

## 알콜탈수법에 의한 Mn-Zn Ferrite 분체제조 및 소결특성

이대희 · 김창현\* · 이병교

경북대학교 무기재료공학과

\*카이대학교 공학부 세라믹공학과

(1998년 3월 16일 접수)

### Synthesis of Mn-Zn Ferrite Powder by Alcoholic Dehydration and Properties of Sintered Body

Dae-Hee Lee, Chang-Hyun Kim and Byung-Kyo Lee

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungpook National University

Dept. of Ceram. Eng., Kaya University

(Received March 16, 1998)

#### 요 약

알콜탈수법에 의해 Mn-Zn 페라이트 분체를 합성하고 합성분체를 이용한 소결실험을 행하였다. 분체합성시 최적의 침전조건은 0.4M, pH 2.5이며, 합성분체의 상생성 경로는 유기물 분해 후 나타나는 준안정 상태의 스피넬 단일상이 600°C를 거치면서 헤마타이트상과 스피넬상( $ZnFe_2O_4$ )으로 분해되었다가 열처리온도가 증가함에 따라 석출된 헤마타이트상이 재고용되어 스피넬 단일상( $(Mn,Zn,Fe)Fe_2O_4$ )이 생성되는 것으로 생각된다. 알콜탈수법으로 제조한 분체의 경우 높은 반응성으로 인해 하소공정을 거치지 않고 치밀화 시작 온도를 200°C, 치밀화 종결온도를 50°C 정도 낮출 수 있었다.

#### ABSTRACT

Fine powders of Mn-Zn ferrite were prepared by the alcoholic dehydration method and densification behavior of synthesized powder was investigated. The concentration and pH of solution for optimal precipitation was 0.4M and 2.5 respectively. The spinel single phase, metastable state, was formed by thermal decomposition of precipitate, and then spinel phase was disintegrated into hematite and spinel,  $ZnFe_2O_4$ , at 600°C. With increase of temperature, reaction of solid solution between hematite and spinel was proceeded and resulted in the spinel single phase,  $(Mn,Zn,Fe)Fe_2O_4$ . On account of high reactivity of uncalcined powders, densification started at 200°C lower and completed at 50°C lower in comparison with calcined powders.

**Key words :** Alcoholic dehydration, Mn-Zn ferrite, Precipitate, Densification

#### 1. 서 론

Spinel 형 soft 페라이트의 일종인 Mn-Zn 페라이트는 Cu-Zn 페라이트나 Ni-Zn 페라이트 등에 비하여 전기 비저항은 떨어지지만, 초투자율과 포화 자화가 크고 우수한 온도 의존성 등으로 인하여 2 MHz 이하의 주파수 대역에서는 가장 특성이 좋은 페라이트 재료이다.<sup>1,2)</sup>

Mn-Zn 페라이트의 일반적인 소결온도는 1250°C~1350°C이며, 소결과정 및 냉각과정에서 산소분압을 적절히 조절함으로써 고주파수 대역에서 고투자율과 저손실을 얻을 수 있으므로 transformer, choke coil, noise filter 등의 전자부품에 폭넓게 사용될 수 있다. 최근에는

전자부품의 소형화에 Ni-Zn-Cu 페라이트가 많이 응용되고 있다.<sup>3)</sup>

Multilayer chip inductor나 LC filter 같은 내부전극을 필요로하는 전자부품을 페라이트로 제조하기 위하여서는 내부전극의 용점이하에서 저온 소결이 가능해야만 한다. 페라이트의 소결온도를 낮추는데 있어 가장 중요한 일은 반응성이 좋은 페라이트 분말을 제조하는 것이고 이에 대한 많은 연구들이 공침법, 동시침전법, 수열합성법, 졸-겔법, 직접합성법 등의 액상반응법을 중심으로 행해져 왔다.<sup>4,7)</sup>

알콜탈수법에 의한 세라믹스 분체 제조는 동시침전법(simultaneous precipitation)의 일종으로 1980년대에

들어서면서 부터 많이 알려지기 시작한 방법이다. 알콜 탈수법은 금속 양이온을 포함하는 citrate/formate 수용액을 알콜에 분무하여 알콜의 탈수반응에 의하여 용매로 사용된 물을 제거함으로써 용질 금속 양이온들의 침전을 유도하고, 복합 유기염 형태를 나타내는 이들 침전물을 열분해하여 세라믹 분체를 제조하는 방법이다.<sup>8,9)</sup> 이 방법은 액상 반응법이기 때문에 균일한 액상내에서의 혼합을 통하여 원자나 분자 단위의 혼합이 이루어질 수 있으므로 반응 온도를 낮출 수 있고, 조성이 균일하고 미세한 분체를 제조할 수 있다.<sup>10,11)</sup>

본 연구에서는 알콜탈수법에 의해 Mn-Zn 페라이트 분체를 합성하고 합성분체를 이용하여 소결성의 향상을 꾀하고자 하였다.

