Kinetic spray 공정으로 제조된 탄탈럼 코팅층의 미세조직 및 물성에 미치는 송급 가스의 영향

김가령¹ · 김영균² · 김형준³ · 이기안^{2,*}

¹대신강업(주)

²인하대학교 신소재공학과

³포항산업과학연구원

Effect of Carrier Gas on Microstructure and Macroscopic Properties of Tantalum Coating Layer Manufactured by Kinetic Spray Process

Ga-Ryung Kim¹, Young-Kyun Kim², Hyung-Jun Kim³, and Kee-Ahn Lee^{2,*}

¹Daeshin Co., Ulsan 44252, Republic of Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea

³Research Institute of Industrial Science & Technology, Pohang 37673, Republic of Korea

Abstract: This study attempted to utilizing the kinetic spray process to manufacture tantalum coating layer and investigated the effect of carrier gas on the microstructure and macroscopic properties of the coating layer. The initial powder feed stock was a massive powder with an average particle size of 24.35 μm and 99.99% purity. Tantalum coating layers were obtained utilizing kinetic spraying with two carrier gases, N_2 and He. The manufactured tantalum coating layers featured dense structures without impurities at α -Ta phase regardless of the carrier gas used. The hardness and porosity of the layers were found to be 285 Hv and 0.04% at the He coating layer, and 270 Hv and 0.28% at the N_2 coating layer. The measurement found that the coating layer produced with He gas had higher hardness and density than those of the coating layer produced with N_2 gas. Through observation of the manufactured layer microstructure, the coating layer using He gas showed a particle laminating maneuver caused by larger plastic deformation. It is possible that, compared to the case of using N_2 gas, higher particle speed can be applied when using He carrier gas to deposit tantalum powder. Based on observations above, this study also discussed possible methods to improve the physical properties of kinetic sprayed tantalum coating layer.

(Received January 10, 2018; Accepted March 8, 2018)

Keywords: kinetic spraying, tantalum, carrier gas, nitrogen, helium, density, bond strength

1. 서 론

탄탈럼(tantalum)은 융점이 높고(약 3000 °C), 밀도 16.6 g/cm³인 5A족의 희소 금속이다. 또한, 높은 전하량과 낮은 저항 온도 계수, 안정된 비저항, 낮은 선팽창 계수, 우수한 열전도도, 높은 온도에서의 우수한 강도 그리고 우수한 내부식성 등을 지니고 있다 [1-3]. 이에 최근 태양 전지 박막용 재료, 항공기 및 제트 엔진용 부품 소재로 적용되고

있다. 이와 함께 탄탈럼 소재의 장점을 코팅층으로 활용하기 위한 시도도 지속되고 있다. 하지만 탄탈럼의 높은 융점, 높은 산소 친화도로 인해 코팅층 소재를 만드는 데에는 어려움이 있다 [4,5].

이에 용사 코팅을 이용한 Ta 소재의 제조 및 응용 기술이 주목 받고 있다. 그 중 신 성형 공법인 kinetic spray 공정은 송급 가스를 초음속 제트 속도로 가속시킨 후 그 송급 가스에 분말(1~50 μm 의 입도를 가지는)을 실어 분말이 모재와 충돌하며 소성 변형에 의해 코팅층을 형성하는 공정이다. 즉 분말이 고상 상태로 소성 변형에 의해 적층되는 공정이다. 이에 따라 분말의 물성이 적층 후에도 그대로 유지되어, 열적으로 민감한 나노, 비정질 등의 소재나

*Corresponding Author: Kee-Ahn Lee

[Tel: +82-32-860-7532, E-mail: keeahn@inha.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

산소와 반응성이 높은 Ti, Cu, Ta 등의 소재에 적용하기 적합한 공정이다. 또한 kinetic spray 공정은 기존의 용사 코팅 공정들인 HVOF(high velocity oxygen fuel)나 APS(atmospheric plasma spray) 등에 비해 적층 후 잔류 응력이 낮아 두꺼운 코팅층을 제조할 수 있다는 장점이 있다. 또한 높은 밀도와 순도를 가지는 코팅층 형성에 유용하기 때문에 최근 kinetic spray 공정을 이용한 다양한 금속 소재의 코팅층 제조 연구가 활발히 진행 중이다 [6-9].

