

Al-Cr-Zr 분말 형성에 미치는 밀링 온도의 영향

김현승 · 양상선 · 이광민

전남대학교 금속공학과 및 신소재기술연구소

Effect of Milling Temperature on Formation of Al-Cr-Zr Metal Powder

Hyun-Seung Kim, Sang-Sun Yang and Kwang-Min Lee

Department of Metallurgical Engineering and Advanced Materials Research Institute,
Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

(Received November 25, 1999)

Abstract Al-Cr-Zr metal powders were prepared by cryo-milling(-75°C), ambi-milling(25°C) and warm-milling(200°C) to investigate the effect of milling temperature. The morphological changes and microstructural evolution of Al-6wt.%Cr-3wt.%Zr metal powders during ball milling were investigated by SEM, OM and XRD. The cryo-milling at -75°C caused the more refinement of powder particle size than ambi-milling and warm-milling. The particle morphology of Al-Cr-Zr metal powders changed into spheroidal particles at 25°C and spherical particles at 200°C. The spherical particles were formed by agglomeration and continuous wrapping of the spheroidal particles. The calculated Al crystallite sizes in Al-Cr-Zr metal powders by the Scherrer equation were refined rapidly for short milling time at -75°C compared with milling at 25°C and 200°C.

1. 서 론

기계적 합금화(Mechanical Alloying; MA) 방법은 합금을 구성하는 성분원소의 분말들을 강력한 교반을 수반하는 고에너지 볼밀 혹은 비교적 장시간의 저에너지 볼밀에서 처리함으로써 성분분말들을 볼 사이에서 연속적으로 냉간압접(cold welding)과 파괴(fracturing)의 과정을 반복시켜 균일하고 미세한 합금상을 이룬 복합금속분말을 제조하는 방법이다.¹⁻³⁾ 이러한 기계적 합금화 방법은 비정질 합금, 나노결정립 재료, 과포화 고용체와 같은 비평형 재료의 제조 등에 널리 사용되고 있으며, 또한 두 금속의 용접이나 비중의 차이가 크거나 혹은 고용도가 거의 없어 종래의 방법으로는 합금제조가 불가능한 W-Cu,⁴⁾ Cu-Pb,^{5,6)} Fe-Cu⁷⁻⁹⁾ 등의 합금계(immiscible alloy system), C가 함유된 Fe-C,¹⁰⁻¹²⁾ Al-C,¹³⁾ Cu-C^{14,15)}계에 대해서도 많은 연구결과가 보고되고 있다.

기계적 합금화는 상온 부근에서 고상반응으로만 이루어지며, 이에 따른 원료분말의 성질과 조성 및 공

정변수에 따른 물리적, 화학적, 기계적 특성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 고상반응 공정에 있어서 가장 중요한 변수중 하나인 밀링 온도는 합금분말의 형성과정에 큰 영향을 미치나 그에 관한 연구는 아직 미비한 편이다. 기계적 합금화 공정에 있어서 온도변수는 재료의 구조변형에 따른 금속간 화합물의 생성과 비정질화에 기여할 수 있으며, 합금분말의 미세화와 계면에서의 상호확산, 구조결합의 회복 및 완화 거동에 중요한 변수로 작용할 수 있기 때문에 이에 대한 연구의 필요성이 부각되고 있다.¹⁶⁾

따라서, 본 연구에서는 저에너지인 수평식 회전 볼 밀에서 저온 밀링(Cryo-milling), 상온 밀링(Ambi-milling)과 온간 밀링(Warm-milling)의 방법을 사용하여 Al-Cr-Zr 금속 분말의 형상 및 미세구조 특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Al-Cr-Zr 금속분말을 제조하기 위해

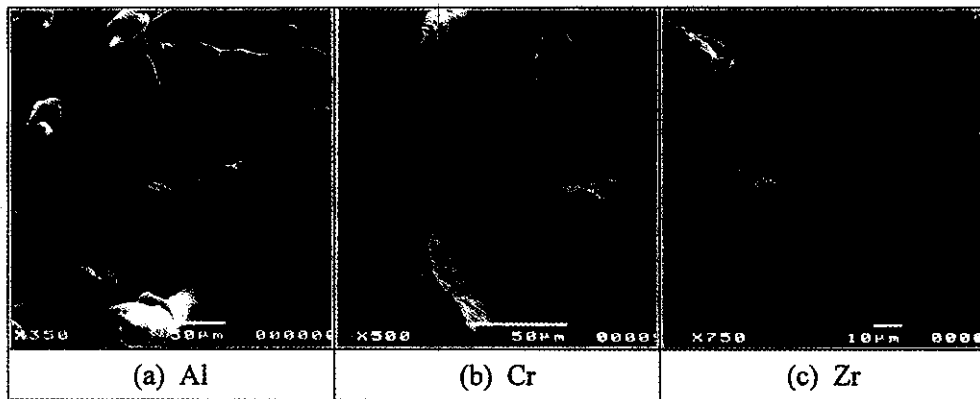


Fig. 1. SEM morphologies of elemental powders; (a) Al, (b) Cr and (c) Zr powders.