분체 합성실험에 있어서는 혼합수용액의 농도가 최종 분체물성에 미치는 영향을 고찰하고 열처리 온도에 따른 상전이 과정과 상생성물등을 고려하여 최적의 분체 합성조건을 찾고자 하였다.

소결실험에 있어서는 유기물분해후 하소공정을 거치지 않은 페라이트 분체와 하소분체의 치밀화 거동을 관찰함으로써 저온소결 및 세라믹스 제조공정에 있어 하소공정의 배제 가능성을 제시하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 분체합성

출발 물질로 시약급의  $Mn_2O_3$ , ZnO, ferric citrate를 사용하였으며 조성은 고투자율제 조성에 속하는 ( $Mn_{0.511}Zn_{0.423}Fe_{2.066}$ )로 정하였다. Ferric citrate를 14.8 N 농도의 암모니아수와 증류수에 100°C로 교반하면서 녹이고  $Mn_2O_3$ 와 ZnO를 증류수와 formic acid에 100°C로 교반하면서 녹인 후 두 용액을 균일하게 섞어 혼합수용액을 만들고 난후 와류하고 있는 에탄올에 이류관 nozzle을 사용하여 분무하고 이때 carrier gas로는 질소를 사용한다. 알콜의 탈수반응에 의해 증가된 과포화도에 의해 침전반응이 시작되고 침전된 침전물은 감압여과, 건조, 유기물 분해, 하소 공정을 거쳐 최종 합성 분체로 만들어진다. 분체합성의 전체공정은 Fig. 1과 같다.

수용액 제조시 첨가되는 암모니아수의 첨가량을 변화시켜 혼합수용액의 pH를 2.5로 고정하였다.<sup>12)</sup> 용매로 사용된 암모니아수, 증류수, formic acid의 비는 예비실험을 통하여 얻어진 적정비율로 고정하고 각 용매의 전체 사용량을 증가시켜 혼합수용액의 농도를 0.1~0.4 M로 변화시켰다. 이렇게 하여 만들어진 혼합수용액을 부피비로 1:15인 에탄올에 분무하여 침전물을 얻고 침전물은 감압여과 한후 100°C에서 12시간 건조시켰다. 건조된 침전물을 400°C에서 4시간동안 열처리 하여 유

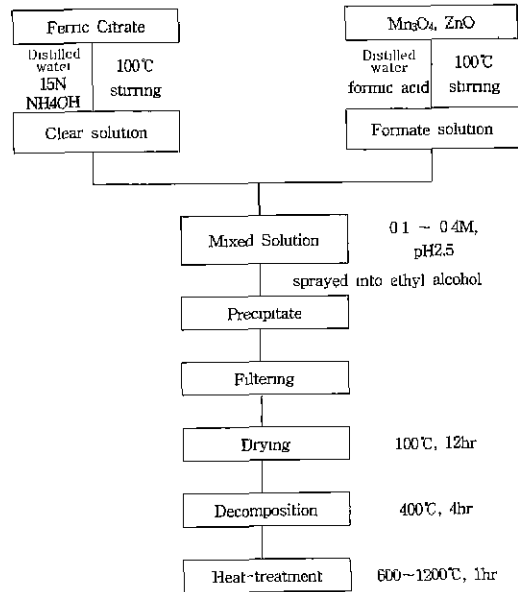


Fig. 1. Flowchart of powder synthesis by alcoholic dehydration.

기물 분해를 행하였다. 유기물이 분해된 분체의 열처리 온도를 500°C~1200°C까지 변화시켰다. 열처리 과정에서의 분위기는 질소분위기로 행하였다. 분체합성의 전체적인 실험공정은 Fig. 1에 나타내었다.

### 2-2. 소결실험

유기물분해만 행한 분체와 900°C에서 1시간동안 하소한 분체를 사용하여 결합제로 PVA 10 wt% 수용액을 10 wt% 첨가하여 파임을 만든후 2.5 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 건식가압성형한 후 600°C~1300°C까지 100°C 간격으로 소결하여 치밀화 거동을 관찰하였다. 승온속도는 시간당 300°C로 승온한 후 2시간 동안 소결하였으며 소결 종료 30분전부터 질소가스를 분당 300 ml 흘림으로서 로내 산소분압을 낮추었다. 로내 산소분압을 CSZ 산소센서로 측정된 결과 0.03% 였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 각 농도 조건에서 얻어진 침전물을 900°C에서 1시간 하소를 한 후의 SEM 사진이다. 농도가 증가할 수록 입자의 크기는 점차 감소하였다. 이는 침전핵이 생성될 때의 농도에 따라 침전핵의 크기와 개수가 결정되므로 농도가 증가할 수록 침전물 내부에 생성되는 침전핵의 크기는 작아지고 침전핵의 개수는 더 많이 분포하게 된다. 유기물 분해 과정에서 침전물은 침전핵의 단위

