

기계적 합금화 방법으로 제조된 Nanostructured Cu-Pb 합금의 물성 연구

김진천 · 고병휴 · 오승탁 · 문인형
한양대학교 재료공학과

On the Properties of Nanostructured Cu-Pb Alloys Prepared by Mechanical Alloying

Jin-Chun Kim, Byoung-Hyu Koh, Sung-Tag Oh
and In-Hyung Moon

Department of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received November 15, 1995)

ABSTRACT Nanostructured Cu-Pb powders were synthesized by mechanical alloying process. The variation of powder characteristics with mechanical alloying time was investigated by x-ray diffraction, differential scanning calorimetry, SEM and TEM. An electrical resistivity of the hot pressed specimens was also measured by using the nanovoltmeter. It was shown that mechanical alloying for 12 hours leads to a homogenization and a grain refinement to the nanometer scale under 20 nm. The mechanically alloyed Cu-Pb alloys represented the enhanced solid solubility of 10wt% Pb in the Cu matrix. The monotectic temperature of nanostructured Cu-Pb alloy decreased from equilibrium state of 955°C to 855°C due to reduced grain size effect. The analysis of electrical resistivity showed that the hot pressed MA Cu-5 wt% Pb compact existed as a solid solution.

1. 서 론

극미세 구조재료(nanostructured materials; 이하 NS-재료)란 각 결정립이 100 nm 이하의 크기로 이루어진 재료를 말하며, 이들의 특성은 결정립 크기 및 분포, 구성상의 조성, 성분상들 사이에 만들어지는 계면의 상호작용 등에 의해 결정되어진다.¹⁻³⁾ NS-재료는 큰 부피분율의 입계(grain boundary density > 10⁸ m⁻¹)를 가지고 있어 통상적인 다결정질 재료나 비정질 재료와는 상이한 특성이 기대되며, 실질적으로 물리적, 화학적 및 기계적 성질에 있어서 부분적으로 우수한 특성을 나타낸다.⁴⁾

NS-재료의 제조법으로는 기상응축법, 전착법, 스퍼터링법, 비정질 재료의 재결정화로 얻는 방법등의 물리적 방법⁵⁻⁷⁾ 이외에 원료 분말의 큰 소성 변형에 의한 입자의 구조적 분해로 제조하는 기계적 합금화

(mechanical alloying; 이하 MA) 방법^{8,9)} 등이 있다. MA공정은 고상상태 합금화(solid state alloying) 방법으로 평균 결정립 크기가 2~20 nm인 단성분 또는 다성분계 분말의 제조가 가능하며, 서로 고용도가 없는 합금계에서도 상당량의 준안정상 고용체를 형성시킬 수 있다.¹⁰⁾ 또한, 이 방법은 상온에서 극미세구조 재료의 대량 생산이 가능하다. 따라서 MA 방법에 의한 극미세구조를 갖는 분말의 형성 과정과 물성등에 연구는 이 방법의 실제 응용에 앞서 매우 중요한 과제가 된다.

Cu-Pb계는 Cu내에 Pb의 최대 고용도가 0.007 wt%인 편정계로 성분원소간의 원자크기, 용융온도, 열팽창계수 및 전기비저항 등 물리적 성질이 상이하야¹¹⁾ MA 공정으로 제조된 NS-재료계의 물성을 해석하기 위한 model계로 적합하다. 따라서 본 연구에서는 Cu-Pb계를 선택하여 기계적 합금화 방법

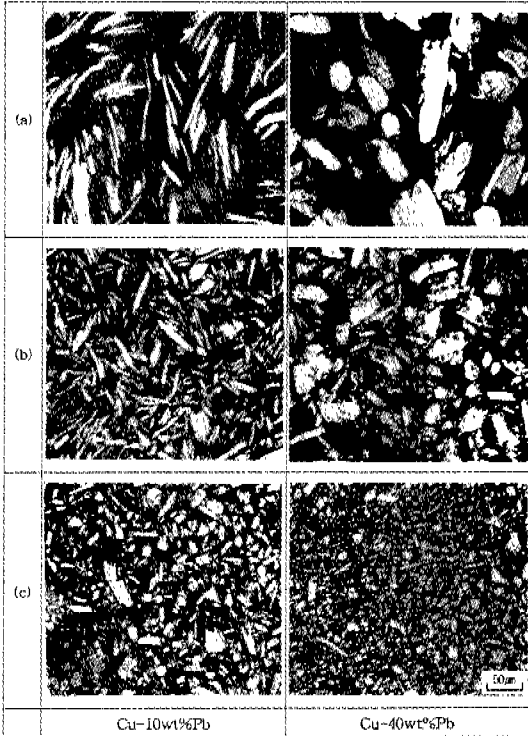


Fig. 1. Optical micrographs of mechanically alloyed Cu-10 wt% Pb and Cu-40 wt% Pb powders processed for various times; (a) 2 hrs, (b) 8 hrs, and (c) 12 hrs.

