

改善表面润湿性的研究

宣 明 刘 承 烈

摘要 论述了表面润湿性在流体润滑中的作用,分析了固体表面能与表面润湿性的关系,通过实验对润湿性能不同的试片进行了研究。实验结果表明,金属表面能显著地影响着润滑效果。

一、前 言

对运动表面进行润滑是减少磨损的一种重要手段,流体润滑是经常遇到的一种润滑方式。能否实现其良好的润滑状态,不仅与所使用的润滑剂的性能有关,而且与被润滑表面的表面能有直接关系。

理想的润滑油应具有表面张力小而吸附力强的性质,这样在被润滑表面就容易形成油膜而不容易被挤破。但是对一般的润滑油来说,这两个性质是矛盾的。粘度小的润滑油表面张力小吸附力弱,它容易形成油膜也容易被挤破。为了改善润滑油的性能,常常加入少量的添加剂。但是,只从润滑油方面来考虑改善润滑效果是有限的,我们不应该忽略问题的另一方面,即被润滑的固体表面。

固体表面的表面能是与润滑有直接关系的。表面能也称为比表面自由焓,对金属也可称为表面张力。液体能否润滑固体表面,取决于固体表面能与液体表面能的差值,差值越大,就越容易润滑。固体表面能大时,吸附力强,润滑油就容易在固体表面形成油膜而且又不容易被挤破。因此,提高固体表面能,改善表面润湿性应是一个重要的研究课题。

二、基 本 原 理

金属的表面能与能否实现良好的流体润滑状态有密切的关系。表面能的形成是因为在二相系统的相界面上物质分子所处的状态与体相内部不同所引起的。在体相内部,分子受到邻近四周分子的作用力是对称的,其作用力彼此互相抵消。但是表面层分子一方面受体相内部分子的作用,另一方面又受到性质不同的另一相分子的作用。由于这两种作用力不同而产生表面能。最简单的情况是液/气系统。在液/气界面上,液体分子受体内分子的吸引力大于外部气体分子的引力,所以液体表面有自动缩小的趋势,这就是水滴成球状的原因。当把液体滴在固体表面上时,液滴在某些固体表面会立即铺展开并遮盖整个固体表面。但比较常见的是液滴仍然固聚成凸透镜状。一般而论,液体是否铺展取决于液体对固体及对其本身的相对吸引力,如前者大于后者将发生铺展,即润湿。

液体与固体之间的吸引力可以用液体对固体的粘附功 W 来表示。粘附功是指将截面积为单位面积的固/液连接处拉开所作的功,即:

$$W_a = \delta_{sg} + \delta_{lg} - \delta_{sl} \quad (1)$$

式中 δ_{sg} 、 δ_{lg} 、 δ_{sl} 分别为固/气、液/气、固/液界面张力。液体自身的吸引力可以用液体的结合功 W_r 来衡量。结合功是将截面积为单位面积的纯液体拉开所作的功，即：

$$W_r = \delta_{lg} + \delta_{lg} = 2\delta_{lg} \quad (2)$$

显然，只有液体对固体的粘附功大于液体的结合功时，液体才能在固体上铺展。

在 δ_{sg} 、 δ_{sl} 、 δ_{lg} 这三种界面张力中，只有 δ_{lg} 容易得到。对于 δ_{lg} 人们已经使用了许多方法进行测定，但都没得到可靠值，所以用上两式判断润湿性是困难的。一种简便评价润湿性的方法是用液/固界面的润湿角的大小来表示。润湿角 θ 越小，表面润湿程度越好，如图1。

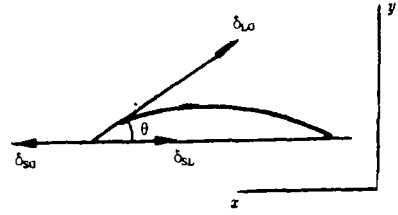


图1

润湿角 θ 与 δ_{sg} 、 δ_{sl} 、 δ_{lg} 之间的关系由杨氏方程给出：

$$\delta_{sg} = \delta_{sl} + \delta_{lg} \cos \theta \quad (3)$$

$$\cos \theta = \frac{\delta_{sg} - \delta_{sl}}{\delta_{lg}} \quad (4)$$

可见，要使 θ 小以改善表面润湿性能，就应想办法提高 δ_{sg} 而降低 δ_{sl} 和 δ_{lg} 。而固体表面能的提高可以减小润湿角。因为，只是固体表面能发生变化，所以液体表面张力不变，固/液界面张力变化未知。设：

