[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 4, No. 8 (1994)

hcp-Mg 입자분산형 Mg-Zn-Ce계 비정질합금의 제조와 기계적 성질

김성규 · 박흥일 · 김우열 · 조상명 · 김영환* · 井上 明久** · 增本 健**
부산공업대학교 생산가공공학과, *부산공업대학교 금속공학과, **日本 東北大學 金屬材料研究所

Production and Mechanical Properties of Mg-Zn-Ce Amorphous Alloys by Dispersion of Ultrafine hcp-Mg Particles

S.G. Kim, H.I. Park, W.Y. Kim, S.M. Cho, Y.H. Kim*, A. Inoue** and T. Masumoto**
Dept. of Production & Weldding Eng., Pusan National Univ. of Technology
**Dept. of Metallurgical Eng., Pusan National Univ. of Technology*
***Institute of Materials Research, Tohoku University, Sendai 980, Japan*

초 록 Mg-Zn-Ce계 합금에서 비정질 단상 및 hcp-Mg입자분산형 비정질합금이 20～40% Zn, 0～10%Ce과 5～20%Zn, 0～5%Ce의 조성범위에서 각각 생성되었다. 초미세 hcp-Mg입자분산형 $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$비정질합금은 급속응고 또는 급속응고리본의 열처리에 의해 Mg입자의 입경을 4～20nm의 범위로 조절할 수 있었으며, 이 범위에서는 밀착굽힘이 가능할 만큼 충분한 인성을 가지고 있었다. 이 합금의 최대인장강도(σ_B)와 파단 연신율(ε_f)은 hcp-Mg입자의 체적분율에 따라서 670～930MPa, 5.2～2.0%의 범위였으며, 최대 비강도(σ_B/밀도=σ_S)는 3.6×10^5N · m/kg에 달하였다. 이와 같이 Mg입자분산형 비정질 합금의 σ_B, σ_S 그리고 ε_f의 최대치가 Mg-Zn-Ce계 비정질합금(690MPa, 2.5×10^5N · m/kg, 2.5%)보다 월등하게 높다는 것은 주목할 만 하다. 복합상 조직이 형성됨으로서 기계적 강도가 증가하는 것은 동일 조성의 비정질상보다 강한 hcp과포화 고용체의 분산강화에 기인하는 것이라고 고찰되었다.

Abstract An amorphous single phase and coexistent amorphous and hcp-Mg phases in Mg-Zn-Ce system were found to form in the composition ranges of 20 to 40% Zn, 0 to 10% Ce and 5 to 20% Zn, 0 to 5% Ce, respectively. A $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$ amorphous alloy containing nanoscale hcp-Mg particles was found to form either by melt spinning or by heat treatment of melt -spun ribbon. The particle size of the hcp-Mg phase can be controlled in the range of 4 to 20 nm. The mixed phase alloy prepared thus has a good bending ductility and exhibits high ultimate tensile strength(σ_B) ranging from 670 to 930 MPa and fracture elongation(ε_f) of 5.2 to 2.0%. The highest specific strength(σ_B/density=σ_S) reached 3.6×10^5N · m/kg. It should be noted that the highest values of σ_B, σ_S and ε_f are considerably higher than those (690MPa, 2.5×10^5N · m/kg and 2.5%) for amorphous Mg-Zn-Ce alloys. The increase of the mechanical strengths by the formation of the mixed phase structure is presumably due to a dispersion hardening of the hcp supersaturated solution which has the hardness higher than that of the amorphous phase with the same composition.

1. 서 론

최근 자동차, 항공기 등의 기계부품을 경량화하기 위하여 Al이나 Mg합금과 같은 경합금의 사용량이 증가하고 있지만, 이들 합금의 기계적인 강도는 기존의 철강재료에 비하여 상당히 낮은 수준이며 각종 부품에 요구되는 강도를 얻기 위해서는 두께를 두껍게 해야 하는 등의 문제점이 있다. 따라서 이러한 부품의 소형 · 경량화에는 가볍고 강한 재료, 즉 비강도(σ/ρ)가 높은 재료의 개발이 필수불가결한 요소라고 할 수 있다.

비강도를 높이기 위한 방법중의 하나로 급속응고에 의한 금속의 비정질화를 들 수 있으며, 1960년 Duwez등이 용융한 Au-Si공정합금을 급속응고시켜 비정질화에 성공한 이래[1] 이것을 계기로 액체금속을 급냉하여 비정질합금을 제조하기 위한 시도가 활발하게 진행되있다. 그러나 비정질합금의 초기 연구에 이용된 급속응고기술로는 미소한 박편의 시료 밖에 제조할 수 없었기 때문에 인장강도 등의 기계적 성질을 측정하는 것은 곤란하였고, 급속응고장치가 발전[2,3]됨에 따라 보다 균일한 형상의 비정질합금 제조가 가능하게 됨과 동시에 결정상태에서는 취약한 합금이 비정질상태로 되면 강인성[4,5], 연자성[5,6], 내식성[7]등 공업적으로 중요한 여러가지 우수한 특성을 가진다는 것이 알려졌다.

