

금속유리

한국과학기술정보연구원

<제 목 차 례>

제1장 서론	1
제2장 기술동향 분석	2
1. 기술의 개요	2
가. 금속유리의 개요	2
나. Amorphous 금속	3
다. Amorphous 금속의 역사	5
라. 벌크 금속유리(BMG)	7
2. 기술의 특성	9
가. 금속유리의 기계적 성질	9
나. 금속유리의 화학적 성질	12
다. 금속유리의 연자기 특성	15
3. 연구개발동향	18
가. 전반적 연구개발 동향	18
나. 금속유리 내식성 연구	20
다. 마이크로 성형용 금속 소재로서의 BMG 연구동향	21
라. 벌크 비정질합금 제조 기술 동향	25
제3장 시장동향 및 전망	29
1. 해외시장 동향분석	29
가. 시장규모	29
나. 업체동향	30
2. 국내시장 동향분석	31
가. 시장규모	31
나. 업체동향	31
제4장 결 론	33
참고문헌	34

<표차례>

<표 2-1> Amorphous 금속의 특징	4
<표 2-2> 대표적 벌크 금속유리 합금계	8
<표 2-3> 벌크 비정질합금의 최대 두께(t_{max}) 및 임계냉각속도(R_c)	27

<그림차례>

<그림 2-1> 물질의 상태	3
<그림 2-2> 결정과 amorphous 원자의 배열	3
<그림 2-3> Amorphous 금속의 특징	4
<그림 2-4> Amorphous 금속 강도가 높은 이유	5
<그림 2-5> 벌크 비정질 합금 활용 사례	23
<그림 2-6> 마이크로 압출(좌) 및 마이크로 점진성형 장치(우)	23
<그림 2-7> 마이크로 스템핑(좌) 및 마이크로 압출 장치(우)	25
<그림 2-8> 피라미드 및 V자형 패턴	25
<그림 2-9> 구리합금 몰드주조법에 의한 비정질합금 제조 장치 개략도	26
<그림 2-10> 단순 응고법으로 제조된 비정질합금 bar 및 원통형 블록	28
<그림 3-1> 금속유리의 특성과 용도	30

제1장 서론

첨단산업이 발전함에 따라 제품의 고효율화 및 소형화가 추구되며, 환경보호를 위한 각종규제, 에너지절약 사업이 추진되고 있다. 이러한 시대적 요구에 따라 금속소재도 기능성 신소재의 개발이 이루어지고 있으며 금속유리도 그러한 소재중의 하나로 주목을 받고 있다.

금속유리는 기존 금속의 결정질 구조에서 냉각속도의 증가 및 다함금화로써 구조를 유리와 같은 비정질상으로 변화시킨 것이다. 결정구조가 비정질금속으로 변화하게 되면 구조면에서는 강도와 인성이 증가하고 내식성이 향상된다. 그리고 기능면에서는 에너지효율이 증가하고 전자기적 특성이 향상된다. 따라서 1980년대 초부터 꿈의 신소재로써 많은 관심을 받았으나 1990년대 초반까지는 종래의 결정소재와의 상대적인 가격경쟁력, 독점성, 기술의 난이도 등으로 수요증가가 이루어지지 못하였다.

국내의 경우도 1980년대 초반부터 학계와 연구소, 변압기 제조업체를 중심으로 많은 관심과 연구가 이루어졌으나 실제적인 금속유리의 활용은 거의 이루어지지 않았으며, 연구도 커다란 진전을 못 이루었다. 그러나 1990년대 중반부터 각종 전자기기의 소형화, 경량화가 급속히 진행되고, 환경보호 및 에너지자원의 절약 차원에서 저에너지 손실기기 및 고효율 소재의 사용을 정책적으로 권장함에 따라서 세계 각국에서는 고주파화가 가능하며 자심손실이 적은 기능성 신소재인 금속유리에 대한 관심이 증대되고 있다. 국내에서도 금속유리를 이용한 변압기, 전자부품, 차폐업체들이 설립되고 비정질변압기가 고효율기기로 선정됨에 따라 점차적으로 금속유리의 상용화가 추진되고 있다. 또한 비정질 형성능을 증가시켜 비정질 판재를 제조하는 연구도 진행되고 있으므로 향후 이러한 연구가 실용화 된다면 미래는 금속유리에 의한 소재의 변화가 예측되고 있다.

국내에서도 향후 세계적인 환경, 에너지문제에 적극적으로 대처하고 선진국으로서의 기술경쟁력 향상을 위해서는 산업의 기반이 될 수 있는 기능성 소재에 대한 관심과 전략적인 개발이 필요할 것이다. 따라서 그러한 소재중의 하나인 금속유리의 기술동향, 산업동향, 응용기술을 중심으로 서술 하였다.

제2장 기술동향 분석

1. 기술의 개요

가. 금속유리의 개요

금속유리는 비정질(Amorphous) 합금 등으로도 불리며, 금속원자가 넓은 범위에 주기적으로 규칙 배열한 결정금속에 반하여 원자가 무질서하게 배열한 구조를 가지고 있고 열량측정과 열팽창계수측정 등의 연속가열 데이터에 명확한 유리전이점이 관찰되는 금속을 말한다. 유리전이온도란 유리물질의 점성이 10^{12} Pa.s에 달하여 거의 고체물질로서 간주될 수 있는 온도이며 절대 온도에서 나타난 용점의 60%정도의 값이다.

유사 이래 인류는 금속을 기반재료로서 사용해 오고 있으며 오랫동안 사용되어 왔던 두께 1mm 이상인 벌크상의 금속재료는 전부 결정상으로 구성되어 있다. 이것은 통상의 금속재료를 용점(T_m) 이하로 생각하면 불안정하게 되고 바로(몇 도의 과냉도에도) 결정응고하기 때문인데, 이 보편현상에 기인하여 결정금속이 제조, 사용되었으며 금속학이 발전되어 왔다.

1988년 이후로 오랫동안의 보통현상이 타파되어 오고 있다. 즉 주조 등의 서냉속도로 금속성분만으로 되어 있는 합금액체를 냉각하여도 결정 응고하지 않고 약 $0.6T_m$ 의 온도역에 있는 유리전이온도(T_g)까지 과냉되고 유리구조의 금속이 생성되는 것을 발견하였다. 현재의 최소의 임계냉각속도(R_c)는 $0.033K/s$ 인데, 이것은 통상의 금속에 비해서 108~9배로 극단적으로 작아지게 되었다.

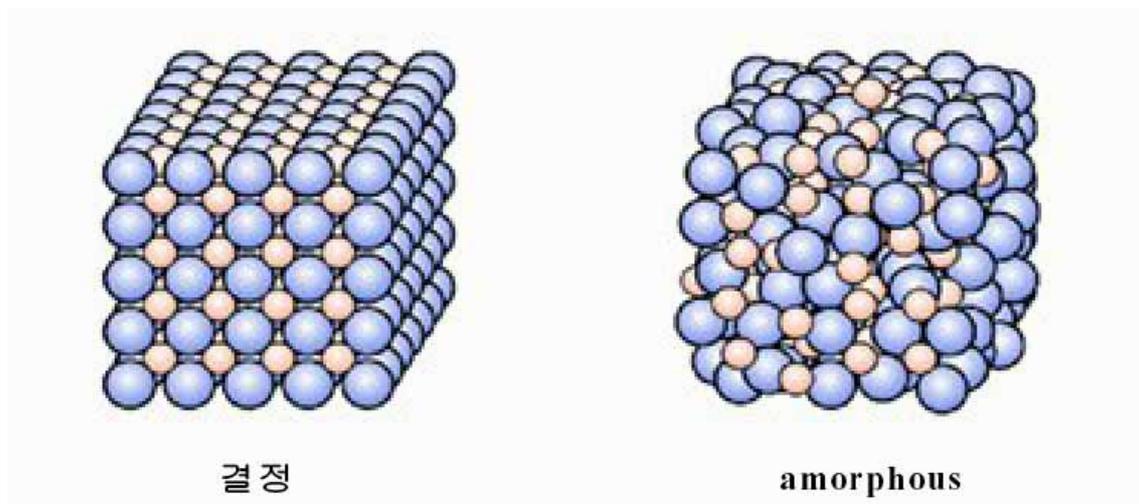
물을 $0^\circ C$ 이하로 냉각하면 얼음(고체)이 되고 끓이면 수증기(기체)가 된다는 것은 누구나 다 아는 사실이다. 이와 같은 고체 \Leftrightarrow 액체 \Leftrightarrow 기체의 변화는 주위에 있는 유리, 플라스틱, 금속 등에서 볼 수 있다. 물질은 원자로 구성되어 있으나 그 원자는 온도가 낮으면 규칙적으로 배열되고 온도가 높으면 자유롭게 활동하려는 성질이 있다. 그와 같은 원자의 활동이나 배열 등에 따라 물질의 형태나 성질이 결정된다.

<그림 2-1> 물질의 상태



Amorphous(비정질)란 결정구조를 갖지 않는 물질의 상태를 나타내는 말이다. 고체는 원자가 규칙적으로 배열된 '결정' 구조와 원자가 흩어져 배열된 'amorphous' 구조의 2가지 종류가 있다. 일반적으로 얼음, 금속, 수정 등은 결정구조를 가지고 있으며 유리, 설탕 등은 amorphous 구조이다.

<그림 2-2> 결정과 amorphous 원자의 배열



나. Amorphous 금속

금속은 액체 상태에서 빠른 속도로 냉각하더라도 원자가 규칙적으로 배열한 결정이 된다. 그러나 원자가 자유롭게 움직이는 액체 상태에서 1초에 100만℃라는 극히 빠른 속도로 급냉하면 액체의 상태를 그대로 유지한 고체가 되어 원자가 무질서한 상태인 amorphous가 형성된다.

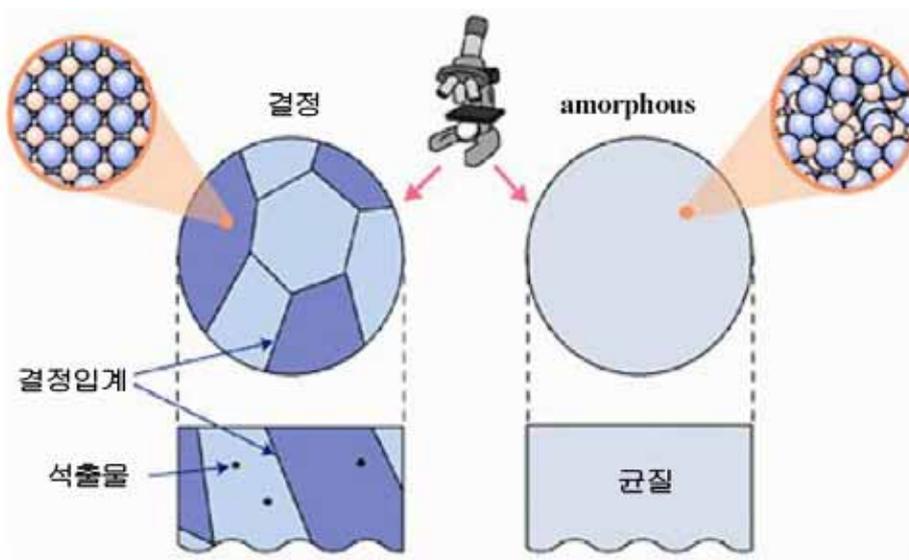
Amorphous 금속은 일반적인 금속에 비해 강하고 탄력이 있으며 좀처럼 녹이 슬지 않고 뛰어난 자기특성을 갖는 등 많은 특징이 있다.

