

Thermally Sprayed WC-Co 코팅층의 미세조직 및 특성

강희수 · 백경호*
충남대학교 나노공학부

Microstructural Characteristics of Thermally Sprayed WC-Co Coatings

Hee-Soo Kang and Kyeong-Ho Baik*

Department of Nanomaterials Engineering, Chungnam National University
220 Gung-dong, Yuseong, Daejeon, 305-764, Korea

(Received January 9, 2009; Received in revised form February 5, 2009; Accepted February 19, 2009)

Abstract The degree of WC decomposition and hardness of thermally sprayed WC-Co coatings are important factors determining the wear resistance of the coatings. In order to minimize the degree of decomposition and to increase hardness, the effects of processing parameters of high velocity oxyfuel (HVOF) spraying on various characteristics of nanostructured WC-12Co coating have been evaluated by an experimental design method. The HVOF sprayed WC-12Co coatings consisted of various carbide phases including WC, W_2C and W_3Co_3C , with a much reduced carbon content. The degree of WC decomposition and decarburization was affected by changing barrel length and spray distance. The hardness of WC-Co coatings was strongly related to droplet temperature at substrate, and increased with increasing fuel addition and/or decreasing spray distance. The effective control of processing parameters was discussed in detail for manufacturing a high performance WC-Co coating.

Keywords : WC-Co, Coating, HVOF spraying, Decomposition, Hardness

1. 서 론

WC-Co계 서멧 코팅은 높은 경도 및 강도를 갖는 WC 강화상과 우수한 인성을 갖는 금속 Co 바인더 상으로 구성되어 있으며, 금속부품의 내마모 특성을 향상시킬 목적으로 다양한 산업분야에 광범위하게 사용되고 있다. WC-Co계 서멧 코팅은 일반적으로 가스화염 용사, 플라즈마 용사, 폭발 용사 등과 같은 고온, 고속의 화염제트에 의한 용사코팅공정에 의하여 제조되고 있다. 최근에는 비교적 낮은 열에너지와 비행 입자의 높은 운동에너지 특성으로 치밀한 코팅층을 형성할 수 있게 하는 초고속화염(HVOF, high velocity oxy-fuel) 용사 공정이 널리 사용되고 있다 [1-11].

용사코팅기술을 적용한 WC-Co 코팅의 코팅특성

에 영향을 미치는 요인은 크게 WC 입자의 크기, 분율, 기공도 및 상조성 등이 있다. 바인더 합금성분으로는 탄화물에 대하여 젖음성이 우수한 금속 Co를 사용하고 있으며, 이를 통하여 탄화물 입자간의 접합계면의 특성향상과 인성의 강화를 얻을 수 있다. 일반적으로 Co 바인더의 함량이 증가함에 따라 용사 코팅층의 기공 감소와 WC 입자의 열분해 감소가 관찰되지만, 탄화물 입자의 분율이 감소함에 따라 경도 및 마모 저항성이 감소하는 경향을 나타낸다 [4]. 주어진 Co 바인더와 탄화물의 분율에서, 보다 우수한 내마모 특성을 나타내기 위한 요구조건으로는 코팅층이 WC 강화상과 Co 바인더상으로만 이루어져야 하고 탄화물의 성장이 거의 없어야 하며 또한 기공이 적은 치밀한 미세조직을 가져야만 한다 [5,6]. 그러나 용사코팅공정의 고온의 화염과 산화분

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-821-5640; E-mail : khbaik@cnu.ac.kr]

위기로 인하여, WC-Co 분말은 비행 동안에 저융점 Co 바인더의 용융 외에도 WC의 열분해, Co 내로의 탄소의 확산 및 탈탄현상을 수반하며, 이로 말미암아 코팅층 내에 W_2C , $Co_3W_3C(M_6C)$, $Co_6W_6C(M_{12}C)$ 또는 금속 W의 생성을 초래한다[7-11]. WC 이외에 새롭게 생성된 대부분의 상들은 코팅층의 취성을 증가시키게 되며, 최종적으로 내마모성을 저하시킨다 [4-6, 10, 11]. 그러므로 내마모성이 우수한 WC-Co 코팅을 제조하기 위하여서는 고온의 화염에 노출된 WC-Co 분말이 비행하는 동안 저융점인 Co 바인더의 충분한 용융이 발생하지만 WC 탄화물 입자의 열분해가 억제되는 적정 온도범위에서 고속으로 가속될 수 있도록 공정변수를 제어하는 기술이 필요하다.

