

自配副铜的离子液体-化学镀银膜复合润滑

宇文飞燕¹, 闻小琴¹, 张武², 姚瑞清¹, 吕晋军¹

(1.西北大学 化学与材料科学学院, 西安 710127; 2.西安创联超声技术有限责任公司, 西安 710065)

摘要: **目的** 考察高接触应力下自配副铜在离子液体-银膜(化学镀银膜和电镀银膜)复合润滑下的摩擦学性能, 比较化学镀银膜与电镀银膜的差别。 **方法** 在 T2 铜表面分别制备了化学镀银膜和电镀银膜, 采用栓盘接触式往复滑动摩擦磨损试验机, 在平均赫兹接触应力为 0.77 GPa 和滑动速率为 0.76 mm/s 的条件下, 评价了两种银膜(盘)与铜(栓)在离子液体 LP108 润滑下的摩擦学性能。 **结果** 在无润滑条件下, 自配副铜出现高摩擦系数(2.5)、严重粘着磨损。相同条件下, 在含磷氟的 LP108 润滑下, 自配副铜发生中等程度的粘着磨损。银膜和离子液体复合润滑可有效改善自配副铜的摩擦学性能, 电镀银膜的稳态摩擦系数为 0.5 左右, 而化学镀银膜抗粘着性能更佳, 其摩擦系数为 0.3 左右。 **结论** 离子液体-银膜复合润滑有效降低了自配副铜在高接触应力下的粘着, 从而改善了摩擦学性能。在离子液体润滑下, 化学镀银膜在摩擦界面形成数十纳米厚的转移膜(栓)和摩擦层(盘), 从而有良好的抗粘着性能。

关键词: 铜; 自配副; 离子液体; 银膜; 化学镀; 电镀; 复合润滑

中图分类号: TG146.3; TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)06-0145-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.06.021

Synergistic Lubrication of Self-mated Cu by Ionic Liquid-Electroless Ag Film

YUWEN Fei-yan¹, WEN Xiao-qin¹, ZHANG Wu², YAO Rui-qing¹, LYU Jin-jun¹

(1.School of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China;

2.Xi'an Chuang Lian Ultrasonic Technology Co., Ltd, Xi'an 710065, China)

ABSTRACT: The work aims to study tribological properties of self-mated copper under synergistic lubrication of ionic liquid-silver film (electroless silver film and electroplated silver film) under a high contact stress, and compare the electroless silver film and electroplated silver film. The electroless silver film and electroplating silver film was prepared separately on T2 copper substrate. Tribological properties of two silver films (disk) and copper (pin) lubricated by ionic liquid LP108 were evaluated with a disk-pin contact reciprocating friction and wear tribo-meter at average Hertz contact stress of 0.77 GPa and sliding speed of 0.76 mm/s. The unlubricated self-mated copper had high friction coefficient of 2.5 and suffered severe adhesive wear. Moderate adhesive wear occurred on the self-mated copper lubricated by ionic liquid LP108. The synergistic lubrication of ionic liquid and silver film could effectively improve tribological properties of self-mated copper. Steady-state friction coefficient of

收稿日期: 2018-03-29; 修订日期: 2018-05-15

Received: 2018-03-29; Revised: 2018-05-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(51775434); 陕西省 2016 年百人计划

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation (51775434) and Hundred Talent of Shaanxi Province 2016

作者简介: 宇文飞燕(1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为电接触摩擦学。

Biography: YUWEN Fei-yan (1994—), Female, Master student, Research focus: tribology for electrical contact.

通讯作者: 吕晋军(1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为摩擦学。

Corresponding author: LYU Jin-jun (1971—), Male, Doctor, Professor, Research focus: tribology.

the electroplated silver film was nearly 0.5, and that of electroless silver film was nearly 0.3. The electroless silver film exhibited better anti-sticking property. The synergistic lubrication of ionic liquid-silver film effectively reduces adhesion of self-mated copper under high contact stress, and further improves its tribological properties. The electroless silver film has excellent anti-sticking property under ionic liquid lubrication due to the formation of thin transfer film (pin) and friction layer (disk) on friction interface.