아구형의 Al 분말(99.8%, -200 mesh)과 판상의 Cr 분말(99.2%, -325 mesh) 및 스폰지상의 Zr 분말(99.7%, -325 mesh)을 사용하였으며(그림 1), Al-6 wt.%Cr-3wt.%Zr의 조성으로 원료분말을 준비하였다. 볼밀링 공정은 1200 cc 용량의 용기를 사용하여 100 rpm의 회전 속도로 저온 밀링은 -75°C 에서, 온간 밀링은 200°C 에서, 그리고 상온에서 각각 진행하였고, 볼과 혼합분말의 장입비는 중량비로 50 : 1을 기준으로 Al-Cr-Zr 원료분말을 36 g 장입하였다. Grinding media는 4.8 mm 스테인레스 강구를 사용하였으며, 최대 150 시간까지 볼밀링 하였다. 또한 기계적 합금화 과정 중 볼들에 의한 분말의 과잉 압접을 방지하기 위해 공정제어제(Process Control Agent; PCA)로 스테아린산을 2 wt.% 첨가하였다. 원료분말의 장입, 볼밀링 및 볼밀링 후 채취과정은 아르곤 가스 분위기에서 진행하여 분말의 산화를 방지하였다. 그림 2는 본 연구에서 사용한 볼밀링 장치이며, 용기 내부의 온도는 K-type 열전대로 측정하였다. 저온 밀링은 냉매(dryice + 알코올)를 이용하여 온도 조절을 하였다.

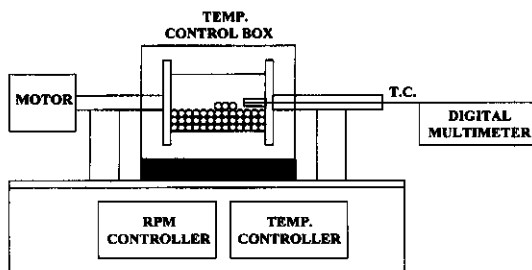


Fig. 2. Schematic diagram of ball milling system.

밀링 온도를 달리하여 볼밀링한 Al-Cr-Zr 금속분말의 합금화 시간에 따른 단면과 형상변화는 광학현미경(Olympus PMG3)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM, JSM-5400)으로 관찰하였다. 또한 분말의 상전이 및 상변화를 관찰하기 위해 X-선 회절(Rigaku, DMAX/1200)시험을 하였고, 회절 피크의 반가폭으로부터 Al 분말의 결정립 크기를 조사하였다.

3. 실험결과

3.1. 밀링 온도와 시간에 따른 분말형상 변화

그림 3, 4, 5는 밀링 온도를 각각 -75°C , 상온, 200°C 로 달리하여 밀링하였을 때 얻어지는 Al-Cr-Zr 분말의 형상을 주사전자현미경으로 관찰한 것들이다. 그림 3의 -75°C 에서 저온 밀링한 Al-Cr-Zr 분말 형상의 특성을 보면 5 시간의 밀링 초기에는 볼들의 압축 응력에 의해 분말들이 판상화되었으나, 냉간 압접에 의한 다층구조(multilayered structure)는 관찰되지 않았다. 또한 밀링 시간이 증가함에 따라 계속해서 분말의 미세화가 진행되어 30 시간 이후에서는 약 $10\ \mu\text{m}$ 이하의 등축상의 분말을 나타내었다. 그림 4의 25°C 에서 상온 밀링한 분말들은 75 시간 동안 밀링하였을 때에도 판상의 분말형태를 나타내다 100 시간의 경우에 다층구조의 형상을 나타내었다. 최종 밀링 단계인 150 시간의 경우에는 다층구조의 입자들이 응집되어 아구형 형태의 분말형상을 나타내었다. 그림 5의 200°C 에서 온간 밀링한 분말들은 50 시간 밀링 하였을때 다층구조를 보이다 75 시간 밀

