

# 플라즈마 용사된 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 코팅의 전기적 특성

박상준, 이성민<sup>a</sup>

한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹센터

## The Electrical Behavior of Plasma Sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Coatings

Sang-Jun Park and Sung-Min Lee<sup>a</sup>

Engineering Ceramics Center, Korea Institute of Ceramic Technology and Engineering, Icheon 17303, Korea

(Received October 20, 2017; Revised October 26, 2017; Accepted October 31, 2017)

**Abstract:** Electrical behaviors of plasma-sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  coatings have been investigated in terms of their  $\text{TiO}_2$  content. On increasing the  $\text{TiO}_2$  content from 6 to 30 wt%, the DC electrical conductivity increased by several orders of magnitude. From impedance spectroscopy analysis, the total conductivity of the grains and grain boundaries and their respective activation energies were determined without the electrode effects that could impede ionic transfer. An electron transference number was also estimated, ranging between 6.5% and 7.3% for 13 wt%  $\text{TiO}_2$  and between 0.4% and 0.7% for 30 wt%  $\text{TiO}_2$  in the coating. Because of the high electronic contribution to the total conductivity, the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  coating could be a new candidate material to obtain superior electrical conductivity as well as corrosion and wear resistances.

**Keywords:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , Electrical conductivity, Plasma sprayed coating

### 1. 서론

플라즈마 용사로 제조되는  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  코팅은 기계부품의 내마모성, 내부식성을 향상시키는 용도로 널리 사용되고 있다 [1-8]. 섬유산업, 제지산업, 기계산업에서 사용되는 부품의 코팅에 필요한 부착강도, 내스폴링성, 내마모성, 내균열성 등 기계적·화학적 관점에서  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  코팅에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다 [5-8]. 최근에는 가솔린 엔진 내부의 부식성 환경에서 열차폐 코팅으로의 가능성이 연구되고 있는가 하면 서스펜션 플라즈마 스프레이 기법을 적용하여 나노 크기의 입자를 가지는  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  코팅을 제조하여 내마모성을 향상시키는 연구 또한 진행되고 있다 [1,6,8]. 이와 같이 플라즈마 용사된  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  코팅 관련 연구는 소재의 내마모성, 내부식성과 같은 기계적·화학적 특성에 주목한 연구가 대부분이다. 일부 소결된 복합체 혹은 PVD법으로 제조된 반도체소자의 고유전율 막의 유전율 변화와 누설전류에 대한 연구가 있었지만 플라즈마 용사 코팅된  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계의 전기적 특성에 관련된 연구는 매우 부족한 실정이다 [9-12].

플라즈마 용사는 3,000도 이상의 플라즈마 제트에 그 래놀화된 원료를 분사하여 용융시키고 이를 고속으로 플라즈마 제트에서 이동시켜 기판에 코팅을 형성하는 공정이다 [13-16]. 플라즈마 제트에 세라믹 원료를 원활히 공급하기 위하여 원하는 조성의 세라믹 원료를 수십  $\mu\text{m}$  크기로 구형화된 그레놀을 사용한다 [13]. 그레놀이 플라즈마 제트에서 녹아 기판에 고속으로 부딪혀 코팅층을 형성하게 되면 급냉되고 고상화되어 코팅이 형성된다. 이 과정에서 열역학적으로 불안정한 결정상이 생성되기도 하고, 많은 기공이 생성되기도 한다 [13]. 최근에는 이러한 용사코팅기술을 이용하여  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  코팅을 절연체인 반도체 장비용  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 부품 위에 증착하여

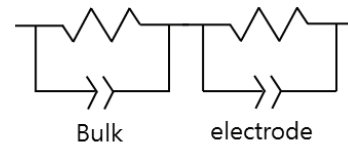
a. Corresponding author; [smlee@kicet.re.kr](mailto:smlee@kicet.re.kr)

정전기 방지막을 형성하는 기술이 산업현장에서 응용되고 있다. 이와 더불어 세라믹 고유의 내마모성, 내부식성 특히 불소계 플라즈마에 대한 내식성을 유지하면서도 전기적 특성을 요구하는 응용처가 탐색되고 있다.

