

Synthesis and characterization of soft magnetic composite in Fe₂O₃-Mg system by mechanical alloying

Chung-Hyo Lee[†]

Dept. of Advanced Materials Science and Engineering, Mokpo National University, Muan 58554, Korea

(Received October 28, 2015)

(Revised November 16, 2015)

(Accepted November 20, 2015)

Abstract We have applied mechanical alloying (MA) to produce soft magnetic composite material using a mixture of elemental Fe₂O₃-Mg powders. An optimal milling and heat treatment conditions to obtain soft magnetic α -Fe/MgO composite with fine microstructure were investigated by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC) and vibrating sample magnetometer (VSM) measurement. It is found that α -Fe/MgO composite powders in which MgO is dispersed in α -Fe matrix are obtained by MA of Fe₂O₃ with Mg for 30 min. The saturation magnetization of ball-milled powders increases with increasing milling time and reaches to a maximum value of 69.5 emu/g after 5 h MA. The magnetic hardening due to the reduction of the α -Fe grain size by MA was also observed. Densification of the MA powders was performed in a spark plasma sintering (SPS) machine at 800~1000°C under 60 MPa. X-ray diffraction result shows that the average grain size of α -Fe in α -Fe/MgO nanocomposite sintered at 800°C is in the range of 110 nm.

Key words Soft magnetic powder, Mechanical alloying, Magnetization, Coercivity, Spark plasma sintering

기계적합금화에 의한 Fe₂O₃-Mg계 연자성 콤포지트의 합성 및 평가

이충효[†]

목포대학교 신소재공학과, 무안, 58554

(2015년 10월 28일 접수)

(2015년 11월 16일 심사완료)

(2015년 11월 20일 게재확정)

요약 본 연구에서는 Fe₂O₃-Mg계 혼합분말을 사용하여 연자성 복합재료를 제조하기 위하여 기계적 합금화법(MA)을 적용하였다. 초미세 조직을 가진 연자성 α -Fe/MgO 복합재료를 얻기 위하여 X선 회절, 열분석 및 자기특성 측정을 통하여 최적 분말조건 및 열처리 조건을 조사하였다. Fe₂O₃와 순금속 Mg의 혼합분말을 30분 동안 MA 처리한 결과, α -Fe 기지에 MgO가 분산된 α -Fe/MgO 복합분말을 얻을 수 있었다. MA 분말시료의 자화값은 분말처리 시간에 따라 증가하여 MA 5시간 시료에서 69.5 emu/g의 최대값이 관찰되었다. 또한 MA 처리에 의하여 α -Fe의 결정립 미세화와 함께 보자력이 증가하는 자기경화 현상이 관찰되었다. MA 분말시료의 벌크화를 위하여 소결온도 800~1000°C, 압력 60 MPa에서 SPS 소결을 실시하였다. X선 회절 결과로부터, 5시간 MA 처리한 분말을 800°C에서 SPS 소결시킨 α -Fe/MgO 연자성 복합재료의 경우 α -Fe 상 평균 결정립 크기가 110 nm임을 알 수 있었다.

1. 서론

지금까지 기계적 합금화법(Mechanical Alloying: MA)에 관한 연구는 주로 합금을 구성하는 성분원소 분말을 불활성 분위기에서 분말처리함으로써 합금화를 시키거나

모합금에 산화물을 분산시켜 복합화시키는 공정으로 이용되어 왔다[1-4]. 한편 MA법은 재료개발을 위한 기존의 여러 방법에 비하여 공정이 지극히 간단하고 대량생산이 가능하며 환경부하의 발생도 적다는 점에서 다양한 분야에의 응용이 기대된다[5-10].

또한 MA 처리에서는 결정립의 미세화에 따라 통상의 bulk 재료나 분말재료에 비하여 입계에 속하는 원자의 비율이 상대적으로 매우 커서 독특한 물성을 나타내기도 하며[11, 12], 기계적 에너지의 투여에 의하여 실제 반응

[†]Corresponding author
Tel: +82-61-450-2491
Fax: +82-61-450-2498
E-mail: chlee@mokpo.ac.kr

