

Warm Spray 공정과 Cu-Ga 및 Cu-In 혼합 분말을 이용한 CGI계 복합 코팅층의 제조 및 특성

전민광 · 이명주^a · 김형준^b · 이기안*

국립안동대학교 신소재공학부, ^a주태광테크, ^b포항산업과학연구원

Manufacturing and Properties of CGI-based Composite Coating Layer Utilizing a Warm Spray Process and Cu-Ga and Cu-In Mixed Powders

Min-Gwang Jeon, Myeong-Ju Lee^a, Hyeong-Jun Kim^b, and Kee-Ahn Lee*

School of Advanced Mater. Eng., Andong National University, Andong 760-749, Korea

^aTae-Kwang Tech., Gyeongju, 780-784, Korea, ^bRIST, Pohang 790-600, Korea

(Received June 10, 2014; Revised June 16, 2014; Accepted June 19, 2014)

Abstract This study manufactured a CGI-based composite coating layer utilizing a new warm spray process, and a mixed powder of Cu-20at.%Ga and Cu-20at.%In. In order to obtain the mixed powder with desired composition, the Cu-20at.%Ga and Cu-20at.%In powders were mixed with a 7:1 ratio. The mixed powder had an average particle size of 35.4 μm . Through the utilization of a warm spray process, a CGI-based composite coating layer of 180 μm thickness could be manufactured on a pure Al matrix. To analyze the microstructure and phase, the warm sprayed coating layer underwent XRD, SEM/EDS and EMPA analyses. In addition, to improve the physical properties of the coating layer, an annealing heat treatment was conducted at temperatures of 200°C, 400°C and 600°C for 1 hour each. The microstructure analysis identified α -Cu, Cu_4In and Cu_3Ga phases in the early mixed powder, while Cu_4In disappeared, and additional Cu_9In_4 and Cu_9Ga_4 phases were identified in the warm sprayed coating layer. Porosity after annealing heat treatment reduced from 0.75% (warm sprayed coating layer) to 0.6% (after 600°C/1 hr. heat treatment), and hardness reduced from 288 Hv to 190 Hv. No significant phase changes were found after annealing heat treatment.

Keywords: Cu-Ga-In, Composite powder, Warm spraying, Coating, Annealing heat treatment

1. 서 론

최근 지구 온난화 및 유가 급등, 화석연료 고갈 등으로 인하여 태양 전지에 대한 관심이 증가되고 있다. Cu계 태양 전지용 소재는 높은 에너지 흡수 계수(10^4 cm^{-1} 이상)와 뛰어난 안정성 및 우수한 광전압 특성을 가지며 주로 태양 전지 박막 형성용 재료로 사용되고 있다. CGI계(Cu-In-Ga), CGI계(Cu-Ga-In), CIGS계(Cu-In-Ga-Se) 등으로 대표되는 Cu계 태양 전지용 소재는 화합물 박막 형태로 응용 분야가 증가되고 있는 추세이다[1-4].

스퍼터링 타겟 소재의 특성은 제조되는 박막 특성에 중요한 영향을 미치며, 균일하고 우수한 특성의 박막을 제조

하기 위해서는 고순도, 균일한 결정립도, 고밀도의 타겟 소재 특성이 요구된다[5-7]. 기존 타겟 소재는 주로 주조 후 소성 변형을 통한 성형 공정으로 제조되거나 분말을 이용한 소결(Sintering) 또는 HIP(hot isostatic pressing) 등의 공정으로 제조되고 있다[8-12]. 그러나 상기 공정들에서는 결정립 제어 및 고밀도 소재 제조에 한계가 있으며 특히 추가적인 성능 향상을 위해서는 복잡한 공정과 많은 비용이 소모되는 단점이 있다.

