

나노구조 Fe-Co 연자성 합금의 제조를 위한 PECS 공정 연구

홍성수 · 김대건 · 김영도

한양대학교 재료공학부

PECS Process for Fabrication of Nanostructured Fe-Co Softmagnetic Alloy

Sung Soo Hong, Dae-Gun Kim and Young Do Kim

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, CPRC, Seoul 133-791

(2001년 2월 3일 받음, 2001년 3월 28일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 기계적 합금화 공정을 통하여 평균 10nm의 크기를 가지는 결정립으로 이루어지는 나노구조 Fe-Co 합금분말을 제조하였으며 제조된 합금분말을 PECS 공정으로 소결하여 벌크의 나노구조 Fe-Co 연자성 합금을 제조하고자 하였다. PECS 공정은 소결온도를 700, 800, 900과 1000°C로 변화시키고 유지시간을 0에서 15분까지 변화시켜주며 수행하였다. PECS 공정의 나노구조 소결체 제조에 관한 효율성을 평가하였으며 소결온도와 유지시간의 변화에 따른 소결밀도와 미세구조의 변화를 관찰하여 최적의 소결조건을 찾고자하였다. 또한 각 소결조건에서 제조된 소결체들의 보자력과 포화자화값을 측정하여 자성특성을 평가하였다.

Abstract In this study, nanostructured Fe-Co powder with grain size of 10nm was produced by MA (mechanical alloying) process and was consolidated by PECS (pulse electric current sintering) process for the fabrication of bulk nanostructured Fe-Co softmagnetic alloy. PECS process was performed at 700, 800, 900 and 1000°C with holding time ranging from 0 to 15min. The effectiveness of PECS process to produce nanostructured bulk specimens was estimated. The optimal PECS process condition for nanostructured Fe-Co powders was found through observing the change of relative density and microstructure with sintering temperature and holding time. The magnetic properties of the sintered specimens were evaluated through the measurement of coercivity and saturation magnetization.

Key words : Nanostructured materials, Mechanical alloying, PECS process

1. 서 론

나노구조 재료는 초극미세구조로 인한 결정립계의 높은 부피분율로 기존의 재료와 상이한 물성을 나타내는 것으로 알려졌으며 이러한 상이한 물성으로 인하여 나노구조 재료 제조와 물성평가에 관한 연구가 활발하게 이루어져 왔다.^{1~5)} 최근에는 나노구조 연자성 재료에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있는데, 결정립 크기가 수십 나노미터 이하로 감소될 때 보자력값이 급격히 감소하여 우수한 연자성 특성이 나타나는 것으로 알려졌다.^{6~11)} 이와 같은 나노구조 재료에서의 우수한 연자성 거동에 대한 해석은 완전히 이루어지고 있지는 않지만 현재까지는 초상자성이론^{6~9)}과 Alben 등¹²⁾에 의해 제안된 이방성 분산모델을 이용한 Herzer^{10,11)}의 해석에 의해 설명되고 있다.

일반적인 재료는 하나의 결정립이 여러 개의 자구로 나누어진 다자구 형태를 이루며 자장이 인가되었을 때 자장과 같은 방향의 자화 스핀을 가지는 자구가 에너지적으로 안정하여 확장하고 반면에 인가 자장과 상이한 방향의 자화스핀을 가지는 자구는 제거됨으로써 자화를 이루게 된다. 이 경우 결정립이 미세해질수록 자구의 확장에 필연적으로 수반되는 자벽이동을 저지하는 결정립계의 부피분율이 상대적

으로 증가하게 되어 보자력값은 증가하게 된다. 결정립의 미세화가 지속되어 입계 크기에 이르게 되면 다자구 상태보다 단자구를 이루는 것이 에너지적으로 더 안정하여 단자구를 형성하게되며 이 경우에는 자구의 확장 및 소멸이 아닌 자화 스핀 자체의 회전에 의해 자화가 이루어지므로 매우 높은 보자력값을 나타내게 된다. 그런데, 결정립 미세화가 단자구 거동을 나타내는 입계 크기 이하로 더욱 전개되면 초상자성 현상이 나타나게 되어 보자력값이 급격하게 감소하게 된다. Herzer^{10,11)}는 이방성 분산 모델을 이용하여 초상자성 현상을 나타내는 구간에서의 보자력값의 변화가 결정립 크기의 6승에 비례하여 이루어진다고 주장하였으며 이러한 관계를 여러 합금계에 대하여 결정립 크기에 따른 보자력값의 변화를 조사하여 확인하였다.