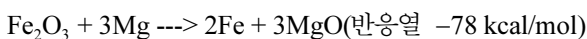
온도보다 낮은 온도에서 발생하는 특이한 화학반응 즉 메카노케미칼 반응(Mechanochemical Reaction)을 일으키기도 한다[13-15]. 예를 들어 금속 산화물과 순금속을 출발재료로 MA 공정을 적용하면 고상환원반응을 일으켜 초미세 나노복합분말의 *in-situ* 합성이 가능하다. Lee *et al.*은 철산화물을 출발원료로 순금속 Ti, Al과 함께 볼밀처리 함으로써 고상반응에 의한 나노복합분말의 생성과정을 보고하였다[16]. MA법을 이용하여 고상환원 반응 시 생성되는 복합분말은 금속산화물과의 반응열이 부(-)로 비교적 큰 순금속을 환원제로 사용하여 제조할 수 있다[17]. 특히 기계적 합금화에 의한 환원반응은 실온에서 일어나며 환원반응을 위한 승온 열처리 과정이 없으므로 나노조직 등 초미세조직의 분말재료를 얻기가 용이하다.

최근 연자성 복합재료의 경우 특유한 전자기적 특성 때문에 새로운 분야에 그 응용이 기대되고 있다. 예를 들어 연자성 ferrite 자성체는 저렴한 가격 및 고온 안정성이 우수한 반면 금속계 자성재료에 비하여 포화자화값이 낮다는 단점이 있어 그 응용에 한계가 있다. 한편 금속-산화물계 연자성 재료의 경우 조성설계 및 미세조직 제어를 통하여 높은 포화자화 값 및 고주파에서 우수한 자기적 특성을 가지는 자성재료로 개발될 수 있다.

따라서 본 연구에서는 철산화물인 헤마타이트의 고상환원에 의한 금속-금속산화물계 연자성 복합분말을 합성하기 위하여 실온 MA 공정을 적용하였다. 금속 환원제의 선택은 Fe_2O_3 와 환원반응 시 반응열을 고려하여 그 값이 부(-)로 비교적 큰 Mg 합금계로 하였다[17]. MA 처리 시 최적 공정변수를 적용하였으며, 얻어진 분말시료에 대하여 볼밀처리에 따른 구조변화, 자기특성 및 열적 성질을 조사하여 고상반응에 따른 상변화를 자세히 조사하였다. 또한 얻어진 MA 분말시료의 방전플라즈마 소결(SPS)을 통하여 벌크화를 실시하였으며 벌크체의 특성도 함께 평가하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 출발원료는 Fe_2O_3 (99.9% 평균입경 $0.1 \mu m$)와 금속원소 Mg(99.9% 평균입경 $180 \mu m$)을 사용하여 아래의 환원반응 시 화학양론 조성의 몰비인 $Fe_2O_3 : Mg = 1 : 3$ 의 조성이 되도록 각각 혼합하여 볼밀을 실시하였다[17].



볼밀에 의한 MA 처리는 진동형 볼밀장치(SPEX8000D)를 사용하여 용기에 원료분말을 10 g씩 장입한 후 고순도 아르곤 가스(99.999%) 분위기에서 행하였다. 용기

및 볼은 진동형 볼밀장치 전용 SUS304제를 사용하였다. 기계적 합금화시킨 분말 시료의 볼밀시간에 따른 상변화, 고상반응정도, 미세구조를 조사하기 위하여 X선 회절실험 및 주사전자현미경(Hitachi S-3500N) 관찰을 각각 실시하였다. 또한 전자현미경에 부착된 EDX 분석을 통하여 구성원소의 정성분석을 행하였다. X선 회절장치(Rigaku제 D/max.2200)는 graphite 만곡결정 모노크로메타를 장착하여 Cu-K α 특성 X선($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$)을 이용하였다. 정성분석의 경우에는 continuous scan mode로 2 deg/min의 scan speed, $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 범위에서 회절실험을 행하였으며, 정밀한 측정을 위해서는 step scan mode로 측정을 행하였다.

기계적 합금화법으로 제조된 분말시료의 벌크화를 위하여 방전플라즈마 소결장치를 이용하여 단시간 소결을 실시하였다. 소결은 진공 중에서 소결압력 60 MPa, 승온속도 $100^\circ C/min$ 로 $800^\circ C \sim 1000^\circ C$ 까지 승온시킨 후 3분 유지하였다. 제조된 MA 합금분말 및 벌크체의 평균 결정립 크기는 X선 회절피크의 broadening으로부터 Hall 법에 의하여 평가하였다[18]. 또한 실온 자화값 측정은 진동시료형자력계(Toei VSM-5)를 이용하여 Ni(99.99%)로 자화 값을 보정한 후 8 kOe 인가자계에서 행하였으며, 보자력은 자기이력곡선의 감자곡선(demagnetization curve)으로부터 결정하였다. 미소경도 값은 마이크로비커스(Akashi HM-101) 장치를 이용하여 하중 $500 g$ 으로 8번 측정 후 그 평균값을 구하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1에는 Fe_2O_3 -Mg계 혼합분말에 대하여 볼밀처리 시간에 따른 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 여기서 MA 0시간은 볼밀링을 행하지 않는 Fe_2O_3 -Mg계 혼합분말에 대한 X선 회절패턴이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 볼밀처리 10분의 경우 출발시료인 Fe_2O_3 및 Mg가 거의 그대로 잔존하고 있어 아직 고상반응이 일어나지 않았음을 알 수 있다.

