

알콜 脫水法에 의한 Mn-Zn Ferrite의 粉體合成

이대희 · 신호순 · 이병교
경북대학교 무기재료공학과
(1995년 2월 28일 접수)

Synthesis of Mn-Zn Ferrite by Alcoholic Dehydration

Dae-Hee Lee, Hyo-Soon Shin and Byung-Kyo Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungpook Nat. Univ.

(Received February 28, 1995)

요 약

공침법의 일종인 알콜탈수법에 의해 Mn-Zn ferrite 분체를 합성하는데 있어 citrate/formate 수용액의 농도와 하소온도가 분체특성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. 900°C에서 1시간 동안 하소한 분체의 입자 크기는 citrate/formate 수용액의 농도가 증가할수록 감소하였으며, 출발 조성으로부터의 벗어남도 감소하였다. 그리고 전 농도 구간에서 응집 입자의 생성이 관찰되었다. 0.4M 농도 조건에서 합성한 분체의 상생성 경로는 $(ZnFe_2O_4 + \alpha-Fe_2O_3)_{600^\circ C} \rightarrow (Mn, Zn)Fe_2O_4 + \alpha-Fe_2O_3)_{800^\circ C} \rightarrow (Mn, Zn)Fe_2O_4)_{1200^\circ C}$ 로 추정되었다.

ABSTRACT

The effects of citrate/formate solution concentration and calcining temperature on Mn-Zn ferrite powder characteristics in the alcoholic dehydration method were investigated. In the whole solution concentrations, agglomerates of fine particles ($<0.3 \mu m$) were obtained after calcining at 900°C. Both primary particle size and the compositional shift of calcined powders decreased with increasing citrate/formate solution concentration. Reaction sequence of the precipitates prepared with 0.4M citrate/formate solution conjectured, $(ZnFe_2O_4 + \alpha-Fe_2O_3)_{600^\circ C} \rightarrow (Mn, Zn)Fe_2O_4 + \alpha-Fe_2O_3)_{800^\circ C} \rightarrow (Mn, Zn)Fe_2O_4)_{1200^\circ C}$

Key words: Alcoholic dehydration, Co-precipitation, Agglomeration, Reaction sequence

1. 서 론

Mn-Zn ferrite는 Cu-Zn ferrite나 Ni-Zn ferrite 등에 비하여 전기 비저항은 낮으나, 초투자율과 포화자화값 크고 우수한 온도 의존성 등으로 인하여 2 MHz 이하의 주파수 대역에서는 가장 특성이 좋은 soft ferrite 재료이다^{1,2)}.

최근 각종의 전자 및 통신기기가 소형·경량화 및 고기능화됨에 따라 회로의 사용 주파수가 갈수록 고주파화되고 있으며, 이에 부응하여 보다 높은 주파수에서 투자율이 높고 코어손실이 적은 재료의 개발이 요망되고 있다.

알콜탈수법에 의한 세라믹스 분체제조는 금속 양이온을 함유하는 citrate/formate 수용액을 흡수능이 뛰어난 알콜에 적하 또는 분무하여 알콜의 탈수반응에 의해

용액의 과포화도를 증가시켜 용질 이온들을 침전시키는 방법이다. 이 합성법은 고순도 미립이고 화학 조성이 균일한 분체를 합성할 수 있다고 보고되어 있다^{3,4)}.

공침법에 의한 세라믹스 분체합성은 과포화도의 증가에 의한 용질 이온들의 석출에 따른 침전 과정으로 진행된다므로 용매에 대한 용질 이온들의 농도가 침전물 생성 과정과 합성된 분체의 특성에 영향을 미치는 중요한 인자로 작용하게 된다⁵⁾. 즉, 일반적인 공침법에 있어서 용액의 농도를 변화시키게 되면 침전반응 과정에서 반응에 참여하는 용질 이온의 수가 달라지며, 침전액의 수와 침전 입자의 크기 등도 영향을 받게 되어 결과적으로 합성된 분체의 조성, 입자 크기 및 상생성 정도 등에도 영향을 미치게 된다.

본 실험에서는 이러한 점에 착안하여 알콜탈수법에 의한 Mn-Zn ferrite 분체 제조시에 수용액 농도가 합성

분체의 특성에 미치는 영향을 조사하여 최적의 농도 조건을 찾고자 하였다. 즉, citrate/formate 수용액의 농도를 변화시켜 얻은 침전물을 다양한 온도로 열처리하여 각 조건에서 만들어지는 중간 생성물과 최종 합성 분체의 특성을 비교 분석하고, 스페넬상의 생성 반응 경로를 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 공침법의 일종인 알콜 탈수법으로 조성식 $(Mn_{0.5}Zn_{0.46})Fe_2O_4$ 의 Mn-Zn ferrite 분체를 합성하고자 하였다. 이때 용액의 농도 변화가 합성 분체의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 citrate/formate 수용액의 농도를 각각 0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4M로 변화시켰다. 본 실험에서의 용액 농도는 용매에 대한 용질 양이온의 mole 농도를 나타낸다.

2.1. 분체합성

출발 물질로 시약급의 ferric citrate와 Mn_3O_4 , ZnO를 사용하였으며, 액체 시약으로는 시약급의 ethyl alcohol, 암모니아수 및 formic acid를 사용하였다. Fig. 1에 분체 합성의 실험 공정을 간략히 나타내었다.