현재 나노구조 연자성 재료는 물류유통 시스템의 상품감지 센서용 재료로 활발하게 사용되고 있다. 이러한 센서 시스템을 위한 나노구조 연자성 재료는 현재 주로 급속응고법에 의해 제조되고 있는데 공정의 특성상 판재나 세선의 제한된 형태만을 제조할 수 있기 때문에 적용에 여러 가지 문제를 가지고 있다. 그런데, 이러한 나노구조 연자성 재료를 분말야금공정에 의해 제조하게 되면 제품의 형태를 다양화할 수 있으며, 보다 경제적으로 제품을 생산할 수 있게 된

다. 이를 위하여 본 연구에서는 먼저 높은 포화자화값을 가지는 Fe와 Co 원료 분말을 사용, 기계적 합금화 공정^{13~19)}을 적용하여 나노구조 Fe-Co 합금분말을 제조하였고 이렇게 제조된 합금분말을 소결하여 벌크 형태의 나노구조 연자성 재료를 제조하고자 하였다. 그런데 기계적 합금화 공정을 통하여 제조된 합금분말은 밀링과정 중 축적된 과도한 변형 에너지를 포함하고 있으며 초극미세 구조로 인해 표면적이 매우 넓어 일반적인 소결공정을 적용할 경우 급격한 결정립 성장이 발생하여 나노구조 형성에 의해 획득되었던 연자성 특성이 소실될 수 있다. 이에 본 연구에서는 PECS (pulse electric current sintering) 공정^{20~24)}을 적용하여 나노구조를 유지하는 소결체를 제조하고자 하였다. PECS 공정은 다이 내부의 원료분말을 가압하면서 직류 펄스 전류를 직접 통전하여 소결을 진행시키는 공정으로 몰드로부터 전달되는 간접적인 열원 외에 펄스 전류의 직접적인 통전에 의한 전기저항을 동시에 소결열원으로 사용하여 승온 및 냉각속도가 매우 빠르고 일반적인 소결공정에 비해 낮은 온도에서 치밀화를 이룰 수 있는 것으로 알려져 있다. 소결공정은 소결온도, 유지시간, 소결 분위기, 가압력 등의 공정 조건들에 따라 영향을 받게 되는데 본 연구에서는 소결온도와 유지시간을 변수로 정하여 PECS 공정을 수행하여, 소결조건에 따른 소결체 상대밀도와 미세조직의 변화를 관찰함으로써 나노구조 Fe-Co 합금분말에 대한 최적의 PECS 공정 조건을 찾고자 하였으며 소결체들의 보자력값과 포화자화값을 측정하여 자성특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

Fe와 Co 원료 분말 (Cerac Co.)을 혼합한 후 Zoz사의 Simoloyer를 이용하여 기계적 합금화 공정을 수행하여 평균 10nm의 크기를 가지는 결정립으로 이루어진 나노구조 Fe-Co 합금분말을 제조하였다. 그림 1에 본 연구에서 사용한 Fe-Co 원료 분말의 SEM morphology를 나타내었

으며 표 1에 본 연구에서 사용한 원료 분말들의 특성 및 조성비를 나타내었다.

기계적 합금화 공정은 볼과 분말의 장입비를 무게비 50:1로 정하고 밀링에 의한 미세화 효과를 극대화하기 위하여 1300rpm에서의 4분과 900rpm에서의 1분을 하나의 기본단위 (1cycle)로 정하여 주기적으로 회전수를 변화시켜주는 방법으로 Ar 분위기에서 30시간 (360cycles) 동안 수행하였다. PECS 공정은 승온속도를 100°C/min, 분위기를 1×10⁻³torr의 진공으로 유지하였으며, 모두 50MPa의 가압력에 소결온도를 700, 800, 900과 1000°C로 변화시키고 유지시간을 0에서 15분까지로 변화시켜 수행하였다. 소결체들의 미세구조는 FE-SEM과 TEM을 통하여 관찰하였으며, XRD 분석($\lambda: \text{Cu K}_\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$)을 수행하였고 VSM (vibrating sample magnetometer)을 통하여 최고 10,000Oe까지 자장을 인가하여 보자력과 포화자화값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 기계적 합금화 공정 중 밀링 시간에 따른 분말의 미세조직 변화를 SEM을 통하여 관찰한 결과이다. 고에너지 볼밀링에 의해 이루어지는 기계적 합금화 공정은 일반적으로 볼 사이에서 가해지는 높은 압축응력에 의해 일어나는 압접단계와 이러한 압접된 분말들이 과도한 가공에 의해 파괴되는 파괴단계로 크게 구분되고, 이러한 두 특정 단계들의 연속적인 반복과정을 거친 후 최종적으로 균일한 구조를 이루게 된다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 초기에는 압접 지배단계에 의해 평균입자크기가 증가하는 양상을 나타낸 이후 밀링시간이 증가함에 따라 과도한 가공에 의해 파괴단계에 이르러 입자크기가 지속적으로 감소하게 되었음을 알 수 있었다.^{25, 26)}

이와 같은 기계적 합금화 공정을 적용하여 제조된 합금분말은 매우 미세한 결정립 크기를 나타내게 된다. 그림 3은



(a)



(b)

Fig. 1. SEM morphology of elemental powders; (a) Fe and (b) Co.