본 연구에서는 나노입자 WC-Co로 구성되어진 용사 코팅용 과립분말을 사용하여 초고속화염법에 의하여 코팅층을 제조하였으며, 코팅층의 미세조직 형성과정에 대하여 조사하였다. WC-Co 스프레이 코팅층의 미세조직학적 주요 특성으로는 기공도, WC 탄화물의 상분해 정도, 탈탄량, 밀도, 경도 등이 있으며, 이들 미세조직학적 특성에 미치는 용사코팅 공정 변수의 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 초고속화염용사

본 연구에서 사용된 용사 코팅용 WC-Co 과립분말은 미국 Nanodyne사로부터 구입한 WC-12Co 이었다. WC-Co 과립분말은 불규칙한 형상과 10-50 μm 의 크기 분포를 가지고 있으며, 개개의 과립분말 약 100-500 nm 크기의 WC 입자와 바인더인 Co가 응집된 형태로 구성되어 있다.

용사코팅은 등유와 산소를 연료가스로 하는 JP5000-HVOF 장비(Praxair, USA)를 이용하였으며, 가스 및 연료 공급장치, 입자공급장치, 초고속화염 용사 건, 분말 공급장치 및 유량조절 밸브로 구성되어 있다. 용사 건의 내부의 연소실에 분사된 등유는 산소와 혼합되며, 점화플러그를 통하여 고압에서 연소된다. 연소된 화염가스는 축소 확대노즐 및 배럴을 통과하면서 고속의 화염제트를 발생시키게 되며, 이때 발생된 화염제트는 약 3000~4000K의 온도와 2000 m/sec 이상의 속도를 가진다. 용사 코팅용 분말은 축소 확대 노즐의 선단에서 주입구를 통하여 화

Table 1. Process parameters of HVOF spraying for WC-Co coatings

	Oxygen (scfh)	Kerosene (gph)	Distance (mm)	Barrel (mm)	Feedrate (g/min)
1	1700	5.1	323	100	20
2	1700	5.1	380	150	75
3	1700	6.0	323	150	75
4	1700	6.0	380	100	20
5	2000	5.1	323	100	75
6	2000	5.1	380	150	20
7	2000	6.0	323	150	20
8	2000	6.0	380	100	75

염제트에 공급된다. 본 실험에 사용된 기판은 30×70×5 mm 크기의 스테인레스 410강 이었으며, 코팅하기 전에 밀착력을 증대시키기 위하여 #40 크기의 알루미나를 사용하여 블라스팅 하였다. 모든 분말은 유동성을 향상시키기 위하여, 코팅전에 70°C로 60분간 예열하였다.

코팅특성에 영향을 미치는 코팅공정의 주요변수는 등유와 산소의 비, 용사거리, 배럴길이 및 분말 공급량 등이 있다. 본 연구에서는 각 공정변수가 코팅층의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 실험계획법상의 직교배열표를 이용하였다. 실험계획법은 공정 중 제품의 특성에 미치는 여러 가지 인자를 선정하고, 이들의 관계를 알아보기 위한 실험을 실시하여 제품의 최적 공정조건을 찾아내는 기법이다 [12]. 실험계획법을 이용한 자세한 실험조건을 표 1에 나타내었다. 산소와 등유의 비는 완전연소를 고려하여 1.01, 1.21 및 1.43으로 하였으며, 배럴길이는 분말과 화염의 혼합 정도를 비교하기 위하여 각각 100 mm와 150 mm를 선택하였다. 용사 건의 노즐 선단과 모재와의 거리는 입자의 용융상태와 비행시간을 고려하여 323 mm와 380 mm로 하였다. 분말공급량은 분말 상호간의 충돌 및 분말혼입에 따른 화염의 유동변화를 고려하여 20 g/min와 75 g/min으로 하였다. 화염내에서 비행하는 액적의 열이력을 이해하기 위하여 액적이 분사되는 노즐 입구와 기판 표면에 도달하는 위치에서의 액적의 온도를 DPV-2000 계측 시스템으로 측정하였다.

