

## 공침법에 의한 MnZn Ferrite 분말제조 연구

엄태형 · 고성만\* · 서동수\* · 양준환\*\* · 박균하\*\*\*

쌍용 중앙연구소

\*충남대학교 공과대학 재료공학과

\*\*한국에너지기술연구소

\*\*\*충남대학교 자연과학대학 화학과

(1993년 4월 3일 접수)

## MnZn Ferrite Preparation by Coprecipitation Method

Tae-Hyoung Eom, Soung-Man Ko\*, Dong-Soo Suhr\*,  
Joon-Hwan Yang\*\* and Keun-Ha Park\*\*\*

Ssang Yong Research Center

\*Dept. of Mat. Sci. & Eng. Chungnam National University

\*\*Korea Institute of Energy Research

\*\*\*Department of Chemistry, Chungnam National University

(Received April 3, 1993)

### 요 약

금속황산염 혼합용액을 수산암모늄으로 중화공침시켜 MnZn ferrite 분말을 제조하기 위한 반응변수의 영향을 조사하였다. 각 금속이온의 손실을 줄여 반응생성물의 수율을 높이고, 침전물의 평균입경을 고려한 적정 반응조건은 반응온도 25°C, 금속황산염 농도 0.3 M, 침전제와 황산염의 당량비를 1.1 : 1로 할 때이었으며, 수율은 97.6%이었다.

### ABSTRACT

The influence of reaction conditions on the MnZn ferrite coprecipitation process were investigated using mixed metal sulfate solution and ammonium oxalate. In order to minimize the metallic ion losses and to control the particle size, the optimum reaction conditions were as follows; reaction temperature 25°C, metal sulfate concentration 0.3 M, molar ratio of ammonium oxalate/mixed metal sulfate 1.1:1. The production yield was as high as 97.6% of theoretical yield at optimum reaction condition.

### 1. 서 론

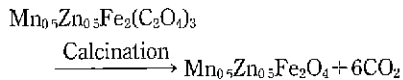
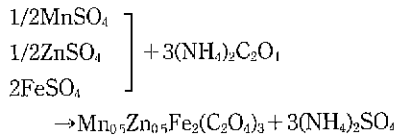
Ferrite 분말을 공업적으로 제조하기 위하여 일반적으로 적용되고 있는 방법은 금속 산화물, 금속 탄산염 또는 금속 수산화물 등의 금속 화합물을 제조하고자 하는 성분조성에 맞도록 혼합하고 하소, 분쇄하여 분말을 제조하는 고상반응법이 있다<sup>1)</sup>. 그러나, 이 방법은 ball mill에 의한 혼합, 분쇄 과정에서 각각의 성분화합물에 대한 최적 분쇄시간이 일정치 않아 입도분포가 넓어지고, 조성이 불균일하게 되어 분말특성 및 소결특성이 좋지 못하다. 또한 milling media의 마모에 의한 불순물의

혼입으로 소결시에 불균일한 결정립의 성장이 발생하거나 불순물 원자에 의한 자기적 성질의 열화가 발생한다<sup>2)</sup>.

위와 같은 고상반응법의 단점을 보완하기 위하여 습식법에 의한 분말합성법이<sup>3,5)</sup> 연구되고 있다. 공침법은 금속염의 수용액을 암모니아 등의 알칼리로 중화시켜 미세한 입자로 공침시킨 후, 침전물을 모액으로부터 여과하여 분리하고 세척, 건조, 하소의 공정을 거쳐 분말을 제조하는 방법이다. 침전제로 NaOH를 사용할 때는 침전물이 강한 응집체로 얻어지며 나트륨(Na)이 잔존하여 물성에 나쁜 영향을 미친다. NH<sub>4</sub>OH의 경우는 얻어지는 침전물이 미세하기는 하지만 hard agglomerate를 형성

하여 하소후의 분말 분쇄에 어려움이 있고 침전제 수용액의 악취가 심하다<sup>6,7)</sup>.

본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위하여 침전제로써 수산암모늄을 사용하여 soft agglomerate를 형성시켜 분쇄 특성을 개선할 수 있는 방법을 택하였으며, 금속황산염(sulfate)을 적당한 mole비로 섞어 수용액을 만든 다음 수산 암모늄용액을 첨가하여 다음의 반응식과 같이 중화공침시켜 고순도 MnZn ferrite 분말을 합성하였다.



