



## THỦY TINH KIM LOẠI: PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ TIỀM NĂNG ỨNG DỤNG

Nguyễn Thị Ngọc Nữ<sup>1</sup> và Trần Văn Lượng<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

### Thông tin chung:

Ngày nhận: 05/05/2016

Ngày chấp nhận: 22/12/2016

### Title:

*Metallic glass: Methods of preparation and potential applications*

### Từ khóa:

*Đàn hồi, kim loại, sức bền, thủy tinh, ứng dụng*

### Keywords:

*Elastic, metallic, strength, glass, applications*

### ABSTRACT

*The article presents a short review of metallic glass, the material that promises a lot of applications in the future. The yield strength of this new material is ten times higher than that of polymers and the elastic strain limit is double that of conventional metallic alloys. This article presents the general knowledge, methods of preparation, the difference between metallic glass and crystalline metal, the remarkable properties along with potential applications and problems that exist in studying of this new material.*

### TÓM TẮT

*Bài báo viết về một loại vật liệu hứa hẹn rất nhiều ứng dụng trong tương lai-thủy tinh kim loại. Sức bền của loại vật liệu này lớn gấp mười lần pô-li-me và giới hạn đàn hồi cao gấp hai lần các vật liệu kim loại thông thường. Bài báo này trình bày các kiến thức tổng quan, cách chế tạo, sự khác biệt giữa thủy tinh kim loại với kim loại tinh thể, các tính chất vượt trội cùng với tiềm năng ứng dụng và những vấn đề còn tồn tại trong việc nghiên cứu loại vật liệu mới này.*

Trích dẫn: Nguyễn Thị Ngọc Nữ và Trần Văn Lượng, 2016. Thủy tinh kim loại: Phương pháp chế tạo và tiềm năng ứng dụng. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 47a: 40-46.

## 1 GIỚI THIỆU

Khi nói đến thủy tinh, người ta thường liên tưởng đến các loại vật liệu trong suốt như chiếc kính cửa sổ. Tuy nhiên, trong khoa học, thủy tinh là vật liệu bất kỳ có thể làm nguội từ chất lỏng thành chất rắn mà không xảy ra quá trình kết tinh (Khonik, 2001). Các vật liệu thủy tinh kim loại giống như kim loại ở chỗ chúng chứa các liên kết kim loại và có tính dẫn, nhưng các nguyên tử lại có cấu trúc bất trật tự như thủy tinh (Zolotukhin, 1997). Do cấu trúc bất trật tự này mà thủy tinh kim loại có nhiều tính chất ưu việt hơn hẳn kim loại tinh thể (Loffler, 2003), chúng bền hơn và đàn hồi hơn nhiều so với loại thép công nghiệp tốt nhất hiện nay (Ashby, 2006). Với những tính chất vượt trội, thủy tinh kim loại hứa hẹn rất nhiều ứng dụng trong đời sống và kỹ thuật (Salimon, 2004). Tuy

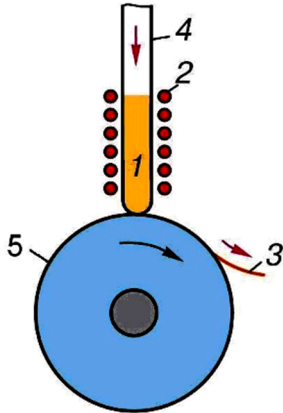
nhien, việc nghiên cứu cấu trúc và nghiên cứu cách chế tạo ra các vật liệu thủy tinh kim loại với kích thước lớn là một thách thức đối với các nhà khoa học (Finney, 1977, Jung *et al.*, 2005). Do đó, mặc dù thử nghiệm thành công đầu tiên chế tạo thủy tinh kim loại đã được thực hiện hơn 50 năm nhưng loại vật liệu này hiện nay vẫn có sức hấp dẫn rất lớn trong khoa học và kỹ thuật (Wang *et al.*, 2004). Mục tiêu của bài viết này là giới thiệu các kiến thức tổng quan, nêu ra những vấn đề chưa được giải quyết và những tiềm năng ứng dụng của loại vật liệu mới này.