본 연구에서는  $TiO_2$ 의 함량이 6, 13, 30 wt%인  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  코팅을 열팽창계수가 유사한 Ti 모재 위에 플라즈마 용사법으로 증착하고 결정상의 발달과 전기적 특성을 분석하였다. 코팅의 상부전극으로 전극을 통한 이온의 전도를 억제하는 백금을 증착하였고 DC 전도도, 임피던스 분석을 실시하였다. 임피던스 스펙트럼을 소프트웨어적으로 분석하여 전극 효과가 제거된 코팅층의 총전도도와 활성화 에너지를 구하고자 하였다. 이를 이용하여 총전도도에서 전자 전도도가 차지하는 비중을 나타내는 전자 transference number를 구하였다. 본 논문에서는 이러한 결과를 바탕으로  $TiO_2$ 의 첨가가  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  코팅의 전기적 특성에 미치는 영향을 토의하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는  $TiO_2$  함량을 6, 13, 30 wt%로 달리한  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  원료 분말을 평균 크기 약 30  $\mu m$  크기로 그래놀(99.9%, Kceracell Co., Korea)화하여 사용하였다. 그래놀을 아크 플라즈마 용사기(SG100, Plaxair, USA)의 플라즈마건으로 분사하여 Ti 재질의 기판 위에 코팅을 실시하였다. 코팅조건은 아크 전압 40 V, 기판과 플라즈마건 사이의 거리를 110 mm로 고정하고 플라즈마건을 기판 위에서 왕복하며 코팅을 실시하여 코팅의 두께가 약 150~200  $\mu m$ 가 되도록 하였다. 코팅된 시편의 결정상을 분석하기 위하여 X-ray diffractometer (D/MAX 2000, Rigaku, Japan)를 사용하였다. 소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 코팅층의 단면을 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6700F, Jeol, Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 금속모재 위에 코팅된 시편 위에 백금스퍼터를 이용하여 직경 20 mm의 상부 백금 전극을 형성하였다. 코팅기판은 Ti 금속이므로 코팅의 하부에는 별도의 전극을 형성하지 않았다. 전극이 형성된 시편을 온도 조절이 가능한 로에 삽입하고 100~250°C 구간에서 AC 임피던스와 DC 저항을 측정하였다. 원하는 온도 구간에서 임피던스 분석기(SI 1260, solartron, UK)와 고저항 어댑터(1296, solartron, UK)를 이용하여 0.1 V의 전압으로 10 mHz ~ 2 MHz 구간에서 AC 임피던스 변화를 관찰하였다. 측정된 임피던스 결과를 소프

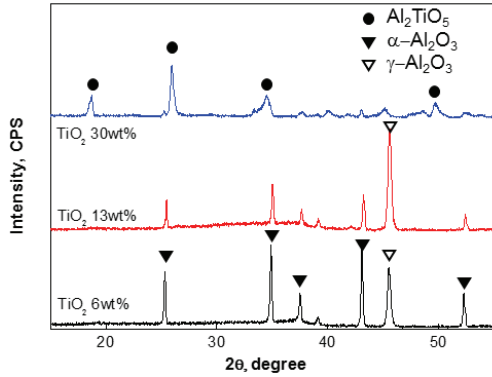


**Fig. 1.** Equivalent circuit used for impedance spectrum fitting: serially connected two parallel elements of a resistor and a constant phase element.

