

Molekularphysikalische Vorgänge bei der Schmierung)

Von Lothar Wolf, Halle

als Gast

Das Problem

Die wissenschaftliche Erforschung der Schmierung befindet sich in einem ähnlichen Stand wie die Elektrochemie kurz vor Einführung der Ionentheorie. Angesichts dieses Zustandes kann man das Ziel der heutigen Schmiermittelforschung charakterisieren durch die Aufgabe, den Begriff der Schmierfähigkeit¹⁾ mit einem ebenso präzisen und prägnanten Inhalt zu erfüllen, wie das die Ionentheorie mit dem Begriff der elektrolitischen Leitfähigkeit tat.

Skizzieren wir den Zustand der Schmiermittelforschung, wie er vor etwa 10 Jahren sich darbot, so ergibt sich folgendes Bild: Im Bereich der Vollschnierung²⁾ schien die auf der hydrodynamischen Kontinuums- theorie beruhende, von Sommerfeld, Gumbel, Reynolds, Michell u. a. entwickelte mechanisch-beschreibende Behandlung im Hinblick auf die physikalische Seite des Vorgangs auszureichen; offen blieb jedoch — vielen Bemühungen zum Trotz — in weitestem Umfang die stoffliche Seite des Problems, d. h. die Frage nach dem Zusammenhang zwischen der stofflichen Natur von Werkstoff und Schmierstoff einerseits und deren Schmiereignung andererseits. Im Bereich der Grenzschnierung reichte die nach strömungstechnischen Gesichtspunkten entwickelte Kontinuums- theorie sogar zur Beschreibung des physikalischen Vorgangs nicht aus; das fand, als von seiten der Technik immer höhere Anforderungen gestellt wurden³⁾, u. a. seinen Ausdruck darin, daß man sich der hier in

¹⁾ Über den gleichen Gegenstand wird in teils erweiterter, teils gekürzter Form in Jahrgang 1942 der Zeitschrift »Die Chemier« berichtet.

²⁾ In der Verwendung der Begriffe Schmierfähigkeit, Vollschnierung, Grenzschnierung und Mischschmierung schließen wir uns den von der DVL herausgegebenen Be- stiffsbestimmungen an.

³⁾ Als Beispiel dafür, wie man dieser Schwierigkeiten praktisch unter Umgehung überkommener Vorstellungen Herr zu werden sich bemüht, sei eine russische Unter- suchung aus dem Jahre 1940 angeführt (E. G. Semenido, Petrol. Ind. UdSSR 21 (1940) 60).

wachsendem Maße auftauchenden Schwierigkeiten mit so unklaren und schillernden Begriffen wie denen der oiliness, que nosite oder Schlüpfrigkeit entledigen zu können glaubte.

Wir haben Grund anzunehmen, daß diese Schwierigkeiten — wenigstens zum großen Teil — in der Vernachlässigung der diskontinuierlichen, d. h. molekularen Struktur des Stoffes zu suchen sind. Vom Standpunkt der Molekulartheorie aus ist die Frage der Schmierung eine Frage nach dem Ordnungsstand der Moleküle im Innern der Schmierflüssigkeit und an der Grenzfläche zwischen Schmiermittel und Werkstoff einerseits und nach den zwischen den Molekülen der Schmiermittelflüssigkeit, den zwischen den Atomen des (hier immer als metallisch angenommenen) Werkstoffs und diesen Molekülen sowie den zwischen den Metallatomen bestehenden energetischen Wechselwirkungen andererseits. Die Aufgabe also ist die, in jedem einzelnen Fall eine ganz bestimmte Ordnung der Moleküle zwischen den — etwa aufeinander gleitenden — metallischen Grenzflächen herzustellen und diese Ordnung hinreichend stabil und beweglich zugleich zu erhalten. Schmiermittelforschung bedeutet von daher gesehen in erster Linie Untersuchung der zwischenmolekularen Kräfte und der zwischenmolekularen Ordnungszustände im Innern der Schmiermittelflüssigkeit (Problem der Flüssigkeits- oder Vollschrnerung) und an ihren Grenzflächen gegen Metall (Problem der Grenzschmierung). Der Zustand der Misch- oder Teilschrnerung, bei dem Vollschrnerung und Grenzschmierung sich überlegend gleichzeitig wirksam sind, bedarf dagegen einer gesonderten Behandlung seiner Grundlagen naturgemäß vorläufig noch nicht.

Die Vollschrnerung

Der Zustand der Vollschrnerung wird, wie gesagt, in strömungstechnischer Hinsicht von der hydrodynamischen Kontinuumstheorie beherrscht¹⁾. Von makroskopisch-stofflichen Eigenschaften, die in dieser Theorie als gegeben vorausgesetzt werden, bestimmt ihn im wesentlichen die Viskosität der Schmiermittelflüssigkeit und deren Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Die Frage nach dem Zusammenhang zwi-

¹⁾ Untersuchungen über die Reichweite der hydrodynamischen Theorie hat in Deutschland insbesondere E. Heidebrock gemeinsam mit W. Naecker, W. Pepler u. a. durchgeführt.

sehen Schmiermitteleignung und chemischer Konstitution ist in diesem Gebiet also vorzüglich die Frage nach dem Zusammenhang chemischer Konstitution und Viskosität oder allgemeiner den mechanischen Eigenschaften der Flüssigkeiten. Diese Frage wurde oft gestellt, aber selbst in den einfachsten Fällen — noch nicht hinreichend beantwortet. Den Grund dafür haben wir darin erkannt, daß die Problemstellung, solange man unter chemischer Konstitution nur die formale Zusammensetzung und den Bau der freien Einzelmoleküle versteht, zu eng ist. Die Eigenschaften flüssiger Stoffe werden nämlich nicht nur von der mit dem Wort Konstitution meist gemeinten Anordnung und Verknüpfung der elementaren Atome im Molekülverband, sondern in ebenso hohem Maße von der Anordnung und gegenseitigen Verknüpfung der Moleküle in dem von der Flüssigkeit erfüllten Raum bestimmt. Das bedeutet, wenn wir am Beispiel erläutern, in unserem Zusammenhang folgendes: Das Molekül einer Fettsäure ist gekennzeichnet durch die Formel $R \cdot C_{OH}^O$, dasjenige ihres Methylesters durch die Formel $R \cdot C_{OCH_3}^O$. Der große — in der Zähigkeit etwa eine Größenordnung betragende — Unterschied in den mechanischen Eigenschaften einer höheren Fettsäure und ihres Methylesters müßte also, wenn nur die chemische Konstitution im obengenannten engeren Sinn bestimmend wäre, durch eine verhältnismäßig geringen Bau des Einzelmoleküls kaum berührende stoffliche Änderung verursacht sein. Tatsächlich zeigt die genauere Untersuchung, daß die kleinsten, im Innern der Flüssigkeit selbständig ihre Wärmebewegung ausführenden Teilchen im Fall der Ester zwar solche der Zusammensetzung und Form $R \cdot C_{OCH_3}^O$, im Fall der (nicht zu stark verdünnten) Säuren dagegen zweizählige Übermoleküle, d. h. Doppelmoleküle der Form $R \cdot C_{OH}^O \cdot H_2O \cdot C^O \cdot R$ sind. Bei der Gegenüberstellung einer Säure mit ihrem Methylester vergleicht man also in Wirklichkeit gar nicht Stoffe, deren Bausteine (im Sinn der kinetischen Theorie) von annähernd gleicher Größe und Form sind. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Vergleich eines Alkohols $R \cdot OH$ mit seinem Methyläther $R \cdot OCH_3$, wo in nicht zu verdünnter Flüssigkeit in einem Fall ein kompliziertes Gemisch von Übermolekülen $(ROH)_f$ verschiedener Zähigkeiten f und verschiedener Ge-

