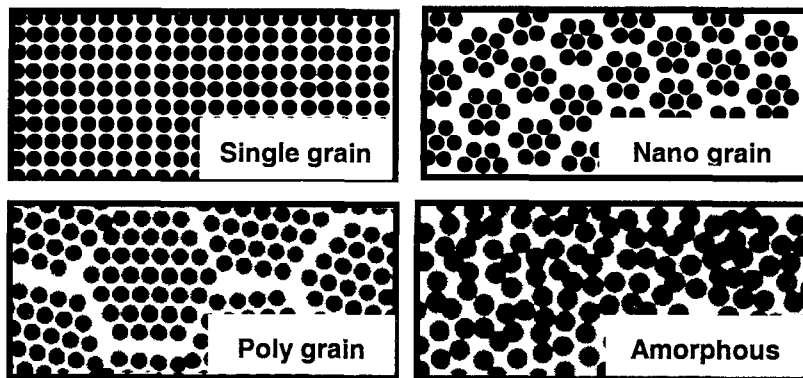


고강도 벌크 비정질 금속소재의 기술동향

연세대학교 이진규, 김도향

1. 서론

지금까지의 소재 개발과정을 보면 특정 성질을 얻기 위해서 구성 원소를 인위적으로 합금화한 소재를 설계, 제조하여 왔다. 소재 성분 및 함량제어에 의해서는 기본적으로 소재를 구성하고 있는 상의 종류 다시 말하면 결정 구조가 결정지어진다. 즉, 단일 혹은 다상이 합금을 구성하게 되며 구성 원소의 성분 및 함량을 조절함에 따라 다양한 물성을 얻을 수 있다. 그러나 소재의 물성은 성분 및 함량의 조절에 의해서만 결정되지 않는다. 합금 소재는 대부분 결정립 구조 (grain structure)를 가지고 있으며, 따라서 결정립계(grain boundary)가 존재하게 되고 결정립계가 0.5~1 nm의 두께를 갖는다고 하면 결정립 크기가 변함에 따라 재료 내에 기본적으로 존재하는 결함의 비율이 점차 증가하게 된다. 그림 1에 도식적으로 나타냈듯이 지금까지 사용되어진 합금 소재는 대부분 수~수십 μm 크기의 결정립으로 구성된 다결정립구조(polygrain struct-

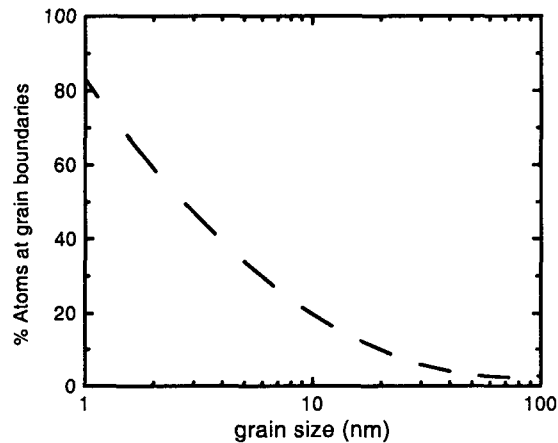


<그림 1> 나노재료의 원자 구조 모식도.

-ure)를 갖고 있으며, 결정립 내에는 전위(dislocation), 원자공공(vacancy) 등의 결함이 존재한다. 결정립계, 전위 등 소재내의 결함을 적절히 제어함에 의해서 소재의 특성을 제어할 수 있다. 예를 들어 결정립의 크기가 미세해질수록 소재의 강도는 증가하게 되며 이는 Hall-Petch 관계식으로 잘 알려져 있다. 결정립계의 존재는 경우에 따라서 소재의 특정 성질, 예를 들면 고온 크립 특성 등을 상당히 제한하게 되므로, 이와 같은 경우에는 재료내 결정립계가

존재하지 않도록 소재 전체가 하나의 결정립으로 이루어진 단결정재료를 제조하여 사용하여 왔다. 위에서 언급되었듯이 지금까지의 소재 개발은 크게 소재 성분 및 함량제어 그리고 결합 등 소재 내부의 구조 제어의 두 가지 개념을 바탕으로 이루어졌다. 소재 성분 및 함량, 미세 구조를 조절함에 따라 다양한 물성을 얻을 수 있었으며, 오늘날 자동차, 전자 산업 등 거의 모든 산업에 있어서 활용되어지고 있다.

그림 2에서 볼 수 있듯이 결정립의 크기가 감소함에 따라 결정립계에 위치한 원자의 비율은 점차적으로 증가하게 되며, 결정립계의 두께를 0.5 nm라 가정하면, 결정립 크기가 100 nm인 경우는 < 5 %, 10 nm인 경우에는 ~20 %의 원자가 결정립계에 위치하게 된다. 극단적으로 결정립의 크기가 0이 되면 재료 내 모든 원자가 결정립계에 위치하게 되며 결정립계를 비정질 상태로 간주하면 재료 전체가 비정질 상태, 즉 벌크 비정질 재료(bulk amorphous material)가 되게 된다.



<그림 2> 결정립의 크기에 따른 입계면에 있는 원자 비율의 변화.

비정질 재료는 1960년대에 Au-Si 합금에서 처음 보고된 후 많은 연구가 이루어졌으나, 재료가 비정질 상태가 되기 위해서는 빠른 냉각속도 등 극한의 비평형공정(non-equilibrium process)이 필요하였으며 따라서 얻어지는 재료의 형태 또한 분말 혹은 리본 등으로 제한되어졌다. 그러나, 1990년대 후반 통상의 주조법으로 벌크 형태의 비정질 합금을 얻을 수 있는, 즉 합금의 성분 및 함량 조절에 의해서 비정질 형성능을 획기적으로 향상시킨 벌크 비정질 재료가 개발되어 재료 개발에 있어서 또 하나의 새로운 장을 열게 되었다. 이와 같은 신재료의 개발은 미국, 일본등에서 활발하게 추진중이며, 미국의 경우를 예로 들면, National Nanotechnology Initiative (NNI)로 범국가적인 나노 관련 연구를 수행 중이며, 표 1에 NNI에서 지향하고 있는 나노기술의 적용 및 partnership에 예를 나타내었다[1]. 자기저장재료, 촉매재료, 고분자재료 등 소재관련 적용 예가

제시되어져 있으며, 특히 금속재료와 관련해서는 원자구조제어의 의한 벌크 비정질 금속의 개발이 포함되어 있음을 볼 수 있다.

<표 1> 미국의 나노기술개발 프로그램 (National Nanotechnology Initiative)[1].

-
1. Giant magnetoresistance in magnetic storage applications
 2. Nanostructured catalysts
 3. Drug delivery systems
 4. Nanocomposites: nanoparticle reinforced polymers
 5. Amorphous metals with controlled atomic structure
 6. LED lighting breakthrough from nanotechnology
 7. National Security: Bio detection
 8. Water purification and desalinization
 9. Nanophase Technologies Corporation - a small business focused on nanotechnology
 10. Molecular electronics: UCLA-HP project sponsored by NSF and then by DARPA
 11. Education activities in nanoscale science and engineering
 12. Academic - Industry - Government Partnership
 13. International activities in nanotechnology
-

2. 벌크 비정질 재료의 제조

1960년 Au-Si계 합금에서 처음으로 비정질상이 급속응고법에 의해 보고된 이래[2] 지난 40년간 많은 합금계에서 비정질상이 보고되어졌다. 대표적으로 Fe-, Ni-, Co-기 합금 등 많은 합금계에서 비정질상이 보고되었으나, 비정질상의 형성을 위해서는 약 10^5 K/s 이상의 높은 냉각속도를 필요로 하였다. 1980년대 수백 K/s의 낮은 냉각속도하에서도 비정질상이 형성될 수 있는 다원계 합금(multi-component alloy)이 Mg-Ln-(Ni, Cu, Zn), Ln-Al-TM 합금에서 보고되어졌으나 많은 관심을 받지 못하다가[3,4] 1993년 Zr-Ti-Ni-Cu-Be 합금에서 수 cm 크기의 비정질합금 제조가 보고되면서[5] 전세계적으로 많은 관심을 받게 되었다.

비정질 형성능이 우수하여 구리몰드 주조법 등의 주조법에 의해 벌크 형태로 제조될 수 있는 벌크 비정질 합금(bulk amorphous alloy)은 결정립계가 존재하지 않고 원자가 무질서한 조밀 충전 구조(dense random packing)를 가짐에 의해 기존의 금속재료에서는 얻을 수 없는 새로운 특성이 얻어진다. 벌크 비정질 합금은 bulk metallic glass(BMG), 혹은 구조용재료로서 structural amorphous metals(SAM) 등으로 칭해진다. 벌크 비정질 합금은 재료 개발 단계로 볼 때 기존 다결정립 재료, 단결정립 재료에서 한단계 도약하여 새로운 개념을 제시하며, 향후 재료개발을 주도할 수 있는 이슈로서 자리잡게 되었다. Zr-Ti-Ni-Cu-Be계 벌크 비정질 합금이 보고된 후 Zr-(Nb,Pd)-Al-TM[6], Pd-Cu-Ni-P[7], Fe-Co-Zr-Mo-W-B[8], Ti-Zr-Ni-Cu-Sn[9] 등 여러 합금계에서 벌크 비정질 합금이 보고되었다.

