

## 금속 비정질 재료의 기초 및 응용 시리즈 II

박은수

서울대학교 재료공학부

### Series II: Foundation and Application of Amorphous Metals

Eun-Soo Park

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-744, KOREA

#### 2. 비정질 형성능의 평가

비정질 형성능(Glass-forming ability, GFA)은 특정 조성의 합금이 얼마나 용이하게 비정질화 될 수 있는가를 나타낸 것으로서, 금속, 합금의 비정질 형성능력은 그 조성에 크게 좌우되며, 이 형성능력은 연속 냉각 변태 곡선(Continuous cooling transformation diagram) 혹은 시간-온도-변형 곡선(Time-Temperature-Transformation diagram)으로부터 임계 냉각속도( $R_c$ , critical cooling rate)를 계산하여 직접적으로 평가할 수 있지만(Fig. 1 참조), 현실적으로 각 합금의 조성에 따른 용탕의 점성이나 용해 잠열 등의 물성치가 다르므로 실험이나 계산에 의해  $R_c$ 를 구하는 것은 용이하지 않다. 따라서 대부분의 경우 축적된 실험결과 등을 통해 경험적으로  $R_c$ 와 상관관계가 밝혀진 비정질 형성능을 대변해주는 인자들에 의해 비정질 형성능력을 평가하고 있다.

##### 2.1 반경험적 방법

반경험적 방법에 의한 비정질 형성능의 평가는 주로 합금에서 비정질이 형성되는 조성범위를 예측하는 것이다. 따라서, 기존의 비정질 합금에서 비정질 형성능에 영향을 미치는 것으로 판단되는 인자를 찾아내고, 이 인자와 비정질 형성능의 관계를 다른 합금계에 적용하여 합금의 비정질 형성범위를 예측할 수 있다.

초기의 연구에서, Cohen 등은 비정질 형성의 경향이 환산용점,  $\tau_m$ 이 줄어들면 증가한다고 하였는데, 이 관계는 아래와 같다[1].

$$\tau_m = \frac{kT_m}{h_v} \quad (4)$$

(여기서,  $k$  = Boltzmann 상수,  $T_m$  = 용점,  $h_v$  = 기화열)

Bennett 등은 비정질화 될 가능성이 가장 큰 금속은 원자간 포텐셜의 척력부분의 기울기가 상대적으로 큰 귀금속과 천이금속들이며, 가장 안정적인 비정질 합금은  $A_3B \sim A_3B$  ( $A$ : 귀금속 및 천이금속,  $B$ : 반금속) 사이의 합금이라는 예측을 하였다[2].

Chen 등은 비정질 합금의 안정성과 형성능은 화학적 결합력에 의해서 지배된다고 주장하였으며, 원자크기가 다른 금속원자를 첨가하여 강력한 원자간 결합을 형성하면 단범위의 구조적 배열을 방해하여 비정질상의 안정성과 형성능이 향상된다고 보고하였다[3]. 하지만 몇몇 경우에서 첨가원소가 용융온도( $T_m$ )를 상당히 저하시켜 비정질 형성능을 향상시키긴 하지만 이것이 실제로 비정질상의 안정성을 증가시키는지 여부는 명확하지 않다[4]. 상기 언급한 이론들의 공통적인 단점은 대체로 정성적인 접근에 머물러 있으며, 비정질 형성의 상대적인 용이성과 이것의 일반적인 조성 의존성을 명확하게 설명하지 못하였다는 점이다.

이에 반해 Marcus 등은 합금화에 따른 용점의 감소를 이상 용액의 액상점에 대한 용점 강하량의 비로 수치화하여 비정질 형성의 용이성을 나타내고자 하였다[5].

$$\Delta T = T_l^0 - T_l \quad \left( T_l^0 = \frac{\Delta H_f^A T_m^A}{\Delta H_f^A - R \ln(l-n) T_m^A} \right) \quad (5)$$

(여기서,  $T_l$  = 합금의 액상선 온도,  $T_l^0$  = 이상용액의 액상점,  $\Delta H_f^A$  = 용매의 용융열,  $T_m^A$  = 용매의 용점,  $x$  = 용질의 몰분율) 위와 같은 기준은 천이금속-반금속 합금에서는 일부 적용되나, 천이금속만으로 이루어진 합금에서는 적용이 곤란하다는 평가를 받았다[4].

Chen 등은 비정질이 형성되는 공정합금 중 다수의 합금에서 아래의 관계가 성립한다는 것을 밝혀냈다[6].

$$T_e/T_m^A \approx 0.6 \quad (6)$$

(여기서,  $T_e$  = 공정온도,  $T_m^A$  = 기지 원소의 용점)

이 기준에 의하면 깊은 공정반응(deep eutectic reaction)을 가진 합금에서 비정질 형성이 용이하다는 것을 알 수 있다.

Donald 등은 Marcus와 Turnbull의 용점기준과 유사한 비정질 형성의 기준을 제시하였는데, 여러 합금의 경우를 조사하여 아래의 관계를 갖는 합금이 비정질 형성이 용이하다고 제안하였다[7].

\*E-mail : espark@snu.ac.kr

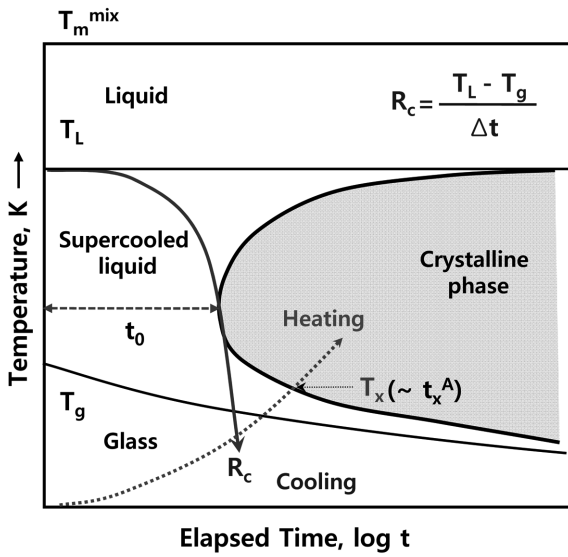


Fig 1. 연속 냉각 변태 곡선에서 비정질 특성온도 및 비정질 형성을 위한 임계냉각속도를 나타내는 도식.

$$\Delta T^* = \frac{T_m^{mix} - T_m}{T_m^{mix}} \geq 0.2 \quad (7)$$

(여기서,  $T_m^{mix} = \sum x_i T_m^i$   $x_i$  = 몰분율,  $T_m^i$  = 용융온도)

일반적으로  $\Delta T^*$ 값은 합금의 상대적인 용점강하를 나타내며, 큰 값을 가질수록 비정질 형성에 유리한 조건인 것으로 알려져 있다. Fig. 2는 급냉응고법 중 하나인 Splat quenching 법을 이용하여 thin plate 형태의 금속 비정질 합금이 최초로 제조된 2원계 Au-Si 합금의 상태를 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Au-Si binary 합금은 깊은 공정 거동을 보이며, Au<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> 합금 조성에서 약 0.679의 커다란  $\Delta T^*$  값을 가져서 우수한 비정질 형성능을 가질 수 있음을 유추할 수 있다 [8]. 이러한 접근 방법의 장점은 유리전이온도( $T_g$ ) 측정이 필요 없다는 것이다. 단, 오차를 줄이기 위해 고용점의 금속간 화합물이 존재할 경우 원소의 용점보다 화합물의 용점을  $T_m^{mix}$  계산에 이용하는 것이 타당하다.

