

## MCP에 의한 나노분말합성 연구 동향

조영환

한국과학기술연구원 재료연구부 나노재료연구센터

### 1. 서론

최근 나노재료에 대한 관심이 급격히 증가하면서 다양한 나노분말을 제조하는 여러 가지 합성방법에 대한 연구도 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 지금까지 알려진 나노분말을 합성하는 방법은 불활성 기체응축법(inert gas condensation), 화학기체응축법(chemical vapour condensation) 및 스퍼터링(sputtering) 등의 기상법과 공침법, sol-gel법, micelle을 이용한 화학적열분해법, 수열법 등의 액상법과 같은 bottom-up 방식이 대부분이지만, 기계적합금법(mechanical alloying 이하 MA로 표기함)과 같은 고상법을 이용한 top-down 방식도 있다. 원래 기계적합금법은 산화물분산강화합금(ODS alloys)의 제조를 위해 1966년에 INCO사에서 개발한 방법인데, 80년대 초반 기계적합금법으로 비정질합금을 만들 수 있다는 연구 결과가 보고되면서부터 여러 가지 비평형 분말을 제조하는데 매우 효과적이고 경제적인 방법이 될 수 있다는 것을 본격적으로 인식하게 되었다. 80년대 말부터는 과포화 고용체, 나노결정 및 준결정 분말과 다양한 비정질 분말의 합성에 관한 많은 연구가 있었으며, 90년대 초부터는 나노구조 혹은 나노크기를 갖는 금속, 세라믹 및 복합재료 분말의 합성에 관한 연구가 활발하게 전개되었다. 최근에는 기계적합금법을 이용해 상온 근처에서 혼합원료분말을 기계적으로 활성화시켜 급격한 화학반응을 유도해 나노결정구조 또는 나노입자크기를 갖는 금속 및 세라믹 분말과 이들의 복합분말을 합성하는 기계화학공정(mechanochemical processing, 이하 MCP로 표기함)에 관한 연구가 증가하고 있다.

본 고에서는 여러 가지 bottom-up 방식에 비해 대량 생산 공정의 적용에 유리하고 합성 방법이 비교적 간단한 MCP를 이용한 다양한 나노분말 합성에 관한 최근의 연구동향을 소개하고자 하며, 아울러 이

기술의 특징 및 문제점과 향후 발전방향 및 유망 응용분야 등도 간략히 서술하고자 한다.

### 2. MCP의 개요 및 특징

MCP는 분말 상태의 혼합원료와 고에너지볼밀(high energy ball mill)을 이용한다는 점에서 근본적으로 MA와 유사하다. 다만, MCP에서는 밀링에 의해 소위 MSR(mechanically induced self-propagating reaction)이 갑작스럽게 일어나고, 이 때 발생한 반응열이 매우 커서 분말 내부의 국부적인 온도가 2000-3000 K 이상 올라갈 수 있으며, 일단 반응이 시작되면 수 초 이내의 매우 짧은 시간에 반응이 종결된다는 특징이 있다. 이처럼 MCP에 의해 원료분말 사이의 화학반응이 한 순간에 급격히 일어나 분말 내부의 온도가 급격히 상승하게 되면 부분적인 용융이 일어나거나 급격한 결정성장이 일어나 반응생성물 입자가 조대해질 수 있다. 따라서 최종 반응생성물의 결정립 혹은 입자 크기를 수 십 나노미터 이하로 유지하기 위해서는 급격한 화학반응에 의한 온도 상승을 억제할 필요가 있다. 이를 위해서는 반응열이 과다하게 크지 않은 원료들을 선택하거나, 불활성 충전제, 혹은 반응생성물을 미리 반응물질과 혼합하여 열용량을 증가시킴으로써 화학반응이 점진적으로 일어나도록 유도하는 방법 등을 사용하기도 한다. 이렇게 하면 반응생성물의 평균입자크기를 작게 할뿐만 아니라, 입도분포를 좁게 하고, 입자 사이의 응집을 억제하는 등의 여러 가지 장점이 있다.

