

DOI: 10.3901/JME.2021.03.137

Ti-Ag/TiN-Ag和Ti-Cu/TiN-Cu镀层在脂润滑下的载流摩擦学性能*

夏延秋 林飞虎 冯 欣

(华北电力大学能源动力与机械工程学院 北京 102206)

摘要: 采用多弧离子镀技术分别制备了 Ti-Ag/TiN-Ag 和 Ti-Cu/TiN-Cu 镀层, 同时制备了以石墨烯为导电填料和聚乙二醇聚丙二醇单丁基醚(PAG)为基础油的导电润滑脂(GLG)。用 HFT-R4000 高速往复载流摩擦磨损试验机研究了镀层在载流润滑条件下的摩擦磨损性能, 镀层和磨痕表面用扫描电子显微镜(SEM)、能量色散 X 射线光谱仪(EDS)和拉曼光谱仪(Raman)进行观察和分析。结果表明, 铜(Cu)原子分数为 3%时, Ti-Cu/TiN-Cu 镀层在脂润滑下具有较好的抗磨减摩及电腐蚀性能; 银(Ag)原子分数为 3%时, Ti-Ag/TiN-Ag 镀层在脂润滑下展现出更好的电流稳定性, 这归因于镀层、润滑脂和电流产生的热在表面形成了复杂的保护膜, 提高了摩擦副的减摩和抗磨作用。

关键词: 载流摩擦; 导电介质; 导电镀层; 导电润滑脂

中图分类号: TG356

Current-carrying Tribological Properties of Ti-Ag/TiN-Ag and Ti-Cu/TiN-Cu Coatings under Grease Lubrication

XIA Yanqiu LIN Feihu FENG Xin

(School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206)

Abstract: The Ti-Ag/TiN-Ag and Ti-Cu/TiN-Cu coatings are prepared by multi arc ion plating. The conductive grease(MLG) is prepared with multilayer graphene(MLG) as conductive filler and polyethylene glycol(PAG) as base oil. The friction and wear properties of the coating under the condition of current carrying lubrication are studied by hft-r4000 high-speed reciprocating current carrying friction and wear tester. The surface of the coating and wear mark are observed and analyzed by scanning electron microscope(SEM), energy dispersive X-ray spectrometer(EDS) and Raman spectrometer(Raman). The results show that the Ti-Cu / TiN-Cu coating with Cu atom content of 3% has better anti-wear, anti-friction and electro-corrosion properties under grease lubrication, while the Ti-Ag / TiN-Ag coating with Ag atom content of 3% shows better current stability under grease lubrication, which is attributed to the composite effect between the coating and grease to improve the friction reduction, anti-wear and conductivity of the friction surface.

Key words: current carrying friction; conducting medium; conductive coating; conductive grease

0 前言

电联接是电力和信号传输中重要的环节。由于联接处的接触点多暴露在大氣中, 湿度、温度的变化, 腐蚀性气体和杂质都会直接影响电联接运行的可靠性^[1-2]。由于电弧侵蚀, 及机械磨损和电化腐蚀

的共同作用, 导致滑动电接触元件容易损坏。传统的滑动电接触点采用 Ag 层或润滑油脂等方法, 提高了接触点抗腐蚀和导电能力, 但在长时间工作中会产生严重的磨损^[3-4]。通过在电触头表面制备涂层来提高滑动电接触触头的使用寿命和工作稳定性变得越来越重要。在低压轻载下常用碳和含碳混合物作为涂层, 这种涂层的减摩效果优异, 在一定程度上降低了触头磨损^[5]。XIA 等^[6]研究发现银石墨复合镀层可以提高摩擦副的抗磨和减摩性能, 并提高

* 北京市自然科学基金资助项目(2172053)。20200208 收到初稿, 20201110 收到修改稿

了材料的导电能力。氮化钛(TiN)是应用最为广泛的硬质耐磨涂层材料,具有较为优异的电学性能^[7]和高温耐磨性能^[8],但其自润滑性能较差,在实际应用中很少作为滑动电触头材料。

在 TiN 涂层中添加纳米金属微粒(Cu, Ag),可以提高其摩擦学和电学性能^[9-10]。另外铜(Cu)、银(Ag)等金属纳米颗粒在沉积过程中,可以嵌入陶瓷材料晶界,形成金属-陶瓷纳米复合结构,这种复合结构在一定的含量配比下可以得到所需的倾向性能^[11-15]。JU 等^[16]研究发现膜层 Ag 原子分数约 1% 时,Ag 纳米颗粒嵌在 TiN 晶界,使晶体间结合力升高,膜层硬度升高。PEDROSA 等^[10]发现当 Ag 含量处于 2%~5% 时,TiN-Ag 膜层具有优异的摩擦学性能,当 Ag 含量上升到 10% 以上时,其膜层具备更为优异的减摩效果。XI 等^[17]发现 TiN 膜层在载流摩擦下可以获得更好的抗磨性能,但残余应力会造成膜层表面产生裂纹并剥落产生碎屑。因此减轻残余应力和设计适当的微观结构对于膜层获得更高的性能至关重要。这在之前的研究中也发现,即在 Ag 含量为较低时,磨痕表面出现大量的涂抹和撕脱,Ti-Ag(Cu)作为中间层可以提高膜层间结合力,降低膜-基剪切应力。

润滑脂的加入可大幅提高摩擦副的摩擦学性能,作为电接触材料的润滑脂,需要良好的导电性和高温润滑性能。GE 等^[18]分别使用四氟硼酸锂(LiBF₄)、六氟磷酸锂(LiPF₆)和双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiNTf₂)作为锂基润滑脂导电剂制备三种电力复合脂。结果表明,三种锂盐可以提高润滑脂的导电性和摩擦学性能。石墨烯作为导电添加剂,可以改善合成润滑脂的导电性能,并进一步提高其摩擦学性能。FAN 等^[19]研究发现石墨烯作为润滑脂添加剂时磨痕表面形成物理吸附和非接触的滚动摩擦,不仅提高摩擦副的摩擦学性能,也大大提高了润滑脂的承载能力和热稳定性。

本研究通过多弧离子镀工艺在铜基片上制备 Ti-Ag/TiN-Ag 和 Ti-Cu/TiN-Cu 镀层,在载流摩擦试验中,使用铜球作为其摩擦配副,研究含石墨烯的膨润土润滑脂在载流条件下的摩擦学和电学性能。

1 试验部分

1.1 材料

聚亚烷基二醇(PAG)购自陶氏化学公司(见表 1),膨润土和丙酮(分析级)购自国药化学试剂有限公司,北京中伦国际新材料有限公司提供了了石墨烯,银

靶和钛靶($\omega=99.9\%$, $\Phi=8$ cm)购自欧凯溅射靶材科技有限公司。

表 1 PAG 典型参数

项目	典型参数	试验方法
运动黏度/(mm ² /s)	40℃	320
	100℃	36
黏度指数	163	ASTM D2270
倾点/℃	-37	ASTM D97
燃点/℃	260	ASTM D2893

