

가열방법에 따른 LaCrO_3 연소합성분말의 특성

정충환 · 박홍규 · 오석진 · 박지연

한국원자력연구소 기능성재료
(1998년 7월 22일 접수)

Characterization of LaCrO_3 Powders Synthesized by Combustion Process with Different Heating Methods

C.H. Jung, H.K. Park, S.J. Oh and J.Y. Park

Korea Atomic Energy Research Institute

(Received July 22, 1998)

요 약

금속 질산염과 urea를 사용하여 연소합성법에 의해 LaCrO_3 분말을 제조하고, 용액의 pH를 HNO_3 와 NH_4OH 로 조절한 후, 용매의 가열방법에 따른 연소 생성물인 LaCrO_3 의 형상을 고찰하였다. 연소생성물의 수율은 용액의 pH에 의해 크게 좌우되었다. 용액의 pH가 0.7~4 사이에서는 90% 이상의 수율이 얻어졌으나, 5 이상 또는 0.5 이하의 pH에서는 수율이 크게 감소하였다. 한편, 연소생성물의 형상은 용액의 pH에 무관하였고 용액의 가열방법에 좌우되었다. 용액을 저항가열법으로 가열하여 연소반응시킨 경우의 분말은 미세한 일차입자들이 2차원적으로 연결된 응집체를 형성하고 있었으나, 마이크로파를 인가하여 가열한 경우에는 용액의 pH에 관계없이 미세한 LaCrO_3 분말이 얻어졌다. BET 분석 결과, 마이크로파 가열에 의해 얻어진 입자의 비표면적은 $25\sim 32 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 저항가열법으로 가열한 경우의 $10\sim 14 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 비해 더 큰 값을 보였다. 이러한 결과는 마이크로파에 의한 연소반응물의 균일한 가열이 연소생성물의 2차원적인 강한 응집체 형성을 억제할 수 있음을 보여 주었다.

ABSTRACT

Lanthanum chromite (LaCrO_3) powder was synthesized by the combustion of a solution of metal nitrates, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, and urea. The pH of solution affected a yield of the combustion products but did not influence the morphology of the products. When the pH of the solution was in the range of 0.7~4, the yield of the combustion products was more than 90%. The morphology of the combustion products was affected by heating methods for the solution. The hot-plate induced heating of the solution yielded powders having two-dimensionally interconnected agglomerates, whereas microwave-induced heating produced a fine and non-agglomerated powders. The specific surface area (BET) of the combustion products using microwave-induced heating method were larger ($25\sim 32 \text{ m}^2/\text{g}$) than that of hot plate heating method ($10\sim 14 \text{ m}^2/\text{g}$)

Keywords : Combustion synthesis, LaCrO_3 , Heating methods

1. 서 론

란탄넘 크로마이트(LaCrO_3)는 고온전기전도도의 변화가 크지않고, 고온에서 상안정성과 화학적 안정성등이 뛰어나 평판형 연료전지의 접속자(interconnector) 재료, 구조물의 지지 역할을 하는 재료이다.¹⁾ 그러나 이 재료는 일반적으로 1700°C 이상의 고온에서 소결하기 때문에 제조상의 문제점을 안고 있다.²⁾ 고온에서 소결시 Cr이 더 높은 원자가로 전이하면서 휘발성이 강한 Cr_2O_3 산화물을 형성하게 된다.³⁾ 이러한 휘발성 산화물은 조성의 변화

를 초래하여 최종제품의 특성을 변화시킬 뿐만 아니라, 연료전지의 제조시 각각의 부품을 적층하여 함께 소결하는 cofiring 과정에서 다른 부품에 치명적인 영향을 미칠 수 있다. 이와 같은 문제를 극복하기 위해서 환원분위기에서 소결하여 Cr_2O_3 산화물 형성을 방지하거나, 소결조제를 첨가하여 저온에서 액상소결을 행하고 있지만, 액상소결한 LaCrO_3 세라믹스는 전기전도도의 감소, 환원분위기에서의 저항성 감소 등의 전기적, 화학적 특성이 떨어지게 된다.^{3,7)} 따라서 보다 낮은 온도에서 고상소결하는 것이 우수한 특성을 지닌 LaCrO_3 세라믹스를 얻는데 유

리하다. 또한 LaCrO_3 와 같은 다성분계 세라믹스의 최종 제품은 초기 원료분말의 특성, 즉 입자의 크기 및 크기 분포와 형상 뿐만 아니라 원료분말 입자의 조성 균일성 및 화학양론성에도 크게 좌우된다. 다성분계 세라믹스의 조성 불균일성은 전기적, 화학적 특성의 불균일성을 유발하여 제품의 수명을 단축시키거나 성능을 크게 저하시킨다.³⁾ 결과적으로 우수한 성능을 지닌 LaCrO_3 세라믹스를 얻기 위해서는 균일한 조성을 지닌 미세한 LaCrO_3 분말을 제조하는 것이 중요하다.