최근 본 연구진은 분말을 용융하지 않고 높은 속도(500~1200 m/sec.)로 가속, 적층하여 고밀도와 고순도화의 소재 제조가 가능한 저온 분사(cold spray) 공정을 Cu계(Cu-In계 및 Cu-Ga계) 태양 전지용 타겟 소재 제조에 적

*Corresponding Author : Kee-Ahn Lee, TEL: +82-54-820-5126, FAX: +82-54-820-6126, E-mail: keeahn@andong.ac.kr

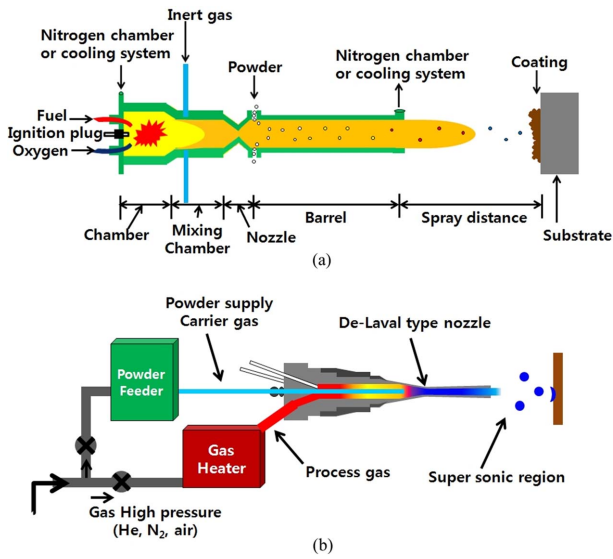


Fig. 1. Schematic diagrams of warm spray (a) and cold spray (b) processes.

용, 시도한 바 있다[13, 14]. 그 결과 Cu-Ga 2원계 태양 전지용 스퍼터링 타겟 소재를 성공적으로 제조할 수 있었으며 현재 상용화 연구를 수행 중에 있다. 그러나 태양 전지 제조 시 효율을 높이기 위해서는 Cu-Ga 또는 Cu-In 등의 2원계 타겟보다 3원계의 CIG(Cu-In-Ga), CGI(Cu-Ga-In) 스퍼터링 타겟이 더 유리하다. 이에 본 연구진은 저온 분사 공정을 이용하여 추가적인 CIG계 및 CGI 계 3원계 코팅층 소재 제조를 시도한 바 있지만, 3원계 합금 조성에서 수반되는 취성이 강한 다양한 중간 상의 존재로 인하여 소성 변형을 이용한 저온 분사 코팅층 적층에 한계가 있었고 현재까지 고밀도의 소재 제조에는 어려움이 있는 실정이다.

최근 Kuroda 등은 기존 용사 코팅 공정 중 하나인 HVOF(High Velocity Oxygen Fuel) 공정(고온으로 분말을 용융하고 빠른 속도로 분말을 적층시킬 수 있는)을 변경하여 warm spray 공정이라는 신공정을 제시한 바 있다[15-17]. 즉 HVOF 공정 장비에 추가적인 질소(또는 물) 냉각 장치를 추가하여(그림 1(a)) 화염의 온도를 조절하고 그 결과 용접 아래로 가열된 분말(연성이 증가된)을 이용하여 높은 적층 효율 및 고특성의 코팅층을 얻고자 하였다. Warm spray 공정에서 가속되는 분말 입자의 속도는 저온 분사 코팅 공정(그림 1(b))의 분말 입자 속도(500~1300 m/s)에 비하여 유사하거나 낮지만(550~1100

m/s) 가열된 분말 입자를 활용할 수 있어 기존의 저온 분사 코팅 공정에서 적층하기 어려웠던 취성이 강한 금속 분말의 코팅이 가능하다고 보고되고 있다[16,18]. 이와 함께 기존 HVOF 공정이나 plasma spray 공정에서 분말의 완전한 용융 및 적층에 의해서 나타나는 분말 표면의 산화물 생성 등도 상당 부분 억제할 수 있다고 제시되고 있다. 이에 따라 최근 warm spray 공정을 이용하여 Ti, WC-Co, 비정질 등 열적으로 민감하고 취성을 가지는 금속 분말 코팅 소재 제조가 활발하게 시도되고 있다[18-20].

