

超音速激光沉积石墨/Cu 复合涂层微观结构及耐磨损性能

王健君^{1,2,3}, 田凯⁴, 陈智君^{1,2,3*}, 李波^{1,2,3}, 章钢^{1,2,3}, 张群莉^{1,2,3}, 姚建华^{1,2,3}

¹浙江工业大学激光先进制造研究院, 浙江 杭州 310023;

²浙江省高端激光制造装备协同创新中心, 浙江 杭州 310023;

³浙江工业大学机械工程学院, 浙江 杭州 310023;

⁴国网宁夏电力有限公司检修公司, 宁夏 银川 750011

摘要 为了提高铜(Cu)材料的耐磨性能,扩大 Cu 材料的应用领域,采用超音速激光沉积技术在纯 Cu 表面制备了石墨/Cu 复合涂层,研究了不同石墨含量对复合涂层微观组织、显微硬度以及耐磨损性能的影响。研究表明,当原始粉末中石墨的质量分数从 5% 增加至 15% 时,复合涂层的沉积效率呈下降趋势。石墨作为一种软固体润滑剂,其在复合涂层中含量的提高会降低涂层抵抗塑性变形的能力,进而复合涂层的显微硬度随石墨含量的增加,从 122.48 HV_{0.2} 降至 95.02 HV_{0.2}。此外,复合涂层的磨损率也随涂层中石墨含量的增加而降低。故当原始粉末中石墨的质量分数为 15% 时,所制备的复合涂层具有最优的耐磨损性能,平均摩擦系数为 0.179,磨损率为 $0.71 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。不含石墨时涂层的磨损机制为黏着磨损,随着涂层中石墨含量的增加,磨损机制从黏着磨损转为磨粒磨损。

关键词 激光技术; 激光辐照; 超音速激光沉积; 石墨/Cu 复合涂层; 微观结构; 耐磨损性能

中图分类号 TN249; TG146.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1802015

1 引言

虽然铜(Cu)及 Cu 合金具有优异的延展性和良好的导电/导热性能,但是其强度和硬度低且耐磨性较差,因此其在工业和军事领域的应用受到了限制。扩大 Cu 材料的应用领域和应用深度是目前 Cu 材料研究领域的重要方向^[1-2]。在 Cu 及 Cu 合金中添加润滑相颗粒能够赋予材料优异的自润滑性能。其中,Cu 基石墨复合材料不仅具有 Cu 优异的导热性和导电性,还具有石墨的低热膨胀系数和优异的固体润滑特性^[3-4],因此该类材料被广泛应用于转子电刷、受电弓板、隔离开关等滑动电接触器件中^[5-6]。冷喷涂(CS)技术作为一种基于超音速流体动力学和高速冲击动力学的新型固态涂层制备技术^[7-8],其输入到粉末和基体中的热量很低,故可以避免粉末

的氧化、分解和相变,特别适合制备 Cu 基复合材料。

CS 技术可以分为高压 CS 技术和低压 CS 技术。低压 CS 系统的载气气压低(压力的范围为 0.6~1.2 MPa),预热温度低(温度范围为 25~600 °C),整个系统具有小体积、便于携带和低运行成本等优点,特别适合用于现场修复^[9-10]。但低压 CS 技术沉积粉末的效率较低,进而制备的涂层致密性较差。在制备 Cu 基石墨复合材料时,如果石墨固体润滑剂和 Cu 基体之间的界面结合不良,就会降低 Cu 基石墨复合涂层的服役性能。目前,利用 CS 技术在 Cu 基体上制备单一 Cu 基石墨复合涂层的相关文献较少,这也表明使用该技术制备性能优异的 Cu 基石墨自润滑复合涂层仍然是一个挑战。

收稿日期: 2021-03-29; **修回日期:** 2021-04-29; **录用日期:** 2021-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(52075495)、浙江省属高校基本科研业务费专项(RF-A2020009)、中国博士后科学基金(2020T130263, 2019M662103)

通信作者: *roll@zjut.edu.cn

将激光辐照作为外加热源引入到 CS 过程中的超音速激光沉积(SLD)技术^[11-15]是新近发展起来的一种激光复合制造技术,其能够制备致密性高、结合良好的金属涂层和复合涂层。目前通过该技术已经制备了优异的 Cu 基复合涂层^[16-17]。基于 SLD 技术的特点与优势,本文采用 SLD 技术在 Cu 基体表面制备 Cu 基石墨复合涂层,研究不同石墨含量(质量分数,下同)对复合涂层的微观组织、显微硬度、摩擦磨损性能的影响,这为 Cu 基材料表面改性及增材制造提供了一种新思路。

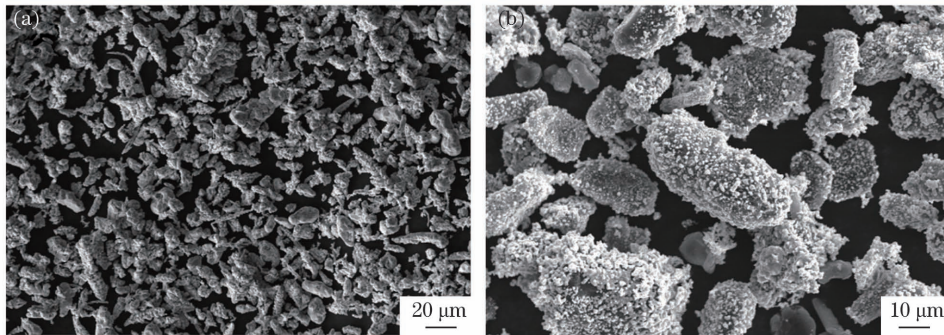


图 1 沉积粉末的微观形貌。(a)Cu 粉;(b)镀 Cu 石墨粉

Fig. 1 Micro-morphologies of deposited powders. (a) Cu powder; (b) Cu-coated graphite powder

石墨粉中 Cu 和碳的含量均为 50%。基体材料为 T1 紫 Cu,尺寸为 100 mm×50 mm×5 mm。

2.2 实验系统与涂层制备

图 2 为 SLD 系统示意图,该系统主要由光纤耦合半导体激光器、低压喷涂设备、低压气源供应装置和机械手臂组成。利用夹具将低压冷喷头与激光头固定在机械手臂上,并利用机械臂来控制二者的同步运动,激光束与粉末流间的夹角为 30°。低压喷涂的粉斑半径和激光的光斑半径分别为 6 mm 和 4 mm。SLD 系统制备石墨/Cu 复合涂层的工艺参数如表 1 所示。