## 2 CÁCH CHẾ TẠO THỦY TINH KIM LOẠI

### 2.1 Thủy tinh kim loại dạng mảnh

Hầu hết các kim loại kết tinh khi chúng được làm nguội từ chất lỏng thành chất rắn, quá trình sắp xếp nguyên tử của chúng thành mẫu không gian rất

đều đặn gọi là ô mạng. Nhưng nếu quá trình kết tinh không xảy ra, nguyên tử thiết lập vị trí gần như rất ngẫu nhiên thì ta nhận được thủy tinh kim loại. Vì vậy, để tạo ra thủy tinh kim loại, kim loại phải đông đặc trước khi mạng tinh thể của chúng được tạo thành, tức là chúng phải được làm nguội với tốc độ rất cao, để thực hiện điều này là một vấn đề hết sức khó khăn.



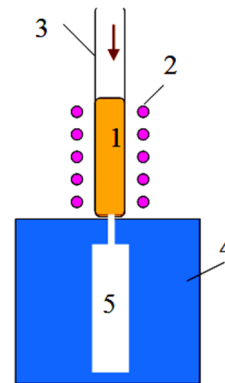
**Hình 1: Sơ đồ cơ cấu chế tạo thủy tinh kim loại bằng phương pháp melt-spinning**

1 – hợp kim nóng chảy, 2 – bếp, 3 – Metallic Glass Ribbon, 4 – Ống thạch anh có vòi phun, 5 – đĩa tô

Hợp chất thủy tinh kim loại đầu tiên  $Au_{80}Si_{20}$  đã được nhà vật lý Duwez và các đồng nghiệp của ông chế tạo vào năm 1960 tại trường Đại học Công nghệ California (Wang *et al.*, 2004). Kỹ thuật của Duwez là bắn những giọt hợp kim nóng chảy vào một bề mặt kim loại dẫn nhiệt đủ nhanh để ngăn cản quá trình kết tinh. Tuy nhiên, bằng phương pháp này chúng ta chỉ nhận được những “vết” thủy tinh kim loại rất nhỏ, khó có thể nghiên cứu cấu trúc và tính chất của chúng. Hơn 10 năm sau (1971), khi các nhóm nghiên cứu người Nhật với sự dẫn dắt của nhà vật lý Masumoto (Masumoto *et al.*, 1981) tìm ra phương pháp quay hợp kim nóng chảy (melt-spinning) và nhận được thủy tinh kim loại có dạng những mảnh dài (Metallic Glass Ribbon) chiều rộng khoảng 1 đến 20 mm và bề dày khoảng 20 – 50  $\mu m$  thì các nghiên cứu trong lĩnh vực này bắt đầu tăng lên. Trên Hình 1 mô tả sơ đồ nguyên tắc chế tạo thủy tinh kim loại bằng phương pháp melt-spinning. Đĩa tô được làm từ vật liệu có tính dẫn nhiệt tốt. Dòng hợp kim nóng chảy dưới tác dụng của áp suất dư (khoảng 0,2 atm) xuyên qua vòi phun chảy xuống đĩa tô đang quay với tốc độ rất nhanh và đông cứng lại thành dạng những mảnh thủy tinh kim loại dài. Tần số quay của đĩa tô phải đảm bảo sao cho tốc độ dài trên bề mặt nó vào khoảng 20 – 50 m/s. Lúc này, tốc độ làm lạnh của hợp kim vào khoảng  $10^6$  K/s.