최근에 개발되어 많은 연구가 진행되고 있는 액상을 이용한 연소합성법은 출발원료로서 금속염 특히 금속 질산염을, 연료로서는 urea(NH_2CONH_2)나 glycine($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 등을 사용하여 200~300°C 정도의 온도에서 연소시켜 분말을 합성하는 방법으로서, 미세하면서도 여러가지 조성이 균일하게 분포된 다성분계 분말을 쉽게 제조할 수 있는 방법이다.⁹⁻¹⁵⁾ 이 방법은 이미 알루미늄,^{11,12)} 몰라이트,¹³⁾ 페라이트,¹⁴⁾ 초전도체¹⁵⁾ 등의 분말을 제조하는데 응용되고 있다. Manoharan과 Patil 등⁹⁾은 여러가지 금속 질산염을 출발원료로 사용하여 크기가 1 μm 이하인 조성이 균일한 스피넬구조의 MCr_2O_4 ($\text{M}=\text{Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$) 분말을 제조하였으며, 이 MgCr_2O_4 분말을 1500°C에서 5시간 동안 소결하였을 때 5~6 μm 정도의 미세한 결정립으로 이루어진 미세구조를 얻었다고 보고하였다. 한편 Chick 등¹⁰⁾은 glycine과 금속염을 출발원료로 사용하여 연료전지의 주된 재료 중의 하나인 LaCrO_3 분말을 제조하였다고 보고하였다.

마이크로파는 재료의 유전손실을 이용하여 짧은 시간 내에 균일하게 가열시키는 특성을 지니고 있다. 이러한 특성을 응용하여 세라믹스 후막의 건조, 소결 등에 많이 응용되어 왔다.¹⁷⁻²⁰⁾ 최근에는 액상으로 부터 분말을 제조하는 데도 이와 같은 원리를 적용하여 균일한 크기의 분말을 제조하였다고 보고되고 있다.¹⁶⁾ 본 연구에서는 저항가열법(hot plate heating)과 마이크로파에 의한 가열을 이용하여 연소합성법에 의해 미세한 LaCrO_3 분말을 제조하고, 이때 용액의 pH, 가열방법 등이 연소생성물의 형상에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 출발원료는 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Aldrich Chemical Co., Inc.), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich Chemical Co., Inc.)의 금속 질산염을 연소합성의 산화제로 사용하였고, 연료는 urea(NH_2CONH_2 ; 99.9%, Duksan, Pharmaceutical Co., Ltd.)를 사용하였다.