<표 2-1> Amorphous 금속의 특징

강하고 탄력적	경이적인 내식성 (녹이슬지 않음)	자기특성이 뛰어남
결정금속보다 3~10배의 강도를 가지면서도 탄력이 있음	Stainless강보다 내식성이 수만 배 높음	Amorphous는 방향성이 없고 자기특성이 뛰어남

자료 : Amorphous 금속/금속유리의 현황과 전망, 전자부품연구원, 2007.

<그림 2-3> Amorphous 금속의 특징

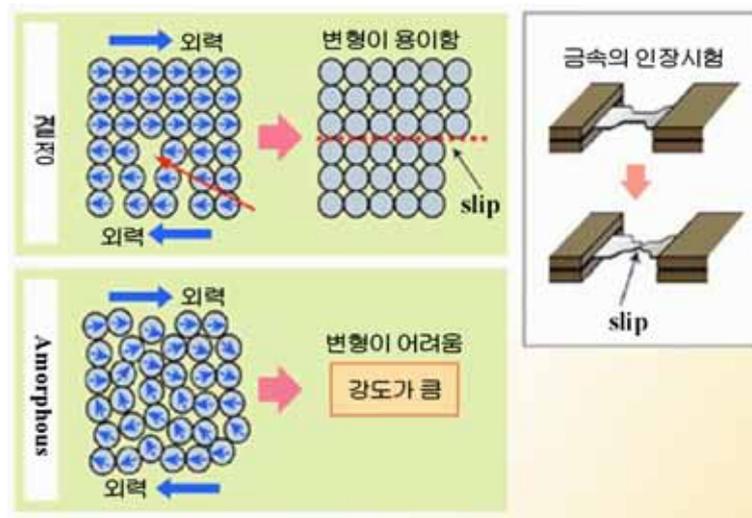


자료 : Amorphous 금속/금속유리의 현황과 전망, 전자부품연구원, 2007.

금속 결정에는 일반적으로 많은 결함(atomicdisorder)이 있다. 그러한 원자

의 결합이 금속의 변형을 용이하게 한다. 변형이 용이하여 가공하기 쉽다는 것이 금속의 특징이지만 반면 강도가 약하다는 말이 되기도 한다. Amorphous는 결합이 없고 또한 원자가 서로 충돌하여 이동이 어렵기 때문에 대단히 높은 강도를 얻을 수 있다.

<그림 2-4> Amorphous 금속 강도가 높은 이유



자료 : Amorphous 금속/금속유리의 현황과 전망, 전자부품연구원, 2007.

Amorphous 금속을 만드는 방법으로서 가장 일반적인 것은 녹인 금속을 극히 짧은 시간에 급냉하여 만드는 방법(액체급냉법)이다. 그 이외에는 금속을 기체로 하여 직접 만드는 진공증착 또는 sputtering 등이 있다. 그러나 이러한 방법은 모두 대량 생산에는 맞지 않아 대단히 얇고 작은 것밖에 만들 수 없는 관계로 용도는 한정되고 있다.

다. Amorphous 금속의 역사

1960년 Duwez 등이 건(gun)법을 사용하여 Au-Si계의 공정조성의 합금을 급속응고시키므로써 액체상이 그대로 응고한 아몰포스(amorphous)상이 생성되는 것을 발견하였다. 이를 계기로 급속응고법을 이용한 아몰포스 합금에 관한 연구가 시작되었다. 아몰포스 합금 연구의 발전 경위를 연대순으로 열거하면 다음과 같다.

- 1967년 Au-Ge-Si계의 유리천이현상의 발견
- 1968년 Fe-P-B계 아몰포스 합금에서의 강자성 특성, 인바(invar)효과
- 1969년 Pd-Ni-P계 유리합금의 제조
- 1970년 Pd-Si계 아몰포스 합금에서의 고강도 특성
- 1974년 Fe-Cr-Mo-P-C계에서의 고내식성
- 1975년 Fe-P-C계, Fe-P-B계, Fe-Si-B계에서의 연자성
- 1975년 La-Au계에서의 초전도 특성
- 1980년 아몰포스 세선의 제조와 고강도 특성
- 1983년 Fe-Si-B 아몰포스 세선의 벌크 하우젠 효과

그 후 1988년까지 액체급냉법에 의한 아몰포스 합금의 연구 분야에서 기초과학이나 응용에 있어서 중요한 영향을 주는 성과를 얻지 못하였다. 1980년대 중반부터 초급냉법에 의한 아몰포스 합금 연구의 급속한 쇠퇴는 1984년에 급속 응고된 Al-Mn계 합금에서 준결정의 발견 및 1986년에 고온초전도 산화물이 발견된 것이 영향을 주었다. 가장 큰 이유는 1960년 이후 만들어진 아몰포스 합금에서는 Pd-Ni-P계를 제외하고 105K/s 이상의 냉각속도를 필요로 하고, 얻어지는 재료형상도 두께 약 50 μ m 이하의 테이프, 약 40 μ m 이하의 분말, 약 100 μ m의 세선 등의 얇거나 작은 것에 한정되기 때문에 그 응용도 자성 분야에 한정되고, 다른 분야에의 응용이 이루어질 수가 없었기 때문이었다.

초급냉법에 의한 아몰포스 합금의 연구 개발에서, 1988년 이후 벌크 금속 유리 연구에 있어서 세계적인 몇 개의 연구 성과가 얻어졌다.

하나는 1984년에 Pd-Ni-P계 합금에서 B₂O₃ 플럭스와 함께 용해, 응고를 5회 이상 반복하여 불순물을 제거하는 플럭스(flux)법에 의하여 약 8mm 구(球)의 유리금속을 제조한 것이다.

다른 하나는 구조완화 연구에서 완전히 완화된 구조 상태를 얻기 위한 연구에서 유리천이 현상을 보이고, 더구나 내부 평형상태에 있는 과냉각 액체 영역의 수많은 합금계에 대한 탐사가 1982년 이후 이루어졌다.

특히 후자와 관련된 연구에 있어서 유리천이 후 결정화가 시작될 때까지

과냉각액체 영역의 합금은 과냉각액체가 결정화에 대하여 높은 안정성을 갖고 있는 것을 의미하고, 그 결과로서 벌크 금속유리에 대하여 연구하게 되었다.

1988년 유리천이를 보이고, 이른바 유리 형태의 Al기 합금의 발견, 이어서 Mg-La-TM계 (TM; Ni, Cu) 합금, Ln-Al-TM계 (Ln; 희토류금속) 합금, 1990년 Zr-Al-TM계 합금, 1993년 Ti-Zr-TM계 합금 및 Zr-Ti-TM-Be계 합금이 발견되었다.

1988년에서 1993년 Ti계 유리합금까지 발견된 유리합금과 그 연구 성과가 일본 Tohoku대학 금속재료연구소에서 발표되었다. 이들 연구는 세계적으로 영향을 미쳤으며, 그 영향으로 미국에서 Zr-Ti-TM-Be계 유리합금이 발견하였다.

라. 벌크 금속유리(BMG)

몇 개의 금속합금 액체로부터의 연속냉각 변태곡선을 살펴보면, 과냉각액체가 결정으로 상변태되는 잠복시간은 철이나 구리 등의 금속에서는 10-5초 이하의 매우 짧은 시간이고, 초급냉에 의하여 아몰포스상이 생성되는 합금에서는 약 10-4초 정도이다. 이 잠복시간은 과냉각액체를 제어하기에는 짧으므로, 과냉각액체의 상변태를 억제하여 벌크 금속재료의 새로운 구조, 조직을 의도적으로 만들어 내고, 유용한 새로운 재료를 창출하게 되었다.

최근 10~15년 사이에 과냉각액체의 안정성이 매우 높아졌다. 현재의 잠복시간은 최장 6000초이고, 임계냉각속도(Rc)는 0.03K/s에 도달하고, 과냉각액체의 안정성은 백만~1억 배 정도 향상되었다. 이 효과로 Inoue 등은 주조 등의 통상적 응고법으로도 과냉각액체의 구조나 조직을 제어하고, 여러 가지 독특한 기능성을 보이는 벌크형상의 비평형 합금을 만드는 것이 가능하게 되었다. 그 결과로서 직경 75mm의 잉곳(ingot) 등 여러 형상의 벌크 금속유리가 만들어졌다.

<표 2-2>에는 1988년에서 2004년까지의 약 16년간에 나타난 벌크금속의 주요 합금계와 그 연대를 정리하였다. 합금계는 분류기준에 따라 몇 개로 크게 나누었다.

하나는 비철족 합금군과 철족 합금군이다. 개발 초기단계에는 비철족 합금뿐이었으나, 1996년 이후 철족 합금군이 발견되었다. 다른 하나의 분류법은 금속-금속계와 금속-반금속계로 분류한다.

금속유리에 관한 최근의 연구에서는 성분보다 특징에 따라서 자성 등의 특성으로 나누어, 구조나 기계적 성질 등에 의하여 구별한다.

<표 2-2> 대표적 벌크 금속유리 합금계

비철족 합금계	연도	철족 합금계	연도
Mg-Ln-M	1988	Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)	1995
Ln-Al-TM	1989	Fe-(Nb, Mo)-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1995
Ln-Ga-TM	1989	Co-(Al, Ga)-(P, B, Si)	1996
Zr-Al-TM	1990	Fe-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Zr-Ln-Al-TM(double T _g)	1992	Co-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Ti-Zr-TM	1993	Ni-(Zr, Hf, Nb)-B	1996
Zr-Ti-TM-Be	1993	Fe-Co-Ln-B	1998
Zr-(Ti, Nb, Pd)-Al-TM	1995	Fe-Ga-(Cr, Mo)-(P, C, B)	1999
Pd-Cu-Ni-P	1966	Fe-(Nb, Cr, Mo)-(C, B)	1999
Pd-Ni-Fe-P	1966	Ni-(Nb, Cr, Mo)-(P, B)	1999
Ti-Ni-Cu-Sn	1988	Co-Ta-B	1999
Ca-Cu-Ag-Mg	2000	Fe-Ga-(P, B)	2000
Cu-Zr(nanophase)	2001	Ni-Zr-Ti-Sn-Si	2001
Cu-(Zr, Hf)-Ti(glass, nanophase)	2001	Ni-(Nb, Ta)-Zr-Ti	2002
Cu-(Zr, Hf)-Ti-(Y, Be)	2001	Fe-Si-B-Nb	2002
Cu-(Zr, Hf)-Ti-(Fe, Co, Ni)	2002	Co-Fe-Si-B-Nb	2002
Pt-Cu-P	2003	Co-Fe-Ta-B-Si	2003
Ti-Cu-(Zr, Hf)-(Co, Ni)	2004	Fe-(Cr, Mo)-(C, B)-Ln	2004
Ca-Mg-Zn	2004		

주 : 1. Ln은 Lanthanide Metals. M은 Ni, Cu, Zn. TM은 Fe, Co, Ni, Cu.