$\theta_1 > \theta_2$ 、 $\delta_{sg}^1 < \delta_{sg}^2$ 由力的平衡有：

$$\delta_{sg}^1 = \delta_{sl} + \delta_{lg} \cos \theta_1 \quad F_y^1 = \delta_{lg} \sin \theta_1$$

和 $\delta_{sg}^2 = \delta_{sl} + \delta_{lg} \cos \theta_2 \quad F_y^2 = \delta_{lg} \sin \theta_2$

$$\therefore \delta_{sg}^1 < \delta_{sg}^2, \theta_1 > \theta_2$$

$$\therefore \delta_{sl} + \delta_{lg} \cos \theta_1 < \delta_{sl} + \delta_{lg} \cos \theta_2 \quad F_y^1 > F_y^2$$

$\delta_{sl} + \delta_{lg} \cos \theta$ 表示了液体膜的聚集力， F_y 表示了液体脱离固体表面的力即抗吸附力。所以 $\delta_{sl} + \delta_{lg} \cos \theta$ 的提高意味着液体膜不容易被挤破， F_y 的减小可以使固体吸附液体的能力增强。在润滑油中加入某些添加剂可以达到降低其表面张力的目的，但表面张力的降低会使油膜的承载能力也相应地降低，这是我们所不希望的。

通过以上分析可以认为，提高固体表面能是改善润滑效果的一个较好的途径。

三、润湿角的测量和试件处理前后的检测

润湿角的测量有许多方法，本文采用润湿角测量仪进行润湿角的测量。但无论采用什么方法进行润湿角的测量，都面临着测量条件这一共同的问题，即或在固/液界面扩展后测量，或在固/液界面缩小后测量。所得测量结果，前者叫进角，后者叫后退角，两者往往不等，其差值叫润湿角滞后。润湿角的滞后是由许多因素造成的，其中影响较大的有：表面污染、试件表面性质的不均匀等。某著名学者指出：一个表面的润湿性是与时间有关系的，而且是从抗水性状态向亲水性状态的倾向发展。

我们在进行润湿角的测量时发现，从液滴滴在金属表面上开始计时，一分钟以内润湿角的变化是比较大的。一般在30秒钟至一分钟这段时间内，润湿角大约变化 3° ，而一分钟至两

分钟只变化1°左右。变化的趋势是润湿角的减小。

固体表面的粗糙度不仅影响润湿角的滞后,而且也影响润湿角的数值。假设真正的固体表面比理想表面大 r 倍 (图2),那么当固/液界面增大 ds 时,实际上真正增加了 rds , 固/气界面也相应减少 rds , 液/气界面增加了 $\cos\theta \cdot ds$, 根据最小自由焓原理:

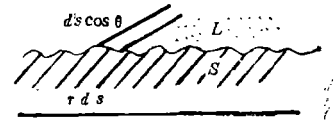


图 2

$$\delta_{SL}rds + \delta_{LG}ds\cos\theta - \delta_{SG}rds = 0$$

$$\cos\theta = \frac{r(\delta_{SG} - \delta_{SL})}{\delta_{LG}} = r\cos\theta_0$$

所以实际表面润湿角 θ 的余弦值是理想表面润湿角 θ_0 的余弦值的 r 倍。

考虑上述因素后。在测量时首先鉴定被测表面的光洁度,并规定在液滴滴在固体表面一分钟时测量。具体测量过程:用一支1毫升注射器、配0.5毫米针头,使液滴在距金属表面10毫米处自针头自由滴下,所使用液体是70#机械油。检测结果见表1。

表 1

材 料	处 理 条 件			润 湿 角 (度)		材 料	处 理 条 件			润 湿 角 (度)	
	温 度 (°C)	时 间 (h)	浓 度 (%)	处理前	处理后		温 度 (°C)	时 间 (h)	浓 度 (%)	处理前	处理后
GCr15	80	100	100	24	22	GCr15	120	180	100	24	16
GCr15	80	180	96	25	19	GCr15	120	260	96	23	16
GCr15	80	260	94	25	17	GCr15	常温	1080	100	25	20
GCr15	100	100	96	23	18	GCr15	氮化			24	0
GCr15	80	180	94	25	16	巴氏合金	100	300	100	18	16
GCr15	80	260	100	26	15	S6100 柴 油机轴瓦	100	400	100	25	20
GCr15	120	100	94	25	17						

