激光辅助冷喷涂技术应用进展

酉琪[1,2,3]，章德铭[1,2,3]，于月光[1,2,3]，张鑫[1,2,3]，侯伟骜[1,2,3]，胡晓蕾[1,2,3]

（1. 北京矿冶科技集团有限公司，北京，100044
2. 北京市工业部件表面强化与修复工程技术研究中心，北京，102206
3. 特种涂层材料与技术北京市重点实验室，北京，102206）

摘要：激光辅助冷喷涂技术是基于冷喷涂的原理，综合冷喷涂和激光熔覆的优点为一体的复合涂层沉积技术，可以沉积致密匀称、孔隙率可控的功能涂层，而且沉积速度快、涂层废品率低。本文主要介绍了该技术的原理及其最新应用范围，阐述了采用该技术在制备 Stellite-6 合金涂层、Ti 涂层、Al-12 wt.%Si 涂层、Ni60 基金刚石复合涂层、Ti-HAP 复合生物涂层等不同领域的应用优势。激光辅助冷喷涂技术的应用是激光用于工程部件表面修饰、涂层制备，提升部件性能的一个新趋势。

关键词：激光辅助冷喷涂、冷喷涂、涂层

中图分类号：TG174.4 **文献标识码**：A **文章编号**：1674-7127（2018）06-0003-07

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2018.02.003

The Review for the Application of Laser Assisted Cold Spray Technology

YOU Qi[1,2,3], ZHANG De-ming[1,2,3],YU Yue-guang[1,2,3],ZHANG Xin[1,2,3],
HOU Wei-ao[1,2,3],HU Xiao-lei[1,2,3]

(1.BGRIMM technology group, Beijing 100044, China; 2.Beijing Engineering Technology Research Center of Surface Strengthening and Repairing of Industry Parts, Beijing 102216,China;
3.Key Laboratory of Beijing for Special Coating Material and Technology, Beijing 102216,China)

Abstract：Laser assisted cold spray(LACS) is a composite depositing technology based on the fundamental principles of cold spray, which combines the advantage of cold spray and laser melting. The particular feature is that LACS can deposit a fully cured coating with uniform density and controlled porosity with high deposition speed and low scrap rate. This paper mainly discusses the principle of LACS technology and the application of the latest materials. The application advantage of Stellite-6 alloy coating, Ti coating, Al-12 wt.% Si coating, Ni60-based diamond composite coating, Ti-HAP composite biological coating prepared by LACS among different areas have been discussed. LACS process is a relatively new trend in the field of laser material processing which is employed for surface modification and coating of engineering components for increased functionality.

Keywords: Laser assisted cold spray technology; cold spray; coatings

传统的高温热加工方式制备涂层的方法主要有等离子喷涂（PS）、激光熔敷（LC）、超音速火焰喷涂（HVOF）等，这些高温热加工方式的缺点主要包括残余应力高、机械强度低、凝固后

项目支持：国家重点研发计划 (2017YFB0306100) 项目

作者简介：酉琪（1989-），女，陕西汉中人，硕士，工程师。Email：youqi9977@163.com

的微观结构导致的成分偏析、加工过程中需要高纯的惰气环境来阻止氧化等 [1]。为了克服热加工中的问题，大量的研究着眼于非熔化沉积过程。冷喷涂是 20 世纪八十年代发展起来的一门涂层制备技术，由前苏联科学院西伯利亚分院理论与应用力学研究所的研究人员首次提出 [2]，俄国的研究人员成功的在各种基材上制备了一系列的纯金属、合金、聚合物、复合涂层。与热喷涂方式相比，冷喷涂最大的优势就是喷涂工作温度远远低于所有的热喷涂工艺，具有粉末材料不会被氧化或发生相变、涂层压应力低、涂层致密、孔隙率低、粉末沉积效率高、可制备厚涂层等优点 [3]。然而，当沉积硬质材料（例如 Ti 合金）时，冷喷涂也存在一些固有的问题，气体消耗量大以及需要对气体进行加热，导致操作成本高、结合强度下降、孔隙率上升。例如：采用氮气可以沉积 Cu、Al 等软质材料，当沉积硬质材料时为了提高沉积效率，需要对气体进行加热，而且有必要采用氦气来替换氮气 [4]，高音速的氦气可以加速粒子，是较理想可选择的工作气体。但是氦气的价格是氮气的 30 倍，在相同给定的操作压力下，氦气的消耗量也高于氮气，这导致采用氦气的总成本是采用氮气的 80 倍 [4]。因此单一的冷喷涂技术在经济性与应用范围方面同其他表面涂层技术相比竞争优势不是十分明显。

