

열 · 기계적 특성 향상을 위한 경사기능 재료 (FGM)

박성용 · 김진홍* · 김문철* · 박찬경

포항공과대학교 신소재공학과

*포항산업과학연구원

Functionally Gradient Materials (FGMs) for Improved Thermo-mechanical Properties

Seong Yong Park, Jin Hong Kim*, Moon Chul Kim* and Chan Gyung Park

Department of Materials Science and Engineering,

Pohang University of Science and Technology(POSTECH), Pohang 790-784, Korea

*Research Institute of Industrial Science and Technology (RIST), Pohang 790-784, Korea

Abstract The basic concept of functionally gradient materials (FGM) is to fabricate materials type having possibilities of applications in various fields by changing their intrinsic properties with continuous gradient. The present communication has reviewed the developments and applications of various FGMs designed for improved thermo-mechanical properties, in which the thermal protective and wear resistant materials are especially focused. Effects of thermo-mechanical properties and limits of FGMs designed for high temperature applications were mainly understood in terms of residual stress evolved from the design and fabrication. In addition, FGMs applied in structural parts were also introduced and discussed in terms of typical fabrication method for FGMs.

Keywords : Functionally gradient materials (FGM), Thermal spraying, Powder metallurgy, Thermal barrier coatings (TBC)

1. 서 론

경사 기능 재료(Functionally Gradient Materials, FGM)는 “사용하고자 하는 특수한 용도에 기능적으로 알맞도록 미세구조, 조성 등이 재료의 위치에 따라 점진적으로 변화하는 재료”라고 정의할 수 있다¹⁾. 최근 재료의 첨단화 및 고기능화는 사용 재료의 물성을 복합적으로 요구하며, 단일 재료로서 이러한 복합적 요구를 충족 시키는 것에는 한계가 가지고 있다. 따라서, FGM은 이를 극복하기 위한 방법으로 일본 과학 기술청 항공우주 연구소와 Tohoku 대학 금속 연구소등에서 1980년대 중반에 도출된 개념으로서 내열 성능이 뛰어난 신소재의 개발을 목표로 연구가 시작되었다.

이를 계기로 20여 년 동안 경사기능에 대한 관심

은 미국, 독일 등을 비롯한 세계로 확산되어 열 · 기계적 분야²⁻⁴⁾ 외에 전기 · 전자⁵⁻⁷⁾, 생체^{8,9)} 등으로 응용분야가 확대 시도되고 있다. 미국의 경우 항공기 용 내열재료, 자동차용 내마모재료, 에너지 변환재료 및 생체 재료 등에 경사 기능 재료를 적용하기 위한 연구가 여러 대학 및 국가 연구소에서 활발하게 수행되었다. 유럽에서는 금속세라믹 경사 기능 내열재료 및 공구용 재료 및 전자재료 분야에 경사 기능 재료를 적용하기 위한 연구가 활발하게 진행되었다. 이러한 다양한 분야 중 현재까지 열 · 기계적 물성 향상을 위한 분야에서 가장 체계적이고 많은 발전을 보였다. 내열 특성을 향상 시키기 위하여 내화재료 (W, Mo, ZrO₂, Al₂O₃)/금속, 기계적 물성 향상을 위하여 카바이드, 금속간 화합물/금속 시스템에 대한 연구가 주류를 이룬다. 또한, 이들 응용 분야의 목적

에 따라 다양한 FGM의 방법이 시도되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 FGM의 제조에 사용되는 다양한 방법과 현재 FGM의 응용 단계에 있는 열 · 기계적 응용 분야에서의 발전을 살펴보고자 한다.

2. FGM의 제조 방법

경사 기능 재료의 제조 공정은 아래의 표 1에 나타난 것과 같이 분말 야금법, 열용사법, 연소 합성법, 증착법등의 다양한 방법을 통하여 제조된다. 그러나 FGM의 열(기계적 응용 분야에서는 내열 특성을 위하여 녹는점의 차이가 큰 재료가 사용되므로 내열 FGM의 제조에 대표적으로 많이 사용되는 방법은 분말 야금법과 열용사법이다. 이들 제조 공정의 장단점을 간단하게 살펴보면 다음과 같다.

2.1. 분말 야금법

분말 야금법은 조성의 선택이나 미세 조직의 제어에 있어서 넓은 범위의 유연성을 제공하므로, 세라믹/금속 FGM 제조 공정에 가장 많이 사용되고 있다. 분말 야금방법을 통하여 경사 기능 재료를 제조 시 가장 주요한 변수는 적층 공정, 예비 성형체 제조 공정 및 소결에 의한 치밀화 공정이다. 분말을 적층하는 방법으로는 여러 가지가 있는데, 수동 공정에 의하여 적층하면 층과 층 사이에 불연속 계면이 존재하는 것이 일반적이다. Green tape을 이용하여 적층하게 되면 최소 0.2 mm정도의 층으로 제어할 수 있는 장점이 있다. 최근 연속 구조로 적층하는 방법으로 분무 적층법이 연구되고 있기도 한다. 이외에도 slip 캐스팅법, 전기 연동법 등이 시도되기도 한다.