经磷酸三甲酚酯处理后,所发生变化的表面层很薄,所以此工艺应该为任何零部件的最后一道工艺。鉴于此点,希望经过这一处理后,零部件的各种尺寸、表面光洁度等若干性能不发生任何变化。为此,使用了显微硬度计、圆度仪、光洁度检测仪及化学分析光谱仪对处理前后的试件表面及磷酸三甲酚酯试剂进行了检测。

经过检测知:经磷酸三甲酚酯处理后的试件尺寸、硬度和光洁度都没发生变化。对照使用前后的磷酸三甲酚酯试剂的检测结果,没有发现不同元素。各种检测结果见表2、表3。

表 2

试 件 号	硬 度 HD		光 洁 度		试 件 号	硬 度 HD		光 洁 度	
	处理前	处理后	处理前	处理后		处理前	处理后	处理前	处理后
1*	29	28.3	▽9a	▽9a	8*	28.3	29	▽8	▽8
2*	30.5	30.5	▽8	▽8	9*	28.3	28.3	▽9a	▽9a
3*	29	28.3	▽8	▽8	10*	27.6	27.6	▽8	▽8
4*	25.1	33	▽9a	▽9a	11*	33.9	33	▽8	▽8
5*	33	33	▽8	▽8	12*	39	33	▽8	▽8
6*	29	29.7	▽8	▽8	13*	28.3	28.3	▽8	▽8
7*	27.9	27.6	▽8	▽8	14*	29	28.3	▽9a	▽9a

表 3

试 剂 条 件	元 素					
	Cu	Mn	Cr	Ni	Fe	Zn
	含 量					
未 使 用	8.6×10^{-6}	$< 3 \times 10^{-7}$	6.6×10^{-5}	1.3×10^{-5}	4.1×10^{-4}	1.0×10^{-4}
100℃, 260h	1.4×10^{-5}	$< 3 \times 10^{-7}$	8.1×10^{-5}	1.6×10^{-5}	5.6×10^{-4}	9.0×10^{-4}
120℃, 260h	1.5×10^{-5}	3×10^{-7}	6.2×10^{-5}	$< 1.0 \times 10^{-5}$	5.5×10^{-4}	6.5×10^{-4}

这些结果证明，磷酸三甲酚酯处理工艺完全可以作为各种零部件的最后一道加工工艺，在不改变其它性能的同时达到改善表面润湿性的目的。

四、试验结果与讨论

从前面的分析得出：固体表面能的提高，使固体吸附油膜的能力及油膜强度都得以提高，改善了固体表面的润湿性。为验证此分析做了如下实验。试验装置示意图见图 3。

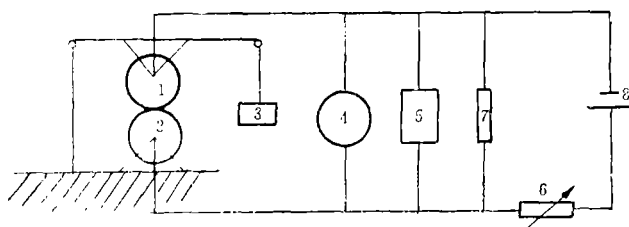


图 3

1、2—试验件；3—砝码；4—数字电压表；5—记录仪；
6—可变电阻；7—电阻；8—1.5V 直流电池。

试件为一对滚子， $R_1 = 15\text{mm}$ ， $R_2 = 20\text{mm}$ 。砝码经杠杆作用，实际施加给试件的力为砝码重量的两倍。

该试验的原理是用电阻——电压法测量润滑油膜的形成情况。对于弹性流体润滑油膜的测量，目前有许多方法，如电容法、光干涉法、磁路法等。而电阻——电压法具有原理、测量方法简单、抗干扰性能好等特点。经实验验证，认为比较好地反应了油膜的形成情况。