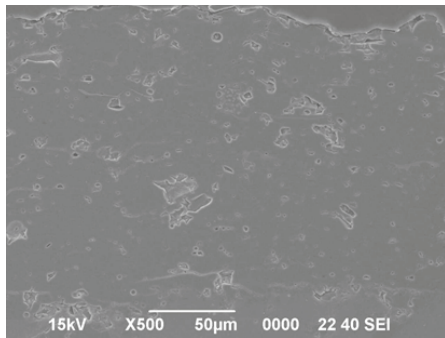
트웨어(Zview ver. 3.1c, Scribner Asso., USA)를 이용하여 분석하였다. 전극으로 백금과 Ti이 사용되었으므로 전극에서 이온 blocking이 일어날 것을 예상하여 그림 1과 같이 두 개의 RC 회로가 직렬로 연결된 등가회로를 이용하여 코팅층의 저항과 전극에서 전자전도에 기인하는 저항을 분리하고자 하였다. 13, 30 wt%를 첨가한 시험편의 경우에는 용이하게 분리가 가능하였으나 6 wt% 시험편의 경우에는 두 회로의 완화 시간(relaxation time)이 유사한 이유로 분리의 정확도가 크게 낮아 분석에서 제외하였다. 또한 소스메터(2635B, Keithley, USA)를 이용하여 0.1 V 전압을 인가한 후 6 wt%  $TiO_2$ 가 첨가된 경우 2,000초, 13 wt%가 첨가된 경우 1,000초, 30 wt%가 첨가된 경우 300초간 전류를 측정하고 시험편의 DC 전도도를 측정하였다. 이는 각각 시험편의 비저항이 크게 차이가 나고 DC 전류가 일정한 값에 도달하는 시간이 크게 차이가 나기 때문이었다. 시험편에 인접하여 설치된 K-type 열전대로 측정된 시험편의 온도는 모든 측정에서  $\pm 0.5^\circ C$  이내에서 안정적으로 유지되었다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 코팅된 시험편의 주 결정상이  $TiO_2$ 의 함량이 증가함에 따라  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 에서  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $Al_2TiO_5$ 로 변화하는 것을 보여주고 있다. 6 wt%  $TiO_2$ 를 첨가한 시험편은  $\alpha$ - $Al_2O_3$ 가 주 결정상이고  $\gamma$ - $Al_2O_3$ 가 부결정상으로 보이나,  $TiO_2$ 의 함량이 13 wt%로 증가함에 따라  $\gamma$ - $Al_2O_3$ 의 피크가 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나  $TiO_2$ 의 함량이 30 wt%로 증가하면  $Al_2TiO_5$  결정상이 주 결정상으로 나타나고  $\alpha$ - $Al_2O_3$ ,  $\gamma$ - $Al_2O_3$  결정상은 소량 생성되는 것으로 나타났다. 플라즈마 용사는 3,000°C 이상의 고온의 플라즈마에서 세라믹 그래놀을 급속히 용융시키고 이를 기판 위에서 급냉하는 공정으로 코팅이 이루어진다. 따라서 열역학적으로 안



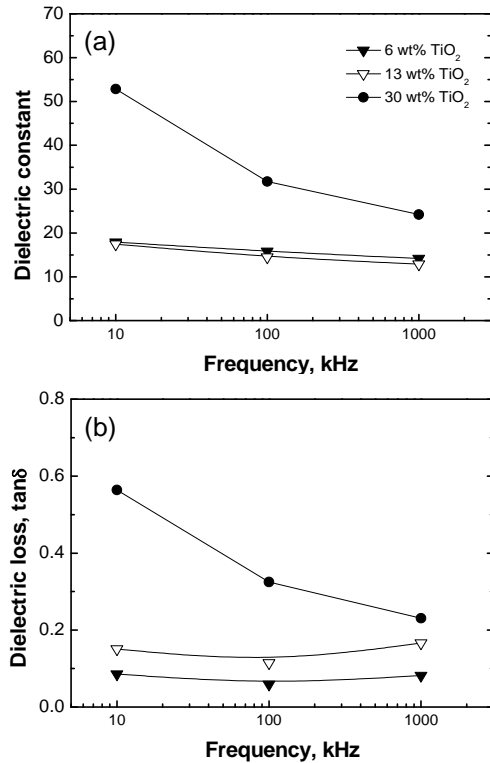
**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  coatings.



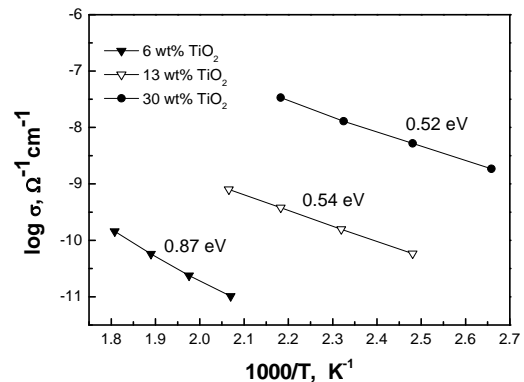
**Fig. 3.** Microstructure of a plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  coating with  $\text{TiO}_2$  of 6 wt%.

정한  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 의 생성비와는 다른 결정상의 종류와 비가 생성될 수 있어 준안정(metastable)한  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이 생성되는 것을 알 수 있다. 그림 3은 코팅된 시험편의 미세구조를 보여주고 있다. 다수의 기공을 포함하는 전형적인 용사코팅의 구조를 보여주고 있다.