2.1.1. 용액 제조

Ferric citrate를 암모니아 수용액에 녹여 citrate 수용액을 만들었다. 이때 온도는 100°C를 유지하면서 교반하여 clear solution이 되도록 하였다. Mn_3O_4 와 ZnO를 동일한 방법으로 formic acid 수용액에 녹여 formate 수용액을 만들었다. Clear solution이 된 두 용액을 교반하여 완전 혼합 용액이 되게 하였다.

예비 실험을 통하여 각각의 용매 비율은 증류수 : 암모니아수 = 7 : 1 및 증류수 : formic acid = 2 : 1로 정하여 혼합 용액의 pH를 2.5로 고정하였으며, 혼합 용액의 농도가 각각 0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4M이 되도록 전체 용매의 양을 변화시켰다.

2.1.2. 분무

혼합 용액을 이류관 노즐(two-flow nozzle)을 이용하여 부피비 15배의 ethyl alcohol에 분무하였다. 분무 gas로는 질소를 사용하였으며, 유량은 15 l/min로 하였다.

2.1.3. 여과, 건조, 유기물 분해

분무후 반응에 의해 얻어진 침전물을 감압여과 하여 100°C에서 12시간 동안 충분히 건조시켜 수분을 완전히 제거하였다. 유기물 분해는 600°C/hr로 승온하여 300°C에서 5시간 동안 행하였다.

2.1.4. 하소

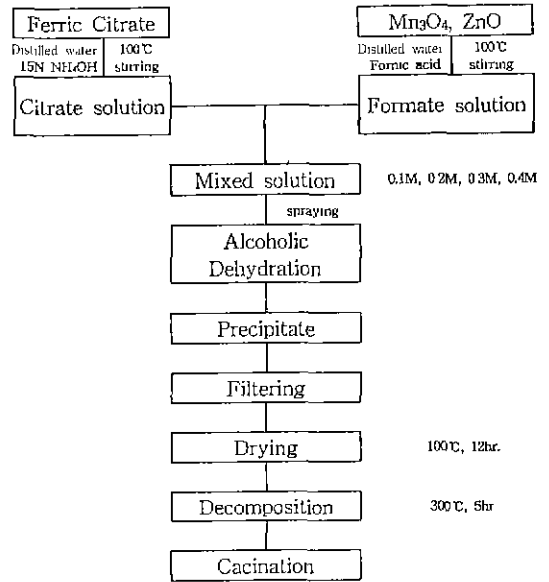


Fig. 1. Schematic of experimental procedure for powder synthesis.

유기물 분해가 끝난 각 농도 조건의 분체를 Mn-Zn ferrite의 일반적인 산화물 혼합법에서의 하소 온도와 같은 900°C에서 1시간 동안 반응시켰다. 승온속도는 300°C/hr로 일정하게 유지하고 하소 후는 로냉하였다. 0.4M 농도의 용액으로부터 합성한 분체를 이용하여 공기 분위기에서 하소 온도를 300~1200°C로 변화시키면서 1시간 동안 반응시켰으며, 이때의 승온 속도는 300°C/hr로 일정하게 유지하였다. 하소 후는 로냉하였다.

2.2. 특성평가

분체의 입도 분석 및 입자 형상 관찰은 원심 침강형 입도 분석기(SHIMADZU Co. SA-CP3)와 SEM(JEOL. JSM-5400)으로 행하였으며, 중간 생성물과 최종 합성 분체의 화학적인 구조 해석을 위하여 FT-IR(MATTSON, GALAXY6030E) 분석을 하였다. 시료의 열분석에는 TG/DTA(RIGAKU, TG8100)를 사용하였다. 합성 분체의 상분석과 격자상수 계산 및 조성 분석은 XRD(MAC, M 03XHF)와 XRF(SCHMADZU, VF320H)로 행하였다.

3. 결과 및 토의

Fig. 2는 0.4M 농도의 용액으로 분체를 합성하는 과정에서 만들어지는 중간 생성물들을 FT-IR 분석한 결과이다. 건조된 침전물에서 보여지는 1600 cm^{-1} 과 1390

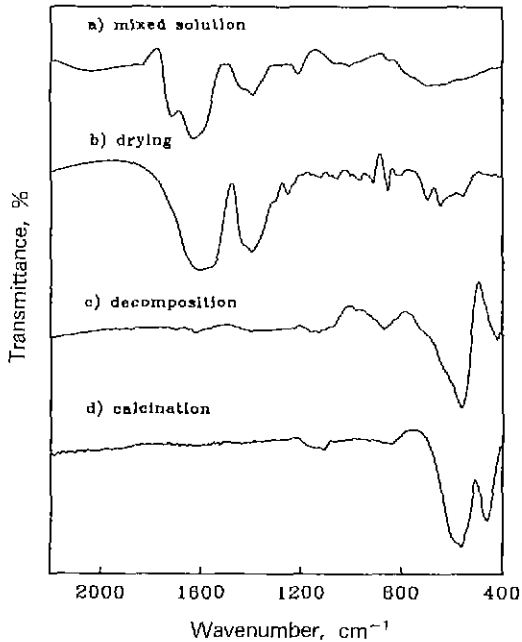


Fig. 2. FT-IR spectra of samples prepared at each synthesis stage.

