

석유증발 건조방법에 의한 Mn-Zn Ferrite 의 제조에 관한 연구

변 수 일
한국과학원 재료공학과
(1979년 2월19일 접수)

Fabrication of Mn-Zn Ferrite by Hot Petroleum Drying Method

Su-Il Pyun

Dept. of Materials Science, KAIS

(Received Feb. 19, 1979)

ABSTRACT

This study attempted to characterize the powder and sintered specimen of Mn-Zn ferrite that was prepared by Hot Petroleum Drying Method. The results of the experiment were as follows:

1. The mixed sulfate powder prepared by Hot Petroleum Drying Method was homogeneous and very reactive. The ferrite formation of this powder occurred at lower temperature than the one prepared by Sulfate Dry Mixing Method.
2. The calcined oxide powder prepared by Hot Petroleum Drying Method was found to be agglomerated, and therefore it was very difficult to compact this powder.
3. The sintered density was 4.95 g/cm^3 , 97% of the theoretical density, when the specimen was prepared by Hot Petroleum Drying Method, calcined at 900°C in air for 3h, sintered at $1,300^\circ\text{C}$ in air for 3h, and then cooled in nitrogen.
4. The discontinuous grain growth occurred at lower temperature in the specimen prepared by Hot Petroleum Drying Method than in the one prepared by Sulfate Dry Mixing Method. The discontinuous grain growth was considered to be due to the presence of liquid formed by addition of CaO and SiO_2 .

1. 서 론

종래의 ferrite 제조에는 ball milling 방법에 의하여 각 성분의 산화물을 혼합, 분쇄하기 때문에 조성의 균일성, 불순물 및 입자의 크기와 분포등 여러가지 문제점들이 제기되고 있다. Mn-Zn ferrite 를 ball mill 에 의하여 혼합, 분쇄하는 경우 성분산화물 각각에 대한 최적의 분쇄시간이 다르기 때문에 전체 혼합물에 대한 최적의 혼합시간을 결정하기가 힘들다고 보고되고 있다¹⁾. 더우기 미량의 원소를 첨가하여 혼합하려고 할 때 조성의 균일성을 얻는 문제는 심각할 것이다.

ball mill 의 벽면에서 마모되어 나오는 철분등의 불

순물과 이때 사용되는 물에 함유되어 있는 불순물이 문제가 되고 있다²⁾. 장시간 ball milling 하는 경우 입도분포가 넓어져 소결시 불균일입자성장(discontinuous grain growth)이 일어나서³⁾ 자기적 성질에 나쁜 영향을 주는 것으로 알려져 있다.

요업제품을 제조하는 과정에서 위에 열거한 ball milling 의 단점을 보완하기 위하여, 최근에 반응성이 좋고 균일한 분말을 제조하는 습식화학방법이 개발되어 연구되고 있다(공침법⁴⁻⁶⁾, 동결건조법⁷⁻¹¹⁾, 분무건조법¹²⁾, 석유증발법¹⁴⁻¹⁶⁾. 그중에서도 석유증발법은 세로이 개발된 방법으로서, 장치와 조작이 간단하여 실험실에서 분말을 제조하는데 경제적이고 실용적이다.

본 연구에서는 석유증발법을 사용하여 조성이 균일하고 불순물의 영향이 없으며 반응성이 좋은 Mn-Zn ferrite의 분말을 제조하여 분말과 소결체의 특성을 조사하였다. 한편 이것을 황산염으로부터 전석혼합에 의하여 제조된 분말과 소결체의 특성과 비교하였다.

2. 실험 방법

2-1 시편의 제조

본연구에서 Mn-Zn ferrite의 조성은 flyback transformer 코어에 관해 연구한 König¹⁷⁾의 결과를 참조하여 52.8 mole% Fe₂O₃, 26.4 mole% MnO, 15.1 mole% ZnO, 5.7 mole% NiO로 하였으며 미량첨가제로서 여기에 0.1 mole% CaO와 0.02 mole% SiO₂를 섞어 일정하게 고정시켰다. 이 조성의 특징은 Fe₂O₃의 함량이 stoichiometric 조성 50 mole% 보다 많으며 액상을 형성하는 CaO와 SiO₂를 첨가한 것이다.

석유증발법에 의하여 황산염의 혼합분말을 제조하는 방법은 이미 발표된 논문¹⁸⁾에 상세하게 기술되어 있다. 이때 SiO₂와 계면활성제(emulsifier, emulgator)를 황산염의 수용액에 녹여 균일하고 안정한 현탁액(suspension)을 만드는데 유의하여야 한다. 본 실험에서 사용한 시약은 Firma Merck/West-Germany 제품의 Guaranteed Reagent 급 시약의 FeSO₄·7H₂O, MnSO₄·H₂O, ZnSO₄·7H₂O, NiSO₄·6H₂O, CaSO₄·2H₂O 및 (C₂H₅O)₄Si이다.

