

고압 가스 분무법을 이용한 Fe-Hf-B-Nb-P-C 연자성 분말 제조 및 특성 평가

정재원 · 양동열 · 김기봉 · 이준홍 · 김영자 · 임태수 · 양상선 · 이민하^a · 김휘준^a · 김용진*

한국기계연구원 부설 재료연구소, 분말/세라믹 연구본부, ^a한국생산기술연구원, 뿌리산업연구부

Investigation on Fe-Hf-B-Nb-P-C Soft Magnetic Powders Prepared by High-Pressure Gas Atomization

Jae Won Jeong, Dong-Yeol Yang, Ki Bong Kim, Junhong Lee, Young Ja Kim,
Tae-Soo Lim, Sangsun Yang, Min Ha Lee^a, Hwi Jun Kim^a, and Yong-Jin Kim*

Korea Institute of Materials Science, 797 changwondae-ro, Seongsan-gu, changwon 51508, Korea
^aKorea Institute of Industrial Technology, 7-47 Songdo-Dong, Yeonsu-gu, Incheon 406-840, Korea
(Received September 20, 2016; Revised October 17, 2016; Accepted October 20, 2016)

Abstract In this study, ultra-fine soft-magnetic micro-powders are prepared by high-pressure gas atomization of an Fe-based alloy, Fe-Hf-B-Nb-P-C. Spherical powders are successfully obtained by disintegration of the alloy melts under high-pressure He or N₂ gas. The mean particle diameter of the obtained powders is 25.7 μm and 42.1 μm for He and N₂ gas, respectively. Their crystallographic structure is confirmed to be amorphous throughout the interior when the particle diameter is less than 45 μm. The prepared powders show excellent soft magnetic properties with a saturation magnetization of 164.5 emu/g and a coercivity of 9.0 Oe. Finally, a toroidal core is fabricated for measuring the magnetic permeability, and a μ_r of up to 78.5 is obtained. It is strongly believed that soft magnetic powders prepared by gas atomization will be beneficial in the fabrication of high-performance devices, including inductors and motors.

Keywords: soft magnetic, amorphous powders, gas atomization, magnetic powders, Fe-based powders

1. 서 론

연자성 재료(Soft magnetic materials)는 영구 자석 등에 활용되는 경자성 재료와 다르게 높은 포화자화 값을 가지면서 동시에 낮은 보자력을 가져 외부 자기장 변화에 따라 쉽게 자화 방향을 바꿀 수 있으며, 이러한 특성으로 교류 전원을 사용하는 전자 소자, 전력 변환 장치, 동력기 등에 자속 밀도 증폭제로 폭넓게 활용되고 있다[1].

연자성 소재는 크게 Fe을 기반으로 한 금속계 소재와 Mn-Zn로 대표되는 페라이트 세라믹계 소재가 있으며, 각 소재 별로 자기적 특성에 차이가 있어 그 쓰임이 다르다. Fe 기반 금속계 소재는 포화자화 값과 투자율이 높지만 전기 전도성이 높아 고주파에서 Eddy current loss에 의해

철손이 높은 문제가 있으며, 세라믹계 소재는 포화자화 값과 투자율은 현저히 낮지만 낮은 전기 전도성으로 고주파 대역에서도 철손이 매우 낮은 특징이 있다. 이러한 특징으로 금속계 연자성 소재는 주로 저주파에서 작동하는 인덕터, 변압기와 모터의 코어 재료로 활용되고 있으며, 페라이트 세라믹계 소재는 고주파의 전자기파 흡수제로 활용되고 있다[1].

가장 대표적인 금속계 연자성 재료로는 α-Fe 상의 순수 철에 3~10% 수준의 Si이 고용되어 있는 전기 강판(Electrical steel)이 있으며, 높은 포화자화 값과 적절한 투자율 및 보자력 값, 그리고 무엇보다 저렴한 생산 가격으로 폭넓게 활용되어 왔다. 이러한 전기 강판 소재는 압연을 통해 얇은 박판으로 만든 후 접착제를 이용해 적층하고 원하는 모양으로

*Corresponding Author: Yong-Jin Kim, TEL: +82-55-280-3527, FAX: +82-55-280-3599, E-mail: yjkim@kims.re.kr

성형하여 사용한다. 하지만, 전기 강판 소재는 전기 전도도가 높기 때문에 고주파에서 Eddy current loss가 커 투자율이 급감하는 문제점이 있기 때문에 0.01~1 kHz 대역의 저주파에서만 활용되고 있다. 또한, 적층된 전기 강판은 성형이 어렵기 때문에 부품으로 제작 시 형상 제어가 어렵다는 문제가 있어 왔다[1,2].

