

용융염내에서의 Ba-ferrite 결정의 생성과정 및 그 자기적 특성

정지형 · 김창곤 · 윤석영 · 신확기* · 김태옥†

*경남정보대학 식품화학부

부산대학교 무기재료공학과

(2001년 9월 18일 접수; 2001년 10월 22일 승인)

Formation Process of Barium Ferrite Crystallites in Molten Salts and its Magnetic Properties

Ji-Hyung Jung, Chang-Gon Kim, Seog-Young Yoon, Hack-Gi Shin* and Tae-Ok Kim†

*Division of Food Chemical Engineering Kyungnam College of Information and Technology, Pusan 617-101, Korea

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received September 18, 2001; Accepted October 22, 2001)

초 록

본 연구에서는 용융염법에 의한 Ba-ferrite의 생성기구와 그 자기적특성에 대해 조사하였다. 출발원료 중 BaCO₃만이 용융염 내에서 용해도를 가졌으며, 이는 용융염내에서 Ba-ferrite의 생성이 용해된 Ba²⁺가 Fe₂O₃나 δ-FeOOH의 표면으로 확산하여 표면반응을 통해 일어나는 것으로 보인다. 한편, 출발물질(δ-FeOOH와 Fe₂O₃)에 따라 생성된 Ba-ferrite의 자기적성질은 큰 차이가 없었으나, 출발물질로 δ-FeOOH를 사용한 경우 Fe₂O₃를 사용한 경우보다 입자형상과 분산성이 좋았으며, Ba-ferrite가 합성되는 온도는 더 낮은 온도에서 생성됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT

In this study, formation process of Ba-ferrite by using molten salt synthesis and its magnetic properties were investigated. Among starting materials, BaCO₃ was only soluble in the molten salts, but other starting material such as δ-FeOOH or Fe₂O₃ was not soluble even at 1050°C. It implies that the dissolved Ba²⁺ diffused on surfaces of Fe₂O₃ (or δ-FeOOH), therefore, Ba-ferrites were formed through surface reaction. However, the magnetic properties of Ba-ferrite prepared by two starting materials (Fe₂O₃ and δ-FeOOH) were not different. On the other hand, compared δ-FeOOH with Fe₂O₃, morphologies and dispersibility of Ba-ferrites prepared by using δ-FeOOH were good and Ba-ferrites were obtained at lower temperature.

Key words : Molten salt synthesis, Ba-ferrite, Formation process, δ-FeOOH, Hexaplatelets morphologies

1. 서 론

최근 정보통신산업의 발달은 대용량화, 경량화, 단소화라는 명제를 구현하기 위한 기술개발을 가속화시키고 있는 실정이다. 이러한 추세는 새로운 재료의 개발은 물론 기존의 재료를 새롭게 변형시키며 발전시키고 있다. 정보 통신의 발달은 무선통신의 경우, 정보 교환량의 증가로 인해서 수 GHz대로 고주파화 되어가고 있다. 또한 정보기록매체의 경우는 고밀도화를 요구하고 있는데 이를 실현할 방법의 하나로서 70년대말 Iwasaki¹⁾에 의해 수직 자기기록방식이 제기되었으며, 위의 두가지 요구사항을 만족시킬 수 있는 재료로 출발물질을 용이하게 구할 수 있고 비교적 생산단가가 저렴한 Ba-ferrite가 각광을 받아왔다. Ba-ferrite의 결정구조

는 magnetoplumbite형의 hexagonal이며, 공간군은 P6/mmc이다. 산소(O²⁻)를 매개로 Fe³⁺의 초교환 상호작용으로 자성을 띠게 된다. c축이 자화용이축으로 결정 자기이방성이 크고, 육각 판상의 결정구조는 판상에 수직인 축이 c축과 일치하는 형상 자기 이방성을 가진다. 이러한 자기적 특성으로 인하여 모터용, 스피커용 등 큰 보자력을 필요로 하는 경자성 재료로 널리 사용되어 왔고, 현재 보자력을 1000-1500 Oe 정도로 제어함으로써 수직자기기록용^{2,7)}으로 개발되고 있는 실정이다.

일반적으로 페라이트의 제조방법으로는 고상반응법,⁸⁾ 수열합성법,⁹⁾ 공침법,^{10,11)} 용융염법¹²⁾ 등이 있으며, 고상반응법은 산화물 또는 고온에서 분해하는 탄화물의 혼합물을 가열하여 목적하는 합성물을 얻는 방법으로서 아주 긴 반응시간을 요구하고 실질적으로 균일한 생성물을 얻기가 힘들며, 처음의 고상반응으로 부터 얻어진 생성물을 다시 분쇄하여 고

†Corresponding author : kimto@hyowon.pusan.ac.kr

온에서 재열처리하여야만 완전한 반응생성이 되므로 많은 에너지가 요구되는 방법이다. 이에 비해 수열합성법과 공침법은 고상 반응보다 비교적 저온에서 합성이 가능하나, 입자의 응집이 많아서 분산성이 양호한 분말을 얻기가 힘든 것으로 알려져 있다. 이러한 문제점을 해결하는 방법으로서 용융염 합성법이 있으며, 이것은 원하는 생성물의 반응이 액상염을 매개로 하기 때문에 비교적 반응속도가 빠르며, 고상반응에 비하여 저온 합성이 가능하며 균일하고 입자의 분산성이 양호한 분말을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 비교적 저온에서 쉽게 합성할 수 있는 방법인 용융염법을 이용하여 수직자기기록용 Ba-ferrite를 합성하고, 출발물질로서 Fe 공급원의 종류(δ -FeOOH와 Fe_2O_3)에 따른 Ba-ferrite의 생성과정을 조사하고자 한다. 그리고 합성된 Ba-ferrite의 자기적 특성 및 입자형상에 관하여 고찰하고자 한다.