한편 Mn-Zn ferrite의 조성에 맞도록 각 성분의 황산염을 평량한 다음 stainless ball mill속에서 넣고 35rpm으로 8시간동안 전석혼합하여 혼합 황산염 분말을 준비하였다.

석유증발법에 의해 제조된 혼합황산염분말을 800°~1,100°C 사이의 여러가지 온도로 공기중에서 3시간 동안 하소한 다음 각각을 똑같은 조건에서 성형, 소결하여 최적의 하소온도를 결정하였다. 하소과정을 통하여 혼합황산염을 산화물로의 분해와 동시에 ferrite화 반응이 일어나도록 하였다.

하소한 분말에 결합제로서 0.7 wt% PVA 수용액을 시료의 150% 무게비로 섞었다. 그후 floating die에서 직경 16mm인 실린더형 금형을 사용하여 147 MPa의 압력으로 성형하였다. 소결은 1,250°~1,350°C 사이의 여러가지 온도로 공기중에서 3시간동안 행하였으며 그후 질소분위기에서 400°C/h의 일정한 냉각속도로 냉각하였다.

2-2 특성조사

석유증발법에 의하여 제조된 혼합황산염과 각 성분

황산염 분말의 열분해반응을 조사하기 위하여 시료를 10°C/min의 가열속도로 1,000°C까지 질소분위기에서 가열하면서 시차열분석을 하였다.

또한 질소가스 흡착 방법에 의하여 하소한 분말의 비표면적을 측정하였다.

한편 석유증발법에 의해 제조한 혼합황산염분말을 Cu grid 위에 뿌리춘 다음 2,500배의 배율로 전자현미경 사진을 촬영하였다. 증류수에 하소한 혼합산화물분말과 분산제인 sodium pyrophosphate를 미량 넣어 ultrasonic cleaner에서 30분간 분산시킨후 5,000배와 10,000배의 배율로 전자현미경 사진을 촬영하였다.

X선 회절분석에 의하여 하소한 분말의 ferrite화 반응정도를 조사하였다. 35 kV, 20 mA의 조건에서 Cu K_α 선을 사용하였다. Cu K_α의 파장이 ferrite 시료의 K absorption edge보다 짧아서 fluorescent radiation이 발생되어 peak 강도가 감소되므로 pulse height analyzer를 사용하여 peak 강도를 증가시켰다. 이것을 사용한 결과 기본선의 잡음이 심해서 잡음과 peak를 혼동하기 쉬웠다. α-Fe₂O₃와 spinel구조의 ferrite 분말을 일정한 무게비로 섞어서 "표준시료"를 준비한 다음 X선 회절분석에서 α-Fe₂O₃(104)와 spinel구조의 ferrite(311)의 상대적 강도(relative intensity)를 각각 구하고 이들의 비율을 계산하여 표준으로 삼았다¹⁸⁾. 하소한 분말의 X선 회절분석에서 α-Fe₂O₃(104)/spinel(311)의 강도비율을 표준시료의 강도비율과 비교하여 ferrite화 반응량을 결정하였다.

밀도측정 및 현미경 조직검사는 다른 논문¹⁹⁾에서와 같은 방법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

석유증발법에 의하여 제조된 혼합황산염과 각 성분 황산염의 시차열분석 결과는 Fig. 1에 표시되어 있다. 결정수는 260°~300°C 사이에서 흡열반응 peak를 나타내면서 열분해되었다. 혼합황산염의 열분해온도(595°C)는 각 성분 황산염의 분해온도(황산철의 610°C, 황산망간의 840°C, 황산아연의 745°C와 850°C)보다 낮으며, 이것은 기계적으로 각 성분황산염을 섞는 경우보다 석유증발법에 의하여 잘 섞여진 각 성분황산염의 분자단위의 균일한 혼합을 이루고 있기 때문이라고 생각된다. 석유증발법의 혼합과정에서 이미 혼합자유에너지(mixing free energy)가 감소되어 각 성분황산염의 단순한 기계적 혼합상태와는 다른 혼합 황산염으로 변화된 것이다. 이 혼합 황산염이 비정질 상태를 나타내므로 단순히 잘 혼합된 상태(intimate mixture)인지 각