## 2. 실험방법

MnZn ferrite는 Mn, Zn, Fe원자의 혼합비에 따라 다양한 조성을 가질 수 있으나, 본 연구에서는 적정공침반응을 구명하기 위하여, Mn : Zn = 50 : 50인 ( $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ )를 제조하였다. 금속 양이온 공급제로서 일본 Wako사의 특급시약  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였고, 공침제로 동사의  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (ammonium oxalate)를 사용하였다.

목표 조성에 맞도록 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M의 금속황산염 혼합 수용액을 만들었다. 침전제인 수산암모늄용액은 금속황산염 혼합 수용액과의 당량비가 1.1 : 1, 1.2 : 1, 1.3 : 1이 되도록 용액을 만들었다. 공침반응조에 침전제 용액을 담고 2000 rpm으로 교반하며 금속황산염을 적하하였고, 이때 반응온도는 25°C, 60°C, 95°C로 조절하였으며 반응시간은 30분으로 일정하게 하였다.

공침반응에서 중요한 실험 변수인 반응온도, 황산염 용액농도, 당량비가 공침반응에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 실험계획법을 도입하였으며, 공침반응에 의해 석출된 침전물은 #42여과지를 사용하여 진공여과하여 증류수로 세척한 후 105°C에서 건조시켰다. 900°C에서 1시간 하소열처리한 후 공침 반응조건 변화에 따른 수율을 측정하였다. 공침반응조건에 따른 금속이온 여과 손실은 여과여액을 원자흡광분석법에 의하여 분석하였으며, 반응수율은 여과된 침전물을 900°C에서 1시간 동안

하소열처리한 후 평량하여 계산하였다.

중화공침반응 실험에서 얻어진 적정조건에서 합성된 건조 분말에 대한 하소 조건을 선정하기 위하여 600°C, 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C에서 각 1시간, 2시간, 3시간 동안, 300°C, 500°C, 1100°C, 1200°C에서 각 1시간 동안 supper kanthal furnace(Swedish Furnace Co.제 model SF-2)를 사용하여 10°C/min로 하소온도까지 승온하고 규정된 시간동안 유지하여 하소열처리를 수행하였다.

하소분말의 분쇄는 batch attritor(Union Press Co., model 0-1)를 사용하여 수행하였다. 공침 조건에 따른 침전 분말의 화학성분은 원자흡광분석기(IL Co. model 251)로 여액을 분석하여 환산하였으며, 침전 분말의 입도분포는 laser를 이용한 입도분석기(CILAS Co. model 715), 주사전자현미경(SEM, Akashi Co. model DS 130)을 사용하여 침전 입자 크기 및 형상을 관찰하였다. 열적 특성은 시차열 중량분석기(DT-TGA, Rigaku model high temp. type)로 10°C/min의 승온속도로 1350°C까지 측정하였다. 결정상 변화는 회절 X선 분석기(XRD, Phillips Co. model pw 1710)으로 분석하였으며 Cuka, 40 KV, 20 mA, full range 2000CPS, 4°/min.의 조건으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

공침반응의 수율을 측정한 결과는 Table 1과 같으며 반응조건에 따라 91.9%에서 98.1%까지 변하였으나, 전체적으로 90% 이상의 높은 수율을 나타내었다. 반응 생성물의 수율은 Fig. 1과 같이 통계적 분석을 행한 결과<sup>8,9)</sup> 반응온도에 따른 영향은 없었으나 금속황산염의 농도와 침전제/황산염의 당량비는 크게 영향을 미치며 금속황산염의 농도를 증가시킬수록, 당량비를 1.1 : 1로 낮출수록 수율이 높아졌다. 한편 금속황산염의 농도가 클 때는 당량비의 영향이 적지만 농도가 낮을 때는 당량비의 영향이 크게 나타났다. 이와 같은 현상은 농도가 높으면 반응속도가 빨라지고 핵 생성량이 많아져 입자간의 응집등에 따른 입자 성장이 빠르기 때문이며, 농도가 낮을 때는 반응속도가 느리고 당량비 증가에 따라 여분의 음이온( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{COO}^{2-}$ )농도가 증대되어 침전 반응의 역반응이 일어나 일부 생성된 핵의 성장만 일어나고 핵 생성이 방해를 받기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 수행한 반응조건에서 공침반응의 수율을 높이기 위한 적정 반응조건은 금속 황산염 용액농도 0.3 M, 당량비 1.1 : 1의 조건이었다.

