Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 28, No. 1 (2018) 21-27
https://doi.org/10.6111/JKCGCT.2018.28.1.021

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

Synthesis and magnetic properties of copper and Ba-ferrite ferromagnetic composites by mechanical alloying

Chung-Hyo Lee†

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

(Received December 18, 2017)
(Revised December 28, 2017)
(Accepted January 19, 2018)

Abstract Synthesis of ferromagnetic composite materials for the Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ system by mechanical alloying (MA) has been investigated at room temperature. A mixture of copper and barium ferrite with a weight ratio of Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 4 : 1, 3 : 2, 2 : 3 and 1 : 4 was used. It is found that Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ composite powders in which $BaFe_{12}O_{19}$ is dispersed in copper matrix are successfully produced by mechanical alloying of $BaFe_{12}O_{19}$ with Cu for 80 min. in all composition. The change in X-ray diffraction patterns and magnetic properties reflects the details for the formation of ferromagnetic metal matrix composite of pure Cu and $BaFe_{12}O_{19}$ during mechanical alloying. Magnetization of Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ composite powders gradually increases with increasing the amounts of barium ferrite, whereas coercive force of MA powders gradually decreases due to the refinement of barium ferrite powders with ball milling. However, it can be seen that the coercivity of Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ MA composite powders with a weight ratio of Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 4 : 1 and 3 : 2 ball-milled for 80 min. is still high value of 1400 Oe and 1450 Oe, respectively suggesting that the refinement of barium ferrite powders during ball milling process tend to be suppressed due to the ductile copper.

Key words Cu-Ba ferrite ferromagnetic composites, Mechanical alloying, Magnetic properties, X-ray diffraction

기계적합금화법에 의한 Cu-Ba ferrite 강자성 복합재료의 합성 및 자기적 성질

이충효†

목포대학교 신소재공학과, 무안, 58554

(2017년 12월 18일 접수)
(2017년 12월 28일 심사완료)
(2018년 1월 19일 게재확정)

요 약 본 연구에서는 Cu-$BaFe_{12}O_{19}$계 강자성 복합재료를 제조하기 위하여 실온 기계적 합금화법(MA)을 적용하였다. 실험에서는 성분원소의 무게비를 각각 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 4 : 1, 3 : 2, 2 : 3 및 1 : 4으로 실시하였다. 모든 조성의 혼합분말에서 80분 동안 MA 처리에 의하여 금속 Cu에 $BaFe_{12}O_{19}$가 분산된 Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ 복합재료를 제조할 수 있었다. Cu 및 $BaFe_{12}O_{19}$의 MA 처리 중 강자성 복합재료의 생성과정은 X선 회절분석 및 자기특성의 측정으로부터 자세히 관찰할 수 있었다. MA 처리로 얻어진 Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ 복합재료의 자화값은 $BaFe_{12}O_{19}$ 양의 증가와 함께 점점 증가하였으며, 보자력 값은 모든 조성에서 MA 처리에 따른 $BaFe_{12}O_{19}$ 분말입자의 미세화에 따라 점점 감소됨을 알 수 있었다. 한편 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 4 : 1 및 3 : 2 조성의 혼합분말의 경우 80분 동안 MA 처리하여 얻어진 Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ 강자성 복합재료의 보자력 값이 각각 1400 Oe 및 1450 Oe로 여전히 높은 값을 보이는 사실로부터 Cu rich 조성 혼합분말의 경우 MA 처리 과정 중 강자성 $BaFe_{12}O_{19}$ 분말의 입자미세화가 연성 Cu의 존재에 의하여 크게 억제되어 비교적 큰 보자력 값을 보이는 것으로 판단된다.

1. 서 론

금속/금속산화물계 복합재료는 특유한 기계적, 전기적 및 자기적 특성 때문에 새로운 분야에 그 응용이 기대되고 있다. 일반적으로 금속기 복합재료는 금속 기지상에 세라믹스 등 강화재를 균일 분산시켜 고온에서 기계적 특성을 향상시킬 목적으로 연구되었다. 한편 최근 금속기 복합재료는 자기특성 등 기능성을 부여시키는 연구가 주목되고 있다. 산화철이 주성분인 자성페라이트는 저렴한 가격 및 고온 안정성이 우수한 반면 금속계 자성재료에 비하여 취성이 있어 소자로서 제조 시 가공성의 문제

†Corresponding author
E-mail: chlee@mokpo.ac.kr

www.kci.go.kr

점이 있다[1-4].

기계적 합금화(Mechanical Alloying: MA)법은 고상반응법 중 하나로 금속원소를 분말상태 그대로 MA 처리함으로써 기계적인 충격, 마찰, 압축응력 등을 가하여 합금화하는 방법으로 새로운 합금화 공정으로 주목 받고 있다. 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[5-8]. 특히 기계적 에너지의 투여에 의해 결정립의 초미세화와 결정격자 내 스트레인을 도입시킴으로써 기능성 복합재료 제조에 최적 분말제조 공정이라고 할 수 있다.