한편 MA 30분의 경우 α -Fe상과 함께 MgO상이 생성되어 고상환원반응이 빠르게 진행됨을 알 수 있다. MA 처리를 1시간에서 5시간까지 계속하면 새로운 상은 관찰되지 않고 최종적으로 α -Fe/MgO계 연자성 콤포지트가 생성됨을 알 수 있다. 또한 여기서 5시간 이상 MA 처리를 실시할 경우 오히려 볼밀 분위기 또는 볼밀용기로부터 불순물 혼입 가능성이 있으므로 양질의 분말합성을 위하여 5시간까지만 볼밀링을 행하였다. 위의 고상환원반응 결과 생성된 α -Fe는 MA 시간의 증가와 함께 회절선폭이 넓어지는 것(broadening)을 확인할 수 있는데, 이것은 MA 처리에 의해서 생성된 α -Fe의 결정립

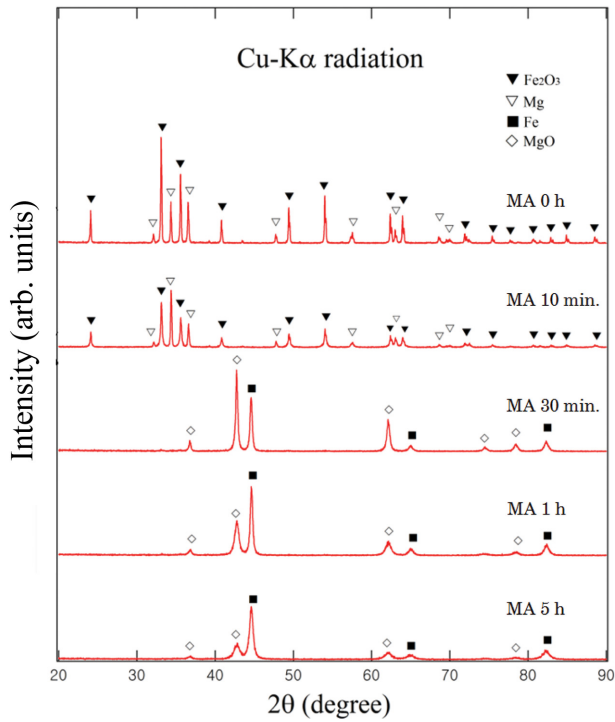


Fig. 1. XRD spectra of Fe₂O₃-Mg powder as a function of total milling time.

크기가 MA 시간의 증가에 따라 점점 작아짐과 동시에 불균일한 변형에너지가 도입되었기 때문이라고 여겨진다

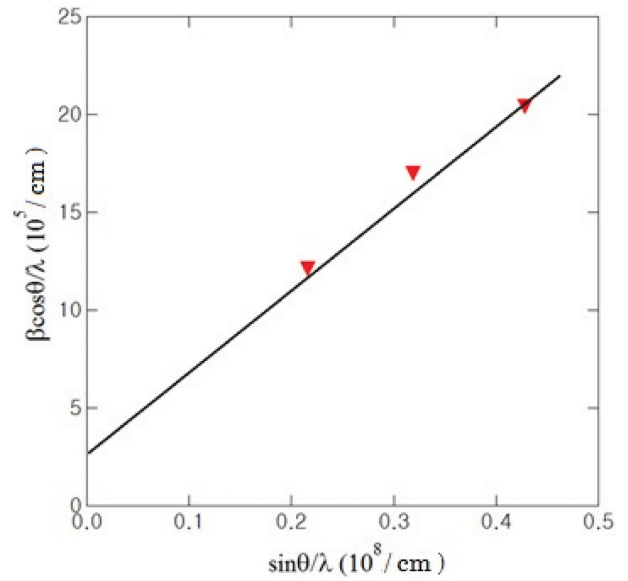


Fig. 2. Hall plot of a α-Fe diffraction peaks for Fe₂O₃-Mg powder ball-milled for 5 hours.