Table 1. Characteristics of elemental powders.

	Particle size (μm)	Purity (%)	Vender	Composition rate (at.%)
Fe	< 15	99.9	Cerac Co.	80
Co	< 15	99.8	Cerac Co.	20

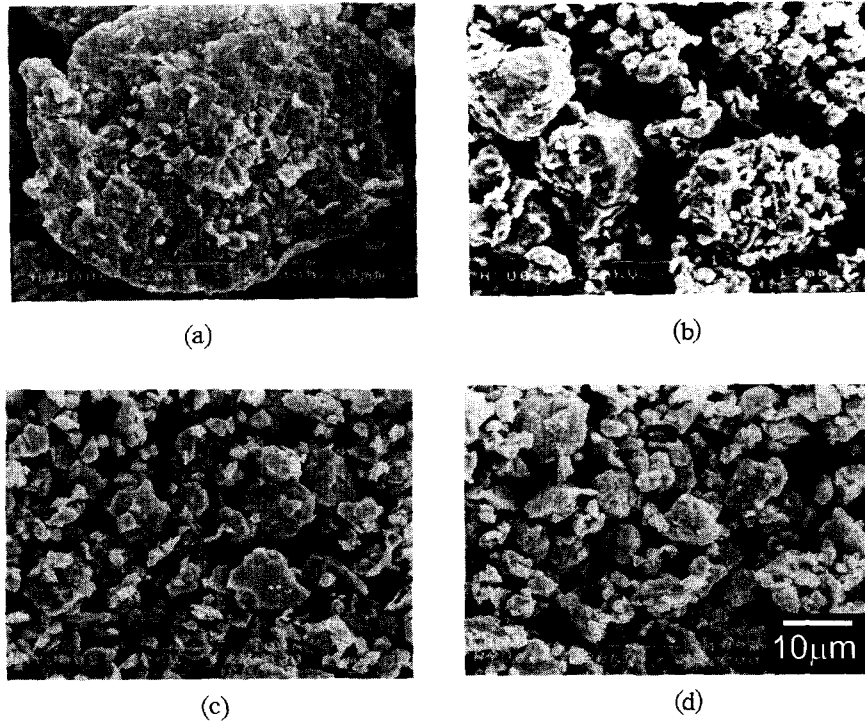


Fig. 2. SEM morphology of powders with milling time; (a) 1h, (b) 5h, (c) 15h and (d) 30h.

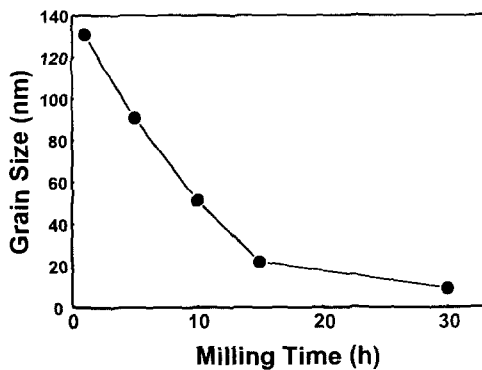


Fig. 3. Change of grain size with milling time.

제조된 합금분말들의 결정립 크기를 XRD 패턴을 이용, Hall-Williamson²⁷⁾ 식을 통하여 계산하여 나타낸 결과이다.

