

(Ni₆₀-Nb₄₀)₉₅-Pd₅ 비정질 금속막의 수소투과 특성

이덕영*, 김윤배*[†]

*한국과학기술연구원 기능금속연구센터

Hydrogen Permeation Properties of (Ni₆₀-Nb₄₀)₉₅-Pd₅ Amorphous Metallic Membrane

DOCKYOUNG LEE*, YOONBAE KIM*[†]

*Advanced Functional Materials Research Center, Korea Institute of Science and
Technology(KIST), P.O.BOX 131, Cheongyang, Seoul 130-650, Korea

ABSTRACT

Hydrogen as a high-quality and clean energy carrier has attracted renewed and ever-increasing attention around the world in recent years, mainly due to developments in fuel cells and environmental pressures including climate change issues. In this processes for hydrogen production from fossil fuels, separation and purification is a critical technology. (Ni₆₀-Nb₄₀)₉₅-Pd₅ alloy ingots were prepared by arc-melting the mixture of pure metals in an Ar atmosphere. Melt-spun ribbons were produced by the single-roller melt-spinning technique in an Ar atmosphere. Amorphous structure and thermal behavior were characterized by XRD and DSC. The permeability of the (Ni₆₀-Nb₄₀)₉₅-Pd₅ amorphous alloy membrane was characterized by hydrogen permeation experiments in the temperature range 623 to 773 K and pressure of 2 bars. The maximum hydrogen permeability was 3.54×10^{-9} [mol · m⁻¹ s⁻¹ · pa^{-1/2}] at 773 K for the (Ni₆₀-Nb₄₀)₉₅-Pd₅ amorphous alloy.

KEY WORDS : hydrogen permeation(수소투과), amorphous alloys(비정질 합금), metal membrane
(금속분리막)

1. 서 론

화석연료의 사용으로 인한 지구온난화, 매장에
너지 고갈이라는 문제점을 해결하기 위해 수소에
너지가 주목받고 있다. 특히 공급적인 측면에서는

석유의 생산정점이 예측되고 있는 가운데 에너지
의 확보와 환경이라는 측면에서 더욱 수소에너지
에 대한 중요성이 강조되고 있다. 수소는 대기 중
에 분포하고 있을 뿐만 아니라 화석연료 연소시
많이 발생된다. 이를 자원화 하여 미래 에너지의
핵심으로 주목받고 있다. 본 연구에서는 화석연료

[†]Corresponding author : dylee@kist.re.kr

연소시 발생하는 수소를 고순도의 수소로 정제하고자 금속분리막을 적용하였다. 수소의 생산분리 정제공정은 압력스윙흡착법(PSA), 심냉분별 증류법 및 막분리법으로 분류된다. 이중 막분리법은 저에너지소비, 낮은 투자비 및 운전의 용이성 등으로 경제적 경쟁력을 갖추고 있는 수소분리 방법이다. 이러한 막분리법은 크게 세라믹, 고분자, 금속분리막으로 구분되며, 지금까지 고분자나 세라믹재료에 대한 연구는 활발하게 진행되었으나 금속분리막은 순수 팔라듐막을 제외하고는 많은 연구가 되어 있지 못한 실정이다. 가스 분리막의 특성과 성능을 결정짓는 인자는 크게 투과도와 선택도이다.

세라믹재료의 분리막은 투과도는 높지만 선택도에 있어서는 낮은 특성으로 고순도의 가스를 정제하는데 있어서는 많은 문제점이 있고 분리막으로서 셀 등에 체결시 취성으로 분리막이 부서지는 등의 문제점이 있다. 고분자재료는 선택도가 금속분리막에 비해 낮고 온도에 대한 저항성이 낮아 사용에 많은 제한을 받는다. 금속분리막은 투과도는 낮으나 선택도가 높아 고품질, 고부가가치의 수소를 얻을 수 있다. 또한 금속 분리막은 높은 온도에서 안정적으로 수소를 정제할 수 있는 장점이 있다¹⁻⁴). 또한 99.999% 이상의 고순도가 요구되는 공정에서는 고순도 수소를 회수할 수 있는 금속막이 이용된다.

