

벌크 아몰퍼스 소재의 분말야금 공정기술 동향

김휘준* · 배정찬 · 김도향^a

한국생산기술연구원 신기능소재팀, ^a연세대학교 금속시스템공학과

Powder Metallurgy Process in Bulk Amorphous Alloys

Hwi-Jun Kim*, Jung-Chan Bae and Do-Hyang Kim^a

New Functional Materials Team, Korea Institute of Industrial Technology,

^aCenter for Non-crystalline Materials, Yonsei University

요 약: 본고에서는 고유한 원자구조에 기인한 우수한 특성으로 인해 구조재료 및 기능재료로서 그 활용이 기대되고 있는 벌크 아몰퍼스 소재에 있어 온간압출, 온간압연, 방전 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering) 등 과냉각액체온도구간에서의 점성유동을 이용한 고화성형 공정의 최근 기술동향에 대해 간략히 소개했다.

주요어: 벌크 아몰퍼스, 과냉각액체 온도구간, 온간압출, 온간압연, 방전 플라즈마 소결

1. 서 언

벌크 아몰퍼스 합금은 원자구조 배열의 그 고유한 성질에 의해 결정질 합금에 비해서 고강도, 내마모성, 우수한 자기특성, 고 내식성 등의 우수한 재료특성을 가지고 있어 구조재료뿐만 아니라 기능재료로서 상업적 활용에 많은 연구가 수행되고 있다¹⁾. 최근에, 10 mm이상의 높은 비정질형성능(GFA, Glass Forming Ability)을 갖는 벌크 아몰퍼스 합금들이 표 1에서 보는 바와 같이 Zr-, Cu-, Fe-, Mg-, Co-, Pd-, Pt-기저 합금계에서 개발되고 있다. 그러나 액상으로부터 비정질상을 유지하기 위해서는 그림 1에서 보는 바와 같이 빠른 응고속도가 요구되기 때문에 실제 상업적 적용에 있어 형상을 부여하는 데 현재까지는 매우 제한적이다. 한편, 과냉각액체 온도구간($\Delta T_x = T_x - T_g$, 여기서 T_g 는 비정질전이온도, T_x 는 결정화온도)에서 대규모의 점성유동 및 원자확산을 이용할 경우, 분말로부터 이론밀도에 가까운 벌크 아몰퍼스 성형체를 제조할 수 있다. 이러한 제조방법은 벌크 아몰퍼스 합금의 비정질형성능(GFA)으로 부터 대형 벌크 아몰퍼스 부품을 제조할 수 있다는 장점을 보여주고 있다²⁾. 벌크 아몰퍼스의 상용화를 촉진하기

위해서는 비교적 경제적인 합금원소로 구성된 합금계에 대해 벌크화 공정을 적용하여 우수한 특성 및 경제성을 동시에 확보하는 것이 요구된다. 즉, 액상 성형 공정을 적용하기 어려운 비교적 낮은 비정질형성능의 벌크 아몰퍼스 합금을 분말로 제조한 다음 과냉각 온도구간에서 초소성 특성을 이용하여 봉재, 판재, 튜브재 등의 중간재로 대량 생산한다면 벌크 아몰퍼스의 산업적 활용을 확대할 수 있을 것으로 기대된다.

국내에서도 1990년대 중반부터 벌크 아몰퍼스 합금의 합금설계 및 응용에 대한 연구를 시작하여 합금설계의 경우 주로 Ni-, Cu-, Mg-, Ti-, Fe-기저 합금계에 대해 연구를 집중하고 있으며, Ni-, Cu-, Fe-기저 합금계에 있어 최대 8 mm의 비정질형성능을 갖는 벌크 아몰퍼스 합금계를 확보하고 있어 이들 합금계에 대해서는 급속응고 및 분말야금 공정에 의한 실용화에 관심이 집중되고 있다¹⁻⁵⁾. 한편, 벌크 아몰퍼스 소재의 가공공정에 대한 연구는 4~5년 전부터 체계적인 연구가 수행되고 있으며, 일부 스트립캐스팅에 의한 벌크 아몰퍼스 박판제조에 대한 연구를 제외하고는 대부분의 연구가 분말을 활용하여 온간압출, 온간압연, 방전소결(Spark Plasma Sintering), 등

Table 1. Thermal parameters of $\Delta T_x(T_x - T_g)$, T_g/T_l and $\gamma[T_x(T_g + T_l)]$ for bulk amorphous alloys with glass forming ability of over 10 mm