## 2.2 Thủy tinh kim loại dạng khối

Khi nghiên cứu tính chất của thủy tinh kim loại người ta thấy rằng chúng có hàng loạt những ưu thế về cơ tính, từ tính... Tuy nhiên, bề dày quá nhỏ đã hạn chế khả năng ứng dụng của chúng. Theo thời gian, nhờ vào sự hiểu biết rõ hơn các nhân tố giúp ích cho quá trình thủy tinh hóa kim loại (làm cho chúng có cấu trúc bất trật tự) các nhà khoa học đã chế tạo ra thủy tinh kim loại dạng khối (Bulk Metallic Glass) với bề dày lớn hơn 1 mm (Inoue và Takeuchi, 2002). Inoue (thuộc Viện Nghiên cứu vật liệu Đại học Tohoku, Nhật Bản) đã chỉ ra rằng, hợp kim dùng để chế tạo thủy tinh kim loại dạng khối phải có nhiều thành phần (ít nhất là 3 - 4 thành phần). Hơn nữa, các thành phần này phải có sự chênh lệch rất lớn về kích thước nguyên tử (nhiều hơn 12%). Việc bổ sung thêm các nguyên tử kim loại lớn, công kênh vào một hợp kim sẽ làm chậm lại đáng kể tốc độ kết tinh. Điều quan trọng là phải kết hợp các nguyên tử lớn và nhỏ với tỷ lệ phù hợp. Nếu kết hợp đúng, khi hợp kim nóng chảy lạnh đi, các nguyên tử nhỏ hơn sẽ vây quanh những nguyên tử lớn hơn. Các nguyên tử nhỏ khác lấp đầy lỗ không gian giữa các nhóm trên và kết quả là một tập hợp các nguyên tử hỗn độn đã được hình thành tạo nên cấu trúc của thủy tinh kim loại.



**Hình 2: Sơ đồ cơ cấu chế tạo thủy tinh kim loại dạng khối (Bulk metallic glass)**

1 – hợp kim nóng chảy, 2 – bếp, 3 – ống thạch anh, 4 – khuôn đúc thời, 5 – khoang để tô

Có nhiều phương pháp khác nhau để chế tạo thủy tinh kim loại dạng khối, nhưng phổ biến nhất là sử dụng các cơ chế phun hoặc hút và khuôn đúc. Trên Hình 2 biểu diễn sơ đồ mô tả cách chế tạo thủy tinh kim loại theo phương pháp khuôn đúc áp lực (injection molding, copper mold casting). Hợp kim được nấu chảy trong một ống thạch anh và bị argon áp suất 1 atm đẩy qua lỗ xuống khuôn đúc thời (thường được làm bằng đồng). Tốc độ làm lạnh trong trường hợp này vào khoảng  $10^2$  K/s. Nghiên cứu về cấu trúc vi mô cho thấy, cả thủy

thủy tinh kim loại dạng mảnh và dạng khối đều có cấu trúc trật tự gần (short-range order) (Mattern *et al.*, 2013). Tuy nhiên, phụ thuộc vào phương pháp chế tạo mà thể tích trống (free volume) trong thủy tinh kim loại có thể nhiều hay ít, cụ thể, tốc độ làm lạnh càng cao thì trong cấu trúc vi mô của thủy tinh kim loại càng có nhiều thể tích trống. (Jiang *et al.*, 2006). Thực nghiệm cho thấy, hầu hết thủy tinh kim loại dạng khối (tốc độ làm lạnh nhỏ hơn  $10^4$  lần so với dạng mảnh) có khối lượng riêng lớn hơn và có độ cứng cao hơn dạng mảnh, tuy nhiên, dòng chảy dẻo (plastic-flow) của thủy tinh kim loại dạng khối và dạng mảnh gần như giống nhau (Bobrov *et al.*, 2004, Jiang *et al.*, 2006, Bobrov *et al.*, 2006).

