

급속응고 Al-20 wt% Si 합금 분말의 ECAP를 통한 고형화

윤승채 · 홍순직* · 서민홍 · 정영기 · 김형섭**

충남대학교 금속공학과

*University of Central Florida, 기계 · 재료 · 항공공학과

Consolidation of Rapidly Solidified Al-20 wt% Si Alloy Powders Using Equal Channel Angular Pressing

Seung Chae Yoon, Soon-Jik Hong*, Min Hong Seo, Young-Gi Jeong and Hyoung Seop Kim**

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Mechanical, Materials and Aerospace Engineering,

University of Central Florida, Orlando, FL. 3281602450, USA

(Received 12 May 2004 ; Accepted form 8 June 2004)

Abstract In this study, bottom-up type powder processing and top-down type SPD (severe plastic deformation) approaches were combined in order to achieve both full density and grain refinement of Al-20 wt% Si powders without grain growth, which was considered as a bottle neck of the bottom-up method using the conventional powder metallurgy of compaction and sintering. ECAP (Equal channel angular pressing), one of the most promising method in SPD, was used for the powder consolidation. The powder ECAP processing with 1, 2, 4 and 8 passes was conducted for 100°C and 200°C. It was found by microhardness, compression tests and microstructure characterization that high mechanical strength could be achieved effectively as a result of the well bonded powder contact surface during ECAP process. The SPD processing of powders is a viable method to achieve both fully density and nanostructured materials.

Key words : Equal channel angular pressing (ECAP), Powder consolidation, Grain refinement, Al-20 wt% Si, Rapid solidification

1. 서 론

극미세한 결정조직을 가지는 재료의 물리적, 기계적 특성이 최근 많은 연구자들에 의해 주목을 받고 있다.¹⁾ 통상 결정립도 1 μm 이하의 초미세결정재료 (Ultrafine Grained Materials)나 100 nm 이하의 나노결정재료 (Nanocrystalline Materials)들은 상온에서 고강도와 낮은 탄성계수 및 낮은 온도와 높은 변형 속도에서의 초소성을 나타내어²⁾ 경제성이 있는 성형 가공법으로의 가능성을 높게 하고 있다. 초미세나노 결정립을 갖는 재료를 제조하는 방법으로 Gleiter³⁾ 의해 기체응축법(Gas Condensation Method)이 제안되었

고 다른 방법으로는 기계적합금화법(Mechanical Alloying), 강소성가공법(Severe Plastic Deformation), 비정질재료의 결정화법 등이 많이 사용되고 있다.

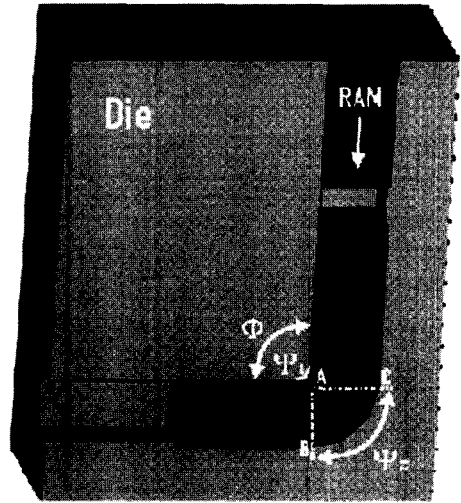
최근의 기체응축법이나 기계적합금화 뿐만 아니라 대량생산 공정이 이미 확립된 기존의 급속응고법을 이용한 초미세결정 분말의 제조도 공업적으로 매우 중요하다. 급속응고 분말은 액상금속을 10⁴ K/s 이상의 속도로 급속 응고시켜 제조하는데, 과포화 고용체 및 준 안정상 금속간 화합물상이 형성될 뿐만 아니라, 편석 억제, 결정립 및 제 2상 입자의 미세화 및 균일한 분산을 유도할 수 있다⁴⁾. 이러한 우수한 분말 합성기술로 제조된 분말들을 기존의 분말 야금법에

**hskim@cnu.ac.kr(교신저자)

기초한 열가공 공정들을 통해 대부분의 벌크화 성형을 하고 있다. 즉, 급속응고법 등을 통해 얻은 우수한 특성의 분말들은 벌크형태의 고기능 재료나 구조 부품으로 제조할 필요가 있으며, 이를 위해 여러 방법들이 시행되어지지만, 대부분은 높은 압력을 가하여 기공을 채우며 분말입자의 소성변형을 이용하거나 높은 온도에서 확산유동을 이용하여 기공을 소멸시키는 공정을 주로 사용하고 있다. 하지만 이러한 분말을 이용하는 bottom-up 방법은 압분소결 공정을 거친 후에도 제품에 기공이 잔류하거나 기공을 제거하는 공정에서 결정립이 성장하는 경우가 많아 벌크형태의 건전한 초미세 재료를 제조하기가 쉽지 않다. 특히, 초미세 분말들은 응집이 쉽고 분말 표면에 산화막이 존재하므로 일반적인 치밀화를 위한 정수압만으로는 분말과 분말 사이의 건전한 결합을 얻기가 매우 어렵다.