Alloy composition (at%)	Tg(K)	Tx(K)	Tl(K)	$\Delta T_x(K)$	Tg/Tl	γ	dc(mm)
Zr ₅₅ Al ₁₀ Ni ₅ Cu ₃₀	690	780	1100	90	0.627	0.436	30
Zr ₅₀ Cu ₄₀ Al ₁₀	703	780	1150	77	0.611	0.421	10
Zr _{41.2} Ti _{13.8} Cu _{12.5} Ni ₁₀ Be _{22.5}	625	705	937	80	0.667	0.451	50
Cu ₄₆ Zr ₄₂ Al ₇ Y ₅	672	772	1113	100	0.60	0.432	10
Cu ₄₂ Zr ₄₂ Al ₈ Ag ₈	715	779	1218	71	0.59	0.403	15
Mg ₆₅ Cu ₁₅ Ag ₅ Pd ₅ Gd ₁₀	430	472	748	42	0.58	0.401	10
Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	576	678	-	102	1067	-	25
Pd ₄₀ Cu ₃₀ Ni ₁₀ P ₂₀	572	663	848	91	0.675	0.467	80
Pd ₃₅ Pt ₁₅ Cu ₃₀ P ₂₀	-	-	-	75	0.65	-	30
Pt _{42.5} Cu ₂₇ Ni _{9.5} P ₂₁	515	589	873	74	0.59	0.424	20
Fe ₄₈ Cr ₁₅ Mo ₁₄ Er ₂ C ₁₃ B ₆	843	-	1443	-	0.584	-	12
(Fe _{44.3} Cr ₅ Co ₅ Mo _{12.8} Mn _{11.2} C _{15.8} B _{5.9}) _{98.5} Y _{1.5}	804	-	1411	-	0.57	-	12
(Ce _{0.72} Cu _{0.28}) _{78.5} Al ₁₀ Fe ₁₀ Si _{1.5}	382	477	645	95	0.592	0.464	10
Ni ₄₅ Pd ₃₅ P ₂₀	588	688	1002	100	0.587	-	12
Y ₃₆ Sc ₂₀ Al ₂₄ Co ₂₀	645	760	976	115	0.66	0.469	20
Fe ₄₈ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Tm ₂	875	927	1395	52	0.627	0.408	12
Co ₄₈ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ Tm ₂	853	943	1383	90	0.617	0.422	10

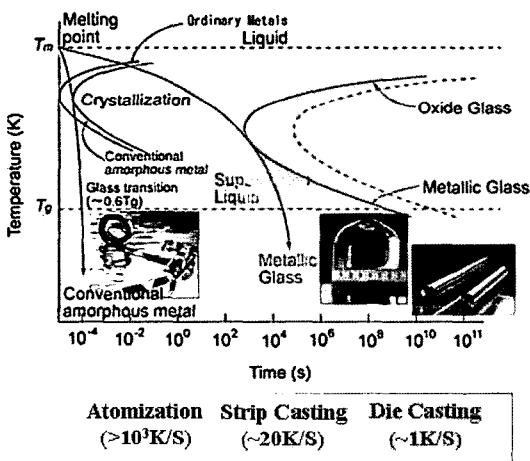


Fig. 1. C.C.T. curves of conventional amorphous metal and bulk amorphous alloy (metallic glass) representing applicable processes with glass forming ability of a bulk amorphous alloy.

적성형(Dynamic Compaction), 코팅 등의 공정을 통한 벌크 아몰퍼스 소재의 벌크화에 집중되고 있으며, 벌크 아몰퍼스 분말을 활용한 상업적 응용 분야에 있어 관련기술을 주도적으로 선도해 나가고 있다²⁻¹⁰⁾.

본 리뷰의 경우, 국내외 학회 발표자료를 중심으로 하고, 국내에서 수행되고 있는 정부지원 과제의 보고

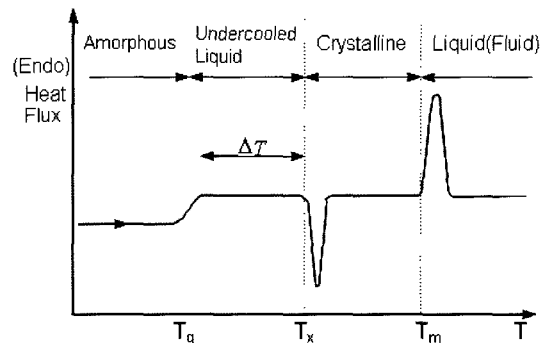


Fig. 2. A typical DSC thermogram of a bulk amorphous alloy upon heating.

서의 자료를 첨가하여 최근의 벌크 아몰퍼스 소재분야에 있어 온간압출, 온간압연, 방전 플라즈마 소결 등 고화성형 공정의 적용기술에 대해 소개하고자 한다.

2. 벌크 아몰퍼스 모합금 및 분말 제조기술의 동향¹¹⁻¹⁷⁾

벌크 아몰퍼스 분말은 진공중에서 용해하여 고압 가스분무법에 의하거나 리본을 제조하여 분쇄하는 방법에 의해 제조되고 있다.

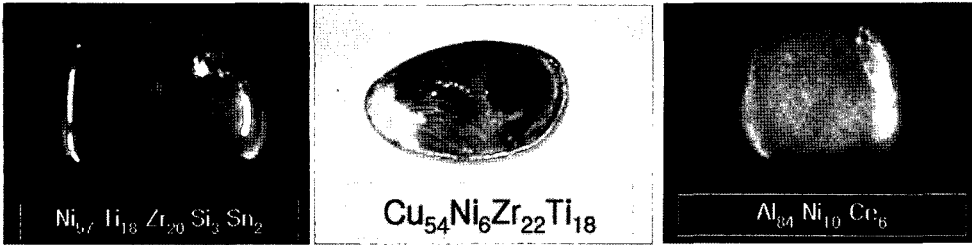


Fig. 3. Photos of bulk amorphous mother alloys melted by vacuum plasma furnace.