일반적으로 비정질합금은 결정화개시온도(T_x) 이하의 온도에서도 장시간 열처리하면 구조완화 또는 결정화가 일어나고, 그 결과 인성을 잃어 급격히 취화되기 때문에[8] 공업적인 응용이 제한되고 있다. 그러나 1970년 Masumoto등[2]은 Pd-Si계 비정질합금의 결정화 초기단계에서는 인장강도가 급격히 증대한다고 보고하였고, 그 후 Fe-Ni-Zr계 비정질합금에서도 비정질상을 부분적으로 결정화시켜 비정질상중에 bcc-Fe를 미세하게 분산시키면 인장강도나 경도가 비정질 단상에 비해 1.5배 이상이 된다[9]는 것이 알려져 비정질합금중에서도 조성에 따라서는 결정화에 의한 취화현상이 일어나지 않는다는 것이 밝혀졌다.

한편 밀도가 낮은 Al이나 Mg등의 경금속이 주성분인 비정질합금에 관한 연구도 활발하게 진행되어 Al-Ln-Ni(Ln=Y, La, Ce 등)[10], Mg-Ni-La(또는 Ce)[11] 등의 합금계에서 고강도와 고인성을 겸비한 비정질합금의 제조에 성공하였다. 그리고 이 합금들은 T_x이하의 온도에서 명확한 glass천이현상을 나타내며, 이 현상을 이용하면 비정질 분말을 온간압출하여 고강도의 비정질 bulk재를 제조할 수 있으리라 기대된다. 그러나 이 합금들은 결정화에 의해 인성을 잃어 취화되는 단점이 있고, 이것을 극복하기 위한 연구가 진행되어 일련의 Al기 합금에서 비정질 기지중에 초미세 fcc-Al입자가 균일하게 분산된 고강도 Al입자분산형 비정질합금[12~14]이 제조되기에 이르렀다.

본 연구에서는 Al(ρ=2.70)보다 더욱 가벼운 금속인 Mg(ρ=1.74)을 주성분으로 하고, 고강도와 고인성을 겸비한 Mg입자분산형 비정질합금을 제조하기 위한 기초연구로서 Mg-Zn-Ce계 합금에서 비정질 단상 및 hcp-Mg입자분산형 비정질합금이 생성되는 조성범위를 밝힘과 동시에 고강도 Mg입자분산형비정질합금인 $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$합금의 조직과 기계적 성질, 열처리에 따른 조직과 기계적 성질의 변화, Mg입자분산형 비정질합금의 파괴양상 등을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 모합금 및 시편의 제조

Mg, Zn 등의 금속은 특히 활성이 강하므로 도가니나 분위기의 선택에 유의해야 하며 또 지나치게 고온이 되지 않도록 유의하지 않으면 안된다. 따라서 본 연구에서는 Mg과 거의 반응하지 않는 BN도가니를 사용하며 분위기는 1.8기압 정도의 불활성 가스분위기하에서 고순도 Mg, Zn 및 Ce을 도가니에 장입한 후 고주파 유도 용해하여 모합금을 제조하였다.

Mg합금을 용해하는 경우 분위기가스의 종류에 따라 Mg의 손실량이 달라지며, 예를 들면 Ar가스 분위기에서 Mg의 손실량은 약 3.4wt%이고, Ar에 1%의 육불화유황가스(SF_6)를 혼합한 경우 그 손실량이 0.1wt% 이하가 되기 때문에 목표조성에서 거의 벗어나지 않는 양호한 모합금의 제조가 가능하다. 이 모합금의 표면은 얇은 산화피막으로 덮혀 있으므로 이것을 제거한 후 분쇄하여 급속응고용 시료로 사용하였다.

급속응고 리본은 single roll type 급속응고장치를 이용하여 제조하였다. 먼저 선단부에 지름 0.3~0.5㎜의 구멍을 가진 투명한 석영 nozzle에 모합금을 장입하여 10^{-2}~10^{-3}Pa 정도의 진공으로 한 후, Ar가스를 도입하여 고주파 유도가열로 시료를 용해하였다. 이 때 용해온도가 합금의 융점보다 지나치게 높으면 Mg의 증발 및 Mg과 석영 nozzle간의 반응이 심해지기 때문에 조성이 달라지거나 Si등 이물질이 혼입하게 된다. 따라서 모합금의 융점보다 100℃ 정도 높은 온도에서 29.0~78.0kPa의 Ar가스압으로 용탕을 nozzle로부터 분출시켰다.

지름 200㎜인 Cu roll을 사용하였으며, roll의 주속도는 5.2~84.0m/s, roll과 석영 nozzle의 간격은 0.4~0.6㎜, 분위기압은 2.7kPa로 하였다.

2.2 상의 동정 및 열분석

X-선 회절장치를 사용하여 비정질상과 결정질상을 동정하였으며, 본 연구에 사용한 시료는 리본상이므로 직접 유리판에 시료를 붙인 후 2°/min의 속도로 2θ가 20°에서 80°인 범위내에서 X-선 회절강도를 측정하였다.