Kinetic spray 공정 변수에는 송급 가스, 분말의 형상, 분말 예열 온도, 노즐의 형상 등이 있다. 이 중 송급 가스는 코팅층의 물성에 크게 영향을 미치는 공정 변수 중 하나로 알려져 있다. 일반적으로 kinetic spray 공정에서는 송급 가스를 이용하여 분말을 가속시키고 가속된 분말의 속도가 임계 속도에 이르게 되었을 때 적층이 시작되어 코팅층을 형성시킨다. Kinetic spray 공정에서 입자의 결합은 충분히 높은 충돌 속도에서 발생하는 국소적인 변형이나 단열 전단 불안정성을 필요로 한다 [10,11]. 본 저자들은 이전 티타늄 소재를 이용해 kinetic spray 코팅층의 물성에 미치는 송급 가스, 분말 형상, 분말 예열 온도의 영향을 보고한 바 있다 [12,13].

현재까지 kinetic spray 공정으로 제조된 Ta의 연구는 노즐 형상에 따른 물성 및 미세조직 조사, 부식 특성 조사, 내부 변형 조직 관찰을 통한 소성 변형 현상 연구, 송급 가스에 따른 인장 특성 등이 보고된 바 있지만[14-19], 송급 가스에 따른 미세조직 및 물성 평가에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 kinetic spray 공정을 이용하여 송급 가스에 따른 Ta 코팅 소재를 제조하고, 송급 가스가 코팅층의 미세조직 및 물성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 분말은 fused crushed 법(분말 분쇄법)으로 제조된 순수 Ta 분말이다. 그림 1은 kinetic spray 공정에 사용된 Ta 분말의 (a) 입자 형상과 (b) 입자 크기 분포를 각각 나타낸 것이다. 분말은 각진 괴상형을 가지고 있었다. 분말의 입도 분포는 10~42 μm 를 가지고 있으며, 평균 입자 크기는 24.35 μm 로 측정되었다. 사용된 Ta 분말의 순도는 99.99%로 분석되었다.

본 실험에서는 kinetic spray 장치를 이용해 여러 선행 실험을 바탕으로 적정 공정 조건을 선정하여 Ta 코팅층을 제조하였다. 장치의 노즐은 de-laval 타입이며, 송급 가스는 N_2 가스 및 He 가스를 이용하였다. 모재는 순수 알루미늄

Fig. 1. Characteristic of powder feedstock used in this study; (a) SEM morphology of Ta powders, and (b) size distribution of powder particles.

을 blasting 처리 없이 사용하였다. Kinetic spray 공정에서 사용된 공정 가스 온도는 600 $^{\circ}\text{C}$, 분말 온도는 400 $^{\circ}\text{C}$, 압력 조건은 3.0 MPa, 분말 송급 속도는 3 Kg/h 그리고 Gun travelling 속도는 100 mm/s로 송급 가스와 관계없이 고정하였으며, 모재와 노즐 간의 거리는 30 mm로 설정하였다.

미세조직을 관찰하기 위해 시편을 절단하여 cold mounting 한 다음 diamond paste 1 μm 수준까지 표면 연마 한 후 OM(optical microscope), SEM(scanning electron microscopy, Tescan)을 이용하여 관찰하였다. 또한 두 가지 송급 가스에 대한 미세조직 차이를 관찰하기 위해 25 ml HNO_3 + 5 ml HF 용액으로 에칭하였다. 송급 가스의 종류에 따른 상 변화를 조사를 위해 XRD(X-ray diffraction, Ultima IV) 및 EPMA(electron probe micro analyzer, EPMA-1600)를 이용하여 분석을 수행하였다. 기공도 측정을 위해서는 미세 정밀 연마를 수행한 후 광학 현미경을 이용하여 코팅층의 각 부분을 200배율 촬영하고 이미지 분석법으로 10회 이상 측정 후 평균 값으로 기공도를 나타내었다. 사용된 분말 및 제조된 코팅층의 경도 값 측정을 위해서는 비커스 경도계(micro Vickers hardness test)를 사용하여 압입 하중 100 g, 압입 시간 10 초로 12회 측정 후 최대, 최소값을 제외한 평균값을 사용하였다. 이와 함께 kinetic spray 공정으로 제조된 상기 소재들의 순도를 측정하기 위하여 ICP-MS(inductively coupled plasma-mass spectrometry) 장비를 이용하였다.