2. 실험방법

Fe의 공급원으로는 습식법으로 자체 합성한 δ -FeOOH(평균 입자크기: $0.25 \mu\text{m}$)와 특급시약급 Fe_2O_3 (Junsei, Japan; 평균 입자크기: $0.44 \mu\text{m}$)를 사용하고, Ba의 공급원으로는 특급시약급 BaCO_3 (Katayama, Japan)를 출발물질로 사용하였다. 용융염으로는 시약급 NaCl과 KCl(Junsei, Japan)를 이용하였다. 한편, δ -FeOOH의 제조를 위해 특급시약급 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Wako, Japan)를 0.1 M 500 ml 용액과 특급시약급 NH_4OH (Junsei, Japan)를 5 M 500 ml 용액을 각각의 반응조에 준비하였다. 이때, 모든 반응조에 질소를 불어넣어 줌으로서 탈산소분위기를 유지시켜 Fe^{2+} 의 산화를 방지하였다. 각각의 반응조에서 완전히 교반된 용액을 새로운 큰 반응조에 동시에 주입시켜 유백색의 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 용액을 생성시키고, 그 다음 여기에 35% H_2O_2 75 ml를 넣어주어 급격히 산화시킴으로서 δ -FeOOH를 얻을 수 있었다.

용융염법을 이용한 Ba-ferrite를 합성하기 위한 실험절차는 δ -FeOOH와 BaCO_3 의 몰비는 12:1로 하고 NaCl과 메틸알콜로 습식불침하여 건조하였다. 이때 염과 반응물의 몰비 R(염의 총몰수/반응물의 총몰수)은 1~4로 변화시켰다. 건조한 혼합물은 전기로에서 $800 \sim 1050^\circ\text{C}$ 까지 50°C 간격으로 2시간 반응하여 급냉시키고, 열수로 Cl^- 이 검출되지 않을 때까지 수세하여 건조시켰다. 출발물질로 Fe_2O_3 를 사용시에는 BaCO_3 과의 몰비를 6:1로 하고 나머지는 동일한 방법으로 하였다. 염을 NaCl-KCl로 사용했을 경우 R을 1로 고정한채 반응온도를 $650 \sim 1050^\circ\text{C}$ 까지, 100°C 간격으로 변화시켰다. 한편, 용융염내에서 각각의 출발물질(δ -FeOOH, Fe_2O_3 , BaCO_3)들의 거동을 알아보기 위하여 염과 각각의 출발물질과 각각 혼합하여 Ba-ferrite 합성온도와 동일한 온도, 동일한 유지시간으로 반응시킨 후 급냉하여 주어진 염에서 각각의 출발물질의 용해정도를 알아보았다.

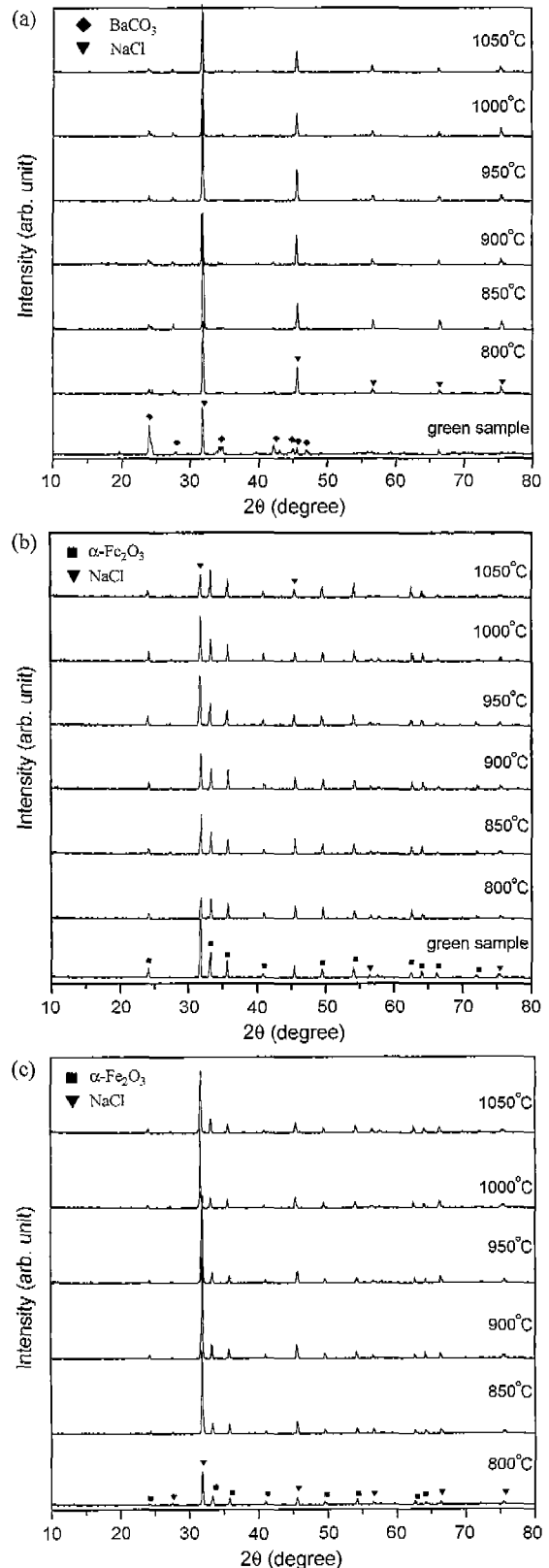


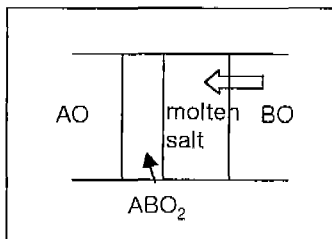
Fig. 1. XRD patterns with heating a mixture of (a) BaCO_3 and NaCl, (b) Fe_2O_3 and NaCl, (c) δ -FeOOH and NaCl at various temperatures for 2 h ($R=2$).