1.2 润滑脂制备

膨润土润滑脂制备方法如下:将 PAG(质量分数, 85%)放入反应容器中搅拌均匀,依次加入作为增稠剂的膨润土(质量分数, 15%)和适量丙酮均匀搅拌 30 min,使膨润土均匀分散在基础油中。然后将搅拌后的混合物加热至 80℃,并保温 30 min 使丙酮挥发。待混合物冷却至室温,石墨烯(质量分数, 0.2%)作为添加剂加入乙醇溶液混合,然后添加进膨润土润滑脂并均匀混合,用三辊研磨机研磨和均质化,得到石墨烯膨润土润滑脂(GLG),表 2 示出了膨润土润滑脂物理性能。

表 2 膨润土润滑脂物理性能

润滑脂试样	滴点/℃	锥入度 (1/4)/mm	铜片腐蚀 (100℃, 24 h)	分解温度/℃
膨润土	260	95	1a	>350
石墨烯	290	76	1a	>350

1.3 膜层制备

使用 DG-2-ZY 电弧离子镀系统在铜基片(30 mm×30 mm×3 mm)上分别沉积 Ti-Ag/TiN-Ag 和 Ti-Cu/TiN-Cu 两类复合镀膜。首先使用砂纸和金刚石抛光剂将基片抛光至所需粗糙度 0.02 μm,然后将抛光后的基片依次放入酒精和丙酮(99.9%)清洗溶剂中,依次进行超声清洗 10 min,并对清洗后的样品取出风干备用。在该镀膜系统中,Ag(Cu)靶和 Ti 靶($\Phi=7$ cm)垂直排列于真空腔壁,间隔 10 cm。基片夹持在真空室中的不锈钢支架上,保持不同的溅射角度以控制膜层的 Ag(Cu)含量。基片与靶材之间的水平距离始终保持在 20 cm。

依次使用机械泵和分子泵将腔体抽真空至 6.0×10^{-3} Pa,随后将氩气(99.999%)通入腔体,使真空度升至 0.3 Pa。沉积前加热基片,使基底温度稳定在 150℃,在-800 V 的脉冲偏压和 20% 的占空比下使用 Ar 离子清洗基片 10 min。之后将偏压和占空比分别调整为-100 V 和 50%,基底温度提升至 300℃。同时开

启 Ag(Cu)靶和 Ti 靶电源,使其功率分别保持在约 1 000 W 和 1 400 W,进行 Ti-Ag(Cu)中间层的制备 5 min。靶功率不变,将基底温度和占空比分别增加到 500 °C 和 80%, TiN-Ag(Cu)涂层沉积在中间层上 30 min。接下来对所制备的膜层加热到 500 °C,进行原位退火,使膜层中形成金属微纳米晶体^[20]。

通过扫描电子显微镜(SEM; EVO-18, Zeiss)观察 Ti-Ag/TiN-Ag 和 Ti-Cu/TiN-Cu 涂层的表面形貌;X 射线能谱分析仪(EDS; Bruker)分析镀层的元素含量。

1.4 载流摩擦磨损性能

使用载流高速往复摩擦磨损试验机(HFT-R4000)进行了脂润滑下的载流摩擦学性能试验,配副为铜球($\Phi=5$ mm)。将润滑脂涂覆在滑动接触区域上,并对摩擦配副施加载荷及恒定电压 1.5 V。配副在膜层表面做周期性往复运动,振幅

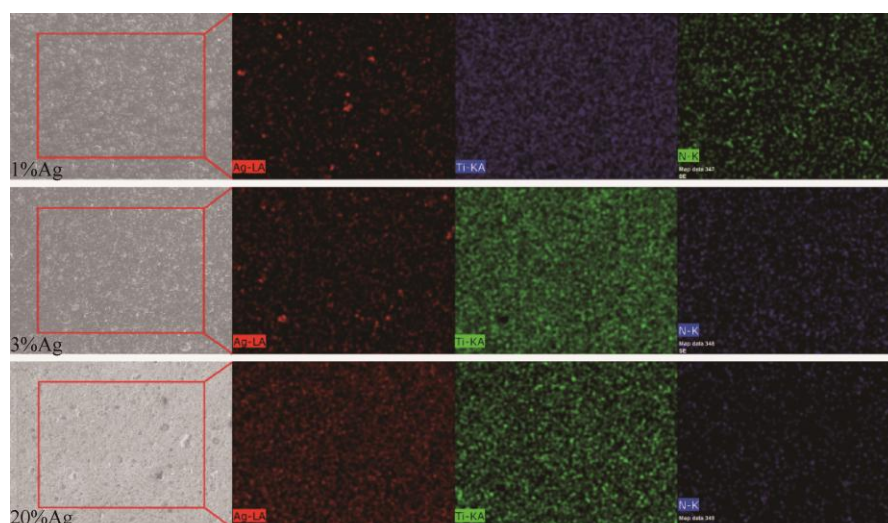
5 mm,频率 2 Hz,测试周期 30 min;试验环境的湿度和温度分别保持在约 40% 和 20 °C。载流摩擦试验时,通过连接到该仪器的计算机记录摩擦因数(COF)和瞬时电流。摩擦试验后将基片浸没在丙酮中超声清洗 10 min,取出烘干以待分析。

通过扫描电子显微镜(SEM; EVO-18, Zeiss)观察磨痕表面形貌,并通过 X 射线能谱分析仪(EDS; Bruker)和拉曼光谱分析仪(Raman; inVia, Renishaw)分析其磨痕表面化学组成。