Đến thời điểm này các nhà khoa học đã thu được thủy tinh kim loại dạng khối với bề dày 5 - 8 cm (Pd-Cu-Ni-P, Pd-Pt-Cu-P) (Inoue *et al.*, 2008). Tuy nhiên, kim loại chính trong các hợp kim này (Pt, Pd) là những kim loại quý hiếm nên giá thành của chúng khá đắt, không thể sử dụng rộng rãi. Việc tìm ra các hợp chất dựa trên các kim loại rẻ tiền cũng như phương pháp chế tạo thủy tinh kim loại nhanh hơn và có kích thước lớn hơn vẫn đang là câu hỏi hóc búa đang chờ các nhà khoa học giải đáp.

Thủy tinh kim loại có thể được chế tạo ở dạng bột theo phương pháp phun khí (gas atomization) (Akihiko Yanagitani, 2013): dòng hợp kim lỏng chảy từ trên xuống bị dòng khí dưới áp suất cao phân tán tạo thành bột, dòng khí có thể là khí nén hoặc khí trơ Ar và hạt bột thu được có dạng hình cầu. Năm 2013, các nhà vật lý người Đức (Simon Pauly *et al.*, 2013) đã thử vận dụng công nghệ nung chảy sử dụng laser có lựa chọn (selective laser melting - SLM) đối với bột thủy tinh kim loại. Đầu tiên, một lớp bột được đặt trên tấm đế, sử dụng tia laser công suất cao để làm tan chảy những hạt thủy tinh kim loại nhỏ. Quá trình tan chảy xảy ra một cách nhanh chóng và hòa lẫn với các cấu trúc phía dưới để tạo thành một mảnh rắn. Sau khi

quá trình chiếu sáng kết thúc, toàn bộ tấm đế được hạ xuống, lớp bột tiếp theo được thêm vào và quá trình bắt đầu một lần nữa. Công nghệ SLM thường được sử dụng để xử lý các vật liệu kim loại thông thường và polymer, giúp tạo ra một số lượng lớn các vật thể với mẫu mã phức tạp một cách nhanh chóng. Tuy nhiên, đối với thủy tinh kim loại công nghệ này vẫn còn đang trong quá trình nghiên cứu và chưa được vận dụng trong thực tế sản xuất vì thực nghiệm cho thấy thủy tinh kim loại sau quá trình SLM trở nên xốp hơn bột thủy tinh kim loại ban đầu và tồn tại các vết nứt, ngoài ra các tác dụng lý hóa trong quá trình SLM có thể làm ảnh hưởng đến cấu trúc vi mô và do đó ảnh hưởng đến tính chất ưu việt vốn có của thủy tinh kim loại (Simon Pauly *et al.*, 2013, Li *et al.*, 2014; Hyo Yun Jung *et al.*, 2015).

### 3 CÁC TÍNH CHẤT VÀ TIỀM NĂNG ỨNG DỤNG CỦA THỦY TINH KIM LOẠI

#### 3.1 Độ bền

Những nghiên cứu về tính chất vật lý của thủy tinh kim loại cho thấy rằng chúng có hàng loạt các đặc điểm tuyệt vời về tính chất cơ học. Do cấu trúc bất trật tự, thủy tinh kim loại rất cứng và bền. Ở kim loại tinh thể, các nguyên tử nằm trong vùng gọi là thớ và ranh giới giữa các thớ này là những điểm yếu trong vật liệu. Tuy nhiên, thủy tinh kim loại không có những ranh giới như vậy, do đó chúng bền hơn nhiều. Nếu dùng búa đập mạnh một kim loại tinh thể, nó sẽ lõm do các thớ hấp thụ năng lượng của cú đánh và di chuyển dọc ranh giới thớ. Tuy nhiên, do cấu trúc vô định hình của các nguyên tử, thủy tinh kim loại dễ dàng đàn hồi trở lại hình dạng ban đầu sau va chạm. Giới hạn độ bền  $\sigma$  của thủy tinh kim loại gần bằng giá trị lý thuyết  $E/50$ , với E là suất Young (Chen, 1980). Với độ cứng và bền cao, loại vật liệu này được ứng dụng trong chế tạo vũ khí, mũi của các viên đạn xuyên áo giáp chống đạn, làm thiết bị y tế, lưỡi dao...