침전 반응조건에 따라 여액중에 잔류되어 있는 각 금속

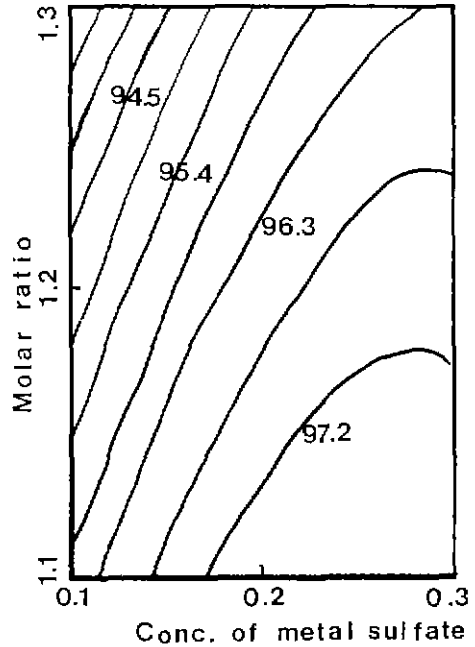
**Table 1.** Production Yield of MnZn Ferrite Powder Depending on the Co-precipitation Condition

Temp. (°C)	Conc. (M)	Molar ratio	Pwt (g)	Lwt (%)	Twt (g)	Yield (%)
25	0.1	1.1	26.67	57.89		95.24
		1.2	26.72	58.39	11.792	94.11
		1.3	26.35	58.60		92.51
	0.2	1.1	54.85	58.23		97.14
		1.2	55.01	58.58	23.584	96.61
		1.3	55.24	59.04		95.94
	0.3	1.1	82.50	58.06		97.81
		1.2	81.91	58.22	35.376	96.74
		1.3	81.86	58.53		95.96
60	0.1	1.1	26.90	57.44		97.09
		1.2	27.03	58.09	11.792	96.07
		1.3	26.00	58.33		91.88
	0.2	1.1	54.91	58.13		97.48
		1.2	54.78	58.50	23.584	96.39
		1.3	54.51	58.66		95.55
	0.3	1.1	81.91	57.93		97.41
		1.2	82.47	58.39	35.376	97.00
		1.3	81.02	58.11		95.94
95	0.1	1.1	26.57	57.37		96.05
		1.2	25.93	57.64	11.792	94.15
		1.3	26.32	57.82		94.15
	0.2	1.1	54.00	57.95		96.28
		1.2	54.76	58.42	23.584	96.54
		1.3	54.65	58.43		96.35
	0.3	1.1	82.74	58.07		98.07
		1.2	82.46	58.34	35.376	97.11
		1.3	81.80	58.29		96.45

\*Yield(%) =  $Pwt \times (1 - Lwt/100) / Twt \times 100$   
 \*\*Pwt = Weight of precipitate, Lwt = Weight loss after calcination, Twt = Theoretical weight

이온을 원자흡광분석법으로 분석한 결과는 Table 2와 같으며, 각 금속이온의 용해 손실정도는  $Fe \gg Mn > Zn$ 의 순이다.

공침반응후 여액중의 Mn이온량은 반응조건에 따라  $6.6 \times 10^{-6}$ 에서  $43.3 \times 10^{-6}$ 까지 변화였고, 이 결과를 통계적으로 분석한 결과 금속황산염의 농도와 반응온도에 의해 크게 영향을 받고 당량비에서도 약간 받는 것으로 나타났다. 용액농도가 낮을 때에는 반응온도에 크게 좌



**Fig. 1.** Response surface plotting of production yield depending on conc. of the mixed metal sulfate Vs molar ratio of  $(NH_4)_2C_2O_4$ /metal sulfate.

우되며, 반응온도가 높을수록 Mn이온 용해손실이 많아졌다. 농도가 높아지면 온도의 영향을 적게 받는 것을 볼수 있고 저온에서는 농도에 무관하게 나타났다.

침전 여액에서 분석된 Zn이온은 반응조건에 따라  $1.2 \times 10^{-6}$ 에서  $2.78 \times 10^{-6}$ 까지 변화였고, 당량비가 크게 영향을 미치며 황산염의 농도, 반응온도도 영향을 끼치는 것으로 나타났다. 반응온도가 60°C를 정점으로 높아지거나 낮아질때 Zn이온 용해손실이 적어지며, 당량비는 낮을수록, 용액 농도는 증가할수록 Zn이온 용해손실이 적어진다.