2.2. 특성 분석

WC-Co 용융 스프레이 코팅 중의 상변화를 조사

하기 위하여 초기분말과 코팅층에 대한 X선 회절분석(Siemens 810)을 행하였다. WC-Co 코팅층의 상분해 정도를 측정하기 위하여, XRD 회절분석으로부터 얻은 WC의 회절강도와 WC의 분해로 인하여 생성된 결정상들(W_2C , W, Co_3W_3C , Co_6W_6C)의 회절강도를 비교하였다. 측정에 사용된 XRD 회절 peak들은 W_2C (101) $d=2.275\text{\AA}$, W (110) $d=2.238\text{\AA}$, Co_3W_3C (511) $d=2.13\text{\AA}$, Co_6W_6C (511) $d=2.094\text{\AA}$, WC (101) $d=1.884\text{\AA}$ 이었다. X선 회절강도 비교로 나타낸 값들은 초기 분말의 용융 스프레이 공정 중 WC 입자의 상분해 정도에 대한 정량적인 데이터로 사용된다. 또한 탈탄량을 비교하기 위하여 초기 분말과 코팅층의 탄소함량은 C/S 성분분석기를 이용하여 측정하였다. WC-Co계 코팅층의 미세조직은 주사전자현미경을 이용하여 조사하였다. 코팅층의 기공도는 주사전자현미경을 이용하여 $\times 200$ 에서 단면 미세조직을 촬영한 후, 이를 이미지 분석을 통하여 단면적을 측정하여 결정하였다. 코팅층의 경도는 비커스 미세경도기를 이용하여 500 g 하중에서 측정하였으며, 20개의 압흔 자국으로부터 평균값을 취하였다.

3. 실험결과

3.1. WC-Co 코팅층의 미세조직학적 특성

코팅층의 형성과정 및 비행과정 중 액적의 변화과정을 이해하기 위하여 고온의 화염에 노출 후 적층되지 않은 over-sprayed 분말을 선행 조사하였다. 그림 1은 초고속화염 용사에 사용된 WC-Co 초기 과립분말과 기판에 적층되지 않은 over-sprayed 분말의 형상과 단면조직을 나타낸 것이다. 그림 1(a)의 초기 과립분말들은 10-50 μm 의 크기 분포의 불규칙 형상을 가지며, 과립분말의 표면 및 내부에 많은 기공들이 존재하고 있었다. 개개의 과립분말은 대부분 100-500 nm 크기의 WC 입자와 Co 바인더가 응집된 형태로 구성되어 있었다. 본 연구에 사용된 분말은 W과 Co계의 금속염의 혼합액으로부터 직접 과립형태로 분무 열분해 된 후 침탄 및 환원 공정을 통하여 제조되었으며, 이로 인하여 불규칙 형상과 기공이 많은 구조를 가진다. 반면에 고온의 화염에 노출된 over-sprayed 분말은 그림 1(b)-(d)에서 보듯이 용융 정도에 따라 치밀화 또는 구형화가 진행됨을

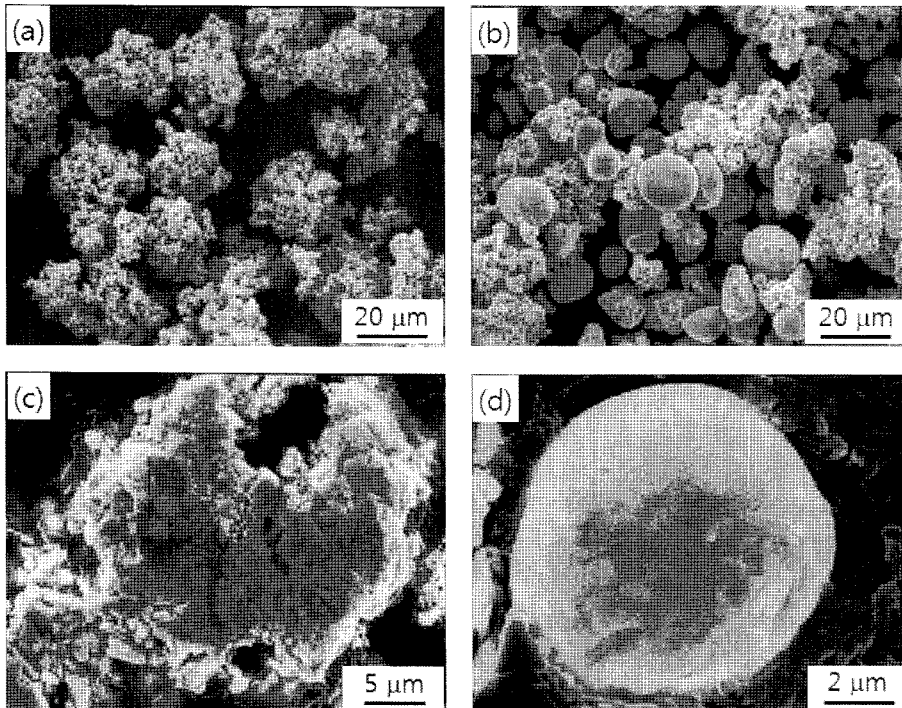


Fig. 1. Morphology of (a) initial feedstock powders and (b) thermally sprayed powders, and cross-section microstructure of (c) partially melted sprayed powder and (d) fully molten sprayed powder.