润滑油可以看成是一种电介质，它具有很高的电阻率，一般为 $10^{11} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 。在油膜的两面施加电流，它就有一定的电压生成。在该实验装置中，所测量电压值与润滑油膜的厚度及油膜面积和金属接触面积的比值成正比。在两试件间无润滑油膜即互相接触时，电压表指示为零。当二试件完全脱开（在空气中），电压表指示为电阻 R_7 上的电压，而当二试件间形成部分油膜或全油膜时，电压表指示为 R_7 和 $R_{油}$ 并联后 $R_{并}$ 上的电压。可见，油膜面积越大越厚， $R_{并}$ 越大，电压也越高，因此，电压的大小反应了油膜的形成情况。

在该测试装置中，对施加在两试件上的电压要进行精心的调整，以得到理想的测试结果。实验证明：为成功地测量所加电压必须低于几百毫伏。在该装置中，试验件和其间的润滑油膜可以看成是一电容器。电容 C 、电荷量 q 、电压 V 之间的关系为 $q = C \cdot V$ 。所以，电

压太高会使油膜存储电荷太多、太快以致于击穿。并且电压太高，也会引起电压对油膜的反应不灵敏。所加电压太低也不行，经实验确定，电压值在50mV以内为妥。

为了确切地反应润湿角与润滑油膜的关系，分别对三种具有不同润湿角的试件和三种润滑油进行了试验。三种润滑油为：22*透平油、20*机械油、10*机械油。油的粘度分别为：22厘沱、21厘沱、11厘沱，所加砝码重500g。两试件间电压值用记录仪记录，记录仪走纸速度为1cm/s。对每一记录用如下方法进行处理，用所得值作为该转速下的电压值。

$$V = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V_i$$

式中 V_i 为记录纸上10个等间距点的电压值，计算结果见表4。

表 4

润滑油	润湿角	转 速 (rPm)							
		12	30	40	60	80	100	120	140
		电 压 值 (mV)							
透平油	$\theta = 25^\circ$		11.9	22	27.7	34	38.8		44.25
	$\theta = 15^\circ$	18.1	31.5	33.05	39.25	39.85	43.4	43.3	46.5
	$\theta = 0^\circ$	28.8	40.7	42.3	42.5	46.7	47.3	46.65	49.7
10* 机油	$\theta = 25^\circ$		1.5	10.6	16	18.9	21.9	23.4	28.3
	$\theta = 15^\circ$	14.8	20.1	23	28.5	31.6	35.1		41
	$\theta = 0^\circ$	9.05	40.2	35.1	32.8	36.5	35.6	36.8	38.1
20* 机油	$\theta = 25^\circ$		1.0	19.7	29.5	39	40.4		45.5
	$\theta = 15^\circ$		1.05	32.4	35.7	44.5	46.5	48.8	
	$\theta = 0^\circ$		32.8	38.7	44	46.9	47.5	47.6	

从试验结果可以看出：

(1) 润滑油膜的形成难易是与润湿角有直接的关系。润湿角小的一对试件在较低转速下即可形成一复盖面积大而厚的润滑油膜。用最小二乘法对试验数据进行回归分析后，得到试件的转速与油膜电压的关系曲线（图4）。它们的回归方程见表5，回归方程的可信度都在95%以上。

表 5

润滑油	透 平 油			20*机 油		
润湿角	氮化 $\theta = 0^\circ$	17* $\theta = 15^\circ$	19* $\theta = 25^\circ$	氮化 $\theta = 0^\circ$	17* $\theta = 15^\circ$	19* $\theta = 25^\circ$
回归方程	$\frac{1}{y} = 0.019 + \frac{0.18}{x}$	$\frac{1}{y} = 0.018 + \frac{0.43}{x}$	$y = 59.1e^{-\frac{13.5}{x}}$	$y = 49.7e^{-\frac{5.6}{x}}$	$y = 52.5e^{-\frac{15.8}{x}}$	$y = 67.1e^{-\frac{54.3}{x}}$
润滑油	10*机 油					
润湿角	氮化 $\theta = 0^\circ$	17* $\theta = 15^\circ$	19* $\theta = 25^\circ$			
回归方程	$y = 47.6e^{-\frac{18.1}{x}}$	$y = 39.4e^{-\frac{13.3}{x}}$	$y = 56.3e^{-\frac{86.1}{x}}$			