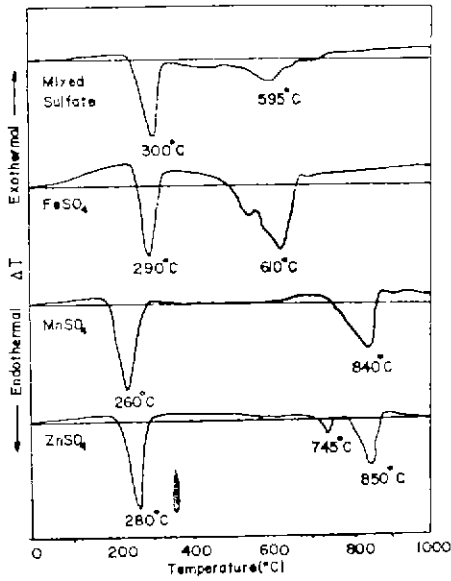


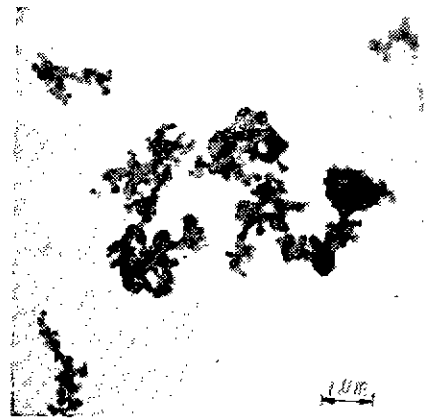
Fig. 1 DTA curve of mixed sulfate and its component sulfates prepared by Hot Petroleum Drying Method.

성분황산염의 고용체인지 확인할 수 없었다.

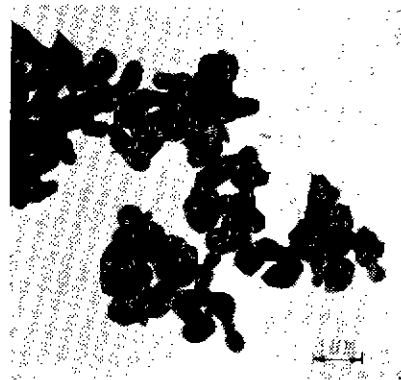
Schnettler et al.⁷⁾와 Jaeger et al.¹²⁾는 동결건조법에 의해 황산알루미늄과 황산마그네슘, 그리고 이들의 혼합염을 준비하여 시차열분석한 결과, 혼합황산염은 황산알루미늄과 황산마그네슘보다 낮은 온도에서 열분해 되었다고 보고하였다. 또한 Schnettler et al.⁹⁾는 동결건조법에 의하여 제조된 황산철, 황산니켈과 이들의 혼



Fig. 2 Transmission electron micrograph of mixed sulfate prepared by Hot Petroleum Drying Method.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 Transmission electron micrographs of Mn-Zn ferrite powder prepared by Hot Petroleum Drying Method and calcined at 800°C(a), 900°C(b), and 1,000°C(c) in air for 3 h.

합염의 시차열분석 결과에서 혼합염의 열분해온도가 각 성분황산염의 분해온도보다 낮아졌다고 보고하였다. 석유증발법에 의해 제조된 혼합황산염의 모양은 구

형을 나타내고 있다(Fig. 2). 이것은 현탁액이 석유용 탕으로 떨어져 물분자가 증발하는 동안에 구형을 유지하였기 때문이라고 생각된다. 현탁액이 석유용 탕으로 떨어지는 동안에 구형을 유지할 수 있을 정도로 계면활성제(span #80)가 현탁액의 표면에너지를 높여 주었으며, 현탁액이 일단 석유용 탕에 떨어지면 계면활성제는 석유와 현탁액 사이의 계면에너지를 도리어 낮추게 하여 미세한 구형의 입자로 만들어 준다. Sol-Gel 법에서도 용매에 계면활성제를 첨가하여 입자를 구형으로 만들어 주었다는 보고가 있다²⁰⁾. 동결 건조법¹¹⁾, 분무 건조법¹³⁾에 의하여 제조된 분말이 구형을 이루고 있는데, 이것은 용매의 급격한 응고 또는 증발때문이라고 설명하였다.

Fig. 3은 석유증발법에 의해 제조한 혼합황산염을 800°, 900°, 1,000°C, 공기중에서 3시간 하소한 분말의 전자현미경 사진을 나타낸다. 이들 모두가 입자의 응집된 상태를 나타내며, 분말의 크기는 대략 800°C에서 0.2 μ m, 900°C에서 0.5~1 μ m, 1,000°C에서 1 μ m 이상을 나타낸다. Jaegar et al.¹²⁾는 동결 건조법에 의해 제조한 Mg-Mn ferrite 분말에서 800°~900°C 사이에 입자 성장과 입자간의 응집현상을 관찰하였으며, de Lau¹³⁾는 분무 건조법에 의해 제조된 Ni ferrite에서 입자간의 응집현상을 보고하였다. Rigterink¹¹⁾는 습식 화학방법에 의하여 제조된 분말이 입자들의 응집때문에 성형과 소결하는데 이상적인 것이 아니라고 보고하였다. 이에 대하여 우리들은 하소시간과 온도를 변경함으로써 임의로 입자간의 응집 정도를 통제할 수 있다고 생각한다. 이와 같이 석유증발방법에 의하여 제조한 ferrite 분말을 하소하여 입자간의 응집을 적절하게 하여주면 과립(granulation)과정을 거치지 않고 직접 성형할 수 있다.

