ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 25(4), 111-116 (2015) http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2015.25.4.111

Improving Reproducibility of Coercivity of HDDR-treated Nd-Fe-B-type Material by Controlling Hydrogen Decrepitation

Kyung Min Kim, Ja Young Kim, and Hae-Woong Kwon*
Pukyong National University, Busan 604-739, Korea

Jeong Gu Lee and Ji Hun Yu
Korea Institute of Materials Science, Changwon 642-831, Korea

(Received 3 August 2015, Received in final form 17 August 2015, Accepted 17 August 2015)

Practical difficulty in the HDDR (hydrogenation - disproportionation - desorption - recombination) processing of Nd-Fe-B-type alloy is a poor reproducibility of coercivity of the HDDR-treated material. In an attempt to improve the reproducibility of coercivity of the HDDR-treated $Nd_{12.5}Fe_{80.6}B_{6.4}Ga_{0.3}Nb_{0.2}$ alloy, the hydrogen decrepitation was carefully controlled so as to induce more extensive micro-cracks in the particle. Prior to the hydrogenation and disproportionation reaction of HDDR processing, an additional hydrogen degassing was carried out at an elevated temperature of 600 °C under vacuum for the previously hydrogen decrepitated particle. During the additional hydrogen degassing the lattice of hydrogen absorbed $Nd_2Fe_{14}B$ phase was further shrunken, hence more micro-cracks were introduced in the particle due to its brittle nature. Particles with more micro-cracks had more homogeneous hydrogen absorption and desorption reaction during the HDDR-treatment. The improved reproducibility of coercivity of the HDDR-treated material was attributed to the improved homogeneity of the HDDR reactions due to the presence of more micro-cracks.

Keywords : Nd-Fe-B, HDDR, hydrogen decrepitation, micro-crack, coercivity

수소파쇄 제어를 통한 HDDR 처리한 Nd-Fe-B계 재료의 보자력 재현성 향상

김경민 · 김자영 · 권해웅*
부경대학교 재료공학과, 부산시 남구 신선로 365, 604-739

이정구 · 유지훈
한국재료연구소, 경남 창원시 성산구 창원대로 797, 642-831

(2015년 8월 3일 받음, 2015년 8월 17일 최종수정본 받음, 2015년 8월 17일 게재확정)

Nd-Fe-B계 합금에 대한 HDDR(hydrogenation : 수소화 - disproportionation : 분해 - desorption : 탈가스 - recombination : 재결합) 공정에서 실질적인 어려움은 제조된 분말의 자기적 특성, 특히 보자력의 재현성이 대단히 낮다는 점이다. 본 연구에서는 수소파쇄 시 입자 내에 미세균열을 최대한 도입하고 이것이 HDDR 처리한 $Nd_{12.5}Fe_{80.6}B_{6.4}Ga_{0.3}Nb_{0.2}$ 합금 분말의 보자력의 재현성에 미치는 영향을 조사하였다. 수소파쇄된 분말 입자 내에 미세균열을 최대한 많이 도입하기 위하여 분해반응 전 고온에서 충분히 수소방출 처리를 실시하였다. 추가 수소방출처리를 실시하고 HDDR 처리하여 제조한 분말은 보자력 및 그 재현성이 향상되었다. 추가 수소방출로 결정격자가 수축하면서 입자 내에 더욱 더 많은 미세균열이 도입되고, 이로 인하여 분말의 HDDR 반응 시 입자 전체에 걸쳐서 HDDR 반응이 균일하게 진행 되어 보자력의 재현성이 향상되었다.

주제어 : Nd-Fe-B 합금, HDDR, 수소파쇄, 미세균열, 보자력

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author: Tel: +82-51-629-6362,
Fax: +82-51-629-6353, e-mail: hwkwon@pknu.ac.kr

