진공 저온 분사 공정을 통해 형성된 Fe계 비정질 재료의 적층거동 및 미세구조 변화 관찰

권주혁 · 박형권 · 이일주 · 이창희[†]

한양대학교 신소재공학부 저온 분사 코팅 연구실

Deposition Behavior and Microstructure of Fe-based Amorphous Alloy Fabricated by Vacuum Kinetic Spraying Process

Juhyuk Kwon, Hyungkwon Park, Illjoo Lee and Changhee Lee[†]

Kinetic Spray Coating Laboratory (NRL), Division of Materials Science & Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(2013년 12월 30일 접수 : 2014년 1월 7일 최종수정 : 2014년 1월 8일 채택)

Abstract Fe-based amorphous coatings were fabricated on a soda-lime glass substrate by the vacuum kinetic spray method. The effect of the gas flow rate, which determines particle velocity, on the deposition behavior of the particle and microstructure of the resultant films was investigated. The as-fabricated microstructure of the film was studied by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). Although the activation energy for transformation from the amorphous phase to crystalline phase was lowered by severe plastic deformation and particle fracturing under a high strain rate, the crystalline phases could not be found in the coating layer. Incompletely fractured and small fragments 100~300 nm in size, which are smaller than initial feedstock material, were found on the coating surface and inside of the coating. Also, some pores and voids occurred between particle-particle interfaces. In the case of brittle Fe-based amorphous alloy, particles fail in fragmentation fracture mode through initiation and propagation of the numerous small cracks rather than shear fracture mode under compressive stress. It could be deduced that amorphous alloy underwent particle fracturing in a vacuum kinetic spray process. Also, it is considered that surface energy caused by the formation of new surfaces and friction energy contributed to the bonding of fragments.

Key words vacuum kinetic spray, amorphous alloy, deposition behavior, microstructure.

1. 서 론

비정질 합금이란, 결정질 합금이 원자들의 주기적인 배열에 의해 장범위 규칙도를 가지고 있는 것에 반해, 원자들의 무질서한 배열에 의한 액상 구조를 가진 합금을 비정질 합금이라고 한다. 결정질 합금이 이방성, 입계 편석, 면결함 등을 가지고 있는데 비하여 비정질 합금은 조성이 균일하고 결정학적으로 이방성이 존재하지 않기 때문에 결정질 금속에 비해 강도와 경도가 높고, 내부식성, 내모마성이 우수하여 차세대 소재로 각광 받고 있

는 소재이다.¹⁻⁴⁾ 그러나 이러한 우수한 특성에도 불구하고 상온에서 취성으로 인하여 가공이 어렵고, 제조단가가 높으며 벌크화의 어려움 등으로 인해 산업 분야에서 적용이 제한되고 있다.⁵⁻⁷⁾ 이러한 단점을 극복하고 비정질 재료의 우수한 특성을 이용할 수 있는 방법으로 용사 코팅 기술이 대두되고 있다. 그 중 열 용사 코팅 기술(thermal spray)은 후막 코팅을 형성할 수 있는 가장 대표적인 공정이다. 열 용사 공정은 열원의 특성 변화 폭이 매우 넓어 고용점 세라믹 소재에서 저융점 고분자 소재까지 다양한 소재를 적층시킬 수 있는 유용한 공정