그림 3에서 알 수 있듯이, 밀링이 진행됨에 따라 결정립 크기는 급격히 감소하여 초기에는 100nm 이상의 크기를 나타내다가 15시간 정도까지 밀링을 수행한 경우 약 20nm 정도의 크기를 나타내었으며, 이후에는 밀링시간에 따른 결정립 크기의 감소폭이 다소 완화되었고, 최종적으로 30시간까지 밀링을 수행한 경우에는 약 10nm 정도를 나타내었다.^{25, 26)}

XRD pattern 분석을 이용한 계산 결과와 더불어 결정립의 미세화를 정확히 확인하고자 30시간 동안 기계적 합금화 공정을 수행하여 제조한 합금분말의 미세구조를 TEM을 통하여 직접적으로 관찰한 결과를 그림 4에 나타내었다. 10nm 안팎의 크기를 가지는 미세한 결정립들이 전체적으로 균일하게 분포되어 있음을 관찰할 수 있었으며,

XRD 패턴 분석결과를 이용, Hall-Williamson 식을 통하여 계산한 결과가 실제 관찰 결과와 잘 일치함을 확인할 수 있었다. 밀링 공정에 의해 비정질화가 일어났는지를 조사하고자 합금분말의 SAD (selected area diffraction) 패턴을 조사한 결과, 다결정 패턴을 관찰할 수 있었으며 비정질화는 이루어지지 않았음을 확인할 수 있었다.^{25, 26)}

이러한 기계적 합금화 공정을 통하여 제조된 합금분말을 사용하여 벌크 연자성 재료를 제조하기 위하여 PECS 공정을 적용하여 소결을 수행하였다. PECS 공정을 적용하여 소결을 수행할 때, 소결온도의 변화에 따른 상대밀도의 변화를 그림 5에 나타내었다. 이 때 설정된 소결온도에서의 유지시간은 모두 5분이었다. 그래프의 y축은 시편의 수축율을 계산하여 환산한 상대밀도를 나타내며 x축은 소결 진행시간을 나타낸다. 700℃에서 900℃까지 소결온도가 증가함에 따라 상대밀도가 지속적으로 증가한 것을 알 수 있었다. 700, 800과 900℃에서 PECS 공정을 수행한 경우, 유지단계 이전에 82, 91과 96.5%의 상대밀도를 나타내었으며 5분간의 유지단계 이후에는 85, 91과 98%의 상대밀도를 나타내었다. 한편 소결 온도를 1000℃까지 증가시켜 주었을 때에는 유지 단계 이전에 98%의 상대밀도를 얻을 수 있었으며, 유지 단계에서는 추가적인 소결밀도의 증가가 이루어지지 않았고 900℃에서 소결을 수행한 경우와 유사한 상대밀도 변화 곡선을 나타내었다. 이러한 결과를 토대로 900℃를 적정 소결온도로 결정하였다. 한편, 소결체들의 상대밀도를 아르키메데스법을 이용하여 직접 측정된 경우에도 위와 동일한 결과를 확인할 수 있었다.

위에서 살펴본 소결온도의 영향 외에 PECS 공정시 유지시간에 의한 영향을 관찰하고 최적의 유지시간을 찾고자 알

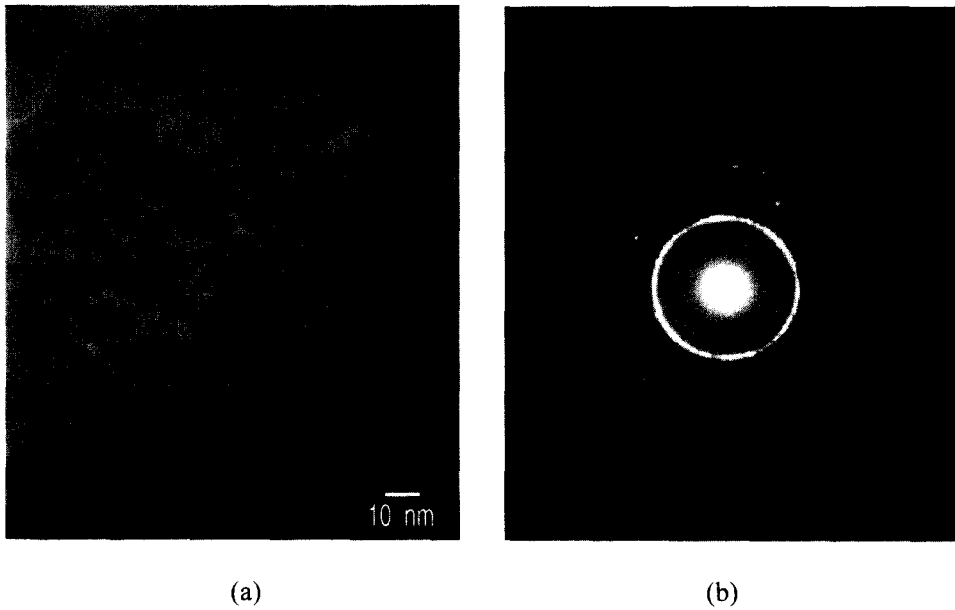


Fig. 4. TEM morphology of powder MA-processed for 30h; (a) bright field image and (b) SAD pattern.

