

결합제의 종류와 양에 따라 분무건조된 페라이트 분말의 성형특성

홍대영 · 변순천 · 재해준* · 홍국선

서울대학교 무기재료공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(1995년 5월 20일 접수)

Dependence of Compaction Behavior of Spray-Dried Ferrite Powders on the Kinds and Concentrations of Binder Systems

Dae-Yoeng Hong, Soon-Cheon Byeon, Hae-June Je* and Kuk-Sun Hong

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

*Division of Ceramics, Korea Institute of Sci. and Tech.

(Received May 20, 1995)

요 약

Fe_2O_3 , MnO, ZnO를 52 : 24 : 24 mol%의 비율로 혼합, 하소, 분쇄한 후 결합제의 종류와 양을 변화시키면서 슬러리를 만들어 여러 온도에서 분무 건조하였다. 과립의 형상은 대부분이 구형으로서 도우넛이나 사과 모양의 과립들도 혼합되어 있었다. 이러한 과립들은 성형하였을 때 과립들이 대부분 부서지는데 이 때 사용된 결합제의 양과 종류, 분무건조 온도에 따라 성형시 응진 특성이 달랐다. 분무 건조된 과립들은 성형 압력이 낮을 때는 과립의 상대적인 위치 이동, 고압으로 갈수록 과립의 변형 단계를 지나 과립이 부서지면서 충전되었다. 결합제의 양은 0.5 wt%일 때 과립이 잘 부서져서 성형 밀도가 가장 높았으며 결합제의 양이 많아질수록 과립이 소성도가 커져 과립이 부서지기보다는 변형되기 쉬워 과립 사이의 기공을 완전하게 메우지 못해 성형 밀도가 낮아졌다. 또한 결합제의 양이 많아지면서 열분해되는 온도가 보다 고온으로 이동하였으며 발열량도 커졌다. 결합제의 종류에 따라서는 중합도가 작은 PVA 205가 PVA 217, PVA 117에 비해 성형 특성이 우수하였으며 결합제의 수화도에 따라서는 차이가 없었으며 중합도가 커질수록 열분해되는 온도가 고온으로 이동하였다. 분무 건조는 150°C에서 행하여진 것이 성형 특성이 우수하였다.

ABSTRACT

Mn-Zn ferrite granules were formed by a spray-drying method of the slurry containing different kinds and concentrations of binders at various temperatures. The slurry was made by conventional ceramic processing method, that is, by mixing Fe_2O_3 , MnO, ZnO powders (52 : 24 : 24 mol%), calcining and milling. Typical shape of the spray dried granules was spherical. The compaction behavior of these granules was dependent on the spray-drying temperature and the kind and concentration of binders. At lower pressure the granules were displaced and at higher pressure the granules were deformed and fractured to fill pores among the granules. The optimum concentration of the binder was 0.5wt%. The granules containing 0.5 wt% PVA 205 were deformed and fractured well and the green density was higher than others. At higher concentrations of the binder the granules were deformed rather than fractured, therefore the green density was lowered because of the remaining unfilled pores. The decomposition temperature and the heat released were increased with increasing the concentration of the binders. The compaction response of the granules containing PVA 205 was more efficient than those containing PVA 217 and PVA 117. Green density was not dependent on the degree of hydrolysis of the binders. The compaction response of the granules spray-dried at 150°C was most efficient.

Key words: Spray drying, Ferrite, Compaction, Binder

1. 서 론

고투자를 페라이트는 대부분 압축성형으로 제조되는데 자성재료에 있어서 효율성의 척도인 투자율은 그 특성상 제조공정에 매우 민감하며¹⁾ 특히 성형체의 특성에 따라서도 크게 변한다. 투자율은 자벽이 얼마나 원활하게 이동되는가에 따라 결정되는데 이 때 크게 영향을 미치는 인자가 소결체의 미세구조이다²⁾. 고성능 페라이트의 물리적 특성을 결정짓는 미세구조는 분말의 준비 단계에서부터 성형까지의 공정에 의해 거의 결정된다.

제조된 분말의 성형성이 우수하기 위해서는 우선 2차 분말 즉 과립의 모양과 특성이 중요하다. 성형이나 그 이후의 공정상의 필요에 의해 첨가되는 결합제, 수분, 그리고 크기, 형태, 밀도 등이 서로 다른 응집체들로 이루어진 성형용 분말은 유동성이 부족하거나 조밀하게 충전되지 않거나 또는 균일한 미세구조로 조밀화되지 않는다. 따라서 조립공정은 과립이라 불리는 조절된 응집체로 이루어진 만족스런 공급재료를 생산하기 위하여 사용된다. 조절된 재료는 하소와 소결을 위한 공급재료로서, 촉매 지지체로서 현대적 압축성형을 위해 널리 사용된다. 과립은 결합제와 다른 첨가제의 액체 혹은 용액을 교반된 분말안에 적절하게 첨가 혼합함으로써 직접 만들어지거나 간접적으로 슬러리를 분무건조함으로써 만들어진다. 조밀화와 압출 등 직접법에 의해 제조된 과립에 비하여 분무건조에 의해 제조된 과립이 더욱 구형에 가깝다³⁾.