针对冷喷涂技术的短板，英国剑桥大学的 O ’ Neill 课题组 [5] 提出将冷喷涂与激光相结合的激光辅助冷喷涂技术（Laser Assisted Cold Spray，LACS），又称为超音速激光沉积技术 (Supersonic Laser Deposition，SLD)，国内浙江工业大学姚建华课题组 [6] 也一直致力于 LACS 的研究工作。激光辅助冷喷涂技术是在冷喷涂基础上，将激光束同步引入冷喷涂加工过程, 利用激光对喷涂颗粒、基材或两者同时加热并使之软化，瞬间调节和改善材料的力学性能和碰撞沉积状态，在保持冷喷涂固态沉积特性的同时，也提高了涂层的使用性能。根据 Lupoi[7]、Bray 等人 [5] 的研究成果，激光辅助冷喷涂技术制备涂层日趋增长的重要性主要归因于它可以为客户提供可承载功能测试或具备实际用途的近净成型部件。此外，相比于常规的涂层沉积技术，激光辅助冷喷涂还具有技术和经济上的优点, 例如：固态沉积的致密性、同质性，涂层孔隙率低，粉末沉积率高，对原始粉末的敏感性低以及沉积涂层的性能优异，由于激光加热对喷涂颗粒和基材的软化作用，喷涂颗粒的临界沉积速度降至原来的一半，因此可用价格低廉的氮气替代昂贵的氦气，实现高硬度材料的沉积，在降低成本的同时拓宽了冷喷涂沉积材料的范围。

本文对激光辅助冷喷涂技术进行简单的剖析和介绍，述及内容主要包括激光辅助冷喷涂的原理和实际应用等方面。

1 激光辅助冷喷涂原理

激光辅助冷喷涂系统主要由高压气体系统、送粉系统、激光加工系统、温度控制系统等构成，其原理示意图如图 1 所示 [6]。高压的氮气（约为 10-30bar）被分为两路送入拉瓦尔喷嘴，一部分气体经过送粉系统，一部分气体直接进入喷嘴，两路气体在拉瓦尔喷嘴处汇合，气体带动的粉末粒子在喷嘴里被加速到超音速并喷射到基体，粉末沉积的区域同步采用激光辐射，通过温度控制系统来监测沉积区域的温度，针对不同涂层材料，调节激光功率便可控制加热点的温度，以获得高质量的涂层。由于该系统是在冷喷涂基础上增加了一套激光器，激光光斑与喷涂斑点的形状和尺寸相同，因此可以有两种沉积方式，一种是沉积粉末的喷嘴、激光头和高温计在腔体内保持静止，

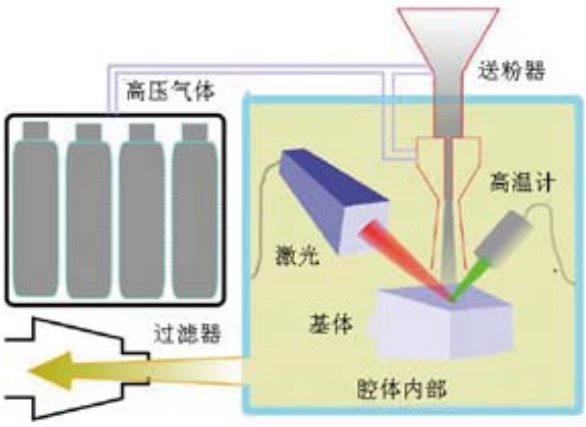


图 1 激光辅助冷喷涂技术原理示意图 [6]