그림 4는 시험편의  $\text{TiO}_2$  함량에 따라 통상적인 병렬 연결의 RC 회로를 가정하고 상온에서 계산된 겉보기 유전 상수와 유전 손실을 보여주고 있다. 6, 13 wt%  $\text{TiO}_2$ 가 첨가되었을 경우 10 kHz ~ 1 MHz 주파수 범위에서 유전상수는 13~17 사이로 크게 변화하지 않으나 30 wt%가 첨가된 경우 24~52로 크게 증가함을 알 수 있다. 유전 손실의 경우  $\text{TiO}_2$ 의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 볼 수 있다. 그림 5는 DC 전도도가  $\text{TiO}_2$ 의 함량에 크게 의존하고 있음을 보여주고 있다.  $\text{TiO}_2$ 의 함량이 6 wt%인 경우  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 주 결정상이고 매우 절연성이 높으나  $\text{TiO}_2$ 의 함량이 증가함에 따라 수 order의 크기로 DC 전도도가 증가하는 것을



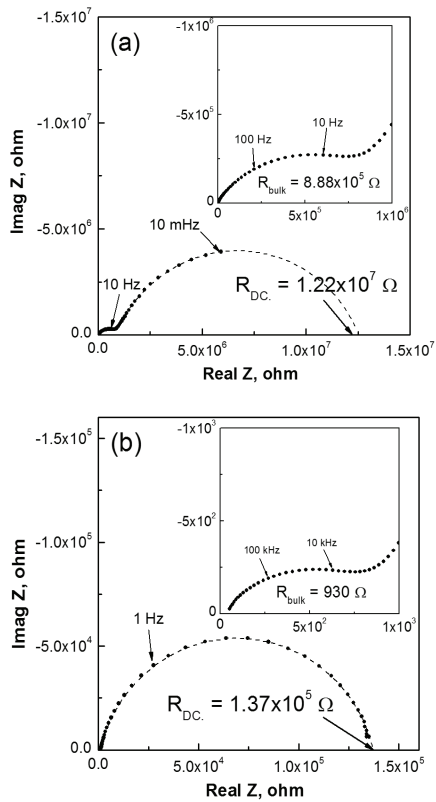
**Fig. 4.** Dielectric constants and losses of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  coatings at room temperature.



**Fig. 5.** Variation of DC conductivities of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  coatings.

보여주고 있다. 또한 DC 전도도의 활성화 에너지도  $\text{TiO}_2$  함량이 증가할수록 0.87, 0.54, 0.52 eV로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. DC 전도도의 변화를 이해하기 위하여 임피던스를 측정하고 일부 온도에서의 스펙트럼을 그림 6에 나타내었다.

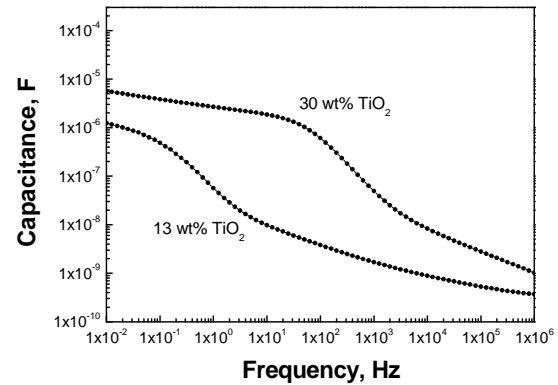
$\text{TiO}_2$  함량이 6 wt%로 낮은 경우 전극에 의한 반원



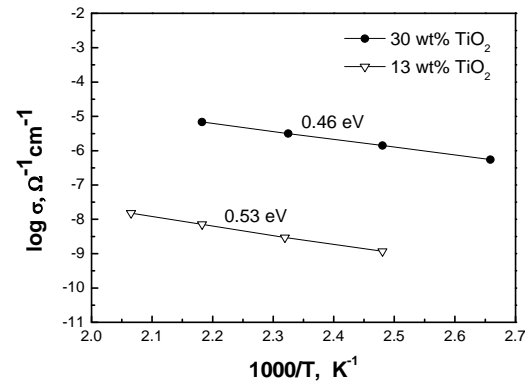
**Fig. 6.** Impedance spectrum of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  coatings at  $185^\circ\text{C}$  with different  $\text{TiO}_2$  content. (a) 13 wt% and (b) 30 wt%.