분무 건조란 슬러리를 뜨거운 건조실로 분무시켜 균일하고 거의 구형에 가까운 과립을 만드는 공정이다. 분무된 액적들은 비표면적이 크고 건조 공기내에서 분산되어 있기 때문에 건조 효율이 크다. 또한 슬러리 형태에서 바로 분무시켜 과립을 만들기 때문에 다성분계 세라믹스의 제조에 있어서 중요시되고 있는 각 성분의 균일한 혼합도가 보장되며 한번의 공정으로 양질의 분말을 얻을 수 있다⁴⁾.

분무 건조 공정이 적절히 제어되면 압축성형시 유동과 충전이 잘 되는 20 μm 이상의 비교적 밀한 구형에 가까운 과립을 얻을 수 있다⁵⁾. 분무 건조된 과립은 유동성(flowbility)이 좋아서 부피밀도가 균일하며 성형에 쓰이는 금형의 벽면에 잘 붙지 않아 성형이 용이하며 성형 장치의 수명을 연장시켜 주고 과립 내의 수분 함량을 조절할 수 있어서 소결시 수축률을 제어할 수 있다.

페라이트계에서의 분무건조와 성형특성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 일반적으로 성형체에 충분한 강도를 주기 위해 첨가하는 결합제의 양과 종류^{6,7)}, 분무건조된

과립의 수분 함유 정도⁸⁾, 성형 온도⁹⁾ 등에 따라 성형특성이 달라진다고 보고되어 있다. 그러나 결합제로 가장 많이 쓰이는 PVA의 양과 종류에 따른 성형체의 성형 특성에 대한 보고는 없다. 또한 분무 건조시 분무 건조의 온도에 따른 과립의 성형 특성에 대한 보고 역시 마찬가지이다.

따라서 본 연구에서는 페라이트계에서 성형특성이 우수한 결합제의 종류와 양 그리고 분무건조 온도를 알아보기 위해 일반적으로 결합제로 가장 많이 쓰이는 PVA의 양과 종류를 달리하여 제조된 슬러리를 여러 온도에서 분무 건조시켜 과립의 성형 특성과 유기물의 열분해에 대해 연구하였다.

Table 1. Experimental Variables in Spray Drying

Concentration of PVA	Kinds of PVA	PVA 205 (Degree of Polymerization = 500)	PVA 217 (Degree of Polymerization = 1700)	PVA 117 (Degree of Polymerization = 1700)
0.5 wt%		150°C		
0.5 wt%		200°C		
0.5 wt%		300°C		
1.0 wt%		200°C	200°C	200°C
2.0 wt%		200°C		

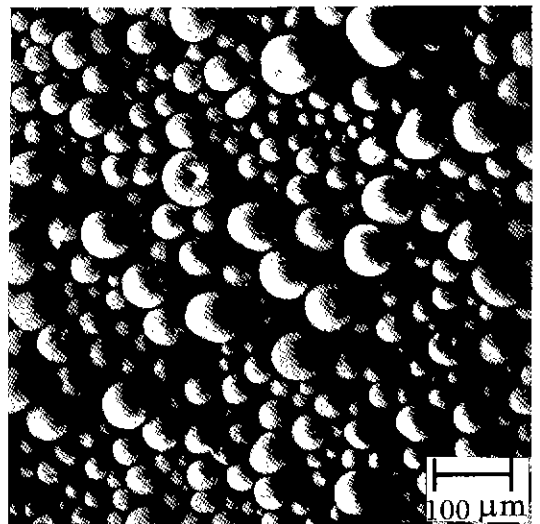


Fig. 1. Typical shape of spray-dried granules.