으로 극미세 결정립을 갖는 합금분말을 제조하고 공정변수에 따른 합금분말의 특성을 조사하고자 한다. 또한 열간압축법으로 조밀화된 합금분말의 물성 조사를 통하여 MA법을 응용한 NS-복합재의 제조에 있어 기초적인 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험방법

기계적 합금화를 위해 입상형태를 갖는 입도 -325 mesh, 순도 99.5%의 Cu 분말과 불규칙한 스폰지상을 갖는 평균입도 25 μm , 순도 99.5%의 Pb 분말을 5~50 wt% Pb의 조성을 갖도록 혼합하여 사용하였다. 먼저 균일한 혼합을 위하여 원료분말을 Turbula 혼합기에서 15분 동안 혼합한 후, Union Process사의 750 cc batch attritor를 사용하여 400 rpm의 회전속도로 기계적 합금화하였다. Grinding media는 0.48 cm의 stainless steel 볼을 사용하였고 볼과 분말의 장입비는 60 : 1로 하여 30분에서 48시간

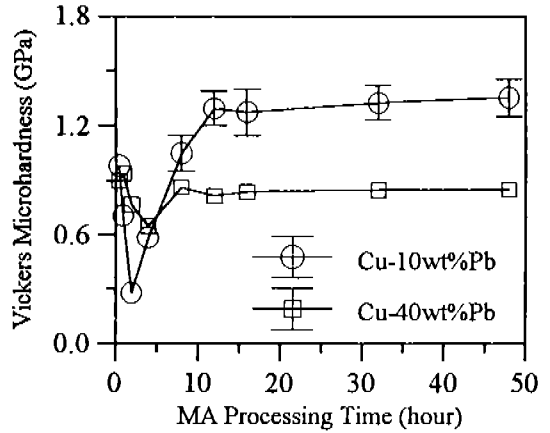


Fig. 2. Variation of microhardness with milling times for the mechanically alloyed Cu-Pb powders.

동안 밀링하였다. 공정제어제(process control agent)는 사용하지 않았으며, 밀링중 분말의 산화를 방지하기 위하여 용기내를 Ar 분위기로 유지하였다.

기계적 합금화과정중 복합분말의 상태변화와 최적 공정조건을 조사하기 위하여 각 시간 및 첨가된 Pb의 조성에서의 미세조직 및 X-선 분석과 경도값 측정을 하였다. 미세조직은 광학현미경과 SEM을 이용하여 관찰하였고 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 합금분말에서 첨가원소의 조성 및 분포를 분석하였다. MA한 분말의 극미세 구조는 합금분말을 epoxy resin으로 300 mesh grid에 접착시켜 ion miller(GM-600, GATAN)로 박막을 제조한 후 투과전자현미경(JEOL-2000EXII)으로 관찰하였다. X-선 회절(XRD, Rigaku) 시험은 Cu-K α radiation을 사용하여 scanning 속도를 1 $^{\circ}$ /min, scanning 각도(2 θ)를 20 $^{\circ}$ 에서 80 $^{\circ}$ 까지 조사하였다. 경도는 각 MA 시간별로 분말을 채취하여 단면을 연마한후 미소경도기를 이용하여 15 gf의 하중으로 15초 유지한후 측정하였다. 이때 미소경도는 10회 이상 측정하고 최대값과 최소 값을 제외한 값들의 평균으로써 결정하였다.

합금분말의 열물성은 시차열분석기(DSC1500, Stanton Redcroft)를 이용하여 시료를 Al $_2$ O $_3$ 도가니에 넣고 Ar 가스 분위기 하에서 1000 $^{\circ}$ C까지 분당 5 $^{\circ}$ C의 속도로 승온하면서 조사하였다. 조밀한 Cu-Pb 합금시편을 제조하기 위하여 MA한 혼합분말을 진

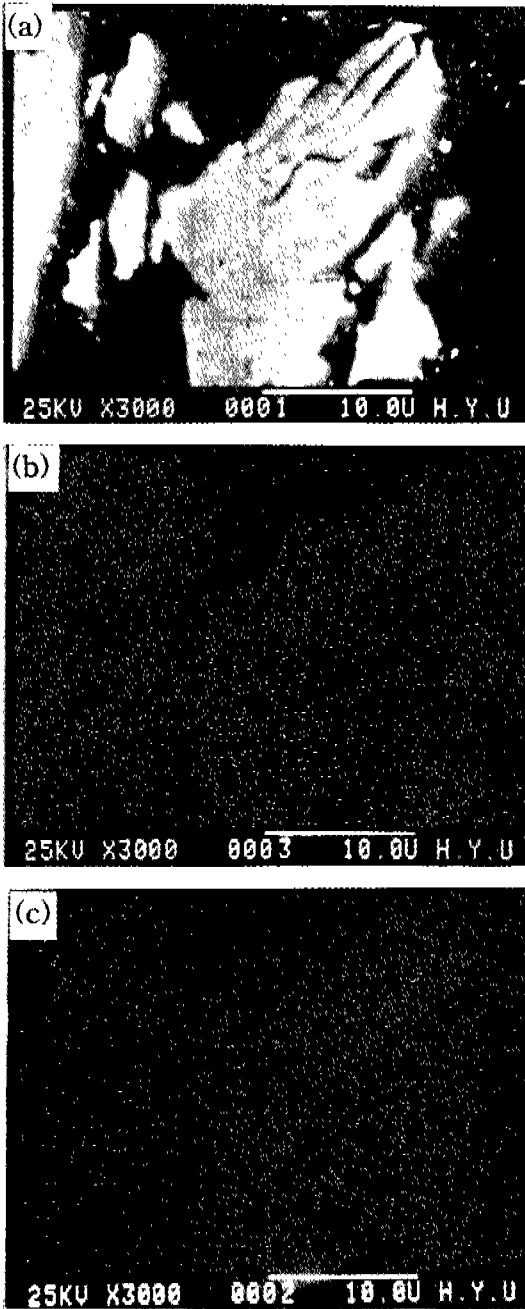


Fig. 3. SEM morphology and EDS X-ray images of mechanically alloyed Cu-10 wt% Pb powder for 12 hrs; (a) SEM micrograph, (b) X-ray image of Cu element and (c) Pb element in photo (a).