Fe이온은 반응조건에 따라  $11 \times 10^{-6}$ 에서  $56 \times 10^{-6}$ 까지의 범위를 가졌으며, 이 결과를 통계적으로 분석한 결과 금속황산염의 농도가 영향을 미치며 반응온도, 당량비는 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다. 농도가 클수록 반응온도나 당량비의 영향은 없으며 저농도 일수록 각각의 영향이 커지며 Fe이온의 용해손실은 증가하였다.

공침반응조건에 따른 분말의 형상 및 입자 크기를 SEM으로 관찰한 결과는 Fig. 2와 같다. 전체적인 분말의 형상은 직육면체의 왜곡된 형태이며 입자의 크기는 합성조건에 따라 평균입경이 5 μm에서 30 μm 정도로 변

Table 2. Dissolved Metal Ion in Filtrate ( $\times 10^{-6}$ )

Temp. (°C)	Conc. (M)	Molar ratio	Mn	Zn	Fe
25	0.1	1.1	6.6	3.6	19.7
		1.2	6.6	5.2	25.4
		1.3	15.3	11.6	38.6
	0.2	1.1	4.9	1.2	10.7
		1.2	4.9	3.1	14.5
		1.3	10.7	8.3	21.4
	0.3	1.1	9.8	1.6	10.5
		1.2	8.6	3.7	11.5
		1.3	11.2	7.5	14.8
60	0.1	1.1	35.3	3.7	27.9
		1.2	14.6	6.4	25.4
		1.3	43.3	27.8	56.2
	0.2	1.1	10.7	6.1	14.2
		1.2	14.7	14.4	20.6
		1.3	20.6	22.9	23.1
	0.3	1.1	10.9	10.9	12.0
		1.2	9.1	9.1	12.8
		1.3	15.7	15.7	15.0
95	0.1	1.1	21.5	25.5	23.1
		1.2	37.5	37.5	52.9
		1.3	35.2	35.2	40.6
	0.2	1.1	21.5	21.5	23.1
		1.2	16.7	16.7	19.1
		1.3	24.9	24.9	23.4
	0.3	1.1	13.2	13.2	13.1
		1.2	18.1	18.1	18.4
		1.3	22.2	22.2	18.3

화하였다. CILAS 입도분석기에 의한 평균입경은 SEM에 의한 것보다 약간 큰 것으로 나타났는데 이는 CILAS 입도분석기로 분석할 때 입자간에 agglomerate가 발생한 것으로 생각된다. 입도분석기에 의한 입도분석결과 입자크기는 7.2  $\mu\text{m}$ 에서 31.6  $\mu\text{m}$ 까지 변화했고 입자크기에 미치는 합성조건의 영향을 통계적으로 분석한 결과 반응온도, 금속 황산염 용액 농도, 당량비가 공침물의 입자 크기에 모두 큰 영향을 끼치는 것으로 나타났으며 반응온도가 증가할수록, 반응농도가 클수록, 당량비가 증가할수록 평균입자 크기는 증가하였다(Fig. 3).

이상과 같은 공침반응의 수율, 각 금속이온의 용해손실, 입자 크기 및 분포를 고려할 때 최적 공침반응조건은 반응온도 25°C, 금속황산염의 용액농도 0.3M. 침전제와

