

Fabrication and densification of magnetic α -Fe/Al₂O₃ nanocomposite by mechanical alloying

Chung-Hyo Lee[†] and Han-Woong Kim

Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

(Received October 10, 2013)

(Revised October 25, 2013)

(Accepted November 15, 2013)

Abstract Fabrication of nanocomposite material for the Fe₂O₃-Al system by mechanical alloying (MA) has been investigated at room temperature. It is found that α -Fe/Al₂O₃ nanocomposite powders in which Al₂O₃ is dispersed in α -Fe matrix are obtained by mechanical alloying of Fe₂O₃ with Al for 5 hours. The change in magnetization and coercivity also reflects the details of the solid state reduction process of hematite by pure metal of Al during mechanical alloying. Densification of the MA powders was performed in a spark plasma sintering (SPS) machine using graphite dies at 1000°C and 1100°C under 60 MPa. Shrinkage change after SPS of MA'ed sample for 5 hrs was significant above 700°C and gradually increased with increasing temperature up to 1100°C. X-ray diffraction result shows that the average grain size of α -Fe in α -Fe/Al₂O₃ nanocomposite sintered at 1100°C is in the range of 180 nm. It can be also seen that the coercivity (Hc) of SPS sample sintered at 1000°C is still high value of 88 Oe, suggesting that the grain growth of magnetic α -Fe phase during SPS process tend to be suppressed.

Key words Nanocomposite powder, Mechanical alloying, Magnetization, Coercivity, Spark plasma sintering

기계적합금화에 의한 α -Fe/Al₂O₃ 자성 나노복합재료의 제조 및 치밀화

이충효[†], 김한웅

목포대학교 신소재공학과, 무안, 534-729

(2013년 10월 10일 접수)

(2013년 10월 25일 심사완료)

(2013년 11월 15일 게재확정)

요약 본 연구에서는 Fe₂O₃-Al계 나노복합재료를 제조하기 위하여 실온 기계적 합금화법(MA)을 적용하였다. Fe₂O₃와 순금속 Al의 혼합분말을 5시간 동안 MA 처리한 결과 α -Fe 기지에 Al₂O₃가 미세하게 분산된 α -Fe/Al₂O₃ 나노복합분말을 얻을 수 있었다. 또한 MA 분말의 자화값 및 보자력 측정을 통하여 불밀처리 중 순금속 Al에 의한 헤마타이트의 고상환원 과정을 자세히 관찰할 수 있었다. MA 분말시료의 벌크화를 위하여 소결온도 1000°C 및 1100°C, 압력 60 MPa 에서 SPS 소결을 실시하였다. SPS 과정에서 MA 5시간 시료의 수축은 소결 개시 후 700°C 이상에서 크며 소결온도 1100°C까지 비교적 단조롭게 수축함을 알 수 있었다. X선 회절 결과로부터, MA 분말을 1100°C에서 SPS 소결시킨 α -Fe/Al₂O₃ 나노복합재료의 경우 α -Fe상 평균 결정립 크기가 180 nm임을 알 수 있었다. 또한 MA 분말을 1000°C에서 SPS 소결시킨 시료의 보자력이 88 Oe로 여전히 높은 값을 보이는 사실로부터 소결과정 중 자성상 α -Fe의 결정립 성장이 크게 억제된 것으로 판단된다.

1. 서 론

기계적 합금화법(Mechanical Alloying: MA)은 주로 합금을 구성하는 성분원소 분말을 불활성 분위기에서 불 밀 처리함으로써 합금화를 시키거나 모합금에 산화물을

분산시켜 복합화시키는 공정으로 이용되어 왔다[1-4]. 또한 MA법은 재료개발을 위한 기존의 여러 방법에 비하여 공정이 지극히 간단하고 대량생산이 가능하며 환경부하의 발생도 적다는 장점을 활용하여 나노결정, 자성재료, 금속간화합물, 열전재료 등 구조재료에서 기능성 재료에 이르기까지 많은 응용이 기대된다[5-9].