Polk 등은 최소 15%의 원자직경 차이와 최소 5 이상의 주기율표의 족 번호 차이가 있는 합금은 비정질화가 용이하다는 원자크기 효과를 언급하였으나, 족 번호 차이가 적은 경우에도 비정질이 형성되는 예외가 많이 있다[9].

이상에서 살펴본 비정질 형성능의 반경험적 평가 방법들은 비정질 형성의 용이성을 어떤 하나의 인자에 대해서 나타낸 것이다. 이에 반해 Zielinski 등은 (-)의 과잉 혼합열,  $\Delta H^{mix}$ 의 크기로 나타낸 원자간 결합강도의 차이와 용점의 강하( $T_l^0 - T_l$ )을 조합하여 2개의 변수에 의한 비정질 형성 지도를 작성하였다[10]. 이 방법은 비정질 형성 여부를 구별하는 데에는 양호한 결과를 나타내지만  $\Delta H^{mix}$ 과 ( $T_l^0 - T_l$ )이 비정질 형성능을 결정하는 독립변수인가는 명확하지 않다. 그러나, 변태 속도론의 관점에서,  $T_l$  값의 커다란 감소는 합금원소들이 혼합될 때 강력한 상호작용과 관계되기 때문에(커다란 음의 혼합열 관계), GFA와  $\Delta H^{mix}$ 의 증가는 밀접한 관계가 있다[11].

Giessen도  $\Delta H^{mix}$ 와  $r_A/r_B$  ( $r_A$ : 작은 원자의 반경)를 이용하

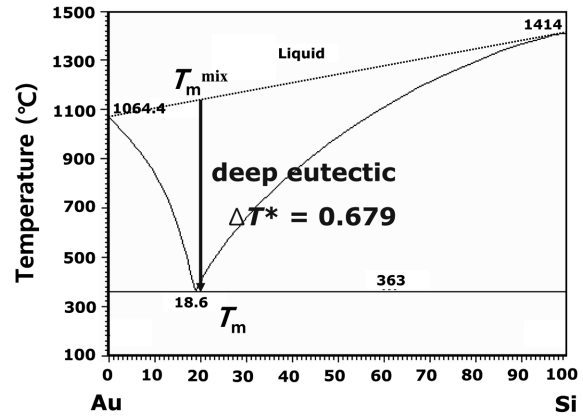


Fig 2. Au-Si 합금 상태도. Au<sub>4</sub>Si 합금에서 액상의 안정성을 대변하는  $\Delta T^*$ 값은 0.679가 얻어짐.

여 2원계 합금에서 소위 ‘Hume-Rothery Map’을 작성하였으며,  $\Delta H^{mix}$ 이 크고  $r_A/r_B$ 가 작은 조건에 비정질 형성 영역이 몰려있음을 보였다[12]. 이러한 방법은 5d 원소의 합금 외에는 적용이 가능하나 산란이 심하다.

## 2.2 비정질 형성능 지배인자

본격적으로 비정질 형성능 평가인자를 살펴보기 전에 비정질 형성능과 밀접한 상관관계를 가지는 지배인자들에 대해 간략히 살펴보고자 한다.

(1) 비정질의 특성온도 (유리전이온도 ( $T_g$ ), 결정화 개시온도 ( $T_x$ ), 용점 ( $T_m$ ))

유리전이온도( $T_g$ )는 응고과정 중 과냉각 액체가 비정질로 변태하는 온도로 정의되며, 과냉각 액상 (metastable liquid)의 안정성을 대변하는 온도기준으로 인식된다. 비록  $T_g$ 가 응고과정 중 비정질 형성시의 냉각속도 및 열분석시의 가열속도에 따라 변하지만 기지원소와 합금 조성에 따라 약 350 K ~ 900 K범위 내의 교유한 값을 나타낸다. 이와 더불어  $T_g$  값은 원자크기의 차이 및 전자농도의 변화가 클수록 원자간 상호작용이 증가하여 상승하는 것으로 알려져 있다[11].

다음으로 결정화 개시온도( $T_x$ )는 비정질 합금의 가열시 결정화가 개시되는 온도로 가열 속도에 따라 달라지며, 비정질 재료의 열적 이력과 제조방법 및 재료 내부에 갇힌 잔류 가스량 등의 인자에 의해서도 변한다[13]. 이러한  $T_x$ 값은 비정질 합금의 결정화에 대한 저항성을 대변하는 온도 값으로, 다수의 2원계 금속-반금속 비정질 합금의 경우 평형 공정조성 부근에서 최대값을 갖지만 이러한 경향이 모든 비정질 합금에 적용되지는 않는다[14]. 지금까지 다양한 비정질 재료에서  $T_x$ 값을 비정질 재료의 특성과 관련된 열역학과 결정학 및 전자적인 인자와 연관시키기 위한 다수의 시도가 있었다.

마지막으로 용점( $T_m$ / 대다수의 평가인자에서는 액상선 온도인  $T_l$ 을 사용)은 액상 (stable liquid)의 안정성을 대변하며, 합금 조성 및 내부에너지 상태와 밀접한 상관관계를 가지고 그 변화에 따라 민감하게 변하기 때문에 비정질 형성능을 지배하는 중요한 인자로 인식된다. 부연하면, 원소의 크기 차이와 원자가

의 차이가 증가하여 전기 음성도 차이가 증가할수록 부(-)의 과잉 혼합 엔탈피와 과잉 혼합 자유에너지로 나타내어지는 원자간 상호작용은 증가한다[11]. 이와 같이 큰  $(-)\Delta H^{mix}$ 를 갖는 경우, 안정한 금속간 화합물을 형성하기 때문에 화합물 사이의 조성에서는 공정반응이 나타나며, 깊은 공정반응은 비정질 형성에 유리한 조건을 제공한다. 이러한  $T_1$ 의 조성 의존성은 액상 및 결정의 과잉 열역학량 (excess thermodynamic quantities)을 알면 예측하는 것이 가능하다[15].

(2) 원자 크기 차이 효과

Peker와 Johnson에 의해 개발된 Zr-Ti-Cu-Ni-Be 합금과 같이 비정질화가 용이한 합금은 대부분이 다성분계로서, 이들 합금들에서 비정질화 경향이 큰 이유는 confusion principle로 설명된다. 많은 합금원소들이 존재하게 되면, 액상에서는 이들 원자의 크기차이에 의한 변형이 액상자체의 고유한 개방형 구조 (open structure)로 말미암아 경감되고, 더욱이 원자 크기분포가 큰 경우에는 액상의 원자구조가 그렇지 않은 경우보다 조밀해진다. 만일 이 다성분계 합금이 응고시에, 많은 종류의 합금 원소로 이루어져서 앞서 언급한 구조적 특성을 가지는 액상 고용체 (liquid solution)로부터 결정질의 핵이 생성하기 위해서는 결정질의 내부전체에서 원자들이 3차원적으로 규칙적인 공간배열을 하고 있으므로, 그 핵도 결정화하려 할 때에 이에 상응하는 매우 복잡한 격자구조를 가져야만 할 것이다. 이런 복잡한 격자구조를 가지는 핵이 생성되기 위해서는 합금 성분 원자들이 충분히 확산할 수 있을 정도의 이동도를 가져야 하는데, 이것을 억제하는 요소가 바로 이들 합금원소간의 원자 크기 차에 의한 변형 에너지(strain energy)이다. 크기 차이가 많이 나는 원소들을 합금화할수록 이러한 변형에너지는 더 커지므로 더 많은 합금원소가 포함되면, 합금이 응고될 때에 결정화할 확률이 크게 줄어들어 상대적으로 비정질을 형성할 확률은 크게 증가되는 것이다[16].