금속수소분리막 재료로 현재까지 주로 사용되는 물질은 뛰어난 선택도와 투과도의 특성을 갖는 팔라듐 재료가 주로 사용되어져 왔다. 순수한 팔라듐의 경우 다양한 수소화 반응 등에 사용되어져 왔으나 순수한 팔라듐의 경우 다양한 수소화 반응 등에 사용시 촉매 활성화 제한 및 수소취성(hydrogen embrittlement)현상이 나타나는 단점을 갖는다⁵). 팔라듐재료는 특정 온도영역에서 수소취성이 있고 대단히 고가이므로 경제성이 낮다. 재료 공급적 측면에서 공급량은 국제정세에 많이 좌우되고 지각존재량이 0.0006 ppm으로 경제성이나 자원의 관점에서 이용이 제한된다. 이러한 문제점을 극복하기 위해 본 연구에서는 니켈, 니오븀합금에 팔라듐을 5%를 첨가하였다. 금속 분리막의 성

능을 저하시키는 원인은 막 표면에 산화물과 탄화물 발생에 기인한다. 본 연구에서는 이를 억제하기 위해 이에 대한 높은 저항성을 가진 니켈과 고온안정성과 수소 투과성이 양호한 니오븀, 수소투과성이 탁월한 팔라듐을 첨가하였다. 이를 멜트 스피닝법을 적용하여 비정질 막을 제조하였다. 비정질 재료는 결정질 재료에 비하여 원자들의 배열이 장범위에 걸쳐서 특정한 규칙성인 주기성과 periodicity를 가지지 않는 비정형의 특성을 갖는다. 이러한 특성으로 비정질 재료는 통상의 결정금속재료의 원자배열이 아닌 무질서한 층진구조로 이루어지고, 빈공간인 free volume을 포함하는 특성을 갖는다⁶). 비정질 합금은 결정질 합금들과는 다른 새로운 원자배열을 갖는다는 것이 규명되었고⁷) 유용한 물리적 성질⁸⁻¹⁰), 그리고 독특한 화학적 성질 등은 결정질 합금에서는 얻어질 수 없는 좋은 기계적 성질을 얻을 수 있다¹¹⁻¹⁴).

비정질재료는 이와 같은 원자 배열적 특성으로 인해 다른 결정재료에 비해 약 2-4배의 정도의 우수한 강도특성을 나타내고, 부식에 있어서 높은 내식성을 갖는다¹⁵⁻¹⁷).

특히 분리막으로서 free volume으로 인해 수소투과에 유리한 장점을 가지고 있다¹⁸). 따라서 본 연구에서는 팔라듐을 합금화하여 수소분리막으로서의 가능성을 확인하고자 하였다. 본 연구에서는 팔라듐 코팅하지 않고 내산화성 재료인 Ni과 내열성이 재료인 Nb, 소량의 팔라듐 합금 재료를 적용하여 비정질 특성을 활용한 저가의 고순도 수소 정제용 막의 재료로서 그 가능성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 재료 및 실험방법

본 연구의 금속분리막 재료는 니켈, 니오븀, 팔라듐의 내열성, 내식성, 수소의 투과능 특성을 고려하여 합금 설계하였다. (Ni₆₀-Nb₄₀)₉₅-Pd₅ 합금을 적용하여 비정질재료로 실험하였다.