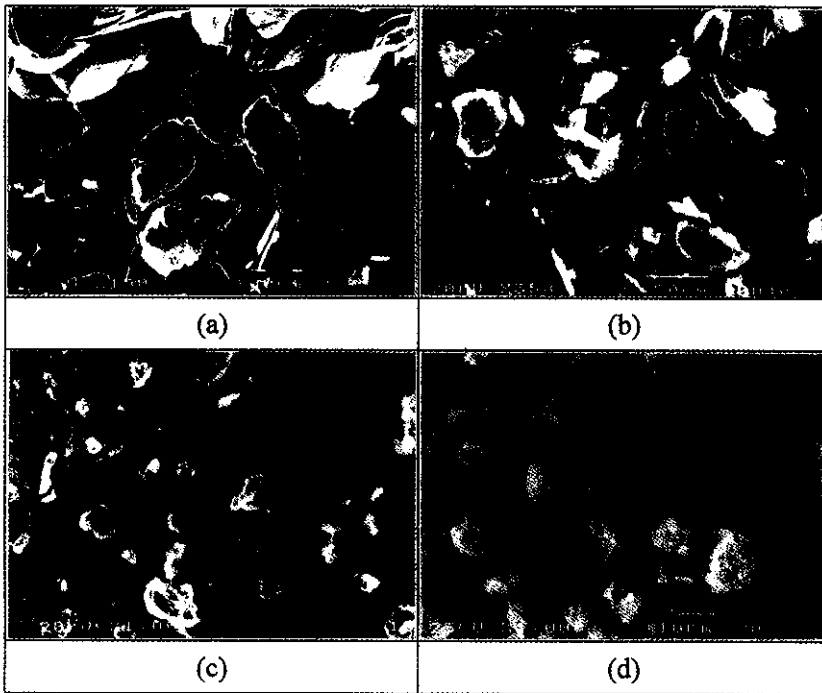


Fig. 3. SEM morphologies of ball-milled Al-6wt.%Cr-3wt.%Zr powder with various milling times at -75°C ; (a) 5 h, (b) 15 h, (c) 30 h and (d) 40 h.

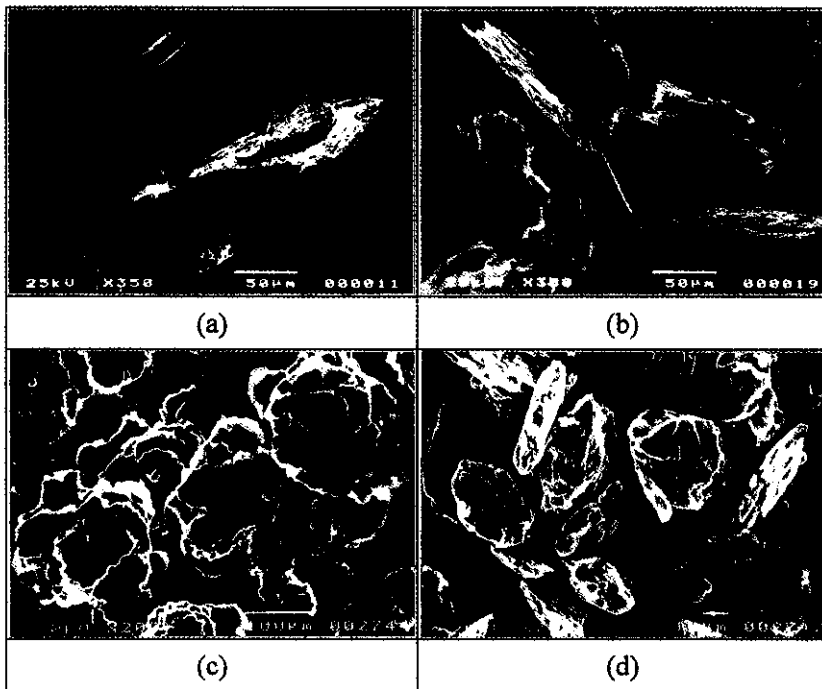


Fig. 4. SEM morphologies of ball-milled Al-6wt.%Cr-3wt.%Zr powder with various milling times at 25°C ; (a) 50 h, (b) 75 h, (c) 100 h and (d) 150 h.