Egami 등은 급냉시 비정질화하는 60여종의 2원계 합금들에서 원자크기 효과가 비정질화에 미치는 영향을 고찰하여 아래와 같은 결과식을 제시하였다[17].

$$C_B^{min} \left| \frac{\Delta V}{V} \right| = 0.1 \tag{8}$$

여기서  $C_B^{min}$ 은 A-B 2원계 합금이 비정질화하기 위한 최소의 용질 B의 농도이고,  $\Delta V$ 는 구성원소 사이의 부피차이로서  $V_B - V_A$ 이다. 또한 Ohnuma 등은 상대적으로 우수한 비정질 형성능을 가지는 삼원계 Co계 합금에 적용한 위 식의 변형된 형태를 소개하였다[18].

$$C_B \left| \frac{V_B}{V_A} - \frac{V_A}{V_A} \right| + C_C \left| \frac{V_C}{V_A} - \frac{V_A}{V_A} \right| = constant \tag{9}$$

(여기서,  $C_B$  및  $C_C$ 는 A-B-C 삼원계 합금의 용질원소 B, C의 농도) 위 식이 의미하는 것은 합금 성분 원자의 크기차이가 많이 날수록 변형률 효과(strain effect)가 더 현저해지기 때문에 더 적은 양의 용질원자 B를 섞더라도 비정질화 한다는 사실이다. 그리고, 다원계 합금에서도 각 용질원자 크기차이가

용질 합금 조성과 일정한 관계를 유지한다는 점도 나타내고 있다. 이러한 결과에서 알 수 있듯이 합금원소간의 크기차이는 합금내부에 변형률 효과를 일으켜서 궁극적으로 결정화를 억제하고 비정질화 경향을 크게 해준다.

(3) 과냉된 액상의 점도

비정질 재료의 중요 특성 중 하나는 자유부피 (free volume) 이론을 통해서 설명될 수 있는 점도(viscosity)의 온도의존성에 있다. 자유부피는 다음과 같이 세가지 의미로 생각할 수 있다. 첫째로는 절대 영도의 몰부피에 대한 주어진 온도에서의 측정 부피 값으로 정의하는 것이고, 두 번째는 단위부피당 빈 공간의 의미로서, 실제 부피에서 구형의 원자들이 이론적으로 차지하는 공간을 제외한 나머지 공간으로 계산한다. 마지막으로 원자의 열진동에 의해 생성되는 부가적인 부피로 정의할 수 있다[16]. 점도의 온도의존성은 이러한 액상의 자유부피 변화와 배열 엔트로피 (configurational entropy) 등의 구조에 따른 변수와 상관관계가 있으며, 점도가 온도와 밀접한 자유공간의 함수라는 것은 아래의 Doolittle식에서 확인 할 수 있다[19].

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{V_f}\right) \tag{10}$$

여기서 B는 점성유동에 필요한 활성화 에너지와 관계된 상수이며,  $V_f$ 는 부피당 자유부피의 변화를 나타낸다. 자유부피 모델에 따라 위 식은 다음과 같이 몇 가지 모델로 나타낼 수 있다.

1) Arrhenius 모델

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{Q}{K_B T}\right) \tag{11}$$

이 식은 점성 유동을 활성화 에너지( $Q_n$ )를 가지는 과정으로 가정하고 있다.

2) Vogel-Fulcher 모델[20]

$$\eta = \eta_0 \exp\left[\frac{B^*}{(T - T_g^0)}\right] \tag{12}$$

$T_g^0$ 는 이상 유리변태 온도 (ideal glass transition temperature  $\approx$  Kauzmann temperature)로 액상과 결정상의 엔트로피가 같아지는 온도로 정의되며, 이 모델은 몇몇 비정질 금속이나 산화물 등 높은 점도를 가지는 물질의 이동도를 표현하는데 유리하고, 자유부피가  $T - T_g^0$ 에 직접적으로 비례하는 것으로 가정하고 있다.

3) Vogel-Fulcher-Tammann식의 수정모델[21]

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{D \cdot T_0}{(T - T_0)}\right\} = \frac{N_A \cdot h}{V} \exp\left\{\frac{D \cdot T_0}{(T - T_0)}\right\} \tag{13}$$

여기서,  $\eta$ 은 점도이고,  $T$ 는 온도,  $D$ 와  $T_0$ 는 fitting parameter,  $N_A$ 는 아보가드로 수이고,  $h$ 는 Plank 상수,  $V$ 는 몰부피를 나타낸다.

점도의 온도의존성은 물질에 따라 상당한 차이를 보이는데, open network glass인 규소산화물의 경우 Arrhenius 모델로 정확히 기술할 수 있는 반면, Van der waals 결합과 관계된

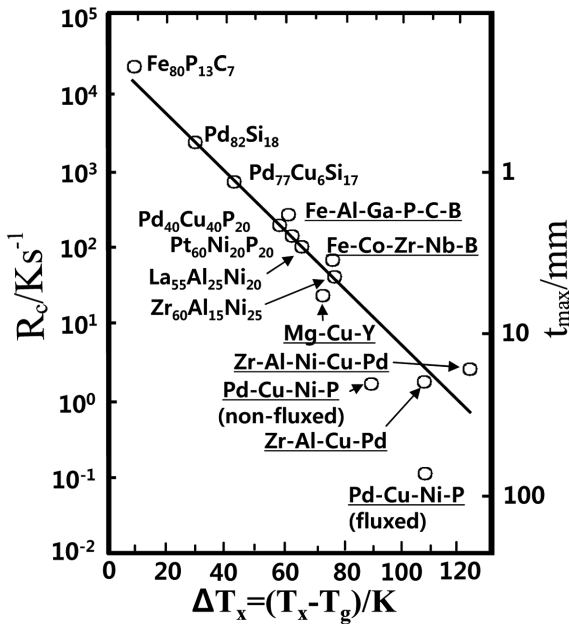


Fig 3. 비정질 형성의 임계냉각속도 ( $R_c$ ) (혹은 비정질 형성 최대직경 ( $t_{max}$ )) 와  $\Delta T_x$  사이의 상관관계.

물질의 경우에는 Vogel-Fulcher 모델에 의해 설명할 수 있다. 비정질 형성능이 우수한 합금계의 경우 일반적인 금속 합금계와 비교할 때 stong liquid 특성을 나타내고, 결정화의 입장에서 핵 생성을 억제시키는 것 보다 높은 점도로 인해 원자 이동도가 낮아짐에 기인한 속도론적인 지체 (kinetic constraints) 를 보이므로, 이들 물질은 커다란 비정질화 성향을 가진다. 따라서, 100 K/s 이하의 서냉으로도 쉽게 비정질이 형성되는 금속 벌크비정질 합금계는 점도 측면에서 유사한 특성을 보이게 된다[16]. 이와같이 점도와 온도 사이의 공통된 특징이 비정질화에 미치는 효과로 미루어 볼 때, 실제 점도의 측정을 통해 비정질 형성능을 판단할 수 있다.