본 연구에서는 높은 연성을 가진 Cu를 자성 Ba ferrite와 복합재를 제조하여 각각의 특성을 활용할 수 있는 자성복합재료로 제조하고자 한다. 이를 위하여 경자성 Ba ferrite와 금속원소 Cu의 기계적 합금화 처리를 실시하였다. 얻어진 분말시료에 대하여 MA 처리에 따른 구조변화, 자기특성 및 열적 성질을 조사하여 고상반응에 따른 상변화 및 자성복합분말의 생성 유무를 관찰하였다. 특히 MA 분말시료의 MA 처리에 따른 상변화를 조사하고, 결정구조 및 미세구조 변화를 평가하여 자성복합재료의 생성조건을 밝히고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 출발원료는 고순도 화학제(상용시약급) 금속 Cu(99.9 % 평균입경 150 μm)와 $BaFe_{12}O_{19}$ (99.9 % 평균입경 10 μm)를 사용하여 각각 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 4 : 1, 3 : 2, 2 : 3 및 1 : 4의 무게비로 혼합하여 MA 처리를 실시하였다. 볼밀에 의한 MA 처리는 진동형 볼밀장치(SPEX8000D)를 사용하여 용기에 원료분말을 10 g씩 장입한 후 2회 정도 진공배기하여 고순도 아르곤 가스(99.999 %) 분위기에서 행하였다. 용기 및 볼은 진동형 볼밀장치 전용 SUS304 제를 사용하였다. MA 처리시 분말과 볼의 무게 비는 1 : 4로 하였다.

얻어진 MA 분말시료는 불활성 가스로 치환된 글로브박스 내에서 처리된 후 X선 회절(Cu-Kα), 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 및 진동시료형 자력계(VSM) 등을 이용한 상변화, 분말형상, 자기특성 변화 등을 조사함으로써 Cu-Ba ferrite계 복합분말의 생성과정을 고찰하였다. 또한 실온 자화값 측정은 pure Ni(99.99 %)로 자화 값을 보정한 후 5 kOe 인가자계에서 행하였으며 보자력은 자기이력곡선의 감자곡선(demagnetization curve)으로부터 결정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에는 Cu-$BaFe_{12}O_{19}$계 성분원소의 무게비 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 4 : 1 혼합분말에 대하여 MA 처리 시간에 따른 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주듯이 MA 처리를 행하기전 MA 0 min 시료의 경우 출발원료의 Cu 및 $BaFe_{12}O_{19}$의 회절피크가 관찰되었다. 여기서 MA 처리를 80분까지 행하면 새로운 상은 관찰되지 않고, 결정립의 미세화 및 불균일 변형의 축적에 의하여 회절선 피크는 폭이 넓어지고(broadening) 회절선 강도는 현저하게 감소함을 알 수 있다[9]. 이것은 MA 처리에 따라서 Cu 및 $BaFe_{12}O_{19}$의 고상반응이 발생하지 않고 오직 입자미세화와 결정 결함만이 축적됨을 알 수 있다.

Fig. 2에는 Cu-$BaFe_{12}O_{19}$계 혼합분말의 MA 시간에 따른 분말의 형상변화를 나타내었다. MA를 실시하기 전에는 Fig. 2(a)에 나타난 바와 같이, Cu 및 $BaFe_{12}O_{19}$이 물리적으로 혼합된 상태이며, 비교적 조대한 분말은 Cu 분말임을 EDX 분석에 의해 확인할 수 있었다. Fig. 2(b)는 20분 동안 기계적 합금화 처리한 합금분말의 미세조직을 보여주는 것으로, 비교적 분말이 조대하고 구형의 Cu 분말에 $BaFe_{12}O_{19}$ 분말이 응집되어 불균일한 형상을 보이고 있다. 여기서 MA 처리를 40분에서 80분