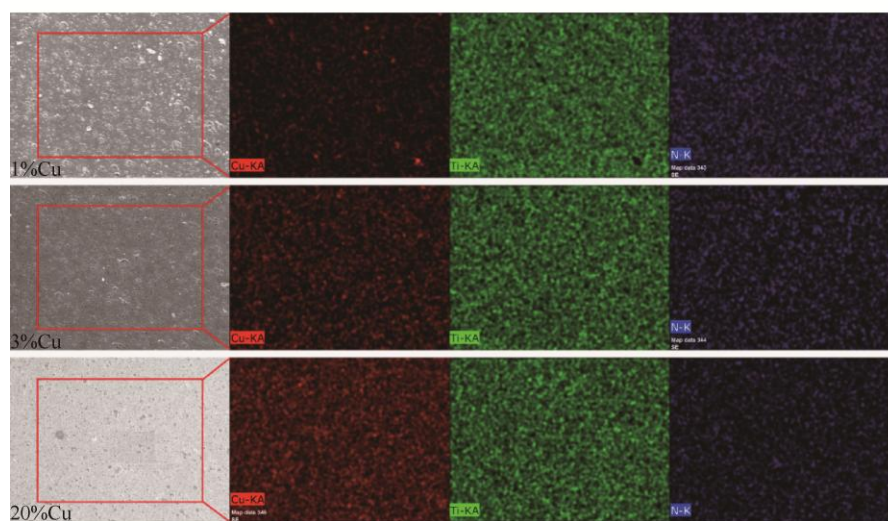
2 结果与分析

2.1 膜层分析

图 1a 和图 1b 分别显示 Ti-Ag/TiN-Ag 和 Ti-Cu/TiN-Cu 两种镀膜的表面形貌。当 Ag(Cu)含量



(a) 不同Ag含量的Ti-Ag/TiN-Ag膜层



(b) 不同Cu含量的Ti-Cu/TiN-Cu膜层

图 1 膜层的表面形貌和元素分布

(原子分数,下同)为 1%时,膜表面呈典型的自阴影区结构特征,并伴有大量熔滴和微坑形成^[21];随着 Ag(Cu)含量的增加到 3%,熔滴和微坑均存在不同程度的减少;但当 Ag(Cu)含量为 20%时,膜层表面出现深色椭圆形暗斑,并出现圆拱顶密排形貌,可能是由于 Ag(Cu)金属含量的增加阻碍 TiN 晶粒正常长大,产生二次结晶现象。从镀膜元素的面分布图可知,两种膜层几乎没有元素聚集或空洞,具有均匀的元素分布。表 3 为膜层中元素实际含量, Ti、N、Ag、Cu 元素含量为除去 C、O 元素的百分比, C 和 O 元素是膜层表面的吸附物,属正常现象。膜层中的 Ti:N 原子比在 0.88~1.07 之间,说明 Ti 和 N 元素在膜层中组成稳定。文章中所涉及含量标示为便于阅读均标示为理想含量,即 Ag/Cu 含量分别为 1%、3%和 20%。图 2 为不同 Ag(Cu)含量下的膜层硬度,发现当添加微量 Ag 或 Cu 时 TiN 膜层硬度升高,随着添加量的升高膜层硬度明显下降。添加同含量的 Cu 和 Ag 时,含 Cu 膜层硬度均大于含 Ag 膜层。

表 3 不同膜层的 EDS 元素分析

项目		元素含量(%)					
		Ag	Cu	Ti	N	C	O
TiN-Ag	试样 1	1.2	—	45.2	53.6	3.2	—
	试样 2	2.5	—	45.8	51.7	5.4	—
	试样 3	21.0	—	41.1	37.8	15.6	5.7
TiN-Cu	试样 4	—	1.3	48.8	43.9	2.5	—
	试样 5	—	2.8	46.1	51.1	6.3	—
	试样 6	—	18.4	42.8	38.8	12	9.5

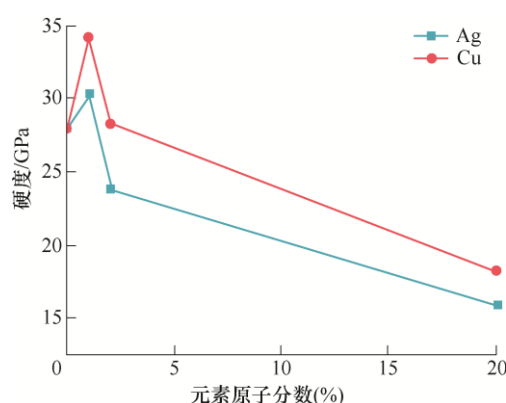
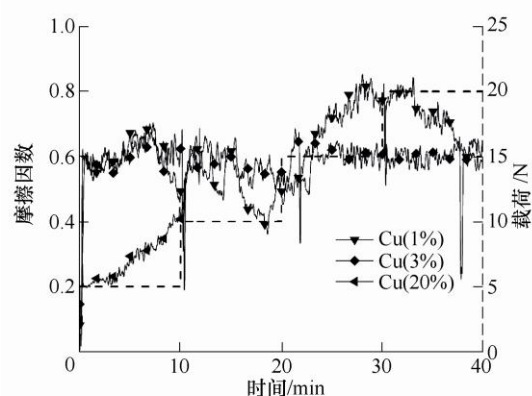
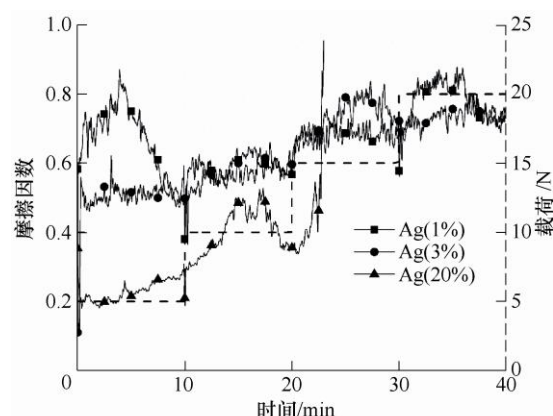


图 2 不同 Ag(Cu)含量的膜层硬度

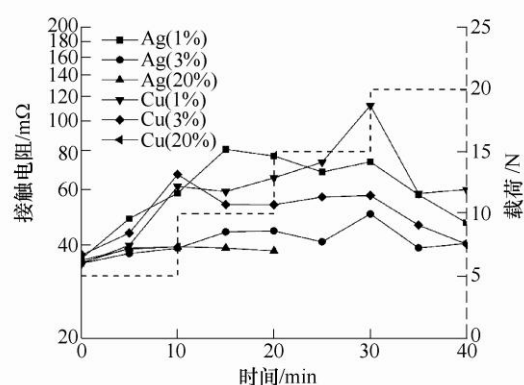
2.2 Ti-Ag/TiN-Ag 和 Ti-Cu/TiN-Cu 膜层抗磨性能

为了研究不同含量和种类的导电填料对 TiN 膜层载流抗磨性能的影响,对 Cu 球施加恒压 (1.5 V) 和逐步递增的阶梯载荷 (5~20 N),如图 3a 所示,当膜层中 Ag(Cu)含量在 1%时,随着载荷的增大,COF

随之升高,直到载荷增加到 20 N 时,曲线有着较为明显的降低。当 Ag(Cu)含量为 3%时,含 Ag 膜层的 COF 整体呈增大趋势,而含 Cu 膜层的 COF 较为稳定,且在较高载荷下(>10 N)表现出了相对优秀的减摩性能。Ag(Cu)含量增加到 20%时,COF 在低载荷 (5 N) 下较低随后逐渐增大,随着载荷增加到 10 N 时, TiN-Cu 膜层首先失效, TiN-Ag 膜层的 COF 先增大后减小,并在载荷增加到 15 N 时失效。