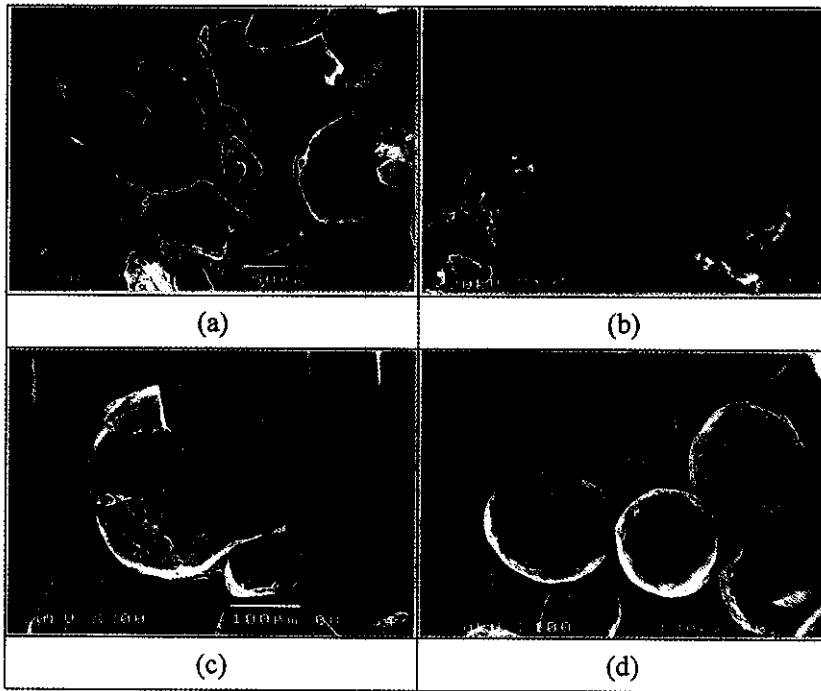


Fig. 5. SEM morphologies of ball-milled Al-6wt.%Cr-3wt.%Zr powder with various milling times at 200°C; (a) 30 h, (b) 50 h, (c) 75 h and (d) 100 h.

링에서는 불완전한 형태의 구형분말로 조대화되어, 100 시간 밀링 후에는 약 200 μm 크기 이상의 조대한 구상분말이 되었다.

표 1은 밀링온도에 따른 분말의 형상 변화 과정을 본 연구 그룹이 고에너지의 Attritor를 사용하여 Al-Cr-Zr 나노복합금속분말을 제조²⁴⁾하였을 때 나타나는 분말의 형상변화와 비교한 결과이다. 밀링온도를 -75 °C, 상온, 200°C에서 저에너지로 볼밀링하였을 경우, 기계적 합금화 과정중 초기 단계에 볼들의 압축 응력으로 인한 분말들의 판상화는 시간의 차이는 있으

나 고에너지 볼밀링 보다 더 많은 시간을 합금화하였을 때 관찰되었다. 여기서 -75°C의 저온 밀링의 경우 상온과 온간 밀링보다 분말의 판상화가 빠르게 나타나는데, 이는 밀링온도에 의한 것으로 볼들에 의해 분말에 가해지는 충격력이 크기 때문이다. 또한 -75 °C의 저온 밀링은 고에너지 볼밀링 공정(5 시간)에서 냉간압점으로 인해 나타나는 층상구조(lamellar)는 나타나지 않았으며, 최종 밀링 단계인 40 시간에는 고에너지 볼밀링 보다 구형의 미세한 Al-Cr-Zr 금속분말을 얻을 수 있었다. 한편 25°C의 상온과

Table 1. Powder morphology of mechanically alloyed Al-6wt.%Cr-3wt.%Zr powder with milling time, ball-milled at cryo-milling, ambi-milling and warm-milling

type	milling time(h)	1	5	10	12	15	16	20	30	40	50	75	100	125	150
Cryo-milling		Ac	F		F+N			N	N+Sp	Sp	*	*	*	*	*
Ambi-milling		Ac		E+F		F		F+L	L		L+N			N	N+Sp
Warm-milling		Ac			E+F				F	F+L	L	Sd+Sp	Sp	*	*
High Energy Ball Milling ^{*24)} (Attritor)		F	F+L	L	L+N	N	N+Sd	Sd		*	*	*	*	*	*

Ac; As-charged, F; Flake, N; Nodular, L; Lamellar, Sd; Spheroidal, Sp; Spherical, *; None
 ※ Ref 24) Milling speed; 300 rpm, Charge ratio of ball to powder = 50 : 1

200°C의 온간 밀링에서 분말의 형상 변화는 -75°C의 저온과 고에너지 볼밀링 공정보다 느리게 진행되지만 최종 단계에서의 분말의 형상은 유사하게 나타났다. 따라서 밀링 온도는 분말의 형상 변화와 합금화 진행 과정에 있어서 크게 영향을 미치는 것을 표 1에서 확인할 수 있다.