얻어진 합성분말의 결정상은 X-선 회절기(Rigaku D/MAX-11A, Japan)를 이용하여 Cu K α , 40 kV, 30 mA의 조건으로 측정하였으며, 분말의 입자형상은 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-5200)을 이용하여 관찰하였다. 분말의 자기적 특성은 Vibrating Sample Magnetometer(Lake Shore 7300 VSM, USA) 장비를 이용하여 측정하였다.

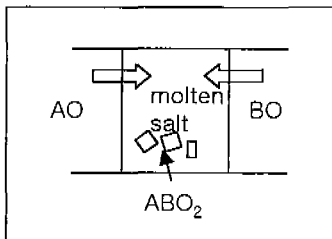
3. 실험결과 및 고찰

3.1. Ba-ferrite 생성 및 입자형상

Fig. 1에 NaCl 용융염내에서의 각각의 출발물질에 대한 온도에 따른 XRD 패턴의 변화를 나타내었다. Fig. 1(a)에서 볼 수 있는 것처럼 온도가 증가함에 따라 BaCO₃의 피크강도가 점점 작아졌다. 이는 NaCl 용융염내에서 BaCO₃가 고온으로 갈수록 용융염내로의 용해가 용이하게 일어나고 있음을 보여주는 결과이다. 한편, Fig. 1(b)와 1(c)의 Fe₂O₃와 δ -FeOOH의 XRD 회절 패턴에서는 온도증가에 따른 피크강도의 변화를 전혀 확인할 수 없었다. 이 결과로부터 NaCl 용융염내에서 Ba-ferrite의 생성기구를 추정할 수 있었다. 즉, NaCl 용융염내에서 단독으로 용해된 Ba²⁺이 용융물내에서 확산하여 용해되지 않은 Fe₂O₃와 δ -FeOOH의 표면으로 확산하여 Ba-ferrite를 형성한 것으로 여겨지며, 이런 결과는 Kimura와 Yamaguchi^{13,14} 등이 제시한 용융염내에서의 분체의 생성기구와도 잘 일치하는 결과이다. Kimura와 Yamaguchi^{13,14}가 제시한 생성기구를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서 보이는 바와 같이, 어느 한 물질이 다른 물질보다 용융염에서의 용해속도가 빨라 상대적으로 용해속도가 느린 물질의 표면으로 이동하여 최종 생성물을 생성시켜 얻어지는 분말입자의 형태는 느린 용해속도를 가지는 물질



(a) Different dissolution rate



(b) Very similar dissolution rate

Fig. 2. Scheme of formation mechanism for molten salt synthesis.

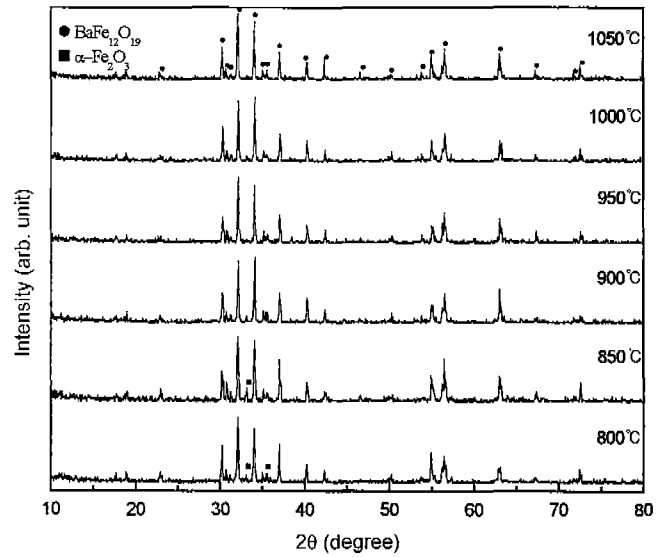


Fig. 3. XRD patterns of Ba-ferrite powders obtained by heating a mixture of Fe₂O₃ and BaCO₃ in NaCl at various temperatures for 2 h and then quenched (R=2).

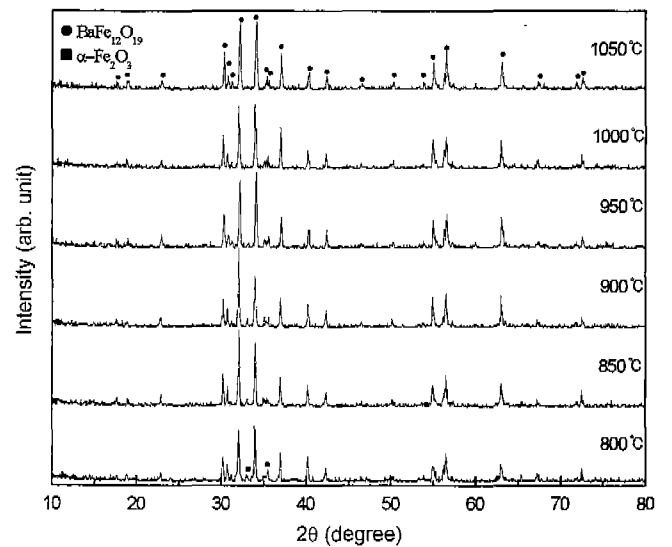


Fig. 4. XRD patterns of Ba-ferrite powders obtained by heating a mixture of δ -FeOOH and BaCO₃ in NaCl at various temperatures for 2 h (R=2).

의 형상에 의존하는 경우이며, 본 실험의 경우는 Fig. 2(a)에 해당되는 것으로 여겨진다. 그러나, 보다 정밀한 정량분석을 통한 생성기구 해석이 요구되며, 염과 출발물질과의 상호작용에 대한 연구가 진행되고 있다.

