

## 共沈物の 熟成이 Ba-ferrite 의 合成過程에 미치는 影響

金 泰 玉 · 金 垠 東\*

釜山大學校 無機材料工學科

(1983年9月19日 接受)

### Effect of Aging Coprecipitate on the Synthesis Process of Ba-Ferrite

Tae-Ok Kim and Eun-Dong Kim\*

Dept. of Inorganic Materials, Busan National Univ.

(Received Sep. 19, 1983)

#### ABSTRACT

The effect of aging coprecipitate obtained by the reaction of mixed solution 1.1 mol. FeCl<sub>2</sub> - 0.1 mol. BaCl<sub>2</sub> and 4.0 mol. NaOH - 1.0 mol. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on the synthesis process of Ba-ferrite (BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) was investigated by means of DTA, TGA, XRD and electron microscope.

The no-aged coprecipitate seems to be the aggregate of amorphous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O and (1-x) BaCO<sub>3</sub>·xBa(OH)<sub>2</sub>, but the 30 days-aged to be composed of crystalline Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O and BaCO<sub>3</sub>.

The decomposition temperature of BaCO<sub>3</sub> in the coprecipitate increases from 400-700°C to 700-900°C with increment of aging-time.

In the no-aged coprecipitate Ba-ferrite is synthesized through the surface reaction of amorphous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and BaO at 600-700°C, but in the 30 days-aged through the ion-diffusion reaction of crystalline α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and skeleton crystal BaO at 800-900°C with more compact crystalization.

During calcination of the 30 days-aged coprecipitate, the intermediate phase BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is formed at 600-700°C and completely transformed to Ba-ferrite at 800-900°C.

#### 1. 서 론

Ba-Ferrite는 큰 一軸磁氣異方性和 높은 保磁力을 가지며 제조공정이 비교적 간단하고 그 원자체가 싸기 때문에 매우 중요한 영구자석이다. Stoner와 Wolfath<sup>1)</sup>는 相互作用이 없는 一軸磁氣異方性 單磁區粒子的 集合體의 이론적 保磁力을 6,700 Oe 정도로 계산하였는데, 粉末冶金法으로 BaCO<sub>3</sub>와 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 固相反應시켜 만든 Ba-ferrite는 그 保磁力이 1,500~3,500 정도로서 이론값과는 큰 차이가 있다. Haneda 등<sup>2)</sup>은 이러한 차이가 분쇄과정에서 생기는 格子缺陷을 중심으로한 逆磁區形成에 기인된다고 보았다. Haneda 등<sup>3)</sup>이 沈澱

法으로써 保磁力이 6,000 Oe 이상인 缺陷이 거의 없는 Ba-ferrite 單磁區粒子集合體를 제조하였다. 일반적으로 化學沈澱法으로써 얻은 共沈物은 그 粒子가 미세하고 원자적 수준에서 혼합이 이루어져 粉末冶金法에 비해 200~300°C 정도 낮은 온도에서 固相反應하므로, 생성된 Ba-ferrite의 粒子가 매우 미세하고 결함이 적어서 그 保磁力도 커진다. 그러나 沈澱反應條件 즉 金屬屬鹽 및 알칼리용액의 鹽類, 그 농도, pH, 온도, 反應方法 등에 따라 Ba-ferrite의 粒子形態, 크기, 및 磁性이 매우 다르므로 이에 관하여 많은 연구가 발표되어 있다<sup>4)</sup>.

그러나 沈澱物의 熟成이 Ba-ferrite의 合成過程에 미치는 영향에 대한 연구발표가 없으므로 본 논문에서는 이에 관하여 조사한 바를 보고한다.

\* 韓國科學技術院 學事部 材料工學科

## 2. 실험방법

### 2.1 시료제작

높은 保磁力의 Ba-ferrite 조성인 BaO 5.5 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 얻기 위하여 0.1 mole BaCl-1.1 mol Fe<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> 용액에 4 mol NaOH-1mol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액계를 부피비 1:1로 급격히 반응시켜 沈澱物을 얻고, 2시간 고반한 다음 濾取하여 0~30 일동안 실온에서 熟成하였다.