분말 야금법에서 사용되는 치밀화 방법으로는 무가압 소결법, hot pressing, hot isostatic pressing법, 플라즈마 방전 소결법 등이 연구되고 있다. FGM 경사 기능 재료의 치밀화 공정 시 중요한 것은 금속

부위와 세라믹 부위의 소결 온도나 소결에 따른 수축률이 다르기 때문에 소결 과정에서 시편이 뒤틀리거나 파괴되는 문제점이 발생한다^{10,11}). 이러한 문제점을 해결하기 위해서 제시된 방법으로는 spark plasma 소결법을 이용하여 소결 온도를 부위별로 다르게 하는 방법, 원료 분말의 입도를 다르게 하여 수축률을 같게 하는 방법^{12,13}), hot pressing법이나 hot isostatic pressing법과 같이 외부 압력을 가하는 방법 제시되었다. YSZ/SUS 경사 기능 재료를 97-99%의 높은 상대 밀도를 얻을 수 있음을 볼 수 있다¹²). 그러나 대부분의 경우, 이와 같은 소결 특성의 제어가 용이하지 않아서 재료의 선정에 한계가 있다는 점이 내열 FGM 제조에 가장 어려운 문제점이다.

2.2. 열 용사법

열용사법은 연료가스 또는 플라즈마를 사용하여 고온의 화염을 발생시키고, 화염에 분말을 주입하여 용융된 분말이 화염의 속도에 의해 모재에 흡착되어 적층시키는 방법이다. 대표적인 방법으로 플라즈마 용사법, 고속 화염 용사법(High Velocity Oxygen Fuel, HVOF), 아크 용사법, 폭발용사법이 있다. 이 중 FGM에 사용되는 세라믹 재료를 용융시키기 위해서는 고온의 화염이 필요하므로 FGM의 제조에는 플라즈마 용사법과 폭발용사법이 사용된다. 열용사법을 사용한 FGM제조에서 조성의 변화를 위해 분말을 섞어 사용하므로 용점이 낮은 분말과 용점이 높은 분말이 같은 공정 조건을 겪게 된다. 저용점의 금속이 필요 이상의 온도에 의해 산화 또는 열화되거나, 이미 적층된 부분이 또다시 고온의 화염과 접하게 되어 모재의 열화가 발생한다는 단점이 있다¹⁴). 최근 J. H. Kim¹⁵) 등은 폭발용사법을 이용하여 shot control method라는 새로운 FGM의 제조 방법을 고안하였다. 폭발용사법은 1초에 4번의 폭발 화염을 발생시키는 단속적인 방법임을 이용하여 세라믹을 위한 폭발과

Table 1. Various fabrication methods of FGMs.

	Process	Materials
Powder Metallurgy Process	Hot Pressing, HIP, Spark Plasma Sintering Microwave sintering,	YSZ/SUS, Al ₂ O ₃ /Ni, YSZ/Mo, W/Cu, Ti/HAP
Thermal Spray Process	Arc Spray, Plasma Spray, D-Gun	YSZ/NiCrAlY, Al ₂ O ₃ /Ni
Combustion Synthesis Process	Reactive Sintering, SHS	TiC/Ni, TiB ₂ /Ni, ZrO ₂ /TiAl
Deposition Process	CVD, PVD, Electrodeposition	SiC/C, SiC/TiC, Ni/Cu

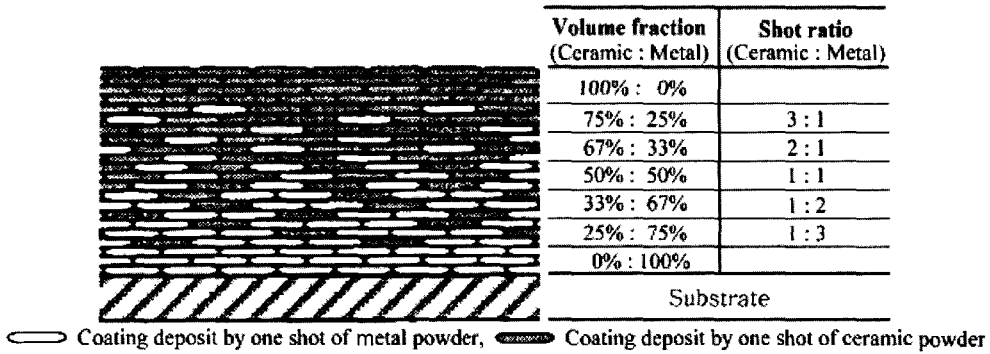


Fig. 1. Schematic illustration showing the deposition scheme to produce a 7-layer FGM by applying 'shot control method'.