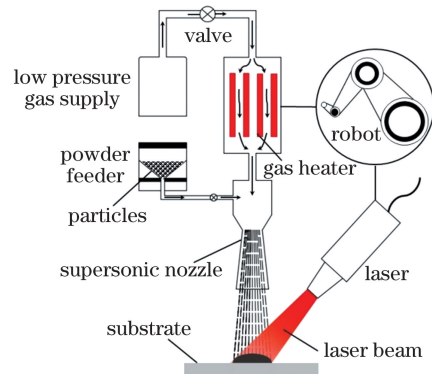


图 2 SLD 系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of SLD system

表 1 SLD 系统制备石墨/Cu 复合涂层的工艺参数

Table 1 Process parameters for graphite/Cu composite coating prepared by SLD system

Coating	Mass fraction of graphite / %	Gas pressure / MPa	Gas temperature / °C	Laser power / W	Standoff distance between supersonic nozzle and substrate / mm	Scanning velocity of supersonic nozzle / (mm·s ⁻¹)	Powder feeding rate / (g·min ⁻¹)
CuGr0	0	0.8	400	600	15	30	25
CuGr5	5	0.8	400	600	15	30	25
CuGr10	10	0.8	400	600	15	30	25
CuGr15	15	0.8	400	600	15	30	25

2.3 涂层结构与性能表征

采用扫描电子显微镜(SEM)对涂层的截面形貌和微观组织以及磨损表面进行观察;利用 X 射线

2 实验材料和方法

2.1 实验材料

实验采用的沉积粉末是由 Cu 和镀 Cu 石墨构成的混合粉末,其中黏结相为 Cu 粉,其微观形貌如图 1(a)所示。石墨与 Cu 之间的润湿性较差,故只能通过机械互锁的方式将两者结合,结合后两者间的界面结合力较弱。石墨表面镀 Cu 能够增强两者间的界面结合力^[18-19],故本文将镀 Cu 石墨粉作为 Cu 基复合涂层的自润滑相,其微观形貌如图 1(b)所示,镀 Cu

衍射仪(XRD)、能谱仪(EDS)以及拉曼光谱仪分别对涂层的物相及成分进行分析。本文采用自动式维氏硬度计进行涂层硬度测试。利用球盘式摩擦磨损

试验机对室温下复合涂层的摩擦磨损性能进行测试。利用 3D 激光共聚焦扫描显微系统测试涂层磨损表面以及截面轮廓,并通过截面轮廓计算出磨损率。

3 结果与讨论

3.1 复合涂层的截面形貌

图 3 是当激光辐照功率为 600 W 时制备的不同石墨含量的复合涂层的截面形貌图以及复合涂层与基体结合处的形貌图。可以看出,复合涂层的厚度随着原始粉末中石墨含量的增加而减小,如图 3(a)、(c)、(e) 所示。当原始粉末中石墨的含量分别为 5%、10%、15% 时,复合涂层的厚度分别为 908.2 μm (8 层,平均每层厚度为 113.5 μm)、

741.2 μm (8 层,平均每层厚度为 92.65 μm)、688.9 μm (10 层,平均每层厚度为 68.89 μm)。镀 Cu 石墨颗粒间较难通过直接撞击的方式相互结合而形成涂层,因此当原始粉末中镀 Cu 石墨含量增加时,Cu 黏结相的含量会减少,进而复合粉末整体的沉积效率会降低。此外,从图 3(a)、(c)、(e) 中涂层顶部形貌可以看出,随着石墨含量的增加,涂层顶部的凹坑变多。出现该现象的原因是随着石墨含量的增加,石墨容易与 Cu 黏结相团聚,团聚颗粒在后续载气的冲蚀下脱落形成凹坑。从图 3(b)、(d)、(f) 中可以发现,三种石墨含量配比的涂层与基体的结合情况均较好。出现该现象的原因是激光辐照对 Cu 黏结相以及基体材料具有软化作用,提高了二者的塑性变形能力,从而有利于涂层与基体的有效结合。

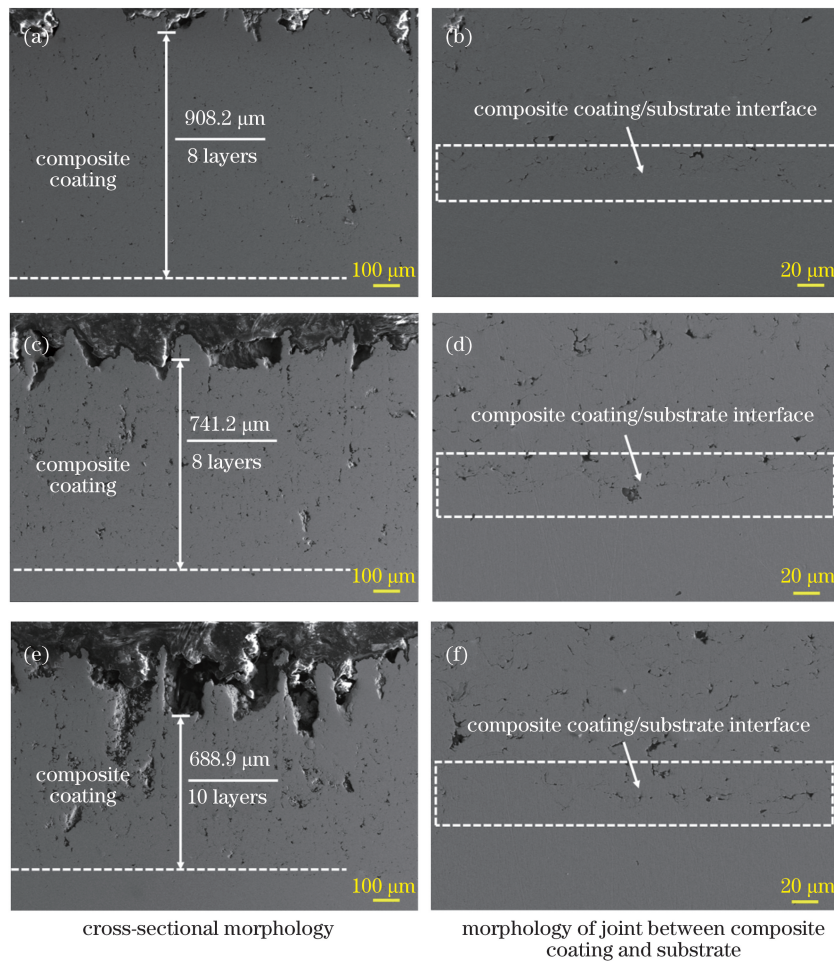


图 3 当激光辐照功率为 600 W 时,不同石墨含量的复合涂层的截面形貌图及复合涂层与基体结合处的形貌图。

(a)(b)CuGr5;(c)(d)CuGr10;(e)(f)CuGr15

Fig. 3 Cross-sectional morphologies of composite coatings with different graphite contents and morphologies of joints between composite coatings and substrates when the laser irradiation power is 600 W. (a)(b) CuGr5;