Kinetic spray 공정으로 제조된 Ta 코팅층의 접합 강도는 stud pull coating adherence test법으로 측정하였다 [20]. 시편 10 mm $\times$ 10 mm 크기로 가공하였으며 약 3mm의 지름을 가진 알루미늄 재질의 stud 를 코팅 층 표면에 에폭시 수지를 이용해 접착시킨 후 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 70분간 열처리를 한 다음 대기 중에서 경화시킨 뒤 Savastin 장비를 이용해 접착 강도를 10회 측정 후 평균값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Ta 코팅층의 macro 사진이며, (a)는 N_2 가스, (b)는 He 가스로 제조된 Ta 코팅층이다. Ta 코팅층의 두께는 각각 (a) 1 mm, (b) 1.9 mm 로 He 가스로 제조된 코팅층이 N_2 가스 코팅층보다 두껍게 제조되었다. 또한 Ta 코팅층 시편의 두께는 반복 횟수에 따라 제어 가능함을 알 수 있었다. 또한 ICP-MS를 이용하여 코팅층의 순도를 측정해본 결과, He 가스 코팅층은 99.72%, N_2 가스 코팅층은 99.65%로 초기 분말에 비해 He 가스 0.27%, N_2 가스 0.34% 미량 감소한 것을 확인하였다. 순도의 감소는 다른 일반적인 용사 코팅 공정(예를 들어 플라즈마(plasma), HVOF(high velocity oxygen fuel), 아크(arc) 공정 등)에 비해 상당히 낮은 수준이며, 이는 상대적으로 낮은 온도에서 수행되는 kinetic spray 공정의 장점을 잘 보여주는 결과라고 할 수 있다 [21].

그림 3은 kinetic spray 공정으로 제조된 코팅층의 단면 조직을 관찰한 결과이다. 그림 3(a)는 N_2 가스, (b)는 He 가스로 제조된 Ta 코팅층의 단면을 나타내고 있다. (a)

Fig. 2. Macro images of kinetic spray deposited Ta coating materials using (a) N_2 and (b) He carrier gases.

Fig. 3. Optical micrographs of cross sectional Ta coating layers using N_2 (a) and He (b) carrier gases.

의 내부 조직에서 검은색 점으로 기공이 관찰된다. 그러나 (b) 코팅층의 내부 경우, (a)에 비해 기공이 거의 관찰되지 않는다. 즉 He 가스로 제조된 Ta 코팅층이 N_2 가스로 제조된 Ta 코팅층보다 기공이 적은 것을 알 수 있었다. 또한, 모재와의 계면을 살펴보면 (b)의 경우가 더 심한 변형을 받아 분말이 더 깊게 박힌 것을 관찰할 수 있었다.

각각의 송급 가스로 제조된 Ta 코팅층의 기공도 및 경도 차이를 그림 4의 도표로 나타내었다. 그림 4 (a)는 두 송급 가스에 따른 경도 값 측정 결과이다. 초기 분말의 경도는 106 Hv, N_2 가스 코팅층의 경도는 270 Hv, He 가스 코팅층의 경도는 285 Hv로 측정되었다. 두 코팅층 모두 초기 분말의 경도값 보다 매우 높지만 He 가스 코팅층이 더 높은 것으로 측정되었다. 즉, kinetic spray 공정으로 코팅층을 제조한 후 경도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 kinetic spray 공정을 이용할 경우 매우 빠른 속도로

Fig. 4. (a) Vickers hardness and (b) porosity measurement results of kinetic sprayed Ta coating layers.

Fig. 5. Optical micrographs of etched Ta coating layers using N₂ (a) and He (b) carrier gases.