KEY WORDS: copper; self-mated; ionic liquid; silver film; electroless plating; electroplating; synergistic lubrication

电接触摩擦学（亦称载流摩擦学）有重要的应用背景和理论研究意义，是摩擦学研究的前沿课题之一^[1-3]。从电接触性能（低接触电阻和电噪音）方面考虑，铜/铜摩擦副（以下简称自配副铜）在高接触应力和低滑动速率的无润滑条件下工作是有利的。但在上述条件下，自配副铜面临严重的摩擦学问题，即严重的界面粘着，导致高摩擦系数、严重磨损，并由此引发不稳定的接触电阻甚至断路。Antler自20世纪60年代起系统地开展了自配副贵金属和自配副铜的电接触摩擦学研究，揭示了在无润滑条件下船头磨损（Prow Wear）的形成与演变^[2-3]。他还以金为研究对象，系统考察并揭示了金在碳氢类润滑油和硅油润滑下的摩擦学性能，发现含卤素的碳氢类润滑油对金有良好的润滑效果^[4]，其润滑性与活性元素卤素有关，然而这些碳氢类润滑油均为电的不良导体。由于时代的原因，Antler没有开展导电类液体润滑剂对船头形成摩擦副的摩擦学影响研究。

除Ga-In类液态金属^[5]外，离子液体是目前已知的导电类液体润滑剂之一。离子液体是指在室温或室温附近呈液态、完全由正负离子构成的熔盐体系，一般是由特定的体积相对较大的有机阳离子和体积相对较小的无机或有机阴离子通过库仑力结合构成。研究表明：含磷氟元素的离子液体（如LP106、LP108）有较好的润滑性能^[6-7]。因此，离子液体应用于电接触摩擦学的潜力巨大。

离子液体可以作为自配副铜的润滑剂，消除或降低船头磨损，但在接触应力高于离子液体的承载能力（极压值）条件下，仅仅依靠离子液体降低铜/铜摩擦界面的强粘着是不够的。而通常使用的极压抗磨添加剂所依赖的边界润滑膜，虽对摩擦学性能有利，但这类边界润滑膜导电性较差，故一般不予考虑。通过液体润滑和固体润滑复合有望解决这一问题，从而解决自配副铜电接触性能和摩擦学性能不可兼顾的矛盾。根据我们的工作基础^[8-9]，本文以软金属银膜和离子液体为复合固体润滑。目前用于制备银膜的工艺方法很多^[10-12]，其中电镀银膜最为常见，而化学镀银膜是一种可替代电镀银膜的工艺^[13]，因此，本文拟考

察化学镀银膜和电镀银膜与离子液体复合润滑下的摩擦学性能，并比较化学镀银膜和电镀银膜与离子液体的润滑匹配效果。

1 实验

1.1 化学镀银膜和电镀银膜的制备

采用商品T2紫铜（ $\phi 25\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ ）作为化学镀银膜和电镀银膜的底材，施镀前将T2紫铜用砂纸打磨、除油、酸化、敏化和活化。其中，除膜剂为等质量的氢氧化钾溶液和无水乙醇的混合物；酸化剂为10%硫酸，敏化剂为20 g/L的 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，活化剂为10%硫酸。化学镀液的主要成分是： AgNO_3 20 g/L，酒石酸钠钾 100 g/L，氨水 80 mL/L，NaOH 2.5 g/L，痕量硫脲。施镀时间1 h，镀液温度20℃，化学镀银膜厚度1 μm 。5 μm 厚电镀银膜由中航兰州飞行控制有限责任公司提供。采用日立SU8010扫描电镜、ZEISS SIGMA扫描电镜和布鲁克D8 ADVANCE X射线粉末衍射仪表征银膜的形貌与组成。