액상을 이용한 연소합성법에서는 N_2 , CO_2 , H_2O 를 생성하면서 매우 높은 열을 제공하여 금속산화물을 형성시키게 된다. 따라서 금속 질산염과 연료의 첨가량은 S. R. Jain 등²¹⁾이 제안한 방법에 따라 전체 반응물들, 즉 연료인 urea와 금속질산염의 산화될 수 있는 원자가(oxidizing valence)와 환원될 수 있는 원자가(reducing valence)를 계산하여 조절하였다. 금속, 탄소(C), 수소(H)의 산화수는 각각 금속의 원자가, +4, +1이며, 질소(N)와 산소(O)의 산화수는 질소는 0 이고 산소의 산화수는 -2 이다. 금속 질산염과 urea의 산화수를 계산해 보면, 금속 질산염, 즉 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 는 1 몰에 대해서 각각 -15로서, 란타넘과 크롬의 화학양론 조성으로 합하면 전체 산화수가 -30이고, Urea의 산화수는 1 몰에 대해 +6 이다. 그러므로 산화제와 연료의 비가 1:1이 되기 위해서 urea의 양은 금속 질산염에 비해 몰 비로 5 배가 되어야 한다. 이러한 방법에 의해 화학양론 조성에 맞게 칭량한 각 원료의 몰비는 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Urea의 순으로 1:1:5 이었다. 칭량한 원료를 증류수에 녹여 용액을 만들었다. 이 용액을 계속 교반하면서 가열은 저항가열법과 마이크로파를 이용하여 가열하였다. 수분이 완전히 증발된 후 자연발화되면서 연소반응이 일어났다. 용액의 pH에 따른 연소특성을 고찰하기 위해 HNO_3 (65%, E. Merck, Germany)과 NH_4OH (28-30%, Aldrich Chemical Co., Inc.)를 사용하여 용액의 pH를 조절하였다. 연소반응이 끝난 후 얻어진 생성물을 분쇄없이 SEM으로 관찰하고, 지르코니아 불을 이용하여 6시간 동안 분쇄한 후 TEM으로 분말의 형상, 크기 등을 관찰하였다. 또 XRD를 사용하여 얻어진 분말의 상을 조사하였으며 BET를 이용하여 분쇄한 분말의 비표면적을 측정하였다. 연소생성물의 수율은 연소 후 얻어진 생성물의 무게를 초기시약의 몰 수로부터 이론적으로 생성될 수 있는 LaCrO_3 의 무게로 백분율하여 얻었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 혼합용액의 pH에 따른 연소특성을 고찰하기 위해 HNO_3 와 NH_4OH 의 첨가량을 조절하여 용액의 pH를 조절한 후, 저항가열법을 사용하여 연소반응하여 얻어진 연소생성물의 수율과 연소전의 용액의 pH를 나타낸 것이다. HNO_3 를 2 ml/ 첨가하였을 때, 용액의 pH는 0.62 이었으며 연소반응 후 얻어진 생성물의 수율은 20%로 아주 낮은 값을 보였다. 그러나 HNO_3 의 첨가량을 1, 0.5 ml로 감소시켰을 경우 용액의 pH는 거의 변화가 없었으나 연소생성물의 수율은 크게 증가하였다. 반면, NH_4OH 를 첨가하였을 경우 용액의 pH는 NH_4OH 의

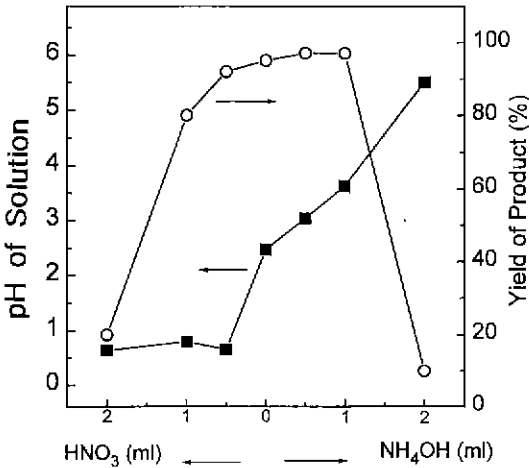


Fig. 1. The pH of the solution and the yield(%) of combustion products as a function of the amounts of NH₄OH and HNO₃.

첨가량에 따라 증가하였으며, 연소생성물의 수율은 NH₄OH의 양이 1 ml 까지 첨가될때는 증가하였으나 2 ml 첨가되었을 때는 10% 정도로 크게 감소하였다. 이러한 결과는 연소생성물의 수율이 용액의 pH에 좌우됨을 보여준다. 일반적으로 금속염의 용해도는 용액의 pH에 크게 좌우되는데, 본 연구에서도 용액의 pH에 따른 수율의 변화는 용액 내의 금속 질화물과 urea의 용해도와 관계있는 것으로 여겨진다. 용액에 HNO₃를 2 ml 첨가하였을 경우 흰색의 침전물이 형성되는데, 각각의 질산염만을 동일한 양의 HNO₃를 함유한 물에 용해시켰을때는 침전물이 형성되지 않았고 urea를 첨가한 용액에서만 침전물이 형성되는 사실로 보아 urea의 침전물임을 알 수 있었다. 따라서 용액 내의 금속 질산염은 강산성의 용매에서도 잘 용해되지만 urea는 일정량 이상의 HNO₃의 양이 첨가되면 용해도가 감소함을 짐작할 수 있다. 그러므로 용액 내에 HNO₃의 양이 증가하면 용해되어 있던 urea가 침전되어 연소반응에 관여할 수 있는 urea의 양이 감소하게 되고, 결과적으로 연료부족에 의해 화학양론적 조성을 벗어나 연소반응이 활발하지 못하여 연소생성물의 수율이 감소하는 것으로 여겨진다. 반면, NH₄OH가 2 ml 이상 첨가되어도 연소생성물의 수율이 크게 감소하는데, 이 경우에는 금속염의 침전과 관계있는 것으로 여겨진다. 즉, 용액의 pH가 5 이상으로 증가하게 되면 용매에 녹아 있는 일부 금속염이 과포화상태가 되어 과량의 금속 수산화물이 침전되기 때문에 산화/환원반응의 화학양론조성을 벗어나서 연소반응이 일어나지 않는 것으로 여겨진다. 따라서, 연소생성물의 수율을 줄이지 않기 위해서는 용액에 HNO₃ 또는 NH₄