와 금속을 위한 폭발과를 각각의 특성에 맞게 변화시켜 그림 1과 같이 성공적으로 YSZ/NiCrAlY FGM을 제조하였다.

3. 내열용 FGM 재료

ZrO₂는 열·기계적 특성이 우수한 대표적 고온 부품용 재료이며 열전도도가 낮고 열팽창 계수가 커서 금속부를 고온의 열로부터 보호하기 위해 많이 사용된다. 현재 ZrO₂는 항공기 터빈 블레이드 및 베인과 같은 곳에 사용되고 있으나 금속부와의 열팽창 계수의 차이 등으로 인한 응력으로 파괴가 일어난다. 따

라서 FGM을 도입하여 열·기계적 특성을 향상시키 고자 하는 노력이 진행되었고, 플라즈마 용사법, 폭발용사법, EB-PVD 등 다양한 방법으로 제조되고 있다. 그림 2는 열용사법으로 제조된 FGM에서 조성의 경사가 연속적으로 이루어지고 있음을 보여준다. YSZ 비율이 증가할수록 미세경도가 높아지고 굽힘 강도가 감소하는 것을 그림 3과 그림 4에서 확인할 수 있어 금속과 세라믹의 비율에 따라 연속적으로 물성이 변화하는 FGM의 특성을 보여주고 있다. 굽힘 강도가 YSZ의 비율이 증가하며 급격하게 감소하는 경향을 보인다. 이것은 YSZ 자체의 연성 부족의 영향과 열용사에서 재료의 응점이 높을수록 증가하는

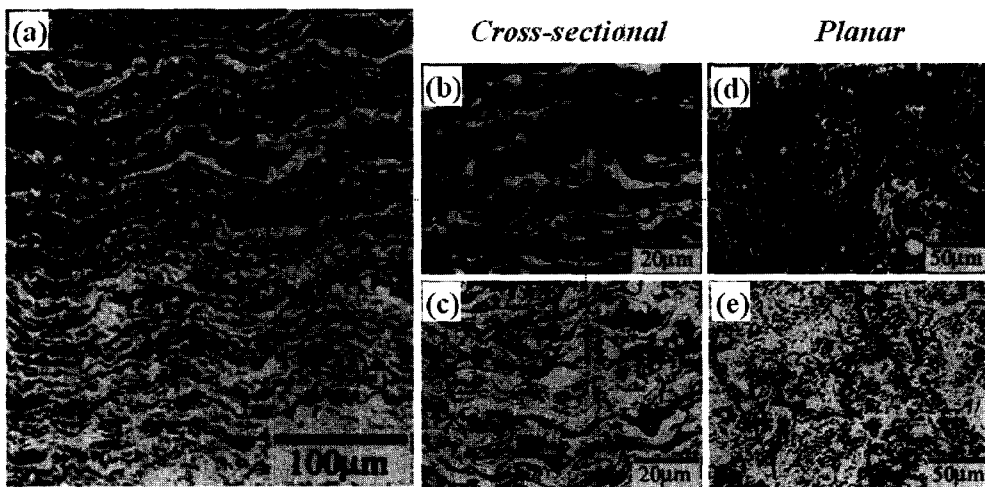


Fig. 2. (a) Cross-sectional micrograph showing the FGM layer. (b) and (c) are the enlarged micrographs showing ceramic-rich and metal-rich areas of the FGM layer, respectively. (d) and (e) show the surface microstructure of (b) and (c) region, respectively. The YSZ deposits have a dark contrast while NiCrAlY deposits have a light contrast.

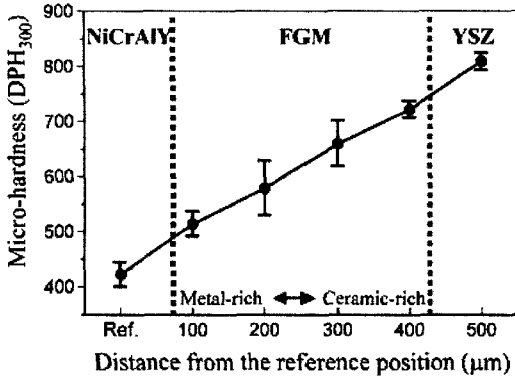


Fig. 3. Hardness values vs. distance from the 100% NiCrAlY region through to the YSZ top coating layer in the FGM.