**Hình 3: Dao đa năng làm từ thủy tinh kim loại do công ty Liquidmetal-USA sản xuất**

(<http://liquidmetal.com/case-studies/>)

Bên cạnh độ bền cao, thủy tinh kim loại còn rất nhẹ. Hầu hết thủy tinh kim loại đều có khối lượng riêng nhỏ hơn kim loại tinh thể tương ứng (chỉ trừ thủy tinh kim loại đặc biệt Pd<sub>40</sub>Cu<sub>40</sub>P<sub>20</sub> (Khonik *et al.*, 2009)). Độ bền cao cùng với khối lượng riêng nhỏ của thủy tinh kim loại là một điều kiện lý tưởng để chúng được sử dụng vào việc chế tạo các con tàu vũ trụ trong tương lai. Các thủy tinh kim loại hứa hẹn cho việc sản xuất các phương tiện giao thông thân thiện với môi trường hơn. Việc tiết kiệm nhiên liệu cho ô tô có liên quan nhiều tới khối lượng của nó. Nếu ô tô nhẹ hơn, nó cần ít xăng hơn để chạy, do đó sẽ phát thải ít hơn ra môi trường. Tương tự, các chi tiết kết cấu máy bay làm bằng thủy tinh kim loại cũng có thể yêu cầu nhiên liệu ít hơn đáng kể, và do đó sẽ tiết kiệm chi phí hơn rất nhiều.

### 3.2 Độ dẻo

Tùy thuộc vào loại biến dạng, thủy tinh kim loại thể hiện các độ dẻo khác nhau. Với biến dạng một trục thì độ dẻo rất thấp, vào khoảng 0,1 - 0,3%. Với biến dạng uốn và biến dạng nén thủy tinh kim loại thể hiện độ dẻo rất cao. Ở nhiệt độ phòng, một số thủy tinh kim loại trên cơ sở Pd có thể biến dạng

dẻo đến 40% (Yang Shao *et al.*, 2014). Bên cạnh đó, do cấu trúc giống chất lỏng nên chúng tan chảy ở nhiệt độ thấp hơn kim loại tinh thể và có thể đúc khuôn dễ dàng không kém gì chất dẻo. Những đặc tính ưu việt này khiến thủy tinh kim loại đang trở thành mối quan tâm đặc biệt của nhiều công ty.

### 3.3 Độ đàn hồi

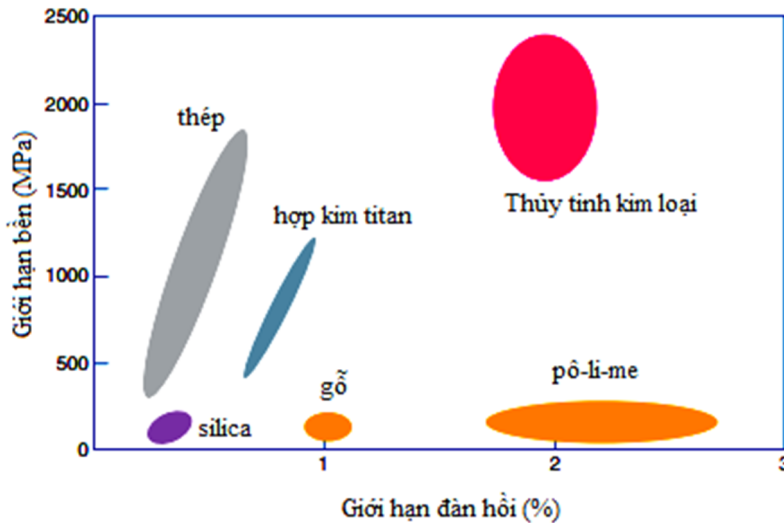
Thủy tinh kim loại còn có ưu điểm là giới hạn đàn hồi rất cao, so với kim loại thông thường giới hạn chảy chỉ khoảng 0,5 – 1 GPa, vùng đàn hồi chỉ vào khoảng 0,2% thì thủy tinh kim loại có giới hạn chảy trung bình khoảng 1,5 – 2 GPa thậm chí có thể đạt đến 3 GPa, vùng biến dạng đàn hồi khoảng 2% (Hình 5). Với độ đàn hồi tốt hơn nhiều so với các kim loại tinh thể, thủy tinh kim loại có triển vọng áp dụng trong các lĩnh vực liên quan đến vật liệu nhớ hình như cơ khí chế tạo, y sinh (tìm mạch, thuật chỉnh hình, thuật chỉnh răng, giải phẫu đốt sống có liên quan đến xương sống và dụng cụ phẫu thuật, nội soi,...). Nhờ vào khả năng hấp thụ và truyền năng lượng tốt do đó loại vật liệu này được ứng dụng trong việc sản xuất đầu gậy golf và vợt tennis...



