

# 钢的氧化膜与磨损间的关系

A.W. Batchelor G.W. Stachowiak A. Cameron

**【摘要】** 近年来, 对于金属表面氧化现象的了解有了很大进展。本文首先用这方面的知识解释现代的氧化磨损理论, 发现这些理论通常与表面氧化的规律符合, 但都未能严格地解释氧化膜及基底金属的状态和摩擦氧化的独特性。如果克服这些缺陷, 氧化磨损的研究可望取得重大进步。

## 一、引言

约在30年前, Archard和Hirst<sup>[1]</sup>首先认识到了钢的氧化膜与磨损间的密切关系。此后, 发展了许多涉及氧化膜的磨损模型。与此同时, 也获得了许多氧化膜生长的理论和实验知识。这些研究结果在很多方面都有用, 亦可用以说明摩擦学的现象。

本文中描述了现代氧化膜生长的理论, 综述了涉及氧化膜的磨损理论, 并且对氧化膜研究结果的进一步应用提出了建议。

## 二、氧化膜的生长

在氧化的开始阶段, 可将铁表面描述为新鲜(无氧)表面。即使在很低的温度(如液氮温区)下, 这一表面也会非常迅速地氧化<sup>[2]</sup>。当氧化膜的厚度达到约20 Å时, 氧化实际上停了下来。对这一现象已有广泛的研究, Cabrera和Mott<sup>[3]</sup>还发展了描述这一现象的近似理论。

发生氧化前, 氧必须吸附在表面上, 离解并与铁原子键合。铁表面氧化刚开始即形成与表面铁原子键合的氧离子的半单层(图1)。这个半单层一经建立, 即开始氧

化膜的生成阶段。一种重要的生成机制是换位机制<sup>[4]</sup>。在这种机制中, 铁与氧原子交换位置, 使铁原子脱离铁表面而运动到膜表面(如图2所示), 结果使大气中的氧原子接连不断地吸附到铁原子上。按Smith和Crane<sup>[5]</sup>的看法, 钢中也表现为这种机制。Eley和Wilkinson<sup>[4]</sup>认为, 造成迅速氧化的换位机制与共价键合的极薄氧化膜有关。不象离子键合, 静电力可使任何离子为具有相反电荷的另一离子所吸引; 共价键合的特点是只在特定的原子对或原子团之间可以键合。由于没有约束力, 共价的氧化膜中的原子对比较容易交换位置。当氧化膜变厚, 它的结构变成离子性的, 因此换位就停止了。通常换位只在低的氧气分压下发生, 而在高的氧气分压下则可能为其它机制。

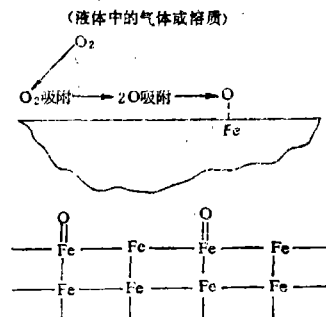


图1 最初的氧离子半单层的形成

\* 换位：同等运动

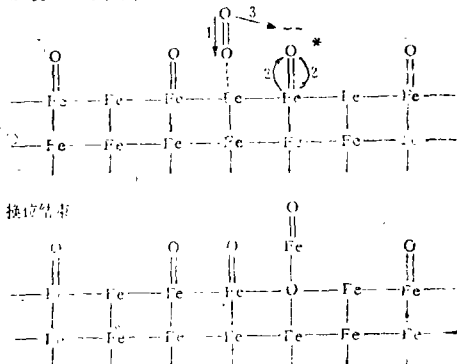


图2 氧化膜生长的换位机制(数字表示换位过程的顺序)

即使在很低的温度下,氧化膜也可以迅速形成并保护钢表面不发生粘着磨损。薄氧化膜的结构与厚氧化膜或体相氧化物的很不相同,因此很难预测其机制及摩擦学性质。

形成离子性氧化物后,膜的生长是通过膜中氧和铁离子的扩散来进行的。大气中的氧分子吸附在膜表面上,离解,然后获得电子而生成的氧离子向铁表面扩散。与此同时,铁离子和电子从铁表面释放并向膜表面输送。氧离子和铁离子在膜中的某处相遇而生成新的氧化物。这一机制,如图3所示。

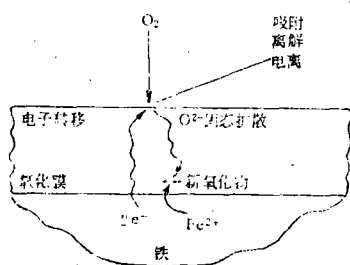


图3 氧化膜生长的离子扩散机制

膜中上述的电子运动通常是极为迅速的,因此它不是膜生长的制约因素,但对于非铁材料则是例外[6]。

### 三、氧化膜生长方程

在氧化的开始阶段,氧化率极快,因此

氧的吸附和供给速率为制约因素[2, 8]。这时,氧化膜生长方程简单地表达为 $l = kt$ ,此处 $l$ 为膜的厚度, $k$ 为生长常数, $t$ 为时间。直至氧化铁膜达到快速生长阶段的末期,即其厚度约 $20 \text{ \AA}$ 时,这一模型被证明是合理的。

