

니켈계 용사층의 조직 및 열피로 특성

김형준, 권영각

포항산업과학연구원, 설비기술연구팀

Microstructure and Thermal Fatigue Properties of Flame-Sprayed Nickel-Based Coatings

H. J. Kim and Y. G. Kweon

RIST, Maintenance Technology Research Team, P.O. Box 135, Pohang, Korea

Abstract

Flame-sprayed Ni-based coatings are investigated in order to improve the thermal fatigue properties of gray cast iron in the presence of water spraying. The results of thermal cycling tests from room temperature to 1100°C indicate that thermal fatigue endurance is increased in the order of Ni-20%Cr, NiCr-6%Al, and Ni-5%Al. The thermal fatigue failure is caused by the formation of iron oxides between the coating and the substrate and then the thermal fatigue cracks have propagated either along the brittle iron oxide layer resulting in the spalling of the coatings in case of Ni-5%Al and NiCr-6%Al coatings or to the substrate resulting in the whole specimen fracture in case of Ni-20%Cr coating. It seems that the most governing factor for thermal fatigue resistance is the thermal expansion coefficient difference between the coating and the substrate. Microstructural variations before and after the tests are also discussed.

1. 서 론

NiAl, NiCr, NiCrAl, 그리고 MCrAlY 등의 니켈계 용사층은 단열 코팅의 본드 코팅으로서 널리 적용되고 있다. Ni-20%Cr 합금이 가장 먼저 상업적으로 사용되었으며, 주로 약 980°C까지의 내산화성 목적을 위한 코팅이나 비슷한 환경하에서 세라믹 코팅의 본드 코팅으로 사용되고 있다^{1, 2)}.

다음에 개발된 재료는 결합력을 증대시킨 NiAl 합금이다. 이러한 증가된 결합력의 원인은 NiAl

재료가 용사 과정 중 일어나는 발열 반응에 기인한다^{3, 4)}. 이러한 열원은 NiAl의 금속간 화합물 형성에 의한 발열 반응열이거나, Al과 Ni의 산화에 의한 열로 생각되고 있다. 그러나, 평형 열역학 관점에서 살펴보면, Al에 대한 산화 반응열이 Al의 금속간 화합물 반응열보다 훨씬 크다. 따라서, Sampath^{5, 6)} 등은 공기중의 일반적인 플라즈마 용사 과정에서 Ni-Al 용사층 반응열은 주로 금속간 화합물 형성에 기인한 것이 아니라, 화합물의 산화에 기인한다고 보고하고 있다.

한편, NiAl 코팅보다는 결합력이 떨어지나 사용 온도를 증가시킨 (즉, 815°C에서 926°C로 증가시킨) NiCrAl의 복합 분말 (94% NiAl/6% Al)이 개발되었고, Y을 소량 첨가하여 내산화성을 증대시킨 MCrAlY 계통의 코팅층이 개발되어 사용되고 있다⁷⁾.

상기의 코팅층을 단일 코팅의 본드 코팅으로 사용할 경우 단일 코팅의 파괴는 주로 본드 코팅의 산화에 기인하는 것으로 평가되고 있으므로,^{8, 9)} 이러한 Ni계 용사층에 대한 고온 부식과 산화에 관한 연구는 많이 보고되고 있다^{10, 11)}. 그러나, 이러한 Ni계 용사층 자체의 열피로나 열충격 특성에 관한 보고는 거의 전무한 실정이다. 본 논문에서는 회주철의 열피로 특성을 증대하기 위한 목적으로 Ni계 용사층을 사용하였을 경우, 용사층의 열피로 특성과 조직 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 소재 및 용사 방법

본 연구에서 사용된 기관은 flake 형태의 흑연을 가진 회주철로서 탄소가 약 2-4%, 실리콘이 약 1-3% 함유되어 있는 AISI FC20이다. 인장 강도는 약 20 kgf/mm²이고 미소 경도는 약 185 HV로 측정되었다.

사용된 용사 분말의 형태와 특성을 그림 1과 표 1에서 각각 보이고 있다. 용사 장비는 분말 화염 용사기인 Metco 5P-II를 사용하여 아세틸렌 (C₂H₂)과 산소를 열원으로 하여 메뉴얼의 표준 조건에 따라¹²⁾ 용사 거리를 20cm로 하여 약 300 μ m의 용사층을 얻었다.

2.2. 열피로 및 특성 평가 시험

그림 2에서 보이는 시간 사이클에 따라 열피로 시험을 행하였다. 즉, 1100°C의 전기로에 시편을 장입하여 2분 30초간 유지한 후 전기로 바깥으로

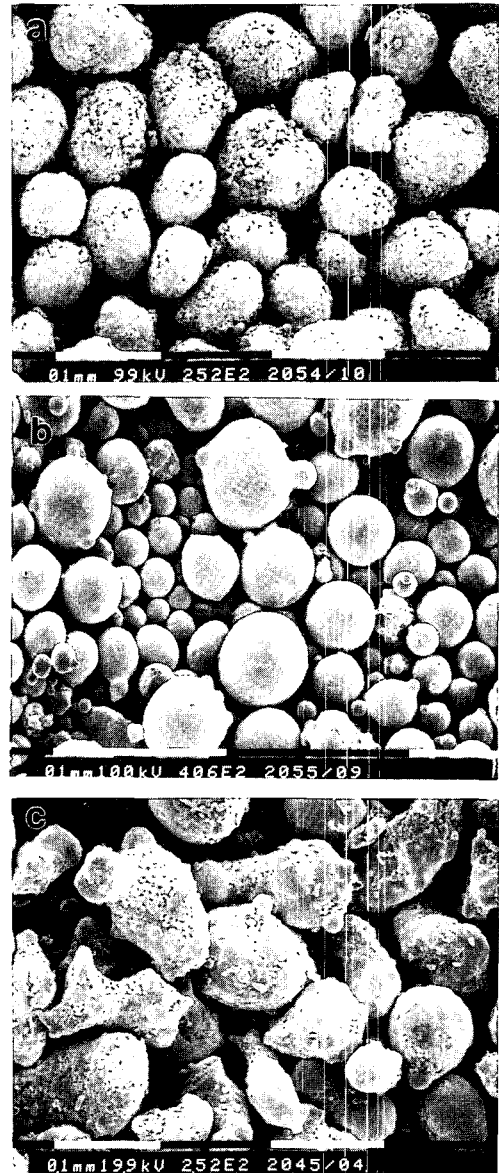


Fig. 1. The morphologies of feedstock powders.
(a) Ni-5%Al (b) Ni-20%Cr
(c) NiCr-6%Al

빼내어 5분간 공기중에서 서냉시킨 다음 다시 전기로 안에 넣기 직전에 상온의 물을 코팅 표면에 1-2초간 분사시켜 코팅 표면 전체가 축축해지도록 하였다. 코팅층에 분사된 물은 코팅층에 흡수되지 않고 대부분 표면에 남아서 고열에 의해 증발되는

Table 1. Characteristics of feedstock powders.