비정질합금의 glass 천이온도(T_g), 결정화개시온도(T_x) 등의 열적 성질은 시차주사열량분석기(DSC : Perkin-Elmer DSC-2)를 사용하여 고순도 Ar가스를 100㎤/min의 속도로 흘리면서 측정하였고, 800K 이상에서의 상변태 거동 및 합금의 융점은 시차열분석기(DTA)를 이용하여 조사하였다.

2.3 기계적 성질과 미세조직 관찰

본 연구에 사용한 시료는 박판상이므로 유리판에 붙여 Micro Vickers경도 시험기를 이용하여 하중 25gf, 유지시간 20초의 조건으로 경도를 측정하였다. 인장강도는 Instron형 인장시험기를 이용하여 표점거리 20㎜, strain rate 8.3×10^{-4}/s의 조건으로 측정하였으며, 시료의 단면적은 광학현미경 또는 주사식 전자현미경을 사용하여 측정하였다. 파단면 및 표면은 S-800형 주사식 전자현미경을 이용하여 관찰하였고, 비정질상의 동정과 비정질 기지중에 분산된 Mg입자의 크기 및 분산상태는 JEM-200CX투과식 전자현미경으로, 가속전압 200kV의 조건에서 관찰하였고, 시편은 -40℃로 유지된 20% HNO_3+Methanol용액을 사용하여 전압 10V, 전류 5~10mA의 조건으로 전해연마하였다. Mg입자의 내부조직 및 비정질 기지와 Mg입자의 계면상태는 H-9000NAR형 고분해능 투과전자현미경을 이용하여 가속전압 300kV의 조건으로 관찰하였다.

그리고 Mg입자의 체적분율은 각각 체적분율이 다른 3가지 시편을 점분석법에 의해 측정한 후 DSC의 1차 피크 발열량과 비교하였고, 그 후의 시편은 이 발열량차에 의해 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 비정질상의 생성범위 및 열적 성질

그림 1은 roll의 주속도가 42.0m/s인 경우

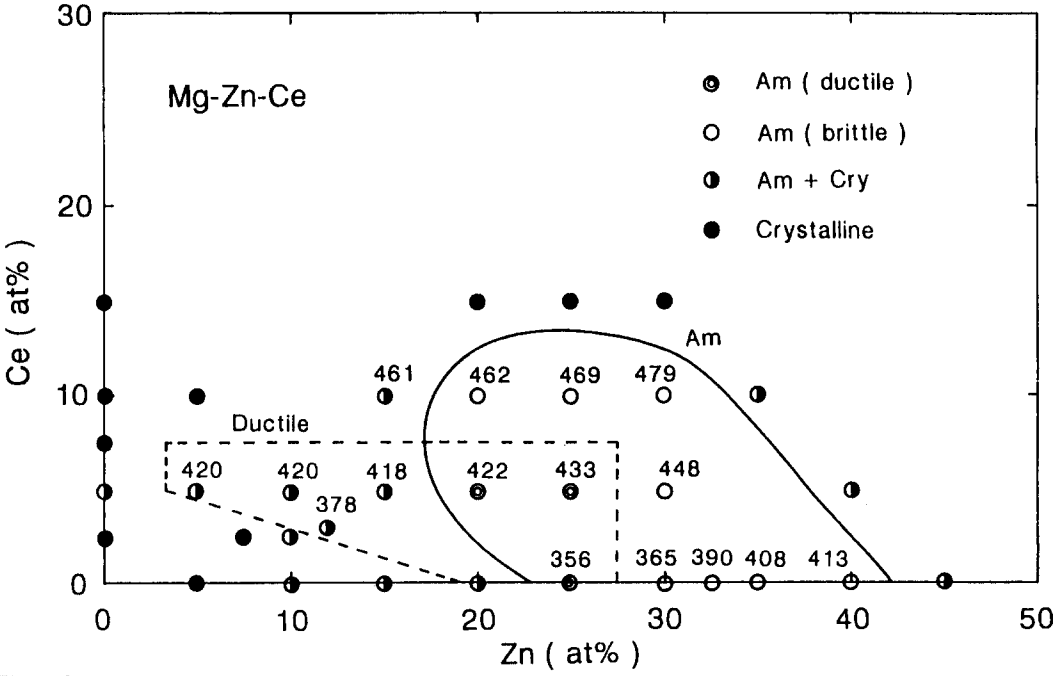

Fig. 1 Compositional range for formation of amorphous phase and the change of crystallization temperature (T_x) in rapidly solidified Mg-Zn-Ce alloys : (◎)amorphous(ductile);(○)amorphous(brittle);(◑)amorphous+crystalline;(●)crystalline.