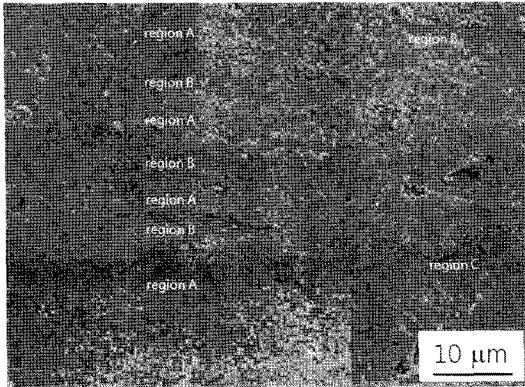


Fig. 2. Cross-section SEM microstructure of HVOF sprayed WC-12Co coating.

알 수 있다. Over-sprayed 분말은 초기 분말의 크기와 화염의 온도 분포로 말미암아 서로 다른 열적 이력과 용융도를 보였으며, 이로 인하여 개개의 분말은 뚜렷한 외형의 차이와 내부 미세조직의 변화(탄화물의 크기, 바인더의 용융 흔적 등)를 보였다. 부분 용융된 분말은 외형상 초기 분말과 비슷한 부정형의 형상을 가지고 있지만, 그림 1(c)와 같이 Co 바인더의 용융으로 인하여 분말 내부의 치밀화가 진행되었음을 알 수 있다. 그림 1(d)는 완전 용융된 분말의 단면 미세조직이며, 구형의 형상을 가지며 WC 탄화물의 완전 용융으로 인하여 탄화물의 고갈을 보이고 있다(그림 1(d)).

그림 2는 초고속화염 용사로 제조된 WC-12Co 코팅층의 대표적인 SEM 단면 미세조직이다. 코팅층 내에는 조대한 기공의 생성 없이 마이크론 크기 이하의 미세 기공들이 균일하게 분포되어 있다. WC-12Co 코팅층은 탄화물 밀집영역(A)과 고갈영역(B, C)으로 구분되는 층상조직을 이루고 있으며, 이와 같은 미세조직의 불균일성은 다양한 열적이력을 갖는 액적들의 혼합 적층에 기인한다. 층상간의 계면은 뚜렷한 기공의 흔적 없이 치밀하게 결합되어 있으며, 이는 액적의 적층시 충분한 액상이 존재하였음을 의미한다[11,13]. 그림 3은 WC-12Co 코팅층의 대표적인 X-ray 회절 분석 결과이다. 초기 복합분말에서는 WC 탄화물과 Co 바인더의 회절 peak들만이 존재하였으나, 초고속화염 용사 코팅층에서는 WC 탄화물 외에도 W_2C 탄화물의 강한 회절 peak와 W 및 η -탄화물(M_6C 또는 $M_{12}C$)에 의한 회절 peak들이 존재하였다. 2θ 값이 $35-45^\circ$ 인 범위에서 비정질상의

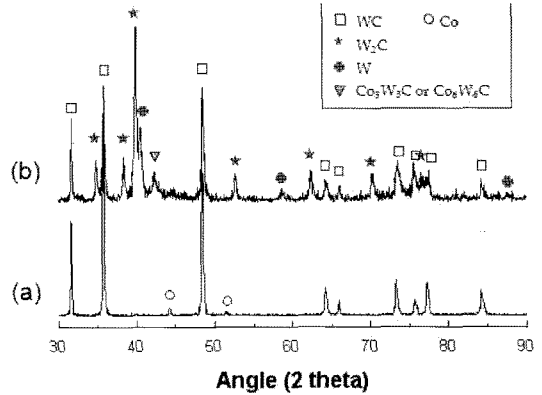


Fig. 3. XRD pattern of (a) WC-12Co feedstock powder and (b) HVOF sprayed coating.