2.1.1 합금설계

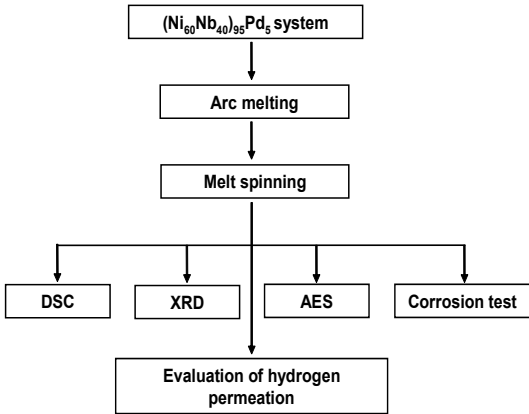


Fig. 1 Schematic of processing steps for fabrication routes for experimental procedure

고순도 수소 정제용 막의 재료로서의 가능성을 이용하여 Tg, Tx가 높은 내열성 재료인 Ni과 Nb의 재료를 적용하였다. 팔라듐의 수소투과특성이 우수함에 착안하여 본 실험을 시도하였다. 특히 수소의 해리, 용해, 확산을 위해 고온에서 진행됨으로 재료의 고온특성에 초점을 맞추어 수소분리막 재료를 선정하였다. 니켈계 합금은 기계적 성질에 있어서 강도와 경도는 철과 유사한 값을 가지지만 혼합 가스, 알칼리성 그리고 수분에 대한 높은 내식성은 구리에 근사한 값을 가짐으로서 내열, 내식을 필요로 하는 금속 수소분리막으로 적합한 재료이다. 이와 더불어 니켈이 가지는 고온안정성이 탁월한 재료로서 금속 멤브레인이 가져야할 내압성, 내화학성, 내산화성 등의 기계적 물성이 우수한 특성에 초점을 맞추었다. Nb는 원소 주기율표에서 V족원소로서 수소투과능이 탁월한 재료로 알려져 있으며 용점이 2467°C로 내열성이 우수한 재료이다. 팔라듐은 주기율표 VIII족에 속하는 금속원소로 녹는점은 1554°C이다. 특히 팔라듐은 수소를 잘 흡수하고 또 잘 투과시키는 재료로 수소의 흡수량은 실온에서 그 부피의 350~850배가 된다. 흡수된 수소는 활성화되므로 팔라듐은 환원매체로 적합한 재료이기도 하다. 이러한 재료특성을 이용하여 본 연구에서는 수소투과 금속분리막 재료로 적용하였다.

Heat of mixing enthalpy

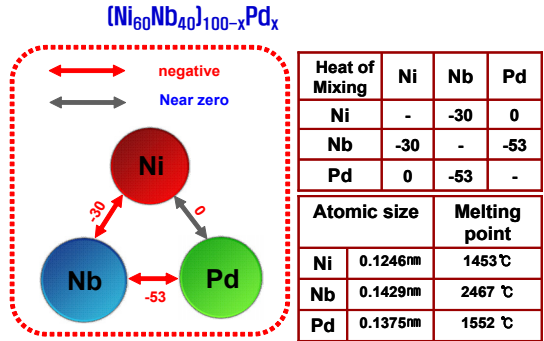


Fig. 2 Alloy design for the Ni-Nb-Pd metallic glass

본 연구의 실험순서는 Fig. 1에 흐름도로 나타내었다. 본 연구에서 비정질 분리막을 얻기 위해 비정질 형성능을 파악하였다. Fig. 2에 A. Inoue¹⁹⁻²⁰ 등이 제안한 비정질 합금에 대한 경험 법칙 중에서 구성 원자들 사이에 커다란 음의 혼합열(heat of mixing)을 파악하였다.

Fig. 2은 니켈과 니오븀은 음의 값을 가지며, 니오븀과 팔라듐은 비교적 큰 음의 값을 갖는다. 따라서 본연구의 3원계 합금은 비교적 비정질 형성능이 양호함을 알 수 있다.