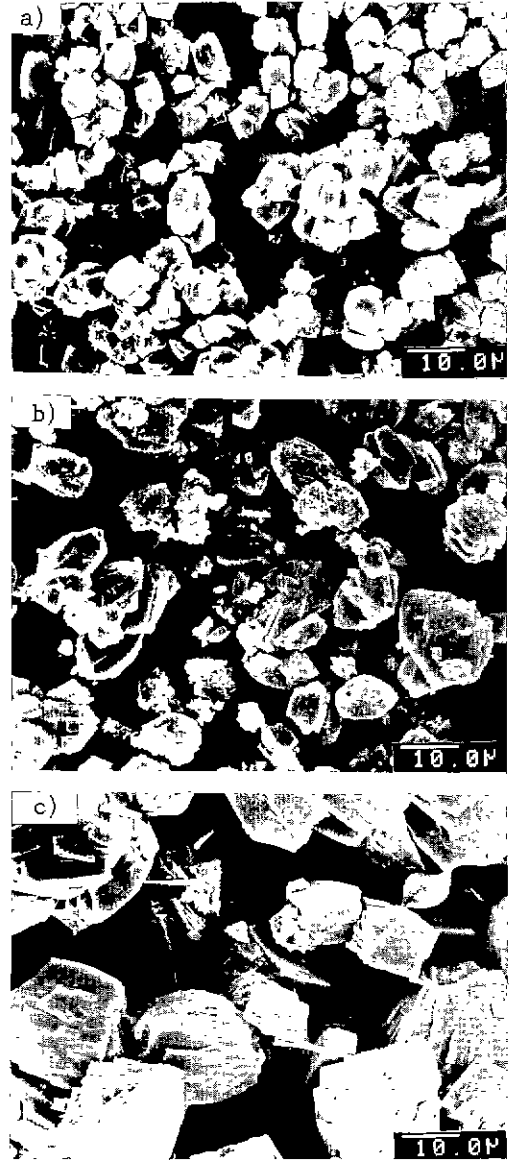


Fig. 2. SEM microphotographs of coprecipitated powder.

Conditions	(a)	(b)	(c)
Reaction temp.	25°C	25°C	95°C
Concentration of metal sulfate	0.1 M	0.3 M	0.3 M
Molar ratio	1.3 : 1	1.1 : 1	1.3 : 1

금속황산염의 당량비 1.1 : 1의 조건으로 생각되어진다.

침전 분말의 DT-TGA분석결과는 200°C ~ 300°C 사이에서 흡열반응과 발열반응이 연속적으로 일어나며, 이때

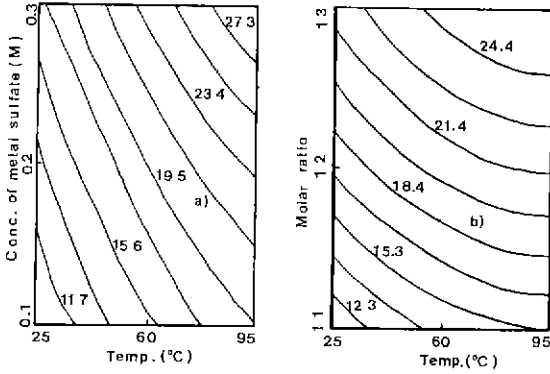


Fig. 3. Response surface plotting of median particle size depending on the reaction temp. Vs conc. of the mixed metal sulfate (a), the reaction temp. Vs molar ratio of  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ /metal sulfate (b).

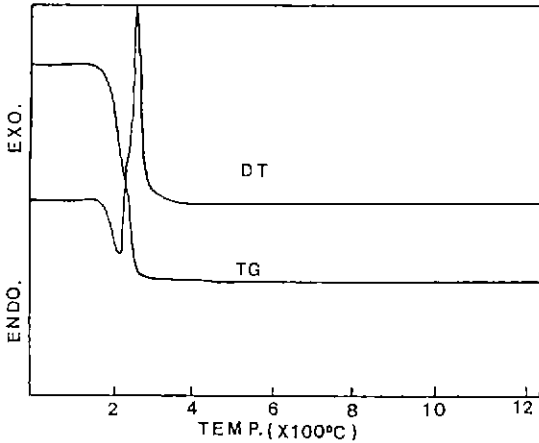


Fig. 4. DT-TGA result of coprecipitated powder.

중량감소가 일어난다. 흡열 peak는 부착수분의 증발과 수산화물의 분해에 기인하며, 수산기의 분해시  $\text{CO}_2$ 와  $\text{CO}$ 가 발생하며 흡열반응이 일어난다 또한  $\text{CO}$ 가  $\text{CO}_2$ 로 동시에 산화되는데 이 산화에 의해 발열 피크가 나타나는 것으로 확인되며,  $400^\circ\text{C}$  이상에서는 열적변화가 일어나지 않는 것으로 확인되었다(Fig. 4).