(c)(d) CuGr10; (e)(f) CuGr15

3.2 复合涂层物相及微观结构

为了探究激光辐照以及添加石墨对复合涂层物

相成分的影响,利用 XRD 对原始粉末、CuGr0 涂层与 CuGr10 涂层进行了分析测试,结果如图 4 所示。

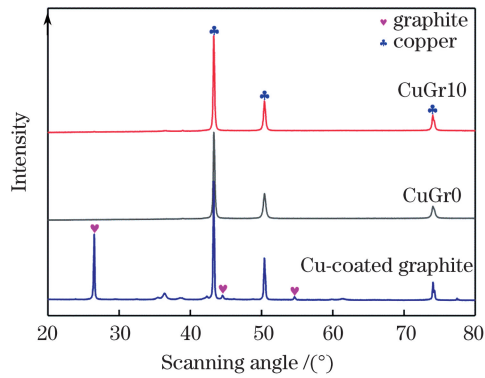


图 4 不同石墨含量的涂层及镀 Cu 石墨粉的 XRD 衍射图谱

Fig. 4 XRD diffraction patterns for coatings with different graphite contents and Cu-coated graphite powder

可以发现,在 CuGr0 涂层与 CuGr10 涂层的 XRD 衍射图谱中均能明显观测到 Cu 的衍射峰,未检

测到氧化铜(CuO)的衍射峰,这表明在 SLD 过程中虽然引入了激光加热,但是原始材料的物相基本不变,特别是氧化敏感材料 Cu,这是因为选择的激光辐照的功率较低。此外,在 CuCr10 涂层中未能检测到石墨的衍射峰,可能是因为在复合涂层中石墨含量相对较低,超出了 XRD 的检测极限。

为了研究不同石墨含量的复合涂层的微观结构,利用 SEM 和 EDS 对其截面微观组织及元素分布进行了分析。图 5 为 CuGr10 涂层截面的 SEM 图。可以看出,Cu 颗粒发生了剧烈的塑性变形,呈明显的扁平状。从图 6 所示的 EDS 面扫描的碳元素分布图中可以看出,涂层截面中的黑色不规则区域对应的是石墨颗粒,且涂层中石墨含量随着原始粉末中镀 Cu 石墨占比的增加而增多。出现该现象的原因是在 SLD 过程中,激光辐照对 Cu 黏结相

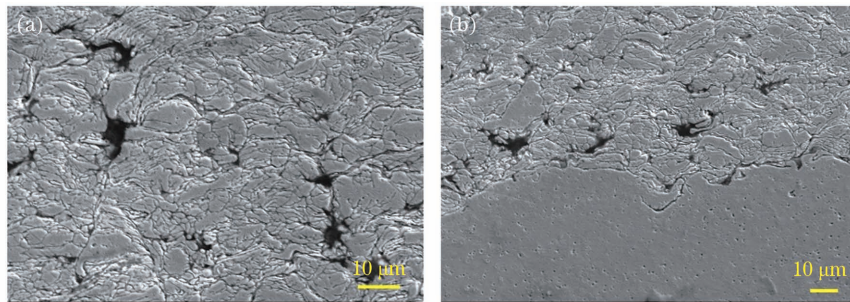


图 5 CuGr10 涂层截面的 SEM 图。(a)涂层中部;(b)涂层与基体结合处

Fig. 5 SEM images of cross sections of CuGr10 coating. (a) Middle of coating; (b) joint between coating and substrate