Table 1. The aging time of the coprecipitates.

Sample No.	BF 1	BF 2	BF 3	BF 4
Aging time days	0	7	15	30

熟成시킨 共沈物은 여액의 pH가 7이 될 때까지水洗한 다음 強制濾過시켜 공기중 105°C에서 건조하였다.

### 2.2 측정

건조 후 공기중 상온에서 보관했던 시료에 대하여 10°C/min의 가열속도로써 DTA 시험을 하였으며, 침전물을 105°C에서 오랫동안 유지하여 항량이 되게 한 다음 500mg을 칭량하여 역시 위와 같은 가열속도로써 TGA 시험을 하였다.

沈澱物의 固相反應을 조사하기 위하여 120°C/hr의 가열속도로써 1000°C까지 각온도에서 공기중 1시간煨燻한 다음 爐冷한 시료에 대하여 X-선회절분석(Fe-K $\alpha$ )을 하고, 무과 및 주사전자현미경으로써 共沈物 및 煨燻試料粒子的 형태 및 성장과정을 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

공침시료에 대한 DTA 시험결과 Fig. 1과 같다.

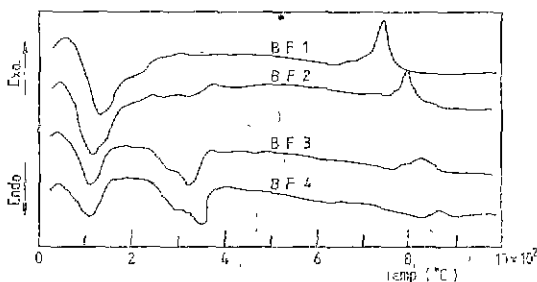


Fig. 1. DTA curves of the aged coprecipitates.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 未熟成試料의 경우 130°C 부근에서 흡열 peak가 보이고 있는데, 이 peak는 熟成이 진행됨에 따라 작아지면서 저온부로 이동한다. 7일간 熟成한 시료는 320°C 부근에서 작은 흡열

peak가 새로이 나타나는데, 熟成이 진행됨에 따라 고온부로 이동되면서 커지고 있다. 또한 未熟成試料는 740°C 부근에서 반열 peak가 나타나는데 이 peak는 熟成이 진행됨에 따라 高溫部로 이동되면서 점점 작아져 30일간 熟成한 시료에서는 1,870°C 부근에서 흔적만이 남는다.

한편, 열분해에 의한 침전물의 증량감소는 Fig. 2와 같다.

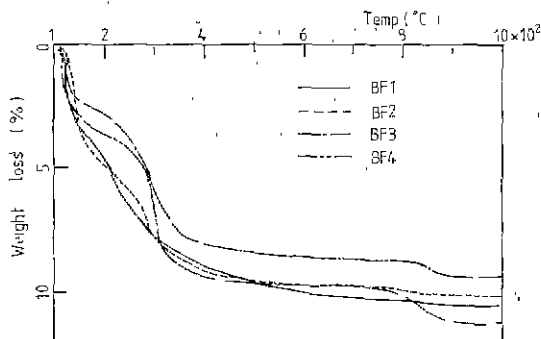
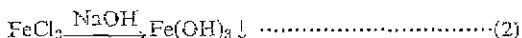
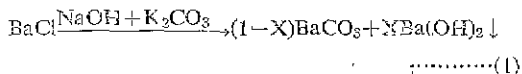


Fig. 2. TGA curves of the aged coprecipitates.

Fig. 2를 보면 2단계의 분해과정에서 熟成이 진행됨에 따라 3단계의 분해과정으로 변함을 볼 수 있다. 未熟成物의 경우 200°C 이하에서의 증량감소와 250~750°C의 증량감소의 2단계가 있으며, 7일간 熟成한 경우는 未熟成物과 비슷한 경향을 보이나 증량감소를 보이는 온도가 약간 높아진다. 15일간 熟成한 경우에는 300°C 이상에서 다시 2단계로 나누어짐을 볼 수 있는데, 이 현상은 30일간 熟成한 경우 더욱 뚜렷해진다. 즉, 30일간 熟成한 共沈物의 일증량감소는 120°C 이하, 300~400°C 및 700~950°C의 3단계로 일어난다. 熟成에 따라 이러한 열화학반응을 나타내는 共沈物은 다음 反應에 의하여 生成된 것으로 생각된다.

