研 究

異方性 BaFe₂-W 型フェライト磁石の磁気特性—第 2 報—

山元 洋, 澤山 善仁

明治大学理工学部, 〒 214-8571 川崎市多摩区東三田 1-1-1.

Magnetic Properties of Anisotropic BaFe₂-W Type Ferrite Magnets -The Second Report-

Hiroshi Yamamoto and Yoshihito Sawayama

School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1 Higashimita Tama-ku, Kawasaki 214-8571, Japan.

Received February 1, 2007

SYNOPSIS

An experiment was carried out to investigate the effect of Co-Stearate as a reducing agent on the magnetic and physical properties of anisotropic BaFe₂-W type ferrite magnets. It was found that the magnetic properties of BaO·8.5Fe₂O₃ were improved by adding 0.3 wt% of Co-Stearate, 0.5 wt% of SiO₂, and 0.5 wt% of CaO together. The optimum conditions for making magnets were as follows: Chemical composition Ba_{0.975}Ca_{0.129}Si_{0.144}Co_{0.010}C_{0.075}Fe_{2.627}³⁺_{15.215}O₂₇, semisintering condition 1350°C×4.0 h in nitrogen gas atmosphere, drying condition 180°C×2.0 h in air, sintering condition 1180°C×1.5 h in nitrogen gas atmosphere. The magnetic and physical properties of a typical sample were J_m=0.48 T, J_r=0.44 T, H_{ci}=199.7 kA/m, H_{cb}=196.2 kA/m, (BH)_{max}=34.4 kJ/m³, T_c=497°C. The lattice constants of this compound were a=5.893×10⁻¹⁰ m, c=32.86×10⁻¹⁰ m, and c/a=5.577.

KEY WORDS

BaFe₂-W type hexagonal ferrite, Co-Stearate, reducing agent, SiO₂ and CaO(CaCO₃) additives, magnetic properties

1 緒 言

W 型フェライトは, M 型フェライトに比べ飽和磁化が約 10% 高く, 異方性磁界はほぼ等しいとの報告がなされ, 次世代の異方性磁石材料として有用であることが知られているが, その作製工程は複雑な雰囲気制御や温度制御を必要とし, 未だ工業化されていない¹⁾. しかし, 還元剤を少量添加し, 圧粉体を適切に処理することにより, 優れた磁気特性の W 型フェライトを作製することができたとの報告がなされた²⁾. 山元らは, 還元剤として種々の金属有機錯体及びステアリン酸の有用性を指摘した³⁻⁸⁾. 現在 W 型異方性焼結磁石の研究は磁石特性が良好な Sr 系が主流であり, 数多くの報告がなされているが, Ba 系 W 型フェライトの高性能な特性を示した研究は少ない. そこで本実験では, Ba 系 W 型フェライト磁石に金属有機物系の還元剤としてステアリン酸コバルトを用い, 焼結の促進と磁気特性向上のため SiO₂ 及び CaO を添加した異方性焼結磁石を作製し⁹⁾, その磁氣的, 物理的特性について詳細に実験検討を行ったので報告する.

2 実験方法

実験に用いた原材料は市販の試薬特級で, BaCO₃, α-Fe₂O₃, SiO₂, CaCO₃ 及びステアリン酸 Co 粉末 (Co 含有量 8.5 wt%) である. 基本組成は BaO·8.5Fe₂O₃ とし, 総量 0.3 kg となるよう秤量し, ボールミル (湿式法) で混合した. これら混合試料を乾燥後, プレス圧 49 MPa で φ36 mm×7 mm の円柱状に成形した. これら成形試料を, 先に著者らが報告した Ba 系 W 型フェライトを参考にし, 1350°C で 4.0 h 窒素雰囲気中で仮焼成を行った⁸⁾. 引き続き, 仮焼成試料を 106 μm 以下に粗粉碎後, この粉末にステアリン酸 Co, SiO₂ 及び CaO (CaCO₃) を所定量添加し, ステンレス製振動ボールミル (湿式法) を用いて 8.0 h 微粉碎してスラリーを得た. このスラリーを 800 kA/m の磁界中 (縦磁場) において, プレス圧 98 MPa で φ13 mm×10 mm の円柱状に成形した. 次に, これら圧粉体を大気中で 160~200°C の温度範囲で 1.0~3.0 h 乾燥した. さらに, 窒素雰囲気中で 1120~1200°C の温度範囲で 1.5 h の本焼成を施し, Ba 系 W 型フェライトの異方性焼結磁石を作製した.

