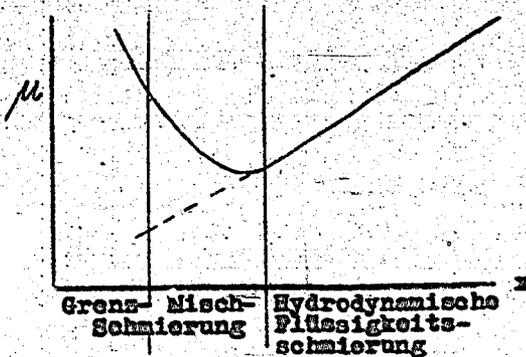


25. August 1942. Es/Ob

Referat über den Vortrag von K.L. Wolf, Halle
 über Vorzimmer Dr. Dr. Pier
Molekularphysikalische Probleme der Schmierung

am 25.8.1942.

Die Einteilung der Schmierung in Flüssigkeits- oder Vollschmierung, Mischschmierung und Grenschmierung läßt sich folgendermaßen in einem Diagramm darstellen:



Es bedeuten: μ = Reibungszahl

$$z = \frac{w \cdot \eta}{P}$$

w = Gleitgeschwindigkeit

η = Viskosität

P = Flächenpressung

Die Schmierung hängt ab von:

1. dem Werkstoff
2. dem Schmiermittel
3. der Schmierstelle

Außerdem muß beim Aussagen über die Schmierung berücksichtigt werden, welcher Art die Schmierung ist, ob Gren-, Misch- oder Vollschmierung vorliegt.

Die Viskosität spielt nur für die Vollschmierung eine Rolle, nicht aber für die Grenschmierung.

Es genügt nicht, die chemische Konstitution für die Schmierung verantwortlich zu machen, sondern auch der Ordnungszustand der Moleküle innerhalb der Flüssigkeit und an der Grenzfläche im Verhältnis zum Metall spielt eine bedeutende Rolle. Dafür muß die Schmierung bzw. Reibung nach folgenden Gesichtspunkten betrachtet und untersucht werden:

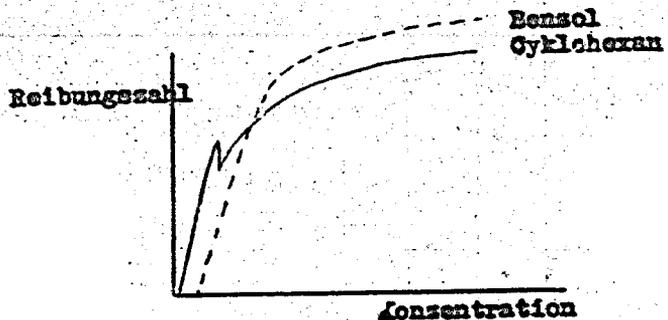
1. Ordnung innerhalb der Flüssigkeit (Vollschmierung)
 2. Ordnung Schmiermittel-Molekül - Grenzfläche (Grenschmierung)
1. Kräfte innerhalb der Flüssigkeit (Vollschmierung)
 2. Kräfte zwischen Schmiermittelmolekül und Grenzfläche (Grenschmierung)

Der Vortragende ging zuerst kurz auf die Flüssigkeitsschmierung ein. Die Untersuchungen ergaben keinen Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution, mechanischen Eigenschaften und Viskosität. Man kommt aber weiter, wenn man den Ordnungszustand der Moleküle berücksichtigt. So liegen z.B. Fettsäuren im bimolekularen Zustand vor, Ester dagegen sind monomolekular. Der Übergang von der Säure zum Ester hat eine Änderung der Viskosität um eine Größenordnung zur Folge. Bei Alkoholen ist die Erscheinung noch stärker, 2. Alkohole stärker assoziiert sind. Die Anordnung der polaren Moleküle stellt man sich in folgender Weise vor: \longleftrightarrow , die der unpolaren: $\longrightarrow \longrightarrow$.

Bei Flüssigkeitgemischen ist nicht nur die Assoziation sondern auch die Solvation zu berücksichtigen. Beim Verdünnen nimmt die Assoziation ab und die Solvation zu. Auch die Temperatur ist hier von Einfluss.

Beim Übergang zur Grenzschmierung muß man nach dem Zusammenhang zwischen Reibungszahl und Grenzflächenspannung fragen. Es wurden Lösungen von Säuren in Paraffinen untersucht. Es ergab sich, dass Spuren von Säuren die Reibungszahl von Cyclohexan oder anderer Kohlenwasserstoffe stark erhöhen.

Trägt man die Reibungszahl gegen die Konzentration der Säure auf, so erhält man für Cyclohexan und Benzol folgende Kurven:



Die meisten Kohlenwasserstoffe zeigen einen Verlauf der Kurve wie sie dem Cyclohexan entspricht, dass bei geringen Säurekonzentrationen sich ein Maximum der Reibungszahl bildet, bei wachsender Konzentration die Reibungszahl wieder abnimmt und sich schließlich bei weiter steigender Konzentration der Verlauf der Kurve wieder umkehrt. Dies ist wahrscheinlich der einfachere Fall gegenüber der Kurve für Benzol, wo vermutlich durch Überlagerung verschiedener Faktoren eine scheinbar einfachere Kurve erhalten wird.