특히 Zr-Al-Ni-Cu[10], Zr-(Ti,Nb)-Al-Ni-Cu[11], Zr-Ti-Ni-Cu-Be[5] 합금 등은 이미 스포츠 용품재료, 광학 기계부품재료 등으로 실용화가 진행되어지고 있다. 벌크 비정질 합금 설계에 있어서 물론 가장 중요한 포인트는 비정질 형성능의 향상이다. 비정질 상태는 열역학적으로 결정화 후의 결정상에 대해 불안정하기 때문에 결정화 거동을 속도론적으로 최대한 지연시켜야만 금형주조 등의 낮은 응고속도 하에서도 벌크 형태의 비정질 재료가 얻어질 수 있다. 이와 같이 결정화를 지연시키기 위해서는 여러 종류의 원자 혹은 크기 차이가 많이 나는 원자들을 적절히 조합하여 무질서 조밀 충전 정도(degree of random dense packed structure)가 매우 높은 상태로 유지해야 한다. 실제로 벌크 비정질 합금과 결정화 시킨 후 합금의 밀도를 비교하여 보면 약 0.30-0.54 % 정도의 차이가 난다. 임계냉각속도가 10^5 K/s 이상인 비정질합금의 경우 비정질 합금과 결정화 후 합금의 밀도차이가 약 2 %인 것에 비하면 밀도차이가 매우 줄어든 것이며, 이는 벌크 비정질 합금에서 원자들이 매우 높은 무질서 조밀 충전 정도를 갖고 있음을 의미한다. 벌크 비정질 합금의 과냉각 액체 영역에서 원자의 분포는 다음의 세가지 특징을 갖는다;

- 1) 높은 무질서 조밀 충전 정도
- 2) 원자쌍(atomic pair)간의 배위수(coordination number) 및 원자가 거리가 결정상과는 다른 새로운 국부 원자 배열(local atomic configuration)
- 3) 일반 액상 합금에서 나타나는 장범위 균일 원자 분포 구조(long-range homogeneous atomic configuration)

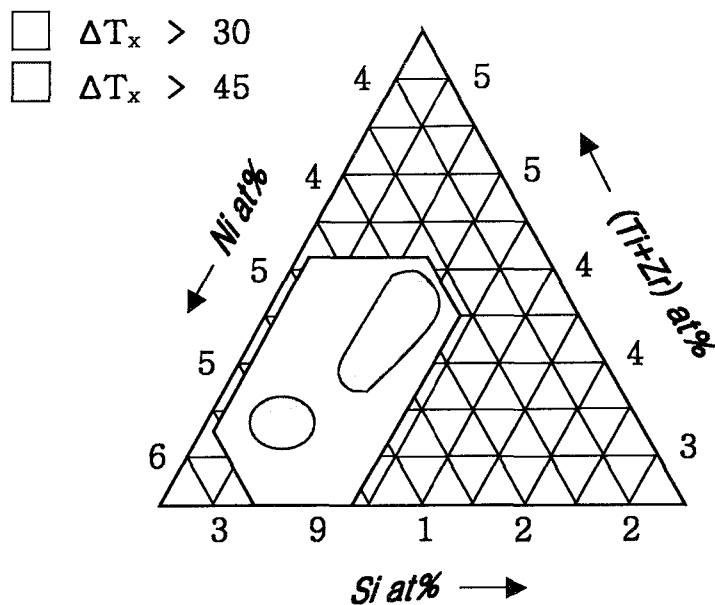
<표 2> 벌크 비정질 합금의 최대 직경치.

Alloy system	Max. dia(mm)	Reference
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	50	[5]
Zr ₆₅ Al _{7.5} Ni ₁₀ Cu _{17.5}	16	[10]
Pd ₄₀ Ni ₁₀ Cu ₃₀ P ₂₀	40	[7]
Fe ₅₆ Co ₇ Zr ₁₀ Mo ₅ W ₂ B ₁₅	6	[12]
Mg ₆₅ Cu ₁₅ Y ₁₀ Ag ₁₀	10	[13]
Cu ₄₇ Ti ₃₃ Zr ₁₁ Ni ₆ Sn ₂ Si ₁	6	[14]
Ni ₅₉ Zr ₂₀ Ti ₁₆ Si ₂ Sn ₃	3	[15]
Ti ₄₅ Ni ₁₅ Cu ₂₅ Sn ₃ Be ₇ Zr ₅	5	[16]

위와 같은 조건의 과냉각 액체 영역에서 고/액 계면의 계면 에너지를 증가시킴에 의해서 결정의 핵생성(nucleation)을 될 수 있는 한 억제해야 한다. 또한 원자들의 재배열 (atomic rearrangement)을 어렵게 하여 원자 확산능(atomic diffusivity)을 감소시키고 점성도(viscosity)를 증가시키며, 결과적으로 결정상의 성장 속도를 최대한 늦추어야 한다. 이와 같은 조건에서는 유리전이 온도가 높아지게 되며, 결정화를 위해서는 장범위의 원자 재배열이 필요로 하게 되어

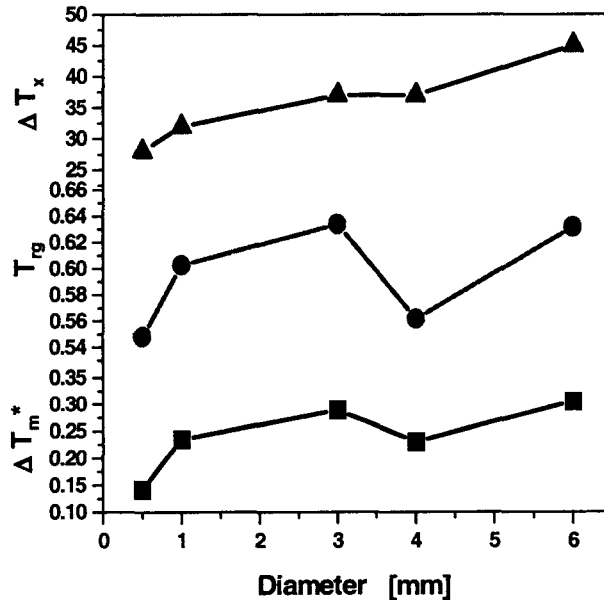
결정상의 성장 속도를 지연시키게 된다. 표 2에 지금까지 보고된 주요 벌크 비정질 합금계 및 비정질 구조로 주조되어질 수 있는 최대 직경치를 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 현재까지는 Zr계 합금의 비정질 형성능이 가장 크다. 그러나 Zr 금속은 매우 활성도(reactivity)가 크며, 자원 제약에 의한 고가의 문제, 유해한 Be 금속의 포함 등 여러 가지 문제점이 있기 때문에 Ni-, Cu-, Ti-기 비정질 합금의 개발이 진행되어지고 있다. 특히 Ni-기 합금의 경우 종래 비정질 형성능 향상을 위해 B 나 P 원소가 약 20at% 포함되어 공정상의 여러 문제점이 있었으며, 최대 형성능도 1 mm 정도로 제한되었으나, 최근 B 나 P를 포함하지 않고 최대 지름이 3 mm로 비정질 형성능이 현격히 향상된 Ni-Zr-Ti-Si-Sn 합금이 개발되었다[15]. 그림 3에 최근 개발된 Ni-기 비정질 합금의 조성 영역을 나타내었다[17]. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 좁은 조성영역에서 우수한 비정질 형성능을 나타내며, 특히 Si를 제외하면 모두 금속 원소로 이루어진 합금이다. 일반적으로 비정질 형성능은 주조하여 얻어지는 비정질합금의 최대 직경으로 나타내며, 이에 영향을 미치는 인자로 다음과 같은 인자가 주어진다.

- 1) Fractional departure of the melting point, T_m^{liq} , from a simple rule of mixture of melting points of the constituent elements, $\Delta T_m^* = (T_m^{mix} - T_m^{liq}) / T_m^{mix}$, with $T_m^{mix} = \sum X_i T_m^i$, where X_i and T_m^i are the atomic fraction and melting point of the i^{th} component
- 2) Undercooled liquid region, $\Delta T_x = T_x - T_g$, where T_x and T_g are crystallization and glass transition temperature respectively
- 3) Reduced glass transition temperature, $T_{rg} = T_g / T_m^{liq}$



<그림 3> Ni기 비정질 합금의 조성 영역[17].

