

## 벌크형 비정질 Zr계 합금의 결정화 열처리에 따른 동적변형 거동

장재준 · 이병주 · 황진일\* · 박익민 · 조경목 · 조영래†

부산대학교 재료공학부

\*아이엔아이 스텔(주), 포항 기술연구소

## Dynamic Deformation Behavior of Zr-Based Bulk Amorphous Alloy after Annealing Treatments

J. J. Chang, B. J. Lee, J. I. Hwang\*, I. M. Park, K. M. Cho and Y. R. Cho†

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

\*Research & Development Center, INI Steel Company, Pohang, Kyungbuk

(2004년 1월 7일 받음, 2004년 2월 12일 최종수정본 받음)

**Abstract** The mechanical properties of a bulk amorphous alloy ( $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{10}Ni_{10}Be_{22.5}$  at.%) before and after an annealing treatment were investigated. For the bulk amorphous alloy, the compressive strength was about 2.0 GPa, irrespective of the strain rates in the range of  $10^{-4}$  to  $10^3$  sec $^{-1}$ . Fine-sized nanocrystalline particles (10~100 nm) were precipitated homogeneously in the bulk amorphous matrix after the annealing treatments. Compared to the bulk amorphous materials, these composite materials, composed of the nanocrystalline phases and a bulk amorphous matrix had much different mechanical properties. The strength and strain of composite materials measured by a compressive test showed a peak-maximum values at 7 vol.% of the nanocrystalline phases. The values in higher volume fraction of the crystalline phases in the amorphous matrix were decreased, as measured by both quasi-static and high strain rate. The decrease in fracture strength is due to presence of the dispersed large-crystalline phases in the amorphous matrix.

**Key words** Zr-based bulk amorphous alloy, dynamic deformation, annealing, mechanical property

### 1. 서 론

비정질 금속재료는 장범위 규칙도를 갖지 않는 금속 및 금속합금으로서 1960년대 액체상태의 금속을  $10^6$  K/sec 이상 급냉하여 철계(Fe-C-P-Cr-Ni 등) 리본형 비정질 금속재료를 제조할 수 있음이 발견된 이후 1980년대까지 다양한 조성의 비정질 금속재료가 소개되었다.<sup>1)</sup> 1990년대에는 원자반경 차이가 큰 3종류 혹은 5종류의 합금원소 (Ln-Al-TM,<sup>2)</sup> Mg-Ln-TM,<sup>3)</sup> Zr-Al-TM,<sup>4)</sup> Zr-Ti-Al-TM,<sup>5)</sup> Zr-Ti-TM-Be,<sup>6)</sup> Pd-Cu-Ni-P,<sup>7)</sup> Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si)<sup>8)</sup> (Ln=lanthanide metal, TM=transition metal))를 조성으로 설계하고 비정질 형성능을 증가시켜 1~100 K/sec까지 냉각속도를 낮추면서 Mg계 및 Zr계 벌크형 비정질 금속재료를 개발하기에 이르렀다. 특히 Zr계 비정질 합금은 비교적 폭넓은 연구가 이루어져 온 재료로  $10^3$  K/s의 낮은 냉각속도와 50 K 이상의 넓은 과냉각 액상영역을 가지고 있어, 비정질형성이 용이한 특성이 있다. 벌크형 비정질 합금은 티타늄보다 2~3배 강하고 탄성 및 내식성 등이 뛰어나 향후 플라스틱을 대체할 것으로 기대되는 첨단 신소재이다. 이미 골프클럽의 소재로 상용

화 된 바 있으며, 이동전화, 개인휴대 단말기의 케이스 등 전자기기 뿐만 아니라 의료용 기기, 자동차, 방위산업 등에 폭넓게 응용될 전망이다.