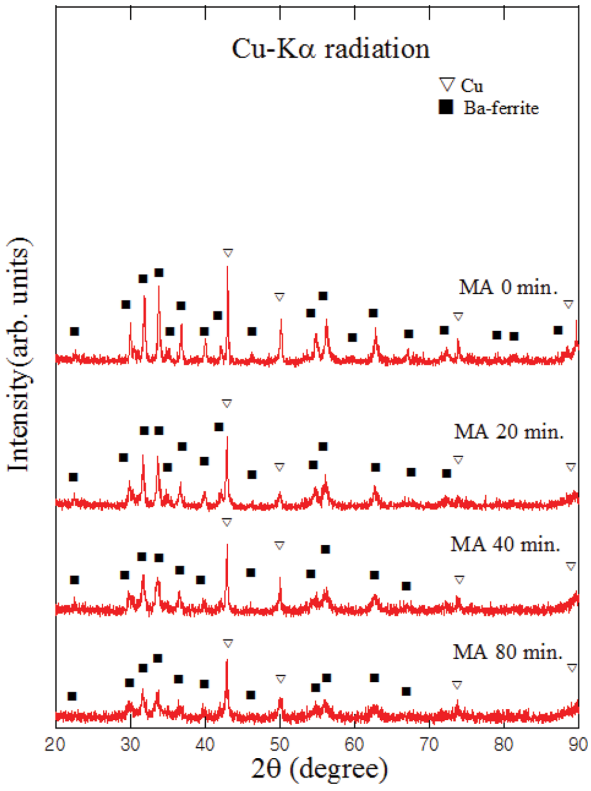

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ (weight ratio 4 : 1) powders as a function of milling time.

www.kci.go.kr

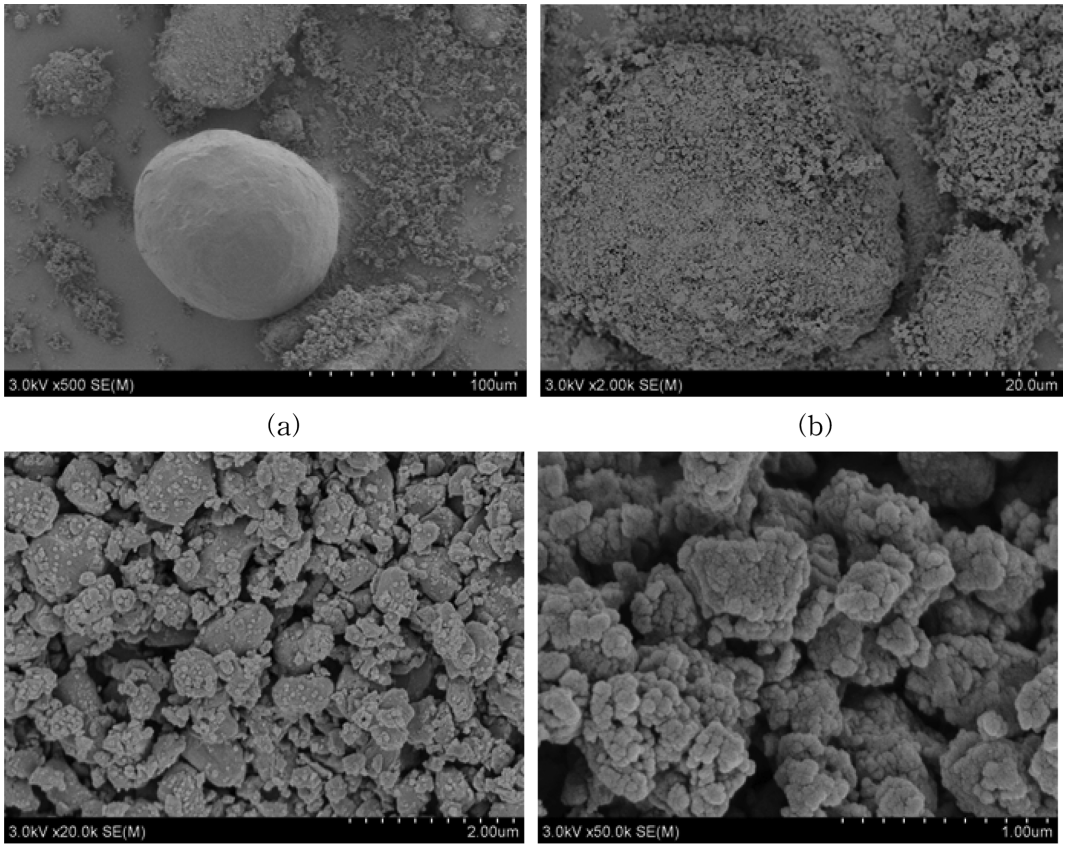

Fig. 2. SEM micrographs of the Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ (4 : 1) powders ball-milled for (a) 0 min, (b) 20 min, (c) 40 min and (d) 80 min.

까지 더 진행하면 분말의 입자가 점차 미세해지면서 비교적 균일하고 둥근 형상의 분말이 얻어졌다. MA 80분 시료의 경우 평균입도 약 0.2 μm의 매우 미세한 분말이 얻어졌으며 또한 조대한 분말입자도 함께 관찰되는데 이것은 매우 균일한 작은 입자끼리의 응집에 의해 형성된 것으로 판단된다.

