강소성 공정을 이용한 분말 치밀화 연구 현황

윤은유^a · 이동준^b · 안동현^b · 정혁재^b · 김형섭^{a,b,*}

^a포항공과대학교 항공재료연구센터, ^b포항공과대학교 신소재공학과

Trend in Research of Powder Consolidation Using Severe Plastic Deformation

Eun Yoo Yoon^a, Dong Jun Lee^b, Dong-Hyun Ahn^b, Hyuk Jae Jeong^b,
and Hyung Seop Kim^{a,b,*}

^aCenter for Advanced Aerospace Materials, Pohang University of Science
and Technology (POSTECH), Pohang, 790-784, Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science
and Technology (POSTECH), Pohang, 790-784, Korea

1. 서 론

분말야금법은 잘 알려진 것과 같이 경제성과 재료 절감의 효과와 소성가공의 성형을 통한 우수한 생산 속도와 성질을 얻을 수 있는 장점이 있어 복잡한 형상과 고강도 제품 제조에 많은 각광을 받고 있는 공정이다. 그러나, 분말야금공정을 통해 얻은 분말 소결체의 대부분은 이론밀도를 가지지 못하며, 열간 공정으로 인한 내부의 미세조직의 성장 또는 분말 소결체 내에 있는 기공으로 인해 내부의 미세조직의 성장 또는 기계적 성질을 저하시키는 문제를 가지고 있다. 따라서, 치밀화뿐만 아니라 분말간 결합(adhesion)이 중요하며 분말자체의 우수한 미세조직을 유지하면서 진밀도의 치밀화(full consolidation)를 이룰 수 있는 분말성형법이 필요하다. 흥미로운 공정으로서, 비정질분말, 나노분말, 복합분말 등 준안정의 미세조직을 유지하면서 고형화를 이룰 수 있는 성형법인 Gutmanas의 냉간소결법(cold-sintering)이 있다[1]. 상온 또는 0.5 T_m 이하의 온도에서 수 GPa의 고압을 가하여 분말을 치밀화시키는 냉간소결법을 이용하면 진밀도에 가까운 치밀화를 이루면서, 초기분말의 비정질 조직의 결정화 또는 미세결정립의 결정 성장을 최소화하여 높은 기계적 강도의 부품을 제조할 수 있는 장점이 있다. 또한, 최근에 나노재료에 대한 관심과 연구가 활발히 진행되면서 100 nm 이하의 초미세결정립 크기를 가지면서 동시에 이론밀도에 가까운 밀도를 얻기 위한 노력이 활발히 진행되고 있다.

최근에 연구되고 있는 새로운 성형공정 중, 극심한 소성변형을 부과하여 초미세립/나노결정립 상태의 미세조직을 가지는 벌크 금속 소재를 만드는 강소성(severe plastic deformation, SPD) 공정이 있다[2-6]. 이 공정은 고압과 전단변형을 주 기구로 재료를 소성변형시키며, 높은 전단변형률을 통하여 결정립도 1 μm 이하로 정의되는 초미세립(ultrafine grained) 또는 결정립도 100 nm 이하의 나노결정립(nanocrystalline) 상태의 미세조직을 형성한다. 이러한 미세조직을 바탕으로 한 공정을 이용하면, 재료의 초고강도화를 이룰 뿐 아니라, 저온에서의 공정으로 분말의 결정립 성장을 최소화할 수 있으며, 고온의 제조공정에서는 분해되거나 기지에 용해되는 성분이 있는 복합재에 유리하다[5].

2. 강소성 공정을 이용한 치밀화 기구

강소성 공정을 이용한 분말의 치밀화 기구는 기존의 소결 방법과 뚜렷한 차이를 나타낸다[7]. 강소성 공정에 의한 치밀화는 원자확산에 의존하지 않으며, 분말에 고압과 소성변형을 주어 분말간의 결합을 형성시킨다. 일반적으로, 분말의 표면은 대부분 수 나노의 산화물 층으로 둘러싸여있으며, 이 산화물 층이 분말간의 결합을 저해하는 요인이 된다. 기존의 소결법은 압축된 시편을 0.5 T_m 보다 높은 온도에서 장시간 두어 분말의 표면과 내부의 원자간 확산을 통하여 분말간의 결합을 형성하고 치밀화를 이루

*Corresponding Author : Hyung Seop Kim, TEL: +82-54-279-2150, FAX: +82-54-279-2399, E-mail: hskim@postech.ac.kr

Fig. 1. Schematic illustrations of particle consolidation in conventional sintering (left column) and SPD consolidation (right column) [7].