2.1.2 모합금 제조

원하는 합금 조성의 모합금을 얻기 위해 각각 99.98%에서 99.99%의 순도를 갖는 원소들을 약 200g 정도의 총량으로 정량화 한 후 고순도 아르곤(99.99)가스 분위기 하에서 arc melting법으로 용해하여 제조하였다. 또한 용해 중에 합금성분의 편석을 없애기 위해서 시료를 반전시키면서 5회 반복하여 용해하였다.

2.1.3 급냉응고법을 이용한 시편의 제조

준비된 모합금을 적당한 크기로 분쇄한 후에 기존의 알려진 급냉응고법 중 냉각속도가 비교적 빠른(cooling rate: 10⁴-10⁶ K/s) 펠트 스피닝(melt spinning)법을 이용해 시편을 제조하였다. 펠트 스

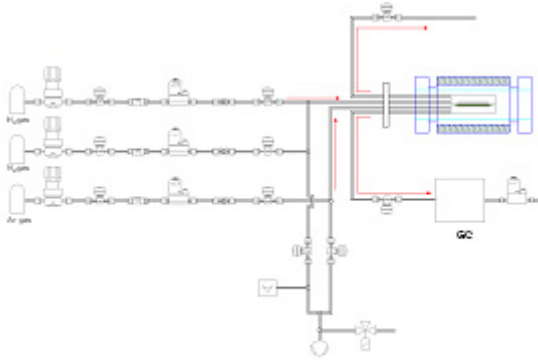


Fig. 3 Schematic diagram of the experimental apparatus for hydrogen permeation measurement

피닝 장치는 용해, 분위기제어 냉각장치, 노즐, 휠로 구성되어 있다. 우선 모합금을 만든 후 석영관에 장입한 후 chamber의 진공도를 10-4 Torr 정도로 한후에 약 7-9 kPa의 아르곤 분위기 중에서 고주파 유도가열에 의해 용해하였다. 이때 용탕은 표면장력에 의해 석영관 내에 유지되고 있다가, 모합금이 완전히 용해한 후에 석영관과의 반응이 일어나기 전에 석영관 내에 약50 kPa의 아르곤 가스를 주입함으로 용탕을 고속으로 회전하고 있는 Cu를 표면에 (wheel surface velocity: -30 m/s)로 분출하였다. 시편은 120g의 모합금을 1370℃에서 재용해 하였고, 휠의 속도는 200rpm, 휠과 노즐의 간격은 0.47mm의 실험조건에서 리본의 두께가 35 μ m, 폭이 약20mm인 리본을 제조하였다.

2.1.4 상분석

멜트 스피닝법으로 제조된 수소투과용 멤브레인의 상변화를 DSC(differential scanning calorimetry, perkin-elmer DSC-4 unit)와 XRD분석을 통하여 비정질 형성 유, 무와 열적안정성을 조사하였다. DSC(Perkin Elmer DSC 7)분석은 약 20mg의 시료를 장입하여 일정한 승온속도로 가열하면서 시편내에 일어나는 반응에 따른 반응열을 측정하는 방법으로서, 본 실험에서는 99.99%의 고순도 Ar 분위기에서 40K/min(=0.67 K/s)의

일정한 승온속도로 변화시키면서 실험을 행하였다.

2.1.5 부식실험

급속응고법으로 제조된 (Ni₆₀Nb₄₀)₉₅Pd₅의 비정질 합금막의 내식성과 여러 합성가스에서 내산화성을 파악하기 위해 부식실험을 행하였다. 부식실험조건은 연료전지에서 내식평가를 하는 조건인 1M H₂SO₄ +2ppm F⁻ 80℃ 환경의 고분자 전해질 연료전지 조건에서 수행하여 내식성을 평가하였다.