Fig.1 The schematic diagram of LACS technology

基体在控制台的 X-Y 方向自由移动，另一种是采用工件静止不动，激光光斑与喷涂斑点重合并保持同步运动的方式，图 2 展示了腔体内部的主要元器件 [5]。

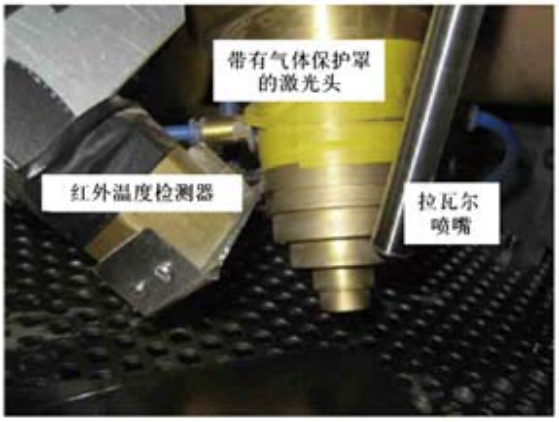


图 2　激光辅助冷喷涂系统元件布局图 [5]

Fig.2 The component layout of LACS system

2 激光冷喷涂技术的实际应用

Al、Ti、Ni、Co、Cr 及其合金或复合材料是耐磨、耐蚀领域以及表面修复、沉积导电导热涂层领域广泛应用的材料。例如：Ni-Cr 合金在涂层制备过程中会形成 Cr_2O_3，其使用温度可以接近 1200℃，是耐磨、耐蚀、抗氧化涂层的优选材料 [8]；Cr-Ti 合金涂层由于包含硬质的 a-$TiCr_2$ 金属间化合物，也是抗腐蚀、抗氧化的理想涂层材料，经研究证实，Cr-Ti 涂层及各种二元结晶相涂层（包括 α-$TiCr_2$ 和 Cr、Ti 固溶体）具有抗水溶液腐蚀的潜力，当浸入氯化物溶液中时，Cr-Ti 系统上形成的钝化膜比在纯 Cr 和 Ti 上的钝化膜的性能更优 [9]。采用激光辅助冷喷涂工艺制备的涂层具有细小的层状结构、相分布均匀、层状粘合性良好、显微硬度高等特性，有望保护在高温和侵蚀等极端环境中运行的工业部件。

2.1 制备 Stellite-6 合金涂层

Stellite-6 是一种 Co 基合金（主要成分为 Co、Cr、W、C），具有良好的耐磨、耐蚀性能，由于固有的硬质相分散在 Co-Cr 合金的晶格里，使其在高温下依旧能保持耐磨、耐蚀特性。Stellite-6 可用于硬质合金刀具加工，还可以用作阀座和门、泵轴和轴承的防护，修复腐蚀的汽轮机叶片。目前，沉积 Stellite-6 合金涂层的方法通常为激光熔覆或电弧焊接，然而，不可避免的材料熔化所导致的微观结构凝固是这些沉积方法的弊端，激光辅助冷喷涂技术可以克服这一不足。

Lupoi[7] 等人在低碳钢管上沉积了 Stellite-6 合金涂层，研究发现在 N_2 作为载气（入口压力为 30bar），加热到 500℃以尽可能提高喷嘴出口气体的速度条件下，如果不采用激光辅助，单纯的冷喷涂无法完成 Stellite-6 涂层的沉积，同时还对比了激光辅助冷喷涂和激光熔覆制备的 Stellite-6 涂层的差异。其中，激光熔覆制备的涂层如图 3(a) 所示，粉末材料完全融化，且热影响区域大，深度接近 1mm。在这种情况下，可能会引起工件的变形，涂层不同收缩方向的高应力会引起涂层开裂，产生稀释层，从而导致涂层性能和硬度的下降。而作为固态沉积过程，激光辅助冷喷涂制备的涂层如图 3(b) 所示，避免了上述缺点和不足，涂层孔隙率低，基体的热影响区基本可忽略，钢材基体和涂层无开裂现象。采用王水对涂层进行刻蚀发现，高能入射的粒子在基体上发生了塑性变形，这也是冷喷涂中典型的现象。由于颗粒的界面非常清晰，可以确定在沉积过程中涂层未发生熔化。对比激光熔覆和激光辅助冷喷涂制备的 Stellite-6 涂层的耐磨性能，实验证实激光辅助冷喷涂制备的 Stellite-6 涂层具有较低的摩擦系数，约为激光熔覆涂层摩擦系数的一半，具备优异、持久的耐磨性。