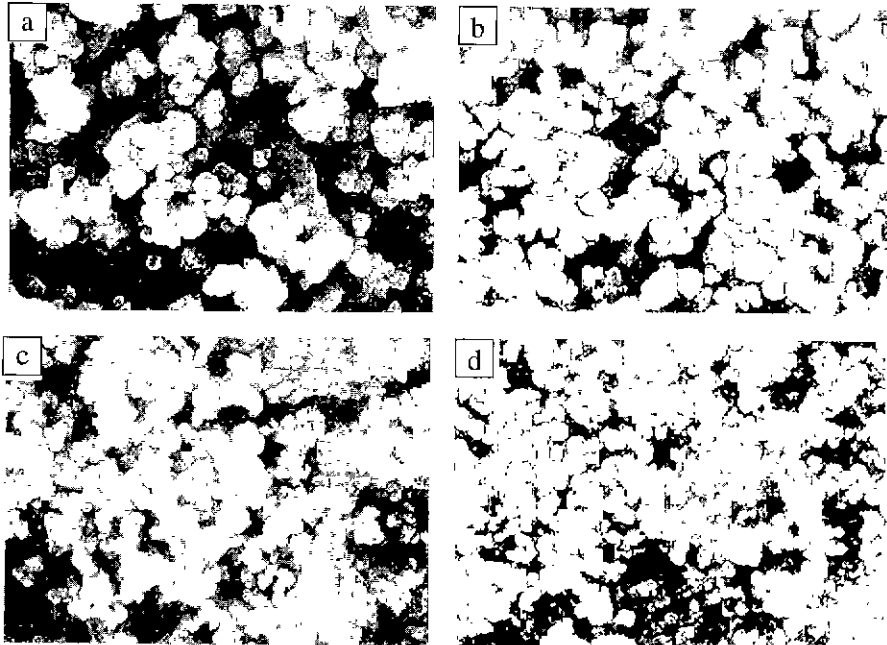


Fig. 2. SEM photographs of calcined powders at 900°C for 1 hr. (a) 0.1M, (b) 0.2M, (c) 0.3M and (d) 0.4M.

로 분해되고 각각의 침전핵이 결정핵으로 성장하게 되므로, 동일 조건에서 하소 할 경우 용액의 농도가 진한 경우의 침전물일수록 결정핵의 수가 많아지고 결국 입자의 성장이 억제되게 된다. 전체적으로 보아 입자의 크기는 미세하고 단분산이지만 일차입자 사이의 응집 현상이 나타나고 있음을 관찰할 수 있다.

공침법에 의한 분체제조시 입자의 크기와 용해도의 관계는 Thomson<sup>11</sup>식에 의하면 과포화도가 큰 용액에서는 입자의 크기가 작은 다수의 침전핵이 생성될 것이며 과포화도가 작은 용액에서는 소수의 침전핵이 생성된 후 크게 성장할 것으로 사료된다. 그러므로 침전반응이 종결된 후 침전입자 단계에서 이미 최종 합성분체의 물성이 어느정도 좌우된다고 볼 수 있다.

Table 1은 각 농도조건에서 합성한 Mn-Zn 페라이트 분체에 대한 XRF 성분 분석 결과이다. 농도가 증가할 수록 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 mol%는 점차 감소하고 있으며, ZnO의 mol%는 계속 증가하여 출발 조성에 접근하고 있음을 알 수 있다. 그리고 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 ZnO의 전체 mol%에 대한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 mol%의 비율이 1.139에서 1.075로 감소하고 있다. 또한 성분분석 결과를 이용하여 0.4M 농도조건에서 조성을 보정한 경우 출발조성과 거의 일치함을 알 수 있다.