Trade name	Nominal composition	Manufacturing method	Powder morphology	Powder size (μm)	Phase
Metco 443NS	Ni19Cr6Al	NiCr/Al composite	Spheroidal/granular	45-125	Ni, Al, Cr
Amdry 956	Ni5Al	Ni clad with Al	Spheroidal/granular	45-90	Ni, Al
Amdry 4535	Ni20Cr	Gas atomized	Spheroidal	16-53	Ni

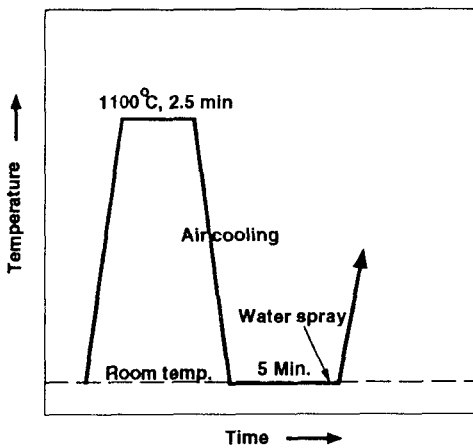


Fig. 2. Schematic representation of thermal fatigue cycle tested.

현상을 보여주었다. 그 이유는 표면의 산화막 형성에 기인된다고 추정된다. 열피로 시험 시편은 약 10cm × 5cm × 5mm (t)로 가공하여 사용하였으며, 육안으로 표면에 균열이 발생하기 시작하는 사이클과 시편이 파괴 혹은 코팅층의 약 20%가 벗겨질 때까지의 사이클을 측정하였다.

용사층과 소재와의 접착력을 접착력 시험기 (Sebastian IV, Quad)를 사용하여 ASTM 633-79에 의거하여 각 조건당 3-5회 측정하여 평균을 구하였다. 자세한 실험 방법은 참고문헌 13에서 볼수 있다.

상온 경도는 일반적인 비커스 미소경도기를 이용하여 300 그램 하중에서 측정하였다. 상온 경도는 모두 단면을 연마후 측정하였으며, 각 조건당 10회 이상 측정하여 최대값과 최소값을 제외하고 평

균과 편차를 구하였다.

용사층의 단면 기공도와 산화물의 분율은 영상 분석기를 사용하였다. 즉, 진공 상태에서 냉간 마운팅후 자동 연마기로 시편을 연마한후, 영상 분석기를 사용하여 20 군데를 400배의 배율에서 측정하여 평균으로 산출하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3. 1. 열피로 특성

얻어진 용사층의 기본 특성을 표 2에 요약하였다. 일반적으로 NiAl 합금의 경우 접착력이 가장 우수한 경우로 알려져 있으나, 본 실험에 있어서는 NiCrAl 합금이 가장 우수한 접착력을 나타내고, NiAl과 NiCr 합금은 거의 유사한 접착력을 보여주었다. 접착력 시험시 파괴 위치는 대부분 용사층 내에서 일어나는 층내 파괴 (cohesive failure)를 보여주었다.

그림 3에서는 열피로 시험 결과를 보이고 있다. 시편 모두 균열이 시작되는 사이클이 작을수록 파괴되는 사이클도 작아지는 경향을 보이고 있다. NiAl과 NiCrAl 시편은 용사층 표면 전체에 균열이 생성된 후, 시편의 중앙 근처에서 spalling이 일어났으나, NiCr 시편의 경우는 용사층 표면 전체에 균열이 생성된 후에도 spalling 현상이 일어나지 않고 483 사이클에서 시편 전체가 두께 방향으로 파괴가 일어났다.

그림 4에서는 열피로 시험 전후의 미소 경도와 접착 강도의 변화를 각각 보이고 있다. 세 시편 모

Table 2. Characteristics of as-sprayed Ni-based coatings.

Specimen description	Porosity (%)	Oxides (%)	Microhardness (HV)	Bond strength (kg/cm ²)	Roughness(μm)		
					R _a	R _z	R _t
Ni5Al	7.0	25.2	173	133	13	74	81
Ni20Cr	15.3	40.1	231	139	12	73	81
Ni19Cr6Al	8.2	27.5	228	169	18	106	122

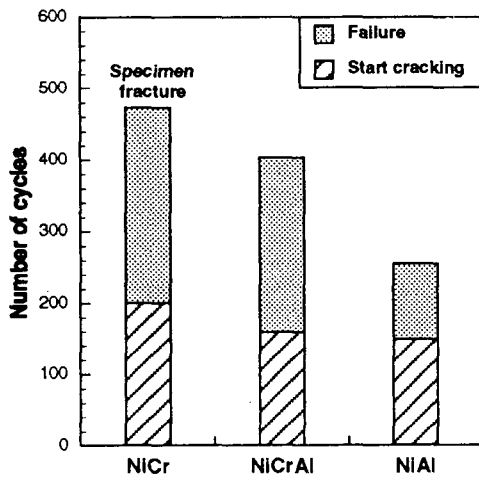


Fig. 3. The results of thermal cycling tests.

두 경도값과 접착 강도에서 증가를 보이고 있다. 경도 상승은 산화물 형성에 기인한 것으로 사료되며, 접착 강도 증가는 소결 현상에 기인한 것으로 추정된다^{14, 15)}. 그러나, 열피로 특성과의 상관 관계는 용이하게 유추할 수 없었다.