**Hình 4:** Gậy golf làm từ thủy tinh kim loại được sản xuất bởi công ty Liquidmetal, USA

(<https://spinoff.nasa.gov/spinoff2001/ch3.html>)





**Hình 5: Thủy tinh kim loại bền hơn hợp kim titan, thép và đàn hồi tốt như pô-li-me**

(Mark Telford, 2004)

### 3.4 Hóa tính

Thủy tinh kim loại có độ thích ứng sinh học cao và không gây dị ứng, ngoài ra, với khả năng phân hủy tốt, thủy tinh kim loại trên cơ sở Mg và Zn có tiềm năng lớn với vai trò là vật liệu mô ghép xương phi độc tính (Kazuhiro Imai, 2016). Bình thường, khi xương bị gãy, các bác sỹ phẫu thuật sẽ sử dụng các đinh ốc và đĩa thủy tinh để cố định các đoạn xương bị gãy đúng vị trí. Những thiết bị hỗ trợ này thường được chế tạo bằng thép không gỉ hoặc titan. Một khi những chiếc xương liền lại, những bộ phận kim loại này phải được lấy bỏ khỏi cơ thể thông qua phẫu thuật. Với các mô ghép từ thủy tinh kim

loại hấp thụ sinh học, gánh nặng lên bệnh nhân sẽ được giảm nhẹ đáng kể. Những mô ghép này sẽ làm ổn định các xương cho đến khi chúng được hàn gắn và sau đó sẽ bị cơ thể hấp thụ nên không cần có giai đoạn phẫu thuật tiếp theo.

Thủy tinh kim loại có khả năng chống ăn mòn tốt vì không có biên giới hạt, không có sự khác biệt nhiều giữa các pha, hơn nữa, chúng có bề mặt oxyt cứng bảo vệ các lớp bên trong. Với ưu điểm này thủy tinh kim loại được ứng dụng trong công nghiệp chế tạo các thiết bị y học và thiết bị giải trí đắt tiền, linh kiện điện thoại di động, tấm phủ kháng ăn mòn cao...



**Hình 6: Dụng cụ y học làm từ thủy tinh kim loại được sản xuất bởi công ty Liquidmetal, USA**

(<http://liquidmetal.com/case-studies/>)



**Hình 7: Turing Phone, điện thoại đầu tiên sử dụng bộ khung Liquidmetal, ra đời vào tháng 7/2015**

(<http://www.pocket-lint.com/news/134804>)

### 3.5 Từ tính

Bên cạnh những tính chất cơ học và hóa học vượt trội, thủy tinh kim loại còn có nhiều ưu điểm về từ tính (Chakri *et al.*, 2014). Các thủy tinh kim loại từ mềm trên cơ sở Fe, Ni, Co do không có tính dị hướng như ở kim loại tinh thể nên có độ từ thẩm rất cao và hao hụt năng lượng rất thấp. Do đó, các loại vật liệu này có thể được ứng dụng ở những lĩnh vực cần các chất sắt từ mềm (ví dụ, chế tạo máy biến áp, lõi sắt từ cho động cơ quay tốc độ cao...). Nhờ vào độ từ thẩm cao và rất cứng nên thủy tinh kim loại có thể sử dụng để chế tạo đầu từ, vật liệu lưu trữ thông tin mật độ cao... Ngoài ra, một số thủy tinh kim loại còn có khả năng siêu dẫn.