MA 공정에 의하여 얻어진 합금분말은 결정립의 미세화에 따라 통상의 bulk 재료나 분말재료에 비하여 입계에 속하는 원자의 비율이 상대적으로 매우 커서 독특한

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-450-2491

Fax: +82-61-450-2490

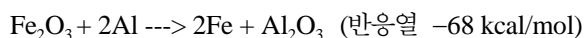
E-mail: chlee@mokpo.ac.kr

물성을 나타내기도 하며, 기계적 에너지의 투여에 의하여 환원반응, 질화반응 등 고상화학반응을 일으키기도 한다[10-14]. 예를 들어 금속 산화물과 순금속을 출발재료로 MA공정을 적용하면 고상환원반응을 일으켜 초미세 나노복합분말의 *in-situ* 합성이 가능하다. Lee *et al.*은 철산화물을 출발원료로 순금속 Ti 과 함께 불밀처리함으로써 고상반응에 의한 나노복합분말의 생성과정을 보고하였다[15]. MA법을 이용하여 고상환원 반응 시 생성되는 나노복합분말은 금속산화물과의 반응열이 부(-)로 비교적 큰 순금속을 환원제로 사용하여 제조할 수 있다[16]. 특히 기계적 합금화에 의한 환원반응은 실온에서 일어나며 환원반응을 위한 승온 열처리 과정이 없으므로 나노조직 등 초미세조직의 분말재료를 얻기가 용이하다.

따라서 본 연구에서는 나노조직을 가진 복합분말을 제조하기 위하여 금속산화물인 헤마타이트와 금속원소 Al의 기계적 합금화 처리를 실시하였다. 얻어진 분말시료에 대하여 불밀처리에 따른 구조변화, 자기특성 및 열적성질을 조사하여 고상반응에 따른 상변화를 자세히 조사하였다. 또한 얻어진 MA 분말시료의 방전플라즈마소결(SPS)을 통하여 벌크화를 실시하였으며 벌크체의 특성도 함께 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 출발원료는 고순도 화학제 Fe₂O₃ (99.9 % 평균입경 0.1 μ m)와 금속원소 Al(99.9 % 평균입경 210 μ m)을 사용하여 아래의 환원반응 시 화학양론 조성의 몰비인 1 : 2의 조성이 되도록 각각 혼합하여 불밀을 실시하였다[16].



불밀에 의한 MA 처리는 진동형 불밀장치(SPEX8000D)를 사용하여 용기에 원료분말을 10 g씩 장입한 후 고순도 아르곤 가스(99.999 %) 분위기에서 행하였다. 용기 및 불은 진동형 불밀장치 전용 SUS304 재를 사용하였다.

불밀 처리한 분말시료에 대하여 X선 회절(Cu-K α), 주사전자현미경(SEM) 및 진동시료형 자력계(VSM) 등을 이용한 상변화, 분말형상, 자기특성 변화 등을 조사함으로써 Fe₂O₃-Al계 혼합분말의 고상환원과정을 고찰하였다.

기계적합금화법으로 제조된 분말시료의 벌크화를 위하여 방전플라즈마 소결장치를 이용하여 단시간 소결을 실시하였다. 소결은 진공 중에서 소결압력 60 MPa, 승온속도 100°C/min로 1000~1100°C까지 승온시킨 후 3분 유지하였다. 제조된 MA 합금분말 및 벌크체에 대하여 나노결정 및 초미세 합금분말의 생성여부를 X선 회절피

크의 broadening으로부터 Hall 법에 의하여 평가하였다[17]. 또한 실온 자화값 측정은 Ni(99.99 %)로 자화값을 보정한 후 8 kOe 인가자계에서 행하였으며 보자력은 자기이력곡선의 감자곡선(demagnetization curve) 으로부터 결정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에는 Fe₂O₃-Al계 혼합분말에 대하여 불밀처리 시간에 따른 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주듯이 불밀 초기단계인 20분의 경우 새로운 상은 관찰되지 않고, 결정립의 미세화 및 불균일 변형의 축적에 의하여 회절선 피크는 폭이 넓어지고(broadening) 회절선 강도는 현저하게 감소함을 알 수 있다. 한편 MA 30분의 경우에서 α -Fe상과 함께 Al₂O₃상이 생성되어 고상환원반응이 비교적 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 또한 중간 생성상인 Fe₃O₄도 함께 관찰되었다. 5시간 동안 불밀링 처리하면 중간상인 Fe₃O₄는 소멸되고 최종적으로 α -Fe/Al₂O₃계 나노복합분말이 생성됨을 확인할 수 있었다.

위의 고상환원반응 결과 생성된 α -Fe는 MA 시간의 증가와 함께 회절선폭이 넓어지는 것을 확인할 수 있는데, 이것은 MA 처리에 의해서 생성된 α -Fe의 결정립

