

SiO₂와 CaO 첨가가 Mn-Zn Ferrites의 전자기적 물성에 미치는 영향

서정주 · 신명승* · 한영호

성균관대학교 재료공학과

*이수세라믹(주)

(1995년 4월 13일 접수)

Effect of CaO and SiO₂ Addition on the Electromagnetic Properties of Mn-Zn Ferrites

J. J. Suh, M. S. Shin* and Y. H. Han

Sung Kyun Kwan Univ.

*Isu Ceramics

(Received April 13, 1995)

요 약

망간징크 페라이트 입계에 높은 전기절연저항층을 형성해 전기전도에 의한 손실을 감소시키는 것으로 알려진 SiO₂와 CaO 첨가량을 변화시켜 미세구조, 소결밀도, 전력손실, 초기투자율의 변화를 측정하였다. CaO와 SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 증가하였으나 과량 첨가된 시편의 경우 과대입성장을 이루며 grain 내부에 고립된 기공을 남겨 밀도가 감소하였다. SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 비저항은 감소하였다. 초기투자율도 SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. 전력손실을 주파수로 나누어 손실기구를 살펴본 결과 저손실 특성을 보인 시편의 경우 100°C, 100 kHz, 2000 Gauss에서 와류에 의한 전력손실은 전체손실의 약 50%를 나타내었다.

ABSTRACT

The current experiment has quantitatively investigated the effect of the content of CaO and SiO₂ on the microstructure, density, electrical resistivity, power loss and initial permeability of manganese zinc ferrites. The density increased initially with CaO and SiO₂ content and the further addition showed an adverse effect. The excess addition of CaO and SiO₂ developed a discontinuous grain growth with numerous pores inside grains and lowered the electrical resistivity. The initial permeability decreased with increasing the content of SiO₂. The samples with relatively low power loss showed that half of the total loss at 100°C, 100 kHz and 2000 Gauss was due to the eddy current loss.

Key words: Mn-Zn Ferrite, SiO₂, CaO, Power loss, Microstructure

1. 서 론

전자기기의 소형화와 다기능화 추세로 스위칭전원장치 (switching power supply)의 고주파 영역으로 사용범위가 확대됨에 따라 soft ferrite는 코어의 소형화와 더불어 코어 물질의 손실을 최소화하는 방향으로 개발되고 있다. 페라이트 코어에서 power loss는 일반적으로 hysteresis loss와 eddy current loss, residual loss의 합으로 나타낼 수 있다. 그러나 대용량 magnetic flux를 다루는 power material에서는 residual loss는 무시할 정도로 작기 때문에 고려되지 않고 hysteresis loss와 eddy current loss

만의 합으로 power loss(P_L)가 표시된다¹⁾.

$$P_L = P_H + P_E = K_H B^2 f + K_E S B^2 f^2 / \rho \quad (1)$$

P_H = hysteresis loss

P_E = eddy current loss

B = magnetic flux density

S = cross sectional area of the grain (d²)

f = operating frequency

ρ = electrical resistivity

Hysteresis loss는 주파수에 선형적으로 증가하지만 eddy current loss는 주파수의 제곱에 비례하여 증가함을

알 수 있다. 즉, 매 주파수당 hysteresis loss는 frequency에 무관하고 eddy current loss는 frequency가 증가함에 따라 증가한다. Eddy current loss는 낮은 frequency 영역에서는 무시할 정도로 작지만 frequency가 증가하면 100 kHz 정도에서 일반적으로 hysteresis loss와 eddy current loss가 같은 비율로 전체 코어손실에 기여하기 때문에 주파수가 커짐에 따라 eddy current loss에 대한 비중이 점점 코어손실을 지배하게 된다²⁾. Eddy current loss는 식 (1)에 나타난 것처럼 재료측면에서 제어 가능한 grain size와 전기절연저항을 이용하여 최소화할 수 있다. Eddy current loss를 줄이는 방법으로 grain size를 줄이고 재료의 비저항을 높여야 하는데, 일반적으로 CaO-SiO₂를 grain boundary 물질로 첨가하여 절연저항을 높이는 방법이 사용되고 있다³⁻⁵⁾. Eddy current loss는 또한 magnetic flux가 통과하는 단면적에 비례하기 때문에 높은 주파수 영역에서는 grain size의 전력손실에 대한 효과는 커진다. Grain size가 작아짐에 따라 고저항층 입체면적이 넓어지며 상대적으로 절연층에 의한 bulk 절연저항은 증가된다.