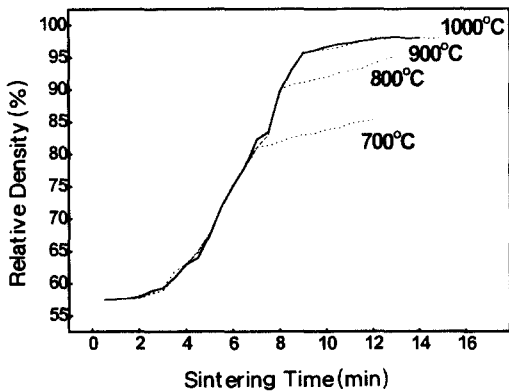


Fig. 5. Change of relative density with sintering time (PECS-processed at 700~1000°C for 5min).

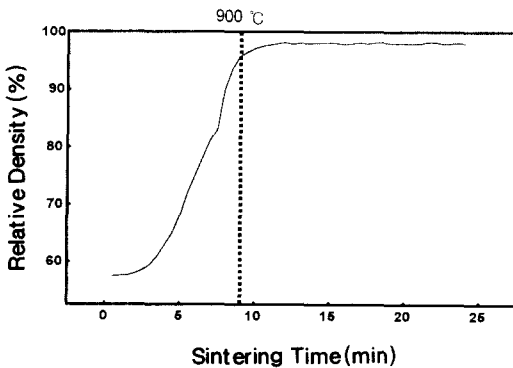


Fig. 6. Change of relative density with sintering time (PECS-processed at 900°C for 15 min).

선 실험에서 결정된 최적의 소결온도인 900°C에서 유지시간을 15분으로 설정하여 소결시간에 따른 상대밀도 변화를 관찰한 결과를 그림 6에 나타내었다. 앞의 결과에서도 관찰되었던 것과 같이, 시편을 900°C까지 승온하는 과정 중에

96.5%의 상대밀도를 얻을 수 있었으며, 이후의 유지단계 중 초기에 98%의 상대밀도를 얻은 후 상대밀도가 더 이상 증가하지 않았다. 이것으로부터 초기 5분 이하의 유지단계에서 이미 치밀화 과정이 종료되었으며, 그 이후의 유지단계에서는 입자 성장만이 진행된 것으로 판단되었고 900°C에서 각각 0, 5와 15분 동안 유지하여 제조된 소결체들의 상대밀도를 아르키메데스법으로 직접 측정된 경우에도 이와 동일한 결과를 확인할 수 있었다. 그림 5와 6의 결과를 종합하여 볼 때, 나노구조 Fe-Co 합금분말에 대한 최적의 PECS 공정 조건은 소결온도를 900°C로 하여 유지시간을 5분 이하로 설정하는 것임을 알 수 있었다.

그림 7은 PECS 공정을 수행하여 제조된 소결체들의 미세구조를 FE-SEM을 통하여 관찰한 결과이다. 소결온도가 증가할수록 입자 성장이 크게 이루어져 1000°C에서 5분간 유지한 (d)의 경우, 약 1μm 이상으로 성장한 입자가 관찰되었다. 그러나 900°C에서 5분간 유지한 (c)의 경우에는 약 400~500nm 이하의 크기를 가지는 입자들이 관찰되었고, 800°C 이하에서 PECS 공정을 수행한 (a), (b)의 경우에는 이보다 더욱 미세한 입자들이 시편 전체에 분포되어 있으며 PECS 공정을 통한 고압력하의 신속한 소결 공정 완료로 소결공정 중 입자 성장이 효과적으로 억제되었음을 알 수 있었다. 900°C 이상의 온도에서 제조된 소결체에서 발견된 크게 성장한 입자도 완전한 하나의 개체를 이루는 것이 아니라 내부에 미세한 입자들이 응집되어 있는 응집체 형태를 이루고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 미세구조는 급속한 승온 및 냉각 공정, 신속한 소결공정의 완료에 의해 미세 합금분말의 목형성 및 확산에 의한 입자 성장이 효과적으로 억제된 상태에서 고압하의 높은 압축 응력하에 분말입자들이 응축되어 서로 네트워크를 이루게 됨으로써 나타난 것으로 생각된다.