요업학회지

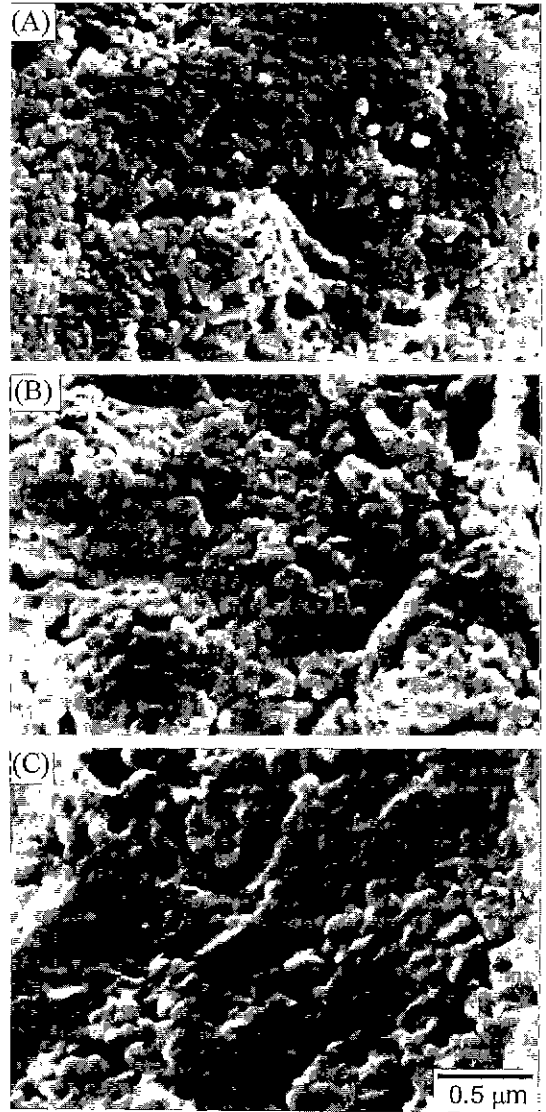


Fig. 2. The morphology of the combustion products obtained by hot-plate heating of the solutions with (A) HNO₃ (1 ml) and (B) NH₄OH(1 ml) and (C) without HNO₃ and NH₄OH.

OH를 적당량 첨가하여 용액의 pH를 1에서 3으로 유지하는 것이 유리하다.

Fig. 2는 용액에 HNO₃, NH₄OH 1 ml를 각각 첨가한 용액과 HNO₃와 NH₄OH를 첨가하지 않은 용액을 저항 가열법으로 가열시켜 얻어진 연소 생성물의 형상을 나타낸 것이다. 모든 연소 생성물은 0.5 μm 이하의 미세한 입자들이 마치 부분적으로 소결되어 2차원적으로 목(neck)이 형성된 것과 같은 응집체를 이루고 있었으며, 용액에 첨가한 HNO₃나 NH₄OH 양에 상관없이 비슷한