이러한 결과는 저농도에서 침전반응이 진행될 경우 과포화도의 차이에 의한 침전반응의 속도가 고농도에 비해 상대적으로 느려서 용질이온의 용해와 석출이 동시에 진행되는 침전반응에서 유실되는 성분이온들의 양

Table 1. Composition of Mn-Zn Ferrite Powder Calcined at 900°C for 2 hr Analyzed by XRF

Con-centrat	0.1 M	0.2 M	0.3 M	0.4 M	Starting com-position	0.4 M (After cor-rection)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	53.95	53.40	52.89	52.80	52.5	52.45
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol%)	26.74	26.66	26.25	26.14	26.0	26.18
ZnO (mol%)	19.31	19.94	20.86	21.06	21.5	21.37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO)	1.171	1.176	1.123	1.119	1.105	1.103

이 많기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3은 0.4M, pH 2.5 조건에서 합성한 Mn-Zn 페라이트 분체를 질소분위기에서 열처리 했을 때 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과이다. 400°C에서 유기물 분해를 행한 후에 나타나는 회절패턴은 단일 스피넬상에 의한 피크만 관찰되고 있으나 600°C를 지나면서 헤마타이트 상의 회절피크가 강하게 나타나면서 두상이 혼재하고 있다. 열처리온도가 증가함에 따라 스피넬상의 회절강도는 증가하고 헤마타이트상의 회절강도는 감소하여 1000°C에서 열처리한 경우에는 저온에서 나타난 것과 같은 단일상의 스피넬 피크만 나타나고 있다.

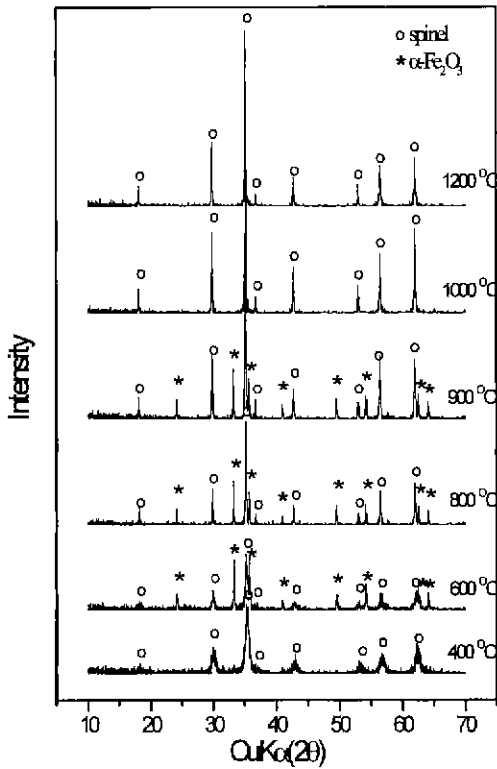


Fig. 3. XRD patterns of Mn-Zn ferrite powders heat-treated in nitrogen gas atmosphere.

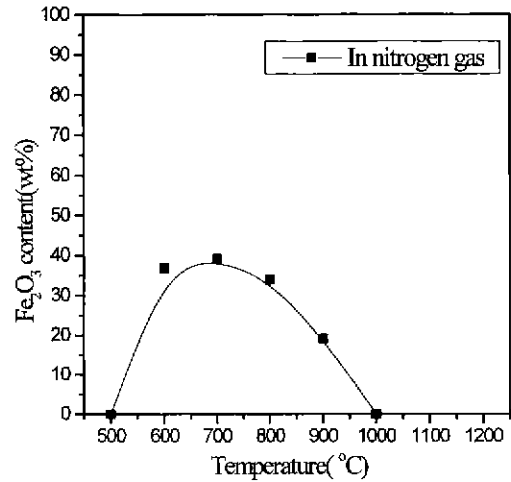


Fig. 4. Content of precipitated hematite calculated from integrated intensity of powder XRD patterns with variation of heat-treatment temperature.

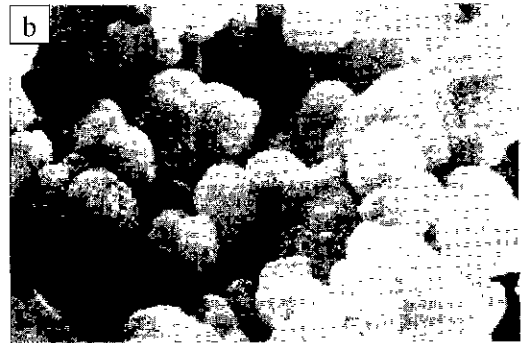
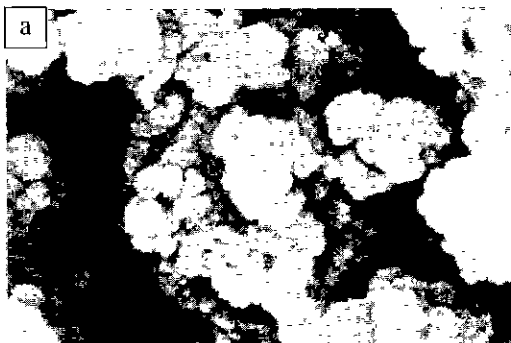
Table 2. Specific Magnetization, Specific Surface Area and Calculated Particle Diameter with Variation of Calcination Temperature

Properties	Temperature(°C)		
	400	600	900
Specific magnetization(emu/g)	36.9	2.8	4.2
Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)	40.42	10.73	3.31
Calculated particle diameter(μm)	0.03	0.12	0.39