### 2.3 비정질 형성능 평가인자

일반적으로 벌크 비정질 합금의 비정질 형성능은 임계 냉각 속도 ( $R_c$ )를 통하여 상호 비교할 수 있으나, 정확한 임계 냉각 속도는 단순한 방법으로 측정하는 것이 곤란하기 때문에 주로 상대적으로 측정이 용이한 벌크 비정질화 최대 직경 ( $t_{max}$ )을 통하여 비정질 형성능을 나타낸다. 비록 이와 더불어 보다 손쉽게 비정질 형성능을 평가하고 예측하기 위하여 여러가지 비정질 형성능 평가인자들이 제안되었다. 아직까지 완벽하게 비정질 형성능을 대변하는 인자가 제안되지는 않았지만, 본 논문에서는 지금까지 제안된 비정질 형성능 평가인자에 대해 간략하게 고찰해보고자 한다.

(1)  $\Delta T_x$  parameter (과냉각 액체영역, supercooled liquid region)

유리전이온도( $T_g$ )와 결정화 개시온도( $T_x$ ) 사이의 온도구간을 나타내는 과냉각 액체영역  $\Delta T_x (= T_x - T_g)$ 은 비정질 형성능을 평가하는 실험적인 기준으로 알려져 있다. 큰 값의  $\Delta T_x$ 를 갖

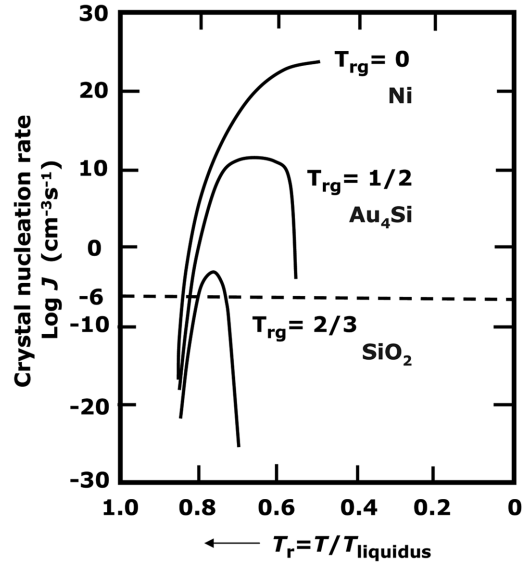


Fig 4. Ni, Au<sub>4</sub>Si, SiO<sub>2</sub> 재료에서 결정 핵 생성속도와  $T_{rg}$  값의 상관관계.

는 합금은 과냉각 액체가 결정화 없이 넓은 온도 구간에서 존재할 수 있고, 또한 결정상의 핵 생성이나 성장을 억제하므로, 우수한 비정질 형성능을 나타낸다 (Fig. 3 참조). 외관상으로  $\Delta T_x$  는  $T_g$  이상의 온도로 가열하였을 때 결정화되기 전의 온도구간으로 정의되므로 비정질의 열적 안정성에 관한 정량적인 측정값으로 이해된다. 그러나 비정질 형성능은 응고과정 중에 결정상의 형성없이 비정질의 형성을 위해 얼마나 냉각하기 용이한가를 나타낸다. 따라서 비정질 형성능과 비정질의 열적 안정성은 관계가 있지만, 서로 독립적인 특성이다. 일 예로, Weinberg는 이론적으로 비정질 형성능의 증가가 항상 같은 크기의 열적 안정성 증가를 유발하지 않는다는 것을 보여주었다. 따라서, 비정질 형성능과 열적 안정성은 개념적인 면에선 비슷한 것으로 이해되나, 특정 합금계에서는 다를 수 있다.

(2)  $T_{rg}$  parameter (Reduced glass transition temperature)

비정질화에 대한 이론적인 고찰은 고전적인 응고이론과 더불어 과냉된 액체가 지나는 결정화 저항성의 측면에서 Turnbull의 응고이론[22]을 시작으로 하여 Ulmann 및 Davies가 비정질 형성의 중요인자들에 관한 연구를 수행하였다[23]. 이러한 연구 결과로 얻은 응고모델에 따르면, 냉각 중에 금속액체의 비정질화를 가능하게 하는 가장 핵심적인 변수로 무차원 환산 유리전이온도  $T_{rg} (= T_g/T_l)$ 가 있다. 부연하면 각기 다른 금속합금마다 고유한  $T_{rg}$  를 가지고 있는데, 이  $T_{rg}$ 가 균일 핵 생성 속도를 결정하는 척도로 쓰이게 된다. 따라서 유리전이온도에서의 점성이 일정하다면,  $T_{rg}$  값이 클수록 TTT 또는 CCT 곡선의 끝단(nose)에서의 점성은 증가하게 된다. 그러므로 임계 냉각 속도는 작아지게 되며, 합금의 낮은 액상선 온도와 높은  $T_{rg}$  값은 주어진 온도  $T/T_g$ 에서의 결정화에 대한 열역학적 구동력을 낮춘다. 일 예로 Fig. 4는 여러가지 비정질 형성 재료의  $T_{rg}$  값과 핵 생성속도를 비교하여 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이  $T_{rg}$  가 크면 클수록 ( $T_{rg}$  Ni <  $T_{rg}$  Au<sub>4</sub>Si

<  $T_{rg}$   $SiO_2$  ) 합금자체가 지니고 있는 핵 생성속도 ( $I_v$ )가 작아 지므로 비정질화가 서냉으로도 가능하고 ( $R_{Ni} > R_{Au4Si} > R_{SiO2}$ ), 특히,  $T_{rg}$  가 0.6 보다 큰 경우 벌크 비정질화의 가능성이 매우 커진다. 이러한 이유로 지금까지  $T_{rg}$ 가 용이한 합금개발의 기준이 되어 왔으며 특히,  $T_g$  값은 원자 사이의 결합강도 (bonding strength)에 기인하여 합금원소의 분율에 따라 크게 변하지 않으므로 높은  $T_{rg}$  를 얻기 위하여 낮은 용융점을 지닌 합금을 개발하는데 주력하여 왔다. 그러나 이러한 균일 핵 생성속도의 계산에서 문제점은 점도를 상수로 고정한 것이다. 실제의 경우 점도가 온도에 대하여 함수관계를 가지고 있으므로, 비정질 형성능의 보다 정확한 평가를 위해서는 지금까지 알려진 타당성 있는 속도론적(kinetic) 모델에 온도의 상관함수인 점도를 첨가하여 비정질화에 있어서  $T_{rg}$  와 더불어 기본적인 변수로 다루어야 한다.

(3) K parameter

벌크 비정질이 될 수 있는 합금은 용융점 및 과냉각 액체 상태에서 매우 점성이 큰 액체로 존재한다. 이러한 성질 때문에, 용점과 유리전이온도 사이의 온도 구간에서 액상의 특성에 대한 다양한 연구가 진행되고 있으며 그 사이의 특성온도들의 관계 또한 비정질 형성능과 밀접한 상관관계를 가진다. 이러한 사실에 기초하여  $K(= [T_x - T_g] / [T_l - T_g])$  인자는 재가열시 비정질의 열적 안정성( $\Delta T_x$ )이 비정질 형성에 비례적으로 용이하다는 개념을 바탕으로 용점과 유리전이온도 사이의 특성온도들의 관계를 고려하여 제안되었다[24]. 비록 K 값이 비정질 형성능에 대한 액상선 온도의 영향을 포함하고 있지만, K 값으로 평가된 비정질 형성능의 경향은 대부분의 경우,  $\Delta T_x$ 로 평가된 비정질 형성능의 경향과 비슷하다.