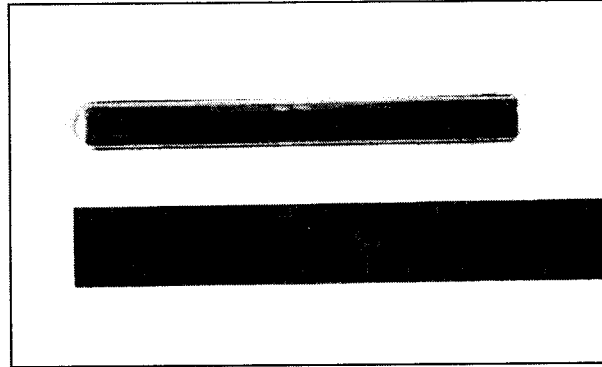
일반적으로 위의 세가지 파라미터의 값이 커질수록 비정질 형성능이 우수해진다. 그림 4에 Cu-기 합금에서 비정질 형성능의 변화에 따른 위의 세 파라미터 값의 변화를 나타내었으며, 비정질 합금의 직경이 증가할 수록 전반적으로 증가하는 경향을 볼 수 있다[14]. 비정질 형성능의 증가를 위해서는 위 파라미터의 값이 될 수 있는 한 증가되는 방향으로 합금 설계를 하는 것이 중요하다. 그러나 이것은 일반적인 경향의 설명이지 모든 경우에 있어서 비정질 형성능의 증가가 반드시 파라미터 값의 증가와 일치하는 것은 아니다. 예를 들어 Ni-Nb 합금의 경우 유리전이온도가 주어지지 않음에도 불구하고 직경 1 mm의 벌크 비정질 합금이 제조되어지며[18], Ti-Ni-Cu-Sn-Be 합금의 경우 과냉각 액체 영역 구간의 크기는 감소함에도 불구하고 비정질 형성능은 향상되어진다[19].



<그림 4> 비정질 형성능 파라미터와 최대 직경과의 관계(Cu기 비정질 합금)[14].

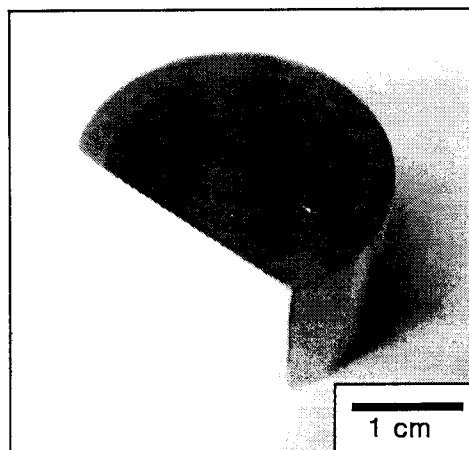
벌크 비정질 합금은 크게 두 가지 방법, 응고법(solidification method)과 성형법(consolidation method)에 의해 제조되어질 수 있다. 응고법에는 수냉법(water quenching method), 구리몰드주조법(copper mold casting), 고압주조법(high pressure die casting), 아크-멜팅법(arc-melting method), 흡입주조법(suction casting), 용탕단조법(squeeze casting) 등이 이용되어질 수 있다. 현재까지는 구리몰드 주조법이 가장 보편적으로 사용되는 방법이다. 고압주조법, 용탕단조법 등에 의해서는 실제 부품 형상(near net shape)의 제품을 제조할 수 있다. 그림 5는 Mg-Cu-Y-Ag 합금에서 용탕단조법에 의해 제조된 지름 10 mm의 벌크비정질 합금을 보여주고 있다[13]. Mg-Cu-Y-Ag 합금

의 경우 구리몰드 주조법으로는 직경 6 mm의 벌크 비정질 합금이 얻어질 수 있었으나[20], 용탕단조법에 의해서 냉각 효과가 증가되어 벌크비정질 합금의 형성능이 향상되었다.



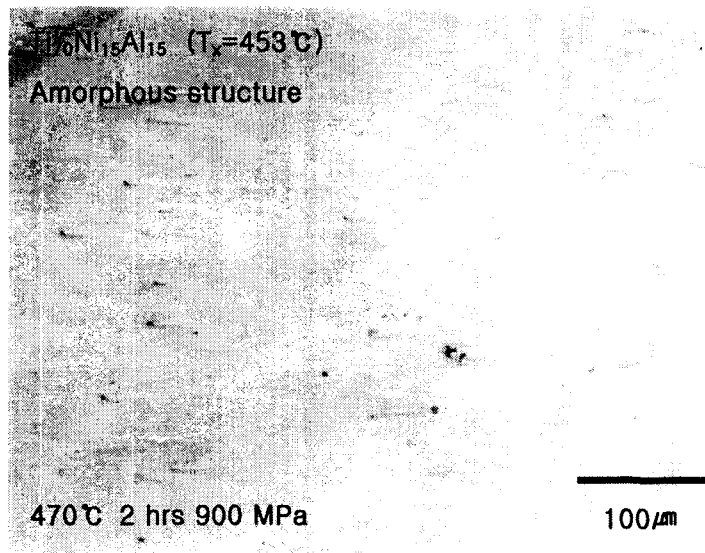
<그림 5> Mg-Cu-Y-Ag 벌크 비정질 합금[13].

성형법은 아토마이징법, 멜트스피닝방법, 기계적합금화방법 등에 의해서 분말을 제조한 뒤 과냉각 액체 영역의 온도에서 분말을 열간 압축(hot pressing) 혹은 온간 압출(warm extrusion) 법에 의해 벌크 형태로 성형하는 방법을 포함한다. 그림 6은 Ni-Zr-Ti-Si-Sn 분말을 아토마이징법에 의해 제조한 후 온간 압출법에 의해 벌크 형태로 성형된 비정질 합금을 보여주고 있다[21]. 과냉각 액체 상태의 온도 영역에서 압출되었기 때문에 압출 후에도 비정질 상태를 유지하고 있으며, 과냉각 액체 영역에서는 점성도가 낮아지며 Newtonian viscous flow가 일어나기 때문에 분말 사이의 계면도 매우 강하게 결합되어 있다. 비정질 분말을 성형법에 의해 벌크로 제조하는 경우에는 과냉각 액체 영역의 온도 구간에서 결정화에 대한 time-temperature-transformation 자료를 얻는 것이 중요하다.



<그림 6> 온간압출법에 의해 제조된 Ni-Zr-Ti-Si-Sn 벌크 비정질 합금[21].

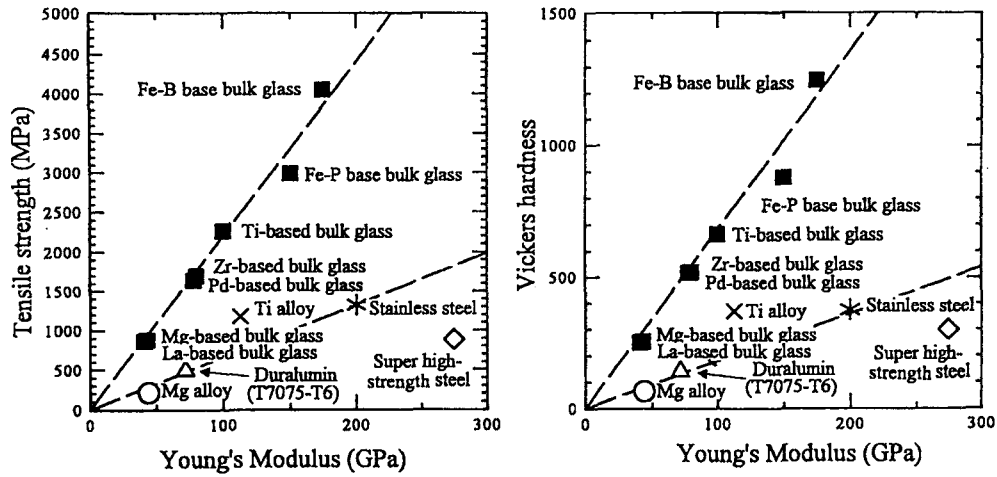
기계적 합금화에 의하여 비정질 분말을 제조한 후 결정화 온도 이하에서 압축 성형을 하면 벌크 비정질 합금이 얻어질 수 있다. 특히 비정질계에 따라 압력이 증가할수록 결정화 온도가 높아지는 현상을 이용하면 과냉각액체영역이 존재하지 않는 비정질 상이라 할지라도 고압 성형에 의해 벌크 비정질 합금을 제조할 수 있다. 그림 7은 Ti-Ni-Al계에서 원소 분말을 기계적 합금화 하여 비정질 분말을 얻은 후 고압 성형에 의해 얻어진 벌크 비정질 합금을 보여주고 있다[22]. 과냉각 액체 영역이 존재하지 않는 비정질 상으로 결정화 온도는 453 °C였으나, 결정화 온도보다 높은 470 °C에서 900 MPa의 압력으로 2 시간 유지한 후 벌크 비정질 상태의 합금을 얻을 수 있었다. Ti-Ni-Al 합금의 경우 급속응고법에 의하여는 비정질상이 얻어지지 않는 것으로 보아 기계적 합금화시 고상에서의 확산에 의해 비정질상이 형성되는 것으로 사료된다.