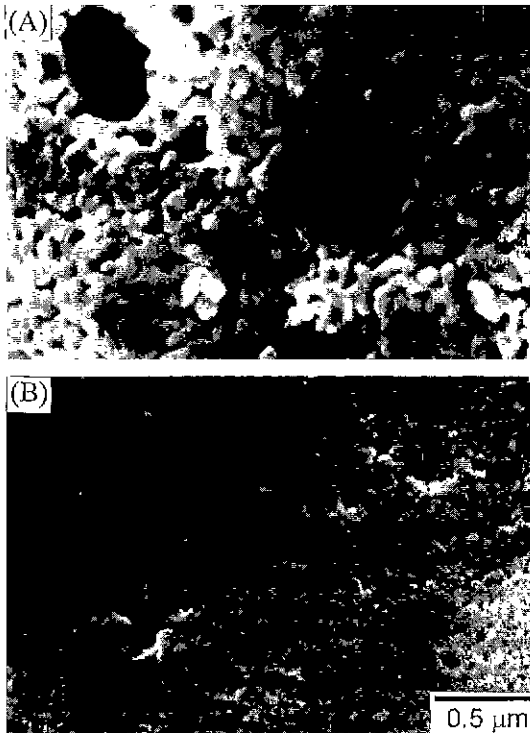


Fig. 3. The morphology of the combustion products obtained by (A) hot-plate and (B) microwave-induced heating.

형상을 보이고 있었다. 이러한 결과로부터 저항가열법으로 가열하여 연소반응시킬 때 용액의 pH의 변화는 연

소생성물의 수율에는 큰 영향을 주지만 연소생성물의 형상에는 무관함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 용액의 가열방법에 따른 연소 생성물의 형상을 관찰하기 위해 HNO₃와 NH₄OH를 첨가하지 않은 용액을 저항가열법과 마이크로파로 가열하여 얻어진 연소 생성물의 SEM 사진이다. 저항가열법으로 가열하여 연소반응하였을 때의 얻어진 연소생성물과 달리 마이크로파를 인가하여 연소반응하였을 경우의 연소생성물은 저항가열법을 사용한 경우에 비해 훨씬 더 미세한 입자들로 구성되어 있음을 볼 수 있다. 이러한 결과는 용액의 가열방법이 연소생성물의 형상에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 저항가열법과 마이크로파를 이용하여 얻어진 각각의 연소생성물을 6 시간 동안 볼 분쇄한 후의 TEM 사진이다. 저항가열법으로 연소시킨 연소생성물은 6시간 동안 분쇄한 후에도 강한 응집체를 그대로 유지하고 있었다. 이러한 분말은 비록 입자가 미세할지라도 강한 응집체에 의해 성형밀도가 저하될 뿐만 아니라 소결성이 크게 저하된다. 그러나 마이크로파를 인가하여 연소합성된 생성물을 분쇄하였을 때는 Fig. 4(B)와 같이 더욱 미세한 입자들로 이루어져 있으며 균일크기의 입자형상을 하고 있다. 이러한 결과는 마이크로파를 인가하여 연소시킬 경우 연소생성물의 강한 응집체 형성을 방지하고 균일한 크기의 미세한 입자를 얻을 수 있음을 보여준다. 저항가열법과 마이크로파를 인가하여 얻어진 각각의 분말을 BET 법으로 비표면적을 측정할 결과는 마이크로파를 사용한 경우 비표면적이 25~32

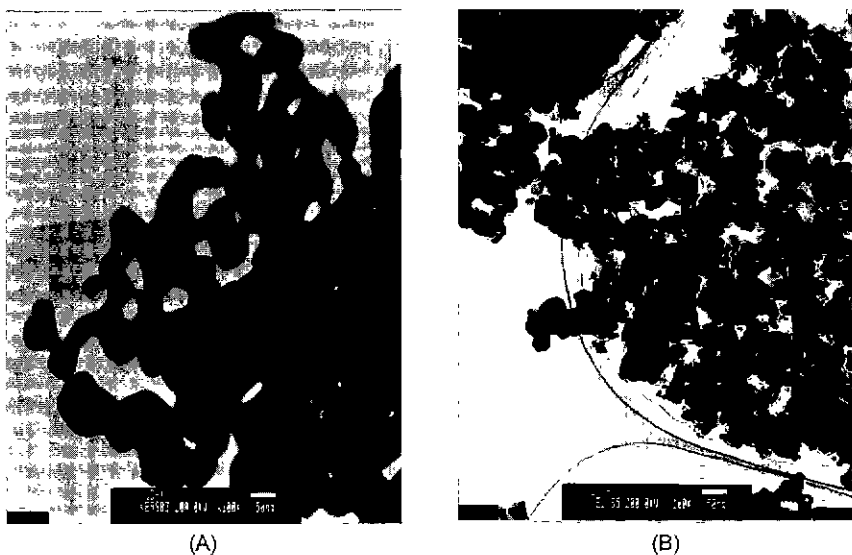


Fig. 4. TEM micrographs of the ball-milled combustion products obtained by (A) hot-plate and (B) microwave-induced heating.