2.1.6 투과 실험

급속분리막을 이용한 수소투과도 측정을 위해 자체 제작한 수소 투과도 장치를 사용하였다. Fig. 3은 막을 투과하는 수소의 투과도를 측정하기 위한 투과장치의 개략도이다. 투과실험장치는 MFC(mass flow controller), 압력조절장치, 투과셀로 구성되어 있으며, 고온에서 견디기 위해 stainless steel 재질의 1/4 inch tube와 투과셀을 제작하였다. 멜트 스피닝법으로 제조된 (Ni₆₀Nb₄₀)₉₅ Pd₅의 비정질 합금 금속분리막을 셀에 장착하고 누기점검을 실시하였다. 온도조절을 위해 투과셀은 가열로(furnace) 안에 설치하였고 진공상태에서 승온하였다. 시편과 공기중에 방치한 막의 표면에 존재하는 산화층(oxide layer)을 제거하기 위해 1시간동안 수소분위기에서 활성화(activation) 처리를 하였다. 수소분리막의 열충격에 의한 균열을 피하기 위해 승온 속도를 분당 5℃이하로 낮게 하여 멤브레인이 장착된 셀을 가열하였다. GC(gas chromatography, younglin)로 수소기체의 투과도를 계산하였다. GC장치에서 수소의 농도는 운반가스인 질소와 측정성분의 열전도도 차이를 측정할 수 있는 TCD(thermal conductivity detector) 검출기를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4은 멜트 스피닝법으로 제조된 (Ni₆₀Nb₄₀)₉₅

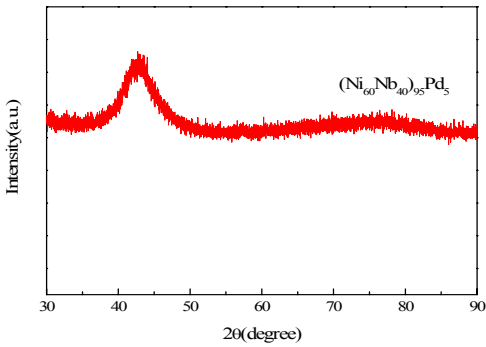


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of melt-spun $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{95}\text{Pd}_5$ amorphous alloy

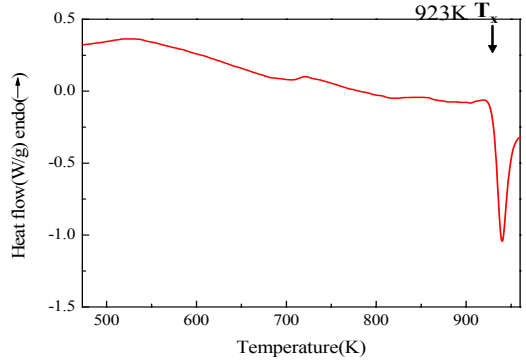


Fig. 5. DSC curves of $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{95}\text{Pd}_5$ amorphous alloy

비정질 합금막의 X-ray 회절 분석 결과이다. 분석 결과 $2\theta=40^\circ$ 부근에서 halo pattern을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 전형적인 비정질상에서 나타나는 넓은 할로 패턴(halo pattern)을 얻었다. Fig. 5는 급속응고법으로 제조된 $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{95}\text{Pd}_5$ 의 비정질 합금막을 저온영역에서의 열분석을 시차열분석(DSC)을 통해 분석하였다. 이 시차열분석을 통해 수소투과 급속분리막인 비정질 합금의 열적 안정성의 특성을 파악하기 위해 유리전이 온도(glass transition temperature, T_g)와 결정화 온도(crystallization temperature, T_x)를 분석하였다.

시편의 유리전이 온도(T_g)는 일반적인 비정질

합금과는 달리 명확하게 나타나지 않았다.

급속 응고법으로 제조된 $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{95}\text{Pd}_5$ 의 비정질 합금막의 내식성과 여러 합성가스에서 내산화성을 파악하기 위해 부식실험결과를 Fig. 6에 나타내었다. 실험결과 우수한 내식 특성이 있음을 실험을 통해 확인하였다. 이러한 특성은 합금 설계시에 고려한 내식, 내열특성을 향상시켜 고온에서 내식, 내열 특성을 만족시킬 수 있음을 확인하였다. 특히 수소 분리막으로서 갖추어야 될 표면의 내산화성에도 만족시킬 수 있음을 확인하였다. 이는 니켈성분이 표면 보호막의 부동태피막을 형성함으로써 내식성이 향상된 것으로 사료된다.