Fig. 4는 열처리 온도변화에 따라 석출되는 헤마타이트 상을 XRD 회절 피크의 적분강도를 이용하여 정량분석한 결과이다. 내부표준시료로 ZnO를 사용하였다. 헤마타이트상은 600°C에서 35 wt% 가량 석출된 후 700°C까지 석출량이 증가하다가 온도가 상승함에 따라 급격히 감소하여 1000°C에서는 전혀 나타나지 않고 있다.<sup>14,15)</sup>

Table 2에는 열처리 온도에 따른 합성분체의 비자화

값과 BET 측정결과를 나타내었으며 입자크기는 비표면적 측정결과를 이용하여 계산한 것이다. 비자화값과 XRD 분석 결과에 의하면 유기물분해 후에 나타나는 스피넬상은 하소공정을 거치지 않았음에도 준안정 상태의 Mn-Zn 페라이트가 합성된 것으로 생각되며, 회절피크가 넓은 반가폭을 가지는 것은 BET 결과에서도 보여지듯이 입자크기의 미세화에 기인한 것으로 보인다.



200nm

Fig. 5. SEM photographs of Mn-Zn ferrite powders. a) Non-calcined and b) 900°C calcined powders.

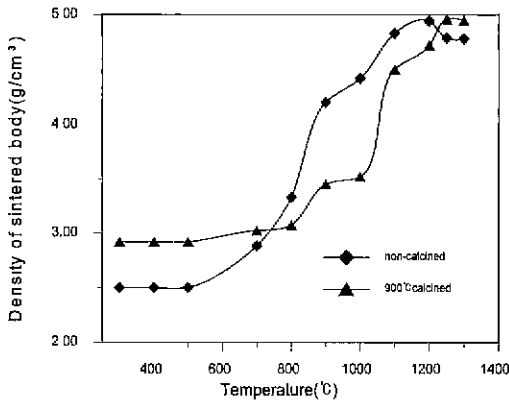


Fig. 6. Density of sintered body with variation of sintering temperature using the non-calcined and 900°C calcined powders.

600°C를 지나면서 평형산소분압에 비해 높은 산소분압으로 인하여  $Fe^{2+}$  및  $Mn^{2+}$ 이온의 산화가 진행되어 헤마타이트상이 석출되어 Zn-페라이트와 헤마타이트상이 공존하게 되고 이후 열처리온도가 증가함에 따라 두상 사이의 재고용 반응이 진행되어 1000°C에서 단일상의 Mn-Zn 페라이트가 나타나는 것으로 생각되어진다.<sup>7)</sup>

Fig. 5는 치밀화 거동을 관찰하기 위하여 사용된 900°C, 1 hr 하소분체와 유기물분해후 하소공정을 거치지 않은 분체의 전자현미경 사진이다. 하소공정을 거치지 않은 분체의 경우, 20~30 nm의 크기를 갖는 미세한 일차입자들이 응집되어 응집체를 형성하고 있으며 하소분체는 입자의 성장이 상당히 진행되어 평균 일차입자의 크기가 300 nm 정도임을 알 수 있다.