stalt¹⁾ im anderen Fall ausschließlich die einfachsten Moleküle der Form $R \cdot O \cdot CH_3$ vorliegen. Eine vergleichend-morphologische Untersuchung kann also hier nicht zum Ziel führen, solange nicht der übermolekularen Struktur der Flüssigkeiten Rechnung getragen wird. Am empfindlichsten macht sich dieser Einfluß, da die Übermoleküle beim Verdünnen und mit steigender Temperatur zunehmend in Übermoleküle kleinerer Zähligkeit zerfallen, in Flüssigkeitsgemischen sowie bei Temperaturveränderungen bemerkbar. Nimmt man hinzu, daß in Flüssigkeitsgemischen sich der Übermolekülbildung oder Assoziation noch die Wechselwirkung mit den Molekülen des Lösungsmittels (Erscheinung der Solvataion) überlagert und daß Assoziation wie Solvataion die Viskosität im gleichen Sinn beeinflussen, und brachtet man ferner, daß beim Verdünnen eines assoziierenden Stoffs die Assoziation ab-, die Solvataion aber zunimmt, sowie daß die Temperaturkoeffizienten von Assoziation und Solvataion oft stark voneinander abweichen und daß entsprechende Erscheinungen bei größeren Molekülen auch intramolekular auftreten können²⁾, so mag man erkennen, wie vielfältige stoffliche Voraussetzungen erfüllt sein müssen, wenn es gilt etwa beim Versuch zur Herstellung von Schmiermittelflüssigkeiten, welche eine über einen großen Temperaturbereich gleichbleibende Zähigkeit und einen tiefen Stockpunkt haben sollen, systematisch vorzugehen.

¹⁾ Ähnliche Fälle von Übermolekülbildung (oder »Assoziation«) treten auch bei anderen Stoffklassen auf. Speziell bei den Alkoholen ist die Vielfalt nach Zähligkeit und Bau der Moleküle (Art und Grad der »Assoziation«) besonders groß. Siehe hierzu K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, Praktische Einführung in die physikalische Chemie, Teil 1, Braunschweig 1937, Seite 107 ff. Literatur und neuere Ergebnisse siehe H. Dunker, F. Judenberg und K. L. Wolf, Zs. f. phys. Chem. (B) 49 (1941) 43, sowie K. L. Wolf, Theoretische Chemie, Teil 2, Leipzig 1941, Seite 220 und 347, sowie insbesondere Teil 3 (im Erscheinen).

Von den verschiedenen Formen der Übermolekülisomeren ist weiter unten der Unterschied zwischen der polaren und unpolaren Übermolekülbildung von Bedeutung, die wir, wenn wir die Übermolekülbildung unter dem Bild der Aneinanderlagerung zweier molekularer Dipole vereinfachend schematisieren, durch die Typen



Über die ebenfalls in diesem Zusammenhang zu erörternde Frage der Packung der Moleküle und Übermoleküle in Flüssigkeiten siehe K. L. Wolf und R. Grafe, Koll. Zs. 98 (257) 1942. Versuche, die diesbezüglichen Ergebnisse der Schmiermittelforschung nutzbar zu machen, sind im Gange.

²⁾ Bei einigen neuerdings erprobten Schmiermitteln scheint mir gerade dieser Fall verwirklicht zu sein.

Die Grenzschmierung

Noch vielfältiger und reizvoller ist die molekularphysikalische Behandlung der Grenzschmierung. Von Grenzschmierung sprechen wir dann, wenn etwa bei kleinem Lagerspalt oder geringer Gleitgeschwindigkeit die Reibung von der makroskopischen Viskosität η unabhängig ist¹⁾. Untersucht man für diesen Fall an der gleichen Schmierstelle die Reibungszahl μ (für gleitende Reibung) bei Verwendung verschiedener Schmiermittelmischungen, so bietet sich das in Tabelle I gezeigte Bild. an dem — neben der im Gebiet der Grenzreibung ohnehin zu fordernden Unabhängigkeit vom Viskositätskoeffizienten η — beachtet werden möge, daß die gesättigten Kohlenwasserstoffe die kleinste Reibung ergeben und daß in homologen Reihen die Reibung mit wachsender Molekülgröße abnimmt. Auffällig sind die im Vergleich zu den für die Kohlenwasserstoffe gefundenen Reibungszahlen großen Reibungszahlen der Säuren, da ja bekannt ist, daß man in der Praxis die Schmiereignung von paraffinischen Ölen oft gerade durch Zusatz von Fettsäuren verbessert. Das veranlaßte uns, den Einfluß von Säuremischungen auf die Reibungs-

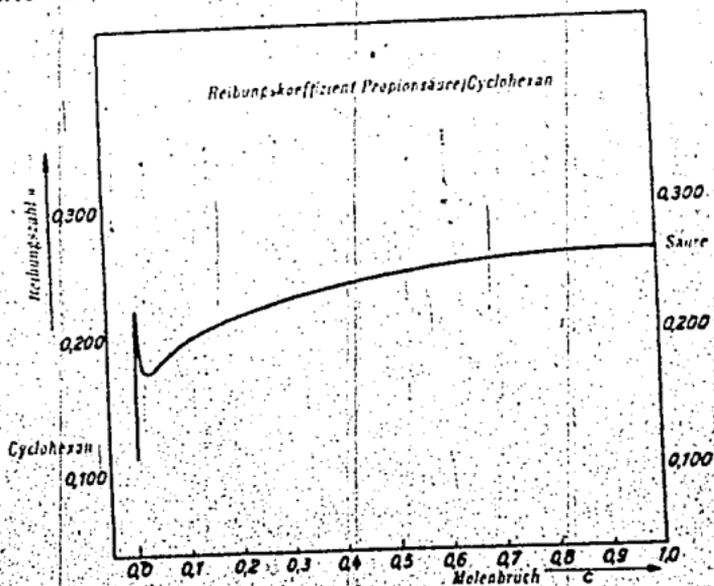


Abb. 1a

¹⁾ Näheres hierzu siehe H. Dunken, I. Fredenhagen und K. L. Wolf, Koll. Zs. 100 (1942), im Erscheinen. *Koll. Zs.*, 100, 20