(4)  $\gamma$  parameter

$\gamma(=T_x/[T_l - T_g])$  인자는 TTT 곡선의 독특한 형상에서 유래 하였으며 [25], 다양한 비정질 형성 재료에 대해서 상대적인 비정질 형성능을 효과적으로 반영한다. Fig. 5에 나타난 것처럼 비정질을 형성하는 액상의 상대적인 안정성은  $(1/2)(T_g + T_l)$  로 표현될 수 있으며, 이는 그림에서 알 수 있는 바와 같이 TTT 곡선에서 결정화 곡선의 nose point와 관련된 온도 축의 평균값을 나타낸다. 이와 더불어 TTT 곡선에서 시간축의 위치를 반영하는 결정화에 대한 상대적인 저항성은  $T_x$  의 값으로

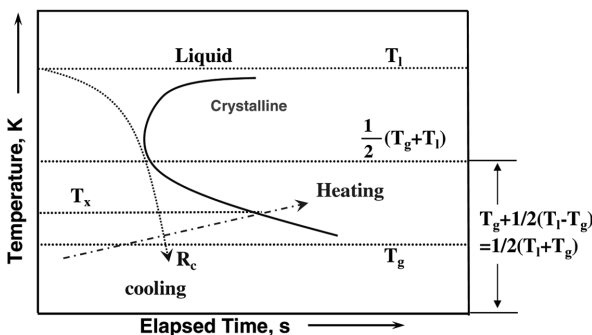


Fig 5.  $\gamma$ 인자의 물리적 의미를 담고 있는 시간-온도-변형 곡선.

나타낼 수 있다. 이와 같이  $\gamma$  인자는 비정질 형성과 관련된 열역학적인 관점과 속도론적인 관점을 모두 고려하며, 지금까지 알려진 인자들 중 상대적으로 우수한 신뢰성을 나타내는 인자 가운데 하나이다.

(5)  $\sigma$  parameter

$\sigma$  인자는 각 조성에서 용융 온도의 상대적인 감소를 나타내는  $\Delta T^*(= [T_m^{mix} - T_l] / [T_m^{mix}])$ [16]와 용질원자당 원자불일치도 (effective atomic mismatch)를 나타내는

$$P' = \frac{P}{C_B + C_C} = \frac{1}{C_B + C_C} \left( C_B \left| \frac{v_B - v_A}{v_A} \right| + C_C \left| \frac{v_C - v_A}{v_A} \right| \right) \quad [17]$$

(여기서,  $v_i$  = 구성 원소들의 원자 부피 와  $C_i$  = 용질 농도)을 조합하여  $\sigma = \Delta T^* \times P'$ 로 정의된다[27].  $\sigma$  인자는 비정질 시편의 가열시 측정된 특성온도들( $T_g, T_x$  및  $T_l$ )간의 관계만을 고려했던 이전 평가인자들과 달리, 액상의 상대적인 열역학적 안정성과 구성 원소의 원자 배열 효과 (구조적 측면)를 동시에 반영하고자 하였다. Fig. 6 에서 알 수 있는 바와 같이  $\sigma$  인자는 비정질 형성의 최대직경과 관련된 등고선 영역을 예측하기 위하여 용점과 관련된 공정 영역의 등고선을 구조적 측면을 반영하여 이동시킴으로써 비정질 형성영역을 예측하는 정확도를 높이고자 하였으며, 일반적으로 커다란  $\sigma$  값을 갖는 조성에서 더욱 큰 비정질 형성능을 갖는다.

(6)  $\varepsilon$  parameter

$\varepsilon$  인자는 특성온도의 변화를 통하여 비정질 형성능을 예측하기 위해 제안된 인자 중 가장 발전된 형태로, 세가지 온도 인자인  $\Delta T_m, \Delta T_x$  및  $T_x$ 를 이용하여 비정질 형성에 대한 열역학적 관점과 속도론적 관점을 동시에 반영하고자 하였다. 특히,  $\varepsilon$  인자는  $T_m^{mix}$ 까지 비정질 형성과 관련된 전체의 온도 구간을 포함하며, 그 특성온도들은 열분석과 간단한 계산을 통하여 쉽게 구할 수 있다. 이와같은  $\varepsilon$  인자를 수식으로 표현하면 다음과 같다[28].

$$\varepsilon = \frac{\Delta T_m + \Delta T_x + T_x}{T_m^{mix}} = \frac{(T_m^{mix} - T_l) + (T_x - T_g) + T_x}{T_m^{mix}} \quad (14)$$

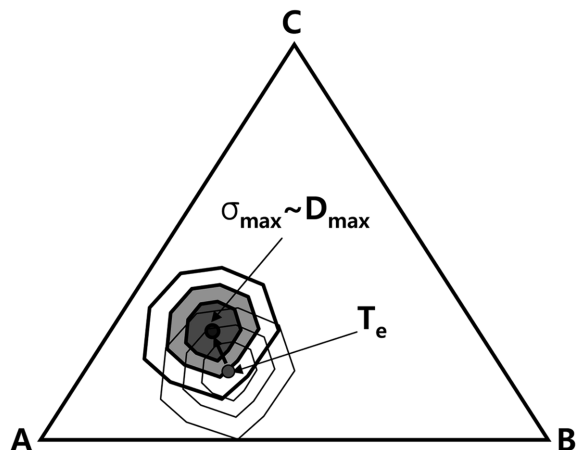


Fig 6.  $\sigma$ 인자의 물리적 의미를 설명하는 개략도.

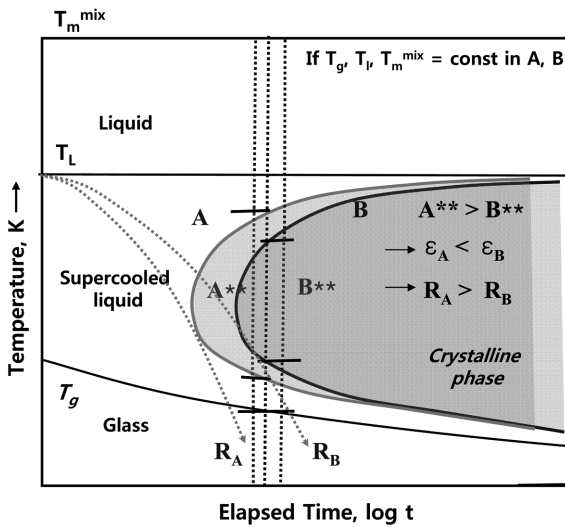


Fig 7. 서로 다른 ε 값을 가지는 A, B 재료에 대한 임계냉각속도 변화를 보여주는 도식.

Fig. 7은 서로 다른 ε 값을 가지는 A, B 두 합금의 임계냉각속도를 도식적으로 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 특정온도에서 결정화 곡선의 폭과 관계된 ε 값이 큰 경우 (ε<sub>B</sub>, 더 좁은 폭 B\*\*) 더 작은 임계 냉각속도 (R<sub>B</sub>)를 가져서 우수한 비정질 형성능을 나타내게 된다.