제조된 소결체들의 평균 결정립 크기를 정확하게 평가하

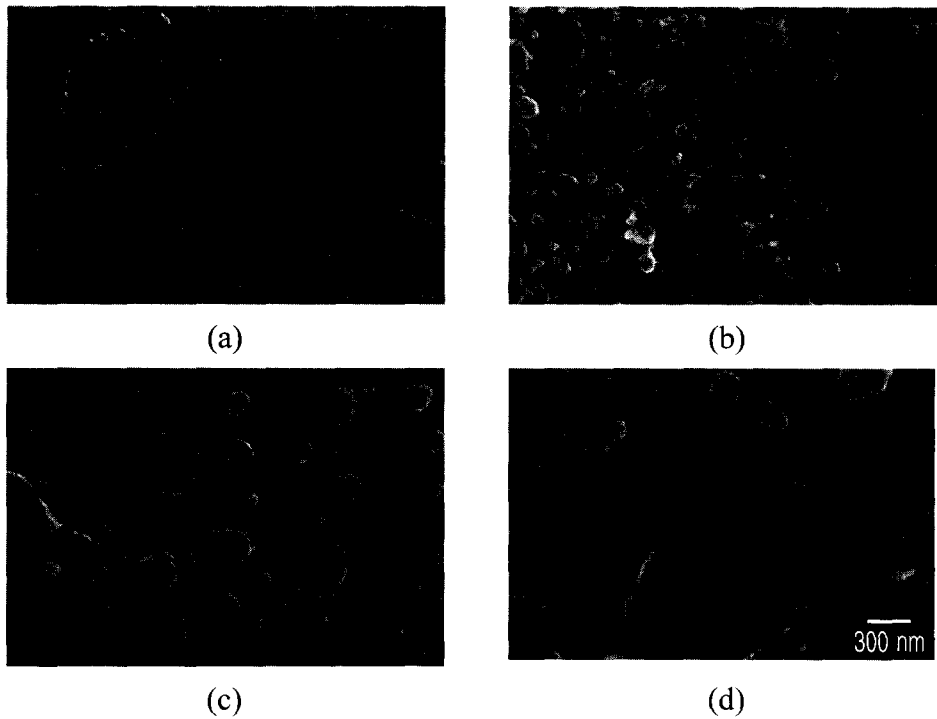


Fig. 7. FE-SEM morphology of the specimens PECS-processed at (a) 700, (b) 800, (c) 900 and (d) 1000°C for 5 min.

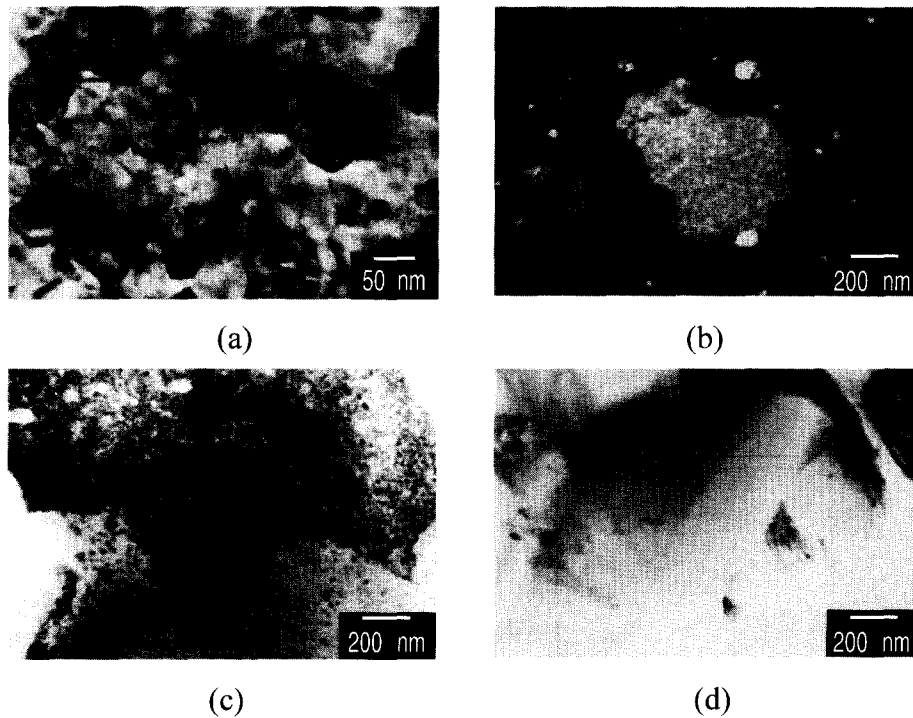


Fig. 8. TEM morphology of the specimens PECS-processed at (a) 700, (b) 800, (c) 900, and (d) 1000°C for 5 min.