그림 5에서는 열피로 시험후의 NiCrAl 용사층의 단면 조직 SEM 사진을 보이고 있다. 용사층의 균열을 따라 철 산화물이 성장해 있음을 보이고 있다. 표 3에서는 각 부분의 성분 분석 결과를 보이고 있다. 즉, 3번 부위는 철 산화물이고 4번 부위는 용사층과 모재가 확산 결합되어 있음을 보이고 있다.

그림 6에서는 열피로 시험후 벗겨진 NiCrAl 용사층의 모재쪽 표면 사진으로서 철 산화물의 성장을 보이고 있다. 성분 분석 결과 Fe만을 감지할 수

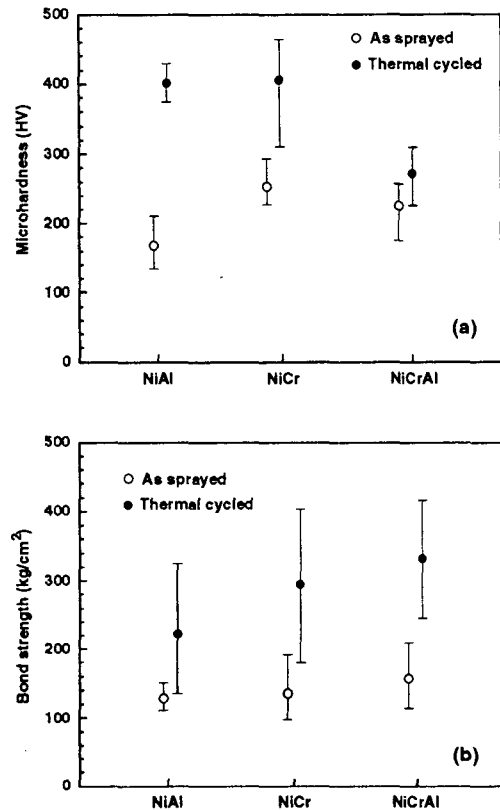


Fig. 4. The variations of (a) microhardness and (b) bond strength before and after the thermal cycling tests.

있었으며, XRD 분석 결과 대부분이 Fe₂O₃에 약간의 Fe₃O₄를 보이고 있었다. 즉, 모재와 용사층 사이에 형성된 철 산화물을 따라서 파괴가 일어남을 보이는 증거이다.

그림 5와 그림 6의 결과로부터 본 열피로 시험

Table 3. Elemental analysis of thermal-sprayed NiCrAl coating after thermal cycling test. Point numbers are indicated in Figure 5.

Position No.	Ni	Cr	Al	Fe	Si
1	2.7	34.9	61.0	—	1.4
2	95.8	3.6	—	0.4	0.2
3	3.2	2.8	—	94.0	—
4	18.9	1.9	—	79.2	—

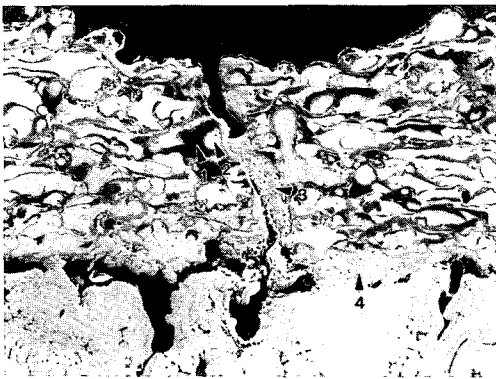


Fig. 5. The cross sectional microstructure of NiCrAl coating after thermal cycling.

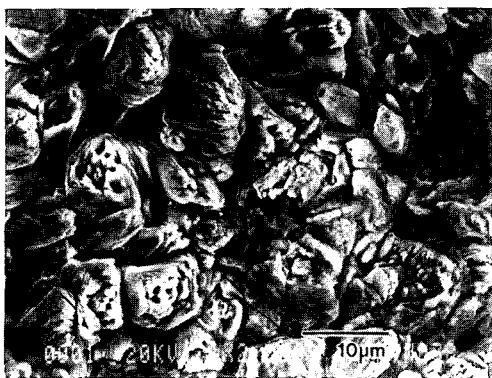


Fig. 6. The back side surface morphology of spalled coating after thermal cycling.

시에는 용사층의 기공 혹은 균열을 따라 공기와 물이 침투하여 모재의 주성분인 Fe가 산화 혹은 부식되어 철 산화물을 형성한 다음, 철 산화층을 따라서 파괴가 일어난 것으로 추정된다. 이러한 현상

은 NiAl 용사층의 경우도 거의 유사한 현상이 관찰되었다.

단지 NiCr 용사층의 경우는 철 산화물을 따라서 파괴가 일어나기 보다는 표면과 수직으로 된 수많은 열피로 균열 (그림 5의 3번 부위와 같은 균열) 중에 일부가 철 산화물층을 지나 모재에까지 전파되어 시편 전체가 파괴되는 양상을 보인다고 사료된다.

3. 2. 조직 변화 관찰

그림 7에서는 Ni-5%Al 용사층의 as-sprayed 단면 조직과 1100°C에서 1시간 동안 열처리 시킨 단면 조직을 보이고 있다. 열처리 시킨 조직은 약간의 소결 효과로 기공이 감소한 경향을 보이며,

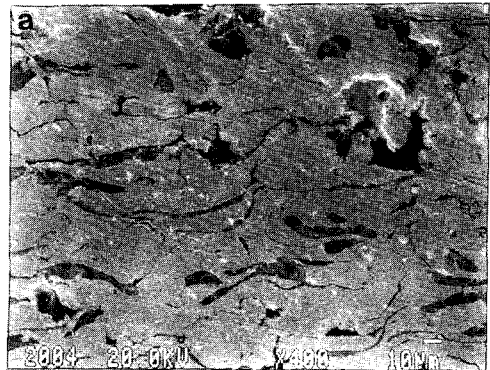


Fig. 7. The cross sectional microstructures of NiAl coating.

- (a) As-sprayed coating
- (b) Heat treated at 1100°C

Table 4. Summary of experimental X-ray diffraction data.