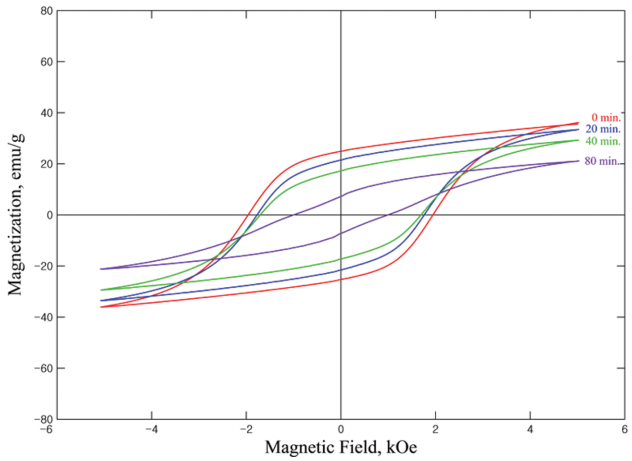

Fig. 3. Room temperature hysteresis loops of Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ (4 : 1) powders as a function of ball milling time.

Cu-$BaFe_{12}O_{19}$계 MA 분말의 자기적 특성을 평가하기 위하여 실온 자기이력곡선을 VSM으로 최대자장 5 kOe에서 측정한 결과를 Fig. 3, 4에 각각 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 MA 처리 전 0 min의 경우 경질자성 Ba ferrite의 큰 보자력이 관찰되었다. 여기서 MA 처리를 20~80분까지 실시하면 보자력이 현저하게 감소함을 알 수 있다. 또한 자화 값의 감소도 함께 관찰되었다. 이것은 MA 처리에 따라 연성의 Cu와 함께 취성의 강자성 Ba-ferrite 분말이 복합화가 일어나며 이와 함께 입자미세화가 진행되는 것에 기인하는 것으로 생각된다 [10-13].

Fig. 5에는 Cu-$BaFe_{12}O_{19}$계 MA 분말의 자화값과 보자력의 MA 시간에 따른 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 자화값 및 보자력은 모두 MA 시간에 따라 감소되고 있다. 여기서 자화값은 5 kOe에서 측정된 값으로 Fig. 3의 자기이력곡선으로부터 알 수 있듯이 MA 시간이 증가함에 따라 자화 난이도가 커져감을 알 수 있다. 따라서 5 kOe에서 측정된 자화값은 아직 포화값에 도달하지 않았으며 그 값이 낮게 관찰된 것으로 판단된다. 또한 보자력 값은 미세구조에 의존하는 구조민감 성질인데 일반적으로 결정립 크기가 감소하면 보

www.kci.go.kr

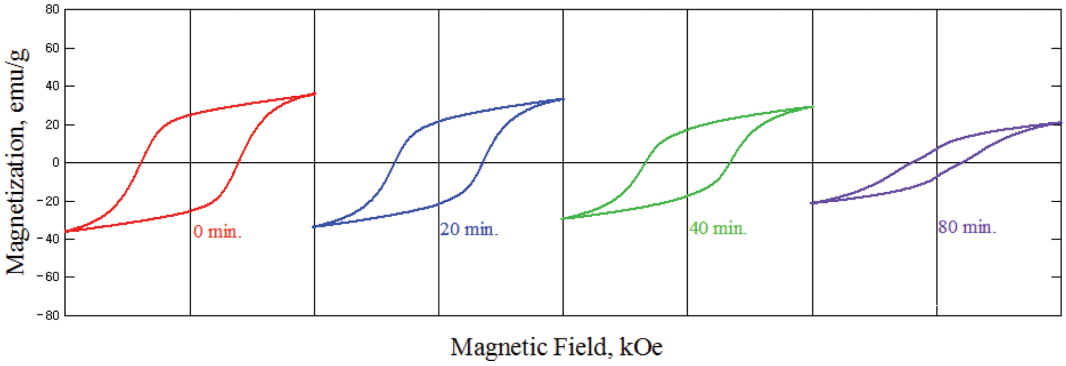

Fig. 4. Change in hysteresis loops of Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ (4 : 1) powders as a function of ball milling time.

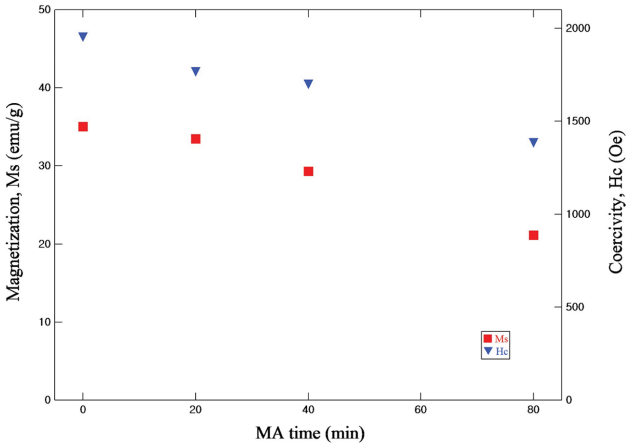

Fig. 5. Ball milling time dependence of magnetization, Ms and coercivity, Hc for Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ (4 : 1) powders.