在氧化膜生长较慢的阶段需要复杂得多的处理。这里,离子在氧化膜中的运动是决定因素[6]。

离子的运动由Fick的扩散定律和静电力引起的扩散规律所决定。就是说,氧或铁离子穿过氧化膜的运动是由膜中每类离子浓度的变化和膜中氧和铁离子分离引起的电场造成的(如图4所示)。这里有一个重要的假设是氧化在长时间内进行,氧化膜的生长速率较慢。这样,可以忽略氧化膜厚度随时间的变化,以及离子扩散速率的瞬态效应。但这个假设不一定适用于摩擦氧化。Fromhold[6]详细分析了这一过程,下面举例介绍他的基本处理方法之一。

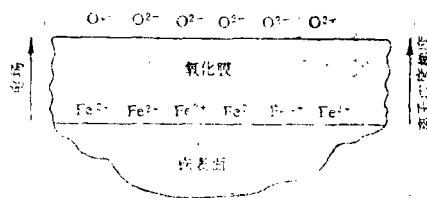


图4 氧化膜中的离子浓度梯度和电场

氧化膜生长是离子转移的产物,可定义为如下表示式

$$dl/dt = \bar{R} J_0 \quad (1)$$

此处 $\bar{R}$ 为离子转移与膜生长间的比例常数, $J_0$ 为离子转移速率,它可分为归因于Fick扩散定律的分量 $J_D$ 和归因于电场的分量 $J_E$ ,即

$$J_0 = J_D + J_E \quad (2)$$

由Fromhold的推导[6]

$$J_D = -D dC/dx \quad (3)$$

$$J_E = u E_0 C \quad (4)$$

此处 $D$ 是离子扩散系数,  $C$ 是流动离子或离子缺陷的浓度,  $x$ 是到铁表面的距离,  $u$ 是离子迁移系数,  $E_0$ 是电场强度。将(3)、(4)两式代入(2)式, 得

$$J_0 = -D \frac{dC}{dx} + uE_0 C \quad (5)$$

等式(5)的解为如下形式

$$J_0 = uE_0 \left\{ \frac{C_1 - C_0 \exp(uE_0 l / D)}{1 - \exp(uE_0 l / D)} \right\} \quad (6)$$

其中,  $C_1$ 和 $C_0$ 分别是 $x=1$ 处(膜表面)和 $x=0$ 处(铁表面)的离子浓度。将(1)式代入(6)式并对时间积分可得膜生长率的公式。它的严格解见文献[6]。Fromhold还得到此解的近似形式为

$$1 + \beta t = \exp(\alpha l) - \alpha l \quad (7)$$

其中 $\alpha = |uE_0/D|$ ,  $\beta = |\alpha R u E_0 C_{max}|$ ,  $C_{max}$ 是在 $C_1$ 或 $C_0$ 处运动离子或离子缺陷的浓度中较大的那个值。

Fromhold的这一模型与50~130℃间铜的氧化的实验结果(见Cathcart等[7]发表的)符合得很好。

随着氧化膜的增厚, 由于带有相反电荷的离子离得更远而电场变弱, 根据Fick定律扩散加速, 因此 $J_E$ 这个分量就变得不重要了。这时, 生长方程可简化为

$$\frac{dl}{dt} = \bar{R} \frac{-D \frac{dC}{dx}}{1} = \bar{R} \frac{D(C_0 - C_1)}{l} \quad (8)$$

此方程的解为

$$l = (2 \bar{R} D t)^{1/2}$$

因在 $t=0$ 时 $l=0$ , 积分常数为零。它与著名的Wagner抛物线生长定律完全相同。

上述模型的主要特色是低温下氧化膜的有限生长和高温下以Wagner生长定律为特点的无限迅速的生长之间的悬殊差别。这个工作是对Wagner经典但已经陈旧的理论的重要修正。此模型包含了许多任意假设。Fromhold给出了更为复杂的处理以消除这一弱点, 本文不拟介绍。Fehlner和

Mott[2]、Eley和Wilkinson[4]基于氧化膜中的静电场降低了有效氧化激活能(它依赖于氧化膜厚度)的观点, 也导出了膜的生长速率方程。所得方程类似于氧化的对数定律和反对数定律。这些方程比Fromhold模型的适用范围窄得多, 可能更难适用于摩擦学问题。

## 四、氧化膜生长理论的局限性

现有的氧化膜生长理论对于细心制备的表面上氧化膜的生长是很适合的[6], 但是对于实际表面, 情况就完全不同了。氧化膜的生长强烈地依赖于表面和氧化条件。这些因素十分复杂, 还没有设计出适当的模型。不过, 可以指出下述六个主要影响因素: 取向生长; 氧化膜的结晶状态; 金属表面的结晶状态; 机械激活; 表面上液体的存在与否; 氧化剂的化学活性。