Ni5Al				Ni20Cr				Ni19Cr6Al				
Powder	Ni 100	Al 9		Ni 100	Cr trace			Ni 100	Al 18	Cr trace		
As sprayed	Ni 100	NiO 5	γ -Al ₂ O ₃ 2	Ni 100	NiO 23	Cr ₂ O ₃ 8	NiCr ₂ O ₄ 4	Ni 100	Cr ₂ O ₃ 6	γ -Al ₂ O ₃ 3		
500°C heat treated	Ni 100	NiO 3	γ -Al ₂ O ₃ 2	Ni 100	NiO 20	Cr ₂ O ₃ 8	NiCr ₂ O ₄ 4	Ni 100	γ -Al ₂ O ₃ 3	Cr ₂ O ₃ 3		
1100°C heat treated	Ni 100	NiO 40	γ -Al ₂ O ₃ 2	NiAl ₂ O ₄ 1	Ni 96	Cr ₂ O ₃ 14	NiCr ₂ O ₄ 9	Ni 100	NiO 11	Cr ₂ O ₃ 4	γ -Al ₂ O ₃ trace	
Thermal cycled	NiO 100	Ni 18	NiAl ₂ O ₄ 2	γ -Al ₂ O ₃ trace	Ni 100	NiO 60	Cr ₂ O ₃ 31	NiCr ₂ O ₄ 31	NiO 100	NiCr ₂ O ₄ 6	Cr ₂ O ₃ 3	Ni 3

코팅층과 모재 사이에 확산 결합의 징후를 보이고 있다.

그림 8에서는 Ni-5%Al 용사층 표면에서의 XRD로 측정된 결과를 보이고 있으며, 표 4에서는 최대 피크를 100으로 잡았을 때의 상대적 값을 정리하여 보이고 있다. Ni-5%Al 용사층의 경우는 금속간 화합물인 β -NiAl과 γ -Ni₃Al이 종종 보고되고 있으나^{3, 4)}, 본 용사층에서는 발견되지 않고 있다.

그림 7에서 흰 부위는 -Ni 고용체에 약간의 NiO가 섞여있으며, 검은 부위는 대부분 -Al₂O₃로 구성되어 있다고 사료된다. 1100°C로 열처리 시키면 흰 부위에 NiO의 양이 증가되고, NiAl₂O₄의 새로운 상이 나타나는 것으로 표 4의 결과에서 유추할 수 있다.

그림 9에서는 열피로 시험후 NiAl 용사층의 표면 근처에서의 확대 사진과 각 원소의 mapping 사진으로서 각 원소의 분포를 확실히 보이고 있다. 즉 matrix는 Ni과 약간의 NiO가 분포되어 있으며, 검은 부분은 대부분이 Al₂O₃에 약간의 NiAl₂O₄가 있으며, 표면에는 대부분이 NiO에 약간의 NiAl₂O₄로 덮여있음을 확인할 수 있다.

그림 10에서는 NiCr 용사층의 단면 조직으로서 검은 부위는 대부분 Cr₂O₃에 약간의 NiCr₂O₄가 있

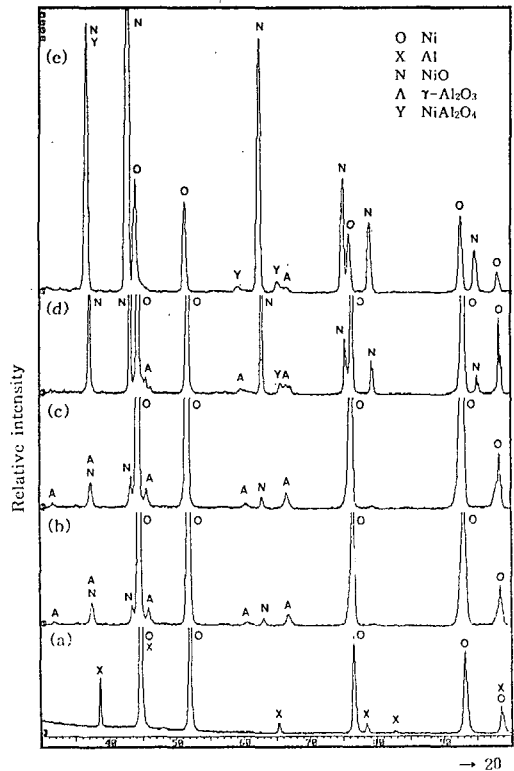


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Ni-5%Al
 (a) Feedstock powders
 (b) As-sprayed coating
 (c) Heat treated at 500oC
 (d) Heat treated at 1100oC
 (e) After thermal cycling

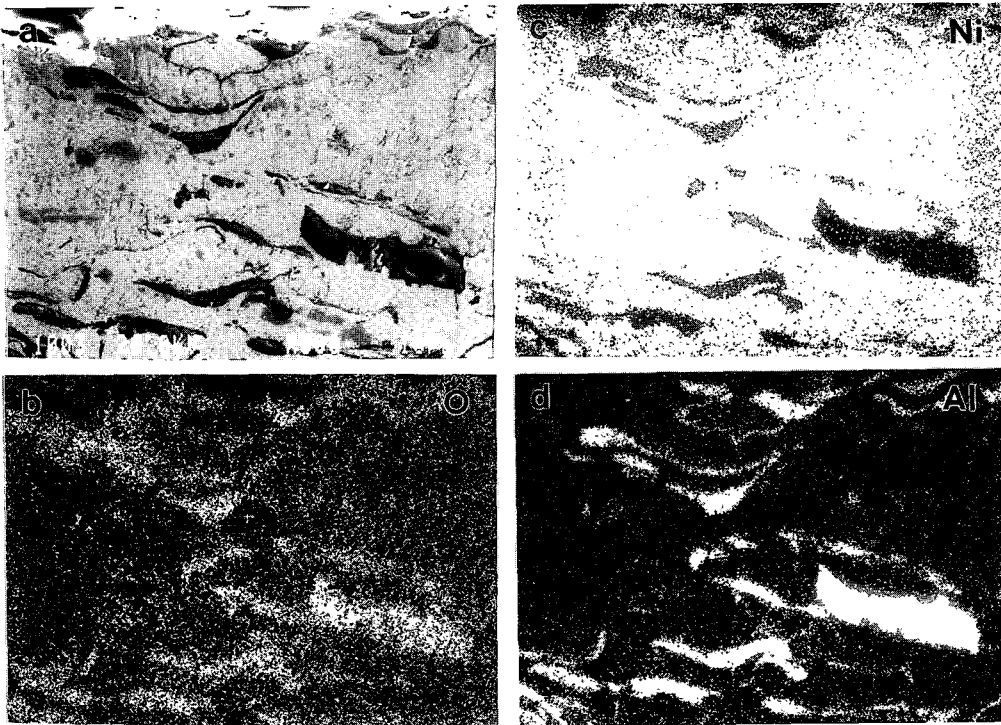


Fig. 9. The cross sectional microstructure of NiAl coating near the surface after thermal cycling.
 (a) Secondary electron image
 (b) Oxygen mapping
 (c) Nickel mapping
 (d) Aluminium mapping