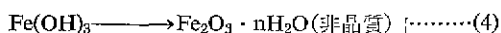


(1)反應에서 生成된 Ba(OH)<sub>2</sub>는 용해적상수(K<sub>sp</sub>)가 BaCO<sub>3</sub>에 비해 10<sup>4</sup>배 정도로 크므로 용액중에서



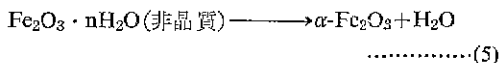
의 反應이 일어날 것으로 생각된다. 한편 (2)反應에서 生成된 Fe(OH)<sub>3</sub>는 적갈색의 非晶質로서, 500°C에서 분해하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 된다고 알려져 있었으나 근년에 그 존재가 부인되고 있는데 Bhattacharyya<sup>5)</sup>는 OH<sup>-</sup>간의

축합에 의해



로 된다고 하였다.

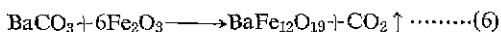
古市 등<sup>6)</sup>은 熟成에 의한 沈澱酸化鐵의 構造變化에 대한 연구에서 鐵鹽과 알칼리와의 反應에서 生成된 沈澱物이  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  이며 熟成에 의해



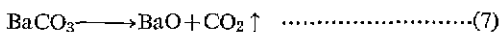
로 된다고 하였다. Bhattacharyya<sup>5)</sup>는 (5)의 反應이 300°C 정도의 열처리에 의해 일어난다고 하였다.

古市 등<sup>6)</sup>은  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  가 170°C 부근에서 흡착수의 탈수에 의한 흡열반응을 나타내며 熟成하면 320°C 부근에서 도흡열반응이 나타나는데, 이는 흡착수가 결정수로 변하여 분해하기 때문이라고 하였다. 吳在熙 등<sup>7)</sup>은  $\text{Fe}^{3+}$  와  $\text{Ba}^{2+}$  의 용액계를  $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  용액계로써 反應시켜 얻은 침전물이 120°C에서 흡착수의 탈수에 의한 흡열반응을 나타내며 350~450°C에서 결정수의 탈수에 의한 흡열반응을 나타낸다고 보고하였다. 이러한 연구들은 본 실험과 거의 일치하고 있으므로 DTA 상의 120°C 부근의 흡열반응은 흡착수의 탈수에 의한 것이며, 320°C의 흡열반응은 결정수의 탈수에 기인된 것이라고 확신되어진다.

$\text{BaCO}_3$ 는 단독으로는 비교적 열적으로 안정한 물질로서 1450°C 정도에서 분해하나 高溫에서는 염기성이 강하프르티오 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ 와 같은 산성산화물이나  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 양쪽성산화물과 혼합하여 가열하면 비교적 용이하게 분해된다. Kiyama 등<sup>8)</sup>은



의 反應에서  $\text{BaCO}_3$ 의 粒度的 영향에 대해 조사하였는데,  $\text{BaCO}_3$ 의 粒子가 작아질수록 분해반응이 저온에서 일어나, 1  $\mu\text{m}$  정도의 크기일 때에는 600~850°C에서  $\text{BaCO}_3$ 가 분해한다고 보고하였다. 共沈物의  $\text{BaCO}_3$ 는 XRD 및 TEM 관찰결과에 의하면 0.01  $\mu\text{m}$  정도로 미세하므로 500°C 이상에서의 분해반응은

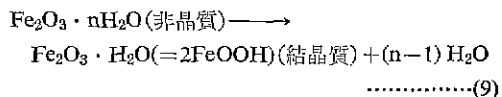


임을 알 수 있다.

