

# Nano 구조 분말 재료 기술동향



**김 병 기**  
(KIMM 재료공정연구부)

- '81. 한양대학교 금속공학과(학사)
- '87. 미국 Rutgers대학교 재료공학과(석사)
- '90. 미국 Rutgers대학교 재료공학과(박사)
- '90-'91 미국 Nanodyne Inc. 연구원
- '91-현재 한국기계연구원 책임연구원



**하 국 현**  
(KIMM 재료공정연구부)

- '84. 부산대학교 금속재료공학과(학사)
- '86. 부산대학교 금속공학과(석사)
- '89-현재 한국기계연구원 선임연구원

## 1. 머리말

분말 제품은 용해법으로 제조된 제품에 비하여 입도, 순도, 편석의 제거 등에 의한 특성 향상에 따라서 산업 고도화에 발맞추어 활용이 급증하고 있으며, 특히 분말 재료는 주로 다공질 제품, 금속과 비금속의 복합 제품, 초경합금, 써어멧, 세라믹 등에 주로 활용이 되고 있으며, 또한 절삭 가공성이 어려운 재료나 가공비용이 많이 소요되는 부품 등에 분말야금법을 이용할 경우 절삭 가공비의 절감으로 인하여 현재 널리 응용되고 있다. 분말 제품의 특성을 향상시키기 위하여 입자를 미세화 시키려는 연구 개발이 활발히 진행되어 현재는 입자가  $1\mu\text{m}$  이하의 크기를 가진 분말 제품이 실용화 되고 있다. 일반적으로 입경이  $0.1\mu\text{m}$  이하의 크기를 갖는 분말을 초미립 분말(Nanostructure Powder)이라고 부른다. 초미립 분말 재료에 관한 연구는 초고압, 초저온, 초고순도, 초고온, 강자장 등의 극한 상태에서의 재료물성에 관한 연구를 주된 연구 대상으로 하며, 극한 상태에서의 재료의 물성은 보통의 상태에서의 특성과 다르게 나타난다. 초미립 분말은 입자 크기가 미세하여 질수록 체적 특성은 감소하지만 표면 특성이 급격히 증가하기 때문에 초미립자를 이용한 분말 제품은 여러 분야에 폭 넓게 응용될 수 있으며, 특히 현재의 산업 고도화에 부응하여 고 특성의 부품들에 적용될 수 있다. 분말야금에서 사용되는 입자의 크기는 현재 수  $10\mu\text{m}$  정도이며, 최근에 입자 미세화에 관한 연구 결과들을 보면 각 재료들의 특성이 표면적률의 급격한 증가에 의하여 sub micron 이하에서 특이하게 나타나며, 특히  $10\text{nm}$

이하에서는 액체, 고체의 구별이 불가능해지고, 표면장력과 고용점의 거시적인 양적 개념도 없어진다. 따라서 초미립자의 특성에 따른 응용 가능 분야로는 표면장력 증가에 의한 고용점급속, 자성재료, 필터, 가스 및 온도센터, 전지전극등이 있으나, 현재로서는 초미립자의 제조 원가가 높고 또한 공정상의 일부 문제점에 의하여 실용화가 미비한 실정이다. 초미립 분말 제조에 관한 연구는 1970년초 부터 독일의 H. Gleiter에 의하여 본격적으로 시작되었으며, 특히 일본에서는 과학기술청 신사업 개발 사업단의 프로젝트로서 1980년부터 시작되어, 신소재로써 크게 각광을 받기 시작하였다. 초미립분말재료 분야의 연구는 크게 초미립 분말 제조 및 소결 분야와 그리고 초미립체의 특성 평가 분야로 대별할 수 있으며, 특히 물성 측정은 일반 분말재료에 비하여 고도의 정밀 측정 기술이 요구된다. 현재 국내에서는 Nano구조 분말 재료에 관한 연구는 거의 초보적인 단계이며, 또한 산업화를 위한 Engineering측면의 연구는 전무한 실정이나, 향후 수년 내에 실용화가 여러 분야에 이루어 질 것으로 예상된다. 본 글에서는 초미립 분말의 제조 방법, 특성 및 현재 응용 분야 및 향후 응용 가능 분야의 사례들에 대하여 기고하고자 한다.