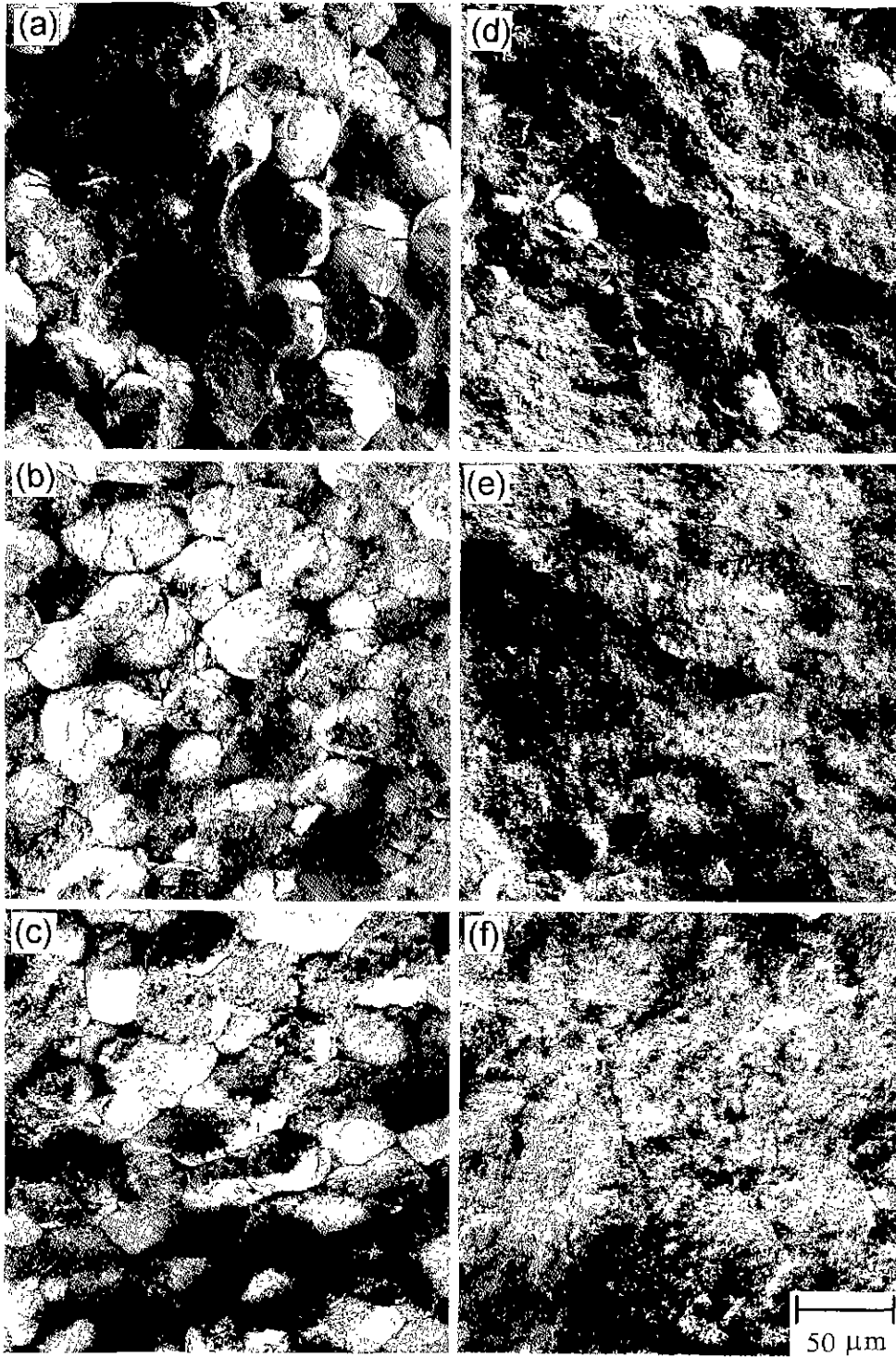


Fig. 2. Fracture surfaces of green body containing 0.5 wt% PVA binder and formed at (a) 0.37 ton/cm², (b) 0.75 ton/cm², (c) 1.50 ton/cm², (d) 3.00 ton/cm², (e) 4.50 ton/cm², (f) 6.00 ton/cm².

2. 실험방법

99% 이상의 순도를 갖는 Fe₂O₃, MnO, ZnO를 52 : 24 : 24 mol%의 비율로 혼합하여 steel ball로 습식 혼합하고 건조로에서 충분히 건조시켜 950°C에서 하소하였다. 하소된 분말을 분쇄한 후 결합제의 종류와 양을 변화시키면서 슬러리를 제조하여 Denmark, Niro Atomizer 사의 분무 건조기(Niro Atomizer Mobile Spray Dryer Unit-nozzle type)로 여러 온도에서 분무 건조하였다. 분무 건조된 분말 중 40~150 μm 정도의 크기만 분리하여 성형 특성과 열분석을 하였다. Table 1에는 본 실험에서 선택한 결합제의 종류와 양, 분무 건조 온도등의 조건을 나타내었다.

각 조건으로 만들어진 과립을 외경 22 mm, 내경 14 mm의 toroid형 몰드로 높이가 4 mm가 되도록 성형한 후 무게와 치수를 측정하고 열분석 결과로부터 얻은 무게 감량을 고려하여 성형 밀도를 계산하였다. 성형 밀도의 편차는 0.01 g/cm³ 이내였다. 열분석은 Netzsch사의 STA 409C로 5°C/min의 속도로 승온하면서 TG/DSC 분석하였다. 성형체의 파단면은 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 제조된 분무건조한 과립의 일반적인 모양을 Fig. 1에 나타내었다. 과립의 형상은 대부분이 구형으로서 도우넛이나 사과 모양의 과립들도 보인다. 도우넛이나 사과 모양의 과립들은 건조공기의 온도가 너무 높거나 결합제나 분산제의 양이 상대적으로 많을 때 또는 슬러리의 고체함량(solid loading)이 비교적 작을 때 잘 나타난다²⁾. 즉 액적의 표면이 급격히 건조되어 표면에 침투성이 낮은 층이 형성되면 수분의 건조 속도가 늦어져 과립의 승온속도가 더 커지게 된다. 이에 따라 순간적으로 내부에서 수분이 기화되어 과립의 밖과의 압력 차이로 인해 과립의 겉질이 깨지게 되면 표면 장력에 의해 과립 내부의 물질이 밖으로 흘러나오게 되어 과립의 표면에 분화구가 형성되게 된다. 내부에 큰 기공이 있는 과립은 미세 입자들, 염(salt), 결합제 등이 건조 도중 표면에 단단하고 조밀한 층을 형성하여 내부보다 덜 수축할 때 발생한다. 이러한 기공은 성형 후에도 잘 제거되지 않아 성형 밀도를 떨어뜨리며 소결 밀도를 저하시킨다¹⁰⁾.

