

## Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 용사분말의 제조조건 및 용사거리에 따른 플라즈마 용사 코팅층의 특성

김의준 · 정준교 · 박종진 · 이동원\* · 김병기\*

한양대학교 금속재료공학과, \*한국기계연구원 재료공정연구부

### Characterization of Plasma Sprayed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings

Eui-Jun Kim, Jun-Kyo Jung, Jong-Jin Pak, Dong-Won Lee\* and Byoung-Kee Kim\*

Dept. of Metallurgy and Materials Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

\*Dept. of Materials Processing, Korea Institute of Machinery and  
Materials, Changwon 641-010, Korea

(Received June 28, 1999)

**Abstract** Oxide powders of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3%TiO<sub>2</sub> were prepared by spray drying, plasma densification and fused+crushed processes. The oxide coating layers were made by plasma spray and characterized by micro-structure, hardness, adhesion strength and relative density. The optimum spray distance for the high quality coatings by spraying dried powders was found to be 9 cm. A small amount addition of TiO<sub>2</sub> in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder significantly improved coating characteristics by lowering the melting point of powders. The hardness and relative density of coating layers of the plasma densified powders were comparable to those of fused and crushed powders, however, the adhesion strength was much higher in the former case.

### 1. 서 론

최근 내열성, 내마모성 및 내부식성의 특성을 가지는 고기능성 재료의 개발을 위해 세라믹 분말을 이용한 플라즈마 용사코팅에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1-3)</sup> 플라즈마 용사시 코팅층의 기계적 특성을 향상시키기 위해서는 용사공정 및 이에 적합한 용사분말의 연구가 선행되어야 한다. 특히 용사분말의 형상, 입도 분포, 겔보기 밀도 및 유동도는 플라즈마 용사 코팅층 특성에 결정적인 영향을 미치는 인자로서 이에 대한 최적조건의 도출은 코팅층 특성을 제어하는데 있어서 매우 중요하다.<sup>4,5)</sup>

플라즈마 용사용 세라믹 분말의 제조법으로는 크게 용해+분쇄법과 분무 건조법으로 대별될 수 있다.<sup>6)</sup> 용해+분쇄 분말의 경우 겔보기 밀도가 상대적으로 큰 장점이 있으나, 분말의 형상이 괴상으로 용사에 적합한 분말의 유동도를 확보하기 위해서는 분말입자의 입도 분포가 한정되어야 한다. 따라서 분쇄후 사용

분말의 회수율이 낮고 제조원가가 높은 단점이 있다. 분무건조에 의한 조립분말의 경우 제조공정이 단순하고 저가의 세라믹 미분을 사용할 수 있어 원가절감의 효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 유동성 향상에 이상적인 구형으로 제조되기 때문에 용사분말 제조방법으로써 큰 장점을 가지고 있다.<sup>7)</sup> 그러나 분말의 형상이 응집/파립형 구조이기 때문에 겔보기 밀도가 낮아 플라즈마 용사시 용융성이 떨어지고 코팅층의 밀도가 낮은 단점이 있다. 이에 대한 해결방안으로 분무건조 조립분말을 소결 또는 플라즈마로 재처리하여 분말의 겔보기 밀도를 향상시키는 방법도 검토되고 있다.<sup>8,9)</sup>

한편 분무건조 조립분말을 이용한 플라즈마 용사에 관한 연구는 지금까지 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계가 주종을 이루어 왔지만,<sup>9,10)</sup> 최근 국내에서 용사 코팅층의 경도 및 내마모 특성이 보다 우수한 것으로 알려진 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계 플라즈마 용사분말의 제조 및 용사기술에 대한 연구가 진행중에 있다.<sup>7,11)</sup> 본 연구에서는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분무건