출발물질로 δ -FeOOH와 Fe₂O₃를 사용하여 NaCl 용융염내에서 형성된 분말을 열처리하여 얻은 XRD 패턴을 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3과 Fig. 4에서 보여지는 것처럼 NaCl의 용융점인 800°C에서부터 대부분 Ba-ferrite상이 생성되었고, 900°C까지는 미량의 hematite상이 잔존하였

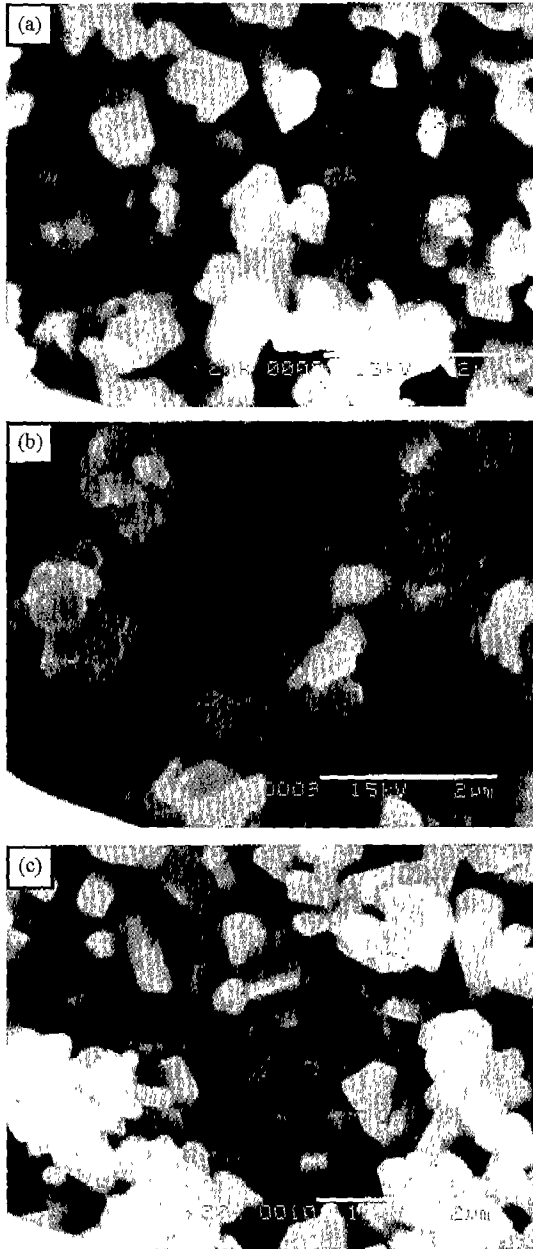


Fig. 5. SEM photographs of Ba-ferrite powders obtained by heating a mixture of Fe_2O_3 and BaCO_3 in NaCl at various temperatures for 2 h and then quenched ($R=2$); (a) 850°C, (b) 950°C, (c) 1050°C (bar: 2 μm).

으며, 950°C 이상의 온도에서 단상의 Ba-ferrite가 생성되었음을 알 수 있다. 또한, 형성된 Ba-ferrite의 입자형상을 Figs. 5과 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서 보이는 바와 같이, Fe_2O_3 를 출발물질로 사용하였을 경우, 온도가 증가함에 따라 입자의 분산성이 떨어지고, 입자형상이 육각판상이긴 하나 판상의 테두리가 선명하지 않은채 입자분포가 균일하지 않음을 볼 수 있다. 반면에, Fig. 6의 $\delta\text{-FeOOH}$ 를 출발물질로 사용한 경우에는 뚜렷한 육각판상의 입자와 함께 입

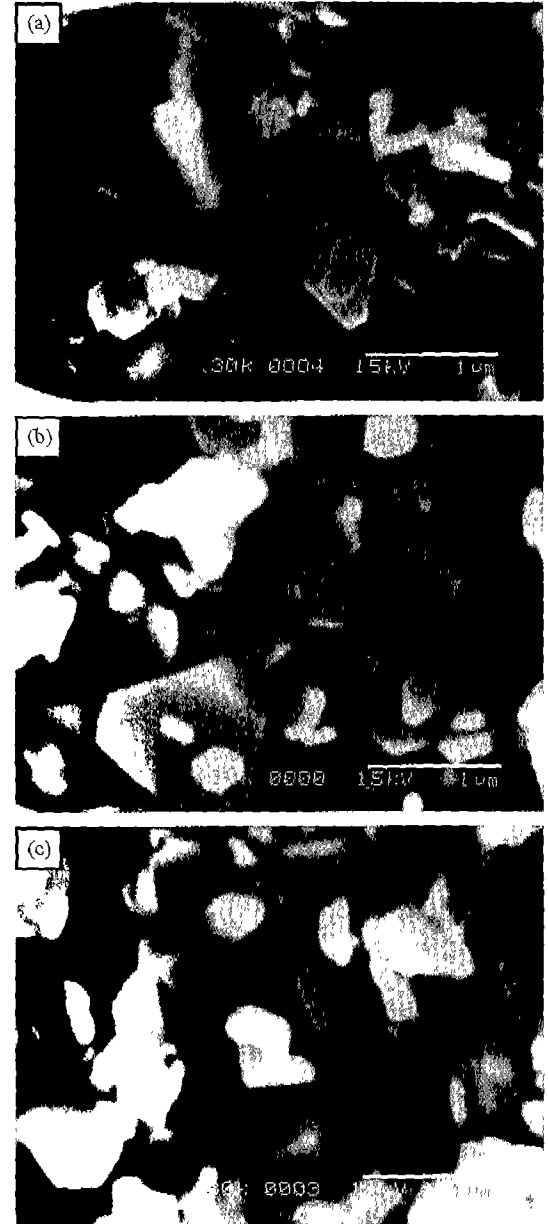


Fig. 6. SEM photographs of Ba-ferrite powders obtained by heating a mixture of $\delta\text{-FeOOH}$ and BaCO_3 in NaCl at various temperatures for 2 h ($R=2$); (a) 850°C, (b) 950°C, (c) 1050°C (bar: 1 μm).