(a) 摩擦因数



(b) 接触电阻

图 3 载流干摩擦下的膜层性能

图 3b 示出了不同 Ag(Cu)含量的膜层接触电阻变化趋势。含量在 1%时电流波动较大,随着载荷的上升 ECR 继续增大,但载荷增加到 20 N 时 ECR 下降到较低值。当 Ag(Cu)含量在 3%时, TiN-Cu 膜层的接触电阻和电流波动随着试验的进

行逐渐增大, TiN-Ag 膜层的 ECR 和电流波动在增大到 20 N 时骤降。当 Ag(Cu)含量增加到 20% 时, TiN-Ag 膜层的 ECR 始终较低, 并在停机后基本无变化。

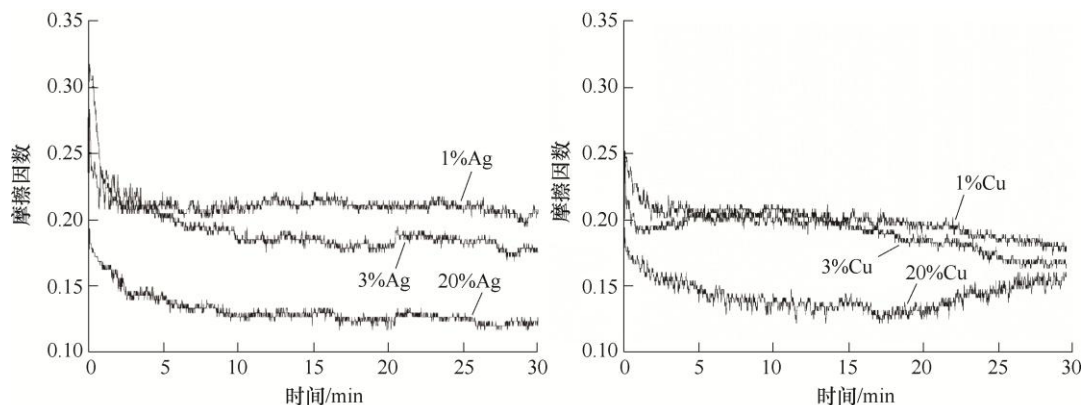
通过对膜层在载流情况下的干摩擦试验可知, 含 3% Cu 的膜层 COF 较稳定, 在高载荷下尤其明显, 说明摩擦状态没有发生改变, 膜层不存在明显的磨损或破裂。含 1%Ag、3%Ag 和 1%Cu 的三种膜层 COF 逐渐升高并在 20 N 载荷时减小, ECR 也有类似的变化, 说明膜层在 20 N 载荷时部分破裂, Cu 基底直接参与摩擦。在 20%含量下的膜层其摩擦曲线随着载荷的增大产生突变, 并分别在 10 N 和 15 N 时发生停机, 说明膜层已经破裂并产生了恶劣的摩擦环境。通过以上对比可知 3%Cu 的加入对膜层的抗磨性能有极大的改善。

2.3 Ti-Ag/TiN-Ag 和 Ti-Cu/TiN-Cu 膜层在脂润滑下的载流摩擦学性能

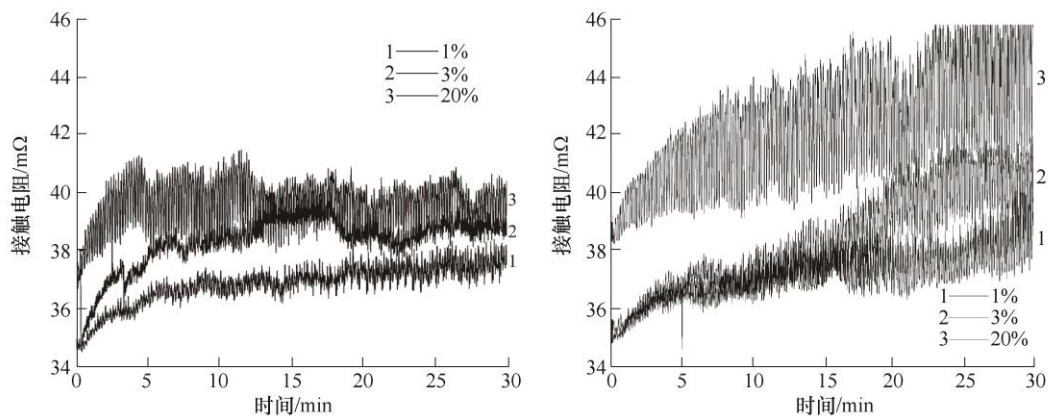
图 4a 显示了膜层在脂润滑下的载流摩擦磨损试验的 COF 曲线, 其中载荷 10 N, 电压 1.5 V, 频率 2 Hz。当 Ag(Cu)含量为 1% 时, COF 稳定在 0.19

附近并伴有轻微下降。当 Ag 含量为 3% 时, COF 稳定在 0.21 左右并在 25 min 时轻微下降; 而当 Cu 含量在 3% 时, 其 COF 开始时较高约为 0.21, 逐渐降低, 直到稳定在 0.17, 表明 GLG 和膜层产生了较好的协同润滑效果。Ag 含量 20% 时, COF 逐渐降低并最终稳定在约 0.125; 而 Cu 含量 20% 时, COF 先降低后上升并最终稳定在 0.16。通过图 4b 可以发现, 相比含 Cu 膜层, 含 Ag 膜层具有较低且稳定的 ECR 和接触电阻标准差(SD of ECR), 而含 Cu 膜层的 ECR 和 SD of ECR 随着时间的增加而增加。

通过图 5a、5b 可知, 当 Ag(Cu)含量为 1% 时平均 ECR 最低, 其中 TiN-Ag 膜层的 ECR 稳定在 37 mΩ, 比 TiN-Cu 膜层的略低。随着 Cu 含量的增加, ECR 和 SD of ECR 均有较大的升高; Ag 含量的增加导致 ECR 逐渐升高, 而 SD of ECR 变化较小。图 5c 表明含 3%Ag(Cu)膜层的磨损率最低, 含 Cu 镀膜在低含量下(1%, 3%)展现出比含 Ag 镀膜更为优异的抗磨性能。



(a) Ti-Ag/TiN-Ag和Ti-Cu/TiN-Cu膜层在GLG润滑下的摩擦因数(COF)



(b) Ti-Ag/TiN-Ag和Ti-Cu/TiN-Cu膜层在GLG润滑下的接触电阻(ECR)