고성능의 완전 치밀화 된 벌크재료를 얻기 위해서는 고형화 공정에서 치밀화 뿐만 아니라 분말 간 결합(adhesion)이 중요하며, 미세조직을 유지하는 이 두 가지 목표(치밀화, 분말결합)를 모두 달성하기 위해서는 재료에 따른 공정의 선택 및 가공변수를 잘 조절할 필요가 있다⁵⁾. 특히 최근에 재료분야에서 중요 시되고 있는 나노 분말재료와 비정질 나노복합 분말 재료의 고형화 과정에서는 결정화 및 결정립성장을 가능한 한 억제해야 하므로, 최대한 가공 온도를 낮추고 높은 치밀화를 이룰 수 있는 공정 및 가공기술이 필요하다.

한편, 최근에 벌크형태의 초미세나노 결정립을 갖는 재료를 제조하는 top-down 방법으로서 심한소성 변형법(SPD, Severe Plastic Deformation)⁶⁻⁸⁾으로 통칭되는 등 통로각압축법(ECAP, Equal Channel Angular Pressing)⁸⁻⁹⁾, 반복점침압연접합법 등이 제안되어 탄성성질, 강도, 경도, 초소성 등에서 우수한 특성의 재료가 발표되고 있다. ECAP는 다결정 벌크형태의 일반 재료를 일정한 각도로 꺾어지도록 설계된 다이를 통과시켜서 심한 소성변형을 주어 피가공재의 단면 형상의 변화 없이 1 μm 이하의 결정립을 갖는 초미세결정 재료 - 심지어는 나노결정 재료를 제조할 수 있는 공정이다(Fig. 1). ECAP 공정으로 제조된 초미세결정 재료는 압분공정이 따르는 나노결정 재료의 분말을 이용한 방법과는 달리 재료에 전단 변형을 가함으로 재료 내의 잔류기공이 없게 할



- Φ: Channel angle
- Ψi: Inner corner angle
- Ψo: Outer corner angle
- ΔABC: Main Deformation Zone(MDZ)

Fig. 1. Schematic illustration of ECAP die.

수 있다. 또한 초미세한 결정을 갖는 재료의 우수한 물리적, 기계적 성질을 나타내어 많은 재료 (Al¹⁰⁾, Cu¹¹⁾, Mg¹²⁾, Ni¹³⁾, 공정합금¹⁴⁾, 급속간화합물¹⁵⁾등에서 응용이 시도되고 있다. ECAP 공정 중에 조대한 결정립을 가지는 재료는 심한 소성변형, 즉 식 (1)과 같은 전단 변형량을 받게 되고 전위의 쌍 형성과 경계각의 증가로 인하여 미세한 조직으로 진화하게 된다. 급형의 채널각 φ이 90°일 경우 1회의 ECAP 공정에 의해 얻어지는 전단변형률 ε은 식 (1)에 의하면 모서리각 ψ를 조절하면 ε = 1.15~0.907이 된다.

$$\epsilon = 2\cot\left(\frac{\psi}{2} + \frac{\phi}{2}\right) + \psi \operatorname{cosec}\left(\frac{\psi}{2} + \frac{\phi}{2}\right) \quad (1)$$

ECAP 공정은 벌크형태의 조대한 다결정 재료로부터 벌크소재의 초미세결정립 재료 제조를 위한 대표적인 top-down 방식이다. 그러나 ECAP법은 역학적 측면에서 보면 압축응력과 전단응력을 동시에 부여할 수 있는 독특한 공정으로서, 분말을 가공재로 할 경우 i) 압축에 의한 치밀화와 ii) 전단에 의한 조직

미세화, 분말 사이의 상대적 미끄럼을 유도할 수 있는 특징이 있다. 이러한 분말 사이의 미끄럼은 분말 응집체의 분리와 분말 표면의 산화막 등의 오염물질의 제거를 통한 분말결합을 촉진하는 효과가 있을 것으로 기대된다. 따라서 본 연구에서는 ECAP 공정을 이용하여 분말의 결정립을 유지하면서 진밀도의 벌크재료를 만들고자 한다. 급속분말의 치밀화를 달성하기 위해 ECAP 공정을 이용하여 벌크재료를 만들고 ECAP된 벌크재료의 미세조직과 재료특성에 대해 연구하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 재료는 기체분무에 의하여 급속응고법으로 제조된 Al-20 wt% Si 합금분말이다. Al-Si 합금은 주조성 및 내마모성이 우수하고 열팽창 계수가 낮아 자동차 및 전자산업 등에 광범위하게 응용되고 있다. 급속응고 기술을 이용하면 조직 미세화가 수반된 과공정 Al-Si 합금의 제조가 가능하여 내마모 특성의 향상을 유도할 수 있을 뿐만 아니라, 합금 원소의 첨가가 용이하여 기지에 고온에서 안정한 금속간 화합물을 균일하게 분포시킴으로서 고온강도의 향상을 유도할 수 있다.