1.2 摩擦学性能测试和磨损表征

采用MFT-EC4000型栓盘接触式往复滑动摩擦磨损试验机评价自配副铜与离子液-银膜复合润滑体系的摩擦磨损性能，使用栓-盘接触模式进行往复摩擦磨损滑动，其中栓为 $\phi 3\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 的定向凝固铜（兰州理工大学提供），摩擦一端为 $\phi 4.4\text{ mm}$ 的半球头，盘为T2紫铜、化学镀银膜T2紫铜或电镀银膜T2紫铜，其尺寸为 $\phi 25\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 。实验条件为：载荷10 N（平均赫兹接触应力为0.77 GPa），往复频率0.1 Hz，滑动速率0.76 mm/s，划痕长度3.8 mm，室温 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ，相对湿度20%~50%，无离子液体润滑的实验时间为2~31 min，离子液润滑下的实验时间为31 min。选用润滑性能良好的1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体（简称LP108），其分子结构如图1所示。在摩擦实验开始前，用微量进样器取5 μL 的LP108滴于栓盘滑动接触点，铺展情况较佳，该方法对应于Antler提出的“厚膜”润滑^[4]。采用日立SU8010扫描电子显微镜对磨痕形貌进行分析。

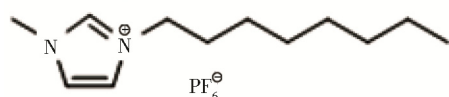
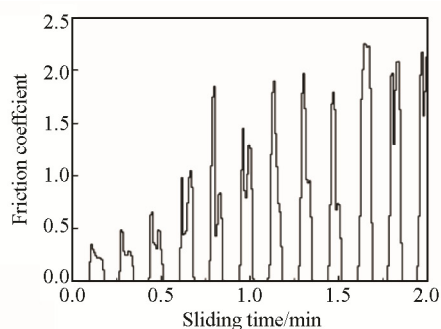


图 1 离子液体 LP108 的分子结构
Fig.1 Molecular structure of ionic liquid LP108

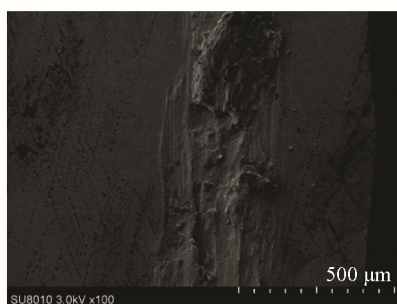
2 结果及分析

2.1 无润滑条件下自配副铜界面粘着的本质

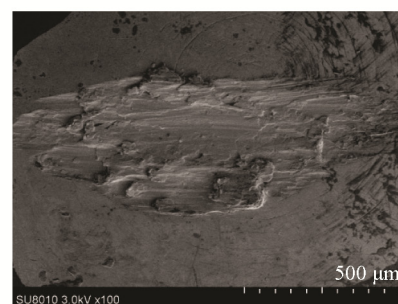
根据 Antler 的研究结果, 在高接触应力和低滑动



a 摩擦系数曲线



b 盘磨损表面形貌



c 栓磨损表面形貌

图 2 自配副铜在无润滑情况下的摩擦系数曲线及磨损表面形貌

Fig.2 Friction coefficient-time curves (a) and SEM micrographs (b, c) of self-mated Cu under no lubrication conditions

以上现象的核心问题是无润滑条件下自配副铜界面粘着的本质, 对这个问题的理解将为减弱甚至消除船头提供思路。根据 Antler 的研究结果, 在栓盘接触这样的非对称接触中, 存在非对称磨损, 即材料会发生从面积较大的一方(盘)向面积较小的一方(栓)的粘着转移, 形成船头(Prow) [2-3]。减弱或阻止界面粘着转移的发生, 即可减弱或消除船头磨损。本文以下部分将以离子液体、银膜和离子液体-银膜复合润滑对界面粘着的作用为线索, 探讨固体润滑、液体润滑和固液复合润滑的摩擦学性能和作用机制。

2.2 离子液体-银膜复合润滑下的摩擦学性能

由图 3a 可知, 当应力为 0.77 GPa 时, LP108 仅能提供约 3 min 的低摩擦系数(小于 0.3), 随后摩擦系数迅速增大至 1~1.5, 大约在滑动时间为 25 min 后摩擦系数趋于稳定。在低摩擦系数阶段, 自配副铜处于轻微磨损, 而随后出现中等程度的粘着磨损(图 3d)。离子液体的承载能力(极压值)与其自身以及铜较低的屈服强度有关。化学镀银膜对界面粘着有一定的降低作用, 摩擦系数为 1~1.5 左右(图 3b), 但银膜磨损表面以塑性流动为损伤特征(图 3f)且铜栓磨损表面有较厚的转移层(图 3g)。综合以上结果可知, 在本论文的实验条件下, 单一的离子液体和单一的化学镀银膜固体润滑对自配副铜高应力下的界