특징인 hump 현상이 미약하게 관찰되었으며, 투과전 자현미경을 이용한 선행 연구를 통하여 W와 C가 과산화된 Co계 비정질 바인더상이 형성되는 것을 확인하였다[7]. 용사코팅에 따른 잔류탄소함량을 살펴보면, 초기 복합분말은 WC-12Co의 화학양론적인 탄소함량인 5.7 wt%를 나타낸 반면에, 초고속화염 용사 코팅층은 코팅조건에 따라 2.3-3.5 wt%의 상대적으로 낮은 탄소함량을 나타내었다. 즉, WC-Co 분말이 고온의 화염제트 내를 비행하는 동안 탈탄반응과 동시에 WC 탄화물의 분해에 따른 복잡한 상변화가 발생하였음을 알 수 있다.

3.2. 코팅공정변수의 영향

WC-12Co 분말을 사용하여 표 1의 실험계획법에 의하여 제조된 용사코팅층의 미세조직학적 특성 및 경도도를 표 2에 나타내었으며, 이를 바탕으로 코팅층의 특성에 미치는 5개의 초고속화염 용사 공정인자의 영향을 통계학적으로 분석한 결과를 표 3에 나타내었다. 코팅층의 기공도는 모든 실험조건에서 비교적 치밀한 약 1-2% 내외의 유사한 값을 나타내었기 때문에 공정변수의 영향에서 제외하였다. 실험계획법에서 같은 level별로 나타나는 미세조직학적 특성들의 평균값을 산출한 후, level별 평균값의 차이를 비교함으로써 개개의 공정인자들이 특성에 미치는 영향과 중요도를 파악할 수 있다.

노즐출구에서의 액적의 온도는 산소 및 연료의 양과 배럴 길이에 가장 큰 영향을 받았다. 산소와 연료의 양이 증가할수록 그리고 배럴길이 길수록 노

Table 2. Characteristics of WC-Co coatings

	Droplet temp. at nozzle exit (°C)	Droplet temp. at substrate (°C)	Carbon content (wt.%)	Non-WC/WC ratio	Hardness (Hv)
1	1936	1681	2.63	2.75	1142
2	1957	1649	2.47	3.67	1077
3	1978	1873	2.48	3.97	1239
4	1958	1665	3.50	2.4	1151
5	1947	1755	2.80	2.55	1158
6	1968	1625	3.11	1.94	1067
7	2000	1856	2.31	4.78	1304
8	1975	1721	2.57	3.95	1105

Table 3. Effects of processing parameters on characteristics of WC-Co coatings

	Level	Oxygen	Kerosene	Distance	Barrel	Feedrate
Droplet temp. at nozzle exit (°C)	low (1)	1957	1952	1965	1954	1965
	high (2)	1973	1978	1964	1976	1964
	Δ (2-1)	16	26	-1	22	-1
Droplet temp. at substrate (°C)	low (1)	1717	1678	1791	1706	1707
	high (2)	1739	1779	1665	1751	1750
	Δ (2-1)	22	101	-126	45	43
Carbon content (wt.%)	low (1)	2.770	2.753	2.555	2.875	2.888
	high (2)	2.698	2.715	2.913	2.593	2.580
	Δ (2-1)	-0.072	-0.038	0.358	-0.282	-0.308
Hardness (Hv)	low (1)	1152	1111	1211	1139	1166
	high (2)	1158	1200	1100	1172	1145
	Δ (2-1)	6	89	-110	33	-21

즐 출구에서의 액적은 높은 온도를 나타내었다. 산소의 양이 증가하면 연료의 연소상태가 양호하고, 동시에 연료의 양이 증가하면 화염의 온도가 높아진다. 배럴길이에 따른 액적의 온도는 150 mm일때 100 mm보다 높은 온도를 나타내고 있다. 이는 배럴길이 가 증가함에 따라 배럴 내에서 액적과 화염이 충분히 혼합되고, 화염내에 노출되는 시간도 길어지기 때문이다. 기관에 도달하는 액적의 온도 역시 연료의 양에 큰 영향을 받음을 알 수 있으나, 배럴의 길이 보다는 용사거리(노즐에서 기관까지의 거리)에 더 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다. 용사거리가 323 mm 인 조건에서는 노즐출구와 기관까지의 액적의 온도 감소는 약 100~250°C 이었지만, 380 mm의 조건에서는 250~340°C의 큰 온도변화를 나타내고 있었다.