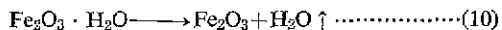
Fig. 2에서 30일간 熟成한 시료는 700~900°C에서 (7)反應이 일어나는 것으로 보이는데 이 현상은 熟成에 의한 결과인 것으로 생각된다. 또한 이때의 분해량은 흡착수의 탈수에 의한 증량감소로 생각되는 250°C 이하의 것을 제외한 나머지 부분중 31%를 차지하고 있다. 250°C 이상의 분해는 (5)와 (6)反應이므로

$$\frac{m(\text{CO}_2)}{m(5.5n\text{H}_2\text{O}) + m(\text{CO}_2)} = 0.31 \quad \text{.....(8)}$$

이 成立되어 계산하면  $n \approx 1$ 을 얻는다. 즉 共沈物중 非晶質  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 는 30일 정도의 熟成에 의해



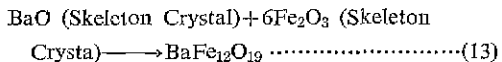
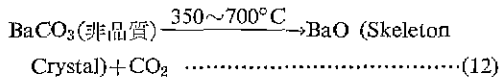
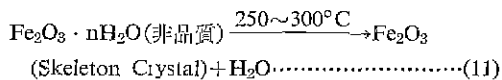
로 되어 250~400°C에서 이  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 는



의 탈수반응이 일어날 것으로 생각된다. 또한 DTA 결과에서 未熟成物은 740°C 부근에서 발열반응을 보이는데, 熟成이 진행됨에 따라 반응온도가 높아지면서 발열량이 줄어든다. 이 발열현상은 Ba-ferrite의 生成에 기인된 것으로 생각되는데 熟成과 함께  $\text{BaCO}_3$ 의 분해온도가 높아지고 (8)反應에 의한 분해량도 많아짐에 의한 흡열 때문에 Ba-ferrite의 生成에 의한 발열이 적게 나타난 것으로 생각된다.

실온 ~1,000°C 범위의 각 온도에서 1시간 煨燒한 각 共沈物에 대한 X-선회절시험결과 Fig. 3과 같다.

Fig. 3 (a)에서 未熟成物은 600°C까지 특정한 물질로 인정할만한 peak가 보이지 않는다. 이것은 앞에서 기술한 바와 같이 未熟成共沈物은  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{BaCO}_3$ 가 非晶質로서 분해한 뒤에도 結晶質이 되지 못함을 나타낸다. 700°C에서 Ba-ferrite의 peak들이 나타나 煨燒溫度的 상승과 함께 그 강도가 증가한다. 이것은 非晶質의 BaO와  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 급속한 反應을 하기 때문으로 생각되는데, 앞의 DTA 및 TGA와 종합하여 보면 未熟成物의 분해와 합성과정은



이라고 보여진다. 여기서 (13)反應은 600~700°C에서 시작되어 700~800°C에서 가장 왕성하게 일어난다.

7일간 熟成한 共沈物을 각 온도에서 煨燒한 시료의 X-선회절장(Fig. 3(b))은 未熟成物의 경우와 비슷하나 700°C에서의 Ba-ferrite peak들이 未熟成物에 비해 약간 작다.

15일간 熟成한 경우 (Fig. 3(c))는 未煨燒시료에서  $\text{BaCO}_3$ 의 (111)과 (021)에 해당되는 M(111) 및 M(021)의 2 peak가 나타나 700~800°C에서 :없어진다. 또한  $2\theta = 270^\circ$  부근에서 peak가 보이고 있는데, 이것은 300~400°C에서 완전히 없어진다. 30일간 熟成한