Fig. 7은 $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{95}\text{Pd}_5$ 비정질 합금의 투과실험온도의 역수에 대하여 수소투과도를 나타낸 그

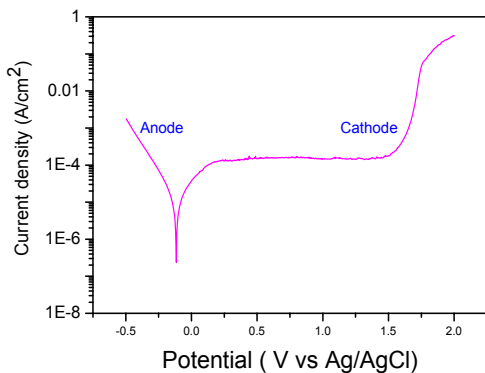


Fig. 6 The Potentiodynamic polarization curves of as-ribbon $(\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40})_{95}\text{Pd}_5$ alloy in anodic environment 1M H_2SO_4 solution / 80°C / H_2 bubbled

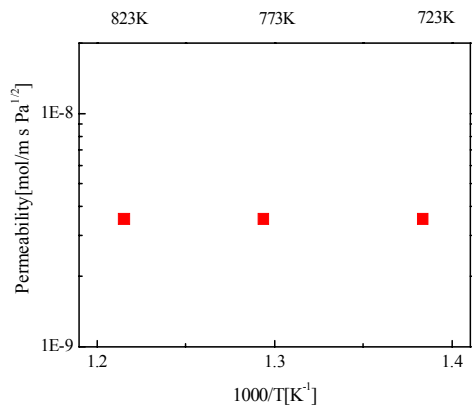


Fig. 7 The H_2 gas permeability of the membrane

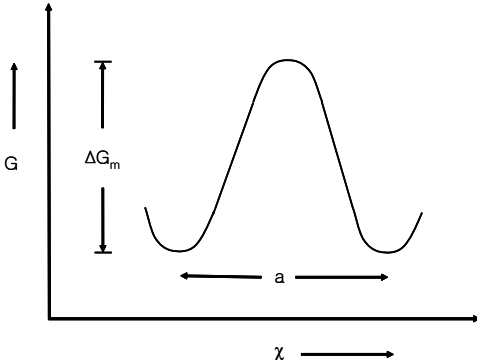


Fig. 8 Free energy and chemical potential changes during diffusion²¹⁾

래프이다. 이는 비정질 합금의 투과도가 단순한 Knudsen 확산에 의한 것이라기보다는 투과과정 중에 해리된 수소원자가 팔라듐을 통해 해리되어 확산되는 것으로 해석된다. 따라서 투과도에 있어서 수소분자가 팔라듐이 합금된 막에 흡착되면서 수소원자로 해리된 것으로 사료된다. 즉, 팔라듐 막에서의 수소투과는 기체에서 막 표면근처의 기체 층으로 수소분자가 전달된다. 금속분리막 표면에서의 수소의 분리흡착, 막 표면에서 팔라듐 안으로 수소원자로 전이되고 금속막을 통해 수소원자가 전달되며 고압부에서 저압부의 표면으로 전달된다. 이 해리된 수소원자가 프로톤(H⁺)과 전자(e⁻)로 분리되어 막 내부로 확산하고, 분리막 외측에서 이들이 다시 재결합하고, 이 수소원자들이 다시 결합하여 수소분자로 된 후 팔라듐에서 탈착하는 작용으로 수소투과기구를 설명할 수 있다.