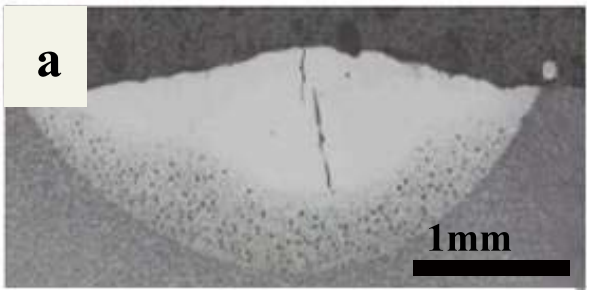


图 3 两种不同手段制备的涂层截面形貌对比
(a) **激光熔覆制备的** Stellite-6 **涂层截面** [8]
(b) **激光辅助冷喷涂制备的** Stellite-6 **涂层截面** [7]
Fig.3 Comparison of cross section morphology of two different deposition methods
(a) The cross section of the Stellite-6 coatings deposit by LC; (b)The cross section of the Stellite-6 coatings deposit by LACS

2.2 制备 Ti 涂层

由于金属 Ti 的活性较高，在空气中容易形成氧化物，氧化物的存在不仅增加涂层的脆性，还会降低涂层的内聚力，因此，在沉积过程中一般还需要真空或惰性气体的保护。典型的 Ti 涂层的沉积手段为低压等离子喷涂，但该制备工艺复杂，且成本较高。Ti 涂层在工业各个领域中的重要性不断驱使着涂层沉积手段的提升。作为一种固态沉积方式，激光辅助冷喷涂技术可以沉积致密度均一或者孔隙率可控的固化涂层，而且沉积速度快、涂层废品率低。

R. Lupoi[10] 等人在室温下喷嘴入口压力为 30bar 的条件下采用工业纯 Ti 粉末（球形，-45 μm）在直径 50mm 低碳钢管上沉积了 3mm 厚的 Ti 涂层（如图 4a 所示），总沉积时间接近 3 分钟，车削加工展示其良好的机械加工性和延展性，未发现裂缝或涂层剥离。因为遵循多层沉积的策略，Ti 涂层最终厚度可通过不断沉积“高速”薄涂层来实现。激光辅助冷喷涂制备的 Ti 涂层结合强度的平均值为 77MPa，几乎是传统冷喷涂涂层的四倍 [11]，表面显微硬度平均值 272$HV_{0.3}$，大约是常规纯 Ti 涂层的 1.5 倍，且孔隙率很低（如图 4b 所示），涂层的性能得到了极大提升。

2.3 制备 Al-12 wt.%Si 涂层

在运输系统、化学工业和可再生能源系统中开发易于加工且表面性能优异的涂层材料是一个新的发展趋势。例如，Al-12 wt.%Si 合金可以用

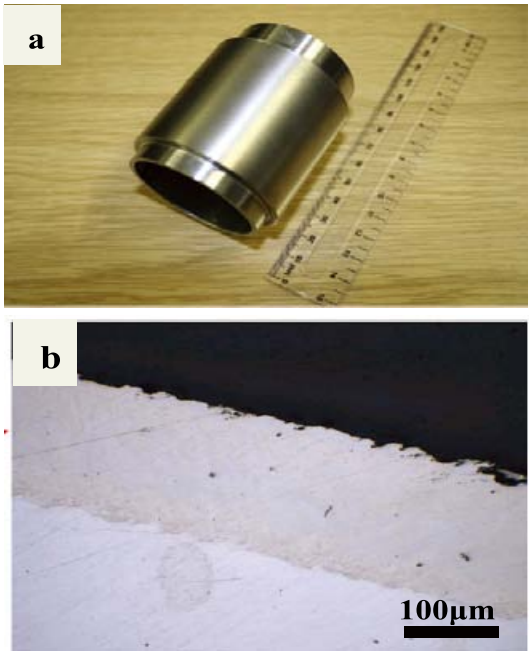


图 4(a) 激光辅助冷喷涂在不锈钢管上沉积 3mm 厚的 Ti 涂层；(b) 激光辅助冷喷涂制备的 Ti 涂层截面的微观结构 [10]
Fig.4 (a) Thick titanium coating (3 mm) on a steel tube by LACS；(b)Titanium coating micrograph cross-section by LACS

