

## 激光与光电子学进展

## 激光辅助低压冷喷涂 CNTs/Cu 复合涂层工艺研究

蒋超伟<sup>1</sup>, 刘博<sup>1</sup>, 张耘溢<sup>1</sup>, 孙景勇<sup>2,3,4</sup>, 李波<sup>2,3,4\*</sup>, 张群莉<sup>2,3,4</sup>, 姚建华<sup>2,3,4</sup><sup>1</sup>国网宁夏电力有限公司检修公司, 宁夏 银川 750001;<sup>2</sup>浙江工业大学激光先进制造研究院, 浙江 杭州 310023;<sup>3</sup>高端激光制造装备省部共建协同创新中心, 浙江 杭州 310023;<sup>4</sup>浙江工业大学机械工程学院, 浙江 杭州 310023

**摘要** 针对高压隔离开关铜触头表面修复与改性的需求,以碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)为增强相,Cu为黏结相,通过激光辅助低压冷喷涂的方法在Cu基材表面制备了CNTs/Cu复合涂层。首先,采用化学镀铜的方式对CNTs进行表面金属化处理,以提高其密度并增强其与Cu黏结相的界面结合;然后,对喷涂距离、扫描速度、激光辐照功率等工艺参数进行优化;最后,利用能量色谱仪和扫描电镜等测试方法对复合涂层的微观特性进行分析。研究表明,当喷涂距离为15 mm时,涂层与基体的结合效果较好;随着扫描速度的增加,涂层内部具有相对较好的致密性,涂层/界面结合状态较好,涂层表面平整。随着激光辐照功率的增加,涂层厚度和宽度呈现先增加后减小的规律,并在800 W时涂层的厚度达到最高。由于激光的加热软化效应以及CNTs表面铜镀层的保护作用,CNTs能够均匀分散于复合涂层中且能保持结构的完整性。

**关键词** 表面光学; 激光技术; 激光辐照; 低压冷喷涂; 宏观形貌; 微观结构

中图分类号 TN249;TG146.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202259.0724001

## Process Optimization of CNTs/Cu Composite Coating Prepared by Laser-Assisted Low Pressure Cold Spraying

Jiang Chaowei<sup>1</sup>, Liu Bo<sup>1</sup>, Zhang Yunyi<sup>1</sup>, Sun Jingyong<sup>2,3,4</sup>, Li Bo<sup>2,3,4\*</sup>, Zhang Qunli<sup>2,3,4</sup>, Yao Jianhua<sup>2,3,4</sup><sup>1</sup>Maintenance Company, State Grid Ningxia Electric Power Co.Ltd., Yinchuan, Ningxia 750001, China;<sup>2</sup>Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;<sup>3</sup>Collaborative Innovation Center of High-End Laser Manufacturing Equipment Co-Sponsored by Ministry and Province, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;<sup>4</sup>College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China

**Abstract** In order to meet the needs of repair and surface modification of copper contacts in high voltage switchgears, carbon nanotubes (CNTs)/Cu composite coating is prepared on the surface of Cu substrate by laser-assisted low pressure cold spraying with CNTs as reinforcing phase and Cu as bonding phase. First, the surface of CNTs is metallized by electroless-plating of copper to improve the density of CNTs and the interfacial bonding between CNTs and Cu. Then, the spraying distance, scanning speed, and laser irradiation power are optimized. Finally, the microstructure of the composite coating is analyzed by energy dispersion spectroscopy (EDS) and scanning electron microscope (SEM). The

收稿日期: 2021-05-24; 修回日期: 2021-06-11; 录用日期: 2021-06-19

基金项目: 国网宁夏电力有限公司科技项目(5229CG19006X)、宁夏自然科学基金(2021AAC03502)

通信作者: \*libo1011@zjut.edu.cn

results show that the interfacial bonding between the coating and the substrate is the best when the spraying distance is 15 mm. With the increase of scanning speed, the internal of the coating has relatively good compactness and coating/interface bonding state, and the surface of the coating is smooth. With the increase of laser irradiation power, the thickness and width of the coating first increase and then decrease, and the coating thickness reaches the maximum at 800 W. Due to the softening effect of laser heating and the protective effect of copper films on the surface of CNTs, CNTs can be evenly dispersed in the composite coating and maintain the structural integrity.

**Key words** surface optics; laser technique; laser irradiation; low-pressure cold spraying; macro-morphology; microstructure

## 1 引言

铜及其合金材料具有优异的导电/导热性,是用于制造高压隔离开关触头最常用的材料<sup>[1]</sup>。但隔离开关触头在长期运行的情况下容易出现不同程度的氧化、锈蚀、镀层脱落、变形等情况,造成触头接触电阻过大、发热,影响触头工作性能,继而影响整个供电线路的可靠性和电网的安全稳定运行。目前,对失效触头的处置方法主要是用新品替换旧品,将旧品进行弃置处理,这在一定程度上造成了资源和能源的浪费。高压隔离开关触头的失效往往是从其表面开始的,表面性能对服役寿命具有非常重要的影响。因此,采用表面处理技术<sup>[2-3]</sup>对 Cu 基触头进行强化是一种提高触头服役性能、延长其服役寿命的经济有效的手段<sup>[4]</sup>。