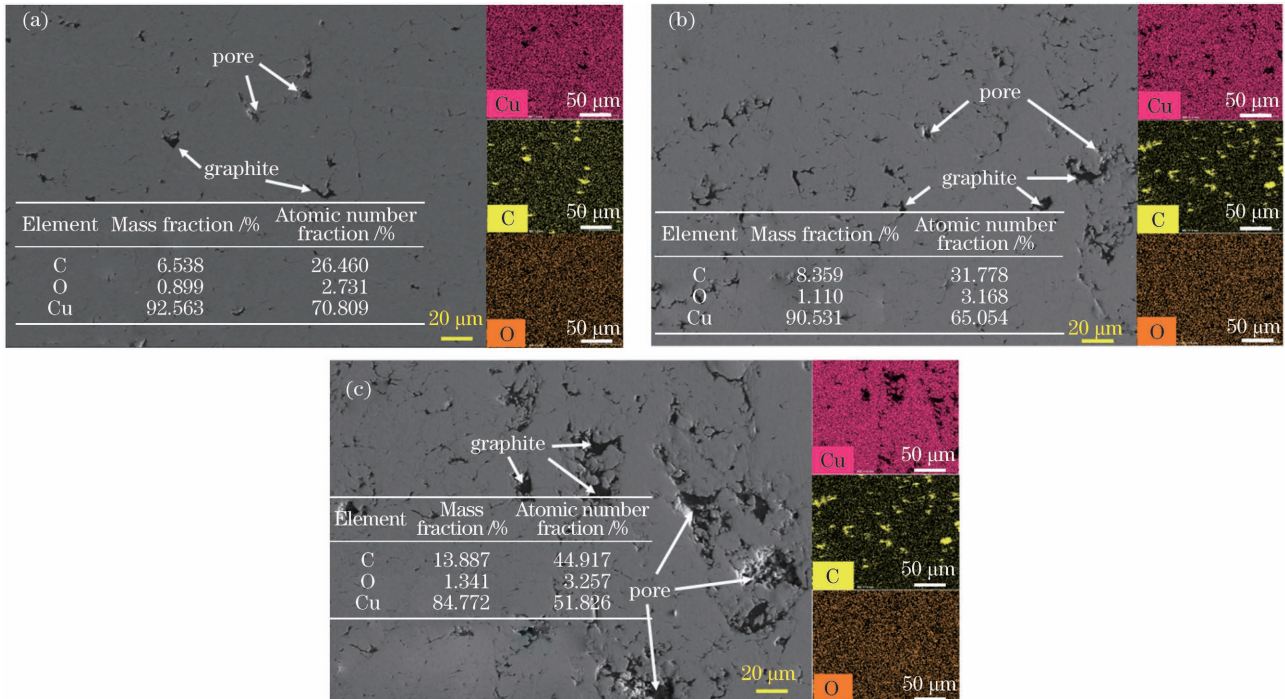


图 6 不同石墨含量的复合涂层微观结构及元素分布。(a)CuGr5;(b)CuGr10;(c)CuGr15

Fig. 6 Microstructures and element distributions of composite coatings with different graphite contents. (a) CuGr5; (b) CuGr10; (c) CuGr15

起到了软化作用,提高了其塑性变形能力,使原始粉末中的大部分镀 Cu 石墨粉沉积到 Cu 黏结相中与 Cu 形成有效结合。此外,在 EDS 面扫描过程中还检测到了 O 元素的存在,但其含量极低,故在图 4 的 XRD 图谱中检测不到 CuO 的衍射峰。从图 6 中还可以看出,随着石墨含量的增加,涂层的连续性会受到破坏。在图 6(a)中,CuGr5 涂层中除了有石墨颗粒外,还有较少孔隙,石墨颗粒与 Cu 黏结相结合良好,涂层整体较为致密。在图 6(b)中,CuGr10 涂层中石墨含量增多的同时,孔隙也在增多,从 EDS 面扫描结果中可以发现,部分孔隙处也有碳元素富集,这部分孔隙是由石墨颗粒脱落形成的。在图 6(c)中,当石墨含量增加至 15% 时,石墨团聚及破碎现象进一步加剧,石墨大面积脱落,进而形成较大的孔隙。

3.3 复合涂层的显微硬度

图 7 为基体和不同石墨含量的复合涂层的显微硬度。可以看出,随着复合涂层中石墨含量的增加,涂层的显微硬度在降低。CuGr0 的显微硬度为 $133.60 \text{ HV}_{0.2}$ (下标 0.2 表示所加载荷为 0.2 kg),

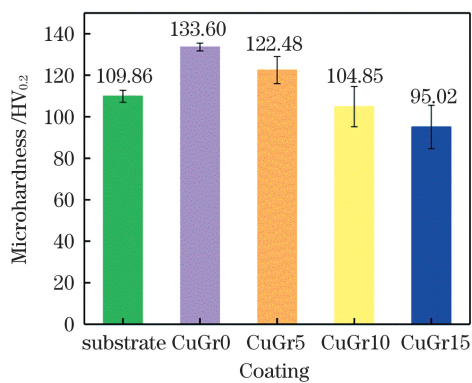
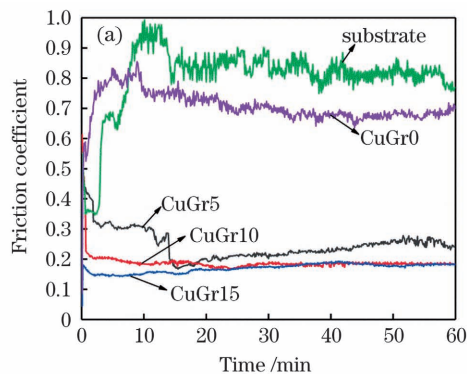


图 7 基体以及不同石墨含量的复合涂层的显微硬度
Fig. 7 Microhardnesses of substrate and composite coatings with different graphite contents



高于 Cu 基体的显微硬度,这是因为在 SLD 过程中粉末发生了强烈的塑性变形,这会导致加工硬化^[20-21]。虽然在 SLD 过程中引入的激光辐照对基体和粉末进行了加热,但是激光辐照功率较低且作用时间较短,不足以促进涂层材料中发生能消除加工硬化的回复和再结晶现象,因此 CuGr0 依然具有较高的显微硬度。而当原始粉末中石墨含量从 5% 增加到 15% 时,复合涂层的硬度从 $122.48 \text{ HV}_{0.2}$ 降至 $95.02 \text{ HV}_{0.2}$ 。这是因为石墨作为一种软固体润滑剂,降低了复合涂层抵抗塑性变形的能力,且随着石墨含量的增加,复合涂层中孔隙会增加,这也会导致硬度下降。此外,石墨颗粒与 Cu 黏结相的硬度具有较大差异,故在复合涂层显微硬度的测试过程中,不同测试区域的显微硬度会表现出较大的波动,因此测试结果会有较高的标准偏差,如图 7 中的误差棒所示。可以发现,随着复合涂层中石墨含量的增加,这种偏差愈加明显。

3.4 复合涂层的磨损性能

采用球盘式摩擦磨损仪对基体以及不同石墨含量的复合涂层的磨损性能进行了分析,实验中将直径为 5 mm 的 Si_3N_4 陶瓷球作为对磨副,球盘转速为 350 r/min,施加载荷为 5 N,实验时长为 60 min。5 组试样的摩擦系数随时间的变化曲线如图 8(a) 所示。可以看出,每组试样在摩擦磨损的起始阶段都有一段磨合过程,随着实验的进行,摩擦系数趋于稳定。在基体和 CuGr0 涂层中,摩擦系数先上升后趋于稳定。而在添加石墨的复合涂层中,实验初始阶段的摩擦系数没有上升,而是不断下降且迅速达到平稳状态。CuGr0 涂层的平均摩擦系数为 0.687,基体的摩擦系数为 0.823,两者相差不大,但添加石墨的复合涂层的摩擦系数较基体小,CuGr15 涂层的平均摩