Fig. 4는 석유증발법과 건식혼합법에 의하여 준비된 혼합황산염 분말을 950°C, 공기중에서 3시간동안 하소한 후의 전자현미경 사진을 나타낸다. 석유증발법에 의하여 준비된 분말은 건식혼합법의 분말에 비하여 응집된 상태로 나타나 있다. 두 방법의 분말의 크기는 모두 1 μ m 이상을 나타내고 있다. 분말이 구형이며 분말내부에 기공이 없다고 가정하여 질소가스흡착법에 의하여 측정된 비표면적으로 부터 평균입자의 직경 d*을 계산한 결과 석유증발법에서는 1.33 μ m, 건식혼합

* $d[\mu\text{m}] = 6/\rho_{th}[\text{g}/\text{cm}^3] \cdot [m^2/\text{g}]$, Mn-Zn ferrite의 이론밀도 ρ_{th} 는 1,300°C, 공기중에서 3시간 소결하여 얻은 시료의 X선 회절실험으로부터 Nelson-Riley의 삼법²¹⁾을 사용하여 ($a=8.476\text{\AA}$) 계산하였으며 5.11g/cm³였다.

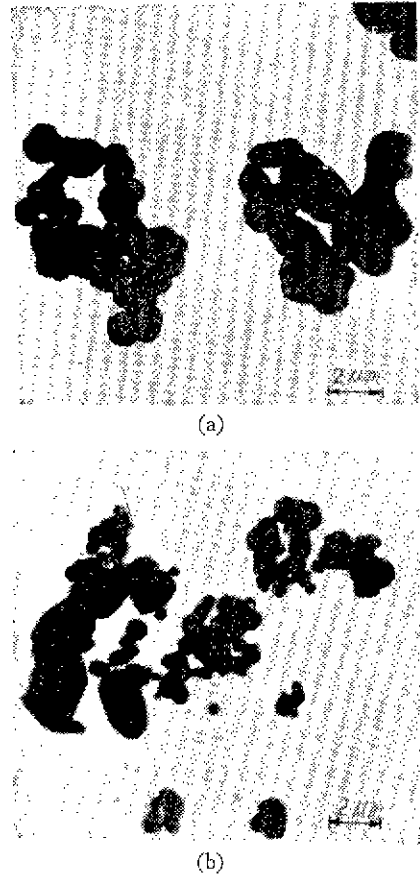


Fig. 4 Transmission electron micrographs of Mn-Zn ferrite powder prepared by Hot Petroleum Drying Method (a) and Sulfate Dry Mixing Method (b), and calcined at 950°C in air for 3h.

Table 1. The Amount of Ferrite Formation of Mixed Sulfates Prepared by Hot Petroleum Drying Method and Sulfate Dry Mixing Method, and Calcined at Various Temperatures in Air for 3h.

Calcination temperature (°C)	Ferrite content (%)	
	Hot Petroleum Drying Method	Sulfate Dry Mixing Method
800	70	<70
900	85	70
950	100	84
1100	100	97

법에서는 1.22 μ m로서 입자의 크기가 서로 비슷하다. 석유증발법과 건식혼합법에 의해 준비된 혼합황산염을 800°, 900°, 950°, 1,100°C, 공기중에서 3시간 하

소한 후 X선회절분석을 이용하여 ferrite의 반응 정도[%]를 계산하였다(Table 1). 석유증발법에 의해 제조된 분말은 900°C와 950°C 사이에 ferrite화 반응이 완결되고 있으나 건식혼합법에 의해 제조된 분말은 950°C에서 84% ferrite화 되고 있다. 이것은 석유증발법에 의하여 제조된 분말의 균일성과 반응성이 건식혼합법의 분말보다 우수하기 때문에 낮은 온도에서 ferrite화 반응이 일어난 것으로 생각된다. ferrite 분말을 하소할 때 100% ferrite화 반응이 일어나는 것이 바람직하지 않고 80% 정도만 반응이 일어나게 하는데, 그 이유는 소량의 미반응 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 소결할 때 반응을 촉진하기 때문이라고 설명하고 있다²²⁾. 따라서 950°C보다 900°C가 하소온도로써 더 적합할 것으로 생각된다.