공열간 압축성형기를 이용하여 3×10^{-2} torr의 진공에서 310°C까지 분당 6.2°C의 승온속도로 승온하여

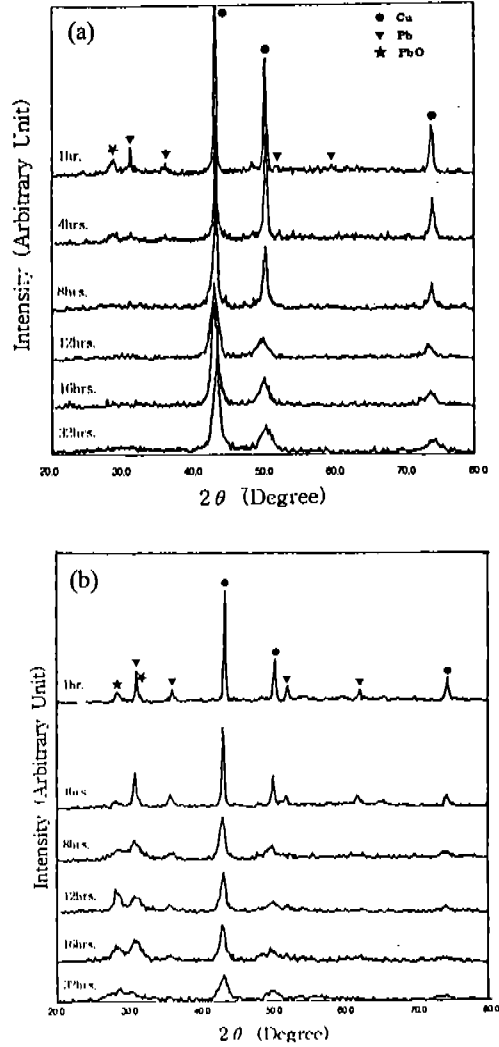


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of MA powders as a function of MA time for (a) Cu-10 wt% Pb and (b) Cu-40 wt% Pb.

1시간 동안 degassing한 후, 400 MPa의 압력으로 1시간 동안 가압 성형하였다. 제조된 시편의 미세구조는 TEM으로 관찰하였고 전기적인 성질을 조사하기 위하여 nanovoltmeter를 이용한 4단자법(4-probe method)으로 전기비저항을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. MA 시간 및 조성에 따른 합금분말 특성

MA 시간에 따른 Cu-10 wt% Pb와 Cu-40 wt% Pb

혼합분말의 단면을 그림 1에 나타내었다. Benjamin과 Volin 등¹²⁾이 제시한 MA 과정과 비교해 보면 혼합분말들은 초기단계를 지나 불 사이의 큰 압축 응력에 의한 판상구조를 이루는 압접지배단계(a)를 거쳐 압접과 파괴의 반복에 의해 층상조직(b)으로 변화되고, 이 과정이 무수히 반복됨에 따라 일정한 형태의 입자를 형성(c)하게 되는 정상상태(steady state)에 도달함을 알 수 있다. 따라서 본 실험의 경우 정상상태에 도달한 시간은 첨가된 Pb의 조성에 관계없이 12시간으로 판단된다.

그림 2는 각각 10 wt% 및 40 wt% Pb의 조성을 갖는 복합분말의 MA시간에 따른 미소경도값 변화를 보여준다. MA 초기에 경도값이 떨어지고 4시간 이후부터 증가하여 12시간 이후에는 Cu-10 wt% Pb 분말의 경우 1.29 GPa과 Cu-40 wt% Pb 경우 0.81 GPa로 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 이는 불의 충돌에 의한 내부변형에너지의 증가에 따른 경화현상과 동적회복 현상이 균형을 이루기 때문이며¹²⁾ 앞서 조직관찰로서 결정한 정상상태의 시간과 일치한다. 8시간 이상 MA한 경우 Cu-40 wt% Pb 분말이 Cu-10 wt% Pb보다 더 낮은 미소경도값을 나타내며 이는 상대적으로 낮은 경도값을 갖는 Pb가 많이 첨가되었기 때문이다. 그러나 8시간 이전의 경우는 반대의 결과를 보여주고 있는 바, 이는 아직까지 두 성분분말간에 충분한 압접이 발생하지 않아 측정된 경도값이 혼합분말의 실제 경도값을 나타낸다고 할 수 없기 때문에 이에 대하여 어떤 물리적 의미를 부여할 수 없다.

그림 3은 미세조직 관찰과 미소경도 측정으로 결정한 정상상태에서의 10 wt% Pb 조성을 가지는 복합분말에 대한 SEM-EDS를 이용한 X-선 image 분석결과로서 Cu와 Pb 원소들이 상호간에 매우 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. MA 과정중 불이나 불밀 용기내에서 혼입되는 Fe 불순물의 함량을 EDS 분석으로 조사하였는 바 12시간 밀링한 경우에 1 wt% 이내로 매우 적은 값을 나타냄을 확인하였다.