(Ni₆₀-Nb₄₀)₉₅-Pd₅ 합금 금속분리막을 적용한 본 실험에서 수소투과도는 Inoue 그룹²²⁾의 Ni₆₀-Nb₄₀, Ni₆₅-Nb₂₅-Zr₁₀ 실험결과보다 높은 투과도 값을 얻었다.

수소투과에 있어서 투과 속도를 결정하는 데 있어서 Fig. 8에서 보듯이 가장 기본적인 과정으로는 원자의 확산이다. 확산은 gibbs 자유에너지를 감소시키기 위해서 일어나며, 분리막에서 수소 확산은 수소원자의 화학적 포텐셜이 같게 되면 중지되며, 이때 수소분리막은 평형상태에 도달한다.

즉 확산은 고농도에서 저농도의 농도구배 방향으로 확산이 일어나고 이러한 원인으로 멤브레인의 안쪽과 바깥방향의 농도의 차이에 의해 확산이 일어난다. 셀에 장착된 금속멤브레인과 수소기체의 원자들은 격렬한 진동을 하여 분리막과 수소원자들이 움직임이 활발할 때 확산이 일어난다. 확산계수가 이러한 도약의 진동수에 밀접하게 관계되어 있기 때문에 진동수에 영향을 미치는 인자와 계의 온도가 확산에 미치는 영향은 매우 중요하다. Fig. 8에서와 같이 확산이 일어나기 위해서는 ΔG_m 만큼 높은 에너지 위치로 이동해야 한다. 이러한 ΔG_m 을 원자이동에 대한 활성화 에너지라고 할 수 있으며 열적 평형을 이루고 있는 계에서는 원자들이 끊임없이 서로 충돌한다.

투과온도는 비정질 금속수소분리막의 내구성과 결정화온도에 밀접한 관련이 있고 비정질에서 결정질로 바뀌는 결정화 온도에 많은 영향을 미친다.

4. 결 론

본 연구에서 적용한 니켈, 니오븀, 팔라듐합금 수소 분리막은 여러 가지 기대효과를 갖는다. 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 대부분의 금속이 고온에서 표면산화가 쉽고, 이러한 표면산화는 분리막 성능 저하가 우려되는 반면 본 연구에서는 높은 Ni함량 때문에 분리막의 표면산화에 대한 저항성이 높음을 부식실험을 통해 확인하였다.
- 2) 본 연구에서는 이러한 특성을 고려하여 (Ni₆₀Nb₄₀)₉₅-Pd₅ 비정질 합금으로 실험하여 새로운 분리막 소재의 특성과 금속 수소분리막 비정질 합금의 가능성을 확인하였다.
- 3) 온도 623-773 K에서 3.54×10^{-9} [mol/m s pa^{1/2}]의 투과도 값을 얻었다. 실험결과 (Ni₆₀Nb₄₀)₉₅-Pd₅ 비정질 합금의 투과도에 있어서 수소분자가 팔라듐이 합금된 막에 흡착되면서 수소원자로 해리된 것으로 사료되며 팔라듐 합금막에서의 수소투과는 Sievert's law의 용

해, 확산기구로 설명될 수 있다. 따라서 투과과정 중에 해리된 수소원자가 팔라듐을 통해 해리되어 확산되는 것으로 해석된다.

