서스펜션 플라즈마 용사를 이용한 이트리아 안정화 지르코니아 (7.5 wt% Y_2O_3 - ZrO_2) 코팅 증착 및 특성

이원준^{a,b} · 권창섭^a · 김성원^{a,*} · 오윤석^a · 김형태^a · 임대순^b

^a한국세라믹기술원 이천분원 엔지니어링세라믹센터, ^b고려대학교 신소재공학과

Fabrication and Characteristics of Yttria-stabilized Zirconia (7.5 wt% Y_2O_3 - ZrO_2) Coating Deposited via Suspension Plasma Spray

Won-Jun Lee^{a,b}, Chang-Sup Kwon^a, Seongwon Kim^{a,*}, Yoon-Suk Oh^a,
Hyung-Tae Kim^a, and Dae-Soon Lim^b

^aEngineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic & Engineering Technology,
Icheon, Gyeonggi-do 467-843, Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received November 19, 2013; Accepted December 16, 2013)

Abstract Yttria-stabilized zirconia (YSZ) coatings are fabricated via suspension plasma spray (SPS) for thermal barrier applications. Three different suspension sets are prepared by using a planetary mill as well as ball mill in order to examine the effect of starting suspension on the phase evolution and the microstructure of SPS prepared coatings. In the case of planetary-milled commercial YSZ powder, a deposited thick coating turns out to have a dense, vertically-cracked microstructure. In addition, a dense YSZ coating with fully developed phase can be obtained via suspension plasma spray with suspension from planetary-milled mixture of Y_2O_3 and ZrO_2 .

Keywords: Thermal barrier coatings, Yttria-stabilized zirconia(YSZ), Suspension plasma spray, Vertically-cracked structure, Planetary mill

1. 서 론

열차폐 코팅(Thermal barrier coatings)은 발전용이나 항공용의 가스터빈엔진의 고온부에 적용되는 금속부품의 표면에 증착된 내화 산화물 세라믹코팅으로 초합금의 사용 온도보다 높은 온도에서 엔진이 작동할 수 있도록 하는 필수적인 소재이다[1-4]. 최근 가스터빈엔진의 작동온도를 높여 에너지효율을 향상시킬 수 있도록 열차폐 코팅의 소재 [5, 6], 공정[7], 평가[8]의 관점에서 연구가 진행되고 있다.

산업적으로 가장 널리 이용되는 플라즈마 용사법으로 증착된 코팅은 내부에 상당한 기공을 포함하는데 이는 열차폐 코팅의 열전도도[9]와 고온내구성과 같은 기계적 특성[10]에 영향을 준다. 특히 열차폐 코팅의 적용온도를 향

상시키기 위해서는 열사이클링 중의 고온내구성이 더욱 중요하게 되는데 이런 환경에서는 주상형구조(Columnar structure)를 갖는 전자빔물리증착법(Electron beam physical vapor deposition, EB-PVD)으로 증착된 열차폐 코팅이 장점을 가진다[7]. 용사법으로 증착된 코팅의 경우 각각의 액적(Splat)을 쌓은 벽돌담구조(Brick wall structure)를 보이는데 이러한 구조는 고온사이클링 과정 중에 부분적으로 탈락(Spalling)되기 쉬워 고온내구성이 취약하므로 증착조건을 조정하여 증착공정 전후에 치밀수직균열(Dense vertical crack)을 도입해 고온내구성을 향상시키고자 하는 보고[11]도 있다. 그 외에 열팽창이 모재와 가장 유사한 이트리아 안정화 지르코니아 위에 열전도특성이 향상된 지르코네이트를 증착하는 세라믹 이중층(Double-ceramic-

*Corresponding Author : Seongwon Kim, TEL: +82-31-645-1452, FAX: +82-31-645-1492, E-mail: woods3@kicet.re.kr

layer)[12], EB-PVD와 같은 수직분리(Vertical separation)를 지니는 구조형성이 가능한 서스펜션 플라즈마 용사(Suspension plasma spray, SPS)[13], 플라즈마용사 물리증착법(Plasma spray physical vapor deposition, PS-PVD)[14] 등이 용사공정을 기반으로 열차폐 코팅의 고온내구성을 향상시키기 위한 연구로 진행되고 있다.