<그림 7> Ti-Ni-Al 분말의 압출에 의해 제조된 벌크 나노재료의 미세조직[22].

3. 벌크 비정질 합금의 특성

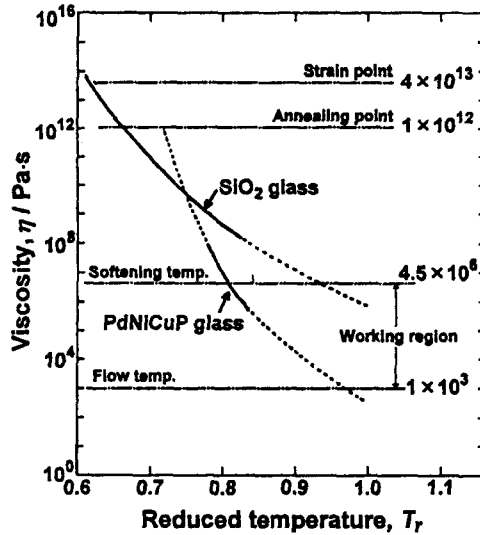
그림 8은 벌크 비정질 Mg-Cu-Y, La-Al-Ni, La-Al-Co-Ni-Cu, Zr-Ti-Al-Ni-Cu, Pd-Cu-Ni-P 그리고 Ti-Zr-Ni-Cu-Sn 합금의 파괴강도(σ_f), 경도(H_v), 탄성율(E)을 Mg-, Fe-, Al-기 등 일반 합금과 비교하고 있다[23]. 벌크 비정질 합금은 합금 조성에 따라 강도는 840-2100 MPa, 탄성율은 47-102 GPa의 분포를 보이고 있다.



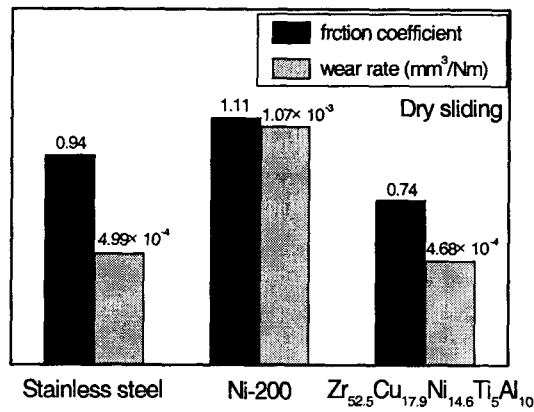
<그림 8> 벌크 비정질 합금의 기계적 성질[23].

일반 합금과 비교하여 볼 때 비정질합금은 매우 높은 강도 및 경도 값을 보이고 있으며, 일반 결정 합금에서는 얻어질 수 없는 피로 강도, 굽힘 강도, 충격강도 값을 지니고 있다. 벌크 비정질 합금의 또 하나 중요한 특성중의 하나가 고변형을 초소성(high strain-rate superplasticity)이다. 대부분의 벌크 비정질 합금은 50 K 이상의 매우 넓은 과냉각 액체 영역을 지니고 있다. 그림 9는 Pd-Cu-Ni-P 비정질 합금에서 reduced temperature($T_r=T/T_m$) 변화에 따른 점성도(viscosity)의 변화를 보여주고 있다[24]. 비교를 위하여 SiO_2 비정질상의 점성도 변화도 함께 나타내었다. Pd-기 비정질합금의 점성도는 SiO_2 비정질상과 비교하여 매우 큰 온도 의존성을 나타내고 있으며, 이는 SiO_2 비정질상이 strong-type 비정질로 분류되어질 수 있는 반면, Pd-기 비정질합금은 fragile-type 비정질로 분류되어질 수 있음을 의미한다. 매우 큰 온도의존성으로 인하여 과냉각 액체 영역에서 점성도 값은 10^5 - 10^8 Pa.s 정도로 주어진다. 여기서 낮은 점성도 값은 10^{-5} - 10^{-2} s의 매우 짧은 구조 완화 시간(structural relaxation time)을 의미하며, 이와 같은 벌크 비정질 합금은 고변형을 초소성 특성을 나타나게 된다. 이와 같이 과냉각 액체 영역에서 점성도의 변화 및 초소성 변형 특성으로 인해 벌크 비정질 합금의 성형이 용이하게 되며, 일반 결정질 합금과 대비하여 최종형상 제품 성형에 있어서 매우 유리한 점이라 할 수 있다. 특히 금속 재료의 나노 성형 및 MEMS의 적용을 위하여는 결정립계가 존재하는 일반 결정질 합금보다는 비정질 합금이 최적의 소재로 최근 고려되어지고 있으며, 특히 과냉각 액체 영역에 있어서 낮은 점성도에 의한 Newtonian 점성 거동은 매우 중요한 근거를 제시하여 준다. 최근의 연구 결과에 의하면, 과냉각 액체 영역에서 변형시 비정질상의 결정화 거동이 촉진되어진다[25]. 나노 결정의 집합체(aggregate)가 초기에 형성되어지며, 하중 적용 방향과 동일한 방향으로 배열되며 나노결정의 집합체가 성장하게 된다. 나노결정 집합체의 부피 분율이 약 0.5 이하일 때에는 각 나노 결정 집합체 끼리 미끄러짐(sliding)이 가능

하므로 변형을 위한 응력 수준이 낮아지게 된다. 그러나 결정상의 분율이 더 이상 증가하게 되면 변형을 위한 유동응력은 점차 증가하게 되어 성형이 곤란하게 된다.



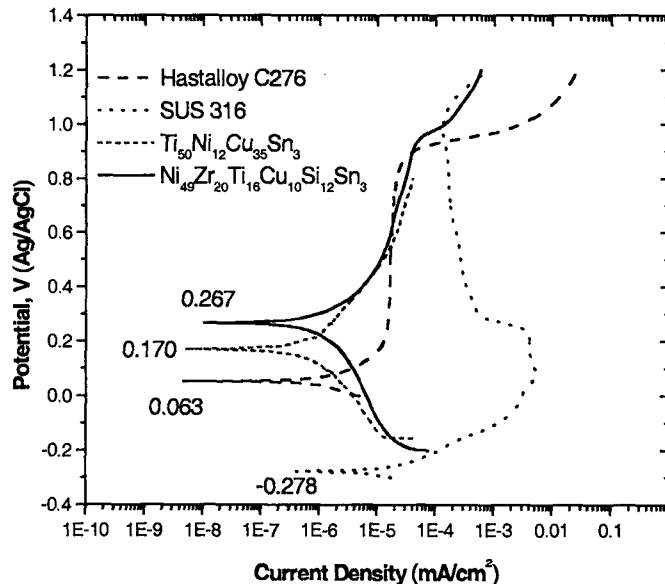
<그림 9> Pd-Cu-Ni-P 비정질 합금에서 T_r 변화에 따른 점성도의 변화[24].



<그림 10> 벌크 비정질 및 벌크 나노합금의 마모 특성[26,27].

그림 10은 벌크 비정질 합금과 벌크 나노합금에서 마모 특성을 비교하고 있다[26,27]. 그림 10의 경우 Zr-기 벌크 비정질 합금의 마찰계수(friction coefficient)와 마모율(wear rate)을 stainless steel 및 Ni-기 합금과 비교하였으며, 기존재료에 비하여 마찰 및 마모 특성이 향상되었음을 볼 수 있다. 벌크 비정질재료의 마찰 및 마모 현상은 아직 연구가 미미한 실정으로 향후 많은 연구가 이루어져야 할 분야이다.

그림 11은 0.1 M H₂SO₄ 분위기에서 얻어진 Ni-기 및 Ti-기 벌크 비정질 합금의 부식특성을 기존의 SUS316 및 Hastalloy 재료와 비교한 결과를 보여주고 있다[15]. 그림 11로부터 벌크 비정질 합금은 SUS316 재료에 비해 월등한 부식특성을 가지며, Hastalloy와는 거의 동등한 부식특성을 가지고 있음을 알 수 있다.



<그림 11> 벌크 비정질 합금의 부식특성[15].