100% ferrite화 반응이 일어나지 않은 분말의 X선회절 pattern에는 미반응의 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 와 spinel 구조의 ferrite상이 존재한다. 온도가 증가함에 따라 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 Fe_3O_4 로 변하며, 이것이 이미 형성된 spinel의 ferrite와 고용체를 이루게 되어 결국 100% ferrite화 되는 것으로 생각된다.

하소온도의 변화에 대한 성형밀도는 Fig. 5에, 소결밀도는 Fig. 6에 각각 표시되어 있다. 하소온도가 800°C~1,100°C로 변하는데 따라 성형밀도는 이론밀도의 49~54%의 분포를 나타낸다. 이것은 석유증발법에 의하여 제조된 분말이 입자간에 서로 응집되어 있어서 성형할때 입자의 이동을 어렵게 만들기 때문에 성형밀도가 낮아진 것으로 생각된다. 900°C에서 하소한 분말은 입자의 응집 모양과 입자크기 분포가 packing factor를 최대로 만들어 주기 때문에 최대의 성형밀도를 나타내며, 800°C와 1,000°C에서 하소한 분말은 900°C에서 보다 각각 입자가 미세하고 내지 크기 때문에 오히려 packing factor가 낮아진다. 따라서 800°C와 1,000°C에서 하소한 분말은 900°C에서 보다 낮은 성형밀도를 나타낸다.

de Lau¹³⁾는 분부조건법에 의해 제조된 Ni-Zn ferrite 분말을 1,000kg/cm²의 압력으로 isostatic pressing 한 후에 성형밀도가 이론밀도의 45%라고 보고하였으며, Berrin²³⁾은 습식화학방법에 의하여 제조한 Al₂O₃ 분말의 성형밀도는 일반적인 방법에 의하여 제조한 Al₂O₃ 분말의 성형밀도보다 낮다고 보고하였다. 이것은 분말의 입자들이 서로 응집되어 있기 때문이라고 하였으며, 분말에 ball milling 등 물리적인 힘을 가해 주어 응집상태를 깨어주면 성형밀도를 증가시킬 수 있다고 하였다. 900°C에서 하소하는 경우 성형밀도와 소결밀도가 최대가 되는 것을 알 수 있다(Fig. 5와 Fig. 6). 또한 900°C에서 하소하면 85% ferrite와 나머지 미반응의

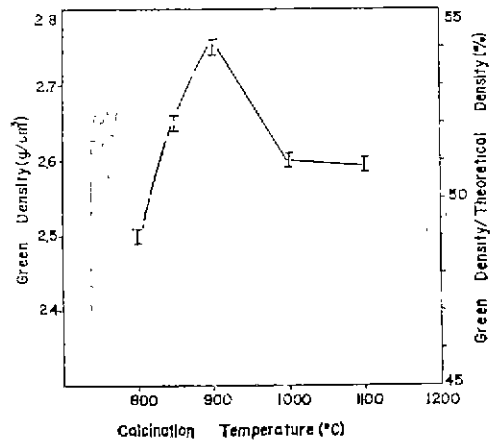


Fig. 5 Green density of Mn-Zn ferrite prepared by Hot Petroleum Drying Method and calcined at various temperatures in air for 3 h.

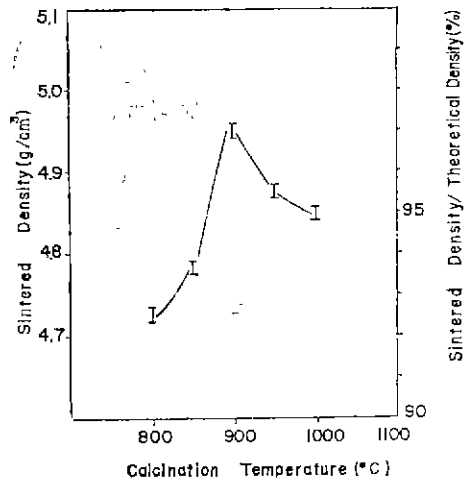


Fig. 6 Sintered density of Mn-Zn ferrite prepared by Hot Petroleum Drying Method, calcined at various temperatures in air for 3 h, and sintered at 1,350°C in air for 3 h.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 포함하고 있다(Table 1). 따라서 최적의 하소온도를 900°C로 취하고 소결온도의 변화에 따라 소결밀도의 변화를 관찰하였다(Fig. 7). 소결온도가 1,300°C에서 1,350°C로 증가하여도 밀도화가 일어나지 않고 소결밀도는 거의 일정하게 유지된다. 또한 하소온도와 소결온도를 각각 900°C와 1,350°C로 일정하게 하면 석유증발법에 의하여 제조된 ferrite의 소결밀도는 4.95g/cm³(상대소결밀도 96.9%)의 높은 값을 보여 주고 있으나, 건식혼합법에 의하여 제조된 소결체는 겨우 4.79g/cm³(상대소결밀도 93.7%)를 나타내고 있다.