[18]. 여기서 MA 5시간 분말시료의 α-Fe 평균결정립 크기를 구하기 위하여 X선 회절 피크의 반가폭을 이용하여 Hall법으로 계산하였다[18]. Hall 식은 아래와 같이 표현된다.

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

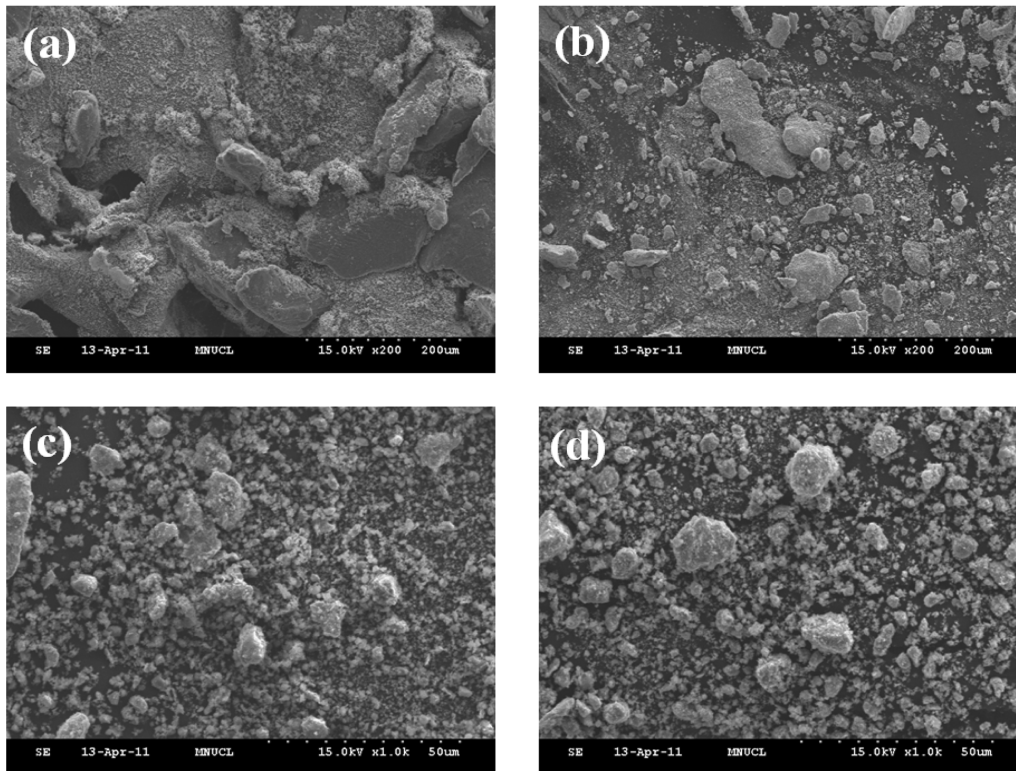


Fig. 3. SEM micrographs of the Fe₂O₃ and Mg powders ball-milled for (a) 0 h, (b) 10 min, (c) 3 h and (d) 5 h, respectively.

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 시료 α -SiO₂로 광학계 보정을 한 후 step scanning법으로 적분 반가폭을 구하여 적용하였다. Fig. 2는 MA 5시간 분말시료의 α -Fe 회절피크를 이용하여 Hall plot한 결과를 나타내었다. 그림에서 절편값을 이용하여 구한 α -Fe/Al₂O₃ 분말시료의 α -Fe 평균결정립 크기가 45 nm 이었다. 따라서 고상환원반응 결과 생성된 α -Fe/MgO 복합분말은 취성인 MgO 입자가 연성인 초미세 α -Fe에 균일 분산된 미세조직을 하고 있을 것으로 여겨진다.

Fig. 3에는 Fe₂O₃-Mg계 혼합분말의 MA 시간에 따른 분말의 형상변화를 나타내었다. MA를 실시하기 전에는 Fig. 3(a)에 나타낸 바와 같이, Mg 및 Fe₂O₃이 물리적으로 혼합된 상태였으며, 비교적 조대한 분말이 Mg 분말임을 EDX 분석에 의해 확인할 수 있었다. Fig. 3(b)는 10분 동안 기계적 합금화 처리한 합금분말의 미세조직을 보여주는 것으로, 비교적 분말이 조대하고 연성인 Mg 분말에 Fe₂O₃ 분말이 응집되어 불균일한 형상을 보이고 있다. MA 처리를 3~5시간까지 더 진행하면 분말의 입자가 점차 미세해지면서 3시간 이후에는 거의 같은 분말형상을 보였으며, 비교적 균일한 평균입도 약 3 μ m의 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.

