

## 알루미늄 용사코팅의 불소실리콘 봉공재 적용에 따른 전기화학적 및 캐비테이션 특성 평가

한 민 수<sup>†</sup>·이 승 준·장 석 기·김 성 중

목포해양대학교 기관시스템공학부  
(2010년 12월 13일 접수, 2010년 12월 30일 수정, 2010년 12월 30일 채택)

### Electrochemical and Cavitation Characteristics of Al Thermal Spray Coating with F-Si Sealing

Min Su Han<sup>†</sup>, Seung Jun Lee, Seok Ki Jang, and Seong Jong Kim

Division of Marine System Engineering, Mokpo Maritime University, Mokpo, Korea  
(Received December 13, 2010; Revised December 30, 2010; Accepted December 30, 2010)

Marine transportation by ships is characterized by remote, large-volume and lower rates than the others carry system. Ships account for over 80% of all international trading, and marine transportation is an internationally competitive, strategic, and great national important industry. The construction of larger and faster ships has brought about many problems such as cavitations and erosion corrosion. Cavitations and erosion corrosion make damages on materials and leads to break down members due to continuous physical contacts with shock waves and fluids from the generation and extinction of air bubbles in sea water vortex. The steel used for ship constructions was spray-coated with Al wire, and additionally sealed with fluorine silicone sealing material. Results of experiment, corrosion resistance of sealed thermal spray coating was improved, however in cavitation resistance, the large effect was not appeared. Accordingly, this study applied for thermal spray coating to provide better electrochemical characteristics and corrosion resistance in marine environment.

**Keywords** : thermal spray coating, cavitation, corrosion, sea water

## 1. 서 론

선박에서 타는 추진기 바로 뒤에 위치하여 운항 시에 프로펠러 회전으로 발생하는 캐비테이션(공동)현상, 침식부식, 와류 등과 같은 대단히 가혹한 부식 환경에 노출되어 있다. 타의 손상으로 인해 선박이 조종성을 상실하면 충돌과 좌초는 물론 침몰로 이어져 선적화물과 선박에 의한 2차적인 환경오염 및 인명피해를 유발할 가능성이 높다. 금속 부식은 유속, 와류 등에 의한 영향을 크게 받기 때문에 유속이 증가하면 부식속도가 현저히 증가하게 된다.<sup>1)~2)</sup>

임 등은 선박의 운항 중에 발생하는 Pb 합금의 캐비테이션 침식 손상방지를 위해 다양한 운항유 조건에서 캐비테이션 부식실험을 실시하여 무게감량, 무게감소율, 최대 침식율 등을 관찰하였으며,<sup>3)</sup> 이 등은 상업적으로 이용 가능한 유기/무기 코팅물질을 사용하여 타와 선체의 캐비테이션 저항성을 관찰하였다.<sup>4)</sup> 선박의 타는 전진 시 해수와 부딪쳐 발생하는

부식과 회류하여 되돌아오는 와류에 의한 부식도 심각하다.<sup>5)~6)</sup> 이 때 희생양극을 이용한 방식법<sup>7)</sup>인 경우 수명이 현저히 저하하며, 외부전원법에 의한 방식 적용 시 방식전류 밀도가 증가하는 경향이 있어 타의 부식속도를 가속화시키고 있다. 타의 캐비테이션 현상에 대한 원인을 규명하기 위하여 타 주위 유동을 해석하려는 연구가 다수 이루어졌으나 아직 효과적으로 억제할 수 있는 방법을 찾지 못하여 주로 타판에 스테인리스 강판을 덧대어 부식을 지연시키는 임시 방편적인 방법을 사용하고 있는 실정이다. 본 연구에서는 Al 와이어(wire)를 고온에서 용해 후 고속 분사시켜 모재에 증착시키는 열용사 코팅 기술을 실제 선박용 재료인 KR-RA강에 적용하였다. 또한 해양 환경의 침수부위 및 폭로부위에 도장 시 염수 및 흑한, 고열 등의 가혹한 환경에서도 장기간 유지되고 해양 생물의 부착방지 효과도 우수한 불소실리콘계(F-Si) 봉공재를 사용하여 전기화학적 및 캐비테이션 실험을 통해 해양 환경하에서의 내부식성 및 내캐비테이션성에 관하여 연구하였다.

<sup>†</sup> Corresponding author: mp949@mmu.ac.kr

**Table 1. Thermal spray coating conditions**

Equipment	KMS-300 Arc spray machine	
Coating materials	Al (purity; 99.94%)	
Sealing materials	Fluorine silicone (Fluorsilicone resin, Ethylacetate, Propylene glycol mono methyl ether, Sulfur, Copper catalyzer)	
Spray traveling speed	10cm/s	
Air pressure	5~6kgf	
Wire traveling speed	12m/min	
Sealing method	painting with brush	
Drying method	Spray coating	Room temperature
	Sealer coating	Heating

## 2. 실험 방법

KR-RA강에 대하여 Al 와이어를 사용하여 용사를 실시하였으며, 코팅 전 샌드 블라스팅(sand blasting) 과정을 거쳐 시험편 표면의 이물질이나 스케일(scale) 등을 제거하고 밀착성 향상을 위하여 표면에 조면형성제(粗面形成劑)를 도포하였다. Table 1은 실험조건을 나타낸 표이다.