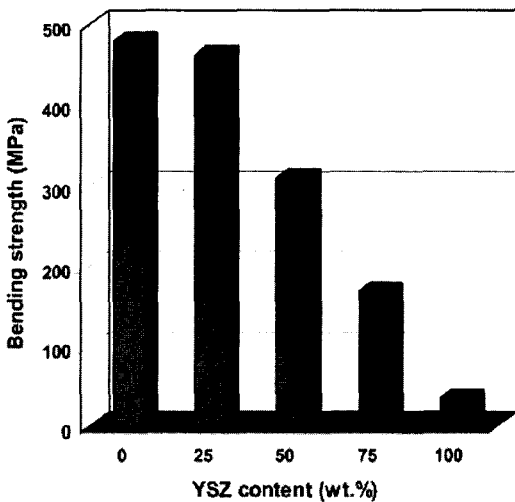


Fig. 4. Bending strength of individual layers of FGM according to the YSZ content¹⁶⁾.

기공의 영향으로 판단된다. 일반적으로 열용사를 통해 제조된 조직에서 금속은 수%에 이르는 낮은 기공도 갖고, 세라믹과 같은 고용점의 재료는 약 10%에 달하는 높은 기공도를 갖는다.

적층 재료의 접합 강도에 가장 크게 영향을 미치는 요인으로 잔류응력을 들 수 있다¹⁷⁾. 잔류 응력의 원인으로는 층 간의 열팽창 계수의 차이, 냉각 동안에 층간 온도의 차이, 응고에 의한 부피의 차이 등이 원인으로 설명된다^{18,19)}. YSZ와 NiCrAlY의 이층 구조에서는 둘의 열팽창 계수의 차이가 매우 커 잔류응력 크다. 또한 평평한 계면 때문에 잔류응력을 견

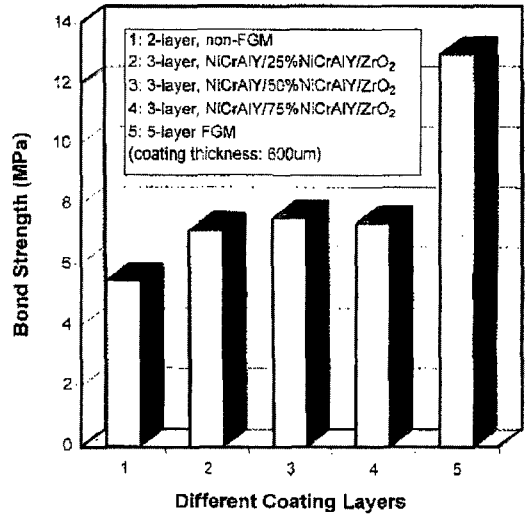


Fig. 5. Bond strength of coatings with different graded layers²⁰⁾.

디지 못하고 층간 분리가 발생한다. FGM에서는 열팽창에 의한 응력을 줄일 수 있어 접합강도가 상승한다. 따라서 FGM을 이루는 층의 수가 증가할수록 접합 강도는 증가하는 경향을 보인다(그림 5). FGM의 두께가 두꺼우면 잔류응력이 많아져 코팅 층의 접합력이 부족해서 층간 분리가 일어난다. FGM의 접합 강도를 상승시키기 위해서는 층간 조성 경사의 차이가 적으며, 얇은 층을 많이 적층하여야 함을 알 수 있다. Y. W. Gu^{20,21)} 등은 FGM을 적층 후 hot isotropic press(HIP)를 통하여 접합 강도를 상승시켰다. 이 때, 상승하는 접합강도는 다음과 같은 세가지 요인으로 생각할 수 있다. (1)YSZ에 존재하는 많은 기공이 고온 고압에 의해서 감소함으로써 미세조직이 치밀해진다. (2)열용사에서 공정상 분말들의 경계에 해당하는 부분이 결합들로 작용하여 기계적 물성을 저하시키는 원인이 되는데, 고온 고압에 의해서 층간 확산이 발생하여 이러한 분말들의 경계부분이 채워진다. (3)FGM의 내부에 존재하던 응력이 고온의 환경에서 해소되는 것 또한 큰 이유이다. 잔류응력의 감소의 영향은 HIP에서 뿐만 아니라 열처리를 통하여 400°C에서 30분간 열처리 한 경우에도 나타났다. 세라믹의 단열 및 열피로 특성에서 결함이 전혀 없고 기공도가 낮은 치밀한 코팅보다 수직 균열이나 기공이 존재하는 경우에 단열 특성이나 열피로에 대한 저항성이 더욱 우수한 것으로 알려졌다²⁴⁾. T. A.