### 3. 비정질 합금의 나노결정화

비정질상은 열역학적으로 준안정 평형상태이므로 결정화 온도 이상으로 가열하면 자발적으로 열활성화 과정인 핵 생성과 성장을 통해 더욱 안정한 상으로 변태하게 된다. 결정화는 이렇듯 비정질상이 한 개 이상의 준안정 혹은 안정한 다결정상으로 상변태하는 것을 말한다. 따라서, 결정화의 구동력은 비정질상과 다결정상간의 Gibbs 자유에너지 차이이다. 일반적으로 비정질상은 열처리, irradiation, 혹은 기계적 교반 등에 의해 다결정상으로 결정화하며, 이 중에서 열처리법은 비정질 재료의 결정화 현상을 연구하는데 가장 널리 이용되는 방법이다. 결정화가 되는 크기 범위는 수 마이크로미터에서 수 나노미터에 이르며 이는 비정질상의 화학적 조성 및 열처리 조건에 의해 결정된다. 이들 가운데 비정질상이 나노미터크기의 다결정질상으로 결정화하는 것을 나노결정화(nanocrystallization)이라고 하고 이러한 나노결정화는 다양한 합금계의 비정질 재료를 isothermal 혹은 anisothermal annealing 함으로써 가능하다. 이러한 과정은 비정질 합금의 결정화도 조절을 통하여 비정질 기지 내에 나노미터 크기의 결정상이 부분 결정화 된 비정질 기지 복합체를 얻는데 적용할 수 있다. 이러한 나노 결정상이 석출된 비정질 기지 복합체는 뛰어난 기계적 특성과 독특한 자기적 성질을 나타내는 등 우수한 특성을 가진다[29].

#### 3.1 나노결정상 형성 및 형태

비정질 재료의 나노결정화시 상 및 형상은 주로 상변태 기구에 의해 결정되는데 이는 비정질상의 화학적 조성과 대응하

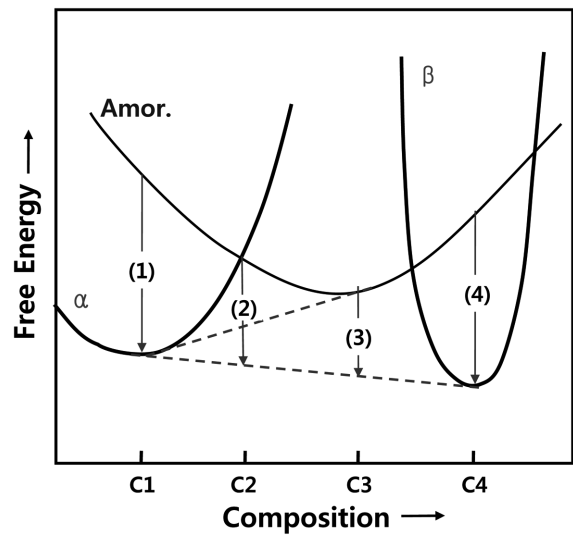


Fig 8. 비정질 고체의 다양한 나노결정화 과정을 보여주는 가상의 자유에너지 곡선.

는 나노결정상의 열역학적 성질에 밀접한 관련이 있다. Köster 등이 분류한 바에 의하면 비정질상에서의 나노결정화는 세가지 다른 종류의 상변태 과정으로 나뉘어지는데 이는 polymorphic, eutectic, primary crystallization 이다[30]. 이러한 세 종류의 상변태는 각각 다른 합금계의 비정질상으로부터 나노결정화되는 과정에서 모두 관찰된다. Fig. 8은 조성에 따라 비정질 고체의 다양한 나노결정화 과정을 보여주는 가상의 자유에너지 곡선을 도식적으로 나타내고 있다.

#### (1) Polymorphous Crystallization

Polymorphous crystallization은 비정질상이 동일한 화학조성을 갖는 단상의 결정상으로 변화하는 것을 말한다. 이러한 반응은 화합물 조성 근처 (Fig. 8의 C4) 혹은 순수 원소 조성 (Fig. 8의 C1)에서 일어날 수 있으며 이 반응의 결과 단상의 결정상 (β) 또는 과포화 고용체의 결정상 (α)을 이루게 된다. 이러한 예로써 Zr<sub>67</sub>Ni<sub>33</sub>, Zr<sub>67</sub>Co<sub>33</sub>, Zr<sub>67</sub>Fe<sub>33</sub>, Zr<sub>67</sub>(Fe, Co)<sub>33</sub>, Zr<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>, Se, Si film 등의 비정질 합금의 결정화 반응은 polymorphous reaction으로서 결정화시 단상의 나노결정질이 된다.

#### (2) Eutectic Crystallization

Eutectic Crystallization은 비정질상이 동시에 두 종류의 나노결정상으로 결정화되는 것을 일컫는데 이러한 나노결정화 과정에서 두 종류의 결정상은 액상금속에서의 공정응고와 유사한 방식으로 성장하게 된다. 이 반응은 가장 큰 구동력을 갖고 있으며 두 상의 전체조성은 비정질 기지의 조성과 동일하게 유지된다. Eutectic crystallization은 통상적인 응고과정에서와 같이 특정한 공정조성에서만 반응이 일어나는 것이 아니라 평형 조성 근처의 어느 정도의 조성 범위 안에서 일어난다. 예로서 Ni-P 2원계 합금의 평형 공정 조성은 19.0 at% P 이지만 eutectic crystallization 반응은 18.2-20.0 at% P 의 범위에서 일어난다[31]. 이는 나노결정재료가 높은 에너지 분포를

갖는 큰 부피 분율의 계면을 포함하고 있으므로 비교적 넓은 조성범위에서 eutectic crystallization 이 가능하다고 설명된다.

### (3) Primary crystallization

Eutectic 혹은 polymorphous 조성에서 벗어난 비정질상의 나노결정화 거동은 두 단계로 나뉘어진다. 첫 단계는 비정질 기지상으로부터 과고용체 혹은 금속간화합물의 1 차 나노결정이 형성된다. (Fig. 8 반응 (2): Amor. (C2) →  $\alpha$  + Amor'(C3)) 두 번째 단계는 남아있는 비정질상 기지상으로부터 eutectic 혹은 polymorphous 반응기구에 의한 결정의 형성이다. 이러한 결정 형성 기구를 primary crystallization이라 한다. Primary 결정화에 대한 연구는 주로 Fe 계 비정질 합금에 대해서 이루어졌는데, 그 이유는 Fe 나노 결정질재료가 지니는 새로운 연삭성 성질에 관한 관심 때문이다. 일 예로, (Fe<sub>99</sub>Cu<sub>1</sub>)<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> 비정질 합금의 나노결정화 거동은 일차적으로 비정질 기지상으로부터  $\alpha$ -Fe(Si) 결정이 불규칙하게 형성된 후 남아있던 비정질 기지상으로부터 Fe<sub>2</sub>B 나노결정이 형성된다. 일반적으로 일차상의 성장과정은 결정과 비정질상 계면 사이의 원자확산에 의해 지배 받으며 primary 나노결정화 과정 중에서 성장속도는 parabolic growth rate를 나타낸다[32].

일반적으로 나노결정화 거동 및 형상은 비정질상의 산소 오염 정도 및 합금원소 첨가에 의해 크게 영향을 받는다. 일 예로 Zr<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> 비정질 합금의 경우 비정질상의 산소오염 농도가 감소함에 따라 결정화된 ZrCo 상의 형태가 상당히 변하게 되는데, 이러한 연구결과는 산소로 인해 나노결정의 형상에 관여하는 계면에너지 및 성장속도를 변화시킴을 보여준다. 이와 더불어, 비정질상에 이종원소의 첨가는 나노결정의 핵 생성 거동 및 성장 거동을 변화시켜 나노결정재료의 미세조직학적 형상을 변화시킨다.