그림 6은 밀링 온도에 따른 최종 밀링 단계에서 Al-Cr-Zr 분말의 형상과 단면을 관찰한 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 밀링 온도에 따라 형성되는 분말의 형태에 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 즉 저온 밀링하였을 경우 분말입자의 미세화가 빠르게 진행되며, 이렇게 형성된 미세한 입자들은 모여서 하나의 구형 분말을 이루고 있음을 그림 6 (a)의 단면조직에서 관찰할 수가 있다. 상온 밀링하였을 경우에는 응집된 분말입자의 크기가 저온에서의 경우보다는 더 크게 나타난다. 한편 온간 밀링하였을 경우 그림 6 (c)의 단면조직을 보면 원판상 입자들이 응집 현상에 의해 동심원상으로 말려 들어가 조대한 구상

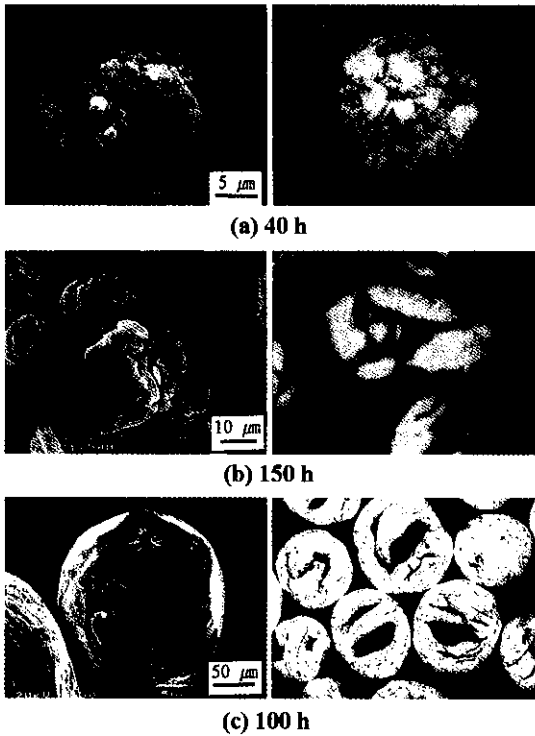


Fig. 6. SEM morphologies and optical micrographs of mechanically alloyed Al-6wt.%Cr-3wt.%Zr powder with different milling times, ball-milled at (a) -75°C, (b) 25°C and (c) 200°C.

입자로 변형된 흔적을 볼 수 있으며, 또한 구상입자의 내부에는 조대한 기공이 존재하고 있음을 알 수 있다.

3.2. X선 회절분석에 의한 미세구조 특성

그림 7은 밀링 온도를 달리하여 밀링한 분말의 X선 회절 시험 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 밀링 온도와 무관하게 밀링 시간이 증가할수록 회절 피크의 폭이 넓어지고, 회절강도가 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 각 조건에서 일정시간 밀링하였을 때 Al_3Zr_4 금속간 화합물상이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

그림 8은 X선 회절 시험 결과에서 밀링 시간에 따라 변화하는 회절피크의 반가폭으로부터 식(1)의

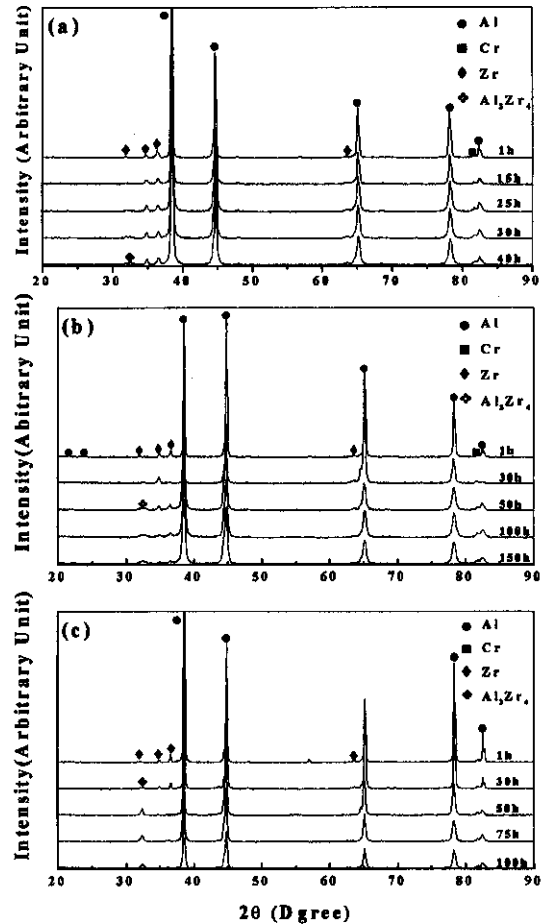


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of mechanically alloyed Al-6wt.%Cr-3wt.%Zr powders for various times as a function of temperature at (a) -75°C, (b) 25°C and (c) 200°C.