Fig. 4에는 MA에 의한 고상환원과정을 자기적 특성변

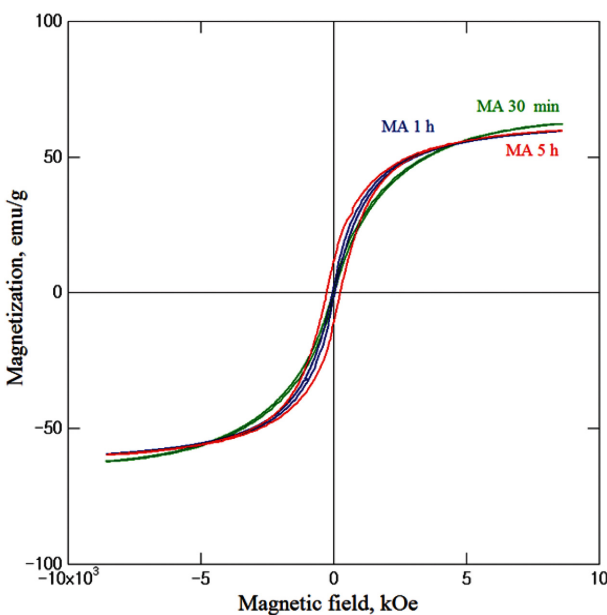


Fig. 4. Room temperature hysteresis loops of Fe₂O₃-Mg powders subjected to MA for 30 min, 1 h and 5 h.

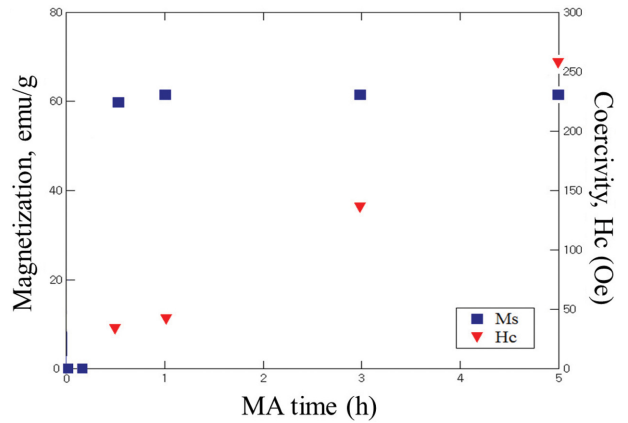


Fig. 5. MA time dependence of saturation magnetization, Ms and coercivity, Hc of ball-milled Fe₂O₃-Mg powders.

화로부터 고찰하기 위하여 Fe₂O₃-Mg계 혼합분말의 MA 시간에 따른 실온 자기이력곡선을 측정 한 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 MA 30분, 3시간 및 5시간 시료 모두 강자성 특유의 자기이력곡선이 관찰되며 5시간 동안 MA 처리한 분말의 보자력이 MA 30분 및 3시간 시료에 비하여 상대적으로 매우 크게 나타난 것을 알 수 있다. 이것은 고상환원반응 결과 생성된 자성상 α -Fe가 MA 처리에 의하여 현저하게 결정립 미세화가 일어나고 있음을 암시하고 있다[19].

Fig. 5는 Fe₂O₃-Mg계 혼합분말의 MA 처리시간에 따른 자화 값(Ms) 및 보자력(Hc)의 변화를 나타낸 것이다. 자화 값은 MA 처리 0시간 및 10분의 경우 관찰되지 않았으며, 고상반응이 일어나는 30분 이후 MA 시간에 따라 차차 증가하여 MA 5시간 후에는 69.5 emu/g 값으로 포화됨을 알 수 있다. 이것은 Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 30분 이후 Fe₂O₃의 고상환원반응이 빠르게 진행되어 α -Fe가 생성됨에 따라 그 이후 Ms 값의 큰 변화가 없는 것으로 판단된다. 한편 보자력, Hc 값은 그림에서 알 수 있는 바와 같이 자화값 변화와 다르게 MA 처리 시간의 증가하여 MA 5시간 후 240 Oe으로 매우 큰 값이 관찰되었다. 여기서 MA 처리 초기단계인 30분 동안 불밀된 시료의 경우 비교적 낮은 보자력 값이 관찰되는데, 이것은 환원반응 초기에 생성되는 α -Fe의 결정립이 비교적 크고 결정결함이 적은 것에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 불밀처리를 5시간까지 계속하면 MA에 의한 자성상의 결정립 미세화 및 변형의 증가로 magnetic hardening이 일어나며, 그 결과 MA 처리 5시간 후에는 비교적 큰 보자력이 얻어지는 것으로 판단된다[19].

