저온 분사 티타늄 코팅층의 특성 및 적층 거동에 미치는 분말 형상과 분말 예열의 영향

황재남 · 이명주 · 김형준^a · 오익현^b · 이기안*

국립안동대학교 신소재공학부, ^a포항산업과학연구원, ^b한국생산기술연구원

Effects of Powder Morphology and Powder Preheating on the Properties and Deposition Behavior of Titanium Coating Layer Manufactured by Cold Spraying

Jae-Nam Hwang, Myeong-Ju Lee, Hyung-Jun Kim^a, Ik-Hyun Oh^b and Kee-Ahn Lee*

School of Advanced Mater. Eng., Andong National University, Andong 760-749, Korea

^aRIST, Pohang 790-600, Korea

^bKITECH, Gwangju 500-480, Korea

(Received July 23, 2012; Revised August 7, 2012; Accepted August 16, 2012)

Abstract Cold spray deposition using Titanium powder was carried out to investigate the effects of powder morphology and powder preheating on the coating properties such as porosity and hardness. The in-flight particle velocity of Ti powder in cold spray process was directly measured using the PIV (particle image velocimetry) equipment. Two types of powders (spherical and irregular ones) were used to manufacture cold sprayed coating layer. The results showed that the irregular morphology particle appeared higher in-flight particle velocity than that of the spherical one under the same process condition. The coating layer using irregular morphology powder represented lower porosity level and higher hardness. Two different preheating conditions (no preheating and preheating at 500°C) were used in the process of cold spraying. The porosity decreased and the hardness increased by conducting preheating at 500°C. It was found that the coating properties using different preheating conditions were dependent not on the particle velocity but on the deformation temperature of particle. The deposition mechanism of particles in cold spray process was also discussed based on the experimental results of in flight-particle velocity.

Keywords: Cold spraying, Titanium, Coating, Porosity, Hardness, Microstructure, In-flight particle velocity

1. 서 론

티타늄 소재는 높은 비강도와 우수한 내식성 및 기계적 특성 등에 기인하여 최근 우주 항공, 자동차, 석유 화학, 에너지, 생체 의료, 스포츠 용품 등 다양한 산업 분야로의 부품 적용이 시도되고 있다[1-3]. 하지만 티타늄은 원소재 자체의 가격이 알루미늄이나 강에 비해 비싸다는 단점이 있다. 이와 함께 육방 조밀 격자(hexagonal closed packed) 구조 특성상 성형 방법이 고온 및 온간에서의 압연, 단조 등으로 제한되어 있고 특성 제어를 위한 복잡한 후열처리

도 필요하다[4]. 또한 산소 친화도가 높은 티타늄의 본질적인 특성으로 인해 제조 공정에서 대기 분위기를 제어한 진공 아크 용해법이 주로 사용되고 있다[5]. 이에 최근에는 티타늄 소재 특성 개선을 위한 신탄금의 개발보다는 보다 경제적인 공정의 개발에 관심이 집중되고 있으며 대량 생산이 가능하면서 복잡한 형상의 부품을 비교적 간단하게 제조할 수 있는 생산 기술 개발이 시도되고 있다[1,6,7].

이에 티타늄 소재의 제조 공정 및 환경상의 제한 조건을 뛰어넘을 수 있는 하나의 방법으로, 용사 코팅을 이용한 제조 및 응용 기술이 주목 받고 있다. 이 중에서 저온

*Corresponding Author : Kee-Ahn Lee, TEL: +82-54-820-5126, FAX: +82-54-820-6126, E-mail: keeahn@andong.ac.kr

분사 코팅(Cold Spray Deposition)은 보통 1~50 μm 의 입도를 가지는 분말 소재를 초음속 제트 속도로 가속시켜 모재와 충돌시켜 분말 소재의 소성변형에 의해 고상 상태에서 치밀한 코팅층을 형성하는 신 제조 공정 기술이다[8,9]. 특히 이 공정은 저온에서 코팅 공정이 이루어지므로 제조 도중 산화에 의한 상 변화 및 특성 저하 등의 단점을 극복할 수 있고 높은 밀도, 높은 순도를 가지는 코팅층 형성에 유용한 방법으로 관심이 집중되고 있다. 저온 분사 코팅 공정은 산소와 반응성이 높은 티타늄 소재 분말 등에 쓰이기 적합하며 그 외에 나노 분말이나 비정질 분말 등 열적으로 민감한 소재에도 적용이 용이하다[10-12].