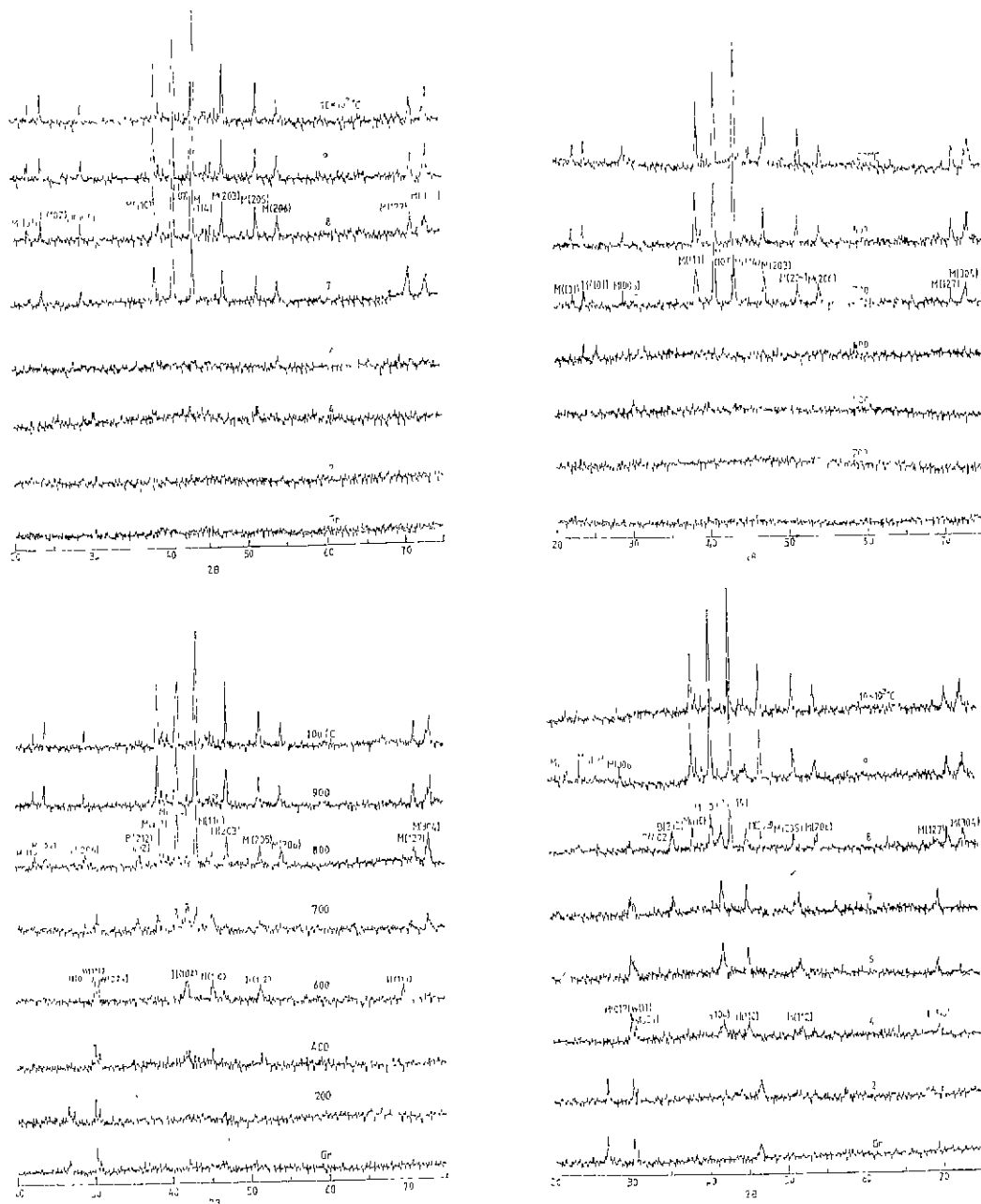
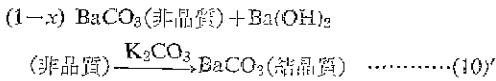
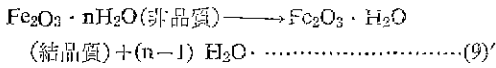


Fig. 3. XRD (Fe-K $\alpha$ ) patterns of the aged coprecipitates calcined 1hr in the air (M: BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, B: BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, H:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, W: BaCO<sub>3</sub>)

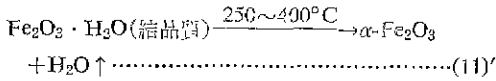
未煨結晶로 Fig. 3(d)에서도  $2\theta=47.5^\circ$ 에서 세로운 peak 가 뚜렷이 나타나는데, 이 2 peak 는 앞에서 기술한 共沈物중의 결정화된 FeOOH 의  $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$