### 1. 取向生长

取向生长是表面薄膜改变其晶体结构以与基底材料相匹配的倾向。由于这种倾向, 薄氧化膜处于严重应变的状态下。应变对于离子扩散的影响很大, 因此膜的生长速率相应地变化。典型的金属表面是多晶的, 因此预计氧化膜生长速率应随着表面的位置而变化。Lacombe和Beaujard[8]提出一种模型, 即假设氧化膜的厚度与基底金属晶粒的晶体取向有关, 在金属表面各个晶粒的晶界处, 氧化膜的厚度有变化(如图5所示)。

已有一些模型解释了这一效应。Fromhold[2]推想离子扩散的表现激活能与氧

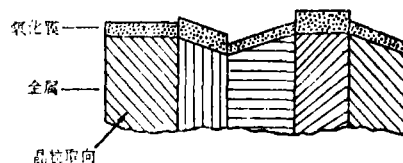


图5 氧化膜的Lacombe和Beaujard的生长(取向生长)模型

化膜的拉伸应变成反比。这一模型的关系式为

$$E_a = E_0(1 + e)^{-n} \quad (10)$$

其中,  $E_a$  是氧化的表现激活能,  $E_0$  是真实激活能,  $e$  是线应变,  $n$  是经验参数, 为大于 1 的整数。

Evans 等<sup>[9]</sup>得出结论: 拉伸应变加速氧化膜的生长, 而压缩应变降低膜的生长。他们提出一个模型去解释不遵从 Wagner 定律的铝的氧化性能。发现理论与实验数据符合得很好。但该模型没有更广泛的适用性, 因此这里不作介绍。

关于摩擦氧化膜中应变和取向生长效应的知识是推导绝对生长方程或近似生长规律的基础。例如, 为了弄清楚 Wagner 定律是否适用, 就需要有氧化膜中应变随膜厚度变化的知识。

## 2. 氧化膜的结晶状态

Fehlner 和 Mott<sup>[2]</sup>是最先强调氧化膜结晶状态重要性的工作者。Revesz 和 Fehlner<sup>[10]</sup>扩展了这一研究并且解释了氧化膜结晶状态的以下三种主要类型: (1) 单晶态, 在实际中很少发现; (2) 玻璃态或非晶态; (3) 多晶态。在多晶氧化膜的情况下, 大量的晶界有利于离子通过膜而迅速扩散, 其结果使膜迅速生长。相反, 玻璃态的膜极少甚至没有晶界, 因此膜的生长受到严重的限制。

此外, 该工作中还描述了氧化物结构随温度而变化的问题。与镍等金属不同, 铁有多种氧化物, 因此这对于铁特别重要。随着温度的升高, 铁的氧化物由  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  变为  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  再变为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。后两种氧化物具有尖晶石型晶体结构, 它容许铁离子迅速转移。在  $250^\circ\text{C}$  左右<sup>[8]</sup>, 铁的氧化膜由  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  变为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 由于铁离子的运动较快而取代氧离子的转移, 离子扩散率和膜的生长速率急剧升高。Quinn<sup>[11]</sup>的工作为这种效应对钢高温磨损的影响提供了很好的例

子。随着向铁离子运动的这种转变, 膜的生长速率对氧分压的敏感性下降<sup>[8]</sup>, 氧化磨损对氧的供给的依赖性也可能变化很小。

## 3. 基底金属的晶体结构

通常, 氧化膜在多晶金属上的生长比在非晶金属上的快得多。对于铁, 这种效应是显著的<sup>[10]</sup>。认为这种钝化效应的原因有二: 首先, 非晶态金属表面倾向于生成非晶态的氧化膜; 其次, 没有可作为铁的正离子向氧化膜释放的位置的晶界。

非晶态金属是由高温急冷淬火制成的<sup>[12]</sup>。在摩擦接触中也可能出现这样剧烈的温度变化。例如 Cummins 和 Doyle<sup>[13]</sup>发现钢齿轮的磨损表面的晶粒极细。他们认为这是由于表面强烈的塑性变形引起的, 而温度起伏是有作用的, 表面材料在极大的温度变化下, 变为非晶态是有可能的。这种情况下, 氧化保护膜的形成会减缓, 磨损与划伤则增加。

## 4. 机械激活

Shaw<sup>[14]</sup>首先观测到机械激活。这一现象的实验观测很多, 但理论知识却很有限。机械激活尚未提出准确的定义。通常, 由机械方法引起对化学反应的任何一种刺激作用均称为机械激活。例如, Meyer<sup>[15]</sup>把用强力搅拌来加速混凝土硬化反应称为机械激活。本文中这个术语仅限于讨论由金属变形加速氧化膜的生长。