조 조립분말과 3%의 TiO<sub>2</sub>를 첨가함으로써 용융성 개선 및 기공 충전에 효과적인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3%TiO<sub>2</sub> 조립 분말의 플라즈마 용사거리에 따른 코팅층 특성을 분석하여 최적의 용사거리를 도출하고자 하였으며, 이들 분말을 플라즈마로 치밀화하여 용사한 코팅층과 용해+분쇄 분말의 용사 코팅층의 특성을 비교 분석하여 최적의 분말 조건을 검토하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용된 플라즈마 용사용 분말은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich 202169, 1 μm) 및 TiO<sub>2</sub>(한국티타늄 0.5 μm)의 원료분말, 결합재(PVA:Poly Vinyl Alcohol) 및 물이 일정 비율로 균일하게 혼합된 슬러리(slurry)를 사용하여 회전식 분무건조기로 제조되었다. 이때 슬러리 내 분말 및 결합재의 혼합비율은 중량비로 각각 19 wt%와 2 wt%로 하였으며, 디스크의 직경은 6.6 cm, 디스크의 회전속도는 11,000 rpm, 디스크부의 inlet 온도와 outlet 온도는 각각 260 °C와 120 °C로 하였다.<sup>7)</sup> 한편 플라즈마 치밀화 분말은 분무건조 조립분말을 75 μm로 체거름 후, 플라즈마 화염(METCO 9MB)으로 분사하여 물에 급냉 응고시키는 방법으로 제조하였다. 이때 플라즈마의 분사조건으로는 90 g/min의 분말 공급속도와 43 kW의 플라즈마 에너지로 설정하였으며, 가스는 Ar(100 psi)과 H<sub>2</sub>(25 psi)를 사용하였다. 이러한 조건으로 제조된 분무건조 조립분말과 플라즈마 치밀화 분말 및 상용 용해+분쇄 분말의 SEM 사진을 그림 1에 나타내었으며, 이들 분말의 평균 입도(분석기: COULTER LS130), 겉보기 밀도(ASTM B 214-86) 및 유동도(ASTM B

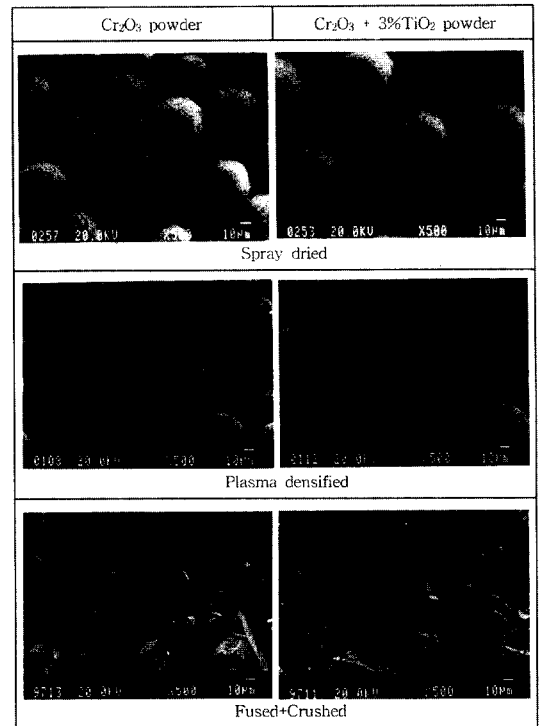


Fig. 1. SEM morphology of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3%TiO<sub>2</sub> powders for plasma spray coating.

213-83)를 표 1에 나타내었다.

제조된 조립분말과 플라즈마 치밀화 분말은 용해+분쇄 분말과 함께 METCO 사의 9MB 플라즈마 건(gun)을 이용하여 직경 20 mm, 높이 7 mm의 고순도 알루미늄 모재의 표면에 용사를 수행하였으며, 용사 조건은 표 2에 요약하였다. 8개의 알루미늄 모재 시편은 원형 강판(350 mm dia.)의 원주상에 일정한 간

Table 1. Properties of spray powders prepared by different method

Powder conditions	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3%TiO <sub>2</sub>		
	Spray dried	Plasma densified	Fused+Crushed	Spray dried	Plasma densified	Fused+Crushed
Mean particle size (μm)	46	39	42	45	38	33
Apparent density(g/cc)	1.07	2.24	2.14	1.17	2.28	2.08
Flowability(g/sec)	0.54	0.69	1.01	0.49	0.94	-