전기화학 실험용 시험편은 2 cm X 2 cm로 절단하여 자체 제작한 홀더에 삽입하여 1.13 cm<sup>2</sup>를 노출시킨 뒤 천연해수에서 실시하였다. 자연전위 측정 실험은 86,400초 동안 실시하여 시간 경과별 전위를 측정하였다. 분극실험은 기준전극으로 은/염화은 전극(Ag/AgCl)을, 대극은 백금전극(Pt)을 사용하여 2 mV/s의 주사속도로 실시하였으며, 양분극실험은 개로전위에서 +3.0 V까지, 음분극실험은 개로전위에서 -2.0 V까지 실시하였다. 정전위 실험은 멀티채널 포텐쇼/갈바노 스타트(potential/galvanostat)를 이용하여 실험하였으며, 해수용액에서 일정 전위로 양분극과 음분극 시킨 후 3,600초 동안의 전류밀도 변화와 실험 종료 후의 전류밀도를 각 조건별로 비교하여 평가하였다.

용사코팅된 시험편을 미시적으로 분석/평가하기 위하여 주사전자현미경(SEM)과 3차원 전자 현미경을 통해 표면의 부식양상을 다양한 배율에서 측정하여 상호 비교, 분석하였다. 캐비테이션 실험은 ASTM-G32 규정에 의거하여 압전 효과를 이용한 진동발생 장치를 사용하였으며, 시험편은 진동자의 혼에 대향하도록 거치대에 고정하고 1 mm의 거리를 유지하도록 하였다. 그리고 무게 측정을 위해 실험 시작 전과, 종료 후 초음파 세척기로 시험편을 세척하여 건조기에 50 °C에서 24시간 동안 건조시킨 후 캐비테이션에 의한 표

면 손상 정도를 알아보기 위하여 무게감소량(g/hour)을 측정하였다.

## 3. 연구결과 및 고찰

Fig. 1은 Al 용사코팅과 Al 용사코팅에 F-Si 봉공재로 실링(이하 Al 용사코팅 + F-Si 실링)한 시험편의 표면과 단면을 촬영한 사진이다.

표면관찰 결과, Al 열용사 코팅된 경우 용사입자가 모재와 충돌하며, 동시에 응고가 진행되어 방사형의 형상이 관찰되었고, 부분적으로 기공이나 산화물 등의 계재물로 보이는 듯하나 이는 용사층이 적층되었기 때문이라 할 수 있다. 코팅층 내에 이러한 기공 또는 결함, 불완전 도포가 많을 경우 해수의 침투로 인하여 내식성이 저하하기 때문에 Al 용사코팅된 표면에 실링(sealing)을 하거나 도장, 쇼트피닝 기술을 적용하여 내식성을 향상시키는 경우도 있다.<sup>8)-9)</sup> 이러한 Al 용사코팅층은 F-Si 봉공재를 사용하여 실링한 경우 Al 용사 코팅만 실시한 경우에 비해 현미경 관찰만으로도 거칠기가 작아짐을 관찰할 수 있었다. 표면 거칠기 평가 결과, 단순 Al 용사코팅된 시험편은 15.69 Ra( $\mu\text{m}$ ), Al 용사코팅 + F-Si 실링된 시험편은 13.74 Ra( $\mu\text{m}$ )로 나타나 F-Si 실링에 의해 표면의 거칠기가 작아지는 경향을 나타냈다. 또한 Al 용사코팅 + F-Si 실링을 실시한 경우 미세한 마이크로 크랙이 발견되었다. 이는 봉공재속에 포함된 액체 성분이 건조되면서 증발하여 발생한 것으로 여겨진다. 이러한 마이크로 크랙은 내식성을 저하시키는 원인이 되므로 건조 공정에 관한 추가 연구가 필요하다고 할 수 있다. 단면관찰 결과, 두 시험편 모두 보이드(void)는 관찰되지 않았으며 모재와 코팅층 간의 접착이 양호한 것으로 보인다. 일반적으로 철 구조물에 방식용 재료로 Zn과 Al이 사용 된지는 80년이 넘었으며,<sup>10)</sup> Al은 Zn에 비하여 해양방식에 우수하다는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup> 그러나 용사코팅 시 액체 금속의 유동도가 낮고 기공도가 높아서 접착강도가 저하하는 것으로 알려져 있으나 본 연구결과에서는 접착강도가 우수할 것으로 사료된다.<sup>12)</sup>

Fig. 2는 86,400초 동안의 자연전위 측정 결과를 나타낸 그래프이다. Al 용사코팅된 시험편의 경우 초기에 -0.769 V의 전위를 나타낸 후 미세하게 상승과 하강을 반복하다가 약 20,000초 전후부터 시간 경과에 따라 꾸준히 전위가 비방향으로 이행하였다. 이는 침지 초기에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 Al(OH)<sub>3</sub>와 같은 부동태 피막이 형성되면서 안정된 전위를 형성하다가 그 후 해수 속에 포함되어 있는 염소이온에 의하여 피막이 파괴되면서 전위가 서서히 비방향으로 이행한 것으로 사료된다.<sup>13)</sup> Al 용사코팅 + F-Si 실링된 경우 침지초기에는 대체로 비한 전위를 나타낸 후 대략 8,000초 정도까지 꾸준히 비방향으로 이행한 후 전위가 상승하여 12,000초 이후에