图 4 不同 Ag(Cu)含量的膜层在脂润滑下的载流摩擦试验

图 6 和图 7 为 SEM 对磨痕扫描图片。这些磨痕均在 GLG 润滑下进行, 并对摩擦副施加恒定载荷 10 N 和电压 1.5 V, 且频率为 2 Hz。图 6 表明, 当膜层中 Ag 含量为 1% 时, 膜层表面存在明显的撕脱、轻微的犁沟和椭圆形熔滴, 并伴有较为明显的抛光现象, 说明膜层产生了较为严重的疲劳磨损、并伴有轻微的黏着磨损和磨粒磨损。当 Ag 含量的升高到 3% 时, 磨痕非常轻微, 撕脱现象和黏附物明显减轻, 但熔滴依旧存在。随着 Ag 含量继续上升到 20%, 磨痕表面出现大量的犁沟, 说明膜层存在剧烈的磨粒磨损。如图 7 所示, 当 Ti-Cu/TiN-Cu 膜层中 Cu 含量为 1% 和 3% 时, 磨痕表面的犁沟和撕脱现象均轻于同含量下的 Ti-Ag/TiN-Ag 膜层, 表面熔滴也较少, 表明 Cu 的加入更有利于减轻膜层的疲劳磨损和粘着磨损, 提升了膜层抗电弧侵蚀能力。

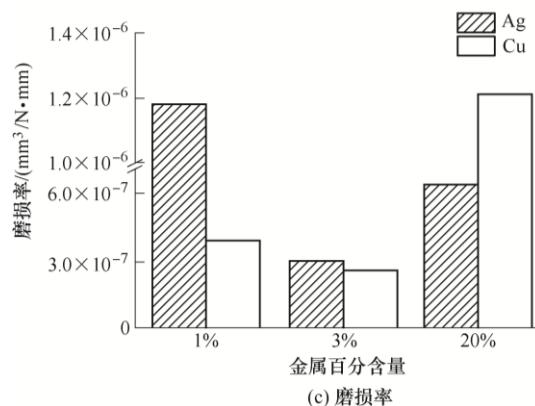
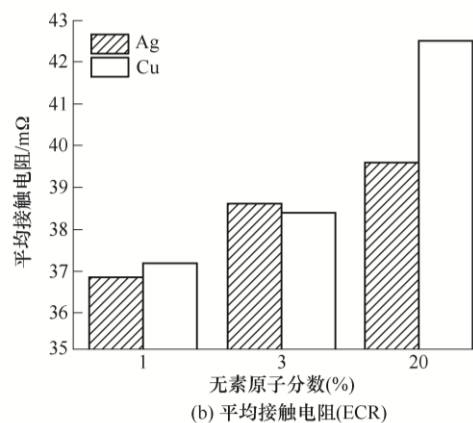
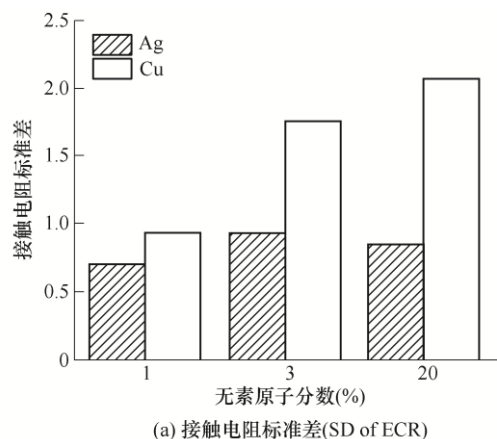
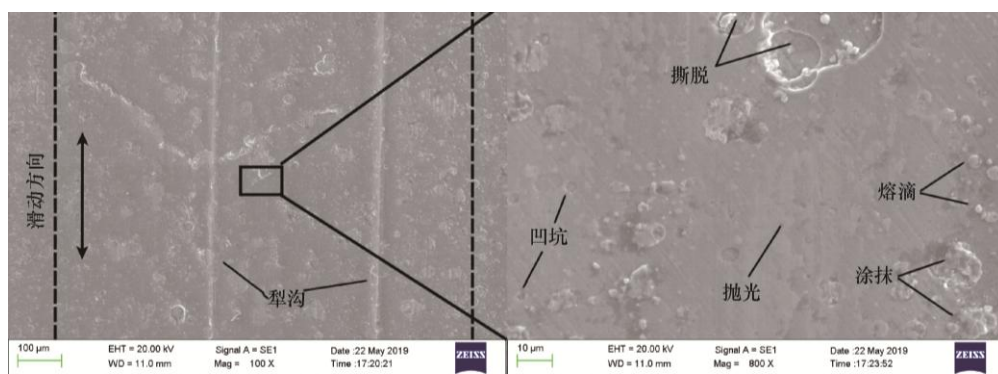
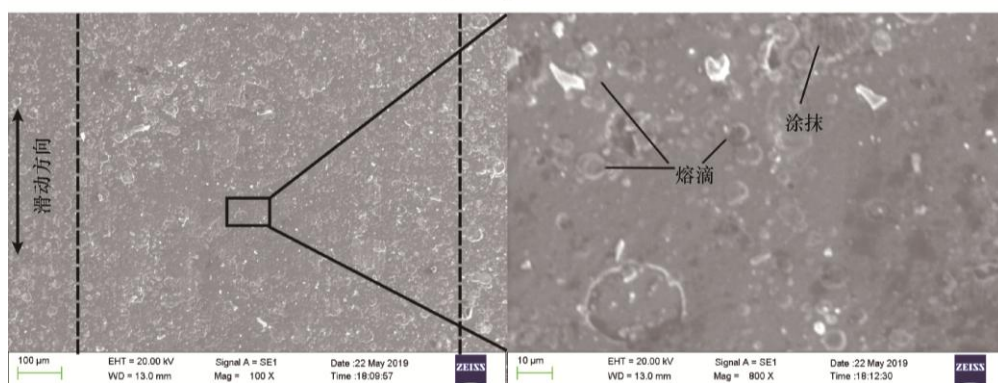


图 5 不同 Ag(Cu) 含量的膜层的接触电阻和磨损率对比

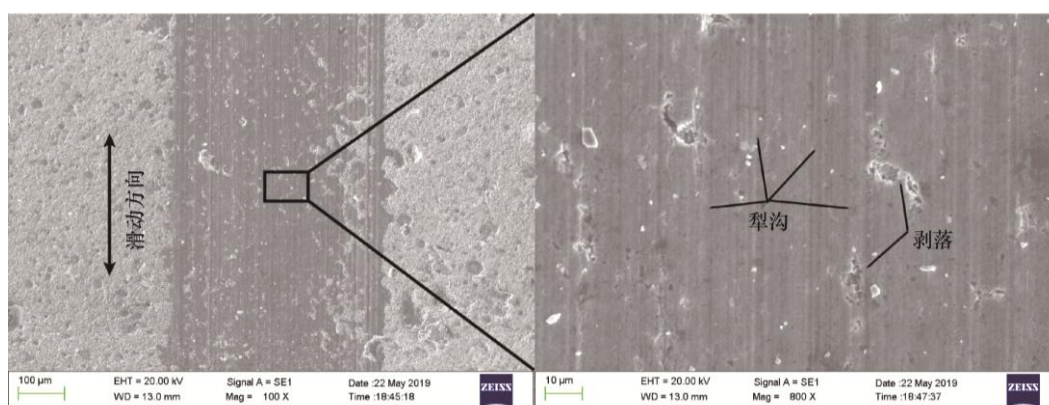
这和图 5c 显示磨损量的对比相一致, 即同含量下的 Cu 的加入提高了膜层的抗磨能力。但随着 Cu 含量的继续升高 (20%), 出现严重的犁沟现象, 这表明 Cu 的大量加入同样造成了更剧烈的磨粒磨损。