2. 진한 글자를 제외한 합금은 일본 Tohoku대학 금속재료연구소에서 발견함.

자료 : 금속유리의 발전 경위, 한국과학기술정보연구원, 05.05.23

금속-금속계는 Mg, Ca, Ti, Zr, Hf, Ln, Ni, Cu를 주성분으로 하는 합금계이며, 한편 금속-반금속계는 Fe, Co, Pd, Pt를 주성분으로 하는 합금에서 얻어진다. 흥미 있는 사실은 두 가지 어느 것에서도 벌크유리를 만드는 주성분은 Ni뿐이고, 다른 금속은 단지 어딘가의 그룹에 첨가되는 것이다. 금속-반금속 사이의 원자 결합력이 공유결합적으로 이루어지기 때문에 용점 부근의 높은 영역에서도 광범위한 원자 재배열이 일어나기 힘들게 되고, 결정상으로

의 변태가 억제되어, 과냉각액체가 안정화되는 것으로 생각된다.

2. 기술의 특성

가. 금속유리의 기계적 성질

(1) 인장압축강도와 탄성률

금속유리는 인장시험의 응력변형관계에서 보는 바와 같이 파단 직전까지 탄성적인 거동을 보이고, 강과 같은 결정합금에서 일반적으로 보이는 항복현상을 보이지 않는다. 압축시험에서는 인장시험에 비하여 파괴강도(σ_f)의 크기에 차이는 보이지 않으나, 어느 정도 항복을 보이는 금속유리도 개발되고 있다. 이 경우 명확한 가공경화는 보이지 않는다.

금속유리의 σ_f 와 영률(E)의 관계를 살펴보면 현재 금속유리의 σ_f 는 La기 금속유리의 1GPa로부터 Co기 금속유리의 초고강도 5GPa까지 이르고 있다. σ_f 는 E 에 비례하고, 같은 E 값을 보이는 결정합금의 σ_f 에 대하여 약 3배 크다. 금속유리의 E 는 동일강도 수준의 결정합금에 비하여 작으며 약 1/3이다.

대표적인 거시적 인장파괴강도 양상 및 미시적 파면 양상을 보면 파괴는 하중축에 대하여 약 45도 경사진 최대전단응력 면에서 미끄러져 잘리는 모양으로 생기며, 미시적 파면 양상은 점성유동화된 것을 보이는 베인(엽맥) 모양으로 되어있다.

응력-변형선도에서 탄성변형 에너지는 금속유리 쪽이 결정합금 보다 매우 크다. 예를 들면 $\sigma_f=1.7\text{GPa}$ 의 Zr기 유리합금의 탄성변형 에너지는 대표적인 고강도·저탄성한도 결정합금인 Ti합금에 비하여 약 5배 크다. 볼 타면에 유리합금을 사용하여 이른바 트램폴린 효과 비슷한 특성이 생겨 비거리를 늘리는 골프채, 소프트 볼 배트 등이 개발 실용화 되고 있다.

(2) 피로한도

보고된 벌크 금속유리 및 리본상 금속 비정질 평활재의 피로강도 시험에서 종축은 반복응력 반진폭을 그 재료의 인장강도로 무차원화한 값이고, 횡축은 파괴까지의 반복수인데, 이 시험결과에서 벌크와 리본상 어느 쪽도, Pd기 금속유리의 내구비(=피로한도/인장강도)는 약 0.2 크기로 Al기 결정합금의 편진(응력비($R=\sigma_{\max}/\sigma_{\min}$)=0)의 내구비와 차이는 없다. Ni기 리본상 금속 비정질은, 조성에 따라 내구비가 약 0.12~0.2로 비교적 큰 경우와 약 0.04로 작은 경우로 나누어져 있다.

Zr기 벌크 금속유리, Co기 및 Fe기 리본상 금속 비정질의 내구비는 0.03~0.05로 매우 작다. 벌크 금속유리 및 리본상 금속유리는 고강도지만, 내구성에 있어서는 결정합금에 비하여 극단적으로 작은 것이 있으며 사용상 주의가 필요하다.

인성이 큰 Zr기 금속유리를 구조용 재료로 사용하는 경우, 피로한도의 향상은 불가결하다. 피로한도에 미치는 나노결정 분산효과를 보면 단상 Zr기 벌크 금속유리의 내구비는 약 0.04 인 것에 대하여, 아크 용해주조법으로 만들어진 Zr기 나노결정 분산 벌크 금속유리(약 3nm의 나노결정이 약 10nm 간격으로 균일하게 분산)의 내구비는 0.13으로 약 3배 향상 되었다.

(3) 피로균열 전파 거동

각종 결정금속 재료의 균열전파속도(da/dn)는, 응력확대계수 범위(ΔK)를 영률(E)로 나눈 $\Delta K/E$ 를 써서 정리한 것과 비교적 잘 일치한다. 그래서 Zr기 나노결정 분산 벌크 금속유리의 da/dn 을, 단상 Zr기 벌크 금속유리 및 Pd기와 Ni기 리본상 금속 비정질의 da/dn 과 함께 $\Delta K/E$ 로 정리한 결과, Zr기 나노결정 분산 벌크금속유리의 da/dn 은 동일 $\Delta K/E$ 값에 대하여 단상 Zr기 벌크 금속유리 및 박막금속 비정질의 da/dn 과 큰 차이는 없다.

$\Delta K/E$ 값을 바탕으로 Zr기 나노결정 분산 벌크 금속유리의 da/dn 을 대표적 구조용 결정합금(Ti합금, Al합금, 저·고강도 탄소강)의 da/dn 과 비교한 것을 보면 피로균열 전파 하한계 응력확대계수 범위 ΔK_{th} 근방의 저전파 속도역을 제외하면, 양자의 관계는 비교적 잘 일치하고 있다. 금속유리의 ΔK_{th} 는 약 $1\text{MPa m}^{1/2}$ 이며, 거의 같은 인장강도를 갖는 고강도 탄소강(JIS S55C)을

제외한 결정합금의 ΔK_{th} 와 비교하여도 꽤 작다.

Zr 기 금속유리에서 균열선단 개구 하중범위를 제외한 균열개구비 U (최대 1)를 구하고 이것과 ΔK 와의 관계를 보면, 결정합금의 경우 ΔK 가 작아지면 통상 U 는 작은 값을 보이며, 균열폐구가 생기기 쉽다. 그러나 금속유리에서는 역으로 U 는 ΔK 가 작아지면 1에 가까운 큰 값을 보인다. 이 원인은 금속유리에서는 결정합금에 비하여 조직 크기가 매우 작기 때문에 파면 거칠기에 의한 균열폐구가 생기기 어려우며 이것이 높은 내식성과 어울려 낮은 da/dn 역에서도 플래팅 산화물에 의한 균열폐구가 생기기 어렵다. 더욱이 항복응력이 크기 때문에 소성유기 균열폐구도 생기기 어렵기 때문이라고 생각된다.

금속유리의 피로균열은 결정합금에서는 보이지 않는 특유의 진전방향을 나타낸다. 즉 da/dn 가 ΔK 의 지수 축에서 나타나는 중간 속도역에서는 하중축에 대하여 약 45경사된 방향으로 전파하고, 고 및 저전파 속도역에서는 하중축에 대하여 거의 수직방향으로 전파하는 경향을 보인다.

(4) 파괴인성

금속유리를 구조용 소재로서 쓸 경우, 금속유리가 어떤 크기의 파괴인성치를 가질 것인가 명확히 해두는 것은 중요하다. Zr기 벌크 금속유리에서 ASTM 규격에 따른 파괴인성시험이 일부 행하여지고 있다. 부하속도가 약 $1\text{MPa m}^{1/2}/\text{s}$ 일 때, 평면변형 파괴인성치 KIC는 Ritchie 등과 Fujita 등의 결과에 의하면 약 $40\text{MPa m}^{1/2}$ 로 꽤 큰 값을 보이고 있다.

(5) 의탄성 거동

리본상 금속 비정질의 인장시험에서 의탄성이 생기기 쉬운 것은 잘 알려져 있다. 벌크 금속유리에서는, 특히 전단응력 하에서 현저한 의탄성 현상이 나타난다. 이 메커니즘은 아직 밝혀지지 않았지만, 최근 실험에서도 계산기 시뮬레이션에서도 비선형적 거동이 나타나는 것이 보고되고 있으며 향후 그 결과가 주목된다.

나. 금속유리의 화학적 성질

(1) 각종 벌크금속유리(bulk metallic glass, BMG)의 내식성

(가) Zr-TM-Al계 합금(TM=천이금속)

일반적으로 금속유리라고하면 합금을 가열할 때 결정화온도(T_x)보다 낮은 온도에서 유리 천이점을 보이는 합금을 말한다. T_x 와 유리천이온도(T_g)와의 차이를 과냉각액체온도영역 ΔT_x 이라 하는데 이 ΔT_x 가 클수록 더 큰 BMG를 만들 수 있다.

Zr-TM-Al계 합금의 ΔT_x 는 100K 이상을 보이고 여러 가지 기계적 성질도 우수하여 많이 응용될 수 있는 합금이다. 대표적인 것으로 $Zr_{60}Cu_{20}Ni_{10}Al_{10}$ 합금은 묽은 황산 중에서는 높은 내식성을 보이나 HCl 수용액 중과 같이 산성이고 염화물이온이 존재하면 내식성이 매우 낮다.

이 합금에서 Zr의 일부를 부동태화 원소(Nb, Ta, Cr 등)로 치환시키면 내식성이 향상된다. 특히 Nb이 내식성 향상에 효과가 컸다. Zr을 20%정도 Nb으로 치환하면 내식성은 순수 Nb의 내식성과 비슷하다. 이들 합금을 1N HCl 용액 중에서 동 전위분극곡선을 검토해 보면, Nb이 없는 합금은 내공식성이 전혀 없으나 Nb을 첨가하면 공식 발생 전위가 올라가고 내공식성이 개선되는 것이 발견된다.

(나) Ni-Cr-P-B계 합금

1980년대 후반 연강표면에 비정질 $Ni_{65}Cr_{15}P_{16}B_4$ 합금을 레이저 처리로 피복시키는데 성공하였다. 이 합금에서 반금속 P와 B의 비율을 고정시킨 후 Ni과 Cr을 줄이고 대신 Ta와 Mo를 첨가하여 내식성이 높고 안정된 BMG의 제조에 성공하였다.