Taylor 등은 플라즈마 용사법을 통하여 기공도를 9~13.4%까지 증가시킨 경우에 열 피로 저항성이 감소하는 것을 보였다. 이들 연구를 통하여 세라믹 층의 기공도는 9~10%가 단일 및 열피로 특성을 향상시키는 최적의 미세구조로 판단된다. 따라서 FGM을 HIP를 통해 기공도를 감소시킨 경우에 접합강도는 상승하였지만, 단일 특성 및 열피로 특성은 감소하므로 후 처리 시에 기공도에 대한 고려가 필요하다.

600 μ m의 두께를 가지는 FGM과 YSZ/NiCrAlY의 2층구조의 내열재료의 단일 특성과 열충격 저항성을 burner rig test를 사용하여 측정하였다. 테스트 동안 화염에 접하는 앞면과 내열 재료의 뒷면을 실시간으로 온도를 관찰한 결과를 그림 6에 나타내었다. 약 10분 뒤에 내열 재료의 양 면의 온도가 안정화 되었을 때, 두 온도의 차이를 ΔT 로 정의하였다. FGM은 약 800°C에 이르는 온도 차단의 효과를 보였다. 이

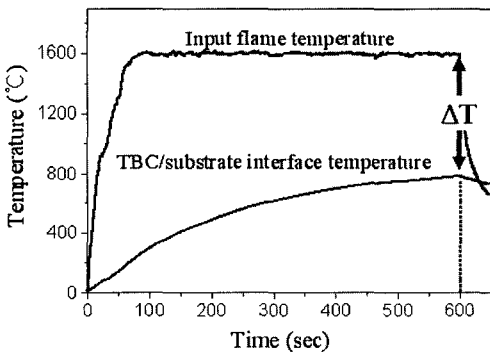


Fig. 6. Temperature profile of FGM measured using the burner rig test system.

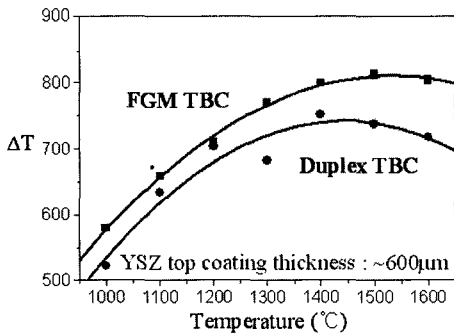


Fig. 7. Comparison of the thermal barrier properties between FGM TBC and duplex TBCs, as measured after 10min of heatings at each step of input flame temperatures during thermal shock test.

같은 2층 구조에 비하여 월등히 높은 값이며, 그림 7에서와 같이 모든 온도 구간에서도 같은 경향을 보였다. 위의 결과에서 FGM의 경우가 2층 구조보다 단일 특성이 우수함을 알 수 있다. 열충격 시험 이후의 미세조직은 2층 구조 내열재료의 경우, 많은 수평 균열 및 수직 균열이 관찰되었으며 일부가 떨어져 나갔음에 비해 FGM에서는 균열이나 박리가 적음을 확인할 수 있다. 수평의 균열은 YSZ와 NiCrAlY의 열팽창 계수의 차이로 인한 것이며²²⁾, 수직 균열은 시험 후 급격한 냉각에 의한 열 충격으로 발생한 것으로 설명된다^{2,23)}. FGM의 경우 경사 층에 의해 열 응력의 수용이 이루어지므로 열충격에 의한 균열의 발생이 많이 저하된 것을 알 수 있다. 그러나, FGM에서 세라믹의 함량이 많은 부분에서는 작은 균열이 발견되기도 한다. 이것은 금속의 함량이 적은 부분이 여전히 열충격에 대한 저항성이 약함을 의미한다.

내열 재료의 큰 응용처인 엔진 블레이드나 베인의 경우 열피로의 환경에 놓이므로 열피로 또한 내열 재료의 중요한 열·기계적 요소이다. FGM과 2층 구조의 내열 재료를 고온에서 10분간 유지 후 상온까지 강제 냉각시켜 5분간 유지하는 실험을 반복하여 열피로 수명을 측정하였다(그림 8). 1000°C에서는 2층 구조의 경우 70 주기의 열피로 이전에 박리에 의한 파괴가 발생하였으나, FGM은 100 주기에 가깝게 유지가 되었다. 2층 구조의 경우 열응력이 층간 계면에 집중이 되지만, FGM의 경우는 조성의 경사도로 인해 열응력의 집중이 감소되어 열피로에도 우수한 특성을 보인다. 그러나, 1100°C의 경우 FGM이 2층 구조에 비하여 열피로 특성이 오히려 저하되었다.