Table 2. Plasma spray coating conditions

Powder conditions	Spray distance(cm)	Feed rate(g/min)	Plasma energy(kW)	Plasma gas
Spray dried	9~21/6~11	90	35/43	Ar(100 psi)
Plasma densified	9	65	35	H <sub>2</sub> (20 psi)
Fused+Crushed	9	65	35	

격으로 고정시키고 용사작업중 강판을 모터로 300 rpm의 속도로 회전시켰으며, 시편당 용사 pass는 6 회로 하였다. 분무건조 조립분말의 경우 플라즈마 에너지가 각각 35 kW 및 43 kW의 조건에서 용사기의 건(gun) 선단부와 시편과의 거리 즉 용사거리를 각각 9~21 cm 및 6~11 cm로 설정하여 용사를 수행하였다. 플라즈마 치밀화 분말 및 용해+분쇄 분말의 경우에는 상용 용사조건인 9 cm의 용사거리를 적용하였다. 분말 공급속도는 분무건조 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조립분말의 플라즈마 용사에 관한 이전 연구<sup>7)</sup>에서 균일한 분사거동을 위한 최적 조건으로 도출된 90 g/min(조립분말) 및 65 g/min(플라즈마 치밀화 분말 및 용해+분쇄 분말)으로 설정하였다.

플라즈마 용사코팅층에 대한 단면 시편을 제조하여 SEM에 의한 조직분석과 micro Vickers 경도기에 의한 경도 측정을 수행하였으며, 코팅층과 모재간의 접착강도는 제조된 코팅 시편의 양면에 동일한 직경의 스테인레스 봉을 접착(접착재: 3M DP460, 접착력 5000 psi)시킨 후 인장시험기(INSTRON 4206)에서 인장시험을 수행하여 측정하였다. 또한 코팅층의 밀도는 이론치에 대한 상대 밀도로써 화상 분석기(Quantimet 520)를 이용하여 측정한 코팅층의 평균 두께와 정량적으로 측정된 코팅층 무게를 이용하여 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 용사거리에 따른 분무건조 조립분말의 코팅층 특성

용사거리는 용사입자가 모재에 용착되는 속도 및 온도, 그리고 모재의 온도에 영향을 미치므로 매우 중요하다. 일반적으로 용사거리가 긴 경우 용사입자가 냉각되어 입자가 모재에 용착될 때 변형이 감소함에 따라 입자간 접착강도와 용착효율이 저하되어 기공이 많이 발생되는 반면, 용사거리가 너무 짧은 경우에는 모재가 과열되어 표면이 산화되거나 열팽창으로 인하여 용사 후 코팅층이 모재로부터 박리되는 현상이 일어나게 된다. 한편 용사거리가 증가할수록 조립분말 입자가 비산되어 용착 실수율이 저하되는 반면, 용사거리가 짧을수록 분말입자의 실수율이 높아지게 된다. 그림 2는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분무건조 조립분말을 이용하여 용사거리 9 cm 및 21 cm에서 플라즈마 용사를 수행한 코팅층의 내부 조직을 비교한 것이다.