최근 대두되고 있는 전기 자동차, 초소형 휴대단말기의 실현을 위해서 연자성 코어 부품의 초소형화가 요구되고 있으며, 고주파에서도 활용 가능하면서 기존 세라믹계 소재보다 특성이 우수한 금속계 연자성 소재에 대한 개발 필요성이 크게 대두되고 있다[2]. 이에 최근 금속계 연자성 분말을 이용해 코어 등 연자성 부품을 제작하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[3,4]. 연자성 분말 소재의 가장 큰 이점 중 하나는 기존 전기 강판으로는 제작이 어려웠던 3차원 복잡형상의 코어 제작이 가능하다는 것이며, 이를 통해 자성 코어의 고성능화 및 소형화가 가능해질 수 있다[3,4].

반면 비정질 연자성 소재는 기존 결정질 소재에 비해 월등히 높은 투자율과 낮은 보자력을 나타내며 낮은 전기 전도도를 가져 고주파에서도 높은 투자율 유지가 가능하게 해주기 때문에 철손으로 인한 전력 손실을 크게 줄여 줄 수 있다[5]. 특히, 최근 고주파 무선 통신, 무선 충전, RFID 등에 필수적으로 요구되는 고성능 전자파 흡수체로도 활용될 수 있어 관련 연구가 활발히 진행 중이다[6]. 이와 더불어, 비정질 연자성 소재는 결정질 소재에 비해 높은 내마모성과 파괴강도를 가지는 등 기계적 특성이 우수하며, 또한 내부식성 또한 높아 화학적 안정성도 우수하다.

상기와 같은 이유로, 최근 비정질 연자성 분말 제조 기술 개발이 화두가 되고 있다. 비정질 연자성 소재를 제조하기 위해선 결정 성장을 억제하기 위해 용탕을 급랭시킬 수 있는 공정을 도입함과 동시에 비정질 형성능(Glass forming ability, GFA)을 높이기 위한 합금 조성 제어가 필수적이다. 일반적으로 Fe 기반에 비정질 형성능을 크게 향상시켜주는 Si와 B를 첨가하며, 높은 포화자화값을 유지하기 위해 Fe 함량을 극대화하고 자기적 특성을 제어하기 위해서 Nb, Hf, P, W, Ge 등의 원소를 부가적으로 첨가하여 합금을 제조한다[6]. 본 연구의 선행연구에서는 Hf를 첨가하여 비정질 형성이 가능하면서 높은 포화자화 값을 가지는 새로운 조성의 연자성 합금을 개발한 바가 있다[7].

대표적인 비정질 연자성 분말 제조법으로는 용융 방사법(Melt spinning)이 있다. 빠르게 회전하는 금속 휠에 용탕을 흘려주어 빠른 냉각 속도를 제공함으로써 고체화 과정에서 결정 성장을 최대한 억제하여 20~100 μm 두께의 얇은 리본(Ribbon) 형태의 비정질 소재 제조가 가능하다. 하지만 분말화를 위해서 볼밀링(Ball milling)을 진행하기

때문에 최종 제조된 분말은 초기 리본 대비 연자성 특성이 크게 저하되고 분말의 형상이 구형이 아닌 불균일 형상이기 때문에 분말 코어 제작 시 성형이 어렵고 충전율이 현저히 낮은 문제점이 있다[8].

반면, 평균 입자 크기가 10~50 μm 인 구형의 합금 분말은 수 분사법(Water atomization) 또는 가스 분무법(Gas atomization)으로 제조할 수 있다[9]. 수 분사 공정은 분사 매체로 물을 사용하기 때문에 입자 크기 미세화에는 유리하나 분말의 산소 농도가 높아지고 형상이 불규칙한 단점이 있다. 가스 분사 공정은 분사 매체로 불활성 기체인 질소(N_2)나 헬륨(He) 가스를 이용하기 때문에 분말의 산화도를 제어하면서 구형의 분말을 제조할 수 있는 장점이 있다. 하지만, 가스 분무법을 이용해 비정질 연자성 분말을 제조하는 것은 극히 일부이며 조성 연구와 함께 공정 개발이 요구되고 있다[10].