(a) 1% Ag-GLG

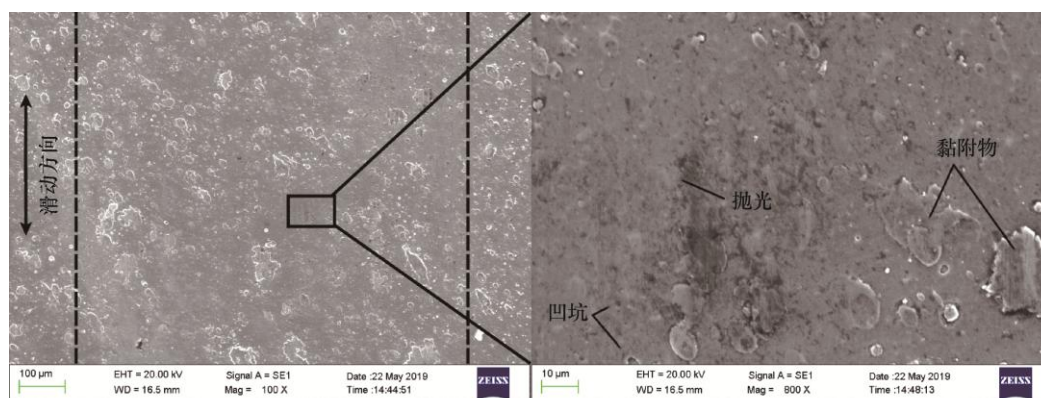


(b) 3% Ag-GLG

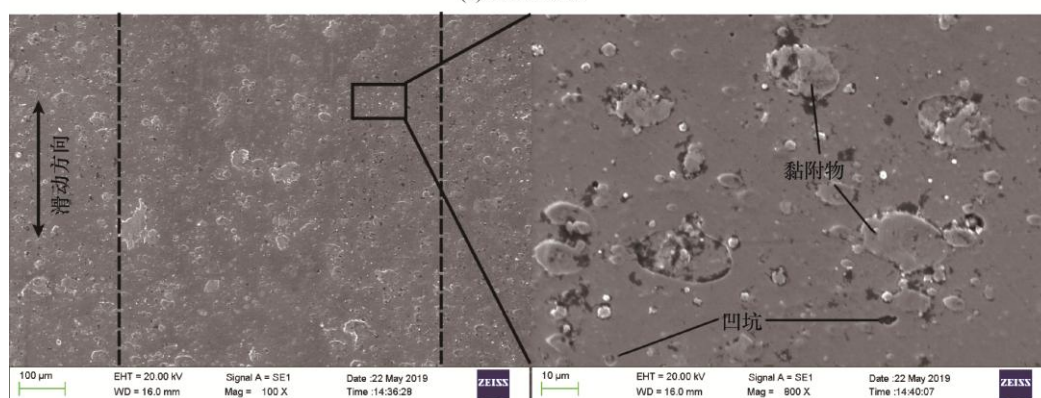


(c) 20%Ag-GLG

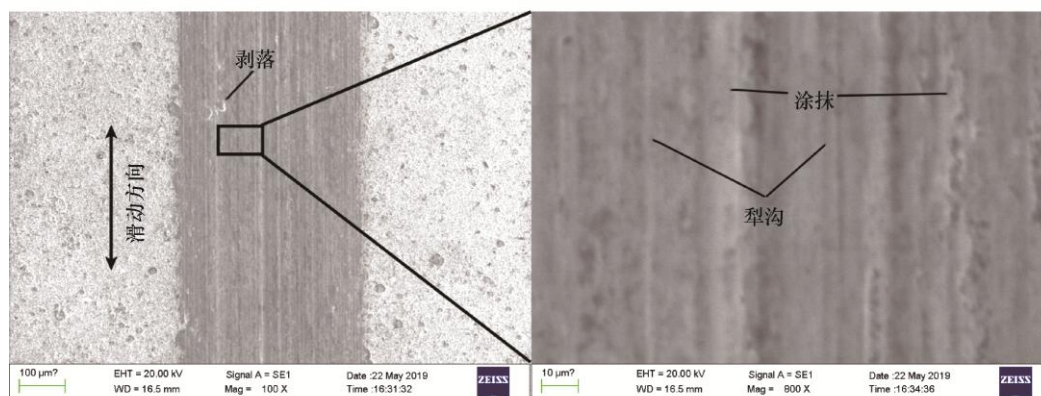
图 6 不同 Ag 含量的 Ti-Ag/TiN-Ag 膜层在脂润滑下的载流摩擦试验的磨痕



(a) 1%Cu-GLG



(b) 3%Cu-GLG



(c) 20%Cu-GLG

图 7 不同 Cu 含量的 Ti-Cu/TiN-Cu 膜层在脂润滑下的载流摩擦试验的磨痕

2.4 磨损机理分析

图 8 对磨痕表面进行拉曼光谱分析, 用来确认磨痕表面石墨烯的物理吸附情况。Raman 光谱分析表明, 谱图在 $1\,350\text{ cm}^{-1}$ (D) 和 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ (G) 波段附近产生了强烈的特征峰, 说明石墨烯在磨痕表面存在物理吸附。D 峰的产生源于无序的 sp^2 碳原子的呼吸模式, 是由于石墨烯中存在缺陷。 $1\,580\text{ cm}^{-1}$ 处强烈的 G 峰源自 sp^2 原子对的面内键延伸和 sp^3 碳原子的存在。为了得知石墨烯的堆叠和缺陷情况, 对 D 峰和 G 峰的峰强进行比较, 发现其 ID/IG 比小于 1, 说明其在摩擦过程中一定量的碳原子产生了 SP^3 杂化。ID/IG 比的增大表明了缺陷的增多或石墨烯层数的减少^[22]。在 $1\,200\text{ cm}^{-1}$ 处产生的较轻特征峰是由于 C-C 键反对称伸缩振动, 但在 $2\,800\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$ 范围内无明显吸收峰形成, 说明此峰源自 PAG 在运行过程中部分高温裂解产生的无定型碳。

图 9 通过 EDS 对 TiN-Ag(3%) 和 TiN-Cu(3%) 膜层表面磨痕的吸附情况进行更加深入的分析。图 9a 的磨痕表面 C 元素和 O 元素均有微弱的升高, 磨痕