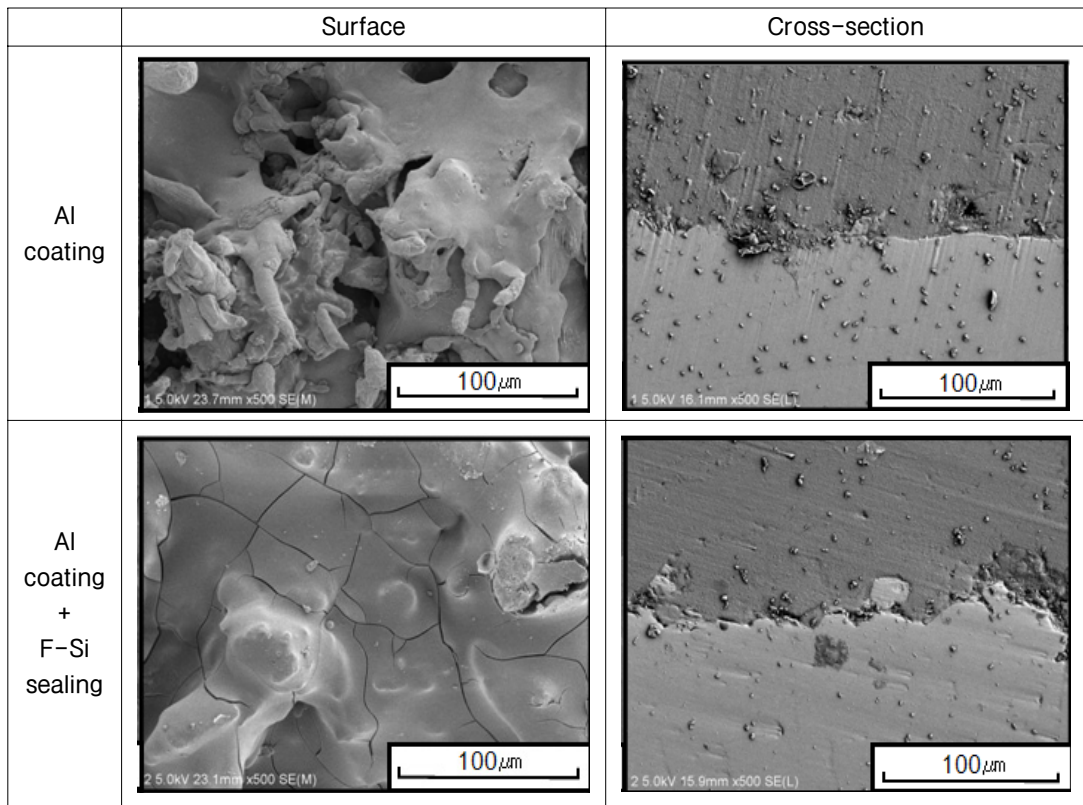


Fig. 1. Surface and cross-section morphologies of Al coating and Al coating + F-Si sealing.

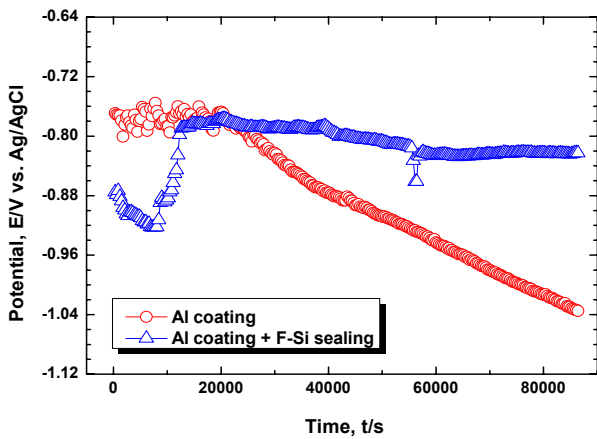


Fig. 2. Potential measurement of Al coating and Al coating + F-Si sealing in seawater.

는 대체로 안정된 경향을 나타냈다. 이는 F-Si 실러가 Al 용사코팅층의 보이드 등을 실링함으로써 염소이온의 침투를 억제하여 안정된 값을 나타낸 것으로 사료된다.<sup>14)</sup> 실험 종료 시 Al 용사코팅과 Al 용사코팅 + F-Si 실링한 경우의 전위는  $-1.034$  V와  $-0.822$  V를 나타내어 F-Si 실링을 함으로써 내식성이 개선된 것으로 여겨진다. 여기에 적용된 Al 용사코팅막은 1차적으로 방식피막으로 작용하여 환경차

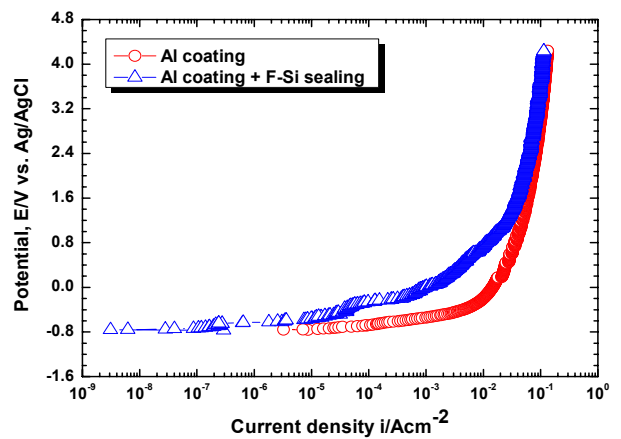


Fig. 3. Anodic polarization curves of Al coating and Al coating + F-Si sealing in seawater.