비정질 금속은 결정질 금속에서 관찰되는 입계, 적층결함, 쌍정 등의 결정결함이 존재하지 않고 소성변형시 전위 활주 등이 나타날 수 있는 결정면이 존재하지 않으므로 변형기구가 결정금속과는 전혀 다르다. 이러한 변형기구는 비정질재료의 구조와 밀접한 관계가 있어 주사전자현미경(SEM)을 이용한 표면의 관찰, X-선 및 투과전자현미경(TEM) 등을 이용한 연구가 필요하다. 특히 고속변形인 동적하중 하에서 나타나는 기계적 특성에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 따라서 비정질 Zr계 합금판재의 동적하중 하에서의 변형특성 평가는 향후 비정질재료의 응용기술 개발에 매우 중요한 사안으로 대두될 것으로 판단된다. 또한 최근에는 비정질 합금 기지에 미세한 결정질상이 존재하는 복합조직이 형성될 경우 더욱 우수한 기계적 특성을 갖는다는 연구보고도 있다.<sup>9)</sup>

본 연구에서는 이러한 연구흐름을 바탕으로 Zr-Ti-Cu-Ni-Be의 5원계 비정질 합금에 대해서 동적하중 조건에서의 압축특성을 준정적 압축시험결과와 비교평가 했으며, 유리천이 온도( $T_g$ ) 이상으로 시효열처리하여 벌크형 비정질 모상에 결정질상을 형성시켜 복합상을 제조한 후

\*E-Mail : yescho@pusan.ac.kr

다시 동일한 평가를 수행하였다. XRD와 TEM 등을 통하여 비정질 기지내의 결정질상의 형성거동을 연구하였으며, 비정질상에 존재하는 결정상의 분율과 결정상의 크기가 혼합상의 동적 압축변형 거동 등의 기계적 특성에 미치는 영향에 대해서 연구하였다.

## 2. 실험 방법

실험에 사용된 재료는 Liquid Metal사에서 제조된 것으로, 두께 4 mm의 판상형 비정질 금속재료이다. Table 1은 모재의 조성을 wt.%와 at.%로 나타낸 것이다. 준정적(quasi-static) 압축시험에 사용된 시편은 직경 3 mm 높이 5 mm (aspect ratio = 1.6)의 봉상형태로 4 mm 두께의 판상형태의 모재에서 방전가공, 선반작업 등을 통해 제작되었다. 동적 압축시험에 사용된 시편은 모재 형상의 제한 때문에 직경이 3 mm이고, 높이가 4 mm (aspect ratio = 1.3)인 봉상형태로 가공하였다. 제작된 압축시편을 진공 수평판상로를 이용하여  $10^{-3}$  torr의 고진공 분위기 하에서 승온속도는  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 온도 범위는  $625\text{ K}(T_g)\sim 933\text{ K}$ 에서 각각 10분씩 유지한 후 노냉처리 하였다. 결정화 열처리로 생성된 결정질과 비정질의 혼합상에서 결정상의 비율은 주사전자현미경(SEM) 사진과 DSC측정 결과로부터 계산하였다. 비정질 상의 유리천이 온도  $T_g$ 와 결정화 온도  $T_x$ 를 조사하기 위하여 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여  $5\text{ K}/\text{min}$ 의 승온속도로  $873\text{ K}$ 까지 승온시켜 열량변화를 측정하였다. 열처리하지 않은 비정질 재료와 열처리한 시편에 대해 고온XRD 시험을 하였다. 실험조건은 Cu target( $\lambda = 1.5405\text{ \AA}$ ,  $K_{\alpha 1}$  선)를 사용하여  $5\text{ K}/\text{min}$  속도로  $550^{\circ}\text{C}$ 까지 승온시켰으며, 상온, 373, 473, 573, 623, 673, 723, 773, 823 K에서 각각 10분 유지하여 회절패턴의 변화를 조사하였다. TEM 시편은  $263\text{ K}$ 의 온도,  $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HClO}_4 = 9:1$ 의 비율로 섞인 애칭액으로 Jet polishing을 행한 다음 Gatan 600 ion mill을 이용하여 시편을 박막화하여 준비한 후  $200\text{ kV}$ 의 전압으로 TEM의 명시야상(bright field image)과 회절상(diffraction pattern)을 얻었다. 또한 FE-SEM 장비를 이용하여 압축시험 후의 시편파면을 관찰하였다. 경도시험은 마이크로 비커스 경도계를 이용하여  $500\text{ g}$  하중에서 시간 인터벌 10 sec로 행하였다. 준정적 하중조건에서의 압축시험은 Instron형 시험기의 압축옵션을 이용하여 행하였다. 동적 압축시험은 고속충격 압축시험기(SHPB, Split Hopkinson Pressure Bar)를 사용하였으며, 실험조건은  $12\text{ m/sec}$ 의 압축속도으로 행하였다. 이때 변형률은 약  $3000/\text{sec}$ 의 고속변형으로 계산되었다. 본 연구에서는 실험에 사용된 시편의 크기가 직경