MCP는 크게 치환반응과 단순화학반응으로 분류할 수 있다. 치환반응을 이용하면 금속의 산화물, 황화물, 탄화물, 질화물 및 붕화물 등을 활성금속으로 환원시켜 순금속을 얻을 수 있으나 반응생성물이 항상 제2상을 포함하기 때문에 고순도의 단상분말을 얻는 것이 용이하지 않은 단점이 있다. 그러나 금속염화물

과 Na, Ca, Mg, Al 등의 활성금속 또는 활성금속산화물의 혼합물을 반응물질로 채택한 경우는 반응 후, 생성된 활성금속염화물이 물과 같은 용매에 쉽게 녹는 성질을 이용하여 순금속 또는 금속산화물 단상을 얻는 것이 가능하다. 한편,  $3\text{Ti}+2\text{BN}=2\text{TiN}+\text{TiB}_2$ 과 같이 2가지 반응생성물이 모두 유용한 복합분말을 얻을 수 있는 치환반응은 특별히 분리정제과정이 필요하지 않으므로 MCP법의 장점을 잘 살린 좋은 예라 할 수 있다. 단순화합반응을 이용한 경우의 대표적인 예는  $\text{Ti}+\text{C}=\text{TiC}$ 의 경우이다. 이러한 반응계를 이용한 MCP는 반응생성물이 원래 목적으로 하는 단상으로만 이루어져 있어 치환반응에서와 같은 불필요한 반응 부산물의 분리정제 공정이 필요하지 않다는 장점이 있다. 그러나 대부분의 원료는 순금속과 같이 금속화합물에 비해 고가의 물질을 사용하며 일반 대기 중에서 산소, 수분 및 질소 등과 반응이 쉽게 일어나기 때문에 분말의 취급의 용이하지 않다는 단점도 있다.

### 3. MCP를 이용한 나노분말 합성 연구 동향

#### 3.1. 구조재료

MCP를 이용한 구조재료용 나노분말 합성에 관한

연구는 상당수가 탄화물, 질화물, 붕화물 및 이들의 복합분말(composite powder)에 관한 것인데, 이 가운데 TiC와 TiN 나노분말의 합성에 관한 연구가 가장 많다<sup>1-5)</sup>. TiC는 Ti와 C 혼합분말을 원료로 사용하며 TiN은 Ti분말을 수 기압 이상의 질소 혹은 암모니아 가스를 채워 넣은 용기 내에서 고에너지밀링하는 방법으로 합성하는데 때로는 질소의 공급원으로 pyrazine( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ )을 사용하기도 한다. 또한,  $\text{TiCl}_4$ 와  $\text{CaC}_2$  및 Mg 혼합물을 MCP를 이용해 반응시키면 TiC와  $\text{CaCl}_2$  및  $\text{MgCl}_2$ 가 형성되는데 이때 생성된  $\text{CaCl}_2$ 와  $\text{MgCl}_2$ 는 물에 쉽게 용해되므로 단상(single phase)의 TiC 나노분말을 얻는 것도 가능하다<sup>6)</sup>.

최근에는 탄화물, 질화물 및 붕화물의 나노복합분말을 제조하는 연구도 보고되고 있는데, 특히 TiC-TiN-TiB<sub>2</sub> 나노복합분말의 합성에 관한 연구가 대표적인 예이다<sup>7-9)</sup>. Ti와 BN의 혼합분말로부터 TiN과 TiB<sub>2</sub> 나노복합분말을 합성할 수 있으며, Ti와 B<sub>4</sub>C 혼합분말로부터는 TiC와 TiB<sub>2</sub> 나노복합분말을, 그리고 Ti, B<sub>4</sub>C 및 BN 혼합분말로부터 TiC, TiN 및 TiB<sub>2</sub> 나노복합분말을 만들 수 있다. 한편, Ti, B 및 C 혼합분말로부터 MCP를 적용하여 TiC와 TiB<sub>2</sub> 복