한편  $\text{NaOH}$ 만을 침전제로 할 경우에는  $300^\circ\text{C}$  부근의 결정수 탈수와  $1200^\circ\text{C}$  에서의 3.5% 질량감소 등을 나타내는 것으로 보고되고 있다<sup>10)</sup>.  $1200^\circ\text{C}$  부근의 질량감소는 알카리원소의 손실에 기인하는 것으로 본 연구에서는 이러한 현상을 찾아볼 수 없어 알카리 성분이 없는 고순도 분말임을 예측할 수 있었다

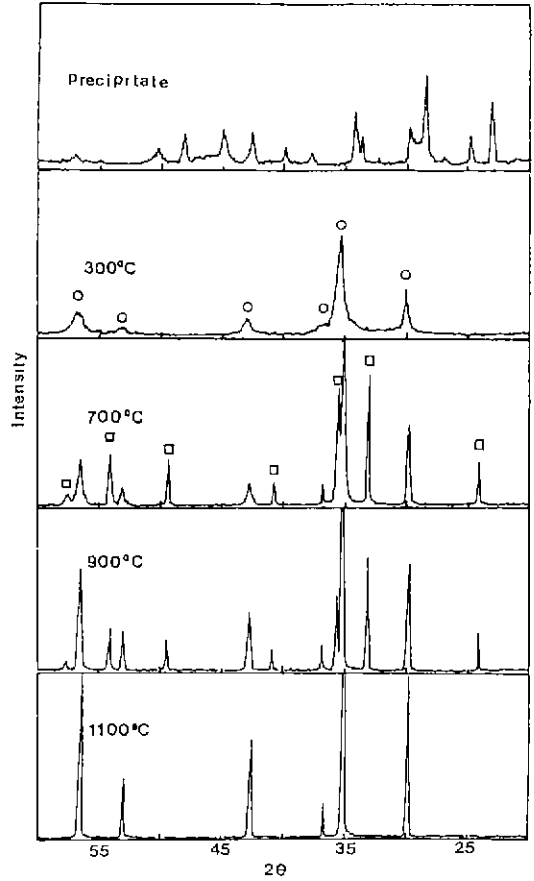


Fig. 5. XRD patterns of calcined powder.

○: spinel □: hematite

침전분말과  $300^\circ\text{C}$  에서  $1200^\circ\text{C}$  까지의 온도에서 하소한 분말의 XRD 분석결과는 Fig. 5와 같다. 침전상태의 분말은 공침반응조건에 관계없이 금속 수산화물 단일상으로 구성되어 있었다. 한편  $\text{NaOH}$ 를 침전제로 사용한 연구<sup>10,11)</sup>에서 얻어진 침전 분말의 경우에는 반응조건에 따라 spinel 단독 또는, spinel과 hematite 공존 상태로 밝혀지고 있어, 본 연구와 차이를 나타내고 있다.  $300^\circ\text{C}$  에서 열처리 할 경우에 spinel 단일상으로 변화했으나, 하소온도가 상승함에 따라 spinel상의 peak 모양은 sharp해지고 intensity는 증가하는 반면 hematite상으로 일부 분해되었다. 그러나  $900^\circ\text{C}$  이상의 하소온도에서는 hematite상은 점차 소멸되어  $1100^\circ\text{C}$  이상에서는 spinel 단일상으로 상변화하였다. 따라서  $300^\circ\text{C}$  하소온도에서 생성된 spinel상은 준안정상으로 생각된다. 고상반응법에 의한 연구결과와  $\text{NaOH}$ 를 침전제로 사용한 공침법 연구 결과