비정질형성능이 우수한 합금계들은 대부분 활성이 큰 합금원소인 Ti, Zr, Ni, Nb 등을 포함하고 있어 10^{-5} Torr 이상의 고진공하에서 모합금의 제조, 용해, 분무, 포집, 고화성형 등의 전체 공정이 일체화되어야만, 제조된 벌크 비정질 분말의 표면 산화 및 미세 분말의 산화에 의한 폭발을 방지할 수 있다.

벌크 아몰퍼스 합금들은 균일한 합금 성분제어를 위해 모합금으로 제조된 후 분무법을 통해 분말로 제조되는데, 모합금은 도가니로부터의 오염을 방지하기 위해 수냉몰드(water cooled hearth)를 사용하는 진공아크용해(VAR) 또는 진공플라즈마용해(VPM)에 의해 제조되고 있다. 이들 용해법은 10^{-6} Torr까지의 고진공 배기 후 고온의 빔을 이용하여 합금을 용융시키고, 도가니로부터의 오염을 방지할 수 있어 합금원소의 활성 및 용점에 관계없이 그림 3과 같이 고순

도의 균일한 벌크 아몰퍼스 모합금을 제조할 수 있다는 장점이 있다. 수냉몰드를 사용할 경우 1회 용해 시 몰드표면과 접촉하고 있는 바닥부는 skull이 형성되어 성분이 불균일화할 가능성이 있으므로, 일반적으로 3~5회 정도 뒤집어 재용해를 수행하고 있다.

벌크 아몰퍼스 분말은 대부분 진공하에서 고압가스분무법에 의해 제조되고 있는데, 분무 및 포집장치에서의 핵심기술은 노즐과 오리피스의 크기 및 형상, 분무압력, 사이클론의 형상 등인데, 노즐은 제조되는 분말의 성분, 목표 크기 및 분포도에 따라 개방형 또는 폐쇄형의 2종류를 적절하게 사용하고, 오리피스는 내경이 2 mm~5 mm까지 변경할 수 있으며 가열장치가 장착되어 분무 중에 용융금속의 온도저하로 인한 막힘을 방지하는 것이 무엇보다 중요하다. 한편, 벌크 아몰퍼스 합금의 점성 및 표면장력이 일반 금속보다

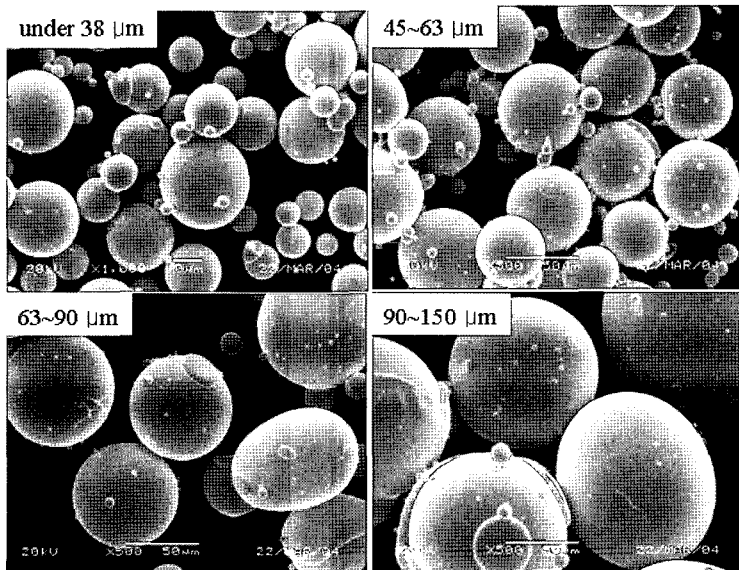


Fig. 4. SEM micrograph of atomized $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ alloy powders with particle size range of under 150 μm .

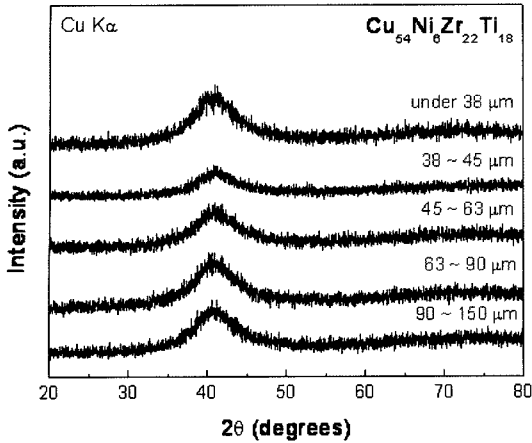


Fig. 5. XRD patterns of atomized $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ alloy powders with particle size range of under $150 \mu\text{m}$.

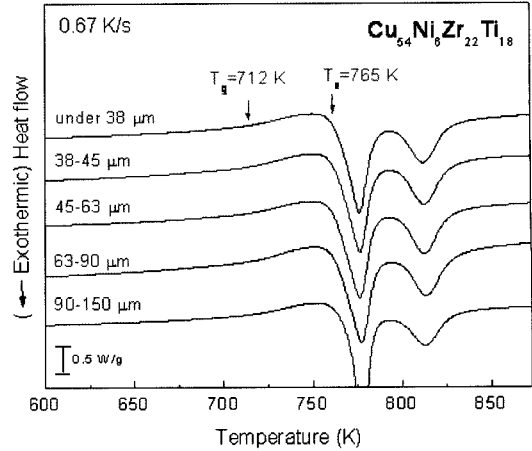


Fig. 6. DSC traces of atomized $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ alloy powders with particle size range of under $150 \mu\text{m}$.