분말 제조는 상업용 순금속을 흑연 도가니에 넣고 고주파 유도로를 이용하여 Al-20 wt% Si의 모합금을 제조하여 사용하였다⁴⁾. 급속응고 공정의 하나인 기체분무법(gas atomization)을 실시하기 위하여 Al-20 wt% Si 모합금을 흑연 도가니 및 고주파 유도로에서 액상선 온도로부터 200 K 이상으로 재용해하여 합금 용탕 온도와 동일한 온도로 유지된 텀다쉬에 주입하였다. 용탕은 텀다쉬 바닥에 설치된 지름 3 mm의 오리피스를 통하여 흐르다가 그 주위를 둘러싼 기체 노즐로부터 분사되는 기체에 의해 분무되어 합금분말로 제조되었다. 이 때 분무 기체로는 압력 0.8 MPa의 질소를 사용하였으며, 용탕 유속은 약 0.8 Nm³/min이었다. 제조된 분말의 입도는 약 106~145 μm를 선택하였다. 26 μm 이하의 미세한 분말의 비정질상을 많이 형성하므로 기계적 성질이 우수하지만, 이러한 미세한 분말의 수율이 높지 않으므로 조대한 분말을 이용하여 후가공을 통한 물성향상을 시도하는 것은 공학적으로 매우 의미 있는 일이다.

6 mm×6 mm×50 mm의 크기의 Cu 피복(Sheath)¹⁸⁾

을 사용하여 내부에 분말을 초기 장입한 후, 냉간정수압압축(CIP: Cold Isostatic Press)을 가하여 분말의 초기 상대밀도가 0.7~0.8에 해당하는 프리폼(preform)을 얻었다. 분말이 장입되는 피복 내부 구멍은 지름 4.2 mm의 원통형이다. 분말의 벌크화를 위한 ECAP 공정은 100°C와 200°C에서 각각 1, 2, 4, 8회 시행하였다. Fig. 2는 본 실험에서 사용한 ECAP 금형이다. MoS₂를 윤활재로 사용하여, 변형속도 1 mm/s인 조건으로 ECAP를 시행하였다¹⁶⁻¹⁹⁾. 1회의 가공공정으로도 약 1의 유효변형률을 줄 수 있지만, 더 많은 변형률을 주기 위하여 ECAP를 반복하였다. 반복 ECAP에서는 Fig. 3의 네 가지 경로(경로A, 경로B_A, 경로B_C, 경로C)를 정의하고 있다. 경로 A는 시편을 동일한 경로로 가공하는 방법이고, 경로 B_A는 1회 공정 후 시편을 90° 또는 90° 씩 회전하여 공정을 진행하는 방법이며, 경로 B_C는 1회 공정 후 시편을 일정한 방향으로 90°씩 회전하여 공정을 진행하는 방법이다. 그리고 경로C는 시편을 180°씩 회전하여 가공하는 방법이다. 본 연구에서는 ECAP 공정 중, 시편을 180°씩 회전시켰으며(경로 C), 이는 반복 공정하는 동안 짝수 횟수의 공정에 의해 같은 전단면상에서 전 공정과 반대방향으로 전단 변형이 작용하여 등축의 결정립을 얻을 수 있기 때문이다²⁰⁾.

Fig. 4는 분말을 Cu 피복에 충전 시킨 후 ECAP

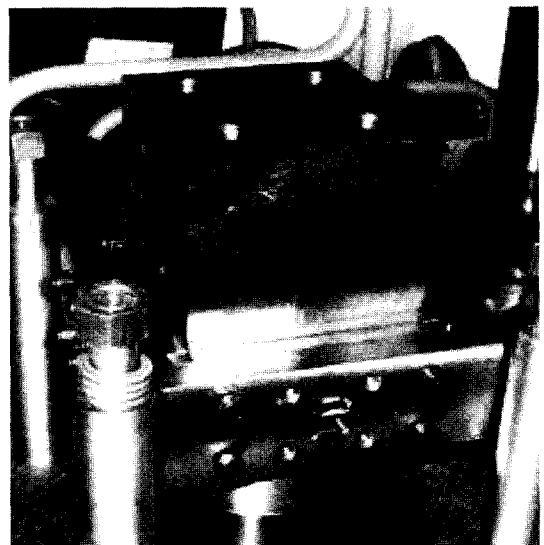


Fig. 2. ECAP die set.