Fig. 6에는 MA 5시간 시료에 대하여 800°C, 900°C 및 1000°C에서 각각 SPS 소결하였을 때 벌크시료의 외관을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 소결온도에서 금속 고유의 광택을 가진 소결체가 얻

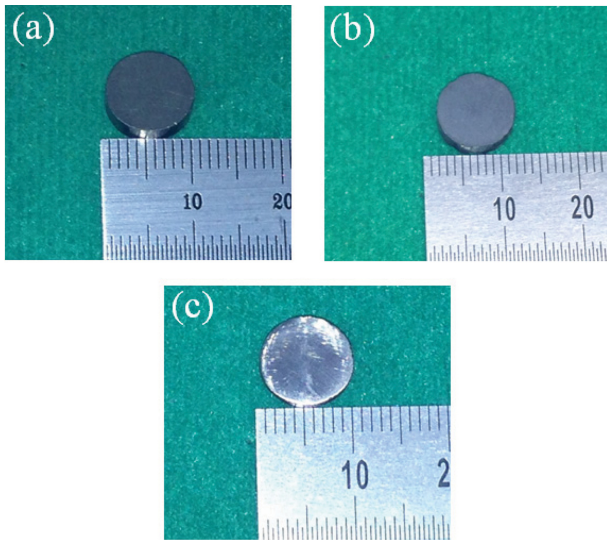


Fig. 6. Photographs for SPS compacts of α -Fe/MgO sintered at (a) 800°C, (b) 900°C, and (c) 1000°C.

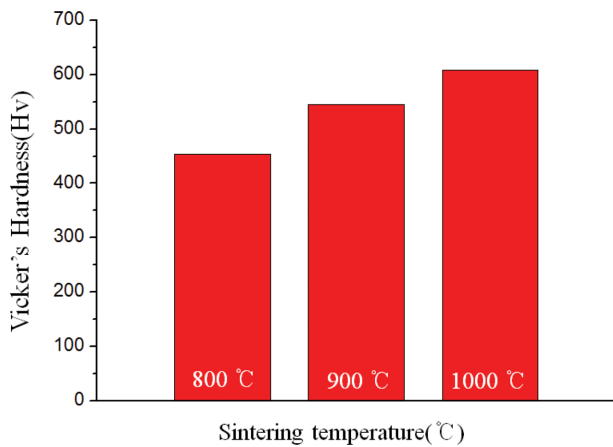


Fig. 7. Vicker's hardness of bulk α -Fe/MgO composite sintered at 800°C, 900°C and 1000°C.

어졌으며, 밀도 값은 각각 4.43 g/cc, 4.60 g/cc 및 4.71 g/cc이었다. 여기서 1000°C에서 SPS 소결시킨 시료의 상대밀도는 97%로 매우 치밀하여 소결온도가 충분한 것으로 판단된다. 또한 MA 처리 5시간 시료를 SPS 소결시킨 벌크체의 Vickers 경도를 Fig. 7에 나타내었다. 경도 값은 미소경도계를 이용하여 8번 측정 후 평균값을 구하였다. 소결온도 800°C, 900°C 및 1000°C에서 각각 Hv 450, Hv 540 및 Hv 620의 평균 경도 값이 얻어졌으며 특히 1000°C에서 높은 경도 값을 보였다.

Fig. 8에는 MA 5시간 시료를 800°C, 900°C 및 1000°C에서 SPS 소결하였을 때 상변화를 조사하기 위하여 X선 회절실험 결과를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 소결온도에서 α -Fe상과 함께 MgO상이 관찰되었고 그 외의 생성상은 관찰되지 않았다. 또한 1000°C에서 소결한 벌크체에서 α -Fe 및 MgO의 회절선