크기 때문에 분무압력은 $50\sim 100 \text{ kgf/cm}^2$ 로 높아야 하며, 분무 중에 외부로부터 산소가 유입되지 않도록 사이클론 및 배기라인의 설계에 주의해야 한다.

그림 4는 $5.0 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 의 진공하에서 고압가스분무법에 의해 제조된 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 벌크 아몰퍼스 합금 분말의 형상인데, 표면산화층이 없는 구형으로 그림 5와 6의 입도별로 XRD pattern, DSC trace에서 확인할 수 있는 바와 같이 $150 \mu\text{m}$ 이하에서는 모두 100% 아몰퍼스 상을 갖고 있다.

한편, 비정질형성능이 1mm이하인 Al-기저 아몰퍼스합금의 경우, 가스분무법보다 빠른 냉각속도를 얻

을 수 있는 melt spinning법에 의해 리본 형태로 제조 후 분쇄하여 분말을 제조하고 있으나, 과냉각액체 온도구간이 30K이하로 매우 좁아 완전한 비정질상을 갖는 성형체 제조에 성공한 예는 현재까지 보고되지 않고 있다.

3. 벌크 아몰퍼스 분말 고화성형기술의 동향

벌크 아몰퍼스 분말을 이용하여 봉재, 판재 및 디스크 형상 등의 성형체 제조를 위해서 과냉각액체 온도구간에서 점성유동을 활용한 공정기술에 대해 연

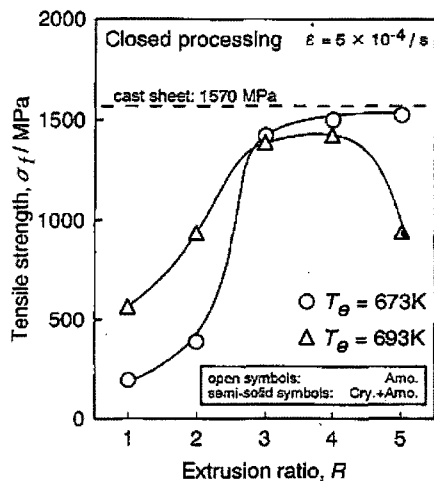
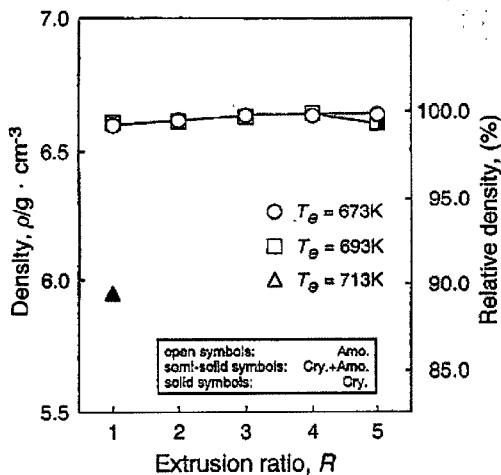


Fig. 7. Changes in relative density and tensile strength with extrusion temperature and extrusion ratio for $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{15}$ compacts produced through closed P/M processing.

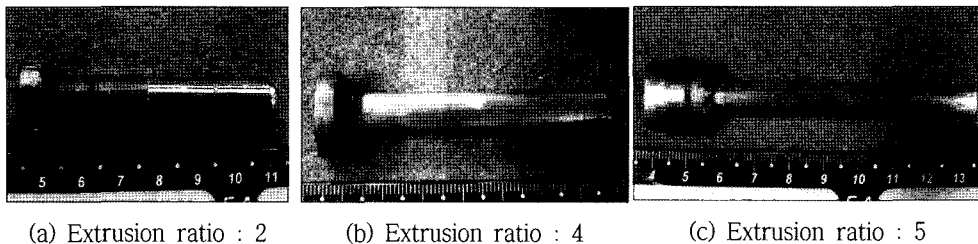


Fig. 8. Changes of shape with extrusion ratio for $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ bars extruded at 733 K.

구가 수행되고 있는데, 온간압출, 온간압연, 방전 플라즈마 소결 등의 공정에서 가공온도, 유지시간, 총 변형량 및 변형속도 등의 인자들이 결정화 및 성형체 특성에 미치는 영향에 대해 연구한 사례에 대해 소개하고자 한다.

3.1. 온간압출¹⁴⁻¹⁷⁾

H. Kato 등은 그림 7에서 보는 바와 같이 1996년 ΔT_x 가 107K인 Zr-Al-Ni-Cu계 벌크 아몰퍼스 분말을 673K에서 압출비 5에서 변형속도 $5 \times 10^{-4}/S$ 의 변형속도로 온간압출하여 주조재 상당의 인장강도를 갖는 봉재를 제조하는데 성공했다. 673K에서 압출비가 4이하인 경우 성형밀도가 낮아 인장강도 역시 감소하였으며, 693K에서 압출한 경우 압출비가 5인 경우 오히려 압출과정에서 발생하는 가공유기열로 인해 온도가 상승하여 결정화가 발생하여 인장강도가 감소했다.