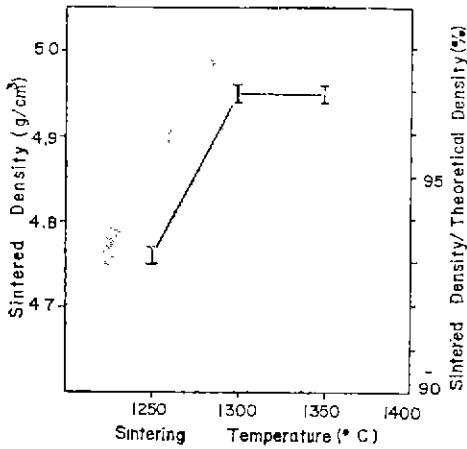
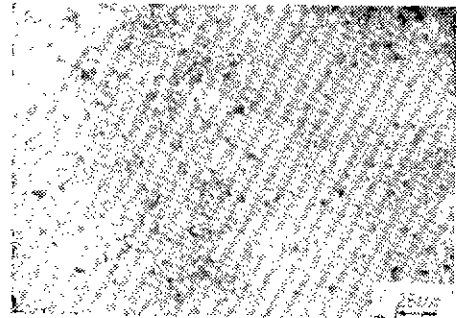


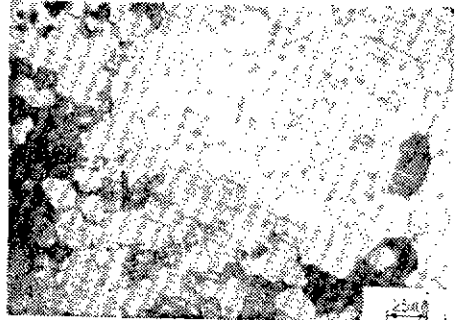
Fig. 7 Sintered density of Mn-Zn ferrite prepared by Hot Petroleum Drying Method, calcined at 900°C in air for 3 h, and sintered at various temperatures in air for 3 h.

Fig. 8 은 석유증발법에 의하여 제조된 분말을 900°C, 공기중에서 3 시간 하소한 후 소결온도의 변화에 따라 달라지는 현미경조직 사진을 표시하고 있다. 1,250°C 에서 불균일입자 성장이 일어나기 시작하여 입경이 평균 60 μm 의 입자가 차지하는 비율이 대략 5%미만이었는데, 1,300°C에서 160 μm 의 입자가 50%, 1,350°C에서 248 μm 의 입자가 차지하는 비율이 90% 이상을 나타내고 있다. linear intercept 방법에 의하여 평균입자크기를 계산하여 Fig. 8에 표시하였다.

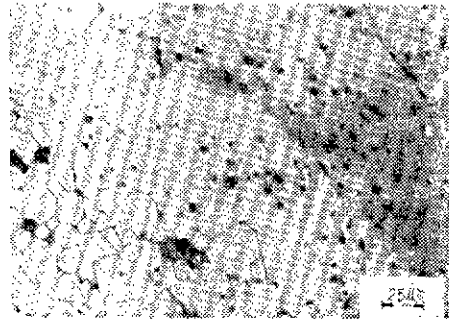
기공이 입자내부에 존재하는데 이것은 입계이동속도가 너무 빨라서 입계가 기공에 의하여 방해받지 않고 이를 지나갈 수 있기 때문이라 생각된다. 즉 미량첨가제 CaO와 SiO₂가 Mn-Zn ferrite와 반응하여 액상을 형성하여, 이 액상이 입계에 석출되어 입자성장속도를 촉진시켜주기 때문에 불균일 입자성장이 일어난 것으로 생각된다. 소결온도가 1,250°C에서 1,350°C로 증가함에 따라 소량의 액상의 전 영역으로의 침투속도 (infiltration rate)가 빨라지게 되어 입자성장 속도가 증가하게 되며, 따라서 소결온도가 증가함에 따라 큰 입자가 차지하는 비율이 점점 많아지게 된다. 또한 소결온도가 1,300°C에서 1,350°C로 증가할 때의 입자성장 은 거의 밀도화에 기여하지 않는다. Fig. 9에는 전식혼합법에 의하여 제조된 분말을 900°C, 공기중에서 3 시간 하소한 후, 1,350°C, 공기중에서 3 시간 소결하여 만들어진 시편의 현미경조직사진을 보여주고 있다. 동시에 입자크기를 계산하여 표시하였다. 전식혼합법에 의하여 제조된 시편은 1,350°C에서 불균일 입자성장이 일어나기 시작하여 입경이 평균 150 μm 의 입자가



(a)



(b)



(c)

Fig. 8 Microstructure of specimens calcined at 900°C in air for 3 h, sintered at 1,250°C (a), 1,300°C (b), 1,350°C (c) in air for 3 h, and cooled in Nitrogen average grain size: 10 μm for small grains, 60 μm for large grains (a) 20 μm for small grains, 160 μm for large grains (b) 23 μm for small grains, 248 μm for large grains (c).