表面除过石墨烯还存在和 PAG 的吸附, Cu 元素的增加是由于 Cu 球在磨痕表面形成转移膜。同时, 图 9b 显示磨痕表面的 C、O 和 Cu 元素均有所增加, 说明石墨烯和 PAG 在该磨痕表面同样有吸附膜形成; 吸附膜的产生增强了膜层的摩擦学性能, 但产生的 PAG 吸附膜导致膜层导电性能变差, 这降低了膜层的电学性能。

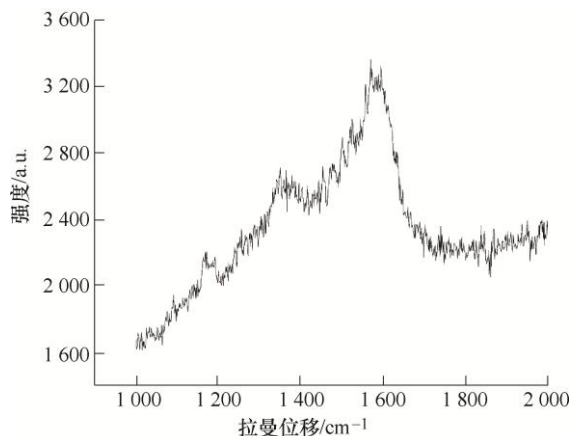
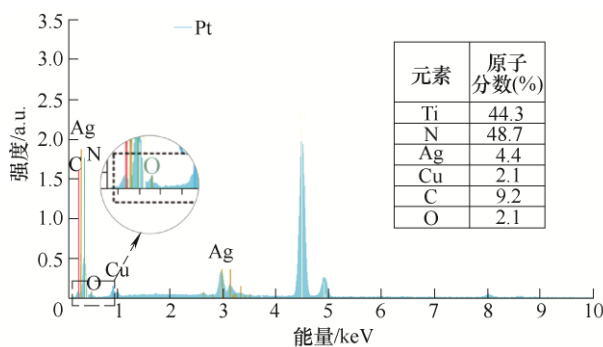
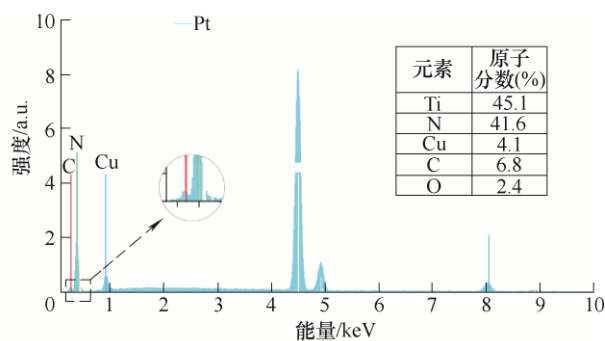


图 8 磨痕的拉曼光谱分析



(a) Ti-Ag/TiN-Ag(3%) 磨痕表面元素



(b) Ti-Cu/TiN-Cu(3%) 磨痕表面元素

图 9 GLG 润滑下的磨痕的 EDS 元素分析

3 讨论

在载流摩擦过程中, Ag(Cu) 的添加增强了 TiN 膜层的摩擦学性能和电学性能, 润滑脂中含有的导电能力强的石墨烯和弱极性 PAG 基础油不但降低了接触电阻而且容易在摩擦副表面产生物理吸附膜或化学反应膜, 提高了表面的摩擦学性能。

Ag(Cu) 含量为 1% 时, 含 Ag 膜层的减摩效果好于含 Cu 膜层。Ag 较好的自润滑性成为主要的影响因素, 但其抗磨能力较弱, 磨损率远高于 Cu 膜层。主要原因如下: 在载流往复运动的过程中, 较低的 Ag 含量导致膜层不易产生偏析现象, 而且容易在接触区域聚集热量, 与配副和其磨屑的交变应力的共同作用下造成膜层结构缺陷直至产生裂纹和剥落,

剥落的硬质磨屑在摩擦过程中又会对膜层产生三体磨损。由于 Cu 较为优异的机械性能, 不但可以增加膜层与 Cu 基材的结合力, 还抑制了膜层缺陷的产生, 这对防止严重磨损的产生有积极的意义。在载流摩擦中触头的往复运动产生了轻微的电弧侵蚀现象也会导致熔滴的产生, 这进一步降低膜层表面质量。除此之外, 由于膜层 Ag(Cu) 含量较少, 镀层表面在载流摩擦下不易偏析产生富 Ag(Cu) 层, 粗糙峰顶难以塑性变形, 在较大的压强下导致润滑膜部分失效, PAG 中的弱极性基团也很难形成表面吸附膜, 导致磨损的进一步加剧。

Ag(Cu) 含量为 3% 时, 磨损率降到了最低, 抗磨能力均得到了很大的提升, 含 Cu 的膜层抗磨性能稍好。主要原因如下: Ag(Cu) 含量的升高增强了偏析现象, 有助于提高膜层的导热性和电导率, 减

少了热量的产生和聚集,抑制撕脱现象的形成。但熔滴的产生说明含量的增加并未明显抑制膜层电弧侵蚀现象。Ag(Cu)的继续添加和偏析效应的增强降低了 Cu 配副与膜层表面的硬度差,减轻了 Cu 配副的严重磨损,进而抑制了硬质磨屑的产生,有助于润滑膜和表面吸附膜的形成,从而形成稳定的边界摩擦。相比 Ag 的添加,Cu 的加入更有利于提高膜基间结合力和膜层软化温度,结合其自身优异抗磨性能,这使膜层不易剥落产生硬质磨屑,进一步提高膜层摩擦学性能。

Ag(Cu)含量在 20%时,减摩性能有了明显的改观,但抗磨性能却大幅降低。主要原因如下: PAG 大量吸附于含 Cu(Ag)金属量较多的膜层表面和软质金属本身良好的固体润滑效果。但是,Ag(Cu)纳米晶粒的大量存在阻碍了 TiN 晶体的长大,导致 TiN 主要以微晶体的形式存在于膜层中,这降低了膜层机械结构的稳定性,导致膜层产生剧烈的磨损。