그러나 저온 분사 코팅 공정에 의한 금속 분말의 적층 기구는 아직 명확하게 규명되고 있지 않은 실정이다. 현재까지 많이 인용되고 있는 적층 기구의 대부분은 현상학적 접근 방법에 의한 것이다. 즉 초음속의 속도를 가진 입자가 모재와 충돌하여 심한 소성변형을 일으키며 금속간의 결합을 하고 이후 계속되는 입자의 충돌이 먼저 형성된 코팅층을 더욱 치밀하게 하며 연속적 입자의 적층이 가능하다고 알려져 있다[13,14]. 그리고 분말 입자의 비행 속도에 의한 충돌 시 운동 에너지가 가장 중요한 요소로 작용하며, 주로 분말 소재의 입자 크기와 형상, 공정 가스의 종류와 압력, 온도, 노즐의 형상 등에 크게 영향을 받는 것으로 보고되고 있다[15,16]. 그러나 저온 분사 공정을 이용한 금속 분말의 코팅층 제조에서 티타늄 소재의 경우는 구리(Cu)나 알루미늄(Al) 등 소재에 비하여 치밀하고 우수한 특성의 코팅층을 얻기가 어렵다[17]. 이와 관련하여 저온 분사 코팅 공정 중에 공정 조건이 티타늄 분말의 적층 거동과 코팅 특성에 어떠한 영향을 미치는지 먼저 제시되

어야 하지만 현재까지 연구가 부족한 실정이며 특히 티타늄 코팅층의 특성을 분말의 입자 비행 거동과 연관하여 해석한 경우는 제시된 바 없다.

본 연구에서는 티타늄 분말이 저온 분사 코팅 공정을 통하여 코팅층을 형성하는데 있어서 분말의 형상 및 분말의 예열 온도가 적층 거동과 코팅 특성에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다. 이와 함께 저온 분사 코팅 공정 중 분말 입자 속도를 직접 측정하여 미세조직 및 특성과 연계하여 저온 분사 티타늄 코팅층의 적층 거동을 규명해보고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Hydride-dehydride(HDH) 공정과 Plasma atomization(PA) 공정으로 제조된 두 종류의 순수 티타늄 분말을 사용하였다. 그림 1은 광학 현미경과 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰한 두 분말 입자의 형상과 단면 미세조직 관찰 결과이다. (a)와 (d)는 SEM을 이용하여 각 분말의 표면 형상을 관찰한 결과이며, (b)와 (c), (e)와 (f)는 분말 단면 조직의 에칭 전, 후 미세조직을 각각 나타낸 것이다. P 분말(Pyungkwang 사 제조, HDH 공정 사용, 이후 P 분말로 명명)의 경우((a), (b), (c))는 불규칙 형상을 가지고 있으며 내부에 기공이 존재하는 스폰지 형태의 조직을 나타내었다. 이에 반해 R 분말(Raymor 사 제조, PA 공정 사용, 이후 R 분말로 명명)은 구상의 형상을 가지며 기공이 거의 없는 상대적으로 조밀한 조직을 나타내었다.

티타늄 분말들의 입자 크기 분포를 측정한 결과, P 분말의 입자 크기는 2~90 μm (평균 입자 크기 28 μm), R 분말

Fig. 1. Morphology and cross-sectional microstructure of the feedstock powders; (a) SEM image, (b) cross-sectional, (c) etched cross-sectional microstructures of P Ti powders, (d) SEM image, (e) cross-sectional, and (f) etched cross-sectional microstructures of R Ti powders.

Table 1. Processing parameters of cold spraying used in this study

Cold spraying equipment	High pressure (DPD-725 model)		
Coating material	P type Ti powder	R type Ti powder	
Standoff distance (mm)		30	
Powder feed rate (kg/h)	2.5		2.65
Pressure (bar)		28	
Gas temperature (°C)		600	
Powder temperature (°C)	500	30 (RT)	500
Traverse speed (mm/s)		40	
Propellant gas type		N ₂	
Substrate	Al6061 (no blasting)		
Nozzle model	MOC230LC30		

의 입자 크기는 3~80 μm (평균 입자 크기 32 μm)로 나타났다. P분말과 R분말의 산소 분석 결과, 각각 0.49%, 0.14%의 산소를 함유하고 있었다. 또한 분말의 경도 값은 각각 164 H_v(P 분말)과 165 H_v(R 분말)로 제조 공정 및 산소 함량에 따른 차이를 거의 나타내지 않았다.