m²/g 정도로서, 저항가열법을 사용한 경우의 10~14 m²/g 보다 높은 값이 얻어졌다. 이것은 마이크로파를 인가하여 연소시켰을 경우 보다 더 미세한 분말이 얻어졌음을 보여주며 Fig. 4의 TEM 사진과도 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 5는 용액에 HNO₃와 NH₄OH의 첨가량을 조절한 경우에 마이크로파를 인가하여 얻어진 연소생성물의 형상이다. 연소생성물이 용액의 pH가 달라도 마이크로파를 이용하여 연소 반응시키면 저항가열법으로 연소시킨

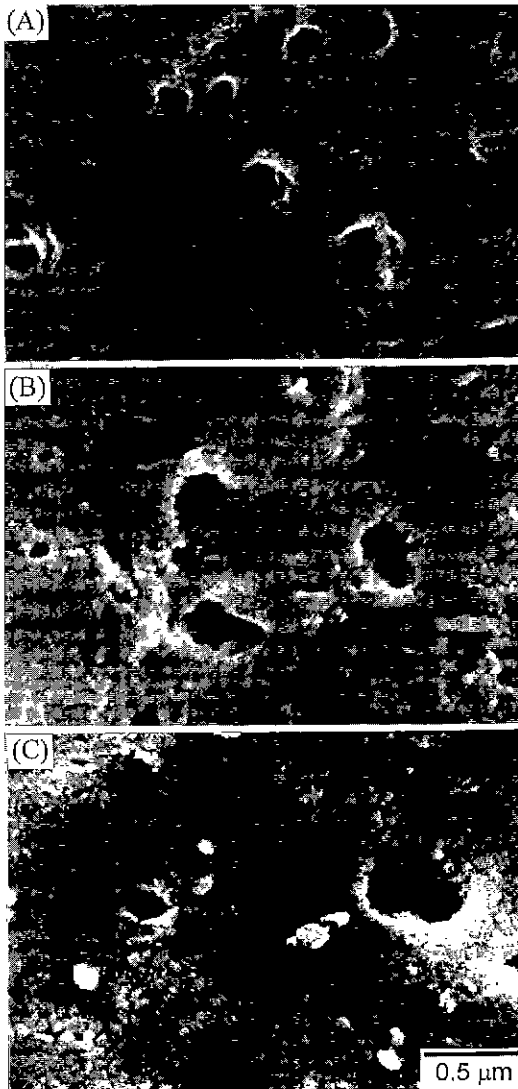


Fig. 5. The morphology of the combustion products obtained by microwave-induced heating of the solutions with (A) HNO₃(1 ml) and (B) NH₄OH(1 ml) and (C) without HNO₃ and NH₄OH.

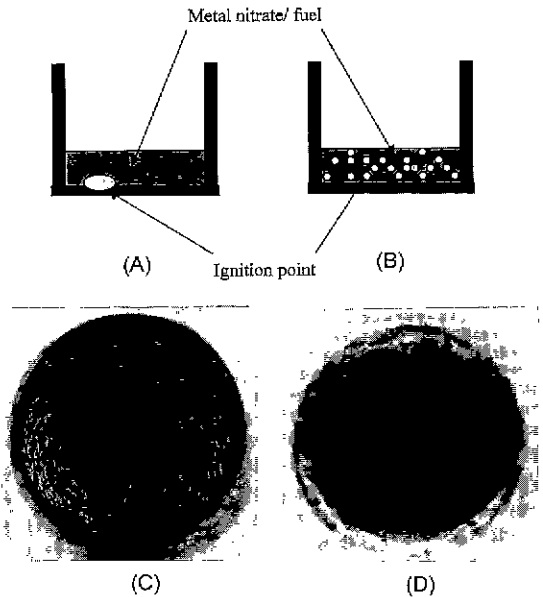


Fig. 6. Schematic showing the combustion products obtained by (A) hot-plate and (B) microwave-induced heating and top view of the combustion products by (C) hot-plate and (D) microwave-induced heating.