試料の磁石特性は直流自記磁束計で、キュリー温度及び温度特性は振動試料型磁力計 (VSM) で測定した。また、組織は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、結晶構造については粉末 X 線回折法を用い、化学分析は燃焼-赤外線吸収法により炭素を、酸化還元滴定法により二価鉄を、鉄、バリウム、コバルト、カルシウム、及びケイ素はプラズマ発光分光分析法を用いて検討した。

3 実験結果ならびに考察

Fig.1 に、仕込み組成を $\text{BaO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ とし、先に著者らが報告した Ba 系 W 型フェライトを参考にし、窒素雰囲気中で 1350°C 、4.0 h の仮焼成を行った試料の X 線回折図形を示す。図からわかるようにほぼ W 相単相が得られ、この段階での飽和磁化は約 $97.3 \times 10^{-6} (\text{Wb} \cdot \text{m/kg})$ であった。

最初に $\text{BaO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 仮焼成粉末に SiO_2 及び CaO をそれぞれ 0.5 wt% 及び 0.5 wt% 添加剤一定として、ステアリン酸 Co 添加量を変化させたときの磁気特性を Fig.2 に示した。ステアリン酸 Co の量は、先の Ba 系 W 型フェライトにおけるステアリン酸 Ba の添加量を参考に 0.25 ~ 0.35 wt% として、乾燥は大気中で $180^\circ\text{C} \times 2.0 \text{ h}$ 行い、本焼成は窒素雰囲気中で $1180^\circ\text{C} \times 1.5 \text{ h}$ 行った。図から分かるように、 J_m (印加磁界 1600 kA/m における磁化値)、残留磁化 (J_r) 及び最大エネルギー積 $[(BH)_{\max}]$ の値は、ステアリン酸 Co 添加量が 0.3 wt% のときに最大値を示した。また、固有保磁力 (H_{cJ}) 及び磁束密度の保磁力 (H_{cB}) の値は、ステアリン酸 Co 添加量の増大に伴い上昇した。Fig.3 にこれら試料の X 線回折図形を示す。図から分かるように、ステアリン酸 Co 添加量が 0.3 及び 0.35 wt% のとき、ほぼ W 相単相の回折線が得られた。添加量が 0.25 wt% のときは W 相及び $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相の混相になることが分かった。以上の検討により、最適ステアリン酸 Co 添加量は 0.3 wt% であることが分かり、以後の実験はこの組成を中心に行った。

Fig.4 は $\text{BaO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 仮焼成粉末に SiO_2 、及び CaO をそれぞれ x wt%, 1-x wt% ($x=0.4 \sim 0.6$) と変化させながら途中添加

Fig.1 X-ray diffraction pattern of semisintered $\text{BaO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound.

Fig.2 Effect of Co-Stearate on magnetic properties of $\text{BaO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds added with 0.5 wt% SiO_2 , and 0.5 wt% CaO after semisintering treatment.

Fig.3 X-ray diffraction patterns of $\text{BaO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compounds added with x wt% Co-Stearate, 0.5 wt% SiO_2 , and 0.5 wt% CaO after semisintering treatment. S.S.C.: $1350^\circ\text{C} \times 4.0 \text{ h}$ in N_2 , D.C.: $180^\circ\text{C} \times 2.0 \text{ h}$ in air, S.C.: $1180^\circ\text{C} \times 1.5 \text{ h}$ in N_2

Fig.4 Effect of SiO₂ and CaO on magnetic properties of BaO·8.5Fe₂O₃ compounds added with Co-Stearate after semisintering treatment.