## 2. 초미립자 물성

초미립 분말, 즉 입자 크기가  $0.1\mu\text{m}$ 보다 미세한 분말 재료는 현재 일반적으로 상용되는 분말에 비하여 특이한 물성은 나타내게 된다. 구상 입자의 경우 원자반경을  $d$  라하고 입자 반경을  $r$ 이라 하면 표면원자의 수는  $r^2/d^2$ 에 비례하고, 내부원자의 수는  $r^3/d^3$ 에 비례하게 되므로 전체원자수에 대한 표면원자의 비율은  $d/r$ 에 비례하게 되며 이는 일정하다고 볼 수 있으므로 원자의 반경이 작아질수록 표면원자의 수는 점차 증가하게 된다. 이 결과 초미립자에 대한 여러 가지 예상하지 않는 물성이 관찰하게 되며, 특히 아래와 같은 기계적 특성이 변화되게 된다.

- 1) 입자가 미세하여 질수록 널리 알려진 Hall-Petch 식에 의하여 강도가 증가하게 된다.
- 2) 상온에서 일반적으로 취성(brittle)을 나타내는 intermetallic재료에 있어서 입자 크기가 미세하여 질수록 취성-연성 전이온도 (brittle-to-ductile transition temperature)가 낮아지게 된다.
- 3) 입자 미세화에 따라 기능성(자성, 전기적) 특성이 달라지게 된다. 예를 들어 보자력이 Fe 벌크의 경우 470 Oe에서 입자가  $200\text{\AA}$ 으로 미세하여짐에 따라 2500 Oe로 향상되게 된다.
- 4) 입자 미세화에 따른 표면적의 증가에 따라 소결온도가 현저하게 저하된다.

표 1은 지금까지 관찰된 초미립자의 새로운 물성을 나타내고있다.

표 1. 초미립자에서 관찰된 새로운 물성변화

물성변화	재료	직경(A)	초미립자	체적특성
• 자기적 특성	Fe	50	1,030 Oe	~470 Oe
• 용점저하	Au	30	900K	1300K
	In	40	370K	430K
• 소결온도 저하	Ni	200	~500℃	700℃ 이상
	W	220	~1000℃	2,000℃ 이상
• 광흡수증대	Au	100	95%	2-5
• 극저온에서의 열전도도의 향상	Ag	100	2.0mk	20mk

## 3. 초미립 분말 제조법

초미립 분말의 제조법은 기상법, 액상법 그리고 기계적 제조법으로 나눌 수 있다. 기상법은 대표적으로 증발응축법(Gas Condensation Method)과 기상합성법(Mixed Gas Method)등으로 나누어지며, 액체를 이용한 제조법에는 침전법(Precipitation Method)과 분무건조법(Spray Conversion Method) 등이 있으며, 기계적인 방법으로는 분쇄법(Mechanical Alloying)이 있다. 기상법의 특징은 대표적으로 몇 가지를 들 수가 있다. 1) 생성 조건의 제어에 의한 입경분포가 좁으며 입경이  $0.1\mu\text{m}$ 이하

의 입자로 되는 초미립체를 쉽게 얻을 수 있다. 2) 기상에서의 물질 농도가 작아서 생성 입자의 응집이 적다. 3) 고순도의 초미립체를 생성할 수 있다. 액상법은 일반적으로는 기상법에 의하여 제조된 분체보다 균일하고 청정한 분말을 생성할 수 있는 장점을 가지고 있는 반면 개개입자의 응집 경향이 매우 강하며 또한 입자 형상이 다소 불규칙하다는 단점을 가지고 있다. 다음은 각 제조방법중 실용화 가능성이 높은 제조법에 대하여 간략히 설명하고자 한다.

### 3-1 증발응축법(Gas Condensation Method)

이 제조 방법은 가열 방법에 따라서 저항가열법, 플라즈마 가열법, 유도가열법, 레이저 가열법 등으로 나눌수 있으며 대개의 경우 압력이 수 KPa 이하의 Ar이나 혹은 He분위기에서 금속 합금을 가열, 증발시켜 냉각에 의해 고체가 석출되어 초미립 분체를 제조하게 된다. 석출물의 형태에는 고체 표면상에서 불 균일 핵생성과 성장에 의해 생성되는 박막, Whisker 및 Bulk 결정과 기상중에서 균일핵생성과 성장에 의해 생성되는 입자가 있다. (그림 1)