본 연구에서는 기존의 플라즈마 용사법으로 제작된 코팅의 단점으로 알려진 고온 내구성을 향상시키기 위하여 서스펜션 플라즈마 용사공정을 이용해 균일한 수직균열 분포를 갖는 코팅제작을 목적으로 상용 이트리아 안정화 지르코니아(7.5 wt% Y_2O_3 - ZrO_2 , 이하YSZ)분말 그리고 Y_2O_3 와 ZrO_2 분말을 7.5 wt% Y_2O_3 - ZrO_2 으로 혼합하여 각각 서스펜션으로 제작, 코팅하여 상형성과 미세구조 관점에서 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 서스펜션 제작

서스펜션은 총 사용분말과 분쇄방법에 따라 3 가지 공정으로 제작하였다. 1st set은 상용 YSZ를 사용한 서스펜션, 이후 2nd와 3rd는 Y_2O_3 와 ZrO_2 분말을 7.5 wt% Y_2O_3 - ZrO_2 로 혼합하여 서스펜션 플라즈마 용사공정 중 상형성이 되는지 확인하기 위해 서스펜션으로 제작하였으며, 대략적인 모식도는 그림 1에 보였다. 1st set은 상용 YSZ분말(7.5 wt% Y_2O_3 - ZrO_2 , PRAXAIR, ZRO271-5, USA, <125 μm)를 YSZ ball (ϕ 1 mm)과 에탄올을 혼합매질로 사용하여 6 시간 동안 300 rpm의 속도로 유성구불밀링을 통

해 입자사이즈를 작게 만든 후 YSZ ball과 에탄올을 혼합매질로 사용하여 24 시간 동안 불밀링을 통해 서스펜션으로 제작하였다. 2nd set은 Y_2O_3 (HIGH PURITY CHEMICALS, JAPAN, 99.99%, <4 μm)분말을 YSZ ball(ϕ 1 mm)과 에탄올을 혼합매질로 사용하여 30 분 동안 300 rpm의 속도로 유성구불밀링을 통해 입자사이즈를 작게 만든 후 나노 ZrO_2 (HIGH PURITY CHEMICALS, JAPAN, 98%, <1 μm)분말과 YSZ ball 그리고 에탄올을 혼합매질로 사용하여 24 시간 동안 불밀링을 이용하여 서스펜션으로 제작하였다. 3rd set은 위와 동일한 Y_2O_3 분말과 ZrO_2 분말을 YSZ ball(ϕ 1 mm)과 에탄올을 혼합매질로 사용하여 6 시간 동안 300 rpm의 속도로 유성구불밀링을 통해 입자사이즈를 작게 만든 후 ZrO_2 ball과 에탄올을 혼합매질로 사용하여 24 시간 동안 불밀링을 실시하여 서스펜션으로 제작하였다.

2.2. 서스펜션 플라즈마 용사를 이용한 코팅시편 제작

코팅용 금속기재로 직경 25 mm, 두께 3 mm의 디스크 형태 NIMONIC263(Crucible service centers, USA)을 사용하였다. 본드코트(Bond coat)는 Ni-22Cr-10Al-1.0Y(in wt.%)계(AMDRY:962, USA) 분말을 사용하여 NIMONIC263 금속기재 위에 대기플라즈마용사(Atmospheric plasma spray, APS)법으로 코팅두께 100 μm 정도로 코팅을 실시하였으며, 이후 사포(#1200)로 표면연마 하였다. 이후 탑(Top) 코팅에 앞서 플라즈마 화염을 통해 350°C까지 금속기재를 예열한 뒤, 위에서 제작한 1st, 2nd, 3rd set 서스펜션을 각각 사용하여 서스펜션 플라즈마 용사법으로 탑코팅을 실시하였으며, 서스펜션 플라즈마 용사의 모식도는 그림 2에 나

Fig. 1. A schematic of suspension preparation.