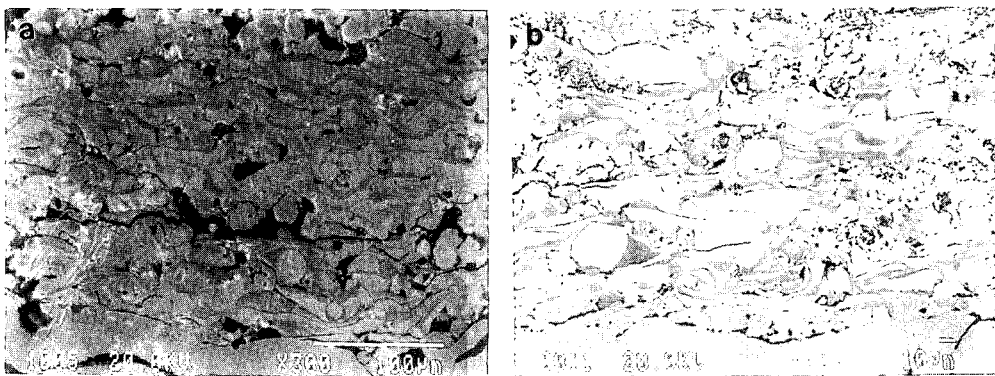


Fig. 10. The cross sectional microstructures of NiCr coating.
 (a) As-sprayed coating
 (b) Heat treated at 1100°C

으며, 흰부위는 역시 대부분 Ni 고용체에 약간의 NiO가 섞여 있다고 사료된다. 한편, 그림 11에서 NiCr 용사층 표면에서의 XRD 형태를 보이고 있다.

그림 12에서는 NiCr 용사층의 열피로 시험후 표면 근처에서의 확대 사진과 각 원소의 mapping 사진을 보이고 있다. 표 4에서 보인 바와 같이 가

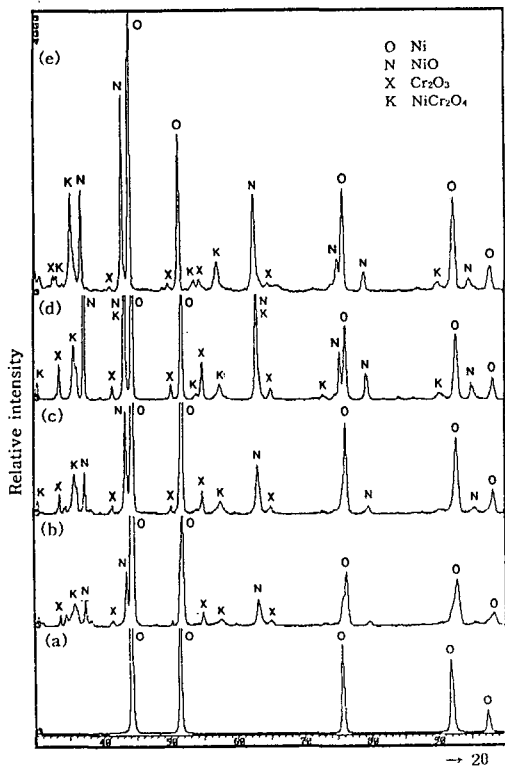


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of Ni-20%Cr
 (a) Feedstock powders
 (b) As-sprayed coating
 (c) Heat treated at 500°C
 (d) Heat treated at 1100°C
 (e) After thermal cycling

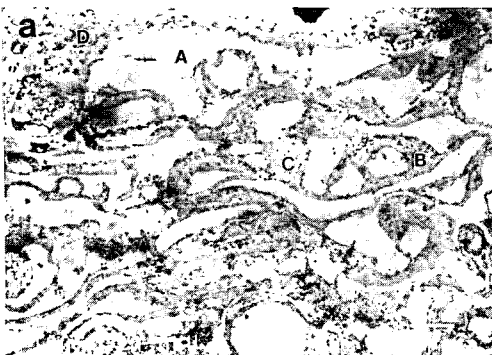
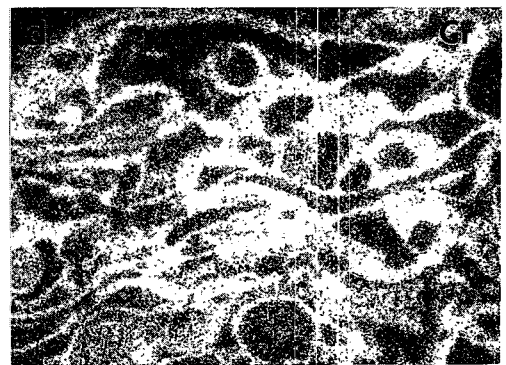
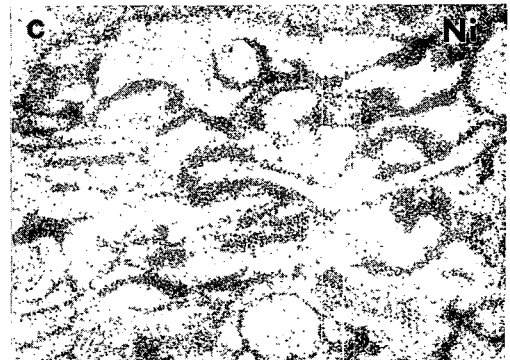
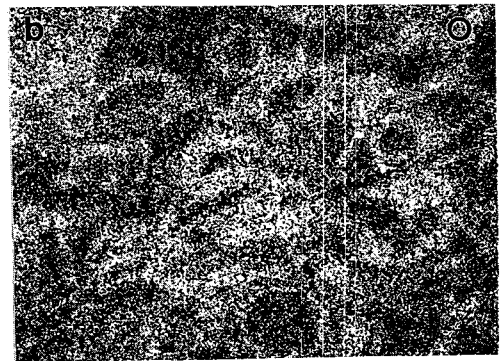