Heidermeyer<sup>[16]</sup>和 Meyer<sup>[15]</sup>已经提出了机械激活的理论模型, 但还没有实际应用。Caplan 和 Cohen<sup>[17]</sup>的结果用于干磨损的研究, 从而提供了一个摩擦学研究中需考虑机械激活效应的经典例子。

## 5. 膜表面上液体的存在与否

表面有液体存在时对氧化膜形成有很强的影响。由于实验上的困难, 这方面的研究很少。而 Poling<sup>[19]</sup>介绍了对被液体覆盖的铜表面的红外分析。用此技术同时还测得了铜表面的氧化。但这一方法尚未普遍应用。

Evans<sup>[20]</sup>认为除了电解质以外, 介入液体对于膜的生长很少有直接的影响。尽管有这个使人放心的结论, 但人们仍感到氧化膜生长在润滑系统中与干摩擦系统中不同这个重要问题是应当解决的。

### 6. 氧化剂的化学活性

通常在润滑系统中存在着大气中的氧。但也可能有氧只作为不太活泼的化合物而存在的情况。这种情况下的氧化膜生长率与存在大气氧的典型情况不同, 对此课题的研究还很少。其主要不同可能是这种氧化化合物的分解过程。如果分解过程缓慢, 则它将限制膜的生长速率。

图6表示了由氧化化合物引起的膜生长过程的各个阶段。除了以化合物的分解阶段代替大气中的氧的离解阶段之外, 其它都类似于大气中的氧引起的过程。如果这些膜表面的反应慢, 则在膜生长可能很快的氧化开始阶段, 表面反应将延迟膜的生长。但随着膜的增厚, 膜生长率的最大值下降, 如大气中的氧的情况那样, 铁和氧离子在膜内的扩散变为有限制的阶段, 这个条件如图7所示。因此, 对于摩擦或磨损的降低依赖于氧化膜快速生长的情况, 大气氧和氧化化合物情况之间的不同可能取决于氧化膜的必要厚度。另外, 由长时期表面氧化的研究看来不适合去推导短时间氧化的动力学特性。

这个道理对于与表面氧化类似的表面硫化也是恰当的<sup>[8, 8]</sup>。由于具有更大的吸附能, 在长时间腐蚀研究中某些硫化物具有

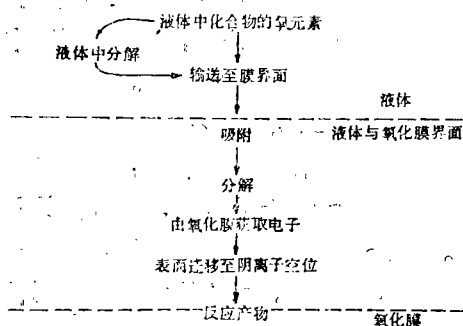


图6 氧化膜表面上的反应顺序

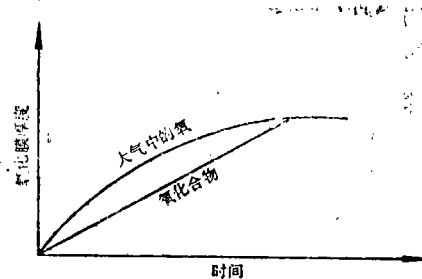


图7 由大气中的氧和氧化化合物生成氧化膜的生长速率

比元素硫更快的硫化率<sup>[21]</sup>。

但是, 在极短的反应时间内, 元素硫产生的硫化膜比大多数硫化物产生的膜厚得多<sup>[22]</sup>。

## 五、氧化膜的机械和粘着性能

对许多金属(如铝<sup>[23]</sup>、钼<sup>[24]</sup>、铁、镍和铜<sup>[25]</sup>)与氧化膜效应有关的机械性能进行了研究。在一定条件下, 某些金属的薄氧化膜经得住基底金属相当高的应变, 甚至可阻止基底金属的变形<sup>[23]</sup>。几百Å厚的薄氧化膜可以经受到约5%的拉伸应变, 但超过此值, 氧化膜将破裂<sup>[24]</sup>。此外, 发现铁的较高价的氧化物 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 比其它金属的氧化物如 $\text{NiO}$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}$ 更脆<sup>[26]</sup>。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的形成温度 $300^\circ\text{C}$ 下,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 的厚膜断裂拉伸应变小于0.1%。然而 $\text{FeO}$ 在其形成温度 $570^\circ\text{C}$ 以上的较高温度下, 塑性要好得多<sup>[25]</sup>。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比 $\text{FeO}$ 硬得多, 后者只比冷激铸铁略硬<sup>[27]</sup>。

Pethica和Tabor<sup>[28]</sup>研究了钨针尖与镍单晶的粘着, 发现极薄的氧化镍膜(约厚 $30\text{\AA}$ )可以提高镍表面的硬度; 温度可降低氧化铝膜的弹性模量, 却可提高其断裂应变<sup>[29]</sup>。