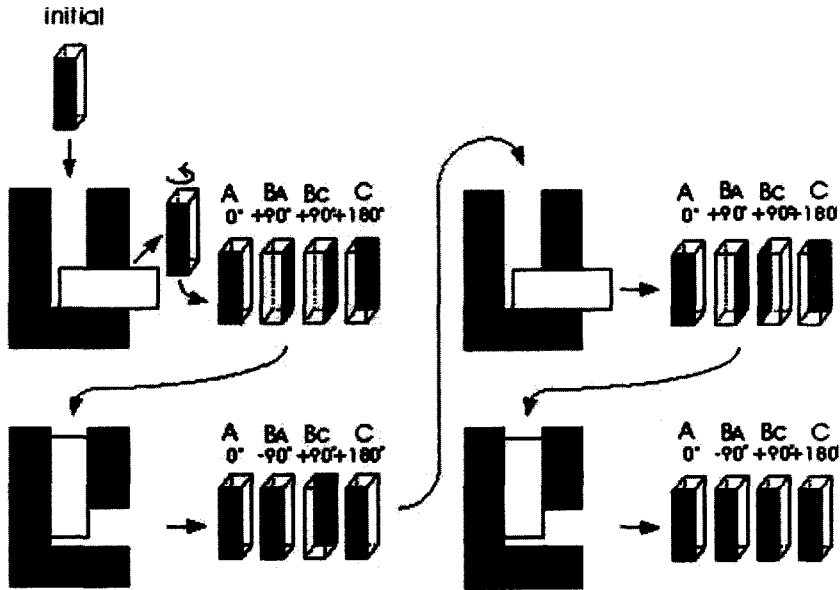


Fig. 3. Schematics of ECAP routes.

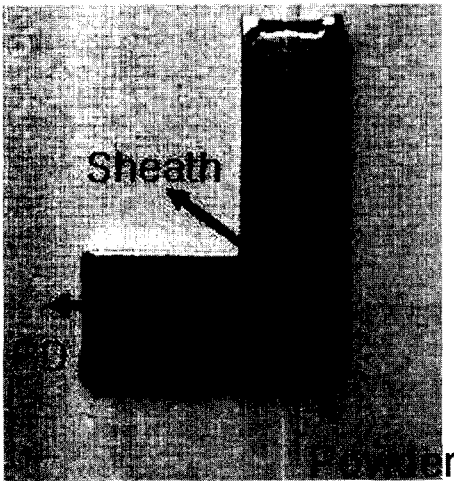


Fig. 4. Sheath and powders during ECAP.

가공 도중의 모습이다. 미세조직은 시편을 증류수 190 ml, 질산 5 ml, 염산 3 ml와 불산 2 ml인 Dix-Keller를 사용하여 30초 동안 에칭한 후, 주사전자현미경(ESI-SX-40 모델)을 사용하여 관찰하였다. 기계적 성질의 평가를 위해서, 3 mm×2 mm×2 mm인 육면체 시편에 대하여 압축실험을 MTS의 크로스헤드 속도 10⁻³ mm/s로 상온에서 수행하였다. 경도시험은 비커스 미세 경도계(HM-122 Akashi 모델)를 사용하

여, 하중 100 g, 부하시간 10초의 조건에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 5는 초기 급속응고 방법을 통하여 얻은 Al-20 wt% Si 분말의 주사전자현미경 사진이다. 분말은 체질하여 106~145 μm를 선택하였다. 초정 Si 입자는 약 4~5 μm의 크기를 가지며 공정 Si은 이보다 훨씬 미세한 1 μm 이하의 크기이다.

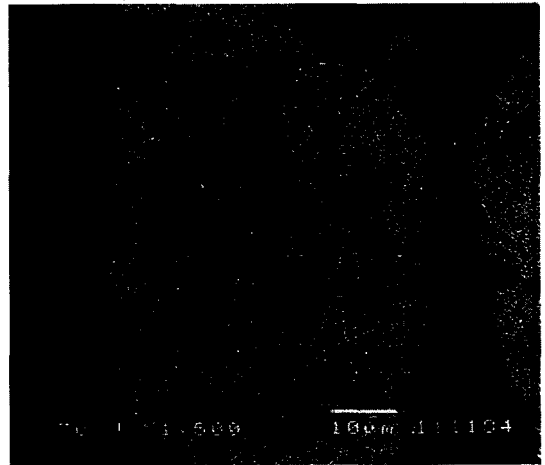


Fig. 5. Scanning electron micrographs of gas atomized Al-20 wt% Si powders.