후 기

본 연구는 산업자원부 신재생에너지기술개발사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) S. Hara et al. : An amorphous alloy membrane without noble metal for gaseous hydrogen separation", J. Membrane Science, Vol. 164, 2000, pp. 289-294.
- 2) B. McCool, G. Xomeritakis and Y. S. Lin. : "Composition control and hydrogen permeation characteristics of sputter deposited palladium-silver membranes", J. Membrane Science, Vol. 161, 1999, pp. 67-76.
- 3) S. Hara et al. : "Hydrogen permeation through amorphous-Zr_{36-x}Hf_xNi₆₄-alloy membranes", J. Membrane Science, Vol. 211, 2003, pp. 149-156.
- 4) Y. Zhang, T. Ozaki, M. Komaki, C. Nishimura. : "Hydrogen permeation of Pd-Ag alloy coated V-15Ni composite membrane: effects of overlayer composition", J. Membrane Science, Vol. 224, 2003, pp. 81-91.
- 5) A. G. Knapton : "Palladium alloys for hydrogen diffusion membranes", Platinum Met. Rev., Vol. 6, 1962, p. 44.
- 6) R. Ekambaram, P. Thamburaja and Nikabdullah. : "On the evolution of free volume during the deformation of metallic glasses at high homologous temperatures", Mechanics of materials, Vol. 40, 2008, pp. 487-506.
- 7) K. Mohri: IEEE Trans. on Mag. MAG-20, 1984, p. 942 .
- 8) S. Jayala kshmi, E. Fleury, D. Y. Lee, H. J. Chang. and D. H. Kim : "Hydrogenation of Ti Zr Co amorphous ribbons and its effect on their structural and mechanical properties", Philosophical Magazine Letter, Vol. 88, 2008, pp. 303-315.
- 9) A. Inoue and X. M. Wang : "Bulk amorphous FC20 (Fe - C - Si) alloys with small amounts of B and their crystallized structure and mechanical properties", Acta Mater, Vol. 48, 2000, p. 279.
- 10) T. Masumoto. Materials Science of Amorphous Metals, Ohmu, Tokyo, 1982.
- 11) L. Ma, L. Wang, T. Zhang and A. Inoue. J. Mater. Sci. Lett., 17, 1998, P. 1893.
- 12) Q. K. Jiang. X. D. Wang, et al : "Zr - (Cu,Ag) - Al bulk metallic glasses", Acta Mater, Vol. 56, 2008, p. 1785.
- 13) Wang D, Tan H, Li Y : Multiple maxima of GFA in three adjacent eutectics in Zr - Cu - Al alloy system - A metallographic way to pinpoint the best glass forming alloys Acta Mater, Vol. 53, 2005, p. 2969.
- 14) Han T, Zhang Y, Ma D, Feng YP, Li Y : "Optimum glass formation at off-eutectic composition and its relation to skewed eutectic coupled zone in the La based La - Al - (Cu,Ni) pseudo ternary system" Acta Mater, Vol. 51, 2003, p. 4551.
- 15) Q. K. Jiang, et al. : "Zr - (Cu,Ag) - Al bulk metallic glasses", Acta Mater, Vol. 56, 2008, pp. 1785-1796.
- 16) Himendra Jha. and Jagadeesh Bhattarai : "Corrosion behavior of sputter-deposited W - Nb alloys in NaCl and NaOH solutions", J. Alloys, Compounds, Vol. 456, 2008, pp. 474-478.
- 17) H. S. Chen : Rep. Phys., Vol. 43, 1980, p. 353.
- 18) L. Y. Chen, et at. : "Free-volume- induced enhancement of plasticity in a monolithic bulk metallic glass at room temperature" Scripta mater, Vol. 59, 2008, pp. 75-78.

- 19) M.H. Lee, D.H. Bae, W.T. Kim, D.H. Kim, :
"Ni-Based Refractory Bulk Amorphous Alloys
with High Thermal Stability", Mater. Trans. JIM,
Vol. 44, No. 10, 2003, pp. 2084-2087.
- 20) A. Inoue : "Bulk amorphous alloys with soft
and hard magnetic properties" Mater. Sci. Eng.
Vol. A226, 1997, p. 357.
- 21) D. A. Porter and K.E.Easterling: Phase
Transformations in Metals and Alloys, 1991, p. 60.
- 22) Shin-ichi Yamaura, Akihisa Inoue et al, "The
effect of additional elements on hydrogen
permeation properties of melt-spun Ni-Nb-Zr
amorphous alloys" Mater. Transactions, Vol.
44, 2003, pp. 1885-1890.