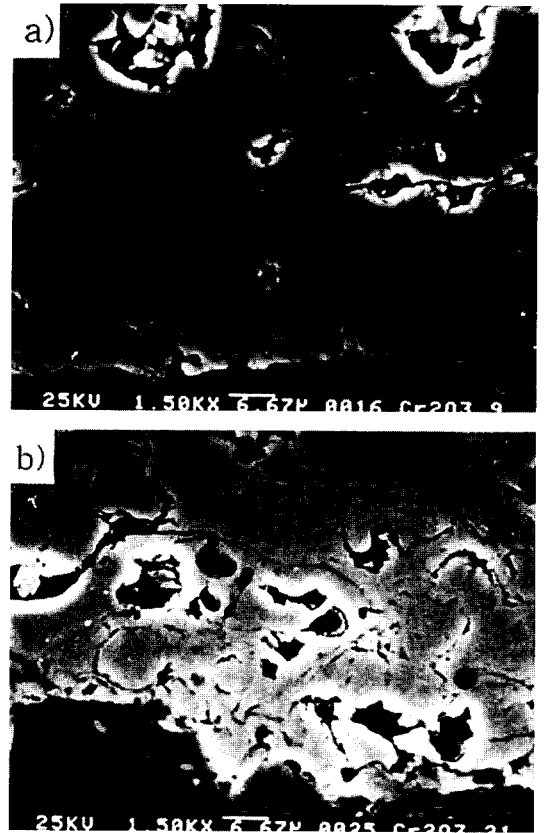


Fig. 2. Cross section of plasma spray coated layers by spray dried Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder at different spray distances: a) 9 cm b) 21 cm.

용사거리 9 cm의 조건에서 분말입자간 용착상태가 층상구조(lamella structure)<sup>12-14)</sup>의 형태로 양호한 반면, 용사거리 21 cm의 경우에는 분말의 용착효율이 낮아 코팅층 내부의 기공이 많음을 알 수 있다. 그림 3은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3%TiO<sub>2</sub> 분무건조 조립분말에 의한 코팅층의 두께를 용사거리에 따라 측정된 결과를 나타낸 것이다. 용사거리 9 cm 및 13 cm의 조건에서 가장 두꺼운 코팅층이 형성되고 있음을 알 수 있으며, 용사거리가 증가함에 따라 코팅층의 두께가 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 조립분말의 용융성 개선을 위하여 TiO<sub>2</sub>가 첨가된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3%TiO<sub>2</sub> 조립분말의 경우, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조립분말보다 코팅층의 두께가 큰 것을 알 수 있다. 이는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 용융온도가 2333 °C인 반면 TiO<sub>2</sub>는 용점이 1841 °C로서, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3%TiO<sub>2</sub> 조립분말의 플라즈마 용사시 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조립분말보다 상대적으로 낮은 용점으로 인하여 용착 실수

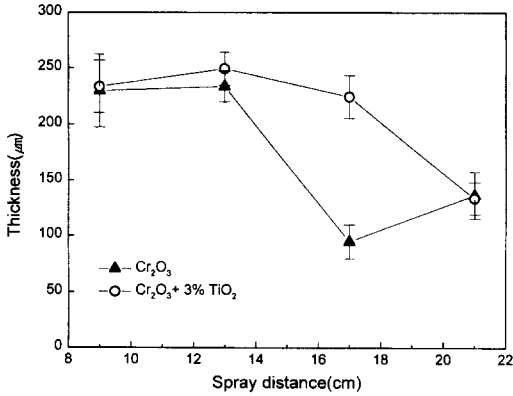


Fig. 3. Thickness of coated layers by spray dried powders at different spray distance.

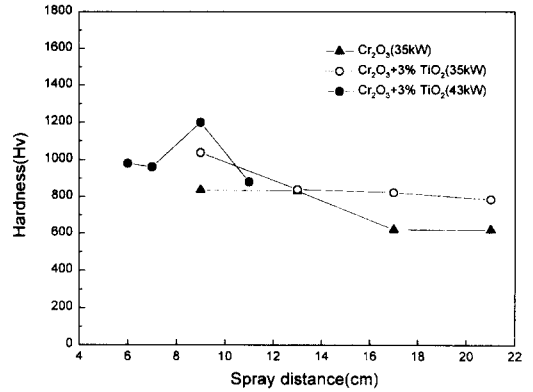


Fig. 5. Hardness of coated layers by spray dried powders.