자의 분산성도 Fe_2O_3 를 사용한 경우에 비해 더욱 뛰어났다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이, 용융염에서 Ba-ferrite가 형성될 때 출발물질의 형상에 의존한다는 생성기구를 재확인하는 결과라 할 수 있다. 일반적으로, $\delta\text{-FeOOH}$ 의 결정구조가 hexagonal¹⁵⁻¹⁸⁾이면서 육각판상의 입자형상¹⁹⁻²¹⁾을 가지기 때문에 Fe_2O_3 를 사용한 것보다 비교적 뛰어난 육각판상의 입자형상을 가지는 것으로 판단된다. 한편 Ba-ferrite의 합성 온도를 더욱 낮추기 위해 650°C의 용융점을 가지는 0.5 NaCl-0.5KCl계를 용융염으로 사용하였으며, Figs. 7과 Fig.

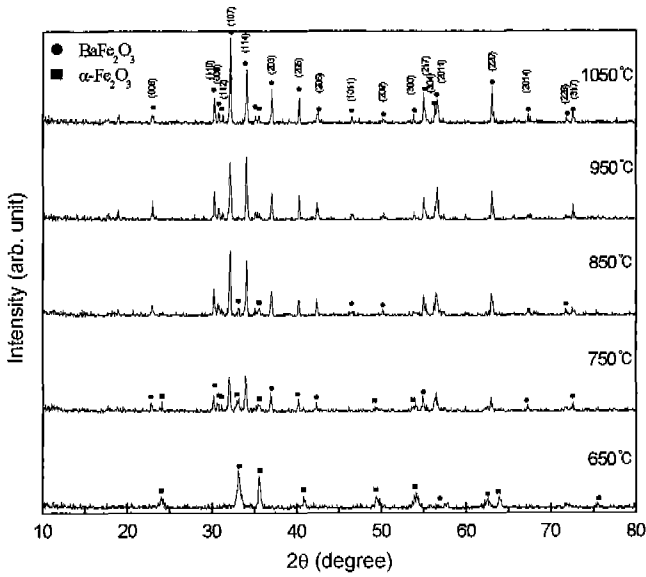


Fig. 7. XRD patterns at various reaction temperatures in NaCl-KCl. The holding time and R ratio were kept for 2 h and 1, respectively. (using δ -FeOOH as starting material).

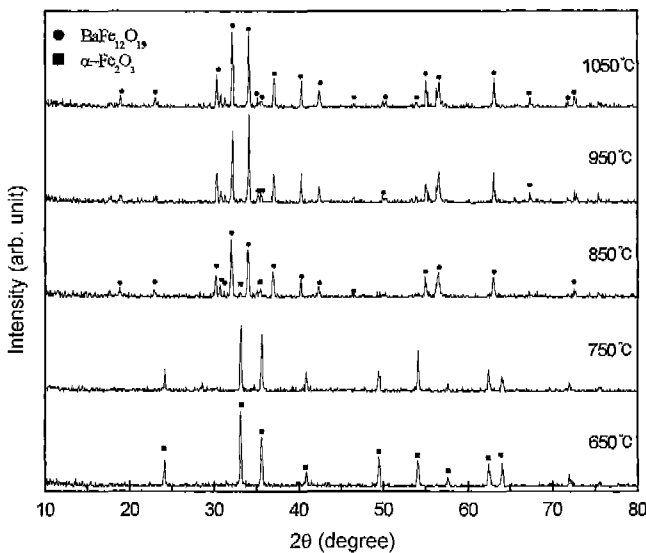


Fig. 8. XRD patterns at various reaction temperatures in NaCl-KCl. The holding time and R ratio were kept for 2 h and 1, respectively. (using Fe_2O_3 as starting material).

8에 용융염으로 0.5NaCl-0.5KCl을 사용했을 때의 X선 회절 패턴을 나타내었다. Fig. 7은 출발물질로 δ -FeOOH를 사용한 경우로 용융염계(0.5NaCl-0.5KCl)의 용융점인 650°C부터 미량의 Ba-ferrite가 생성되기 시작하여, 750°C부터 상당한 반응을 보이다가 950°C에서부터 단상의 Ba-ferrite가 생성됨을 알 수 있다. 이와는 대조적으로 Fig. 8의 Fe_2O_3 를 출발물질로 사용한 경우에는 850°C부터 Ba-ferrite가 생성되기 시작하여 950°C이상부터 단상의 Ba-ferrite가 생성되었다. 이로부터 δ -FeOOH를 출발물질로 사용한 경우가 Fe_2O_3

를 출발물질로 사용한 경우보다 반응성이 좋음을 알 수 있었다. Fig. 9에 0.5NaCl-0.5KCl계를 용융염으로 사용하여 얻어진 Ba-ferrite 분말의 SEM 사진을 나타내었다. Fe_2O_3 를 출발물질로 사용하여 얻어진 Ba-ferrite 분말은 입자의 모서리가 깨끗하지 못하고 뚜렷한 육각관상을 가지지 않았으며, 온도가 증가함에 따라 입자의 응집이 많이 일어났음을 볼 수 있다. 이와 반대로 δ -FeOOH를 출발물질로 사용한 경우는 각진 모서리를 가지는 선명한 육각관상의 입자형상을 가지고 분산성 역시 뛰어났음을 볼 수 있었다. 따라서 깨끗하고 분산성이 양호한 육각관상의 입자를 얻기 위해서는 Fe_2O_3 를 사용하는 것보다 δ -FeOOH를 사용하는 것이 좋을 수 있었다.