对高压隔离开关而言,理想的触头材料必须具有良好的导电/导热性能、耐电弧烧伤、抗熔焊、耐电磨损、低接触电阻、一定的强度和易于机械加工等特性。因此,碳材料[碳纤维、碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)、石墨烯等]增强的铜基复合材料受到越来越多的关注<sup>[5-8]</sup>,被认为是一种理想的触头材料。Babu 等<sup>[9]</sup>通过微波烧结的方法制备了 CNTs/Cu 复合粉体,当碳纳米管直径为 10~20 nm 时,烧结 60 min 的复合材料的电导率和热导率较纯铜分别提升了 25.6% 和 25.7%。Song 等<sup>[10]</sup>采用真空烧结和冷拔工艺制备了 CNTs/Cu 复合材料,该复合材料的拉伸强度较纯铜提高了 2 倍。除了粉体复合材料的制备以外,也有学者利用各种涂层技术制备了 CNTs/Cu 涂层。郝俊等<sup>[11]</sup>在纯铜表面预置球磨后的 CNTs/Cu 复合粉末,采用激光熔覆技术制备 CNTs/Cu 熔覆层,当 CNTs 的质量分数为 0.5% 时,熔覆层的硬度较纯铜提升了 2.3 倍,耐磨性提升了 3.5 倍,但 CNTs 在激光束的作用下易发生烧蚀现象,破坏了 CNTs 的完整结构,使得熔覆层中生成了气孔,影响了材料的性能。Cho 等<sup>[12]</sup>采

用低压冷喷涂技术在铝基体表面制备了 CNTs/Cu 复合涂层,有效减小了热输入对 CNTs 结构的损坏,在涂层中获得了完整结构的 CNTs,但低压冷喷涂涂层存在致密性差以及结合强度低的问题。

近些年,将激光与冷喷涂耦合的超音速激光沉积技术(又称激光辅助冷喷涂)得到了广泛关注<sup>[13-19]</sup>。该技术在保持冷喷涂低热量输入沉积特性的同时,通过同步耦合激光加热可有效提高单一冷喷涂沉积层的致密性、结合强度并拓展可沉积材料的范围。目前,国内外学者利用该技术已成功制备了多种金属(合金)及其复合材料涂层<sup>[20-24]</sup>,特别是利用该技术成功制备了致密性和界面结合良好的 Cu 及其复合材料(如 WC/Cu 和金刚石/Cu)<sup>[25-27]</sup>,但目前研究主要集中在激光辅助高压冷喷涂(喷涂压力范围为 3~5 MPa)方面,尚未关于激光辅助低压冷喷涂(喷涂压力小于 1 MPa)制备涂层的报道。低压冷喷涂由于具有设备小巧便携以及操作简单等优势,在 Cu、Al 等金属及其合金部件的现场表面强化与修复方面得到了广泛应用。但由于低压冷喷涂的喷涂压力以及载气预热温度较低,所制备的涂层往往存在致密性差以及界面结合弱的问题,因此激光辅助低压冷喷涂涂层制备的研究具有重要的科学价值和工程应用价值。

综上所述,本文针对高压隔离开关触头现场便携抢修的需求,开展了激光辅助低压冷喷涂 CNTs/Cu 复合涂层的研究。首先,采用化学镀的方法对 CNTs 进行表面镀铜的处理,以提高 CNTs 在涂层制备过程中的均匀分散性及其与 Cu 黏结相的相互润湿性,并保持复合涂层中 CNTs 结构的完整性,然后利用激光辅助低压冷喷涂的方法在纯铜基体表面制备了 CNTs/Cu 复合涂层,重点研究了喷涂距离、扫描速度以及激光功率等工艺参数对复合涂层宏观形貌和微观结构的影响规律。研究成果有望为 Cu 及其他有色金属零部件的表面强化与再制造提供一种新方法。

## 2 试验材料与方法

### 2.1 试验材料

本试验研究的 CNTs/Cu 复合涂层材料均为商业购买,其中黏结相为纯铜粉末,粒径范围为 10~

30  $\mu\text{m}$ ,其显微形貌如图 1(a)所示。增强相为 CNTs,其管径为 30~50 nm,纯度(质量分数)大于 95%,显微形貌如图 1(b)所示。基体材料选用 T1 紫铜板,尺寸为 100 mm $\times$ 50 mm $\times$ 5 mm。在试验前对基板进行去污去脂处理,并进行喷砂预处理。

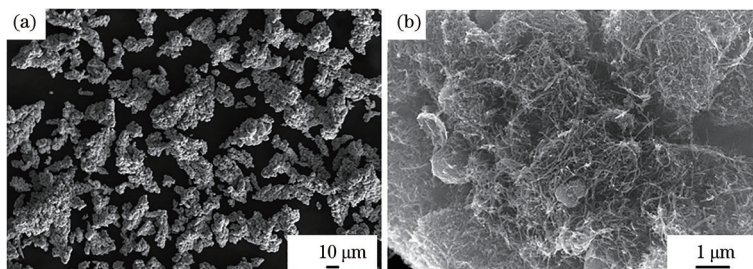


图 1 原始粉末的显微形貌。(a) Cu 粉;(b) CNTs 粉末

Fig. 1 Morphologies of feedstock powders. (a) Cu powder; (b) CNTs powder

沉积试验前对增强相 CNTs 进行表面化学镀 Cu 处理,通过铜镀层来提高 CNTs 粉末的密度及其与 Cu 黏结相的相互润湿性,这样既能提高 CNTs 在复合涂层中的分散均匀性,又能促进其与 Cu 黏结相的界面结合。此外,CNTs 表面的铜镀层还可

以在撞击沉积的过程中起到保护 CNTs 的作用,使复合涂层中的 CNTs 能够保持结构的完整性。图 2 所示为 CNTs 化学镀铜流程图,经过化学镀铜处理后,CNTs 粉末形貌及元素分布如图 3 所示,其中 EDS 表示能量色谱仪。可以发现,在粉末表面,能