Fig. 12. The cross sectional microstructure of NiCr coating near the surface after thermal cycling.
 (a) Secondary electron image
 (b) Oxygen mapping
 (c) Nickel mapping
 (d) Chromium mapping

장 많은 산화물 형성을 볼수 있으며, NiAl 용사층의 경우와 같이 A 부위의 matrix는 대부분이 Ni 고용체에 약간의 NiO가 분산되어 있는 것으로 판단된다. 약간 검은 부위인 B 부위는 Cr₂O₃이며, C 부위는 NiCr₂O₄ 부위로 판단된다. 한편, NiAl 용사층 시편의 경우보다 더 깊이 들어가 있지만, 덜 불연속적이라 판단되는 표면의 검은 부위인 D 부위는 대부분이 NiO에 약간의 NiCr₂O₄로 구성되어 있는 것으로 판단된다. XRD 분석에서 NiO의 양이 다른 용사층 시편에 비하여 적은 이유는 표면에 불연속적으로 형성되어 있기 때문이라 사료된다.

그림 13에서는 NiCrAl 용사층의 단면조직으로서 검은 부위중에 약간 더 검은 것이 -Al₂O₃가 되

고, 약간 덜 검은 부위가 Cr₂O₃가 된다. 한편, 그림 14에서는 역시 NiCrAl 용사층의 열피로 시험 후의 표면 근처를 확대하여 보이고 있다. 이 경우에는 검은 부위 중에 더 검은 부위인 A 부위는 XRD로는 검출되지 않으나 (Al, Cr)₂O₃이고, 덜 검은 부위인 B 부위는 Cr₂O₃로 사료된다 (표 4와 그림 15 참조). 한편, 그림 16에서는 시험 전후의 조직 변화를 정리하여 도식적으로 보이고 있다.

Table 5. Properties of selected materials.

Materials	α (μm)/ $^{\circ}\text{C}$	E (GPa)	μ	ρ g/cm ³
* Gray cast iron	10	140	—	7.2
* Ni	13.3	207	0.31	8.9
* Cr	6.2	0.248	0.33	7.2
* Al	23.9	70	0.33	2.7
* Fe ₂ O ₃	10.0			
* Fe ₃ O ₄	8.4			
* * Ni5Al	13.8	—	—	—
* * Ni20Cr	13.3	—	—	—
* * Ni19Cr6Al	14.1	—	—	—

* Data were taken from Metals Handbook¹⁶⁾

$$* * \alpha = \frac{\sum \alpha m_i}{\sum m_i}$$

$$m = \frac{E(1-\mu)\beta}{\rho}$$

α =Linear thermal expansion coefficient at 20 $^{\circ}\text{C}$

E=Young's modulus (Elastic modulus)

μ =Poisson's ratio

ρ =Density

β =Mass fraction

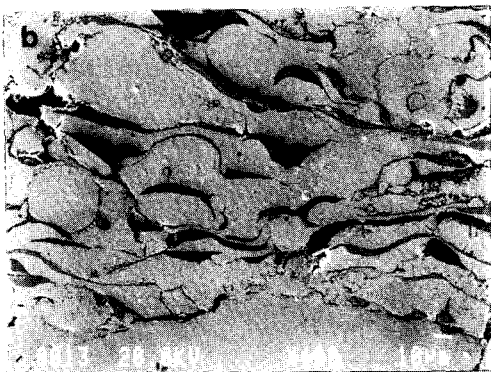
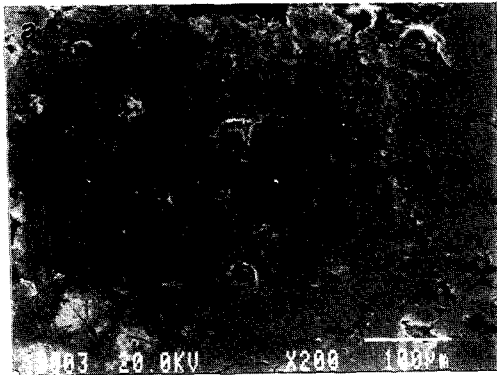


Fig. 13. The cross sectional microstructures of NiCrAl coating.
(a) As-sprayed coating
(b) Heat treated at 1100 $^{\circ}\text{C}$

3. 3. 열피로 특성 차이 고찰

각 코팅층에 대하여 열피로 특성을 좌우하는 인자로는 기판과의 열팽창계수 차이, 코팅층의 미세균열 및 기공도, 내부 산화물 형성의 저항성 혹은 그에 따른 응력 차이, 그리고 접착력 등을 들수 있