[†]Corresponding author

E-Mail : chlee@hanyang.ac.kr (C.-h. Lee, Hanyang Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기술로써, 성막 속도가 매우 빠르고 모재 형상의 제약성이 상대적으로 적다는 장점이 있다.⁸⁾ 그러나 열 용사 공정은 기본적으로 코팅소재를 완전 혹은 반 용융상태로 용융시키는 과정이 동반되므로 분말 입자가 고온의 열원 내를 비행하는 과정에 열적 활성화 반응이 필연적으로 동반되고, 재료의 산화에 의한 비정질 형성능(glass forming ability) 감소와 상온에서 준안정 상태에 있던 비정질상이 높은 온도에서 열역학적 안정상인 결정상으로 변하게 되는 결정화로 인하여 그 코팅 특성이 저하되는 단점이 존재한다.^{9,10)} 그리하여 기존의 열 용사 공정의 장점을 유지하면서 단점을 효과적으로 보완할 수 있는 새로운 공정 기술로 저온 분사 공정(kinetic spray)이 제시되었다. 저온 분사 공정은 초고속 충돌 입자의 극심한 고변형을 변형(최대 변형률 $\sim 10^9/s$)에 의한 충돌 계면의 단일 온도 상승이 계면의 열적 활성화를 유발하여 고상 접합을 형성하는 공정이다.¹¹⁾ 이때 저온 분사 공정은 열원이 열적 활성화 반응을 일으킬 정도로 높지 않으며, 매우 빠른 입자 비행으로 인해 열원과 입자의 반응 시간이 제한되기 때문에 비평형 소재와 같이 열적 활성화 반응에 민감한 소재를 코팅하는데 적용될 수 있다.¹²⁾ 그러나 열 용사 공정에 비해 굉장히 우수한 특성에도 불구하고 매우 높은 제조 단가로 인해 여러 산업 분야에 적용이 제한되고 있는 실정이다.

진공 저온 분사 공정(vacuum kinetic spray)은 1990년대 후반, 일본의 J. Akedo 박사에 의해 최초로 개발되어 현재까지 활발하게 연구가 이루어지고 있는 새로운 코팅 기술이다. 진공 저온 분사 공정은 주로 서브마이크론 크기의 분말의 극심한 소성 변형과 파괴 과정을 통해 나노 구조의 치밀한 박막과 후막을 형성시키는 공정으로, 상온에서 추가적인 열원없이 매우 치밀한 코팅층을 형성할 수 있고, 성막 속도가 빠르고 공정비용이 저렴하며 불활성 가스를 사용하기 때문에 친환경적이라는 장점이 있다.¹³⁻¹⁶⁾ 현재 진공 저온 분사 공정에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있지만, 주로 산업 적용을 위한 소재 응용을 위한 연구에만 집중되어 기초적인 재료의 적층 메커니즘에 관한 연구는 미비한 실정이다. 적층 메커니즘이 규명이 되지 않아 현재까지는 모든 연구가 세라믹 소재에만 국한되어 있는 문제점이 있다.

따라서 본 연구에서는 진공 저온 분사 공정의 적층 메커니즘 규명을 위해 세라믹 소재와 마찬가지로 취성이 강한 Fe계 비정질 소재를 초기 분말로 선정하였다. 진공 저온 분사 공정에서 입자의 속도는 가스 유량에 의

해 결정되므로,^{13,14)} 가스 유량을 주요 변수로 하여 비행 입자 속도에 따른 비정질 재료의 적층 거동 및 미세구조 변화에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 가스 분무법으로 제조된 Fe계 비정질 재료(Nanosteel Co. Ltd, USA)를 초기 분말로 사용하였고, 분말의 화학 조성은 Table 1에 나타내었다. 진공 저온 분사 공정에 적절한 크기의 분말로 만들어 주기 위해 볼밀링 공정을 수행하였다. 지르코니아 볼과 분말을 15:1의 무게비로 혼합하여 300 rpm으로 10시간동안 볼밀링을 수행하였다. 이때, 분말과 볼의 충돌로 발생하는 열을 완화시키기 위해 에탄올 분위기에서 볼밀링을 수행하였다. 코팅 전 적층 효율 향상 및 분말 내부 수분을 제거하기 위해 130 °C의 드라이 오븐에서 24시간동안 건조시켰다. 볼밀링 처리된 분말은 Fig. 1의 진공 저온 분사 공정 장비를 통하여 적층되었다. $76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$ 크기의 소다 석회 유리를 기판으로 사용하였다. Table 2는 진공 저온 분사 코팅의 공정 조건을 나타내고 있으며, 자세한 공정 조건은 다음과 같다. 가스 및 입자의 속도를 변화시키기 위해 가스 유량을 주요 변수로 하여 2~18 L/min으로 변화시키며 실험을 수행하였다. 또한, 충분한 입자의 속도를 얻기 위해 헬륨 가스를 공정 가스로 사용하였고 0.6 MPa의 가스압력으로 가압하였다. 노즐은 convergent-barrel 형태의 입구 $5.0 \times 0.4 \text{ mm}^2$ 인 슬릿 노즐(slit nozzle)을 사용하여 $5.0 \times 20 \text{ mm}^2$ 의 면적을 코팅하였으며, 노즐과 기판과의 거리는 8 mm, 기판의 이동 속도는 1 mm/s로 각각 고정하였다. 데포지션 챔버 내의 압력이 $6.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 일 때 적층을 시작하여 10 pass 동안 코팅을 실시하였다.