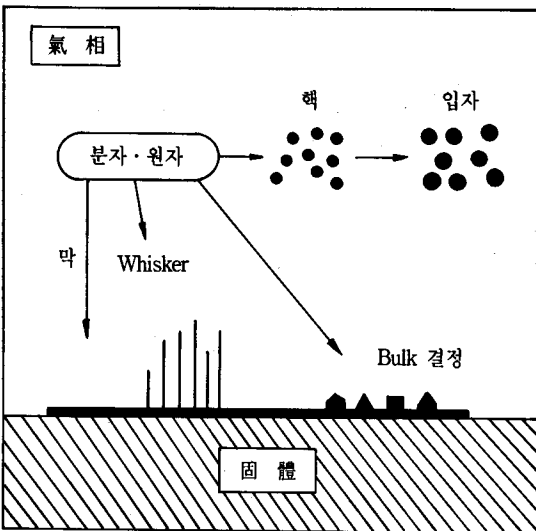


그림 1. 기상에서 석출하는 고체의 형태

저항가열법은 입경이 10nm 이하의 초미립분말을 제조할 수 있으며, 입도분포 및 순도는 상당히 우수하지만 생산성의 문제로 인하여 실용화에 문제점을 가지고 있는 반면 플라즈마 가열법에 의하여 제조된 분말의 순도는 유도가열법에 의하여 제조된 분말보다는 떨어지고 또한 입자 크기도 약간 크지만 생산성이 높기 때문에 여러 분야에 실용화되어지고 있다. 저항가열법은 tungsten heater 위에 증발 원료를 놓고 가열 증발시키는 방법으로써 분위기는 불활성 가스나 환원성 가스가 사용되며, 1회 증발량은 100mg 정도로 실험용으로 소량 제조를 하는데 알맞다. 플라즈마법은 오랜 동안 개발되어 왔던 방법으로 대부분의 금속 및 세라믹 분체를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 대량 제조가 가능한 방법이다. 수소플라즈마에 의한 초미립의 발생 원리는 아아크의 초고온 중에서 수소 플라즈마가 금속을 용융시켜 증기가 발생하며, 이 증기가 응축하여 초미립자를 제조하게 된다. 플라즈마의 종류에는 수소, 산소, 질소가 있으며 각각에 따라 생성되는 초미립자의 조성과 초미립자의 발생현상이 다르다. 표 2는 반응성 플라즈마

표 2. 플라즈마 가스에 따라 생성되는 초미립 분말

플라즈마가스	원재료	초미립
질소	Ti, TiN	TiN
	Zr	ZrN
	Al, AlN	Al + AlN
	Si, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Si
수소	CaO	CaO
	MgO	MgO
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
	ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
	SiC	β-SiC
	Ti+C	TiC
	W+C	WC
산소	WO <sub>2</sub> +C	WC
	W	WO <sub>3</sub>
	Mo	Mo
	Nb	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> or NbO <sub>2</sub>

가스에 의하여 생성되는 초미립자의 종류를 나타내고 있다. 전자 가열법은 고온의 전자비임의 열원을 이용하여 고융점 금속을 증발시켜 초미립자를 제조하는데 사용되는 방법으로서  $N_2$ 나  $NH_3$ 분위기 하에서 W, Ta, Cr, Nb, Zr, Hf, V 등의 고융점 금속을 증발시켜 입자 크기가 2~10nm인 금속 초미립자를 제조하게 된다.

### 3-2 침전법(Precipitation Method)

금속염이 녹아있는 수용액에 침전제나 환원제를 수용액에서 금속이나 산화물의 분말을 제조하거나, 용융염에서 화학적 반응으로 금속이나 산화물의 분말을 얻는 방법으로서 대체로 미세분말이 제조되며 그 생성 조건에 따라 그 특성이 다르다. 용액에서 침전을 생성시키는데 있어서 용액 중에 용해되어 있는 이온이나 분자로부터 핵이 생성되게 되는데 이 핵형성이 침전의 크기, 모양, 구조 등 원료 분말의 특성에 크게 영향을 미친다. 침전법에 의하여 생성되는 입자의 크기와 모양은 용액의 과포화도에 의하여 크게 좌우되는데 과포화가 작은 용액으로부터 침전된 입자의 크기는 일반적으로 조대하며 다면체의 형상을 가지고 또한 결정상 구조를 가지게 된다. 과포화도가 큰 용액으로부터 생성된 침전된 입자의 크기는 작고 준결정상의 구조를 가지며 불규칙한 형상을 가진다.