Fig. 2. A Schematic of suspension plasma spray[7].

타내었다. 코팅조건으로는 Ar과 He혼합가스를 15 L/min의 속도로 제어하였으며, 코팅기재와 플라즈마 토치 사이의 거리는 75 mm, 코팅기판의 회전속도 1500 rpm, 서스펜션 공급속도 45 mL/min, 코팅 가압전류는 220 A으로 모두 동일한 조건으로 코팅을 실시하였다.

2.3. 특성평가

서스펜션 플라즈마 용사법으로 제작된 코팅 시편들의 상분석을 위해 X선 회절기(X-ray diffraction, RINT-2500HF, Rigaku, JAPAN)를 이용하여 40 kV, 200 mA, Cu-K α radiation, 스캔속도 2 °/min의 조건으로 스캔하여 코팅의 상분석을 실시하였다. 그 후 시료의 측면을 1 μ m까지 다

이아몬드 현탁액을 사용하여 경면연마 한 후 아세톤과 에탄올에서 각각 10 분간 세척 후 건조기에서 12 시간 동안 건조하였다. 주사전자현미경(Scanning electron microscope, JSM-6770F, JEOL, Japan)을 이용하여 코팅시편들의 측면 미세구조를 관찰하였다. 또한 레이저입도분석기(Laser scattering particle size distribution analyzer, LA-950V2, HORIBA, JAPAN)를 통해 유성구불밀링 시간에 따른 Y_2O_3 분말의 입도분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 상용 YSZ 분말과 ZrO_2 , Y_2O_3 분말을 유

Fig. 3. Cross-sectional microstructures of 1st set using commercial YSZ.

성구불밀링과 불밀링을 통해 혼합한 뒤 각각 서스펜션로 제작한 후, 서스펜션 플라즈마 용사법으로 증착하여 상형성과 미세구조를 살펴보았다. 그림 3은 상용 YSZ 분말을 사용하여 만든 1st set 서스펜션을 사용하여 서스펜션 플라즈마 용사법으로 코팅한 시편의 다양한 배율의 단면 미세구조 사진이다. 그림 3(a)는 코팅층의 전체적인 미세구조로, 최하단부(~200 μm)는 NIMONIC263 금속기판, 중단부(~100 μm)는 대기 플라즈마 용사법으로 코팅한 Ni-22Cr-10Al-1.0Y(in wt%) 본드코트, 그리고 최상단부(~1000 μm)는 1st set 서스펜션을 사용하여 서스펜션 플라즈마 용사법으로 코팅한 YSZ층이다. 서스펜션 플라즈마 용사로 코팅한 YSZ층은 일반 용사법으로 코팅한 YSZ층과는 차별화된 미세구조를 나타내었다. 기존의 일반 용사법으로 제작된 코팅의 미세구조는 YSZ입자가 분사되면서 플라즈마에 의해 용융되어, 넓게 퍼진 형태로 코팅기판에 달라붙은 액적을 따라 수평방향으로 형성된 다양한 크기의 입계(Grain boundary)와 균열, 그리고 그사이에 존재하는 기공이 관찰되었다면[15-18], 서스펜션 플라즈마 용사법으로 제작된 코팅은 다수의 수직균열(Vertical crack)과 수십 nm~수 μm 크기의 미세기공이 상당한 양으로 관찰되었으며 그림 3(b)에 화살표로 나타내었다. 이는 전형적인 서스펜션 플라즈마 용사법으로 제작한 코팅층의 미세구조이며[13, 18-22], 또한 이러한 다량의 미세기공으로 인해 낮은 열전도도를 얻을 수 있다[9, 19]. 수직균열의 폭은 ~2 μm , 밀도는 대략 8.4 개/mm으로 상대적으로 균일한 분포를 하고 있는 것이 관찰되었다(수직균열밀도는 코팅층의 측면 5 mm를 관찰하여 mm당 수직균열 수를 계산함)[19]. 이러한 수직균열은 코팅공정 중 기판과 YSZ간의 열팽창계수 차이에 의한 응력(Thermal-expansion-mismatch stresses)[20, 21] 그리고 코팅공정 중 코팅내부에 잔류된 서스펜션이 열분해(Pyrolysis)되면서 발생하는 응력[19, 23]이 서로 복합되어 나타나는 것으로 알려져 있으며 이는 열차폐 코팅의 고온내구성과 기계적 특성을 향상시키는 역할을 한다. 그림 3(c)~(e)는 각각 YSZ코팅층의 상단, 중단, 하단부를 보다 높은 배율로 관찰한 사진이다. 코팅층의 중단부인 그림 3(d)에서는 수평균열(Perpendicular crack)이 다른 영역에 비해 많은 것을 관찰할 수 있었다. 이는 코팅의 기계적 특성에 악영향을 미치며, 이로 인한 코팅의 박리(Delaminated failure)를 야기시킬 수 있다[21, 24, 25].