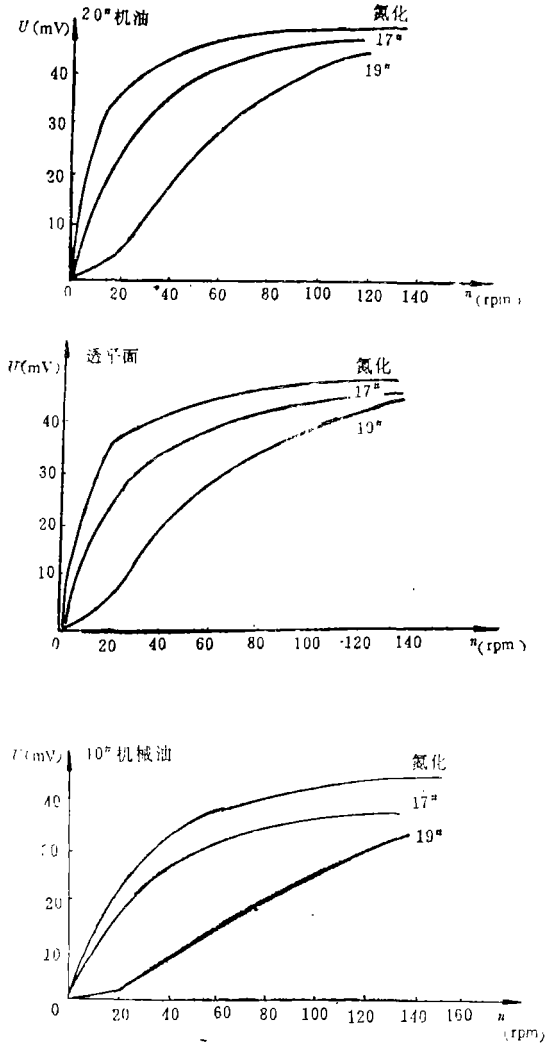


图 1

(2) 润湿角小的试件其油膜电压值比较稳定，而润湿角大的试件其电压值波动比较大（图略）。电压值的稳定，表示所形成的润滑油膜的面积及厚度稳定。这一现象，从另一角度说明了表面能的提高，确实使吸附能力有所提高。

(3) 粘度大的润滑油，当转速逐渐提高后可形成面积较大而厚的润滑油膜，而粘度小的润滑油则不能（见表 4）。从杨氏方程 $\cos\theta = \frac{\delta_{sg} - \delta_{sl}}{\delta_{lg}}$ 可以看出：液体 δ_{lg} 的大小影响着润湿角，润滑油粘度大， δ_{lg} 大则润湿角大；润滑粘度小则相反。这一现象说明，通过减小液体表面张力以达到减小润湿角、改善表面润湿性的目的，是有一定弊病的。

(4) 经离子氮化后的一对试件，表现了比较好的流体润滑状态。由此可以推测：离子氮化使零部件的使用寿命提高，其中一个重要因素是改善了表面的润湿性能，使之在运转中保持了良好的流体润滑状态。

经磷酸三甲酚酯处理过的试件，可以保持良好的流体润滑状态，耐磨性比未处理的试件有明显提高，经过实验已得到了验证。

五、结 论

本文经过大量的实验验证对金属表面润湿性进行了研究, 研究结果表明:

(1) 金属表面能增高、润湿角减小, 如此改善表面润湿性, 可以明显看出弹性流体润滑油膜形成的快, 从而有助于提高耐磨性。

(2) 经磷酸三甲酚酯处理可以提高金属表面的表面能, 改善表面润湿性能。

(3) 磷酸三甲酚酯处理工艺具有温度低、无变形等许多优点, 可作为零部件最后一道加工工序, 以求提高耐磨性。

(4) 经过离子氮化的金属表面其表面能很高, 但处理温度高, 不便于用于一些零部件的最后精加工的处理。

参 考 文 献

- [1] Heihachiro Okabe; Trans. ASLE, 22, No.1, 65
- [2] 刘承烈等; 光学机械 1982年, 第6期
- [3] D.F摩尔著、黄文治等译;《摩擦学原理和应用》,机械工业出版社, 1982年

Surface Lubricity Improvement

Xuan Ming, Liu Chenglie

Abstract

This paper discussed a important effect of surface energy in hydrodynamic lubricating and analysed relation between solid surface energy and surface lubricity. Through experiments the author studied samples which are different in lubricity. The experiments showed the surface energy influences on the lubricating effect.

Key words: Lubrication, Surface Energe