cm⁻¹ 부근의 흡수 밴드는 유기물에 포함된 C-O 및 C-H bond의 진동에 의한 흡수 밴드이다. 그리고 유기물 분해시에 나타나는 560 cm⁻¹ 부근의 흡수 밴드는 스피넬 구조의 4면체 그룹의 tetrahedral cation M_t-O bond에서의 신축 진동에 의한 것이며, 430 cm⁻¹ 부근의 흡수 밴드는 스피넬 구조의 8면체 그룹의 octahedral cation M_o-O bond에서의 신축 진동에 의한 것으로서 이들은 스피넬 결정 구조의 특성 밴드를 나타낸다⁶⁾. 900°C에서 1시간 동안 하소 공정을 거친 분체의 경우에는 유기물 분해시의 스펙트럼과 유사한 경향을 보이고 있으나 8면체 group의 신축 밴드의 이동이 관찰되며, transmittance가 2% 미만으로 감소하였다. 스펙트럼에서 나타난 바와 같이 혼합 용액과 건조된 침전물의 스펙트럼 패턴은 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. 이로부터 침전물의 생성은 성분 원소들의 단순한 혼합 상태에서 알콜 탈수에 의한 과포화도의 증가에 의해 진행됨을 알 수 있다. 건조된 침전물을 300°C에서 5시간 동안 가열하여 유기물을 분해했을 경우에는 1600 cm⁻¹과 1390 cm⁻¹의 흡수 밴드가 사라지고 M-O 결합에 의한 신축 밴드만 나타나게 된다. 그러나 900°C에서 1시간 동안 하소한 경우에는 M-O 신축 밴드가 이동하게 되는데 이것은 스피넬 결정 구조내에 고용되어 들어가는 금속 이온들의 농도 분포가 변화하여 금속 이온과 산소 이온간의 결합력이 변화하기

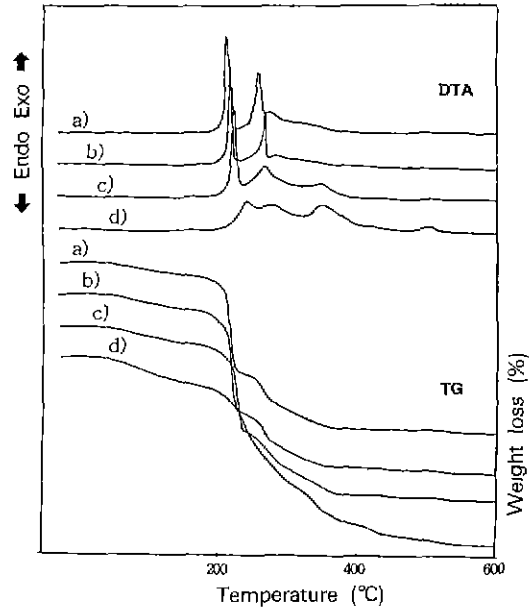


Fig. 3. DTA/TG patterns of precipitates.
a) 0.1M, b) 0.2M, c) 0.3M, d) 0.4M

때문에 생긴 것으로 보인다.

Fig. 3은 혼합 용액의 농도를 0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4 M로 변화시켜 얻은 침전물을 DTA/TG 분석한 결과이다. 240~300°C 구간에서 관찰되는 DTA 패턴상의 발열 피크와 TG 패턴의 중량 감소는 침전물내에 포함되어 있던 유기물(citrate, formate)들의 분해 과정을 나타낸다^{3,4)}. 열분해 후에는 전체적으로 52~55%의 중량 감소를 나타내었다. 용액 제조시에 포함된 유기물들의 중량을 계산해 볼 때 열분해시에 240°C 부근에서 관찰되는 발열 반응 피크와 중량 감소는 citrate의 열분해에 의한 것으로 보이며, 280°C 부근에서 나타나는 발열반응 피크와 중량 감소는 formate의 열분해에 의한 것으로 생각된다. 혼합 용액의 농도가 증가함에 따라 침전물의 열분석 결과에서 발열 피크가 완만해지고 고온 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 이것은 뒤의 Fig. 4에 나타난 것과 같이 농도가 증가할수록 침전물의 입자 크기가 증가하므로 유기물 분해반응이 완만하게 진행됨으로써 나타나는 현상이라고 생각된다. TG 분석 결과에서 중량 감소 역시 농도가 증가할수록 넓은 온도 영역에서 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 상이한 농도의 용액으로부터 제조한 침전물의 입자 형상을 관찰한 SEM 사진이다. 용액의 농도가 0.1 M에서 0.4M로 증가함에 따라 침전 입자의 크기는 증가하는 양상을 보여주고 있다. 모든 조건에서 입자의