그림 4는 1st 서스펜션을 사용하여 서스펜션 플라즈마 용사법으로 코팅한 시편의 X선 회절패턴 분석결과이다. 회절패턴 또한 7.5 wt% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (대략 4 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$)로 기존 용사법으로 증착했을 때와 같이 단일상으로 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었다. ZrO_2 는 입방정상의 경우는 73.5° 부근에서 (400) 피크만이 나타나는 반면,

Fig. 4. XRD of 1st set using commercial YSZ.

준안정 정방정상의 경우는 73°에서 (004) 피크와 74°에서 (400) 피크가 관찰되는 것으로 알려져 있다[26]. 본 시편의 경우에서도 73°와 74°에서 준안정 정방정상 피크를 확인할 수 있었으며, 상용 YSZ 분말을 사용한 1st set 서스펜션을 사용하여 코팅한 시편의 경우 상 형성뿐만 아니라 미세구조 또한 전형적인 서스펜션 플라즈마 용사법으로 제작한 YSZ 코팅과 유사한 것을 알 수 있었다[15-18].

이후 Y_2O_3 분말과 ZrO_2 분말을 직접 7.5 wt% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 로 칭량하여 서스펜션을 제작하여(2nd, 3rd set) 용사공정 중에 상형성이 잘 되는지 확인하기 위해 서스펜션 플라즈마 용사법을 통해 코팅시편을 제작하고 분석하였다.

서스펜션 플라즈마 용사공정 중 상형성이 용이하게 하기 위해 유성구불밀링을 통하여 Y_2O_3 분말의 입자사이즈를 작게 만들었다. 유성구불밀링 시간에 따른 평균입자크기변화를 레이저입도분석기(Laser scattering particle size distribution analyzer)를 사용하여 분석하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다. 초기 30 분 동안 유성구불밀링을 한 경우에 입자사이즈가 줄어들다가 1 시간 이후부터 입자크기가 다시 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 30 분 동안 유성구불밀링을 한 경우에 입자크기가 0.213 μm 으로 가장 작은 것을 확인할 수 있었다. 그리고 실제 입자크기를 확인하기 위해 주사전자현미경을 통해 다시 관찰하였으며

Table 1. Mean size of Y_2O_3 with planetary-milling time

Time	Mean size(μm)
10 min	0.335
30 min	0.213
1 h	0.698
2 h	0.745
4 h	0.515
6 h	0.672

Fig. 5. Microstructures of Y_2O_3 powder with planetary milling time; (a) 10 min (b) 30 min (c) 1 h (d) 2 h (e) 4 h, and (f) 6 h.

Fig. 6. Cross-sectional microstructures of 2nd set using planetary milled Y_2O_3 and nano ZrO_2 .

, 그 결과는 그림 5와 같다.