上述研究证明, 氧化膜可使表面变硬, 并且防止微凸体的变形。但是也确认了在摩擦学的文献中经常宣称的假设; 即使在中等

应变下铁的氧化膜将产生裂缝和破裂。

通常清洁钢表面上氧化膜的存在会大大降低该表面的粘着性。例如根据Buckley<sup>[30, 31]</sup>指出的, 清洁钢表面吸附单分子层氧使粘着性(或接触区的最大拉开载荷)降低到原来的1/4。言外之意钢表面上任意数量的氧, 不管是作为氧化膜还是吸附层, 都可成比例地降低表面粘着性, 则粘着磨损和高摩擦也应相应地下降。

然而, 其它的实验证据表明情况要复杂得多。根据Tingle<sup>[32]</sup>对铜的研究, 小于40 Å的氧化膜几乎没有边界润滑效应。最近, Pethica和Tabor<sup>[28]</sup>发现覆盖着单分子层氧的镍表面的粘着性与清洁镍表面上的类似, 与此相反厚度为50 Å的氧化镍膜(10个单分子层)可大大降低粘着性。Hartweck和Grabke<sup>[33]</sup>提供了更惊人的实验证据。他们研究了铁表面的粘着、覆盖着亚单分子层的非金属, 以解决铁金属中晶粒间的内聚力的问题。发现, 随着氧覆盖到0.15单分子层时, 铁表面拉伸应力或粘着应力达到最大。此后, 随着氧的覆盖度增加, 最大粘着应力急剧下降。

Benard<sup>[34]</sup>认为这个结果是由于用接触电阻法测定真实接触面积的困难引起的。认为, 接触电阻的变化并不能引起测量的粘着应力的急剧增加。Hartweck和Grabke<sup>[33]</sup>並不认为这仅仅是有趣的实验结果, 而是他们的表面粘着模型的证明。他们认为在某些情况下, 吸附原子同时与接触表面双方的原子相结合, 从而使粘着增加。这个结果也许可以解释为什么在粘着磨损中接触微凸体间形成强的连结, 因为在表面上完全没有氧化膜和沾污物的区域所形成的连结与在典型的沾污的润滑表面上所形成的表现出很大的不同, 例如具有0.1单分子层吸附氧的初始表面可能是粘着磨损的必须的先兆。因此, 氧可能在一些情况下助长粘着磨损, 而在另一些情况下抑制粘着磨损, 对此应进

一步研究。

## 六、涉及氧化膜的磨损理论

根据 Archard 和 Hirst 的观测, 轻微磨损依赖于氧化膜的存在, 由此发展了轻微磨损理论。Tao<sup>[36]</sup>发现形成氧化膜的时间远比它在磨损中遭到破坏的时间长。绝大多数形成轻微磨损的氧化理论都基于这样一个概念: 在控制参数(如氧化膜厚度)于某一定值下瞬时快速破坏之前, 膜的生长是缓慢的。虽然这看来很简单, 而实际上在氧化磨损的探讨中包含的假设比通常认识到的更多。磨损接触引起的氧化膜的逐渐破坏可以加速氧化膜的生长速率, 因为裂缝的产生有利于氧在膜中的透过<sup>[8, 35]</sup>。

Tao<sup>[36]</sup>、Tenwick和Earles<sup>[37]</sup>、Quinn与其合作者<sup>[11, 38]</sup>以及Wilson等<sup>[39]</sup>都提出了轻微磨损的氧化理论。Quinn的理论和Wilson等的理论有大量的实验验证, 下面对此加以评述。

### 1. Quinn的理论

Quinn主要研究在接触温度为摄氏几百度的高速滑动下的轻微磨损<sup>[11, 38]</sup>。在这些条件下磨过的钢表面上发现有厚的片状氧化层。由于这些氧化层厚到了足以从物理上隔离磨损表面<sup>[38]</sup>, 由此得出结论: 轻微磨损必定是由这些氧化层的形成和脱离引起的。

Quinn提出了解释这一磨损现象的机制。

在磨损的开始阶段, 未磨过的表面上的氧化膜遭到破坏, 严重磨损的初始阶段开始了。然后, 由于某些未知的过程, 磨损表面再次被覆盖, 进入轻微磨损阶段。这时, 建立起厚氧化膜, 最初的高磨损率大大下降。当每一个氧化层达到其临界厚度时, 就变弱以致经受不住载荷和摩擦的剪切应力而被除掉。图8表示了上述过程的次序。