した試料の各磁石特性の関係を示した図である。なお、ステアリン酸Coは0.3 wt%とし、乾燥処理は大気中で180°C×2.0h、本焼成は窒素雰囲気中で1180°C×1.5h行った。図から分かるように、 J_m 、 J_r 、 H_{cJ} 、 H_{cB} 及び $(BH)_{max}$ の値は、 $x=0.5$ のとき最大値を示した。Fig.5にこれら試料のX線回折図形を示す。図から分かるように、 $x=0.3$ wt%のとき、ほぼW相単相の回折線が得られた。0.4及び0.6 wt%のときはW相及び α -Fe₂O₃相の混相になることが分かった。以上の検討により、SiO₂及びCaOの最適添加量はそれぞれ0.5 wt%であることが分かった。

ここで、乾燥温度の影響について述べる。Fig.6はBaO·8.5Fe₂O₃仮焼成粉末に、ステアリン酸Coを0.3 wt%、SiO₂及びCaOをそれぞれ0.5 wt%添加し、乾燥時間を2.0h一定として乾燥温度を160～200°Cの範囲で変化させ、本焼成を1180°C×1.5h行ったときの磁気特性の変化を調べた図である。図から分かるように、 J_m の値は温度の上昇に伴って減少し、 J_r 、 H_{cJ} 、 H_{cB} 及び $(BH)_{max}$ の値は180°Cで最大値を示した。Fig.7にこれら試料のX線回折図形を示す。この図より乾燥温度が160及び180°CのときはほぼW相単相が得られ、200°CのときはW相、M相及び α -Fe₂O₃相の混相となった。以上の実験結果より、最適乾燥温度は180°Cであることが分かった。

Fig.8に上記組成について乾燥温度を180°C一定として、乾燥時間を1.0～3.0hの範囲で変化させたときの磁気特性への

Fig.5 X-ray diffraction patterns of BaO·8.5Fe₂O₃ compounds added with x wt% SiO₂ and 1-x wt% CaO, 0.3 wt% Co-Stearate after semisintering treatment. S.S.C.: 1350°C×4.0h in N₂, D.C.: 180°C×2.0h in air, S.C.: 1180°C×1.5h in N₂

Fig.6 Effect of drying temperature on magnetic properties of BaO·8.5Fe₂O₃ compound added with 0.3 wt% Co-Stearate, 0.5 wt% SiO₂, and 0.5 wt% CaO after semisintering treatment.

Fig.7 X-ray diffraction patterns of $\text{BaO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound added with 0.3 wt% Co-Stearate, 0.5 wt% SiO_2 , and 0.5 wt% CaO at various drying temperature. S.S.C.: $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{ h}$ in N_2 , Drying time: 2.0 h in air, S.C.: $1180^\circ\text{C} \times 1.5\text{ h}$ in N_2

Fig.9 X-ray diffraction patterns of $\text{BaO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound added with 0.3 wt% Co-stearate, 0.5 wt% SiO_2 , and 0.5 wt% CaO at various drying time.

Fig.8 Effect of drying time on magnetic properties of $\text{BaO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound added with 0.3 wt% Co-Stearate, 0.5 wt% SiO_2 , and 0.5 wt% CaO after semisintering treatment.