그림 4는 Cu-10 wt% Pb 분말(a)과 Cu-40 wt% Pb 분말(b)의 MA시간에 따른 XRD 분석결과로서 합금화 시간이 증가함에 따라 결정립 미세화와 내부변형(internal strain)의 증가에 기인하여 회절 peak의 폭이 넓어지는 현상을 보여준다. 이러한 line

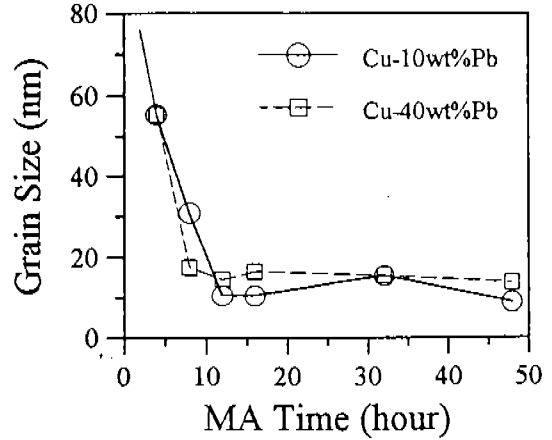


Fig. 5. The Change of Cu grain size with MA times in Cu-Pb powders.

broadening은 12시간 이후에는 더 이상 일어나지 않고 있으며 이는 앞서 결정한 정상상태의 시간과 일치함을 보인다. 32시간 MA한 분말의 경우 비정질화된 시편에서 관찰되는 주 peak(Cu(111))의 완전한 소멸을 관찰할 수 없는 바, 본 Cu-Pb계에서는 이 시간에서 비정질화되지 않았음을 알 수 있다. 한편, X-선 회절피크의 폭 증가는 다음의 Scherrer 식¹³⁾을 이용하여 MA 시간에 따른 결정립 크기 변화와 관련 지을 수 있다.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta_B} \quad (1)$$

여기서 t 는 결정립의 평균크기, λ 는 X-선 파장, B 는 피크의 반가폭, θ_B 는 피크의 위치를 의미한다. 그림 5는 (1)식으로부터 계산한 MA시간에 따른 결정립 크기 변화를 나타낸 것으로써 MA 시간이 증가할 수록 결정립의 크기는 감소하고 정상상태인 12시간 이후에서는 Cu-10 wt% Pb 분말의 경우 Cu의 결정립 크기는 10.34 nm, Cu-40 wt% Pb는 14.36 nm로 거의 일정한 값을 나타낸다. 그러나 X-선 회절피크의 폭 증가는 결정립 크기 감소 뿐만 아니라 내부 스트레인의 증가에 의해서도 발생하므로 (1)식으로부터 구한 값이 실제 분말의 결정립 크기를 나타낸다고 할 수 없다. 따라서 투과전자현미경을 통하여 실제 결정립 크기를 관찰하고자 하였다.

그림 6은 12시간 MA한 Cu-10 wt% Pb 분말을 투과전자현미경으로 관찰한 조직사진이다. 그림(a)의

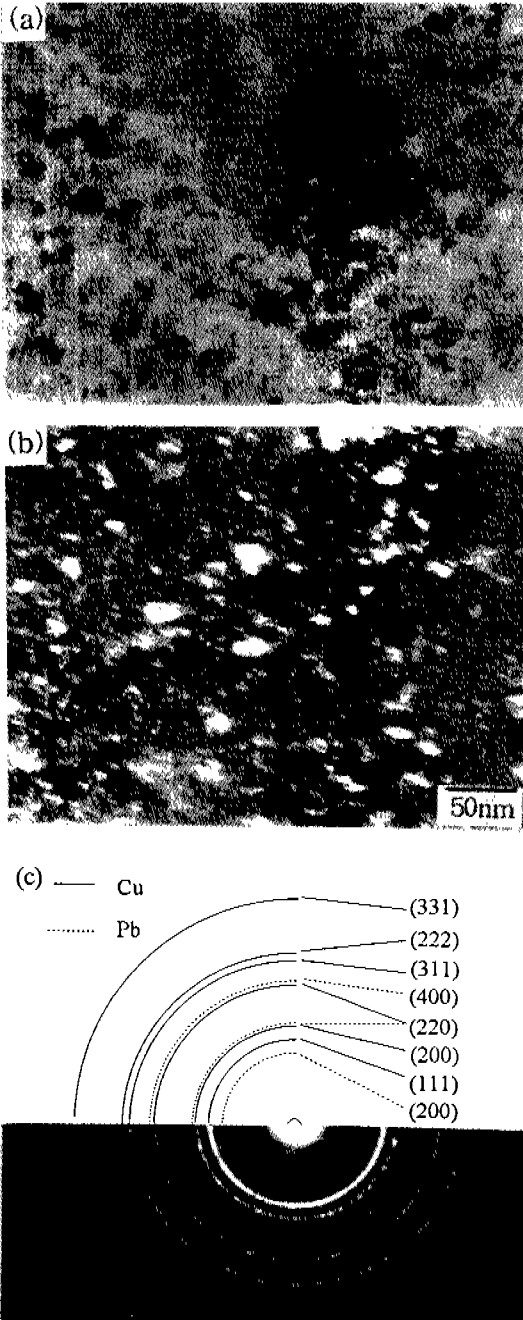


Fig. 6. TEM micrographs of mechanically alloyed Cu-10 wt% Pb powder for 12 hrs; (a) B.F. image, (b) D.F. image, and (c) SAD pattern of matrix.