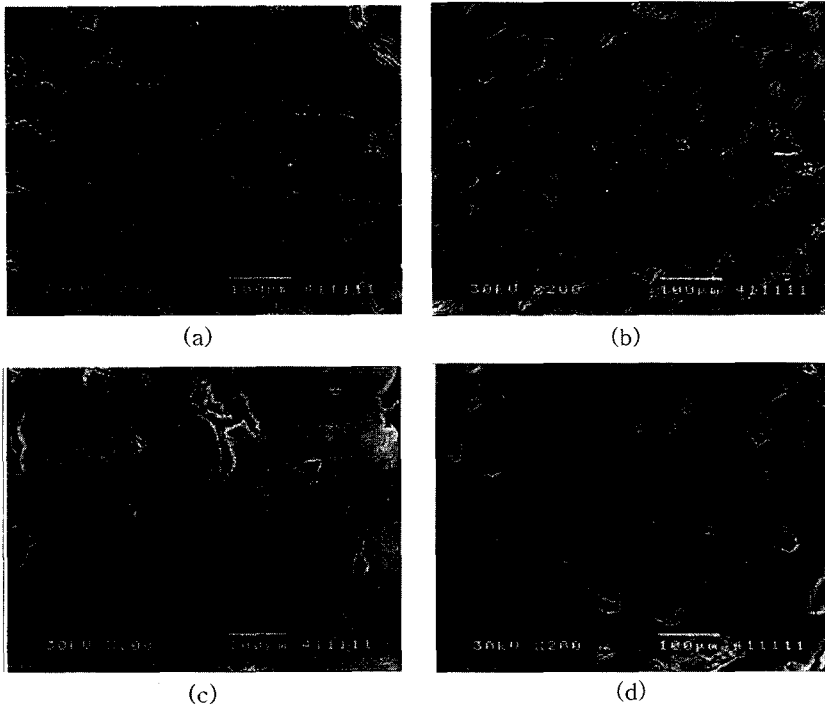


Fig. 6. Low magnification scanning electron micrographs of longitudinal sections of 100°C equal channel angular pressed Al-20 wt% Si bars; (a) 1 pass, (b) 2 passes, (c) 4 passes and (d) 8 passes.

100°C에서 분말 ECAP 공정을 하게 되면 공정 횟수가 증가함에 따라, 초기 상태의 분말에서는 Fig. 6에서와 같이 분말입자 계면에서 분말 초기 상태에 존재하던 기공들이 사라져 치밀화가 이루어지는 것을 관찰할 수 있으며, 8회의 ECAP 공정이 완료되었을 때의 분말 재료의 상대밀도는 약 96% 이상을 얻을 수 있었다²¹⁾.

분말에 전단변형이 가해짐으로 인해 분말입자가 파괴되어 미세해지는 것을 Fig. 7(a)에서 관찰할 수 있으며, ECAP 공정 중에 계면 및 Si 입자가 소성변형을 받을 뿐만 아니라, Fig. 7에서 관찰할 수 있듯이, ECAP 공정 횟수가 증가함에 따라 압축 및 전단변형에 의해 분말 계면의 결합이 이루어지는 부분을 많이 관찰할 수 있다.

Fig. 8은 분말 ECAP 공정을 200°C에서 시행한 미세 조직의 주사전자현미경 사진이며, 이 온도에서는 초기 1회의 ECAP 공정으로도 분말의 좋은 결합을 관찰할 수 있다. 영상 분석을 통해서도 1회 공정에서 96% 이상의 상대밀도를 구현함을 측정할 수

있었고, 8회의 공정 완료 후에는 98% 이상의 상대 밀도를 가지는 재료를 얻을 수 있었다. 이는 가공온도가 온간인 상태와 변형량이 1에 가까운 심한 소성 변형으로 초기 1회 공정에서도 높은 상대밀도 값을 얻을 수 있었다. 또한 Fig. 9의 입자 간 계면을 관찰한 것에서도 초기 1회의 ECAP 공정에서도 분말간의 계면에서의 효과적인 분말결합을 얻을 수 있음을 알 수 있다¹⁸⁾.

Figs. 7과 9의 주사전자현미경 사진에서 초정 Si 입자의 크기를 관찰하면, 100°C와 200°C에서의 열간 조건들을 고려한다면 냉간의 가공보다 재료의 결정립들이 성장할 것으로 예상됨에도 불구하고, 초정 Si의 크기는 초기의 평균 4µm를 유지할 수 있었으며, 공정 Si의 결정의 크기도 또한 약 1µm이하로 유지할 수 있었다¹⁸⁾. 이는 열을 가하는 온간 공정이지만, ECAP 공정을 통해 압축과 전단 응력을 재료에 충분히 가함으로 전위의 상호작용을 크게 하여 결정립 성장을 억제 할 수 있었던 것으로 관찰되어진다. 또한 기체 분무된 분말에서의 공정 Si는 길게 연결된 형태