相중의 하나를 추측되나<sup>9)</sup>, 이의 정확한 同定은 현재로서는 불가능하므로 이에 대한 자세한 연구가 있어야 될 것이다. 15일 및 30일간 숙성한 경우 300~400°C

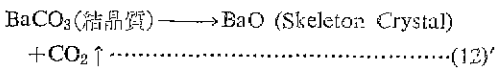
에서  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 (012), (104), (110), (112), (116)에 해당되는 peak가 나타나는데 이는 (10)反應을 증명한다.  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ 의 (402), (212), (610)면의 회절상이 600~700°C에서 나타나 900~1000°C에서 없어지는데 이  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ 는 粉末冶金法으로 Ba-ferrite를 합성할 때에서만 나타난다고 알려진 경 spinel형이다. BaO의 회절상은 전혀 나타나지 않는다. 이러한 결과들을 종합하여 보면 沈澱物은 30일간 熟成에 의하여 흡착수가 결정수로 변하여



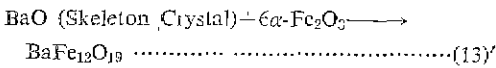
으로 되며 이 결정수가 탈수하여



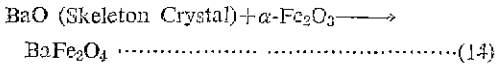
로 되며, 600~900°C에서



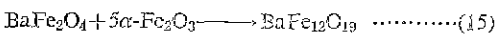
가 일어난다고 보아진다. 600~700°C에서 Ba-ferrite 합성반응인



가 시작되어 800~900°C에서 가장 활발히 일어난다. 또한 중간생성물인  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ 가 600~700°C에서



의 反應으로 生成되어



의 반응에 의해 1,000°C에서 완전히 Ba-ferrite가 된다.

吳在熙 등<sup>7)</sup>은 700°C에서  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정화에 의한 흡열반응과 1,000°C 부근에서 Ba-ferrite 합성에 의한 발열반응이 있다고 보고 하였는데, 본 연구에서는 共沈物 중의  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 結晶生成은 500°C 정도에서 흡열반응으로 이루어지고, Ba-ferrite의 생성은 대체로 600~700°C에서 시작되어 800~900°C에서 가장 활발히 진행되며 1,000°C 정도에서는 반응이 완전히 끝나는 것으로 보여진다.

생성된 Ba-ferrite 격자상수의 煶燒溫度에 대한 變化를 X-선 회절결과로부터 구하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보면 未熟成沈澱試料의 격자상수는 30일간 熟成한 시료보다 현저히 이론치에 접근한다. 未熟成物의 경우 粒子가 매우 미세하여 그 비표면적이 크

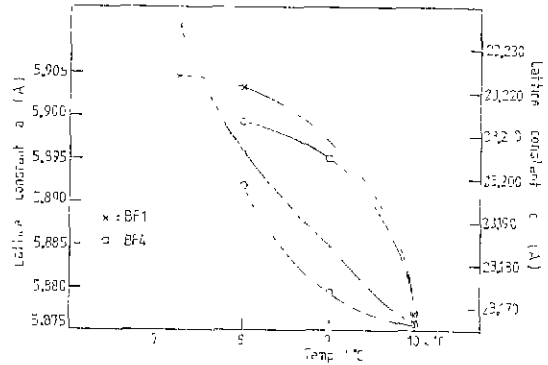


Fig. 4. The calcination-temperature dependence of Ba-ferrite lattice constants a: c: — — —

므로 Ba-ferrite 合成反應은 表面反應에 크게 의존할 것으로 생각된다.

또한 非晶質상태에서의 反應이므로 未熟成物의 活性化에너지도 熟成物에 비하여 작은 것으로 생각된다.