3.2. 자기적 특성

Fig. 10은 0.5NaCl-0.5KCl계에서 얻어진 분말의 자성특성을 나타내고 있다. 출발물질로 δ -FeOOH를 사용한 경우는 X선 회절패턴에서 본 것처럼, 750°C에서 상당한 Ba-ferrite가 생성하여 포화자화값이 급격히 증가하였고 온도증가에 의한 지속적인 생성반응으로 포화자화값이 증가하다가 850°C부터는 큰 변화없이 일정하였다. 출발물질로 Fe_2O_3 를 사용한 경우는 850°C가 되어야 Ba-ferrite가 생성되었고 이때 급격한 포화자화값의 증가를 볼 수 있었으며 그 이상의 온도에서는 포화자화값의 변화가 없었다. 보자력은 출발물질이 δ -FeOOH나 Fe_2O_3 인 경우 모두 증가하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 보자력은 입자크기가 작을수록 증가²²⁾하다가 임계크기 보다 작으면 급격하게 감소하지만, 본 실험에서는 입자크기로 보자력값의 변화를 설명하기 보다는 육각관상 입자의 aspect ratio로 설명가능하였다. T. Ido²³⁾는 aspect ratio가 증가하면 보자력이 증가한다고 보고하였다. 즉 반응온도가 증가할수록 입자 성장에 의한 aspect ratio가 증가함으로 보자력이 증가된 것으로 여겨진다.

비록 자성특성에는 큰 차이가 없었지만 X선 회절패턴 결과와 자성값으로 부터 δ -FeOOH와 Fe_2O_3 를 각각의 출발물질로 사용했을 때의 반응성에는 현저한 차이가 있었으며, δ -FeOOH를 사용했을 때가 더욱 낮은 온도에서 Ba-ferrite를 생성시킬 수 있었다. 이와같이 온도에 따른 반응성의 차이는 같은 종류의 용융염내에서의 Ba^{2+} 의 확산속도가 같다고 가정한다면, δ -FeOOH는 200~300°C에서 hematite 상인 α - Fe_2O_3 로 열분해하며^{19-21,24)} 입자형상은 그대로 육각관상을 유지하면서 표면이 OH기의 분해로 인하여 다공성^{19-21,24)}이 되기 때문에, Ba^{2+} 이 δ -FeOOH 표면의 격자 결함에 의해 확산에 필요한 활성화 에너지가 낮아져서, Fe_2O_3 보다 확산이 용이하여 보다 낮은 온도에서 Ba-ferrite가 생성되는 것으로 생각되어진다.

Fig. 11에 NaCl 용융염내에서 형성된 Ba-ferrite의 자성특성을 나타내었다. δ -FeOOH나 Fe_2O_3 를 사용한 경우 모두 큰 차이없이 비슷한 경향성을 보였다. 그리고 대부분의 반