速率时, 无润滑的自配副铜出现高摩擦系数、严重粘着磨损以及磨损的转变(即初始阶段的船头磨损、中间阶段的加工硬化和销试样磨损三个阶段)。本文实验结果与 Antler 的研究结果一致, 摩擦系数高达 2.5 (见图 2a)。在空气中, 摩擦界面的自生氧化膜因不足以抵抗高接触应力而迅速破坏, 随即发生严重的界面粘着(图 2b)并形成船头(Prow)随后发生船头的加工硬化和销试样磨损。事实上, 随着法向载荷(接触应力)的增加, 无润滑自配副铜的轻微磨损向严重磨损(船头磨损)转变。

面粘着的降低程度有限。

相比之下, 离子液体-化学镀银膜复合润滑是降低自配副铜界面粘着的有效手段。由图 3c 可知, 在离子液体-化学镀银膜复合润滑下, 摩擦系数低且稳定(0.3), 远低于 LP108 润滑下(0.6)和化学镀银膜润滑下(1~1.5)的摩擦系数。从图 3h 可以看出, 化学镀银膜磨痕形状规整, 磨损表面存在薄的银摩擦层, 且铜基底施镀前的划痕仍然保留, 说明磨损未涉及到铜基底。铜栓磨损表面有薄的银转移膜(图 3i), 且冷流现象明显弱于在 LP108(图 3e)和化学镀银膜润滑下(图 3g)的。比较图 3e、图 3g 和图 3i 中栓的磨斑直径可以发现, 离子液体-化学镀银膜复合润滑下的磨斑直径最小(450 μm), 而离子液体润滑和化学镀银膜润滑的磨斑直径分别为 965 μm 和 750 μm。XPS 的结果(未列出)及 EDS 的结果表明, 铜盘磨损表面的银摩擦层和铜栓磨损表面的银转移膜厚度均为数十纳米, 且其化学态均为金属银, 离子液体以物理吸附方式存在于表面。简言之, 银摩擦层和银转移膜的作用相当于挤压抗磨添加剂与磨损表面在摩擦化学作用下形成的边界润滑膜。