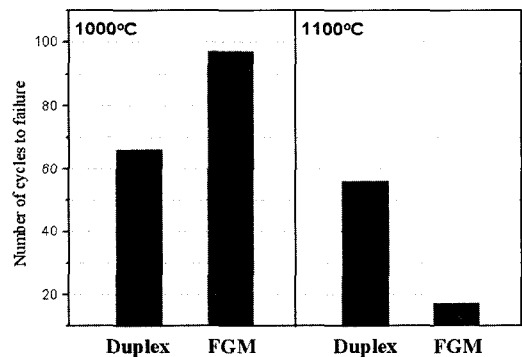


Fig. 8. Comparison of thermal fatigue lives between FGM and duplex layer.

ZrO₂/금속 계열의 내열구조에서는 ZrO₂의 높은 산소 투과도로 인하여 금속부까지 산소의 침투가 빠른 시간 내에 일어나서 ZrO₂/금속 계면에서 금속의 산화가 발생하여 Al 및 Cr 산화물 층 (thermally grown oxide, TGO)을 형성한다²⁵⁾. FGM의 경우 NiCrAlY 성분이 세라믹 층 내부 표면과 가까운 곳에 존재하게 되는데, 고온에 노출 되는 경우 이들의 산화에 의한 TGO를 형성하게 된다. TGO는 열팽창 계수가 ZrO₂보다 낮으며 열·기계적 특성에 치명적인 작용을 하는데, FGM의 경우 TGO가 표면과 가까운 곳에 형성된다. 특히 A.G. Evan 등의 내열 재료 내부의 응력 계산 결과에서와 같이 굴곡을 가진 TGO에서 응력 집중이 이루어 진다. 이렇게 표면에 근접한 부분에 형성된 TGO는 굴곡을 가지며 서로 네트워크를 형성하게 되며, 이러한 네트워크에 응력이 집중되어 쉽게 파괴가 일어나는 것이다. 이를 그림 9에 간략히 표현하였다.

FGM이 열응력의 집중을 감소시켜 접합 강도 및 기계적 물성을 향상시키지만, 고온 산화에서는 2층 구조에 비하여 저하된 열피로 특성을 보인다. 작동 온도가 1000°C 이상으로 상승함에 따라서 고온 산화는 더욱 치명적으로 작용하며 표면부와 가까운 곳에 금속 성분을 함유한 FGM 특성상 고온 산화가 심화된다. 그림 10에 여러 FGM과 2층 구조 내열 재료의 열피로 특성의 비율을 조사하였다. 900°C 이상에서는 FGM의 효과가 감소하며 현재까지 보고된 바로는 1200°C 이상에서는 2층 구조보다 저하된 열피로 특성을 보여 FGM의 응용처 설정에 온도에 대한 고

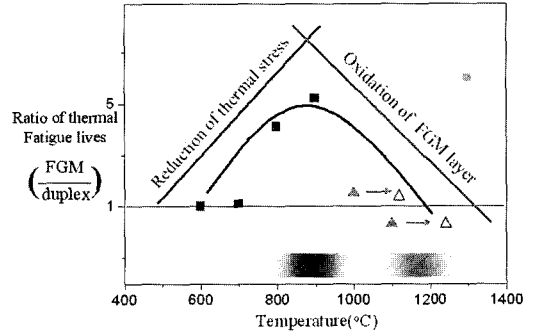


Fig. 10. Thermal fatigue lives ratio of FGM to duplex according to increasing temperature.

려가 필요하다. FGM의 제조에 높은 열팽창계수, 낮은 열전도도 등의 이유로 ZrO₂가 쓰이고 있으나 ZrO₂의 높은 산소 투과율이 FGM이 보다 고온에서 적용을 제한한다. 이를 극복하기 위하여 산소투과 방지막³¹⁾ 또는 다른 세라믹 재료의 사용이³²⁾ 시도되고 있으나 현재까지 성과를 거두지 못하고 있다.

4. 구조용 FGM 재료

일반적 구조용 재료에서 경도의 증가는 파괴 인성의 감소, 파괴인성의 증가는 경도의 감소를 가져온다. 따라서, 최근 이를 극복하기 위하여 경도와 파괴인성을 담당하는 카바이드 또는 금속간 화합물과 금속의 층을 혼합하여 경사기능을 도입하고자 하는 시도가 몇몇 연구되고 있다²⁷⁻²⁹⁾. 아직 그 효과에 대해서는 잘 알려지지 않고 있으나, J. Ma²⁷⁾의 경우 균