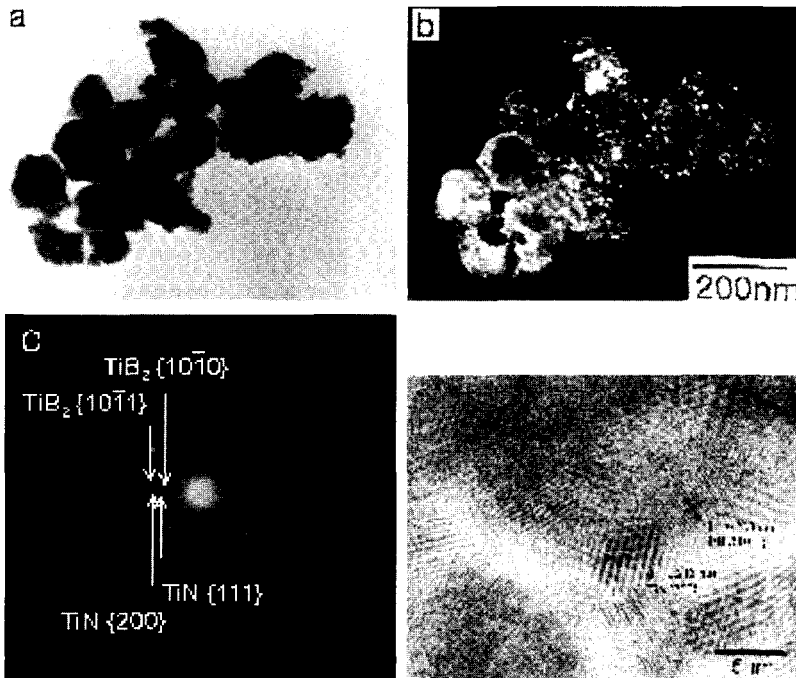


Fig. 1. Nanocomposite powders synthesized by MCP from mixture of Ti and BN powders.

합분말을 얻는 것도 가능하다. 그림 1은 Ti+BN 혼합원료분말로부터 MCP를 이용해 합성한 TiN+TiB<sub>2</sub> 나노복합분말의 TEM 사진인데 약 10 nm 내외의 아주 미세한 TiN과 TiB<sub>2</sub> 나노결정이 균일하게 혼합되어 있음을 알 수 있다<sup>10)</sup>. 이밖에도, Al, Mg 및 B 혼합분말을 MCP를 통해 복잡한 결정구조를 갖는 AlMgB<sub>4</sub>라는 초고경도 붕화물을 합성한 연구사례도 있다<sup>11)</sup>.

### 3.2. 전자/자성재료

여러 가지 기능성 나노분말을 MCP로 제조하는 연구 중에 자성재료 나노분말의 합성에 관한 연구가 가장 먼저 수행되었다. 이 가운데 가장 많은 연구가 이루어진 것이 Fe 나노입자와 산화물의 복합분말인데<sup>12,13)</sup>, MCP의 원료로는 주로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등의 산화철과 Al, Ca, Ti, Zn 등 금속분말의 혼합물을 사용한다. 급격한 발열반응을 동반하는 MCP는 일정한 잠복기간을 거쳐 일단 반응이 일어나면 순식간에 반응이 끝나기 때문에 기존의 MA법에 비해 밀링시간을 상당히 단축시킬 수 있다. 그러나 반응열에 의해 분말 내부의 온도가 급격히 상승하면 반응생성물 결정이 과대하게 성장해 수백 나노미터 이상의 조대한 입자가 형성되거나, 심지어는 국부적인 용융이 일어날 수도 있다. 따라서 수십 나노미터 이하의 미세한 나노분말을 얻기 위해서는 반응이 종결된 후에도 일정 시간 고에너지밀링을 계속해야 하며, 이렇게 밀링 시간이 늘어나면 용기 및 볼의 마모에 의한 불순물의 혼입량이 증가하게 되는 문제점이 있다. 이와 같은 문제점을 해결하는 방안 가운데 하나가 적당한 희석제(diluent)를 사용하는 것이다. FeCl<sub>3</sub>와 Na를 원료로 사용하면 반응생성물인 NaCl을 쉽게 분리 제거할 수 있으므로 단상의 Fe 분말을 얻을 수 있는데, MCP 과정 중에 급격한 발열반응을 억제하기 위해 NaCl을 희석제로 사용하고 동시에 밀링에너지를 낮추면 약 15–20 nm의 Fe 나노분말을 얻을 수 있다<sup>14)</sup>.