Fig. 6은 하소분체와 유기물분해후 하소공정을 거치지

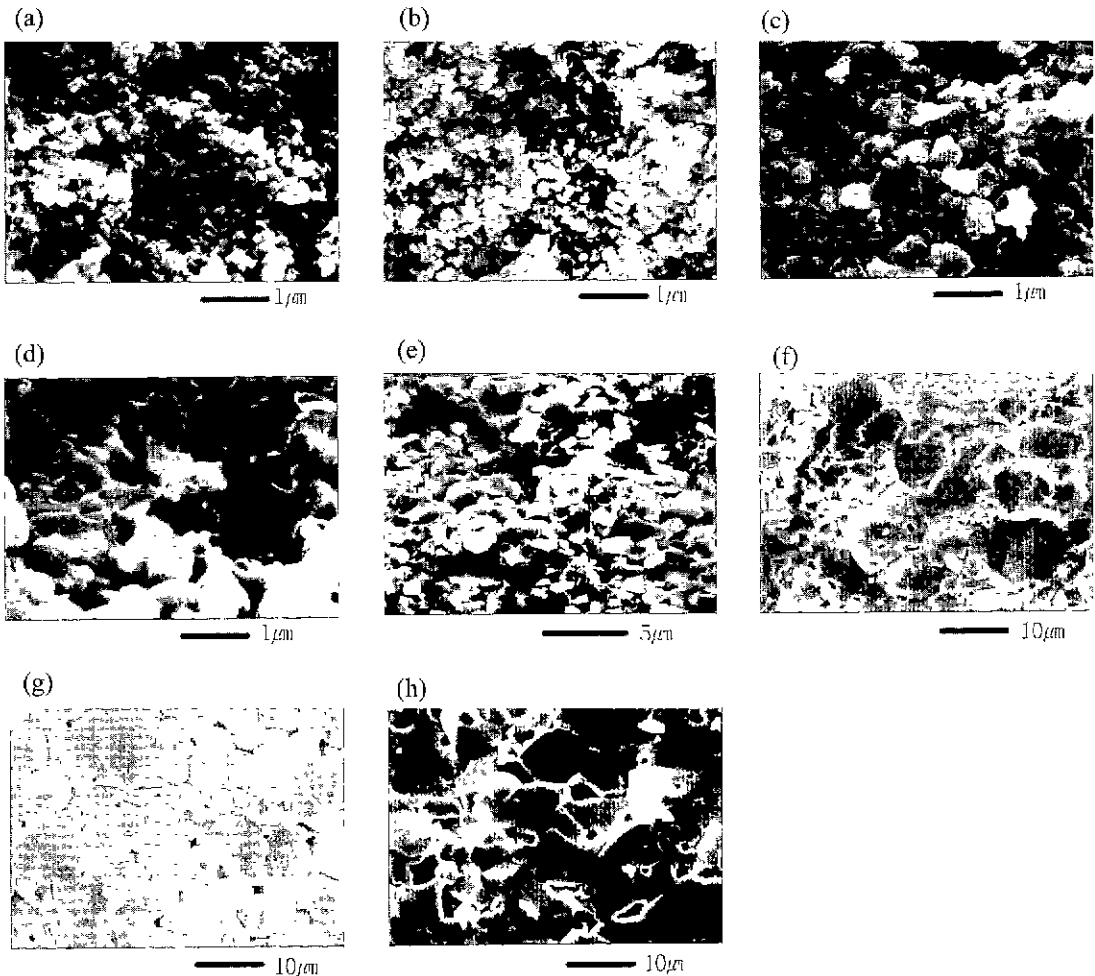
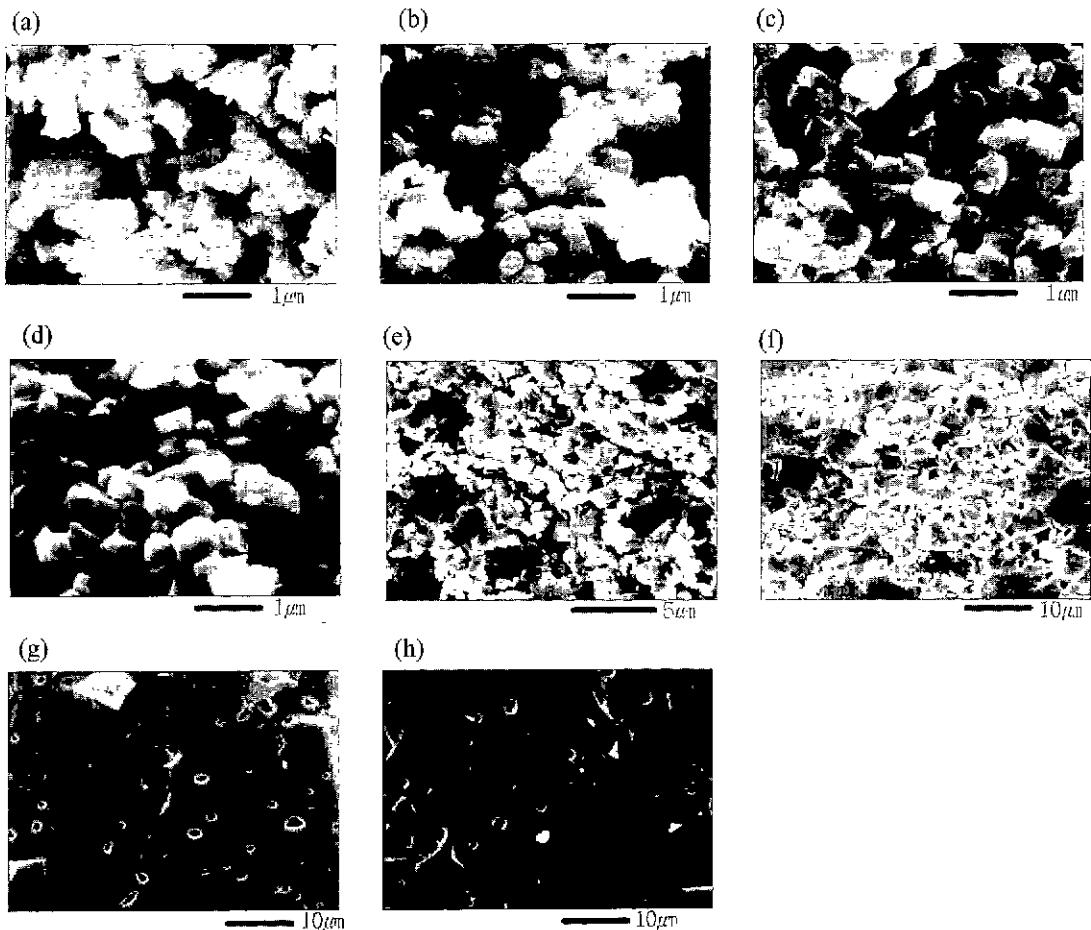