과 코팅층의 반원이 쉽게 구별이 가지 않았다. 그러나  $\text{TiO}_2$  함량이 13, 30 wt%인 경우 두 개의 뚜렷한 반원을 구별할 수 있었다. 코팅 층에 기인한 반원이 이온 blocking 전극에 기인하는 반원과 뚜렷이 구별되는 것을 볼 수 있었다.

임피던스 스펙트럼에서 주파수에 따른 반원의 원인을 분석하기 위하여 측정주파수에 따른 겉보기 축전 용량을 그림 7에 나타내었다. 이를 그림 6의 임피던스 스펙트럼과 비교하여 보면 임피던스 스펙트럼의 고주파 영역에서 관찰되는 반원의 주파수 영역에서도 꾸준히 축전 용량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 해당 고주파수 영역에서 코팅층을 구성하는 입자의 dipole 분극에 의한 축전 용량뿐만 아니라 코팅층 내부의 입계 또한 축전 용량에 기여한 것으로 볼 수 있다. 다만 입자와 입계의 완화 시간 차이가 크지 않아 그림 6에서처럼 입자와 입계의 효과가 합쳐져 고주파에서 하나의 반원으로 나타난 것으로 볼 수 있다. 한편 저주파수에서 관찰되는 반원에 해당하는 영역에서 관찰되는



**Fig. 7.** Apparent capacitance of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  coatings at  $185^\circ\text{C}$  with different  $\text{TiO}_2$  content.



**Fig. 8.** Variation of bulk total conductivities of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  coatings.

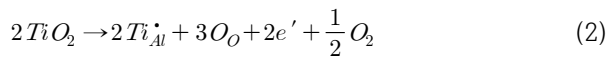
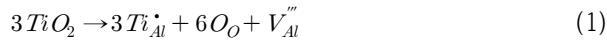
축전 용량의 지속적인 증가는 전극에 의한 이온 blocking 효과로 볼 수 있다. 왜냐하면 스펙트럼 시뮬레이션을 통하여 초저주파수에서 예상되는 임피던스 값이 DC로 측정한 저항 값과 거의 일치하는 것을 볼 수 있기 때문이다(그림 6).

본 실험에서 사용한 백금전극, Ti 기판은 금속 전극으로서 전자 캐리어만을 통과시킬 수 있고 전극을 통한 이온의 흐름은 차단된다. 따라서 저주파에서 관찰된 반원은 이온 blocking 전극의 효과로 전자 캐리어만이 전극을 통과하고 이온의 공간전하 축적이 일어남을 보여주는 것으로 해석할 수 있다.

임피던스 분석의 고주파 영역의 반원의 저항으로부터 이온 blocking 전극의 효과를 제외한 코팅층의 총 전도도(total conductivity)의 온도에 따른 변화를 그림 8에 나타내었다.  $\text{TiO}_2$ 의 함량이 6 wt%인 경우 고주파 반원을 구별하기 어려워 13, 30 wt%  $\text{TiO}_2$ 가 첨

가된 시험편만 그림에 나타내었다.  $TiO_2$ 의 함량이 증가함에 따라 코팅층의 총전도도가 크게 증가하고 활성화 에너지는 0.53, 0.46 eV로 감소함을 볼 수 있다.

$TiO_2$  함량이 증가함에 따라 결정상이 변화하는 것이 이유가 될 수 있으나 한편으로는 Ti의 함량이 Al을 포함한 격자 내에서 증가하기 때문으로도 해석될 수 있다. 일반적인 소결체와 달리 플라즈마 용사의 경우  $TiO_2$ 를 포함하는 용융액적이 기판 위에서 급냉하면서 코팅이 이루어지기 때문에 입자 내의  $TiO_2$ 의 함량이  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  상태도에서 예측하는 바와 달리 준안정하게 높을 가능성이 있다. 이때  $TiO_2$ 는 가장 간단한 경우 아래와 같은 반응으로 격자 내로 고용될 것으로 예상된다.