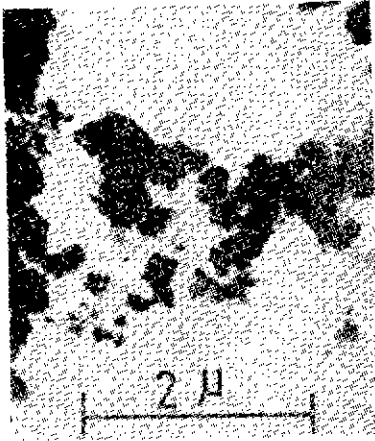
그러나 30일간 熟成한 경우는 300°C 정도로부터 결정화된  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 成長하여 600~700°C에서 skeleton 결정의 BaO와 反應한다. Takeda 등<sup>10)</sup>은  $\text{BaCO}_3$ 와 配向시킨  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 配向反應시킨 결과 (0001)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (0001)  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 가 晶을 보고하였는데, 이는 그 혼합물중의 약 85.7 mole %를 차지하는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 의한  $\text{Ba}^{2+}$ 의 확산에 의해 Ba-ferrite가 생성됨을 나타낸다. 결정화된  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 에 의한  $\text{Ba}^{2+}$ 의 확산은 表面反應에 비해 높은 活性化에너지를 요하므로, 이때문에 熟成物로부터 Ba-ferrite 합성반응은 未熟成의 경우보다 높은 溫度에서 일어나고, 동시에 중간생성물  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ 를 600~700°C에서 일부 沈澱하여 1,000°C에서 완전히 Ba-ferrite로 된다.

1,000°C의 煶燒試料는 熟成時間에 관계없이 그 格子常數가 이론치에 비해 0.5% 정도 크다.

105°C에서 沈澱한 共沈試料의 主相전자현미경사진을 Fig. 5에 나타내었다.

앞에서 거론한 바와 같이 共沈物중의 각 결정들이 熟成에 의하여 성장하나 10~100Å order의 미세입자의 응집으로 Fig. 5의 未煶燒試料에서는 1개개의 粒子들을 볼 수 없다. 400°C에서의 煶燒試料는 成長적출물을 보이고 있으며, 未熟成物의 경우 700°C에서 입자가 응착되고 있음을 보여주며 950°C에서 未熟成物은 거의 완전히 응착이 일어났으나, 30일간 熟成物의 경우는 그 정도가 미약하다. 이 현상은 未熟成物은 表面反應

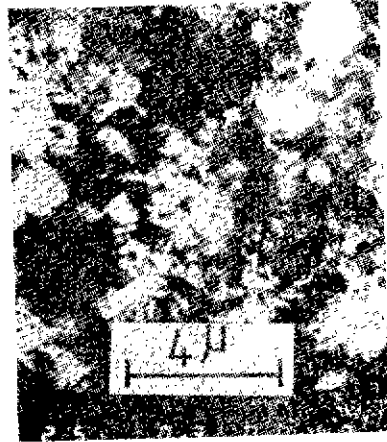
共沈物の熱成이 Ba-Ferrite의 合成過程에 미치는 影響



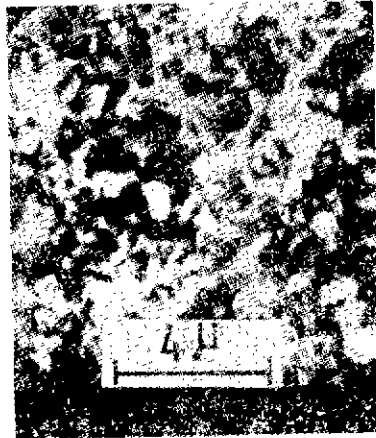
green



400°C



700°C



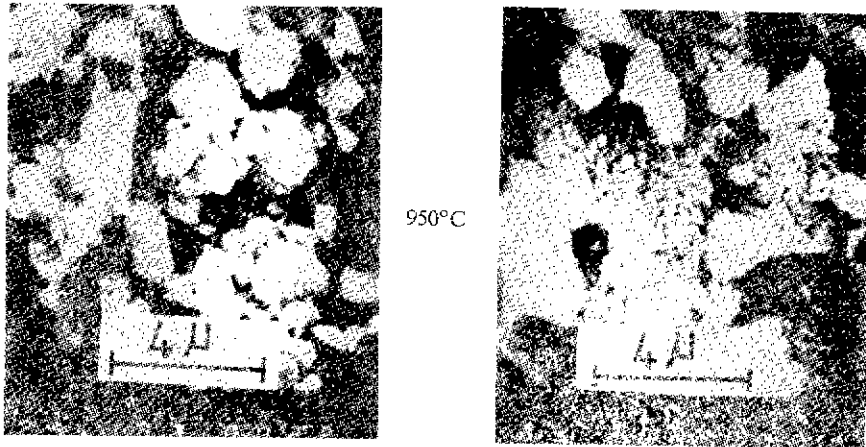


Fig. 5. Electron micrographs of the green and the calcined coprecipitates (the green: TEM, the calcined: SEM)