비정질 단상 및 비정질상과 결정상의 복합조직이 생성되는 조성범위를 나타낸 것이다. 여기서 ◎은 180도 밀착굽힘이 가능한 인성을 가진 비정질 단상을, ○은 180도 밀착굽힘이 불가능한 취약한 비정질 단상을, ◑은 비정질과 결정이 혼합된 복합상을, ●은 결정상을 나타내고 있다. 그림중의 숫자는 0.67K/s의 승온속도로 가열한 경우, DSC로 측정한 각 조성의 비정질합금의 T_x이다. 그리고 이후의 조성은 모두 원자%(at%)로 나타낸다. Mg-Zn-Ce계 비정질합금은 T_x이하의 온도구간에서 glass천이현상을 나타내지 않았으며, 20~40%Zn, 0~10%Ce의 조성범위에서 비정질 단상이 생성되었고 그것에 인접해 있는 넓은 조성범위에서 비정질과 결정의 복합조직이 얻어졌다. 특히 5~25%Zn, 0~5%Ce의 조성범위에서는 180도 밀착굽힘이 가능한 인성을 가지는 비정질 단상 및 hcp-Mg입자분산형 비정질합금이 생성되었으며, Mg-Zn계 2원합금의 Mg고농도측에서 얻어지는 복상합금은 180도 밀착굽힘이 불가능한 것에 비해 3~5%Ce의 첨가로 인성을 가지게 되었다.

그림. 2는 비정질 단상합금 및 Mg입자분산형 비정질합금의 Zn량의 변화에 따른 T_x의 변화를 나타내고 있다. 그림중에 ★는 Mg입자분산형 비정질합금의 T_x이다. 비정질 단상합금에서 T_x는 Zn량이 증가함에 따라 상승하고, 그 상승률은 Ce량이 증가할수록 감소하고 있다. 또한 Ce량이 증가함에 따라서도 T_x는 상승하고 있으며, 그 상승률은 Zn에 비해서 크다. 따라서 Mg-Zn-Ce계 비정질합금에서 T_x의 조성의존성은 Zn보다 Ce의 쪽이 더 강하다고 할 수 있다. 한편 Ce량을 5%로 일정하게 고정시킨 Mg입자분산형 비정질합금에서는 Zn량이 5에서 15%까지 증가하여도 T_x는 변화하지 않고 420K의 일정한 값을 유지하고 있다. 이것은 Zn량이 증가함에 따라 Mg입자분산형 비정질합금중의 hcp-Mg의 체적분율은 증가하지만, 비정질 기지의 조성은 거의 변화하지 않기 때문이라고 생각된다.

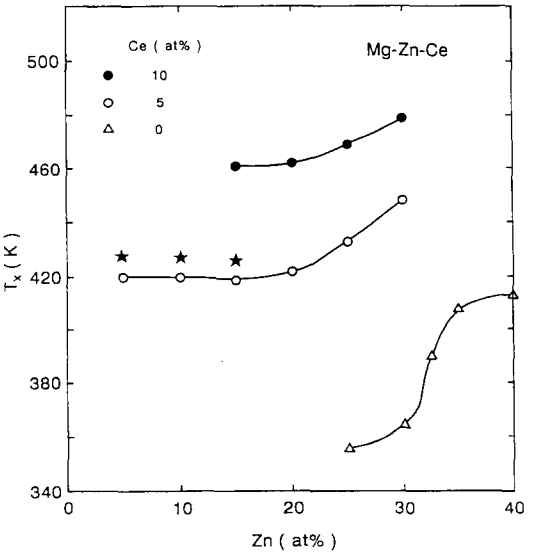

Fig. 2 Changes in T_x as a function of Zn content for Mg-Zn-Ce amorphous alloys. The asterisks represent that the alloys consisting of amorphous and hcp-Mg phases.

3.2 Mg입자분산형 $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$비정질합금의 기계적 성질

Mg-Zn-Ce계 합금중에서 가장 Mg의 농도가 높고 비강도가 높을 뿐 아니라 인성을 가진 합금인 $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$합금을 열처리에 의해 Mg입자의 체적분율을 제어하였다.

그림. 3은 열처리시간을 20초로 일정하게 유지한 경우, Mg입자의 체적분율(V_f), 영률(E), 파단강도(σ_f) 및 파단연신율(ε_f)의 열처리 온도의존성을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 373K 이하에서는 Mg입자의 체적분율이 거의 변화하지 않지만 383K부터 급격하게 증가하고 있으며, 이 온도는 DSC에서 측정된 T_x와 잘 일치하고 있다. 영율의 변화도 체적분율과 동일한 경향을 나타내고 있으며, 인장강도는 급속응고된 상태의 670MPa로부터 열처리 온도가 상승함에 따라 383K의 930MPa까지 증가한 후 감소하였다. 한편 파단연신율은 열처리온도가 상승함에 따라 5.2에서 2.0%로 감소하였다. Mg입자의 체적분율이 변화하지 않는 373K이하의 온도에서 열처리한 경우 인장강도는 증가하지만 연신율은 감소하는 것은 비정질 기지가 구조완화에 의해 보다 안정한 비정질 구조로 바뀌기 때문이라고 생각된다.