$Ni_{65}Cr_{15}P_{16}B_4$ 합금의 ΔT_x 는 약 50K로 비교적 넓은 과냉각액체온도영역을 갖고 있는데 $Ni_{55}Cr_{15}Mo_{10}P_{16}B_4$ 합금에서는 ΔT_x 가 39K로 낮아졌다. Ta를 첨

가한 $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{15}\text{Ta}_5\text{P}_{16}\text{B}_4$ 합금에서는 ΔT_x 가 50K로 유지되었고 직경 1mm ϕ 까지의 완전한 BMG를 만들 수 있었다. $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{5-15}\text{Ta}_{0-15}\text{Mo}_{0-10}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 합금은 모두 ΔT_x 가 35~57K인 BMG를 형성한다.

직경 1mm의 $\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{10}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 와 $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{10}\text{Ta}_5\text{P}_{16}\text{B}_4$ 및 직경 2mm의 $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{10}\text{Ta}_5\text{P}_{16}\text{B}_4$ 유리합금을 6N HCl 용액 중에서 높은 내식성을 갖고 있었으나 동전위가 1V이상일 때는 내식성이 급격히 감소하였다. 이는 Cr을 함유하고 있기 때문이다.

$\text{Ni}_{55}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{10}\text{P}_{16}\text{B}_4$ 와 $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{10}\text{Ta}_5\text{P}_{16}\text{B}_4$ 합금의 6N HCl 용액 중 부식에서, 냉 리본의 경우는 각각 0.48 $\mu\text{m}/\text{y}$, 0.42 $\mu\text{m}/\text{y}$ 였고 이들 합금을 직경 1mm ϕ 의 BMG로 한 시료는 1.0 $\mu\text{m}/\text{y}$ 이하로 부식이 미미하였다. BMG는 용액에 침적한 후 표면피막조성이 40%로 농축되어 $(\text{Ta,Cr})_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ 형의 안정된 부동태피막이 형성되기 때문으로 짐작된다.

직경 2mm ϕ 의 $\text{Ni}_{65}\text{Cr}_{10}\text{Ta}_5\text{P}_{16}\text{B}_4$ 유리합금의 경우는 직경이 수nm인 fcc Ni 결정립을 포함하고 있는 것을 TEM의 원자상 관찰에서 처음으로 발견하였다. 그러나 그 크기가 작고 수량도 적어 내식성에는 큰영향이 없었다.

최근에 직경 1mm ϕ 의 Ni-Ta-Nb-Mo-Cr-P합금계 BMG시료에서 매우 높은 내식성을 가진 합금이 발견되었다. 특히 $\text{NiTa}_{20-22}\text{Nb}_{14-18}\text{Mo}_{1-2}\text{Cr}_{3-1}\text{P}_4$ 합금은 303K에서 12N HCl 용액 중에 일주간을 담가두어도 전혀 부식량이 검출되지 않았고 부식속도는 0.1 $\mu\text{m}/\text{y}$ 이하로 추측되었다. 일주간 침적 후 합금표면 피막 중에는 Ta, Nb, Cr, Mo이 각각 약 60%, 27%, 6%, 7%로 농축되어 있었는데 이것이 이 합금의 높은 내식성의 원인이라 생각된다.

S. J. Pang씨 등은 반금속을 전혀 함유하지 않은 Ni-Co-Nb-Ti-Zr BMG를 개발하여 6N HCl 용액 중에서 동 전위 분극 곡선측정을 했는데 내식성은 순Nb과 같거나 그 이상이라는 것을 발견하였다.

(다) Fe-Cr-Mo-P-C-B계 합금

높은 내식성을 보인 비정질 합금은 Fe-Cr-P-C 합금계가 처음으로 알려졌는데 그 부동태 피막은 결정질합금에서와 같이 수화옥시수산화크롬이 주성분이라는 것을 XPS에서 밝혔다.

일반적으로 Cr을 함유한 합금의 부동태피막의 성분은 모두 같은데 특히 급냉 비정질 Fe-Cr-P-C 합금에서는 Cr의 농축도가 높고 3at%Cr의 합금에서도 결정질이라면 Fe-19mass%Cr합금 표면피막정도의 Cr³⁺농도를 가진 피막을 생성한다.

결정질 Fe-Cr계 합금에 Mo을 첨가하면 염화물 이온을 함유한 가혹한 환경에서도 안정된 부동태피막을 생성한다. 또 Fe-Cr-Mo계 합금에 P, C, B를 첨가한 비정질 합금은 결정질 Fe-Cr-Mo계 합금에 비하여 내식성은 매우 높다. 이들 중 금속유리에 해당하는 조성을 찾으면 내식성이 높고 값싼 금속유리를 얻을 수 있다.

Fe-Cr-Mo-P-C-B계 금속 유리 중에는 Fe₄₃Cr₁₆Mo₁₆C₁₅B₁₀가 가장 높은 유리형성능(Glass formability, GFA)을 보이고 구리주형에 주입해도 직경 2.7mm의 유리합금을 얻을 수 있다. Fe-Cr계 및 Fe-Cr-Mo계 비정질 합금의 내식성에 가장 유효한 성분은 P이고 B는 오히려 유해하다. 그러나 Fe-Cr-Mo계 금속유리에 P를 첨가하면 그 양에 따라 GFA가 심히 낮아지므로 다량으로 첨가할 수가 없다.

Fe₄₃Cr₁₆Mo₁₆C₁₅B₁₀과 Fe₄₃Cr₁₆Mo₁₆C₁₀B₅P₁₀ 금속유리를 초급냉법으로 만든 리본시료와 구리주형에 주입한 벌크시료를 6N HCl 용액 중에서의 분극곡선을 측정된 결과, 모든 합금이 자기부동태화 하고 내식성이 높는데 P를 함유하지 않은 합금은 분극전위가 올라갈수록 전류밀도가 증가하고 피막이 불안정해 진다. 또 P를 함유하더라도 Cr의 과부동태용해는 피할 수 없고 전류밀도는 0.9V부근부터 급격히 올라간다.

Fe-Cr-Mo-C-B계 합금에 Nb 이나 Ta를 2%정도 첨가하면 내식성이 증대되고 1N HCl 용액 중에서의 부식속도는 1 μ m/y이하이다. 또 6N HCl 용액 중에서 Nb 이나 Ta를 함유하지 않은 합금은 6 μ m/y 정도의 부식속도를 보이는데 Nb 이나 Ta를 첨가하여 부식속도를 70~80% 감소시킬 수 있고 GFA에도 전혀 영향이 없어 BMG의 내식성을 높일 수 있다는 것을 알게 되었다.

(라) Cu-Zr-Ti 및 Cu-Hf-Ti계 합금

최근 우수한 GFA와 기계적 성질을 가진 Cu계 BMG가 발견되었다. 기본

조성은 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 및 $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$ 이다. 이들 합금의 내식성은 NaOH 용액 중에서 특히 높으나 산성용액중이나 염화물 이온이 존재하는 환경에서의 내식성은 매우 낮은 것이 문제이다.

$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 및 $\text{Cu}_{60}\text{Hf}_{25}\text{Ti}_{15}$ 는 실온 대기 중의 1N HCl 용액 중에서 각각 0.66mm/y 와 0.34mm/y의 부식속도를 보이는데 Nb을 6~8at% 정도 첨가시킴으로서 GFA와 기계적 성질을 저하시키지 않고 내식성을 향상시킬 수가 있었다.

또 이들 합금에 Ni과 Nb을 동시에 첨가하면 더욱 내식성을 올릴 수 있는 것을 발견하였다. Ni과 Nb을 복합 첨가함으로써 Nb 단독사용보다 Nb 사용을 대폭 절감하여 원가를 낮출 수 있고 기계적 성질도 악화되지 않았다.

(2) 연료전지 분리 막(Separator)용 벌크유리금속(BMG)

이들 고내식성 BMG는 연료전지용 분리 막으로도 사용된다. 그 사용 환경이 할로겐화물 이온을 50ppm 정도 함유한 묽은 황산(pH=2)용액인데 온도가 80℃로 높고 부식성이 우려되는 것이 문제이다.

고온 내식성에 관하여는 1980년대 후반 고온의 농후 인산 중에서의 비정질 Ni-Cr-Ta-P 및 Ni-Cr-Mo-P 합금에 대한 연구가 있었고 Ni기 합금의 경우는 Ta 또는 Mo의 첨가가 유효한 것을 확인하였다. 반금속을 함유하지 않은 Ni기 BMG 로서는 Ni-Nb-Ti-Zr 합금이 실온에서 내식성이 있다. 이 합금계를 개량하고 Nb을 Ta와 치환시켜 연료전지 환경에서도 어느 정도 만족한 내식성을 확보할 수 있었다.

80℃, pH=2의 $\text{H}_2\text{SO}_4+500\text{ppm NaCl}$ 용액 중에서 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20-x}\text{Ta}_x\text{Ti}_{15}\text{Zr}_5$ (x=0, 5, 15, 20)합금계는 자기부동태화가 쉽고 더구나 1.3V부근까지 전류밀도가 완만하게 상승하여 내식성을 확인 할 수 있었다. Nb를 Ta로 치환하는 양이 많을수록 내식성이 더욱 개선되었고 15~20at%Ta 합금의 경우는 STS 316L강의 부동태역 보다 좋은 내식성을 보여 넓은 범위에서 우수한 내식성을 보였다.

다. 금속유리의 연자기 특성

(1) 연자성 금속유리

금속유리의 최대의 특징은 종래의 비정질합금보다 유리형성능이 현저하게 크다는 것이다. 종래의 Fe기, Co기 강자성 비정질합금에서는 비정질화하기 위하여 105K/s이상의 매우 빠른 냉각속도(임계냉각속도)가 필요하고 그 형상은 두께 50 μm 이하 정도의 박대, 직경 120 μm 이하 정도의 선재, 또는 직경 30 μm 이하의 분말에 한정된다.

Fe기, Co기 금속유리의 임계냉각속도는 종래의 비정질합금보다 2연 이상 늦어 동주형주조법 등에서 mm급의 벌크재의 제조가 가능하다. 또 결정화온도 아래에 넓은 과냉각 액체영역이 있고 이 영역에서는 산화물유리와 같이 점성유동을 이용한 여러 가지 가공이 가능하다.

강자성 금속유리는 아래와 같이 5개 그룹으로 대별되며, (Fe, Co)-Ln-B는 유리상에서는 연자성을 나타내지만 열처리로 결정화시키면 경자성을 보인다. 나머지 합금계는 모두 연자성을 보이는데 아래에서 대표적인 연자성 금속유리의 특성을 정리하였다.