WC-12Co 코팅층의 탄소함량은 용사거리와 배럴 길이, 분말공급량에 큰 영향을 받고 있다. 코팅층 탄소함량은 액적이 배럴을 벗어난 지점으로부터 주위

의 산소와의 탈탄반응에 의해 지배되므로 대기 중에 노출되는 용사거리에 가장 큰 영향을 받는다. 또한 배럴길이가 증가할수록 액적의 온도가 증가하므로 탈탄반응은 증가하게 된다. 그림 4는 코팅층의 잔류 탄소함량과 WC 탄화물의 상분해 정도의 상관관계를 나타낸 것이다. WC 탄화물의 상분해 정도는 코팅층의 XRD 결과로부터 WC의 회절강도와 WC의 분해로 인하여 생성된 새로운 결정상들(W_2C , W, Co_3W_3C , Co_6W_6C)의 회절강도의 비로 정량화 하였다. 용융액적의 탈탄반응이 증가할수록, 즉 코팅층의 탄소함량이 감소할수록 비행 중 WC 탄화물이 용융 또는 분해되어 코팅층 내에 W_2C , W_3Co_3C , 금속 W의 양이 크게 증가하고 있음을 알 수 있다.

WC-12Co 코팅층의 경도는 연료의 양과 용사거리에 가장 큰 영향을 받고 있는 것으로 나타났으며, 이러한 경향은 기관 도달 액적의 온도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 그림 5는 기관 도달 액적

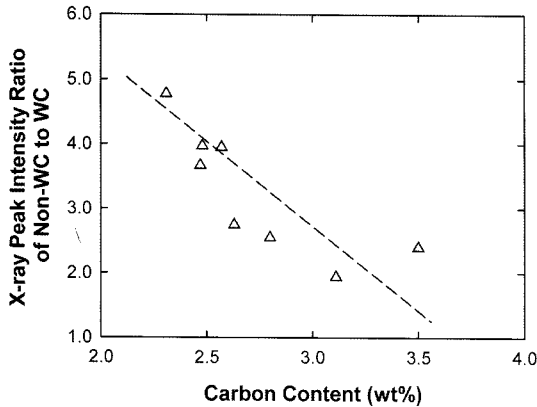


Fig. 4. Correlation between X-ray peak intensity ratio of non-WC/WC and carbon content in HVOF sprayed WC-Co coatings.

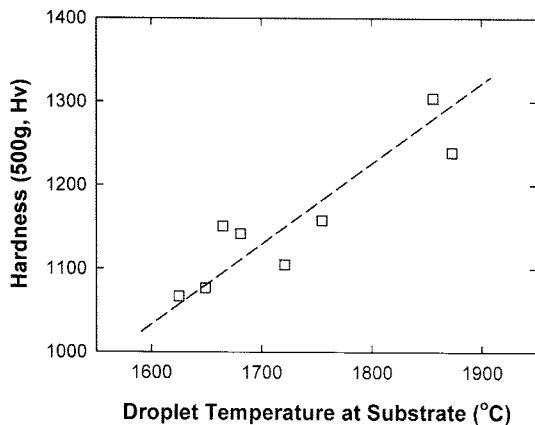


Fig. 5. Correlation between hardness of HVOF sprayed WC-Co coatings and droplet temperature at substrate.

의 온도와 코팅층 경도 상관관계를 나타낸 것으로, 기관 도달 액적의 온도가 높을수록 코팅층의 경도가 직선적으로 증가하고 있다. 반면에 코팅층의 탄소함량 또는 WC 탄화물의 분해정도와 경도간의 상관관계는 미약하였다. 기관에 도달하는 액적의 온도가 높으면, 코팅층 형성 시 액적들간의 결합력이 증가하며, 이로 인하여 코팅층의 경도는 증가하게 된다. 용사조건에 관계없이 모든 코팅층에서 ~1000Hv 이하의 상당히 낮은 경도 값을 나타내는 영역이 존재하였으며, 이는 그림 2에서 보듯이 코팅층 내의 불균일한 탄화물 분포 때문이다. 즉, 비행중 완전 용융된 WC-Co 액적은 적층 후에 코팅층 내에 탄화물이 고갈된 영역을 형성하였으며(그림 2의 영역 B와 C), 미세경도 탐침이 탄화물 고갈 영역을 포함하게 되면 상대적으로

로 낮은 경도 값을 나타내게 된다.