본 연구에서 저온 분사 코팅층 제조(P 분말과 R 분말 두 가지 사용)는 DPD-72S 모델의 고압 저온 분사 장치를 사용하여 수행하였다. 또한 제조 공정 중 분말의 예열 온도가 적층 거동에 미치는 영향을 알아보기 위하여 R 분말을 사용하여 무예열과 500°C로 분말 예열로 조건을 다르게 하여 코팅층을 제조하였다. 저온 분사 코팅층 제조를 위하여 두 가지 종류의 분말과 분말 예열 온도에 따라 여러 차례 선행 실험을 수행하였으며, 그 결과를 바탕으로 도출된 저온 분사 제조 공정 조건을 표 1에 정리하였다. 코팅층 모재의 경우는 Al 6061 판재를 사용하였으며 분사 거리는 30 mm로 고정하였고 분말 송급 가스는 질소(N₂)를 사용하였다.

제조된 시편들의 적층 단면을 관찰하기 위하여 절단, 마운팅(mounting)한 시편을 최대한 동일한 조건으로 표면 연마한 후 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. 기공도는 광학현미경과 영상 분석 프로그램을 이용하여 최소 10군데 측정 후 평균을 내어 산출하였다. 경도는 Vickers 경도기를 이용하여 하중은 300 g으로 시편의 단면을 코팅과 모재의 계면과 코팅의 중간, 표면 3부분으로 나누어 각 부분 10번 측정하여 평균을 내었다. 각 시편의 에칭 후 미세 조직은 85 mL distilled water+10 mL HF+5 mL HNO₃ 용액을 사용하여 5~10 초간 부식시킨 후 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다.

한편 본 연구에서는 저온 분사 코팅 공정 중 노즐에서 분사되어 비행하는 입자의 개별 속도, 속도 분포, 평균 속도 등을 측정하기 위하여 고속 CCD 카메라(Spray Watch camera), 입자 조명(illumination)을 위한 레이저 장치(Hi-Watch laser)로 구성된 입자 영상 속도 측정 장비(Spray Watch[®] system, Oseir Ltd.)를 사용하여 비행 입자들의 거동을 조사하였다. 얻어진 데이터를 바탕으로 입자 영상 속도 측정 장치에 연결된 컴퓨터 및 해석 프로그램을 이용하여 단위 시간 동안 분사된 입자의 비행 속도 분포와 평균 속도 등을 구하였다. 이 때 입자 비행 거동 측정 영역은 노즐 출구로부터 30 mm 떨어진(입자가 적층되기 직전의 영역) 20 mm×20 mm×1 mm 범위에서 측정하였다. 상기 비행 입자 속도 측정 장치의 모식도와 사진을 그림 2에 나타내었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 티타늄 분말 입자 형상에 따른 저온 분사 코팅층의 특성 및 적층 거동

그림 3은 P분말(불규칙형)과 R 분말(구형)을 사용하여

Fig. 2. Schematic illustration and experimental set up for the in-flight particle velocity measurement during cold spraying.

Fig. 3. The cross-sectional microstructures of the Ti coating layers manufactured using different powder morphologies of (a) P Ti angular powder and (b) R Ti spherical powder.

Fig. 4. Porosity and hardness measurement results of cold sprayed coating layers with different powder morphology.

Fig. 5. Etched cross-sectional optical micrographs of Ti coating layers with different powder morphologies of (a) P Ti powder and (b) R Ti powder.

동일한 저온 분사 공정 조건(표 1)으로 코팅층을 제조한 후 관찰한 단면 미세 조직 사진이다. 두 코팅층 모두 약 3 mm의 두께의 코팅층으로 제조된 것을 알 수 있다. 또한 P 분말을 사용한 코팅층((a))이 R분말을 사용한 코팅층 ((b))보다 결함이 적고 조밀하게 적층되어 있음을 확인할 수 있다.