- Fe-(Al, Ga)-반금속계 : 이 합금계는 동주형주조법에서는 직경 2.5mm까지의 봉재를 만들 수 있고, 1단 롤 액체급냉법에서는 두께 280 μm 까지의 판재($\text{Fe}_{70}\text{Al}_5\text{Ga}_2\text{P}_{9.65}\text{C}_{5.75}\text{B}_{4.6}\text{Si}_3$)를 제작할 수 있다. 이 합금계의 포화자화 J_s 는 과거 Fe기 비정질합금보다 약간 낮으나 우수한 연자기 특성을 보이고 특히 50Hz에서의 철손(鐵損)은 상용되고 있는 규소강판이나 Fe-B-Si 비정질합금보다 낮은 값을 보인다.
- (Fe, Co, Ni)-(Zr, Hf, Nb, Ta)-B계 : 이 합금계는 동주형주조법에서 직경 6mm까지의 봉재($\text{Fe}_{61}\text{Co}_7\text{Zr}_{10}\text{Mo}_5\text{W}_2\text{B}_{15}$)를 제작할 수 있다. 이 합금계는 자왜정수 λ_s 가 비교적 작고 특히 Co기는 λ_s 가 0에 가깝다. 또 B의 농도가 높은 합금은 실온에서 전기저항을 ρ_{RT} 가 2.2~2.4 $\mu\Omega \cdot \text{m}$ 정도로 매우 높고(종래의 Fe기 및 Co기 비정질합금에서는 1.2~1.4 $\mu\Omega \cdot \text{m}$ 정도), 그로 인하여 투자율 μ' 의 주파수특성은 종래의 Fe기 및 Co기 비정질합금보다 매우 양호하고 1MHz에서도 5000~8000의 높은 값을 보인다.
- (Fe, Co)-B-Si-Nb계 : 이 합금계는 비교적 최근에 발견되었고 종래의 Fe기 비정질합금에 필적하는 높은 포화자화를 보이는 것이 주목되었다. 산화하

기 쉬운 Al, 증기압이 높은 P 등을 함유하고 있지 않아 제조가 용이하고, 고가인 Ga를 함유하고 있지 않는 것도 큰 특징이다.

- (Fe, Co)-Ln-B계 : 이 합금계는 Ln=Tb, Sm, Dy에서 $50\sim 60\times 10^{-6}$ 의 매우 큰 자왜정수가 얻어지는데 이 값은 종래 비정질합금의 최대치(43×10^{-6})를 상회한다. 또 포화자화도 1.5T이상으로 높고 자왜가 큰데도 불구하고 자력(Hc)도 낮아 고자왜재료로서의 우수한 잠재력을 갖고 있다.

(2) 금속유리의 보자력

금속유리의 큰 특징은 유리형성능이 높아 mm단위 정도의 후판이나 봉재 등의 제조가 가능하다는 것인데 그 이유 중의 하나로 비정질구조 중에 들어 있는 자유체적이 작다는 것을 들 수 있다. 준전위 쌍극자(quasi-dislocation dipole: QDD)형 결함은 자유체적이 2차원 평면상으로 집적하며 생기기 때문에 유리상 중에 들어있는 자유체적이 작으면 QDD형 결함의 수밀도 ρ_d 가 내려가든가 QDD형 결함에 의한 체적 변화분 ΔV 가 저하될 수밖에 없어 낮은 보자력을 기대할 수 있다.

금속유리와 종래의 Fe기 비정질합금의 보자력을 비교해 보면 같은 포화자왜정수/포화자화(λ_s/J_s)값을 가진 합금에서는 금속유리의 경우가 낮은 값을 보이는 경향이 있다.

금속유리와 비정질합금의 자화과정을 보면 자장 H가 이방성자계($\mu_0HK=2\mu_0K/J_s\approx 10\sim 20\text{mT}$, μ_0 는 진공의 투자율, K는 자기이방성 에너지 밀도)보다 작은 영역에서의 자화과정은 자벽이동이 지배적이나 μ_0HK 보다 높은 자장에서는 회전자화에 의해 진행된다 이 영역에서의 자화 J는 일반적으로

$$J = J_s - \Delta J(H) + J_p(H)$$

로 표시된다. 여기서 $\Delta J_p(H)$ 는 강제자화에 따른 자화의 증가분이다. 또

$$\Delta J(H) = \alpha_p/H^p$$

로 표시되고 이 항은 시료 중의 결함 등의 구조가 불균일한데 따른 응력장에 기인하며, 결함의 종류가 점결함의 경우는 $p=1/2$, QDD의 경우는 $p=1$, 고립 준전위의 경우는 $p=2$ 인 것으로 알려져 있다.

QDD형 결함의 폭 D가 자장중의 원자자기 모멘트의 상관장 L_H 보다 작을

경우는 $p=1$, 즉 $\Delta J(H) \propto H^1$ 이 된다. 또 자장의 증가와 함께 L_H 는 작아져서 어떤 자장 H_t 이상에서는 $L_H < D$ 로 되고 $p=2$, 즉 $\Delta J(H) \propto H^2$ 로 된다. 따라서 $\Delta J(H)$ 의 자장의존성은 H_t 를 경계로 H^1 에서 H^2 로 변화하므로 이를 이용하여 H_t 의 값으로부터 결함의 폭 D 를 구할 수가 있다.

Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si) 금속유리의 자화를 자장 H 의 역수에 대한 그림을 그려보면 $\Delta J(H) \propto H^1$ 의 관계를 만족시키는 영역을 알 수 있고 보다 높은 자장 아래서는 $\Delta J(H) \propto H^2$ 의 관계를 확인할 수 있는데 이것은 Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si) 금속유리 중에는 QDD형 결함이 존재한다는 것을 말하는 것이다.

Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si) 금속유리와 종래의 비정질합금($Fe_{80}B_{20}$, $Fe_{78}B_{13}Si_9$)의 액체 급냉 박대(두께 $25\sim 30\mu m$)의 자화곡선을 해석한 결과 QDD형 결함의 폭 D 의 평균값과 δ 는 합금의 종류에 관계없이 거의 일정하다.

결정상과 유리상의 질량밀도의 차이 $\Delta\rho_c$ 가 종래의 Fe기 비정질합금에서는 2~3% 정도인데 Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si)금속유리에서는 0.1~1% 정도로 작다. 따라서 금속유리중의 자유체적은 종래의 비정질합금보다 매우 작다. 즉 QDD형 결함의 밀도수가 낮고 보자력도 낮다는 것과 금속유리가 연자성 재료로서 매우 이상적이며 포화자왜정수가 클수록 우수한 연자기 특성을 얻게 된다는 결론이다.

비정질합금의 연자기 특성을 고려할 때 유도자기 이방성의 효과도 중요하며 이것은 자장중이나 외부응력 아래서 열처리 등으로 제어가 가능하다. 금속유리에서도 유도자기 이방성을 부여함에 따라 자구구조를 제어하여 한층 더 연자기 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 생각되는데도 현재까지는 금속유리의 유도자기 이방성에 대한 연구가 없었으므로 향후 중요한 연구 과제라 할 수 있다.

3. 연구개발동향

가. 전반적 연구개발 동향

1960년 Au-Si계 합금에서 처음으로 금속유리가 급속응고법에 의해 보고된 이래[13] 지난 40년간 많은 합금계에서 금속유리에 대해 보고되어졌다. 대표적으로 Fe-, Ni-, Co-기 합금 등 많은 합금계에서 비정질상이 보고되었으나, 비정질상의 형성을 위해서는 약 105K/s 이상의 높은 냉각속도를 필요로 하였다.

1980년대 수백 K/s의 낮은 냉각속도하에서도 비정질상이 형성될 수 있는 다원계 합금(multi-component alloy)이 Mg-Ln-(Ni, Cu, Zn), Ln-Al-TM 합금에서 보고되어졌으나 많은 관심을 받지 못하다가, 1993년 Zr-Ti-Ni-Cu-Be 합금에서 수 cm 크기의 비정질합금 제조가 보고되면서 전세계적으로 많은 관심을 받게 되었다.

비정질 형성능이 우수하여 구리 몰드 주조법 등의 주조법에 의해 벌크 형태로 제조될 수 있는 벌크 비정질 합금(bulk amorphous alloy)은 결정립계가 존재하지 않고 원자가 무질서한 조밀 충전 구조(dense random packing)를 가짐에 의해 기존의 금속재료에서는 얻을 수 없는 새로운 특성이 얻어진다.

벌크 비정질 합금은 벌크 금속유리(bulk metallic glass, BMG) 혹은 구조용 재료로서 structural amorphous metals(SAM) 등으로 칭해진다. 벌크 비정질 합금은 재료 개발 단계로 볼 때 기존 다결정립재료, 단결정립재료에서 한 단계 도약하여 새로운 개념을 제시하며, 향후 재료개발을 주도할 수 있는 이슈로서 자리 잡게 되었다.

Zr-Ti-Ni-Cu-Be계 벌크 비정질 합금이 보고된 후 Zr-(Nb,Pd)-Al-TM[17], Pd-Cu-Ni-P, Fe-Co-Zr-Mo-W-B, Ti-Zr-Ni-Cu-Sn 등 여러 합금계에서 벌크 비정질 합금이 보고되었다. 특히 Zr-Al-Ni-Cu, Zr-(Ti,Nb)-Al-Ni-Cu, Zr-Ti-Ni-Cu-Be 합금 등은 이미 스포츠용품 재료, 광학 기계 부품 재료 등으로 실용화가 진행되어지고 있다.

벌크 비정질 합금 설계에 있어서 물론 가장 중요한 포인트는 비정질 형성능의 향상이다. 비정질 상태는 열역학적으로 결정화 후의 결정상에 대해 불안정하기 때문에 결정화 거동을 속도론적으로 최대한 지연시켜야만 금형주조 등의 낮은 응고속도하에서도 벌크 형태의 비정질 재료가 얻어질 수 있다. 이와 같이 결정화를 지연시키기 위해서는 여러 종류의 원자 혹은 크기 차이가 많이 나는 원자들을 적절히 조합하여 무질서 조밀 충전 정도(degree of

random dense packed structure)가 매우 높은 상태를 유지해야 한다. 실제로 벌크 비정질 합금과 결정화 후 합금의 밀도차이가 약 2%인 것에 비하면 밀도 차이가 매우 줄어든 것이며, 이는 벌크 비정질 합금에서 원자들이 매우 높은 무질서 조밀 충진도를 갖고 있음을 의미한다.

나. 금속유리 내식성 연구

금속유리의 발견이후 내식성에 대한 연구는 대부분 일본의 Sendai를 중심으로 한 그룹과 독일의 Dresden 그룹에서의 연구이고 기타는 미국 중국 등에서의 연구가 조금 보이는 정도이다.

Dresden 그룹에서는 Zr기 합금과 Mg기 합금의 내식성에 대하여 많은 연구를 하였다. 특히 Mg기 벌크금속유리(BMG)에 대하여 주로 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ 합금과 Cu의 일부를 Ag로 치환시킨 $Mg_{65}Y_{10}Cu_{15}Ag_{10}$ 합금에서 상세한 연구를 하였다.

Mg기 합금은 본질적으로 비정질화 하더라도 가혹한 환경에서는 견디지 못하므로 주로 붕산염완충용액(pH=5 또는 8.5) 및 0.1M NaOH 수용액 중에서의 부식을 조사하였다. 그 결과 $pH \geq 6$ 의 경우에는 안정된 부동태피막을 형성하나 피막이 두꺼운 다공질이고 $pH=5$ 의 약산성이 되면 피막이 불안정해지고 용해되었다.