### 3-3 분무건조법(Spray Conversion Process)

분무건조법은 분무 건조기를 사용하여 수용액 중의 물(수용액이 아닐 경우에는 용매)을 제거해서 금속염의 분말들을 제조하는 방법이다. 분무건조법은 비교적 균일한 구형 분말을 제조할 수 있으며 분무건조의 공정은 다음의 4가지 단계로 나눌 수 있다. 첫째, 미세한 분무를 일으키게 하기 위한 액체 원료의 회전분사, 둘째, 방사상으로 분사된 분무액과 더운 가스와의 접촉, 셋째, 용매의 급속한 증발, 넷째, 원심력에 의한 가스 흐름으로

부터의 분리에 의한 구형 분말제조로 나누어진다. 분사공정조건과 원액의 농도 등은 분말의 입자 크기, 분포, 형상에 일반적으로 다음과 같은 영향을 미친다. 일반적으로 분사에너지(회전분사속도)가 증가할수록, 용액의 농도나 용액의 공급 속도가 감소할수록 분말입자의 크기는 감소하며, 또한 가스 온도와 증발 속도의 차이에 따라서 생성되는 금속염분말의 수분 함량이 달라진다.

### 3-4 Chemical vapor condensation (CVC)

증발응축법이 초미립자를 제조하기 위하여 현재 개발되고 있으나 여러 종류의 고융점 세라믹 nano 재료 제조와 또한 scale-up 공정의 문제점을 해결하기 위하여 수정 보완된 공정이 CVC 공정이다. 그림 2 에서 보는바 와 같이 증발 heating source는 hot-wall tubular reactor로 되어 있으며, 여기서 clusters의 형성이 precursor 와 가스들 사이에서 이루어진다. 이 공정은 1) 가스 분위기하의 낮은 농도에서의 precursor 생성, 2) reactor로 부터 나온 clusters의 빠른 냉각 속도에 의한 미립자 생성, 3) chamber내의 낮은 압력에 의한 초미립자 생성과 같은 공정상의 장점을 가지고 있다.

### 3-5 기계적 분쇄법(Mechanical Alloying)

기계적분쇄법은 용기 안에서 원료분말과 볼이 충돌할 때마다 이 볼 사이에 끼어 있는 분말 입자가 변형과 분쇄에 의하여 입자를 미세화시키는 방법으로서 초기에는 금속 분말들이 냉간압접되어 판상화가 이루어지며 이때는 초기분말 직경의 2~3배가되며 체적도 증가하게 된다. 이 압접된 분말들이 볼에 의해 계속적으로 충격을 받아 압접층이 점점 미세해지며, 이로 인해 분말이 경해지면 압접된 분말은 파괴가 일어나게 되면서 입자를 미세하게 제조하게 된다.