于制造、修复磨损的部件以及铸造过程中存在加工缺陷部件的尺寸修复。合金中的 Si 具有优异的流动性、高强度、低热膨胀系数、高导热性和高耐磨性。采用常规的热喷涂方式制备 Al-12wt.%Si 涂层需要通过多个循环的不断优化来达到实际应用环境的需求，而这必然会带来设备、操作成本的上升，且多次过程循环不利于涂层结构、性能的稳定性。为了克服这些过程操作带来的挑战，研究人员使用非熔化的冷喷涂工艺沉积 Al-Si 合金及其复合材料的涂层，然而，冷喷涂的问题如上述在引言部分提到的燃气消耗量大、成本高等，也限制了其在经济上的可行性。

E.O. Olakanmi 等人 [12] 等人采用激光辅助冷喷涂技术沉积了 Al-12 wt.%Si 合金涂层，在最优激光功率（2.5kW）的条件下，制备了具有较强粘合力的无孔隙、无裂纹的 Al-12wt.%Si 涂层（如图 5 所示），同时研究了激光功率对涂层沉积机理和微观组织演化的影响，研究表明，与激光照

射前的冷态相比，激光束对气体分子进行了加热，在对流过程中，单个颗粒原子在已经加热的氮气介质中传输，并伴随着温度和动能增加，Al-12wt.%Si 颗粒在此过程中也被加热。通过传导过程，Al-12wt.%Si 颗粒的原子动能的增加转化为其原子键能的降低，结果是屈服强度降低而导致颗粒软化。此外，激光照射也通过热传导过程对沉积位置或衬底具有软化作用，这使得 Al-12wt.%的 Si 颗粒更容易冲击沉积位置，且相对于冷态，有激光照射时颗粒更容易变形。随着激光功率的增加，Al-12wt.%Si 颗粒以及沉积位置变软，涂层厚度增加。因此，Al-12wt.%Si 颗粒和沉积位置的不断软化降低了它们的屈服强度，使颗粒在沉积位置处更容易嵌入。这一点与 Bray 等人 [5] 通过激光辅助冷喷涂技术沉积商业纯 Ti 的发现相似。

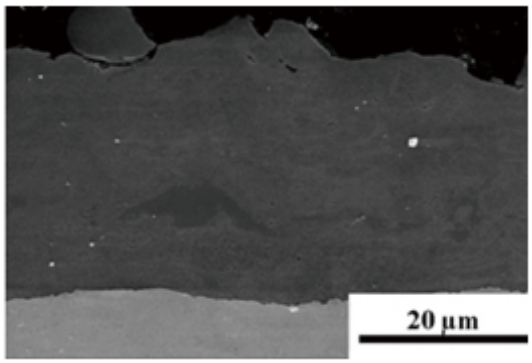


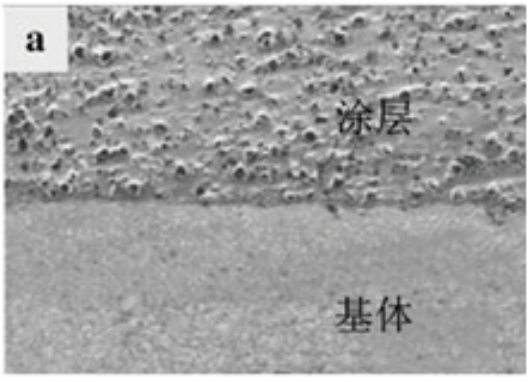
图 5 Al-12wt%Si **涂层：激光功率** 2.5kW [12]

Fig.5 Al-12wt%Si coatings deposit by LACS: laser power: 2.5kW

2.4 制备 Ni60 基金刚石复合涂层

金刚石是自然界中硬度最高的材料，具有优异的耐磨性和导热性，金刚石的独特性能使其成为切割和耐磨领域最佳的材料选择，具有广泛的应用前景。但是由于金刚石抗冲击性差，在高温、氧化气氛中易石墨化、氧化、或与基体材料发生化学反应而引起性能的恶化，此外，金刚石类涂层后续加工困难等也限制了其应用 [13]。目前，在聚合物或者金属基体上制备金刚石涂层的主要方法包括激光熔覆、化学气相沉积（CVD）和爆炸喷涂等，然而这些方法都不理想，在一定程度上会引起金刚石的石墨化和氧化，导致涂层性能下降。由于激光辅助冷喷涂技术可以降低颗粒沉积温度和临界沉积速度，所以硬颗粒（例如 Ni60 和金刚石）可以以较低的射流速度沉积。同时，激光辅助冷喷涂的低温沉积特性有利于抑制金刚石颗粒的石墨化和氧化。