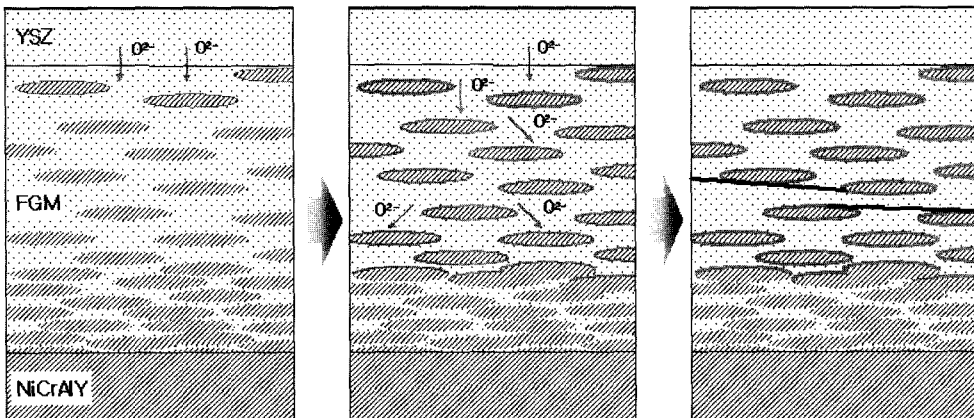


Fig. 9. Schematic diagram showing the failure of FGM by oxidation.

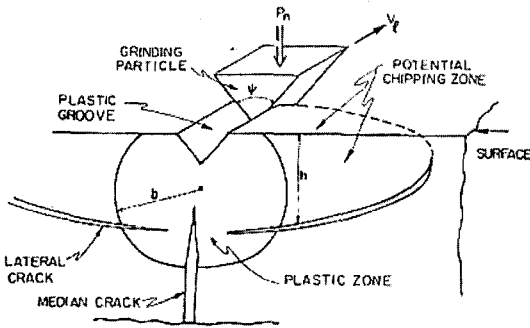


Fig. 11. Schematic diagram showing typical failure mechanism of ceramics in wear.

열의 전파가 FGM 층으로 진행하면서 진행 방향이 변화하여 총 균열의 길이가 증가하는 것을 관찰하였다. M. R. Fishman 등의²⁸⁾ 결과에 의하면, WC/M2 고속 도강의 FGM에서 마모 저항성이 5배 정도 향상된 결과를 보였다. 최근 본 연구 그룹에서도 WC-Co 재에서 Co의 함량이 25wt.%~8wt.%까지 변화하는 FGM을 제조하여 20%의 마모 특성 향상을 확인하였다³⁰⁾. 일반적으로 세라믹과 같은 저인성의 재료에서 마모 등에 의한 파괴는 균열의 전파에 의해서 발생한다(그림 11). 세라믹/금속의 경사기능을 통하여 표면부의 경도는 유지하고, 내부는 금속의 함유에 의한 파괴인성의 향상으로 균열 전파를 억제할 수 있다. 따라서 마모에 의한 급격한 파괴를 막을 수 있고, 부품의 무게를 감소시키며 접합강도를 향상시킬 수 있다는 것이 최근 구조용 재료에서 FGM이 적용 시도되는 이유이다.

5. 요약

FGM은 원하는 물성의 점진적인 변화를 통해 재료에 다양한 특성을 확보할 수 있는 방법이다. 여러 FGM의 제조 방법 중 분말야금법과 열용사법이 많이 사용되며, FGM 적용은 열·기계적 물성이 요구되는 응용분야에서 가장 전망이 있고 현재 가장 많은 연구가 진행되어 왔다. 경사기능의 도입은 2층 구조의 재료에 비하여 열팽창 계수의 차이에 의한 층간 잔류응력 집중을 완화시켜 접합 강도와 열 충격 특성 및 열피로 특성 등의 향상을 가져왔다. 그러나 1200°C 이상의 고온에서 사용되어지는 경우, 표면에서 가까이 위치한 금속부의 산화에 의해서 2층 구조

보다 저하된 열피로 특성을 보였다. 이러한 점들은 FGM이 가지고 있는 근본적인 문제이므로 응용처의 환경에 대한 고려가 필요하다. 내열 재료뿐만 아니라, 구조용 재료에서도 기계적 물성의 향상을 위해 FGM이 시도되고 있는 등, 현재까지 응용분야의 확대 가능성이 무한하다.

경사 기능 재료를 실제 적용하는데 있어서 문제점으로 지적되고 있는 점들은 1)경사 기능 재료의 신뢰성, 2)경사 기능 재료의 설계, 3)경사 기능 재료의 제조 공정 등의 세가지 문제점으로 요약할 수 있다. FGM에서의 물성의 변화는 미세구조의 변화 등으로 단순히 rule of mixture로 해석 되지 않는다. 이를 위하여 최근 전산 모사를 통해 조성 경사도 및 재료 선정 등에 대한 연구가 이루어 지고 있는 추세이며, 새로운 제조 방법 개발 및 개량이 꾸준히 진행되고 있어 향후 FGM의 적용에 대한 전망은 밝다.