국내의 경우, 2003년 M.H. Lee 등이 ΔT_x 가 63 K인 $Ni_{59}Zr_{20}Ti_{16}Si_2Sn_3$ 계 벌크 아몰퍼스 분말의 온간압출에 성공한데 이어 2004년 T.K. Jung 등은 ΔT_x

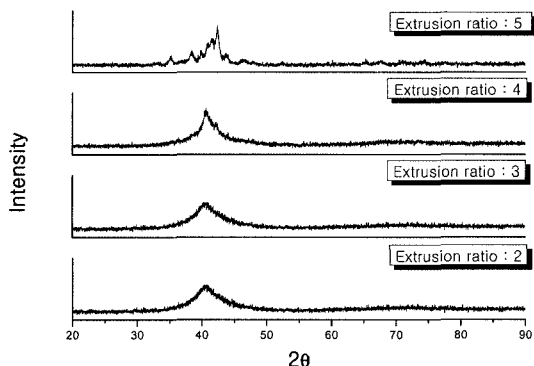


Fig. 9. Changes in XRD patterns with extrusion ratio for $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ bars extruded at 733 K.

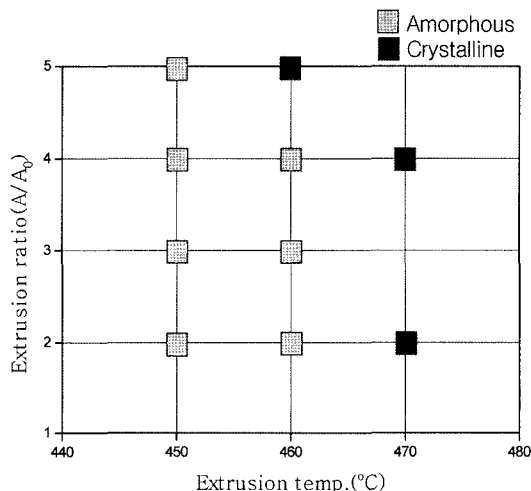


Fig. 10. Effects of extrusion temperature and extrusion ratio on the structure of $Cu_{54}Ni_6Zr_{18}Ti_{22}$ compacts.

57K인 $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ 계 벌크 아몰퍼스 분말에 대해 그림 8에서 보는 바와 같이 최대 압출비 R=5, 압출온도 723 K, 733 K 및 743 K의 조건에서 온간압출을 수행하여 주조재 상당의 압축강도를 갖는 벌크 아몰퍼스 봉재를 제조했다.

733 K에서 압출비 5인 경우 그림 9의 XRD pattern에서 확인할 수 있는 바와 같이 압출과정에서 발생한 열에 의해 결정화가 일어났으며, 743 K에서는 모든 압출비에서 결정화가 발생했다. Cu계 분말의 경우 Zr계 분말에 비해 과냉각액체온도구간이 좁아 그림 10의 윈도우에서 보는 바와 같이 보다 정밀한 압출인자의 제어가 요구됨을 알 수 있다.

3.2. 온간압연¹⁷⁻¹⁹⁾

벌크 아몰퍼스 판재를 다중압연을 통해 박판화할 수 있다면, 판재의 광폭화는 물론이고 생산성 향상에 따른 제조비용의 절감을 기대할 수 있으며, 벌크 아

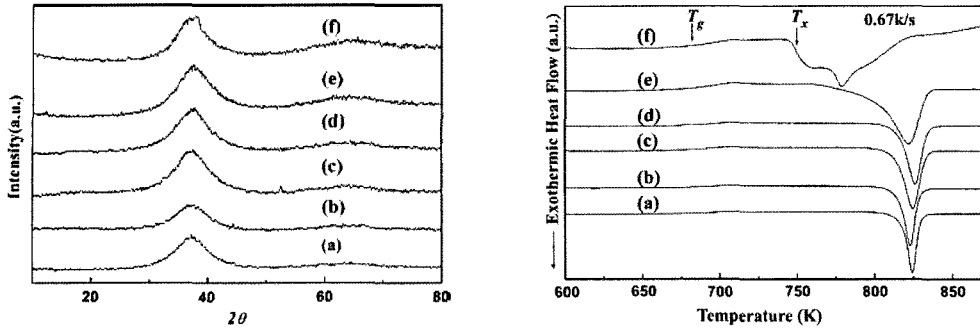


Fig. 11. XRD patterns and DSC curves of the rolled $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$ samples at various RRRs from 0% to 75%.

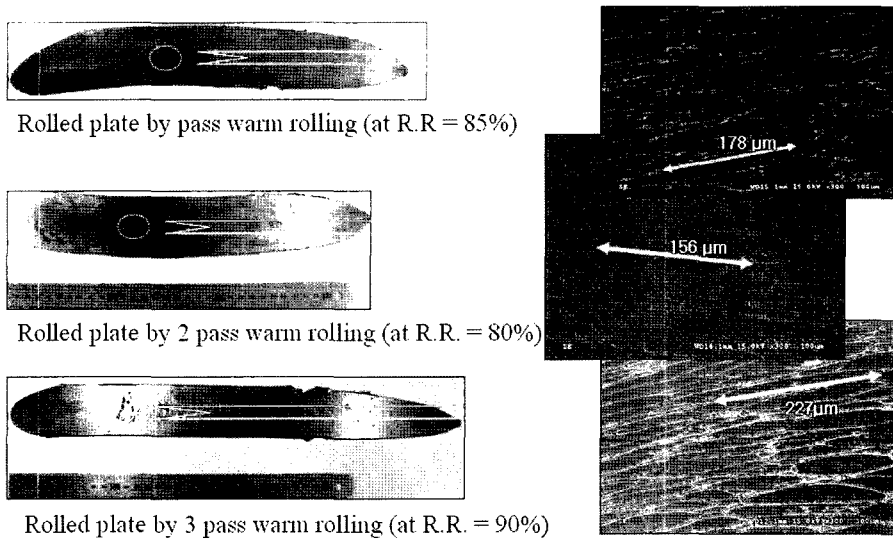


Fig. 12. Changes in shape and microstructure with total rolling ratio for $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ Bulk amorphous plate rolled by multi-pass warm rolling.