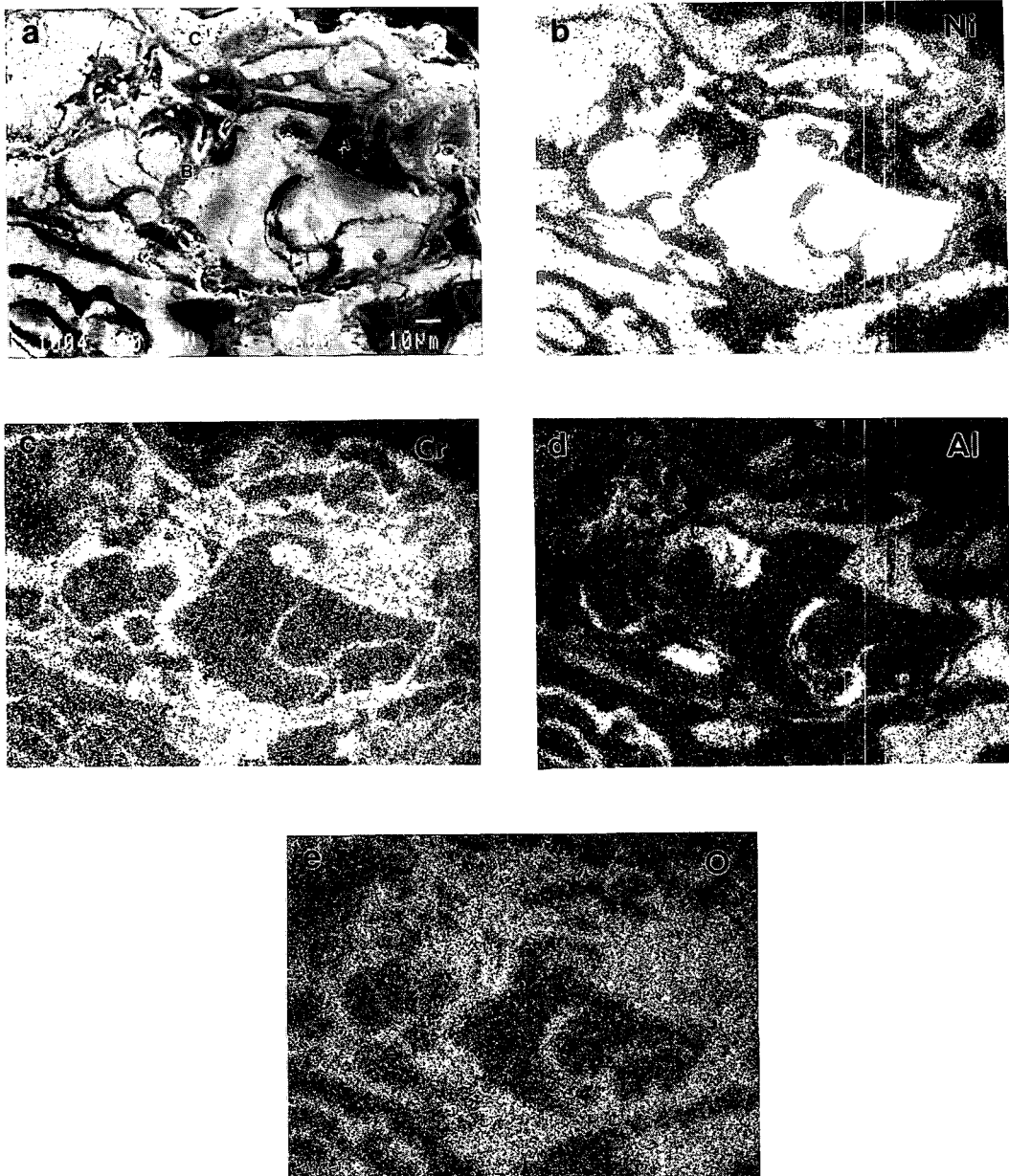


Fig. 14. The cross sectional microstructure of NiCrAl coating near the surface after thermal cycling.
(a) Secondary electron image
(b) Nickel mapping
(c) Chromium mapping
(d) Aluminium mapping
(e) Oxygen mapping

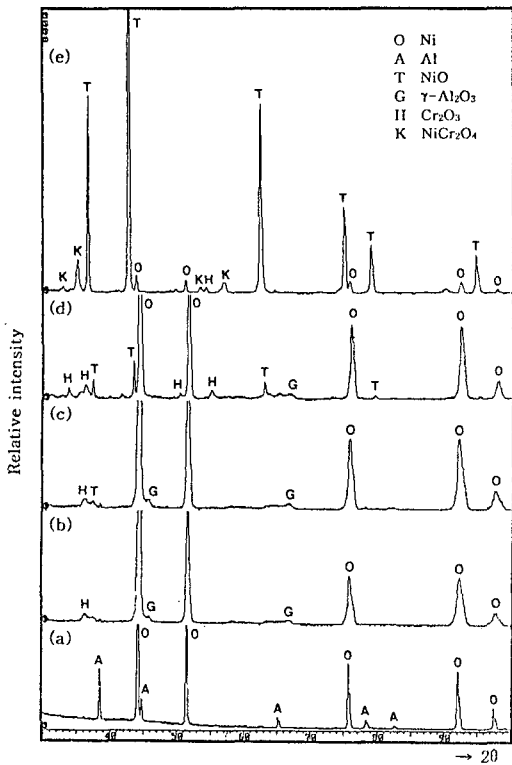


Fig. 15. X-ray diffraction patterns of NiCr-6%Al
 (a) Feedstock powders
 (b) As-sprayed coating
 (c) Heat treated at 500oC
 (d) Heat treated at 1100oC
 (e) After thermal cycling

졌다.^{17, 18)} 표 5에서는 각 원소의 열팽창계수를 가지고 복합재의 열팽창계수를 구하는 수식에 대입하여¹⁹⁾ 각 코팅층의 열팽창계수를 추정하여 계산하였다. 우선 표 5의 열팽창계수에서 예측하면, NiCr, NiAl, 그리고 NiCrAl의 순으로 열피로 특성이 저하한다고 예상된다. 한편, 코팅층의 미세 균열과 기공 등이 열피로 시험시 응력을 흡수할 수 있다고 고려한다면, 표 2의 기공도에서 보면 NiCr, NiCrAl, 그리고 NiAl의 순으로 열피로 특성이 저하된다고 예측된다. 그러나, 본 실험에서처럼 열피로 시험시 물을 용사층 표면에 분사하는 경우 기공도가 높은 경우는 물이 쉽게 모재에까지 침투하여 용이하게 철 산화물을 형성할 수 있다고 가정하면, 열피로

특성은 그 반대가 될 것이다. 또한, 접착력이 우수한 순으로 열피로 특성이 증가한다고 고려하면, NiCrAl, NiCr, 그리고 NiAl의 순으로 열피로 특성이 저하된다고 예상된다 (표 2). 그러나, 본 실험에서 측정된 접착력은 대부분 용사층 내에서 파괴가 일어나는 즉, 용사층 내의 접착력이므로 모재와 용사층과의 접착력과는 개념이 틀리므로, 용사층 자체가 spalling이 되는 본 실험 결과와는 거의 무관하다 사료된다.

열피로 시험시 용사층이 spalling이 일어나거나, 시편 전체가 파괴가 일어나는가의 여부는 철 산화물의 열 팽창계수가 모재와 같거나 비슷하므로 (표 5), 용사층의 열팽창계수에 크게 의존한다고 예측하면, NiCr 용사층의 경우는 시편 전체가 파괴되고 NiAl과 NiCrAl 용사층의 경우는 spalling이 일어난다는 현상이 이해가 가능하다. 그러나, NiAl과 NiCrAl간의 열피로 특성 차이는 현 단계에서는 용이하게 설명할 수 없었다.