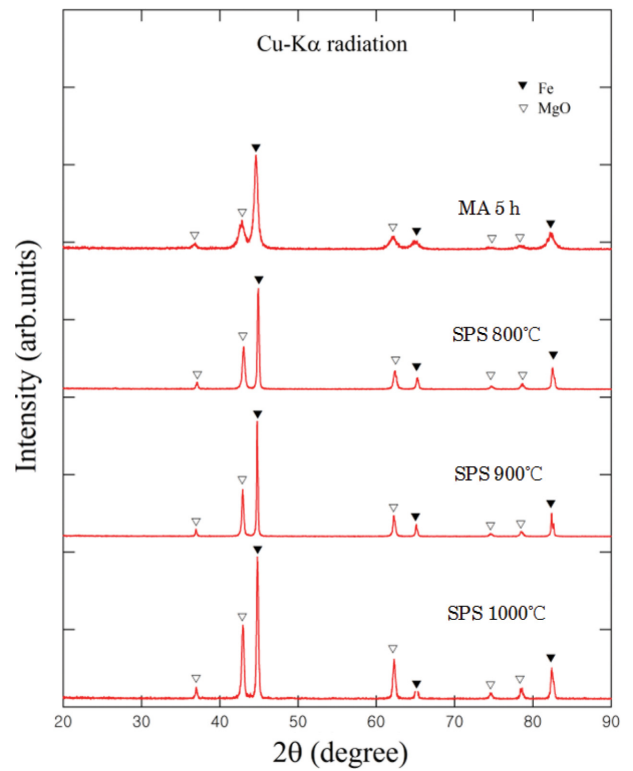


Fig. 8. XRD spectra for SPS compacts of α -Fe/MgO sintered at 800°C, 900°C and 1000°C.

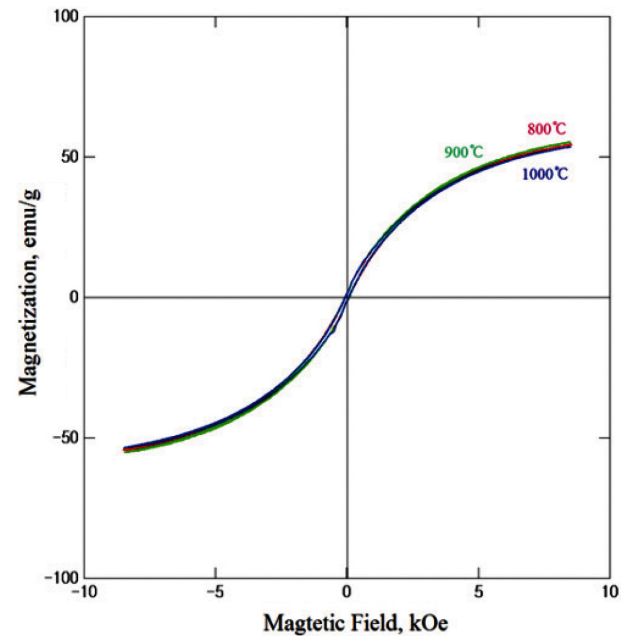


Fig. 9. Room temperature hysteresis loops of SPS compacts sintered at 800°C, 900°C and 1000°C.

은 여전히 broad하여 매우 미세한 것으로 생각된다. 여기서 5 h MA 처리 후 SPS법으로 소결시킨 연자성 복합재료의 α -Fe의 평균결정립 크기를 구하기 위하여 X선 회절 피크의 반기폭을 이용하여 Hall법으로 계산하였다

[18]. 5시간 MA 처리한 시료를 800°C에서 SPS 소결시킨 α -Fe/MgO 벌크체에서 α -Fe의 평균결정립 크기는 110 nm이었으며 매우 미세한 연자성 콤포지트가 얻어졌음을 알 수 있었다.

Fig. 9에는 Fe_2O_3 -Mg계의 MA 5시간 시료에 대하여 800°C, 900°C 및 1000°C에서 각각 SPS 소결시킨 후 얻어진 벌크체의 실온 자기이력곡선을 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 모든 소결온도에서 얻어진 연자성 콤포지트의 자기이력곡선은 거의 일치하였다. 여기서 포화자화값은 800°C, 900°C 및 1000°C에서 소결시킨 연자성 콤포지트와 MA 5시간 분말시료와 거의 같은 값이 관찰되었다. 한편 소결체의 보자력 값은 소결온도 800°C, 900°C 및 1000°C에서 각각 70.1 Oe, 68.9 Oe 및 67.8 Oe이었다. 여기서 보자력 값이 MA 분말시료에 비하여 낮은 값을 보이는 것은 SPS 소결과정 중 자성상인 α -Fe의 결정립 성장에 기인하는 것으로 판단된다[19]. 한편 1000°C에서 SPS 소결시킨 연자성 콤포지트의 보자력이 MA 분말시료의 그것에 비하여 낮지만 67.8 Oe로 여전히 높은 값을 보이는 것은 소결과정 중 자성상의 결정립 성장이 크게 억제된 결과라고 판단된다. 따라서 본 연구 결과로부터 Fe_2O_3 -Mg계 혼합분말의 MA 처리에 의하여 얻어진 분말시료를 SPS 소결시킴으로써 고주파에서 응용이 기대되는 초미세조직의 연자성 콤포지트 제조가 가능함을 알 수 있었다.