몰퍼스의 상업적 적용을 앞당길 수 있다. 그러나, 초소성구간에서 벌크 아몰퍼스의 다중 압연 또는 압출의 경우, 가공 공정 중에 결정화가 야기되어 제조된 판재의 성형특성이 저하하고 심하게는 파단에 이르게 되는 어려움이 있다.

벌크 아몰퍼스 합금의 온간압연에 대한 연구결과는 2004년부터 보고되고 있는데, Xueshan Xiao 등은 ΔT_x 가 140 K가 넘는 $Zr_{52.5}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Be_{12.5}$ 계 벌크 아몰퍼스 구조판재를 과냉각액체온도에서 최대 75%까지 다양한 압하율에 따라 온간압연을 수행했을 때 그림 11의 XRD pattern 및 DSC curve에서 보는 바와 같이 압하율 75%에서 가공유기열에 의해 결정화가 발생하였다고 보고하고 있다.

국내의 경우, H.J. Kim 등에 의해 $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$

아몰퍼스 분말을 순동 캔에 장입하고 탈가스 처리한 다음 733K의 과냉각 온도구간에서 총압하율이 70~90%가 되도록 1차압연, 2차압연, 3차압연을 순차적으로 수행하여 그림 12에서 보는 바와 같이 압하율 및 압연 횟수에 따라 1.2~3.5 mm 두께, 50~200 mm 폭, 150~500 mm 길이의 $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ 벌크 아몰퍼스 판재가 제조되었다. 압하율이 증가할수록 압하된 입자들의 Aspect Ratio가 증가하였으며, 3차 압연을 통해 총압하율이 90%인 판재의 경우 입자의 길이가 초기 분말입자의 크기인 90 μm 이하에서 227 μm 까지 증가하였다.

온간압연에 의해 제조된 $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ 벌크 아몰퍼스 판재의 XRD 및 DSC 분석을 통해 3차에 걸쳐 90%의 총압하율로 압연된 판재도 100% 비정질

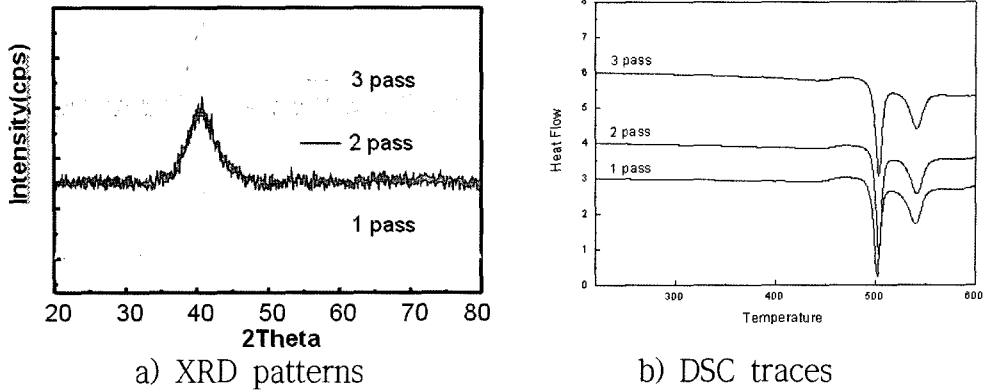
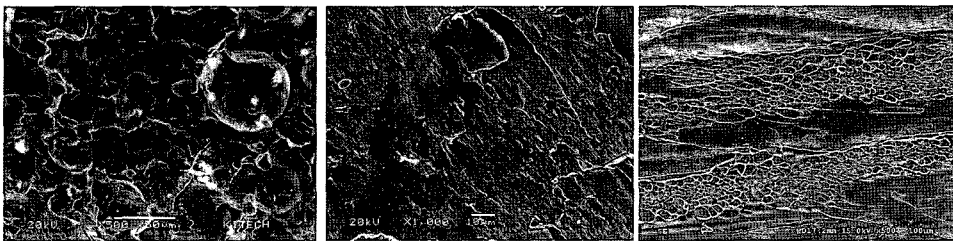


Fig. 13. XRD patterns and DSC traces obtained from $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ bulk amorphous plate rolled by multi-pass warm rolling process.



a) RRR = 75%, 1 pass b) RRR = 80%, 1 pass c) RRR = 85%, 2 passes

Fig. 14. Changes in fracture surface morphology after compressive strength test with total rolling ratio for $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ plates.