Fig. 7. Fracture morphology of Mn-Zn ferrite compact obtained by heating at a) 700°C, b) 800°C, c) 900°C, d) 1000°C, e) 1100°C, f) 1200°C, g) 1250°C and h) 1300°C for 1 hour using non-calcined powders.

많은 분체의 치밀화 거동을 관찰한 소결밀도의 변화를 나타낸 것이다. 하소공정을 거치지 않은 분체의 경우 성형밀도는 하소분체에 비해 상대적으로 낮게 나타나고 있으나 700~900°C의 온도구간에서 빠르게 치밀화가 진행되어 이론밀도의 85%에 달하는 체적밀도를 보여주고 있다. 900°C 이후에는 밀도증가의 기울기가 완만하게 바뀌어 증가하고 있으며 1200°C에서 이론밀도의 98% 정도 되는 최고밀도가 나타난 후 다소 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 결과는 저온에서 합성된 준안정상태의 Mn-Zn 페라이트 분체가 미세한 일차입자크기로 인해 높은 반응성을 갖고 있고 또한 열처리 온도가 증가함에 따라 헤마타이트상의 산화와 환원과정을 거치게 됨으로서 반응소결에 의해 치밀화가 진행된 것으로 생각된다.<sup>15)</sup> 900~1000°C 온도범위에서는 헤마타이트상의 재고용반응이 종료됨으로서 반응소결에 필요한 헤마타이트상이 사라지고 또한 조성의 화학적 농도구배가 없어져 치밀화

속도가 감소한 것으로 사료된다. 하소공정을 거친 분체의 경우 높은 성형밀도에도 불구하고 800~900°C 온도구간에서 약간의 치밀화가 진행된 후 1000°C까지는 밀도의 증가가 관찰되지 않고 있다. 1000°C 이후 1100°C까지 빠르게 치밀화가 진행된 후 다시 완만하게 진행되어 1250°C에서 최고밀도를 나타내고 있다.

Fig. 7은 하소 공정을 거치지 않은 분체를 이용하여 열처리 온도에 따른 치밀화 거동을 관찰한 파단면 사진이다. 20~30 nm 정도의 미세한 일차 입자들의 높은 반응성으로 인해 700°C에서부터 치밀화가 시작되어 900°C에서는 대부분의 열린 기공들이 닫힌 기공으로 될 만큼 치밀화가 상당히 진행되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 저온에서 합성된 준안정 상태의 Mn-Zn 페라이트의 산화 및 환원 거동으로 설명되어질 수 있다. Mn-Zn 페라이트의 산화는 두가지 반응에 의해 일어날 수 있는데 하나는 스피넬 페라이트 내부로 외부산소가 확산되어 들어가는



**Fig. 8.** Fracture morphology of Mn-Zn ferrite compact obtained by heating at a) 700°C, b) 800°C, c) 900°C, d) 1000°C, e) 1100°C, f) 1200°C, g) 1250°C and h) 1300°C for 1 hour using powders calcined at 900°C for 1 hour.

반응,  $(\text{Zn,Mn,Fe})_3\text{O}_4 + \text{O}_2 + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + (\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+})$ , 이고 또 하나의 반응은 산소의 확산 없이 내부의 양이온 확산에 의해 헤마타이트가 생성되는 반응,  $(\text{Zn,Mn,Fe})_3\text{O}_4 + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+})$  이다.<sup>16)</sup> 여기서 a는 Mn의 가능한 원자수를 나타낸다. 전자의 경우에는 부피팽창을 수반하며 후자의 경우에는 부피수축이 일어날 수 있다. 또한 산소분압에 대한 열역학적 구동력은 낮은 온도에서 더 큰 값을 갖는 반면 이온의 이동도는 높은 온도에서 더 큰 값을 갖게 되고 Mn-Zn 페라이트계에서 양이온의 확산계수가 산소이온의 확산계수보다 더 큰 값을 갖고 있으므로<sup>17)</sup> 저온에서의 치밀화 거동은 내부 양이온 확산에 의한 헤마타이트의 생성반응에 의해 진행되는 것으로 생각할 수 있고 900°C 이상온도에서의 치밀화 거동은 석출된 헤마타이트상과 스피넬상과의 재고용 반응에 의해 진행되는 것으로 생각된다. 치밀화 종료 온도는 1200°C로 보여지며 이후 1300°C까지는 입성장이 조금 진행됨을 볼 수 있었다. 비정상 입성장 거동은 관찰되지 않았다.