MCP를 이용하면 다양한 페라이트 나노분말도 합성할 수 있는데, FeCl<sub>3</sub>와 CoCl<sub>2</sub> 및 NaOH를 이용하여 공침법으로 합성한 Co-Fe-hydroxide 전구체를 freeze-dryer로 건조한 후 유성밀(planetary mill)을 이용하여 MCP하면 그림 2에 나타난 것처럼 약 10 nm 크기의 상당히 균일한 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 나노분말을 얻을 수 있다<sup>15)</sup>. 같은 방법으로 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>와, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,



Fig. 2. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders synthesized by MCP from FeCl<sub>3</sub>+CoCl<sub>2</sub>+NaOH mixture.

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>로부터 공침법과 MCP를 거쳐 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등의 나노 페라이트 분말도 만들 수 있는데, 이때 입자크기는 10–100 nm의 범위에서 조절할 수 있다<sup>16)</sup>. 한편, NiO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합분말을 유성밀을 사용하여 장시간 고에너지밀링 처리하면 평균입자 크기가 약 6 nm 정도인 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 분말을 얻을 수 있다<sup>17)</sup>.

MCP를 이용해 강유전체 나노분말을 합성하는 연구도 최근 활발한데, PbO, ZnO, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 TiO<sub>2</sub>의 혼합분말을 고에너지밀링하면, 1100°C에서 1시간만 유지해도 이론밀도의 99% 이상으로 소결이 가능한 PZN-PMN-PT 나노결정분말을 합성할 수 있다고 한다<sup>18)</sup>. 한편, 산화물 대신 수산화물을 원료로 사용하면 상대적으로 균일한 반응생성물을 비교적 짧은 시간 내에 얻을 수 있는데, 예를 들면 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 페로브스카이트를 MCP로 합성할 때 MgO 대신 Mg(OH)<sub>2</sub>를 원료분말로 사용하면, 보다 낮은 온도에서도 균일한 단상의 페로브스카이트상을 얻을 수 있다.

### 3.3. 에너지 재료

MCP를 이용해 합성한 나노분말의 응용 분야 중에는 고체산화물연료전지(SOFC)용 전해질 및 전극, 이차전지 전극활물질, 그리고 고체수소저장 등 에너지 변환 및 저장 장치의 핵심 부품 소재 등이 있다. MCP로 제조한 나노분말이 기존의 분말소재와 비교해 확산, 촉매작용 및 전기화학반응 측면에서 우수한 물성을 갖는 이유로는 우선 원료분말을 나노미터 스

케일로 혼합하여 반응을 일으키므로 매우 균일한 반응생성물이 형성되며, 지속적인 분쇄작용에 의해 결정 크기가 매우 작고 표면적이 매우 크며 입자표면에 많은 결함이 존재하기 때문에, 이온 또는 수소의 확산이 상대적으로 쉽게 일어날 수 있다는 것 등이 있다.

페로브스카이트형  $\text{LaMnO}_3$ 는 자동차 배기가스의 산화환원용 촉매, GMR 재료 및 SOFC의 전극재료 등 다양한 용도로 이용할 수 있는데 기존의 고상법과 액상법(sol-gel, polymeric gel, amorphous citrate, coprecipitation 등)의 장점만을 살린 MCP를 적용하면  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 와  $\text{La}_2\text{O}_3$  혼합분말로부터 100 nm 이하의 미세한 입자들이 응집된 형태의  $\text{LaMnO}_3$  나노결정분말을 합성할 수 있다<sup>19)</sup>.