Mn-Zn ferrites의 절연저항에 영향을 주는 ferrous ion은 자기이방성이나 자기변형현상을 최소화하기 위하여 필요하지만 스핀넬 구조내의 octahedral site에 존재함으로써 ferric ion과 전자 hopping에 의한 전기전도성을 높여 주기 때문에 와류손실을 증가시켜 주게 된다. 과잉의 Fe₂O₃를 갖는 조성에서 ferrous ion 농도가 증가하듯이, 소결시 주위의 산소분압에 의한 산화환원 상태에 따라 ferrous ion 농도가 결정된다. 고주파 영역에서는 eddy current loss가 중요해지기 때문에 산소분압 조절을 통하여 ferrous ion 함량을 적절히 유지시켜 줄 필요가 있다. TiO₂와 같은 첨가물을 격자내에 용해함으로써 ferrous ion 농도를 증가시킬 수 있지만 octahedral site에 용해된 +4가의 Ti 이온이 ferrous ion과 결합(association)하여 ferrous ion에 의한 전기전도효과를 억제한다⁶⁾. 그러나 TiO₂ 첨가에 의해 생성된 ferrous ion의 자기적 특성에 대한 영향은 Fe₂O₃가 과잉 첨가될 때 나타나는 현상과 같은 효과를 나타내지만 포화자속밀도는 Ti가 비자성 원소이기 때문에 감소하게 된다. 따라서 전자기적 특성을 만족시키기 위하여 일정량의 ferrous ion 농도는 필수적으로 존재하여야 하기 때문에 재료의 고유(intrinsic) 절연저항을 낮추는데는 한계가 있다.

Ghate는 바람직한 미세구조를 얻기 위하여 grain boundary는 grain간의 고저항을 나타내는 영역으로, 불순물을 흡수하고 sintering aid 역할을 하며 산소확산을 용이하게 하는 경로를 제공하는 저손실 재료특성의 기

본구조를 가져야 한다고 설명하였다⁷⁾. Chiang 등은 STEM이나 ESCA 등을 이용하여 grain boundary에 Ca 농도를 관찰하였다⁸⁾. CaO 첨가량이 많을 때 입계에 보다 많은 Ca 농도 검출이 확인되었다. Ca의 석출현상은 스핀넬 구조의 octahedral site에 존재하기에는 너무 크기 때문에 용해도에 제한이 있으며 과량의 CaO 첨가시 grain boundary를 통한 산소확산을 억제한다고 하였다. CaO를 단일 첨가제로 사용할 때 보다 SiO₂와 함께 첨가할 때 power loss 감소효과가 증대되었다⁹⁾. Inoue 등은 CaO와 SiO₂가 수십 Å 정도의 두께로 입계에 석출되어 완벽하게 grain boundary를 전기적으로 절연시킬 수 있다면 grain 사이의 전류가 중요한 current source가 되지 못하고 grain 내부저항이 중요한 요인이 될 수 있다는 intragrain 저항의 중요성을 강조하였다⁹⁾. 본 논문에서는 입계저항 물질로 CaO와 SiO₂의 동시 첨가가 Mn-Zn ferrites의 미세구조에 미치는 영향과 전력손실에 미치는 영향에 대하여 정량적인 고찰을 하였다.

2. 실험방법

기본조성으로 고주파 저손실 특성을 갖는 일본 TDK의 H7F 조성인 54 mol% Fe₂O₃, 37 mol% MnO, 9 mol% ZnO를 선택하였다¹⁰⁾. 이 조성은 실제 코어가 작동시 열적 평형을 이루는 100°C 근방에서 자기이방성 상수가 0이 되도록 제어된 조성이다. 미량 첨가제 실험의 경우 원료자재에 포함되는 불순물의 함량이 중요하며 본 실험에서는 Fe₂O₃로는 50 ppm 이하의 SiO₂를 불순물로 포함하고 BET 4.25 m²/g인 산화철을 이용하였고, MnCO₃와 ZnO는 순도 99.9+ 인 Aldrich사의 G.R. 급 시약을 사용하였다. 합성 후 분석한 함량을 Table 1에 나타내었다.