결론적으로, 연자성 분말 재료를 활용한 고성능 소자 개발을 위해선, 자성 특성이 우수하면서 코어 제작 시 충분한 충전율을 제공할 수 있는 구형의 연자성 비정질 분말을 제조할 수 있는 공정 기술 개발이 매우 중요하다고 할 수 있다. 이에 본 연구에서는 구형 분말 제조가 가능한 가스 분무법을 이용하여 Fe-Hf-B-P-Nb-C 6원계 조성의 연자성 분말을 제작하고 그 특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 가스 아토마이저(Hot gas atomizer, PSI, HERMIGA 100/25, UK)를 사용하여 고순도의 구형 Fe계 비정질 연자성 분말을 제조하였다. 원료 소재로 순도 99.5% 이상의 Fe, Hf, FeB, P, Nb, C를 사용하여 Fe-Hf-B-P-Nb-C의 6원계 원소 모합금을 진공유도용해로를 사용하여 제조하였으며, 이를 이용한 가스 분무는 고주파 유도용해로 및 마그네시아 도가니를 사용하여 모합금을 진공 분위기에서 용해 후 약 1600°C까지 가열하고 2 mm 직경의 오리피스를 통해 유출되는 용탕 줄기에 50 bar의 다양한 가스를 분사하여 합금 분말을 제조하였다. 분사 가스는 헬륨과 질소 두 종류의 가스를 분사하여 각각 분말을 제조하였으며, 제조된 분말은 체거름을 하여 크기 별로 분급하였다. 이후, 각 분말의 입도, 결정 구조, 자성 특성을 비교 분석하였다.

분말의 표면은 SEM(Scanning electron microscopy, JEOL Ltd., JSM-5800, Japan)을 이용하여 관찰하였으며, 제조된 분말의 결정화 정도를 분석하기 위해 XRD(X-ray diffractometry, Rigaku Inc., D/Max-2500VL/PC, Japan) 분석을 진행하였다. 2 θ = 10~90° 범위에서 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) X-선을 사용하였고 2°/min의 주사속도로 실시하였다. 연자성 분

말의 자기적 특성을 확인하기 위해 VSM(Vibrating sample magnetometer, Lake Shore CRYOTRONICS Inc., 7407 (VSM), USA)을 이용하여 포화자화(Saturation magnetization, σ_s) 값과 보자력(Coercivity, H_{ci}) 값을 측정하였다. 측정 조건은 온도 300 K, 인가자장 -15000~15000 Oe로 통일하였다. 또한, 주파수에 따른 투자율을 분석하기 위해, 연자성 분말과 실리콘 계 수지를 97.5:2.5의 무게 비로 혼합 후 300 Mbar의 압력으로 압착 성형 후 경화하여 Toroidal 형태의 Core를 제작하였으며, Impedance analyzer(HP, 4284A, USA)를 이용하여 주파수 변화에 따른 투자율을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 헬륨과 질소 가스를 분사하여 제조한 연자성 분말의 표면 SEM 사진과 입도 분석 결과를 보여준다. 헬륨 분사 제조 분말과 질소 분사 제조 분말 모두 지름 100 μm 이상의 조분과 10 μm 이하의 미분이 혼재되어 있으며 1~200 μm 범위의 넓은 입도 분포를 나타내었다. 하지만, 분석된 평균 입도(D_{50})는 헬륨 분사 분말이 25.7 μm 로 질소 분사 분말(42.1 μm) 보다 작게 나타났다. 헬륨 분사 시 더 미세한 분말이 제조 되는 것은 가스 분사 시 액적의 크기와 가스 입자의 특성과의 상관관계를 나타내는 웨버 수(Weber number)를 고려하면 이해될 수 있다[11].