2.3 复合润滑下的化学镀银膜与电镀银膜的磨损比较

图 4 和图 5 分别为离子液体-电镀银膜复合润滑

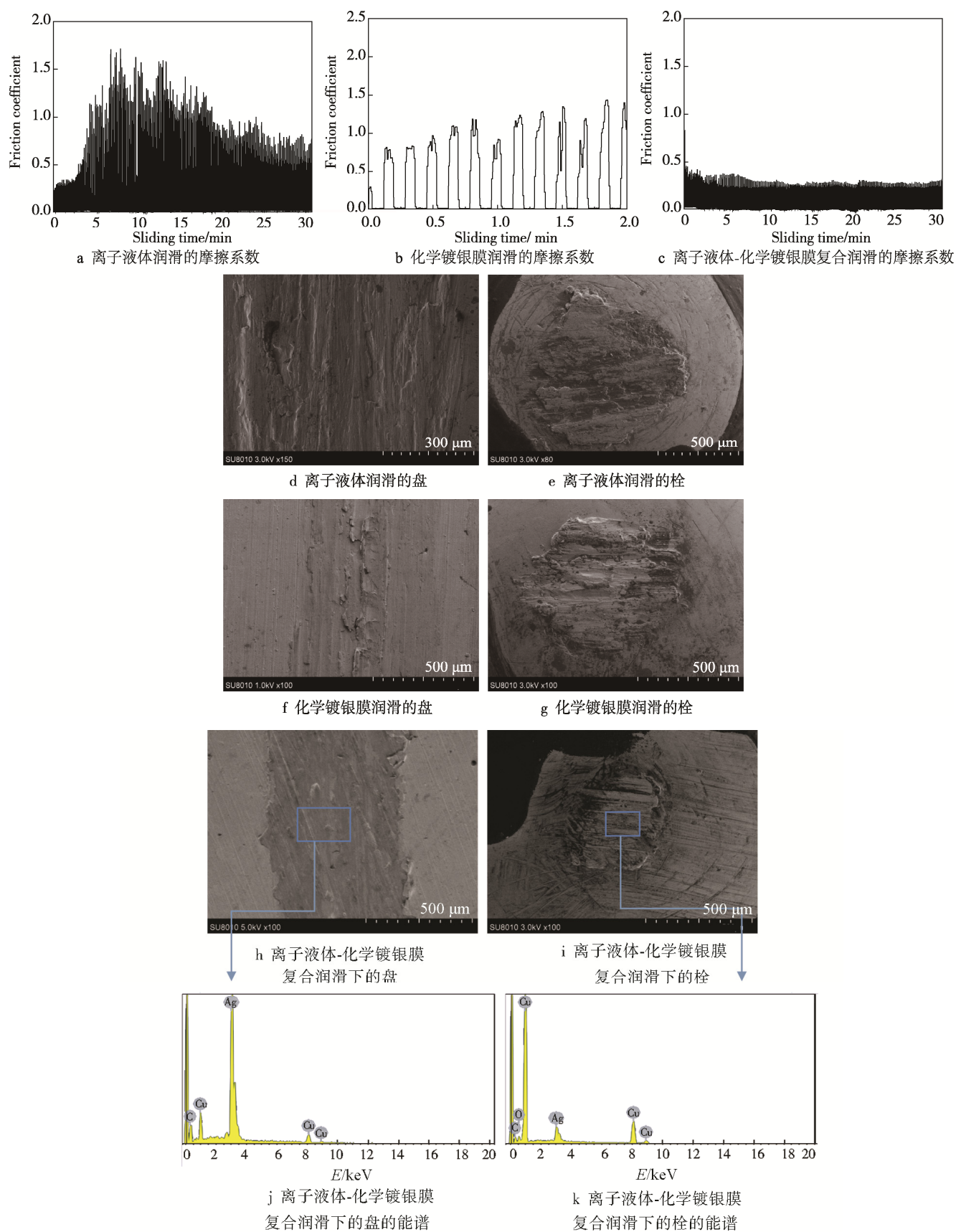


图3 自配副铜盘和栓在不同润滑条件下的摩擦系数、磨损表面形貌及能谱

Fig.3 Friction coefficient (a, b, c) and SEM micrographs (d and e, f and g, h and i) of worn surfaces of self-mated Cu disk and pin under ionic liquid, electroless Ag film and composite lubrication and EDS of disk (g) and pin (k) under composite lubrication

下的摩擦系数-时间曲线以及电镀银膜的磨损表面形貌。对比图 3c 和图 4 可知, 电镀银膜有一个 10 min 左右的不稳定高摩擦阶段, 随后摩擦系数趋于稳定, 这与化学镀银膜低而稳定的摩擦系数形成鲜明对比。电镀银膜的磨损表面较为粗糙, 且有明显的塑性流动 (见图 5)。

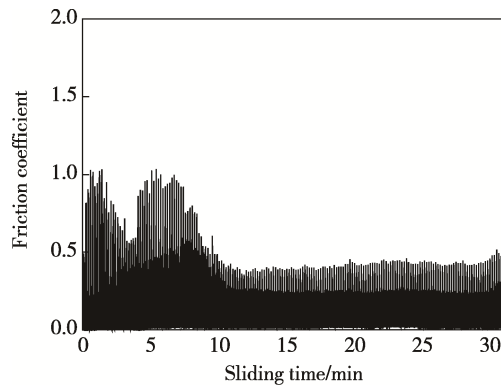


图 4 自配副铜在离子液体-电镀银膜复合润滑下摩擦系数-时间曲线

Fig.4 Friction coefficient-time curves of self-mated Cu under synergistic lubrication of ionic liquid-electroplated silver film