P와 R 분말을 사용하여 제조한 저온 분사 코팅층들의 부위별 기공도와 경도 측정 결과를 그림 4에 그래프로 정리하였다. 먼저 분말의 종류에 관계없이 모재와 계면에서의 기공도가 코팅층 표면에서의 기공도에 비하여 낮은 값을 나타내고 있으며 경도는 이와 반대로 계면에서 코팅층 표면보다 더 높은 값을 나타내고 있다. 이러한 결과는 저

온 분사 코팅 공정 시 가속화된 초기 입자의 소성 변형에 의한 적층 후, 뒤이어 이어지는 추가 적층 입자에 의한 다짐(peening)효과에 기인하는 것으로 알려져 있다 [17]. 분말 종류에 따른 기공도 측정 결과를 비교하면 P 분말 코팅층의 경우가 부위에 관계없이 R 분말 코팅층에서 보다 낮은 기공도(높은 밀도)를 나타내고 있다. 이와는 반대로 경도의 경우는 P 분말 코팅층(평균 183.3 Hv)이 R 분말 코팅층(평균 174.7 Hv) 보다 높은 값으로 측정되었다.

그림 5은 P 분말((a))과 R 분말((b))을 사용하여 제조한 저온 분사 코팅층의 에칭 후 미세조직 관찰 사진을 나타낸 것이다. 두 코팅 모두에서 분말의 종류와 관계없이 적층 후 심한 소성 변형이 일어난 것을 알 수 있다. 그러나 분말의 형상(불규칙형(P 분말) 및 구상형(R 분말))에 따라 입자가 변형되는 모습과 정도는 다르게 관찰되었으며 P 분말의 코팅층이 상대적으로 더 심한 소성 변형을 나타내며 적층됨을 알 수 있었다. 입자 사이의 기공을 살펴본 결과, P분말 코팅층의 경우 R분말 코팅층에 비하여 전체적으로 작은 크기의 기공이 분포하고 있었다.

티타늄 분말의 저온 분사 공정 중 평균 입자 비행 속도와 입자 비행 속도 분포의 측정 결과를 그림 6에 나타내었다. P와 R 분말의 입자 비행속도 분포는 전체적으로 가우스 분포(Gaussian distribution)를 보이고 있으며 P 분말의 분포가 조금 오른쪽으로 이동한 것을 알 수 있다. P 분말과 R 분말의 평균 입자 비행 속도는 각각 607.83 m/s, 588.05 m/s로 P 분말의 평균 입자 비행속도가 약 20 m/s 정도 더 높게 나타났다.

Raletz 등[18]은 저온 분사 공정에서의 입자의 속도는 일차원적 등엔트로피 이론(one-dimensional isentropic theory) 가정하에서 아래 식 (1)과 같이 표현될 수 있다고 제시하였다.

$$V_p = M_a \sqrt{\gamma R T} \sqrt{\frac{C_D A_p \rho_g x}{m_p}} \quad (1)$$

여기에서 V_p 는 입자의 속도, M_a 는 가스의 마하 수(Mach number), g 는 가스의 열용량(heat capacity)이며, R 은 기체 상수, C_D 는 항력 계수(drag coefficient), A_p 는 입자의 단면적, ρ_g 는 가스의 밀도, x 는 거리, m_p 는 입자의 질량을 나타낸다. 본 연구에서 분말의 종류에 상관없이 저온 분사 공정에서 동일한 기체를 사용하였으므로 입자의 속력은 분말에 따른 항력 계수 C_D 와 입자의 단면적 A_p , 입자의 질량 m_p 에 의하여 결정됨을 알 수 있다. Fukunuma 등[19]은 입자의 형상에 따른 항력 계수를 조사하였으며 구형 입자의 경우 0.8의 값을 육면체의 경우 0.8~1.0의 항력 계수를 가져 불규칙형의 분말이 구형의 분말보다 더 높은 항력 계수를 가진다고 해석한 바 있다. 한편 동일한 양(질량)을 가지는 입자에서는 구형의 형상이 가장 작은 단면적을 가진다. 즉 동일한 질량을 가진다고 가정할 경우 불규칙형 분말이 구상 분말에 비하여 더 넓은 입자 단면적을 가지게 된다. 이에 큰 항력 계수와 넓은 입자 단면적을 가지는 불규칙형 분말이 동일한 저온 분사 공정 조건에서 더 높은 입자 속도를 가질 수 있음을 논리적으로 유추할 수 있다.