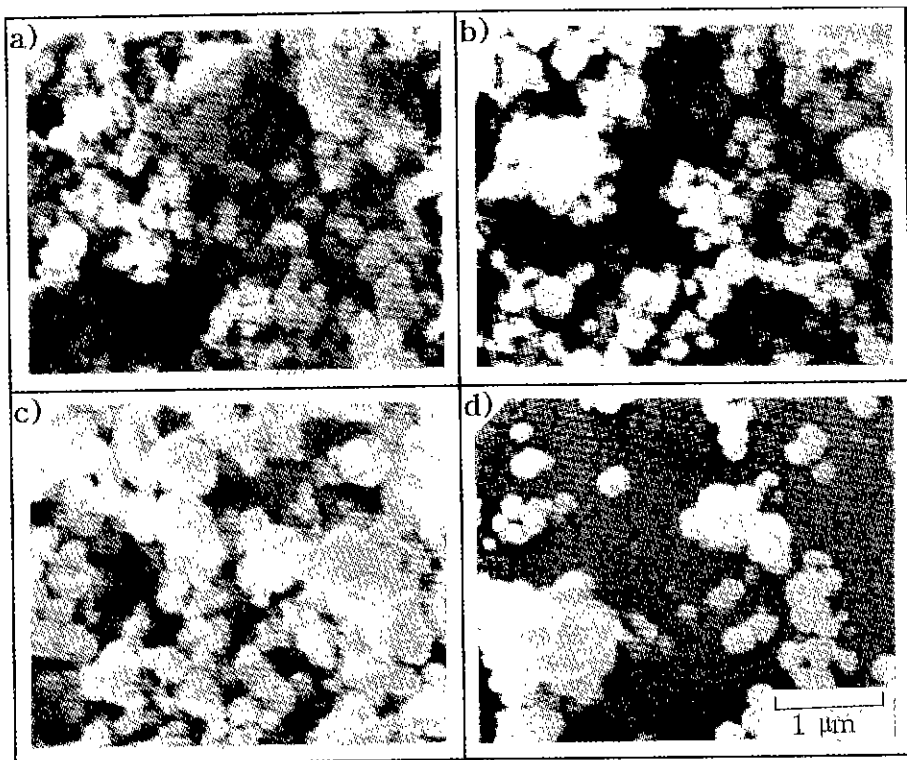


Fig. 4. SEM photographs of precipitates.
a) 0.1M, b) 0.2M, c) 0.3M, d) 0.4M

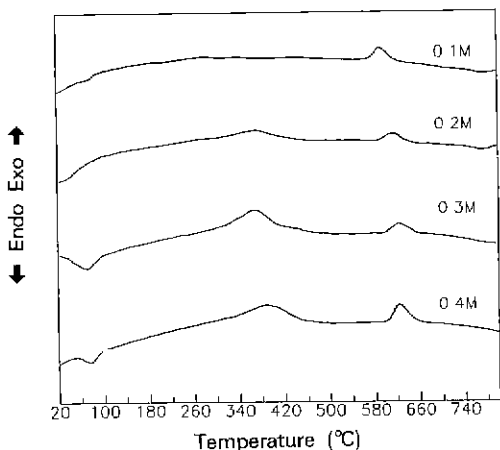


Fig. 5. DTA patterns of precipitates after the thermal decomposition at 300°C for 5 hr.
a) 0.1M, b) 0.2M, c) 0.3M, d) 0.4M

형상은 구형을 띄고 있으며, 입자들 간의 응집이 심하게 나타나고 있다. 이로부터 액적은 분무될 때의 구형 형상을 그대로 유지하면서 침전물로 바뀔 수 있다. 한편 용액의 점도가 유사할 경우 같은 분무 조건에서

분무된 액적의 크기는 거의 같으나 내부에 포함된 용매의 양은 농도가 묽을수록 많으므로 알콜 탈수에 의해 용매가 빠져나가고 난 후의 침전물의 크기는 농도가 증가할수록 큰 것으로 사료된다⁷⁾.

Fig. 5는 300°C에서 5시간 동안 유기물 분해를 한 후 각 농도 조건별로 측정된 열분석 결과이다. 저온에서 나타나는 흡열 피크는 수분의 탈착에 의한 것이고, 600°C 부근에서 관찰되는 발열반응 피크는 XRD 분석 결과(Fig. 12 참조)에 따르면 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 상전이 할 때 생겨난 것으로 보여진다⁸⁾. 농도가 증가할수록 600°C 부근의 발열 피크가 고온쪽으로 이동하는 것은 입자 크기의 증가에 의한 것이라고 생각된다.

Fig. 6은 각 농도 조건에서 유기물 분해를 한 후 얻어진 분체의 SEM 사진이다. 용액 농도에 따른 뚜렷한 입자 크기의 변화는 관찰할 수 없으며 모든 입자들이 0.1 μm 이하의 작은 입자들의 응집체로 보여진다. 이는 유기물 분해 과정에서 침전물이 더 작은 입자로 분해되어 나타난 결과이다. 이때 분해 단위는 침전반응에서 생성된 침전 핵의 크기 정도가 될 것으로 생각된다.