Table 2. Vacuum kinetic spraying parameter.

Nozzle type	Slit nozzle
Substrate	Soda-lime glass
Carrier gas	He
Gas pressure	0.6 MPa
Consumption of carrier gas	2, 6, 10, 14, 18 L/min
Starting deposition pressure	$6.0 \times 10^{-2} \text{ torr}$
Working distance	8 mm
Gun transverse speed	1 mm/s
Number of the passes	10

Table 1. Chemical composition of feedstock material.

	Cr	Mo	W	B	Mn	C	Si	Fe
wt %	< 25 %	< 20 %	< 10 %	< 5 %	< 5 %	< 3 %	< 2 %	Balance

Fig. 1. Schematic illustration of the vacuum kinetic spray system.

진공 저온 분사 공정으로 적층된 Fe계 비정질 코팅층의 표면 및 단면은 20 kV의 가속전압으로 작동하는 주사전자현미경(FE-SEM, SIGMA, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 관찰하였다. 코팅층의 두께 및 기공률, 파쇄 입자의 크기는 이미지 분석법(Image-Pro Plus 4.5)을 이용하여 측정하였다. Fe계 비정질 코팅층의 미세구조는 300 kV의 가속전압으로 작동하는 고해상도 투과전자현미경(HR-TEM, JEM-2100F, JEOL, Japan)을 이용하여 관찰하였다. TEM 관찰 시편은 single beam focused ion beam(SB-FIB, FB-2100, Hitachi, Japan) 기술로 제조하였다. 얇은 코팅층을 보호하기 위해 백금 코팅 후 특정 위치의 직접 식각을 통해 제작하였다. TEM 이미지 및 Fast Fourier Transformation(FFT) 패턴은 TEM 이미지

분석 프로그램인 Gatan 프로그램(Digital Micrograph, Gatan)을 이용해서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

초기 분말(As-received, AR 분말)은 가스 분무법으로 제조되어 Fig. 2(a)에서 보이는 바와 같이 구형의 형태를 보이고 표면은 어떤 상의 석출도 없는 매우 매끈한 형태를 띠고 있음을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 볼밀링된 분말(Ball-milled, BM분말)의 형상을 나타내는 이미지이다. 볼밀링 공정 후, 분말의 형상은 구형의 형태에서 얇고 납작한 형태를 띠는 판상의 형태로 바뀌었음을 확인할 수 있다. BM분말의 표면을 고배율로 확대하여 관찰해 보았을 때, AR분말과 마찬가지로 매우 매끈한 표면을 가지고 있는 것으로 분말 내부에 2차상의 석출은 발생하지 않은 것으로 추측된다. 이미지 분석법으로 측정된 AR 분말의 평균 입도는 약 24 μm 로 측정되었고 BM 분말의 평균 입도는 약 1.5 μm 로 볼밀링 후 분말의 입도가 상당히 감소하였다는 것을 Fig. 2(c)를 통해 확인할 수 있다. Fig. 2(d)는 AR 분말과 BM 분말의 XRD 패턴을 비교한 결과이다. AR 분말의 경우, 결정상 피크가 없는 브로드한 피크를 나타내고 있고, AR 분말은 비정질 단상으로 구성되어 있다는 것을 SEM과 XRD 결과를 통해 확인할 수 있다. BM 분말의 경우도 전체적으로 브로드한 피크를 나타내지만, 다른 결정상이 생성되었음을 관찰할 수 있다. 그러나 이것은 JCPDS 카드와 대조결과, 지르코니아로 확인되었다. 지르코니아 피크는 볼밀링 과정에서 분말에 지르코니아의 오염이 발생하여 XRD 패턴에서 관찰된 것으로 사료된다. ICP-MS 방법으로 측정된 지르코니아의 함량은 약 1.5 % 정도로 측정되었다.