姚建华 [14] 课题组采用了不同沉积温度在中碳钢基底上制备金刚石 /Ni60 复合材料，研究发现在一定的温度范围内，激光器的能量越高，沉积效率越高，涂层厚度与沉积效率成正比。在沉积温度为 980℃时，涂层的厚度均一性最优，金刚石的体积分数为 34.3%。金刚石整齐的镶嵌在 Ni60 的晶格中（如图 6(a) 所示），基体和涂层之间通过机械咬合的方式紧密结合在一起（如图 6(b) 所示），经过激光加热软化的 Ni60 晶格为金刚石颗粒提供了良好的成键基础，很好的保留了复合涂层中的金刚石颗粒。XRD 的分析结果表明 980℃沉积的涂层样品与原始的金刚石 /Ni60 复合粉末相结构相同。采用激光熔覆制备的金刚石 /Ni60 复合涂层中，由于激光照射产生的高温以及熔池的氧化环境容易使金刚石颗粒发生严重的石墨化，而石墨化问题是制约金刚石强化涂层发展的关键因素，由于石墨十分松脆，无论熔覆层中的石墨以何种形式存在，都会严重影响涂层的力学性能，石墨的存在就像基体组织中的空洞和裂缝，破坏了基体金属的连续性，容易导致涂层中产生集中应力，形成断裂源 [15]，而激光辅助冷喷涂制备的金刚石 /Ni60 复合涂层可以避免金刚石颗粒的石墨化问题，其原因可归结为激光辅助冷喷涂过程的激光能量输入率仅为激光熔覆的三分之一，同时激光辅助冷喷涂过程不产生熔池，颗粒以固态塑变形成涂层，所以该方法能够制备高质量金刚石强化耐磨涂层。



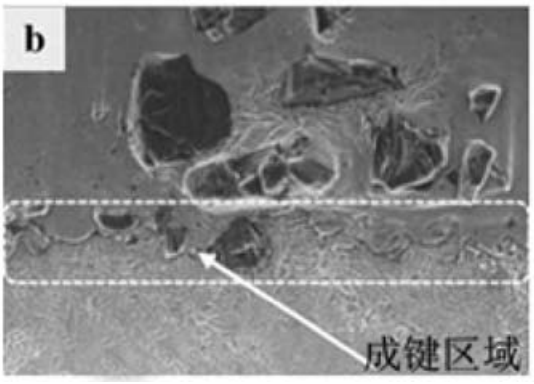


图 6(a)、(b) **分别为不同放大倍数下激光辅助冷喷涂制备的金刚石** /Ni60 **复合涂层** [14]

Fig.6(a),(b): Different magnification of diamond/ Ni60composite coatings deposit by LACS

2.5 **制备** Ti-HAP **复合生物涂层**

金属及其合金可作为永久性或临时性支架用于组织工程，Ti-6Al-4V 是最优选的合金材料[16]，当植入物 Ti-6Al-4V 长期服役时，V 离子会触发低细胞毒性，渗入人体血液，导致长期的神经系统的疾病或者骨软化等，为了防止植入物引发疾病，必须采用羟基磷灰石（Hydroxyapatite, HAP）对 Ti-6Al-4V 进行表面改性。HAP 是生物医药工程领域研究并应用最多的表面改性生物陶瓷材料，主要是因为，HAP 的晶体学特性与天然骨骼相似，且 HAP 可以诱发骨传导性，促进金属涂层植入物与自然人体组织的融合，由于 HAP 是天然多孔的, 组织可以在其周围生长并进入支架，而且可以潜在的抑制 V 离子。在金属基体上制备 HAP 连续薄膜的最优选的技术是等离子喷涂，但是等离子喷涂以及火焰喷涂等高温过程制备的 HAP 涂层存在大量的分解相，会影响使用过程中涂层的性能和寿命。冷喷涂虽然能降低工艺温度，但是 HAP 粉末塑性变形差，而塑性是冷喷涂对喷涂材料的基本要求，激光辅助冷喷涂技术有望解决这些问题。