Một khó khăn gặp phải trong quá trình ứng dụng của thủy tinh kim loại là do loại vật liệu này ở trạng thái cân bằng không bền nên cấu trúc của chúng dễ dàng thay đổi đến trạng thái bền vững hơn (quá trình phục hồi cấu trúc - Structural Relaxation). Sự thay đổi cấu trúc này kéo theo các thay đổi về tính chất của chúng (Nguyen *et al.*, 2009). Ở nhiệt độ cao (gần nhiệt độ thủy tinh hóa  $T_g$ ), quá trình phục hồi cấu trúc này diễn ra rất mạnh, do đó ứng dụng của thủy tinh kim loại chỉ đến giới hạn nhiệt độ xác định. Mặc dù có rất nhiều nghiên cứu liên quan đến quá trình phục hồi cấu trúc, nhưng đến nay vẫn chưa có lời giải đáp thỏa đáng về cơ chế của nó. Nhiệm vụ đặt ra cho các nhà khoa học là nghiên cứu cách giữ vững cấu trúc để bảo toàn các tính chất ưu việt của thủy tinh kim loại ở nhiệt độ cao.

## 4 KẾT LUẬN

Thủy tinh kim loại tuy ở thể rắn như kim loại nhưng lại mang cấu trúc vô định hình như chất lỏng. Ưu điểm của loại vật liệu này là rất bền, có độ cứng cao và tính đàn hồi tốt hơn nhiều so với kim loại thông thường. Bên cạnh đó, thủy tinh kim

loại còn có nhiều ưu điểm về hóa tính và từ tính. Những ưu thế về tính chất của thủy tinh kim loại được hình thành từ những đặc điểm cấu trúc của chúng. Tuy nhiên, loại vật liệu này hiện tại vẫn chưa được ứng dụng nhiều vì hạn chế trong khả năng chế tạo ở dạng khối lớn, dễ bị chuyển cấu trúc thành tinh thể ở nhiệt độ cao. Dù vậy, với những đặc tính vượt trội, thủy tinh kim loại được coi là vật liệu tiềm năng trong tương lai và đang thu hút sự quan tâm đặc biệt của giới khoa học kỹ thuật trên thế giới.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Akihiko Yanagitani, 2013. Production of Metallic Glass Powder by Gas-atomization Process and its Consolidation. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* 60: 224-227.
- Ashby M.F., Greer A.L., 2006. Metallic glasses as structural materials. *Scripta Materialia* 54: 321-326.
- Bobrov O.P., Khonik V.A., Kitagawa K., Laptev S.N., 2004. Isothermal stress relaxation of bulk and ribbon Zr-based metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 342: 152-159.
- Bobrov O. P., Khonik V. A., Lyakhov S. A., Csach K., Kitagawa K., Neuhäuser H., 2006. Shear viscosity of bulk and ribbon glassy Pd40Cu30Ni10P20 well below and near the glass transition. *Journal of applied physics*, 100, 033518.
- Chakri et al., 2014. Crystallization Kinetics and Magnetic Properties of Fe40Ni40B20 Bulk Metallic Glass, *Advances in Chemical Engineering and Science* 4: 36-38.
- Chen H.S., 1980. Glassy metals. *Reports on Progress in Physics* 43: 353-432.
- Finney J. L., 1977. Modelling the structure of amorphous metals and alloys. *Nature*. 226: 309-314.
- Hyo Yun Jung, Su Ji Choi, Konda G. Prashanth, Mihai Stoica, Sergio Scudino, Seonghoon Yi, Uta Kühn, Do Hyang Kim, Ki Buem Kim, Jürgen Eckert, 2015. Fabrication of Fe-based bulk metallic glass