현재 널리 사용되고 있는 리튬이온전지의 양극활물질은  $\text{LiCoO}_2$ 인데, 최근에는 보다 경제적인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 로 대체하려는 연구가 활발하다. MCP를 이용해  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 합성할 때 원료분말의 종류에 따라 밀링과정 중의 반응속도 및 반응기구가 크게 달라질 수 있는데, 연구결과에 의하면 Mn의 산화상태( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ )에 따라 반응속도가 크게 변화하며, 결정구조와 기계적 성질이 다른 Li 원료( $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )는 반응기구를 변화시킨다고 한다<sup>20)</sup>. 한편, 리튬이온이차전지의 음극활물질로 사용 가능한 SnO계 비정질 분말을  $\text{SnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  및  $\text{Li}_2\text{O}$  혼합분말로부터 유성밀로 고에너지볼밀링하여 합성한 연구결과도 있는데<sup>21)</sup>, 이렇게 MCP로 합성한 비정질 분말의 전기화학적 특성은 급랭응고법으로 합성한  $\text{SnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 계 비정질 분말과 유사하다.

MCP를 이용해 수소저장용량이 큰 금속인 Mg에 Co, Ni 등의 금속, YNi과 같은 상온수소저장합금, 혹은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  등과 같은 산화물 촉매 등을 균일하게 혼합함으로써, 수소의 흡장 및 방출 속도를 향상시키는 연구도 최근 활발히 진행되고 있는데, 이 방법의 특징은  $\text{MgH}_2$ 를 in-situ 합성할 수 있으며, 분말의 비표면적을 크게 증가시키면서 동시에 많은 표면결함을 발생시켜 궁극적으로 MCP 처리한 분말의 수소 흡장 및 방출 속도를 크게 증가시키는 것이다(그림 3)<sup>22)</sup>.

### 3.4. 생체재료

잘 알려진 대표적인 생체재료로 hydroxyapatite( $\text{Ca}_{10}$

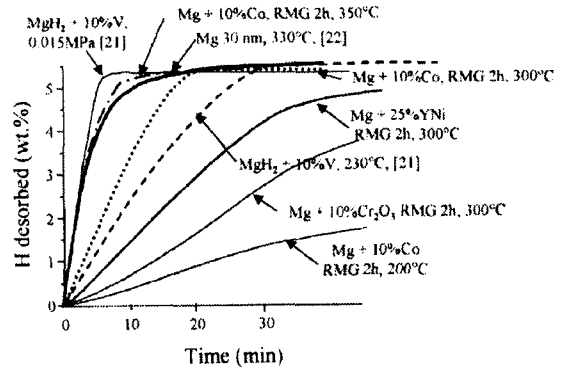


Fig. 3. Hydrogen desorption behaviour of various Mg based mixtures after reactive mechanical grinding.

( $\text{PO}_4$ )<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, 이하 HAp로 표기함)가 있는데 MCP와 후열처리를 함께 적용하면 수십 나노미터의 HAp분말을 비교적 간단하게 합성할 수 있다. 예를 들면,  $\text{CaHPO}_4$ 와  $\text{CaO}$  혼합분말을 에탄올과 함께 섞어 고에너지볼밀링하면 평균 입자 크기가 약 25 nm 정도인 HAp 나노분말을 얻을 수 있다고 한다<sup>23)</sup>. 이렇게 합성한 HAp 분말은 1200°C에서 2시간 소결하면 이론밀도의 98% 이상을 얻을 수 있다. 특히, 생체흡수능력이 우수한 인공뼈 재료로 적합하다고 알려져 있는 carbonated HAp( $\text{CO}_3$  HAp)는  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  및  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 원료로 사용하고 물과 혼합한 다음 특수 제작한 밀링장치로 기계적 활성화와 수열반응을 동시에 일으켜 합성할 수 있는데 이때 형성되는 등축정 모양 결정의 평균 크기는 약 20 nm 정도이며 비표면적은 약  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다<sup>24)</sup>. 이와 같은 MCP는 원료분말의 균일 혼합과 분쇄 및 수열반응을 동시에 일으키기 때문에 기존의 고상법 및 액상법과 비교해 매우 효과적인 합성법이라 할 수 있다. 이러한 습식 MCP는 기존의 습식 합성법에 비해 까다로운 pH 조절이 필요없고 단일 공정으로 HAp를 합성할 수 있다는 장점이 있다. 이 경우 MCP의 주 기능은 반응물질을 균일하게 혼합시키는 것 이외에 HAp와 공존하는  $\text{CaHPO}_4$  또는  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 로부터  $\text{HPO}_4^{2-}$  이온을 분해하는 것이다. 이와 같은 습식 MCP를 이용한 HAp 합성 과정은 전 과정이 상온에서 일어나기 때문에 생체친화성 인공세포조직으로 사용할 수 있는 실크섬유나 collagen 등과 같은 유기물질과 HAp의 생체복합재료를 합성하는 데에도 적용할 수 있다(그림 4)<sup>25)</sup>.