경우보다 더 미세한 형상의 연소생성물을 얻을 수 있음을 보여준다. 이와 같이, 가열방법에 따라 연소생성물의 형상이 크게 달라지는 것은 마이크로파의 가열특성에서 기인되는 것으로 여겨진다. Fig. 6 (A)와 (B)는 저항가열법으로 가열할 경우와 마이크로파로 가열할 경우에 있어서 연소반응에 의한 연소생성물의 형성에 대한 모식도이다. 저항가열법으로 용액을 가열시키면 비이커의 바닥에서 부터 열이 전도되면서 가열되어진다. 일정시간이 지나면 용액은 끓기 시작하며 계속적인 가열에 의해 물이 증발된 후 점화가 시작되어 연소반응이 진행된다. 이때 연소반응은 Fig. 6(C)에 나타난 바와 같이 반응물의 한 부분에서 점화되어 연소열에 의해 계속적으로 빠르게 진행되면서 연소생성물을 형성해 나가기 때문에 연소의 흔적을 볼 수 있다. 그러나 마이크로파로 가열할 경우에는 가열현상이 이와 다르다. 마이크로파는 유전율을 가진 물질의 유전손실에 의해 물질의 내부로부터 발열을 유도하기 때문에 균일하게 가열시킬 수 있는 특성을 지니고 있다.¹⁷⁾ 그러므로 Fig. 6(D)에 나타난 바와 같이, 특정한 부위에서의 점화에 의한 연소반응의 진행이 아니라 반응물 전체에서 점화가 동시에 일어난다. 즉, 마이크로파에 의해 반응물이 균일하게 가열되기 때문에 국부적인 점화가 일어나지 않고 균일하게 점화가 일어나 연소반응이 한 순간에 진행된다. 이와 같은

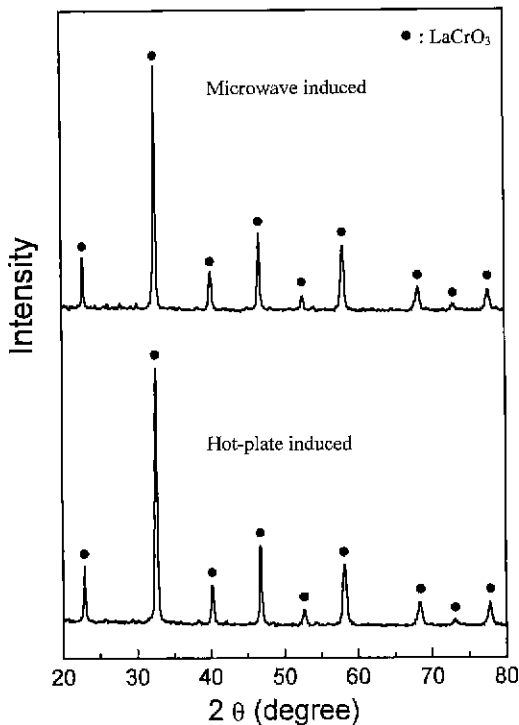


Fig. 7. XRD patterns of the combustion products.

마이크로파의 균일한 가열 특성에 의해 연소생성물은 강한 응집이 적은 균일한 크기의 미세한 분말로 형성되는 것으로 여겨진다.

Fig. 7은 저항가열법과 마이크로파를 이용하여 연소시켜 얻어진 연소생성물의 XRD 분석 결과이다. 두 방법 모두 LaCrO_3 의 결정상이 형성되었음을 보여 주고 있다. 이는 연소합성법에 의해 분말을 제조시 비정질을 형성하지 않고 잘 발달된 결정질의 LaCrO_3 분말이 형성됨을 보여준다. 이와 같은 분말은 더 이상의 하소과정이 필요하지 않기 때문에 하소과정에 생성될 수 있는 미세한 입자의 응집을 방지할 수 있어 소결성을 증가시킬 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

Urea를 연료로 사용하여 저항가열에 의하여 연소반응하여 얻어진 LaCrO_3 분말의 수율은 용액의 pH에 큰 영향을 받지만, 분말 형상은 용액의 pH에는 크게 영향을 받지 않고, 가열방법에 좌우되었다. 저항가열법을 이용하여 연소시켰을 경우 견고한 응집체가 형성되었지만, 마이크로파를 이용하여 가열하였을 경우에는 응집체의 형성이 적은 균일한 크기의 미세한 결정질의 La -

CrO_3 분말이 얻어졌다. 이것은 마이크로파의 균일한 가열특성에 의해 연소반응물의 연소가 균일하게 일어났기 때문이었다. 이러한 결과로부터 액상을 이용한 연소합성법으로 분말을 제조시 분말의 형상과 응집체의 형성은 가열방법에 따라 좌우될 수 있으며 가열방법에 의해 입자의 응집정도를 조절할 수 있음을 알 수 있다.