상을 유지하고 있으나, 1차압연시 압하율이 85%이상인 경우 가공시 발생하는 온도상승으로 인해 결정화가 발생하였다. 100% 비정질상을 유지하고 있는 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 벌크 아몰퍼스 판재의 압축강도 및 경도는 각각 2.0GPa, 600Hv로 동일 조성의 주조재와 거의 동일한 기계적 특성을 나타냈다. 한편, 압축시험 후 파단면 관찰을 통해 그림 14와 같이 압하율이 75%이하인 경우 파단이 입자계면을 따라 진행되었으며, 80%이상의 압하율에서는 완전한 입자간 결합이 발생하여 입자계면이 관찰되지 않고 vain pattern이 관찰되었다.

다중압연공정에 의해 제조된 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 벌크 아몰퍼스 판재의 온간압연시 발생한 가공열의 계산한 결과, 1차 압연시 55%의 압하율에서는 상승온도가 7.6°C였으나, 80%인 경우는 22.23°C로 급격히 상승했으며, 90%인 경우는 31.84°C로 460°C에서 압연을 수행할 경우 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 합금계의 Tx온도인 490°C를 넘어서게 되어 결정화가 급격히 진행

될 수 있다. 한편, 75%의 압하율로 1차 압연한 판재를 총압하율이 85%가 되도록 2차 압연을 수행할 경우, 2차 압연시 상승하는 온도는 0.98°C에 불과하며, 총압하율이 90%가 되도록 압연을 수행하더라도 상승온도는 1.88°C밖에 상승하지 않아 결정화를 피하면서도 판재를 박판화 하는 것이 가능하다고 판단된다.

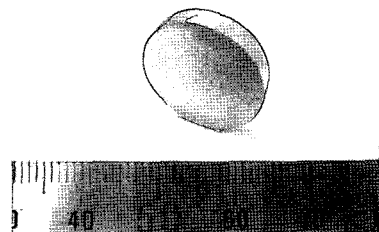


Fig. 15. Photo of spark plasma sintered $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ sample.

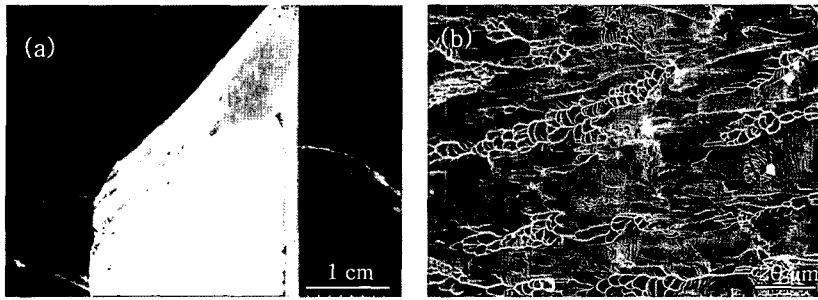


Fig. 16. Secondary electron images of the tested $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ sample: (a) fractured specimen appearance; (b) compressive fracture surface.

3.3. 방전 플라즈마 소결^{17,20,21)}

방전 플라즈마 소결법(Spark Plasma Sintering)은 분말 입자 사이의 전기적 에너지와 순간적으로 가해지는 높은 온도의 방전 플라즈마 에너지와 가압에 의한 기계적 에너지를 이용하여 기존소결방법에 비해 낮은 소결온도와 짧은 소결시간에 소결이 가능한 방법이다. 이 소결방법은 난소결성 재료, 금속기 복합재료, 비정질 재료 등의 소재의 소결방법으로 주목받고 있다. 특히 방전플라즈마 소결 초기에 pulse current에 의해서 분말 간에 방전현상이 야기되며 이로 인하여 분말 표면의 산화피막 및 흡착 오염층이 제거되어 건전한 소결체를 얻을 수 있는 장점이 있다.

J.K. Lee 등은 $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ 벌크 아몰퍼스 분말을 유리전이온도와 결정화온도 사이의 과냉각액체영역 온도구간에서 방전 플라즈마 소결을 통해 그림 15와 같이 직경 20 mm, 두께 5 mm 크기의 disk 형태로 성형하여 구조재와 유사한 1.9 GPa의 압축강도를 얻었다.

한편, 비정질합금은 원자구조 배열의 그 고유한 성질에 의해 결정질 합금에 비해서 고강도, 내마모성, 우수한 자기특성, 고 내식성 등의 우수한 재료특성을 가지고 있으나, 상온에서 변형시 소성변형이 국부적인 영역에서 제한되므로 항복이 일어나고 동시에 갑작스런 파괴가 일어나므로 구조재료로서 사용되는데 제약이 따른다. 이와 같은 문제점을 해결하기위해서 최근에는 비정질상내에 제 2 상을 in-situ 혹은 ex-situ 방법으로 포함시켜 복합재료화 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근에 개발된 비정질 합금들은 50 K 이상의 넓은 과냉각 액상영역을 가지므로 이 구간에서 Newtonian viscous flow 특성을 이용하여, 비정질 분말을 hot pressing, warm extrusion 등의 분말성형법에 의해 벌크화하는 것이 가능하다.