게 한다. 소결을 통한 성형체의 밀도는 분말 입자간의 결합으로 증가되지만, 그림 1에서와 같이 완벽하게 기공을 제거하지 못하여 결과적으로 추가적인 소결공정으로도 진밀도를 얻을 수 없다. 반면, 강소성 공정에 따른 치밀화는, 분말입자가 소성변형을 받게 되어, 물리적인 방법으로 분말의 표현에 형성되어있던 산화층의 파괴를 유발시키게 된다. 산화층 파괴로 분말 내부의 원자들이 노출되고, 이 원자들을 서로 가깝게 함으로써 보다 좋은 금속결합을 이루게 하여, 효과적으로 입자간 결합력을 향상시킬 수 있으며, 진밀도에 이르게 할 수 있다. 이와 같이 확산에 의한 접합이 아니기 때문에, 낮은 온도에서도 분말 입자간의 결합력을 높이고, 동시에 치밀화를 이룰 수 있다(그림 1). 이러한 강소성 공정에는 대표적으로 등통로각압축(Equal channel angular pressing: ECAP)과 고압비틀림(High-pressure torsion: HPT) 공정이 있다.

3. 강소성 공정을 이용한 치밀화에 따른 미세조직과 기계적 성질

3.1. 등통로각압축 (Equal channel angular pressing: ECAP)

ECAP 공정은 특정한 교차각과 모서리각을 가지는 통로의 내부로 재료를 통과시킴으로써, 재료의 내부에 심한 전단변형을 가하는 공정이다(그림 2). 이 공정을 이용하면

Fig. 2. Schematic of the ECAP powder consolidation process (a) with back pressure [8] and (b) sheath [12].

시편 초기 단면이 변하지 않는 상태로 가공되므로 반복적인 공정이 가능하다는 장점이 있다. 따라서, 재료에 계속해서 변형을 부과할 수 있으므로 재료의 결정조직을 초미세/나노결정립으로 만들 수 있어, 벌크 금속재료에 대하여 많은 연구가 수행 되었다. 뿐만 아니라, 후방에서 추가 압력을 가해주거나(그림 2a) 피복제를 만들어(그림 2b) 그 안에 분말을 넣고 ECAP 공정을 수행하는 방법을 통해 분말의 치밀화를 이룰 수 있어, 다양한 분말에 대하여 연구가 진행되고 있다.

마이크로 크기의 Al 분말을 이용한 연구 결과를 보면 [8, 9] 100°C 또는 상온에서 ECAP 1회 공정을 통해서도 치밀화가 이루어진 결과를 얻을 수 있다. 이는 낮은 강도의 Al 분말이 쉽게 변형이 일어나기 때문이고, 4번의 반복 공정 후에는 초미세립의 결정립과 170 MPa의 항복응력을 가지는 벌크 시편을 제조할 수 있었다. 하지만, 결정립 크기가 ~ 80 nm의 나노 Al 분말의 경우에는[10, 11]

Fig. 3. Microstructures in Al consolidated from nanoparticles by BP-ECAP at 400°C and back pressure of 200 MPa after (a) one pass, showing the largely undeformed particles and nanopores between them and (b) four passes, showing the formation of nanocrystalline Al and alumina grains revealed by HRTEM [10].

400°C의 높은 온도에서도 1회 공정으로는 치밀화를 이루지 못하였고, 4회 공정과 200 MPa의 후방압력을 가해준 조건에서 치밀화를 이룰 수 있었다. 나노 Al 분말의 경우에 대한 TEM을 이용한 미세조직 사진을 보면 그림 3과 같이 ECAP 4회 공정 후에도 분말 초기의 모양을 어느 정도 유지하면서, 분말들 사이에 나노 기공이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있었으며, Al과 알루미나가 함께 복합재를 이루고 있는 것을 알 수 있다.