Fig. 2. Characteristics of Fe-based feedstock material (a) as-received powder, (b) ball-milled powder, (c) particle size distribution of as-received and ball-milled powder, (d) XRD pattern of as-received and ball-milled powder, (e) TEM micrograph of ball-milled powder.

Fig. 3. Surface morphology change according to different gas flow rate (a) 2, (b) 10, (c) 18 L/min and cross-sectional image of the coating at (d), (e) 10 and (f) 18 L/min.

Fig. 4. Cross-sectional TEM micrographs of film fabricated under gas flow rate of (a) 2, (b) 10, (c) 18 L/min.

Fig. 2(e)는 BM 분말의 TEM 이미지와 SAED 패턴을 나타낸다. TEM 이미지에서도 얇은 판상의 형태를 확인할 수 있고 SAED 패턴이 브로드한 링패턴을 나타내는 것으로 비정질상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. XRD 패턴과 SAED 패턴 분석 결과, 지르코니아를 제외한 다른 결정상은 관찰되지 않았고, 불밀링 후에도 비정질상의 결정화는 발생하지 않았다는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 BM 분말을 이용하여 적층하였을 때, 가스 유량이 2, 10, 18 L/min인 경우 코팅층의 표면 및 단면 변화를 나타내는 이미지이다. Fig. 3(a)에서 비행 입자들은 기관과 충돌하면서 납작해지고(marked by white circle) 내부에 크랙이(marked by white arrows) 형성된 것을 확인할 수 있다. 이것은 비교적 낮은 속도임에도 불구하고 비행 입자의 파괴가 발생하기에 충분한 속도라는 것을 보여주고, 그 결과 성공적으로 적층이 이루어졌다. Fig. 3(b)에서 가스의 유량이 10 L/min으로 증가함에 따라 입자가 기관과 충돌하는 속도가 증가하게 되고, 그로 인해 입자가 파괴되어 작은 파쇄입자(fragments)가 초기 입자로부터 떨어져 나오기 시작한 것을 확인할 수 있다. 가스 유량이 18 L/min으로 증가함에 따라 입자 파괴 현

상이 더욱 심화된 것을 Fig. 3(c)에서 확인할 수 있다. 입자 내부에 크랙의 형성 및 전파가 더욱 심화되고 낮은 가스 유량(2, 10 L/min)의 표면에서 관찰되는 납작한 형태의 입자는 더 이상 관찰되지 않고, 표면은 BM 분말의 크기보다 작은 약 100~300 nm 크기의 파쇄 입자(marked by white circle)들로 덮여 있음을 확인할 수 있다. Fig. 3(d)와 (e)는 가스 유량이 10 L/min인 경우 코팅층의 내부를 고배율로 확대하여 관찰한 SEM 이미지이다. Fig. 3(d)에서 코팅층 내부는 표면과 마찬가지로 약 100~300 nm 크기의 파쇄 입자들로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 그러나 Fig. 3(e)에서 코팅층 내부에는 완전히 파괴되지 않은 입자가 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이 입자의 내부에는 다수의 크랙(marked by black arrows)이 형성되어 있고, 입자가 기관과 충돌 후, 파괴가 발생하기 전의 형상을 나타내고 있다. 그러나 가스 유량이 18 L/min (Fig. 3(f))로 증가함에 따라, Fig. 3(e)에서와 같은 입자는 더 이상 관찰되지 않고 모든 입자가 완전히 파괴가 발생하여, 불규칙한 형상의 작은 파쇄 입자들이 납작해지고 대체적으로 옆으로 누운 형태로 적층이 이루어진 것을 확인할 수 있다. 또한, 파쇄

입자들 사이에 빈 공간(marked by black arrows)들이 존재함을 알 수 있다.