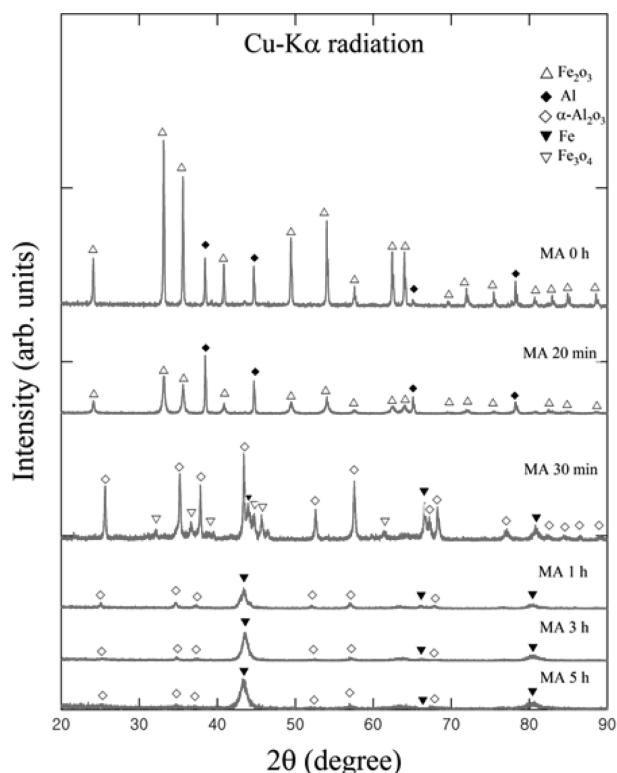


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Fe₂O₃-Al powders as a function of milling time.

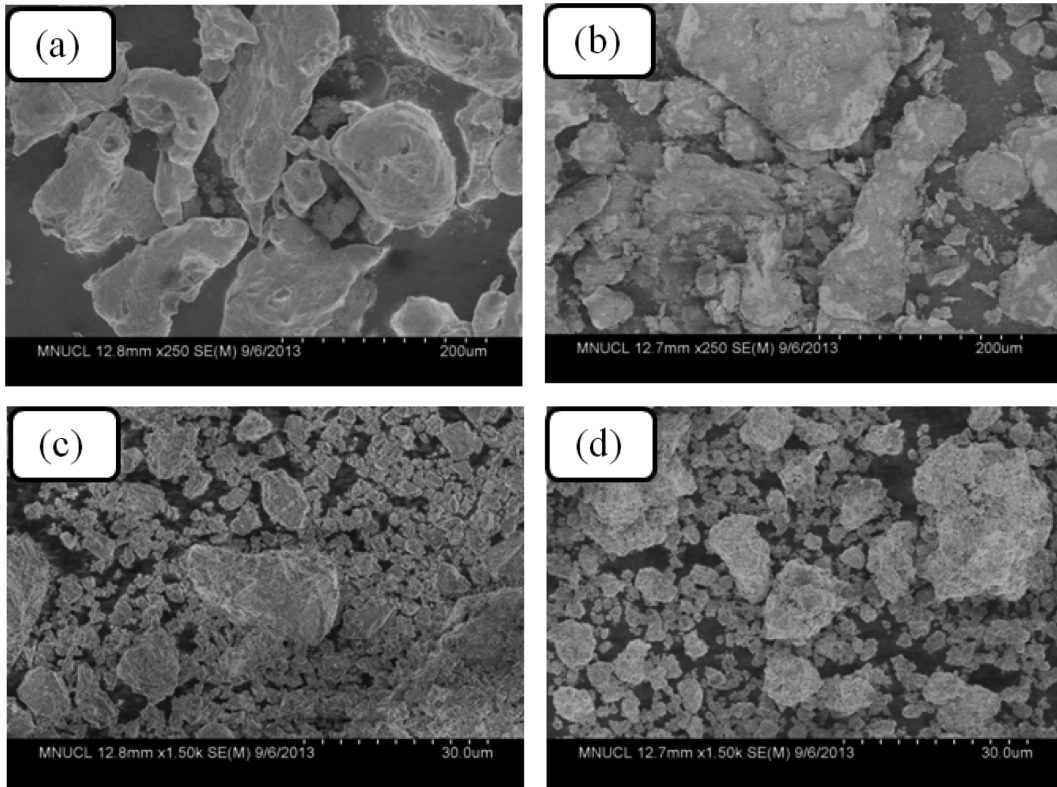


Fig. 2. SEM micrographs of the Fe_2O_3 -Al powders mechanically alloyed for (a) 0 h, (b) 20 min, (c) 3 h and (d) 5 h, respectively.

크기가 MA 시간의 증가에 따라 점점 작아짐과 동시에 불균일한 변형에너지가 도입되었기 때문이라고 여겨진다 [9, 17]. 또한 고상환원반응 결과 생성된 Al_2O_3 입자는 X선 회절분석 결과로부터 매우 미세한 것으로 판단되며, 취성인 Al_2O_3 입자가 연성인 α -Fe에 균일 분산된 미세 조직을 하고 있을 것으로 여겨진다.