기지상에 대한 SAD 패턴(c)의 분석으로 이상들은 Cu와 Pb가 혼합된 상태로 존재함을 확인하였다. 그러나 각각의 순수한 Cu와 Pb 상들은 분해능의

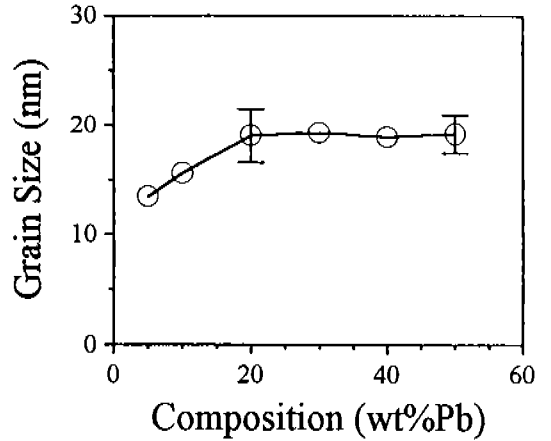


Fig. 7. Dependence of grain size on the Pb contents in MA Cu-Pb powders. The grain size was measured directly by TEM micrographs.

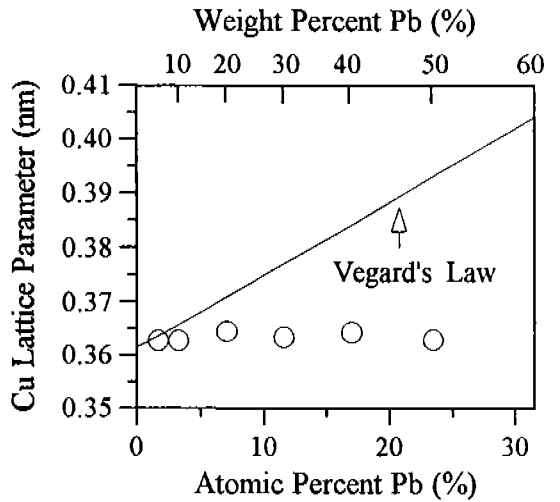


Fig. 8. Change of the Cu-lattice parameter with Pb contents in the MA Cu-Pb powders.

한계 등으로 확인할 수 없었으며, 따라서 TEM 암시야상으로 나타난 Cu-Pb 혼합상인 그림(b)로부터 결정립(흰부분)의 크기를 측정하였다. 그림 7은 Pb를 각각 5 wt%부터 50 wt%까지 첨가하고 정상상태인 12시간 동안 MA한 분말을 투과전자현미경을 이용하여 측정한 결정립 크기를 나타낸 것이다. 5 wt% Pb 합금계의 경우 13.4 nm로 최소값을 보였고 20 wt% Pb 이후에는 약 19 nm로 거의 일정한 값을 보여준다. Pb 양의 증가에 따른 결정립 크기의 증가는 Eckert¹⁴⁾ 등의 상호 불용성 Fe-Cu계에 대한 실

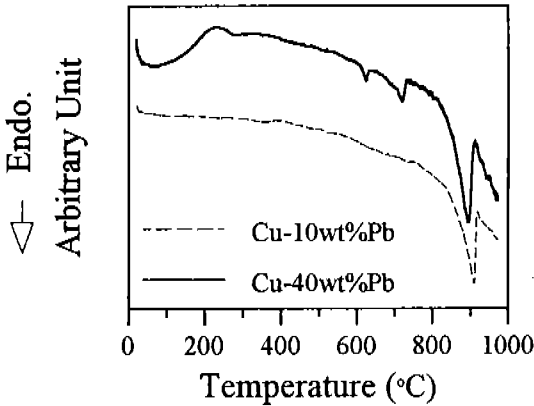


Fig. 9. DSC traces of 12 hrs mechanically alloyed Cu-Pb powders.

험에서 Cu 원소 증가에 따라 결정립 크기가 감소한다는 보고와는 상이한 결과를 나타내며, 앞으로 이에 대한 정확한 해석이 요구된다.

MA시간에 따른 XRD 분석인 그림 4(a)와 (b)에서 Cu-10 wt% Pb 분말인 경우 40 wt% Pb의 경우와는 달리 4시간 이후의 milling 시간부터는 Pb peak의 소멸이 관찰된다. 기존의 연구결과에 의하면,²⁾ 상호 불용성의 합금계에서 큰 소성변형을 동반하는 MA공정으로 전위밀도가 증가하고 결정립 크기가 나노미터로 작아짐에 따라 성분간의 positive mixing enthalpy를 극복하여 극미세 결정립의 입계에 고용 원자가 편석되는 강제고용이 발생한다고 보고되어 있다. 따라서 Pb peak의 소멸은 Cu matrix내에 Pb의 강제고용으로 해석되며 이를 정량적으로 분석하고자 Pb의 각 첨가조성에 따른 격자상수값을 조사하였다.