식 (1)은 ionic compensation이 일어난 경우를 대표적으로 나타내며 식 (2)는 electronic compensation이 일어난 경우의 간단한 예를 나타낸다. 식 (1)에서처럼 Ti의 용해도가 증가하면 산소공공의 농도가 증가하고 산소공공에 의한 이온전도도가 증가할 수 있으며 따라서 임피던스의 고주파 반원의 크기가 감소하는 것으로 나타날 수 있다. 또한 식 (2)에서처럼 electronic compensation이 일어난 경우 전자의 농도도 증가할 수 있다. 플라즈마 용사처럼 초고온의 플라즈마에 세라믹이 노출되어 용융되는 경우 산소가 선택적으로 휘발하여 산소의 함량이 낮아지는 현상이  $Y_2O_3$  플라즈마 용사에서 관찰되었다 [16]. 이때 나타나는 비화학양론적인 산소 감소로 인한 전자의 증가는 DC 전도도의 증가 즉 임피던스 스펙트럼에서 저주파의 반원이 실수축과 만나는 임피던스의 감소로 나타날 수 있을 것으로 예상된다.

총전도도에서 차지하는 전자 전도도의 비, 즉 전자 transference number를 구하였다. 전극 효과를 제외한 총전도도를 나타내는 임피던스 스펙트럼의 고주파 반원의 크기와 이온 blocking 전극 효과에 기인하는 저주파 반원의 크기로부터 구한 전자 전도도를 이용하여 transference number를 계산하고 그림 9에 나타내었다. 동시에 13 wt%  $TiO_2$ 를 첨가한 시험편의 시간에 따른 DC 전류곡선으로부터 100 msec 이내에 측정된 첫 번째 값과 1,000초 후에 측정된 전류 값의 비로부터 구한 전자전도의 transference number를 참고로 같이 나타내었다. DC로부터 구한 값의 경우 첫 번

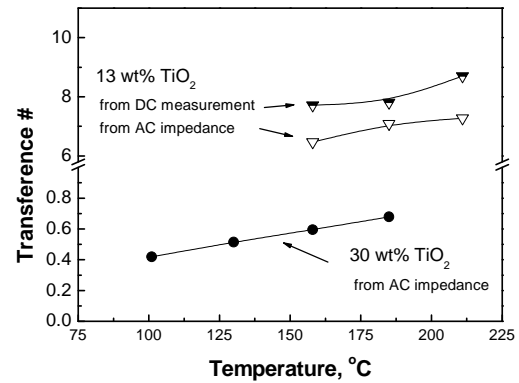


Fig. 9. Electronic transference numbers calculated from impedance and DC measurement for plasma sprayed  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  coatings.

째 전류 값이 총전도도를 정확히 나타내지 못하는 경우가 있어 대략적인 실험값의 의미를 가지고 있지만 임피던스 해석으로부터 구한 결과와 유사한 값을 보여 주고 있다. 분석 결과 측정이 진행된 온도 구간에서  $TiO_2$ 의 함량이 13 wt%인 경우 전자 전도도가 총전도도에서 차지하는 비중은 약 6.5~7.3%이고  $TiO_2$ 의 함량이 30 wt%인 경우 약 0.4~0.7%인 것으로 나타났다.  $TiO_2$ 이 30 wt%인 경우 전자 전도도의 비중은 낮지만 총전도도가 13 wt% 시험편보다 약 1,000배 정도 높기 때문에 DC 전도도는 크게 낮아진 것으로 보인다. 이러한 실험 결과에도 불구하고  $TiO_2$ 의 함량에 따른 전자 transference number의 변화가  $TiO_2$ 의 함량의 변화, 코팅층의 결정상 변화 혹은 비화학양론 효과 중에서 어느 쪽에 더 큰 영향을 받았는지 분명하지 않다. 대기분위기에서 소결한  $Al_2TiO_5$ 의 경우 상온에서  $10^{11}$  ohm-cm 대의 높은 비저항을 가지고 있다 [17]. 또한  $\gamma$ - $Al_2O_3$ 는 일반적으로 우수한 절연체로 알려져 있는 것을 고려하면 용사코팅공정에서 발생하는 초고온 분위기가 코팅층의 비화학양론에 영향을 미치고 이는 코팅층의 DC 전기적 특성에도 영향을 미친 것으로 추정해 볼 수 있다.

기존  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  코팅은 주로 내식성과 내마모성 위주의 응용처에서 널리 사용되어 온 소재이다. 일반적으로 절연체인 세라믹과 전자전도체인 금속 사이에서 중간 정도의 전자전도체를 가진 소재를 쉽게 발견하기 어렵다. 본 연구에서  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  코팅은 일반적인 절연 세라믹과 비교하여 상당히 높은 수준인 수% 정도의 전자전도 기여가 있음을 실험적으로 확인하였다. 따라서  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  코팅은 세라믹 고유의 내식성, 내마모성을 유지하면서도 대전 방지 등 영역에서 필요한

전기적 특성을 제공할 수 있음을 확인하였다. 특히 이러한 결과는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  코팅이 불소계 플라즈마에 대한 내식성을 가지면서도 전기적 연결 혹은 전기 전도도가 필요한 반도체 식각, 증착장비의 챔버 내 부품을 제조하는 데 응용될 수 있음을 시사한다.