이 3 mm로 비교적 작고, 실험 후 시편조각들이 흩어져 시편의 회수 및 실험장비에 지장을 주는 문제점이 발생하였는데, 이런 문제를 해결하기 위해 Collar를 제작하여 사용하였다.<sup>10)</sup>

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 열처리하기 전인 비정질 모재인  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$  합금의 DSC 곡선이다. 두 개의 발열피크가 발견되었는데 이것들을 구분하고자  $T_{x1}$ 과  $T_{x2}$ 로 나타내었다. 실험결과 유리천이 온도( $T_g$ )는  $635\text{ K}$ 로 측정되었고, 결정화 온도( $T_{x1}$ )과 ( $T_{x2}$ )는 각각  $735\text{ K}$ 와  $745\text{ K}$ 로 나타났다. 이러한 발열 피크들은 모상(matrix)인 비정질상을 구성하는 원자들의 재배열 현상과 관계가 있으며,  $T_{x1}$ 과  $T_{x2}$ 의 두개의 결정화 피크가 나타난 이유는 과냉각액상 구역에서 2개의 서로 다른 결정상이 생성됨을 의미한다.  $T_g$ 와  $T_x$ 의 온도구간인  $\Delta T_x (=T_x - T_g)$ 는 과냉각액상(supercooled liquid) 구역으로 정의되는데, 본 연구의 Zr 합금은 과냉각액상 구역이  $100\text{ K}$ 로 상당히 넓게 나타나고 있다. 이는 큰 직경을 가지는 별크 비정질합금을 용이하게 제조 할 수 있다는 것을 의미한다.

Fig. 2는 별크형 비정질합금의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴을 비교한 것이다. 상온에서는 전체적으로 broad한 피크의 비정질 특유의 패턴을 나타내며,  $673\text{ K}$ 까지는 회절피크에서 큰 변화를 나타내지 않았다. 즉,  $T_g(635\text{ K})$ 근처에서는 10분동안 열처리시 조직 변화가 거의 일어나지 않는다는 것을 의미한다.  $723\text{ K}$ 에서 열처리한 시편에서는 미세한 피크들이 발생하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이것은 Fig. 1에서 측정된  $T_x(735\text{ K})$ 와 유사한 온도이다.  $T_x$  이상인  $773\text{ K}$ 에서는  $\text{ZrBe}_2$ 상과 함께  $\text{Zr}_2\text{Cu}$ 상 등의 회절피크가 명확하게 나타나고 있다. 이는 비정질 기지 내에 결정상이 생성, 성장하고 있음을 나타낸다.

Fig. 3은 별크형 비정질합금의 시효열처리에 따른 TEM 회절패턴을 보여주고 있다. (a)는 열처리하기 전의 시편

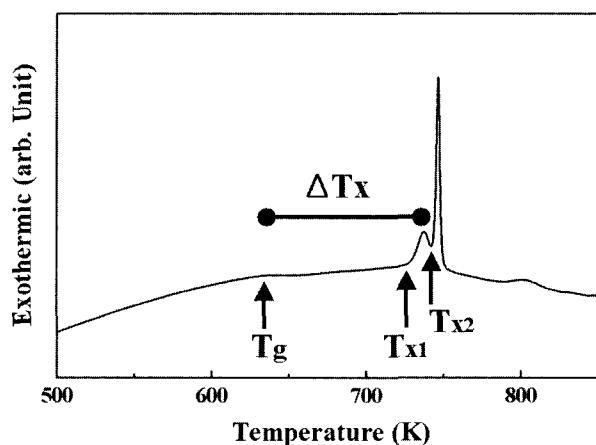


Fig. 1. DSC curve of Zr-based bulk amorphous  $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$  alloy.