REFERENCES

1. W. Baugal, W. Kunn, H. Kleinschmager and F. J. Rohr, "Electrode Interconnection Materials, An Important Component in High Temperature Fuel Cells Part I: Selection of High Electronic Conductive Double Oxide," *J. Power Sources*, **1**, 203-13 (1976/77).
2. W. Feduska and A. O. Isenberg, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells-Technical Status," *J. Power Sources*, **10**(1), 89-102 (1983).
3. H. U. Anderson, "Fabrication and Property Control of LaCrO_3 Based Oxides" : pp 469-77 in Processing of Crystalline Ceramics, Ed. by H. Paul Mour III, R. F. Daves and T. M. Hare, Plenum Press, New York, 1978.
4. L. Group and H. U. Anderson, "Densification of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(9-10), 449-50 (1976).
5. S. Hayashi, K. Jukaya and H. Saito, "Sintering of Lanthanum Chromite Doped with Zinc or Copper," *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 457-58 (1988).
6. C. Milliken, S. Elangovan and A. Khandkar, "Interface Reactions and Sintering of Doped LaCrO_3 Materials," pp. 50-57 in Proceedings of the International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (Nagoya, Japan, November 1989). Edited by O. Yamamoto, M. Dokiya and H. Tagawa, Science House Co. Ltd., Tokyo, Japan, 1990.
7. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya and I. Kojima, "Liquid-Phase-Assisted Sintering of Calcium-Doped Lanthanum Chromites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 609-616 (1993).
8. S. R. Jain, K. C. Adiga and V. R. Pai Verneker, "New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures," *Combust. Flame*, **40**, 71(1981).
9. S. S. Manoharan and K. C. Patil, "Combustion Synthesis of Metal Chromite Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(4), 1012-15 (1992).
10. L. A. Chuck, L. R. Paderson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas and G.J. Exarhos, "Glycine-nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders," *Mater. Letters*, **10**, 6 (1990).
11. S. B. Bhaduri, R. Radhakrishnan and D. Linch, "Synthesis of Nanocrystalline Alumina and Alumina-Zirconia Composites by a Combustion Assisted Process," *Ceram. Eng. & Sci. Proc.*, **15**(5), 694-701 (1994).
12. J. J. Kingsley and K. C. Patil "A Novel Combustion Process for the Synthesis of Fine Particle α -Alumina and Related Oxide Materials," *Mater Letters*, **6**, 427 (1988).

13. R. Gopi Chandran and K. C. Patil, "A Rapid Combustion Process for the Preparation of Crystalline Mullite Powders," *Mater. Letters*, **10**, 291 (1990).
14. P. Ravidranathan and K. C. Patil, "A Low Temperature Path to the Preparation of Ultrafine Ferrites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(40), 688-92 (1987).
15. L. R. Pderson, G. D. Maupin, W. J. Weber, D. J. McReady and R. W. Stephens, "Combustion Synthesis of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$: Glycine/Metal Nitrates Method," *Mater. Letters*, **9/10**, 437 (1990).
16. R. W. Bruce, "New Frontiers in the Use of Microwave Energy: Powder and Metrology," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **124**, 3-15 (1988).
17. E. H. Moore, D. E. Clark and R. Hutcheson, "Polymethyl Methacrylate Binder Removal from an Alumina Compact; Microwave versus Conventional Heating," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **269**, 341-46 (1992).
18. C. E. George, G. R. Lightsey and A. G. Wehr, "Microwave Processing of Polymers and Biomass Materials," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **124**, 189-94 (1988).
19. W. H. Sutton, "Microwave Processing of Ceramics Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(2), 376-86 (1989).
20. T. T. Meek, C. E. Holcombe and N. Dykes, "Microwave Sintering of Some Oxide Materials Using Sintering Aids," *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 1060-62 (1987).