후 기

이 연구는 국방과학연구소의 지원 (ADD-98-7-1)에 의해 이루어졌으며, 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. A. Mortensen and S. Suresh, International Materials Reviews, vol. 40 (6) (1995) 239.
2. A. Kawasaki, R. Watanabe, M. Yuki, Y. Nakanishi and H. Onabe, Materials Transactions, JIM, vol. 37 (4) (1996) 788.
3. J. Musil and J. Fiala, Surf. Coat. Technol., vol. 52 (1992) 211.
4. F. Jamarani, M. Korotkin, R.V. Lang, M.F. Ouellette, K.L. Yan and R.W. Bertram, Surf. Coat. Technol., vol. 54/55 (1992) 58.
5. C. Y. Jian, T. Hashida, H. Takahashi and M. Saito, Composite Engineering, vol. 5 (7) (1995) 879.
6. D. R. Jin, Z.Y. Meng, F. Zhou, Mater. Sci. Eng. B, 99 (1-3) (2003) 87.
7. H. R. Cheng, J. C. Zhu, Z. D. Yin, J. H. Jeon, Materials Science Forum, 423-4 (2003) 411.
8. F. Watari, A. Yokoyama, F. Saso, M. Uo and T. Kawasaki, Composites Part B, 28B (1997) 5.
9. C. L. Chu, J. C. Zhu, Z. D. Yin and S.D. Wang, Mater. Sci. Eng. A, 271 (1-2) (1995) 95.
10. M. J. Suk, S. I. Choi, J. S. Kim, Y. D. Kim and Y. S. Kwon, Metals and Materials International, 9 (6) (2003) 599.

11. T. Jungling, J. Bronback and B. Kieback, 3rd International Symposium on Structural and Functional Gradient Materials [C], Germany, (1999) 161.
12. Y. G. Jung, S. C. Choi and C. W. Park, Journal of the Korean Ceramic Society Vol. **32** (12) (1995) 1337.
13. R. Watanabe, MRS Bull., (1995) 32.
14. J. Musil and J. Fiala, Surf. Coat. Technol., **52** (1992) 211.
15. J. H. Kim, M. C. Kim and C. G. Park, Surf. Coat. Technol., **168** (2003) 275.
16. K. A. Khor, Y. W. Gu and Z. L. Dong, Surf. Coat. Technol., **139** (2001) 200.
17. H. Okamura, Mater. Sci. Eng. A, **143** (1991) 3.
18. S. Takeuchi, M. Ito and K. Takeda, Surf. Coat. Technol.
19. O. Kimura and T. Kawashima, J. Jap. Soc. Powder Powder Metall. **37** (2) (1990) 253.
20. Y. W. Gu, K. A. Khor, Y. Q. Fu and Y. Wang, Surf. Coat. Technol., **96** (1997) 305.
21. K. A. Khor and Y. W. Gu, Mater. Sci. Eng. A, **277** (2000) 64.
22. R. A. Miller, C. E. Lowell, Thin Solid Films, **95** (1982) 265.
23. D. Zhu, R. A. Miller, Mater. Sci. Eng. A, **245** (1998) 212.
24. J. H. Kim, M. C. Kim and C. G. Park, Metals and Materials International, **7** (6) (2001) 557.
25. Y. M. Rhyim, C. G. Park, S. B. Kim and M. C. Kim, 14th Int. Thermal Spray Conf., High Temp. Soc. Japan, Japan (1995) 773.
26. A. G. Evans, M. Y. He and J. W. Hutchinson, Progress in Materials Science **46** (2001) 249-271.
27. J. Ma, G.E.B Tan and Zeming He, Metallurgical and Materials Transactions A, **33A** (2002) 681.
28. M. R. Fishman, E. Rabkin, P. Levin, N. frage, M.P. Dariel, A. Weisheit, R. Galun and B. L. Mordike, Mater. Sci. Eng. A, **302** (2001) 106.
29. L. Prchlik, S. Sampath, J. Gutleber, G. bancke and A. W. Ruff, Wear, **249** (2001) 1103.
30. 박성용, 박찬경, 김문철, 김용석, 국방과학연구소 연구 보고서, TECD-411-031330 (2003).
31. X. Q. Ma, Y. M. Rhyim, H. W. Jin, C. G. Park and M. C. Kim, Corrosion, (1999) 805.
32. S. Y. Park, J. H. Kim, C. G. Park, M. C. Kim and H. S. Hong, Materials Science Forum, **426-432** (2003) 2593.