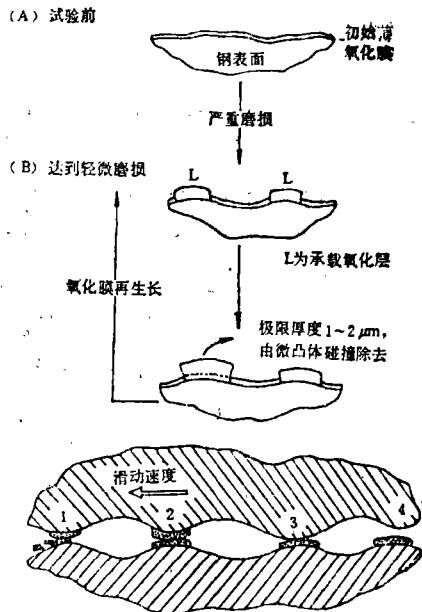


图8 Quinn的氧化磨损理论说明

- 1—厚膜断裂；2—成熟的膜；  
3—在“热点”处形成厚膜的早期阶段；  
4—无微凸体接触，因此无厚膜形成

由于摩擦温度极高，因此明显的氧化膜生长只限于接触的微凸体峰点处，也可假设该处是厚的氧化层。

在达到由Archard磨损常数求出的临界厚度前，通过导出氧化层可承受的平均摩擦接触次数来建立轻微磨损的模型。如果所有的磨损都是氧化膜脱离的结果，那么在这种情况下，Archard常数表示一次摩擦接触除去氧化层的几率，则Archard常数的倒数等于发生氧化层脱离的平均摩擦接触次数，其表达式为

$$K_1 = W/ad,$$

此处 $K_1$ 是Archard磨损常数， $a$ 是真实接触面积， $d$ 是滑动距离， $W$ 是磨损体积。由此可求出氧化层脱离前摩擦接触的维持时间。给出在高摩擦接触温度下所用时间与氧化膜生长时间的关系，便可求出氧化膜的厚度。图9表示了摩擦接触， $d$ 是每个氧化层接触区的直径， $d/V$ 是摩擦接触的平均时间，这里 $V$ 是滑动速度。假设摩擦接触之摩

外的氧化可忽略，那么可以认为氧化速率的图形为方形波。

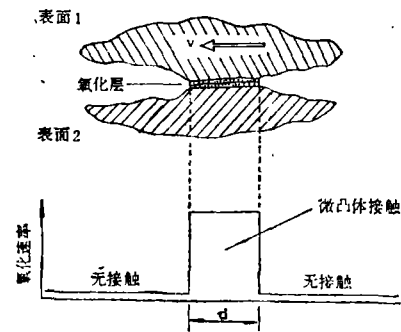


图9 Quinn预示的微凸体氧化条件

氧化的维持时间为

$$t_c = d/VK_1 \quad (12)$$

擦接触的温度很高，因此可假设Wagner的抛物线氧化定律成立。氧化的维持时间和氧化层的极限厚度 $l_{lim}$ 间的关系可以下式表示：

$$l_{lim}^2 = t_c A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (13)$$

其中 $l$ 是上述氧化层的极限厚度， $A_0$ 是Arrhenius前指数因子(pre-exponential)， $E$ 是激活能， $R$ 是气体常数， $T$ 是绝对温度。为了得到最终的磨损关系式，Archard常数用(11)式给出的磨损率代入，则可求出

$$\frac{W}{d} = \frac{daA_0 \exp(-E/RT)}{Vl_{lim}^2} \quad (14)$$

Quinn等<sup>[38]</sup>和后来的Sullivan和Athwal<sup>[40]</sup>对这一模型的实际应用做了工作。主要的问题是变量值的估算。 $a$ 、 $A_0$ 、 $E$ 和 $R$ 可由文献值或简单的计算求出(例如与Wagner方程有关的变量值可由Caplan和Cohen<sup>[17]</sup>的工作中得到)，但 $T$ 和 $d$ 值不易求出。Sullivan和Athwal<sup>[40]</sup>引入一个复杂的模型由磨损接触的热流来求摩擦接触温度。根据两个接触表面的温度必定相等这个条件，可以求出摩擦接触区的直径。

## 2. 对Quinn理论的讨论

一个非常重要的争议点是Wagner方程

对于磨损条件的适用性。在静态腐蚀试验中铁的氧化遵从Wagner定律<sup>[8]</sup>,但Lancaster<sup>[41]</sup>所观测到的,磨损条件下的氧化情况却很不相同,不象静态腐蚀试验那样发生在氧化膜表面上。而如Berry和Barber<sup>[42]</sup>指出的,Quinn<sup>[18]</sup>所发现的厚氧化膜(10000 Å或更厚)有足够的热阻以引起膜厚内的温度梯度。这时,离子扩散率也发生变化,Wagner方程不再适用,需用Fromhold方程的修正形式〔(3)式〕来求出扩散率对膜中位置的导数

$$J_D = -Ddc/dx \quad (15)$$

其中 $D = D(x)$ 是位置 $x$ 处的扩散系数。这里不讨论Wagner定律涉及的静态氧化。磨损表面经受极短时间的温度脉冲,脉冲时间为 $1\mu s$ 数量级。所以离子扩散为瞬态机制,则需要一个完全不同的数学模型。另一个问题是接近于氧化层接触区的大气中的氧的情况(图9),它含蓄地假设,氧沿着由相互滑动的氧化物小岛瞬时形成的界面而通过。