$$We = \frac{\rho v^2 l}{\sigma} \quad (1)$$

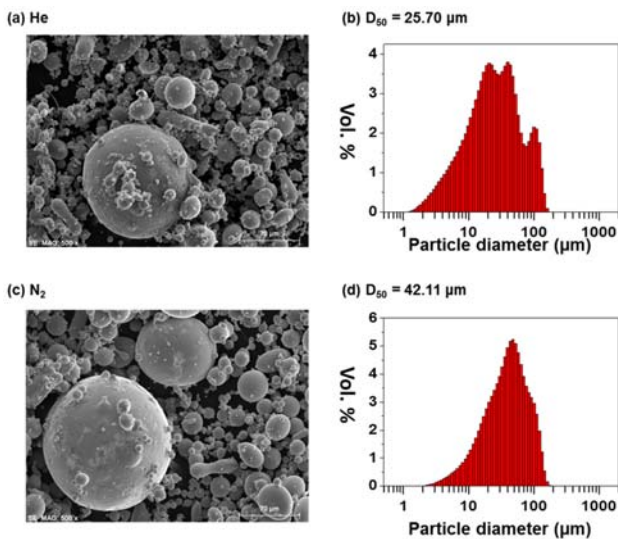


Fig. 1. (a, c) SEM images of Fe-Hf-B-P-Nb-C powders which were gas-atomized using He gas (a), and N_2 gas (c). (b, d) Particle size distribution of the powders which were gas-atomized using He gas (b), and N_2 gas (d).

위 식에서 ρ 는 분사 가스의 밀도, v 는 가스 입자와 용탕의 선속 (linear velocity) 차이, l 은 액적 입자의 직경이며 σ 는 액적의 표면장력(Surface tension)을 나타낸다. 웨버 수가 13 이상이면 고속의 가스 흐름 속에서 액적이 불안정한 상태로 존재하며 가스에 의해 더 작은 크기의 입자로 분쇄되면서 안정화 된다. 상온에서 헬륨의 밀도는 0.1664 kg/m^3 이고 질소의 밀도는 1.165 kg/m^3 로 질소가 7 배 높다. 반면, 기체의 선속은 헬륨이 질소보다 2.5배 높기 때문에 관성력(inertial force term, ρv^2)은 헬륨과 질소 모두 비슷한 값을 나타낸다. 따라서, 노즐(nozzle) 팁 근방에서 일어나는 1차 분쇄 후 입도 분포는 비슷하게 나타나게 된다. 하지만, 노즐 팁에서 1차 분쇄가 일어난 이후 2차 분쇄 과정에서 질소 가스의 낮은 선속으로 2차 분쇄가 헬륨에 비해 덜 일어난 상황에서 모든 입자들이 웨버 수를 만족하는 안정한 상태에 도달하게 된다. 결과적으로,

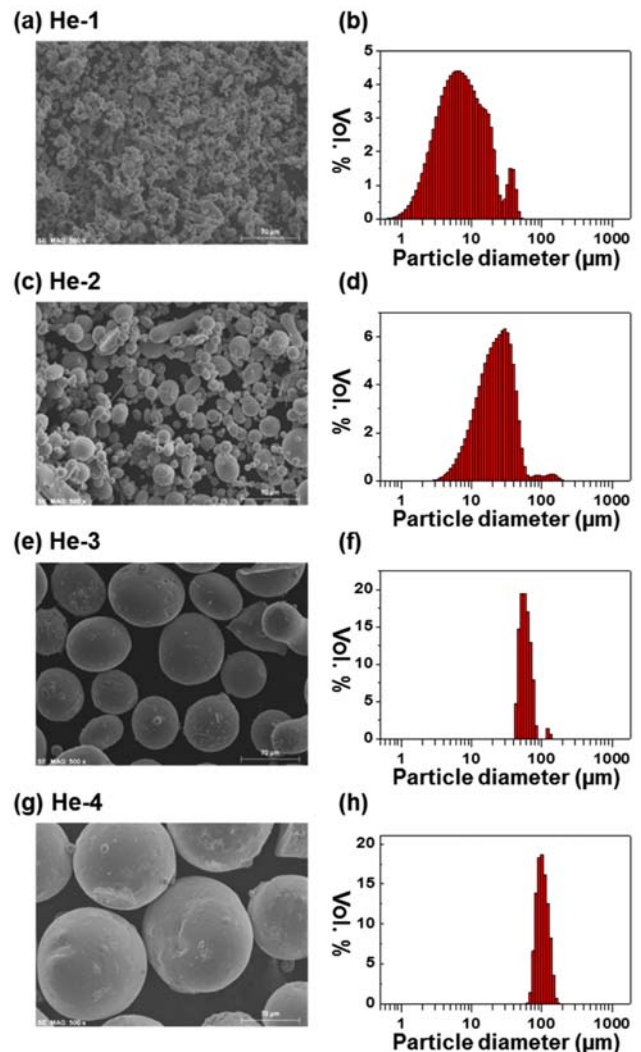


Fig. 2. SEM images and particle size distributions of He-gas-atomized powders: (a, b) $< 20 \mu\text{m}$ (He-1), (c, d) $< 45 \mu\text{m}$ (He-2), (e, f) $45-75 \mu\text{m}$ (He-3), (g, h) $75-100 \mu\text{m}$ (He-4).