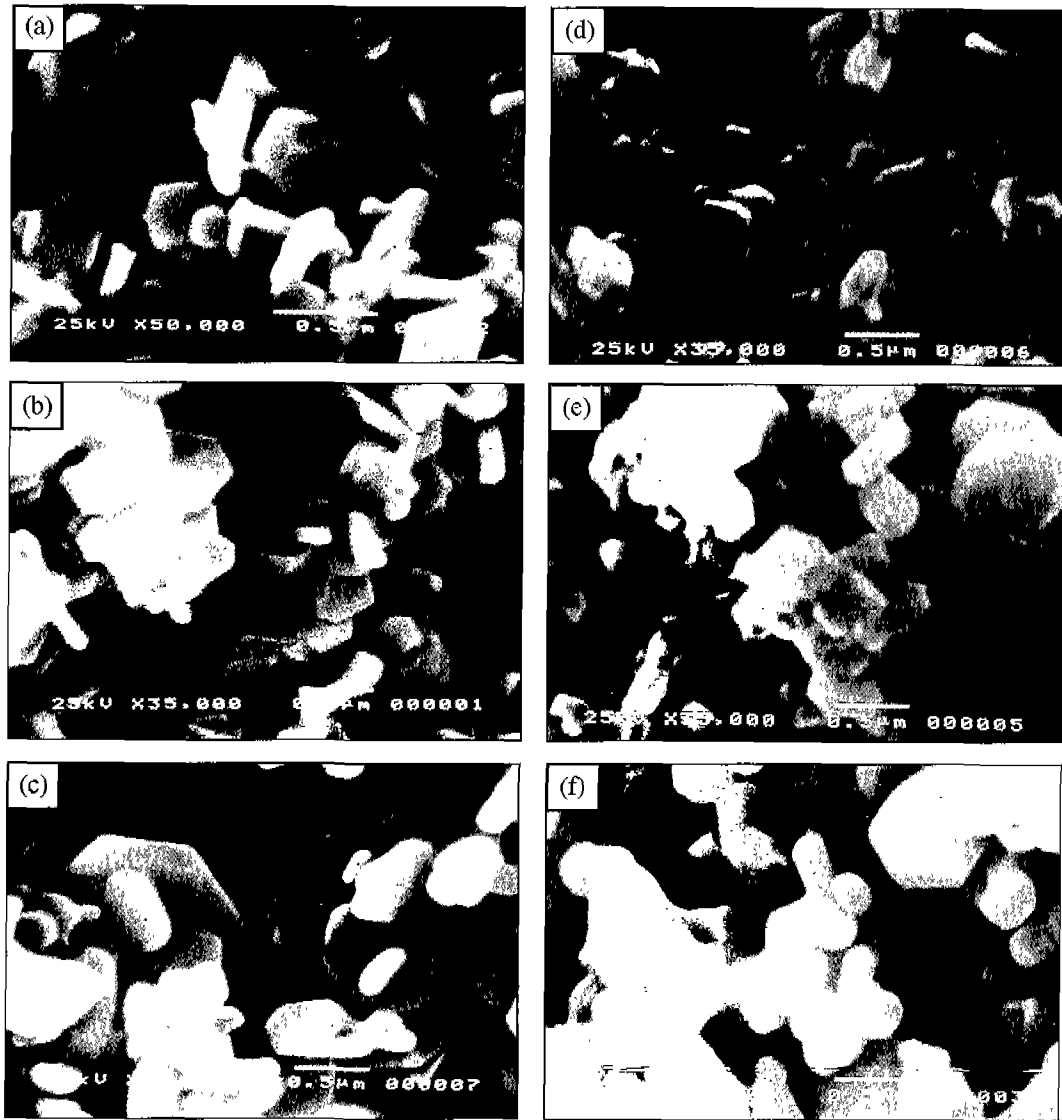


Fig. 9. SEM photographs of Ba-ferrite particles obtained by heating a mixture of δ -FeOOH-BaCO₃ at (a) 850°C, (b) 950°C, (c) 1050°C and Fe₂O₃-BaCO₃ at (d) 850°C, (e) 950°C, (f) 1050°C for 2 h in NaCl-KCl (R=1).

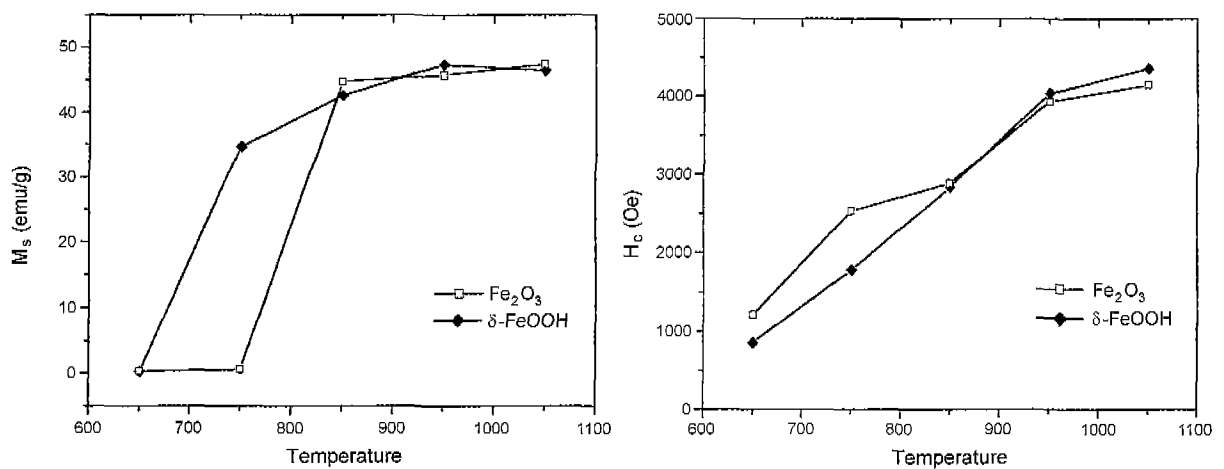


Fig. 10. Magnetic properties of reacted products at various temperatures in NaCl-KCl for 2 h (R=1).

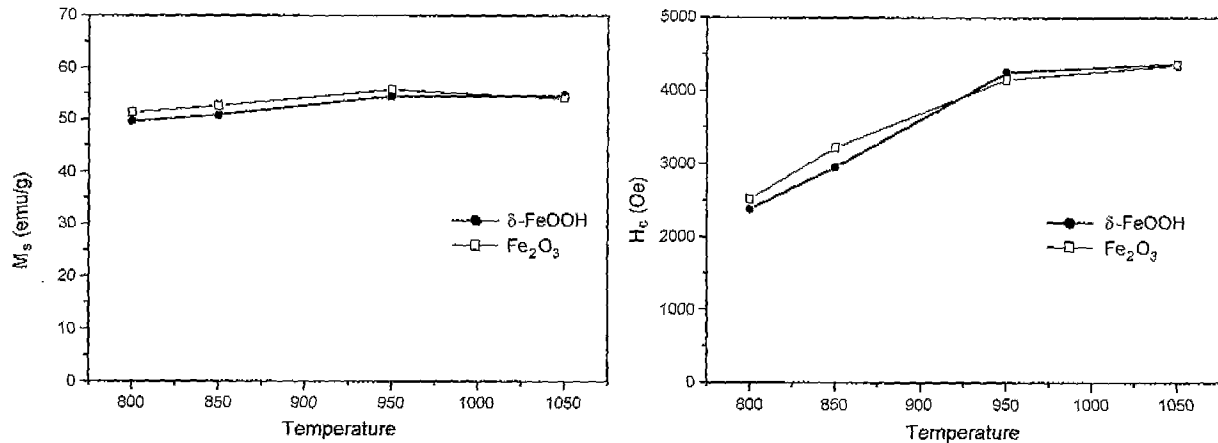


Fig. 11. Magnetic properties of reacted products at various temperatures in NaCl for 2 h (R=2).

용이 이미 NaCl의 용융온도인 800°C에서 이루어졌으므로 포화자화값의 변화가 거의 없었으며, 950°C 이상에서는 일정하였다.