그림. 4는 열처리 온도를 373K로 일정하게 한 경우 열처리시간의 증가에 따른 Mg입자의 체적분율과 기계적 성질의 변화를 나타낸 것이다. 열처리시간이 증가함에 따라 체적분율

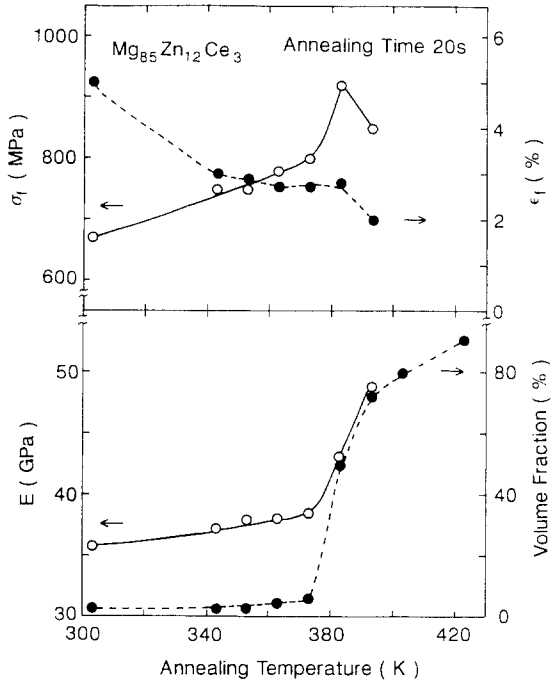

Fig. Ultimate tensile strength(σ_f), fracture elongation(γ_f), Young's modulus(E) and volume fractiion of hcp-Mg phase(V_f) as a function of annealing temperature for a melt-spun $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$ alloy(annealed for 20 s).

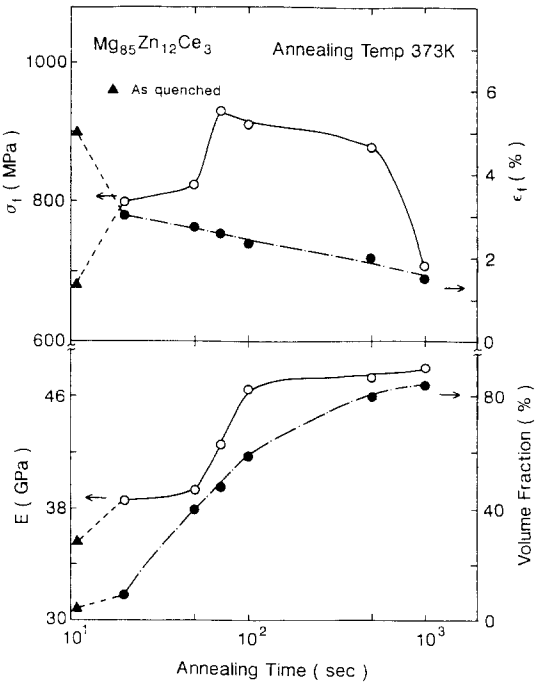

Fig. 4 Ultimate tensile strength(σ_f), fracture elongation(ε_f), Young's modulus(E) and volume fraction of hcp-Mg phase(V_f) as a function of annealing time for a melt-spun $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$ alloy(annealed at 373K).

은 5에서 80%까지 증대하고 있으며 체적분율이 40~60%에서 영율이 급격히 증가하여 47GPa의 일정한 수준을 유지하였다. 반면에 인장강도는 체적분율의 증가와 더불어 증대하여 체적분율이 50%에서 최대치인 930MPa을 나타낸 후 감소하였으며, 연신율은 열처리시간이 증가함에 따라 거의 직선적으로 감소하였다. 이 합금에서의 최대인장강도치인 930MPa은 기존 결정질 Mg-Zn계 합금에서의 최대치인 300MPa의 3.1배에 달하는 높은 값이다.

비정질 기지중에 나노 미터 크기의 결정입자를 균일하게 분산시킨 복합합금의 인장강도, 영율 등의 기계적 성질이 비정질 단상합금에 비해 높은 값을 나타내는 것은 Pd-Au-Si 및 Pd-Cu-Si계 합금[4,15]에서도 보고되어 있는 현상으로, Weaire등[16]은 전단변형에 따른 내부원자의 변위차에 기인하는 것이라고 해석하고 있다. 그러나 최근 Kim등[12~14]에 의한 일련의 Al입자분산형 비정질 합금에 관한 연구결과에 의하면 비정질 기지중에 석출한 나노 미터 크기의 Al입자는 내부결함을 거의 포함하지 않는 완전결정에 가까운 구조를 가지고 있는 것이 확인되었다. 완전결정구조인 whischer는 지금까지 알려진 물질중 이상강도에 가까운 유일한 것으로 비정질 기지중에 분산한 입자도 이것에 필적할 만한 고강도를 나타낼 가능성이 높다고 생각된다.