Cu 분말의 경우는 130 nm의 크기를 가지는 분말을 피복제에 넣어 ECAP 공정을 함께 수행하였을 때, 약 730 MPa 정도의 최대 인장강도를 보였는데, 이는 마이크로 크기의 Cu 분말을 ECAP 공정을 수행한 경우인 470 MPa보다 매우 큰 값이다[12]. 미세조직은 130 nm 분말을 이용한 경우, 40~80 nm의 결정립 크기를 가지는 벌크 시편을 제조할 수 있었고, 마이크로 분말을 이용한 경우는 200~300 nm의 결정립 크기를 가지는 시편을 얻을 수 있었다(그림 4).

비정질 분말의 경우에는 피복제를 썬 후 유리전이온도 (glass transition temperature, T_g) 근처에서 ECAP 공정 후 치

Fig. 4. Bright-field TEM micrographs of ECAE-processed (a) 325 mesh Cu powder and (b) 130-nm Cu powder [12].

밀화를 이룰 수 있었다[13]. 다양한 공정 온도나, 프레싱의 속도에 따라 국부적인 영역에서 나노 결정립이 발생하기도 하였으나, 높은 산소함량에도 불구하고 대부분이 공정조건에서 비정질 분말의 치밀화를 확인할 수 있었다.

3.2. 고압비틀림(High Pressure Torsion: HPT)

그림 5는 고압비틀림 공정을 나타낸 모식도이며, 원리는 다음과 같다. 원반 시편을 위아래 금형 사이에 넣고 높은 압력 (수 GPa)을 가한 후, 이 압력을 유지한 채 상/하부 금형 중 하나를 회전시켜 재료에 비틀림 변형을 가한다. 수 GPa의 높은 압력을 가하게 되면, 재료와 금형면이 밀착되

Fig. 5. Schematic illustration of the HPT device showing the setup: (a) sample loading, (b) compression stage [stage I], and (c) compression-torsion stage [stage II].

어 미끄러짐이 발생하지 않게 되고, 금형이 회전할 때 시편 표면도 같은 회전 변형을 받게 된다. 이러한 원리로 인하여 재료의 부과되는 유효변형률(effective strain, ε)은 다음 식 (1)과 같이 정의된다[3, 14].

$$\varepsilon = \frac{r\theta}{h\sqrt{3}} \quad (1)$$

여기에서, r 은 시편 중심에서부터의 거리, θ 는 회전한 각도 (radian), h 는 시편의 두께가 된다. 따라서, 일정한 회전 변형을 시편에 가하였을 때, 시편의 변형량은 중심에서부터의 거리 r 에 비례하게 된다. 고압비틀림 공정은 지속적인 회전에 의한 변형량 부과로 등통로각압축 공정보다 많은 변형을 줄 수 있어 결정립 미세화 및 분말 치밀화에 효과적인 공정이다.

고압비틀림 공정을 통한 분말의 치밀화에 대한 연구는 1991년에 처음으로 시작되었으며[15], 그 후 금속 분말[15-19], 복합분말[20-33] 비정질 화합물 분말[34-39] 머시닝 칩[40, 41], 그리고 최근에는 세라믹 분말[42]까지 연구되었다. 금속 분말로써는 Fe, Cu 등의 분말을 고압 비틀림 공정을 통하여 치밀화한 연구가 있으며, Fe 분말의 경우 ~99.4%의 높은 성형밀도 값을 나타내었다[43]. 항복강도