그림 5는 유성구불밀링 시간에 따른 Y_2O_3 입자 크기 변화를 주사전자현미경을 통해 관찰한 사진으로 (a)~(f)까지 각각 10 분, 30 분, 1 시간, 2 시간, 4 시간, 6 시간 동안 유성구불밀링 이후의 Y_2O_3 입자 사진이다. 관찰결과 10 분~6 시간 모두 Y_2O_3 입자들의 응집이 일어난 것을 관찰할 수 있었다. 하지만 표면에 노출된 입자들의 크기는 1 μm 이하의 크기인 것을 관찰할 수 있었고, 실제로 주사전자현미경을 통해서 관찰한 결과 6 시간동안 유성구불밀링을 한 경우 (f)에서 입자크기가 가장 작은 것을 확인할 수 있었다. 이는 레이저입도분석 결과와는 다르게 나타났는데 그 이유는 밀링 중 분쇄된 분말이 응집되어 나타나는 현상으로

사료되어 비교를 위해 밀링조건을 30 분 (2nd set), 6 시간 (3rd set) 두 가지 조건으로 유성구불밀링을 실시한 서스펜션을 제작하였다.

그림 6은 Y_2O_3 분말을 30 분간 유성구불밀링 후 ZrO_2 분말과 혼합하여 7.5 wt% Y_2O_3 - ZrO_2 로 측량하여 불밀링한 서스펜션을 (2nd) 서스펜션 플라즈마 용사법으로 코팅한 시편의 단면미세구조이다. 2nd set 서스펜션을 사용하여 코팅한 시편의 경우 코팅 후 냉각되는 과정에서 코팅층이 열팽창계수 차이로 인해 금속기재로부터 탈락되었으며, 그림 6(a)에서 보는 것과 같이 치밀한 코팅층을 관찰할 수 있었지만 1st set 코팅과는 다르게 불균일한 수직균열을 관찰할 수 있었다. 따라서 수직균열밀도를 논하기에는 어려움이

Fig. 7. XRD of 2nd set using planetary milled Y_2O_3 and nano ZrO_2 .

있었고, 수직균열 주위로 다수의 수평균열이 관찰되었으며 1st set 코팅시편에 비해 균열주위 기공이 큰 것을 확인할 수 있었다. 2nd set 코팅이 1st set 코팅에 비해 기공과 수평균열이 많이 발견된 이유는 (1) 유성구불밀링 시간이 적어 서스펜션에 존재하는 Y_2O_3 와 ZrO_2 의 입도분포가 1st set에 비해 2nd set의 경우가 비교적 크다. (2) 따라서 노즐에서 서스펜션이 분사되면서 코팅이 증착되는 과정에서 입자들이 다양한 크기의 액적으로 증착되었다. (3) 국부적인 액적의 크기차이에 의해 액적간의 입제크기 불균일로 예측된다.

그림 7은 2nd set 서스펜션을 사용하여 서스펜션 플라즈마 용사법으로 코팅한 시편의 X-선 회절패턴 분석결과이다. 단사정상 ZrO_2 와 정방정 또는 입방정상 ZrO_2 가 혼재된 것을 관찰할 수 있었으며, 정방정상과 입방정상을 명확히 구분하기 위해서는 Raman 분석이 추가로 시행되어야 하지만 본 실험에서 지향하는 준안정 정방정상은 나타나지 않았다. 이는 2nd set 서스펜션을 사용하였을 때 Y_2O_3 와 ZrO_2 입자들이 용사되는 과정에서 입자들간의 반응이 편향적으로

Fig. 9. XRD of 3rd set using suspension of 7.5 wt% Y_2O_3 - ZrO_2 mixture prepared by planetary mill.

나타나면서 일부는 Y_2O_3 가 많이 함유된 입방정상 ZrO_2 또는 정방정상 ZrO_2 로, 일부는 Y_2O_3 가 결핍된 단사정상 ZrO_2 상으로 나타난 것으로 예상된다[26]. 2nd set 서스펜션 플라즈마 용사법으로 코팅한 시편의 분석결과 입자들간의 반응이 편향적으로 나타나 상형성이 제대로 이루어지지 못한 현상을 보이기 위하여 3rd set 서스펜션은 Y_2O_3 와 ZrO_2 를 같이 혼합하여 유성구불밀링을 실시하였다.