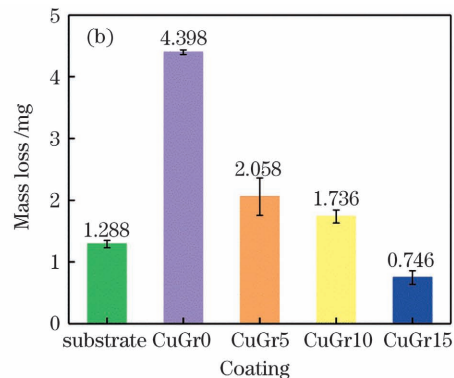


图 8 基体和不同石墨含量的复合涂层的(a)摩擦系数曲线及(b)失重量

Fig. 8 (a) Friction coefficient curves and (b) mass losses of substrate and composite coatings with different graphite contents

摩擦系数为 0.179。这是因为在摩擦过程中,石墨颗粒被挤出并在磨损表面展开形成润滑膜,因此摩擦系数减小。此外,可以发现,随着涂层中石墨含量的增加,涂层磨合时间变短。这是因为涂层中石墨润滑相的含量增加,在短时间内涂层表面容易生成润滑膜以降低摩擦系数。图 8(b)展示了利用称重法得到的基体以及不同石墨含量的复合涂层的失重量。可以看出,复合涂层的失重量随着石墨含量的增加而降低,CuGr0 涂层的失重量为 4.398 mg,而 CuGr15 涂层的失重量仅为 0.746 mg。这说明石墨含量的增加可以促成固体润滑膜的连续产生,固体润滑膜阻碍了磨球和涂层的直接接触,减少了磨球对涂层的磨损。

利用激光共聚焦扫描显微系统采集了 Cu 基体及复合涂层的磨损截面轮廓,通过测量磨损轮廓可以换算出磨损体积,进而计算出材料的磨损率。

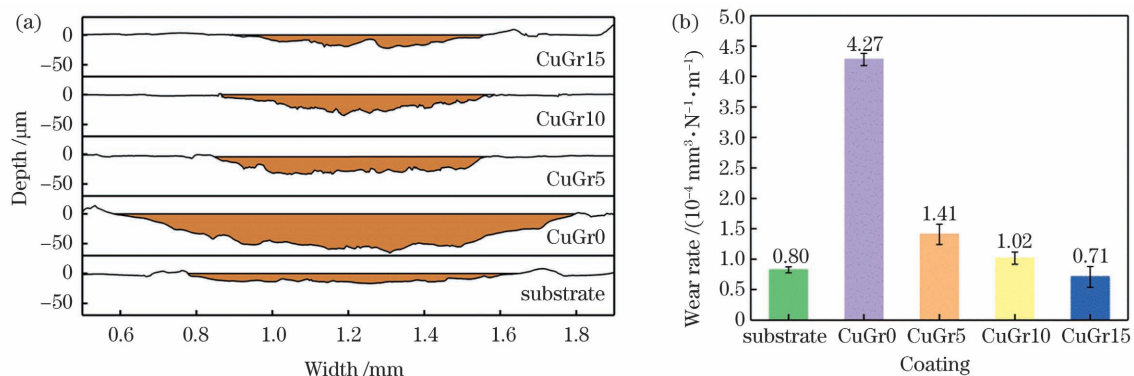


图 9 基体和不同石墨含量的复合涂层的(a)磨损截面轮廓以及(b)磨损率

Fig. 9 (a) Wear profiles and (b) wear rates of substrate and composite coatings with graphite contents

3.5 复合涂层的磨损机制

为了进一步阐述复合涂层的磨损机制,利用 SEM 和 EDS 对磨痕进行了分析。从图 10(a1)、(a2)、(b1)、(b2)可以看出,CuGr0 涂层与 Cu 基体的磨损表面形貌非常相似,均出现明显的塑性涂抹现象。这是因为 Cu 具有面心立方结构,且硬度比对磨副低,故在磨损过程中易受到对磨副的推碾作用而发生塑性流变,从而表面呈现黏着磨损特征。对 CuGr0 涂层的磨痕进行 EDS 元素分析,如图 11(a)所示,可以看到磨损区中有大量的氧元素富集,这是因为在干滑动磨损过程中,摩擦表面的温度在周期性接触应力的作用下升高,加剧了磨损金属表面的氧化,此时涂层的磨损机制为黏着磨损和氧化磨损。由于 CuGr5 涂层中的石墨含量较低,在磨损过程未能在其表面形成连续的固体润滑膜,因此在其磨损表面上可观察到犁沟、分层和一些剥落后被重新粘着在磨损表面的磨屑,如图 10(c1)、

图 9 为基体和不同石墨含量的复合涂层的磨损截面轮廓以及磨损率。可以看出,随着复合涂层中石墨含量的增加,磨痕宽度和深度不断减小,磨损速率也逐渐降低。此外,还可以发现,Cu 基体较 CuGr0 涂层表现出更低的磨损率,这是因为 Cu 基体是通过压铸的方式制成的,与 CuGr0 涂层相比,其具有更加致密的组织和更高的延展可塑性。SLD 涂层是基于非完全冶金的结合机制的,其结合强度和致密性均较低,因此涂层材料在磨损过程中更容易被剥离。随着石墨的添加,涂层材料易被剥离的现象得到了抑制。当原始粉末中石墨的含量为 15%时,其磨损速率为 $0.71 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$,比基体更低。这是因为较高的石墨含量较容易促成磨损表面上均匀光滑的固体润滑膜的形成,这就降低了摩擦系数,进而减缓了涂层的磨损程度。

(c2)所示。其中,犁沟产生的原因是:在摩擦磨损过程中,脱落的 Cu 颗粒经历塑性变形产生加工硬化,在随后的摩擦过程中其作为磨粒磨损了涂层。对 CuGr5 涂层的磨痕进行 EDS 元素分析,如图 11(b)所示,可以发现碳元素呈现出非均匀分布的特征,表明石墨未能形成连续润滑膜。但该涂层的磨损情况较 CuGr0 涂层得到了改善,其磨损机制呈现出磨粒磨损的特征。当复合涂层中的石墨含量继续增加时,在磨痕表面几乎看不到分层和磨屑,磨损表面上形成了光滑的连续润滑膜,只有轻微的犁沟存在,此时的磨损机制为轻度磨粒磨损。对 CuGr10 涂层的磨痕进行 EDS 元素分析,如图 11(c)所示,可以发现,碳元素呈现出均匀分布的特征,这说明石墨充分参与了润滑膜的形成,提供了良好的润滑效果。对比复合涂层磨损表面的氧元素分布,发现石墨的添加不但有利于固体润滑膜的形成,而且可以阻隔磨损表面与空气的接触,降低磨损表面的氧化程度。