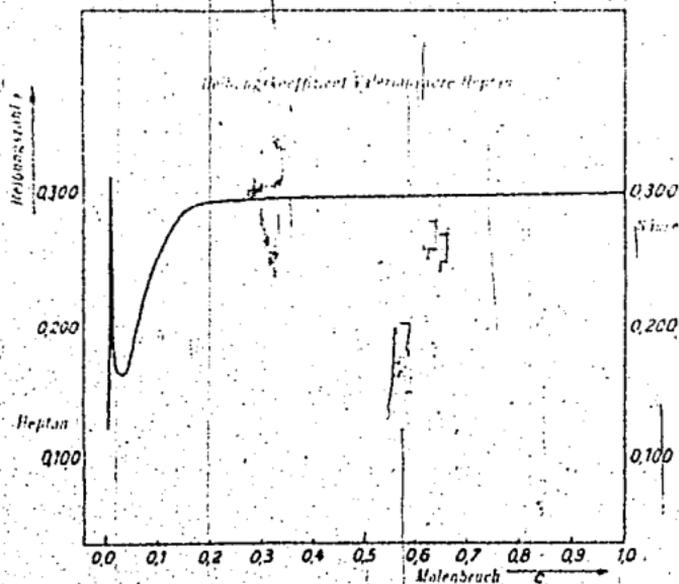


Abb. 1b

zahl von gesättigten Kohlenwasserstoffen zu untersuchen. Wir konnten dabei die (in Abbildung 1 an einem von vielen Beispielen erläuterte) Beobachtung machen, daß die Reibung bei Zusätzen kleinster Mengen von Fettsäuren zunächst ganz erheblich vergrößert und erst bei weiterer Steigerung der Säurekonzentration verbessert wird. Es taucht damit die überraschende Frage auf, ob nicht der in der Praxis bisweilen geübte Zusatz von Säure lediglich ein bereits durch Spuren von Säuremengen verdorbenes Öl wieder teilweise zu seiner alten Qualität zurückbringt. Es wäre deshalb erforderlich, daß baldigst technische Versuche mit chemisch einheitlichen Ölen größter Reinheit ausgeführt werden. In anderen Lösungsmitteln tritt dieser Effekt zurück; in Benzol besteht er, wie Abbildung 2 zeigt, überhaupt nicht mehr; Säurezusatz wirkt hier zurücknehmend reibungserhöhend.

Die Frage nach der Ursache der bald reibungserhöhenden, bald reibungsmindernden Wirkung von Säurezusätzen kann aus Reibungsmessungen allein nicht aufgeklärt werden. Wir zogen deshalb, insbesondere da wir bei vor kurzem von H. Dunken ausgeführten Untersuchungen an Alkoholen eine einfache Beziehung zwischen der Grenzflächenspannung γ

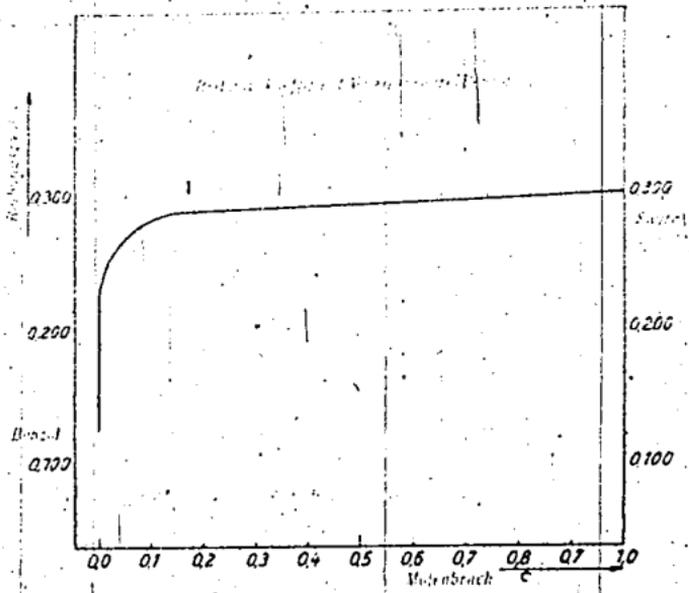


Abb. 2

Stoff	Reibungszahl	100 μ
Cyclohexan	0,12 \pm 0,005	0,96
Heptan	0,135 \pm 0,005	0,10
Benzol	0,13 \pm 0,005	0,65
Tetrachlormethan	0,19	0,95
Methanol	0,32	0,59
Aethanol	0,22	1,72
n-Propanol	0,20	2,10
n-Butanol	0,18	2,8
n-Hexanol	0,14	5,3
Propionsäure	0,40	1,15
Buttersäure	0,35	1,59
Valeriansäure	0,30	2,3
Capronsäure	0,25	32
Heptylsäure	0,22	44
Nonylsäure	0,15	8,1

Tabelle 1

der Alkohole gegen Metall¹⁾ und der Größe der durch sie an Metallflächen bedingten Haftreibungszahl μ gefunden hatten, zur Ergänzung der Reibungsmessungen Messungen der Grenzflächenspannung gegen Metall heran. Messungen in der homologen Reihe der unverdünnten Fettsäuren zeigten zunächst, daß auch bei den Säuren zwischen Grenzflächenspannung γ und Reibungszahl μ eine einfache Beziehung besteht. Auch aus den Messungen an den Lösungen der Fettsäuren in Kohlenwasserstoffen trat eine Analogie zwischen Reibung und Grenzflächenspannung hervor, wenn auch in der Form, daß die Grenzflächenspannung eben bei der Konzentration c , bei der die Reibungszahl das scharfe Maximum aufweist, ein ebenfalls äußerst scharf ausgeprägtes Minimum hat (Abbildung 3). Eine Erklärung findet dieser Verlauf der Grenzflächen-

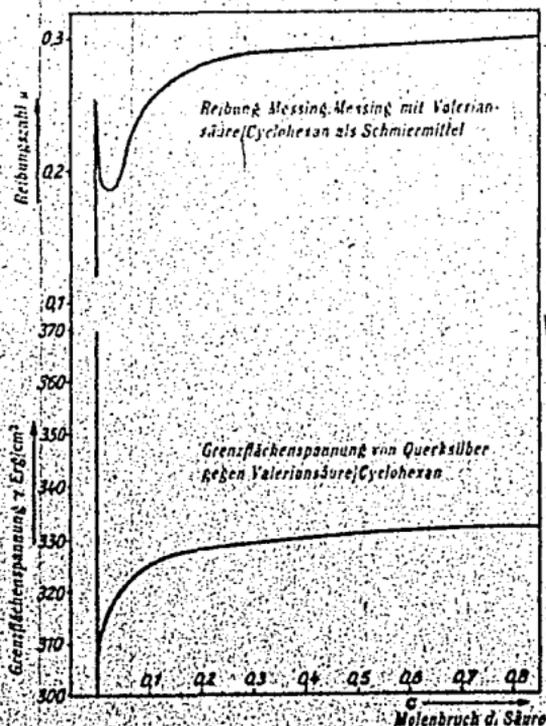


Abb. 3

¹⁾ Die Grenzflächenpannungen wurden aus meßtechnischen Gründen gegen Quecksilber, die Reibungszahlen gegen Messing gemessen. Daß die Verhältnisse an beiden Metallen ähnlich liegen, ergeben vergleichende Untersuchungen. Über die Meßverfahren siehe I. Fredenhagen, Diss. Halle 1942.

spannung mit der Konzentration, wenn in der grenzflächenaktiven Säure nochmals eine grenzflächenaktivere Komponente enthalten ist, die bei höherer Konzentration an Säure wieder zurücktritt, die Säurelösungen also nicht Zweistoff-, sondern Dreistoffgemische sind. Nun bestehen Säuren in ihren sehr verdünnten Lösungen in dipolfreien Stoffen ausschließlich aus Einermolekülen. Mit wachsender Konzentration vereinigen sich diese — nach Maßgabe des Massenwirkungsgesetzes — schnell zu Doppelmolekülen, so daß bereits bei Lösungen mäßiger Konzentration keine Einermoleküle mehr vorliegen. Die Einermoleküle, die ein großes und freiliegendes permanentes elektrisches Dipolmoment haben, verändern aber die Grenzflächenspannung der Lösungsmittel sehr viel stärker als Doppelmoleküle. Dieser starken Aktivität der Einermoleküle ist die starke Erniedrigung der Grenzflächenspannung bei kleiner Säurekonzentration zu verdanken, die bei großen Konzentrationen ebenso wie die polaren Einermoleküle wieder verschwindet. Wie stark die Bevorzugung der Adsorption der Einermoleküle vor den Doppelmolekülen ist, konnten wir durch Auswertung der Messungen der Grenzflächenspannungen mit Hilfe der Gibbsschen Adsorptionsisotherme ermitteln; die diesbezüglichen Angaben gibt Tabelle 2.