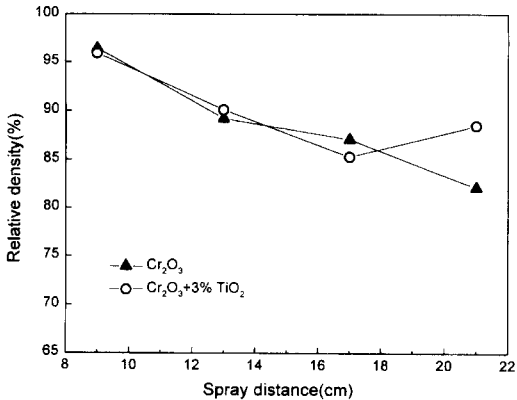


Fig. 4. Relative density of coated layers by spray dried powders.

율이 향상되었기 때문으로 사료된다.

그림 4는 용사거리에 따른 코팅층의 상대 밀도를 측정된 결과이며, 용사거리가 짧을수록 밀도가 상승함을 알 수 있다. 용사거리 9 cm에서 96% 이상의 상대 밀도를 나타내고 있다. 코팅층의 상대 밀도는 아래 식 (1)에 의하여 측정된 코팅층 밀도,  $\rho_c$ (g/cc)와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3%TiO<sub>2</sub>의 이론 밀도(5.21 g/cc 및 5.18 g/cc)와의 비이다.

$$\rho_c = M_c / V_c = \{M_t - [\rho_s \pi r^2 t_s]\} / (t_c \times \pi r^2) \quad (1)$$

$M_c$  : 코팅층 무게 (g)

$V_c$  : 코팅층 부피 (cm)

$M_t$  : 모재+코팅층 전체 무게 (g)

$\rho_s$  : 모재 밀도(2.7909 g/cm<sup>2</sup>)

$r$  : 코팅시편 반경(1 cm)

$t_s$  : 모재 두께(0.7 cm)

$t_c$  : 코팅층 두께(cm)

그림 5는 용사거리 및 플라즈마 에너지에 따른 조립분말에 의한 코팅층의 경도를 측정된 결과이다. 코팅층의 경도는 코팅층내 미세조직의 용착상태와 밀접한 관계가 있다. 플라즈마 용사시 분사되는 분말의 속도는 용사기의 선단부를 출발하면서 증가하기 시작하여 최대속도를 나타내는 임계거리를 지나 다시 감소하게 된다.<sup>15)</sup> 또한 분사된 분말의 온도도 유사한 경로를 거칠 것으로 판단된다. 즉 임계거리에서 용사 코팅을 수행할 경우 반응용된 상태의 분말이 가장 큰 충돌력으로 효과적으로 용착되어 가장 치밀한 용사 코팅층이 제조될 수 있을 것이다.<sup>16)</sup> 그림에서 알 수 있듯이 35 kW의 플라즈마 에너지로 용사된 분말의 경우 용사거리가 짧을수록 코팅층의 경도가 상승하였으며, 이는 용사거리가 짧을수록 충분한 운동에너지와 가열된 용사입자에 의해 양호한 용착상태가 형성되어 내부기공이 감소하였기 때문으로 판단된다. 또한 동일한 용사거리에서 저용점 조성인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3%TiO<sub>2</sub> 분말이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말보다 높은 경도를 나타내는 것도 앞서 기술한 이유로 생각된다. 한편 43 kW의 플라즈마 에너지로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3%TiO<sub>2</sub> 분말을 용사한 코팅층의 경도 측정 결과로부터, 9 cm의 용사거리가 임계거리임을 알 수 있다. 임계거리보다 짧은 용사거리에서는 모재의 과열과 splash splat 현상<sup>17)</sup>으로 코팅층의 특성이 저하될 수 있으며, 임계거리보다 큰 용사거리에서는 분말의 속도 저하로 작은 충돌력에

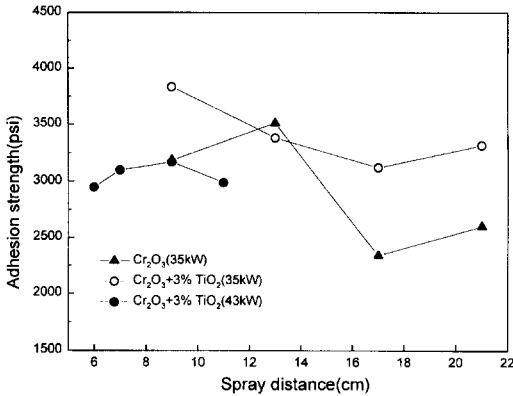


Fig. 6. Adhesion strength between Al substrate and coated layers by spray dried powders.