차지하는 비율이 5% 미만이었는데 비하여, 석유증발법에 의하여 제조된 시편의 경우 이미 90% 이상을 나타내고 있다. 큰 입자의 크기는 전자의 경우 150 μm 를 나타내고 있으나 후자의 경우 248 μm 로서 입자성장속도가 더 빠르다는 것을 말해주고 있다. 이것은 전식혼합법에서 분말이 균일하게 잘 혼합되지 못하였기 때문

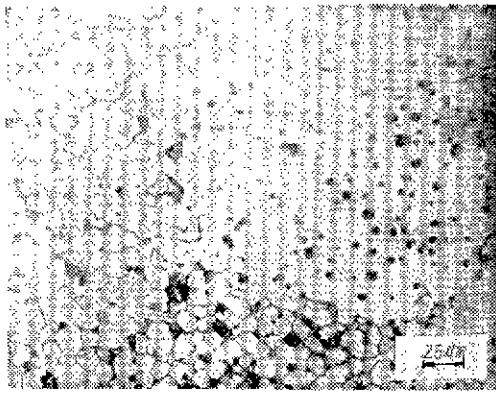


Fig. 9 Microstructure of Mn-Zn ferrite prepared by Sulfate Dry Mixing Method, sintered at 1,350°C in air for 3h, and cooled in Nitrogen average grain size: 15 μ m for small grains, 150 μ m for large grains.

에 미량으로 첨가된 CaO와 SiO₂가 비로소 1,350°C의 높은 온도에서 ferrite와 액상을 형성하였을 것으로 생각된다. 또한 석유증발법에 의하여 제조된 시편과 마찬가지로 기공이 입자내부에 존재한다.

Bando et al.²⁴⁾은 Mn-Zn ferrite에 미량의 CaO와 SiO₂가 첨가되면 액상을 형성하여 소결하는 도중에 불균일 입자성장이 일어난다고 보고하였다. 그들은 액상의 양이 증가함에 따라 불균일 입자성장 속도가 증가한다고 하였으나, 자세한 액상소결의 기구에 대하여는 언급하지 않았다.

본연구에서 관찰된 불균일 입자성장은 Bando et al.²⁴⁾의 결과와 잘 일치하고 있다. 그러나 단순히 CaO-SiO₂-Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄의 액상 자체만으로 인하여 불균일 입자성장이 촉진되었다는 데 대하여 의문점을 남기고 있다. 저자의 생각으로는 미량의 CaO-SiO₂-Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄액상과 본연구에서 사용한 시약중에 들어있는 불순물이 동시에 불균일 입자성장을 일으킨 것이 아닌가 생각하고 있다. 액상소결에 대한 model 실험을 제안하고 싶다.

4. 결 론

본 연구에서는 석유증발법에 의하여 Mn-Zn ferrite의 분말을 제조하여 분말과 소결체의 특성을 조사하였으며, 이를 건식혼합방법에 의하여 제조한 분말과 소결체의 특성과 비교하였다.

1. 석유증발법에 의하여 제조된 혼합 황산염 분말은 구형을 나타내며 균일하게 잘 혼합되어 있다.

2. 석유증발법에서는 ferrite화 반응이 건식혼합방법에서 보다 낮은 온도에서 일어났다.

3. 석유증발법에 의하여 제조하여 하소한 분말은 응집된 상태를 나타냈다. 그러기 때문에 이러한 분말을 가압 성형하기 어렵다.

4. 석유증발법에 의하여 제조된 분말의 최적 하소온도는 900°C였다. 900°C, 공기중에서 3시간 하소하고, 1,300°C, 공기중에서 3시간 소결한 ferrite 시편의 소결밀도는 4.95 \pm 0.01g/cm³였으며, 이것은 이론밀도의 96.9 \pm 0.2%에 해당한다.

5. 석유증발법에 의하여 제조된 시편에서는 건식혼합방법에 의하여 제조된 시편에서 보다 더 낮은 온도에서 불균일 입자성장이 일어나기 시작하였다. 불균일 입자성장은 미량 첨가제 CaO와 SiO₂가 ferrite와 반응하여 생기는 액상에 의하여 일어난 것이라 생각된다.

후 기

본연구는 1977년도 과학기술처의 학술연구비 지원에 의하여 이루어졌으며, 실험을 수행하는데 많은 협조를 해준 한국과학원 재료공학과 현대준과 김신 여러분에게 심심한 사의를 표한다.