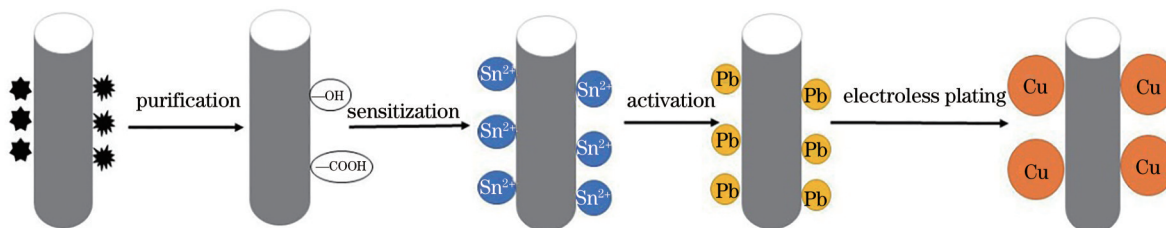


图 2 CNTs 粉末化学镀铜流程图

Fig. 2 Flow chart of electroless plating of copper on CNTs powder

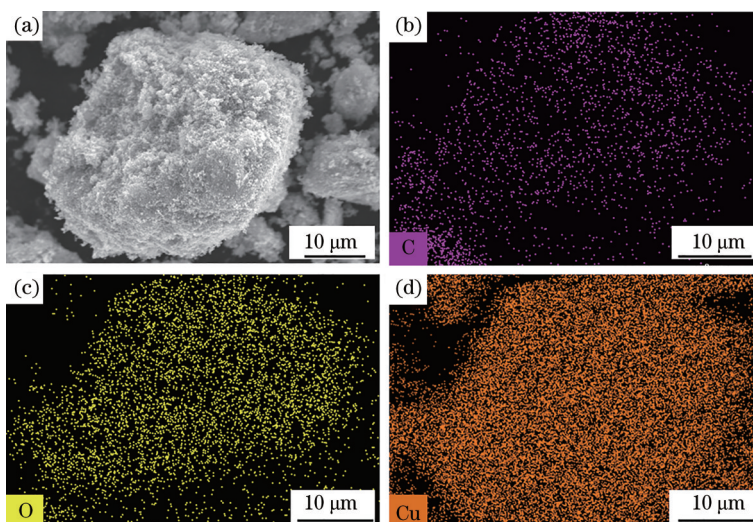


图 3 化学镀铜后的 CNTs 粉末形貌及 EDS 扫描结果。(a)粉末形貌;(b) C 元素;(c) O 元素;(d) Cu 元素

Fig. 3 Morphology and EDS scanning results of CNTs powder after electroless plating of copper. (a) Powder morphology; (b) C element; (c) O element; (d) Cu element

明显检测到均匀分布的 Cu 元素,说明化学镀包覆均匀,效果较好,但粉末表面也能检测到 O 元素存在,这可能是在粉末化学镀的工艺过程中引入的,需要在后续制备过程中进行工艺优化以避免氧化现象。将化学镀铜后的 CNTs 与黏结相 Cu 粉末通过低速球磨混合 0.5 h 来获得复合粉末,其中镀铜 CNTs 粉末的质量分数为 15%。在沉积试验过程中,粉末受潮结块,流动性下降,从而导致送粉不均匀甚至堵粉。为了避免这些问题,试验前将粉末放入烘箱内在 90 °C 的温度下烘干 2 h。

## 2.2 试验系统与涂层制备

图 4 为试验所采用的激光辅助低压冷喷涂系统示意图,主要由光纤耦合半导体激光器(波长为 980~1030 nm,光斑直径为 4 mm)、低压冷喷涂系统、气瓶组以及机械手臂四部分组成。涂层沉积的工作原理如下:送粉器粉筒内部的振动阀振动和气体的压强差使粉末在工作载气的携带下通过粉管进入到预热枪体中,枪体中的加热模块对气体和粉

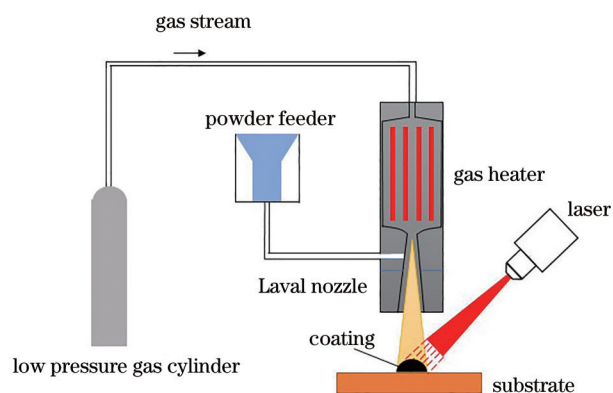


图 4 激光辅助低压冷喷涂系统示意图

Fig. 4 Schematic of laser-assisted low pressure cold spraying system

末进行加热,粉未经 Laval 喷嘴加速后撞击到激光同步辐照的基体区域,在粉末到达基体之前,激光对粉末也进行了加热,如图 4 所示。激光辅助低压冷喷涂 CNTs/Cu 复合涂层的工艺参数如表 1 所示。

表 1 激光辅助低压冷喷涂 CNTs/Cu 复合涂层的工艺参数

Table 1 Process parameters for laser-assisted low pressure cold spraying of CNTs/Cu composite coatings

Sample	Nitrogen pressure / MPa	Nitrogen temperature / °C	Spraying distance / mm	Scanning speed / (mm·s <sup>-1</sup> )	Powder feed rate / (g·min <sup>-1</sup> )	Laser power / W
a	0.8	500	10	10	25	600
b	0.8	500	15	10	25	600
c	0.8	500	20	10	25	600
d	0.8	500	15	20	25	600
e	0.8	500	15	30	25	600
f	0.8	500	15	30	25	400
g	0.8	500	15	30	25	800
h	0.8	500	15	30	25	1000