시효조건 역시 나노결정재료의 형상 및 구조에 영향을 미치는 중요한 요소 중의 하나이다. Melt-spinning 으로 제조된 비정질 합금 리본재에 진류를 흘려줌으로써 10<sup>4</sup> K/sec의 높은 승온 속도를 얻을 수 있고 이를 이용하여 짧은 시간 안에 비정질 합금의 결정화를 이룰 수 있다. 이러한 방법을 'flash annealing'이라고 한다. 이러한 flash annealing 법을 이용한 나노결정화는 통상적인 열처리 과정을 이용한 나노결정화에서와 다른 상변화 거동을 종종 나타낸다. Kulik 등은 Fe 계 비정질 합금에서 일차적으로 생성되는 결정상은 승온 속도에 크게 영향을 받는다고 보고하였다[33]. 예를 들어 Fe-Cu-Ta-B-Si 비정질 합금에서 통상적인 열처리에 의해 처음으로 생성되는 결정상은  $\alpha$ -Fe(Si) 고용체이나 flash annealing 법으로 높은 승온 속도로 열처리하는 경우 일차적으로 생성되는 결정상은 Fe<sub>2</sub>B 이다.

### 3.2 나노 결정화의 열역학

비정질 합금의 통상적인 결정화 과정에서는 엔트로피 변화가 음의 기울기를 나타내며 자유에너지의 변화는 양의 값을 나타낸다. 그러나, 나노결정화 과정에서는 통상적인 결정화 과정에서와는 반대로 엔트로피의 변화가 양의 기울기를 나타내고 자

유에너지의 변화는 음의 기울기를 나타낸다. 이러한 차이의 근본적인 원인은 나노결정화 과정에서 큰 부피 분율의 계면이 형성되기 때문이다. 부연하면 결정립이 작을수록, 계면의 분율이 증가할수록 엔탈피 변화량은 작아지며 통상적인 결정화 과정에서의 엔탈피 변화량과는 차이가 더욱 커진다. 이러한 결과들은 비정질상에서 나노결정상의 계면 형성은 흡열반응이며 이로 인해 전체적인 상변화 과정에서의 발열효과는 감소하게 된다는 사실을 말해준다. 나노결정재료에서 결정립이 미세할수록 전체적인 상변화 과정에서의 엔탈피 변화에 끼치는 계면 형성의 효과는 더욱 커지게 된다.

일반적으로 나노결정화 과정의 열역학적 성질을 이용하여 비정질 상으로부터 나노결정화 과정에서 결정립 크기의 한계를 계산에 의해 추정할 수 있으며, 나노결정화 기구에 따른 최소 결정립 크기의 변화도 나노결정재료의 계면 과잉부피와 관련해서 설명하는 것이 가능하다. 부연하면, polymorphous 혹은 eutectic 나노결정재료의 결정립 크기에 비해 primary 나노결정재료의 결정립 크기가 항상 큰데, 그 이유는 polymorphous나 eutectic 나노결정재료에서는 인접한 결정립간에 특별한 방위관계가 종종 발견되며 입계나 상경계가 매우 작은 과잉부피를 갖는 낮은 계면에너지의 정합 혹은 반정합의 관계를 유지하고 있는 반면, primary 나노결정재료에서는 인접 결정립간의 방위관계가 존재하지 않아 불규칙적으로 결정이 비정질 기지상으로부터 생성, 성장하게 되며 입계나 상경계가 높은 계면 에너지를 갖는 고경각 계면을 가져서 계면의 과잉부피가 다른 종류의 나노결정화기구에 의한 나노결정재료의 계면 과잉부피보다 훨씬 크기 때문이다. 또한 비정질 상태의 과잉 자유에너지가 클수록 더욱 미세한 결정립을 얻을 수 있으며, 이러한 사실은 비정질화의 정도가 클수록 즉, 불규칙도가 클수록 최소 결정립 크기는 작아진다는 실험결과와 잘 일치하고 있다[29].

### 3.3 나노결정화 속도론

비정질상의 나노결정화 과정은 핵 생성 및 성장의 과정으로 이해된다. 따라서, 상변태의 전체적인 속도는 핵 생성 및 성장의 온도 및 시간 의존성을 반영한다. 이러한 외형적인 상변태의 속도론은 일반적으로 다음과 같은 기준에 잘 알려진 Johnson-Mehl-Avrami 식으로 해석한다[34].

$$x = 1 - \exp[-k_f(t-\tau)^n] \quad (15)$$

(여기서,  $x$ : 변태된 부피분율,  $\tau$ : 변태시간,  $n$ : Avrami 지수,  $k_f$ : 온도에 의존하는 kinetic인자)

위 식에서 Avrami 지수  $n$ 은 상변태 기구를 반영하는데 (ex,  $n=2\sim4 \rightarrow$  nucleation and growth mechanism), 이 값은 실험적으로 측정된  $x-t$ 의 관계로부터  $\ln[-\ln(1-x)]$ 와  $\ln(t-\tau)$ 의 관계를 그래프로 나타내어 구할 수 있다. 특히 Avrami 지수  $n$ 은 비정질상의 구조에 매우 민감하다고 알려져 있으며, 일 예로 실험적 결과 및 이론적 결과들로부터 quenched-in nuclei의 존재량에 따라  $n$  값이 달라짐을 알 수 있다.

활성화 에너지 또한 상변태 속도론을 기술하는데 있어 중요한 변수 중 하나이며, 등은 나노결정화와 비등온 나노결정화에

따른 값으로 구분된다.

먼저 등은 나노결정화 과정에 대한 활성화 에너지는 다음과 같은 Arrhenius 관계식에 의해 구할 수 있다.

$$t = t_0 \exp(E/RT) \tag{16}$$

(여기서,  $t$ : 특성시간,  $t_0$ : 시간상수,  $R$ : 기체상수,  $E$ : 활성화 에너지)

나노 결정화 과정에서 여러 가지 특성 시간에 대해 시차열 분석기 (DSC) 등을 이용해 측정된 값으로 Arrhenius plot을 행하면, 각 특성시간에 대한 데이터는 직선으로 나타내어지며 이들 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

다음으로 비등은 나노결정화 과정에 대해 활성화 에너지를 구하는데는 일반적으로 다음에 나타낸 Kissinger 관계식이 자주 이용된다.

$$\ln(\Phi/T^2) = -E/RT + \text{constant} \tag{17}$$

(여기서,  $\Phi$ : 가열속도,  $T$ : 특정온도)

위의 식에서  $\ln(\Phi/T^2)$ 과  $1/T$ 를 plot하여 직선의 기울기를 구함으로써 활성화 에너지  $E$ 를 구할 수 있다. Fig. 9 는 Ti 계 벌크 비정질 합금에서 위의 Kissinger 관계식을 이용하여 활성화 에너지를 구한 것을 보여준다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이  $\ln(\Phi/T^2)$ 과  $1/T$ 는 직선 관계를 나타내며, 그 기울기로부터  $E$  값을 구할 수 있다. 이러한, 나노결정화 활성화 에너지는 온도 및 초기 비정질 상태에도 관련되어 있어  $E$  값이 클수록 결정화에 대한 저항성이 큰 것으로 이해할 수 있으며, 초기 비정질상의 비정질화 정도가 감소함에 따라 활성화 에너지  $E$ 도 감소한다.