Fig. 7은 각 농도 조건의 침전물을 300°C로 5시간 열

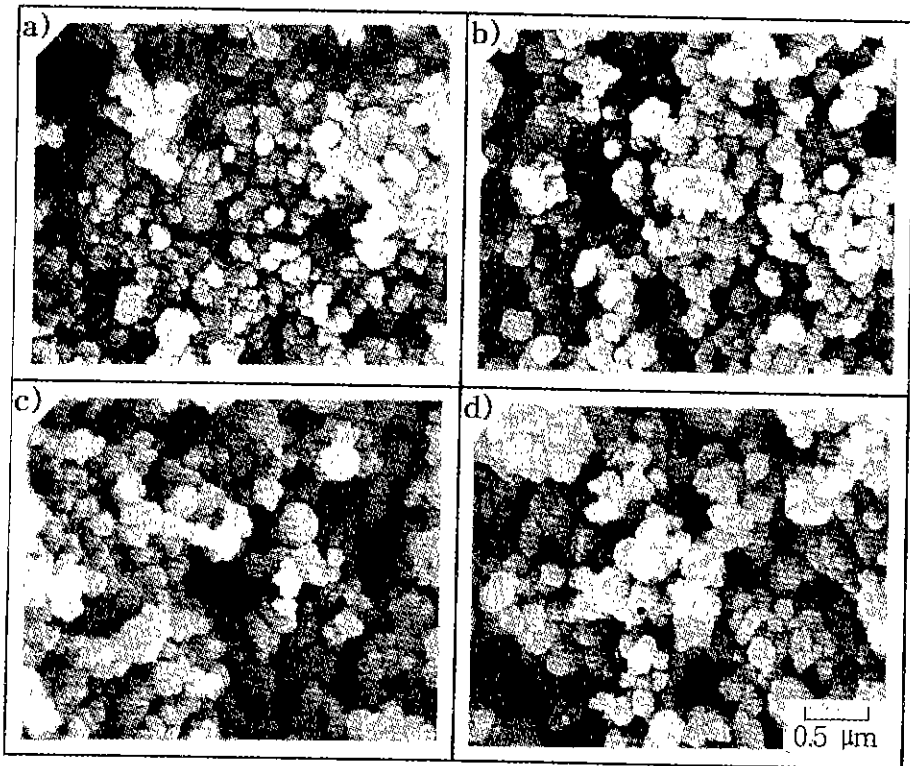


Fig. 6. SEM photographs of decomposed powders at 300°C for 5 hr.
a) 0.1M, b) 0.2M, c) 0.3M, d) 0.4M

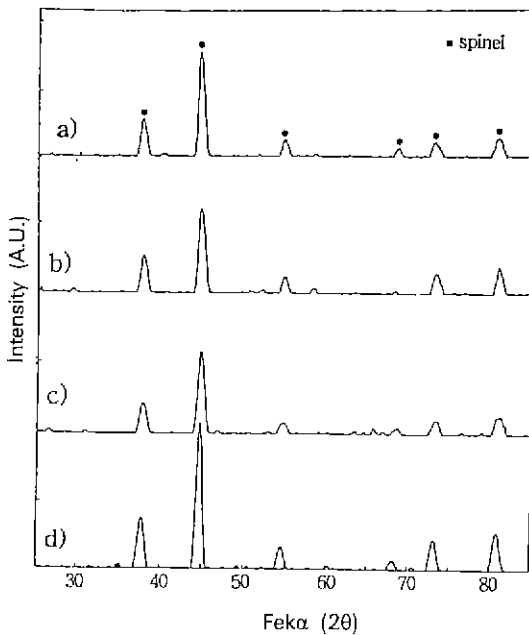


Fig. 7. XRD patterns of decomposed powders.
a) 0.1M, b) 0.2M, c) 0.3M, d) 0.4M

분해한 후의 XRD 분석 결과이다. 모든 농도 조건에서 동일하게 스피넬 단일상 피크가 보이고 있으며, 0.4M 농도에서 회절강도가 가장 높고 반가폭이 좁아 결정성이 가장 큰 것으로 보인다.

Fig. 8은 각 농도 조건에서 열분해한 침전물을 900°C로 1시간 하소를 한 후 관찰한 SEM 사진이다. 농도가 증가할수록 입자의 크기는 점차 감소하였다. 이는 열분해된 침전물 응집체내에서의 고체반응에 의해 입자 성장이 진행될 때 고체반응시에 중요한 인자로 작용하는 화학적 조성의 균일성이 용액의 농도에 따라 달라졌기 때문이라고 생각된다. 즉, 분무된 액적이 알콜의 탈수반응에 의해 침전물로 생성될 때 농도가 묽을수록 입체핵이 생성되는 과포화 상태에 도달하는 시간(유도시간)이 길어지므로 용질의 금속 양이온들이 침전반응 과정에서 석출과 재용해를 통하여 일부 유실되어 침전입자 내의 국부적인 조성의 변동이나 응집입자 사이의 조성의 편차가 발생하여 하소 과정에서 상대적으로 큰 입자의 성장이 일어난 것으로 사료된다⁷⁾.