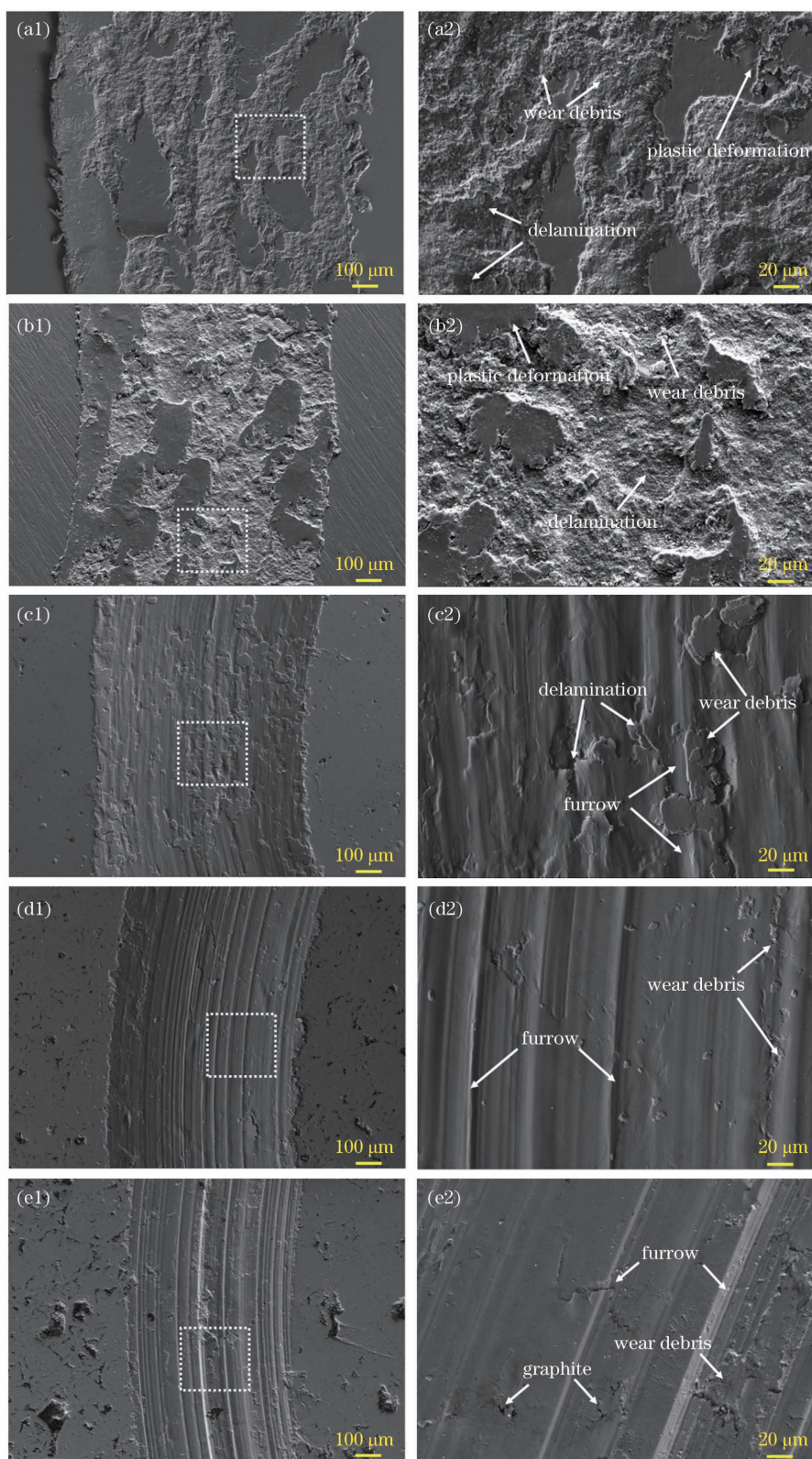


图 10 基体及不同石墨含量的复合涂层的磨损表面形貌图。(a1)Cu 基体;(b1)CuGr0;(c1)CuGr5;(d1)CuGr10;
(e1)CuGr15;(a2)~(e2)图 10(a1)~(e1)中虚线框的放大图

Fig. 10 Morphologies of worn surfaces of substrate and composite coatings with different graphite contents. (a1) Cu substrate; (b1) CuGr0; (c1) CuGr5; (d1) CuGr10; (e1) CuGr15; (a2)–(e2) enlarged images of areas in the dotted boxes in Figs. 10 (a1)–(e1)