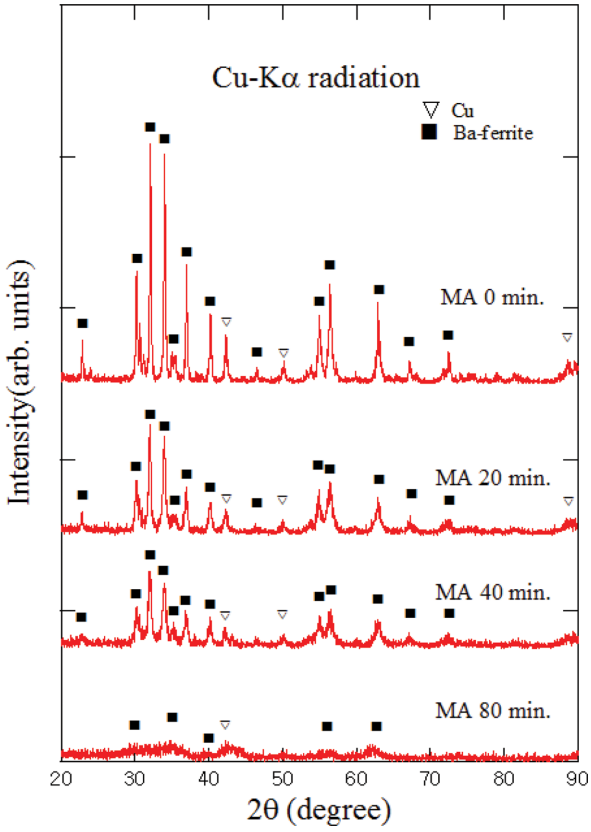

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ (weight ratio 1 : 4) powders as a function of milling time.

자력은 상승하여 단자구 크기에서 최대값을 보이는 것으로 알려져 있다[14]. 한편 결정립 크기가 단자구 입자보다 작은 미세구조의 분말에서는 오히려 보자력이 감소하는 초상자성 현상이 나타나는 것으로 보고되고 있다[12-14]. K. Goto et al.은 Ba ferrite 입자의 단자구 임계크기를 SEM으로 관찰한 결과 입자크기 1.3 μm의 경우 단자구로 구성되어 있는 것에 비하여 그 이상 크기의 입자에서는 다자구로 구성되어 있다고 보고하고 있다[15]. 따라서 본 연구에서 보자력 값이 MA 시간에 따라 감소하는 이유는 Fig. 2에서 나타낸 $BaFe_{12}O_{19}$계 복합분말의 SEM 사진에서 0.2 μm까지 미세화된 것으로 관찰된 바와 같이, 강자성체 $BaFe_{12}O_{19}$의 단자구 크기 이하로 미세화된 것이 원인인 것으로 판단된다.

Fig. 6에는 Cu-$BaFe_{12}O_{19}$계 성분원소의 무게비 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 1 : 4 혼합분말에 대하여 MA 처리 시간에 따른 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여주듯이 MA 처리를 행하기전 MA 0 min 시료의 경우 출발원료의 Cu 및 $BaFe_{12}O_{19}$의 회절피크가 관찰되었다. 여기서 MA 처리를 80분까지 행하면 모든 MA 시료에서 고상반응은 발생하지 않아 새로운 상은 관찰되지 않았으며 결정립의 미세화 및 불균일 변형의 축적에 의하여 회절선 피크는 폭이 넓어지고(broadening) 회절선 강도는 감소함을 알 수 있다. 특히 MA 40분 이후 80분까지 MA 처리를 행하면 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 4 : 1 혼합조성과 다르게 회절강도의 감소 및 회절선 피크의 broadening 매우 현저하게 나타남을 알 수 있다. 이것은 MA 처리 과정에서 연성이 큰 Cu 양이 상대적으로 감소되어 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 4 : 1 조성에 비하여 취성의 $BaFe_{12}O_{19}$ 분말 시료 미세화가 촉진되는 것으로 판단된다.

Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 1 : 4 조성에 대한 MA 분말의 자기적

www.kci.go.kr

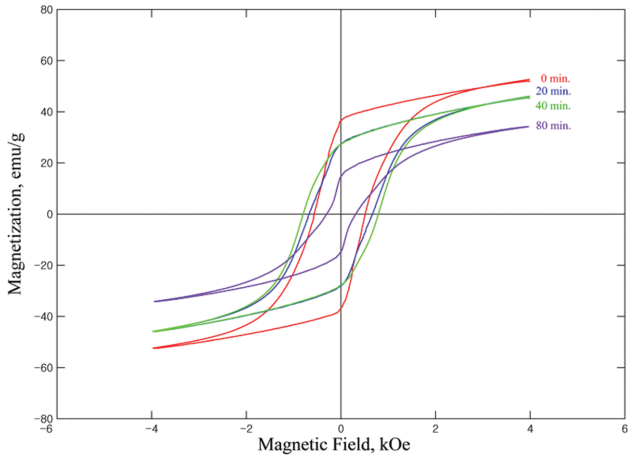

Fig. 7. Room temperature hysteresis loops of Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ (1 : 4) powders as a function of ball milling time.