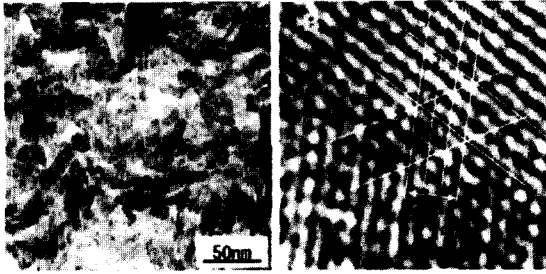


Fig. 4. Electron micrographs of HAp nano-sol prepared via a mechanochemical processing in the presence of silk fibroin.

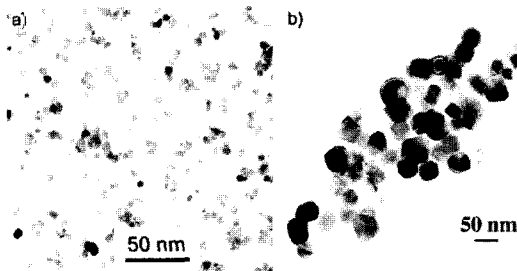


Fig. 5.  $\text{CeO}_2$  nanopowders synthesized by MCP from mixture of  $\text{CeCl}_3$  and  $\text{NaOH}$ .

### 3.5. 기타 응용분야

최근 반도체 제조공정 가운데 하나인 CMP에 사용되는  $\text{CeO}_2$  나노분말을 MCP로 합성하는데 성공하였는데, 원료분말로는  $\text{CeCl}_3$ 와  $\text{NaOH}$ 를 사용하며 반응 생성물인  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 를 건조열처리하면  $\text{CeO}_2$  나노분말을 얻을 수 있다. 이때, 원료분말에 반응 생성물인  $\text{NaCl}$ 을 적당량 혼합하면 밀링과정 중에 발생하는 급격한 발열반응을 억제하여 비교적 미세하고 상당히 좁은 입도분포를 갖는 균일한 나노입자를 얻을 수 있다(그림 5)<sup>26)</sup>. 이 MCP는 기존의 단순 MA법과 비교해 상당히 균일한 나노크기의 분말을 합성할 수 있다는 커다란 장점이 있기 때문에 여러 가지 다른 나노분말의 합성에도 적극적으로 이용할 수 있을 것으로 기대된다.

## 4. 향후 전망

MCP를 이용해 합성한 나노분말의 특징과 성능은 기상법 혹은 액상법으로 제조한 나노분말과 비교해 볼 때 아직까지는 상대적으로 우수하지 않은 것이 사실이다. 그러나 나노분말의 대량생산 가능성이나 제

조방법 및 분말제품 가격 등의 측면에서 보면, MCP 기술이 다른 기술과 비교해 경제성 측면에서 월등히 유리하며, 지금까지 기상법 및 액상법을 이용한 연구 결과로부터 예측할 수 없었던 기술혁신이 일어나지 않는 한, 가까운 장래에도 이러한 MCP의 장점은 계속 유지될 것으로 판단된다. 따라서 체계적인 연구개발 노력을 통해 MCP 기술이 안고 있는 앞서 언급한 몇 가지 문제점들을 해결해 간다면, 향후 전자, 정보통신, 재료, 생명, 에너지 및 환경 등 매우 광범위한 분야에 응용할 수 있는 다양한 금속, 세라믹, 고분자, 생체 및 복합재료 나노분말을 제조할 수 있는 경쟁력 있는 기술로 발전할 가능성이 매우 높다.