Fig. 8은 900°C에서 하소한 분체를 이용하여 열처리 온도에 따른 치밀화 거동을 관찰한 파단면 사진이다. 전체적인 치밀화 거동은 1000°C부터 치밀화가 급격히 진행되어 1250°C에서 치밀화가 종료되었으며 고온에서의 높은 소결 구동력에 따른 빠른 치밀화로 닫힌 기공들이 다수 생성되었고 비정상 입성장도 관찰되고 있다. 저온에서의 치밀화 거동이 관찰되지 않고 있는 것은 하소과정에서 산화에 의한 헤마타이트상의 생성반응이 대부분 진행되어 소결과정에서 하소온도에 이르기까지는 헤마타이트상의 생성반응에 수반되는 물질이동이나 부피수축이 일어나지 않았기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

알콜탈수법에 의한 Mn-Zn 페라이트 분체합성 및 소결실험을 행한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

분체합성시 최적의 침전조건은 0.4M, pH 2.5이며 합성분체의 상생성 경로는 준안정 상태의 스피넬 단일상이 600°C를 거치면서 헤마타이트상과 스피넬상( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ )으로 분해되었다가 열처리온도가 증가함에 따라 석출된 헤마타이트상이 재고용되어 스피넬 단일상( $(\text{Mn,Zn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ )이 생성되는 것으로 생각된다.

알콜탈수법으로 제조한 분체의 경우 높은 반응성으로 인해 하소공정을 거치지 않고서도 치밀화 시작 온도를 200°C, 치밀화 종료온도를 50°C 정도 낮출 수 있었다.

#### 감사의 글

이 연구는 1996년도 교육부 신소재 학술연구조성비

지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. E. C. Snelling, *Soft Ferrites Properties and Applications*, 2nd ed., edited by Butterworths, pp.1-25 (1988).
2. 허원도, "고투자율 Soft Ferrite의 최신기술 동향," 자성재료 심포지움 논문집, 26-32 (1993).
3. J. A. T. Taylor, S. T. Rezek and A. Rosen, "Soft Ferrite Processing," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **74**(4), 91-94 (1995).
4. 엄태형, 고성만, 서동수, 양준환, 박균하, "공침법에 의한 Mn-Zn Ferrite 분말제조 연구," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(6), 478-484 (1993).
5. 이경희, 이병하, 허원도, 황우연, "습식합성에 의한 Mn-Zn Ferrite의 생성반응에 관한 연구," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**(1), 25-33 (1993).
6. D. W. Johnson Jr., "Nonconventional Powder Preparation Technique," *Am. Ceram. Bull.*, **60**(2), 221-243 (1981).
7. M. Rozman and M. Drogenik, "Hydrothermal Synthesis of Manganese Zinc Ferrites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(9), 2449-55 (1995).
8. C. E. Li, H. Y. Ni and B. W. Yin, "Preparation of Active Powder for Electronic Ceramics by Alcoholic Dehydration of Citrate Solution," *Ceramic Powders*, 593-600 (1983).
9. 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).
10. *Jap. Ceram. Soc.*, *Ceramics Fabrication Process*, 26-31 (1984).
11. New Glass Series Editorial Committee, *Ceramic Fine Powder Technology*, 1-33 (1994).
12. 김창범, 신효순, 이대희, 김창현, 이병교, "알콜탈수법에 의한 Mn-Zn Ferrite 분체제조시 pH의 영향," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(10), 1123-1130 (1995).
13. D. Le Roux, F. Onno and P. Perriat, "Structural and Oxidation State Transformations during Sintering of Mn-Zn Ferrites," *Proceedings of the Fifth International Conference on Ferrites*, 95-102 (1989).
14. 한봉희, X線回折의 基礎, 東明社 編, pp.181-204 (1987).
15. F. J. C. M. Toolenaar and M. T. Van Licrop-Verhees, "Reactive Sintering of Manganese Ferrite," *J. Mater. Sci.*, **24**, 402-408 (1989).
16. V. V. Pan'kov, "Interaction of (MnZn)O Solid Solutions with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as Intermediate Stage of Formation of Mn-Zn Ferrites," *Ceram. Int.*, 87-91 (1988).
17. 윤상영, 김문규, "망간징크 페라이트 단결정의 산화-환원반응에 따른 미세구조의 변화," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(5), 652-660 (1990).