Es entfallen von insgesamt 10000 Molekülen					
im Innern			in der Grenzfläche		
auf Einermoleküle	auf Doppelmoleküle	auf Cyclohexan	auf Einermoleküle	auf Doppelmoleküle	auf Cyclohexan
1	0,3	9999	9275	607	118
6	13	9981	6830	3152	18
23	203	9774	3566	6433	1
40	664	9296	2335	7665	0
99	3274	6627	1315	8685	0
94	9904	0	455	9545	0

Tabelle 2

Verteilung der Moleküle im Innern und in der Grenzfläche gegen Quecksilber für Mischungen von Valeriansäure mit Cyclohexan bei verschiedenen Mischungsverhältnissen

(Massenwirkungskonstante im Innern der Lösung $2 \cdot 10^{-2}$, in der Grenzfläche $8,5 \cdot 10^{-2}$)

Stoffe, die keine unpolaren Doppel- oder Übermoleküle bilden, zeigen dementsprechend, wie z. B. Untersuchungen an Gemischen von Benzol mit Heptan, von CCl_4 mit Paraffinöl oder von Halogenbenzolen mit

Cyclohexan bzw. Heptan ergeben, derartige Minima nicht. Dagegen besteht auch hier, wie Tabelle 3 und 4 an zwei Beispielen zeigen, ungewöhnliche Absorption.

Es entfallen von insgesamt 100 Molekülen			
im Innern		in der Grenzfläche	
auf Jodbenzol	auf Heptan	auf Jodbenzol	auf Heptan
1	99	11	86
4	96	34	66
12	88	65	35
64	36	96	4
82	18	98	2

Tabelle 3

Verteilung der Moleküle im Innern und in der Grenzfläche gegen Quecksilber für Lösungen von Jodbenzol in Heptan

Es entfallen von insgesamt 100 Molekülen			
im Innern		in der Grenzfläche	
auf Cyclohexan	auf Aceton	auf Cyclohexan	auf Aceton
4	96	24	76
15	85	59	41
32	68	80	20
74	26	96	4
87	13	98	2

Tabelle 4

Verteilung der Moleküle im Innern und in der Grenzfläche gegen Quecksilber für Mischungen von Cyclohexan mit Aceton

Weitere Aufklärung über das Verhalten der Reibungszahlen sollen laufende Untersuchungen an den letztgenannten und an weiteren Flüssigkeitsgemischen ergeben¹⁾. Die Untersuchungen über die Grenzflächen-
spannungen sind dagegen bereits so weit gediehen, daß wir hier bereits einige weiterreichende Aussagen machen können.

¹⁾ Bei diesen späteren Untersuchungen wird auch auf die Beobachtungen von T. P. Hughes u. G. Wittingham, *Transact. Far. Soc.* 38 (1942) 9 eingegangen werden.

Grenzflächenspannung, Haftfestigkeit und Zerreißfestigkeit

Das Haften einer Flüssigkeit an einer Grenzfläche kennzeichnen wir durch Angabe ihrer in erg/cm^2 meßbaren Haftarbeit H , d. h. derjenigen Arbeit, die aufzuwenden ist, um eine Flüssigkeitsschicht von 1 cm^2 Querschnitt von der Grenzfläche loszureißen. Diese Haftarbeit kann man nach der von Duprécé angegebenen Beziehung

$$H = \sigma_1 + \sigma_2 - \gamma_{12} \quad (1)$$

aus der Grenzflächenspannung γ_{12} und den Oberflächenspannungen σ_1 und σ_2 der beiden Grenzflächenpartner bestimmen. Auf diesem Wege gewonnene Haftarbeiten sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt. Sie lassen folgendes erkennen:

1. Die Haftarbeit nimmt mit der Polarisierbarkeit der Moleküle zu.
2. Die Haftarbeit der Fettsäuren ist größer als diejenige der Alkohole.
3. Die Haftarbeit nimmt in den homologen Reihen der Alkohole und Ester mit wachsender Kohlenstoffzahl zu; in der Reihe der homologen Säuren bleibt sie konstant.
4. Die Haftarbeit nimmt (bei Alkoholen und Säuren) bei Kettenverzweigung ab.

Aus den Haftarbeiten H können (nach der Beziehung Kraft = Arbeit/Weg) die zugehörigen (in dyn/cm^2 oder in kg/cm^2 zu messenden) Haftfestigkeiten Z_{haft} bestimmt werden, wobei als Weg (wegen des schnellen Absinkens der zwischenmolekularen Kräfte mit der Entfernung) eine Strecke von 10^{-8} cm als hinreichend groß angesehen werden kann. Den Haftfestigkeiten, die ein Maß geben für die zum Abreißen einer Grenzfläche von 1 cm^2 Querschnitt benötigten Kräfte, entsprechen im Innern der Flüssigkeit bzw. des Metalls deren (ebenfalls in dyn/cm^2 oder kg/cm^2 angebbaren) Zerreißfestigkeiten. Diese erhält man aus der der Haftarbeit analogen Zerreißbarkeit H_z , welche ihrerseits bei Flüssigkeiten aus Messungen der Oberflächenspannung gemäß der (1) entsprechenden Beziehung

$$H_z = 2\sigma \quad (2)$$

mittelbar, bei Metallen im technischen Versuch unmittelbar bestimmt wird. Eine Zusammenstellung diesbezüglicher Zahlenwerte gibt Tabelle 7. Aus ihr geht hervor, daß beim Abreißen zweier durch eine Flüssigkeitsschicht miteinander verbundener Metallplatten, wenn nur so schnell

Stoff	Oberflächen- spannung (dyn cm)	Grenzflächen- spannung (dyn cm)	Haftarbeit (erg cm ²)
Hexan	19,5	380	120
Cyclohexan	21,7	377	128
Benzol	28,6	366	113
Tetrachlorkohlenstoff	27,3	358	119
Schwefelkohlenstoff	31	341	170
Dioxan	33,0	377	136
Chlorbenzol	33,2	350	163
Brombenzol	36,3	340	176
Jodbenzol	39,5	306	211
Aethylacetat	23,8	384	120
Aethyltartrat	39,3	346	173
Phenylacetat	37,0	350,7	161
Cyclohexylacetat	25,3	360,4	145
Wasser	72,3	385	167
Aethanol	22,4	382	120
Octanol	27,0	367	140
Cyklopentanol	33	365	148
Essigsäure	27,4	331	176
Octylsäure	28,7	334	175