I. 서 론

Nd-Fe-B계 영구자석은 우수한 자기적 특성으로 인하여 친환경자동차와 신재생에너지 분야 등의 새로운 분야로 그 사용이 급격하게 확대되고 있으며 앞으로도 그 수요가 급증할 것으로 예상된다. Nd-Fe-B계 영구자석은 다양한 방법으로 제조되고 있는데, 가장 일반적인 제조방법은 소결자석 제조법으로, Nd-Fe-B계 합금 잉곳을 조분쇄, 수소파쇄(HD: hydrogenation decrepitation) 처리 등의 방법을 이용해 미세한 분말로 가공, 압축성형 후 고온에서 소결하여 소결자석을 만드는 것이다[1-3]. 또 다른 제조방법은 합금을 급랭응고법(melt-spinning) 또는 HDDR 공정 등을 이용하여 분말 재료를 제조하고, 이 경자성 분말을 수지(resin)와 혼합하여 본드자석으로 제조하는 방법 등이 있다[3, 4]. 하지만 급랭응고법으로 제조한 분말은 자기적으로 등방성이며, 이로부터 이방성 분말을 제조하기 위해서는 이후 열간압축 및 열간변형 등의 추가 가공이 필요하다. 한편 HDDR 법을 이용하면 Nd-Fe-B계 합금 잉곳으로부터 분말상의 재료로 목적에 따라 등방성 및 이방성으로 용이하게 제조 가능한 큰 장점이 있다[5, 6]. 수소를 이용한 상의 분해 및 재결합을 이용하는 HDDR 공정은 조대한 $Nd_2Fe_{14}B$계 결정립으로 구성되어 있어 보자력을 보이지 않는 Nd-Fe-B계 합금을 $Nd_2Fe_{14}B$계 화합물의 임계단자구크기(critical single domain size ≒ 0.3 μm)의 미세한 결정립 재료로 용이하게 변환시켜 고보자력의 재료를 얻는데 효과적으로 이용되고 있다[3, 7-9]. HDDR 공정으로 제조한 분말은 대단히 미세한 결정립으로 구성되어 높은 자기적 특성을 보이며, 이미 상용화 되어 본드 자석 제조 등에 널리 응용되고 있다. HDDR 공정에서의 실질적인 어려움은 제조된 분말의 특성이 공정변수에 대단히 민감하여 자기적 특성, 특히 보자력의 재현성이 대단히 낮다는 점이다. 보자력의 재현성이 낮은 가장 큰 이유는 HDDR 처리 시행 전 수소파쇄한 분말 입자의 형상 불균일로 인하여 HDDR 반응성이 불균일하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서, 본 연구에서는 수소파쇄 처리한 분말의 HDDR 반응의 균일성을 향상시키기 위하여 수소파쇄 시 미세균열을 최대한 충분하게 도입하고 이것이 HDDR 처리한 Nd-Fe-B계 합금분말의 보자력의 재현성에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험방법

본 연구에서는 $Nd_{12.5}Fe_{80.6}B_{6.4}Ga_{0.3}Nb_{0.2}$ 조성의 strip 주조 합금을 사용하였으며, 이 합금에 대한 HD 및 HDDR 처리과정은 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다. 주조 합금을 가볍게 분쇄하여 HDDR 처리용 반응로에 장입하고 반응실을 진공으로 한 후 수소가스(1.3 bar)를 도입하였다. 일차적으로 분쇄분말의 수소파쇄를 유도하기 위하여 수소분위기 중에서 가열하여 400 ℃ 도달 시 반응실의 분위기를 진공으로 변환하고 상온으로 냉각시켰다. 이후 수소파쇄 처리된 분말을 HDDR 처리하였다. 진공 중 승온하면서 650 ℃에서 수소와 알곤 혼합가스(H_2 + Ar = 0.26 bar + 1.04 bar = 1.3 bar)를 도입하고 820 ℃로 가열하여 합금분말의 수소화($Nd_2Fe_{14}BH_x$)와 상분해($Nd_2Fe_{14}BH_x \rightarrow NdH_x + Fe + Fe_2B$)가 동시에 이루어지게 하였다. 충분한 분해를 위하여 820 ℃ 도달 후 3시간 동안 유지하였다. 분해반응 후 반응실의 분위기를 진공으로 변환하여 탈가스 및 재결합을 유도하였다. HDDR 처리에서 사전 수소파쇄된 분말 입자 내에 미세균열을 최대한 도입하기 위하여