일반적으로 저온 분사 공정에서는 특정한 임계 속도(critical velocity)보다 더 큰 속도를 가지는 분말 입자들만이 적층될 수 있으며 그 결과 코팅층을 형성하는데 기여할 수 있다고 알려져 있다. 본 연구에서 불규칙형 P 분말이 구형 R 분말에 비하여 같은 저온 분사 공정 조건에서 더 높은 입자 평균 속도를 가진다고 확인되었다. 불규칙형 P 분말로 코팅층을 제조할 경우 적층에 필요한 임계 속도보다 높은 속도를 가지는 분말 입자 수가 상대적으로 더 많을 것으로 생각된다. 이에 따라 불규칙형 분말의 높은 입자 속도는 적층 시 더 큰 운동 에너지를 부여할 수 있고 입자 변형을 더 심하게 조장하며 결과적으로 조밀한 코팅층의 미세조직을 가

Fig. 6. In-flight particle velocity measurement results of Ti powder particle (with different powder morphology) by Spray Watch system.

Fig. 7. The cross-sectional microstructures of the R Ti coating layers manufactured using different powder preheating conditions of (a) no powder preheating and (b) Ti powder preheating at 500°C.

Fig. 8. Porosity and hardness measurement results of cold sprayed coating layers with different powder preheating conditions.

Fig. 9. Etched cross-sectional optical micrographs of Ti coating layers with different powder preheating conditions of (a) no preheating and (b) preheating at 500°C.

질 수 있을 것으로 판단된다. 본 연구에서 나타난 입자 사이의 기공이 미세해지고 낮은 기공도를 나타내며 높은 경도 값을 가지는 실험 결과들을 잘 설명할 수 있다.

3.2 분말 예열 온도에 따른 티타늄 코팅층의 특성 및 적층 거동

그림 7은 티타늄 분말(R 분말, 구형)을 저온 분사 공정

도중 30°C(상온, 무예열, (a))와 500°C((b))로 예열하였을 때 얻어진 코팅층의 단면 조직을 광학현미경으로 관찰한 것이다. 두 코팅층을 비교하였을 때 500°C 분말 예열을 수행한 코팅층의 기공 크기가 상대적으로 미세하게 나타남을 알 수 있었다.

그림 8에 상기 저온 분사 코팅층들의 기공도와 경도 값을 분말 예열에 따라 도표로 비교하였다. 코팅층의 부위

Fig. 10. In-flight particle velocity measurement results of Ti powder (with different powder preheating condition) by Spray Watch system.

(경계면, 내부, 표면)에 상관없이 500°C 분말 예열을 실시하였을 때, 저온 분사 코팅층의 기공도는 감소하고 경도는 증가하는 경향을 보여주고 있다.

그림 9는 분말 예열 온도에 따른 시편 단면의 예칭 후 미세조직을 나타내고 있다. 두 조직을 비교해 보았을 때 분말 예열을 하지 않은 코팅층의 경우((a))는 적층된 입자들이 상대적으로 초기 분말의 형태를 더 유지하는 경향을 보이고 있으며 500°C 분말 예열을 수행하였을 때((b))에는 적층된 입자 하나 하나가 더 많은 소성 변형을 나타내면서 코팅층을 형성하고 있음을 확인할 수 있다. 또한 입자 소성 변형 정도의 차이에 따라 500°C 분말 예열한 코팅층의 기공도가 더 감소하며 기공 크기도 미세해 지는 것을 알 수 있다.

저온 분사 공정 중에 분말 예열 온도 조건에 따른 비행 입자들의 평균 비행 속도 및 분포 측정 결과를 그림 10에 나타내었다. 여기에서 분말 예열을 하지 않았을 경우는 584.02 m/s, 500°C 분말 예열한 경우는 588.05 m/s의 평균 입자 속도로 그 차이가 미미하였으며 입자 속도의 분포 경향도 두 조건 모두에서 유사하게 나타났다. 즉 저온 분사 공정 중 분말 예열 조건은 입자의 비행 속도나 분포 경향에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

본 연구에서 저온 분사 공정 중 500°C 분말 예열을 수행할 경우 그렇지 않은 경우보다 적층된 입자가 더 큰 소성 변형을 보이며 기공도가 감소하고 경도가 증가하는 결과를 나타내었다(그림 7~9). 그러나 분말 예열에 따른 적층된 입자의 소성 변형량 증가는 공정 중 비행하는 입자의 속도와는 무관하였다(그림 10). 즉 분말 예열 유, 무 두 조건 모두에서 유사한 속도의 분말 입자들이 비행하게 되지만 분말 예열 온도가 높은 경우 적층 시 상대적으로 높