단효과가 있으며 코팅막 손상 시에는 모재보다 낮은 전위이기 때문에 갈바닉셀을 형성하여 모재를 방식 시킬 것으로 사료된다.

Fig. 3은 Al 용사코팅과 Al 용사코팅 + F-Si 실링한 경우의 해수에서 양분극 경향을 나타내고 있다. 개로 전위에서는 거의 유사한 값을 나타냈으나 Al 용사코팅만 실시한 경우는 부동태 경향은 관찰되지 않았으며 전위 상승에 따라 전류밀

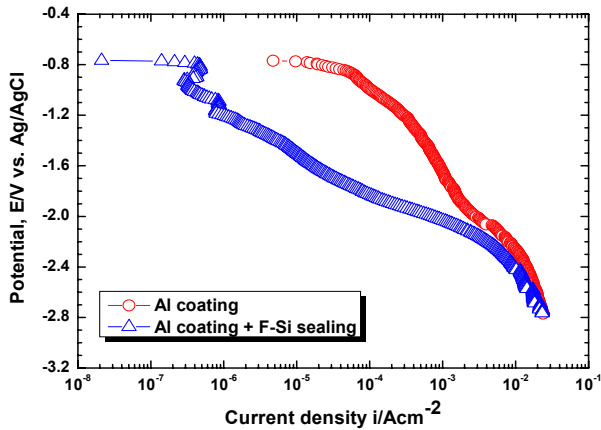


Fig. 4. Cathodic polarization curves of Al coating and Al coating + F-Si sealing in seawater.

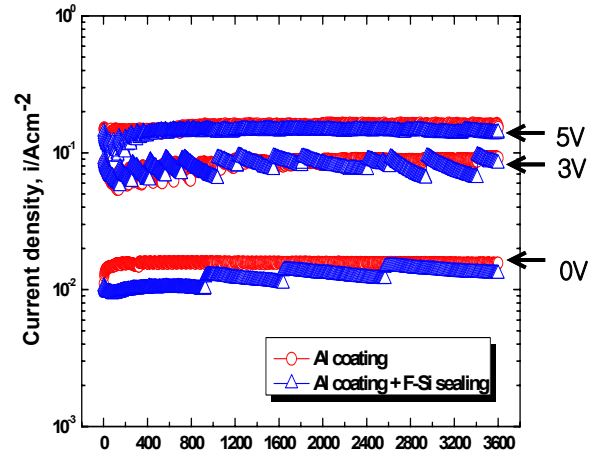
도가 상승하는 경향이 관찰되었다. 그러나 Al 용사코팅 + F-Si 실링한 시편은 전위 상승에 따른 전류밀도 증가 정도가 작아지는 부동태 구간이 나타났다. 대체적으로 실험 시작부터 종료 시까지 Al 용사코팅 + F-Si 실링한 경우의 전류밀도가 Al 용사코팅한 경우에 비해 전 영역에서 낮은 값을 나타냈다.

Fig. 4는 Al 용사코팅과 Al 용사코팅 + F-Si 실링한 경우에 대한 해수에서의 음분극 경향을 나타내고 있다. 역시 개로전위에서는 유사한 값을 나타냈으며, Al 용사코팅된 시편과 Al 용사코팅 + F-Si 실링된 경우는 전위가 -2.4 V까지 비방향으로 이행함에 따라 거의 선형적으로 전류밀도가 상승하는 경향을 나타냈다. 그러나 Al 용사코팅 + F-Si 실링의 경우 Al 용사코팅만 실시한 경우에 비해 동일 전위에서 현저히 낮은 전류밀도를 나타내 월등하게 양호한 경향을 나타냈다. 이후 활성화 분극 영역으로 갈수록 수소의 영향으로 전류밀도 차이가 저하하였다. 모든 적용전위에서 Al 용사코팅 + F-Si 실링된 경우가 상대적으로 낮은 전류밀도 값을 나타내므로 양호한 전기화학적 특성을 나타내 부식방지에 도움이 될 것으로 사료된다.

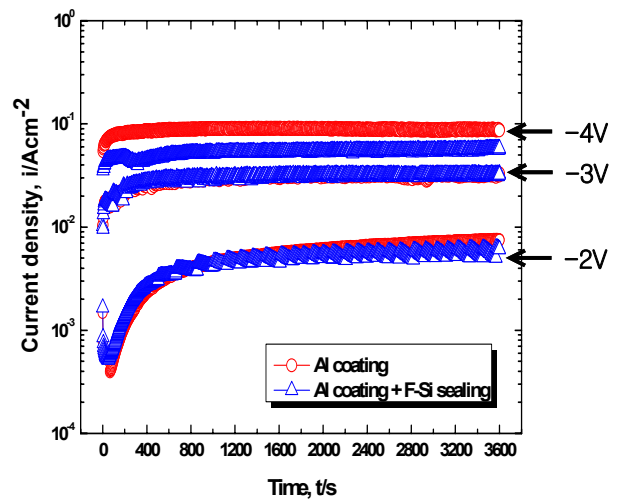
타펠분석을 위해 개로전위에서  $\pm 250$  mV 분극시킨 결과, 두 조건에서 분극 경향은 거의 유사하게 나타났다. Al 용사코팅한 경우( $2.0 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>)에 비해 Al 용사코팅 + F-Si 실링한 경우( $7.2 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>)가 현저히 낮은 부식전류밀도를 나타냄으로써 부식속도가 현저히 개선된 것으로 판단된다.