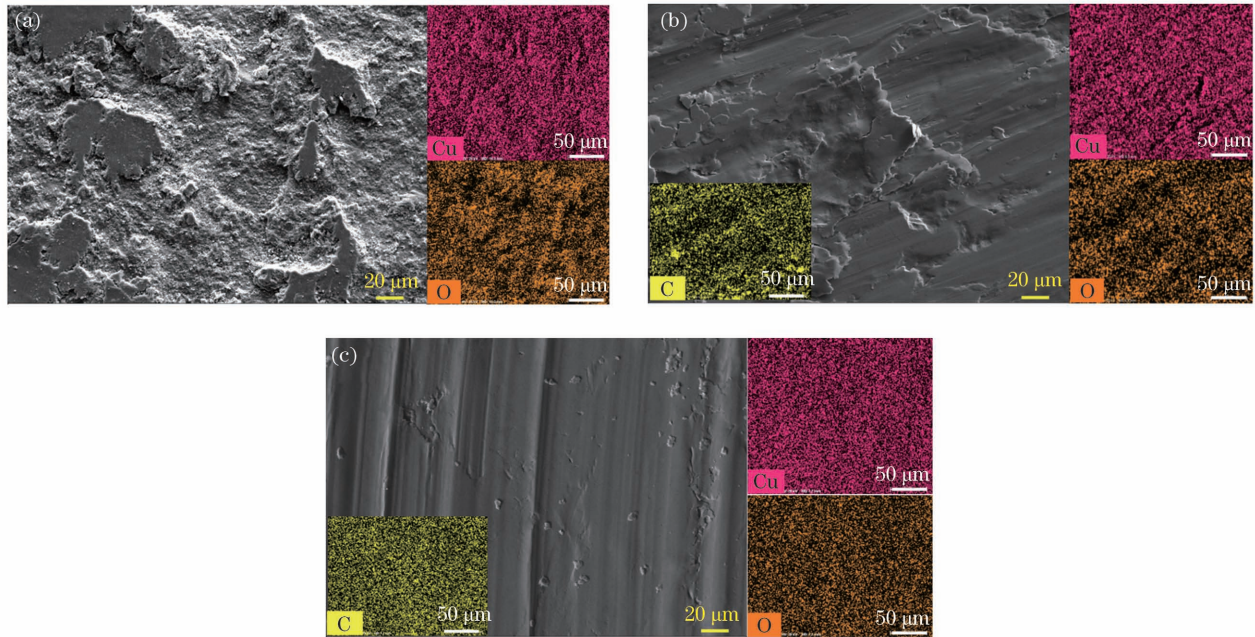


图 11 不同石墨含量的复合涂层磨损表面的 EDS 分析结果。(a)CuGr0;(b)CuGr5;(c)CuGr10

Fig. 11 EDS analysis results of worn surfaces of composite coatings with different graphite contents. (a) CuGr0; (b) CuGr5; (c) CuGr10

接着,利用拉曼光谱仪对复合涂层的磨痕区进行了成分分析,结果如图 12 所示。可以发现,所有的复合涂层均在拉曼位移为 1300 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 处出现宽峰,这两个宽峰分别为石墨碳结构的 D 峰和 G 峰,进一步证实了磨损表面石墨的存在。

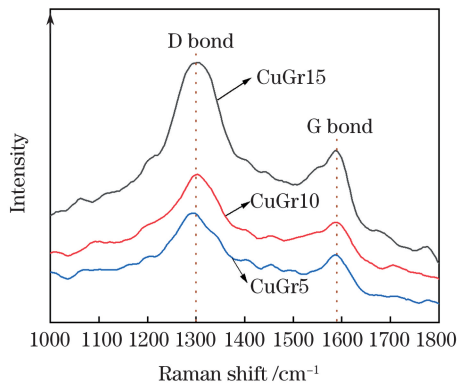


图 12 不同石墨含量复合涂层的磨痕表面拉曼谱

Fig. 12 Raman spectra of abrasive surfaces of composite coatings with different graphite contents

4 结 论

利用 SLD 技术制备了不同石墨含量的石墨/Cu 复合涂层,研究了石墨含量对涂层的微观组织、显微硬度以及摩擦磨损性能的影响。复合涂层的沉积效率随原始粉末中石墨含量的增加而降低。石墨作为一种柔软的固体润滑剂,增加其在复合涂层中

的含量会降低涂层的抗塑性变形能力、显微硬度、摩擦系数和磨损率。不含石墨时涂层的磨损机制为黏着磨损。在涂层中加入石墨后,涂层的磨损机制由黏着磨损转变为磨粒磨损。

参 考 文 献

- [1] Jiang Y X, Lou H F, Xie H F, et al. Development status and prospects of advanced copper alloy [J]. Strategic Study of CAE, 2020, 22(5): 84-92. 姜业欣, 娄花芬, 解浩峰, 等. 先进铜合金材料发展现状与展望 [J]. 中国工程科学, 2020, 22(5): 84-92.
- [2] Chen A H, Yan C, Meng Z L. Preparation and research progress of copper matrix composites [J]. China Metallurgy, 2019, 29(2): 7-11. 陈爱华, 闫晨, 孟志立. 铜基复合材料制备及研究新进展 [J]. 中国冶金, 2019, 29(2): 7-11.
- [3] Wang C C, Wang R C, Peng C Q, et al. Research progress of metallic solid self-lubricating composites [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 1945-1955. 王常川, 王日初, 彭超群, 等. 金属基固体自润滑复合材料的研究进展 [J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 1945-1955.
- [4] Zhang M J, Zhu S W, Yu J F, et al. Development of graphite/copper matrix composites [J]. Foundry Technology, 2017, 38(11): 2565-2570, 2578. 张铭君, 朱世伟, 于俊凤, 等. 石墨/铜基复合材料

- 研究进展[J]. 铸造技术, 2017, 38(11): 2565-2570, 2578.
- [5] Zhang Q Z, Li Q, Wang A X, et al. Recent development in copper-graphite self-lubrication contact materials [J]. *Materials Review*, 2005, 19(2): 43-46.
- 张钦钊, 李强, 王爱香, 等. 铜-石墨自润滑触头材料的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(2): 43-46.
- [6] Ma X C, He G Q, He D H, et al. Sliding wear behavior of copper-graphite composite material for use in maglev transportation system [J]. *Wear*, 2008, 265(7/8): 1087-1092.
- [7] Assadi H, Kreye H, Gärtner F, et al. Cold spraying—a materials perspective [J]. *Acta Materialia*, 2016, 116: 382-407.
- [8] Li W Y, Assadi H, Gaertner F, et al. A review of advanced composite and nanostructured coatings by solid-state cold spraying process [J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2019, 44(2): 109-156.
- [9] Koivuluoto H, Lagerbom J, Kymälähti M, et al. Microstructure and mechanical properties of low-pressure cold-sprayed (LPCS) coatings [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008, 17(5/6): 721-727.
- [10] Lee Y T R, Ashrafizadeh H, Fisher G, et al. Effect of type of reinforcing particles on the deposition efficiency and wear resistance of low-pressure cold-sprayed metal matrix composite coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 324: 190-200.
- [11] Bray M, Cockburn A, O'Neill W. The laser-assisted cold spray process and deposit characterisation [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(19): 2851-2857.
- [12] Gorunov A I. Investigation microstructure and fracture behavior of welded stainless steel specimens previously obtained by supersonic laser deposition [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 56: 746-756.
- [13] Li P H, Li B, Zhang Q L, et al. Comparative study on microstructure and performance of WC/SS316L composite coatings prepared by supersonic laser deposition and laser cladding [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(11): 1102002.
- 李鹏辉, 李波, 张群莉, 等. 超音速激光沉积与激光熔覆 WC/SS316L 复合沉积层显微组织与性能的对
比研究[J]. 中国激光, 2016, 43(11): 1102002.
- [14] Jin Y, Li B, Zhang X, et al. Deposition behavior and electrochemical failure mechanism of WC/SS316L metal matrix composites prepared by supersonic laser deposition [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(1): 0102001.
- 金琰, 李波, 张欣, 等. 金属基复合材料 WC/SS316L 超音速激光沉积行为及电化学失效机理 [J]. 中国激光, 2018, 45(1): 0102001.
- [15] Yao J H, Wu L J, Li B, et al. Research states and development tendency of supersonic laser deposition technology [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(3): 0300001.
- 姚建华, 吴丽娟, 李波, 等. 超音速激光沉积技术: 研究现状及发展趋势 [J]. 中国激光, 2019, 46(3): 0300001.
- [16] Huang X J, Wu L J, Li B, et al. Microstructure characterization and tribological properties evaluation on WC/Cu composite coating prepared by supersonic laser deposition [J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2020, 56(10): 78-85.
- 黄焯杰, 吴丽娟, 李波, 等. 超音速激光沉积 WC/Cu 复合涂层的微观结构及耐磨性能表征 [J]. 机械工程学报, 2020, 56(10): 78-85.
- [17] Wu L J, Zhang G, Li B, et al. Study on microstructure and tribological performance of diamond/Cu composite coating via supersonic laser deposition [J]. *Coatings*, 2020, 10(3): 276.
- [18] Moustafa S F, El-Badry S A, Sanad A M, et al. Friction and wear of copper-graphite composites made with Cu-coated and uncoated graphite powders [J]. *Wear*, 2002, 253(7/8): 699-710.
- [19] Qin X, Wang J, Lin G Y, et al. Microstructure, friction and wear properties of copper-coated graphite/copper composites [J]. *Materials Reports*, 2020, 34(S1): 380-384.
- 秦笑, 王娟, 林高用, 等. 镀铜石墨/铜复合材料的组织和摩擦磨损性能 [J]. 材料导报, 2020, 34(S1): 380-384.
- [20] Lee H, Shin H, Lee S, et al. Effect of gas pressure on Al coatings by cold gas dynamic spray [J]. *Materials Letters*, 2008, 62(10/11): 1579-1581.
- [21] Li W Y, Huang C J, Yu M, et al. Investigation on mechanical property of annealed copper particles and cold sprayed copper coating by a micro-indentation testing [J]. *Materials & Design*, 2013, 46: 219-226.