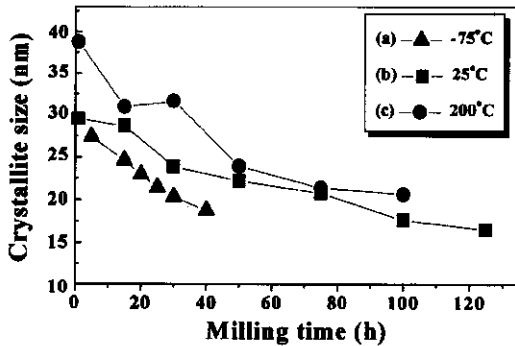


Fig. 8. Crystallite size of aluminum for Al-6wt.%Cr-3wt.%Zr powder for various times as a function of temperature at (a) -75°C, (b) 25°C and (c) 200°C.

Scherrer 방정식¹⁷⁾을 이용하여 Al 분말의 결정립 크기 변화를 조사한 결과이다.

$$T = 0.9\lambda / \beta \cos(\theta) \quad (1)$$

여기서 T 는 결정립 크기, λ 는 X-선 파장, β 는 회절 피크의 반가폭, θ 는 회절피크의 위치를 의미한다. 각각의 밀링 온도에서 밀링 시간이 증가하면서 Al의 결정립 크기는 밀링 온도에 따라 큰 차이를 나타내었으며, 저온인 -75°C에서 40 시간 밀링하였을 때 약 18 nm, 25°C에서 125 시간 밀링한 경우와 200°C에서 100 시간 온간 밀링의 경우 각각 약 17 nm, 21 nm의 결정립 크기를 나타내었다.

4. 고 찰

4.1. 분말의 구상화 및 내부 기공 형성

본 연구에서 밀링 온도는 밀링 최종단계에서 분말 형상에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 저온인 -75°C에서는 용기 내부온도가 저온을 유지함에 따라 압접 보다는 상대적으로 볼에 의한 파괴와 분쇄가 지배적으로 일어나므로 냉간 압접에 의한 다층구조 보다는 미세한 분말입자들이 형성되었다. 25°C의 상온에서는 분쇄와 압접이 균형을 이뤄 이로 인한 작은 판상 입자들이 응집해 가는 형상을 나타내었으며, 200°C의 온간 밀링에서의 조대한 구상입자의 형성은 분말입자 상호간의 응집이 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다. 이와 같이 밀링 온도 차이는 최종적인 분말형성에 큰 영향을 미쳐서 저온과 상온 밀링의 경

우에는 아무리 장시간 동안 밀링을 하여도 조대한 구상분말은 형성되지 않았으며 오히려 저온 밀링인 경우는 40 시간, 상온 밀링인 경우는 150 시간 이상 밀링을 진행하였을 경우에는 분말들이 불과 용기벽에 분말들이 응착되는 현상을 관찰할 수 있다. 200°C의 온간 밀링의 경우에는 밀링 시간이 증가하여도 분말의 구상화에 필요한 구동력이 어느 일정 임계값에 도달하면 그 이상 분말의 구상화는 이루어지지 않고, 오히려 불과 용기벽에 응착된다. 또한 구상입자의 형성은 일반적으로 연성 금속분말의 기계적합금화 과정에서 관찰할 수 있는데, 분말입자들이 불의 충돌작용에 의해 분쇄, 응집 및 응착되어 층상구조를 갖는 원판상 입자가 생성된 후 계속되는 밀링으로 원판상 입자들이 포개어져 양파껍질 모양과 같은 구조를 가지는 조대한 구상입자가 형성된다. 정 등^{18,19)}에 의하면 이러한 분말입자에 작용하는 힘을 충격(impact), 전단(shear), 마찰(friction), 압축력(compression)으로 분류하였다. 충격력에 의해 분말입자들은 판상화, 접혀짐, 포개어짐, 늘어짐 등이 일어나며, 전단, 마찰, 압축력에 의해 입자가 판상화, 늘어짐, 밀려듦, 구형화 등이 일어나는 것으로 보고하였다. 또한 200°C에서 온간 밀링하였을 때 구상입자(그림 6(c)) 내부에 존재하는 조대한 기공은 원판상 입자들이 불 사이에서 충격력을 받아 양파껍질 모양의 형태로 변형된 후 겹겹이 쌓이게 됨으로써(그림 5(c)) 생성된다. 이러한 조대 기공의 형상은 입자 내부의 치밀화에 필요한 볼들의 충격력이 작았기 때문으로 생각된다. 한편 Harris 등²⁰⁾과 Meyers 등²¹⁾에 의하면 입자 내부의 조대한 기공은 볼들에 의한 인장응력에 기인한 것으로 보고한 바 있다.