본 연구에서는 Cu-Ga 계 및 Cu-In 계를 혼합한 분말과 신공정인 warm spray 공정을 이용하여 CGI계 복합 코팅층 소재 제조를 시도하였고, 코팅층의 미세조직 및 특성에 미치는 후 열처리의 영향도 함께 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 국내 C사에 atomization 공정으로 제조된 순도 99.9%, Cu-20at.%Ga 및 Cu-20at.%In 조성의 두 종류 초기 분말들(구형)을 사용하였다. Cu-20at.%Ga (CG) 분말은 12~50 μm 입자 크기 분포를 Cu-20at.%In (CI) 분말은 10~45 μm 분포를 가지는 있었다. 상기 두 가지 종류의 분말을 CG:CI=7:1 비율로 단순 혼합하였다. 예비 실험을 통하여 기계적 합금화가 일어나지 않는 조건을 찾아 자동 혼합기에서 45 rpm으로 10 시간 동안 단순 혼합하여 분말을 준비하였다. 이후 분말의 분급(sieving) 과정을 거쳐 25~49 μm 의 입도 분포를 가지는 혼합 분말을 warm spray 공정에 사용하였다.

먼저 상기 분말을 이용하여 선행 시험을 수행하였으며, 그 결과를 토대로 얻어진 표 1의 warm spraying 공정 조건으로 Cu-Ga-In 계 코팅층을 제조하였다. Warm spray 공정 장비는 TAFE 사의 JP-5000 시스템(HVOF 공정 장치)를 변경하고 추가적인 질소 냉각 chamber 를 달아 본 연구진들이 직접 구성한 장비를 사용하였다. 모재는 순수 Al, 송급 가스는 질소(N_2), 용사 거리는 100 mm, 분말 공급량 속도는 3 rpm, 노즐 이동 속도는 300 mm/sec, 노즐은 de laval type 을 사용하여 공정을 수행하였다.

제조된 코팅층의 미세조직 및 상 분석을 위하여 시편을 적층 방향과 수직인 단면으로 절단하고 마운팅(Mounting) 하였으며 SiC paper #2000까지 연마한 뒤 diamond paste (1 μm)로 미세 연마 하였다. 연마된 시편을 광학현미경으

Table 1. Manufacturing process parameters of warm spraying used in this study

Initial condition (Nitrogen 500)		Nitrogen (L/min)	Spray distance (mm)	Powder feed rate (rpm)	Pass	Gun speed (mm/sec)
Fuel (L/min)	Oxygen (L/min)					
6	1800	2000	100	3	40	300

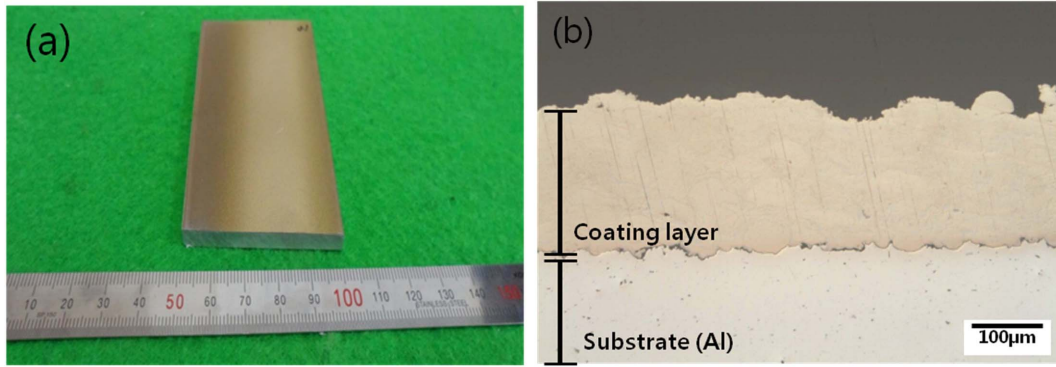


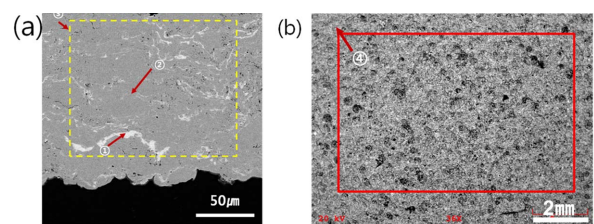
Fig. 2. (a) Macro image and (b) cross-sectional observation results of Warm sprayed CGI composite coating layer.