Microstructure and Wear Resistance of Graphite/Cu Composite Coating Prepared by Supersonic Laser Deposition

Wang Jianjun^{1,2,3}, Tian Kai⁴, Chen Zhijun^{1,2,3*}, Li Bo^{1,2,3}, Zhang Gang^{1,2,3},
Zhang Qunli^{1,2,3}, Yao Jianhua^{1,2,3}

¹ Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;

² Zhejiang Provincial Collaborative Innovation Center of High-End Laser Manufacturing Equipment, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;

³ College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;

⁴ State Grid Ningxia Maintenance Company, Yinchuan, Ningxia 750011, China

Abstract

Objective Copper (Cu) and its alloys have excellent ductility and good electrical/thermal conductivity. However, their low strength, low hardness, and poor wear resistance restrict their application in industrial and military fields. Adding lubricating phase particles to Cu and its alloys can give the material excellent self-lubricating properties. The Cu-based graphite composite material not only has excellent thermal/electrical conductivity of Cu, but also have low thermal expansion coefficient and excellent solid lubricating property of graphite. Supersonic laser deposition (SLD) is a material deposition technology that combines laser irradiation and cold spray (CS). By introducing laser irradiation, instantaneous heating and softening of the sprayed particles and substrates improve their plastic deformation abilities, which can facilitate the deposition of low-plasticity materials, greatly broadening the range of sprayable materials for CS. Therefore, based on the characteristics and advantages of SLD, we use SLD technology to prepare Cu-based graphite composite coating on the surface of Cu substrate and systematically investigate the effects of different graphite contents on the microstructure, microhardness, and friction of the composite coating in this study. The study can provide a reference for surface modification and additive manufacturing of Cu-based materials.

Methods Firstly, graphite/Cu composite coatings with different graphite contents are deposited on Cu substrates by SLD technology. Then, the microstructures and morphologies of the worn surfaces of the composite coatings with different graphite contents are analyzed by scanning electron microscope. The phases and compositions of composite coatings with different graphite contents are analyzed by X-ray diffractometer, energy dispersive spectrometer, and Raman spectrometer. Furthermore, the microhardnesses of composite coatings with different graphite contents are tested by automatic Vickers hardness tester. The effect of graphite content on the microhardness of composite coating is investigated. Finally, wear resistances of the composite coatings with different graphite contents are tested by friction and wear testing machine. The effect of graphite content on wear resistance of the composite coating is elucidated.

Results and Discussions The thickness of the composite coating decreases as the proportion of graphite in the original powder increases. When the mass fraction of graphite in the original powder is 5%, 10%, and 15%, the thickness of the composite coating is 908.2, 741.2, and 688.9 μm , respectively (Fig. 3). Owing to the work hardening effect caused by particle impact during the deposition process, the average hardness of the pure Cu coating is as high as 133.60 $\text{HV}_{0.2}$. When the mass fraction of graphite in the original powder increases from 5% to 15%, the hardness of the composite coating decreases from 122.48 $\text{HV}_{0.2}$ to 95.02 $\text{HV}_{0.2}$ (Fig. 7). The wear resistance study of the as-prepared composite coating shows that the mass loss of CuGr0 coating is 4.398 mg. However, when the mass fraction of graphite in the original powder increases from 5% to 15%, the mass loss of the composite coating decreases from 2.058 mg to 0.746 mg (Fig. 8). During the wear process, the graphite in the composite coating can generate continuous solid lubricating films, preventing direct contact between the grinding ball and composite coating and reducing further wear of the grinding ball to the composite coating. Additionally, the morphologies of the worn surfaces of the composite coatings with different graphite contents reveal that the wear mechanism of the coating without graphite is adhesive wear and the wear mechanism of the coating with graphite is abrasive wear (Fig. 11).

Conclusions The deposition efficiency of the composite coating decreases as the content of graphite in the original powder increases. Graphite is a soft solid lubricant, increasing its content in the composite coating will reduce the ability of coatings to resist plastic deformation, microhardness, friction coefficient and wear rate. The wear mechanism of the graphite-free coating is adhesive wear. The wear mechanism of the coating changes from adhesive wear to abrasive wear when graphite is added to the coating.

Key words laser technique; laser irradiation; supersonic laser deposition; graphite/Cu composite coating; microstructure; wear resistance

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 350.3850