코팅층이 형성되면서 유발되는 각 분말 입자의 가공 경화 및 뒤이어 적층되는 입자에 의한 다짐 효과(peening effect)에 기인하는 것으로 알려져 있다 [21]. 그림 4 (b)의 기공도 측정 결과에서, He 가스 코팅층이 0.04%의 기공도로 나타났으며 N₂ 가스 코팅층의 기공도는 0.28%로 얻어졌다. 이는 그림 3에 나타난 He 가스로 제조된 코팅층이 N₂ 가스로 제조된 코팅층보다 치밀한 미세조직을 나타내는 결과와도 잘 일치되는 것이다 [13-16].

송급 가스에 따른 코팅층의 에칭 후 미세조직 관찰 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5 (a)는 N₂ 가스 코팅층을 (b)는 He 가스 코팅층의 결과를 보여주고 있다. (a), (b) 모두 코팅층 내부에서 Ta 분말이 적층될 때 괴상형인 초기 분말 형상이 아닌 적층 방향과 수직한 방향으로 길게 늘어나 적층되는 특징을 보여주고 있다. 이는 일반적으로 분말이 고속으로 적층될 때 일어나는 소성 변형의 결과로 알려져 있다 [22]. 적층된 입자를 자세히 살펴보면 (b)의 조직이 (a)의 조직보다 더 많은 변형을 받은 것을 확인할 수 있다. 화살표로 표시된 부분은 분말 입자가 모재와의 경계면에 그대로 박혀서 나타나는 interlocking 현상이 일어난 부분이다. He 가스 코팅층의 interlocking 현상이 더 심하게 일어난 것을 확인할 수 있다.

그림 6은 송급 가스에 따른 Ta 코팅층의 XRD 상 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 초기 분말과 두 코팅층 모두 동일한 α -Ta 단일상이 존재하였다. 즉 kinetic spray공정 중 추가적인 상 변화는 일어나지 않은 것을 알 수 있었다. He 가스 코팅층과 N₂ 가스 코팅층의 산소 분포(산화물 생성 여부)를 알기 위해 분석한 EPMA 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 XRD에서 검출되지 않았던 미세한 양의 산

Fig. 6. Results of the XRD analyses of Ta powder feedstock and coating layers.

Fig. 7. EPMA mapping analysis results of kinetic sprayed Ta coating layers.

소(산화물로 추정)가 코팅층에 불균일하게 분포하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 spray 공정에서 분말 입자가 송급 가스에 의해 가속화되어 모재까지 운반되는 도중 입자 표면에서 국부적인 산화가 일어나 나타나는 것으로 사료된다.

그림 8은 Ta 코팅층의 접합 강도를 측정한 결과를 도표로 나타낸 것이다. He 가스 코팅층은 124.70 MPa, N₂ 가스 코팅층은 101.43 MPa로 측정되었다. He 가스 코팅층이 N₂ 가스 코팅층보다 접합 강도가 더 높게 나타났다. 접합 강도 측정 후 파단면을 관찰한 SEM 사진을 그림 9에 나타내었다. 그림 9(a)는 N₂ 가스 코팅층이며 그림 9(b)는 He 가스 코팅층의 관찰 결과이다. 코팅층 파단면에서 He 가스 코팅층은 코팅층과 모재 사이가 떨어지는 adhesive 접합 파괴 경향을 나타내고 있었으며, N₂ 가스

Fig. 8. Bond strength measurement results of kinetic sprayed Ta coating layers.

Fig. 9. Surface observation results after bond strength tests of Ta coating layers using (a) N₂ gas, and (b) He gases.

코팅층은 입자와 입자 사이에서 접합 파괴가 일어나는 cohesive 경향이 관찰되었다. 위의 접합 강도 측정 결과(그림 8)와 접합 파단 관찰 결과(그림 9)를 통하여 N₂ 가스 코팅층에서 입자와 입자간의 결합력이 He 가스 코팅층에서의 입자간 결합력보다 상대적으로 약하다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 그림 5에서 확인된 상대적으로 N₂ 가스 코팅층보다 더 현저히 발달된 He 가스 코팅층의 interlocking 현상에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 10은 송급 가스에 따른 코팅층의 표면을 위에서 SEM으로 관찰한 결과이다. (a) N₂ 가스 코팅층에서는 초기 분말 형상이 소성 변형을 받아 적층되는 형상을 보이고 있다. 이에 비하여 (b) He 가스 코팅층에서는 초기 분말의 형상을 알아볼 수 없을 정도로 심한 소성 변형이 일어난 것을 확인할 수 있다. 또한 적층된 입자 위에 추가로 적층된 입자가 이전 입자를 파고 들어가는 입자 박힘 현상도 관찰할 수 있다. 즉 He 가스 코팅층에서 N₂ 가스 코팅층보다 더 심한 소성 변형이 유발되는 것을 다시 한번 알 수 있다.