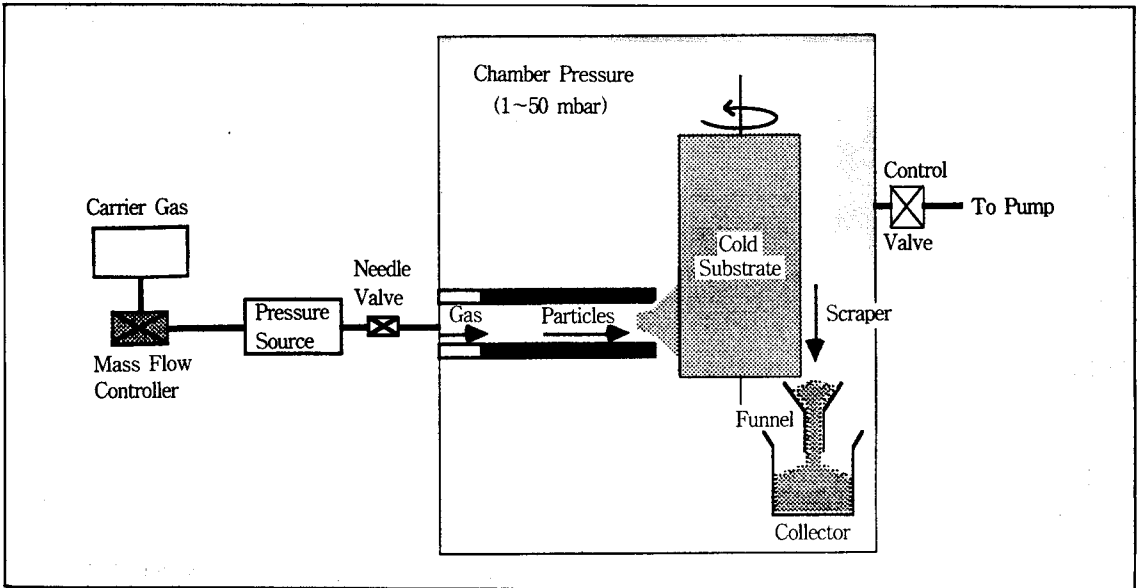


그림 2. CVC 공정 장치 개략도

#### 4. 초미립 분말의 응용

초미립자분말의 특징은 입자 크기가 미세하여 질수록 체적특성은 감소하고 표면특성은 두드러지게 증가하기 때문에 넓은 분야에 활용되어질 수 있다. 이 표면특성의 증가에 따라서 고융점 금속, 자성 재료, 필터, 가스 및 온도센서, 촉매, 다공질제품 등에 널리 이용될 수 있으나 현재로는 초미립자의 제조원가가 높고 또한 양산을 위한 공정들을 해결하여야 하는 문제점들이 남아 있어 응용이 부진한 실정이다. 다음은 초미립분말의 응용 가능 분야 및 현재 응용 단계에 있는 분야들에 대하여 설명하고자 한다.

##### 4-1. 초미립 초경합금

1960년경부터 초경 합금의 카바이드 입자 크기를 미세화 시키기 위한 개발이 시작되어 현재는 약  $0.5\mu\text{m}$  정도의 카바이드 입자를 가진 초경 합금이 상용되고 있으며, 보다 미세한 초미립 초경합금을 개발하기 위한 연구 개발이 활발히 진행되어 새로운 화학적 제조 방법에 의하여 카바이드

입자가  $0.1\mu\text{m}$  이하인 초경합금이 실용화 단계에 있다. 그림 3은 일반 초경합금과 화학적 방법에 의해 제조된 초미립 초경합금의 전자현미경 조직을 비교한 것으로 일반 초경 합금의 WC입경은 약  $1.5\mu\text{m}$ 을 나타내고 있는 반면 초미립초경 합금의 카바이드 입자 크기는 약  $0.08\mu\text{m}$ 을 나타내고 있다. 이러한 초미립 초경합금은 일반 초경 합금보다 높은 경도 값을 나타내며 경도 값은 카바이드 입자 크기가 미세하여질 수록 포물선 형태로 급격히 증가한다. 또한 초미립 초경 합금은 같은 경도의 일반초경합금 보다 높은 강도와 인성을 가지고 있는 것으로 나타내는데 그 이유는 입자에 의한 강화 효과뿐만 아니라 Co상의 두께가 감소하므로 보다 분산 강화되는 효과에 기인한 것이다. 이와 같이 초미립초경합금은 뛰어난 상온 특성을 나타내지만 고온에서는 전단공구의 절단 날 부분에서 크레이터 마모가 일어남과 동시에 소성변형이 일어나는 문제점이 있기 때문에 알맞은 용도를 선정하는 것이 중요하다. 그러므로 위와 같은 특성을 고려할 때 초미립초경합금은 고속도공구강과 일반 초경 합금의 사이를 메우는 재료로서 기대가 되며, 용도로는 사용시에 온도가