칭량한 원료분말을 스테인레스볼과 jar를 이용하여 습식법으로 혼합한 뒤 알루미나 도가니에 담아 900°C에서 4시간동안 하소하였다. 하소가 끝난 분말을 적당한 크기로 부순 후 planetary mill을 사용하여 3시간동안 재분쇄하였다. 이때 첨가제 SiO₂와 CaO의 양을 번회시키며 batch를 만들었고 용매로는 물을 사용하였다. 밀링이 끝난 slurry에 바인더로 PVA를 액상형태로 1 wt% 넣은 후 atomizer 형태의 분무건조기를 이용하여 건조시켰다.

Table 1. Impurities on Synthesized Materials.

Impurities	Na ₂ O	NiO	Cr ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
Contents(ppm)	42	101	210	25	82
Methods	A.A	A.A	A.A	A.A	XRF

파립화한 분말에 윤활제(lubricant)로 Zn-Stearate를 첨가한 뒤 약 1.5 ton/cm²의 압력으로 외경 3 cm, 내경 2 cm, 높이는 약 1 cm의 크기를 갖는 toroid 형태의 성형체를 만들었다. 성형체는 Fig. 1에 나타난 소결노와 gas 공급장치를 이용하여 1325°C에서 3시간 소결하였다. 냉각시 일정한 Fe²⁺ 양을 유지시켜 재현성있는 결과를 얻기 위하여 다음 화학평형식에 따른 냉각과정에서의 산소분압을 유지하였다¹¹⁾.

$$\log P_{O_2} = 8.1 - \frac{14540}{T(^{\circ}K)} \quad (2)$$

위의 화학평형식을 따라 컴퓨터와 MFC(mass flow controller)를 통하여 산소분압을 조절하면서 냉각하였다.

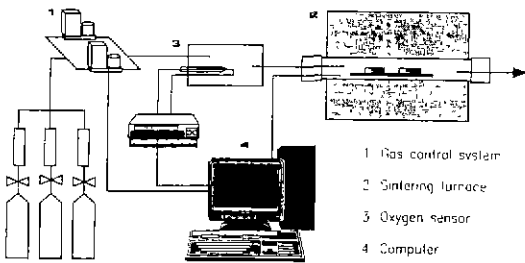


Fig. 1. Schematic diagram of gas control system.

실제 산소분압은 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) 센서를 이용하여 측정하였다. 소결한 시편의 밀도는 Archimedeon 법을 이용하여 ±1 mg의 정확도로 측정하였으며, 시편을 직육면체로 가공한 후 직류 4전극법으로 Keithley 224 전류공급기와 197A DMM을 사용하여 비저항을 측정하였다. 초기투자율은 코아 형태의 시편에 10회의 권선을 감고 10 kHz, 10 mV 하에서 Hewlett-Packard사의 4284A LCR meter를 사용하여 측정하였다. 손실은 wattmeter를 이용하여 2000 Gauss의 자속밀도하에서 주파수를 16, 25, 50, 100 kHz로 변화시키며 25°C, 100°C에서의 power loss를 측정하였다. 미세조직은 시편의 파단면을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세구조 및 밀도

Fig. 2는 CaO와 SiO₂의 첨가량 변화에 따른 미세구조의 변화를 나타낸 것이다. SiO₂와 CaO의 첨가량이 동시에 증가함에 따라 과대입성장을 이룬 grain이 증가하였다. CaO 800 ppm과 SiO₂ 300 ppm이 첨가된 시편에서는 100 μm 이상의 과대 입성장을 이룬 grain들이 나타났으며 많은 기공이 grain 내부에 포함되어 있다. SiO₂는 Fe ion과 함께 반응하여 실제 소결온도보다 낮은 온도에서

	SiO ₂ 100ppm	SiO ₂ 200ppm	SiO ₂ 300ppm
CaO 200ppm			
CaO 400ppm			
CaO 800ppm			

Fig. 2. Effect of additives on microstructure.