Zr기 합금에 대하여는 Fe기 합금($Fe_{57}Co_8Ni_8Zr_{10}Si_4B_{13}$)을 레이저 법으로 표면 피복하여 만들고 내식성을 평가 보고하였다. 이 합금은 Al, Si, B을 함유하고 있고 내식원소인 Zr은 10%정도밖에 함유하지 않아 조성으로 봐서도 높은 내식성은 기대할 수 없었다.

Be을 넣은 Zr기 합금에 대하여 Schroeder 등이 부식피로에 대하여 0.5M NaCl 수용액 중에서 시험하고 대기 중과 순수 중에서의 결과와 비교한바 식염수 중에서 심한 부식피로를 보이는 것을 확인하였다. 또 Schennach 등은 염화물이온 등 부식성이온을 포함하지 않은 수용액 중에서는 피막표면에 BeO가 우선적으로 생성되는 것을 발견했다.

일본에서는 물질재료기구의 Hiromoto 등이 Zr기 BMG합금을 생체재료로서 사용하기 위한 기초연구를 보고했고 기타는 모두 Sendai 그룹에 의한 연

구뿐이다.

다. 마이크로 성형용 금속 소재로서의 BMG 연구동향

고체 상태에서의 제조도 가능한 것으로 알려져 있지만 대부분의 경우 비정질합금은 액상의 합금이 용점(melting point) 이하로 냉각되는 동안, 과냉각 상태에서 결정화(crystallize)되지 못한 채 그대로 응고(solidification)된 것으로서 기계적, 화학적 특성이 향상되고 전자기적 특성이 우수하다. 따라서 1980년대 초부터 꿈의 신소재로 많은 관심을 받아왔으나 제조 기술의 어려움 등으로 인해 실제적인 활용은 많이 이루어지지 못하여 왔다.

그러나 1988년 이래로 미국, 일본 등 기술 선진국에서 비정질 구조를 얻기 위해 임계냉각속도가 낮은 다성분계 합금들을 발견하고 최대 100mm의 두께를 갖는 비정질 소재를 제조하고, 비정질 분말이나 리본(ribbon)을 이용하여 벌크 비정질합금을 제조하기 위한 기술들을 개발함으로써 신 기능성 엔지니어링 소재로의 응용 가능성도 증대되고 있다. 뿐만 아니라 기존의 melt spinning 법에 의해 제조된 비정질 합금과는 달리 벌크 비정질 합금의 경우 유리전이온도(Tg)와 결정화온도(Tx) 사이, 즉 과냉각 액상 영역이 비교적 넓은 합금들이 보고됨으로써 극미세 부품 성형에의 활용 가능성이 대두되었다.

과냉각 액상 영역에서 벌크 비정질 합금은 비교적 빠른 변형속도에서도 유사 초소성 (superplastic-like) 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성은 비정질 합금 변형이 고분자의 변형과 유사한 뉴턴 점성 유동 (newtonian viscous flow) 거동을 나타내기 때문이다. 즉 변형에 대한 합금의 저항력은 소재의 변형률 속도에 비례하며 $\tau = \eta \dot{\epsilon} m$ 으로 나타내어진다. 여기서 τ 는 합금의 전단 유동응력, $\dot{\epsilon}$ 는 변형률 속도이며 η 는 점성도(viscosity)이고 m 은 변형률 속도 민감도이다. 여타의 결정 금속과는 달리 벌크 비정질 합금은 매우 높은 m 값을 보이며 이는 소재의 파단 (failure) 없이 큰 변형량을 얻을 수 있음을 의미한다. 벌크 비정질 합금의 경우 일반적으로 고분자 소재 보다는 훨씬 큰 점성도(viscosity)를 갖지만 적절한 응력과 온도 제어를 통해 극미세 부품의 성형이 가능한 것으로 보고된 바 있다. 특히 비정질합금은 일반적인 결정질 합금과는 달리 장범위 규칙성의 결정구조를 갖지 않기 때문

에 이론적으로는 원자크기의 나노 성형가공이 가능하다.

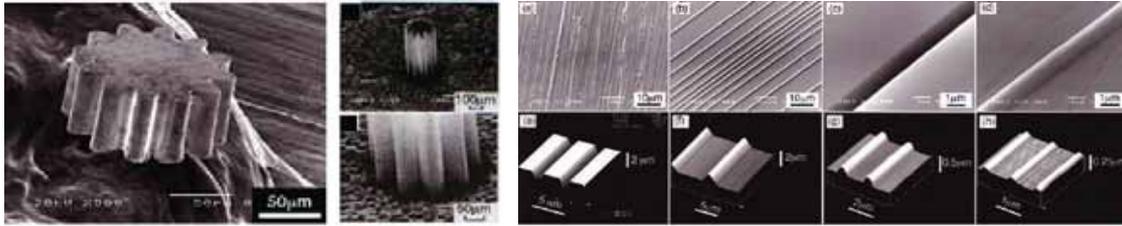
앞서 언급한 바와 같이 극미세 부품 성형에 벌크 비정질 합금을 적용할 수 있음에도 불구하고 아직까지 해결해야 할 많은 기술적인 문제점들을 안고 있는 것도 사실이다. 무엇보다 과냉각 액상영역에서 벌크 비정질 합금의 점성 유동 거동 및 그 기구 (mechanism)에 대한 이해가 선행되어야 할 것이다. 많은 연구가 활발히 진행되고 있음에도 불구하고 현재까지 과냉각 액상영역에서 벌크 비정질 합금의 변형 기구에 대한 충분한 이해가 이루어지지 못하고 있으며, 결과적으로 점성 유동 거동을 표현하는 정량적 구성방정식이 부족하고 극미세 성형 공정 해석, 공정 조건 최적화 및 성형 한계 설정 등에서 많은 어려움을 겪고 있는 실정이다. 하지만 최근 국내외적으로 free volume 모델을 비롯하여 VFT 점성도식, Cohen-Grest 모델, transient state 이론, fictive stress 모델 등이 제안되고 있으며 이들 모델을 이용하여 극미세 성형 공정에 대한 컴퓨터 시뮬레이션이 시도되고 있다.

이외에도 벌크 비정질 합금의 열적, 물리적, 화학적 특성에 대한 많은 연구가 요구되고 있으며 더불어 소재의 인성 (toughness)을 향상시키기 위한 꾸준한 연구도 필요하다. 뿐만 아니라 과냉각 액상 영역에서 벌크 비정질 합금의 결정화가 발생하기 때문에 이들 합금의 온도 및 변형에 따른 결정화 거동에 대한 연구도 함께 진행되어야 한다. 그 외에 극미세 부품 성형시 합금 표면과 금형간의 마찰 현상은 실제 성형 공정에서 중요한 사항이 되기 때문에 이와 관련된 분야도 세심한 연구가 진행되어야 할 것이다.

벌크 비정질 합금을 이용한 극미세 부품 성형은 일본에서 가장 활발히 진행되고 있다. 일본의 경우 통상의 금속성형 기술을 이용한 극미세 금속 부품 성형 기술이 차세대 생산 기반 기술임을 인식하고 1990년대 초반부터 연구 개발에 매진하고 있다. 비정질합금의 우수한 기계적 특성과 더불어 마이크로 규모에서의 소재의 균질성(homogeneity) 및 우수한 성형성(formability) 등을 이용하여 MEMS(Micro- Electro-Mechanical System) 등 미세 전자기 부품용 소재로 활용하기 위한 노력이 진행된 바 있으며, <그림 2-5>에서 보여주는 바와 같이 마이크로 기어 및 마이크로 기어 샤프트 (shaft), V자형 극미세 패턴, 자동차 차체 형상의 마이크로 점진성형(incremental forming), DVD와 같은 데이터 저장 매체용 미세 패턴 형성 등에 벌크 비정질 합금을 활용한 바

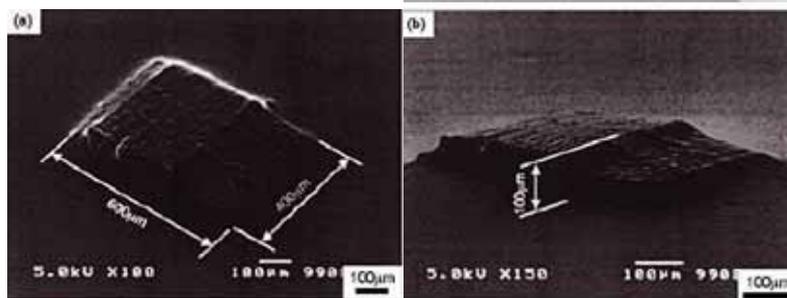
있다.

<그림 2-5> 벌크 비정질 합금 활용 사례

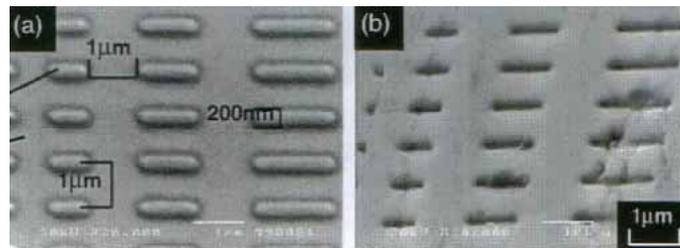


마이크로 기어 및 기어 샤프트

V자형 극미세 패턴



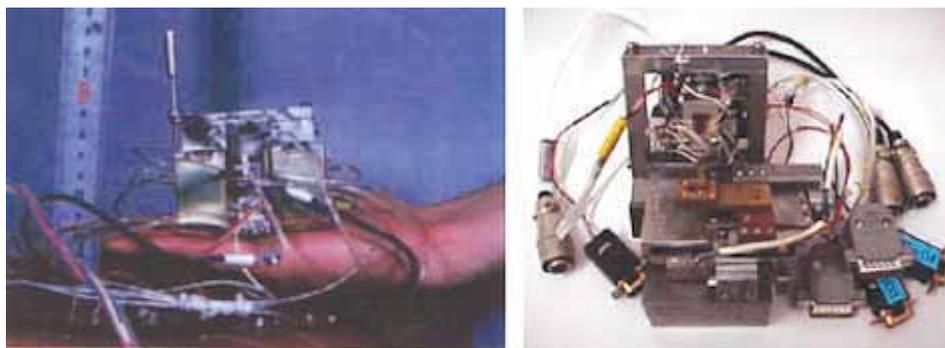
자동차 차체 형상의 마이크로 점진 성형품



DVD와 같은 저장 매체용 극미세 패턴 형성

이러한 연구는 <그림 2-6>에 보여주는 바와 같이 극미세 성형에 필요한 마이크로 압출 장치, 마이크로 점진성형장치 등의 개발과 함께 이루어졌다.