## 2.3 涂层表征

制备的涂层先经过电火花线切割取样,再经过镶嵌、磨平、抛光、腐蚀等处理,然后进行金相观察,腐蚀剂为氯化铁溶液(5 g 氯化铁+5 mL 盐酸+5 mL 乙醇)。腐蚀后用无水乙醇清洗,再利用德国蔡司 AXIOScope. A1 型光学显微镜对试样截面进行金相分析,并测量涂层峰值高度等参数。采用德国 Zeiss EV018 型扫描电子显微镜(SEM)观察粉末表面形貌、涂层截面组织、涂层与基体结合区的微观特征。采用 Zeiss EV018 型扫描电镜(SEM)自带的能量光谱仪对涂层截面元素含量和分布进行分析。

## 3 分析与讨论

### 3.1 喷涂距离对复合涂层宏观形貌的影响

在激光辅助冷喷涂过程中,粉末颗粒在工作载气的携带下通过 Laval 喷嘴加速,其速度需要被加速到临界撞击速度以上才能实现有效沉积。工作载气在基体表面会产生激波现象,颗粒在到达基体之前必须穿过激波区,这会导致喷涂颗粒的撞击速度降低,特别是在低压冷喷涂的过程中,激波对粉末速度的影响更加明显。由于激波的形成与喷嘴出口至基体表面的距离(即喷涂距离)密切相关,因此,本文首先在保持其他工艺参数不变的情况下,研究喷涂距离对复合涂层宏观形貌的影响规律。

图 5 为不同喷涂距离下制备的复合涂层(对应表 1 中的样品 a~c)的截面形貌以及涂层/基体界面结合形貌。通过图像分析软件对不同涂层的峰值厚度进行测量对比,结果表明,喷涂距离为 10, 15, 20 mm 时,涂层的峰值厚度分别为 612.61, 535.27, 376.33  $\mu\text{m}$ 。从图 5 中还可以发现,当喷涂距离为 15 mm 时,涂层的形貌以及涂层/基体的界面结合最好;当喷涂距离为 20 mm 时,涂层与基体的界面结合区有明显的间隙存在,这是由于随着喷涂距离的增加,粉末要穿越较长距离的激波区,减速效果更严重,粉末撞击到基板时的速度降低,与基体的结合效果降低;随着喷涂距离的减小,粉末颗粒的撞击速度受激波的影响减弱,因此,大部分颗粒能够实现有效沉积,沉积效率增加,表现为涂层厚度逐渐增加。但当喷涂距离过近(10 mm)时,涂层表面出现了许多凹坑,这是由于涂层表面距喷嘴出口较近,从喷嘴中喷出的高速工作载气对涂层表面上结合力较弱的颗粒有较强的冲刷力,这些位置的颗粒脱落,从而留下了许多凹坑。值得注意的是,在喷涂距离为 20 mm 的涂层表面同样观察到了凹坑的存在,这是因为在该喷涂距离下,颗粒的撞击速度受激波的影响较为显著,沉积涂层中的颗粒结合力较弱,即使在较弱的气流冲击下也会出现脱落现象,从而出现凹坑。因此,综合涂层的厚度(沉积效率)以及表面平整等因素,最优的喷涂距离为 15 mm。

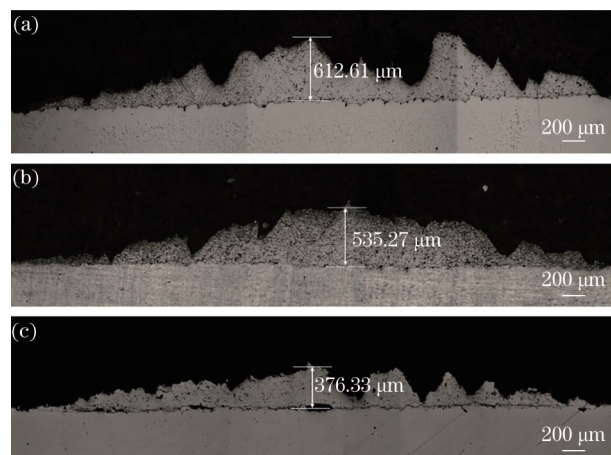


图 5 不同喷涂距离下制备的激光辅助低压冷喷涂 CNTs/Cu 复合涂层的截面形貌。(a) 10 mm; (b) 15 mm; (c) 20 mm

Fig. 5 Cross-sectional morphologies of laser-assisted low pressure cold sprayed CNTs/Cu composite coatings prepared at different spraying distances. (a) 10 mm; (b) 15 mm; (c) 20 mm

### 3.2 扫描速度对复合涂层宏观形貌的影响

除了喷涂距离以外,在激光辅助低压冷喷涂涂层沉积过程中,扫描速度对涂层的成形形貌也会产生影响。随着扫描速度的变化,基体表面单位时间、单位面积上的粉末输送量会发生改变,从而造成涂层截面形貌发生变化。此外,扫描速度还会影响激光与基体/粉末的相互作用时间,当扫描速度过慢时,激光与基体以及粉末的相互作用时间较长,对粉末的氧化程度以及涂层中的孔隙率都有很大影响;而当扫描速度过快时,激光与基体以及粉末的相互作用时间较短,对粉末以及基体的加热软化作用有限,会影响粉末的有效沉积(即沉积效率),因此在保持 15 mm 的最优喷涂距离基础上,对不同扫描速度进行了优化研究。

图 6 为不同扫描速度下制备的 CNTs/Cu 复合涂层(对应表 1 中的样品 c、e)的截面形貌和涂层/基体界面结合形貌图。从图 6 可以发现,随着扫描速度由 10 mm/s 逐渐增加至 30 mm/s,涂层峰值厚度分别为 535.27, 428.21, 257.85  $\mu\text{m}$ ,呈逐渐下降的趋势。当扫描速度为 10 mm/s(样品 c)和 20 mm/s(样品 d)时,涂层表面有明显的起伏现象(凹坑),而当扫描速度为 30 mm/s(样品 e)时,涂层表面变得相对平整。此外,当扫描速度为 10 mm/s 时,在涂层内部以及涂层/界面结合区域可以观测到明显的孔隙,而当扫描速度为 20 mm/s 和 30 mm/s 时,涂层内部具有相对较好的致密性,涂层/界面结合状态较好。