분무건조된 과립으로 성형하였을 때 압력에 따른 과립의 거동을 살펴보기 위해 성형 압력을 달리하여 성형한

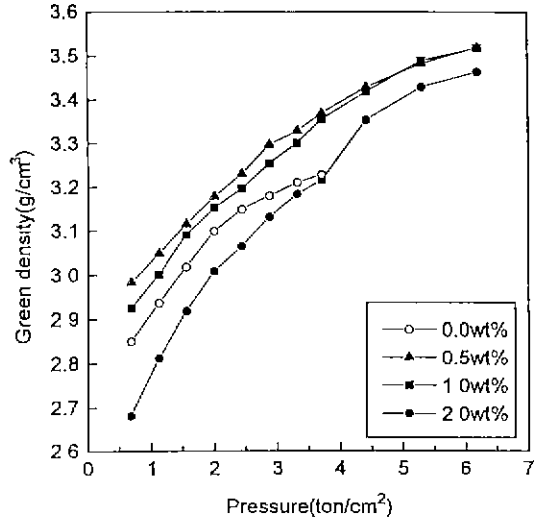


Fig. 3. The effect of binder (PVA 205) concentration on the green density. (spray-dried at 200°C)

성형체의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2는 순서대로 0.37, 0.75, 1.50, 3.0, 4.5, 6.0 ton/cm²으로 성형했을 때의 성형체의 파단면이다. 압력이 커지면 초기에는 과립이 위치가 이동되면서 충전되다가 어느 정도 이상의 압력이 가해지면 과립의 모양이 변형되면서 과립 사이의 공극을 매우게 되며 더 큰 압력이 가해지면 과립이 터지고 으깨어지면서 더욱 치밀해지게 되는 것을 알 수 있다. 성형체의 파단면을 보면 성형압력이 작을 때는 부서지지 않은 과립의 모양이 그대로 보이나 성형압력이 클 때는 과립이 부서져서 치밀해진 것을 알 수 있다. 파단면의 모양을 보면 성형 압력이 작을 때는 과립과 과립 사이의 결합력보다는 과립 내부의 1차 입자들간의 결합력이 더 큼을 알 수 있으며 성형 압력이 크면 과립과 과립 사이의 결합력과 과립 내부의 1차 입자들 사이의 결합력이 비슷함을 알 수 있다.

우수한 성형 특성을 나타내는 결합제의 양을 알아보기 위해 첨가되는 PVA 205의 양을 변화시키면서 제조된 슬러리를 200°C에서 분무 건조한 과립들의 성형 압력에 따른 성형밀도의 변화를 Fig. 3에 나타내었으며 각 조건에 따른 과립들을 1.5 ton/cm²에서 성형한 성형체의 파단면을 Fig. 4에 나타내었다. 결합제가 첨가되지 않은 경우에 비해 결합제가 첨가되었을 때 성형 밀도가 더 컸으며 첨가된 결합제의 양이 많을수록 성형밀도가 감소하였다. 또한 성형 압력에 따른 거동을 보면 결합제가 첨가되지 않은 경우 3.7 ton/cm² 이상의 압력에서는 성