그림 8은 Y_2O_3 와 ZrO_2 를 6 시간 동안 유성구불밀링을 실시한 3rd set 서스펜션을 사용하여 서스펜션 플라즈마 용사법으로 코팅한 시편의 단면미세구조로 (a)는 시편의 전체적인 미세구조이고 (b)는 YSZ 코팅을 고배율로 관찰한 사진이다. 3rd set 서스펜션을 사용하여 코팅한 시편의 경우 치밀한 코팅과 미세기공은 동일하게 관찰되었으나 수직균열과 수평균열은 관찰되지 않았다. 이는 본드코트의 표면 거칠기 (surface roughness) 차이에 의한 가능성과 코팅의 두께 ($\sim 100 \mu\text{m}$)가 1st set ($\sim 1000 \mu\text{m}$)와 2nd set ($\sim 400 \mu\text{m}$)에 비해 상대적으로 적기 때문에 코팅공정시간이 짧아 수직균열의 발생조건인 코팅공정 중 코팅내부에 잔류된 서

Fig. 8. Cross-sectional microstructures of 3rd set using suspension of 7.5 wt% Y_2O_3 - ZrO_2 mixture prepared by planetary mill.

스펜션이 열분해 (Pyrolysis)되면서 응력[19, 23]이 많이 발생되지 못한 것으로 사료된다. 따라서 이 부분에 대해서는 추가적인 실험이 필요하다.

그림 9는 3rd set 서스펜션을 사용하여 서스펜션 플라즈마 용사법으로 코팅한 시편의 XRD 회절 패턴 분석 결과이다. 상형성의 경우 2nd set 시편에서 나타난 입자들간의 반응이 편향적으로 나타나 단사정과 입방정 또는 정방정의 ZrO_2 가 나타나는 현상은 나타나지 않았으며, 정방정 ZrO_2 단일상으로 존재하고 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 서스펜션 플라즈마 용사(SPS) 공정을 통해 수직균열을 갖는 코팅제작을 목적으로 상용 이트리아 안정화 지르코니아(7.5 wt% Y_2O_3 - ZrO_2 , YSZ) 분말 그리고 Y_2O_3 와 ZrO_2 분말을 7.5 wt% Y_2O_3 - ZrO_2 조성으로 혼합하여 각각 서스펜션으로 제작, 코팅하여 상형성과 미세구조를 관찰하였으며 결론은 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 상용 YSZ를 사용하여 만든 서스펜션 (1st set)으로 코팅한 시편의 경우, 준안정 정방정 단일상으로 형성되었고 수직균열 또한 8.4 개/mm으로 상대적으로 균일한 분포로 형성되었으며, 이는 전형적인 서스펜션 플라즈마 용사코팅의 미세구조이다.

2. Y_2O_3 를 30 분간 유성구불밀링한 뒤 나노 ZrO_2 분말과 혼합하여 불밀링한 서스펜션 (2nd set)으로 코팅한 시편의 경우, 단사정, 정방정, 또는 입방정상 ZrO_2 가 혼재되어 있었고 수직균열은 관찰되었지만 불균일한 분포를 하고 있었다.

3. Y_2O_3 와 ZrO_2 분말을 6 시간 동안 유성구불밀링한 서스펜션(3rd set)으로 코팅한 시편의 경우, 정방정 단일상으로 존재하였지만 준안정 정방정상은 나타나지 않았다. 또한 수직균열과 수평균열 모두 발견되지 않았고 이는 코팅 공정시간이 상대적으로 짧아 코팅의 두께가 상당히 얇고 서스펜션의 열분해에 의한 응력이 많이 발생하지 못한 것으로 사료된다.