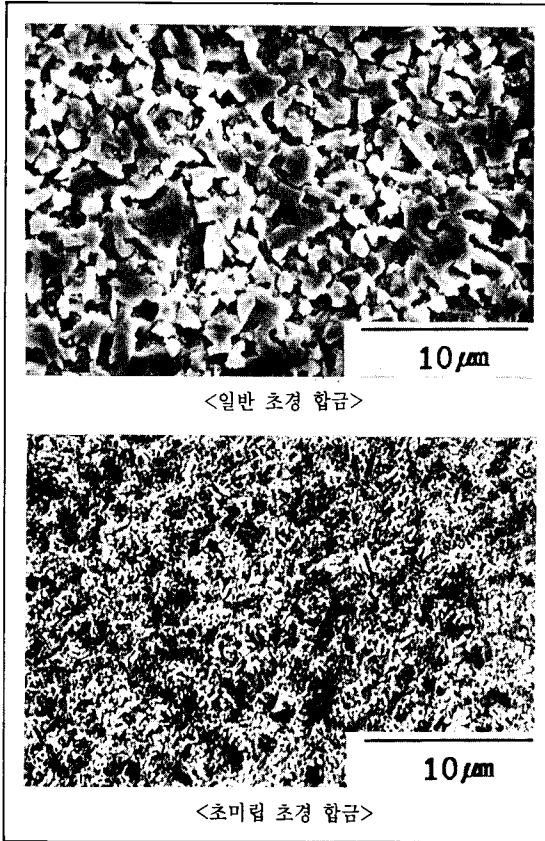


그림 3. 일반 초경합금과 화학적 제조 방법에 의해 제조된 초미립 초경합금의 미세조직

높아지지 않는 범위에서 공구의 예리한 모서리나 혹은 높은 내마모성과 인성이 같이 요구되는 곳에 사용될 수 있다. 초미립초경합금의 기대되는 중요 제품으로는 다음과 같다. 절삭공구중에 솔리드엔드밀이나 솔리드드릴등은 커터끝에 피삭제의

용착과 탈락의 반복에 의해 전단날에 칩핑(chipping)이 일어나기 쉽기 때문에 현재까지는 고속도강이 주고 사용되었지만 생산성 향상의 요구와 고강성 공작기계의 출현 등으로 저속영역에서 적합한 초미립 초경합금의 사용이 가능하다. 전단공구 중에서 웨어브레드나 로터니 나이프 등은 edge의 예리성과 내마모성, 내칩핑성이 요구되기 때문에 초미립초경합금의 사용이 적합하고 또한 예리한 edge를 가진 고정밀도 형상이나 펀치의 금형공구재료로 적합하므로 얇고 작은 부품에 대단히 유효하게 적용될 것이다.

#### 4-2 고융점 재료

고융점 재료인 SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN등에 바인더를 함유하지 않은 구조 재료로 이용하기 위하여는 고온에서 소결과정이 필요하며, 고온 소결후에도 소결품에 기공이 존재하지 말아야 한다. 초미립분말은 소결시에 표면에너지의 증가에 의하여 낮은 온도에서 고밀도 소결체를 제조할 수 있으며 또한 입자 미세화에 따른 경도, 내마모 및 항절력 등의 기계적 특성이 향상되는 장점을 가지고 있으므로 고밀도의 고강도 분말 제품에 이용될 수 있으나, 초미립분말재료가 가지는 단점인 소결품에 잔류할 수 있는 미세기공의 제거 및 제품 생산시 공기로부터 흡수하는 기체의 량의 조절이 중요한 공정 변수로서 작용할 것이다. 표 3은 SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 초미립분말재료의 활용가능 분야를 보여주고 있다

표 3. 초미립 SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말 소재의 응용 가공 분야

Application	Components
• Gas turbine	• Baldes, rotor, stator, nozzles, shrouds, Main bearings
• Diesel engines	• Piston, cylinder, nozzles, tappets, bulb, injectors, turbocharger, rotor, Bearings
• Rotating machinery	• Ball and rotor bearings
• Paper-marking machinery	• Forming board, deflector, section box cover, wet box cover felt box
• Gas igniters	• Igniter components
• Other	• Radomes, IR window (IR-radar window), Pump components

### 4-3 자성재료

초미립자의 소결성을 이용하여 강자성체, 강투 전체의 전자재료들에 이용 가능하며 그예로서 자기테이프, 자성유체, 영구자석 등을 들 수 있다. Fe-Ni계, Fe-Co계에서 입경을 100Å 이하로 제조하게 되면 강자성체의 다자구 구조가 단자구구조로 변하고 자기특성은 보자력이 4배정도 향상된다. 자기테이프용으로는 상당히 특성이 우수한 반면 제조원가가 고가인면을 고려하여 현재는 실용화 되어 있지 않으나, 제조 공정 단순화 및 양산화를 도모할 경우 그 전망은 밝다고 할 수 있다. Nd/Fe/B계의 영구자석은 현재 잉고트의 제조 및 분쇄에 의하여 0.3~0.8 $\mu$ m 크기의 미세 분말을 이용하여 제조되고 있다. 이 경우 분쇄중 이물질의 혼합, 산화방지등에 유의 하여야 하며 분말 크기가 작을수록 일반적으로 높은 자성 특성을 얻을 수 있으나 0.3 $\mu$ m 이하로 분쇄할 경우 과도한 산화로 오히려 특성이 저하되는 경향이 있다. 따라서 새로운 제조 공정에 의하여 초미립 분말을 제조하여 우수한 순도와 초미립 구조를 가진 영구 자석을 개발하고자 하는 노력이 진행 중이다.