4. 결 론

회주철의 물이 표면에 분사되는 환경하에서의 열피로 특성을 증대하기 위한 목적으로 Ni계 용사층을 사용하였을 경우의 용사층의 열피로 특성과 조직 변화를 고찰하였다. 얻어진 주요 결론은 다음과 같다.

1) 열피로 특성은 NiCr, NiCrAl, 그리고 NiAl의 순으로 저하하였으며, NiCr 용사층은 시편 전체가 파괴되는 양상을 보였으나, NiCrAl과 NiAl은 시편의 중앙 부위에서 용사층의 spalling 현상으로 나타났다.

2) 파괴 기구는 열피로 시험시 용사층의 기공 혹은 균열을 따라 공기와 물이 침투하여 모재의 주성분인 Fe가 산화 혹은 부식되어 철 산화물을 형성한 다음, 철 산화층을 따라서 파괴가 일어나거나, 용사층에 형성된 열피로 균열이 철 산화물을 거쳐

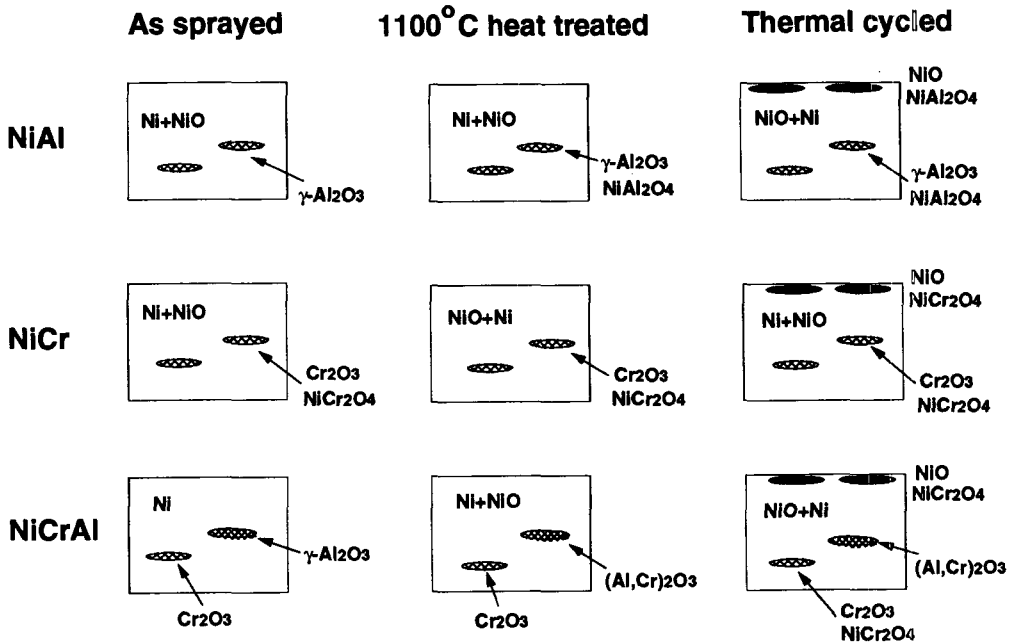


Fig. 16. Schemafic illustration of microstmcturad vaviations for thermal Spraged Ni-based Coatings.

모재에까지 전파되어 파단되는 것으로 판단된다.

3) Ni계 용사층의 열피로 특성을 예측하기 위해서는 각 원소의 열팽창계수로부터 계산된 복합 코팅재의 열팽창계수가 가장 중요한 인자로 사료되며, 그 외는 여러 인자들의 복합 요인으로 작용하여 용이하게 열피로 특성과의 상관 관계를 유출할 수 없었다.

참 고 문 헌

1. R. H. Unger : 1st National Thermal Spray Conf., 14-17 Sept. 1987, Orlando FL, U.S. A., 365.
2. R. H. Unger : 2nd National Thermal Spray Conf., 24-28 Oct. 1988, Cincinnati OH, U.S. A., 321.
3. Z. Yiru, W. Junsheng, T. Desheng, and X. Yulan: 11th International Thermal Spraying Conf., 8-12 Sept. 1986, Montreal, Canada, 889.
4. S. Kozerski : 11th International Thermal Spraying Conf., 8-12 Sept. 1986, Montreal, Canada, 845.
5. S. Sampath, G. A. Barcke, H. Herman, and S. Rangaswamy : Surf. Eng., 5 (1989), 293.
6. S. Sampath, H. Herman, and S. Rangaswamy: 1st National Thermal Spray Conf., 14-17 Sept. 1987, Orlando FL, U.S.A., 47.
7. N. Birks and G. H. Meier : Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, (1983) 127.
8. B. C. Wu, E. Chang, S. F. Chang, and D. Tu : J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989), 212.

9. R. A. Miller: J. Am. Ceram. Soc., 67 (1984), 517.
10. M. G. Hocking, V. Vasantasree, and P. S. Sidky : Metallic and Ceramic Coatings, Longman Scientific & Technical, (1989) 461.
11. W. J. Brindley and R. A. Miller : Surf. Coating Tech., 43/44 (1990), 446.
12. H. S. Ingham and A. P. Shepard : Flame Spray Handbook, Vol. II, Metco Inc., (1967), 81.
13. H. J. Kim, Y. G. Kweon, and R. W. Chang : J. of Thermal Spray Tech., 3 (1994), 169.
14. C. K. Lin and C. C. Berndt : 5th National Thermal Spray Conf., 7-11 June 1993, Anaheim CA, U.S.A., 561.
15. C. C. Berndt, J. Ilavsky, and J. Karthikeyan : 13th International Thermal Spray Conf., 28 May-5 June 1992, Orlando FL, U.S.A., 941.
16. Metals Handbook, Vol. 2, 9th edition, 1979.
17. R. Taylor, J. R. Brandon, and P. Morrell : Surf. Coating Tech., 50 (1992), 141.
18. P. Vincenzini : Industrial Ceramics, 10 (1990), 113.
19. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann : Introduction to Ceramics, 2nd ed., John Wiley & Sons, (1976) 604.