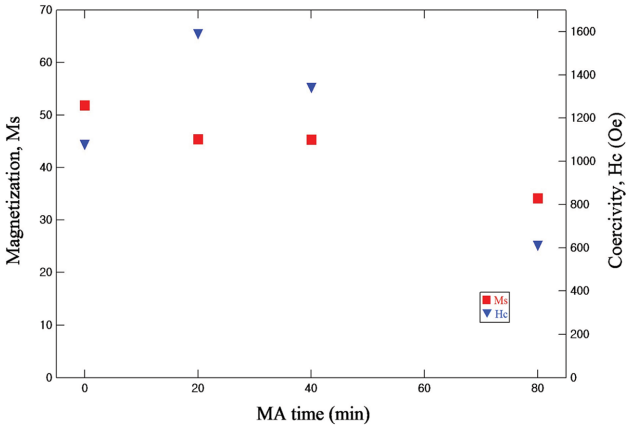

Fig. 9. Ball milling time dependence of magnetization, Ms and coercivity, Hc for Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ (1 : 4) powders.

특성을 평가하기 위하여 실온 자기이력곡선을 최대자장 5 kOe에서 측정한 결과를 Fig. 7, 8에 각각 나타내었다. 그림에서 보여주듯이 자화값은 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 4 : 1 조성에 비하여 Ba-ferrite 첨가량에 의존하여 큰 값을 나타내었다. 한편 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 1 : 4 조성 복합분말의 보자력은 MA 처리를 20분까지 실시하면 그 값이 증가한 후 계속 MA 처리를 실시하면 점점 감소하였다.

Fig. 9에는 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 1 : 4 조성 MA 분말의 자화값과 보자력의 MA 시간에 따른 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 초기 자화값은 58 emu/g으로 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 1 : 4 조성의 37 emu/g에 비하여 Ba-ferrite 첨가량 증가로 큰 값을 보였다. 또한 여기서 MA 처리를 실시하면 자화값은 점점 감소하였는데 이것은 MA 처리에 따라 강자성 복합분말의 자화난이도가 증가하여 5 kOe에서의 자화값이 상대적으로 낮게 관찰되는 것으로 생각된다[10-13]. 한편 보자력 값은 MA 처리를 20분 실시하면 최대값을 보인 후 점점 감소하여 MA 처리를 80분 후에는 580 Oe로 매우 낮은 값을 보였다. 여기서 금속 Cu 양과 MA 복합분말의 자기특성 관계를 조사하기 위하여 성분원소 의 무게비를 변화시켜 X선 회절에 의한 결정구조 및 자기특성을 조사하였다.

Fig. 10에는 Cu-$BaFe_{12}O_{19}$계 혼합분말의 성분원소 무게비를 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 4 : 1, 3 : 2, 2 : 3 및 1 : 4로 각각 변화시켜 80분까지 MA 처리된 복합분말의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 조성의 혼합분말에 대한 회절패턴에서 Cu와 함께 $BaFe_{12}O_{19}$ 상만이 관찰되어 고상반응이 발생하지 않았으며 그 외의 다른 생성상은 관찰되지 않았다. 여기서 주목해야 할 것은 금속 Cu에 비하여 취성의 $BaFe_{12}O_{19}$ 양이 많아질수록 회절선의 강도 감소가 크고 회절선의 broadening이 현저하게 발생하는 것이다. 특히 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 1 : 4 조성 MA 분말의 경우 결정의 회절선과 함께 비결정성 Halo pattern도 함께 관찰됨을 알 수 있다. 이것은 연성의 Cu양이 취성 Ba-ferrite에 비하여 상대적으로 너무 적어 Kneading에 의한 복합화보다는 분쇄과정이 지배적인 MA 처리에 의하여 $BaFe_{12}O_{19}$의 결정립 미세화 및 각종 결정결함의 도입이 다른 조성에 비하여 촉진됨을 알 수 있다.