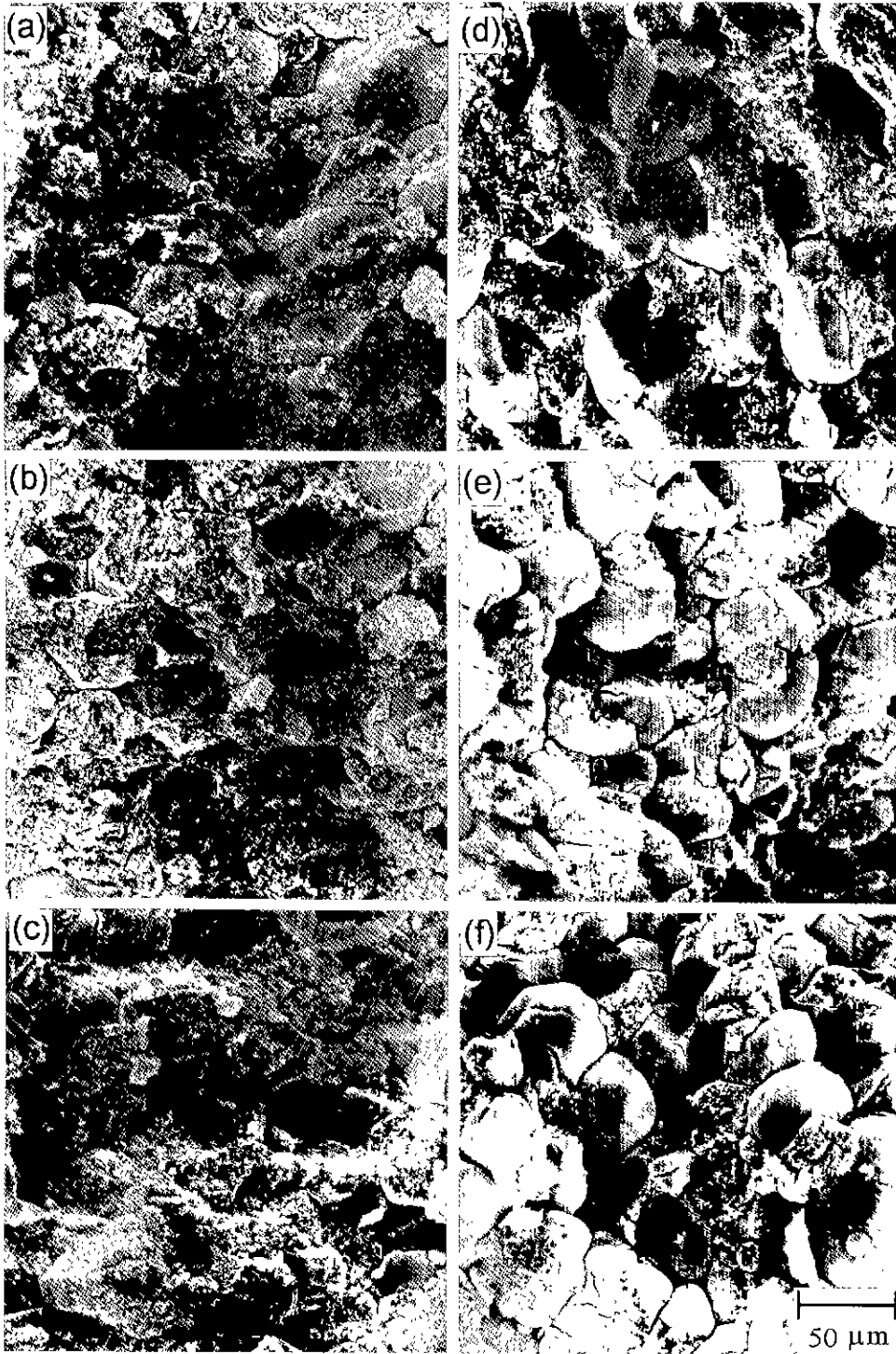


Fig. 4. Fracture surface of green body formed at 1.5 ton/cm² and containing (a) PVA 0.0 wt%, (b) PVA 205 0.5 wt%, (c) PVA 205 1.0 wt%, (d) PVA 205 2.0 wt%, (e) PVA 217 1.0 wt%, and (f) PVA 117 1.0 wt%

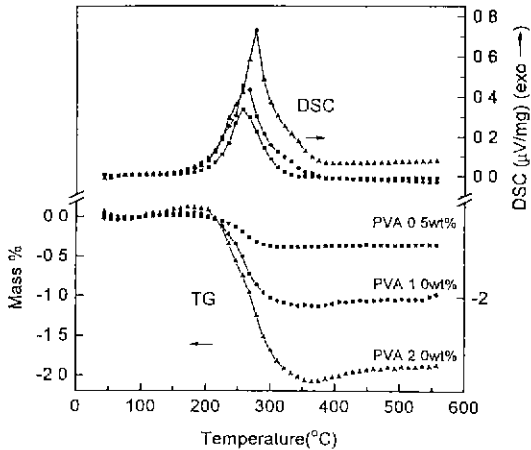


Fig. 5. Thermal analysis of the compact containing PVA 205.

형이 불가능하였으며 결합제가 0.5, 1.0 wt% 첨가된 경우 성형밀도는 결합제의 양에 무관하였으며 2.0 wt%가 첨가된 경우는 이보다 다소 낮은 성형밀도를 보였다. 결합제가 0.5 wt% 첨가되었을 경우에 성형밀도가 가장 큰 것은 결합제의 양이 작아 과립이 잘 부서지기 때문으로 생각된다. Fig. 4(a), (b), (c), (d)에는 결합제의 양에 따른 성형체의 파단면 사진을 나타내었는데 결합제가 0.5 wt% 첨가되었을 경우(Fig. 4(b))보다는 2 wt% 첨가되었을 경우(Fig. 4(d))에 부서지지 않은 과립이 더 많이 남아 있고 입체적인 파단면을 볼 수 있다. 이런 경향은 고분자 결합제가 차지하는 비율이 커지기 때문에 생기는 것으로 생각된다. 즉 결합제의 양이 작을 경우에는 과립 내부에서 1차 입자들이 서로 미끄러질 정도로 고분자 matrix가 충분하지 못하므로 과립이 쉽게 부서지면서 공극을 매우게 되어 충전밀도가 커지는 반면 결합제의 양이 많아질수록 과립은 내부의 1차 입자사이의 결합력이 강해지게 되어 소성도(plasticity)가 커져 부서진 과립보다는 변형되어 찌그러진 과립이 많아져 과립과 과립 사이의 기공이 그대로 남아있게 되어 충전밀도가 작아지는 것으로 판단된다.

결합제로 사용된 PVA의 양에 따른 열분해 거동을 살펴보기 위해 결합제의 양에 따른 열분석 결과(TG/DSC)를 Fig. 5에 나타내었다. 첨가된 결합제의 양과 비슷하게 무게감량이 생겼으며 결합제의 양이 많아지면서 열분해가 되는 온도 구간이 고온으로 이동하였으며 발열량도 커졌다. PVA만 열분해 시켰을 때보다는 결합제로서 사용되었을 때의 PVA가 열분해되는 온도가 더 낮음을 알 수 있다.