Table 1. Compositions of Zr-based bulk amorphous alloy.

	Zr	Ti	Cu	Ni	Be
wt.%	62.6	11	13.2	9.8	3.4
at.%	41.2	13.8	12.5	10.0	22.5

을 분석한 것으로서 비정질 합금의 전형적인 diffuse ring 패턴을 나타낸다. (b)는 653 K에서 10분 동안 열처리한 시편의 image와 회절패턴을 나타내고 있다. 약 10 nm 이하 크기의 미세결정상이 형성되므로 회절패턴상의 diffuse ring부분에 작은 spot들이 생성되는 것을 볼 수 있다. 시효온도가 증가할수록 결정상의 크기는 (c), (d)와 같이 커

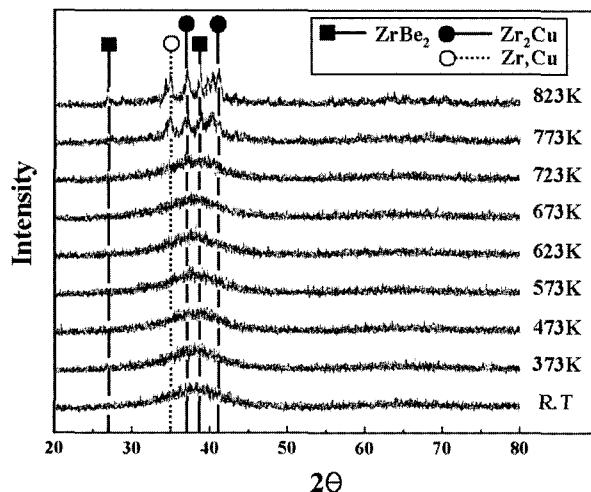


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Zr-based bulk amorphous  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$  alloy with different annealing conditions.

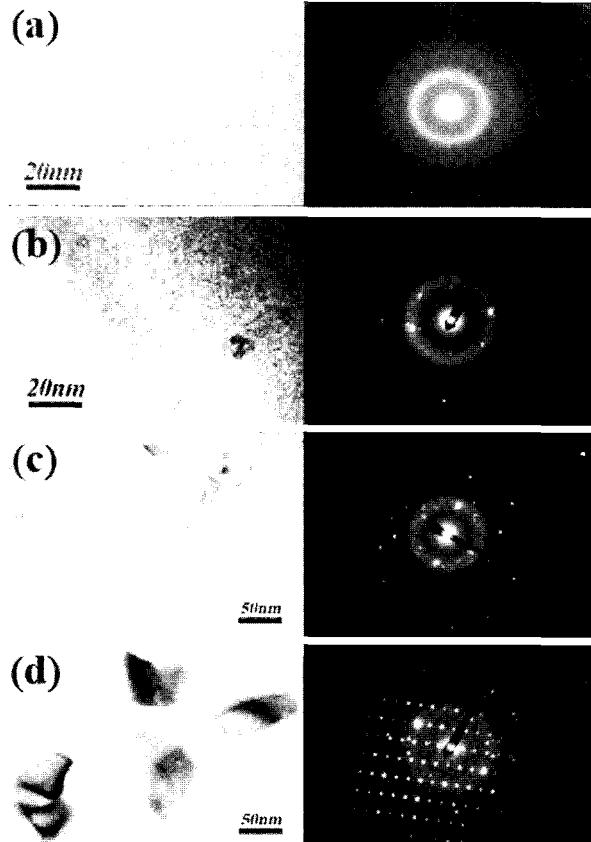


Fig. 3. TEM bright-field electron images and electron diffraction patterns for specimens with different annealing temperatures. (a) as-cast (b) at 653 K, (c) at 673 K, (d) at 823 K.