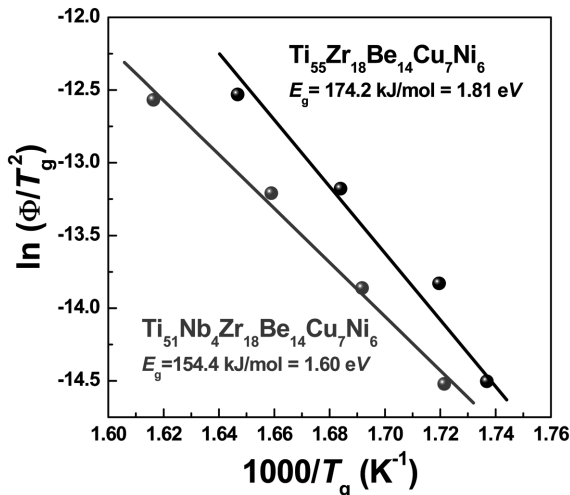


Fig 9. Ti계 벌크 비정질 합금들에서  $\ln(\Phi/T^2)$ 과  $1000/T$  사이의 관계를 보여주는 도식. 얻어진 직선의 기울기를 통하여 각 합금의 활성화 에너지 값을 구할 수 있음.

### 3.4 결정립 크기 안정성

나노 결정재료의 결정립 성장에 관한 연구는 나노결정재료라 갖는 특성인 높은 계면 부피분율로 인해 결정립성장의 구동력이 매우 클 것이라는 관점에서 학문적으로나 기술적으로 매우 흥미롭다. 통상적인 다결정재료에서의 결정립 성장의 구동력은 아래에 나타낸 잘 알려진 Gibbs-Thompson 식으로 표현된다.

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma\Omega}{r} \tag{18}$$

(여기서,  $\Omega$ : 원자부피,  $\gamma$ : 계면에너지,  $r$ : 성장하는 결정상의 반경)

위 식의 관계로부터 결정립의 크기가 감소함에 따른 결정립 성장의 구동력을 구할 수 있는데, 나노결정재료에서의 구동력은 상온에서조차 매우 크다는 것을 알 수 있다. 그러나 예상과는 달리 대부분의 나노결정재료에서 비교적 높은 온도까지도 결정립 크기가 안정하다는 실험결과가 보고되고 있다[29]. 일 예로 결정화법으로 제조된 Fe-Si-B 나노결정재료의 열적안정성을 조사하기 위해 in-situ TEM을 이용하여 실험한 결과 평균 결정립 크기가 30 nm인 시편의 경우 723 K, 18 ks 동안 결정립 성장을 감지할 수 없을 정도로 안정하였으며, 나노결정재료를 773 K와 873 K 사이의 온도구간에서 시효 시킬 경우 초기 결정립 성장은 급격히 일어나다가 2.5 ks와 12 ks 사이에서 시효온도와는 무관하게 안정화되는 경향을 보여준다[35].

지금까지의 연구결과를 통해서 나노결정재료의 결정립 크기 안정성은 결정립 크기 및 분포, 형상, 계면의 본질, 삼중접합, 재료내의 기공 등과 밀접한 관련이 있다는 것이 발견되었다. 또한, 새롭게 알려지고 있는 나노 결정재료의 결정립 미세화에 따른 계면에너지 감소, 나노 크기 결정상 격자의 distortion 등의 구조에 관한 정보 역시 나노 결정 재료의 결정립 크기 안정성을 조절하는데 중요한 역할을 할 것으로 여겨진다. 따라서 향후 이들 구조적 특성이 나노 결정재료의 결정립 크기 안정성에 미치는 영향에 대해서 좀 더 사려 깊은 연구가 필요하다고 사료된다.

### Acknowledgement

This work was supported by the Center for Iron and Steel Research at Research Institute of Advanced Materials (RIAM) and Engineering Research Institute at Seoul National University.

### References

- [1] M.H. Cohen and D. Turnbull, Nature 189 (1961) 131.
- [2] C.H. Bennett, D.E. Polk and D. Turnbull, Acta Metall. 19 (1971) 1295.
- [3] H.S. Chen and B.K. Park, Acta Metall. 21 (1973) 395.
- [4] H.A. Davies, Phys. Chem. Glasses 17 (1976) 159.
- [5] M. Marcus and D. Turnbull, Mater. Sci. Eng. 23 (1976) 211.



- [6] H.S. Chen and K.A. Jackson: *Metallic Glass*, J.J. Gilman and H.J. Leamy(Ed.), ASM, Metals Park, Ohio (1978) 74.
- [7] I.W. Donald and H.A. Davies, *J. Non-Cryst. Solids* 30 (1978) 77.
- [8] W. Klement, R.H. Willens and P. Duwez, *Nature* 187 (1990) 869.
- [9] D.E. Polk and B.C. Giessen: *Metallic Glass*, J.J. Gilman and H.J. Leamy(Ed.), ASM, Metals Park, Ohio (1978) 1.
- [10] P.G. Zielinski, J. Ostaleck, M. Kijek and H. Matyja, *Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*, B. Cantor (Ed.), The Metals Society, London (1978) 337.
- [11] H.A. Davies: *Amorphous Metallic Alloys*, F.E. Luborsky (Ed.), Butterworths, London (1983) 8.
- [12] B.C. Giessen: *Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*, T. Masumoto and K. Suzuki (Ed.), Japan Institute of Metals Sendai (1982) 213.
- [16] J.H. Kim (Kyungpook National University): PhD thesis (1998).
- [17] T. Egami, Y. Weseda, *J. Non-Cryst. Solids* 64 (1984) 113.
- [18] S. Ohnuma, J. Kanehira, K. Shirakawa, T. Egami and T. Masumoto: *Proc. 4<sup>th</sup> int. Conf. on Rapidly Quenched Metal*, Sendai (1981) 1047.
- [19] A.K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* 22 (1951) 471.
- [20] G.S. Fulcher, *J. Am. Cer. Soc.* 6 (1925) 339.
- [21] C.A. Angell, *Science* 267 (1995) 1924.
- [22] D. Turnbull, *Contemp. Phys.* 10 (1969) 473.
- [23] D.R. Uhlmann, J.F. Hayo, and D. Turnbull, *Phys. Chem. Glasses* 7 (1966) 159.
- [24] A. Hruby, *Czech. J. Phys. B* 22 (1972) 1187.
- [25] Z.P. Lu and C.T. Liu, *Intermetallics* 12 (2004) 1035.
- [26] E.S. Park, W.T. Kim, and D.H. Kim, *Metall. Mater. Trans. A* 32 (2001) 200.
- [27] E.S. Park, W.T. Kim, and D.H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 061907.
- [28] E.S. Park (Yonsei University): PhD thesis (2005).
- [29] S.H. Kim (POSTECH): PhD thesis (2000).
- [30] U. Köster and P. Weiss, *J. Non-Cryst. Solids* 7 (1975) 359.
- [31] Z.F. Dong, Y.H. Ma and K. Lu, *Scripta Metall. Mater.* 31 (1994) 81.
- [32] U. Köster, U. Herold and A. Becket: *Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*, T. Masumoto and K. Suzuki (Ed.), Japan Institute of Metals Sendai (1982) 587.
- [33] T. Kulik, T. Horubala and H. Matyja, *Mater. Sci. Eng. A* 157 (1992) 107.
- [34] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103 ; *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212 ; *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 177.
- [35] H.Y. Tong, B.Z. Ding, H.G. Jiang, Z.Q. Hu, L. Dong and Q. Zhou, *Mater. Lett.* 16 (1993) 260.