그림 8은 각 Pb 조성에서 12시간 MA한 분말의 X선 회절 패턴으로부터 작은 θ 값에 대해서도 오차가 적은 Nelson-Riley function¹⁵⁾을 이용하여 계산한 Cu의 격자상수값을 나타낸 것이다. 5~50 wt% Pb 조성범위에서 격자상수값은 0.36267~0.36419 nm로서 순수한 Cu의 격자상수인 0.36148 nm보다 큰 값을 보여주는 바 이는 원자반경이 큰 Pb의 고용으로 Cu 격자체적이 증가하였기 때문이다. Cu-Pb계에서 Pb가 치환형원자로 Cu격자내에 고용된다고 가정하여 Pb 첨가량에 따른 Cu 격자상수의 변화를 Vegard 법칙¹³⁾에 따라 계산하면 그림 8의 실선과 같이 표시된다. 따라서 10 wt% 미만의 Pb조

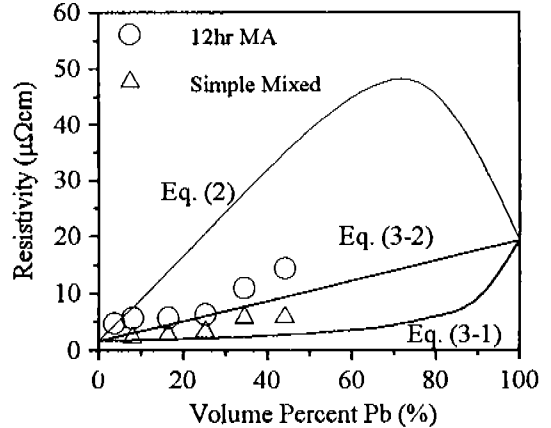


Fig. 11. The variation of measured and calculated resistivities of Cu-Pb specimen with Pb volume percent.

성까지는 Cu의 격자상수값이 Vegard 법칙에 따라 거동함을 알 수 있으며 이로부터 Cu내에 강제 고용되는 Pb의 최대 값이 약 10 wt%라고 할 수 있다.

3.2. NS-재료의 열물성

기계적 합금화시에 반복되는 압접과 파괴에 의해 원료분말의 결정립미세화와 내부변형 증가 등으로 성분원소의 용융온도 등 열물성의 변화가 예측된다. 그림 9는 DSC를 이용하여 12시간 MA한 Cu-10 wt% Pb 분말과 Cu-40 wt% Pb 분말의 열물성을 측정된 결과를 나타내며, 각각의 DSC 거동은 다소 차이가 난다. 이것은 두 조성에서 기계적 합금화시에 분말내에 축적된 내부에너지가 상이하여 온도 상승에 따라 방출되는 에너지가 다르기 때문이라 생각된다. 한편 계속 온도가 상승함에 따라 두 조성에서 동일하게 850°C에서 강한 흡열반응이 시작된다. 일반적으로 증기상으로 둘러 쌓인 고상입자의 용융점은 입자 크기가 감소함에 따라 평형용융 온도 보다 떨어지게 되며 이는 Gibbs-Thomson 효과¹⁶⁾로 설명된다. 따라서 이러한 흡열반응은 본 실험계가 MA로 결정립이 나노미터 크기로 매우 미세하게 되므로써 발생하는 Cu-Pb 편정온도(955°C)의 감소와 관련된 것으로 해석된다.