지게 되고, 이에 따라 회절패턴 또한 더 선명한 결정 spot을 갖게 된다. (b)와 (c)의 회절패턴에서 diffuse ring 패턴과 spot이 함께 관찰되는 이유는 100 nm 이하의 미세한 결정상을 관찰할 경우 TEM 장치에서 제한 시야 조리개는 0.1  $\mu m$  이하의 분해능을 가질 수 없기 때문에 그 영역에서 주위의 비정질기지와 나노크기의 결정상이 동시에 관찰되기 때문이다. 또한 (c)의 경우, 결정상을 나타내는 spot의 배열이 매우 복잡하게 되어있는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 결정상이 생성, 성장할 때 여러 결정상이 중첩되어 나타나기 때문이다. 시효온도가 증가할수록 형성되는 결정상의 크기와 체적율( $V_f$ )은 예상한 바와 같이 증가하고 있는데, 시효온도에 따른 결정질 입자의 크기 및 부피분율을 Table 2에 나타내었다.

Fig. 4는 결정상이 없는 비정질단상(as-cast된)시편을 Inston형 압축시험기와 고속충격 압축시험기를 이용하여 0.1 mm/min ( $3 \times 10^{-4}$ /sec)와 12 m/sec ( $3 \times 10^3$ /sec)의 압축속도로 변화시켜 시험했을 때의 파괴강도 값과 shear plane 등을 비교한 것이다. 두 경우 모두 1.8~2.0 GPa 정도로 거의 일정한 압축강도를 나타내고 있다. 즉 변형 속도에 따른 강도의 변화는 없었다. Fig. 4에 삽입된 사진들은 준정적 및 동적 압축시험 후 파단부 주위를 관찰한 것이다. 시편의 옆면에 발생한 shear plane의 경우, 준정적 압축에 비해 동적 압축조건에서 발생한 shear plane이 더 조밀하고 많은 것을 확인할 수 있다. 크랙(crack) 부분을 관찰한 결과, 동적하중에서의 경우 크랙부에 용융(melting)의 영향으로 추정되는 부위가 확인되었다. 이런 현상은 동적압축에서 파단이 일어날 경우, 순간적인 고하중에 의해 파단부에 국부적인 용융현상이 일

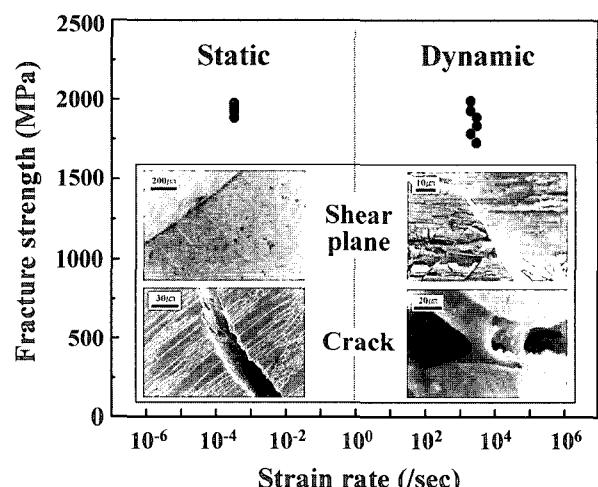


Fig. 4. The plot of fracture strength versus strain rate containing shear plane and crack surface images.

Table 2. Crystalline size and volume percent of specimens for annealing conditions.

Aging temperature	653K	673K	823K
Crystalline size [nm]	10	20	100
Volume percent [%]	7	15	50

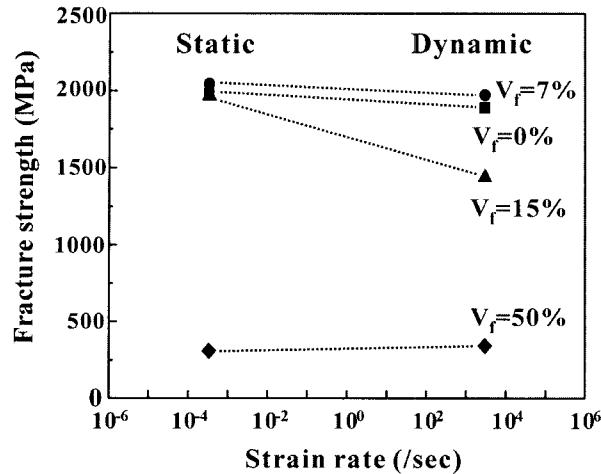


Fig. 5. The plot of fracture strength versus strain rate for specimens with different  $V_f$ .