4.2. Al_3Zr_4 화합물상의 형성 및 Al 결정립 크기

X-선 회절 시험에서 회절 피크의 폭이 넓어지고, 회절강도의 감소는 밀링에 따른 결정립 미세화와 합금분말 내부에 축적된 불균일 변형량의 증가에 기인한 것이다. 밀링시간이 증가함에 따라 성분분말들은 불 사이에서 압접과 파괴를 반복함에 따라 결정립은 점점 미세화되고, 볼들에 의한 충격력으로 분말내부에는 압축변형과 인장변형을 받는 영역이 존재하게 되어 불균일 변형이 생기게 된다.^{22,23)} 각각의 밀링 온도에서 나타나는 Al_3Zr_4 금속간 화합물상은 밀링 온도에 의한 영향과 분말들의 미세화로 인한 확산거리

Table 2. The slope of crystallite size of mechanically alloyed Al-6wt.%Cr-3wt.%Zr powder, ball-milled at cryo-milling, ambi-milling and warm-milling

Milling Type	Milling Time (h)	$\Delta T/dt$
Cryo-milling	1~40	2.55
Ambi-milling	1~125	1.08
Warm-milling	1~100	1.77

의 감소, 심한 가공으로 생긴 많은 결함들로 인한 Al과 Zr의 상호 확산에 의한 것으로 본 그룹의 연구 결과에 보고된 바가 있다.²⁴⁾ 또한 Al_3Zr_4 금속간 화합물상의 생성은 밀링 온도에 따라 저온인 $-75^\circ C$ 에서는 40 시간에, $25^\circ C$ 의 상온과 $200^\circ C$ 의 온간 밀링을 하였을 때 각각 50 시간과 30 시간에 나타났다. 이는 밀링 온도가 상승하면서 성분분말에 작용하는 내부확산 비율의 증가에 의한 것으로 생각된다. 따라서 기계적 합금화 공정에서 나타나는 금속간화합물의 생성은 밀링 온도를 높임으로써, 내부확산을 증가시켜 더 효과적인 합금분말을 제조할 것으로 판단된다.

그림 8에서 볼 수 있는 바와 같이 Al의 결정립 크기는 밀링 온도가 낮을수록 빠르게 감소하고는 것을 알 수 있는데, 이는 밀링 온도가 낮을수록 볼과 볼, 볼과 용기벽에 의한 충격력이 $25^\circ C$ 의 상온이나 $200^\circ C$ 의 온간 밀링을 하였을 경우보다 성분분말에 크게 작용하기 때문이다.

표 2는 그림 8의 밀링시간에 따른 결정립 크기 변화로부터 얻은 기울기($\Delta T/dt$)으로 저온인 $-75^\circ C$ 에서 밀링하였을 때 최고값을 나타내었다. 이는 밀링시간에 따른 결정립 크기 감소폭이 밀링온도가 저온일수록 크게 나타나는 것을 의미한다. 한편 $200^\circ C$ 의 온간밀링을 하였을 경우 $25^\circ C$ 의 상온 밀링보다 기울기 값이 약간 크게 나타나는데, 이러한 기울기 값의 차이는 $200^\circ C$ 의 온간밀링에서 초기단계에 결정립 성장이 이루어짐에 따라 결정립 크기 감소폭은 크게 나타나기 때문으로 생각된다. Koch 등²⁵⁾은 낮은 밀링 온도에서 결정립 미세화가 빠르게 진행되어 합금분말의 비정질화가 이루어진다고 보고하였으며, Z. Fe 등¹⁶⁾은 결정립 크기는 재료의 구조적 결합(점결합, 입계결합 및 전위) 밀도와 화학적 영향에 의해 좌우된다고 하였다. 여기서 구조적 결합 밀도는 밀링에 의한 소성변형과 재료의 회복에 의해 결정되며, 화학

적 반응은 성분원소의 상호작용에 관계된다. 이와 같이 밀링 온도는 재료의 구조적 결합 및 화학적 반응에도 크게 기여한다고 볼 수 있다. 따라서 $200^\circ C$ 의 온간 밀링하였을 경우 재료의 회복으로 인하여 구조적 결합 밀도는 감소하고, 낮은 변형률 값을 갖게 되어 $-75^\circ C$ 의 저온과 $25^\circ C$ 의 상온보다 상대적으로 결정립 크기는 크게 나타났다.