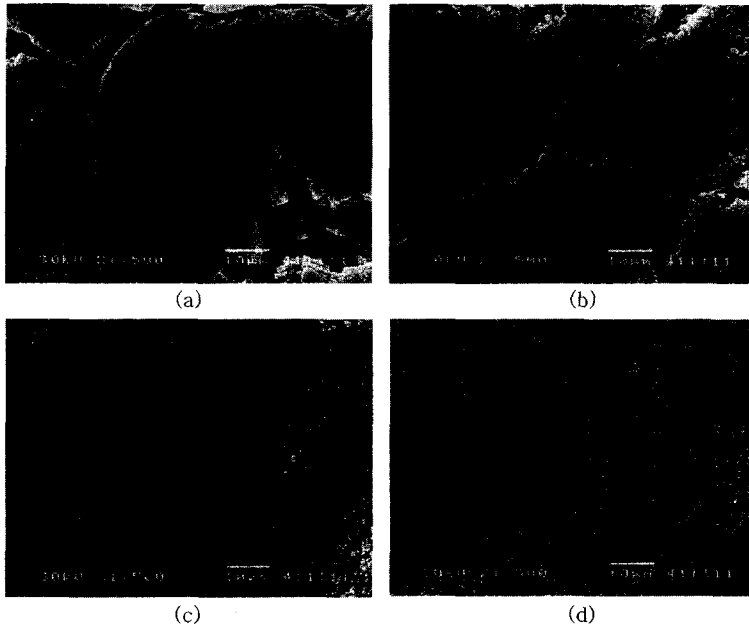


Fig. 7. High magnification scanning electron micrographs of longitudinal sections of 100°C equal channel angular pressed Al-20 wt% Si bars; (a) 1 pass, (b) 2 passes, (c) 4 passes and (d) 8 passes.

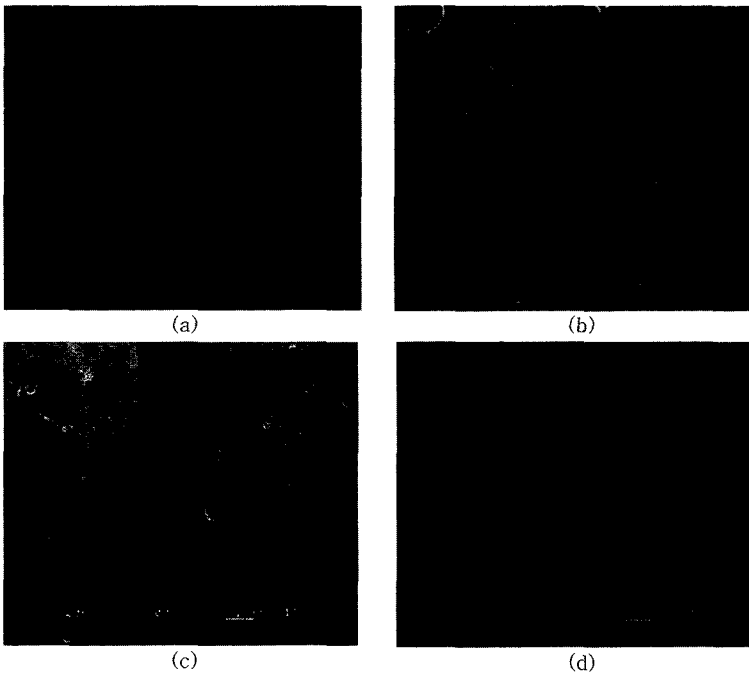


Fig. 8. Low magnification scanning electron micrographs of longitudinal sections of 200°C equal channel angular pressed Al-20 wt% Si bars; (a) 1 pass, (b) 2 passes, (c) 4 passes and (d) 8 passes.

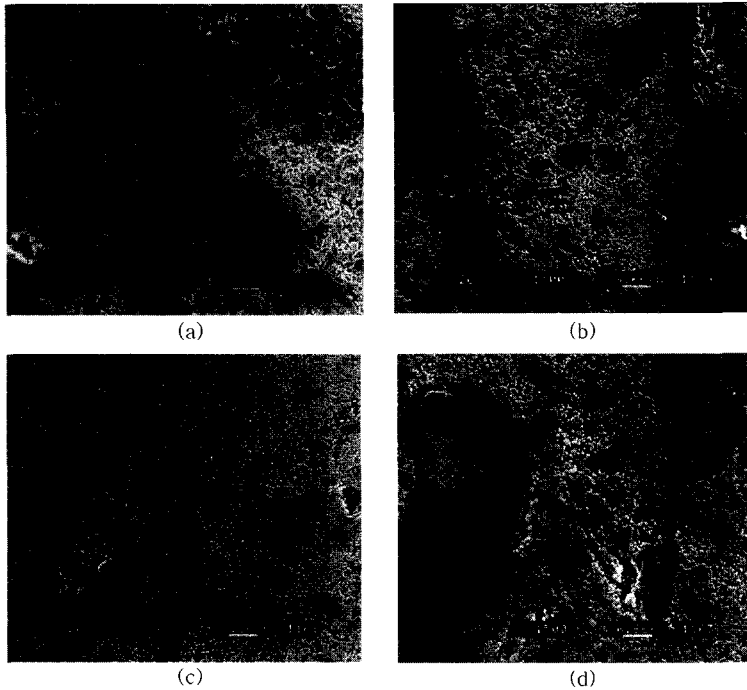


Fig. 9. High magnification scanning electron micrographs of longitudinal sections of 200°C equal channel angular pressed Al-20 wt% Si bars; (a) 1 pass, (b) 2 passes, (c) 4 passes and (d) 8 passes.