의해 코팅층의 밀도가 저하될 것이다.

그림 6은 코팅층의 접착강도를 용사거리 및 플라즈마 에너지에 따라 측정된 결과이다. 35 kW의 플라즈마 에너지로 용사한 경우 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조립분말을 13 cm서 용사한 결과를 제외하면 용사거리가 증가할수록 접착강도는 전반적으로 저하되고 있다. 이는 입체거리보다 긴 용사거리에서는 분말입자의 운동에너지 저하로 인한 충돌력의 감소 및 분말입자의 비행시간이 길어짐에 따른 냉각에 의한 비용융 입자의 증가<sup>18)</sup>로 인해 모재로의 용착효율이 저하된 것으로 판단된다. 앞서 코팅층의 경도 측정 결과와 마찬가지로 동일한 플라즈마 용사 조건에서 3% TiO<sub>2</sub>가 첨가된 분말의 경우 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단독의 분말보다 높은 접착강도를 나타내고 있다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다 저융점인 TiO<sub>2</sub>의 첨가로 인하여 충분한 유동성을 가진 용융 입자가 증가됨에 따라 용사시 발생하는 기공을 효과적으로 충전시켜 줌과 동시에 용융 입자와 모재와의 결합 계면적을 증가시켰기 때문으로 사료된다. 한편 43 kW의 플라즈마 에너지로 용사한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3%TiO<sub>2</sub> 분말의 경우만을 볼 때, 9cm의 용사거리에서 코팅층의 접착강도가 비교적 높지만 35 kW의 플라즈마 에너지로 용사한 경우에 비해 낮게 나타났다. 이로부터 분무건조 조립분말의 용사시 9 cm가 임계거리에 해당됨을 알 수 있지만, 높은 플라즈마 에너지의 경우 모재의 과열로 인해 계면의 잔류응력이 증가되어 용사후 접착강도가 저하된 것으로 판단된다.

3.2. 분말의 제조조건에 따른 코팅층 특성

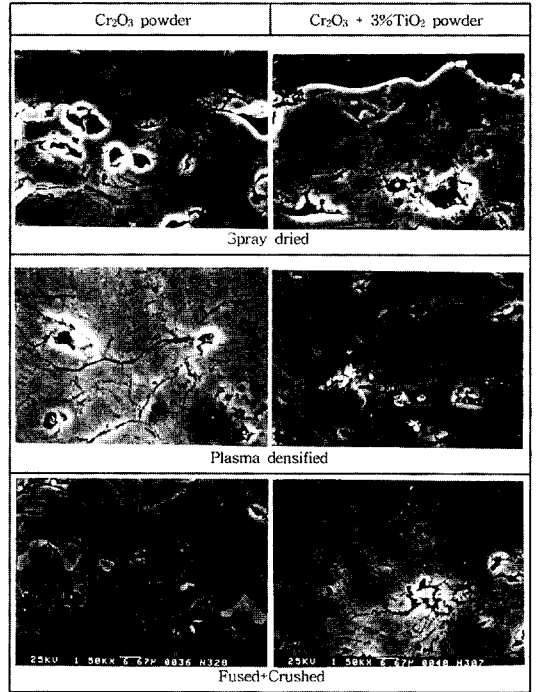


Fig. 7. Cross section of plasma spray coated layers by Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3% TiO<sub>2</sub> powders at a spray distance of 9 cm.