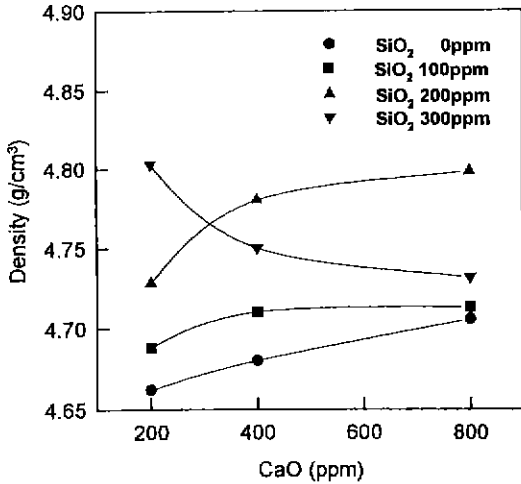


Fig. 3. Effect of CaO contents on the density with various SiO₂ levels.

액상을 생성시키며 과량 첨가시 과대입성장을 유발시키는 원소로 알려져 있으며, Bando는 CaO와 SiO₂를 동시에 ferrite에 첨가하였을 때 1100°C 부근의 온도에서 10 mol%(ferrite)-30 mol%(CaO)-60 mol%(SiO₂) 조성의 공정점이 형성되어 flux에 의한 입자성장이 촉진된다고 보고하였다¹²⁾. 본 시편들의 경우 첨가량과 입자성장은 매우 민감한 관계를 가지고 있는 것으로 보이며 1325°C 소결시 균일한 크기를 가진 grain을 얻기 위해서는 이러한 첨가제들의 양을 엄격히 제한하여야 할 것으로 사료된다.

Fig. 3은 CaO와 SiO₂의 첨가량 변화에 따른 밀도변화를 나타낸 것이다. 전체적으로 CaO 첨가량과 SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 밀도가 증가하였으나, SiO₂가 300 ppm 첨가된 경우에는 CaO 첨가량이 증가함에 따라 감소하였다. S. Shung 등에 의하면 grain 성장과 기공의 소멸이 조화된 속도로 이루어져야 하며 SiO₂의 함량이 증가할 경우 grain 성장이 급격히 진행되어 밀도가 감소한다고 하였다¹³⁾. Giles 등도 SiO₂의 첨가량이 200 ppm에서 800 ppm으로 증가하면서 소결밀도가 일정정도 증가하다 감소하기 시작하였다는 유사한 결과를 발표하였다¹⁴⁾. 이는 미세구조에서 살펴본 바와 같이 일정한 수준까지의 불순물 첨가는 밀도의 증가를 가져오지만 과량이 첨가될 때에는 수백 μm 이상의 과대입자성장이 발생하며 grain 내부에 closed pore를 남기게 되어 더 이상의 밀도증가를 어렵게 한 것으로 생각된다. 실제로 Fig. 2에 grain 내부에 존재하는 pore들이 잘 나타나있다.

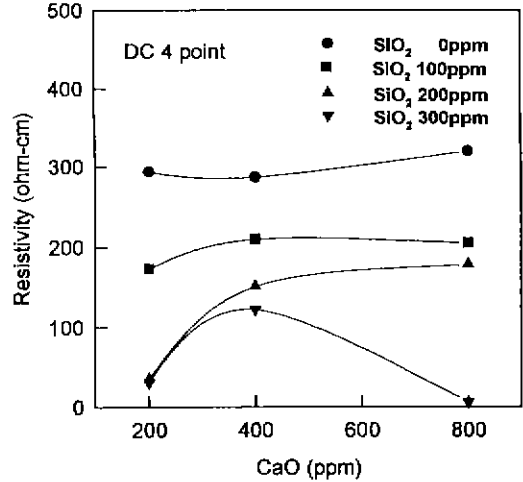


Fig. 4. Effect of CaO contents on the resistivity with various SiO₂ levels.