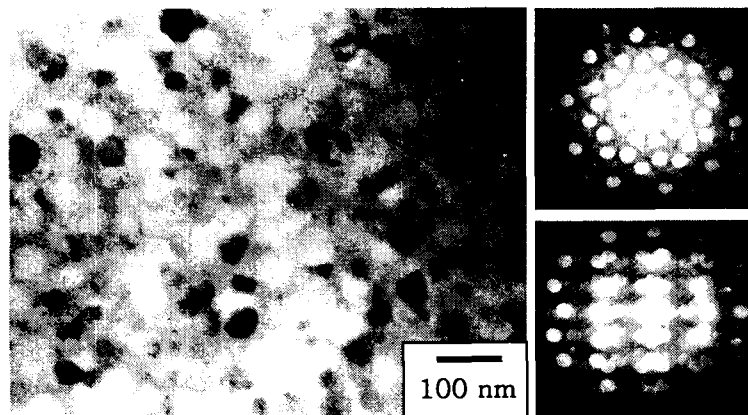
4. 벌크 비정질재료의 나노 결정화

비정질상은 온도가 증가함에 따라 구조완화(structural relaxation) 현상이 나타나며 결정화 온도(crystallization temperature)에 이르면 결정상이 생성되어 성장하게 된다. 결정화 거동은 시차 열분석(differential scanning calorimetry)에 의해서 정밀하게 관찰할 수 있다. 비정질상의 시차 열분석 시 결정화 반응에 해당하는 하나 혹은 그 이상 개수의 발열반응 피크가 관찰된다. 비정질상의 결정화는 단일 단계(single-step) 혹은 두 단계 이상의 다단계(multi-step)로 진행되며, 일반적으로 여러 종류의 결정상이 단일단계의 결정화에 의해 형성될 경우 원자들의 많은 이동을 필요로 하기 때문에 비정질 형성능이 향상되어진다. 유리전이온도(glass transition temperature)와 결정화 온도 사이의 과냉각 액체 영역(supercooled liquid region)이 존재하면 또한 높은 비정질 형성능의 향상을 의미하며, 이와 같은 결정화 거동이 대부분 벌크 비정질 합금의 조건이라 할 수 있다. 비정질상의 결정화시 나노 스케일의 결정상이 형성되면 기계적, 기능적 특성의 향상을 기대할 수 있기 때문에 나노 재료의 개발에 있어서 중요한 분야 중의 하나이다. 예를 들어 Fe-기 합금의 경우 비정질상의 나노 결정화에 의해 투자율 등의 자기적 특성을 획기적으로 향상시킬 수 있다. 최근 벌크 비정질 합금이 개발됨에 따라 나노 결정화에 의한 특성 최적화 연구가 더욱 중요하게 되었다.

이와 같이 비정질상의 결정화에 의해 나노결정립 구조를 얻는 방법은 다른 방법에 비하여 비교적 간단하고 편리한 장점이 있으며, 결정화 처리에 따라 nm에서 μm 범위까지 넓은 범위의 결정립 크기가 얻어질 수 있다. 또한 공동(porosity)이 존재하지 않는 나노결정립재료가 얻어질 수 있다. 비정질상의 결정화가 단일 단계로 진행될 경우에는 나노 결정상의 형성이 어려우며, 나노결정상이 분포하기 위해서는 다음의 네 가지 조건이 만족되어야 하는 것으로 알려져 있다[28].

- 1) 결정화가 다단계로 일어나야 한다.
- 2) 비정질상에 균일핵생성을 위한 위치(site)가 존재하여야 한다.
- 3) 비정질/나노결정상 계면에서 확산계수가 작은 용질 원자의 축적(segregation)에 의해서 나노결정상의 성장이 억제되어야 한다.
- 4) 용질원자의 농축(enrichment)에 의해 일차 결정상(primary crystalline phase)이 형성되면서 발생하는 농도 변화가 남아 있는 주위의 비정질상의 열적 안정도를 높여주어야 한다

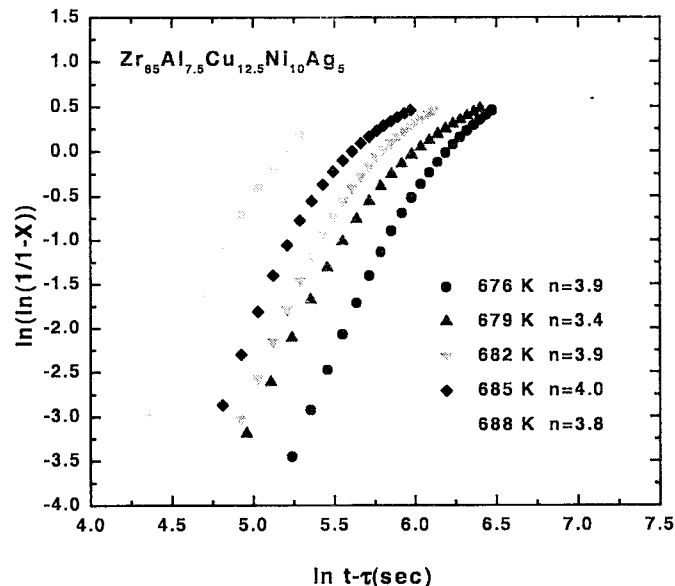
그림 12는 Zr-Al-Cu-Ni-Ag 벌크 비정질합금에서 결정화시 형성된 나노스케일의 상을 보여주고 있다[29]. 그림 12에 나노스케일의 상에서 관찰된 회절도형을 함께 나타냈으며, 준결정 구조의 5회, 2회 대칭 회절도형을 보여주고 있다. Zr-Al-Cu-Ni-Ag 벌크 비정질 합금에서는 결정화시 나노결정상이 아니라 나노준결정상(nanoquasicrystalline phase)이 형성된다. 그림 12에 보인 나노 결정화의 예는 Zr-Al-Cu-Ni 비정질 합금의 단일 단계 결정화 거동을 과냉각 액체 영역은 유지하면서 다단계 결정화 거동으로 변화시키기 위해서 합금에 Ag를 첨가한 경우이다.



<그림 12> Zr-Al-Cu-Ni-Ag 비정질 합금으로부터 형성된 나노준결정상[29].

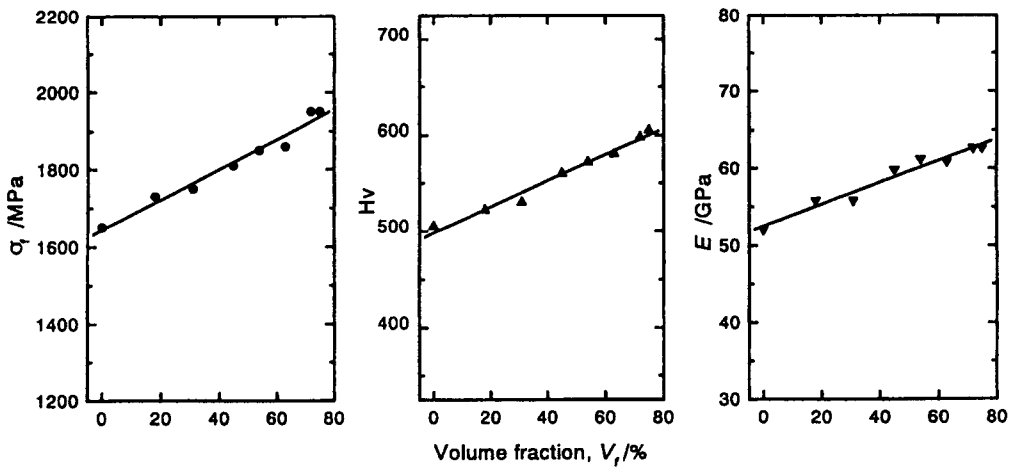
비정질상에 나노결정상의 형성 기구는 속도론적 분석에 의하여 밝혀질 수 있다. 비정질합금을 각기 다른 여러 온도에서 등온으로 유지하면서 결정화 시킬 때 발열반응이 일어나는 시간의 변화가 나타난다. 즉, 등온 유지 온도가 증가할수록 발열 반응이 보다 빠른 시간에 나타나게 되며, 발열량도 증가하게 된다. 비정질상으로부터 형성된 결정상의 분율(V_f)에 해당하는 변태율(transformation ratio, x)