#### 4. 결론

플라즈마 용사된  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 계 결정상과 코팅의 전기적 특성을  $\text{TiO}_2$ 의 첨가량에 따라 분석하였다.  $\text{TiO}_2$ 의 함량이 증가함에 따라 주 결정상이  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 로 변화하는 것이 관찰되었다.  $\text{TiO}_2$ 의 첨가량이 증가할수록 DC 전도도가 크게 높아지고, 전극 효과를 제외한 코팅층의 총전도도 또한 높아졌다. 총전도도 중 전자 전도도가 기여하는 부분인 전자 transference number가  $\text{TiO}_2$  13 wt% 첨가한 경우 6.5~7.3%이고  $\text{TiO}_2$ 의 함량이 30 wt%인 경우 약 0.4~0.7%인 것으로 나타났다. 이러한 결과는 격자 내에 용해되는 Ti의 함량의 증가와  $\text{TiO}_2$ 의 함량 증가에 따른 결정상 변화뿐만 아니라, 플라즈마 용사 과정 중의 산소 휘발에 따른 비화학양론적 효과 또한 있을 것으로 추정되었다. 본 연구에서  $\text{TiO}_2$ 의 함량 제어를 통하여 코팅층의 전기 전도도를 제어할 수 있음을 보임에 따라 내식성, 내마모성을 가지는 세라믹을 도전성이 요구되는 새로운 응용처에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

이 성과는 산업통상자원부 핵심소재원천기술개발사업(과제명: 내플라즈마용 고밀도 세라믹 코팅 소재 및 분사공정 기술 개발)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

#### REFERENCES

- [1] E. Klyatskina, L. Espinosa-Fernández, G. Darut, F. Segovia, M. D. Salvador, G. Montavon, and H. Agorges, *Tribol. Lett.*, **59**, 7 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11249-015-0530-5>]
- [2] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings* (Wiley, Hoboken, 2008).
- [3] Th. Lampe, S. Eisenberg, and E. R. Cabeo, *Surf. Coat. Technol.*, **174**, 1 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00473-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00473-0)]
- [4] Y. Wang, S. Jiang, M. Wang, S. Wang, T. D. Xiao, and P. R. Strutt, *Wear*, **237**, 176 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00323-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00323-3)]
- [5] L. T. Kabacoff, *AMPITAC Newsl.*, **6**, 37 (2002).
- [6] L. L. Shaw, D. Goberman, R. Ren, M. Gell, S. Jiang, Y. Wang, T. D. Xiao, and P. R. Strutt, *Surf. Coat. Technol.*, **130**, 1 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00673-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00673-3)]
- [7] M. Wang and L. L. Shaw, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 34 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.04.057>]
- [8] N. B. Dahotre and S. Nayak, *Surf. Coat. Technol.*, **194**, 58 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.05.006>]
- [9] S. K. Jia, Y. Zou, J. Y. Xu, J. Wang, and L. Yu, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **25**, 175 (2015). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63593-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63593-2)]
- [10] V. Somani and S. J. Kalita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 2372 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01797.x>]
- [11] S. Addepalli, L. G. Kolla, and U. Suda, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **57**, 137 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.10.019>]
- [12] M. Nakamichi and H. Kawamura, *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium* (ASM International, Materials Park, OH, USA, 2001) p. 1039.
- [13] J. R. Davis, *Handbook of Thermal Spray Technology* (ASM International, USA, 2004).
- [14] P. Ctibor, Z. Pala, J. Sedláček, V. Štengl, I. Píš, T. Zahoranová, and V. Nehasil, *J. Therm. Spray Technol.*, **21**, 425 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11666-012-9747-0>]
- [15] G. M. Ingo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 381 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06891.x>]
- [16] S. J. Park, J. K. Lee, Y. S. Oh, S. Kim, H. Kim, and S. M. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.*, **53**, 641 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.4191/kcers.2016.53.6.641>]
- [17] R.S.S. Maki and Y. Suzuki, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 1 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15098>]