Fig. 2에는 Fe_2O_3 -Al계 혼합분말의 MA시간에 따른 분말의 형상변화를 나타내었다. MA를 실시하기 전에는 Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이, Al 및 Fe_2O_3 이 물리적으로 혼합된 상태였으며, 비교적 조대한 분말은 Al 분말임을 EDX 분석에 의해 확인할 수 있었다. Fig. 2(b)는 20 분 동안 기계적 합금화 처리한 합금분말의 미세조직을 보여주는 것으로, 비교적 분말이 조대하고 연성인 Al 분

말에 Fe_2O_3 분말이 응집되어 불균일한 형상을 보이고 있다. MA 처리를 3~5시간까지 더 진행하면 분말의 입자가 점차 미세해지면서 비교적 균일한 평균입도 약 $5\ \mu\text{m}$ 의 분말이 얻어졌다. 또한 조대한 분말입자도 함께 관찰되는데 이것은 매우 균일한 작은 입자끼리의 응집에 의해 형성된 것으로 판단되며 최종 5시간 밀링한 시료의 경우 조대한 입자의 수가 적어짐을 알 수 있었다. 또한 Fig. 1의 X선 회절 결과로부터 5시간 밀링한 시료의 경우 고상환원 반응이 완료되어 정상상태에 이른 것으로 판단된다.

MA에 의한 고상환원과정을 자기적 특성변화로부터 고찰하기 위하여 Fe_2O_3 -Al계 혼합분말의 MA시간에 따른 자기력곡선을 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내

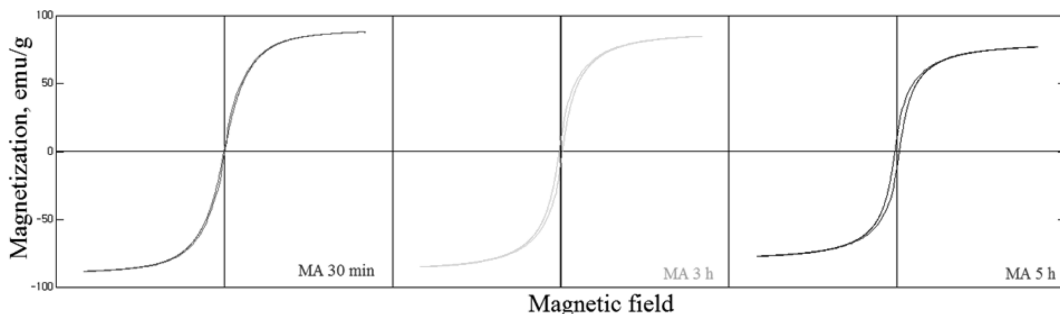


Fig. 3. Room temperature hysteresis loops of Fe_2O_3 -Al powders mechanically alloyed for 30 min, 3 h and 5 h, respectively.

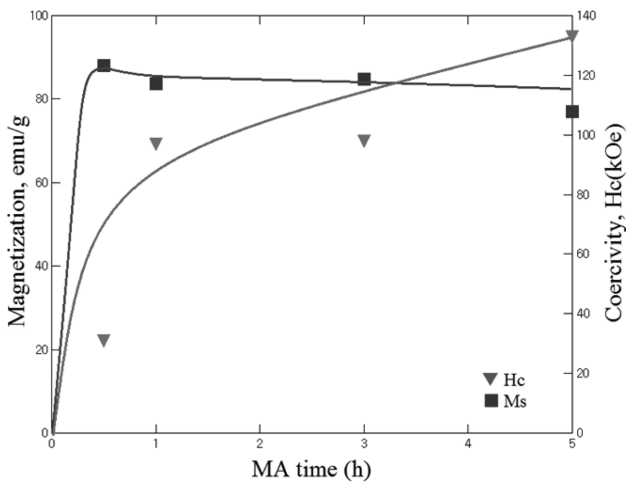


Fig. 4. The dependence of milling time for saturation magnetization, Ms and coercivity, Hc of the mechanically alloyed Fe₂O₃-Al powders.

었다. 그림에서 알 수 있듯이 MA 30분, 3시간 및 5시간 시료 모두 강자성 특유의 자기이력곡선이 관찰되며 5시간 동안 MA 처리한 분말의 보자력이 MA 30분 시료에 비하여 상대적으로 크게 나타난 것을 알 수 있다. 이것은 고상환원반응 결과 생성된 자성상 α -Fe가 MA 처리에 의하여 현저하게 입자 미세화가 일어나고 있음을 나타내고 있다[18].