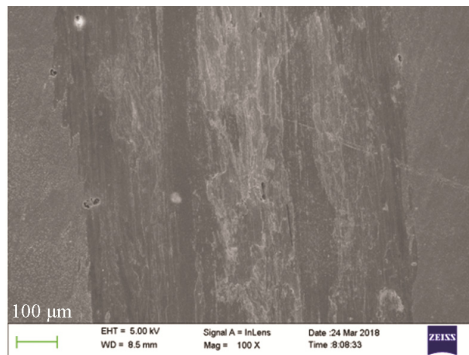
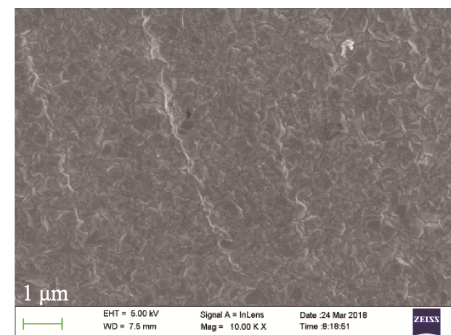


图 5 自配副铜在离子液体-电镀银膜复合润滑下盘磨损表面形貌

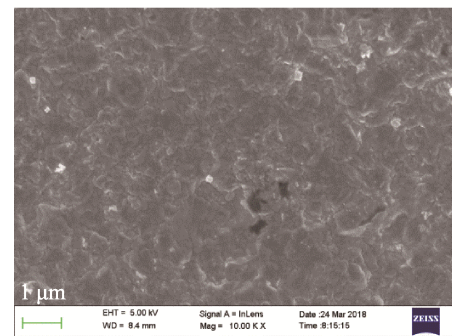
Fig.5 Worn surface morphology of self-mated Cu under synergistic lubrication of ionic liquid-electroplated silver film

如前所述, 化学镀银膜与电镀银膜在摩擦学性能上存在差异, 通常可以归因于两种施镀工艺获得的银膜结构不同, 事实上, 这两种银膜的确在微结构上存在差异。化学镀银膜晶粒较小且粒度分布较窄 (图 6a), 为等轴晶 (图 6a 和图 7), 薄膜厚度较小 (图 6a 中铜基底的划痕可见, 图 7 中铜衍射峰可见), 而电镀银膜晶粒较大 (图 6b), 为一定取向的晶粒 ((200)面择优取向, 见图 7), 薄膜厚度较大 (图 7 中铜基底衍射峰不可见)。此外, 化学镀银膜与电镀银膜的表面质量和表面粗糙度, 以及硬度和膜基结合力对摩擦学性能亦有影响。但限于篇幅, 这里不展开讨论。然而, 以上结果并不能得出电镀银膜不如化学镀银膜的结论, 这是因为, 若电镀银膜经工艺优化和厚度优化后, 有可能获得优异的摩擦学性能。

因此, 一个摩擦学问题的解决不能仅仅依赖于材料和制备工艺 (虽然有时确实有效), 而是依赖于围绕核心问题的综合知识运用。就本文涉及的摩擦学问题而言, 理解自配副铜在高接触应力下的摩擦学问题是非对称磨损, 即强界面粘着引起的船头磨损, 围绕这一问题, 采用降低界面粘着的方法, 就有可能取得效果。当然, 要将离子液体-银膜复合润滑应用于电接触场合, 还需考虑离子液体的导电性、电化学窗口以及银膜的膜基结合力等等诸多问题, 我们将另文详述。



a 化学镀银膜



b 电镀银膜

图 6 不同施镀工艺时所得银膜的形貌

Fig.6 Morphology of silver films obtained by applying different plating process: a) electroless Ag film, b) electroplated Ag film