를 잠복시간(incubation time, τ)을 제외한 등온유지시간(t)의 함수로 표시하면 sigmoidal curve의 형태로 주어진다. Johnson-Mehl-Avrami (JMA)식에 의한 속도론적인 분석은 각각 등온 유지 온도에서 $\ln[-\ln(1-x)]$ 를 $\log(t-\tau)$ 의 함수로 표시하면 직선적인 관계가 얻어지며, 직선의 기울기가 Avrami exponent, n 에 해당하게 된다. 이 n 값에 의해서 결정화 기구가 확산제어(diffusion controlled) 혹은 계면제어(interface controlled)인지 고찰되어 질 수 있다. 그림 13에 Zr-Al-Cu-Ni-Ag 비정질상의 나노 결정화시 JMA식에 의한 분석 결과를 보여주고 있다[30]. 그림 13에서 보면 $x=0.05$ 부터 $x=0.5$ 까지 직선적인 관계가 나타나며, n 값은 3.4에서 4.1까지 주어진다. 이와 같은 n 값의 범위는 polymorphic transformation시 주어지는 값의 범위에 해당한다. 하지만 결정화가 진행될수록 n 값이 점차 감소하며 이와 같은 현상은 Pd-U-Si, Al-Cu-V 합금에서 비정질상에서 준결정상이 형성될 때 polymorphic transformation임에도 불구하고 비정질상에 존재하는 quenched nuclei때문에 n 값이 1-2.5로 낮게 관찰되는 현상과 관련지어 고찰 될 수 있다. Zr-Al-Cu-Ni-Ag 비정질상의 경우 매우 큰 비정질 형성능을 갖기 때문에 비정질상에 불균일성(heterogeneity)이 존재하지 않고 따라서 n 값이 Pd-U-Si, Al-Cu-V 합금에서 보다 큰 값을 갖게 된다. x 값이 0.5보다 커지게 되면 변태속도(transformation rate)가 감소하게 되는데 이는 비정질에서 준결정상의 형성이 완전한 polymorphic transformation으로 진행되는 것이 아니라 용질원자의 재분포가 수반되는 primary transformation에 의해 변태가 마무리됨을 보여준다. 일반적으로 비정질상에서 나노결정립상으로의 전이는 polymorphic transformation, primary crystallization 혹은 eutectic crystallization에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다. 하지만, 위의 예에서 알 수 있듯이 비정질상에서 나노결정립 구조로의 전이는 단일 기구 보다는 여러 전이 기구가 복합적으로 작용하여 일어남을 알 수 있으며, 자세한 미세조직 및 열분석에 의해서 이와 같은 복합적 전이 기구가 밝혀질 수 있다.



<그림 13> Zr-Al-Cu-Ni-Ag 비정질상의 나노 결정화시 JMA plot[30].

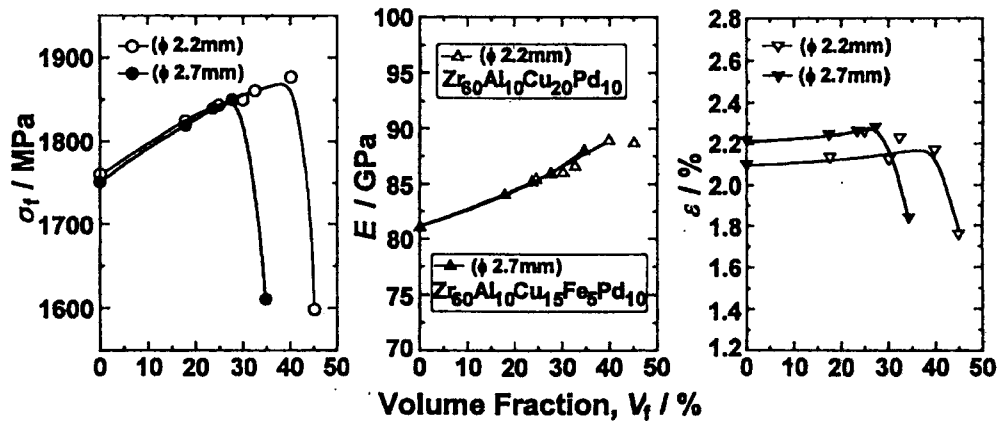
그림 14는 melt-spun Zr-Al-Cu-Pd 합금에서 결정화 온도 직하에서 일정시간 나노 결정화 시킨 후 최대강도(σ_f), 탄성율(E), 경도(H_v)의 변화를 보여주고 있다[31]. 결정화 분율(V_f)이 약 75 %까지 증가할수록 탄성율과 경도는 굽힘 인성(bending ductility)를 유지하면서 직선적으로 증가한다. 결정화 분율이 75 %를 넘어서면 연성-취성 전이가 나타나서 탄성율과 경도는 증가하나 최대 강도의 값은 급격하게 감소한다. 즉, 비정질에서 나노 결정화가 진행되었을 때, 결정화 분율이 약 75%까지는 연성이 유지되면서 강도, 탄성율, 경도의 향상이 이루어진다.



<그림 14> 비정질 합금의 나노결정화에 따른 기계적 성질의 변화[31].

이와 같은 현상은 벌크 비정질 합금에서도 같은 경향으로 관찰된다. 단지 연성-취성 전이가 보다 낮은 결정화 분율에서 나타나게 된다. 그림 15는 injection-cast Zr-Al-Ni-Cu-Pd 벌크 비정질 합금에서 결정화 분율에 따른 최대강도(σ_f), 탄성율(E), 연신율(ϵ)의 변화를 보여주고 있다[23]. 결정화 분율이 약 30-40 % 되었을 때 연성-취성 전이가 나타나 최대 강도 및 연신율이 급격하게 감소함을 볼 수 있다. 그림 14, 15에 보인 비정질상에 나노 결정립이 포함되어 있는 합금의 기계적 거동은 비정질상과 나노 결정 화합물 사이의 혼합 법칙에 의하여 설명되어질 수 있다. 인장 파괴는 최대 전단응력방향인 인장 하중 방향과 45도의 방향으로 진행되며 파단면은 비정질상의 특징적인 vein pattern의 형태를 나타낸다. 즉, 벌크 비정질합금과 나노 결정립이 석출한 합금과는 파괴 거동은 매우 유사하게 진행된다. 이는 나노 결정립사이 에 남아 있는 비정질상이 연성파괴가 일어나도록 역할을 해주며, 파괴는 비정질상을 통해 진행됨 을 보여준다. 비정질상을 통한 전단 변형시 주위에 존재하는 높은 경도와 항복 강도를 갖는 나노 결정 화합물에 의해서 변형 영역이 20-30 nm의 좁은 영역으로 제한되며, 이로 인해 강도, 탄성율, 경도가 나노 결정화됨에 따라 증가하게 된다. 여기서 한가지 중요한 점은 결정화

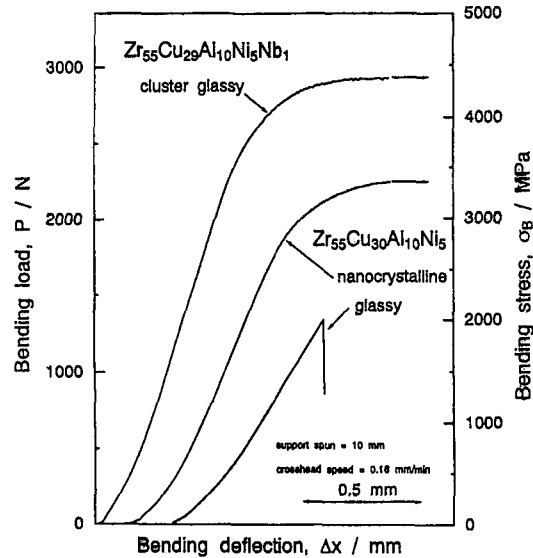
가 진행된 후 남아 있는 비정질상이 주조 후 비정질상과 거의 같은 정도의 연성을 유지하고 있다는 점이다. 이것은 결정화 진행 후 남아 있는 비정질상이 아직도 주조 후 비정질상에 버금가는 과냉각 액체 영역을 갖고 있음을 의미한다.



<그림 15> 비정질 합금의 나노결정화에 따른 기계적 성질의 변화[23].

지금까지는 주조법에 의해 일단 벌크 비정질 합금을 제조한 후 열처리에 의해 나노 결정립이 형성될 때 특성 변화를 알아 보았다. 이와 같은 나노 결정립 합금을 얻을 수 있는 또 다른 방법은 액상에서 응고시 냉각 속도를 조절하여 합금의 응고 도중 나노 결정립을 형성하는 방법이다. 이 방법을 사용하면 보다 미세한 수 nm 크기의 cluster 혹은 석출상을 균일하게 분포시킬 수 있을 것으로 예상되며, 주조 후 열처리를 행하지 않기 때문에 남아 있는 비정질상 내에 보다 많은 양의 free volume이 포함 되어질 수 있다. 그림 16은 Zr-Cu-Al-Ni-Nb 합금에서 응고속도 제어에 의해 나노 석출상이 형성된 비정질합금과 비정질 단일상 합금 그리고 주조 후 열처리에 의해 나노결정이 형성된 합금의 flexural-deflection curve를 보여주고 있다[23]. 그림에서 볼 수 있듯이 응고시 나노 석출상이 형성된 비정질 합금이 매우 큰 bending flexural strength를 갖고 있음을 볼 수 있다. 이와 같은 높은 flexural strength는 비정질상과 나노 cluster상 사이의 열팽창계수의 차이 때문에 응고시 계면에서 발생된 압축 잔류응력이 기인한 것으로 고려되어지고 있다. 위에서 언급했듯이 비정질상에 나노 결정립을 형성시킴에 의해 기계적 특성의 향상을 꾀할 수 있으며, 비정질 단일상 합금이 갖는 취약성을 보완할 수 있다. 지금까지는 주로 Zr-기 합금에서 나노 결정화의 영향이 연구되었으나 향후 보다 폭 넓은 합금계에서 나노 결정화의 영향이 연구되어야 할 것으로 사료된다.