이고, 30 일간 熟成物은 결정화된  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  와 skeleton crystal BaO 와의 이온확산반응으로 표면확산에 필요한活性化에너지가 크기 때문에 생략된다.

#### 4. 결 론

高保磁力 Ba-ferrite 의 濕式製造에 관한 기초적 연구를 위하여 FeCl-BaCl 혼합용액과 NaOH-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 혼합용액을 反應시켜 얻은 共沈物을 0~30 일간 Ba-ferrite 합성과정을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 未熟成共沈物은 非晶質의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O 와 (1-x) BaCO<sub>3</sub> · Ba(OH)<sub>2</sub> 의 혼합물로서 熟成에 의해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · nH<sub>2</sub>O (n=1) 및 BaCO<sub>3</sub> 로 결정화하면서 입자가 성장한다.
- 2) 未熟成共沈物의 BaCO<sub>3</sub> 는 400~700°C 에서 분해하나 30 일정도 熟成하면 결정성장으로 700~900°C 에서 분해한다.
- 3) 未熟成共沈物층의 非晶質 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 BaO 는 600~700°C 에서 Ba-ferrite 로 급속한 反應을 하나, 熟成時間이 증가함에 따라  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  와 晶質 BaCO<sub>3</sub> 의 반응으로 반응온도가 높아져 800~900°C 에서 가장 활발히 일어나면서 보다 양호한 결정형태로 합성된다.
- 4) 15 일 이상 熟成한 共沈物에서는 중간생성물인 BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 가 600~700°C 에서 형성되어 900°C 이상에서는  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  와 反應하여 Ba-ferrite 로 된다.
- 5) 未熟成共沈物은 주로 表面反應이나 熟成共沈物은 주로 이온확산반응에 의해 Ba-ferrite 가 形成된다.

#### 참 고 문 헌

1) E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, "Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys."

*Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A.* **240** (826) 599-642 (1948).

- 2) K. Haneda and H. Kojima, "Magnetization Reversal Process in Chemically Precipitated and Ordinary Prepared BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>," *J. Appl. Phys.* **44** (8) 3760-62 (1973).
- 3) K. Haneda, C. Miyakawa, and H. Kojima, "Preparation of High-Coercivity BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.* **57** (8) 354-57 (1974).
- 4) "Ceramics 製造 Process 技術行集" *Electronic Ceramics* (日本技研社) **6** (3) 35 (1975).
- 5) K. Bhattacharyya, "Advances in Catalysis," Vol. XI (1957), Academic Press.
- 6) 古市隆三郎, 佐藤教男, 岡本剛, "沈澱酸化鐵の熟成による構造變化", *工業化學雜誌* **68** (7) 1175-78 (1965).
- 7) 吳在熙, 山崎陽太郎, 佐藤實, "濕式法によるバリウムフェライト의合成と磁氣特性", *電氣化學* (日本) **44** (2) 131-34 (1976).
- 8) M. Kiyama and T. Takada, "Iron Compounds by the Aerial Oxidation of Ferrous Salt Solutions," *Bull. Chem. Soc. Japan* **45** 1923-24 (1972).
- 9) 久保輝一郎, 加藤誠軌, 白崎信一, " $\alpha, \beta, \gamma\text{-FeO}$  OH의熱分解と生成酸化", *工業化學雜誌*, **65** (11) 1767-71 (1962).
- 10) T. Takada, Y. Ikeda, H. Yoshinaga, and Y. Bando, "A New Preparation Method of the Oriented Ferrite Magnets," *Ferrite: Proc. Int. Conf.*, ed. by Y. Hoshino, S. Iida, and M. Sugimoto (Univ. of Tokyo press, Tokyo, 1971) pp. 275-78.