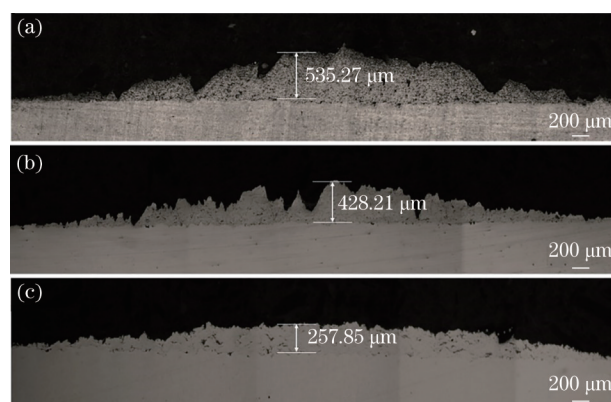


图 6 不同扫描速度下制备的激光辅助低压冷喷涂 CNTs/Cu 复合涂层的截面形貌。(a) 10 mm/s; (b) 20 mm/s; (c) 30 mm/s

Fig. 6 Cross-sectional morphologies of laser-assisted cold sprayed CNTs/Cu composite coatings prepared at different scanning speeds. (a) 10 mm/s; (b) 20 mm/s; (c) 30 mm/s

在激光与材料的相互作用过程中,激光的输出功率( $P$ )和激光光斑直径( $d$ )决定了激光的功率密度( $p$ ):

$$p = \frac{4P}{\pi d^2} \quad (1)$$

激光扫描速度( $v$ )和激光光斑直径( $d$ )则决定了激光与材料的相互作用时间:

$$t = \frac{d}{v} \quad (2)$$

结合(1)、(2)式可计算出激光与材料相互作用的能量密度( $e$ ):

$$e = p \cdot t = \frac{4P}{\pi d v} \quad (3)$$

从(3)式可以看出,在相同的激光功率和光斑直径下,激光与材料相互作用的能量密度与扫描速度成反比。由此可以推出,样品 e(对应扫描速度为 30 mm/s)与激光相互作用的能量密度仅为样品 c(对应扫描速度为 10 mm/s)的 1/3。在样品 e 中,粉末颗粒和基体受到的激光辐照软化的效应远低于样品 c,粉末颗粒能够实现有效沉积的比例较低,表现为涂层厚度的降低(即沉积效率降低)。但是,当扫描速度较慢时,激光以及工作载气与涂层的相互作用时间较长,这样会带来两个不利影响:一是长时间的激光辐照会使涂层中的 CNTs 发生烧蚀现象,从而留下孔隙[如图 6(a)所示];另一个是较强的工作载气会使涂层表面结合较弱的颗粒脱落,留下凹坑,形成起伏的表面特征,如图 6(a)、(b)所示。综合涂层的孔隙率、界面结合以及表面平整等因素,最优的扫描速度为 30 mm/s。

### 3.3 激光辐照功率对复合涂层宏观形貌的影响

在激光辅助冷喷涂工艺过程中,激光的作用是加热软化沉积粉末和基体材料,提高两者的塑性变形能力,在此过程中要避免材料发生熔化、烧蚀以及相变等,因此,激光辐照功率的正确选择是非常关键的一个工艺优化过程。本试验在保持最优喷涂距离(15 mm)和扫描速度(30 mm/s)的条件下,通过调变激光功率制备了不同的 CNTs/Cu 复合涂层。

图 7 为不同激光辐照功率下制备的 CNTs/Cu 复合涂层(对应表 1 中的样品 e~h)的截面形貌和涂层/基体界面结合形貌图。从图 7 中可以看出,当激光辐照功率为 400 W 时,涂层的峰值厚度为 203.37  $\mu\text{m}$ ;当激光辐照功率逐渐升高至 600 W 和 800 W 时,涂层的峰值厚度分别增至 257.85  $\mu\text{m}$  和

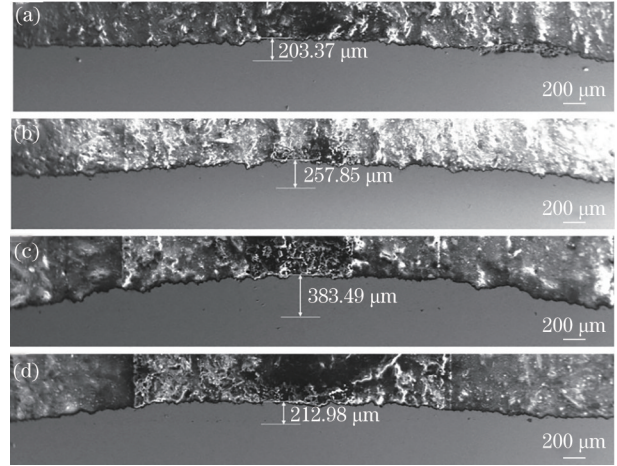


图 7 不同激光辐照功率下制备的激光辅助低压冷喷涂 CNTs/Cu 复合涂层的截面形貌。(a) 400 W; (b) 600 W; (c) 800 W; (d) 1000 W

Fig. 7 Cross-sectional morphologies of laser-assisted cold sprayed CNTs/Cu composite coatings prepared under different laser irradiation powers. (a) 400 W; (b) 600 W; (c) 800 W; (d) 1000 W