보다 훨씬 높은 압력과 높은 변형율에 의한 입자의 재배열로 인하여 높은 밀도에 도달하였으며, 고압비틀림이 분말의 치밀화 성형 공정에 효과적인 공정임을 알 수 있다. 3 회전 만으로도 290 nm의 초미세 결정립이 균일하게 분포되었으며, 경도는 357.8 Hv에 도달하게 됨을 알 수 있다. 또한 기계적 합금화를 통하여 제조된 Fe-1%C 합금분말[44]은 고압비틀림 공정으로 치밀화하여 상대밀도 ~96%에 이르렀으며, 경도 ~ 7.5 GPa, 그리고 결정립도 ~ 70 nm의 나노재료를 형성하였다. 또한 900 K에서의 후 열처리 후에도 분산된 미세 탄화물에 의해 결정립 성장이 일어나지 않았다. 또한 Co 분말[45]에 대한 결과도 보고된바 있는데, 이 연구 결과에서는 볼 밀링 한 분말과 볼 밀링하지 않은 분말을 HPT 공정으로 치밀화 한 후 그 결과를 비교 하였다. XRD 분석을 통하여 볼 밀링을 한 시편과, 하지 않은 시편 모두에서 높은 변형량에 의해 많은 양의 적층결함(stacking faults)이 발생되어 hcp와 fcc 상이 혼재되어 있음을 보고하였다. 볼 밀링 후 고압비틀림으로 치밀화 한 시편에서 극심히 변형되고 미세화된 미세조직을 보고하였다. 특히 45 시간동안 볼 밀링한 시편에서 7.3 GPa 이상의 경도를 보였다. 또한 비정질 ($\text{Fe}_{77}\text{Al}_{2.14}\text{Ga}_{0.86}\text{P}_{8.4}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_{2.6}$) 리본을 고압비틀림 공정을 통하여 치밀화한 경우 나노결정 질로 변화되는 것을 보고하였다[46]. 또한 극저온 분쇄(cryomilling) 한 나노결정질의 Al-7.5%Mg 분말을 고압비틀림 공정을 통하여 치밀화한 시편은 30 nm의 두께로 회전 방향으로 가늘고 길게 늘어난 미세조직을 보이는 것을 보고하였다[46]. 또한 기체분무법을 이용하여 제조한 미세조직을 가지는 $\text{MgZn}_{4.3}\text{Y}_{0.7}$ 합금분말을 고압비틀림 공정을 통해 치밀화하였다[47, 48]. 대기 중에서도 산소와 반응하는 활발한 반응성 때문에 Mg 합금분말 표면은 의도적으로 산화 마그네슘 층을 형성시키는 것이 필수적이다. 하지만 분말 표면의 산화층 때문에 불안정한 분말의 치밀화가 압출, 소결과 단조 같은 일반적인 공정에서 발생할 수 있으며, 이 산화층은 분말간의 결합을 방해하는 주 요인이 된

Fig. 6. Bright-field TEM images for (a) ribbon and (b) HPT disk and (c) the associated X-ray diffraction patterns for $\text{Fe}_{77}\text{Al}_{2.14}\text{Ga}_{0.86}\text{P}_{8.4}\text{C}_5\text{B}_4\text{Si}_{2.6}$ [35].

Fig. 7. Tensile curves of HPT-processed Mg alloy disks processed at two different temperatures and a comparable extruded bar[49].

다. 이 산화층으로 덮인 분말은 물리적 영향력이 강한 고압비틀림 공정으로 산화층을 분쇄하고 비변형 분말 없이 고형화를 이루어 같은 분말로 압출한 시편에서 보다 미세한 결정립과 높은 인장강도를 보이는 결과를 보고 하였다 (그림 7).

높은 변형률을 부가할 수 있는 측면에서 고압비틀림 공정은 Tan-Zhang 식 (2)에 따라 복합분말의기지 재료 내에 강화재의 균일한 분산에 있어서 매우 용이하다.

$$d_p \geq \frac{d_m}{(((\pi/6f)^{1/3}) - 1)\gamma\sqrt{R}} \quad (2)$$

d_m 은 강화재가 균일하게 분산되기 위해 필요로 하는 분말의 크기, 즉 성형 후 기지 재료의 강화재간 거리, d_p 는

Fig. 9. Macrographs of the (a) as-machined chip, (b) cold compacted chip sample, and (c) HPT chip samples [42].