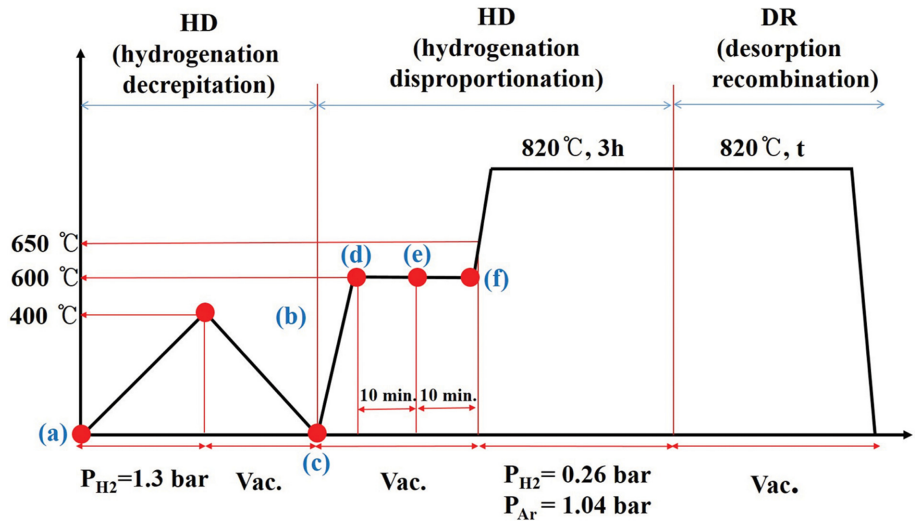

Fig. 1. (Color online) HD and HDDR profile for the $Nd_{12.5}Fe_{80.6}B_{6.4}Ga_{0.3}Nb_{0.2}$ strip cast alloy.

진공 승온 도중 수소와 알곤 혼합가스를 도입하는 650 ºC보다 낮은 600 ºC에서 일정시간 진공에서 유지하였다. 600 ºC 진공에서 유지함으로써 추가적인 수소방출로 인한 결정격자의 수축을 이용하여 미세균열의 도입을 최대한 유도하였다. HDDR 처리한 재료의 자기적 특성은 VSM(vibrating sample magnetometer)으로 측정하였다. 수소반응 시킨 분말의 수소방출특성은 TPA(themo-piezic analyzer) 로 조사하였다. 수소처리한 분말입자의 미세조직과 결정학적 특성조사는 SEM (scanning electron microscope)과 XRD(x-ray diffractometer)를 이용하여 실시하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 수소파쇄 분말 입자 내에 미세균열을 최대한 충분하게 도입하는 처리를 실시하지 않은, 즉 분해반응을 위한 승온 도중 600 ºC에서 일정시간 진공에서 유지하는 처리를 적용하지 않은 일반적인 방법으로 HDDR 처리하여 제조한 분말의 재결합 시간에 따른 보자력의 변화를 나타낸다. 동일한 조건에서 HDDR 처리하여 5개의 시편을 준비한 후 그 중 가장 높은 보자력을 보이는 시편의 보자력 값을 나타내었다. 재결합시간이 길어짐에 따라 보자력은 점차 증가하여 재결합 시간 25분에서 가장 높은 약 12 kOe의 보자력을 보인 후 점차 감소한다. 최대의 보자력을 보이는 재결합 시간 25분의 시료 5개의 보자력을 측정한 결과, 동일한 조건으로 HDDR 처리하였음에도 불구하고 5개의 시편이 보이는 보자력은 크게 달라 재현성이 낮았다. 이 5개의 시편이 보이는 보자력 값의 범위는 Fig. 3에 나타나 있다. 유지시간 0분에 해당하는 시편의 보자력 범위가 그것으로, 보자력의 범위가 약 5 kOe에서 11 kOe로서 보자력의 재현성이 대단히 낮음을 알 수 있다. 보

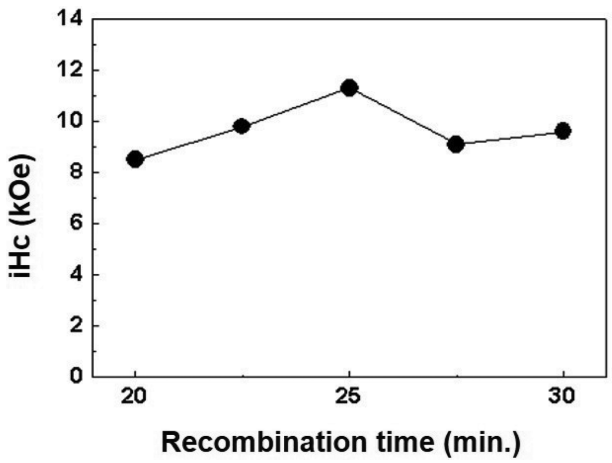

Fig. 2. Coercivity variation of the $Nd_{12.5}Fe_{80.6}B_{6.4}Ga_{0.3}Nb_{0.2}$ HDDR-treated material as a function of recombination time at 820 ºC.