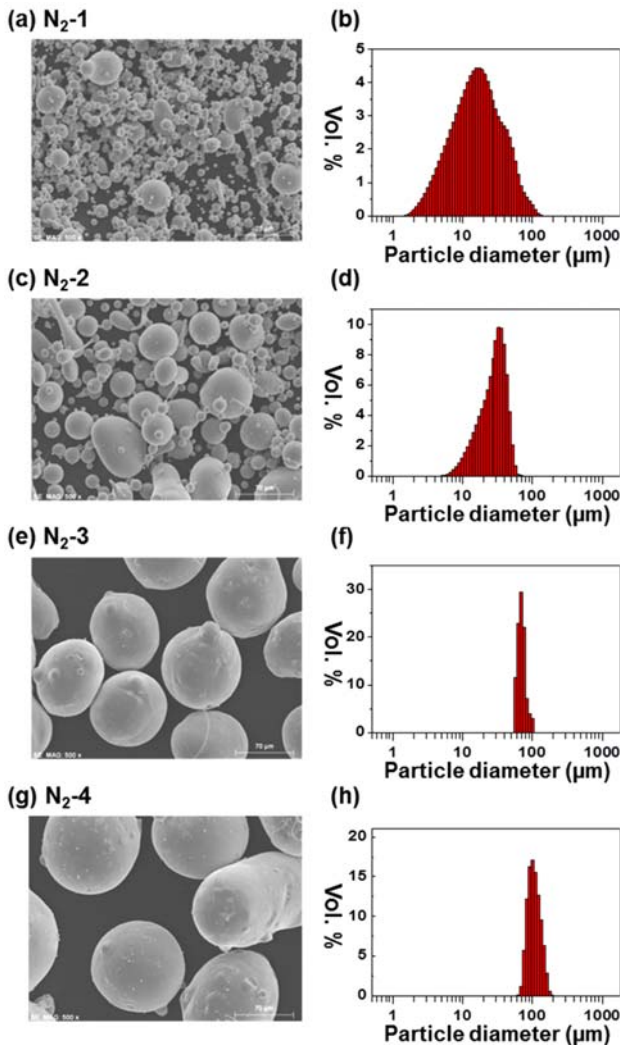


Fig. 3. SEM images and particle size distributions of N₂-gas-atomized powders: (a, b) < 20 μm (N₂-1), (c, d) < 45 μm (N₂-2), (e, f) 45-75 μm (N₂-3), (g, h) (f) 75-100 μm (N₂-4).

최종 얻어진 분말의 평균 입도(D₅₀)는 2차 분쇄 분말 비율이 높은 헬륨 분사의 경우가 질소 분사의 경우보다 작게 된다[11,12].

제조된 분말은 체거름을 통해 크기 별로 분급하였다. 그림 2와 그림 3은 각각 헬륨 분사 분말과 질소 분사 분말의 분급 후 입도 별 표면 SEM 사진과 각 입도에서의 입도 분석 결과를 보여준다. 분급 후의 헬륨 분사 분말과 질소 분사 분말의 입도 분석 결과는 표 1과 표 2에 각각 정리하여 나타내었다. He-1~4와 N₂-1~4는 각각 헬륨 분사 분말과 질소 분사 분말의 입도 별 샘플 번호를 나타낸다. 그림 1과 그림 2의 SEM 사진을 통해 알 수 있듯이, 모든 입도에서 낮은 산소 농도와 표면장력으로 인해 구형의 분말이 나타남을 알 수 있다. 또한, 각 분급 범위에서 헬륨 분사 분말의 평균 입도(D₅₀)가 질소 분사 분말보다 작게

Table 1. Summary of particle size and oxygen concentration for He-gas-atomized powders after classification.