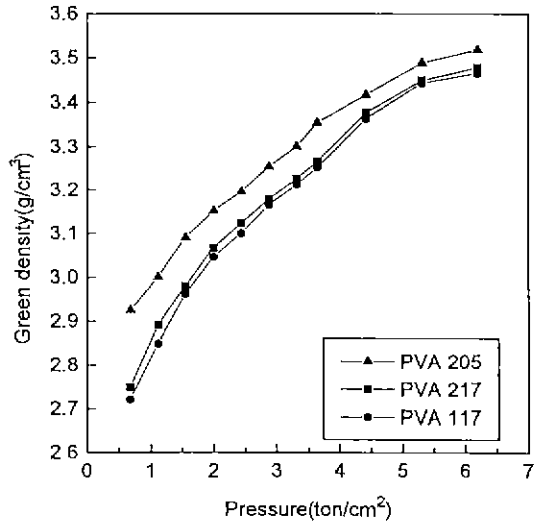


Fig. 6. The effect of the kinds of binders on the green density. (spray dried at 200°C, PVA 1.0 wt%)

일반적으로 결합제 등의 유기물들은 소결공정에 들어가기 전에 완전히 태워 잔류물들이 없도록 해야 하는데 이 때 여러가지 첨가된 유기물들을 적당한 온도에서 최적의 공정으로 태워버려야 소결이나 전자기적 특성이 좋아진다¹¹⁾. 보통 결합제로 쓰이는 PVA를 열분해시키기 위해 열처리하는 온도가 300~600°C라고 알려져 있으나 본 결과에 의하면 이보다는 훨씬 낮은 온도 구간인 발열이 시작되는 180°C 정도에서부터 370°C 정도까지의 온도 구간에서 특히 주의하면서 결합제를 태워야 하는 것으로 나타났다. 또한 첨가된 결합제의 양이 많을수록 열분해되는 온도가 보다 고온으로 이동하면서 발열량도 많아지므로 이 보다 조금 더 고온에서 결합제를 태워야 하며 승온 속도도 더 천천히 해야 함을 알 수 있다. 이러한 것들은 생산 공정 관리와 비용 절감의 측면에서 매우 중요한 것이다.

결합제의 분해와 방출은 결합의 조성과 구조, 시편의 주변기체와 기공 안 기체의 조성, 시편에서 방출되는 분해 기체와 열처리하는 로 내부의 기체의 확산 속도에 크게 의존하며 방출되는 기체의 속도, 투과율, 시편의 크기 등에 따라서도 변한다¹²⁻¹⁴⁾ 이 때 투과율은 첨가된 결합제의 종류와 양, 그리고 기공의 구조에 따라 변한다¹⁵⁾. 일반적으로 유기 결합제의 첨가로 인해 입자 표면에 흡착된 중합체 사슬들은 입자 사이의 틈새의 분율을 약간 증가시킬 수 있으나 기공을 통하여 중합체들이 서로 연결되므로 기체가 방출되는 경로의 유효 반경은 감소하며 따라서 투과율이 감소한다¹⁶⁾. 또한 공기 중에서

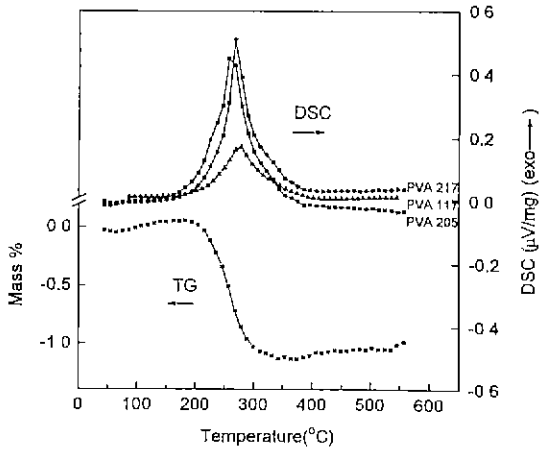


Fig. 7. Thermal analysis of the compact containing PVA 1.0 wt%.

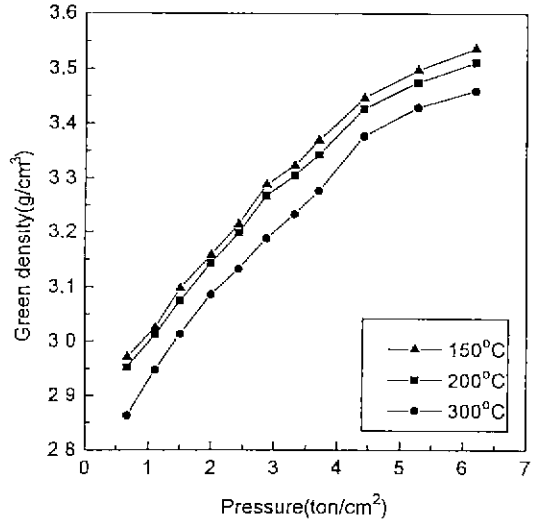


Fig. 8. The effect of spray drying temperature on the green density. (PVA 205 0.5 wt%)

가열시 걸보기 태움 온도는 시편이 두꺼울수록 투과율이 낮을수록 더 높아진다. 보고에 의하면 산화가열 할 때 분해 범위가 좁은 결합제는 빠른 온도의 증가를 보일 수 있는데 특히 첨가된 결합제의 양이 많을 때 그렇다⁴⁶⁾. 따라서 본 연구에서 첨가된 결합제의 양이 증가함에 따라 최고 발열 온도가 증가하고 발열량도 많아지는 것은 결합제의 양이 증가함에 따라 투과율이 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