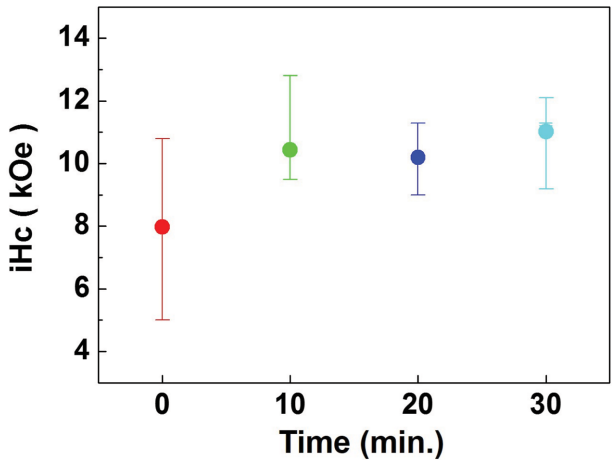

Fig. 3. (Color online) Improvement of coercivity reproducibility in the $Nd_{12.5}Fe_{80.6}B_{6.4}Ga_{0.3}Nb_{0.2}$ HDDR-treated material by additional hydrogen degassing at 600 ºC.

자력의 재현성이 낮은 가장 큰 이유는 HDDR 처리 되는 분말 입자의 수소반응성이 불균일하기 때문인 것으로 생각된다. HDDR 처리 전 분말입자에 미세균열을 최대한 도입하면 수소반응의 균일성이 향상되어 최종 분말의 보자력의 재현성이 향상 될 것으로 생각된다. 사전 수소파쇄 시킨 입자에 미세균열을 최대한 도입하기 위하여 HDDR 처리 과정 중 수소분해 온도로 가열하는 도중 분해온도에 도달되기 전 진공 중 600 ºC에서 일정시간 유지하였다. 이 과정에서 발생하는 추가적인 수소방출에 따른 결정격자의 수축을 이용하여 재료 내에 미세균열을 충분히 도입하고, 이 분말들을 동일한 조건에서 HDDR 처리하여 5개의 시편을 제조하였다. 미세균열의 추가도입을 위한 진공 중 600 ºC 유지처리 시간에 따른 최종 HDDR 처리재료의 평균 보자력 및 그 재현성의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, 미세균열 추가도입 처리를 하지 않은(유지시간 = 0분) 시편에 비하여 미세균열 도입처리를 실시한 시편은 평균 보자력이 높아질 뿐만 아니라, 특히 보자력값의 편차가 크게 줄어들고 있다. 이 결과는 HDDR 처리 전 분말입자에 시행하는 미세균열 유도처리가 최종 분말의 보자력 및 그 재현성을 향상시키는데 유익함을 보여준다. 미세균열 도입처리 적용으로 인해 보자력의 재현성이 향상되는 것은 수소의 흡수 및 방출에 따라 Nd-Fe-B 합금 내 $Nd_2Fe_{14}B$ 결정격자의 팽창과 수축이 일어나 취성을 갖는 $Nd_2Fe_{14}B$ 결정립 내에 미세균열이 충분히 도입되어 이후 시행되는 HDDR 반응의 균일성이 향상되기 때문인 것으로 판단된다. Nd-Fe-B 합금 내 $Nd_2Fe_{14}B$ 결정이 수소를 흡수하면 결정격자는 크게 팽창되고 수소가 방출되면 결정격자는 수축한다[10, 11]. HDDR 처리 전 진공 중 600 ºC에서 일정 시간 유지함으로써 더 많은 수소방출이 일어나면 더 많

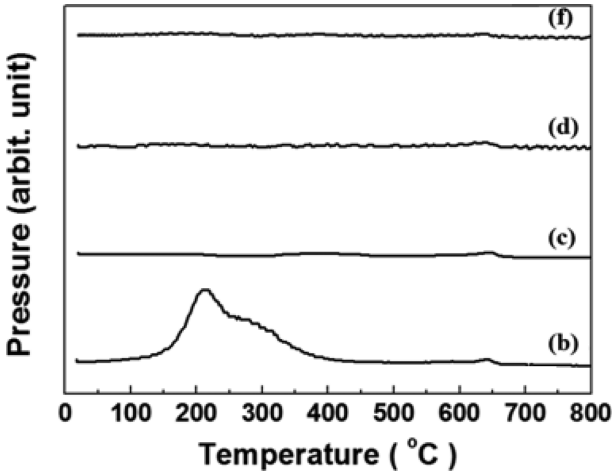

Fig. 4. TPA results showing the hydrogen desorption from the materials in different condition (Specimen designation corresponds to the state in Fig. 1.).