5. In-situ 및 ex-situ 복합재료화



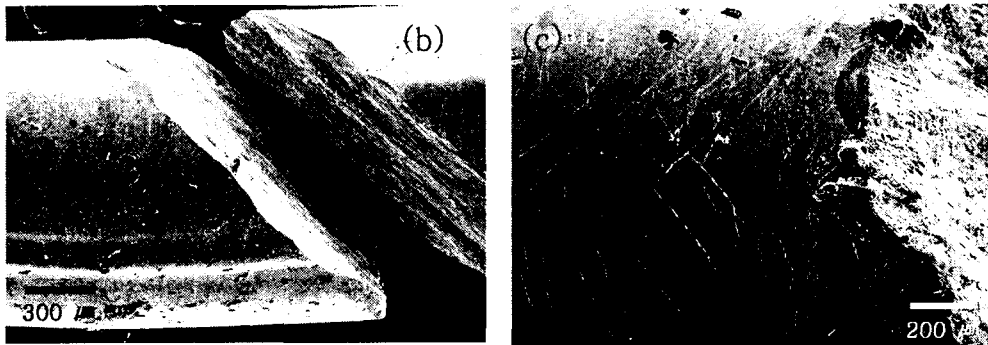
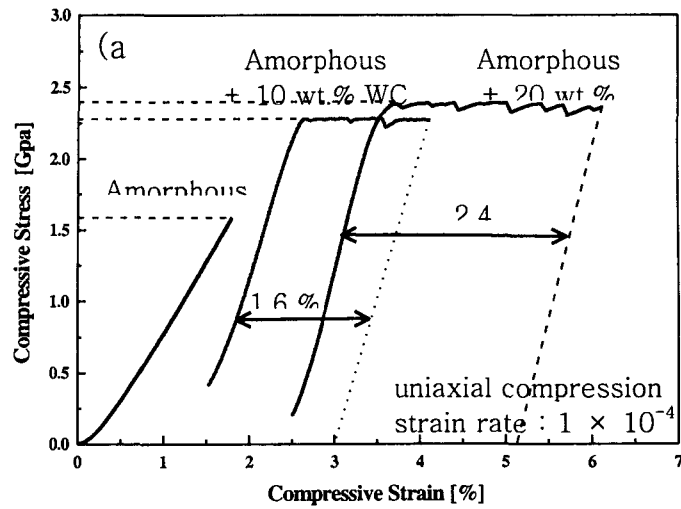
<그림 16> 비정질과 나노 결정립 합금의 flexural-deflection curve[23].

위에서 언급되었듯이 최근 La-Al-Ni, Zr-Al-Cu-Ni, Zr-Ti-Cu-Ni-Be, Zr-Ti-Cu-Ni or Zr-Ti(Nb)-Al-Cu-Ni, Ni-Ti-Zr-Si, Cu-Ti-Zr-Ni 등 많은 합금계에서 벌크 비정질 합금이 개발되어지고 있다. 합금마다 차이는 있지만, 약 100 K/s이하의 냉각속도하에서 결정상의 형성이 억제되어, 주조법에 의하여 벌크 비정질 합금이 제조되어질 수 있다. 이와 같은 벌크 비정질 합금은 매우 우수한 항복강도, 탄성한계, 내부식성 등을 갖고 있으나, 연성이 매우 제한되기 때문에 연성이 요구되는 경우에는 사용에 문제가 있다. 이와 같은 문제점을 해결할 수 있는 한 방법으로 in-situ 혹은 ex-situ 방법으로 비정질상내에 제 2상을 포함시켜 복합재료화 하는 방법이 고려되어질 수 있다. 벌크 비정질 합금은 비교적 낮은 용점과 유리전이 온도를 나타내기 때문에 복합재료화 하기에는 매우 좋은 특성을 지니고 있다. 낮은 유리전이 온도는 응고시 발생되어질 수 있는 기지상과 강화상사이의 열응력의 발생을 저하시킬 수 있으며, 낮은 용점으로 인하여 액상과 강화상 사이에서 발생되어질 수 있는 화학반응이 억제되어질 수 있다. 하지만 계면 화학반응의 정도는 복합재료에서 계면의 load carrying capacity를 고려하여 적절히 제어되어야 한다. 또한 계면에서 반응 및 강화상 원소의 기지로의 분해는 기지 조직의 비정질 형성능에 영향을 미칠 수 있으므로 최적의 조건으로 제어되어야 한다. 물론 가장 이상적인 경우는 계면에서 반응이 일어날 지라도

비정질 기지상의 비정질 형성능에는 영향을 미치지 않는 경우이다. 최근 SiC, TiC, WC 등의 강화상을 포함하는 벌크 비정질 기지 복합재료가 성공적으로 제조되었으며, W나 Ta와 같은 금속을 포함시켜 연성 및 파괴인성이 획기적으로 증가되었다[32-34]. 이와 같은 기계적 특성의 향상은 비정질상 내에 제 2의 결정상 존재로 인하여 shear band의 전파가 방해되어 multiple shear band가 형성됨에 기인한다.

그림 17(a)-(c)는 Cu-Ti-Zr-Ni-Sn-Si 벌크 비정질 합금에 WC를 강화상으로 복합재료화 하였을 경우 기계적 특성의 변화 및 시료 표면에 형성된 shear band를 보여주고 있다[35]. 그림 17(a)에서 보듯이 Cu-Ti-Zr-Ni-Sn-Si 벌크 비정질 단일상 합금의 경우 최대강도가 약 1.6 GPa였으나, WC 입자가 10, 20 wt% 포함됨에 의해서 약 2.3, 2.4 GPa로 크게 향상됨을 볼 수 있으며, 탄성영역에서 기울기로 보아 탄성을 또한 WC 입자가 포함됨에 의해서 증가함을 보여주고 있다. 또 한가지 중요한 효과중의 하나는 WC 입자가 10, 20 wt% 포함됨에 의해서 연신율이 1.6, 2.4 %로 증가한 사실이다. 이것은 비정질 기지내 강화상의 분포에 의해서 강도 및 탄성율의 증가 뿐만 아니라 인성 또한 증가될 수 있음을 보여주는 것이다. 일반적으로 복합재료에 강화상이 분포할 경우 강도가 향상된다는 것은 이미 주지의 사실이나 비정질상이 기지상인 경우 연신율도 함께 증가할 수 있음을 보여주고 있다. 그림 17(b)에서 볼 수 있듯이 시료 파괴는 하중방향과 45° 방향인 최대전단 응력면을 따라서 진행하였으며, 파면을 관찰하여 보면 벌크 비정질 단일상 합금의 파면과 마찬가지로 잘 발달된 vein pattern의 형상을 보여주고 있다.

일반적으로 비정질 합금은 불균일 전단 변형(inhomogeneous shear sliding)에 의해 진행되며 최종적으로 adiabatic failure에 의해 파괴가 진행되어 vein pattern의 형상이 나타나는 파면을 나타나게 된다. 또한 비정질 합금은 실온에서도 삼축 압축 응력하에서 큰 연성을 나타나는 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 비정질 선재는 인발 가공에 의해 상온에서 약 90 % 단면감소율까지 중간 열처리 없이 변형될 수 있다. 그러나 비정질 합금은 일축 응력하에서 변형되었을 경우에는 strain hardening ability가 없기 때문에 연신율이 매우 제한되게 된다. 그러므로 비정질 합금에서 strain hardening ability의 부여로 인해 연신율의 증가가 이루어질 수 있으며, 앞으로 보다 심도 있게 연구가 이루어져야 할 분야이다. 그림 22(c)에서 보듯이 파면 근처 시편의 표면에서 형성된 shear band를 보여주고 있으며, 이것으로 보아 비정질기지 복합재료에서 연신율의 증가는 파괴 강도 향상에 따른 adiabatic fracture load의 증가로 인해 최종 파괴까지 비정질 기지내의 shear sliding의 양이 증가함에 기인하는 것으로 고려되어질 수 있으나, 보다 자세한 연구가 요구되어진다.



<그림 17> WC 입자상 강화 Cu-Ti-Zr-Ni-Sn-Si 벌크 비정질 합금의 기계적 특성 및 형성된 shear band를 나타내는 주사전자현미경 사진[35].