Tabelle 5

Haftarbeiten H_{112} verschiedener Stoffe an Quecksilber (bei 22° C)

gerissen wird, daß ein Fließen nicht stattfinden kann, damit gerechnet werden kann, daß das Metall die Stelle kleinsten Widerstandes gegen die Zerreißbeanspruchung darstellt. So wird es verständlich, wie und warum

Stoff	Oberflächen- spannung (dyn/cm)	Grenzflächen- spannung (dyn/cm)	Haftarbeit (erg/cm ²)
Alkohole			
Methanol	22,5	381	119
Ethanol	22,1	382	120
n-Propanol	23,7	379	125
i-Propanol	23,7	384	117
n-Butanol	21,8	377	128
t-Butanol	20	381	116
n-Hexanol	26,1	372	131
n-Octanol	27	367	140
Säuren			
Acetic	37,4	393	124
Essig	27,4	331	176
Propionic	26,5	333	174
n-Butyric	26,6	335	172
n-Valerianic	27,4	333	174
n-Hexyl	28,1	334	174
n-Heptyl	28,3	335	173
n-Octyl	28,7	334	175
n-Nonyl	29,9	332	178
Ester			
Methylacetate	24,9	388	117
Ethyl	23,8	384	120
n-Propyl	24,3	380	124
i-Propyl	23,1	369	134
n-Butyl	24,5	374	131
sek-Butyl	23,5	354	150
i-Butyl	22,8	355	148
n-Amyl	25,5	365	141
i-Amyl	24,8	345	160
n-Hexyl	26,3	365	141
n-Heptyl	27,1	357	150
n-Decyl	28,7	343	166
n-Dodecyl	29,1	341	168

Tabella 6.
Haftarbeiten an Quecksilber in homologen Reihen (bei 22° C)

Schmiermittel z. B. in schnelllaufenden Kolbenmaschinen und Zahnrädern korrodierend wirken können, wie das von Heidebrock beobachtet wurde¹⁾.

Stoff	Zerreißfestigkeit Z (kg cm ²)	Haftfestigkeit Z_{haft} (kg cm ²)
Cyclohexan	4 900	12 500
Benzol	5 600	14 300
CCl ₄	5 600	15 000
Äthanol	4 500	12 000
Propanol	4 700	12 500
Butanol	5 000	12 800
Hexanol	5 300	13 100
Propionsäure	5 300	17 100
Buttersäure	5 300	17 200
Hexylsäure	5 600	17 100
Heptylsäure	5 700	17 100
Wasser	14 100	16 700
Quecksilber	96 000	96 000
Messing	5 000	
Eisen	4 000 - 7 000	

Tabelle 7

Zerreißfestigkeit und Haftfestigkeit

Zur Theorie der Grenzflächenhaftung

Die obigen Beobachtungen finden durch theoretische Überlegungen eine weitreichende Ergänzung. Dabei sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die folgenden Betrachtungen nur so lange gelten, wie einer der beiden Grenzflächenpartner ein Metall ist und der andere Moleküle enthält, die permanente elektrische Dipole darstellen. Wie anders die Ver-

¹⁾ E. Heidenbrock und E. Pietsch, *Forschg. auf d. Geb. d. Ingenieurwes.* 12 (1911) S. 4 und *Z. f. angew. Chemie* 1941.

hältnisse etwa an wässrigen Grenzflächen aussehen, an denen bisher allein ein größeres Erfahrungsmaterial vorlag, darüber möge vorläufig Tabelle 8 hinreichend unterrichten.

Stoff	Grenzflächenspannung (dyn cm) gegen		Haftarbeit H (erg cm^2) gegen	
	Wasser	Quecksilber	Wasser	Quecksilber
Hexan	51,25	380	10,0	120
Oktan	50,81	—	—	—
Benzol	35,03	366	66,6	113
CCl_4	43,26	358	56,1	149
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	37,41	350	68,5	163
CS_2	48,36	311	55,8	170
Aceton	—	369	—	131
Merkaptan	26,12	310	68,5	160
Äthanol	—	382	95	120
Oktanol	8,52	367	90,8	140
Essigsäure	—	331	—	176
Heptylsäure	6,56	335	91,6	173
Ester	etwa 25	etwa 350	etwa 75	etwa 150

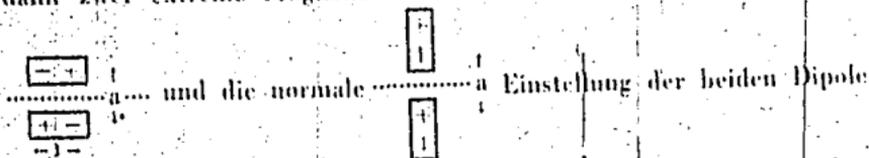
Tabelle 8

Unterschiede an wässrigen und metallischen Grenzflächen

Wir betrachten — was in erster Näherung ausreichen mag — die elektrostatische Wechselwirkung eines in Metall nicht löslichen Dipolmoleküls mit dem Metall. Kommt ein Dipolmolekül in die Nähe einer metallischen Oberfläche, so erfährt es eine Anziehungskraft, die verstanden werden kann als die zwischen dem permanenten Dipol und seinem — unter Vertauschung der Ladungen an der Leitoberfläche gespiegelten — Bild. Diese Kraft ist von der gleichen Größenordnung und Art wie die zur Doppelmolekülbildung führende, eingangs erwähnte Wechselwirkung zwischen zwei realen Dipolen. Hier wie dort sind

¹⁾ Darüber, wie die Überlegungen in nicht metallischen Grenzflächen abzuändern und wie sie auch an metallischen Grenzflächen durch die Berücksichtigung der nicht-statischen Kraftwirkungen zu ergänzen sind, hoffen wir später berichten zu können.

dann zwei extreme Möglichkeiten zu unterscheiden: die tangentielle



bzw. des Dipols und seines Spiegelbildes. Es ist nun offenbar unter dem Einfluß von Rechnungen Jaquets — die Meinung verbreitet, polare Moleküle würden an metallischen Grenzflächen immer oder doch vorzugsweise in der normalen (= senkrechten) Stellung adsorbiert. Jaquet hatte seiner Rechnung aber die Fiktion der Dipollänge Null zugrunde gelegt. Eine Überprüfung der Rechnung durch H. Dunsen führt indes bei exakter Rechnung zu folgendem Ergebnis: Es sei l die Dipollänge und a der kleinste Abstand der beiden Dipole beiderseits der Grenzfläche, $q = l/a$ (die »reduzierte Dipollänge«) das Verhältnis beider, π_t das Potential der tangentialen Lage und π_n das Potential der normalen Lage. Dann hängt der die Bevorzugung der tangentialen vor der normalen Lage messende Quotient π_t/π_n , den wir kurz als »Lagefaktor: Φ « bezeichnen, in der in Abbildung 4 dargestellten Art von der reduzierten Dipollänge ab. Wir ersuchen daraus folgendes: Φ ist für alle $q > 0,32 > s$, geht bei $q = 0,32$ durch s und ist für alle Werte von $q < 0,32$ seinerseits $< s$. Das besagt, daß, sofern die Entfernung a mindestens dreimal größer ist als die Dipollänge l , die normale, andernfalls