- by selective laser melting: A parameter study. *Materials and Design* 86: 703–708.
- Inoue A., Takeuchi A., 2002. Recent Progress in Bulk Glassy Alloys. *Materials Transactions*. 43: 1892-1906.
- Inoue A., Wang X.M., Zhang W., 2008. Developments and applications of bulk metallic glasses. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 18: 1-9.
- Jiang W.H., Liu F.X., Wang Y.D., Zhang H.F., Choo H., Liaw P.K., 2006. Comparison of mechanical behavior between bulk and ribbon Cu-based metallic glasses. *Materials Science and Engineering A* 430: 350–354.
- Jung G. Lee, Sung S. Park, Sang Bok Lee, Hyung-Tae Chung, Nack J. Kim, 2005. Sheet fabrication of bulk amorphous alloys by twin-roll strip casting. *Scripta Materialia* 53: 693-697.
- Kazuhiro Imai, 2016. *n Vivo* Investigation of Zr-Based Bulk Metallic Glasses Sub-Periosteally Implanted on the Bone Surface. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 4: 46-51.
- Khonik V. A., 2001. Стекла: структура и структурные превращения. *Соросовский образовательный журнал*. 7: 95-102
- Khonik V.A., Nguyen T.N.N, Khonik S.V., Lysenko A.V., Khoviv D.A., 2009. Usual stress relaxation in an ‘unusual’ Pd40Cu40P20 metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355: 2175–2178.
- Li X.P., Kang C.W., Huang H., Zhang L.C., Sercombe T.B., 2014. Selective laser melting of an Al86Ni6Y4.5Co2La1.5 metallic glass: Processing, microstructure evolution and mechanical properties. *Materials Science & Engineering A* 606: 370–379.
- Loffler J.F., 2003. Bulk metallic glasses. *Intermetallics* 11: 529–540.
- Mark Telford, 2004. The case for bulk metallic glass. *Applications Feature*. 7: 36-43.
- Masumoto T., Ohnaka I., Inoue A., Hagiwara M., 1981. Production of Pd-Cu-Si amorphous wires by melt spinning method using rotating water. *Scripta Metallurgica*. 15:293–296.
- Mattern N., Bednarcik J., Stoica M., Eckert J., 2013. Temperature dependence of the short-range order of Cu65Zr35 metallic glass. *Intermetallics* 32: 51-56.
- Nasr-Eddine Chakri, Badis Bendjemil, M. Baricco. 2014. Crystallization Kinetics and Magnetic Properties of Fe40Ni40B20 Bulk Metallic Glass. *Advances in Chemical Engineering and Science* 4: 36-38.
- Nguyen T.N.N, Khonik S.V., Yazvitski M.Yu., Khonik V.A., 2009. Recovery of the Deformability of the Aged Metallic Glass Pd40Cu30Ni10P20 under Conditions of Testing for Shear Stress Relaxation. *Physics of the Solid State* 51: 514–517.
- Salimon A.I., Ashby M.F., Bréchet Y., Greer A.L., 2004. Bulk metallic glasses: what are they good for? *Materials Science and Engineering A* 375–377: 385–388.
- Simon Pauly, Lukas Lober, Romy Petters, Mihai Stoica, Sergio Scudino, Uta Kuhn and Jurgen Eckert, 2013. Processing metallic glasses by selective laser melting. *Materials Today* 16, Issues 1–2: 37–41.
- Wang W.H., Dong C., Shek C.H., 2004. Bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering R*. 44: 45–89.
- Yang Shao, Guannan Yang, and Kefu Yao, 2014. Nanocrystalline Phase Formation inside Shear Bands of Pd-Cu-Si Metallic Glass. *Advances in Materials Science and Engineering* 2014.
- Zolotukhin, 1997. Аморфные Металлические Материалы. *Соросовский образовательный журнал*. 4: 73-78.