어난다는 연구결과도 보고된 바 있으며,<sup>11)</sup> 본 연구에서도 이러한 현상을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 as-cast된 시편과 시효열처리를 통해 비정질기지에 결정상을 형성시킨 시편을 준정적 및 동적 압축시험한 결과로서 생성된 결정상의 체적율에 따른 파괴강도를 비교한 것이다. 생성된 결정상의 체적율( $V_f$ )이 15% 까지 증가할 때는 강도가 일정하거나 약간 감소하는데 반해, 50%에서는 미세한 증가를 보인다. 이러한 이유로는, 결정질 소재의 경우 정적하중 조건보다 동적하중 조건에서 강도가 증가하고 변형이 감소하는 경향이 있는데, 비정질기지 내에 형성된 결정상의 체적이 크게 증가하면 결정질 합금의 성질과 유사한 경향이 나타나기 때문으로 사료된다.

전체적으로 고속충격 압축시험기를 사용한 동적 압축실험의 결과가 정적조건에 비해 약간 낮은 압축강도값을 나타내는 것을 볼 수 있다. G. Subhash 등의 연구결과에서는 고속압축변형시험시 정적 압축시험에 비해 강도의 변화가 없다고 설명하고 있으나,<sup>11)</sup> X. Gu는 변형률이 증가할수록 강도가 감소한다는 결과를 보여주고 있다.<sup>12)</sup> 이러한 주장들에 대한 분석은 현재로서는 토론의 여지가 많은 실정이다. 다만 동적 파괴거동에 있어서 극히 짧은 시간(수십  $\mu$ sec) 동안 주어지는 고하중에 의한 국부적 단열 용융현상이 그에 대한 근거로서 설명되기도 하지만 전체적인 변형기구에 대한 분석으로는 부족한 실정이다. 본 실험에서 생성된 결정상의 체적율( $V_f$ ) 증가에 따른 동적 압축조건에서의 압축강도의 변화가 크지 않다는 사실을 볼 때 변형속도에 따른 전체적인 강도의 변화는 없는 것으로 사료된다.

주목할 것은 약  $V_f=7\%$ 에서 약 10 nm 이하의 미세나노결정상이 생성되었을 경우, 동적 및 준정적 압축시험 결과에서 모두 가장 좋은 기계적 특성을 나타낸다는 점이다. 나노크기의 결정질 입자가 비정질기지에 균일하게 형성된 경우 기계적 성질이 우수해진다는 사실은 이미 많은 연구결과에서 설명하고 있다.<sup>13)</sup> 본 연구의 동적

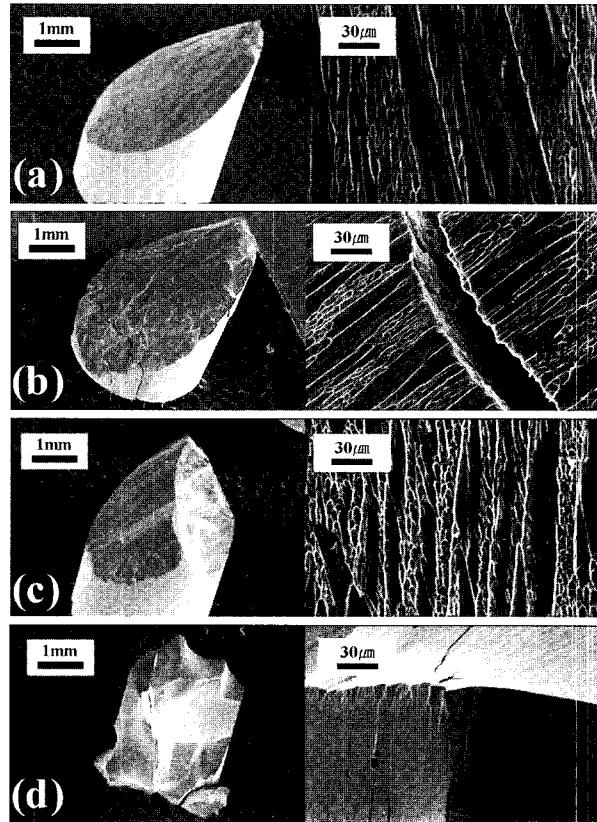


Fig. 6. SEM images of fracture surface for specimens with different  $V_f$  in quasi-static load; strain rate =  $3.33 \times 10^{-4}$ /sec. (a) as-cast ( $V_f=0\%$ ), (b)  $V_f=7\%$ , (c)  $V_f=15\%$ , (d)  $V_f=50\%$ .