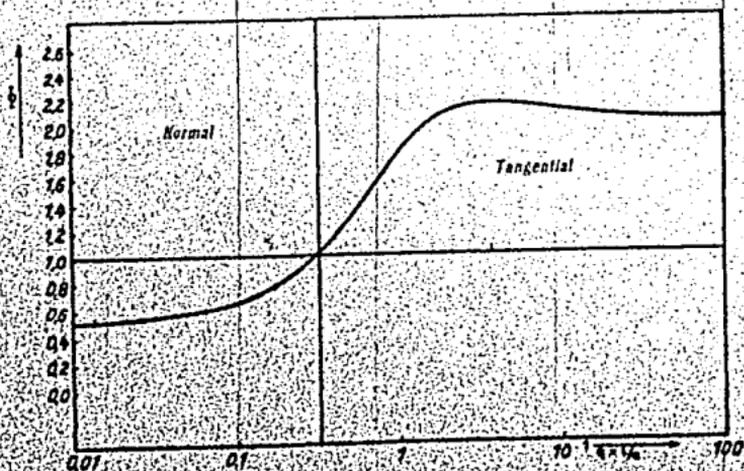


Abb. 4

aber die tangentiale Lage relativ zur metallischen Grenzfläche bevorzugt ist. Ist $q = 0,32$, so sind beide Lagen gleichberechtigt; in diesem Fall besteht also eine Art Entartung hinsichtlich der Orientierung des Dipols an der Grenzfläche. In den Extremfällen $q = 0$ bzw. ∞ und das war Jaquets Spezialfall $q = \infty$ wird ferner jeweils die begünstigte Lage mit dem doppelten Energiegewinn ($\Phi = 1:2$ bzw. $2:1$) eingenommen wie die benachteiligte. Die Rechnung ergibt weiter, daß die Potentiale vom Winkel, den die Dipolrichtung mit der Metalloberfläche bildet, in verschiedener Weise abhängen, und zwar so, daß kleine Ablenkungen aus der tangentialen Lage bereits einen wesentlichen Anteil des gesamten Energiebetrages H_1 beanspruchen, während das Potential H_2 gegen Ablenkung recht unempfindlich ist. Das heißt aber, daß man sich die tangentiale Orientierung verhältnismäßig starr, die normale dagegen — bei gleicher Bindefestigkeit — verhältnismäßig beweglich vorzustellen hat. Daraus ergibt sich, je nachdem, ob der Dipol — wie bei den Alkoholen — nahe der Moleküloberfläche oder — wie etwa bei den Ketonen oder Äthern — mehr im Innern des Moleküls liegt, eine starke Variationsmöglichkeit in den mechanischen Eigenschaften der an Metalloberflächen adsorbierten, für die Grenzschmierung entscheidenden Schichten. Dafür, wie die Verhältnisse bei anderen als Dipolwirkungen sich ändern können, möge Abbildung 5, in welcher das Ergebnis der entsprechenden Rechnung für Quadrupolmoleküle dargestellt ist, ein erstes Beispiel

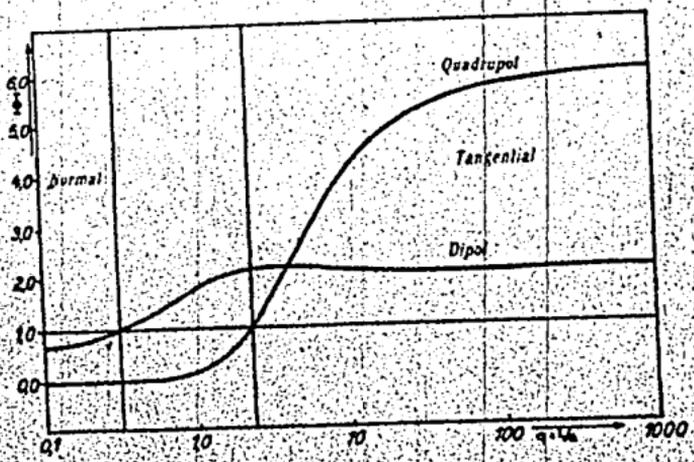


Abb. 5

geben. Die Vielfalt der Möglichkeiten wird aber nicht nur durch die Art der Kräfte, sondern auch durch die Art der Dichte der — ihrerseits von der Molekülgestalt (Abbildung 6) abhängigen — Packung der Moleküle in der Grenzschicht bestimmt. Da auch die diesbezüglichen Möglichkeiten heute auf Grund unserer Kenntnisse über den Molekül-

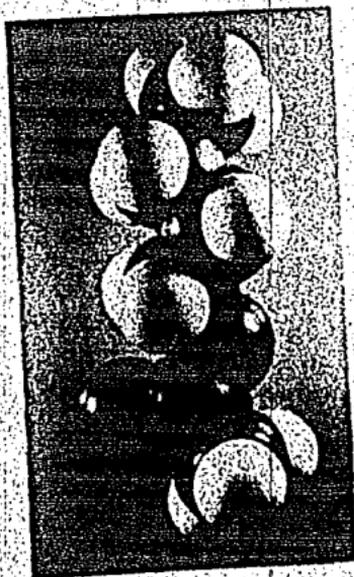


Abb. 6a

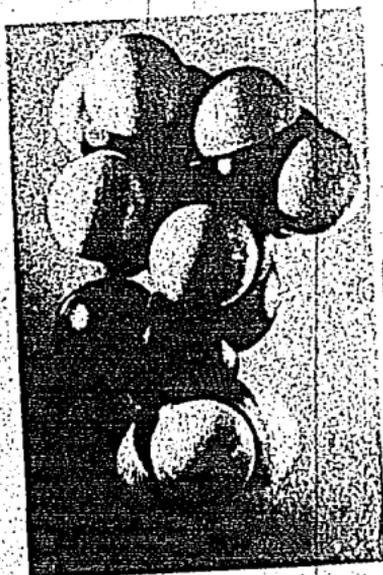


Abb. 6b

bau zu übersehen sind, hoffen wir, daß es jetzt möglich sein sollte, dem Problem des Aufbaus gewünschter Schmiermittelschichten im Sinne unserer einleitenden Überlegung nachzugehen und damit Fragen des Schmiermittlersatzes und der Schmiermittelverbesserung in folgerichtigerem Vorgehen von der stofflichen Seite her in Angriff zu nehmen. Weiterer Aufklärung bedarf in grundsätzlicher Hinsicht nur noch die Frage, wie Reibung und Verschleiß durch die verschiedenen Formen der Adsorptionsschicht im einzelnen bestimmt werden.

Der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung
vorgelesen am 7. Mai 1942

Aussprüche

Houdremont: Ich danke Herrn Wolf für seinen Vortrag. Als ich heute morgen die Frage der Beziehungen anschnitt, die bestehen können zwischen Schmierstoff und der Grenzfläche des Metalls, wußte ich nicht, daß wir in so ausgezeichneter Form heute noch über dieses Thema etwas hören würden, da mir der Vortrag vorher nicht bekannt gewesen war. Ich glaube, daß wir einen schönen Einblick bekommen haben in die Zusammenhänge der chemischen Bindungen von seiten der Schmiermittel und schließlich der physikalischen Bindungen, die sich an den Grenzflächen zum Metall einstellen. Wenn schließlich Zusammenhänge erwähnt wurden zwischen Abreißen einer Flüssigkeit, Abreißen der Flüssigkeit vom Metall, Zerreißen des Metalls, so kennzeichnen diese Hinweise schon die Kräfte, die hier eine Rolle spielen, und für die Akademie selbst würde ich als Anregung aus diesem Vortrag entnehmen, daß wir uns doch vielleicht gelegentlich einmal eine Vortragsveranstaltung vornehmen sollten über die Fragen der chemischen und physikalischen Bindungsarten zwischen Atomen und Molekülgruppen. Ich glaube, daß eine solche Tagung im Rahmen der Akademie sicherlich großes Interesse finden würde. Ich stelle die Ausführungen zur Diskussion.