Sample nomination	He-1	He-2	He-3	He-4
Classification range	< 20 μm	< 45 μm	45-75 μm	75-150 μm
D ₁₀ (μm)	2.756	10.08	49.62	85.02
D ₅₀ (μm)	7.465	23.46	60.97	106.3
D ₉₀ (μm)	20.97	44.33	77.94	137.7
Oxygen concentration (ppm)	936.9	340.1	196.2	223.7

Table 2. Summary of particle size and oxygen concentration for N₂-gas-atomized powders after classification.

Particle diameter	N ₂ -1	N ₂ -2	N ₂ -3	N ₂ -4
Classification range	< 20 μm	< 45 μm	45-75 μm	75-150 μm
D ₁₀ (μm)	5.539	14.56	46.51	85.97
D ₅₀ (μm)	16.91	30.41	60.11	109.6
D ₉₀ (μm)	48.91	46.07	74.79	146.6
Oxygen concentration (ppm)	511	261.4	194.7	197.2

나타나며, 특히, 헬륨을 분사하여 분말을 제조할 경우, 7 μm 수준의 미분 제조가 가능함을 알 수 있다. 각 분말의 산소 농도 측정 결과 같은 분급 범위에서 헬륨 분사 분말의 산소 농도가 질소 분사 분말의 경우보다 높게 나타났는데, 이는 헬륨 분사 분말의 입도가 작기 때문에 표면적이 높아 공기 중 산소와 더 많이 반응하기 때문으로 판단된다.

그림 4는 He-1~He-4와 N₂-1~N₂-4에 대해 진행된 XRD 분석 결과를 보여준다. He-1, He-2, N₂-1, 그리고 N₂-2 분말의 경우 45° 근처에서 넓은 Halo 패턴을 보이며 α-Fe 상에 해당하는 특성 peak이 나타나지 않는 것을 볼 수 있으

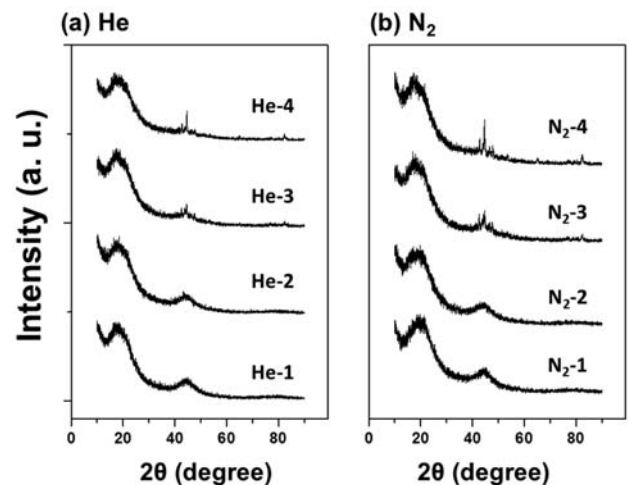


Fig. 4. XRD patterns of gas-atomized powders: (a) For He-gas-atomized powders, and (b) for N₂-gas-atomized powders.

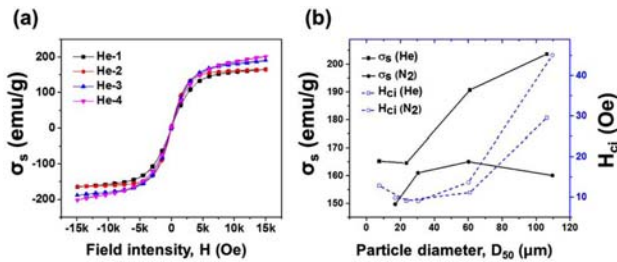


Fig. 5. (a) M-H hysteresis curves for He-gas-atomized powders. (b) Variation of saturation magnetization (σ_s) and coercivity (H_{ci}) depending on particle diameter (D_{50}).

며, He-3, He-4, N₂-3, 그리고 N₂-4의 경우 α -Fe 상에 해당하는 특성 peak이 확연히 나타남을 알 수 있다. 이는 액적의 크기가 작은 경우 비표면적이 커 냉각속도가 빠르지만 액적의 크기가 큰 경우에는 상대적으로 냉각 속도가 느리기 때문에 일부 결정질이 형성되기 때문이다[13]. 따라서 입자 크기가 커질수록 비정질상의 부피 분율이 감소 되게 된다. 결과적으로 45 μm 이하의 입도를 갖는 분말의 경우 비정질 상을 나타내며 45 μm 이상의 입도에서는 결정질이 일부 생성되고 입도가 커질수록 결정질의 부피 분율이 증가함을 알 수 있다. 따라서, 가수 분말로 분말 제조 후 분급을 통해 미분 만을 회수할 경우, 비정질 상의 연자성 분말을 얻을 수 있다.