Tlotleng M. [17] 等人采用激光辅助冷喷涂技术在 Ti-6Al-4V 基体上制备了 HAP 含量为 20wt.% 和 80wt.% 的 Ti-HAP 复合涂层（分别如图 7(a)、7(b) 所示），通过对涂层结构分析表明，HAP 含量为 20wt.% 的涂层中 HAP 在 Ti 基体上形成了良好的晶体带，HAP 颗粒在 Ti 基体上像沟渠一样铺展生长，而 HAP 含量为 80wt.% 时，HAP 颗粒铺展形成薄的、多孔连续的涂层，颗粒熔化更充分，这与 Li 等人 [18] 的研究结果一致。Khor 等人 [19] 研究结果证实选择合适的激光功率可以产生足够的热量将 HAP 颗粒从固态转化到熔化态。XRD 分析表明，在 20wt.% 和 80wt.% 的 HAP 涂层中仅形成了 TiO_2 相，HAP 和 Ti 都无其他的分解相，这是因为 TiO_2 相处在喷涂过程的温度段，未观察到 HAP 的分解相说明喷涂温度处于基体和粉末的熔点以下。硬度测试表明，80wt.%HAP 涂层硬度较高，这是因为 HAP 颗粒熔化较为完全，在快速冷却和固化的过程中和 Ti 形成了一个整体。生物腐蚀测试显示，和纯 Ti 涂层相比，两种不同 HAP 含量的 Ti-HAP 复合涂层在热动力学性上更稳定，而且 80 wt.% HAP 涂层的抗腐蚀能力是 20wt.% 的两倍，在生物医药领域更收欢迎。未来，如果能针对不同含量的 HAP 建立一个 Ti-HAP 粉末的激光辅助冷喷涂全过程窗口参数，沉积在多种基体上而不会影响其用于生物医学的完整性，其前景非常广阔。

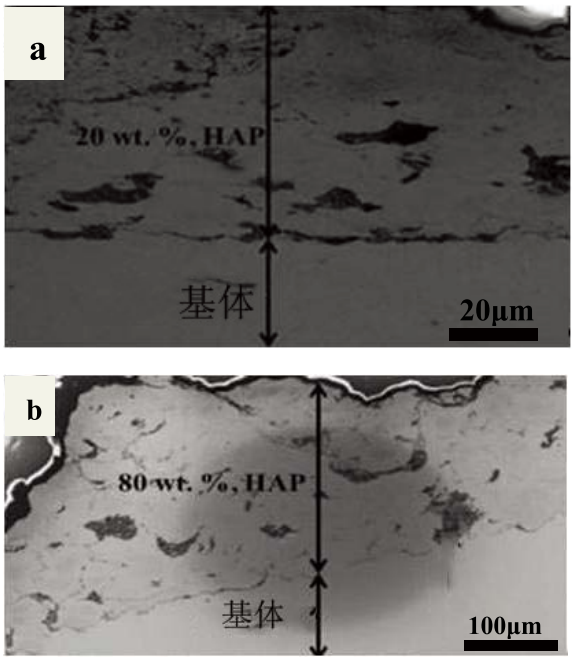


图 7 Ti-HAP **复合涂层：**(a)HAP **含量为** 20wt.%**；**(b)HAP **含量为** 80wt.% [17]

Fig.7 CompositeTi-HAP coatings deposit by LACS (a) 20wt.%HAP; (b) 80wt.%HAP

3 结论

本文主要论述了国内外研究机构采用激光辅助冷喷涂技术实现了 Ti、Cu、Al、Stellite-6、Al-Si 等金属材料以及生物复合材料的沉积，并对沉积涂层的组织成分、致密度、耐磨性、硬度等进行了分析，证明了该技术的可行性以及在多种领域良好的应用潜力。随着环境、健康、安全法规越来越严格，学术界和工业界的研究人员正在考虑将激光辅助冷喷涂技术作为光伏、风能、医疗和建筑应用中更为环保的替代方案。