로 관찰하여 코팅층 형성 여부와 두께를 확인하였다. 기공도는 시편을 200 배율로 조직을 관찰한 후, image analyzer 프로그램을 이용하여 정량 분석을 통하여 구하였다. 기공도 측정의 신뢰성을 높이고자 시편의 모든 영역에서 20 장의 조직 사진(200 배율)을 얻고 분석에 사용하였다. 제조된 코팅층의 경도 측정을 위해서는 마이크로 비커스 경도 시험기를 사용하였다. 이때 경도값은 40회 반복 측정 후, 최대값과 최소값을 제외한 다음 그 평균값을 사용하였다. SEM/EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 사용하여 제조된 코팅층의 미세조직 및 부위별 조성을 조사하였다. XRD(X-ray Diffraction)를 이용한 분말 및 코팅층의 상 분석에는 Ultima 장비를 사용하였고 Cu 타겟, Cu K α radiation을 이용하였다. EPMA(Electron Probe Micro Analyzer)를 이용하여 생성 상들의 크기와 분포를 확인하고, XRD 상에서 검출되지 않은 미량의 산화물 존재 유무도 함께 조사하였다.

이와 함께 제조된 코팅층의 특성 향상을 위하여 튜브로 (tube furnace)를 사용하여 어닐링(annealing) 열처리를 수행하였다. 열처리는 Ar 가스 분위기 하에서 목표 온도까지 승온은 5°C/min, 목표 온도(200°C, 400°C, 600°C)에서 한시간 유지한 뒤 노냉(furnace cooling)의 조건으로 수행하였다. 열처리된 시편은 as-sprayed 시편과 마찬가지로 기공도 및 경도를 측정하고 XRD를 이용하여 상 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Warm spray 공정을 이용하여 제조한 CG-CI 복합 코팅층의 macro 사진(a) 및 단면 사진(b)을 그림 2에 나타내었다. 단면 관찰 결과 코팅층은 180 µm 수준의 두께를 가지는 것으로 나타났다. 제조된 코팅층의 기공도는 0.75%를 나타내었으며 높은 밀도의 균일한 코팅층을 얻을 수 있었다. 코팅층의 평균 경도는 288Hv로 측정되었으며 코팅층의 전 영역에서 큰 편차 없이 유사한 값으로 측정되었다.



(c)

Phase	at.%	Cu	Ga	In
Bright	①	58.97	11.30	29.73
Gray	②	76.74	22.42	0.85
Cross-section	③	76.27	20.57	3.16
Surface	④	77.78	19.66	2.56

Fig. 3. SEM microstructure (a) cross-sectional, (b) surface of the layer, and (c) EDS analysis results of warm sprayed CG-CI composite coating layer.

그림 3은 SEM과 EDS를 통하여 제조된 코팅층의 단면(a)과 표면(b)의 미세조직과 조성(c)을 분석한 결과이다. EDS이용한 성분 분석 결과 CGI계 복합 코팅 소재의 합금 조성은 Cu-19.7at.%Ga-2.6at.%In로 나타났다. SEM관찰 결과에서 거시적으로 줄무늬 형태로 연결된 밝은(bright) 영역과 회색 기지가 관찰되었다. 밝은 영역의 경우 In 성분이 높게 나타나고 회색 기지의 경우 Ga 성분이 높게 검출되었다. 그림 3에서 관찰된 warm spray 코팅층의 미세조직에서는 변형된 형태의 입자 특징이 관찰되지만, 저온 분사 코팅층에서 관찰되는 것과 같은 강한 소성 변형에 의하여 심하게 찌그러진 적층 입자의 형태를 나타내지는 않고 있다. Warm spray 공정은 분말을 용융시키지 않는 것을 기본으로 하고 있으나, 본 연구에서 상대적으로 낮은 녹는점(~750°C)을 나타내는 Cu-20at.%In 분말들이 일부 용융되어 고온의 고상 상태로 적층되는 Cu-20at.%Ga 입자들(회색 기지)의 계면에서 띠를 이루며 존재하는 것으로 판단된다.