5. 결 론

1. 본 연구에서 Al-Cr-Zr 분말의 형상은 밀링 온도에 따라 각각 다르게 나타났으며, 저온인 $-75^\circ C$ 에서 밀링 하였을 때 볼들에 의해 분말입자에 가해지는 충격에너지는 상온과 $200^\circ C$ 의 온간 밀링 하였을 때 보다 더 크게 작용하며, 이로 인한 분말입자의 미세화 속도는 빠르게 진행되는 것을 알 수 있었다.

2. 일반적으로 연성 금속분말의 기계적 합금화 과정에서 생성되는 구상입자는 온간 밀링($200^\circ C$)하였을 때 관찰되었는데, 이는 볼의 충돌작용에 의한 원판상 입자의 응집에 의한 것으로, 밀링 시간이 증가함에 따라 조대한 구상입자로 변형된 것을 알 수 있으며, 입자내부에 존재하는 조대한 균열 및 기공은 볼들의 충격에너지에 의한 것으로, 이에 대한 정확한 검토가 필요하리라 생각된다.

3. X-선 회절시험 결과 각각의 밀링 온도에서 밀링 시간이 증가함에 따라 Al과 Zr의 상호확산에 의해 금속간 화합물인 Al_3Zr_4 상이 생성되었으며, 회절 피크의 반가폭과 Scherrer식을 이용해 계산된 Al 결정립 크기는 최종단계에서 약 20 nm로 일정하게 유지됨을 알 수 있었다.

참고문헌

1. J. S. Benjamin and J. E. Volin: Metall. Trans., **5** (1974) 1929.
2. P. H. Shingu and K. N. Ishihara: J. Alloy. Compd., **194** (1993) 319.
3. Feng Li, K. N. Ishihara and P. H. Shingu: Metall. Trans. A, **22A** (1991) 2849.
4. J. C. Kim, B. H. Ko and I. H. Moon: Nanostructured Mater., **7** (1996) 887.
5. C. C. Koch: Annu. Rev. Mater. Sci., **19** (1989) 121.
6. E. Gaffet, C. Louison, M. Harmelin and F. Faudot: Mater. Sci. Eng., **A134** (1991) 1380.

7. A. Benghalem and D. G. Morris: *Acta Metall. Mater.*, **42** (1994) 471.
8. I. Baker and F. Liu: *Nanostructured Mater.*, **7** (1996) 13.
9. J. Eckert, J. c. Holzer and W. L. Johnson: *Scripta Metall. Mater.*, **27** (1992) 1105.
10. T. Tanaka, M. Motoyama, K. N. Ishihara and P. H. Shingu: *Mater. Trans. JIM*, **36** (1995) 276.
11. K. Omuro, H. Miura and H. Oguwa: *Mater. Sci. & Eng. A*, **A182** (1994) 1281.
12. K. Omuro and U. Miura: *Appl. Phys. Lett.*, **64** (1994) 2961.
13. P. K. Rohatgi, Y. Liu, M. Yin and T. L. Barr: *Mater. Sci. & Eng. A*, **A123** (1990) 213.
14. 이광민, 김현승: *한국분말야금학회지*, **4** (1997) 42.
15. K. M. Lee and H. S. Kim: *Proc. '97 Int. Conf. on Powder Metallurgy & Particulate Materials, Chicago, U.S.A, June 29 - July 2, (1997)* 11-17.
16. Z. Fe and W. L. Johnson: *Nanostructured Mater.*, **3** (1993) 175.
17. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction(2nd ed.)*, Addison-Wesley Pub. Co. Inc., New York (1978) 356.
18. 정해용, 최희낙, 이길근: *대한금속학회지*, **36** (1998) 1633.
19. Y. H. Park, H. Hashimoto and R. Watanabe: *Mater. Sci. Forum*, **88** (1992) 59.
20. A. M. Harris, G. B. Schaffer and N. W. Page: *J. Mater. Sci. Lett.*, **12** (1993) 1103.
21. M. A. Meyers and C. T. Aimone: *Prog. Mater. Sci.*, **28** (1998) 1.
22. 김현승, 이광민: *한국재료학회지*, **8** (1998) 328.
23. B. D. Cullity : p 281 in reference 17.
24. 양상선, 김현승, 이광민: *한국분말야금학회지*, **6** (1999) 49.
25. C. C. Koch, D. Pathak and K. Yamada: *Proc. 2nd Int. Conf. on Structural Applications of Mechanical Alloying, Vancouver, British Columbia, Canada, 20-22 September, (1993)* 205.