Fig. 5는 미시적인 부식경향을 파악하기 위하여 다양한 전위에서 3,600초 동안 정전위 실험을 실시하여 시간변화에 따른 전류밀도의 거동을 나타낸 그래프이다.

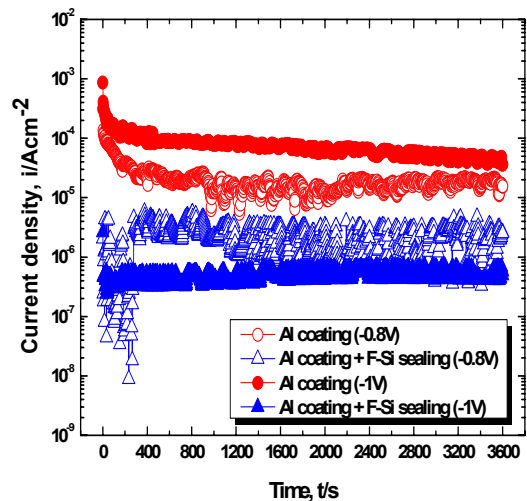
Fig. 5(a)에서 5V의 적용전위에서는 Al 용사코팅의 경우와 Al 용사코팅 + F-Si 실링한 경우는 초기부터 높은 값을 유지하며 안정된 경향을 나타냈다. 본 조건에서는 대단히



(a) Applied potential 0V ~ 5V



(b) Applied potential -4V ~ -2V



(c) Applied potential -1V, -0.8V

Fig. 5. Time-current density curves during potentiostatic experiment of Al coating and Al coating + F-Si sealing in seawater.

높은 전위이기 때문에 용사코팅층에 대한 실링의 효과에는 큰 차이가 관찰되지 않았다. 3 V의 적용전위에서 Al 용사코팅 + F-Si 실링한 경우 약간 전류밀도의 상승과 저하가 반복되기는 하였으나 Al 용사만 실시한 경우와 거의 비슷한 특성을 나타냈다. 0 V의 경우 두 조건 모두 시간 경과에 따라 일정한 값을 유지하였으며, 시험 종료 후 Al 용사코팅 + F-Si 실링을 한 시편이 낮은 전류밀도를 나타내었으므로 내식성이 양호할 것으로 여겨진다.

Fig. 5(b)에서 -4 V의 경우, 실험 초기 전류밀도 상승 이후 종료시까지 일정한 값을 유지하였고, 실링을 실시한 경우가 실시하지 않은 경우에 비해 양호한 특성을 나타냈다. -3 V의 경우 실링의 유무에 관계없이 거의 유사한 값을 나타냈으며, -2 V의 경우 실험시작부터 종료시까지 실링을 실시한 경우가 낮은 전류밀도를 낮게 나타냈다.

Fig. 5(c)에서 -0.8 V의 경우 개로전위에 가까운 전위로 전류밀도의 상승과 하강을 반복하나 전체적으로 F-Si 실링한 경우가 양호한 특성을 나타냈다. 그리고 -1 V의 경우는 대체적으로 초기부터 안정된 값을 나타냈으며, 실링에 의해 현저하게 전류밀도 감소현상이 관찰되었다.

Fig. 6은 다양한 조건에서 정전위 실험을 실시하여 3,600 초 후의 전류밀도의 평균값을 상호 비교한 그래프이다. 적용전위 -0.8 V를 기준으로 양분극과 음분극 시킨 경우 거의 대칭적인 거동을 보여주었다. 실링 유무에 관계없이 -0.8 V에서 가장 낮은 전류밀도를 나타냈는데 이는 자연전위에 가까운 전위이기 때문으로 사료되며 전체적으로 F-Si 실링을 실시한 경우가 낮은 전류밀도값을 나타내어 내식성이 양호할 것으로 판단되나 적용전위가 자연전위에서 멀어질수록 실링의 효과가 나타나지 않음을 알 수 있다.

Fig. 7은 다양한 적용전위에서 정전위 실험을 실시한 후

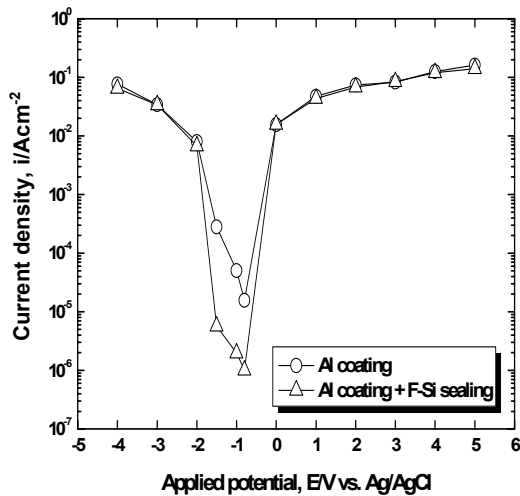


Fig. 6. Comparison of current density after potentiostatic experiment for Al coating and Al coating + F-Si sealing in seawater.