기 위하여 소결체들의 미세구조를 TEM을 통하여 관찰한 결과를 그림 8에 나타내었다. 평균 결정립 크기는 700°C에서 제조된 소결체의 경우 약 70nm를 나타내었고 800과 900°C에서 제조된 소결체들의 경우는 각각 300~400과 400~500nm를 나타내었으며 큰 차이를 나타내지 않았다. 1000°C에서 제조된 소결체의 경우에는 800과 900°C에서 제조된 소결체들에 비해 결정립 성장이 크게 일어나 약 1

μm 정도의 크기를 나타내었다. 900과 1000°C에서 각각 5분간 유지하여 소결한 소결체의 상대밀도가 동일한데 앞의 그림 5의 결과에서 살펴본 바와 같이 1000°C에서 소결한 경우, 유지단계에서 치밀화가 일어나지 않고 결정립 성장만이 일어난 것으로 판단된다.

그림 9는 PECS 공정으로 제조된 소결체들의 자성특성을 평가하여 결정립 크기에 대한 보자력값 및 포화자화값의

Table 2. Change of composition with milling process (wt.%(measured by ICP-AES)

	Fe	Co	Cr	Ni
In the initial stage	79.13	20.87	0	0
After 30h of milling	79.92	17.29	2.117	0.455

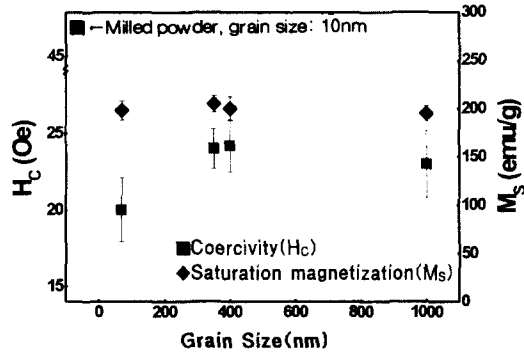


Fig. 9. Changes of coercivity and saturation magnetization with grain size, for MA-processed powder and PECS-processed specimens.

변화를 나타낸 결과이다. 본 연구에서 제조된 소결체들은 20~25Oe의 다소 높은 보자력값을 나타내었고 200emu/g 안팎의 포화자화값을 나타내었으며 결정립 크기에 대한 자성특성의 변화는 크게 관찰되지 않았다. 제조된 소결체들이 이와 같이 다소 높은 보자력값을 나타낸 것은 PECS 공정에 의해 소결 공정 중 나노구조 분말의 결정립 및 입자 성장이 상당량 억제되었지만 초상자성 현상에 의한 보자력의 급격한 감소가 나타나는 임계 크기 범위까지 억제시키지는 못했기 때문인 것으로 판단된다.

본 연구에서 제조된 Fe-Co 합금계에서 초상자성현상이 나타나는 임계 크기는 아직 정확하게 조사된 바가 없으나 Lesile-Pelecky⁶⁾에 의하면 Fe와 Co에서의 초상자성 현상이 나타나는 임계크기는 Neel에 의해 각각 10nm와 70nm로 추산되고 있다. 두 원소가 합금을 이루는 경우에는 임계크기가 합금의 결정학적 구조 및 미세구조 등에 민감하게 의존하여 변화하므로 각 고유 원소가 초상자성 현상을 나타내는 임계 크기를 이용, 단순한 산술적인 계산으로 임계 크기를 추산하기가 어렵고 임계 크기를 정확하게 조사하기 위해서는 결정립 크기의 조사범위를 더 확대하여 보자력값을 측정할 필요가 있다고 생각된다. Fe계와 Co계 몇몇 합금들에 대한 기존의 연구결과^{10,11)}에서는 초상자성 현상을 나타내는 임계 크기가 수십 나노미터 이하의 범위를 가지는 것으로 관찰되었으며 임계 크기 이하에서 수 Oe 이하의 보자력을 나타내었다. 기존의 연구결과를 참고로 할 때 본 연구에서 제조된 소결체의 결정립 크기가 임계크기 이상의 범위에 있다고 사려된다. 따라서 추가적인 실험을 통하여 보다 미세한 결정립으로 이루어진 소결체를 제조할 수 있도록 기계적 합금화 공정 및 PECS 공정 조건을 다시 조정하거나 저온에서 나노구조 합금분말의 결정립 성장을 효과적으로 억제하며 벌크 시편을 제조할 수 있는 공정을 개발해야 할 것으로 판단된다. 한편, 표 2에 나타내었듯이 기계적 합금