이러한 현상은 TEM 이미지에서 더욱 명확하게 관찰할 수 있다. Fig. 4는 가스 유량이 2, 10, 18 L/min 인 경우, 코팅층의 TEM 단면 이미지를 나타낸 결과이다. 코팅층 내부는 작은 입자들이 무질서한 방향으로 적층되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 기존의 세라믹 코팅층의 미세구조와는 다르게 파쇄 입자와 입자 사이에 뚜렷한 계면과 빈 공간(Pore)이 존재함을 알 수 있다. 코팅층 내부에 존재하는 빈 공간의 함량은 대략 2~3 % 정도로 모든 조건에서 유사하게 존재함을 알 수 있다. 또한, 파쇄 입자의 크기는 약 100~200 nm로 측정되었으며, BM 분말의 크기에 비해 상당히 감소하였음을 알 수 있다.

SEM과 TEM 관찰 결과, 코팅층의 표면과 내부는 BM 분말의 크기에 비해 상당히 감소한 약 100~300 nm 크기의 작은 파쇄 입자들로 구성되어 있음을 확인할 수 있다. 이는 Fe계 비정질 재료의 경우, 압축응력 하에서 전단 띠(shear band)의 생성 및 전파에 의한 shear fracture mode로 파괴가 발생하기 보다는 입자 내부에서 수많은 크랙의 형성 및 전파에 의한 fragmentation fracture mode를 통해 재료의 파괴가 발생한 것으로 사료된다.^{17,18)} Fig. 5는 비정질 입자의 적층 과정을 나타낸 모식도이다. 비정질 입자가 계면과 충돌 후 파괴되면서 생성되는 새로운

표면에 의한 표면 에너지에 의해 상대적으로 약한 1차적 결합이 형성되고, 입자가 기판과 충돌하면서 발생하는 마찰열과 연속적인 입자 충돌에 의한 결합의 강화 과정에 의해 적층이 이루어지는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 각 가스 유량이 2 L/min인 경우, 코팅층의 단면 TEM 분석결과이다. Fig. 6(b)와 (c)는 Fig. 6(a)의 박스로 표시된 지역을 고분해능 TEM으로 관찰한 결과이다. Fig. 6(b)에서 입자 적층 시 상대적으로 응력이 집중되는 파쇄 입자 사이의 계면(b 지역)을 고분해능 TEM으로 관찰해 보았을 때, 계면은 원자들이 무질서한 방향으로 배열되어 있는 구조를 가지고 있음을 알 수 있고, FFT 패턴 또한 브로드한 링 패턴을 가짐으로써 비정질 단상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 6(c)의 경우, Fig. 6(b)와는 다르게 내부에 격자 구조를 가지는 나노 그레인도 함께 관찰되었다. FFT 패턴의 구조분석 결과, 코팅층 내부에서 관찰되는 결정상은 [1 3 1] zone axis를 가지는 지르코니아로 확인되었다.

Fig. 7은 상대적으로 입자 속도가 빠른 18 L/min인 경우, 코팅층의 단면 TEM 분석결과이다. 18 L/min인 경우도 Fig. 6(b)와 유사하게 파쇄 입자의 내부, 입자와 입자 사이의 계면(Fig. 7(b))에서 어떤 격자 구조도 발견되지 않았고, FFT 패턴이 브로드한 링 패턴을 가지고 있음을 통해 적층 후에도 비정질 상을 유지하고 있음을 확

Fig. 5. Schematic illustration of particle fragmentation during deposition.

Fig. 6. HR-TEM cross-sectional image for (a) 2 L/min, (b) and (c) higher magnification image of the white dashed box in (a).

Fig. 7. HR-TEM cross-sectional image for (a) 18 L/min, (b) and (c) higher magnification image of the white dashed box in (a).

인할 수 있다. 또한, Fig. 7(c)에서 관찰되는 결정상은 $[111]$ zone axis를 가지는 지르코니아로 확인되었다.