표면 형상을 관찰한 것이다. 4 V의 경우 두 시편 표면에 심한 활성용해반응에 의한 부식이 관찰되었고, 2 V 에서도 활성용해반응에 의해 부식된 형상을 관찰할 수 있으나 Al 용사코팅 + F-Si 실링의 경우 손상이 적게 나타났으며, 실링한 코팅층이 잔존함을 알 수 있다. 용존산소 환원반응에 의한 농도분극 구간에 해당되는 -1 V에서는 손상이 없는 대체적으로 양호한 상태를 나타냈다. -2 V와 -3 V는 활성화 반응에 의한 수소가스의 영향으로 많이 부식이 관찰되었

	Al coating	Al coating + F-Si sealing
4V		
2V		
0V		
-1V		
-2V		

Fig. 7. Surface morphologies after potentiostatic experiment of Al coating and Al coating + F-Si sealing in seawater.

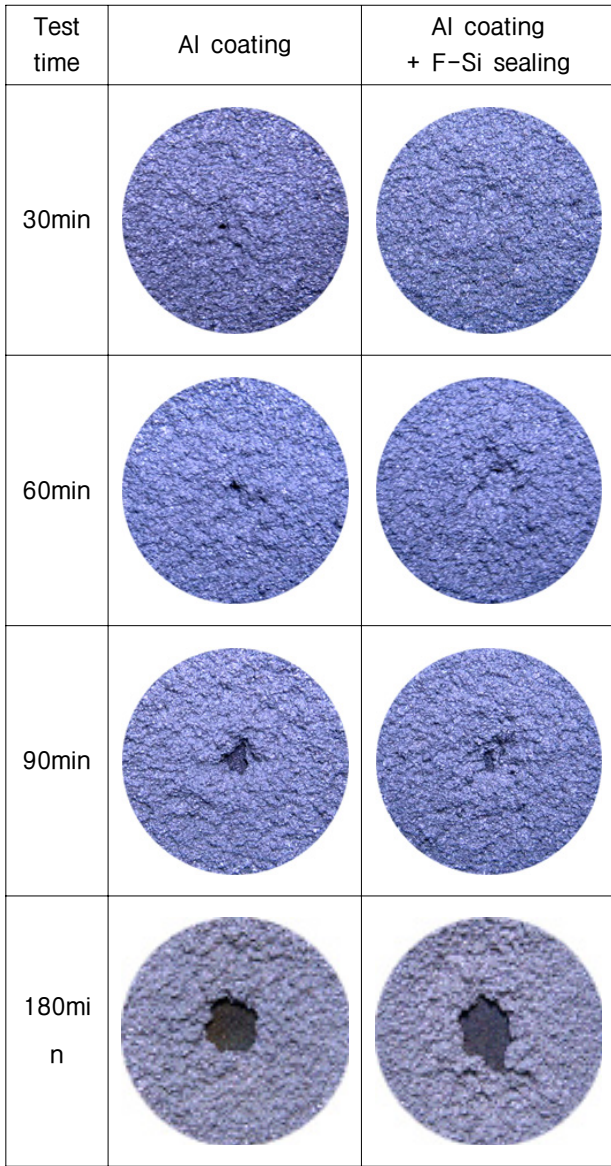
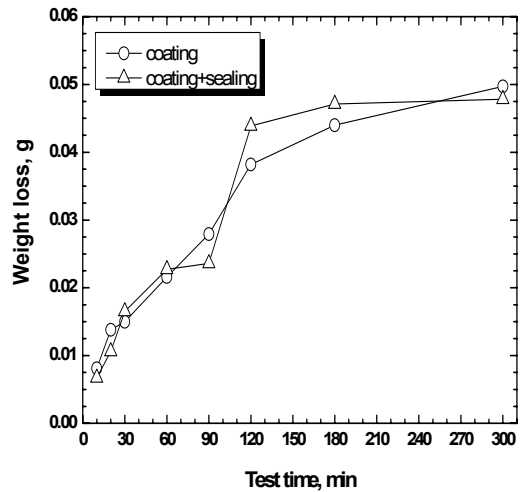


Fig. 8. Surface morphologies after cavitation test of Al coating and Al coating + F-Si sealing in seawater.

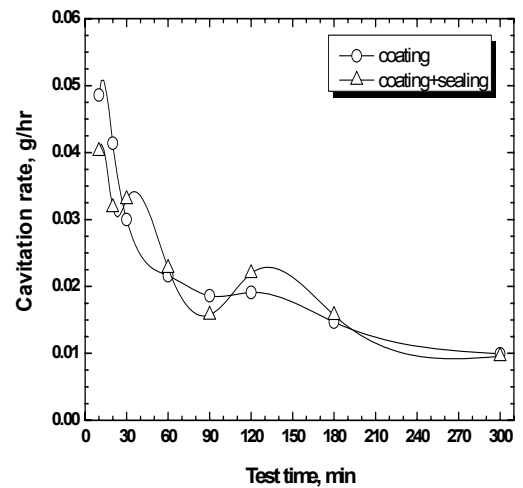
다. 전체적으로 보아 개로전위를 기준으로 적용전위의 차가 커질수록 시편 손상이 많이 되었음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 캐비테이션 실험시간에 따른 시험편의 형상을 나타낸 것이다. 캐비테이션 실험 30분 경과 후 전체적으로 유사하게 약간의 손상만 관찰되었다. 60분 경과한 경우 Al 용사코팅된 경우는 중앙에 깊게 손상된 반면 실링된 경우는 얇게 손상되었음을 알 수 있다. 90분이 지나면서 두 시편 모두 중앙에서 모재가 노출되었다. 이후 시간이 증가함에 따라 손상이 많이 되었음을 알 수 있다. 대부분의 조건에서 유사한 손상 경향을 나타냈다.