Fig. 4는 Fe₂O₃-Al계 혼합분말의 MA 시간에 따른 자화 값, Ms 및 보자력, Hc의 변화를 나타낸 것이다. 자화 값은 MA 반응 초기인 30분의 경우 88 emu/g으로 최대값을 보인 후 불밀처리에 따라 다소 감소하여 MA 5시간에 77 emu/g이었다. 이것은 Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 MA 처리 30분 시료의 경우 Fe₂O₃의 고상환원반응에 의하여 α -Fe가 생성되고 동시에 자성상인 Fe₃O₄가 생성되는 것과 관련이 있는 것으로 여겨진다. 한편 MA 30분 이후 자화 값이 감소하는 것은 자성상인 Fe₃O₄의 소멸과 함께, 이미 생성된 α -Fe 상에 초기반응 후 잔존하는 비자성 Al이 고용되어 bcc 구조의 α -(Fe, Al) 고용체가 생성되는 magnetic dilution 현상과 관련이 있는 것으로 판단된다. 실제로 Fig. 1의 X선 회절패턴 중 α -Fe (110) 피크를 자세히 관찰해 보면 MA 30분 시료에 비하여 MA 1시간 이후 피크위치가 저각으로 shift 되어 있다. 이것은 원자반경인 큰 Al 원자가 고상반응 결과 생성된 α -Fe에 소량 고용되어 격자상수가 증가하는 것과 관련이 있는 것으로 생각된다. bcc 상의 격자상수 값은 MA 30분 시료의 2.87 Å에서 MA 1시간 시료의 경우 2.91 Å로 증가하였고, 그림에서 알 수 있듯이 자화 값, Ms는 88 emu/g에서 84 emu/g으로 감소하였다.

한편 보자력, Hc 값은 그림에서 알 수 있는 바와 같이 자화값 변화와 다르게 MA 처리 시간의 증가에 따라 꾸

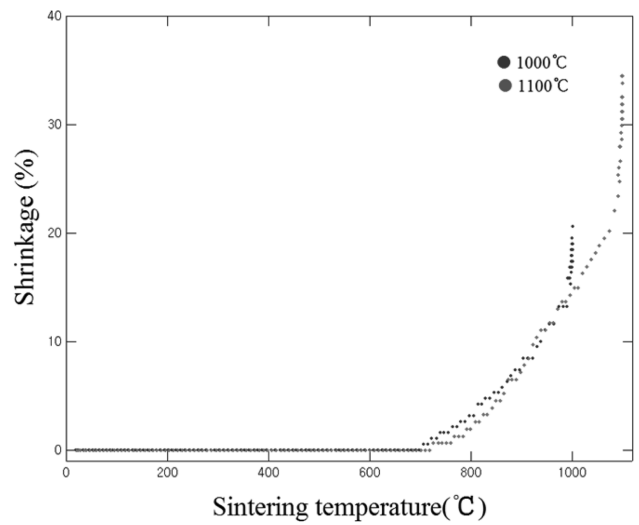


Fig. 5. Shrinkage change after SPS of MA'ed sample for 5 hrs heat treated at 1000°C and 1100°C, respectively.

준히 증가함을 알 수 있다. 여기서 MA 처리 초기단계인 30분 동안 불밀링된 시료의 경우, 32 Oe 정도의 비교적 낮은 보자력 값이 관찰되는데, 이것은 환원반응 초기에 생성되는 α -Fe 및 Fe₃O₄의 결정립이 비교적 크고 결정결합이 적은 것에 주요 원인이 있다고 생각된다. 또한 불밀처리를 5시간까지 계속하면 MA에 의한 자성상의 결정립 미세화 및 변형의 증가로 magnetic hardening이 일어나며, 그 결과 MA 처리 5시간 후에는 133 Oe 정도의 비교적 큰 보자력이 얻어지는 것으로 판단된다[18].

Fig. 5는 MA 분말시료의 소결거동을 알아보기 위하여 Fe₂O₃-Al계 MA 5시간 시료에 대하여 SPS 소결 시 1000°C 및 1100°C까지 각각 승온시킨 후 시료의 수축곡선을 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 SPS 과정에서 MA 분말의 수축은 소결 개시 후 700°C부터 현저하게 일어나기 시작하여 소결 온도까지 서서히 수축함을 알 수 있다. 또한 소결온도 1000°C 및 1100°C에서 급격히 수축이 일어나는 것처럼 보이는 것은 SPS 소결시 소결

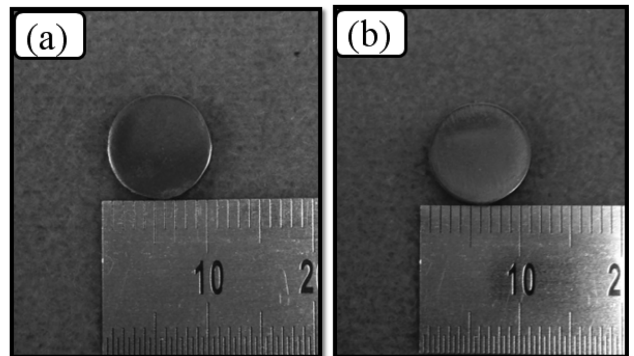


Fig. 6. Photographs of the composites sintered by SPS processing at (a) 1000°C and (b) 1100°C, respectively.