기지재료의 분말크기, f 는 강화재 분율, R 은 초기 시편과 공정 후 시편의 지름 변화 비, γ 은 전단 변형량으로 전단 변형량이 크면, 복합재료의 기지금속 내에 강화재의 분산이 균일하다는 이론이다. 이와 같이 전단 변형량이 큰 고압비틀림 공정이 균일한 분산에 효율적이라고 볼 수 있다.

기존에 보고된 복합분말의 강화재로써 CNT, C60, 다이아몬드 등의 탄소동위체들이 있으며, 이중에서 Cu-다이아몬드 분말의 치밀화에 대하여 보고된 연구가 있다[50]. 상온에서의 고압비틀림 공정을 통하여 233 nm의 결정립 크기를 가지며 다이아몬드 주변에서 먼저 치밀화 및 결정립 미세화가 먼저 일어나는 것을 보고하였다. 또한 CNT 복합재료의 경우 CNT의 분산을 위해 볼밀링[30, 31, 50]과 분자수준의 혼합[51]을 통하여 Cu, Al 분말에 분산시켰으며, CNT를 통한 전위의 자유행정거리가 줄어들어 기지재의 강도를 향상시키고 결정립 미세화로 23 nm의 나노결정립을 가지는 Cu-CNT 복합재료를 보고하였다[30, 31].

이 외에도 절단 공정 등에서 생성되어 버려지거나 주조에 의해 50%만을 재활용 가능한 머시닝 칩을 벌크 재료

Fig. 8. Orientation images of (a) Cu-diamond 5 vol.% the crystal orientation map and (b) optical micrographs of the etched surfaces of the HPT processed disk at middle region [50].

Fig. 10. Average microhardness and standard deviations (error bar) of the as-cast, chip, compacted chip, HPT solid alloy, and HPT chip samples [42].

로 성형하는 측면으로 응용할 수 있다. 칩은 머시닝 중에 많은 소성변형을 받아 결정립의 방향성을 가지거나, 작은 결정립을 가진다[40, 41]. 특히 알루미늄 합금(AlSi_8Cu_3) 칩 시편의 경우 상온에서 8 GPa의 압력으로 치밀화하였으며, 그림 9에서와 같이 지름 10 mm의 벌크 시편을 성형할 수 있었다. 이러한 시편의 기계적 성질은 그림 10에서와 같이 215 Hv의 강도를 보이며 기존의 벌크 Al 합금 재료를 고압비틀림 공정을 통하여 결정립 미세화 한 시편보다 높은 강도를 보였으며, 이는 보다 미세한 결정립에 의한 강도의 증가라 할 수 있다.

4. 맺음말

산업이 발달됨에 따라 기존의 재료보다 우수한 성능의 분말이 개발되고 있으며, 이에 따라 개발된 분말의 특성을 유지하면서 부품을 제조할 수 있는 분말성형 공정의 개발도 따라서 요구되고 있다. 나노 결정 분말을 포함한 초미세 분말 및 비정질 분말, 나노 복합 재료 분말 등의 개발로 매우 우수한 탄성, 강도, 초소성, 전기적, 화학적, 광학적 성질을 보임으로써 광범위한 산업분야에서 발전을 이룰 수 있는 혁신적인 재료기술로 발전할 수 있을 것으로 예상된다. 이러한 분말들의 초기 성질을 잃어 버리지 않으면서 진밀도와 좋은 분말간의 결합을 이루는 벌크 형태를 제조할 수 있는 점에서 강소성 공정을 이용한 치밀화는 그 의미가 크다고 하겠다. 그러나 아직은 장비용량의 한계 등으로 인하여 그 적용이 확대되지는 않고 있으나, 지속적인 연구와 확장을 통하면 응용분야로 활용될 수 있을 것으로 생각된다. 또한 구체적인 적용 부품을 위한 합금 및 미세조직의 개발이 함께 병행된다면 분말야금법의 새로운

성형법으로 자리 잡을 수 있을 것이다.

감사의 글

이 연구는 이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2010-0026981).