3.3. 열간압축 성형체의 미세조직

그림 10은 각각 10 wt% 및 40 wt% Pb의 조성을 갖는 원료분말을 12시간 기계적합금화한 후 310°C

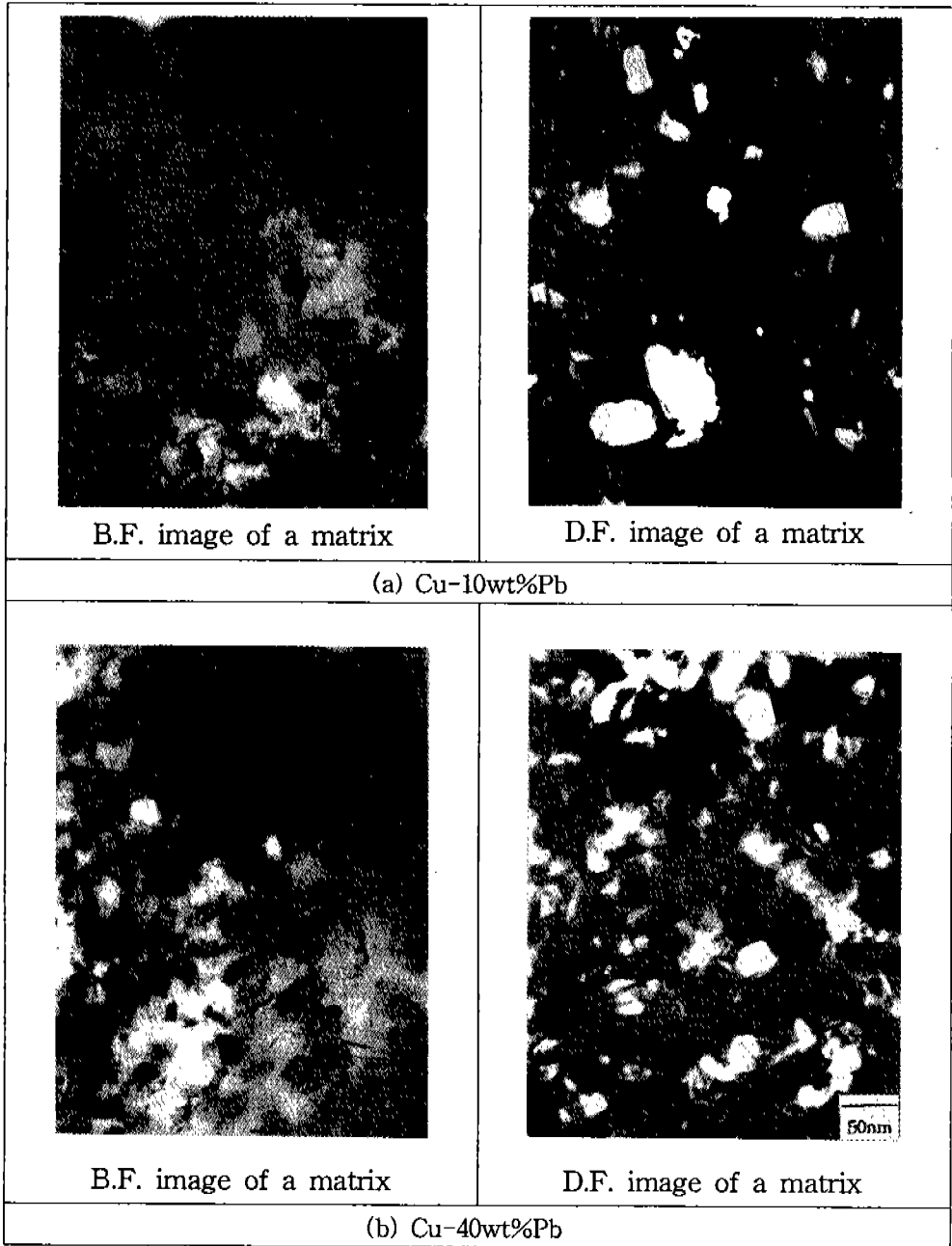


Fig. 10. TEM images of nanocrystalline Cu-Pb specimens, hot pressed for 1 hr at a 310°C in vacuum.

에서 1시간 진공열간 압축한 시편의 TEM 미세조직을 보여준다. 10 wt% Pb의 경우(a) 평균결정립 크기가 20~30 nm로 열간압축한 이후에도 결정립의 성장은 크게 일어나지 않고 그림 6의 분말에 대한 TEM사진과 거의 유사한 조직을 보이고 있다. 40

wt% Pb 조성에 대해서도(b) 결정립 크기가 25 nm로 비슷한 조직을 나타낸다. 본 실험결과와 같이 열간 압축 전후에 입자성장이 관찰되지 않는 바, 이는 진공열간 압축성형체의 소결온도(310°C)가 기지상인 Cu의 녹는점(1083°C)보다 매우 낮고, 합금화 과정중

에 고용된 Pb원자들이 성형체의 입자성장을 방해하였기 때문에 해석된다.²⁾ 전조성에서 소결체의 비이론밀도는 95~97% 사이로 매우 조밀한 조직을 얻었다.

3.4. 전기적 성질

일반적으로 2성분계 A-B에서의 전기비저항은 다음 두 가지로 구분할 수 있다. 첫째로, A와 B가 상호 완전고용일 경우 자유전자의 전도에 대한 고찰로부터¹⁷⁾ 조성에 따른 AB고용상의 비저항은 다음과 같이 나타낼 수 있다:

$$\rho = \rho_h + \frac{mv_F}{\eta|e|^2} \left(\frac{x_A(1-x_A)}{a} \right) \quad (2)$$

여기서 ρ_h 는 기지금속의 순수비저항값, m 은 자유전자의 질량, v_F 는 Fermi 에너지에서의 전자의 thermal velocity, η 는 단위체적당 전도전자의 수, $|e|$ 는 자유전자의 전하량, x_A 는 A원자의 분율, a 는 용질원자의 인접원자간 거리를 나타낸다.

둘째로, A와 B가 상호 불고용일 경우는 A와 B는 단지 혼합체로서 두 성분의 정렬방법에 따라 전기비저항값은, 전류방향으로 평행하게 정렬된 병렬연결(parallel alignment)과 수직하게 정렬된 직렬연결(series alignment)일 경우로 각각 분리하여 다음식에 따라 고찰할 수 있다.¹⁸⁾

$$\text{병렬연결; } \frac{1}{\rho} = \frac{f_A}{\rho_A} + \frac{f_B}{\rho_B} \quad (3-1)$$

$$\text{직렬연결; } \rho = f_A \rho_A + f_B \rho_B \quad (3-2)$$

여기서 f_A 와 f_B 는 각각 A와 B상의 부피분율, ρ_A 와 ρ_B 는 비저항값을 나타낸다.

그림 11의 실선들은 Pb 원소의 부피비에 따라 식 (2)와 식 (3-1) 및 (3-2)로 계산한 전기비저항값의 변화를 나타낸 것이며, open circle은 5~50 wt% Pb 조성을 갖는 분말을 12시간 MA한 후 열간압축한 시편에 대하여 그리고 open triangle은 MA하지 않고 Turbula 혼합기에서 15분 동안 단순혼합 후 열간압축한 시편의 전기비저항값을 나타낸다. 후자의 경우 MA한 시편과 동일하게 310°C에서 1시간 동안 열간 압축하였으며 비이론밀도는 95~97%의 값을 나타내었다. 한편 MA한 분말의 열간압축한 시편의

경우 3.3절의 TEM 관찰결과와 같이 조성에 따라 결정립 크기 및 기공도 등 미세조직상에 별다른 차이점이 없으므로 측정된 전기비저항값은 단지 첨가된 Pb의 양과 강제고용 정도에 의존한다고 할 수 있다. 따라서 위에서 설명한 완전고용체 또는 단순혼합체에 대한 전기비저항값과 열간압축한 시편의 전기비저항값을 비교하여 시편의 전기적 특성 및 고용도 등을 설명할 수 있을 것이다.