그림 5(a)는 VSM으로 측정된 헬륨 분사 분말의 자기력 곡선을 나타낸다. 모든 입도의 분말에 대해 연자성 특성이 확인됨을 알 수 있다. He 분사 제조 분말과 질소 분사 제조 분말의 입도에 따른 포화 자화 값(M_s)과 보자력 (Coercivity, H_{ci})의 변화를 그림 5(b)의 그래프로 나타내었다. 그림 5(b)의 입도에 따른 자성 특성의 변화 그래프를 통해 알 수 있듯이, 입도가 증가할 수록, 포화자화 값과 보자력이 증가함을 알 수 있다. 완전히 비정질을 이루는 He-1, He-2, N₂-1, N₂-2 분말은 포화자화 값이 각각 165.2, 164.5, 149.7, 161.0 emu/g으로 나타났으며, 보자력 값은 각각 9.8, 9.0, 12.8, 9.1 Oe로 나타났다. 결정상 분율이 높은 He-4의 경우 포화자화와 보자력이 각각 203.6 emu/g과 45.0 Oe로 측정되었다. XRD 분석 결과에서 확인되었듯이 비정질 형성능의 한계에 의해 지름 75 μm 이상의 분말에서는 결정상이 일부 형성되며, 기존에 학계에 보고가 되었던 결정상의 포화자화 값이 비정질상의 포화자화 값보다 크기 때문에 결정상을 일부 포함하는 He-4가 He-1 보다 포화자화 값이 높게 나타난 것으로 보여진다[6,14,15]. 수십 nm 이상 크기의 결정립이 혼재할 경우, 결정 자기이방성이 소실된 비정질 상에 비해 보자력이 높게 나타날 수 있으며, 그림 5(b)의 그래프에서 볼 수 있듯이 본 실험

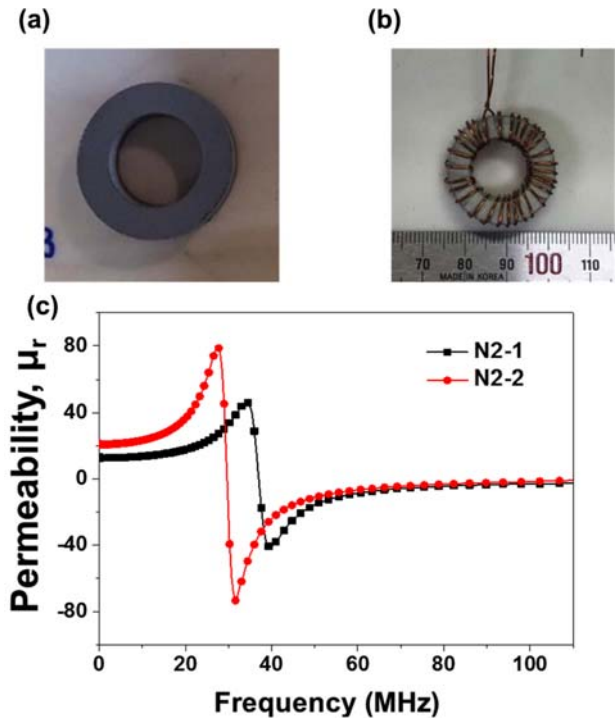


Fig. 6. (a) Digital image of a fabricated toroidal core. (b) Digital image of the toroidal core rapped with electrical wires. (c) Frequency dependence of effective permeability with different particle size (N₂-1 and N₂-2).

에서도 결정질을 포함하는 He-3과 He-4 분말이 완전히 비정질을 이루는 He-1과 He-2 분말 보다 보자력이 높게 나타남을 알 수 있다.