主要的疑问是极限膜厚的假设。此模型的基本点是当氧化膜达到临界厚度时变得太弱而从表面除掉。然而,本文作者对把膜厚作为控制参数提出疑问。Aranov<sup>[43]</sup>关于氧化膜具有有限的寿命,或说它可经受一定次数的“摩擦”的观测看来更有道理些。然而存在一个遵守如下所述的Aranov模型的表现的极限厚度。

如果承载的氧化层数目和它们各个单独的面积保持不变,则下式成立

$$M_1 - M_2 = qad\bar{l}/dt \quad (16)$$

其中 $M_1$ 是氧化膜的形成速率, $M_2$ 是氧化膜的脱离速率, $q$ 是氧化膜密度, $a$ 是真实接触面积, $\bar{l}$ 是氧化层的平均厚度。通常随着厚度的增加,氧化膜生长速率下降,因此将达到一个极限厚度。由于这一原因,最初磨损相中厚氧化层的生长率比Quinn<sup>[38]</sup>模型所预料的慢得多,Quinn认为平均氧化层厚度以各单独的氧化层相同的速率生长。

Yoshida等<sup>[44]</sup>最近对硬表面层与软基底界面处的应力进行了分析,可以对氧化膜损失提出新看法。当硬层的自由表面经受赫兹接触应力,硬层为一定厚度(此值与赫兹接触宽度有关)时,在硬层与软基底的界面处产生极高的剪切应力集中。由于 $Fe_3O_4$ 比钢硬得多,而 $FeO$ 则不,因此氧化膜的结构随温度上升发生转变时,其失效机制的转变是可以想象的。

### 3. Wilson等的理论

Wilson等曾研究过完全不同的磨损条件<sup>[39, 45]</sup>。他们研究的不是在高滑动速度下,而是在每秒几毫米的低滑动速度下大气和环境温度对磨损的影响。结果导出了完全不同的磨损模型。

Wilson等<sup>[39]</sup>认为,在磨损开始时,未磨损表面上的氧化膜逐步破坏,随后发生一段时间的严重磨损。然后金属的和氧化物的磨屑堆积形成厚膜,而使之有可能获得轻微磨损。这个模型如图10所示。基于下述三类接触微凸体间的摩擦力,导出摩擦系数方程:(1)两个都覆盖着厚氧化膜的微凸体接触;(2)一个微凸体覆盖着厚膜,与另

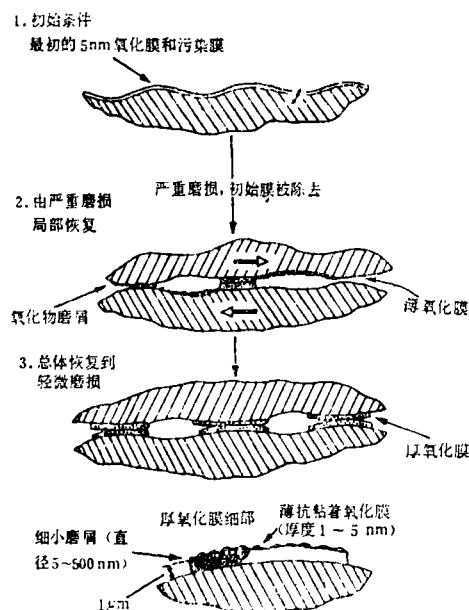


图10 Wilson等的轻微磨损模型

一个无覆盖膜的接触,(3)两个都无覆盖膜的微凸体接触,按照Bowden和Tabor公式,每种接触微凸体的摩擦力等于“界面剪切应力 $\times$ 微凸体接触面积 $\times$ 变形指数”。对于有或无覆盖厚氧化膜的微凸体来说,这些参数值各不相同。摩擦系数随滑动距离的变化依赖于由金属-金属微凸体接触提供的磨屑。随着这类接触数目的下降,低摩擦厚氧化膜的扩展相应地减慢,摩擦系数渐渐地逼近其稳态值。

#### 4. 对Wilson等模型的评价

Wilson等<sup>[39]</sup>考虑了摩擦问题而忽略了磨损问题。磨损率的表达式是对此模型有用的验证。厚氧化膜物理性质的测量也许是对他们公式中的一些变量的重要检验。例如,厚氧化膜的显微硬度实验是一个很有用的检验。

似乎还没有明确地定义微凸体究竟是没有氧化层还是只有极薄的一层的精确条件。这一模型假定带有小于或等于20 Å左右厚的氧化膜的所有表面均有同样的捕获或产生磨屑的倾向。但是从前述Pethica和Tabor<sup>[28]</sup>的工作中已证明仅覆盖一个单分子层氧的表面与覆盖20 Å厚氧化膜的表面是很不相同的。

除了模型的细节之处外,远为重要的问题是这个模型和Quinn模型的不同。Wilson等表明,在很低的滑动速度下,轻微磨损时的氧化膜是由磨屑的堆积形成的。Quinn则表明,在高滑动速度下,氧化膜是因闪温氧化而形成的<sup>[11]</sup>。因此问题在于:两种机制间的转化发生于何处?抑或它们之间还有第三种机制。