참 고 문 헌

1. J.P. Auradon, F. Damay, and G.R. Chol, "Modern Investigation Methods for the Optimization of High Quality Soft Ferrite Manufacture", *IEEE Trans. on Magnetics*, **Mag-5**(3), 276 (1969)
2. T.G.W. Stijntjes, A. Broese van Groenou, R.F. Pearson, J.E. Knowles, and P. Rankin, "Effects of Various Substitutions in Mn-Zn-Fe Ferrites", *Ferrites: Proc. of the Int. Conf. Univ. Park Press*, p.194, Kyoto, Japan (1970)
3. G.R. Chol, "Influence of Milled Powder Particle Size Distribution on the Microstructure and Electrical Properties of Sintered Mn-Zn Ferrites", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54**(1), 34 (1971)
4. G. Economos, "Magnetic Ceramics: 1. General Methods of Magnetic Ferrite Preparation", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **38**(7), 241 (1955)
5. H.M. O'Bryan, Jr., P.K. Gallagher, F.R. Monforte, and F. Schrey, "Microstructure Control in Nickel Ferrous Ferrite", *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, **48**(2), 203 (1969)
6. T. Akashi, I. Sugano, T. Okuda, and T. Tsuji, "Sintering of Coprecipitated Manganese Zinc Ferrite Powder", *Ferrites: Proc. of the Int. Conf., Univ. Park Press*, p.96, Kyoto, Japan (1970)

- 7) F. J. Schnettler, F. R. Monforte, and W. W. Rhodes, "A Cryochemical Method for Preparing Ceramic Materials", *Science of Ceramics*, **4**, 79, (1968)
- 8) D. W. Johnson, and F. J. Schnettler, "Characterization of Freeze-Dried Al_2O_3 and Fe_2O_3 ", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53**(8), 440 (1970)
- 9) F. J. Schnettler, and D. W. Johnson, "Synthesized Microstructure", Ferrites: Proc of the Int. Conf., Univ. Park Press, p.121. Kyoto, Japan (1970)
- 10) Y. S. Kim, and F. R. Monforte, "Theoretically Dense Polycrystalline Alumina Prepared from Cryochemically Processed Powders", *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, **50**(6), 532 (1971)
- 11) M. D. Rigterink, "Advances in Technology of the Cryochemical Process", *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, **51**(2), 158 (1972)
- 12) R. E. Jaeger, and T. J. Miller, "Preparation of Ceramic Oxide Powders by Liquid Drying", *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, **53**(12), 855 (1974)
- 13) J. G. M. de Lau, "Preparation of Ceramic Powders from Sulfate Solutions by Spray Drying and Roasting", *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, **48**(4), 509 (1969) and **49**(6), 572 (1970)
- 14) P. Reynen, and H. Bastius, "Hot Kerosene Drying, A Technique to Prepare Reactive, Homogeneous Ceramic Powders from Salt Solutions", *Powder Met. Int.*, **8**(2), 91 (1976)
- 15) P. Reynen, H. Bastius, M. Faizullah, and H. v. Kamptz, "Nasschemische Methode zur Erzeugung von Synthetischen Rohstoffen und von Homogenen Pulvern fuer Physikalisch-Chemische Untersuchungen", *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **54**(3), 65 (1977)
- 16) 변수일, "다성분계 산화물의 요업재료 제조를 위한 석유증발건조방법", *본지*, **14**(3), 163 (1977)
- 17) U. König, "Improved Manganese Zinc Ferrites for Power Transformers", *IEEE Trans. on Magnetics*, **Mag-11** (5), 1306 (1975)
- 18) B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", p.132, Addison-Wesley Pub. Co. Inc., (1967)
- 19) 홍순형, 변수일, 권오종, "Mn-Zn Ferrite의 소결 조건이 미세조직 및 자기특성에 미치는 영향", *본지*, **16** (1), 3 (1979)
- 20) P. A. Hass, S. D. Clinton, and A. T. Kleinstueber, "Preparation of Urania and Urania-Zirconia Microspheres by a Sol-Gel Process", *Canad. J. Chem. Eng.*, **44**, 348 (1966)
- 21) L. V. Azároff, "Elements of X-Ray Crystallography", p. 480, McGraw-Hill Books Co., 1968
- 22) KIST 보고서, "Mn-Zn Ferrite 제조에 관한 연구", (1972)
- 23) L. Berrin, D. W. Johnson, and D. J. Nitti, "High Purity Reactive Alumina Powders: 1. Chemical and Powder Density", *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, **51**(11), 840 (1972)
- 24) Y. Bando, Y. Ikeda, T. Akashi, and T. Takada, "Role of CaO and SiO_2 in Sintering of Manganese Zinc Ferrite", *Modern Developments in Powder Metallurgy*, vol. 4, p.339, Plenum Press, New York-London (1971)