4. 위 세가지 코팅 중 열차폐 코팅으로의 가장 성공적인 결과를 나타낸 것은 상용 YSZ를 사용하여 제작한 코팅으로, 열차폐 코팅에서 가장 적합한 준안정 정방정 단일상, 그리고 고온내구성을 포함한 기계적 특성에 좋은 수직균열을 균일하게 분포하고 있을 뿐만 아니라 다른 두 코팅에서 나타난 기계적 특성에 악영향을 미치는 수평균열 또한 비교적 많이 발견되지 않았다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 전략적 핵심소재 기술개발

발산업과 한국세라믹기술원 정책연구사업의 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] D. R. Clarke, M. Oechsner and N. P. Padture: Mater. Res. Soc. Bull., **37** (2012) 891.
- [2] D. R. Clarke and C. G. Levi: Rev. Mater. Res., **33** (2003) 383.
- [3] C. G. Levi: Curr. Opin. Solid. State. Mater. Sci., **8** (2004) 77.
- [4] R. Rajendran: Eng. Fail. Anal., **26** (2012) 355.
- [5] C. S. Kwon, S. M. Lee, Y. S. Oh, H. T. Kim, B. K. Jang and S. Kim: J. Kor. Powd. Met. Inst., **19** (2012) 429 (Korean).
- [6] W. Pan, S. R. Phillpot, C. Wan, A. Chernatynskiy and Z. Qu: Mater. Res. Soc. Bull., **37** (2012) 917.
- [7] S. Sampath, U. Schulz, M. O. Jarligo and S. Kuroda: Mater. Res. Soc. Bull., **37** (2012) 903.
- [8] R. Vaßen, Y. Kagawa, R. Subramanian, P. Zombo and D. Zhu: Mater. Res. Soc. Bull., **37** (2012) 911.
- [9] W. Chi and S. Sampath: J. Am. Ceram. Soc., **91** (2008) 2636.
- [10] Y. Liu and T. Nakamura: J. Am. Ceram. Soc., **91** (2008) 4036.
- [11] H. B. Guo, R. Vaßen and D. Stöver: Surf. Coat. Technol., **186** (2004) 353.
- [12] X. Q. Cao, R. Vassen, F. Tietz and D. Stöver: J. Eur. Ceram. Soc., **26** (2006) 247.
- [13] H. Kassner, R. Siegert, D. Hathiramani, R. Vassen and D. Stöver: J. Therm. Spray. Technol., **17** (2008) 115.
- [14] K. V. Niessen and M. Gindrat: J. Therm. Spray. Technol., **20** (2011) 736.
- [15] N. P. Padture, M. Gell and E. H. Jordan: Science., **296** (2002) 280.
- [16] A. Aygun, A. L. Vasiliev, N. P. Padture and X. Ma: Acta. Mater., **55** (2007) 6734.
- [17] J. M. Drexler, K. Shinoda, A. L. Ortiz, D. Li, A. L. Vasiliev, A. D. Gledhill, S. Sampath and N. P. Padture: Acta. Mater., **58** (2010) 6835.
- [18] N. P. Padture, K. W. Schlichting, T. Bhatia, M. Gell, A. Ozturk, B. Cetegen, E. H. Jordan, S. Jiang, T. D. Xiao, P. R. Strutt, E. García, P. Miranzo and M. I. Osendi: Acta. Mater., **49** (2001) 2251.
- [19] A. Guignard, G. Mauer, R. Vaßen and D. Stöver: J. Therm. Spray. Technol., **21** (2012) 416.
- [20] A. Jadhav, N. P. Padture, F. Wu, E. H. Jordan and M. Gell: Mater. Sci. Eng. A., **405** (2005) 313.
- [21] P. Carpio, E. Rayón, L. Pawlowski, A. Cattini, R. Benavente, E. Bannier, M. d. Salvador and E. Sánchez: Surf. Coat. Technol., **220** (2013) 237.
- [22] M. Gella, L. Xie, X. Mab, E. H. Jordan and N. P. Padture: Surf. Coat. Technol., **177-178** (2004) 97.
- [23] H. Kassner, A. Stuke, M. Rödig, R. Vaßen and D. Stöver:

- Ceram. Eng. Sci. Proc., **29** (2009) 147.
- [24] G. Di Girolamo, F. Marra, C. Blasi, E. Serra and T. Valente: Ceram. Int., **37** (2011) 2711.
- [25] M. Karger, R. Vaßen and D. Stöver: Surf. Coat. Technol., **206** (2011) 16.
- [26] R. Srinivasan, R. J. De Angelis, G. Ice and B.H Davis: J. mater. Res., **6** (1991) 1287.