그림 7은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3%TiO<sub>2</sub>의 분무건조 조립분말, 플라즈마 치밀화 분말 및 용해+분쇄 분말을 용사거리 9 cm의 조건에서 용사한 코팅층의 내부 단면조직을 비교한 것이다. 분무건조 조립분말에 의한 코팅층보다 플라즈마 치밀화 분말 및 용해+분쇄 분말의 경우 단면조직이 매우 치밀함을 알 수 있다. 특히 플라즈마 치밀화 분말의 경우 조립분말의 형태를 유지하면서 분말의 겉보기 밀도와 유동도가 크게 향상되어 용착시 충돌력이 증가되어 코팅층내 결합이 거의 없는 치밀한 코팅층이 확보되었다. 일반적으로 용사코팅시 용융 분말의 급속한 응고와 코팅층과 모재간의 열팽창계수의 차이로 인해 잔류응력이 발생되어 코팅층내 균열과 함께 코팅층이 모재로부터 박리되는 현상이 일어나게 된다. 그러나 플라즈마 치밀화 분말에 의한 코팅층을 모재의 수직방향으로 코팅층 내부의 3 부위에 걸쳐 관찰한 결과, 플라즈마 용사시 초기와 말기에 형성된 조직의 편차는 관찰되지 않았다. 한편 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3%TiO<sub>2</sub> 분말에 의한 용사 코팅층의 조직이 전반적으로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 경우보다

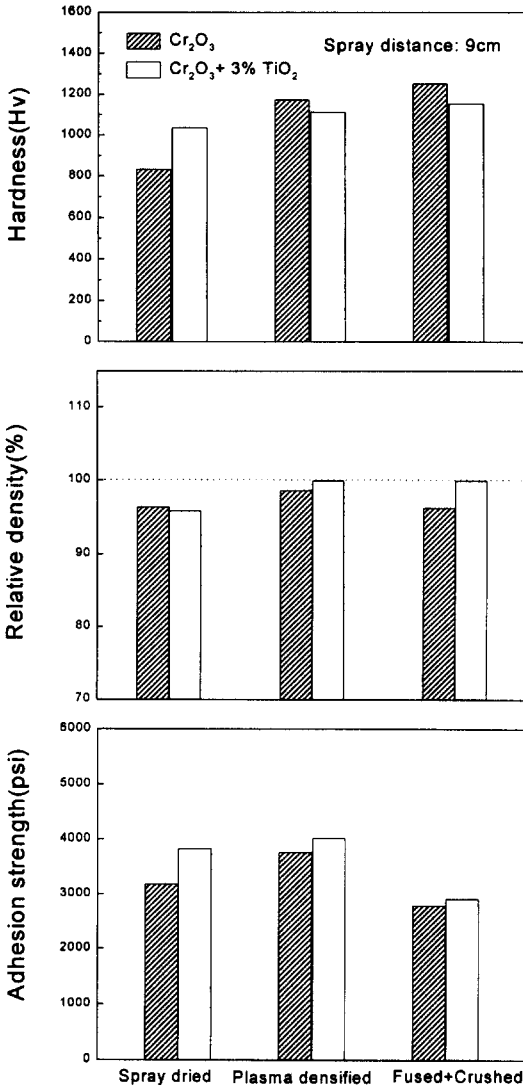


Fig. 8. Comparison of physical properties of plasma spray coated layers by Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3%TiO<sub>2</sub> powders prepared by different method.

치밀하고 기공이 적음을 알 수 있다.

그림 8은 동일한 용사거리(9 cm) 및 플라즈마 에너지 조건에서 얻어진 코팅층의 경도, 상대 밀도 및 접착강도의 측정 결과를 분말의 종류 및 제조조건에 따라 비교한 것이다. 플라즈마 치밀화 분말 및 용해+분쇄 분말은 분무건조 조립분말보다 코팅층의 경도와 상대 밀도가 높은 결과를 나타내었다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 조립분말에 비해 겉보기 밀도 및 유동도가 크게 향상된 이들 분말의 용착시 코팅층내,