MCP법을 이용해 제조한 나노분말의 응용분야로는 에너지의 변환 및 저장과 대체 에너지 제조 등과 같은 에너지 관련 응용분야와 나노분말이 갖고 있는 자기적 및 광학적 특성을 이용한 전자통신용 부품소재 및 기능성 코팅 분야, 그리고 초고경도 내마모 소재 등과 같은 기계가공용 부품소재분야 등이 있다. MCP 기술의 향후 유망 적용 분야의 구체적인 예로는, GHz 대역의 고주파 필터에 응용할 수 있는 금속 세라믹 나노복합 자성분말이나 전자파 차단용 나노복합분말, 내마모 특성과 함께 transparent hard coating, IR protection, UV protection, anti-reflection, electrochromics and photochromics, luminescent pigments, electric conduction 등의 특수 기능성 코팅용 산화물 나노분말의 합성 분야 등을 꼽을 수 있다.

## 참고 문헌

1. Zhu Xinkun, Zhao Kunyu, Cheng Baochang, Lin Qiushi, Zhang Xiuqin, Chen Tieli and Su Yunsheng: *Mater. Sci. & Eng. C*, **16** (2001) 103.
2. N. Q. Wu, S. Lin, J. M. Wu and Z. Z. Li: *Mater. Sci. & Tech.*, **14** (1998) 287.
3. D. Wexler, A. Calka and A. Y. Mosbah: *J. of Alloys and Compounds*, **309** (2000) 201.
4. Z.-H. Chin and T.-P. Perng: *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 2380.
5. T. D. Shen and C. C. Koch: *Nanostructured Materials*, **5** (1995) 615.
6. F. H. Froes, O. N. Senkov and E. G. Baburaj: *Mater. Sci. & Tech.*, **17** (2001) 119.
7. J. Li, F. Li, K. Hu and Y. Zhou: *J. of Alloys & Compounds*, **334** (2002) 253.
8. J. W. Lee, Z. A. Munir and M. Ohyanagi: *Mater. Sci. &*

- Eng. A, **A325** (2002) 221.
9. J. Li, K. Hu and Y. Zhou: *Mater. Sci. & Eng. A*, **A326** (2002) 270.
10. Jae-Hyeok Shim, Jung-Soo Byun and Young Whan Cho : *Scripta Materialia*, **47** (2002) 493.
11. B. A. Cook, J. L. Harringa, T. L. Lewis and A. M. Russell: *Scripta Materialia*, **42** (2000) 597.
12. L. Takacs and M. Pardavi-Horvath: *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 5864.
13. S. Linderoth and M. S. Pedersen: *J. Appl. Phys.*, **75** (1994) 5867.
14. J. Ding, T. Tsuzuki, P. G. McCormick and R. Street: *J. of Magnetism & Magnetic Materials*, **162** (1996) 271.
15. Y. Shi, J. Ding and H. Yin: *J. of Alloys and Compounds*, **308** (2000) 290.
16. J. Ding, X. Y. Liu, J. Wang and Y. Shi: *Materials Letters*, **44** (2000) 19.
17. C. Jovalekic, M. Zdujic, A Radakovic and M. Mitric: *Materials Letters*, **24** (1995) 365.
18. D. M. Wan, J. M. Xue and J. Wang: *Mater. Sci. Eng.*, **A286** (2000) 96.
19. Qiwu Zhang and Fumio Saito: *J. of Alloys and Compounds*, **297** (2000) 99.
20. N. V. Kosova, N. F. Uvarov, E. T. Devyatkina and E. G. Avvakumov: *Solid State Ionics*, **135** (2000) 107.
21. H. Morimoto, M. Nakai, M. Tatsumisago and T. Minami: *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 3970.
22. J. L. Bobet, B. Chevalier, M. Y. Song, B. Darriet and J. Etourneau: *J. of Alloys and Compounds*, **336** (2002) 292.
23. K. C. B. Yeong, J. Wang and S. C. Ng: *Biomaterials*, **22** (2001) 2705.
24. W. L. Suchanek, P. Shuk, K. Byrappa, R. E. Riman, K. S. TenHuisen and V. F. Janas: *Biomaterials*, **23** (2002) 699.
25. M. Senna: *Int. J. Inorg. Mater.*, **3** (2001) 509.
26. T. Tsuzuki and P. McCormick: *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (2001) 1453.