383.49  $\mu\text{m}$ ;当激光辐照功率进一步升高至 1000 W 时,涂层的峰值厚度不增反减,降至 212.98  $\mu\text{m}$ 。分析发现,不同激光辐照功率下制备的复合涂层均具有良好的界面结合,但当激光辐照功率增加至 1000 W 时,在界面结合区会发现少部分由烧蚀产生的孔隙。

前期的优化试验表明,在单一低压冷喷涂(激光辐照功率为 0)或者过低激光辐照功率条件下,粉末的沉积效率很低。这是因为粉末颗粒只有达到临界沉积速度才能实现有效沉积,而粉末临界沉积速度的经验公式<sup>[28]</sup>为

$$v_{cr} = \sqrt{a\sigma/\rho + bc_p(T_m - T_p)} \quad (4)$$

$$\sigma = \sigma_{UTS} \left( 1 - \frac{T_p - T_{ref}}{T_m - T_{ref}} \right) \quad (5)$$

式中: $\sigma$ 为与温度相关的屈服强度; $\sigma_{UTS}$ 为粉末的极限强度; $\rho$ 为粉末的密度; $c_p$ 为粉末的比热容; $T_m$ 为粉末熔点; $T_p$ 为粉末颗粒碰撞时的初始温度; $T_{ref}$ 为参考温度(通常取室温); $a, b$ 为常数。根据(4)、(5)式可知,通过提高粉末颗粒撞击基体前的初始温度,可以减小其强度(提高塑性变形能力)并降低临界沉积速度。将激光与冷喷涂耦合,激光束的辐照使得粉末的初始温度升高,同时加热软化的作用降低了粉末的极限强度,从而降低了粉末的临界沉积速度。此外,激光对沉积区域的材料进行同步辐照,

已沉积的涂层被快速加热软化,软化的沉积涂层将减少颗粒的反弹现象,促进粉末颗粒的沉积。因此耦合激光可以极大地提高粉末的沉积效率。

图 8 为激光辅助低压冷喷涂 CNTs/Cu 复合涂层的厚度和宽度随激光辐照功率的变化规律。可以看出,沉积层的厚度和宽度都呈现先增加后减小的规律。这是因为当激光辐照功率由 400 W 逐渐增加到 800 W 时,粉末软化程度和初始温度增加,粉末沉积效率提高,所以涂层厚度和宽度增加,且

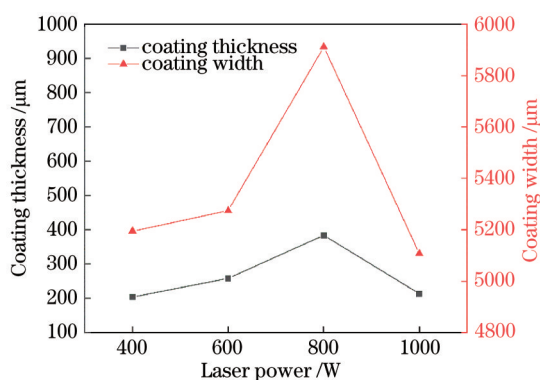


图 8 激光辅助低压冷喷涂 CNTs/Cu 复合涂层的厚度和宽度随激光辐照功率的变化规律

Fig. 8 Thickness and width of laser-assisted cold sprayed CNTs/Cu composite coating versus laser irradiation power

在 800 W 时达到最高值。但随着激光辐照功率继续增加到 1000 W,涂层厚度和宽度反而减小,这是由于激光功率过高时,黏结相 Cu 在沉积过程中会与周边空气中的氧气发生氧化反应,在其表面生成陶瓷相 CuO,粉末颗粒的塑性变形能力下降,导致临界沉积速度提高,沉积效率降低。因此,综合上述的分析,最优的激光辐照功率为 800 W。

### 3.4 复合涂层的微观结构

图 9 为在最优工艺参数下激光辅助低压冷喷涂制备的 CNTs/Cu 复合涂层(对应表 1 中的样品 g)的微观结构以及元素面扫描分析结果。从图 9(a)可以发现,在复合涂层中可明显观察到塑性变形的 Cu 颗粒,同时在 Cu 颗粒之间还分布有暗灰色的颗粒,初步断定这些颗粒为表面镀铜的 CNTs。通过复合涂层元素面扫描分析可以发现,在整个复合涂层中均匀分布着 Cu 元素,即使在暗灰色的颗粒位置处也能观测到 Cu 元素的存在,这进一步证实了这些位置分布着表面镀铜的 CNTs。由于 CNTs 表面被铜覆盖,因此 C 元素不易被检测到,与 C 元素分布结果 [图 9(b)]一致。值得注意的是, O 元素面扫描结果 [图 9(c)]显示,在 CNTs 的位置处能明显观察到 O 元素的富集,这是由于 CNTs 在表面镀铜的过程中有氧化现象 [图 3(c)]。