압축하중에서도 이러한 특성이 나타난다는 사실을 확인할 수 있었다. 그러나  $V_f=15\%$  이상일 때는 체적율이 증가할수록 강도는 감소하고 경도값만 증가하는 현상을 관찰할 수 있었다. 이러한 이유는 시효열처리 온도가 더 증가하게 되면, 복합체를 구성하는 결정질입자들과 비정질기지 사이의 열팽창계수의 차이에 의해서 내부응력이 크게 증가하게 되고 형성된 결정질상 또한 성장하여 내부에 결정결함 등이 형성됨으로서 비교적 적은 하중에서도 쉽게 파괴가 일어나기 때문으로 사료된다.

Fig. 6은 Fig. 5의 결과중에서 준정적 압축시험 후에 압축파단된 시편을 FE-SEM 장비를 이용하여 관찰한 것이다. As-cast된 시편( $V_f=0\%$ )에서는 비정질합금 특유의 우선파단 방향인  $45^\circ$  각도를 따라 파단이 일어나며, 파단면의 형태가 평활영역(smooth region)과 맥상영역(vein region)으로 구성되어 있고, 맥상영역은 파단이 진행된 방향으로 일정하게 형성되어 있다. 그러나 결정질 분율이 증가할수록 우선파단각 방향 이외의 임의 방향에 대한 파단이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 약 50% 이상의 결정상 체적율에서는 맥상형태나 우선파단 각도에 따른 파단은 관찰하기 어려웠으며, 마치 유리(glass)와 같이 매우 취성적으로 파단이 일어나는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 파단면에서도 나타나는데 맥상영역이 크게 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 동적하중에서 파단된 시편을 관찰한 것이다.

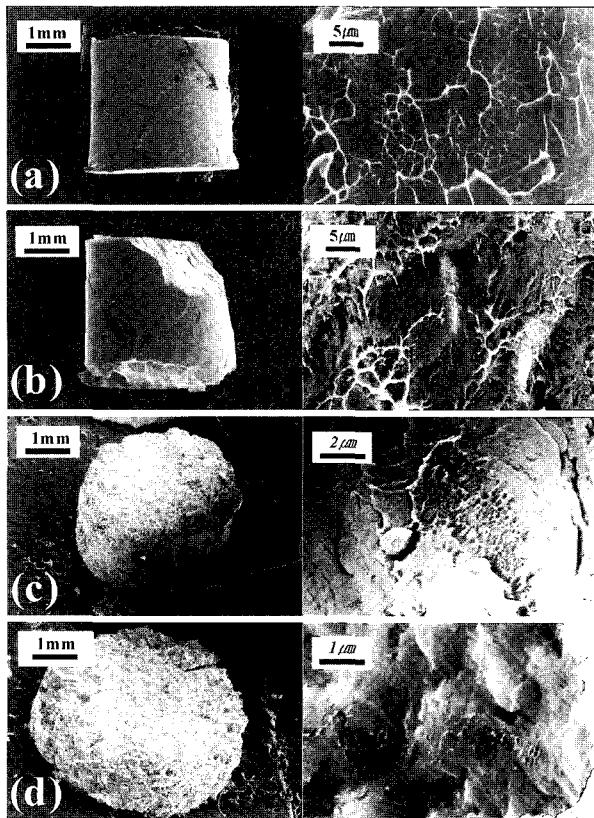


Fig. 7. SEM images of fracture surface for specimens with different  $V_f$  in dynamic load; strain rate =  $3.0 \times 10^3/\text{sec}$ . (a) as-cast ( $V_f = 0\%$ ), (b)  $V_f = 7\%$ , (c)  $V_f = 15\%$ , (d)  $V_f = 50\%$ .