제조된 분말의 코어로서의 응용 가능성 확인을 위하여 Toroidal 형태의 코어를 제작하고 분말의 투자율을 측정하였다. Toroidal 코어는 완전히 비정질을 형성하는 N₂-1과 N₂-2 분말을 이용하여 제작하였으며 각 분말에 대한 분석 결과를 비교하였다. 그림 6(a)는 제작된 Toroidal 코어의 사진이며, 그림 6(b)는 투자율 분석을 위해 코어에 전선을 감은 후의 사진이다. 그림 6(c)의 그래프는 주파수 변화에 따른 각 분말 코어의 투자율 변화를 나타낸다. 입도가 더 작은 N₂-1 분말로 제작한 코어의 비투자율이 N₂-2의 비투자율 보다 0~30 MHz의 주파수 범위에서 높게 나타났으며, 최대 비투자율은 N₂-1 분말이 78.5, N₂-2 분말이 45.9로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 고압 가스 분무법을 이용하여 구형의 비정질 연자성 분말을 제조하고 그 특성을 분석하였다. 가스 분사 과정에서 분사 가스의 종류에 따라 얻어진 분말의

입도가 다르게 나타났으며, 헬륨 분사 분말의 경우 액적의 2차 분쇄능 차이로 인해 평균 입도가 25.7 μm 로 나타나 질소 분사 분말의 경우인 42.1 μm 보다 작게 나타났다. 제조된 분말은 XRD 분석을 통해, 45 μm 이하 입도에서 완전히 비정질을 형성함을 확인하였으며, 모든 입도의 분말들이 전형적인 연자성을 특성을 나타내었다. 제조된 분말의 자성특성 분석 결과 분말의 입도가 커질수록 포화자화와 보자력이 증가하며, 이는 입도 증가에 따라 결정상 분율이 증가하기 때문으로 판단된다. 완전히 비정질을 형성하는 입도 45 μm 이하의 헬륨 분사 분말은 164.5 emu/g의 포화자화 값과 9.0 Oe의 보자력을 나타내었다. 투자율을 분석하기 위해 제조된 분말을 실리콘 수지와 혼합하여 인덕터 코어를 제작하였으며, 투자율 측정 결과 최고 78.5의 비투자율을 나타내었다. 본 연구에서 가스 분무법을 이용해 제조한 Fe 계 비정질 연자성 분말은 높은 자성 특성과 비정질에 기인한 우수한 전기적, 기계적 특성으로 모터 및 인덕터 용 코어 등 다양한 소자 제작에 폭넓게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgement

This research was supported by Civil-Military Technology Cooperation Program (14-BR-MA-05).

References

- [1] Y. K. Joon, and P. Y. Kwan: J. KIEEME, **9** (1996) 76.
- [2] H. Kim: J. Korea Magn. Soc., **21** (2011) 77.
- [3] Y. Liu, Y. Yi, W. Shao and Y. Shao: J. Magn. Magn. Mater., **330** (2013) 119.
- [4] L. Svensson, K. Frogner, P. Jeppsson, T. Cedell and M. Andersson: J. Magn. Magn. Mater., **324** (2012) 2717.
- [5] G. Herzer: Acta Mater., **61** (2013) 718.
- [6] H.R. Lashgari, D. Chu, S. Xie, H. Sun, M. Ferry and S. Li: J. Non-Cryst. Solids, **391** (2014) 61.
- [7] M. H. Lee and H. R. Oh: KR 10-2015-0082316 (2015).
- [8] T. Ma, M. Yan and W. Wang: Scr. Mater., **58** (2008) 243.
- [9] S. Lagutkin, L. Achelis, S. Sheikhaliev, V. Uhlenwinkel and V. Srivastava: Mater. Sci. Eng., A, **383** (2004) 1.
- [10] K. Yoshida, M. Bito, J. Kageyama, Y. Shimizu, M. Abe and A. Makino: AIP Advances, **6** (2016) 055933.
- [11] A. Ünal: Mater. Sci. Technol., **3** (1987) 1029.
- [12] G. Antipas: Metals, **2** (2012) 202.
- [13] M. Nabia³ek, P. Pietrusiewicz, M. Docepia³, M. Szota, J. Gondro, K. Gruszka, A. Dobrzańska-Danikiewicz, S. Walters and A. Bukowska: J. Alloys Compd., **615** (2014) S56.
- [14] J.D. Ayers, V.G. Harris, J.A. Sprague, W.T. Elam and H.N. Jones: Acta Mater., **46** (1998) 1861.
- [15] C.H. Chia, S. Zakaria, M. Yusoff, S.C. Goh, C.Y. Haw, Sh. Ahmadi, N.M. Huang and H.N. Lim: Ceram. Int., **36** (2010) 605.