Fig. 10. Surface observation results of the as sprayed conditions; (a) N₂ gas coating layer, and (b) He gas coating layer.

상기 결과들을 통해 kinetic spray 공정에서는 송급 가스의 차이가 코팅층 제조 및 특성에 매우 중요한 변수임을 확인해 볼 수 있었다. 따라서 송급 가스 속도(gas velocity, v_g)와 입자 속도(particle velocity, v_p)를 아래의 속도 계산식으로부터 측정해 보았다[23]:

$$v_g = M \sqrt{\frac{\gamma R T}{M_w}} \quad (1)$$

$$v_p = \frac{v_g}{1 + 0.85 \sqrt{\frac{D}{x}} \sqrt{\frac{\rho_p v_g^2}{P_o}}} \quad (2)$$

여기서 M 은 노즐의 국부 마하 수, γ 는 공정 가스의 비열 비, R 은 기체 상수 그리고 T 는 공정 가스의 온도, M_w 는 공정 가스의 분자량, D 는 평균 입자 크기, x 는 노즐의 종축 길이, ρ_p 는 분말의 밀도 그리고 P_o 는 공정 가스의 압력이다.

입자 속도를 예측해 본 결과, N₂ 가스를 이용한 경우 입자 속도는 414 m/s로 계산되었고 He 가스를 이용한 경우 1283 m/s로 계산되었다. 즉, He 가스를 사용한 경우 N₂ 가스를 이용했을 때 보다 입자 속도가 3.1배 가량 증가하는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 He 가스를 이용한 경우 N₂ 가스를 사용한 소재와 비교하여 입자 속도가 상대적으로 매우 빠르기 때문에 결합이 적은 코팅층을 형성시키는 것으로 이해해 볼 수 있었다. 또한, 입자 속도가 증가됨에 따라 코팅층을 형성하는 과정에서 더 큰 소성 변형이 야기될 것으로 생각된다. 이에 따라 송급 가스 종은 가공 정화의 차이를 발생시키고 그 결과 He 가스로 제조

된 소재의 경도 값이 N_2 가스로 제조된 소재에 비해 높은 것으로 사료된다.

한편, Tobias 등은 입자 크기가 25 μm 인 Ta분말의 임계 적층 속도는 약 450 m/s로 제시한 바 있다 [12]. 그러나, 이번 연구에서 N_2 가스를 이용한 경우 계산된 입자 속도는 임계 적층 속도에 비해 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다. 즉, 이번 연구에서는 임계 적층 속도보다 상대적으로 낮은 입자 속도를 가짐에도 불구하고 건전한 코팅층을 형성할 수 있는 것으로 나타났다. 이러한 원인은 이번 연구에 도입된 분말 예열 시스템과 관련있는 것으로 예상된다. Kim 등에 의하면 kinetic spray에서 분말 예열 온도가 증가할수록 적층에 필요한 임계 속도가 더 낮아질 수 있다고 보고한 바 있다 [24,25]. 즉, 이번 연구에서는 분말 예열 시스템을 도입함에 임계 적층 속도 이하에서도 건전한 코팅층을 형성할 수 있는 것으로 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 kinetic spray 공정을 이용하여 송급 가스(He, N_2)에 따라 Ta 코팅층을 제조하였으며 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. He 가스를 사용하여 제조된 Ta 코팅층이 N_2 가스를 사용하여 제조된 코팅층보다 더 조밀한 것을 알 수 있었다. 코팅층의 상분석 결과, 추가적인 상변화 없이 α -Ta 단상으로 확인되었다. 두 송급 가스 모두 조밀하고, 순도 높은 코팅층을 제조 가능함을 알 수 있었다. He 가스 코팅층의 기공도(0.04%), 접합강도(124.70 MPa)는 N_2 가스 코팅층의 기공도(0.28%), 접합강도(101.43 MPa)보다 더 우수한 특성을 나타내었다.