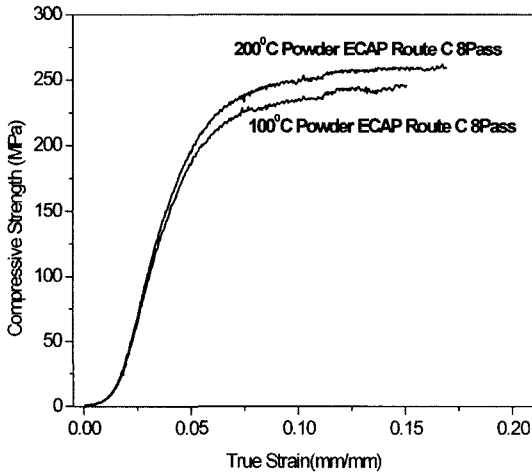


Fig. 10. Compressive stress-strain curves of ECAP processed samples.

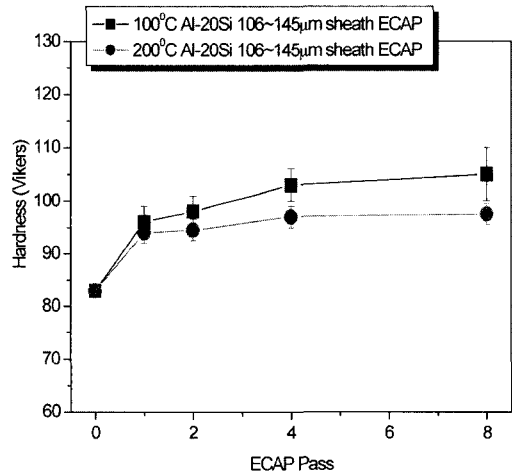


Fig. 11. Microvickers hardness as a function of the number of ECAP passes.

였으나 ECAP 가공을 받는 동안 쪼개져 둥근 구상의 입자형태로 형상이 바뀐 것을 관찰할 수 있었다. 압축실험 결과로 얻어진 항복 강도는 100°C에서

약 200 MPa, 200°C에서 약 230 MPa를 얻을 수 있었는데, 분말 재료 내에 있었던 완전 치밀화가 되지 않은 부분들과 완전 결합이 되지 않은 부분들이

조금씩 존재하기 때문에 압축 실험하는 과정에 재료의 강도를 떨어뜨리는 요인들로 작용한 것으로 생각되어지며, 분말 치밀화 정도는 Fig. 7과 Fig. 8에서 보는 것과 같이 200°C의 시편이 100°C의 시편보다 더 치밀화 및 결합정도가 좋기 때문에 항복 강도가 약 30 MPa 정도 큰 것으로 생각되어진다. 본 실험에서 얻은 분말 ECAP 가공된 재료의 연신율은 100°C 시편인 경우 약 15%, 200°C 시편인 경우 약 18%이며 그 이상의 변형에서는 분말 재료가 파괴되었다. 이는 분말 ECAP 공정을 8회 공정 이상으로 반복 분말 ECAP 공정을 진행한다면, 분말 재료를 완전 치밀화 및 완전 결합은 얻을 수 있을 것이며 이에 따른 더 높은 항복 강도 및 연신율을 기대할 수 있을 것이다.

마이크로 경도는 HM-122(Akashi) 비커스 미세 경도계를 사용하였고, 초기 분말 상태에서의 경도는 약 84 HV에 해당하던 것이 분말 ECAP 가공 횟수가 증가되어짐에 따라 경도 값이 지속해서 증가되었지만, 온도가 200°C에서 가공한 분말 재료는 100°C의 분말 재료보다 낮은 경도 값을 나타냈는데, 이는 온도의 영향으로 인해 200°C에서 가공된 분말 재료가 100°C에서 가공된 재료 보다 쉽게 전위의 소멸과 재결정 및 결정립 성장이 이루어지는 것으로 인한 경도 값 저하로 생각되어진다.

기존에는 Al-20 wt% Si 분말을 고형화하기 위해서는 약 25:1 정도의 높은 압출비의 압출공정을 400°C의 고온에서 시행되어져 왔다. 그러나 본 분말 ECAP공정을 통해서서는 그 보다 낮은 약 100°C와 200°C에서의 분말 고형화 공정을 시행하였다. 초미세 결정립 또는 나노 크기의 분말의 경우, 고형화 공정을 진행할 때 온도의 영향으로 인한 결정립 성장 및 재결정 현상이 일어나게 되지만, 분말 ECAP 공정의 경우에는 낮은 온도에서 가공을 진행하기 때문에 결정립 성장과 재결정 현상을 최소로 유지하는 동시에 분말 계면의 효과적인 결합과 분말 치밀화를 이룰 수 있었다. 각각의 압출 분말 공정과 분말 ECAP 공정을 통해 얻어진 재료의 물성평가는 추후에 자세히 분석할 예정이다.