은 온도(연성이 향상되는)에서 소성 변형량이 더욱 증가하고 보다 치밀한 코팅층을 형성되며 이에 따라 기공도, 경도 등의 특성이 향상되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 저온 분사 코팅 공정을 이용하여 제조된 코팅층에서 분말의 형상, 분말 예열 온도에 따른 코팅 특성을 조사하고 미세조직 및 실제 입자 비행 속도 측정 결과를 비교, 분석하여 저온 분사 티타늄 코팅층의 적층 거동에 대해 연구하였으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

입자의 형상이 구형인 R 분말보다 불규칙형인 P 분말을 사용하였을 때 기공도, 경도 등 코팅 특성이 향상되었으며, P불규칙형 분말이 R구형 분말보다 약 20 m/s 더 높은 평균 입자 비행속도를 나타내었다. 불규칙형 분말의 높은 입자 속도는 형상 차이에 따른 항력 계수와 입자 단면적의 차이로 설명할 수 있었다. 불규칙형 분말 입자의 높은 입자 속도에 기인하여 적층 시 입자의 소성 변형이 상대적으로 더 크게 나타나며 그 결과 조밀한 미세조직과, 낮은 기공도, 높은 경도의 향상된 코팅층의 특성을 보이는 것으로 나타났다.

R구형 분말을 500°C로 예열한 코팅층의 경우 기공도는 감소하며 경도는 증가하였다. 분말 예열 온도에 따른 입자 비행 속도를 측정한 결과 평균 입자 비행 속도 및 분포는 거의 차이를 나타내지 않았다. 즉 분말 예열 온도는 입자 비행 속도와 분포에 영향을 주는 것이 아니라 적층되는 입자의 변형 온도를 다르게 하여 분말 예열을 한 입자의 경우 적층 시 더 큰 소성 변형을 나타내며 코팅층 특성 향

상을 가져오는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 “산업 원천 기술 개발 사업”의 연구비 지원으로 수행된 결과이며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] Y. T. Lee: Machine & Mat., **21** (2009) 74. (*Korean*)
- [2] J. Villafuerte: Metal Fishing, **108** (2010) 37.
- [3] W. Wong: Adv. Mater. Res., **89** (2010) 639.
- [4] ASM Handbook 10th ed., ASM Inter. (1992) 610.
- [5] G. Lutjering and J. C. Williams: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany (2003) 57.
- [6] F. H. Froes, V. S. Moxson and V. A. Duz: 2004 Inter. Conf. on PM, Chicago, USA (2004) 178.
- [7] F. H. Froes, S. J. Mashl, V. Moxson, J. C. Hebeison and V. A. Duz: JOM., **11** (2004) 46.
- [8] A. Parapin, V. Kosarev, S. Klinkov, A. Alkimov and A. Fomin: Cold spray technology, Elsevier (2001) 1.
- [9] T. H. V. Steenkiste: Key Eng. Mater., **197** (2001) 59.
- [10] R. C. McCone: 2003 International Thermal Spray Conference, ASM International, U.S.A. (2003) 63.
- [11] H. J. Kim, C. Lee and S. Y. Hwang: Mater. Sci. Eng. A, **391** (2005) 243.
- [12] H. Choi, S. Yoon, S. Uhm and C. Lee: Surf. Coat. Technology., **192** (2005) 374.
- [13] T. Schmidt, F. Gärtner and H. Kreye: J. Therm. Spray Technol., **15** (2006) 488.
- [14] H. J. Kim, J. H. Jang, D. H. Jung and C. Lee: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **44** (2006) 697. (*Korean*)
- [15] T. Schmidt, F. Gärtner and H. Kreye: J. Therm. Spray Technol., **15** (2006) 488.
- [16] T. V. Steenkiste and J. R. Smith: J. Therm. Spray Technol., **12** (2004) 274.
- [17] J. S. Yu, H. J. Kim, I. H. Oh and K. A. Lee: J. Kor. Powd. Met. Inst., **19** (2012) 110. (*Korean*)
- [18] F. Raletz, M. Vardelle and D. Ezo'o: Suf. and Coat. Tech., **201** (2006) 1942. (*Korean*)
- [19] H. Fukanuma, N. Ohno, B. Sun and R. Huang: Suf. and Coat. Tech., **201** (2006) 1935.