2. He 가스를 이용하여 코팅층을 제조할 경우 N_2 가스를 사용할 경우보다 분말 입자의 속도를 더 빠르게 할 수 있고 그 결과 심한 입자의 소성 변형이 일어나게 되며 적층이 용이해지는 것을 알 수 있었다. 그 결과 He 가스로 제조된 Ta 코팅층이 상대적으로 더 낮은 기공도, 더 심한 소성 변형을 보이는 미세조직, 더 높은 접합 강도를 나타내었다. 이상의 결과들을 통해 kinetic spray 공정을 이용한 Ta 코팅층 제조 시 He 가스가 N_2 가스보다 우수한 물성의 코팅층을 제조하는 데 적합함을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. C. Deng, S. F. Liu, J. L. Ji, X. B. Hao, Z. Q. Zhang, and Q. Liu, *J. Mater. Process. Technol.* **214**, 462 (2014).
2. M. Bischof, S. Mayer, H. Leitner, H. Clemens, P. Staron, E. Geiger, A. Voitecek, and W. Knabl, *Int. J. Refr. Met. Hard. Mater.* **24**, 437 (2006).
3. S. H. Jang, J. C. Choi, S. W. Choi, and I. H. Oh, *J. Kor. Powd. Met. Inst.* **18**, 181 (2008).
4. V. B. Voitovich, V. A. Lavrenko, V. M. Adejev, and E. I. Golovko, *Oxid. Met.* **43**, 509 (1995).
5. T. Kjemi, *Bergvesen og Metallurgi* **6**, 23 (1963).
6. A. Papyrin, *Adv. Mater. Process.* **159**, 49 (2001).
7. T. H. V. Steenkiste, *Key Eng. Mater.* **197**, 59 (2001).
8. H. J. Kim, C. Lee, and Y. G. Kweon, *J. KWS.* **20**, 459 (2006).
9. J. Voyer, T. Stoltenhoff, and H. Kreye, *2003 International Thermal Spray Conference, ASM International, Ohio May 5-8*, 71 (2003).
10. H. J. Kim, C. H. Lee, and S. Y. Hwang, *Mater. Sci. Eng. A* **397**, 243 (2005).
11. T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, and H. Kreye, *Acta Mater.* **54**, 729 (2006).
12. J. N. Hwang, M. J. Lee, H. J. Lee, I. H. Oh, and K. A. Lee, *J. Kor. Powd. Met. Inst.* **19**, 348 (2012).
13. M. J. Lee, H. J. Kim, I. H. Oh, and K. A. Lee, *J. Kor. Powd. Met. Inst.* **20**, 24 (2013).
14. T. Van Steenkiste and D. W. Gorkiewicz, *J. Therm. Spray Techn.* **13**, 265 (2004).
15. R. C. McCone, *2003 International Thermal Spray Conference, ASM International, U.S.A May 5-8*, 63 (2003).
16. T. Van Steenkiste and D. W. Gorkiewicz, *J. Therm. Spray Techn.* **13**, 265 (2004).
17. H. Koivuluoto, J. Nakki, and P. Vuoristo, *J. Therm. Spray Techn.* **18**, 75 (2009).
18. H. Koivuluoto, M. Honkanen, and P. Vuoristo, *Surf. Coat. Tech.* **204**, 2353 (2010).
19. M. Trexler, R. Carter, D. Helfritsch, and V. Champagne, *Inst. J. Powder Metall.* **47**, 48 (2011).
20. J. Wu, J. Yang, H. Fang, S. Yoon, and C. Lee, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 7809 (2006).
21. T. Kinos, S. L. Chen, P. Siionen, and P. Kettunen, *J. Therm. Spray Techn.* **5**, 440 (1996).
22. W. Li, C. Li, and H. Liao, *J. Therm. Spray Techn.* **15**, 206 (2006).
23. J. Wu, H. Fang, S. Yoon, H. Kim, and C. Lee, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1368 (2005).
24. H. Kim, D. Jung, S. Bae, and C. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **43**, 660 (2005).
25. J. Kim, S. Lee, and C. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **54**, 688 (2016).