3.2. 비저항

Fig. 4는 CaO와 SiO₂의 첨가량 변화에 따른 비저항의 변화를 측정된 것이다. SiO₂의 첨가수준이 200 ppm 이하일 경우 CaO 함량이 증가함에 따라 비저항이 증가하였으나 SiO₂의 첨가수준이 300 ppm인 경우 CaO 함량이 800 ppm일 때 비저항이 급격히 감소하였다. 또한 모든 시편에서 CaO 함량이 같을 때는 SiO₂ 양이 증가함에 따라 비저항이 감소하는 관계를 나타내었다. 첨가된 Ca²⁺ 이온들은 grain boundary에 석출되어 저항의 증가를 가져온다고 알려져 있으나 본 실험범위 내에서는 CaO의 첨가량뿐만 아니라 또다른 입계물질인 SiO₂의 첨가량 변화에 의하여 비저항 값이 크게 변화하였다. 전반적으로 SiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 비저항이 감소하였는데 이는 Fig. 2의 미세구조에서 살펴보았듯이 첨가량이 증가하면 grain이 커지거나 과대입자성장을 유도하게 되며 이 경우 효과적으로 전류의 흐름을 방해하는 고저항층의 입계숫자가 감소하게 되어 낮은 저항을 나타낸 것으로 사료된다. 실제로 SiO₂ 300 ppm과 CaO 800 ppm이 첨가된 시편과 같이 과대입자성장을 이루며 많은 입계가 소멸된 시편의 경우 상당히 작은 5 Ω-cm 정도의 비저항을 나타내는데, 이는 단결정 Mn-Zn ferrites 비저항(0.8 Ω-cm)에 근접하는 수치이다.

3.3. 주파수에 따른 손실변화

Fig. 5는 CaO와 SiO₂의 첨가량 변화에 따른 100 kHz, 100°C, 2000 Gauss에서 power loss 값을 나타낸 것이다.

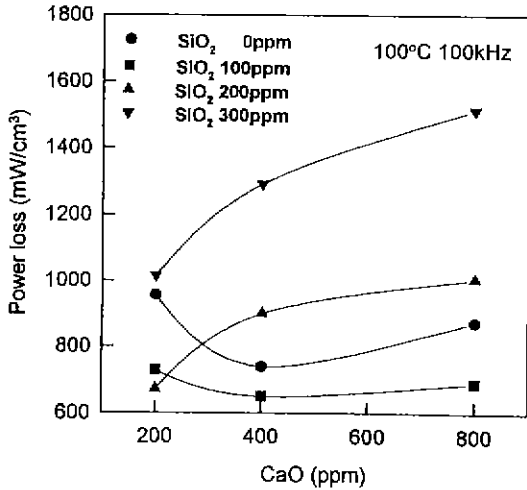


Fig. 5. Effect of CaO contents on the power loss with various SiO₂ levels.

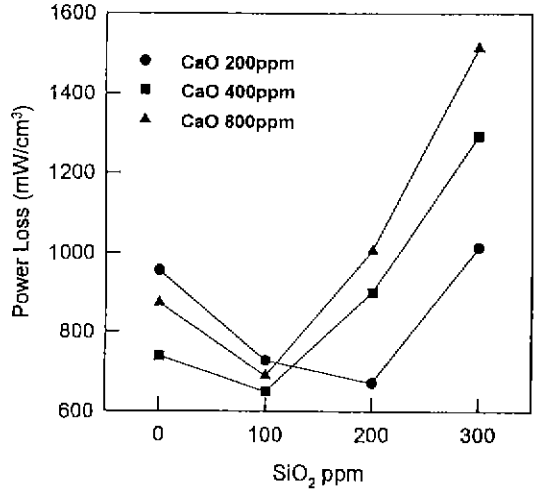


Fig. 6. Effect of SiO₂ contents on the power loss with various CaO levels.