Holm, Berlin (als Gast): Wir haben eine sehr interessante Auskunft darüber erhalten, durch welche Kräfte die Epilamen-Moleküle am Metall haften. Ebenso wichtig wäre es zu erfahren, welche Kräfte für die Epilamenreibung verantwortlich sind.

Wolf: Für Verschiebungen von Teilen der dem Metall anliegenden monomolekularen Schicht gegeneinander sind die tangential in der Schicht wirkenden zwischenmolekularen Kräfte verantwortlich. Für die Verschlebung des gesamten Films auf der metallischen Unterlage wäre, da diese eine Äquipotentialfläche darstellt, keine Arbeit zu leisten, falls Film und metallische Unterlagen unendlich ausgedehnt wären; praktisch werden Randwirkungen entscheidend sein.

Glocker: Ich möchte fragen: Sind schon Messungen der Größe der Haftkräfte der Moleküle gemacht worden?

Wolf: Ein Maß für die Haftkräfte an Metall geben unmittelbar die gemessenen Grenz- und Oberflächenspannungen.

Joos: Die elektrostatische Bindung ist nicht die einzige Bindung, die es gibt. Wenn wir keine Dipole haben, dann wird ja auch noch eine gewisse Bindung als spezifische Quantenbindung vorhanden sein. Wie verhält sich diese ungefähr?

Wolf: Wir haben uns zunächst auf die elektrostatische Berechnung für Dipol-, Quadrupol- und Oktupolanordnungen beschränkt. Diese Berechnungen bedürfen naturgemäß zu gegebener Zeit der Erweiterung im Sinne der Anfrage von Herrn Joos.

Becker: Der Vortragende gab eine Tabelle der Zerreifestigkeiten und behandelte danach die Frage, ob bei einem Trennungsvorgang die Trennung innerhalb der Flüssigkeit von der festen Unterlage erfolgt. Diese Tabelle ist aber sehr zu Ungunsten der Metalle dargestellt, wenn für diese die technische Zerreißfestigkeit, für die Grenzschicht dagegen die sogenannte theoretische Festigkeit eingesetzt ist. Denn bei der letztgenannten rechnet man so, als ob die zu trennenden Flächen während der ganzen Trennung eben und zueinander parallel bleiben, während der wirkliche Zerreivorgang stets von einer irgendwie geschwächten Stelle her sich ausbreitet. Dadurch wird die technische Festigkeit immer wesentlich kleiner als die »theoretische«. Nur durch Außerachtlassen dieses Umstandes ist es möglich, daß in der gezeigten Tabelle das flüssige Quecksilber etwa 20mal fester erscheint als Eisen.

Wolf: Die von Herrn Becker angerufene »Anschauung« könnte trgen, da ja unsere Überlegungen sich ausdrücklich nur auf den schnellen Zerreivorgang beziehen, bei dem ein Fließen, das durch die Viskosität bestimmt wurde, keine Rolle mehr spielt. Dann wird auch glattes Zerreißen wahrscheinlich. Herr Smekal, der in Fragen der Zerreißfestigkeit besonders erfahren ist, sagte mir auf Anfrage, daß auch er es für möglich hielte, daß Flüssigkeiten ebenso fest oder fester sein könnten als feste Metalle.

Bei Festkörpern kann man die Zerreißfestigkeit bei bekanntem Kristallgitter und bei Kenntnis des Kraftgesetzes berechnen. Die im technischen Versuch bestimmten Zerreifestigkeiten sind im allgemeinen bekanntlich viel kleiner als die berechneten Werte. Der Grund dafür ist der, daß die Rechnungen für fehlerlose Gitter durchgeführt werden, während im Realkristall nach Smekal immer Unregelmäßigkeiten bestehen, welche zu einer starken Herabsetzung der Zerreißfestigkeit führen.

Bei Flüssigkeiten bestehen solche Fehler nicht, da die Unregelmäßigkeiten zum Wesen der Flüssigkeit gehören; die im Vortrag angegebenen Werte der Zerreißfestigkeit sind zudem nicht rein theoretisch berechnet, sondern aus Messungen der Oberflächenspannung der betr. Flüssigkeiten bestimmt, wobei diese Messungen ja gerade die reale Flüssigkeit erfassen. Die so erhaltenen Werte sind also den technischen Zerreifestigkeiten der Metalle sehr wohl vergleichbar.

Was die Frage des Einflusses des Dampfdruckes auf die Flüssigkeiten betrifft, so ist diese m. E. durch die — bei den Technikern offenbar nicht sehr bekannten — Untersuchungen von J. Meyer (Abh. d. D. Bunsenges. 1911) schon vor langer Zeit dahin geklärt worden, daß der Dampfdruck — entgegen der in technischen Kreisen immer noch verbreiteten gegenteiligen Meinung — keine obere Grenze der Zerreißfestigkeit bestimmt. So dürfte beim schnellen Zerreißen — und nur darauf bezogen sich meine Überlegungen — das Auftreten von »Keimen« von Dampfblasen wohl keine Rolle spielen.

Die Untersuchungen von Herrn Heidebroek scheinen mir im übrigen eine Bestätigung unserer Ergebnisse darzustellen.

Krber: Hinzu kommt noch die Auswirkung der Versuchsbedingungen. Gasgehalte u. dgl. können natürlich die Werte der Festigkeit der Flüssigkeit katastrophal herunterdrücken; diese Wirkung entspricht durchaus den Einflüssen, die bei den Metallen die theoretische Festigkeit dauernd auf die praktischen Werte herunterdrücken.

Wolf: Es ist geplant, Untersuchungen über den Einfluß des Gehalts an Fremdgasen auf die Zerteilfestigkeit durchzuführen.

Houdremont: Herr Becker, können Sie uns da nicht etwas über die Atombindungskräfte sagen? Wie ist es z. B. mit den Atombindungskräften zwischen Eisenatomen im festen Zustand und Quecksilber im flüssigen Zustand bei Raumtemperatur?

Becker: Das ist, glaube ich, die Frage, die Herr Joos eben anschnitt.

Die Arbeit, welche im ganzen bei der Erzeugung einer Trennfläche zu leisten ist, also das Produkt Kraft mal Weg, ist bei dem theoretischen Prozeß (Trennung von zwei dauernd parallelen Flächen) und beim technischen Zerreißen die gleiche. Nun ist im erstgenannten Fall der Weg sehr viel kürzer, während beim wirklichen Reißen die gleiche Arbeit auf einem längeren Weg geleistet wird.

Kluge, Berlin (als Gast): Ich wollte nur fragen, wie groß war der Druck bei Ihren Reibungsmessungen?

Wolf: Es wurde die Drückabhängigkeit der Reibungszahlen bis zu Drucken von 1 kg (bei sehr kleiner Auflagefläche) gemessen. Bei Drucken oberhalb von $\frac{1}{2}$ kg war die Reibungszahl meist bereits druckunabhängig.