Fig. 9는 900°C에서 1시간 동안 열처리한 각 조건의 하소 분체의 XRD 분석 결과이다. 0.1M 용액 침전물의

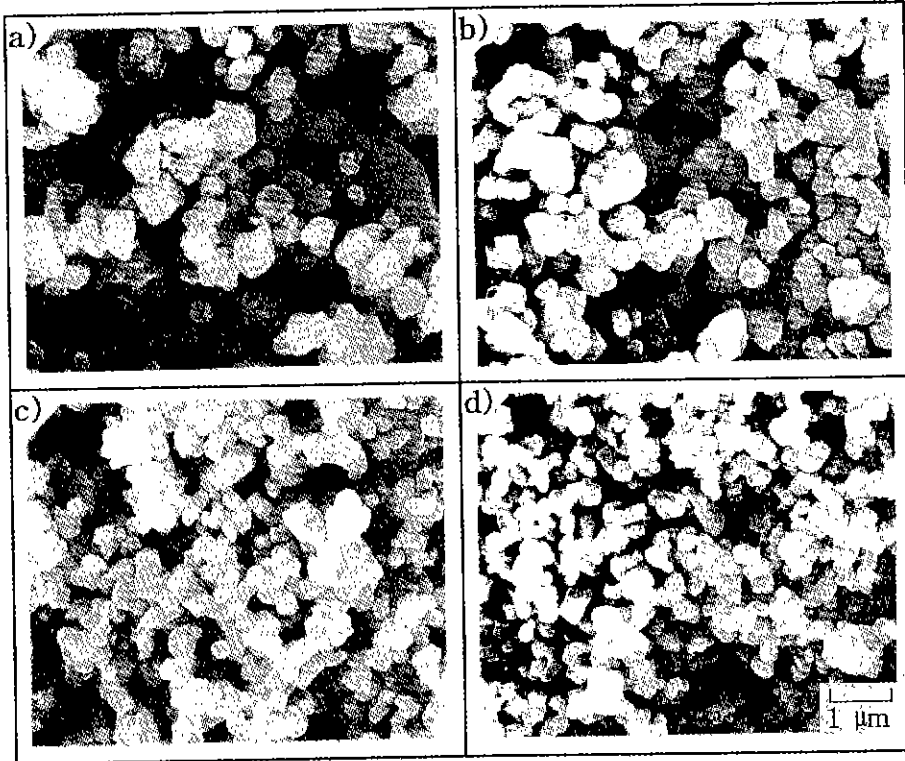


Fig. 8. SEM photographs of calcined powders at 900°C for 1 hr.
a) 0.1M, b) 0.2M, c) 0.3M, d) 0.4M

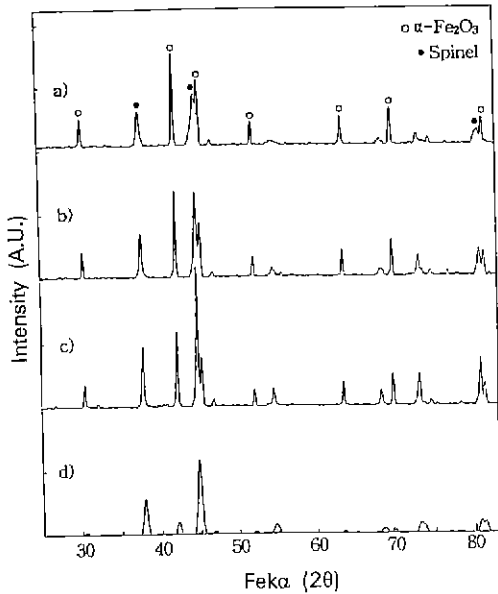


Fig. 9. XRD patterns of calcined powders at 900°C for 1 hr.
a) 0.1M, b) 0.2M, c) 0.3M, d) 0.4M

경우 스피넬상과 함께 다량의 hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 상이 존재하였다. 이 hematite 상의 양은 용액의 농도가 증가할수록 감소하여 0.4M 용액 침전물을 하소하였을 경우에는 스피넬상의 피크와 더불어 hematite 상의 주 피크 ($I/I_0=100$)만 관찰되고 있다. 용액 농도에 따른 이러한 차이는 합성된 분체가 출발 조성에서 벗어났기 때문일 것으로 생각된다.

Table 1은 Fig. 8의 입자 크기의 변화와 Fig. 9에서 보여준 XRD 분석 결과를 확인하기 위하여 XRF를 사용한 하소 분체의 성분 분석 결과이다. 농도가 증가할수록 Fe_2O_3 와 Mn_3O_4 의 mol%는 점차 감소하고 있으며, ZnO의 mol%는 계속 증가하여 출발 조성에 접근하고 있음을 알 수 있다. 그리고 Mn_3O_4 와 ZnO의 전체 mol%에 대한 Fe_2O_3 의 mol%의 비율이 1.139에서 1.075로 감소하고 있어서 XRD 분석 결과의 회절강도 변화를 잘 설명하고 있다.

Fig. 10은 농도 변화에 따른 침전물 및 이를 각각 열분해, 하소한 분체들의 입도 분석 결과이다. 입도 분석은 원심 침강형 입도 분석기로 행하였으며 median diame-

Table 1. Quantitative XRF Analysis of Calcined Powders Obtained at Different Solute Concentrations.

Concentration \ Ingredient	0.1M	0.2M	0.3M	0.4M	Starting composition
Fe ₂ O ₃ (mole%)	53.04	52.47	51.91	51.82	51.50
Mn ₃ O ₄ (mole%)	25.80	25.70	25.28	25.16	25.00
ZnO (mole%)	21.16	21.83	22.81	23.02	23.50
Fe ₂ O ₃ /(Mn ₃ O ₄ + ZnO)	1.1295	1.1039	1.0794	1.0756	1.0619

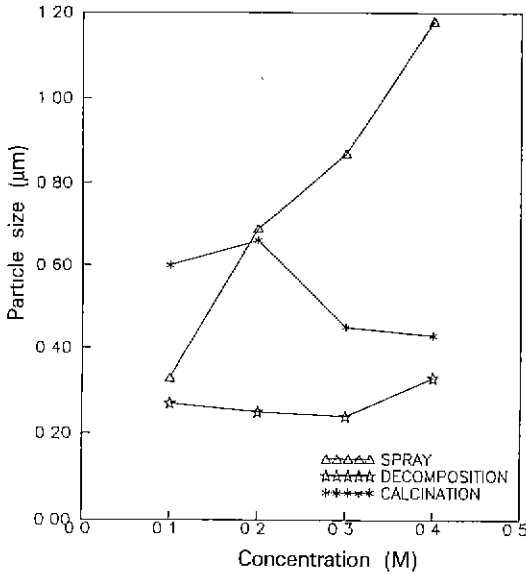


Fig. 10. Change of particle size with solute concentration.