### 4-4 필터 및 센서

초미립 분말을 이용하여 기공이 존재하는 소결체를 제조할 경우 일반 분말의 소결체에 비하여 같은 크기에 표면적이 높고 또한 순도가 높아서, 기체나 액체 중에 어느 특정한 성분은 용이하게 흡착할 수 있는 장점을 갖기 때문에 흡착성분과 반응하여 발생하는 전류 변화를 이용한 고감도의 센서 및 초전재료 또는 고 특성의 흡착력을 이용한 각종 필터 및 열교환기 등에 광범위하게 사용할 수 있다.

### 4-5 기타

초미립자는 표면적이 크고 표면활성이 강하므로 자동차 배기가스용, 로켓 고체 연료 연소용 등

의 촉매 재료로서 이용될 수 있으며 또한 재료의 증량을 가볍게 하고 또 용적을 작게 할 수 있는 장점을 가지고 있으므로 화학 전지, 연소 전지 등의 전극으로써도 활용이 가능하다. 공업적인 활용 측면 이외에 화장품의 열 차단용 크림에 현재는 활발히 활용되고 있으며, 그 효과는 우수한 것으로 나타나고 있다.

## 5. 국내현황 및 향후 전망

이상에서 전술한 바와 같이 초미립자가 가지고 있는 장점으로 인하여 기술한 것 이외에도 향후 실용 가능한 분야는 많이 있으나 초미립자가 미래의 첨단 공업 재료로서 실용화를 도모하기 위해서는 우선 다음과 같은 문제점의 해결이 이루어져야 할 것이다. 1) 경제적인 분말 제조 기술 및 양산화 기술 2) 재료 개발에 따른 제품화 기술 3) 제품의 특수 평가 기술, 이상과 같은 당면 문제점들을 해결하기 위하여 선진국에서는 산·학·연의 협동으로 장기적이면서 체계적인 연구 개발에 의하여 현재는 특정분야에 실용화가 되어지고 있으며, 또한 향후 수년 내에 그 응용범위는 확대되어질 전망이다. 이러한 배경에서 국내에서는 현재까지 초미립분말재료와 같은 미래 원천 기술의 장기적인 연구 개발이 배제되어 왔으나 최근에 와서 정부 주도하에 이 분야의 장기적인 연구 방향이 설정되어 시도할 계획으로있어 향후 수년 이내에 국내에서도 초미립 분말 소재를 이용한 첨단 제품의 응용이 확대될 것으로 기대된다.

## 참 고 문 헌

- [1] H. Gleiter, Nanostruct. Mater. 1, 1(1992)
- [2] R.W. Siegel, Mater. Sci. Eng. A168, 189 (1993)
- [3] V.G. Gryaznov and L.I. Trusov, Progress Mater. Sci., 37, 289(1993)

- [4] K.E. Gonsalres, T.D. Xiao, G.M. Chow and C.C. Law, Nanostruct. Mater., 3, 19(1993)
- [5] L.E. McCandlish, B.H. Kear and B.K. Kim, Mater. Sci. and Tech., 6, 953(1990)
- [6] B.K. Kear and L.E. McCandlish, Nanostruct. Mater., 3, 19(1993)
- [7] B.K. Kear and P.R. Stratt, Nanostruct. Mater., 6, 227(1995)
- [8] G.Skandon and B.H. Kear, Proceeding of the 2nd Pacific Rim International Conference on Vdvanced Materials and Processing, 337 (1995)
- [9] B.K. Kim, Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, 1, No2, 224(1994)
- [10] Hermannl, Rittler, Nanocrystalline Materials, U.S. Pat. 5, 300, 464(1994)
- [11] 김병기, 기계와 재료 3권 4호 63(1991)
- [12] B.K. Kim, H.S. Kim, K.H. Ha, H.S. Chung, Proceeding of '93 P/M World Congress, 1252 (1993)
- [13] R.W. Siegel, Materials Science Forum, 37, 299(1989)
- [14] J. Weissmuller, R. Birringer and H. Gleiter, Key Engineering Materials, 77, 161(1993)
- [15] C. Suryanarayana and F.H. Froes, Met. Tran. A, 23A, 1071(1992)