Fig. 11에는 Cu-$BaFe_{12}O_{19}$계 혼합분말의 성분원소 무게비를 변화시켜 얻어진 MA 분말의 보자력 값 변화를

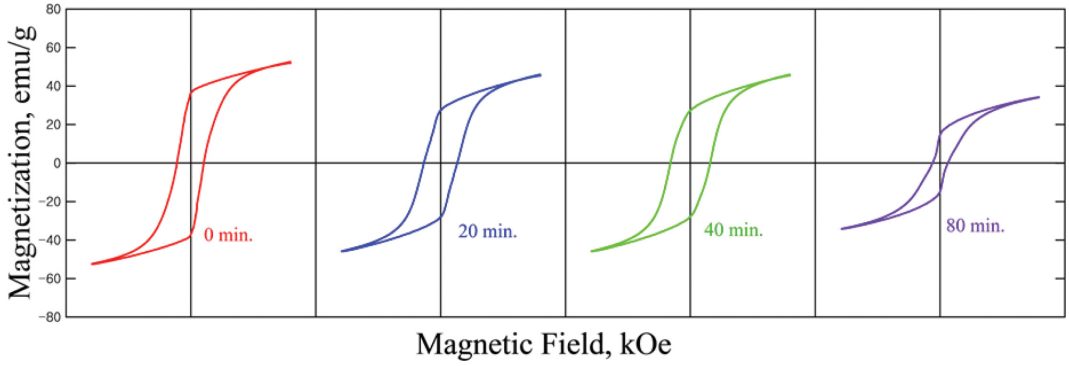

Fig. 8. Change in hysteresis loops of Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ (1 : 4) powders as a function of ball milling time.

www.kci.go.kr

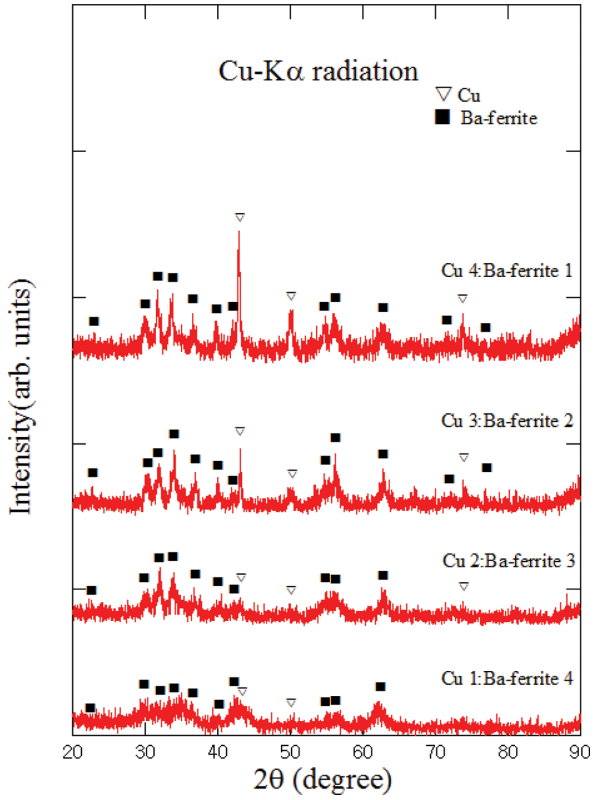

Fig. 10. X-ray diffraction patterns of Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ powders mechanically alloyed for 80 min as a function of Cu and $BaFe_{12}O_{19}$ weight ratio.

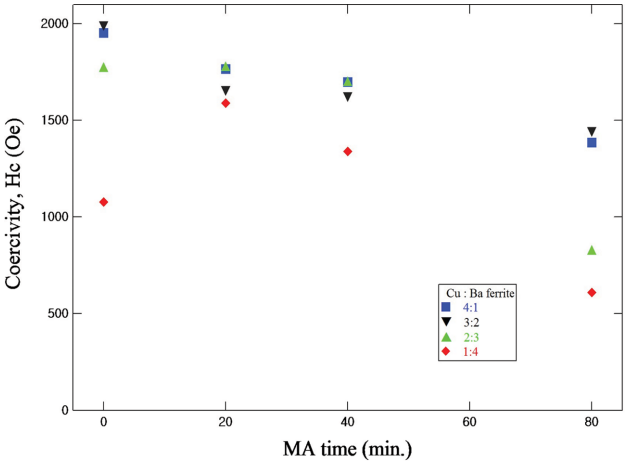

Fig. 11. Ball milling time dependence of coercivity, Hc for Cu-$BaFe_{12}O_{19}$ powders as a function of Cu and $BaFe_{12}O_{19}$ weight ratio.