ter를 평균 입경으로 사용하였다. 침전물의 입자 크기는 농도가 증가할수록 직선적으로 증가하여 SEM 분석과 일치되는 경향을 보이고 있으며 유기물 분해 후에는 비슷한 입자 크기를 보여 주고 있다. 그러나 하소한 분체의 경우에는 농도가 증가할수록 입자 크기가 감소하고 있다. 침전물의 입자 크기가 혼합 용액의 농도 증가에 따라 커지는 이유는 앞에서 언급한 바와 같이 혼합 용액의 농도가 증가함에 따라 동일 크기의 액적 내에 포함된 용매의 양이 적기 때문이다. 한편 침전물의 유기물 분해 후에는 비슷한 입자 크기를 나타내고 있는데 이것은 유기물 분해시에 생성된 미세한 일차입자들이 응집 상태로 존재하므로 응집체의 입자 크기가 측정된 것으로 사료된다. 하소한 분체의 경우에는 농도가 증가할수록 입자 크기가 감소하고 있는데, 이것은 용액 농도에 따른 조성의 변화, 응집입자 사이의 조성편차 등의 화학적인 요인에 따른 입자 성장 구동력의 차에 기인한 것으로

생각된다.

Fig. 11은 0.4M 조성에서 합성한 분체를 하소 온도를 800~1100°C까지 변화시키면서 관찰한 SEM 사진이다. 전체적으로 하소 온도가 증가할수록 입자가 성장하는 경향을 나타내고 있으며, 입자의 형상은 구형을 가지면서 입자들 간의 응집 현상도 보이고 있다. a)의 800°C의 경우에는 0.2 µm 이하의 균일한 크기의 작은 입자들이 합성되었으나 일부 큰 응집체들도 보이고 있다. 1000°C까지는 입자의 성장이 크게 일어나지 않았으나, 1100°C에서 하소하였을 경우에는 크게 성장한 입자들이 나타나고 있다. 이때의 입자 크기는 1 µm 정도로 나타났다.

Fig. 12는 0.4M 농도에서 합성한 분체의 하소 온도에 따른 XRD 분석 결과이다. 300°C에서 유기물 분해물 한 후에 나타나는 패턴은 스피넬 단일상 피크이다. 1200°C에서 합성한 단일 스피넬상의 피크에 비해 회절강도가 아주 작으며, 피크의 broadening 현상이 나타나고 있다. 일반적으로 피크의 broadening 현상은 분체의 결정자(crystallite) 크기가 0.1 µm 이하일 경우나 조성이 불균일할 때 나타난다고 보고되어 있다⁹⁾. 700°C에서 하소하였을 때는 상당량의 hematite 상이 생성됨을 관찰할 수 있다. Fig. 5의 DTA 패턴상에 나타나는 600°C 부근의 발열피크는 스피넬상의 일부가 hematite 상으로 상전이한 결과로 보여진다. 하소 온도가 상승함에 따라 스피넬상 피크의 반가폭이 좁아지고 회절강도가 증가하는 반면 상분리된 hematite 상의 피크는 점차 소멸하여 1200°C에서는 스피넬 단일상으로 변하였다.

Fig. 13에 최소자승법(Cohen Method)¹⁰⁾을 사용해서 각 온도에서 생성된 스피넬상의 격자상수를 구한 결과를 나타내었다. 300°C에서 유기물 분해를 행한 경우에 나타나는 스피넬 단일상의 격자상수는 8.34 Å으로 γ-Fe₂O₃의 격자상수와 유사하였다. 600°C를 지나면서 혼합 산화물인 Zn ferrite(ZnFe₂O₄)가 생성되고 800°C 이상에서는 격자상수의 변화가 거의 없는 Mn-Zn ferrite가 생성됨을 알 수 있다.