## 七、润滑磨损中的氧化膜生长

润滑磨损中的摩擦温度比干磨损中的低得多。另外,即使在温度较高处,润滑油中存在可以限制甚至阻止氧化膜的生长。

根据Baldwin<sup>[46]</sup>的工作,由于接触区内润滑油很高的压力和粘度,弹流润滑(EHL)的接触区内溶质扩散率几乎下降到零。高压下扩散率的下降及其对反应速率的影响是十分常见的现象<sup>[47]</sup>。因此即使温度高到足以使氧化膜快速生长,大概氧也不可能达到表面。

在弹流接触条件下,可以认为氧化膜生长依赖于接触区以外的较低的温度。就一套典型的油润滑齿轮而言,接触齿以外的表面温度应低于200 °C,因而超过约20 Å后氧化膜的生长将是极慢的<sup>[3, 4]</sup>。

Begelinger和de Gee<sup>[48]</sup>研究了磨损机制特别是咬死或划伤现象后得出结论:决定因素是保护性氧化膜的形成和它们因摩擦接触而破坏间的平衡。大多数机械的转动为每秒几转,这意味着约20 Å厚的氧化膜为短寿命膜。Vinogradov和Arkharova<sup>[49]</sup>也观测到润滑油的低扩散率阻碍了氧的活性,以至不能防止划伤。这些都支持了这一观点:保护性氧化膜是极薄的,它的生长受氧的供给所限。

修正的模型<sup>[50]</sup>解释了下述可能性:胶合是由氧通过润滑油向磨损表面扩散与20 Å厚的临界膜损坏速率之间的平衡所决定的。当氧的扩散率太低或载荷太高,更有可能的是出现在很少几个微凸体峰点处的新鲜(无氧化物)表面,将扩展到许多其它微凸体上来代替其再氧化。然后由于钢的新鲜表面不受控制地扩展而发生胶合。

#### 1. 线性厚膜氧化和磨损模型

在磨损研究中有的提出了钢磨损表面的线性氧化假设,如<sup>[37]</sup>。线性氧化与对离子扩散限制可以忽略的薄氧化膜、或氧可以穿入其中的厚膜有关联。Tomashow<sup>[51]</sup>给出一个非铁金属线性氧化的例子。这种氧化膜是多孔的,氧可穿过它而到达底部形成恒定厚度的氧化层。氧化率由通过此层的离子扩散率来确定。如果这类氧化膜发生磨损,

则可以预计,多孔的以及强度可能很弱的上层氧化膜将破碎而暴露出底部的氧化层。这类磨损形式的研究应当包括底部薄氧化膜和多孔或有裂缝的氧化物磨屑的研究。

## 八、结 论

本文评述了轻微磨损和铁表面氧化的理论,描述了铁的氧化膜的性质。评估了所提出的磨损模型中有关氧化膜生长的假设的适用性。下述结论有普遍意义:

1. 将氧化膜理论引入磨损机制中很有意义,但是由于缺乏有关磨损氧化膜物理状态的知识而受到限制。应当设法测量氧化膜和基底金属的结晶粒子大小、晶体取向和应变等参量。

2. 在氧化磨损中采取抛物线或线性氧化规律时意味着对于氧化膜结构的和磨损的类型有特定的假设。应当检测磨损表面和磨屑以考察这些假设是否合适。

3. 氧化膜对铁的磨损表面保护是通过许多不同机制作用的。近代的研究多在确定各自独立的机制,但尚无统一的理论。而除非做到这一步就不可能达到对轻微磨损的本质有根本性的了解。

4. 由氧化膜生长和硫化膜生长的比较性研究可以对含硫添加剂的极压润滑机制提供线索。本文对此只是略有涉及。

## 参 考 文 献(略)

(张人佶译自 Wear, 113(1986), 203~223, 崔周平 校)

(上接第193页)

而熔融所致。熔融的材料产生润滑作用,使摩擦系数降低。在这个过程中,由于热传导作用,摩擦热很快散失,摩擦表面则不能长久维持高温(只能维持约 $10^{-4}$ 秒)。

根据这个道理可知,低熔点材料的合金作为轴承材料使用是非常有利的。而且,材料的导热性越好,轴承的性能越佳。

闪温现象在边界润滑状态(后叙)下油膜被挤破时也会产生,它是导致润滑油劣化的一个重要原因。

滑动部件的温度升高后,一般会引起下述几种情况,须加以注意:

- (1) 润滑油、脂的劣化(分解或聚合);

- (2) 金属轴承的咬粘、磨损;

- (3) 高分子轴承材料的老化、熔融、变形和破损;

- (4) 轴承尺寸的变化(间隙的变化)。

(待续)

(李同生根据作者在华讲学稿翻译整理,未经作者审阅)