面的 XPS 研究	195
11.6.3	磨屑分析	196
11.7	试样材料组织及力学性能的研究	196
11.7.1	截面金相分析	196
11.7.2	微观硬度的测定	198
11.8	实验结果的分析	199
11.8.1	摩擦化学作用	199
11.8.2	材料内参量的变化	200
第 12 章	钛合金表面改性及其摩擦学和热力学	201
12.1	钛及钛合金的性能、特点	201
12.1.1	钛的理化性质	201
12.1.2	钛合金的力学性能及其工业应用	202
12.2	钛合金的激光处理及其组织学	203
12.2.1	钛合金的激光表面改性	203
12.2.2	微观硬度	204
12.2.3	金相组织及其化学稳定性	205
12.2.4	化学组成的变化	210
12.2.5	残余应力	212
12.2.6	材料转移	212

12.2.7 主要结果	213
12.3 激光处理钛合金的微动摩擦性能	214
12.3.1 试验概述	214
12.3.2 网状淬火钛合金的摩擦特性	214
12.3.3 面扫描淬火试样的摩擦学	219
12.3.4 点接触试验	220
12.3.5 试验结论	222
12.4 激光处理钛合金的滑动摩擦性能	223
12.4.1 试样及试验机	223
12.4.2 实验结果及讨论	223
12.5 离子镀氮化钛膜的微动磨损试验	226
12.5.1 试验概述	227
12.5.2 试验结果及分析	227
参考文献	231

内 容 简 介

本书从非平衡态热力学入手,力图系统研究摩擦磨损过程,进而建立其定量模型。它是作者多年来探索性工作的初步总结。

首先提出在摩擦学研究中引入新的学科基础和研究方法的必要性和必然性,并研究摩擦体系结构变化的基本形式(第1,2章);接着从非平衡态热力学角度研究摩擦体系的组成及其相互作用(第3章)。通过“熵”的引入实现具有不同物理量纲和张量阶的各因素的统一表述,是建立摩擦学系统定量理论的关键。熵的物理意义、摩擦过程各因素的变化与熵的定量联系和各个子过程的熵产生分析分别在第4、5和6~9章讨论。第10章表明,摩擦热力学包含了流体润滑理论。11章以微动磨损为例,证明摩擦热力学分析的有效性;最后该理论被用于钛合金表面改性的设计及实验。

本书着力于展示一个新的观点,并研究与“摩擦系统热力学”这一主题相关的基本问题。相信它可为从物理化学、机械学、力学、材料学等角度研究摩擦学的科技工作者、工程技术人员、研究生和高年级理工科学生提供一个跨学科的基础。作为教材,它适合于研究生和高年级理工科本科生。

The book is a tentative summary of authors' exploring researches in recent years, which try to model the friction and

wear systematically and result in setting up an equation model from non-equilibrium thermodynamics point of view.

The necessity and the inevitability of the introduction of new science foundations and new methods to tribology study were put forward primarily by the authors, and the frame of the variations for the structure of tribology system was discussed in Chapter 1 and 2. Then the constituent of the system on and their interactions among the sub-systems were expressed from non-equilibrium thermodynamical point of view in Chapter 3. It is the key point for the efforts to set up a quantitatively systematical model for tribology to introduce the concept of "ENTROPY", which make it possible to integrate the effects of factors with different dimensions and different ranks of thermodynamical forces into one equation. The physical means of ENTROPY, the relationship of various changes with variation of entropy and the entropy production for each sub-processes were discussed in Chapter 4,5 and 6 respectively. Chapter 10 shows that the so-called "Tribo-thermodynamics" covers the theory of liquid lubrication. Fretting wear was introduced in Chapter 11 to verify the validity of the theory and it was used to instruct the surface modification of titanium alloy.

The book aims to exhibit a new idea and to study some basic questions related to the major topic of "thermodynamics of tribology system". It would provide a interdisciplinary basis for scientists, engineers, graduate students and juniors from different views such as physical chemistry, mechanics materials science. It would be suitable to be teaching materials for graduated students and juniors.