MA 시간에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 모든 조성의 Cu-$BaFe_{12}O_{19}$계 복합분말에 대한 보자력 값은 MA 처리 20분 이후 점점 감소함을 알 수 있다. 특히 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 1 : 4 조성 MA 분말의 경우 보자력 값은 580 Oe으로 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 4 : 1 및 3 : 2 조성의 1400 Oe 및 1450 Oe에 비하여 1/2 이하의 낮은 값을 보였다. 즉 보자력 값은 미세구조에 의존하는 구조민감 성질로 모든 조성에서 MA 처리 20분 이후 보자력이 감소하였는데, 이것은 MA 복합분말의 강자성상인 $BaFe_{12}O_{19}$가 이미 단자구 크기 이하의 미세조직에 도달한 것으로 판단되며 상대적으로 금속 Cu 양이 많은 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 4 : 1 및 3 : 2 조성의 MA 분말에서는 강자성 Ba ferrite의 입자 미세화가 연성의 Cu 원소에 의하여 억제되어 보자력 열화가 적은 강자성 금속 복합재료가 얻어진 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Cu-$BaFe_{12}O_{19}$계 금속기 복합재료를 제조하기 위하여 MA법을 적용하여 MA 처리에 따른 상변화, 결정구조 및 자기특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Cu-$BaFe_{12}O_{19}$계 혼합분말을 무게비 Cu : $BaFe_{12}O_{19}$ = 4 : 1, 3 : 2, 2 : 3 및 1 : 4로 80분까지 MA 처리한 결과, 모든 조성에서 고상반응은 발생하지 않고 금속기 복합분말재료가 생성됨을 알 수 있었다.

2) Cu-$BaFe_{12}O_{19}$계 MA 분말의 포화자화 값은 조성비에 따른 Ba ferrite 첨가량에 의존하였으며, MA 시간에 따라 5 kOe에서 측정된 자화값이 감소하는 것은 자화난이도의 변화에 의한 것으로 생각된다.

3) MA 분말의 보자력 값은 MA 시간에 따른 Ba ferrite 분말의 미세화에 의존하였는데 혼합분말의 조성 중 금속 Cu 양이 증가함에 따라 Ba ferrite의 입자 미세화가 억제되어 보자력 열화가 적은 강자성 금속 복합재료가 얻어짐을 알 수 있었다.

4) 이상의 결과로부터 Cu-$BaFe_{12}O_{19}$계 혼합분말의 MA 처리 시 금속 Cu 및 Ba ferrite 양을 조절함으로써 강자성 금속기 복합분말재료의 가공성과 자기특성 설계가 가능할 것으로 판단된다.

References

[1] K. Enami, S. Ono, M. Ohara and T. Igarashi, "Develoepement of high-strength magnesium composites by bulk mechanical alloying method", J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy 56 (2009) 350.

[2] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. Mckamey and J.O. Scarbrough, "Preparation of amorphous $Ni_{60}Nb_{40}$ by mechanical alloying", Appl. Phys. Lett. 43 (1983) 1017.

[3] C.H. Lee, "Formation of nanocrystalline $MoSi_2$ compound subjected to mechanical alloying", J. Ceram. Proc. Res. 9 (2008) 321.

[4] Y. Isoda, Y. Imai and Y. Shinohara, "The effect of crystal grain size on thermoelectric properties of sintered β-

www.kci.go.kr

$FeSi_2$", J. Jpn. Inst. Metals 67 (2003) 410.
[5] L.F. Mattheiss, "Calculated structural properties of $CrSi_2$, $MoSi_2$, and WSi_2", Phys. Rev. B: Condens. Matter 45 (1992) 3252.
[6] I.K. Kim, "Synthesis of thermoelectric Mg_3Sb_2 by melting and mechanical alloying", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 22 (2012) 207.
[7] C.H. Lee, "Fabrication and characterization of Mn-Si thermoelectric materials by mechanical alloying", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 21 (2011) 246.
[8] H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W.L. Johnson, "Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling", Metal. Trans. 21 (1990) 2333.
[9] W.H. Hall, "Characterization of crystal size and strain by X-ray diffraction", J. Inst. Met. 75 (1948) 1127.
[10] K. Schnitzke, L. Schultz, J. Wecker and M. Katter, "High coercivity in $Sm_2Fe_{17}N_x$ magnets", Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2853.
[11] M. Pardavi-Horvath and L. Takacs, "Magnetic properties of copper-magnetite nanocomposites prepared by ball milling", J. Appl. Phys. 73 (1993) 6958.
[12] L. Schultz and J. Wecker, "Hard magnetic properties of Nd-Fe-B formed by mechanical alloying and solid state reaction", Mater. Sci. Eng. 99 (1988) 127.
[13] L. Schultz and J. Wecker, "Coercivity in $ThMn_{12}$-type-magnets", J. Appl. Phys. 64 (1988) 5711.
[14] G. Herzer, "Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets", IEEE. Trans. Magn. 25 (1989) 3327.
[15] K. Goto, M. Ito and T. Sakurai, "Studies on magnetic domains of small particles of barium ferrite by colloid-SEM method", Jpn. J. Appl. Phys. 19 (1980) 1339.

www.kci.go.kr