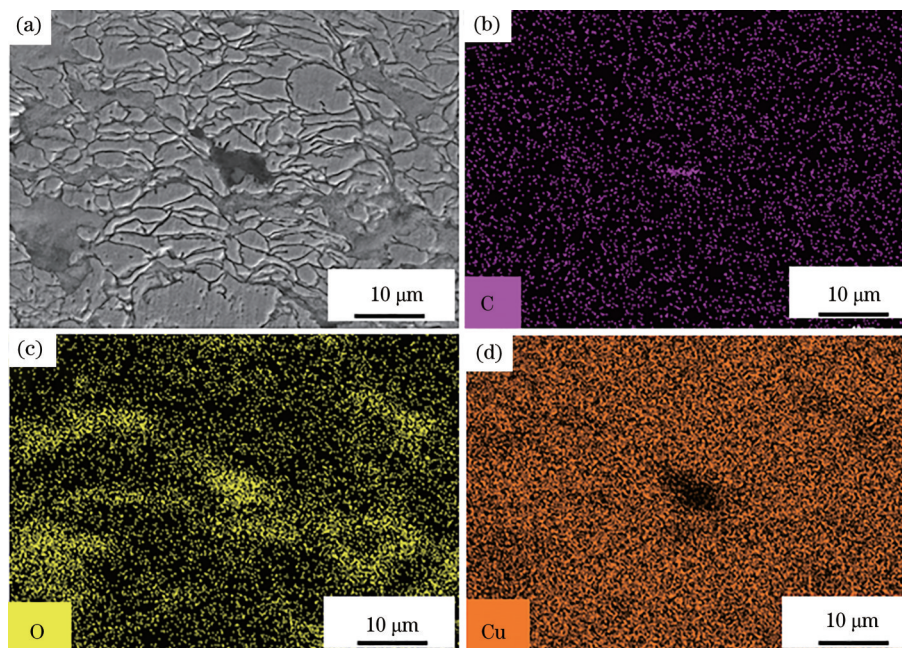


图 9 激光辅助低压冷喷涂 CNTs/Cu 复合涂层的微观结构及 EDS 扫描结果。(a) 复合涂层形貌; (b) C 元素; (c) O 元素; (d) Cu 元素

Fig. 9 Microstructure and EDS scanning results of laser-assisted cold sprayed CNTs/Cu composite coating. (a) Morphology of composite coating; (b) C element; (c) O element; (d) Cu element

为了进一步确认复合涂层中 CNTs 的存在,对复合涂层进行了腐蚀处理。图 10 为腐蚀后的激光辅助低压冷喷涂 CNTs/Cu 复合涂层的微观结构。可以发现,涂层中的 CNTs 粉末表面的纳米铜镀层被腐蚀后,被包覆的 CNTs 裸露出来,CNTs 的结构完整且分布均匀。这是由于在激光辅助低压冷喷涂的过程中,激光仅仅是用于加热软化喷涂粉末和基体,热输入量较小,因此可以避免 CNTs 的烧蚀。另外,在表面镀层的保护下,CNTs 在撞击沉积过程中能够保持结构的完整性。上述结果表明,通过激光辅助低压冷喷涂可以制备结构完整且无烧蚀的 CNTs/Cu 复合涂层。

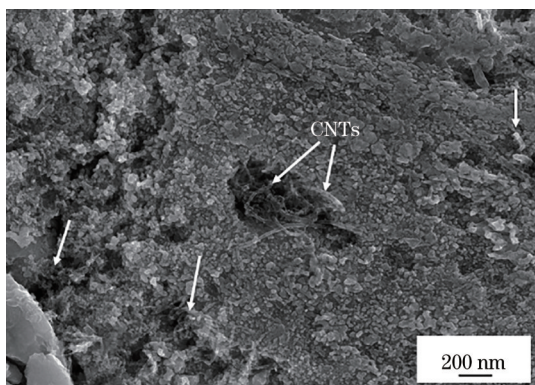


图 10 激光辅助低压冷喷涂 CNTs/Cu 复合涂层腐蚀后的微观结构

Fig. 10 Microstructure of etched CNTs/Cu composite coating prepared by laser-assisted cold spraying

## 4 结 论

利用激光辅助低压冷喷涂方法制备了 CNTs/Cu 复合涂层,对喷涂距离、扫描速度以及激光辐照功率等工艺参数进行了优化,并对最优工艺参数下制备的 CNTs/Cu 复合涂层的微观结构进行了表征,得到的结论如下。

通过对复合涂层宏观形貌的分析,发现当喷涂距离过短时,工作载气对涂层表面结合力较弱的颗粒有较强的冲刷作用,导致颗粒脱落,从而造成复合涂层表面起伏较大;而当喷涂距离过长时,喷涂粉末需要穿越较长的激波区,这降低了粉末颗粒的撞击速度,从而导致界面结合不良;当喷涂距离为 15 mm 时,涂层形貌最优,涂层厚度为 535.27  $\mu\text{m}$ 。当扫描速度过慢时,激光与材料的相互作用时间较长,导致涂层中的 CNTs 被烧蚀;较低的激光辐照功率对粉末材料的软化作用有限,材料的沉积效率较低,而较高的激光辐照功率会导致 Cu 粉的氧化,提

高其临界沉积速度,也会降低材料的沉积效率。当激光功率达到 800 W 时,涂层厚度最大,可达 383.49  $\mu\text{m}$ ,相比于 400 W 的涂层厚度提高了 47%。

通过 EDS 和 SEM 分析,发现 CNTs 均匀分散在复合涂层中且能保持结构的完整性。这是由于在激光辅助低压冷喷涂的过程中,激光仅仅是用于加热软化喷涂粉末和基体,热输入量较小,因此可以避免 CNTs 的烧蚀。另外,表面镀层对高速撞击力的缓冲作用可避免 CNTs 在撞击沉积过程破碎,从而保持其结构的完整性。