SiO₂가 300 ppm 첨가된 시편들은 전반적으로 높은 power loss 특성을 나타내었는데, 이는 균일하지 못한 미세구조와 과대입자성장이 주된 원인이 된 것으로 보인다. SiO₂를 200 ppm 첨가시킨 시편의 경우 200 ppm의 CaO를 첨가한 경우 가장 낮은 power loss 특성을 나타내었으며 SiO₂가 100 ppm 첨가된 시편의 경우는 CaO 첨가량 전 영역에서 낮은 power loss 특성을 나타내었다. Fig. 6은 Fig. 5에 나타난 power loss data를 3개의 다른 CaO 수준에서 SiO₂의 함수로 나타낸 것이다. CaO가 200, 400, 800 ppm이 들어 있는 각각의 시편은 어떤 특정한 SiO₂ 첨가량에서 최소의 power loss 값을 나타냄을 알 수 있다. CaO 첨가량이 낮을 경우보다 높은 SiO₂ 첨가에서 power loss 최소값이 나타났다. 이러한 결과는 ferrite core의 전력손실이 hysteresis loss와 eddy current loss의 총화에 의한 것으로 본 연구 조건하에서 2가지 손실이 거의 같은 비율로 기여함으로써 나타나는 현상으로 이해된다. Grain이 커지고 절연저항이 작아지면 eddy current loss는 증가하지만 grain이 커지고 밀도가 증가하면 hysteresis loss가 감소하는 현상에 의하여 상쇄되어 나타나는 결과로 사료된다. 그리고 100 kHz 이상에서는 이러한 power loss 현상은 나타나지 않았으며 grain size와 절연저항에 의하여 지배되는 현상이 확인되었다¹⁰⁾. 따라서 power loss를 최소화하는 첨가물 양은 본 실험 조건에서는 CaO와 SiO₂ 첨가량의 합과 각각의 함량비에 의하여 결정되는 것으로 사료된다.

Otsuki 등은 power loss(P_L)에 대한 식 (1)로부터 다음 식을 유도하여 hysteresis loss와 eddy current loss를

분리하였다¹¹⁾.

$$\frac{P_L}{f} = W_h + K_e \cdot d^2 B^2 / \rho \quad (3)$$

이러한 상관관계를 이용하여 각각의 시편을 서로 다른 주파수에서 power loss, P_L(mW/cm²)을 측정된 뒤 P_L/f를 f에 따라 도시하고 최소자승법으로 hysteresis loss 상수 W_h에 해당하는 절편 "a"와 eddy current loss의 상수 K_e·d²B²/ρ에 해당하는 기울기 "b"를 구하여 전체손실을 분리하였다. 측정된 수치들은 Fig. 7에서처럼 일차적인 직선관계와 잘 일치하였으며 r=0.9993±5의 상관도를 가졌다. 이 그래프를 이용하여 SiO₂가 첨가되지 않은 시편 A와 균일한 grain을 이룬 시편 B, C, D 그리고 과대입자성장을 이룬 시편 E의 손실값을 분석하였으며 이 시편의 "a", "b" 값과 100°C, 100 kHz, 2000 Gauss에서 eddy current loss와 hysteresis loss간의 비율 Table 2에 나타내었다. 페라이트 코어 사용시 온도변화에 따른 손실비는 상온(25°C)에서 hysteresis loss에 의한 손실비가 100°C 시편에 비하여 높게 나타나 있다. 이러한 현상은 낮은 온도에서는 eddy current에 영향을 주는 전기전도도가 감소되고 페라이트 재질의 자기이방성 상수값이 0이 되는 온도는 100°C 근방이 되도록 조성이 설계되어 있기 때문으로 생각된다. 그리고 100°C에서는 hysteresis loss는 최소값을 갖게 되고 eddy current loss 부분은 상대적으로 증가하게 된다.

시편 B의 eddy current loss에 의한 손실비는 49%로 낮은 값을 나타내었으나, 시편 B의 비저항은 200 Ω·cm로

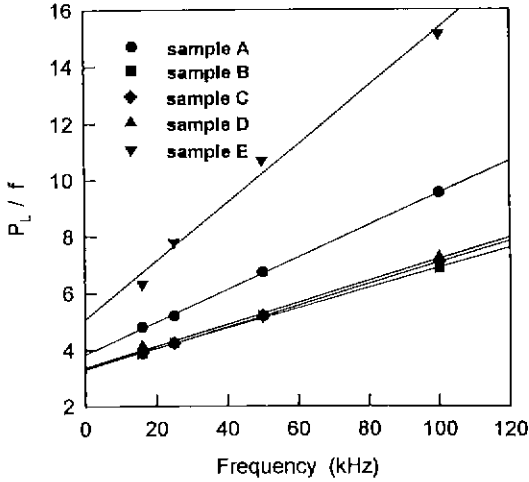


Fig. 7. P_L/f vs. frequency with the least-square method.