초기 혼합 분말과 제조된 CGI계 복합 코팅층의 XRD 분

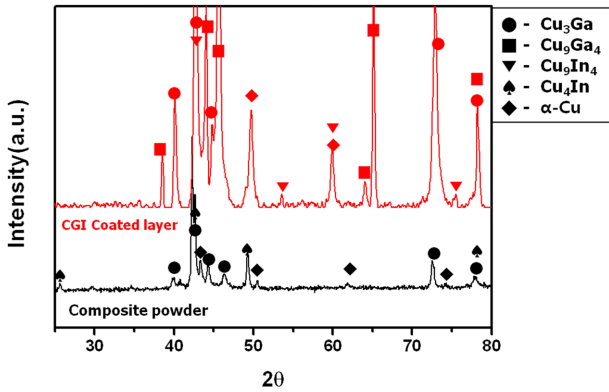


Fig. 4. XRD analysis results of initial CG+CI composite powders and warm sprayed CGI composite coating layer.

석 결과를 그림 4에 나타내었다. Cu-Ga[21], Cu-In[22] 상태도에 의하면 Cu-20at.%Ga, Cu-20at.%In 조성의 경우 기본 α-Cu상에 각각 Cu₃Ga, Cu₄In상들이 공존할 것으로 예상되었다. 초기 혼합 분말의 XRD 결과에서는 상태도에서 예상된 바와 동일하게 α-Cu상, Cu₃Ga 상, Cu₄In상의 피크들이 검출되었다. 이에 반해 warm spray 공정으로 제조된 CGI계 복합 코팅층은 α-Cu기지에 Cu₃Ga, Cu₉Ga₄, Cu₉In₄상이 존재하는 것으로 분석되었다. 초기 Cu-20at.%Ga과 Cu-20at.%In 혼합 분말들은 warm spraying 공정에 의해 코팅층으로 적층되는 중에 고온의 고체 상태로 가열되거나 또는 일부 분말 용융을 거쳐 이후 급격한 냉각 과정을 거치게 된다. 이에 따라 Cu-In 계 분말은 평형상인 Cu₄In가 소멸되고 Cu₉In₄상이 새롭게 생성되고 Cu-Ga 분말의 경우 기존 상과 함께 준안정 상인 Cu₉Ga₄ 상이 추가적으로 생성되며 적층되는 것으로 생각된다.

EPMA 를 이용한 복합 코팅층의 Cu, Ga, In, O 원소 분포 분석 결과를 그림 5에 나타내었다. Ga 원소 분석 결과를 바탕으로 Cu-Ga계 금속간 화합물상들(Cu₃Ga, Cu₉Ga₄)은 매우 작은 크기로 일정 영역에서 미세하고 불균일하게

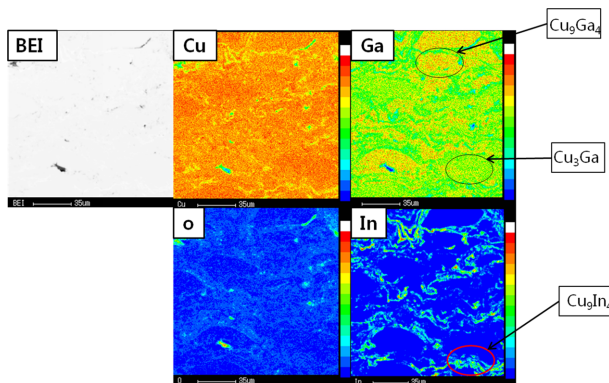


Fig. 5. EPMA analysis results of warm sprayed CGI composite coating layer.