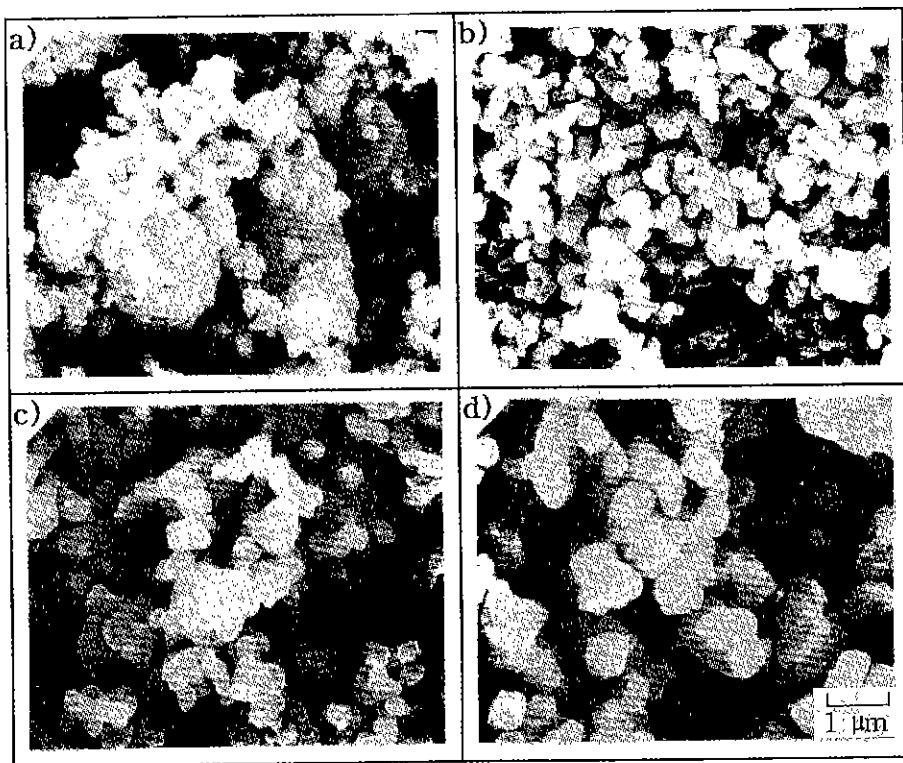


Fig. 11. SEM photographs of calcined powders at a) 800°C, b) 900°C, c) 1000°C, d) 1100°C in air.

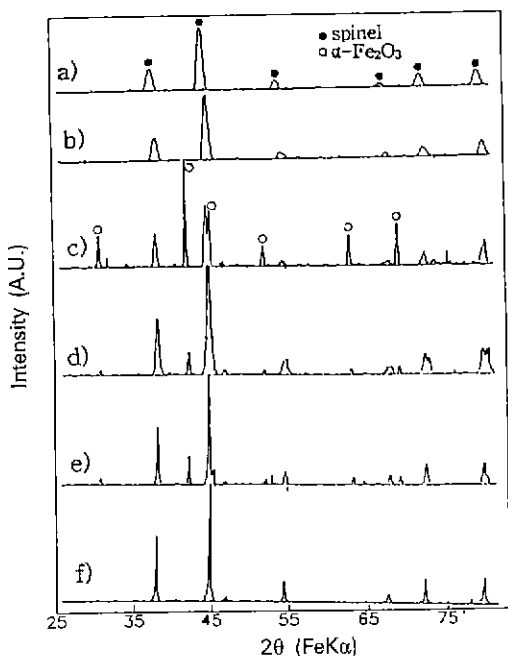


Fig. 12. XRD patterns of powders calcined at a) 300°C, b) 500°C, c) 700°C, d) 900°C, e) 1100°C, f) 1200°C in air.

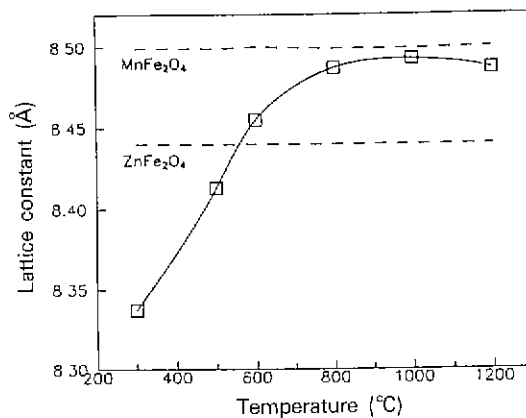


Fig. 13. Change in lattice constant of powders calcined at 300~1200°C for 1 hr.

4. 결 론

공침법의 일종인 알콜탈수법으로 Mn-Zn ferrite의 분체를 합성하는데 있어, 합성 분체의 물성에 미치는 혼합 용액의 농도와 하소 온도의 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 혼합 용액의 농도가 증가할수록 침전물을 하소한 후의 합성 분체의 입자 크기는 감소하며 전 농도 구간에서 응집입자가 나타나고 있다.

2. 침전반응 과정에서의 미반응 용질 금속이온들의 유실로 인하여 나타나는 출발 조성으로부터의 벗어남은 농도가 증가할수록 감소하여 출발조성에 가까워짐을 알 수 있다.

3. 0.4M 농도 조건에서 합성한 분체를 이용하여 하소 온도를 변화시켰을 때, 300°C의 온도에서 생성되는 스피넬상은 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 이며 600°C에서 Zn ferrite가 생성되고 800°C에서 Mn-Zn ferrite가 만들어진다.

REFERENCES

1. E.C. Snelling, *Soft Ferrites Properties and Applications*, 2nd ed., edited by Butterworths, pp. 1-25 (1988).
2. 허원도, "고투자율 Soft Ferrite의 최신 기술 동향," 자성재료 심포지움 논문집, 26-32 (1993).
3. P. Sainamthip and V.R.W. Amarakoon, "Preparation of Manganese Zinc Ferrite Powders by Alcoholic Dehydration of Citrate/Formate Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(2), c92-c95 (1988).
4. C.E. Li, H.Y. Ni and Z.W. Yin, "Preparation of Active Powder for Electronic Ceramics by Alcoholic Dehydration of Citrate Solutions," *Ceramic Powders*, 593-600 (1983).
5. ニューケラスシリーズ編輯委員會, セラミックス微粉末技術, edited by 學鳳社, pp. 1-33 (1994).
6. 이경희, 이병하, 허원도, 황우연, "습식합성에 의한 Mn-Zn Ferrite의 생성반응에 관한 연구," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(1), 25-33 (1993).
7. 窯業協會編集委員會講座少委員會, セラミックスの製造プロセス-粉末製造と成形, 窯業協會 編, pp. 17-47 (1985).
8. R. Fick and M. Zenger, "Estimation of Magnetic Contents in Fe_2O_3 Raw Materials," *Advances in Ceramics*, **15**(1), 127-133 (1984).
9. 한봉희, X線回折의 基礎, 東明社 編, 181-204 (1987).