화 공정에 의해 합금분말에 다량의 불순물이 유입된 것을 확인할 수 있었는데 이와 같은 불순물의 유입이 또한 연자성 특성을 열화시키는 요인으로 작용할 수 있을 것으로 생각되며 이의 영향을 조사하고 불순물의 유입을 감소시킬 수 있는 공정을 개발하기 위한 추가적인 실험이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 기계적 합금화 공정을 통하여 평균 10nm의 크기를 가지는 결정립으로 이루어진 나노구조 Fe-Co 합금분말을 제조하였다. 나노구조 Fe-Co 합금분말에 소결 온도와 유지시간을 변화시켜주며 PECS 공정을 수행하여 상대밀도의 변화를 조사한 결과, 최적의 PECS 공정 조건은 소결온도를 900℃로 하여 유지시간을 5분 이하로 설정하는 것임을 알 수 있었다. FE-SEM 및 TEM을 통하여 소결체들의 미세구조를 관찰한 결과, 가압하의 급속한 소결 공정을 통하여 결정립 성장을 효과적으로 억제하는 가운데 소결체를 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 소결체들의 자성 특성을 평가한 결과, 20~25Oe 정도의 다소 높은 보자력값이 관찰되었으며 결정립 크기에 대한 보자력값 및 포화자화값의 변화는 크게 관찰되지 않았다. 더욱 미세한 결정립으로 이루어지는 소결체를 제조할 수 있도록 기계적 합금화 공정 및 PECS 공정 조건을 재조정하거나 저온에서 나노구조 합금분말을 효과적으로 응축시킬 수 있는 공정을 개발해야 할 것으로 생각된다. 한편, 기계적 합금화 공정에 의해 다량의 불순물이 합금분말에 유입된 것을 확인하였는데 이와 같은 불순물 유입이 자성특성에 미치는 영향을 조사하고 불순물의 유입을 감소시킬 수 있도록 추가적인 연구를 진행해야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 한국과학재단의 특정기초과제(KOSEF 97-03-00-11-01-5)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. W. Siegel and G. E. Fougere, *Nanostruct. Mater.*, **6**, 205 (1995).
2. C. Suryanarayana, *J. Korean. Powder. Metall. Inst.*, **3**, 233 (1996).
3. R. Birringer, *Mater. Sci. Eng.*, **A117**, 33 (1989).
4. J. Eastman, R. W. Siegel, *Res. Dev.*, **31**, 56 (1989).
5. H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.*, **33**, 223 (1989).
6. D. L. Lesile-Pelecky, R. D. Rieke, *Chem. Mater.*, **8**, 1770 (1996).

7. B. D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley Publishing Company, USA, (1972).
8. E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, Proc. Phys. Soc., **240**, 599(1948).
9. N. Kurti, Selected Works of Louis Neel, Gordon and Breach Science Publishers, New York, USA, (1988)
10. G. Herzer, J. Mag. Mag. Mater., **112**, 258(1992).
11. G. Herzer, J. Mag. Mag. Mater., **157/158**, 133 (1996).
12. R. Alben, J. J. Becker and M. C. Chi, J. Appl. Phys., **4**, 1653(1978).
13. R. J. Conder, C. B. Ponto and P. M. Morquis, Nanostruct. Mater., **1**, 333(1992).
14. H. J. Fecht, Nanostruct. Mater., **6**, 33(1995).
15. J. S. Benjamin and T. E. Volin, Metall. Trans., **A24**, 647(1993).
16. C. C. Koch, O. B. Calvin, C. G. Mckamey and J. O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett., **43**, 1017(1983).
17. E. Gaffet, M. Abdellaoui and N. Malhouroux-Gaffet, Mater. Trans. JIM., **36**, 198 (1995).
18. C. Suryanarayana, Met. Mater., **2**, 195(1996).
19. R. Bruning and K. Samwer, J. Appl. Phys., **72**, 2978(1992).
20. L. Gao, H. Z. Wang, J. S. Hong, H. Miyamoto, K. Miyamoto, Y. Nishikawa and S.D.D.L. Torre, J. Euro. Ceram. Soc., **19**, 609(1999).
21. D. S. Perera, M. Tokita and S. Moricca, J. Euro. Ceram. Soc., **18**, 401(1998).
22. A. Kojima, A. Makino and A. Inoue, IEEE Trans. Mag., **33**, 3817(1997).
23. Z. G. Liu and M. Umemoto, J. Mater. Res., **14**, 2540(1999).
24. 강지훈, 박사학위논문, 울산대학교 (1999).
25. Y. D. Kim, J. Y. Chung, J. Y. Kim and H. Jeon, J. Mater. Sci. Eng., **A291**, 17(2000).
26. 정진열, 권영순, 석명진, 김영도, 한국분말야금학회지, **6**, 27(1999).
27. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, 2nd ed., pp.356, Addison-Wesley Publishing Company, USA, (1978).