3.3 미세조직과 파면관찰

그림. 5는 급속응고리본과 383K에서 20초간 열처리한 시료의 DSC곡선을 나타낸다. 383K에서 열처리한 경우 제1발열 피크가 작아짐과 동시에 T_X도 저하하지만, 제2, 제3발열 피크는 급속응고리본과 동일하다. 각 피크에서 생성되는 상을 X-선 회절시험에 의해 조사한 결과를 그림. 6에 나타내며 제 1발열 피크에서의 생성상은 Mg임을 알 수 있다. 그리고 비정질 기지중에 Mg입자가 분산된 상태

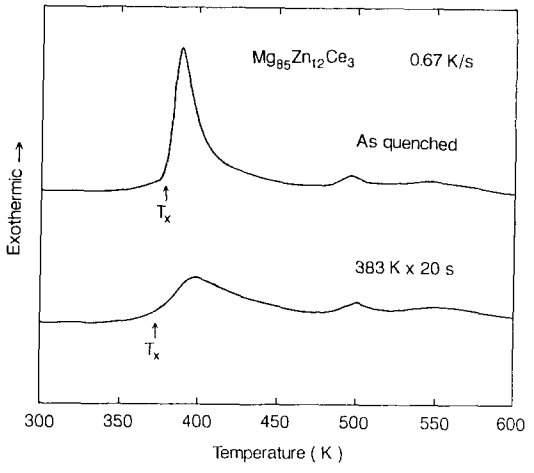

Fig. 5 DSC curves of a $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$ alloy in as quenched state and annealed for 20s at 383 K.

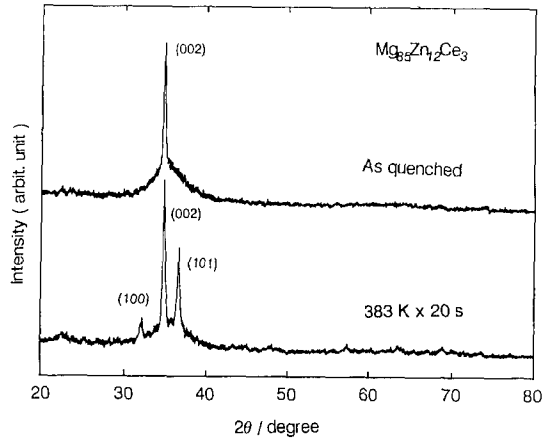

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of a $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$ alloy in as-quenched state and annealed for 20s at 383K.

를 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다. 사진. 1는 급속응고한 상태의 TEM사진으로 약 4nm입경의 결정이 비정질 기지중에 균일하게 분산되어 있으며, (c)의 전자회절도형으로부터 구한 격자상수는 a_0=0.324nm, c_0=0.517nm이고 그 결정상이 Mg의 과포화고용체임을 알 수 있다. 이것을 383K에서 열처리하면 사진. 2와 같이 Mg의 체적분율이 현저하게 증가하고 그 입경도 4nm에서 20nm로 증대함과 동시에 입자간 거리는 10nm에서 5nm로 감소하였다.

이 Mg입자의 내부조직 및 비정질 기지와 Mg입자의 계면상태를 고분해능 투과전자현미경에 의해 보다 상세하게 조사하여 그 결과를 사진. 3에 나타낸다. 약 4nm입경의 Mg입자가 비정질 기지중에 분산되어 있고, 그 입자내에는 규칙바르게 나열된 플린지 콘트라스트가 보인다. 입자내의 플린지 콘트라스트의 흩트러짐이 보이지 않는 것으로 미루어 이 입자는 내부결함을 거의 포함하고 있지 않다고 생각할 수 있다. 이와 같이 Mg입자중에 내부결함이 존재하지 않는 것은, 결함이 나노 미터 크기의 입자중에 존재하는 것 보다 입자와 비정질 기지의 계면에서 소멸하는 편이 에너지면에서 유리하기 때문이라고 생각된다.

사진. 4는 $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$합금의 파단면조직을 나타낸 것으로 (a)의 급속응고리본의 파단면에서는 점성유동에 의한 것이라고 생각되는 길게 늘어난 ledge모양이 관찰되고 있으며, 이 합금이 연성이 풍부하다는 것을 시사하고 있다. (b)의 383K에서 열처리한 시료의 경우에도 맥상파면과 평활파면이 보이고, 맥상부분은 인장방향으로 길게 늘어나 점성유동이 일