As-cast된 시편( $V_f = 0\%$ )의 경우, 준정적 조건에서의 압축파면에 비해 파단면의 수가 증가하는 것을 볼 수 있다. 과면의 경우, 준정적 압축에 비해 동적압축에서는 맥상영역과 평활영역의 구분이 명확하지 않고, 맥상영역의 형태도 매우 무질서하게 나타났다. 결정질의 체적율( $V_f$ )이 증가하면,  $V_f = 7\%$ 까지는 파단양상에 대한 변화가 거의 없지만, 그 이상으로 결정질의 체적율이 증가하면 파단의 발생위치 및 방향이 더 많아지고 이로 인해 파단 후 더 많은 조각으로 파괴가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 결정질 체적율이 증가할수록 취성파괴의 경향이 증가했으며, 과면상의 맥상영역의 크기는 더 미세하고 전체적인 맥상영역의 분율도 크게 감소하였다. 따라서 과면의 양상은 압축변형속도와 무관하게 결정질의 분율이 증가할수록 맥상형태가 감소하고 파단이 발생하는 위치 또한 증가하는 형태를 보이며, 이러한 결과는 Fig. 5의 강도변화 결과와 일치하는 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구는 벌크 비정질  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$  합

금을 비정질 단상 상태와 유리천이 온도 이상의 온도에서 시효열처리하여 부분적으로 결정화시킨 복합상 합금에 대하여 X선회절분석, 미세조직분석 그리고 변형속도 변화에 따른 압축특성 변화를 조사하여 다음의 결론을 얻었다.

- (1) 압축시험 결과 as-cast 상태의 시편( $V_f = 0\%$ )에 대한 변형률의 변화에 따른 준정적 및 동적 압축강도( $\sigma_f$ )는 변형률이  $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^3/\text{sec}$ 인 영역에서 1.9~2.0 GPa 정도로 비슷하게 나타났다.
- (2) 시효온도가 증가할수록 비정질기지 내에 결정상의 크기와 체적율( $V_f$ )이 증가하였으며, 그에 따라 비커스 경도( $H_v$ )값은 계단적으로 증가하였다. 압축시험 결과 파괴강도는 압축변형속도의 변화에 무관하게  $V_f = 7\%$ 에서 최대값을 나타낸 후 현저하게 감소하였다.  $V_f = 7\%$ 에서 가장 우수한 성질을 나타내는 이유는 비정질기지의 우수한 기계적 성질과 기지에 형성된 나노미터 크기의 결정상이 가지는 이상적인 복합상에 의한 결과이다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 21C프론티어사업 차세대 소재 성형 기술개발사업단의 연구지원사업 연구비로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. H. S. Chen, Rep. Prog. Phys., **33**, 353 (1980).
2. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM., **31**, 425 (1990).
3. A. Inoue, A. Kato, T. Zhang, S. G. Kim and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM., **32**, 609 (1991).
4. A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM., **36**, 391 (1995).
5. A. Inoue, T. Shibat and T. Zhang, Mater. Trans. JIM., **36**, 1420 (1995).
6. A. Peker and W. L. Johnson, Appl. Phys. Lett., **63**, 2342 (1993).
7. A. Inoue, N. Nishiyama and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM., **37**, 181 (1996).
8. A. Inoue, Mater. Sci. Eng., **A179/A180**, 57 (1994).
9. C. Fang and A. Inoue, Mater. Trans. JIM., **38**, 1040 (1997).
10. Q. Wei, T. Jiao, K. T. Ramesh, E. Ma, Scripta Mater., **50**, 359 (2003).
11. G. Subhash, R. J. Dowding and L. J. Kecskes, Mat. Sci. & Eng., **A334**, 33 (2002).
12. X. Gu, T. Jiao, L. J. Keckes, R. H. Woodman, C. Fan, K. T. Ramesh and T. C. Hufnagel, J. Non-cryst. solids, **317**, 112 (2003).
13. A. Inoue, C. Fan, J. Saida and T. Zhang, Sci. & Tech. Adv. Mat. **1**, 73 (2000).