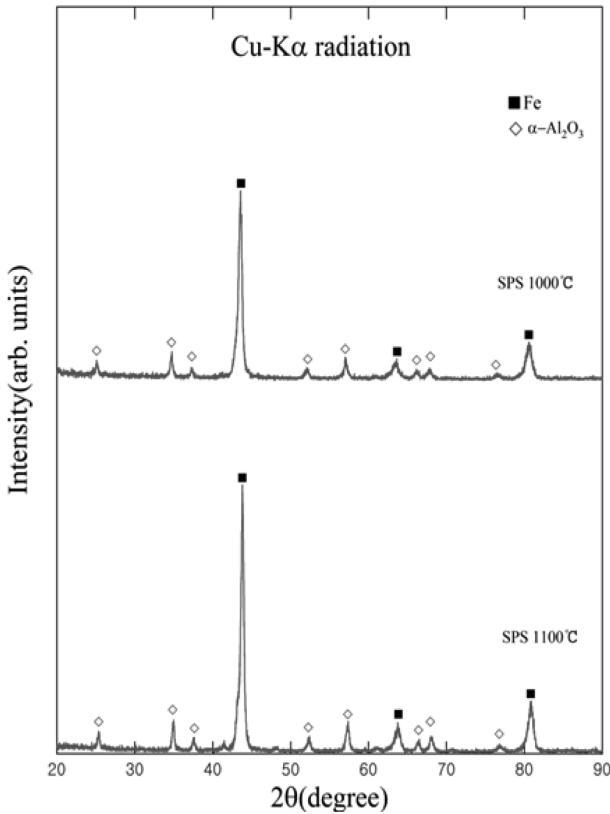


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the nanocomposites sintered at (a) 1000°C and (b) 1100°C, respectively.

온도까지 승온 후 3분 유지시키는 동안 계속 수축이 일어난 결과를 나타내는 것이다.

Fig. 6에는 MA 5시간 시료를 1000°C 및 1100°C까지 SPS 소결하였을 때 벌크시료의 외관을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 소결온도에서 금속 고유의 광택을 가진 소결체가 얻어졌다.

MA 5시간 시료를 1000°C 및 1100°C까지 SPS 소결하였을 때 상변화를 조사하기 위하여 X선 회절실험을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 소결온도에서 α-Fe상과 함께 Al₂O₃상이 관찰되었고 그 외의 생성상은 관찰되지 않았다. 또한 1100°C에서 소결한 벌크체에서 α-Fe 및 Al₂O₃의 회절선은 여전히 broad하여 매우 미세한 것으로 생각된다. 여기서 MA 5 h 처리 후 SPS법으로 소결시킨 나노복합재료의 α-Fe의 평균결정립 크기를 구하기 위하여 X선 회절 피크의 반가폭을 이용하여 Hall 법으로 계산하였다[17]. Hall 식은 아래와 같이 표현된다.

$$\beta \cos \theta / \lambda = (2\eta \sin \theta / \lambda) + 1/\epsilon$$

여기서 β: 회절선 반가폭, θ: 회절각 λ: X선 파장, η: 격자 스트레인, ε: 평균 결정립크기를 나타내며, Hall plot의 절편으로부터 평균 결정립 크기(ε)를 구할 수 있다. 시료에 의한 정확한 반가폭을 측정하기 위하여, 표준