Fig. 9는 캐비테이션 실험 시간에 따른 무게감소량과 소모율을 나타낸 그래프이다. Fig. 9(a)의 무게 감소량 측정



(a) Weight loss

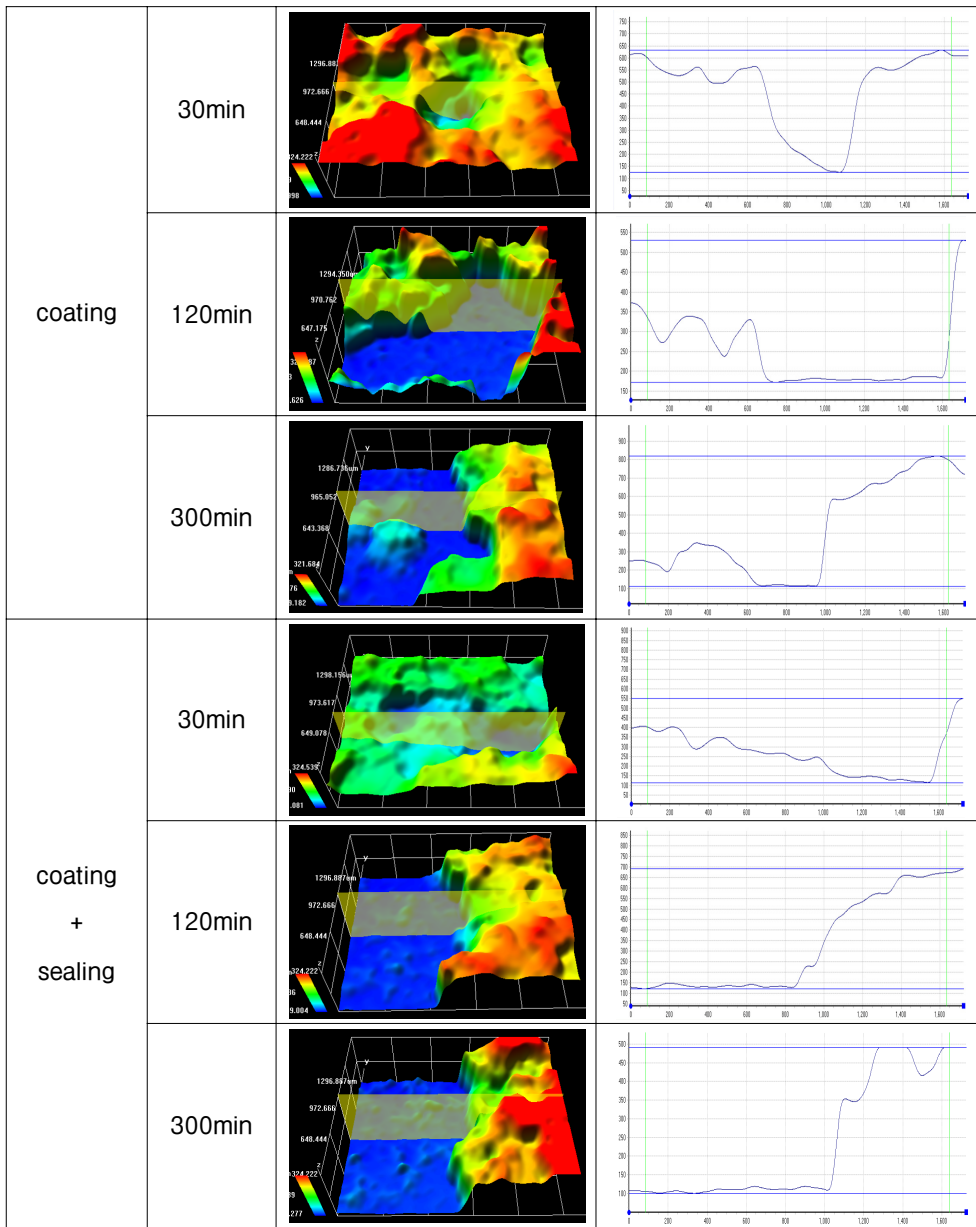


(b) Cavitation rate

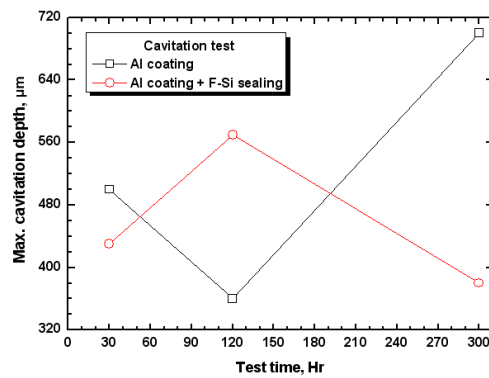
Fig. 9. Weightloss and cavitation rate after cavitation test of Al coating and Al coating + F-Si sealing in seawater.

결과, 실험시간이 경과하면서 두 경우가 큰 차이를 보이지 않고 서서히 증가하고 있으며, 120분 이후에는 모재층이 드러나면서 감소량이 감소한 것으로 사료된다. Fig. 9(b)의 시간 변수별 캐비테이션에 의한 손실율을 비교한 결과, 실험 초기에 두 시편 모두 큰 손실율을 나타냈으며 Al 용사코팅된 경우는 서서히 감소한 반면 Al 용사코팅 + F-Si 실링된 경우는 손실율의 감소와 증가를 반복하였으나 전체적으로 손실율이 유사한 경향을 나타냈다.