현재까지 보고된 바에 의하면 WC-Co 코팅층의 내마모성은 코팅층의 경도와 인성에 크게 영향을 받는다. 코팅층의 경도는 적층액적간의 결합력에 의하여 결정되어지며, 본 연구결과에서 보았듯이 기관 표면에 도달하는 액적의 온도가 높을수록 경도는 증가하였다. 그러나 액적의 온도가 증가하면 WC 탄화물의 분해 또는 탈탄양은 일반적으로 증가하는 경향을 나타내며, 이는 코팅층의 인성을 크게 감소시키는 요인으로 작용하며 최종적으로 내마모성에 악영향을 초래할 수 있다[11]. 배럴길이와 용사거리를 짧게함으로써 WC 탄화물의 분해 또는 탈탄양을 감소시킬 수 있지만, 배럴길이의 감소는 액적의 온도를 감소시키므로 액적간의 결합력과 코팅층의 경도를 감소시키는 결과를 초래한다. 그러므로 WC-Co 코팅층의 내마모성의 향상을 위하여서는 용사거리를 최소화하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

4. 결 론

1. 나노입자 WC-Co 과립분말의 초고속화염 용사에 의해 제조된 WC-Co 코팅층은 다양한 열적이력을 갖는 액적들의 적층에 의하여 다소 불균일한 미세조직을 형성하였다. 코팅층은 초기 과립분말과 비교하여 크게 감소된 탄소함량을 가졌으며, 동시에 WC 이외의 W_2C 와 W_3Co_3C 등의 다양한 탄화물로 이루어져 있었다. 특히 액적온도가 과다하게 높을 경우, WC 탄화물의 분해 및 탈탄반응이 가속화되어 코팅층 내에 부분적으로 탄화물이 고갈된 영역을 형성하였다.

2. 비행 중 또는 기관 도달 시의 액적의 온도는 초고속화염 용사 공정 변수에 의해 크게 영향을 받았으며, 최종적으로 WC-Co 코팅층의 미세조직 형성 거동을 결정하였다. WC 탄화물의 분해 및 탈탄반응은 서로 밀접한 상관관계를 가졌으며, 배럴길이와 용사거리가 증가함에 따라 함께 증가하였다. 코팅층의 경도는 기관 도달 시의 액적의 온도와 밀접한 상관관계를 가졌으며, 연료의 양이 증가할수록 또는 용사거리가 짧을수록 증가하였다. WC-Co 코팅층의 우수한 내마모성을 위하여 요구되는 높은 경도와 최소화된 탈탄반응(또는 WC 탄화물 분해)은 용사거리를 짧게 제어하는 것이 가장 효과적이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] D. A. Stewart, P. H. Shipway and D. G. McCartney: Surf. Coat. Tech., **105** (1998) 13.
- [2] K. H. Baik, J. H. Kim and B. G. Seong: Mater. Sci. Eng. A, **449-451** (2007) 846.
- [3] J. H. Kim, H. S. Yang, K. H. Baik, B. G. Seong, C. H. Lee and S. Y. Hwang, Curr. Appl. Phys., **6** (2006) 1002.
- [4] Y. C. Zhu, C. X. Ding, K. Yukimura, T. D. Xiao and P. R. Strutt: Ceram. Int., **27** (2001) 669.
- [5] Y. Qiao, T. E. Fischer and A. Dent: Surf. Coat. Tech. **172** (2003) 24.
- [6] H. J. Kim, C. H. Lee and S. Y. Hwang: Mater. Sci. Eng. A, **391** (2005) 243.
- [7] S. S. Kim, G. H. Lee and K. H. Baik: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **43** (2005) 165 (*Korean*).
- [8] D. A. Stewart, P. H. Shipway and D. G. McCartney: Acta Mater., **48** (2000) 1593.
- [9] B. H. Kear, G. Skandan and R. K. Sadangi: Scripta Mater., **44** (2001) 1703.
- [10] P. H. Shipway, D. G. McCartney and T. Sudprasert: Wear., **259** (2005) 820.
- [11] C. Verdon, A. Karimi and J. L. Martin: Mater. Sci. Eng. A, **246** (1998) 11.
- [12] N. Belavendram: Quality by Design, Prentice Hall, UK (1995).
- [13] K. H. Baik, P. S. Grant and B. Cantor: Acta Mater., **52** (2004) 199.