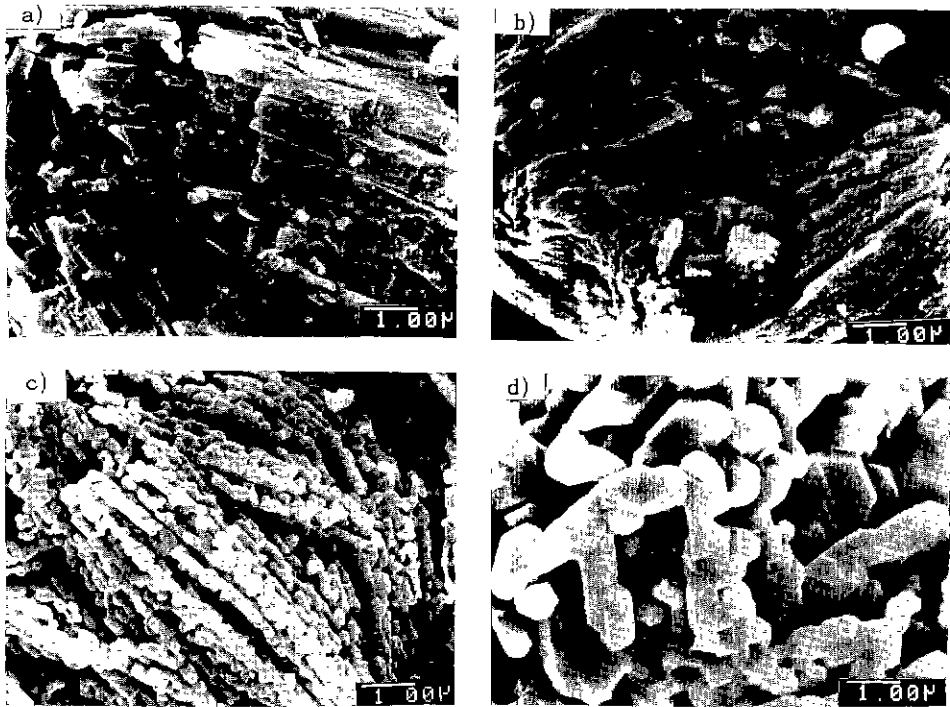


Fig. 6. SEM microphotographs of calcined powder at different calcination temperature. (a) 300°C (b) 600°C (c) 800°C (d) 1000°C

에서는 하소열처리에 의하여 stable한 spinel 단일상으로 변태하기 위해서는 1200°C 나 1250°C 까지 가열하여 하소열처리를 수행하여야 한다. 그러나 본 연구결과에서 합성한 분말은 이들에 비해 100°C ~150°C 정도 낮은 온도에서 하소하여도 spinel 단일상으로 변태하는 이소결성 분말임이 확인되었다.

하소열처리된 분말의 형상을 SEM으로 관찰한 결과는 Fig.6과 같다. 300°C 에서 하소한 분말의 형태는 탈수, 탈탄산에 의해 crack이 발생하였으며, 600°C 로 하소온도가 상승되면 1차 입자크기가 수십 nm 정도로 분해됨을 알 수 있다. 하소온도가 증가할수록 1차 입자크기는 계속 증가하며 800°C 에서는 0.24 μm, 1000°C 에서는 0.9 μm, 1100°C 에서는 1.8 μm, 1200°C 에서는 4 μm 정도로 급격히 증가하였다.

하소온도에 따른 하소분말의 비표면적의 변화는 Fig.7에 나타냈다. 공침분말상태에서의 비표면적은 3.6 m<sup>2</sup>/g 이었으나, 300°C 에서 하소열처리한 후 분말의 비표면적은 최대값인 127.4 m<sup>2</sup>/g까지 증가 후 급격히 감소하였다. 700°C 이상에서는 완만히 감소하다가 1100°C 이상에서는 완만한 증가를 나타내고 있다. 300°C 부근에서 비표

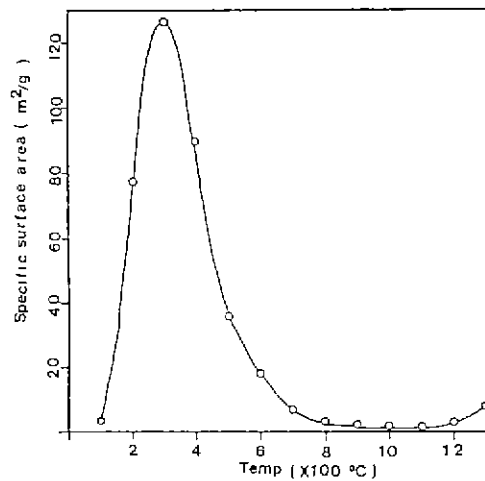


Fig. 7. Change of specific surface area depending on calcination temperature (1 hour).

면적의 급증은 DT-TGA 결과 및 SEM에 의한 입자형상 변화에서 보이는 바와 같이 수산염이 분해하면서 입자표면이 갈라지기 때문이라고 생각된다. 하소온도가 증

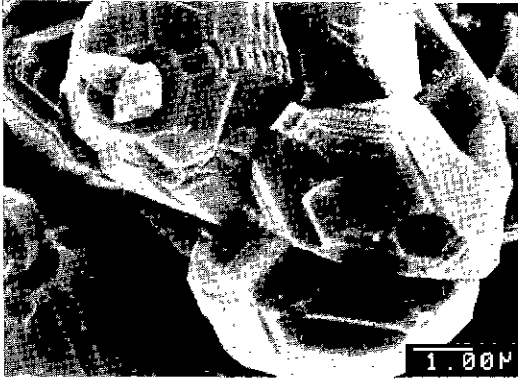


Fig. 8. SEM microphotographs of calcined powder at 1200°C.