결합제의 종류에 대한 성형 특성의 변화를 알아보기 위해 첨가되는 PVA의 종류를 변화시키면서 각각 1 wt%씩 첨가하여 제조된 슬러리를 200°C에서 분무 건조한 과립들의 성형 압력에 따른 성형밀도의 변화를 Fig. 6에 나타내었으며 각 조건에 따른 과립들을 1.5 ton/cm²에서 성형한 성형체의 파단면을 Fig. 4에 나타내었다. PVA 205를 결합제로 사용하였을 경우가 PVA 217, PVA 117을 사용하였을 경우보다 성형밀도가 컸으며 PVA 217과 PVA 117을 사용하였을 경우는 성형밀도가 서로 비슷하였다. Fig. 4(b), (e), (f)에서 알 수 있듯이 같은 압력으로 성형한 성형체의 파단면의 모양은 결합제의 종류에 따라서는 크게 차이가 나지 않는다. 따라서 중합도가 500인 PVA 205를 결합제로 사용하였을 때가 중합도가 1700인 PVA 20017, PVA 117의 경우보다 결합제로서 우수함을 알 수 있고, 중합도가 1700인 경우 부분 수화물인 PVA 217과 완전 수화물인 PVA 117의 성형 밀도가 비슷하므로 수화도는 성형 특성에 크게 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 중합도가 클수록 물에 녹었을 때 표면장력과 점도가 크고 대기중의 습기의 영향을 덜 받아 과립이 더 단단해지므로³⁾ 중합도가 1700인 PVA를 결합제로

사용했을 경우가 성형밀도가 작아지게 되는 것으로 판단된다. 또한 PVA는 polyvinyl acetate를 수화(hydrolysis)시킨 정도에 따라 acetate기(-COOCH₃)가 4% 이하인 완전 수화물(PVA 117)과 acetate기가 20% 이상인 부분 수화물(PVA 217)로 나뉘어지는데 부분 수화물은 hydroxyl기(-OH)보다 더 큰 공간적인 부피를 차지하는 acetate기가 20% 이상 남아 있어서 PVA 자체가 조밀하게 엮혀 있지 않아 물에 잘 녹는다. 그러나 일단 PVA를 물에 용해시켜 결합제로 첨가하여 분무건조한 후에는 성형시 PVA의 수화도는 성형밀도에 영향을 미치지 않으리라 생각된다.

결합제로 사용된 PVA의 종류에 따른 열분해 기동을 살펴보기 위해 결합제의 종류에 따른 열분석 결과(TG/DSC)를 Fig 7에 나타내었다. PVA 205와 PVA 217의 경우를 비교해 보면 중합도가 커지면서 열분해가 시작되는 온도구간이 고온으로 이동하였음을 알 수 있고 PVA 217과 PVA 117의 경우를 비교하여 보면 중합도가 같고 수화도만 다른 경우 완전 수화물인 PVA 117의 경우가 발열량이 작음을 알 수 있다.

분무 건조될 때 분무된 액적이 만나는 건조 공기의 온도에 따른 과립의 특성을 살펴보기 위해 PVA 205가 0.5 wt% 첨가된 슬러리를 150, 200, 300°C에서 분무 건조한 과립의 성형 밀도의 변화를 Fig. 8에 나타내었으며 각 조건에 따른 과립들을 1.5 ton/cm²에서 성형한 성형체의 파단면을 Fig. 9에 나타내었다. 분무 건조 온도가

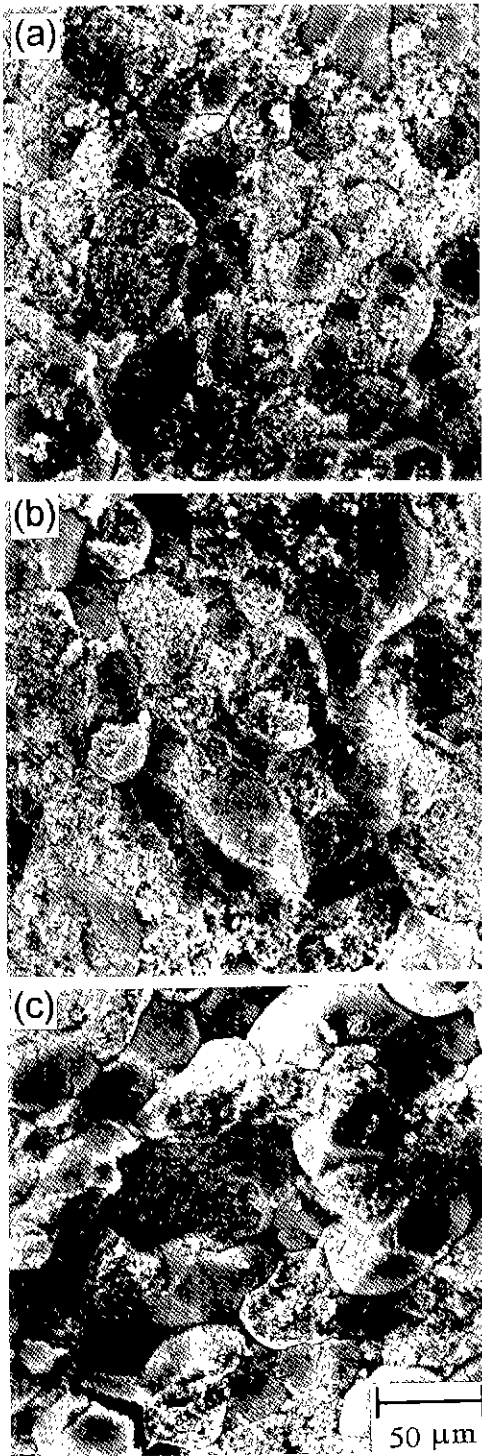


Fig. 9. Fracture surface of green body formed at 1.5 ton/cm² and spray dried at (a) 150°C, (b) 200°C, (c) 300°C.