Ti-Ag/TiN-Ag 膜层在不同含量下都表现出较低的 SD 值,而 ECR 值也与 Ti-Cu/TiN-Cu 膜层相当或略低。主要是由于 Ag 相对于 Cu 更好的自润滑性能和更低的电阻率。除此之外,摩擦学方面的原因也应被考虑。当 Ag(Cu)在膜层中含量较低时(1%),润滑膜易失效且有机吸附膜难以形成,对副之间易直接接触,从而产生低且稳定的接触电阻。当 Ag(Cu)含量的升高到 3%,由于膜层表面偏析效应的产生,更多的 Ag(Cu)聚集在表层导致膜层易塑性变形,实际接触面积增大,从而产生较厚的润滑膜。膜层表面也容易形成 PAG 吸附膜,增加了镀层表面的接触电阻。随着 Ag(Cu)含量的继续增加(20%),通过变形和微剪切效应使膜层接触表面增大,GLG 润滑膜在低压强下变厚,导致膜层表面接触电阻和波动幅度增大。材料的化学性质也是影响膜层 ECR 的重要因素,接触区域较高的电阻会导致接触面产生大量热,随着试验的进行,在富 Cu 的磨损表面上逐渐形成氧化层,加剧焦耳热的产生,导致润滑脂部分焦化失效,进一步增加 ECR 和其波动幅度;而富 Ag 表面由于其接触电阻较小且导热性能优异,不易形成氧化层或形成的氧化层阻值较低,产生热量相对较低,润滑脂不易产生焦化现象,从而抑制 ECR 的增加和波动的产生。

4 结论

(1) Ti-Cu/TiN-Cu 膜层在 Cu 含量为 1%和 3%时展现出优异的抗磨性能; Ag 含量为 20%的

Ti-Ag/TiN-Ag 膜层在低载荷下(≤ 10 N)的减摩性能较好。

(2) GLG 润滑脂提高了膜层的抗磨和减摩性能,改善了 ECR 和电流稳定性。

(3) 在脂润滑条件下,Cu(Ag)含量为 3%时膜层的电流稳定度和抗磨性能最佳,Ti-Ag/TiN-Ag 膜层的电流稳定性好而 Ti-Cu/TiN-Cu 膜层抗磨性能优异。

参 考 文 献

- [1] LIU X, CAI Z, HE J, et al. Effect of elevated temperature on fretting wear under electric contact[J]. *Wear*, 2017, 376-377: 643-655.
- [2] SUNG I H, KIM J W, NOH H J, et al. Effect of displacement and humidity on contact resistance of copper electrical contacts[J]. *Tribology International*, 2016, 95: 256-261.
- [3] RUDOLPHI Å K, JACOBSON S. Gross plastic fretting mechanical deterioration of silver coated electrical contacts[J]. *Wear*, 1996, 201(1): 244-254.
- [4] SENOUCI A, ZAIDI H, FRENE J, et al. Damage of surfaces in sliding electrical contact copper/steel[J]. *Applied Surface Science*, 1999, 144-145: 287-291.
- [5] GRANDIN M, WIKLUND U. Influence of mechanical and electrical load on a copper/copper-graphite sliding electrical contact[J]. *Tribology International*, 2018, 121: 1-9.
- [6] CHEN J, XIA Y, HU Y, et al. Tribological performance and conductive capacity of Ag coating under boundary lubrication[J]. *Tribology International*, 2017, 110: 161-172.
- [7] WITTMER M, STUDER B, MELCHIOR H. Electrical characteristics of TiN contacts to N silicon[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(9): 5722-5726.
- [8] 何家文, 李文梅. 气相沉积 TiN 和 Ti(C, N) 镀层的热磨损性能[J]. *摩擦学学报*, 1994, 14(3): 205-212.
HE Jiawen, LI Wenmei. Wear of vapor deposited TiN and Ti(C, N) at elevated temperature[J]. *Tribology*, 1994, 14(3): 205-212.
- [9] 刘德宝, 崔春翔. 氮化物陶瓷颗粒增强铜基复合材料的干摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2006, 26(1): 54-59.
LIU Debao, CUI Chunxiang. Study on dry friction and wear properties of copper-matrix composites reinforced with nitrides ceramics particles[J]. *Tribology*, 2006, 26(1): 54-59.
- [10] PEDROSA P, MACHADO D, LOPES C, et al.

- Nanocomposite Ag: TiN thin films for dry biopotential electrodes[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 285: 40-48.
- [11] DE LOS ARCOS T, OELHAFEN P, AEBI U, et al. Preparation and characterization of TiN-Ag nanocomposite films[J]. *Vacuum*, 2002, 67(3): 463-470.
- [12] HAN J G, MYUNG H S, LEE H M, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti-Ag-N and Ti-Cr-N superhardNanostructured coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 174-175: 738-743.
- [13] LI Z G, MIYAKE S, KUMAGAI M, et al. HardNanocomposite Ti-Cu-N films prepared by d.c. reactive magnetron co-sputtering[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 183(1): 62-68.
- [14] ZHAO J, FENG H J, TANG H Q, et al. Bactericidal and corrosive properties of silver implanted TiN thin films coated on AISI317 stainless steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, 201(9): 5676-5679.
- [15] 邱维维, 金杰, 吕丽丽, 等. IBAD 制备 WS_2 -Ag 固体润滑膜长期存储后的摩擦磨损性能[J]. *机械工程学报*, 2018, 54(6): 41-47.
- QIU WeiWei, JIN Jie, LÜ Lili, et al. Friction and wear properties of a long-term storage WS_2 -Ag films prepared by IBAD technology[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2018, 54(6): 41-47.
- [16] JU H, YU L, YU D, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of TiN-Ag films deposited by reactive magnetron sputtering[J]. *Vacuum*, 2017, 141: 82-88.
- [17] XI Y, YANYUN B, KEWEI G, et al. Residual stress and microstructure effects on mechanical, tribological and electrical properties of TiN coatings on 304 stainless steel[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(13): 15851-15858.
- [18] 葛翔宇, 夏延秋, 冯欣, 等. 锂盐型电力复合脂的导电性和摩擦学性能[J]. *机械工程学报*, 2015, 51(15): 61-66.
- GE Xiangyu, XIA Yanqiu, FENG Xin, et al. Electrical Conductivities and tribological properties of lithium salts conductive grease[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2015, 51(15): 61-66.
- [19] FAN X, XIA Y, WANG L, et al. Multilayer graphene as a lubricating additive in bentone grease[J]. *Tribology Letters*, 2014, 55(3): 455-464.
- [20] BAI Y, YAN L, WANG J, et al. Tailoring film agglomeration for preparation of silver nanoparticles with controlled morphology[J]. *Materials & Design*, 2016, 103: 315-320.
- [21] BARNÁ P B, ADAMIK M. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models[J]. *Thin Solid Films*, 1998, 317(1): 27-33.
- [22] WANG J, GUO X, HE Y, et al. Tribological characteristics of graphene as grease additive under different contact forms[J]. *Tribology International*, 2018, 127: 457-469.
- 作者简介: 夏延秋(通信作者), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为合成润滑油及高性能添加剂的合成与制备、润滑油及其添加剂的摩擦化学、机械设备的润滑原理和润滑技术、功能化材料的制备和摩擦润滑、设备的润滑与监测。
E-mail: xiayq@ncepu.edu.cn
- 林飞虎, 男, 1992 年出生, 博士研究生。主要研究方向为功能化膜层的制备和载流摩擦润滑。
E-mail: linfeihuol@163.com