은 수축이 유도되어 미세균열의 도입은 더욱 늘어날 것이다.

Nd-Fe-B 합금의 수소파쇄 시 흡수된 수소의 방출특성을 TPA를 이용하여 조사하고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 (b), (c), (d) 및 (f)는 Fig. 1에서 나타낸 각 조건에 해당하는 시료의 상태를 나타낸다. Fig. 4의 시료 (b)는 수소파쇄를 위하여 수소분위기 중에서 400 ºC로 가열하여 수소를 최대한 흡수 시킨 후 급랭한 시료에 대한 수소방출 특성을 보여주는 TPA 결과이다. 많은 양의 수소를 흡수하고 있는 합금을 진공 중에서 가열하면 수소가 여러 단계에 걸쳐서 방출되고 있음을 보여준다[12, 13]. 진공 중 가열될 때 약 150 ºC에서부터 250 ºC 구간에서 많은 수소가 방출되고 있음을 볼 수 있으며 이것은 주로 $Nd_2Fe_{14}BH_x$로부터 수소의 방출, 250 ºC에서부터 400 ºC 구간에서 방출되는 수소는 Nd-rich 결정립계상의 수소화물인 NdH_x에서부터 일차적으로 일어나는 방출이며 약 620 ºC에서 부터 660 ºC 구간에서 나타나는 수소의 방출은 Nd-rich 결정립계상의 수소화물인 NdHx에서부터 추가적으로 발생하는 것이다. 이 결과는 수소파쇄를 위하여 수소분위기 중에서 400 ºC로 가열한 상태의 시료는 상당히 많은 양의 수소를 함유하고 있음을 보여준다. 수소의 흡수는 Nd-Fe-B 합금 내 $Nd_2Fe_{14}B$ 상을 $Nd_2Fe_{14}BH_x$ 상태로 변환시키며, 이로 인하여 $Nd_2Fe_{14}B$ 상 결정격자는 팽창하게 될 것이다. $Nd_2Fe_{14}B$ 상 결정립의 결정격자 팽창은 Fig. 5의 (a) 시료와 (b) 시료에 대한 $Nd_2Fe_{14}B$ 상의 x-선 회절피크 비교로부터 확인 할 수 있는데, (b) 시료의 회절피크가 저각도 쪽으로 이동되어 있는 것으로부터 확인 가능하다. 많은 양의 수소를 포함하고 있는 이 시료를 진공 중에서 상온으로 냉각하면 흡수되어 있던 수소가 방출되면서 팽창되었던 결정격자가 수축하게 되고 재료는 파쇄가 일어나게 된다. 상온으로 냉각된 시료에서 대부분의 수소는 진공 냉각도중 방출되고, 잔존하는 수소는 극히 소량이 될 것이며, 이는 Fig. 4의 시편 (c)에 대한 수소방출 거동을 보여주는 TPA 결과로 부터 확인할 수 있다. 이 시편의 경우에는 약 620 ºC에서 부터 660 ºC 구간에서 극히 소량의 수소만이 방출되고 있으며, 이는 Nd-rich 결정립계상의 수소화물인 NdH_x에서부터 추가적인 수소방출로 판단된다. (c) 상태로 수소파쇄 처리된 분말을 계속해서 진공 중에서 재가열하면서 잔존하는 수소를 방출시켜 추가적인 수소파쇄를 유도하기 위해서 600 ºC에서 일정시간 유지 처리하였다. 600 ºC 도달한 직후 및 그 온도에서 20분간 유지 처리한 시료에 대한 수소방출 거동을 Fig. 4의 시편 (d)와 (f)에 대한 TPA 결과로 나타내었다. TPA 결과에서는 시편 (d)와 (f)의 수소방출 거동이 시편 (c)의 수소방출 거동과 대단히 유사하게 나타나 600 ºC에서 유지하는 동안 추가적인 수소방출 여부를 판단하기 어렵다. 시편 (c), (d), (f)는 내부에 잔류하는 수소의 함량이 대단히 적어서 TPA 결