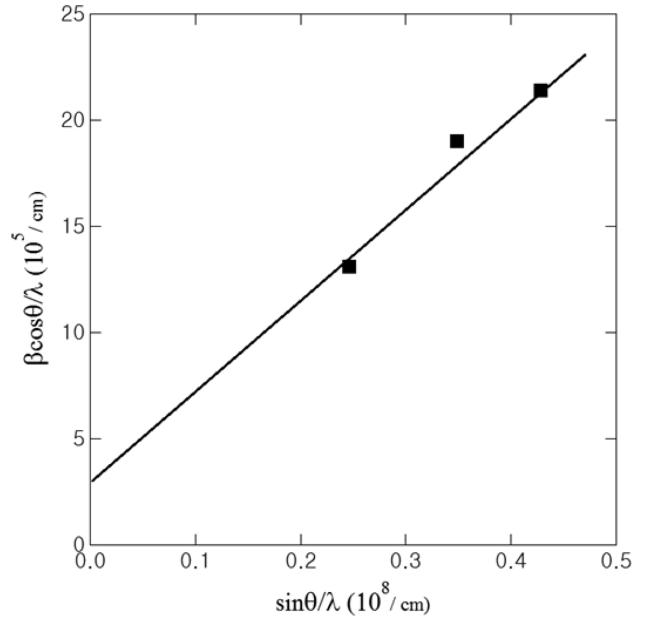


Fig. 8. Hall plot for diffraction peaks of α-Fe for the nanocomposite sintered at 1100°C.

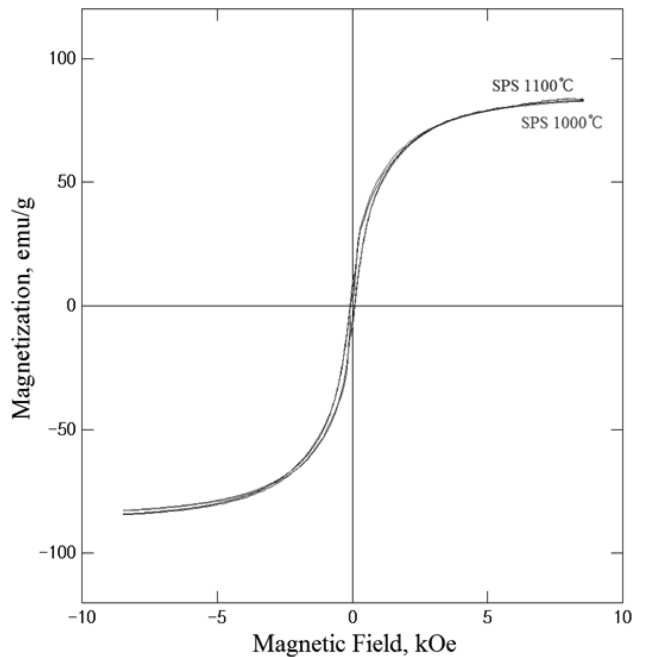


Fig. 9. Room temperature hysteresis loops of the nanocomposites sintered at (a) 1000°C and (b) 1100°C, respectively.

시료 α-SiO₂로 광학계 보정을 한 후 step scanning법으로 적분 반가폭을 구하여 적용하였다. Fig. 8은 1100°C에서 소결한 벌크체에서 α-Fe 회절피크를 이용하여 Hall plot한 결과를 나타내었다. 그림에서 절편값을 이용하여 구한 α-Fe/Al₂O₃ 소결체의 α-Fe의 평균결정립 크기가 180 nm로 매우 미세한 나노복합재료가 얻어졌음을 알 수 있었다.

Fig. 9에는 Fe₂O₃-Al계 MA 5시간 시료에 대하여

1000°C 및 1100°C에서 각각 SPS 소결시킨 후 얻어진 벌크체의 실온 자기이력곡선을 나타내었다. 그림에서 보 여주듯이 두 소결온도에서 얻어진 벌크체의 자기이력곡 선은 거의 일치하였다. 1000°C 및 1100°C에서 소결시킨 벌크체의 포화자화 값은 MA 5시간 분말시료와 거의 같 은 값이 관찰되었다. 한편 소결체의 보자력 값은 소결온 도 1000°C 및 1100°C에서 각각 88 Oe 및 65 Oe이었다. 여기서 보자력값이 MA 분말시료에 비하여 낮은 값을 보이는 것은 SPS 소결과정 중 자성상인 α -Fe의 결정립 성장에 기인하는 것으로 판단 된다[18]. 한편 SPS 소결 체의 보자력이 MA 분말시료의 그것에 비하여 낮지만 88 Oe 및 65 Oe로 여전히 높은 값을 보이는 것은 소결 과정 중 자성상의 결정립 성장이 크게 억제된 결과라고 생각된다. 따라서 본 연구결과로부터 Fe₂O₃-Al계 혼합분 말의 MA 처리에 의하여 얻어진 분말시료를 SPS 소결 시킴으로써 초미세조직을 가진 α -Fe/Al₂O₃계 나노복합 재료 제조가 가능함을 알 수 있었다.