4. 결 언

벌크 아몰퍼스 합금의 고유특성인 과냉각액체온도 구간에서 점성유동을 활용하여 100% 비정질상을 유지하고 있는 벌크 아몰퍼스 봉재, 판재 및 디스크 형상 등의 성형체를 제조하기위한 제어인자들에 대한 연구가 꾸준히 수행되고 있다. 벌크 아몰퍼스 합금 열적특성에 적합한 가공온도, 유지시간, 총변형량 및 변형속도 등의 인자들을 정밀하게 제어할 경우 결정화를 억제하여 구조재 상당의 특성을 유지하면서 대형 성형체를 제조하는 것이 가능할 것으로 판단되며, 과냉각액체온도구간에서의 압출, 압연, 방전 플라즈마 소결 등의 분말아금 공정들의 정밀제어기술이 벌크 아몰퍼스 소재의 상용화에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. A. Inoue: "Bulk amorphous alloys", Trans Tech Publications Ltd.
2. Y. Kawamura, M. Takagi, M. Akai and T. Imura: "A newly developed warm extrusion technique for compacting amorphous alloy powders", Mater. Sci. Eng., **98** (1988) 449.
3. A. Inoue and T. Masumoto: "Mg-based amorphous alloys", Mater. Sci. Eng., A **173** (1993) 1.
4. T.R. Chueva, N.P. Dyakonova, V.V. Molokanov and T.A. Sviridova: "Bulk amorphous alloy $\text{Fe}_{72}\text{Al}_5\text{Ca}_2\text{C}_6\text{B}_4\text{P}_{10}\text{Si}$ produced by mechanical alloying", J. Alloys. Compd., (article in press).
5. T. Harada, T. Kuji, K. Fukuoka and Y. Syono: "Production of amorphous bulk materials of an $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ magnetic alloy and their magnetic properties", J. Alloys. Compd., **191** (1993) 255.

6. Y.J. Kim, B.K. Kim and J.C. Kim: "Synthesis and densification of Cu-coated Ni-based amorphous composite powders", *Mater. Sci. Eng., A* (article in press).
7. D. Oleszak, D. Kolesnikov and T. Kulik: " $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{16}\text{Si}_5$ bulk amorphous alloy obtained by mechanical alloying and powder consolidation", *Mater. Sci. Eng., A* (article in press).
8. S.H. Yoon, H.J. Kim and C.H. Lee: "Deposition behavior of bulk amorphous NiTiZrSiSn according to the kinetic and thermal energy levels in the kinetic spraying process", *Surf. Coat. Technol.*, **200** (2006) 6022.
9. S.H. Yoon, C.H. Lee and H.S. Choi: "Evaluation of the effects of the crystallinity of kinetically sprayed Ni-Ti-Zr-Si-Sn bulk metallic glass on the scratch response", *Mater. Sci. Eng., A* (article in press).
10. S.H. Yoon, C.H. Lee, H.S. Choi and H.H. Jo: "Kinetic spraying deposition behavior of bulk amorphous NiTiZrSiSn feedstock", *Mater. Sci. Eng., A* **45** (2006) 45-52.
11. A. Inoue and H. Kimura: "Fabrications and mechanical properties of bulk amorphous, nanocrystalline, nano-quasicrystalline alloys in aluminum-based system", *J. Light Metals*, **1** (2001) 31.
12. A. Inoue and T. Masumoto: "Production and properties of light-metal-based amorphous alloys", *Mater. Sci. Eng.*, **133** (1991) 6.
13. C. Zhenhua, J. Xiangyang, W. Yun and Z. Duosan: "Preparation of rapidly solidified amorphous $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Y}_{10}$ powder and alloy", *Journal of the Less Common Metals*, **171** (1991) 187.
14. M. Stoica, S. Roth, J. Eckert, L. Schultz and M.D. Baro: "Bulk amorphous FeCrMoGaPCB: Preparation and magnetic properties", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **209-291** (2005) 1480.
15. H. Kato, Y. Kawamura, A. Inoue and T. Masumoto: "Bulk glassy Zr-based alloys prepared by consolidation of glassy alloy powders in supercooled liquid region", *Mater. Sci. Eng., A* **226-228** (1997) 458.
16. Y. Kawamura, M. Takagi, M. Senoo and T. Imura: "Preparation of bulk amorphous alloys by high temperature sintering under a high pressure", *Mater. Sci. Eng.*, **98** (1988) 415.
17. 배정찬, 권혁천, 김휘준, 이진규, 김택수: "고성형성 중간재 제조기술 개발", 차세대신기술개발사업 1단계보고서, (2005) 12.
18. M.H. Lee, D.H. Bae, W.T. Kim, D.H. Kim, E. Rozhkova, P.B. Wheelock and D.J. Sordelet: "Synthesis of Ni-based bulk amorphous alloys by warm extrusion of amorphous powders", *J. Non-Cryst. Solids*, **315** (2003) 89.
19. H.J. Kim, J.K. Lee, S.Y. Shin, H.G. Jeong, D.H. Kim and J.C. Bae: "Cu-based bulk amorphous alloys prepared by consolidation of amorphous powders in the supercooled liquid region", *Intermetallics*, **12** (2004) 1109.
20. C.K. Kim, H.S. Lee, S.Y. Shin, J.C. Lee, D.Y. Kim and S.H. Lee: "Microstructure and mechanical properties of Cu-based bulk amorphous alloy billets fabricated by spark plasma sintering", *Mater. Sci. Eng., A* **406** (2006) 293.
21. T.S. Kim, J.K. Lee, H.J. Kim and J.C. Bae: "Consolidation of Cu₅₄Ni₆Zr₂₂Ti₁₈ bulk amorphous alloy powders", *Mater. Sci. Eng., A* **402** (2006) 228.