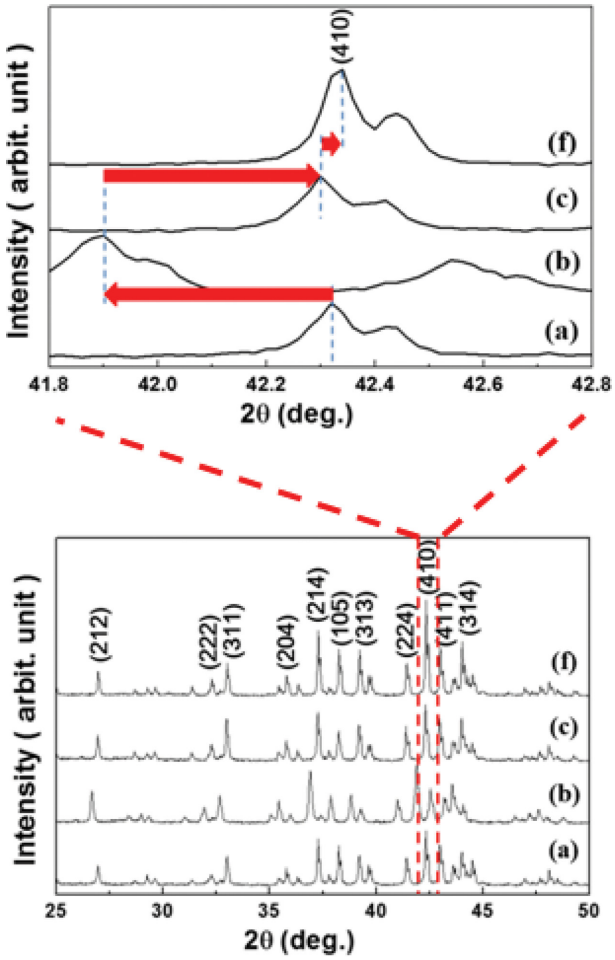

Fig. 5. (Color online) X-ray diffraction patterns of the materials in different condition (Specimen designation corresponds to the state in Fig. 1.).

과로는 수소방출거동의 차이를 관찰하는데 어려움이 있기 때문이다.

추가적인 수소파쇄를 유도하기 위해서 600 ºC에서 진공 중에서 일정시간 유지하는 처리의 효과는 x-선 회절 실험을 통하여 정밀하게 조사할 수 있었다. 수소의 흡수 및 방출에 따른 $Nd_2Fe_{14}B$ 상 결정의 격자상수의 변화를 조사하기 위하여 HD 및 HDDR 처리의 각 상태에 해당되는 시료에 대하여 XRD를 실시하여 결정격자의 변화를 조사하고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5의 (a), (b), (c) 및 (f) 시료는 Fig. 1에서 나타낸 각 조건에 해당하는 시료를 나타낸다. (a) 시료는 수소와의 반응 전 초기 strip 주조 상태의 시료에 대한 x-선 회절패턴이다. 이 시료의 x-선 회절패턴과 수소파쇄를 위하여 수소를 충분히 흡수시킨 (b) 시료의 x-선 회절패턴을 비교하면, (b) 시료의 x-선 회절피크가 전반적으로 저각도 쪽으로 크게 이동되어 있음을 볼 수 있다. 이는 수소의 흡수로 인하여 결정격자가 팽창되었음을 의미한다. 수소의 흡수로 인하여 결정격자가 팽창되어 있는 시료를 진공에서 상온으로 냉각하면 수소의 방출이 일어나면서 결정격자가 수축하게 되는데 시료 (c)에 대한 x-선 회절패턴으로 부터 이를 확인할 수 있다. 시료 (c)에 대한 x-선 회절피크는 다시 고각도 쪽으로 이동하여 초기시료 (a)의 회절피크 위치와 거의 유사하게 이동되어 있다. 미세균열을 최대한 많이 도입하기 위하여 승온 도중 600 ºC에서 20분간 유지하여 미세균열 유도한 (f) 시료에 대한 x-선 회절패턴은 시료 (c)의 회절패턴에 비하여 회절피크들이 더욱 더 고각도 쪽으로 이동되어 있다. 이는 600 ºC에서 20분간 유지 처리로 인하여 결정격자가 더욱 더 수축되었음을 의미한다. (f) 상태의 시료에 대한 회절피크의 위치가 초기 재료의 회절피크 위치보다 고각도 쪽으로 약간 이동되어 있음을 볼 수 있는데, 이는 예상 외의 결과로서 초기 주조상태의 합금에 들어 있는 각종 용존가스가 HD 및 HDDR 처리를 위한 진공 처리과정에서 방출되어 결정격자가 추가적으로 수축된 것으로 추측된다. 수소의 흡수 및 방출에 따른 $Nd_2Fe_{14}B$ 상 결정의 격자상수 a와 c, 그리고 단위정의 체적 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