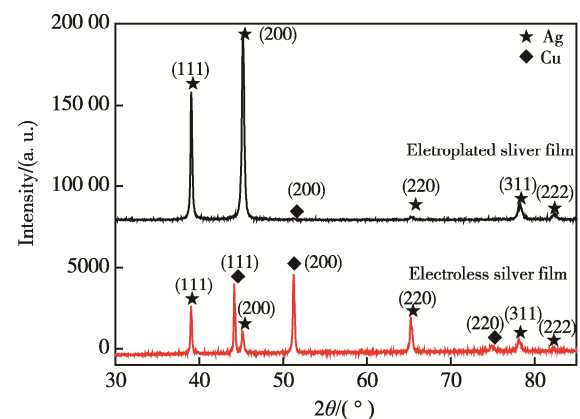


图 7 化学镀银膜与电镀银膜的相组成

Fig.7 Phase composition of electroless Ag film and electroplated Ag film

3 结论

1) 在无润滑条件下, 自配副铜在高接触应力和低滑动速率下发生船头磨损, 摩擦系数高达 2.5~3.0。

2) 在单一离子液体润滑下, 自配副铜仍然发生中等程度的粘着磨损。单一的化学镀银膜不能有效阻止摩擦界面粘着的发生。

3) 在离子液体-化学镀银膜复合润滑下, 自配副铜的摩擦系数仅为 0.3, 磨损轻微。在摩擦界面形成的纳米厚度的转移膜(栓)和摩擦层(盘)有效降低了界面粘着。

4) 在本文的银膜制备工艺和摩擦实验条件下, 化学镀银膜较电镀银膜有更加优异的摩擦学性能。

参考文献:

- [1] 张永振, 宋克兴, 杜三明, 等. 载流摩擦学[M]. 北京: 科学出版社, 2016: 182-231.
ZHANG Yong-zhen, SONG Ke-xing, DU San-ming, et al. Current Carrier Tribology[M]. Beijing: Science Press, 2016: 182-231.
- [2] ANTLER M. Processes of Metal Transfer and Wear[J]. Wear, 1964, 7(2): 181-203.
- [3] ANTLER M. Wear, Friction, and Electrical Noise Phenomena in Severe Sliding Systems[J]. A S L E Transactions, 2008, 5(2): 297-307.
- [4] ANTLER M. The Lubrication of Gold[J]. Wear, 1963, 6(1): 44-65.
- [5] BURTON R G, BURTON R A. Gallium Alloy as Lubricant for High Current Density Brushes[J]. IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 1988, 11(1): 112-115.
- [6] YE C F, LIU W M, CHEN Y X, et al. Room-temperature Ionic Liquids: A Novel Versatile Lubricant[J]. Chemical Communications, 2001, 21: 2244-2245.
- [7] LIU W M, YE C F, GONG Q Y, et al. Tribological Performance of Room-temperature Ionic Liquids as Lubricant[J]. Tribology Letters, 2002, 13: 81-85.
- [8] 曾俊菱, 海万秀, 姚瑞清, 等. $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Cu}$ 摩擦副的载流摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(1): 102-107.
ZENG Jun-ling, HAI wan-xiu, YAO Rui-qing, et al. Tribological Characteristics of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{Cu}$ Tribo-pair in Sliding Electrical Contact[J]. Tribology, 2015, 35(1): 102-107.
- [9] 杨贵荣, 阳雪衡, 吕晋军, 等. 微量离子液体润滑下铝自配副的载流摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(6): 689-696.
YANG gui-rong, YANG Xue-heng, LU Jin-Jun, et al. Tribological Behavior of Self-mated Al Lubricated by Minimal Quantity Ionic Liquid under Electrical Contact[J]. Tribology, 2014, 34(6): 689-696.
- [10] 刘海萍, 毕四富, 常健, 等. 铜基体无氰置换镀银工艺研究[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 69-71.
LIU Hai-ping, BI Si-fu, CHANG Jian, et al. Study on Non-cyanide Immersion Silver Plating on Copper[J]. Surface Technology, 2011, 40(2): 69-71.
- [11] 易伟红, 周远才. 复杂铜波导的内腔镀银工艺[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 105-107.
YI Wei-hong, ZHOU Yuan-cai. The Technology of Silver Electroplating of Complicated Copper Waveguide's Cavity[J]. Surface Technology, 2012, 41(5): 105-107.
- [12] 顾超, 朱宏喜, 任凤章, 等. 双槽电沉积法制备 Cu/Ag 纳米多层膜[J]. 表面技术, 2011, 40(4): 4-7.
GU Chao, ZHU Hong-xi, REN Feng-zhang, et al. Electrodepositing Preparation of Cu/Ag Nanoscale Multilayers in a Dual Bath[J]. Surface Technology, 2011, 40(4): 4-7.
- [13] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
JIANG Xiao-xia, SHEN Wei. The Fundamental and Practice of Electroless Plating[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000.