의 기공 발생이 감소되어 치밀성이 향상되었기 때문이다. 특히 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3%TiO<sub>2</sub> 분말의 경우, 거의 이론 밀도에 근접된 코팅층의 밀도를 확보할 수 있음을 알 수 있다. 한편, 용해+분쇄 분말의 경우 플라즈마 치밀화 분말에 의한 코팅층과 유사한 경도와 상대 밀도를 나타내었지만, 접착강도는 상대적으로 낮은 값을 나타내었다. 이는 두 분말의 겉보기 밀도가 거의 같아 용착 충돌력에 있어서 차이가 나지 않지만, 용해+분쇄 분말의 경우 분말의 형태가 각형이기 때문에 모재와 용착 입자간의 틈새 결합을 효과적으로 충진시키지 못하였기 때문으로 사료된다.

#### 4. 결 론

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+3%TiO<sub>2</sub>의 분무건조 조립분말의 플라즈마 용사거리에 따른 코팅층의 특성과, 이들 조립분말의 플라즈마 치밀화 분말 및 상용 용해+분쇄 분말에 의한 용사 코팅층의 특성을 비교 분석한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 35 kW의 플라즈마 에너지에서 분무건조 조립분말의 최적 용사거리는 9 cm이며, 90 g/min의 분말 공급속도에서 상대 밀도 96% 이상의 코팅층을 확보하였다.
2. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단독의 조립분말에 비하여 3%의 TiO<sub>2</sub>가 첨가된 조립분말은 저융점 조성으로 플라즈마 용사시 용착성이 향상되어 코팅층의 경도 및 접착강도 향상에 크게 기여하였다.
3. 조립분말의 플라즈마 치밀화 분말은 구형이며 겉보기 밀도가 커서 기존의 용해+분쇄법에 의한 상용 분말과 거의 동일한 코팅층의 경도 및 상대 밀도를 나타내었고, 모재와의 접착강도는 크게 개선된 결과를 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. G. Irons, D. Poirier and A. Roy: Proc. Inter. Thermal Spray Conf., Kobe, Japan, May (1995) 205.
2. G. A. Blann: Ibid., (1995) 519.
3. A. Ohmori, Zhan Zhou, K. Inoue, K. Murakami and T. Sasaki; Ibid., (1995) 549.
4. S. Uematsu and S. Amada: Proc. Inter. Symp. Advanced Thermal Spraying Tech. and Allied Coatings, (1987) 379.
5. V. V. Kudinov and P. Pekshev: High Temp. Dust-Laden

- Jets in Plasma Tech., (1990) 381.
6. 황순영, 성병근, 김문철: 한국분말야금학회지, **3**(2), (1996) 79.
  7. 이동원, 이길근, 김병기, 하국현: 한국분말야금학회지, **5**(1), (1998) 28.
  8. E. Lugschelder and I. Rass: Proc. Inter. Thermal Spray Conf., Anaheim, CA, June (1993) 335.
  9. E. Lugschelder, H. Jungklaus, P. Remer and J. Knuutila: Proc. Inter. Thermal Spray Conf., Kobe, Japan, May (1995) 833.
  10. K. Niemi, P. Vuoristo and H. Jungklaus: Ibid., 675.
  11. 김병기: 플라즈마 용사용  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  분말 제조 및 제품화 기술 개발, 연구보고서, 한국기계연구원 (1998).
  12. P. Chraska and J. Dubsy: Proc. Inter. Thermal Spray Conf., Kobe, Japan, May (1995) 495.
  13. Chang Jiu Li, A. Ohmori and Y. Arata: *ibid.*, 501.
  14. R. C. Tucker: *Ibid.*, 477.
  15. M. Vardell, A. Vaddelle, P. Fauchais and M. I. Boulos: *AICHEJ*, **29**, (1983) 236.
  16. A. Ohmori and C. J. Li: *Thin Solid Film*, **201**, (1991) 241.
  17. F. A. Kao, K. Araki, S. Mori and A. Moriyama: *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, **20**, (1980) 73.
  18. 하국현, 한승희, 이동원, 김병기: 한국분말야금학회지, **2**(3), (1995) 204.