<그림 2-6> 마이크로 압출(좌) 및 마이크로 점진성형 장치(우)



또한 최근에는 박막의 벌크 비정질 합금 소재를 이용하여 3차원 마이크로 성형에 대한 연구를 수행하고 있다. 박막 금속 유리의 성형은 소둔법, 가열 변형법 및 변형가열법 등의 다양한 방법을 통해 시도하고 있으며 모두 과냉각 액상영역에서 벌크 비정질 합금의 점성 유동 특성을 활용한 기술이다. 이러한 기술을 활용하여 마이크로 액추에이터용 마이크로 스프링, 마이크로 블로우 성형을 통한 중공형 미세 구조체, 집적화 마이크로 프로브 (probe) 등의 제조에 응용을 시도하고 있다.

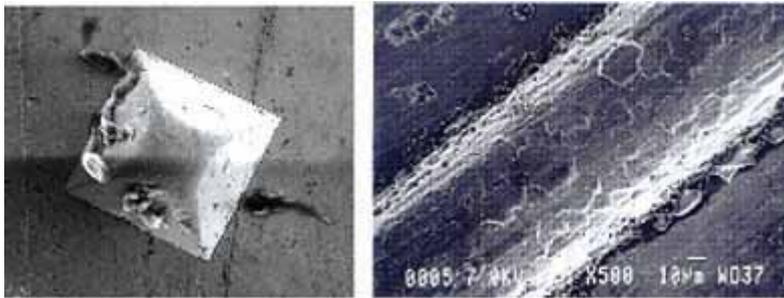
마이크로 형상 성형 분야는 유럽 등에서도 발전되고 있는 기술로서 특히 유럽에서는 EU Framework Program 6 stage(FP6)의 프로그램으로 수행하고 있다. 본 프로그램에는 영국, 프랑스, 독일뿐 아니라 스페인, 이탈리아, 스웨덴, 헝가리, 슬로베니아, 불가리아, 오스트리아 등 총 15개 유럽 국가들이 참여하여 마이크로 금속 형상 성형에 관련된 장치 시스템 분야뿐 아니라 nano-structured 금속, 형상기억합금 및 BMG와 같은 신금속을 활용한 극미세 형상 제조 기술과 이들 신금속의 특성 분석(characterization)도 포함하고 있다. 본 프로그램은 크게 공정(processing), 작업 툴(tooling) 및 표면관련기술(surfaces)의 3 분야로 나뉘어 있다. 'Processing' 분야에서는 마이크로 기계 가공에서부터 마이크로 벌크 forming 및 hot embossing 공정까지 신공정, 신소재에 대한 각 공정 기술간의 격차, 상호 공정 조합 및 한계, 소재의 characterization 등을 수행한다. Tooling 분야는 마이크로 옵틱스, microfluidics 및 센서, 액추에이터 적용에 필요한 극미세의 툴 및 관련 삽입물의 형상 크기, 표면 조건 및 aspect ratio 등과 관련하여 현재의 기술적 한계를 극복하기 위한 새로운 툴 제조 기술을 제안하기 위해 EDM, ECM, UP milling 등을 포함한 기술들을 연구하고 제조하기 위한 분야이다. 'Surfaces' 분야는 표면 마모(wear), 마찰(tribology), 표면색, 표면촉각 등을 제어하기 위한 분야로서 레이저, PVD 및 관련 표면처리 기술에 대한 연구를 수행한다.

한국기계연구원에서는 극미세 부품 성형을 위해 마이크로 스템핑 및 마이크로 압출 장치(<그림 2-7>를 자체 제작하여 보유하고 있으며 약 2년여 전부터 벌크 비정질 합금의 극미세 패턴 성형 기술에 대한 연구를 수행하여 피라미드 형상의 패턴과 V자 및 U자형 패턴의 성형을 시도하고 있다.

<그림 2-7> 마이크로 스템핑(좌) 및 마이크로 압출 장치(우)



<그림 2-8> 피라미드 및 V자형 패턴



라. 벌크 비정질합금 제조 기술 동향

벌크 비정질합금은 크게 응고(solidification)법과 합체(consolidation)법의 2가지 방법을 통해 제조할 수 있다.

합체법은 비정질합금 분말을 이용하여 벌크 소재를 제조하는 방법으로서 충격합체(shock consolidation), 폭발성형(explosive forming), 분말소결(sintering), 열간압출 및 압연(hot extrusion and hot rolling) 등의 방법이 이에 속한다.

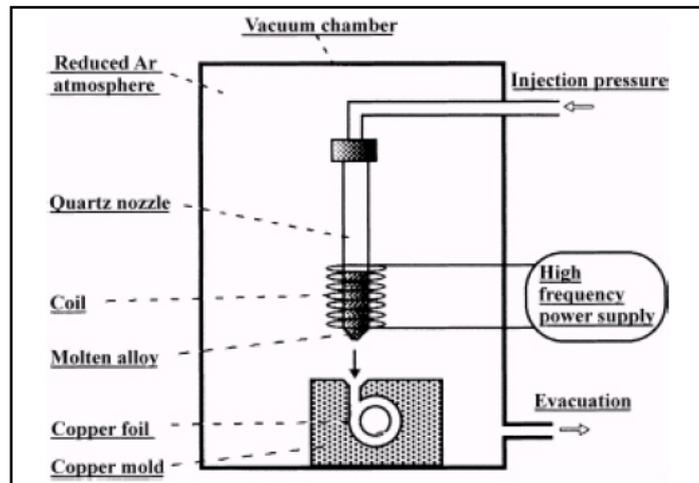
충격합체법은 분말합금 중합체에 충격파를 가함으로써 파동이 입자 경계를 따라 전달되고 입자 계면에서 에너지 흡수가 일어나며, 이때 흡수된 에너지가 입자 표면에 미세한 용융층을 형성함으로써 벌크 비정질합금을 생산하는 방법이다. 이때 생성된 용융층은 입자내부로의 열전달을 통해 비정질상태를 유지할 수 있도록 충분히 빠르게 냉각되어야 한다. 이 방법을 통해 비정질합금 본래 밀도의 99%까지의 충전밀도를 갖는 벌크 비정질합금을 제조할 수 있었으며 충분한 기계적 특성을 얻을 수 있었다. 폭발성형법은 충격합체법과 유사한 방법으로서 Hopper 등은 이 방법을 이용하여 비정질합금 막대

및 실린더를 성공적으로 제조하였다.

열간 압출 및 압연법은 고온에서 비정질합금의 유동성을 이용한 것으로서 Shingu 등에 의해 최근 제안되었는데, 이 방법에 의하면 재킷(jacket)에 비정질합금 분말을 채운 후 T_g 근처의 온도까지 가열하고 압연하고, 압연성형 후 급냉시킴으로써 충분한 밀도와 강도를 갖는 벌크 비정질합금을 얻을 수 있다.

응고법에는 구리합금 몰드주조법(copper mold casting), 고압 다이캐스팅(high pressure die casting), 아크용해(arc melting), 일방향 용해(unidirectional melting), 스퀴즈 캐스팅(squeez casting), 스트립 캐스팅 등 대부분의 주조 및 용해법이 이에 해당한다. 응고법에 의한 비정질합금의 제조 연구는 그 역사가 매우 짧지만 그럼에도 불구하고 많은 발전과 관심을 유발하고 있다. <그림 2-9>에 구리합금 몰드주조법에 의해 링(ring) 형태의 비정질합금을 제조한 장치의 개략도를 보여주고 있다.

<그림 2-9> 구리합금 몰드주조법에 의한 비정질합금 제조 장치 개략도



자료 : 나영상 외, 엔지니어링 소재로서 벌크 비정질합금 개발 및 응용연구 동향, 기계와 재료, 14(3), 2002.

<표 2-3> 벌크 비정질합금의 최대 두께(t_{max}) 및 임계냉각속도(R_c)

합금 시스템	t_{max} (mm)	R_c (K/sec)
Ln-Al-(Cu,Ni)	$\cong 10$	$\cong 200$
Mg-Al-(Cu,Ni)	$\cong 10$	$\cong 200$
Zr-Al-(Cu,Ni)	$\cong 30$	1~10
Zr-Ti-Al-(Cu,Ni)	$\cong 30$	1~5
Zr-Ti-(Cu,Ni)-Be	$\cong 30$	1~5
Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si)	$\cong 3$	$\cong 400$
Pd-Cu-Ni-P	$\cong 75$	01
Fe-(Co,Ni)-(Zr,Hf,Nb)-B	$\cong 6$	$\cong 200$
Ti-Ni-Cu-Sn	$\cong 6$	$\cong 200$

자료 : 나영상 외, 엔지니어링 소재로서 벌크 비정질합금 개발 및 응용연구 동향, 기계와 재료, 14(3), 2002.

<표 2-3>에 몇몇 합금계에 대해 응고법에 의해 지금까지 제조된 비정질합금의 최대두께(t_{max})와 비정질합금으로 응고되기 위한 임계냉각속도(R_c)를 보여주고 있다.

Pd-Cu-Ni-P 합금의 경우 t_{max} 값이 75mm에 이르렀으며 Zr-계 및 Ti-계 합금의 경우 각각 30mm, 6mm 정도에 이르렀고, Ni-계 합금의 경우 약 3mm 정도에 이르렀다.

<그림 2-10>에 응고법으로 제조된 몇몇 비정질합금을 보여주고 있다. 이들 벌크 비정질합금은 건전한 표면상태와 금속광택을 보여주고 있으며, 그 크기 도 Zr-계 합금의 경우 직경 17mm × 길이 120~600mm 정도이고 Pd-계 합금의 경우 직경 17mm × 길이 80mm 정도이다. 지금까지 얻어진 t_{max} 값이 엔지니어링 소재로서의 응용성을 확대하기에는 아직 충분하진 않지만 과거 급냉 응고법에 의해 제조된 50 μ m 정도의 리본이나 분말에 비한다면 매우 증가한 크기이며 추가적인 합금 개발을 통해 더욱 증가될 수 있을 것이다.

한편 R_c 값은 t_{max} 값과 밀접한 관련이 있는데, R_c 값이 감소할수록 t_{max} 값이 증가한다. Inoue 등은 Pd-계 합금에서 응고시 B₂O₃ flux를 흘려줌으로써 R_c 값을 1.58 K/s에서 0.1 K/s까지 감소시켰으며 이는 응고 환경의 변화를 통해 t_{max} 를 더욱 증가시킬 수 있음을 암시한다.

<그림 2-10> 단순 응고법으로 제조된 비정질합금 bar 및 원통형 블록



자료 : 나영상 외, 엔지니어링 소재로서 벌크 비정질합금 개발 및 응용연구 동향, 기계와 재료, 14(3), 2002.