높아질수록 과립이 부서지는 정도가 작아져 성형밀도가 작아짐을 알 수 있다. PVA를 결합제로 사용하였을 경우 분무 건조 온도가 높으면 과립 표면에서의 급격한 수분의 증발로 인해 결합제의 분자들이나 미세한 입자, 염 등이 모세관 현상에 의해 표면으로 이동하여 내부보다 덜 수축하는 밀도가 높고 투과성이 낮은 층이 형성되기 때문에 모세관 유동은 감소하고 과립 내부에 기공을 남기기 쉽다⁶⁾. 또한 건조 공기의 온도가 높기 때문에 과립의 수분 함량이 낮아져서 결합제의 유리 전이 온도 (glass transition temperature)가 높아져서 단단한 표면을 가진 과립이 형성되며⁷⁾ 이러한 과립들은 성형시 잘 부서지지 않아 성형 밀도가 작아지게 되는 것으로 판단된다. 따라서 분무 건조 온도는 손실 없이 건조가 되는 온도 범위 내에서 가능한 낮은 온도에서 하는 것이 좋을 수 있다.

4. 결 론

분말의 성형성을 향상시키기 위해 사용되어지는 결합제의 종류와 양을 변화시키면서 여러 온도에서 분무 건조한 분말의 특성을 알아보았다.

분무건조된 과립의 형상은 주로 구형이었으며 도우넛 모양, 사과 모양 등이 혼합되어 있었다. 이러한 과립들은 성형하였을 때 과립들이 대부분 부서지는데 이 때 사용된 결합제의 양과 종류, 분무건조 온도에 따라 성형시 충전 특성이 달랐다.

분무 건조된 과립들은 성형 압력이 낮을 때는 과립의 상대적인 위치 이동, 고압으로 갈수록 과립의 변형 단계를 지나 과립이 부서지면서 충전되었다. 결합제의 양은 0.5 wt%일 때 과립이 잘 부서져서 성형 밀도가 가장 높았으며 결합제의 양이 많아질수록 과립이 소성도가 커져 과립이 부서지기보다는 변형되기 쉬워 과립 사이의 기공을 완전하게 메우지 못해 성형 밀도가 낮아졌다. 또한 결합제의 양이 많아지면서 열분해되는 온도가 보다 고온으로 이동하였으며 발열량도 커졌다. 결합제의 종류에 따라서는 중합도가 작은 PVA 205가 PVA 217, PVA 117에 비해 성형 특성이 우수하였으며 결합제의 수화도에 따라서는 차이가 없었다. 중합도가 커질수록 열분해되는 온도가 고온으로 이동하였다. 분무 건조는 150°C에서 행하여진 것이 보다 고온에서 분무건조된 과립보다 성형 특성이 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 교육부 신소재 분야 연구지원에

의해 이루어졌습니다.

REFERENCES

1. A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, chap. 6, Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
2. D.J. Perduijn and H.P. Peloschek, "Mn-Zn Ferrites with very high Permeability," *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **10**, 263 (1968).
3. J.S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, chap. 19, John Wiley and Sons (1988).
4. K. Masters, *Spray Drying*, John Wiley and Sons (1976).
5. S.J. Lukasiewicz, "Spray-Drying Ceramic Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(4), (1989).
6. J.W. Harvey and D.W. Johnson, Jr., "Binder Systems in Ferrites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**(6), 637 (1980).
7. R.A. DiMillia and J.S. Reed, "Dependence of Compaction on the Glass Transition Temperature of the Binder Phase," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**(4), 484 (1983).
8. J.A. Brewer, R.H. Moore and J.S. Reed, "Effect of Relative Humidity on the Compaction of Titanate and Manganese Zinc Ferrite Agglomerates Containing Polyvinyl Alcohol," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**(2), 212 (1981).
9. R.A. Youshaw and J.W. Halloran, "Compaction of Spray-Dried Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**(2), 227 (1982).
10. S.J. Lukasiewicz and J.S. Reed, "Character and compaction response of Spray-Dried Agglomerates," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**(9), 798 (1978).
11. B.B. Ghate and A. Goldman, "Ferrimagnetic Ceramics," in *Materials Science and Technology*, vol. 11, chap. 13, edited by R.W. Chan, P. Haasen, E.J. Kramer, VCH, New York (1994).
12. M.J. Cima, J.A. Lewis and A.D. Devoe, "Binder Distribution in Ceramic Greenware During Thermolysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(7), 1192 (1989).
13. H. Verweij and W.H.M. Bruggink, "Reaction Controlled Binder Burnout of Ceramic Multilayer Capacitors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(2), 226 (1990).
14. P. Calvert and M. Cima, "Theoretical Models for Binder Burnout," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(3), 575 (1990).
15. J.S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, chap. 18, John Wiley and Sons (1988).
16. J.S. Reed, *Principles of Ceramic Processing*, second edition, chap. 29, John Wiley and Sons (1995).