이상의 XRD 결과에서 알 수 있는 것처럼, 미세균열을 도입하기 위하여 승온 도중 600 ºC에서 일정시간 유지 처리하면 추가적인 수소방출로 인한 결정격자의 추가 수축이 일어나고 이로 인한 미세균열의 추가도입이 일어났을 것으로 판단된다. Fig. 7은 Fig. 1에서 나타낸 각 조건에 해당하는 시

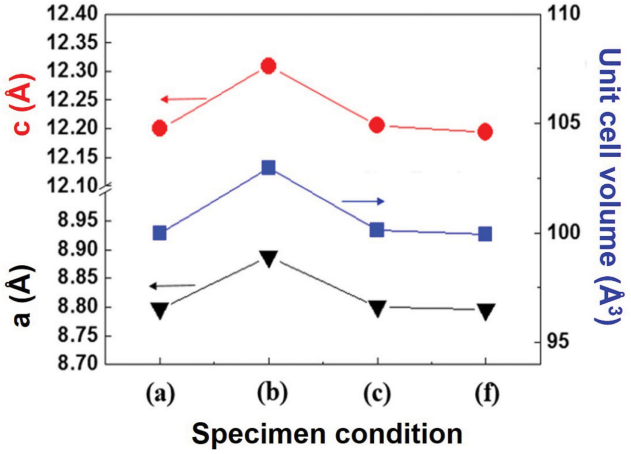

Fig. 6. (Color online) Lattice parameter of the $Nd_2Fe_{14}B$ phase in the materials in different condition (Specimen designation corresponds to the state in Fig. 1.).

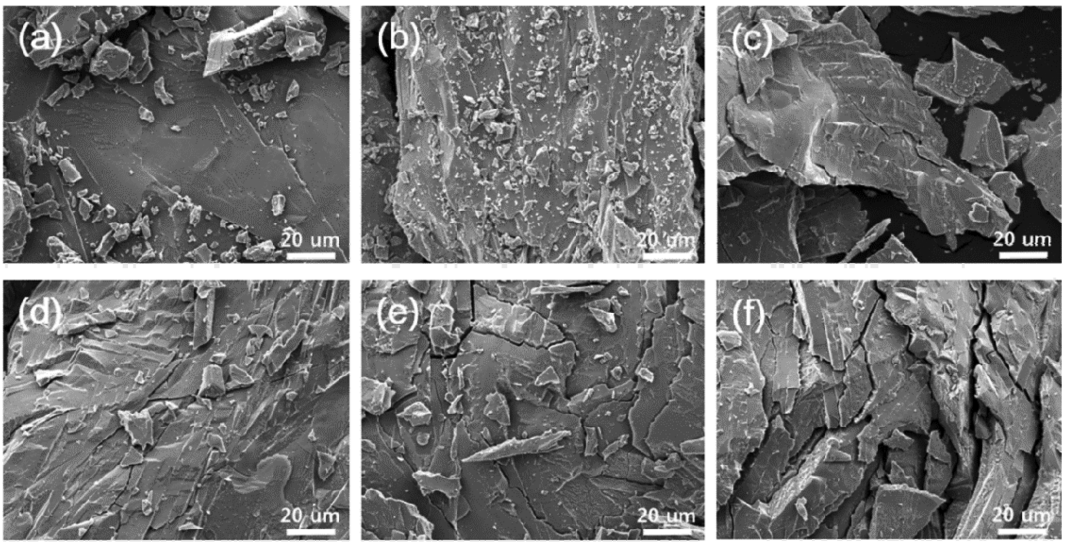

Fig. 7. SEM photos showing surface morphology of the particles after hydrogenation decrepitation (Specimen designation corresponds to the state in Fig. 1.).