제3장 시장동향 및 전망

1. 해외시장 동향분석

가. 시장규모

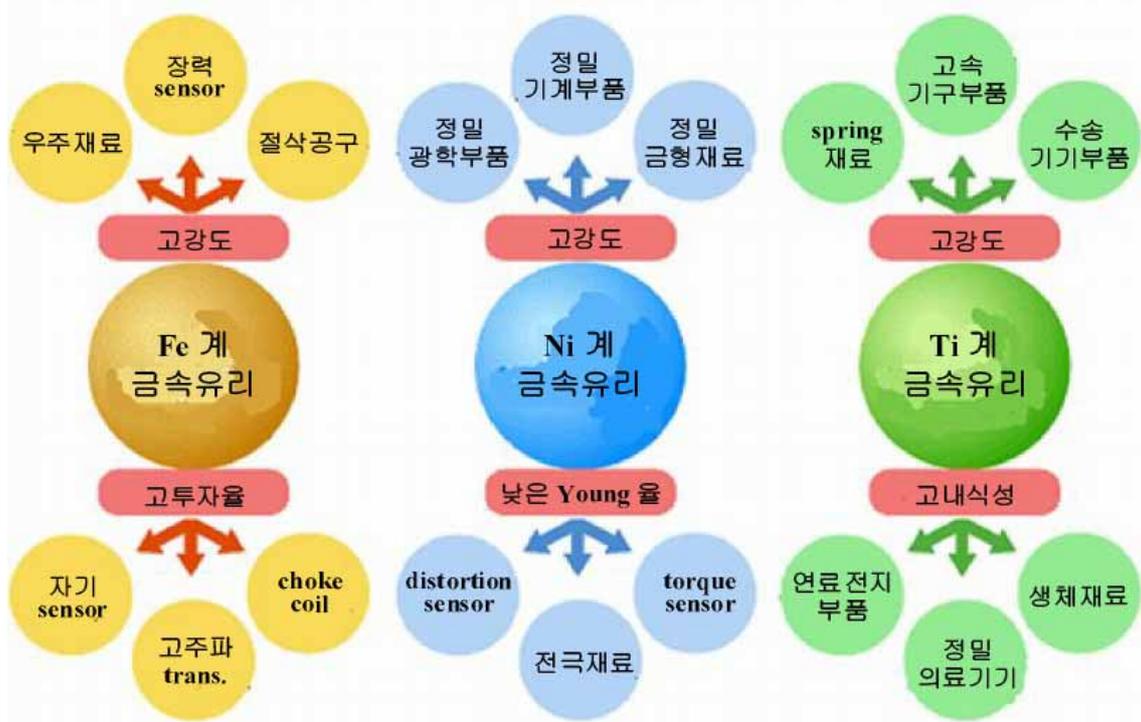
금속유리는 주조법과 조합하여 1mm~100mm 두께의 것까지 만들 수 있게 되었으며, 현재 Golf club 등의 재료로 사용되고 있으며 뛰어난 성능이 입증되었다.

도호쿠대학의 이노우에 박사는 금속재료에서 이보다 뛰어난 나노테크놀로지 미세가공재료가 없기 때문에 10년 후 금속유리는 뛰어난 점성유동성으로 인해 나노테크놀로지 분야의 기반재료가 될 것으로 전망하고 있다.

금속유리는 강도가 높고 탄성력이 있으며 녹이 쉽게 쏠지 않고 뛰어난 자기특성을 가지고 있어 앞으로 많은 산업분야에 응용이 기대되고 있다. 금속유리가 적용될 것으로 보이는 분야는 자동차, 항공기를 위시해 전동차 의자, 자전거, robot, 연료전지 부품, 정밀의료기기 등의 재료이다. 이상 설명한 금속유리의 특성으로 볼 때 그 용도는 <그림 3-1>과 같이 확대할 것으로 전망된다.

현재 금속유리의 세계시장 규모에 관한 통계자료는 공개되고 있지 않다. 하지만 일본의 NEDO(New Energy and Industrial Technology)에서는 금속유리는 2010년 이후 새로운 시장을 형성할 것으로 예상하고 있으며 그 시장 규모는 일본에서만 약 1,800억엔 이상에 이를 것으로 전망하고 있다.

<그림 3-1> 금속유리의 특성과 용도



자료 : Amorphous 금속/금속유리의 현황과 전망, 전자부품연구원, 2007.

나. 업체동향

일본정부의 산하기관인 NEDO에서는 2002년부터 2006년까지 금속유리의 제조기술에 대한 연구를 지원하였으며, 이 연구개발과제에 참여한 기업 및 연구기관으로는 Aoyama Seisakusho Co., Ltd., NEC Tokin Corporation, Kobe Steel, Ltd., Tokyo Keiso Co., Ltd., Nagano Keiki Co., Ltd., Namiki Precision Jewel Co., Ltd., Nihon Sozai Co., Ltd., Hitachi, Ltd., Fuji Heavy Industries Ltd., Makabe Giken Co., Ltd., YKK Corporation, Akita Prefectural University, 오사카대학, Gunma University, 및 도후쿠 대학 등이다.

한편 금속유리의 연구개발, 제조, 제품화하는 전문기업인 미국의 Liquidmetal Technology는 Cleveland Golf와 공동으로 리퀴드메탈 (Liquidmetal) 합금을 이용해 새로운 골프클럽 헤드를 개발하기도 하였다.

Liquidmetal Technologies는 금속유리를 이용해 탱크 파괴용 총알 개발에

도 나쳤다.

2. 국내시장 동향분석

가. 시장규모

국내에서는 Zr계 합금으로 만든 골프채가 시판되는 등 비정질 재료의 상용화 범위가 크게 늘어나고 있지만 아직은 시장규모가 통계화될 만큼 시장이 성숙하지는 못한 상태이다. 금속유리시장은 자동차 같은 기계수송 분야, 스포츠용품 등 적용범위가 넓어 오는 2010년 이후에는 약 1조원 정도의 시장이 형성될 것으로 전망되고 있다.¹⁾

나. 업체동향

(1) 아모텍

1994년 설립된 아모텍은 '비정질 연자성 합금'인 아몰퍼스(Amorphous) 사업에 뛰어들었다. 아몰퍼스는 전기적 자기적 특성이 매우 뛰어나 여러 분야 부품에 응용되지만 그 당시 국내 기업은 전무했다. 이후 아모텍은 1998년 칩 배리스터 개발에 착수하고 2000년에 양산을 시작, 2003년 애플코스, TDK 등 내로라하는 기업을 제치고 이 분야 최고 기업으로 등극했다.

(2) 한국과학기술연구원(KIST)

고강도·고연성 비정질 나노복합재료를 2005년도에 개발했다. 개발된 비정질(非定質) 금속재료는 강도와 탄성은 그대로 유지하면서도 기존 비정질 합금보다 연성이 300% 이상 높은 구리계 합금을 개발하여 쉽게 부러지지 않는 특징을 갖추고 있다. 또 400~500℃ 정도에서는 액체처럼 녹아 모양을 쉽게

1) 매일경제, MAY. 05, 2005

바꿀 수 있어, 휴대전화 케이스, 초소형 정밀부품(MEMS) 제조 등에 쓰일 것으로 보여 향후 상업적 시장 개척 가능성이 높은 것으로 평가되고 있다.

제4장 결 론

미래의 유망한 기능성합금인 비정질합금의 기술 및 산업동향에 대하여 언급하였으며, 향후 개발방향에 대하여도 간략히 소개하였다. 현재 비정질합금은 변압기, 전자부품소재로써 성공적으로 활용되고 있으며 그 외에 필터, 센서, 스포츠용품 등 활용분야가 확대되어 가고 있다.

특히 국내의 산업규모가 증가하여 다품종 기능성합금의 수요도 계속적으로 증가하고 있지만, 국내수요가 경제적인 규모에 도달하지 못하여 기존 제조공정을 이용한 설비투자 및 생산은 어려운 실정이다. 따라서 기술집약적이고 활용범위가 광범위한 비정질합금과 같은 기능성합금의 개발로써 취약한 기능성 금속소재의 기술경쟁력 향상에 기여할 것으로 판단된다.

또한 기술적 한계인 냉각속도 및 합금원소의 제한을 극복할 수 있는 기술이 개발 된다면 결정금속에 비하여 우수한 구조와 기능적 특성으로 인하여 소재의 발전에 크게 기여할 수 있을 것으로 예상되고 있다.

참고문헌

1. Amorphous 금속/금속유리의 현황과 전망, 전자부품연구원, 2007.
2. 나영상 외, 엔지니어링 소재로서 벌크 비정질합금 개발 및 응용연구 동향, 기계와 재료, 14(3), 2002.
3. 매일경제, MAY. 05, 2005
4. 금속유리의 생산 공정, 미세 구조 및 기계적 특성, 한국과학기술정보연구원, 07.10.25
5. 센티미터급 직경을 갖는 벌크 금속유리의 개발과 응용, 한국과학기술정보연구원, 07.03.19
6. 금속유리의 화학적 성질-내식성을 중심으로, 한국과학기술정보연구원, 05.07.27
7. 금속유리의 연자기 특성, 한국과학기술정보연구원, 05.05.30
8. 금속유리의 기계적 성질, 한국과학기술정보연구원, 05.05.24
9. 금속유리의 발전 경위, 한국과학기술정보연구원, 05.05.23
10. 금속유리의 구조, 한국과학기술정보연구원, 05.05.16
11. 벌크 금속유리의 응용, 한국과학기술정보연구원, 05.05.16
12. 금속유리의 정밀주조기술과 그 응용, 한국과학기술정보연구원, 04.12.23
13. 금속유리의 개발현황과 앞으로의 과제, 한국과학기술정보연구원, 04.12.16
14. F. Vollertsen, Z. Hu, H. Schulze Niehoff and C. Theiler : J. Materials Processing Technology, 151, p.70, 2004
15. M. Geiger, M. Kleiner, R. eckstein, N. Tiesler and U. Engel : Annals of the CIRP, 50/2, p.445, 2001
16. U. Engel and R. Eckstein : J. Materials Processing Technology, 125-126, p.35, 2002
17. Y. Saotome, T. Zhang and A. Inoue : Mater. Res. Soc. Symposium Proceedings, 554, p.385, 1999
18. H. S. Kim, H. Kato, A. Inoue and H.S. Chen : Acta Materialia, 52, p.3813, 2004
19. H. Kato, Y. Kawamura, A. Inoue and H.S. Chen : Materials Science

- and Engineering, A304-306, p.758, 2001
20. J. Lu, G. Ravichandran and W.L. Johnson : Acta Materialia, 51, p.3429, 2003
 21. M.D. Demetriou and W.L. Johnson : Acta Materialia, 52, p.3403, 2004
 22. M. Cohen and G. Grest : J. Non-cryst. Sol., 61, p.749, 1980
 23. A. I. Taub, Acta Metallurgica, 28, p.633, 1980
 24. H. S. Chen, H. Kato and A. Inoue : Mater. Trans, JIM, 42, p.597, 2001
 25. Y. Saotome and H. Iwazaki : J. of Materials Processing Technology, 119, p.307, 2001
 26. Y. Saotome, K. Itoh, T. Zhang and A. Inoue : Scripta Materialia, 44, p.1541, 2001
 27. Y. Saotome and T. Okamoto : J. of Materials Processing Technology, 113, p.636, 2001