위에서는 외부에서 강화상을 포함시키는 ex-situ 복합재료의 경우를 살펴 보았다. 비정질 기지내에 제 2 상을 분포시킬 수 있는 또 다른 방법은 벌크 비정질 합금의 응고시 제 2 상을 형성시키는 방법이다. 벌크 비정질 기지 복합재료를 얻기 위해서는 가장 효과적인 방법중의 하나이지만, 실제 이와 같은 합금 시스템을 개발하는데는 여러 가지 제한적인 요소가 많이 존재한다. 우선 합금의 응고시 비정질상과 결정상이 준안정 평형상태로 주어져야 한다. 합금 응고시 결정상이 가능한 미세하게 분포해야 하며, 나머지 액상이 비정질 상태로 응고해야 제 2 결정상이 분포된 비정질기지 복합재료가 얻어질 수 있다. 또 한가지 중요한 점은 비정질 합금의 취약성을 보완하기 위해서는 연성이 큰 결정상이 형성되어야 한다는 점이다. 현재까지 개발된 벌크 비정질 합금은 대부분 3-4원계 이상의 합금이기 때문에 결정화시 형성되는 결정상은 대부분 격자상수가 큰 복잡한 원자 구조를 가지고 있다. 따라서 결정상은 대부분 매우 취약하다. 따라서 제 2 결정상의 분포 효과를 얻기 위해서는 결정상이 강도는 비록 낮더라도

연성이 높아야하며, 이는 결정상이 비교적 간단한 원자구조를 갖고 많은 슬립 시스템을 가져야 함을 의미한다. 최근에 Zr-Ti-Nb-Cu-Ni-Be계 합금에서 응고시 체심입방구조를 갖는 결정상이 형성되어 비정질 기지내에 존재하는 합금이 개발되었으며, 최대강도가 1.5 GPa 그리고 연신율이 5.5%로 기존 벌크 비정질 합금과 비교하여 강도는 약간 저하되었으나, 인성이 획기적으로 향상되었다[36].

6. 결 론

앞에서 벌크 비정질 합금의 제조 및 특성, 벌크비정질 합금의 나노결정화 및 in-situ 및 ex-situ 복합재료화 등 고강도 벌크 비정질 금속재료의 기술 개발 동향에 대하여 살펴 보았다. 비정질 형성능이 우수한 Zr-기 비정질 합금은 현재 die casting, strip casting 등의 방법에 의한 제조 연구가 진행되어지고 있다. Zr-기 합금 외에 Ni-, Ti-, Cu-기 벌크 비정질 합금이 개발되었으나 앞으로 보다 큰 비정질 형성능을 갖는 비정질 합금의 개발이 요구되어진다. 벌크 비정질재료의 개발에 있어서 중요한 합금계 중의 하나가 Al-과 Fe-기 합금계이다. 현재 Al-과 Fe-기 합금계는 주조법에 의해 벌크 형태로 사용될 만한 비정질 형성능을 갖는 합금이 개발되어 있지 않으며, 현재는 분말 성형법에 의한 벌크 합금의 제조가 주된 연구 방향이라 할 수 있다. Fe-기의 경우에는 최근 주조법에 의한 벌크 비정질 합금의 제조가 부분적인 성과를 거두고 있다. 이들 두 합금계에서의 주된 연구 방향은 비정질 형성능의 향상, 나노 결정화 제어에 의한 재료 특성의 최적화 등이 고려되어질 수 있으며, 공정상으로는 분말 온간 성형 공정(powder warm forming process)시의 공정 인자제어가 중요한 요건으로 사료된다. 벌크 비정질 합금 기지 복합재료의 경우 Zr-기 복합재료의 경우 비교적 많은 연구가 진행되었으나 Ni-, Ti-, Cu-기 합금의 경우 연구 결과가 매우 미미한 실정이다. 특히 ductile 제 2 상을 포함하는 in-situ 복합재료의 개발은 어려움이 예상되어지기는 하나, 개발되어지면 벌크 비정질 합금의 취약성을 획기적으로 보완하는 등 파급효과가 매우 클 것으로 고려된다. 표 3에 벌크 비정질 금속재료의 우수한 특성을 정성적으로 나열하였으며, 가능한 적용 분야를 함께 나타내었다. 기계적 구조재료를 비롯하여 나노 금속 재료의 적용 범위는 매우 광범위하며, 일부는 스포츠 용품재료, 고강도 부품재료, 자성재료 등에 이미 활용되어지고 있다. 이상 언급되었듯이 벌크 비정질 재료는 매우 독특하고 일반적인 다결정 혹은 단결정 합금과는 다른 특성을 보유하고 있으며, 21 세기 소재 분야의 기술 발전에 있어 새로운 패러다임을 제시하고 있다.

<표 3> 벌크 비정질 재료의 특성 및 응용 분야

Fundamental characteristics	Application field
High strength	Machinery structural materials
High hardness	Optical precision materials
High fracture toughness	Die materials
High impact fracture energy	Tool materials
High fatigue strength	Cutting materials
High elastic energy	Corrosion resistant materials
High corrosion resistance	Hydrogen storage materials
High wear resistance	Ornamental materials
High viscous flowability	Composite materials
High reflection ratio	Sporting goods materials
Good soft magnetism	Bonding materials
High frequency permeability	Soft magnetic materials
High magnetostriction	High magnetostrictive materials
Efficient electrode	Material for MEMS
High hydrogen storage	Magnetic recording materials
High adsorption / catalistic property	Sensor
	Battery electrode
	Thermoelectric materials
	Catalyst

참고문헌

- [1] "National Nanotechnology Initiative: The initiative and its implementation plan", Washington 2000, p.89
- [2] W. Klement, R.H. Willens and P. Duwez, *Nature* 187 (1960) 869
- [3] A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita and T. Matsumoto, *Japan. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) L2248
- [4] A. Inoue, T. Zhang and T. matsumoto, *Mater. Trans. JIM*, 30 (1989) 965
- [5] A. Peker and W.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993) 2342
- [6] A. Inoue, T. Shibata and T. Zhang, *Mater Trans JIM*, 36 (1995) 1420
- [7] A. Inoue, N. Nishiyama and T. Matsuda, *Mater Trans JIM*, 37 (1996) 181
- [8] A. Inoue, T. Zhang and A. Takenchi, *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 464
- [9] T. Zhang and A. Inoue, *Mater Trans JIM*, 39 (1998) 1001
- [10] A. Inoue, T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba and T. Masumoto, *Mater Trans JIM*, 34 (1993) 1234
- [11] M. Onugi, A. Inoue, T. Yamaguchi, H. Minamiguchi and K. Iwata, *Materia Japan*, 38 (1999) 251
- [12] A. Inoue, T. Zhang and A. Takenchi, *Appl. Phys. Lett.*, 83 (1998) 6326

- [13] H.K. Kang, E.S. Park, W.T. Kim and D.H. Kim, *Mater Trans JIM*, 41 (2000) 846
- [14] E.S. Park, H.K. Lim, W.T. Kim and D.H. Kim, *J. Non-Cryst. Solids*, 298 (2002) 15
- [15] J.K. Lee, D.H. Bae, S. Yi, W.T. Kim and D.H. Kim, submitted to *J. Non-Cryst. Solids* (2002)
- [16] Y.C. Kim, W.T. Kim and D.H. Kim, submitted to *J. Mater. Res.* (2002)
- [17] S. Yi, J.K. Lee, W.T. Kim and D.H. Kim, *J. Non-Cryst. Solids*, 291 (2001) 132
- [18] M.H. Lee, W.T. Kim and D.H. Kim, submitted to *Mat. Sci. Eng. A*, (2002)
- [19] Y.C. Kim, W.T. Kim and D.H. Kim, *Mater. Trans. JIM*, 43 (2002) 1243
- [20] E.S. Park, W.T. Kim and D.H. Kim, *J. Non-Cryst. Solids*, 279 (2001) 154
- [21] M.H. Lee, D.H. Bae, W.T. Kim, D.H. Kim, D.J. Sordelet and E. Rozhkova, *J. Non-Cryst. Solids* (2002) in press
- [22] K.B. Kim, S. Yi, S.H. Kim, W.T. Kim and D.H. Kim, *Mater. Sci. Forum*, 360-3 (2001) 21
- [23] A. Inoue, *Acta Mater.*, 48 (2000) 279
- [24] N. Nishiyama and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM* 40 (1999) 64
- [25] D.H. Bae, H.K. Lim, S.H. Kim, W.T. Kim and D.H. Kim, *Acta Mater.*, 50 (2002) 1749
- [26] P.J. Blau, *Wear*, 250 (2001) 431
- [27] D.J. Branagan, W.D. Swank, D.C. Haggard and J. R. Fincke, *Metall Mater. Trans. A*, 32 (2001) 2615
- [28] A. Inoue, *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 53
- [29] J.K. Lee, G. Choi, W.T. Kim and D.H. Kim, *J. Mater. Res.*, 16 (2001) 1311
- [30] J.K. Lee, G. Choi, W.T. Kim and D.H. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000) 978
- [31] C. Fan and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM* 40 (1999) 42
- [32] H. Choi-Yim and W.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, 71 (1997) 3808
- [33] H. Choi-Yim, R. Busch, U. Koster and W.L. Johnson, *Acta Mater.*, 47 (1999) 2455
- [34] H. Kato and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM*, 38 (1997) 793
- [35] H.K. Lim, D.H. Bae, W.T. Kim and D.H. Kim, in preparation
- [36] F. Szuecs F, CP. Kim, W.L. Johnson, *Acta Mater.*, 49 (2001) 1507