혼재되어 분포하고 있음을 알 수 있다. In 원소 분석 결과 (b)에서는 In 이 높게 함유된 상이 Cu-Ga 계 적층 입자들 사이 계면에서 존재하고 있고 이는 그림 3의 SEM/EDS 분석 결과와 일치하는 것이며 이 상은 XRD 분석 결과 (그림 4)를 고려할 때 Cu₉In₄상으로 판단된다. α-Cu 상은 코팅층 전체에 고루 분포하고 있으며, 불균일하게 혼재되어 있는 미세 금속간 화합물들 사이나 Cu₉In₄상 부근에서도 존재하는 것으로 나타났다. 한편 산소 원소는 국부적으로만 관찰되었고 불균일하게 입자들 사이에서 덩어리를 이루거나 계면을 따라 분포하고 있으며, 이는 주로 warm spray 공정 도중 분말 입자들의 표면에서 생성된 소량의 산화물로 판단된다. 본 연구에서 관찰된 warm spray CGI 코팅층에서의 산화물 양은 일반적으로 HVOF 나 플라즈마 용사 코팅 공정 중에 생성되는 산화물의 양보다 현저히 줄어든 수준이며 저온 분사 코팅층에 비해서는 높은 정도이다.

Warm spray 공정으로 제조된 CGI 계 복합 코팅층의 경도값은 288 Hv로 측정되었으며 이는 저온 분사 공정으로 제조된 Cu-20at.%Ga 코팅층의 257 Hv 값[13]보다 높고 역시 저온 분사 공정으로 제조된 Cu-20at.%In 코팅층의

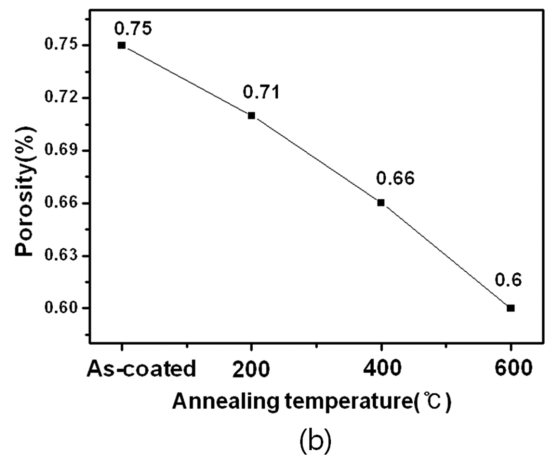
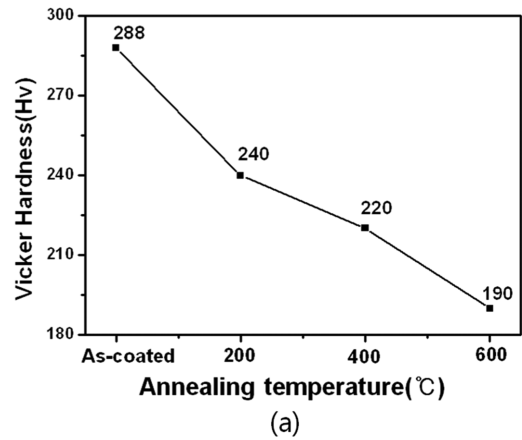


Fig. 6. Changes in (a) hardness and (b) porosity of warm sprayed CGI coating layer following annealing treatment.

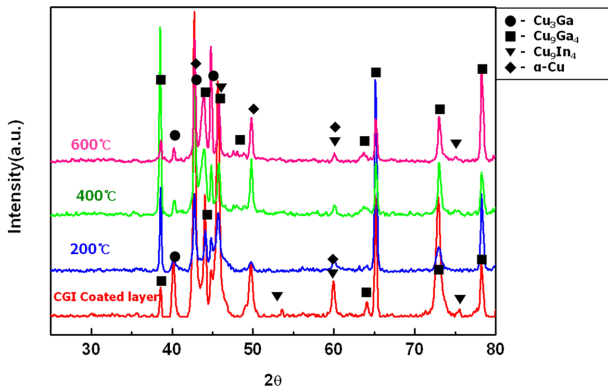


Fig. 7. XRD analysis results of warm sprayed CGI coating layer following annealing treatment.