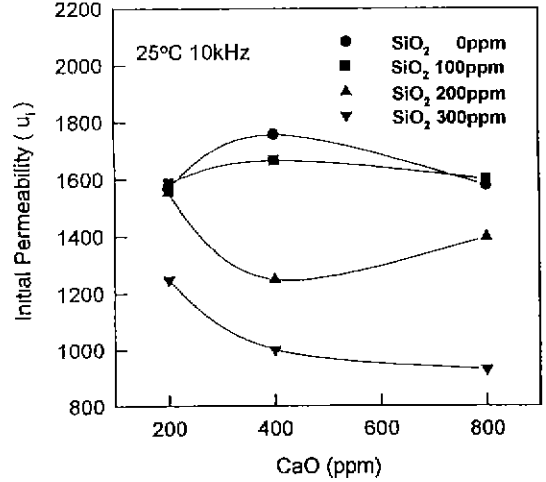


Fig. 8. Effect of CaO contents on the initial permeability with various SiO_2 levels.

Table 2. Power Loss Analysis with Frequency.

	Additive level (ppm)	Temp.	Power Loss			P_2/P_h
			P_L	a	b ($\times 10^2$)	
A	CaO 200	25°C	1178	7.65	4.1	60/40
	SiO_2 none	100°C	981	3.8	5.7	
B	CaO 200	25°C	865	5.6	3.1	49/51
	SiO_2 100	100°C	649.6	2.9	3.3	
C	CaO 400	25°C	981.3	7.5	2.0	23/77
	SiO_2 100	100°C	726	3.3	3.8	
D	CaO 800	25°C	904	5.7	3.4	36/64
	SiO_2 100	100°C	688	3.3	3.5	
E	CaO 800	25°C	1730	8.2	9.2	52/48
	SiO_2 300	100°C	1515	5.1	10.2	

CaO만 첨가한 시편 A의 비저항값 287~320 Ω-cm보다 작은 값을 가졌다. 이는 식 (3)에 의하여 높은 비저항은 eddy current loss에 의한 손실을 감소시켜 고주파에서 손실을 낮출 것이라는 예상과는 상반된 결과를 보인다. A, B 시편의 power loss 절대값 차이가 크기 때문에 2 시편을 단순비교를 하기는 적절치 않지만, 이러한 결과는 “b” 값의 변화가 단순히 bulk의 절연저항이외에 Inoue 등이 보고한 것처럼 효과적으로 eddy current를 차단시키는 입계의 형성여부와 상수 $K_e d^2 B^2 / \rho$ 에서 effective grain size와 관련을 갖는 d 값에 의하여 지배되는 현상으로 사료된다⁹⁾. 각 시편의 eddy current loss와 hyste-

resis loss를 구분하여 살펴본 결과 SiO_2 가 첨가되지 않은 시편 A와 과대입자성장을 보인 시편 E의 경우 100°C에서 “b” 값이 각각 5.7과 10.2로 상대적으로 높은 값을 나타내었으며, 같은 온도에서 eddy current loss에 의한 손실비도 60% 이상으로 나타났다. E의 경우는 미세구조상에서도 짐작할 수 있듯이 과대입자성장을 이뤄 eddy current 회로의 단면적을 증가시킨 것으로 보인다. 상대적으로 낮은 손실을 보이고 있는 B, C, D의 경우는 100°C에서 “b” 값이 3.1~3.8 정도로 낮은 값을 나타내었으며, eddy current loss에 의한 손실비도 50% 내외로 나타났다.

3.4. 초기투자율(μ_i)

Initial permeability(μ_i)와 첨가제간의 관계를 나타낸 Fig. 8에 따르면 SiO_2 의 첨가량이 증가함에 따라 μ_i 가 감소하였다. 이는 입계와 grain 내부의 불순물이 domain wall pinning 효과를 일으켜 자구의 이동을 방해한 것으로 보인다¹⁰⁾. 특히 SiO_2 가 300 ppm 첨가된 시편은 1000 이하의 낮은 permeability를 나타내고 있는데 이는 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 과대입자성장을 이룬 grain 내부에 고립된 기공이 demagnetization area를 증가시키며 동시에 자구의 이동을 방해해서 나타나는 현상으로 이해된다.

4. 결 론

입계 저항물질로 CaO와 SiO_2 의 동시 첨가가 Mn-Zn

ferrites의 미세구조, 전기절연저항, power loss, 초기투자율 등에 미치는 영향을 정량적으로 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. CaO와 SiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 밀도는 증가하였으나 과량 첨가된 시편의 경우 과대입자성장을 이루며 grain 내부에 고립된 기공을 남겨 밀도가 감소하였다.

2. SiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 비저항은 수행한 모든 CaO 수준에서 감소하였다.

3. 저손실 특성을 보인 시편의 경우 100°C, 100 kHz에서 eddy current에 의한 전력손실은 전체손실의 약 50%를 나타내었다.

4. 초기투자율은 SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며, 과대입자성장을 이룬 시편의 경우 1000 이하의 낮은 투자율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 선도기술개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

REFERENCES

1. E. Otsuki, S. Yamada, T. Otsuki, K. Shoji and T. Sato, "Microstructure and Physical Properties of Mn-Zn Ferrites for High Frequency Power Supplies," *J. Appl. Phys.*, **69**, 5942-5943 (1991).
2. E. Otsuki, "Nanostructure and Magnetic Properties in Mn-Zn Ferrite," Ferrites, Proceeding of ICF-6, pp. 59-64, Ed. by T. Yamaguchi, M. Abe, The Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, Japan, 1992.
3. T. Akashi, "Effect of CaO and SiO₂ on the Magnetic Properties of Manganese-Zinc Ferrite(Mn_{0.58}Zn_{0.21}Fe_{4+s})," *Trans. Jpn. Inst. Metal*, **2**, 171 (1961).
4. T. Otsuka, E. Otsuki, T. Sato and K. Shoji, "Effect of additives on Magnetic Properties and Microstructure," Ferrites, Proceeding of ICF-6, pp 317-319, Ed.

- by T. Yamaguchi, M. Abe, The Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, Japan, 1992.
5. G.C. Jam, "On The Origin of Core Loss in a Manganese Zinc Ferrite with Appreciable Silica Content," *J. Appl. Phys.*, **49**(5), 2894-2897 (1978).
6. T.G. Stijntjes, J. Klerk and A.B. Groenou, "Permeability and Conductivity of Ti-Substituted Mn-Zn Ferrite," *Philips Res. Rep.*, **25**, 95 (1970).
7. B.B. Ghate, "Boundary Phenomena in Soft Ferrites," *Advances in Ceramics*. Vol. 1, pp. 477-493, Ed by L.M. Levinson, Am. Ceram. Soc., O.H., 1981.
8. Y. Chiang and W.D. Kingery, "Grain Boundary Composition in Manganese Zinc Ferrites," *Advances in Ceramics*, Vol. 6, pp. 300-311, Ed. by Y. Man, Am. Ceram. Soc., O.H., 1985.
9. O. Inoue, N. Matsutani and K. Kugumya, "Eddy Current Loss in Mn-Zn Ferrite," Ferrite, Proceeding of ICF-6, pp. 1155-1158, Ed. by T Yamaguchi, M. Abe, The Jpn Soc., Powder and Powder Metallurgy, Japan, 1992.
10. E. Roess, "Modern Technology for Modern Ferrite." *Advances in Ferrite (ICF-5)*, Vol. 1, pp. 129-136, Ed. by C.M. Srivastava, Oxford & IBH Publising, India, 1989.
11. J.M. Blank, "Equilibrium Atmosphere Schedules for Cooling of Ferrite," *J. Appl Phys.*, **32**, 376 (1961).
12. Y. Bando, Y. Ikeda, T. Akashi and T. Takeda, *Modern Development in Powder Metallurgy*, Vol. 4, pp. 339-348, Ed. by H.H. Hauner, Plenum Press, New York, 1971
13. S. Singh, R.B. Tripathi and B.K. Das, "The Influence of SiO₂/GeO₂ Addition on The Grain Growth Kinetic and Densification of Ni-Zn Ferrites," *Advances in Ferrites (ICF-5)*, Vol. 1, pp. 183, Ed. by C.M Srivastava, Oxford & IBH Publising, India, 1989.
14. A.D. Gile and F. Westendorp, "The Effect of Silica on The Microstructure of Mn-Zn Ferrites," *Proceeding of ICF-2, J. Physique Collique C1*, **4**, 317 (1977).
15. Unpublished experimental data.
16. A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, pp. 137, Van Nostrand Reinhold. New York. 1990.