

Член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, М. М. СНИТКОВСКИЙ,
А. Б. ЛЯШЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИСАДОК П.А.В. НА СМАЗОЧНЫЕ СВОЙСТВА ВОДЫ

Сдвиговая упругость тонких слоев воды и ее усиление при введении поверхностно-активных веществ (п.а.в.) впервые обнаружена Б. В. Дерягиным⁽¹⁾. Было установлено, что вода в тонких слоях обладает измеримым модулем сдвига, а при добавлении сапонина, типичного п.а.в., модуль сдвига и толщина упругого слоя резко увеличивались. В дальнейшем при исследовании граничной вязкости веществ, содержащих п.а.в., и испытании на износ отмечено⁽²⁾, что снижение трения и износа определяется как физическими свойствами смазочных веществ и твердых поверхностей, так и их взаимодействием. В связи с этим представляет интерес исследование влияния присадок п.а.в. в воду с целью повышения износостойкости соответствующих узлов трения. Принятые теоретические положения⁽²⁾ позволяют предположить, что характеристиками взаимодействия смазочных веществ с поверхностью трения могут служить работа адгезии W и краевой угол смачивания θ , которые, как известно⁽³⁾, связаны соотношением

$$W = \gamma(1 + \cos \theta), \quad (1)$$

где γ — поверхностное натяжение на границе воздух — жидкость.

В качестве присадок использовались анионоактивные и неионогенные растворимые в воде п.а.в. Исследовалось влияние концентрации п.а.в. в 0,5 N водном растворе NaCl на γ и θ (0,5 N водный раствор NaCl наиболее полно имитирует морскую воду⁽⁴⁾). Поверхностное натяжение измерялось по величине поднятия жидкости в капилляре. Перед измерениями капилляры промывались спиртом, хромовой смесью, дистиллированной водой и просушивались. Высота поднятия столба жидкости в капилляре измерялась катетометром КМ-6. Диаметр капилляров определялся после опыта с помощью окуляр-микрометра в разломах капилляра в нескольких сечениях с точностью ± 3 мкм. В результате общая ошибка при определении γ составила менее 1%. Измеренное этим методом γ дистиллированной воды составило 72,2 эрг/см², что согласуется с известными данными⁽⁵⁾.

Краевые углы смачивания определялись методом проекции капли, покоящейся на поверхности плоского шлифа. В качестве материала для исследований применена бронза Бр ОЦС 6—6—3, которая используется для облицовок гребных валов морских судов. Перед измерениями поверхности металлических образцов тщательно очищались перегнанным спиртом и эфиром. Погрешность определения θ не превышала 1°. В согласии с этим полученное в наших опытах значение θ воды на бронзе составило 63°, в то время как по данным работы⁽⁶⁾ $\theta = 62^\circ$. Работа адгезии вычислялась по уравнению (1) из найденных значений γ и θ .

Связь между физико-химическими и противоположными свойствами водных растворов п.а.в. установлена испытаниями на износ на машине АЕ-5 для пары трения бронза — текстолит. Для испытаний был выбран текстолит марки ПКТ-С, наиболее часто применяющийся в дейдвудных подшипниках морских судов. Износ определялся методом искусственных баз.

По результатам измерения γ построены изотермы γ (рис. 1). Минимум на кривой 1 объясняется, по-видимому, присутствием в растворе более активного компонента, чем основной, выделить который по условиям эксперимента не удалось. Изотермы γ позволили найти критические концентрации мицеллообразования (к.к.м.). Это дало возможность перейти к износным испытаниям, считая, что концентрация растворов п.а.в., превышающая к.к.м., будет способствовать образованию устойчивой доменной структуры гра-

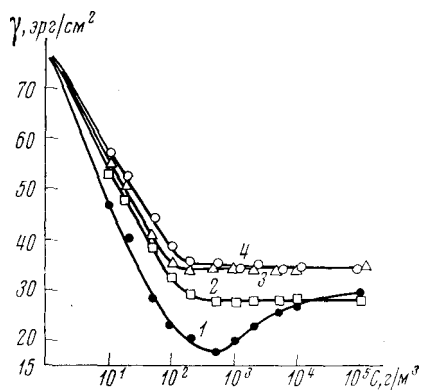


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения: 1 — 0,5 N водный раствор NaCl+присадка № 1; 2 — то же+присадка № 2; 3 — то же+присадка № 3; 4 — то же+присадка № 4

ти к износным испытаниям, считая, что концентрация растворов п.а.в., превышающая к.к.м., будет способствовать образованию устойчивой доменной структуры гра-

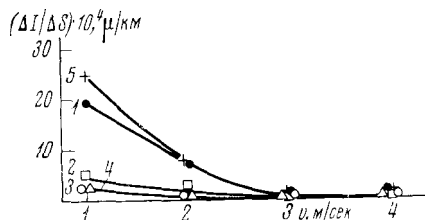


Рис. 2. Зависимость удельного износа бронзы от скорости скольжения. 1 — 4 — то же, что и на рис. 1. 5 — 0,5 N водный раствор NaCl

пичного слоя, при которой достигается наилучшее смазочное действие. В соответствии с этим принято, что концентрация 10^3 г/м³ окажется для всех п.а.в. достаточной (рис. 1).

Выбор скорости трения при износных испытаниях проведен путем предварительных исследований. Нагрузка принята 4 кг/см², что соответствует средней нагрузке в моделируемых узлах трения. При этом оказалось (рис. 2), что все исследуемые присадки уменьшают износ бронзы. Однако наиболее сильно их влияние проявляется при скорости 1 и 2 м/сек, что соответствует работе узла трения в режиме граничной смазки. В соответствии с этим дальнейшие исследования проводились при удельной нагрузке $p=4$ кг/см² и скорости скольжения $V=1$ и $V=2$ м/сек.