477 Hv [24] 보다는 현저히 낮은 값이다. 제조된 warm spray CGI 복합 코팅층의 경우는 일부 CI 분말의 용융 적층 및 CG 분말의 온간 고상 상태에서의 변형 적층에 의해 코팅층이 형성되는 것으로 판단된다. 이에 따라 소폭의 가공 경화에 의한 경도 상승과 추가로 생성되는 금속간 화합물에 의한 경도 증가 등이 코팅층의 경도 증가에 영향을 줄 수 있을 것으로 사료된다.

그림 6은 Ar 분위기에서 어닐링 열처리 이후, 열처리 온도별 경도 (a) 및 기공도 (b) 변화를 나타낸 그림이다. Warm spray 로 제조된 as-sprayed 시편에서 288 Hv로 얻어졌던 경도가 열처리 온도가 증가함에 따라서 연속적으로 감소하다가 600°C/1 hr. 조건에서는 시편은 190 Hv의 경도값을 나타내었다. 기공도의 경우 warm spray 코팅층의 0.75%였던 기공도가 역시 온도가 증가함에 따라서 감소하다가 600°C/1 hr. 조건에서 0.60%의 값을 얻을 수 있었다. 즉, 열처리를 수행함에 따라서 warm spray 코팅층의 기공도가 소폭 감소하며 밀도 향상 효과를 기대할 수 있었다. 그림 7은 warm spray 코팅층의 후열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 변화하여도 추가적인 새로운 생성상의 피크는 검출되지 않았으며 as-sprayed 시편에서와 동일한 α -Cu, Cu_3Ga , Cu_9Ga_4 , Cu_9In_4 상들이 검출되었다. 즉 본 연구에서 확인된 열처리에 의한 기공도의 감소(밀도 향상) 결과는 새로운 상의 생성과는 무관하며 열처리를 수행함에 따라 나타나는 회복, 재결정, 결정립 성장 등의 미세조직의 변화(경도의 감소를 가져오는)에 기인하는 것으로 생각되며 [13, 14] 현재 열처리(시간, 온도, 분위기 제어)를 통한 밀도 및 순도 향상을 위한 추가적인 연구를 수행 중이다.

4. 결 론

1. 신 공정인 warm spray 공정과 Cu-Ga 계 및 Cu-In 계

의 혼합 분말을 사용하여 Cu-17.5at.%Ga-2.5at.%In 의 조성을 가지는 Cu-Ga-In 계 복합 코팅층을 제조할 수 있었다. 제조된 코팅층의 두께는 $\sim 180 \mu\text{m}$ 수준이었고 0.75%의 기공도를 가지는 고밀도 코팅층이었으며 경도는 288 Hv를 가졌다.

2. 상 분석 결과 초기 분말에서는 α -Cu, Cu_3Ga , Cu_4In 상들이, 제조된 warm spray 코팅층에서는 α -Cu, Cu_3Ga , Cu_9Ga_4 , Cu_9In_4 상들이 확인되었다. Warm spray 코팅 공정 도중 상대적으로 녹는점이 낮은 Cu-In계 분말에서 일부 용융이 일어난 것으로 판단되며 가열된 고상 상태의 Cu-Ga 분말의 경우도 일부 상변화가 나타났다. 이와 함께 warm spray 로 제조된 CGI 복합 코팅층에서는 입자 계면을 중심으로 국부적인 산화물도 검출되었는데 기존의 HVOF 나 플라즈마 용사 코팅 공정에 비해서는 그 양이 현저히 적었고 저온 분사 공정에 비해서는 상대적으로 조금 더 많은 수준이었다.