4. 결 론

Fe₂O₃-Al계 혼합분말의 MA에 의한 고상반응 및 MA 분말의 SPS에 의한 소결 과정을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Fe₂O₃-Al계 혼합분말을 MA 처리한 결과 비교적 짧은 30분 불밀처리로 고상환원반응이 진행되어 α -Fe, Al₂O₃와 함께 중간상인 Fe₃O₄이 관찰되었으며, 5시간 동안 불밀링처리하면 Fe₃O₄상은 소멸되고 최종적으로 α -Fe/Al₂O₃계 나노복합분말이 생성됨을 알 수 있었다.

2) Fe₂O₃-Al계 혼합분말의 고상환원과정은 시료의 MA 시간에 따른 자기적 특성을 측정함으로써 자세히 관찰할 수 있었다. 자화값은 MA 반응 초기 최대값을 보여 환원반응이 비교적 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 또한 보자력 값은 MA 공정 초기에 32 Oe으로 최소값을 보였으며, MA 처리를 5시간까지 계속 실시하면 그 값 이 133 Oe으로 크게 증가하였다.

3) 5시간 동안 MA 처리한 분말시료를 1000 및 1100°C 까지 SPS 소결을 실시한 결과, 700°C 근방부터 현저한 수축이 일어났으며, 두 소결 모두 금속 고유의 광택을 가진 치밀한 소결체를 제조할 수 있었다.

4) 5시간 동안 기계적 합금화한 시료를 1100°C에서 SPS 소결시킨 시료에 대하여 Hall 법에 의해 α -Fe상의 평균 결정립 크기를 평가한 결과 180 nm이었다. 위의 결과로부터 MA 공정에 의한 고상환원반응 및 SPS 공 정을 이용하여 초미세 나노복합재료가 얻어질 수 있음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] R. Schwarz and C.C. Koch, "Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics", *Appl. Phys. Lett.* 49 (1986) 146.
- [2] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. Mckamey and J.O. Scarbrough, "Preparation of amorphous Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying", *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 1017.
- [3] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W.L. Johnson, "Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling", *Metal. Trans.* 21 (1990) 2333.
- [4] J. Eckert and L. Schultz, "Glass formation and extended solubilities in mechanically alloyed cobalt-transition metal alloys", *J. Less-Common Metals* 166 (1990) 293.
- [5] Y. Isoda, Y. Imai and Y. Shinohara, "The effect of crystal grain size on thermoelectric properties of sintered β -FeSi₂", *J. Jpn. Inst. Metals* 67 (2003) 410.
- [6] M. Zakeri, R. Yazdani-Rad, M.H. Enayati and M.R. Rahimpour, "Synthesis of nanocrystalline MoSi₂ by mechanical alloying", *J. Alloy and Compounds* 403 (2005) 258.
- [7] L.F. Mattheiss, "Calculated structural properties of CrSi₂, MoSi₂, and WSi₂", *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 45 (1992) 3252.
- [8] I.K. Kim, "Synthesis of thermoelectric Mg₃Sb₂ by melting and mechanical alloying", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 22 (2012) 207.
- [9] C.H. Lee, "Fabrication and characterization of Mn-Si thermoelectric materials by mechanical alloying", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 21 (2011) 246.
- [10] T. Fukunaga, N. Kuroda, C.H. Lee, T. Koyano and U. Mizutani, "Nitrogen induced amorphization observed by X-ray and neutron diffractions in the immiscible V-Cu system", *J. Non-Cryst. Solids* 176 (1994) 98.
- [11] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W.L. Johnson, "Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling", *Metal. Trans.* 21 (1990) 2333.
- [12] T. Ban, K. Okada, T. Hayashi and N. Otsuka, "Mechanochemical effects for some Al₂O₃ powders of dry grinding", *J. Mat. Sci.* 27 (1992) 465.
- [13] K. Tokumitsu, "Mechanochemical reaction between metals and hydrocarbons", *Mat. Sci. Forum* 88-90 (1992) 715.
- [14] H. Izumi, K. Izumi and K. Kudaka, "Mechanochemical reduction reaction of titanium oxides by calcium", *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy* 48 (2001) 1051.
- [15] C.H. Lee, S.H. Lee, S.Y. Chun, S.J. Lee and Y.S. Kwon, "Nanocomposite formation in the Fe₂O₃-M (M = Al, Ti, Zn, Cu) system by mechanical alloying", *Mat. Sci. Forum* 449-452 (2004) 253.
- [16] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Matten, A.R. Miedema and A.K. Niessen, "Cohesion in metals" (North-Holland, Amsterdam, 1988).
- [17] W.H. Hall, "Characterization of crystal size and strain by X-ray diffraction", *J. Inst. Met.* 75 (1948) 1127.
- [18] K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker and M. Katter, "High coercivity in Sm₂Fe₁₇N_x magnets", *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 2853.