Kluge: Bei der Wahl des Druckes sind Sie jedenfalls ähnlich vorgegangen wie wir. Sie haben die Belastung so weit erhöht, bis keine Veränderung der Reibungszahl mehr eintritt, und haben daraus genau wie wir geschlossen, daß die so ermittelte Reibungszahl bei reiner Grenzschmierung gemessen ist. Dies ist, glaube ich, auch der einzig richtige Weg für die Einstellung des Grenzschmierungszustandes.

Vogelpohl, Berlin (als Gast): Die Vorstellungen und die Rechnungen sind doch wohl für ruhende Flüssigkeiten ausgeführt. Wie ist der Einfluß der Bewegung? Die Schergeschwindigkeiten im wirklichen Schmierpalt sind ja außerordentlich groß. Und dann: Ermöglichen diese Rechnungen Aussagen über die Veränderung der physikalischen Eigenschaften in der Grenzfläche, ob sich z. B. die Zähigkeit unter dem Einfluß der Grenzflächenwirkungen vergrößert?

Wolf: Die am Ende des Vortrags durchgeführte Berechnung über die Stabilität der Orientierung zielt darauf hin, Anhaltspunkte zu gewinnen, wie die Grenzflächenschicht verschiedenartig auf Scherungskräfte anspricht. Auch der Bestimmung der Änderung der Zähigkeit sollen diese Rechnungen dienen. Im übrigen wird man Zähigkeitsmessungen in der Grenzschicht ausführen müssen. Der Zähigkeitskoeffizient wird dann aber wohl etwas anderes sein, als das η der Newtonschen Mechanik.

Anhang

Abgrenzung häufig verwendeter Begriffe der Schmierung¹⁾

1. Schmierung ist die Herabsetzung von Energie- und Materialverlusten durch Einbringen eines geeigneten Stoffes (Schmierstoffe oder -mittel) an Stellen von Maschinen, an denen solche Verluste durch mechanische Reibung auftreten, wenn an ihnen Kräfte z. B. von bewegten auf ruhende Teile übertragen werden (Schmierstelle).

2. Man muß mehrere Arten oder Zustände der Schmierung unterscheiden.

Schmierzustände:

Reibung	Schmierung	Viskositäts- einfluß	Kennzeichnung des Vorganges	Ungefähre Reibungszahl
Trockene Reibung	keine	keiner	Verschweißen u. dgl.	größer als 0,3
Grenz- oder Epi- lamenreibung	Grenz- oder Epilamin- schmierung	keiner	Molekular- mechanisch; in wenigen Molekül- schichten	0,1—0,3
Mischreibung	Misch- oder Teil- schmierung	teilweiser	Molekular- mechanisch, Mikrohydro- dynamisch, Hydrodynamisch; ohne Trockenr.	0,005—0,1
Flüssige Reibung	Voll- schmierung	ausschließlich	Hydrodynamisch	0,001—0,005 und größer ²⁾

Bei Auftragung der Reibungszahl μ gegen $\frac{\eta \cdot v}{p} \dots x$

Aufsteigender Ast: Vollschrnung $\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \geq 0\right)$

Absteigender Ast: alle anderen Arten $\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} < 0\right)$

¹⁾ Nach der Vereinbarung vom 11./12. Dezember 1941 auf der Tagung über Betriebsfragen in der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt.

²⁾ In Sonderfällen kann die Reibungszahl sehr hohe Werte annehmen, die jene der trockenen Reibung weit übersteigen, z. B. in Flugzeuglädern oder Metallpandeln.

3. Die Güte der Schmierung bei einem Zustand ist bedingt durch die
(ihrerseits komplexe) Schmiereignung des Schmierstoffes,
(ihrerseits komplexe) Schmiereignung der Schmierstelle und
(ihrerseits komplexe) Schmiereignung des Werkstoffes.

Man muß so viele Schmiereignungen des Schmierstoffes unterscheiden, als es Schmierzustände gibt, also die Schmiereignung des Schmierstoffes für Vollschmierung, für Teilschmierung und für Grenzschmierung. Der bisher gebräuchliche, rein empirische Begriff „Schmierfähigkeit“ deckt sich mit dem jetzigen Begriff der Schmiereignung des Schmierstoffes im Falle der Grenzschmierung.

Die Schmiereignung des Schmierstoffes im Gebiet der Misch-(Teil-)Schmierung umfaßt die Schmiereignung des Schmierstoffes im Gebiet der Vollschmierung (Zähigkeit) und die Schmiereignung des Schmierstoffes im Gebiet der Grenzschmierung (Schmierfähigkeit).

Im Gebiet der Grenzschmierung ergibt Änderung der Zähigkeit keine Änderung der Reibungszahl mehr, d. h. praktisch gilt das Coulombsche Gesetz. Grenzschmierung kommt z. B. in anlaufenden und notlaufenden Maschinen und in Wälzflächen schlechter Schmiegun (Hertzische Flächen) vor. In reiner Form wird sie in eigens zur Messung der Grenzschmierung dienenden Geräten verwirklicht.

4. Tragfähigkeit: mechanischer Begriff, der an den Maschinenbauteil gebunden ist. Er ist gleich der höchsten Belastung, die für einen beabsichtigten Dauerbetrieb bei einem bestimmten Schmierzustand zulässig ist, ohne daß ein Übergang von Vollschmierung zu Teilschmierung, Teilschmierung zu Grenzschmierung usw. erfolgt.

5. Druckfestigkeit: komplexer Begriff, der an das Schmiermittel gebunden ist, aber durch mechanische Bedingungen beeinflusst wird. Höchste Belastung eines Schmiermittels unter festgesetzten Bedingungen, ohne daß trockene Reibung oder Fressen eintritt.

6. Benetzen (physikalisch): Bedecken einer festen Oberfläche mit einer Flüssigkeit (Randwinkel kleiner als 180°).

7. Trocknen (physikalisch): frei von adsorbiertem oder mechanisch aufgebrachtem Schmiermittel (außer Graphit).

8. Haftarbeit: Arbeit in Erg/cm², um eine Oberfläche zu benetzen oder zu entnetzen.

9. Haftkraft(-festigkeit): Haftarbeit/Weg.

10. Film: zusammenhängende Schicht auf fester Oberfläche, deren Dicke jeweils angenähert angegeben werden muß. Schmierfilm ist ein rein hydrodynamischer Begriff.

11. Trockene Berührung: jene Berührung zweier fester Oberflächen, bei der sich zwischen den an der Oberfläche sitzenden Atomen oder Molekülen der festen Körper keine Atome oder Moleküle anderer Art mehr befinden. (Eine solche Berührung bedeutet allerdings lokal schon Fressen, obwohl der Zustand, der technisch Fressen bedingt, erst eintritt, wenn eine größere Zahl von Flächeneinheiten sich trocken berühren. Dagegen ist z. B. eine metallische Berührung im technischen Sinne noch keine feste Berührung im physikalischen Sinne, selbst wenn elektrischer Strom durchgeht. Stromübergang kann ja in sehr dünnen Schichten auch durch Nichtleiter, wie z. B. Öl, erfolgen. Dies würde dem quasi-metallischen Berühren nach Holm entsprechen.)