## 参 考 文 献

- [1] Qian B G, Geng H R, Guo Z Q, et al. Development and application of electrical contact materials[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2004, 28(3): 7-9. 钱宝光, 耿浩然, 郭忠全, 等. 电触头材料的研究进展与应用[J]. *机械工程材料*, 2004, 28(3): 7-9.
- [2] He S Y, Liu X D, Zhao S Z, et al. Microstructure and wear resistance of carbon fibers reinforced 316L stainless steel prepared using laser cladding [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(5): 0502010. 何松亚, 刘晓东, 赵淑珍, 等. 激光熔覆碳纤维增强 316L 不锈钢的显微组织和耐磨性[J]. *中国激光*, 2020, 47(5): 0502010.
- [3] Bai Y, Wang Z H, Zuo J J, et al. Fe-based composite coating prepared by laser cladding and its heat and corrosion resistance[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(10): 1002001. 白杨, 王振华, 左娟娟, 等. 激光熔覆制备铁基复合涂层及其耐热耐蚀性能[J]. *中国激光*, 2020, 47(10): 1002001.
- [4] Du Z M, Wang J B, Fu C, et al. The current situation and application of cladding technology in the copper based electrical contact materials [J]. *Electrical Engineering Materials*, 2009(2): 30-34. 杜志敏, 王俊勃, 付翀, 等. 覆层技术发展现状及其在制备铜基电触头材料中的应用[J]. *电工材料*, 2009 (2): 30-34.
- [5] Shirvanimoghaddam K, Hamim S U, Akbari M K, et al. Carbon fiber reinforced metal matrix composites: fabrication processes and properties [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 92: 70-96.
- [6] Moghadam A D, Omrani E, Menezes P L, et al. Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene-a review[J].



- Composites Part B: Engineering, 2015, 77: 402-420.
- [7] Dong L L, Chen W G, Zheng C H, et al. Microstructure and properties characterization of tungsten-copper composite materials doped with graphene[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 695: 1637-1646.
- [8] Dong L L, Chen W G, Deng N, et al. Investigation on arc erosion behaviors and mechanism of  $W_{70}Cu_{30}$  electrical contact materials adding graphene[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696: 923-930.
- [9] Babu R V, ThermalKanagaraj S., electrical and mechanical characterization of microwave sintered copper/carbon nanotubes (CNT) composites against sintering duration, CNT diameter and its concentration [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2018, 258: 296-309.
- [10] Song J L, Chen W G, Dong L L, et al. An electroless plating and planetary ball milling process for mechanical properties enhancement of bulk CNTs/Cu composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 720: 54-62.
- [11] Hao J, Ma X, Lin W S. Microstructure and properties of laser-cladded CNTs/Cu coatings on pure copper substrate[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2016, 40(7): 35-38.  
郝俊, 马鑫, 林文松. 纯铜表面 CNTs/Cu 激光熔覆层的组织和性能[J]. 机械工程材料, 2016, 40(7): 35-38.
- [12] Cho S C, Takagi K, Kwon H, et al. Multi-walled carbon nanotube-reinforced copper nanocomposite coating fabricated by low-pressure cold spray process [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(16): 3488-3494.
- [13] 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.
- [14] Barton D J, Hornbuckle B C, Darling K A, et al. Influence of surface temperature in the laser assisted cold spray deposition of sequential oxide dispersion strengthened layers: microstructure and hardness[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 811: 141027.
- [15] Zhang C, Zhang D B, Luo C, et al. Nanosecond-pulse laser assisted cold spraying of Al-Cu aluminum alloy[J]. Coatings, 2021, 11(3): 267.
- [16] Barton D J, Bhattiprolu V S, Hornbuckle B C, et al. Residual stress generation in laser-assisted cold spray deposition of oxide dispersion strengthened  $Fe_{91}Ni_8Zr_1$  [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2020, 29(6): 1550-1563.
- [17] Li B, Jin Y, Yao J H, et al. Influence of laser irradiation on deposition characteristics of cold sprayed Stellite-6 coatings[J]. Optics & Laser Technology, 2018, 100: 27-39.
- [18] Li B, Jin Y, Yao J H, et al. Solid-state fabrication of WCp-reinforced Stellite-6 composite coatings with supersonic laser deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 321: 386-396.
- [19] Birt A M, Champagne V K, Sisson R D, et al. Statistically guided development of laser-assisted cold spray for microstructural control of Ti-6Al-4V [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2017, 48(4): 1931-1943.
- [20] Barton D J, Bhattiprolu V S, Thompson G B, et al. Laser assisted cold spray of AISI 4340 steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 400: 126218.
- [21] Li B, Yao J H, Zhang Q L, et al. Microstructure and tribological performance of tungsten carbide reinforced stainless steel composite coatings by supersonic laser deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 275: 58-68.
- [22] Wang J J, Tian K, Chen Z J, et al. Microstructure and wear resistance of graphite/Cu composite coating prepared by supersonic laser deposition[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(18): 1802015.  
王健君, 田凯, 陈智君, 等. 超音速激光沉积石墨/Cu 复合涂层微观结构及耐磨损性能[J]. 中国激光, 2021, 48(18): 1802015.
- [23] Zhang G, Zhang J, Li B, et al. Influence of laser irradiation on compactness and wear resistance of Ti6Al4V coating prepared by supersonic laser deposition[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(14): 1414002.  
章钢, 张杰, 李波, 等. 激光辐照对超音速激光沉积 Ti6Al4V 涂层致密性及耐磨损性能的影响[J]. 光学学报, 2021, 41(14): 1414002.
- [24] Sun J Y, Yan Y L, Li B, et al. Comparative study on cavitation-resistance and mechanism of stellite-6 coatings prepared with supersonic laser deposition and laser cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(10): 1002118.  
孙景勇, 晏宇亮, 李波, 等. 超音速激光沉积与激光熔覆 Stellite-6 涂层的抗气蚀性能及其机制对比研究

- [J]. 中国激光, 2021, 48(10): 1002118.
- [25] Wu L J, Wang W L, Li B, et al. Influence of diamond particle size and content on the microstructure and properties of diamond/Cu composite coating prepared by supersonic laser deposition[J]. Surface Technology, 2019, 48(2): 40-46.  
吴丽娟, 汪伟林, 李波, 等. 金刚石粒径及含量对超音速激光沉积金刚石/Cu复合涂层微观结构及性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(2): 40-46.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Assadi H, Kreye H, Gärtner F, et al. Cold spraying—a materials perspective [J]. Acta Materialia, 2016, 116: 382-407.