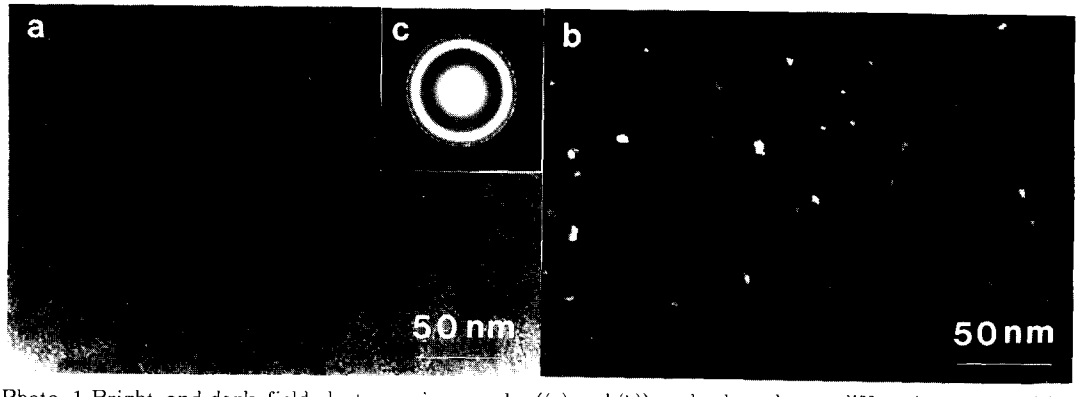

Photo. 1 Bright-and dark-field electron micrographs ((a) and (b)) and selected area diffraction pattern (c) of a melt-spun $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$ alloy.

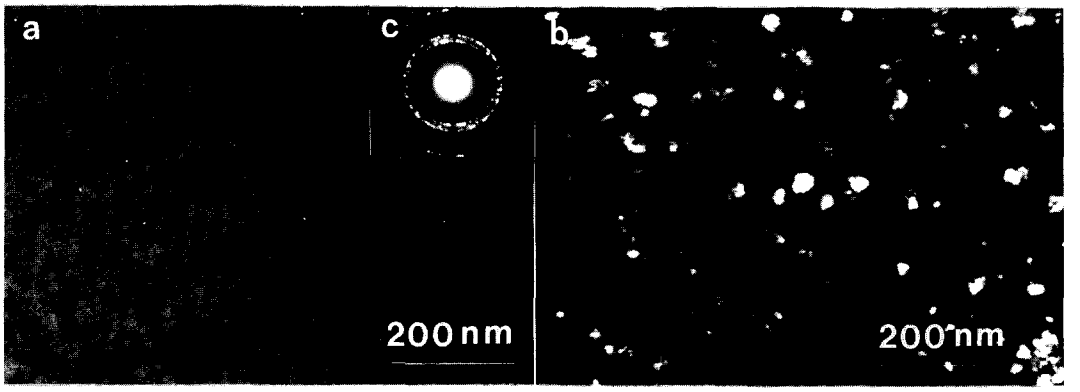

Photo. 2 Bright-and dark-field electron micrographs ((a) and (b)) and selected area diffraction pattern (c) of a melt-spun $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$ alloy annealed for 20s at 383K.

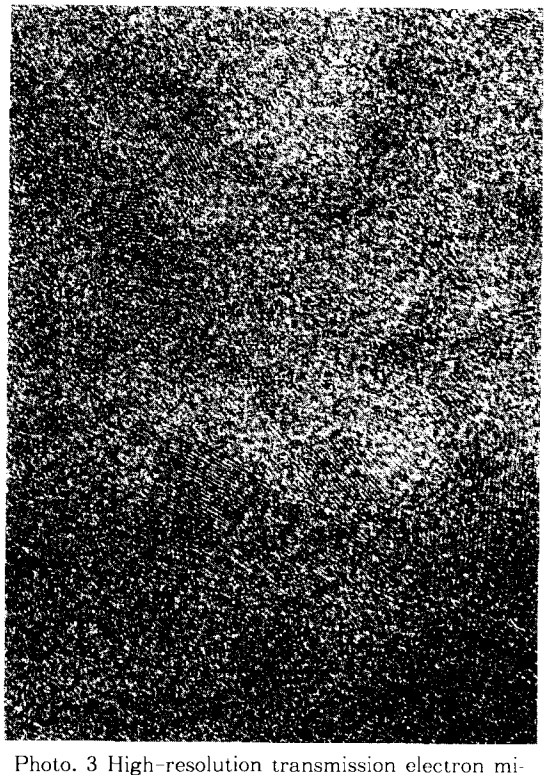

Photo. 3 High-resolution transmission electron micrograph of a melt-spun $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$ alloy.

어났음을 시사하고 있다. 이러한 파면의 양상은 Leamy 등[4]의 보고와도 잘 일치하고 있으며, 비정질 단상합금과는 상당히 다른 파괴양상을 나타낸다. 이러한 차이점은 비정질 기지중에 균일하게 분산된 Mg입자가 국부전단변형의 저항으로 작용하고 최종파괴단계에서의 국부단열가열을 야기시킴으로서 비정질 기지의 점성유동을 촉진시키기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

이상과 같이 Mg-Zn-Ce계 합금에서 비정질 단상과 Mg입자분산형 비정질상의 생성범위를 밝히고, 양호한 인성을 나타내는 Mg입자분산형 비정질합금인 $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$합금의 기계적 성질과 미세조직의 열처리에 따른 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 비정질 단상은 20～40at%Zn, 0～10at%Ce의 조성범위에서 생성되었으며, T_x 이하의 온도구간에서 glass천이현상을 나타내지 않았다. 또한 5～20at%Zn, 0～5at%Ce의 조성범위에서는 180도 밀착굽힘이 가능한 인성을 가진 Mg입자분산형 비정질합금이 생성되었다.