가할수록 활성화된 1차 입자는 급격한 입자성장이 일어나게 되어 비표면적은 급격히 감소하는 것으로 생각된다. 1200°C 이상 하소온도가 상승하면 grain growth가 일어나지만, Fig. 8과 같이 입자표면에 많은 요철이 생성됨에 따라 다시 비표면적이 완만히 증가하는 것으로 생각된다. 한편 하소온도 600°C 부터 1000°C 까지 하소시간을 1시간, 2시간, 3시간으로 변화시켰을 때 비표면적은 Fig. 9와 같이 하소시간이 길어질수록 비표면적이 적어졌다.

#### 4. 결 론

수산화모늄을 침전제로 사용하여 금속황산염의 침전 반응에 의해 MnZn ferrite 분말 제조반응을 확립하기 위해 반응온도를 25°C, 60°C, 95°C, 금속황산염의 농도를 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M, 수산화모늄과 금속황산염의 당량비를 1.1 : 1, 1.2 : 1, 1.3 : 1로 변화시키며 제조된 공침 분말들의 특성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 반응생성물의 수율을 높이고, 각 금속이온의 손실을 줄이며, 평균입경을 고려한 적정 반응조건은 반응온도 25°C, 금속황산염 농도 0.3 M, 침전제와 황산염의 당량비를 1.1 : 1로 할 때이었다.
- 2) 적정 반응조건에서의 반응수율은 97.6%로 높았다.
- 3) Spinel상으로 완전히 상전이하는 온도는 다른 제조방법에 비해 100~150°C 정도 낮은 1100°C 이었다.

#### 감사의 글

본 연구는 90년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Mini-

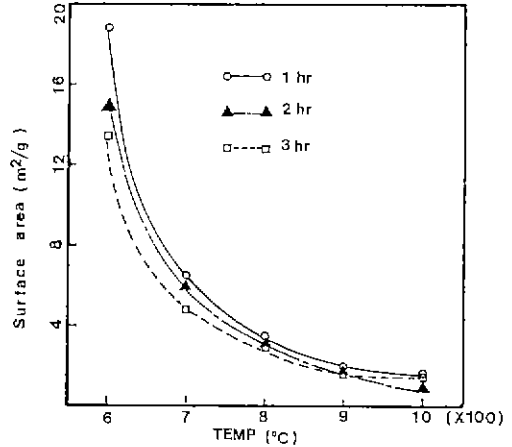


Fig. 9. Change of specific surface area depending on calcination temperature and time.

stry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. 千葉 明, 木村 修, "Mn-Zn フェライトの生成反應に關する 研究," 粉體および 粉末 冶金, **31**(3), 75 (1984).
2. T. Yamaguchi, "Effect of Powder Parameters on Grain Growth in Mn-Zn Ferrite," *J. Am. Cer. Soc.*, **47**(3), 131 (1964).
3. H. Robinsons, "The Preparation of Mn-Zn Ferrites by Co-precipitation," *Proc. I.C.F.*, **7** (1980).
4. C.E. Li, H.Y. Yi, and Z.W. Yin, "Preparation of Active Powders for Electronic Ceramics by Alcohol Dehydration of Citrate Solution," p. 593 in *Ceramic Powders*, Edited by P. Vincenzini, Elsevier, Amsterdam (1983).
5. Su-il Pyun, Seunghyun Chang and Younjae Shim, "Permeability and Temp. Dependence of Permeability in Co<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> Doped Mn-Zn Ferrites," *Am. Cer. Soc. Bull.*, **64**(4), 585 (1985).
6. 平賀 貞太郎, 奥谷 克伸, 尾島 輝彦, フェライト, p. 37 (1986).
7. Ken Hirota and Osamu Inoue, "Sodium Doped MnZn Ferrites Microstructure," *Am. Cer. Soc. Bull.*, **66**(12), 1755 (1987).
8. 朴聖炫, 현대실험계획법, 575 (1986)
9. 朴聖炫, 응용실험계획법, 133 (1990).
10. 고응선, "공침법으로 제조한 Mn<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 분말제조와 소결특성," 인하대학교 대학원 석사학위 논문 (1989).
11. 최병우, "공침법에 의한 Mn<sub>0.51</sub>Zn<sub>0.49</sub>Fe<sub>2.05</sub>O<sub>4</sub> 분말제조와 소결특성," 인하대학교 대학원 석사학위 논문 (1984).