참고문헌

- [1] E. Y. Gutmanas: Prog. Mater. Sci., **34** (1990) 261.
- [2] R. Z. Valiev: Nat. Mater., **3** (2004) 511.
- [3] R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev and I. V. Alexandrov: Prog. Mater. Sci., **45** (2000) 103.
- [4] R. Z. Valiev and T. G. Langdon: Prog. Mater. Sci., **51** (2006) 881.
- [5] A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon: Prog. Mater. Sci., **53** (2008) 893.
- [6] C. T. Wang, N. Gao, M. G. Gee, R. J. K. Wood and T. G. Langdon: Wear, **280-281** (2012) 28.
- [7] K. Xia: Adv. Eng. Mater., **12** (2010) 724.
- [8] K. Xia and X. Wu: Scripta Mater., **53** (2005) 1225.
- [9] K. Xia, X. Wu, T. Honma and S. P. Ringer: J. Mater. Sci., **42** (2007) 1551.
- [10] W. Xu, T. Honma, X. Wu, S. P. Ringer and K. Xia: Appl. Phys. Lett., **91** (2007) 031901.
- [11] W. Xu, X. Wu, T. Honma, S. P. Ringer and K. Xia: Acta Mater., **57** (2009) 4321.
- [12] M. Haouaoui, I. Karaman, H. J. Maier and K. T. Hartwig: Metall. Mater. Trans., A, **35** (2004) 2935.
- [13] I. Karaman, J. Robertson, J.-T. Im, S. N. Mathaudhu, Z. P. Luo and K. T. Hartwig: Metall. Mater. Trans. A, **34** (2003) 247.
- [14] R. Z. Valiev, Y. V. Ivanisenko, E. F. Rauch and B. Baudelet: Acta Mater., **44** (1996) 4705.
- [15] A. V. Korznikov, I. Safarov, D. V. Laptionok and R. Z. Valiev: Acta Metall. Mater., **39** (1991) 3193.
- [16] H. Shen, B. Guenther, A. V. Koanikov and R. Z. Valiev: Nanostruct. Mater., **6** (1995) 385.
- [17] R. Z. Valiev, R. S. Mishra, J. Groza and A. K. Mukherjee: Scripta Mater., **34** (1996) 1443.
- [18] J. Sort, A. P. Zhilyaev, M. Zielinska, J. Nogues, S. Surinach, J. Thibault and M. D. Baro: Acta Mater., **51** (2003) 6385.
- [19] Z. Lee, F. Zhou, R. Z. Valiev, E. J. Lavernia and S. R. Nutt: Scripta Mater., **51** (2004) 209.
- [20] I. V. Alexandrov, Y. T. Zhu, T. C. Lowe, R. K. Islamgaliev and R. Z. Valiev: Nanostruct. Mater., **10** (1998) 45.
- [21] I. V. Alexandrov, Y. T. Zhu, T. C. Lowe and R. Z. Valiev: Powder Metall., **41** (1998) 11.
- [22] I. V. Alexandrov, Y. T. Zhu, T. C. Lowe, R. K. Islamgaliev and R. Z. Valiev: Metall. Mater. Trans. A, **29** (1998) 2253.
- [23] V. V. Stolyarov, Y. T. Zhu, T. C. Lowe, R. K. Islamgaliev