4. 결 론

초기 106~145 μm를 가지는 Al-20 wt% Si 합금

분말을 ECAP 공정을 통하여 분말 고형화를 이루었다. 100°C와 200°C에서 Cu 피복을 사용하여 1, 2, 4, 8회의 Route C 가공을 수행하였다.

분말 ECAP 공정을 통해 가공 횟수가 증가되어짐에 따라 분말의 계면에서 효과적인 분말 결합과 분말 치밀화를 얻을 수 있었다. 이는 압축시험을 통해서 200°C에서 약 230 MPa의 압축강도, 100°C의 시편에서 약 200 MPa를 얻음을 통해 알 수 있었으며, 200°C의 재료의 항복 강도가 높은 이유는 가공 온도가 높기 때문에 분말 상호간에 완전 결합과 완전 치밀화가 100°C 보다 건전하게 일어나기 때문이다. 분말 ECAP 공정 횟수가 증가될수록 재료에 전단 응력과 압축 응력으로 재료의 상대밀도는 점점 증가하였으며, 100°C에서는 최종 상태의 시편을 통해 약 96% 이상의 상대밀도를 얻을 수 있었으며, 200°C인 경우에서 1회 가공에서 이미 96%이상의 상대밀도를 얻을 수 있었으며, 8회 가공에서는 98% 이상의 상대밀도를 얻을 수 있었다. 또한 초정 Si의 크기 유지와 가공 횟수에 따른 경도 값의 증가를 고려해 볼 때 ECAP 공정을 통하여 분말의 효과적인 결합 및 치밀화가 가능할 뿐만 아니라, 온간 상태에서도 결정립 성장 및 재결정을 막을 수 있었다. 재료에 가공 온도로 인해 소멸되는 전위들을 ECAP 공정을 통해 전단 응력을 지속적으로 가해함으로 전위의 상호작용을 크게 하여 온간가공에서도 분말 재료의 결정립 성장을 최소화하는 동시에 분말 간 결합 및 치밀화를 효과적으로 이룰 수 있는 우수한 공정이다.

후 기

본 연구는 과학기술부 나노핵심기술개발 사업의 일환인 나노분말소재 핵심기술 사업의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. G. Wang, S. D. Wu, L. Zuo, C. Esling, Z. G. Wang and G. Y. Li: Mater. Sci. Eng. **A346** (2002) 83
2. C. Xu, M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon: Acta Metall. **51** (2003) 6139
3. H. Gleiter: Prog. Metal. Sci. **33** (1989) 223
4. T. S. Kim and B. S. Chun: J. Kor. Inst. Met. Mater. **40** (2002) 873.

5. Y. Iwahashi, J. Wang, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon: *Scripta Mater.* **35** (1996) 143
6. R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev and I. V. Alexandrov: *Prog. Mater. Sci.* **45** (2000) 103.
7. A. Shan, I. Moon, H. S. Ko and J. W. Park: *Scripta Mater.* **41** (1999) 353.
8. R. Ueji, N. Tsuji, Y. Minamino and Y. Koisumi: *Acta Metall. Mater.* **50** (2002) 4177.
9. H. S. Kim, S. I. Hong and M. H. Seo: *J. Mater. Res.* **16** (2001) 856.
10. J. Wang, Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto, R. Z. Valiev and T. G. Langdon: *Acta Mater.* **44** (1996) 2973.
11. R. Z. Valiev, E. V. Kozlov, Y. F. Ivanov, J. Lian, A. A. Nazarov and B. Baudalet: *Acta Metall. Mater.* **42** (1994) 2467.
12. M. Mabuchi, H. Iwasaki and K. Higashi: *Mater. Sci. Forum.* **243-245** (1997) 547.
13. V. M. Segal: *Mater. Sci. Eng.* **A197** (1995) 157.
14. R. Z. Valiev: *Mater. Sci. Forum.* **243-245** (1997) 207.
15. S. L. Semiatin, V. M. Segal, R. L. Goetz, R. E. Goforth and T. Hartwig: *Scripta Metall. Mater.* **33** (1995) 535.
16. B. S. Moon, H. S. Kim and S. I. Hong: *Scripta Mater.* **46** (2002) 131.
17. H. S. Kim: *Mater. Sci. Eng.* **A315** (2001) 122.
18. 윤승채: 충남대학교 석사학위 논문 (2004).
19. S. C. Yoon, S. J. Hong, M. H. Seo, Q. Pham and H. S. Kim: *J. Kor. Powder Metall. Inst.* **11** (2004) 97.
20. J. Wang, S. B. Kang, H. W. Kim and Z. Horita: *J. Mat. Sci.* **37** (2002) 5223.
21. J. Robertson, J. T. Im, I. Karaman, K. T. Hartwig and I. E. Anderson: *J. Non-Cryst. Solids* **317** (2003) 144.