Zur Erklärung dieses überraschenden Kurvenverlaufs wurde einerseits die Reibung Messing gegen Messing gemessen und andererseits die Grenzflächenspannung von Quecksilber gegen das Schmiermittel. Es zeigte sich, dass wo die Reibung Messing gegen Messing ein Maximum hat, die Grenzflächenspannung ein Minimum besitzt.

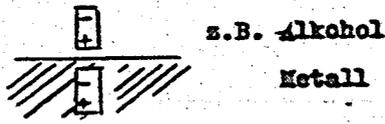
Die Verhältnisse liegen in dem Gemisch Säure-Kohlenwasserstoff komplizierter als es auf den ersten Blick erscheint, denn es sind nicht zwei Molekulararten vorhanden, sondern drei: Kohlenwasserstoff, monomolekulare Säure und bimolekulare Säure. Die Einermoleküle sind im Gegensatz zu den Doppelmolekülen sehr grenzflächenaktiv, sie erniedrigen die Grenzflächenspannung. Mit wachsendem Säurezusatz nimmt die Anzahl der Einermoleküle ab und die der Doppelmoleküle zu. Auch hier liegen bei Alkoholen die Verhältnisse komplizierter, weil die Alkohole stärker assoziiert sind. Bei Modellversuchen an Chlorbensol und Brombensol, wovon sich eines wie die Einermoleküle, das andere wie die Doppelmoleküle verhält, konnten diese Anschauungen bestätigt werden.

Bei Gegenwart von Metall gehen vor allem Dingen die Einermoleküle an das Metall. Bei Konzentrationserhöhung werden sich bald nur noch Säuremoleküle in der Grenzschicht befinden und zwar bei der erhöhten Konzentration vorwiegend Doppelmoleküle. Ein Zusatz von Jodbensol statt Säure hatte die selbe Wirkung nur in schwächerem Maße.

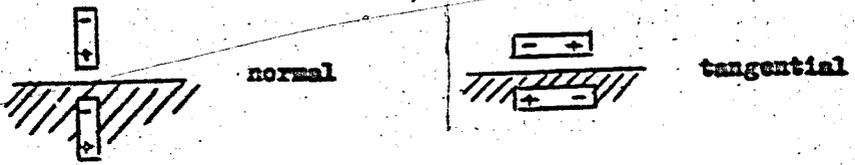
Die bisher beschriebenen Untersuchungen betrafen die Gleitreibung. Wie liegen die Verhältnisse bei der Haftreibung? Es bestehen vielleicht gewisse Parallelen zwischen Gleit- und Haftreibung.

Unter Haftarbeit versteht man die Arbeit, die nötig ist um 1 cm³ Öl quantitativ vom Metall abzureißen. Diese Arbeit kann gemessen werden und daraus läßt sich die Kraft berechnen, die dabei aufgewendet werden muß. Es hat sich gezeigt, dass in vielen Fällen diese Kraft größer ist als die Zerreißfestigkeit der Metalle, sodass es auf diese Weise vor allen Dingen in Motoren zur Korrosion kommen kann.

Um darüber näheres zu erfahren, wurden die Adsorptionsverhältnisse an Metallen studiert. Die Auffassung von Debye geht dahin, dass polare Moleküle sich senkrecht zur Metallfläche einstellen:



Nach exakteren Anschauungen muß man aber auch annehmen, dass neben dieser normalen Lagerung auch eine tangential Lagerung eintreten kann:



Es tritt normale Lagerung ein, wenn der Quotient der Potentiale < 1 ist bzw. der Quotient $\frac{1}{a} < 0,33$ ($1 =$ Entfernung der Ladung) innerhalb eines Dipole voneinander, $a =$ Abstand der Dipole Metall-Säure voneinander).

Es tritt tangentielle Lagerung ein, wenn der Quotient der Potentiale > 1 ist bzw. $\frac{1}{a} > 0,33$.

Das heißt beide Lagen sind gleichberechtigt, wenn $a = 3 l$. Je näher das Molekül an das Metall herankann, desto eher wird es in die tangentielle Lage gehen (Alkohole).

Um das tangential gelagerte Molekül um 5° von dem Metall abzuheben, müssen schon 95% der gesamten Arbeit zum Losreißen benötigten Arbeit aufgewendet werden. Die in normaler Lage befindlichen Moleküle sitzen nicht so fest am Metall. Es besteht in dieser Beziehung ein grundsätzlicher Unterschied zwischen der normalen und tangentialen Lagerung.

Auch die Konstitution der Verbindungen spielt eine Rolle für die Ordnung der Moleküle. So können verzweigte Ketten nicht so dicht an der Metall herankommen wie gerade. Dies hat zur Folge, dass bei verzweigten Molekülen die Haftarbeit geringer ist.

Die besprochenen Faktoren gelten nicht bei einer Verschiebung des gesamten Schmierfilms, wo andere Gesichtspunkte maßgebend sind.

gez. Henkels