- and R. Z. Valiev: Mater. Sci. Eng. A, **282** (2000) 78.
- [24] R. Kuzel, Z. Matej, V. Cherkaska, J. Pesicka, J. Cizek, I. Prochazka and R. K. Islamgaliev: J. Alloys Compd., **378** (2004) 242.
- [25] R. K. Islamgaliev, W. Buchgraber, Y. R. Kolobov, N. M. Amirkhanov, A. V. Sergueeva, K. V. Ivanov and G. P. Grabovetskaya: Mater. Sci. Eng. A, **319-321** (2001) 872.
- [26] T. Tokunaga, K. Kaneko and Z. Horita: Mater. Sci. Eng. A, **490** (2008) 300.
- [27] T. Tokunaga, K. Kaneko, K. Sato and Z. Horita: Scripta Mater., **58** (2008) 735.
- [28] E. Menendez, J. Sort, V. Langlais, A. Zhilyaev, J. S. Munoz, S. Surinach, J. Nogues and M. D. Baro: J. Alloys Compd., **434-435** (2007) 505.
- [29] E. Menendez, G. Salazar-Alvarez, A. P. Zhilyaev, S. Surinach, M. D. Baro, J. Nogues and J. Sort: Adv. Funct. Mater., **18** (2008) 3293.
- [30] H. Li, A. Misra, Y. Zhu, Z. Horita, C. C. Koch and T. G. Holesinger: Mater. Sci. Eng. A, **523** (2009) 60.
- [31] H. Li, A. Misra, Z. Horita, C. C. Koch, N. A. Mara, P. O. Dickerson and Y. Zhu: J. Appl. Phys., **95** (2009) 071907.
- [32] A. Bachmaier, A. Hohenwartera and R. Pippana: Scripta Mater., **61** (2009) 1016.
- [33] W. J. Botta Filho, J. B. Fogagnolo, C. A. D. Rodrigues, C. S. Kiminami, C. Bolfarini and A. R. Yavari: Mater. Sci. Eng. A, **375-377** (2004) 936.
- [34] J. Sort, D. C. Ile, A. P. Zhilyaev, A. Concustell, T. Czeppe, M. Stoica, S. Surinach, J. Eckert and M. D. Baro: Scripta Mater., **50** (2004) 1221.
- [35] A. R. Yavari, W. J. Botta Filho, C. A. D. Rodrigues, C. Cardoso and R. Z. Valiev: Scripta Mater., **46** (2002) 711.
- [36] Z. Kovacs, P. Henits, A. P. Zhilyaev and A. Revesz: Scripta Mater., **54** (2006) 1733.
- [37] N. Boucharat, R. Hebert, H. Rosner, R. Z. Valiev and G. Wilde: J. Alloys Compd., **434-435** (2007) 252.
- [38] T. Czeppe, G. Korznikova, J. Morgiel, A. Korznikov, N. Q. Chinh, P. Ochinnikov and A. Sypien: J. Alloys Compd., **483** (2009) 74.
- [39] K. Edalati, Y. Yokoyama and Z. Horita: Mater. Trans., **51** (2010) 23.
- [40] T. Tokunaga, K. Kaneko, K. Sato and Z. Horita: Scripta Mater., **58** (2008) 735.
- [41] M. I. Abd El Aal, E. Y. Yoon and H. S. Kim: Mater. Sci. Eng. A, **560** (2013) 121.
- [42] K. Edalati and Z. Horita: Scripta Mater., **63** (2010) 174.
- [43] E. Y. Yoon, D. J. Lee, H. N. Kim, H.-S. Kang, E. S. Lee and H. S. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **18** (2011) 411.
- [44] Y. Ivanisenko, N. Krasilnikov, F. Banhart, D. Kolesnikov, R. Valiev, W. Lojkowski and H.-J. Fecht: Ann Chim Sci Matér, **27** (2002) 45.
- [45] J. Sort, A. Zhilyaev, M. Zielinska, J. Nogués, S. Suriñach, J. Thibault and M. D. Baró: Acta Mater., **51** (2003) 6385.
- [46] Z. Lee, F. Zhou, R. Z. Valiev, E. J. Lavernia and S. R. Nutt: Scripta Mater., **51** (2004) 209.
- [47] E. Y. Yoon, H. J. Chae, T.-S. Kim, C. S. Lee and H. S. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **17** (2010) 190.
- [48] E. Y. Yoon, D. J. Lee, T.-S. Kim, H. J. Chae, P. Jeni, J. Gubicza, T. Ungár, M. Janecek, J. Vratna, S. Lee and H. S. Kim: J. Mater. Sci., **47** (2012) 7117.
- [49] E. Y. Yoon, D. J. Lee, T.-S. Kim and H. S. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **19** (2012) 204.
- [50] P. Jenei, E. Y. Yoon, J. Gubicza, H. S. Kim, J. L. Lábár and T. Ungár: Mater. Sci. Eng. A, **528** (2011) 4690.
- [51] S.-H. Joo, S. C. Yoon, C. S. Lee, D. H. Nam, S. H. Hong and H. S. Kim: J. Mater. Sci., **45** (2010) 4652.