Fig. 10은 Al 용사코팅된 시편과 Al 용사코팅에 F-Si 실링한 시편에 대하여 30분, 120분, 300분간 캐비테이션 실험 후 표면 손상 깊이를 3D 현미경으로 분석한 것이다. Fig. 10(a)에서 Al 용사코팅된 시편의 실험시간 30분인 경우 생성된 피팅의 최대 깊이는 500 μm이며 시편 중앙에서 부터 피팅이 발생하기 시작함을 알 수 있다. 120분의 경우,



(a)



(b)

Fig. 10. 3D analysis of Al coating and Al coating + F-Si sealing after cavitation test with time.

시편 중앙의 코팅이 모두 박리되어 모재가 드러나 있는 것을 확인할 수 있으며, 300분의 경우 최대 높이는 810  $\mu\text{m}$ 이고 생성된 피팅의 최대 깊이는 700  $\mu\text{m}$ 로 나타났다.

Al 용사코팅에 F-Si 실링한 시편의 경우 역시 Al 용사코팅과 비슷한 경향을 나타내면서 손상된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 10(b)의 Al 용사코팅에서 시험시간 30분에서 120분까지 최대 손상 깊이는 작아진 것은, 30분 경과시 시편의 중앙에 피팅이 발생하기 시작하였으나 주변의 코팅층은 건전한 상태를 유지하였고, 120분 경과시에는 계속된 손상으로 인해 시편이 전체적으로 손상이 발생하여 최대 손상 깊이가 작아진 것으로 판단된다. 이에 반해 시험시간 120분부터 300분까지 최대 손상깊이가 증가하였는데 이는 코팅층 박리 후 모재가 가혹한 캐비테이션의 손상을 받아 깊이 방향으로 피팅이 성장했기 때문으로 판단된다. 또한 Al 용사코팅에 F-Si 실링한 경우 시험시간 30분에서 120분까지 최대 손상 깊이는 커진 것은 30분 경과시 시편의 중앙에 피팅이 발생하면서 120분 경과시까지 시편 중앙 코팅층의 손상이 모재가 많이 노출되지 않으면서 증가되었기 때문으로 판단된다. 이에 반해 시험시간 120분부터 300분까지 최대 손상 깊이가 작아진 것은, 시편 중앙의 모재가 드러나면서 상대적으로 내침식성이 열악한 주변의 코팅층이 박리되면서 최대 손상 깊이가 작아진 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

타의 내식성과 내캐비테이션 특성 향상을 위해 Al 용사코팅과 Al 용사 후 F-Si 봉공재를 적용하였다. 방식용 Al 용사코팅 후 실링 유무에 따른 다양한 전기화학적 실험 결과, 자연전위 측정은 알루미늄에 봉공 처리한 경우가 높은 전위를 나타내었고, 분극경향은 Al 용사코팅+F-Si 실링한 경우가 낮은 전류밀도를 나타내었다. 타펠분석 결과, 실러에 의

해 부식전류밀도가 개선되었음을 알 수 있었다. 그러나 캐비테이션 실험 결과, 실링 유무에 따라 거의 유사한 경향을 나타냈다. 따라서 본 용사코팅 재료에 F-Si 실링을 실시할 경우 방식특성은 개선되었으나, 캐비테이션 환경에서는 크게 개선되지 않았다.

#### 참 고 문 헌

1. X. Jiang, Y. G. Zheng, and W. Ke, *Corros. Sci.*, **47**, 2636 (2005).
2. S. Shrestha, T. Hodgkiess, and A. Neville, *Wear*, **259**, 208 (2005).
3. U. J. Lim and J. Y. Lee, *J. Corros. Sci. Soc. of Kor.*, **23**, 151 (1994).
4. H. I. Lee, M. S. Han, K. K. Baek, C. H. Lee, C. S. Shin, and M. K. Chung, *Corros. Sci. Tech.*, **7**, 274 (2008).
5. B. G. Paik, K. Y. Kim, K. S. Kim, S. H. Park, J. K. Heo, and B. S. Yu, *Ocean Engineering*, **37**, 1418 (2010).
6. J. E. Choi, S. H. Chung, and J. H. Kim, *J. Soc. Naval Architects of Korea*, **44**, 228 (2007).
7. S. J. Kim, D. H. Kim, M. H. Lee, K. J. Kim, and K. M. M, *J. Oce. Eng. and Tec.*, **14**, 106 (2000).
8. K. Kubiak, S. Fouvry, A. M. Marechal, and J. M. Vernet, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 4323 (2006).
9. K. K. Baek, *Corros. and Protect.*, **3**, 28 (2004).
10. T. Suzuki, H. Nuriya, K. Ishikawa, and Y. Kitamura, *Corros. Sci. Tech.*, **31**, 343 (2002).
11. W. R. Os'orio, C. M. Freire, and A. Garcia, *Mater. Sci. Eng. A*, **402**, 22 (2005).
12. K. O. Min and C. H. Lee, The 8th Thermal spray Tech. workshop, 1 (1998).
13. K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **52**, 2766 (2010).
14. S. Liscano, L. Gil, and M. H. Stai, *Surf. Coat. Technol.*, **188**, 135 (2004).