激光辅助冷喷涂技术作为一种新的沉积手段，基于冷喷涂的原理而发展，有众多的优点，但是激光辅助冷喷涂技术并不意味着对冷喷涂技术以及其他已经成熟的热喷涂技术的替代，而是有望补充或者扩展热喷涂的应用范围。采用激光辅助冷喷涂这样相对较新的沉积技术，当我们以优化涂层的性能为出发点，对这个过程具有更深入的理解时，很多问题就会出现，需要进一步研究激光辅助冷喷涂过程和材料参数是如何影响涂层的物理性能、微观结构、机械性能、化学性能。目前，研究者们提出沉积机理主要有物理结合、机械咬合、冶金结合、化学结合等，但其实际结合机制仍未能达成共识。通过实验和数值模拟的方法对激光辅助冷喷涂的沉积机理进行研究，指导实际工艺，在实验装置方面进行改进和创新将会是下一步的研究重点。

参考文献

[1]Olakanmi E.O., Doyoyo M.. Laser-assisted cold-sprayed corrosion- and wear-resistant coatings: a review[J].Journal of Thermal Spray Technology,2014,23(5):765-785.

[2]Alkhimov A. P., Papyrin A. N., Kosarev V. F, et al. Gas-dynamic spraying method for applying a coating: U.S, Patent 5302414[P], 04/12/1994.

[3]Papyrin A. Cold spray technology[J]. Advanced Materials&Process, 2001,159(9):49-51.

[4]Champagne V. K.. The cold spray materials deposition process[M]. Wood head publishing, 2007: 11-42.

[5]Bray M., Cockburn A.,O'Neill W. The laser-assisted cold spray process and deposit characterization[J]. Surface & Coatings Technology, 2009 (203):2851–2857.

[6] 袁林江，骆芳，姚建华，等 . 超音速激光沉积研究进展 [J]. 应用激光，2012, 32(4):331-335.

[7]LupoiR.,Cockburn A., Bryan C,et al. Hard facing steel with nanostructured coatings of stellite-6 by supersonic laser deposition[J]. Light: Science & Applications, 2012, e10, 1-6.

[8]GowardG. W..Protective coatings-purpose, role, and design[J]. Material Science Technology, 1986, 2: 194-200.

[9]Kim J. H., Akiyama E. Yoshioka H, et al. The corrosion behaviour of sputter-deposited amorphous titanium-chromium alloys in1M and 6M HCl solutions[J]. Corrosion Science, 1993, 34:975-987.

[10]Lupoi R.,Sparkes M., Cockburn A, et al. High speed titanium coatings by supersonic laser deposition[J]. Materials Letters 2011,65: 3205–3207.

[11]Marrocco T.,McCartney D. G., Shipway P.H.et al. Production of titanium deposits by cold-gas dynamic spray: numerical modeling and experimental characterization[J]. Journal of Thermal Spray Technology , 2006,15(2):263–272.

[12]Olakanmi E.O.,Tlotleng M., Meacock C.et al. Deposition mechanism and microstructure of laser-assisted cold-sprayed (LACS) Al-12 wt.% Si coatings: effects of laser power. The journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2013, 65(6):776-783.

[13]Iravani M., Khajepour A., Corbin S.et al. Pre-placed laser cladding of metal matrix diamond composite on mild steel[J]. Surface Coating Technology,2012(206):2089–2097.

[14]Yao J. H., Yang L. J., Li B. et al. Beneficial effects of laser irradiation on the deposition process of diamond/Ni60 composite coating with cold spray[J]. Applied Surface Science, 2015, (330): 300–308.

[15] 杨理京，李祉宏，李波等 . 超音速激光沉积与激光熔覆金刚石强化涂层的组织形态 [J]. 材料热处理学报，2016, 37(6):221-227.

[16]Zhou X., Siman R., Lu L, et al. Argon atmospheric plasma sprayed hydroxyapatite/Ti composite coating for biomedical applications[J]. Surface coating technology, 2012, (207): 343-349.

[17]Tlotleng M., Akinlabi E., Shukla M, et al. Micro structural and mechanical evaluation of laser-assisted cold sprayed bio-ceramic coatings: potential use for biomedical applications[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2015, 24(3):423-435.

[18]Li H., Khor K. A., Cheang P.. Thermal sprayed hydroxyapatite Splats: nanostructures pore formation mechanisms and TEM characterization[J]. Biomaterials, 2004, 25: 3463-3471.

[19]KhorK. A., Li H., Cheang P.. Significance of melt-fraction in HVOF sprayed hydroxyapatite particles, splats and coatings[J]. Biomaterials, 2004, 25(7):1177-1186.