Зависимость удельного износа от θ (рис. 3) и W (рис. 4) имеет экстремальный характер с резко выраженным минимумом. Наименьший удельный износ имеет место при введении присадок № 3 и № 4, которым соответствуют наиболее высокие значения γ при к.к.м.

Антифрикционные свойства граничной смазки имеют две составляющие: 1) смазочную способность, зависящую от износостойкости самого граничного слоя и его расклинивающего давления; 2) способность к адсорбционному понижению прочности. Таким образом, высокая адгезия не может служить единственным критерием, на что также указывается в (3). Действительно, 0,5 N водный раствор, имея наивысшее значение W , в то же время дает максимальный износ.

Сопоставление влияния присадок п.а.в. с износными испытаниями показывает, что с целью уменьшения износа соотношение между величинами γ и W должно быть оптимальным. Это можно объяснить, уподобляя образование граничного слоя песамопроизвольному фазовому переходу, возможность которого особо убедительно была установлена Б. В. Дерягиным и Ю. М. Поповским (8) по изменениям теплоемкости нитробензола при образовании граничного слоя на поверхности активированного тлеющим разрядом стекла.

При таком переходе поверхность твердого тела (поверхность трения) выполняет функцию готовой поверхности раздела, значение которой опи-

сывается в теории фазовых превращений известным выражением ⁽⁹⁾

$$\Delta\Phi^* = \Delta\Phi\varphi(\theta),$$

где $\Delta\Phi^*$ — изменение свободной энергии при несопроизвольном фазовом переходе; $\Delta\Phi$ — то же, при самопроизвольном фазовом переходе;

$$\varphi(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta).$$

Отсюда следует, что в случае плохо смачивающих жидкостей для образования граничного слоя необходимо преодоление определенного потенциального барьера. С уменьшением θ , например, для вещества № 1 обра-

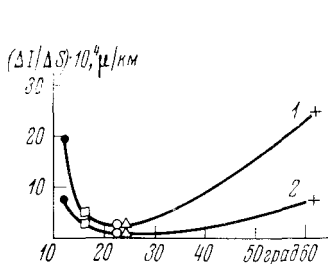


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость удельного износа бронзы от краевого угла смачивания. 1 — $p=4$ кг/см²; $V=1$ м/сек; 2 — $p=4$ кг/см²; $V=2$ м/сек

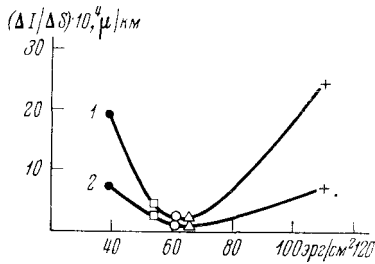


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость удельного износа бронзы от работы адгезии. Обозначения те же, что и на рис. 3

зование граничного слоя облегчается. Однако обусловленное уменьшением γ (рис. 4) низкое значение W раствора п.а.в. № 1 вызывает быстрое разрушение граничного слоя, вследствие чего износ возрастает. Высокий износ следует отнести также за счет того, что вещество № 1 не является достаточно чистым и состоит, как это отмечено ранее, из двух или более п.а.в. Подобное неблагоприятное влияние на износ совместного введения в смазочные масла двух и более п.а.в. наблюдалось в ⁽¹⁰⁾. В то же время при введении одного п.а.в., увеличивающего W по сравнению с другими (присадки № 3 и № 4) при средних значениях θ , износ уменьшается. Это объясняется тем, что чем больше адгезия, тем ниже свободная поверхностная энергия на границе раздела твердое тело — жидкость. В результате следует ожидать адсорбционное понижение прочности — эффект Ребиндера ⁽¹¹⁾, что облегчает пластическое течение в поверхностном слое, увеличивает действительную площадь контакта и при умеренных давлениях уменьшает износ. Можно считать, что общей характеристикой противоположных свойств смазочных веществ при граничном трении является оптимальное соотношение смачивающей способности и адгезии, тем более, что подобное также установлено при исследовании приборных масел ⁽¹²⁾.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
24 VII 1974

Институт инженеров морского флота
Одесса

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. В. Дерягин, ЖФХ, т. 3, в. 1, 29 (1932). ² Б. В. Дерягин, Что такое трение? Изд. АН СССР, 1963. ³ Н. К. Адам, Физика и химия поверхности, М.—Л., 1947. ⁴ И. К. Маршаков, В. П. Богданов, Сб. Технология судостроения, в. 8, Л., 1965. ⁵ Справочник химика, т. 4, М.—Л., 1962. ⁶ Б. А. Архангельский, А. В. Кулалин, Судовые подшипники из неметаллических материалов, Л., 1969. ⁷ К. Шинода, Т. Накачава и др., Коллоидные поверхностно-активные вещества, М., 1966. ⁸ Б. В. Дерягин, Ю. М. Поповский, ДАН, т. 175, 385 (1967). ⁹ Я. С. Уманский, Б. И. Финкельштейн и др., Физическое металловедение, М., 1955. ¹⁰ Г. И. Фукс, Физ.-хим. мех. матер., т. 5, 552 (1969). ¹¹ В. И. Лихтман, Е. Д. Шукин, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд. АН СССР, 1962. ¹² Г. И. Фукс, Л. И. Берлин, Исследования по физико-химии контактных взаимодействий. Материалы семинара, в. 1, Уфа, 1971.