TEM 분석결과, 코팅층 내부에는 불밀링 과정에서 발생한 지르코니아를 제외한 다른 어떤 결정상도 발견되지 않았음을 확인할 수 있다. 비록 입자 충돌 후 빠른 변형 속도로 야기된 변형 에너지에 의해 비정질상에서 결정상으로의 활성화 에너지는 감소되지만 매우 작은 입자 크기에 빠른 냉각 속도 등으로 인해 결정화는 발생하지 않은 것으로 사료된다.^{19,20)}

4. 결 론

Fe계 비정질 재료를 진공 저온 분사 공정을 이용하여 코팅하였을 때, 가스 유량에 따른 재료의 적층 거동 및 코팅층의 미세구조 변화에 관한 연구가 수행되었다. 비록 입자 적층 과정에서 높은 변형 에너지에 의한 비정질상에서 결정상으로의 활성화 에너지 감소와 계면에서의 온도 상승이 발생할 수 있지만, 입자 파괴에 의한 변형 에너지 해소와 작은 입자 크기로 인한 빠른 냉각 속도로 적층 과정에서 결정화는 발생하지 않았다. 코팅층 표면 및 내부는 초기 분말의 크기에 비해 훨씬 작은 파쇄 입자들로 구성되어 있고, 입자와 입자 사이의 뚜렷한 계면과 빈 공간이 존재함을 확인할 수 있다. 이것은 Fe계 비정질 재료의 경우, 입자 내부에 수많은 크랙의 형성 및 전파에 의한 fragmentation fracture mode로 입자 파괴가 발생되고, 이때 생성되는 새로운 계면에 대한 표면 에너지와 입자가 기판과 충돌하면서 발생하는 마찰열 등이 결합 에너지로 전환되어 일차적인 결합이 형성되고, 연속적인 입자 충돌에 의해 적층이 이루어지는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구

재단의 지원을 받아 수행되었습니다(NRF-2011-0016724).

References

1. M. M. Trexler and N. N. Thadhani, *Prog. Mater. Sci.*, **55**, 759 (2010).
2. M. Chen, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **38**, 445 (2008).
3. H. Zhang, S. Maiti and G. Subhash, *J. Mech. Phys. Solid*, **56**, 2171 (2008).
4. A. Inoue, B. L. Shen, A. R. Yavari and A. L. Greer, *J. Mater. Res.*, **18**(6), 1487 (2003).
5. T. Gloriant, *J. Non-Cryst. Solids*, **316**, 96 (2003).
6. A. L. Greer, *Mater. Sci. Eng., A*, **304**, 68 (2001).
7. A. I. Salimon, M. F. Ashby, Y. Bréchet and A. L. Greer, *Mater. Sci. Eng., A*, **375**, 385 (2004).
8. F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberste-Berghaus and C. Moreau, *J. Therm. Spray Technol.*, **19**(4), 787 (2010).
9. J. H. Kim, K. C. Kang, S. H. Yoon, S. Kumar, H. T. Na and C. H. Lee, *Acta Mater.*, **58**, 952 (2010).
10. H. S. Choi, S. H. Yoon, G. Y. Kim, H. H. Jo and C. H. Lee, *Scripta Mater.*, **53**, 125 (2005).
11. H. Assadi, F. Gartner, T. Stoltenhoff and H. Kreye, *Acta Mater.*, **51**, 4379 (2003).
12. S. H. Yoon, C. H. Lee and H. S. Choi, *Mater. Sci. Eng., A*, **449**, 285 (2007).
13. J. Akedo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**(6), 1834 (2006).
14. J. Akedo, *J. Therm. Spray Technol.*, **17**(2), 181 (2008).
15. D. W. Lee, H. J. Kim, Y. H. Kim, Y. H. Yun and S. S. Nam, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**(9), 3131 (2011).
16. Y. Kawakami, H. Yoshikawa, K. Komagata and J. Akedo, *J. Cryst. Growth*, **275**, e1295 (2005).
17. Z. F. Zhang, H. Zhang, B. L. Shen, A. Inoue and J. Eckert, *Philos. Mag. Lett.*, **86**(10), 643 (2006).
18. Y. Wu, H. X. Li, Z. B. Jiao, J. E. Gao and Z. P. Lu, *Philos. Mag. Lett.*, **90**(6), 403 (2010).
19. S. H. Yoon, G. Y. Bae, Y. Xiong, S. Kumar, K. C. Kang, J. J. Kim and C. H. Lee, *Acta Mater.*, **57**, 6191 (2009).
20. T. Schmidt, F. Gartner, H. Assadi and H. Kreye, *Acta Mater.*, **54**, 729 (2006).