료의 표면균열 상태를 SEM으로 관찰한 결과이다. 초기 시료 (a) 및 수소파쇄를 위한 수소흡수 상태의 시료 (b)에서는 입자표면에 미세균열이 거의 관찰되지 않지만, 수소를 방출시켜 상온으로 냉각한 시료 (c)에서는 약간의 표면균열이 관찰된다. 미세균열을 추가로 도입하기 위하여 진공 중 승온 도중 600 ºC에서 유지할 때 유지시간에 따라 입자표면의 미세균열은 점차 많아지고 있음을 볼 수 있다. 미세균열이 많이 도입된 분말입자는 HDDR 반응 시 시료 전체에 걸쳐서 HDDR 반응이 균일하게 진행 될 수 있다. 따라서, 미세균열을 도입하기 위하여 승온 도중 600 ºC에서 일정시간 유지처리 해서 보자력의 재현성이 향상되는 것은 미세균열의 추가적인 도입으로 인하여 HDDR 반응의 균일성이 향상되었기 때문인 것으로 판단된다. 미세균열의 도입으로 인하여 HDDR 처리한 입자의 보자력이 영향을 받는지를 검토할 필요성이 있다. 지금까지의 보고에 의하면 HDDR 처리한 Nd-Fe-B계 재료는 내부에 미세균열이 존재하더라도 취성이 커서 가공 후 입자 내에 잔류 스트레인은 거의 존재하지 않는 것으로 알려져 있다[14, 15]. 따라서 본 연구에서 제조되는 입자 내에 많은 미소균열이 존재하지만 잔류 스트레인은 존재하지 않아 보자력에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

IV. 결 론

Nd-Fe-B계 strip 주조합금을 종래의 HDDR 조건으로 처리한 경우 보자력의 재현성이 낮았다. HDDR 처리한 Nd-Fe-B계 합금분말의 보자력의 재현성을 향상시키기 위하여 일차적으로 수소파쇄를 실시한 재료에 대하여 HDDR 처리 전 추가적인 수소방출 처리를 실시하였다. 추가 수소방출처리를 실시하고 HDDR 처리하여 제조한 분말은 보자력 및 그 재현성이 향상되었다. HDDR 처리 전 진공 중 고온에서 일정시간 유지처리 함으로써 분말입자 내에 잔존하는 수소가 추가로 방출되고 이로 인한 수축으로 입자 내에 더욱 더 많은 미세균열이 도입되었다. 이로 인하여 분말의 HDDR 반응 시 입자 전체에 걸쳐서 HDDR 반응이 균일하게 진행 되어 보자력의 재현성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 부경대학교 자율창의 학술연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 알린다.

References

[1] T. Takeshita and R. Nakayama, Proc. 11th Int'l Workshop on RE Magnets and Their Application, Pittsburgh (1990), p. 49.
[2] I. R. Harris and P. J. McGuiness, J. Less-Comnmon Metals **172**, 1273 (1991).
[3] I. R. Harris, Proc. 12th Int'l Workshop on RE Magnets and Their Application, Canberra (1992), p. 347.
[4] P. J. McGuiness, C. Short, A. F. Wilson, and I. R. Harris, J. Alloys. Compd. **184**, 243 (1992).
[5] R. Nakayama and T. Takeshita, J. Alloys. Compd. **193**, 259 (1993).
[6] T. Takeshita and R. Nakayama, Proc. 10th Int'l Workshop on RE Magnets and Their Application, Kyoto (1989), p. 551.
[7] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton, J. Appl. Phys. **55**, 2078 (1984).
[8] L. Schultz, K. Schnitzke, and J. Wecker, J. Magn. Magn. Mater. **83**, 254 (1990).
[9] V. Neu, U. Klement, R. Schafer, and L. Schultz, Mater. Lett. **26**, 167 (1996).
[10] O. Isnard, W. B. Yelon, S. Miraglia, and D. Fruchart, J. Appl. Phys. **78**, 525 (1995).
[11] M. A. Matin, H. W. Kwon, J. G. Lee, and J. H. Yu, IEEE Trans. Magn. **50**, 2100504 (2014).
[12] D. Book and I.R. Harris, J. Alloys. Compd. **221**, 187 (1995).
[13] M. A. Matin, H. W. Kwon, J. G. Lee, J. H. Yu, T. H. Kim, and C. W. Yang, IEEE Trans. Magn. **49**, 3398 (2013).
[14] H. W. Kwon, J. G. Lee, and J. H. Yu, IEEE Trans. Magn. **50**, 2100604 (2014).
[15] K. M. Kim, H. W. Kwon, J. G. Lee, and J. H. Yu, J. Magn. **20**, 21 (2015).