단순혼합 후 열간압축한 시편의 전기비저항값은 (open triangle) 단순혼합체에 대한 전기비저항 관계식인 (3-1) 및 (3-2)의 사이에 위치하며(그림 11) 이로부터 상호불고용성인 Cu-Pb 시편은 일반적인 혼합법칙에 따름을 알 수 있다. 그러나 MA한 분말의 경우는 전반적으로 단순혼합체에 대한 전기비저항보다 상이한 경향을 나타내며, 특히 5 wt%(3.78 vol%) Pb와 40 wt%(34.40 vol%) 및 50 wt%(44.03 vol%) Pb에서는 전혀 다른 경향을 보여준다. 전반적으로 전기비저항값이 크게 나오는 이유는 MA를 통한 나노 크기로의 결정립미세화에 기인한 입계부피의 증가가 자유전자의 이동에 방해 역할을 하기 때문이다. 5 wt% Pb가 첨가된 경우의 전기비저항값은 그림 11에서 보여주듯이 단순혼합법칙보다는 완전고용체의 경우인 식 (2)의 곡선에 위치함을 볼 때 이 조성에서는 Cu-Pb가 고용체 상태로 존재한다고 해석할 수 있다. 한편 40 wt% Pb 조성 이후에 전기비저항값이 비교적 큰 증가를 보이는 것은 Cu-Pb 평형상태도에서 37.4 wt% Pb 조성을 경계로 hypo- 및 hypermonotectic alloy가 존재하는 바 이러한 조직상의 차이에 기인한다.

4. 결 론

1. 5~50 wt% Pb를 첨가한 Cu-Pb 합금계의 기계적 합금화공정에서 정상상태시간은 조성에 관계없이 12시간이었으며 평균결정립 크기가 20 nm 이하인 미세하고 균일한 복합분말을 얻을 수 있었다.
2. MA한 불고용성 Cu-Pb 복합분말의 XRD분석과 격자상수값 측정으로부터 Cu기지내 Pb는 최대 10 wt% Pb까지 강제 고용될 수 있음을 확인하였다.
3. DSC 분석결과로부터 기계적 합금화에 의한 결정립 미세화에 기인하여 Cu-Pb 합금의 편정온도

(955°C)가 850°C로 감소함을 확인하였다.

4. 진공열간압축한 시편은 20 nm 이하의 미세한 결정립 크기를 가지며 조성에 관계없이 95% 이상의 높은 비이론밀도를 나타내었다.

5. MA한 후 열간압축한 시편의 경우 나노미터 크기로의 결정립 감소로 상대적인 입계 부피분율이 증가하기 때문에 단순혼합한 경우보다 더 높은 전기비저항값을 나타내며, 5 wt% Pb의 조성에서는 Cu-Pb계가 혼합체가 아닌 완전 고용체로 존재함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 신소재 분야 학술연구 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Gleiter: *Progr. Mater. Sci.*, **33** (1989) 223
2. C. C. Koch: *Nanostructured Materials*, **2** (1993) 109
3. R. W. Siegel: *ibid.*, **3** (1993) 1
4. R. J. Brook and R. A. D. Maackenzie: *Materials World*, **1** (1993) 27
5. G. D. Hughes, S. D. Smith, C. S. Pande, H. R. Johnson and R. W. Armstrong: *Scripta Metall.*, **20** (1986) 93
6. Z. G. Li and D. J. Smith: *Appl. Phys. Lett.*, **55** (1989) 919
7. L. E. McCandlish, B. H. Kear and B. K. Kim: *Nanostructured Materials*, **1** (1992) 119
8. D. G. Morris and M. A. Morris: *Mater. Sci. Eng.*, **A104** (1988) 201
9. H. J. Fecht: *Nanostructured Materials*, **6** (1995) 33
10. J. S. Benjamin: *Metallurgical Transactions*, **1** (1970) 2943
11. T. B. Massalski: *Binary Phase Diagram* (2nd ed.), ASM, Metal Parks, Ohio, Vol. 2, (1990) 1452
12. J. S. Benjamin and J. E. Volin: *Metallurgical Transactions*, **5** (1974) 1929
13. B. D. Cullity: *Elements of X-ray Diffraction* (2nd ed.), Addison-Wesley Pub. Co. Inc., New York (1978) 356
14. J. Eckert, J. C. Holzer and W. L. Johnson: *Scripta Metall. Mater.*, **27** (1992) 1105
15. B. D. Cullity: pp 102 in reference 13
16. D. A. Porter and K. E. Easterling: *Phase Transformations in Metals and Alloys* (2nd. Ed.), Chapman & Hall, (1992) 46
17. J. S. Dugdale: *The Electrical Properties of Metals and Alloys*, Edward Arnold (Publishers) Ltd., (1977) 86
18. Z. Fan: *Acta Metall. Mater.*, **43** (1994) 43