3. Warm spray CGI 복합 코팅층에 대하여 후 열처리를 수행하였으며 열처리 온도가 상승할수록 기공도 및 경도가 감소하여 600°C/1 hr. 열처리를 수행한 경우 0.60%의 기공도와 190 Hv의 값을 나타내었다. 열처리를 통한 warm spray CGI 복합 코팅층의 밀도 향상 효과를 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 “산업원천기술개발사업”과 미래창조과학부의 “지역혁신창의인력양성사업”의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] B. C. Choi, D. Y. Park, H. J. Kim, I. H. Oh and K. A. Lee: J. Kor. Powd. Met. Inst., **18** (2011) 552 (Korean).
- [2] M. Kaelin, D. Rudmann, F. Kurdesau, T. Meyer, H. Zogg and A. N. Tiwari: Thin Solid Films, **431** (2003) 58.
- [3] M. Nouiri, Z. B. Ayadi, K. Khirouni, S. Alaya, K. Djessas and S. Yapi: Mater. Sci. Eng. C, **27** (2007) 1002.
- [4] K. Sakurai, R. Hunger, N. Tsuchimochi, T. Bada, K. Matsumura, P. Fons, A. Yamada, T. Kojima, T. Deguchi, H. Nakanishi and S. niki: Thin Solid Films, **431** (2003) 6.
- [5] T. Nakano, T. Suzuki, N. Ohunki and S. Bada: Thin Solid Films **334** (1998) 192.
- [6] J. W. Lim, J. W. Bae, Y. F. Zhu, S. Lee, K. Mimura and M. Issiki: Surf. Coat. Tech., **201** (2006) 1899.
- [7] J. Sarkar, P. McDonald and P. Gilman: Thin Solid Films, **517** (2009) 1970.
- [8] K. S. Cho, I. B. Song, M. H. Chang, J. H. Yun, M. H. Oh, J. K. Hong and N. K. Park: J. Kor. Powd. Met. Inst., **17**

- (2010) 365 (*Korean*).
- [9] G. Bertrand, So. Deleonibus, B. Precitali, G. Guegan, X. Jehl, M. Sanquer and F. Balestra: *Solid State Electron*, **48** (2004) 505.
- [10] M. Moritama, T. Morita, S. Tsukimoto, M. Shimada and M. Murakami: *Mater. Trans.*, **46** (2005) 1036.
- [11] K. J. Kardokus, C. T. Wu, Parfeniuk, L. Chrstopher and E. B. Jane: U.S. Patent 6,645,427. Nov. 11, 2003 "Copper Sputtering Target Assembly and Method of Making Same".
- [12] C. F. Lo, P. McDonald, D. Draper and P. Gilman: *J. Electro. Mater.*, **34** (2005) 1468.
- [13] Y. M. Jin, M. G. Jeon, D. Y. Park, H. J. Kim, I. H. Oh and K. A. Lee: *J. Kor. Powd. Met. Inst.*, **20** (2013) 245 (*Korean*).
- [14] Y. M. Jin, J. H. Cho, D. Y. Park, J. H. Kim and K. A. Lee: *J. Therm. Spray Technol.*, **20** (2011) 497.
- [15] J. Kawakita, H. Katanoda, M. Watanabe, K. Yokoyama and S. Kuroda: *Surf. Coat. Tech.*, **202** (2008) 4369.
- [16] P. Chivavibul, M. Watanaber, S. Kuroda, J. Kawakita, M. Komatsu, K. Sato and J. Kitamura: *J. Therm. Spray Technol.*, **17** (2008) 750.
- [17] K. H. Kim, S. Kuroda, M. Watanaber, R. Huang, H. Fukanuma and H. Katanoda: *J. Therm. Spray Technol.*, **21** (2012) 550.
- [18] J. Kawakita, N. Maruyama, S. Kuroda, S. Hiromoto and A. Yamamoto: *Mater. Trans.*, **49** (2008) 317.
- [19] J. Onizawa, J. Kawakita, S. Kuroda, T. Shinohara, M. Suzuki, S. Sodeoka and Y. Sakamoto: *J. Solid Mech. Mater. Eng.*, **2** (2008) 156.
- [20] P. Chivavibul, M. Watanaber, S. Kuroda, J. Kawakita, M. Komatsu, K. Sato and J. Kitamura: *J. Therm. Spray Technol.*, **19** (2010) 81.
- [21] P. R. Subramanian, T. B. Massalski and D. E. Laughlin: *Acta Materila*, **36** (1988) 937.
- [22] Z. Bahari, E. Dichi, B. Legendre and J. Dugué: *Termocimica Acta* **401** (2003) 131.
- [23] J. N. Hwang, M. J. Lee, H. j. Kim, I. H. Oh and K. A. Lee: *J. Kor. Powd. Met. Inst.*, **19** (2012) 348 (*Korean*).