4. 결 론

Fe_2O_3 -Mg계 혼합분말의 MA 처리에 의한 고상반응 및 얻어진 MA 분말의 SPS 소결을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Fe_2O_3 -Mg계 혼합분말을 MA 처리한 결과 비교적 짧은 30분 볼밀처리로 α -Fe/MgO계 연자성 콤포지트 분말이 생성됨을 알 수 있었다.
- 2) Fe_2O_3 -Mg계 혼합분말의 고상환원과정은 시료의 MA 시간에 따른 자기적 특성을 측정함으로써 자세히 관찰할 수 있었다. 자화값은 MA 반응 초기 최대값을 보여 환원 반응이 비교적 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 또한 보자력 값은 MA 공정 초기에 32 Oe으로 최소값을 보였으며, MA 처리를 5시간까지 계속 실시하면 그 값이 133 Oe으로 크게 증가하였다.
- 3) 5시간 동안 MA 처리한 분말 시료를 800°C, 900°C 및 1000°C까지 SPS 소결을 실시한 결과 온도가 증가함에 따라 금속 고유의 광택을 가진 소결체를 제조할 수 있었으며 평균경도 값이 Hv 620까지 증가함을 알 수 있었다.
- 4) 5시간 MA 처리한 분말시료를 800°C에서 SPS 소

결시킨 벌크체에 대하여 Hall법으로 평가한 α -Fe상의 평균 결정립 크기는 110 nm이었다.

감사의 글

본 논문은 2014학년도 목포대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

References

- [1] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. Mckamey and J.O. Scarbrough, "Preparation of amorphous $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ by mechanical alloying", *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 1017.
- [2] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W. L. Johnson, "Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling", *Metal. Trans.* 21 (1990) 2333.
- [3] J. Eckert and L. Schultz, "Glass formation and extended solubilities in mechanically alloyed cobalt-transition metal alloys", *J. Less-Common Metals* 166 (1990) 293.
- [4] U. Mizutani and C.H. Lee, "Effect of mechanical alloying beyond the completion of glass formation for Ni-Zr alloy powders", *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 399.
- [5] C.H. Lee, "Formation of nanocrystalline MoSi_2 compound subjected to mechanical alloying", *J. Ceram. Proc. Res.* 9 (2008) 321.
- [6] L.F. Mattheiss, "Calculated structural properties of CrSi_2 , MoSi_2 , and WSi_2 ", *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 45 (1992) 3252.
- [7] I.K. Kim, "Synthesis of thermoelectric Mg_3Sb_2 by melting and mechanical alloying", *Journal of Korean Association of Crystal Growth* 22 (2012) 207.
- [8] C.H. Lee, "Fabrication and characterization of Mn-Si thermoelectric materials by mechanical alloying", *Journal of Korean Association of Crystal Growth* 21 (2011) 246.
- [9] 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.
- [10] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W.L. Johnson, "Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling", *Metal. Trans.* 21 (1990) 2333.
- [11] K. Suzuki, Y. Homma, K. Suzuki and M. Misawa, "Structural characterization of Ni-V amorphous alloys prepared by mechanical alloying", *Mater. Sci. Eng.* A134 (1991) 987.
- [12] R.B. Schwarz and W.L. Johnson, "Formation of an amorphous alloy by solid state reaction of the pure polycrystalline metals", *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 415.
- [13] T. Ban, K. Okada, T. Hayashi and N. Otsuka, "Mechanochemical effects for some Al_2O_3 powders of dry grinding", *J. Mat. Sci.* 27 (1992) 465.
- [14] K. Tokumitsu, "Mechanochemical reaction between metals and hydrocarbons", *Mat. Sci. Forum*, 88-90 (1992) 715.
- [15] H. Izumi, K. Izumi and K. Kudaka, "Mechanochemi-

- cal reduction reaction of titanium oxides by calcium”, J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy 48 (2001) 1051.
- [16] 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.
- [17] O. Kubaschewski and C.B. Alcock, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon International Library 268 (1983).
- [18] W.H. Hall, “Characterization of crystal size and strain by X-ray diffraction”, J. Inst. Met. 75 (1948) 1127.
- [19] K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker and M. Katter, “High coercivity in Sm₂Fe₁₇N_x magnets”, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2853.