4. 결 론

δ -FeOOH와 Fe_2O_3 를 출발물질로 용융염(NaCl과 0.5NaCl-0.5KCl)내에서 Ba-ferrite의 생성과정과 자기적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 용융염내에서 용해된 Ba^{2+} 이 δ -FeOOH나 Fe_2O_3 의 표면으로 확산하여 표면반응을 통해 Ba-ferrite가 생성되었다.
2. 출발물질에 상관없이 고상반응에 의한 Ba-ferrite의 생성온도인 1250°C 보다 낮은 온도인 950°C에서 부터 단상의 Ba-ferrite가 생성되었다.
3. 생성된 Ba-ferrite는 육각관상의 입자형상을 가졌으며, 출발물질로 δ -FeOOH를 사용한 경우에 Fe_2O_3 를 사용한 경우보다 입자의 분산성이 비교적 뛰어났다.
4. 용융염이 0.5NaCl-0.5KCl일때, δ -FeOOH를 사용한 경우에 Fe_2O_3 를 사용한 경우보다 반응성이 좋았고, 용융염이 NaCl일때는 비슷한 반응성을 보였다.
5. 용융염법에 의한 Ba-ferrite의 생성기구 해석을 위해서는 보다 정밀한 정량분석이 요구된다.

REFERENCES

1. S. Iwasaki and T. Nakamura, "An Analysis for the Magnetization Mode for High Density Magnetic Recording," *IEEE Trans. Magn.*, MAG-13(5), 1272-1278 (1977).
2. D. E. Speliotis, "Pigment-to-Binder Loading Effects in Ba-ferrite Coatings," *ibid*, MAG-22(5), 710-715 (1986).
3. D. E. Speliotis, "Temperature Effects in Barium Ferrite Particles," *ibid*, MAG-22(5), 707-709 (1986).
4. T. Fujiwara, "Barium Ferrite Media Perpendicular Recording," *ibid*, MAG-21(5), 1480-1485 (1985).

5. M. Isshiki, T. Suzuki, T. Ito, T. Ido and T. Fujiwara, "Relations Between Coercivity and Recording Performances for Ba-ferrite Particulate Perpendicular Media," *ibid*, MAG-21(5), 1486-1488 (1985).
6. T. Ido, O. Kubo and H. Yokoyama, "Coercivity for Ba-ferrite Superfine Particles," *ibid*, MAG-22(5), 704-706 (1986).
7. O. Kubo, T. Ido and H. Yokoyama, "Properties of Ba Ferrite Particles for Perpendicular Magnetic Recording Media," *ibid*, MAG-18(6), 1122-1125 (1982).
8. K. Haneda and H. Kojima, "Magnetization Reversal Process in Chemically Precipitated and Ordinary Prepared $BaFe_{12}O_{19}$," *J. Appl. Phys.*, 44(8), 3760-3762 (1973).
9. S. H. Lee, J. H. Kim and T. O. Kim, "Effects Heat Treatment on the Composition and Magnetic Properties of the Hydrothermal-synthesized Ba-ferrite Powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 26(6), 737-746 (1989).
10. M. Kiyama, "Conditions for the Formation of BaO and Fe_2O_3 from Aqueous Suspension," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49(7), 1855-1860 (1976).
11. H. S. Shin, "Crystal Structures of Ba-ferrite Synthesize by Coprecipitation-oxidation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 34(10), 1045-1052 (1997).
12. D. G. Wickham, "The Preparation of Ferrite with the Aid of Fused Salts," pp.105-107, in *Ferrite:Proc. ICF1*. Ed. by Univ. Tokyo Press, Japan, 1971.
13. T. Kimura, T. Takahashi and T. Yamaguchi, "Preparation of Ferrite Powder by Flux Method," pp.27-29, in *Ferrite:Proc. ICF3*. Ed. by Center for Academic Publication, Japan, 1980.
14. T. Kimura and T. Yamaguchi, "Morphology Control of Electronic Ceramic Powder by Molten Salt Synthesis," *Adv. in Ceram.*, 21, 169-177 (1987).
15. F. V. Chukhrov, B. B. Zvyagin, A. I. Gorshkov, L. P. Yermilova, V. V. Korovushkin, Y. S. Rudnitskaya and N. Y. Yakubovskaya, "Feroxyhite, a New Modification of FeOOH," *Tranl. Int. Geol. Rev.*, 19, 873-890 (1976).
16. M. H. Francombe and H. P. Rooksby, "Structure Transformations of Effected by the Dehydration of Diaspore, Geothite and Delta Ferric Oxide," *Clay Miner. Bull.*, 4, 1-14 (1959).
17. V. A. Drits, B. A. Sakharov and A. Manceau, "Structure of

- Feroxyhite as Determined by Simulation of X-ray Diffraction Curves," *Clay Mineral.*, **28**, 209-222 (1993).
18. M. Pernet, X. Obradors, J. Fontcuberta, J. C. Joubert and J. Tejada, "Magnetic Structure and Supermagnetic Properties of δ -FeOOH," *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-20**(5), 1524-1525 (1984).
 19. T. Ishikawa, W. Y. Cai and K. Kandori, "Characterization of the Thermal Decomposition Product of δ -FeOOH by Fourier-transform Infrared Spectroscopy and N_2 Adsorption," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**(8), 1173-1177 (1992).
 20. T. Ishikawa, A. Tasukawa and K. Kandori, "Textures of Tetradecahedron σ -FeOOH Particles and Their Thermal Decomposition Products," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**(17), 2567-2571 (1994).
 21. Y. D. Park, H. H. Lee and T. O. Kim, "The Thermal Decomposition Process of δ -FeOOH Prepared by Rapid Oxidation Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(12), 1501-1506 (1994).
 22. D. Craik, *Magnetism: Principles and Applications*, pp. 388-390, Ed. by John Willey & Sons, New York, 1995.
 23. T. Ido, O. Kubo and H. Yokoyama, "Coercivity for Ba-ferri-rite Superfine Particles," *IEEE. Trans. Mag.*, **MAG-22**(5), 704-706 (1986).
 24. J. M. Jimenez-Mateos, J. Morales and J. L. Tirado, "Textural Evolution of α -Fe₂O₃ Obtained by Thermal and Mechanochemical Decomposition of δ -FeOOH," *J. Colloid and Interface Sci.*, **122**(2), 507-513 (1988).