2. Mg입자분산형 비정질합금중 최고의 강도는 $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$합금에서 얻어졌으며, 이 합금중에 분산된 Mg입자의 입경은 열처리 조건에 따라서 3～20nm의 범위였고 Mg입자의 체적분율이 50%까지 증가함에 따라 인장강도는 670MPa에서 930MPa로 증대한 후 감소하였다.

3. Mg입자분산형 비정질합금의 파단면은 비정질 단상합금의 맥상파면과는 달리 점성유동에 의한 것이라고 생각되는 인장방향으로 길게 늘어난 ledge모양이 관찰되었다.

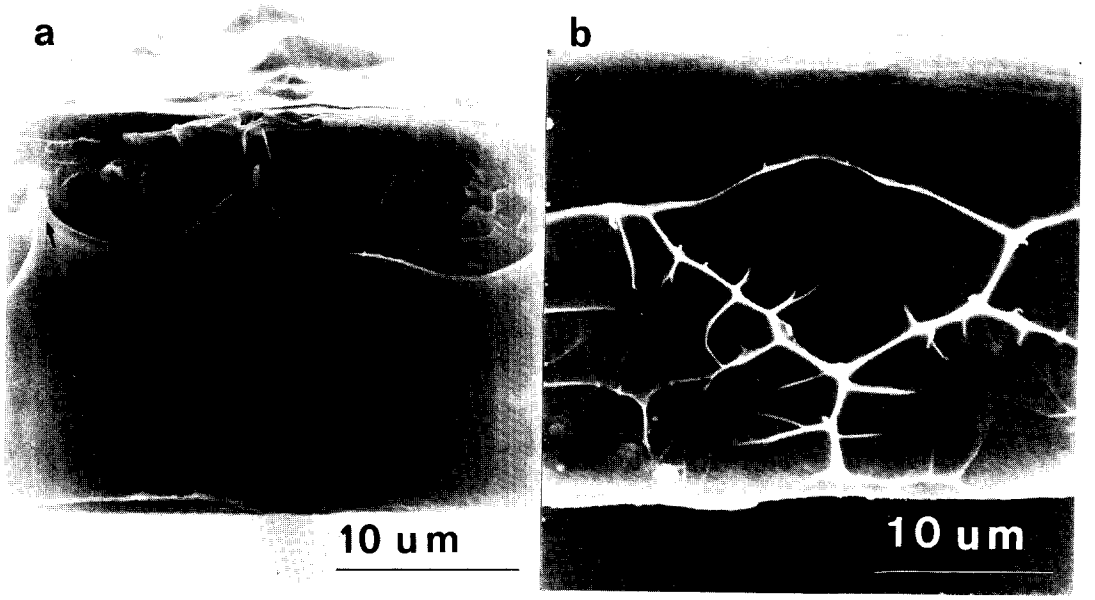

Photo. 4 Scanning electron mirographs showing the tensile fracture surface appearance of a melt-spun $Mg_{85}Zn_{12}Ce_3$ alloy consisting of amorphous and hcp-Mg phases. (a) as-quenched (b) annealed for 20s at 383K.

5. 참고문헌

1. P. Duwez, R.H. Willens and W.Klement : J. Appl. Phys., 31, 36(1960).
2. T. Masumoto and R. Maddin : Acta Met., 19, 725(1971).
3. H.S. Chen and C.E. Miller : Rev. Sci. Instr., 41, 1237(1970)
4. H.J. Leamy, H.S. Chen and T.T. Wang : Met. Trans., 3, 699(1972).
5. 奈賀, 橋本, 增本 : 日本金屬學會誌, 38, 835 (1974).
6. H. Hujimori, T. Masumoto Y. Obi and M. Kikuchi : Jpn. J. Appl. Phys., 13, 1889 (1974).
7. T. Egami, P.J. Flanders and C.D. Graham, Jr. : Appl. Phys. Lett., 26, 128(1975)
8. H.S. Chen and D.E. Polk : J. Non-Crystalline Solids, 15, 174(1974).
9. A. Inoue, H. Tomioka and T. Masumoto : Jpn. J. Appl. Phys., 27, L479(1988)
10. A. Inoue, T. Masumoto, K, Ohtera and K. Kita : Proc. 1st Japan, Intern. SAMPE. Symposium, 28, 7(1989).
11. A. Inoue, K. Ohtera, K.Kita and T. Masumoto : Jpn. J. Appl. Phys., 27, L2248 (1988).
12. Y.H. Kim, A. Inoue and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, 32, 331(1991).
13. Y.H. Kim, A. Inoue and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, 31, 747(1990).
14. Y.H. Kim, a. Inoue and T. Masumoto : Mater. Trans., JIM, 32, 599(1991).
15. H.S. Chen, H.J. Leamy and M. Barmatz : J. Non-Crystalline Solids, 5, 444(1971).
16. D. Weaire, M. Ashby, J. Logan and M.J. Weins : Acta Met., 19, 779(1971).