影響を示す。図から分かるように $(\text{BH})_{\text{max}}$ の値は2.0 hで最大値をとり、その後減少した。 J_{m} の値は乾燥時間の増加に伴い、減少する傾向が見られ、 J_{r} は2.5 h、 H_{cj} 及び H_{cB} は1.5 hで最大値をとり、その後減少した。Fig.9はこれら試料のX線回折図形を示す。この図より、乾燥時間1.0～2.0 hの範囲では、ほぼW相単相の回折線が得られた。乾燥時間2.5～3.0 hのときは、W相と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相の混相となった。以上より、最適乾燥条件は $180^\circ\text{C} \times 2.0\text{ h}$ と考え、以後この条件に固定して実験を行った。

Fig.10は上記組成について本焼成時間を1.5 h一定として、本焼成温度を $1120 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲で変化させたときの磁気特性への影響を示した図である。図より、 J_{m} 及び J_{r} の値は本焼成温度の上昇に伴い増加する傾向を示し、 H_{cj} 、 H_{cB} 及び $(\text{BH})_{\text{max}}$ の値は本焼成温度 1180°C で最大を示した。これら試料のX線回折図形をFig.11に示す。図から分かるように、 $1160 \sim 1200^\circ\text{C}$ ではほぼW相単相が得られたが、 1140°C ではW相及び $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相の混相、 1120°C ではW相、M相及び $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相の混相となる事が分かった。このことから、最適本焼成条件は窒素雰囲気中で $1180^\circ\text{C} \times 1.5\text{ h}$ であることが知られた。

以上の実験結果より本実験での最適作製条件は、仮焼成条件が窒素雰囲気中で $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{ h}$ 、ステアリン酸Co添加量が0.3 wt%、乾燥条件が大気中で $180^\circ\text{C} \times 2.0\text{ h}$ 、本焼成条件が窒素雰囲気中で $1180^\circ\text{C} \times 1.5\text{ h}$ であった。よって、以後の実験

Fig.10 Effect of sintering temperature on magnetic properties of BaO·8.5Fe₂O₃ compound added with 0.3 wt% Co-Stearate, 0.5 wt% SiO₂, and 0.5 wt% CaO after semisintering treatment.

Fig.11 X-ray diffraction patterns of BaO·8.5Fe₂O₃ compound added with 0.3 wt% Co-Stearate, 0.5 wt% SiO₂, and 0.5 wt% CaO at various sintering temperature. S.S.C.: 1350°C × 4.0 h in N₂, D.C.: 180°C × 2.0 h in air, Sintering time: 1.5 h in N₂

Fig.12 SEM photographs of BaO·8.5Fe₂O₃ of sintering compound added with 0.3 wt% Co-Stearate, 0.5 wt% SiO₂, and 0.5 wt% CaO after semisintering treatment. S.S.C.: 1350°C × 4.0 h in N₂, D.C.: 180°C × 2.0 h in air, S.C.: 1180°C × 1.5 h in N₂

Fig.13 Magnetic domain structures of BaO·8.5Fe₂O₃ compound added with 0.3 wt% Co-Stearate, 0.5 wt% SiO₂, and 0.5 wt% CaO after semisintering treatment. (a) surface perpendicular to easy direction. (b) surface parallel to easy direction. S.S.C.: 1350°C × 4.0 h in N₂, D.C.: 180°C × 2.0 h in air, S.C.: 1300°C × 1.5 h in N₂

ではこの最適条件で作製した試料の温度特性、表面組織を観察した。

作製した試料の表面組織を、SEMを用いて撮影した写真を Fig.12 に示す。写真から分かるように、試料作製工程における磁界中プレス時の印加磁界に対して垂直な面(●)からは六角板状組織が、平行な面(↑)からは扁平板状組織が観察され、配向がなされていることが確認された。これは一般的なM型フェライトと同様な傾向である。なお、これらの平均粒子径は約1.31 μmであることが分かった。

Fig.13にW型磁石の表面の磁区模様の写真を示す。なお、試料は磁区模様を明瞭に観察するため1300°C × 1.5 h窒素雰囲気中にて、本焼成を施し粒成長させたW型単相の試料を使用した。これらの写真は磁性流体を用いてビッター法により観測した。これらの写真から印加磁界に対し垂直な面(a)からは迷路状磁区が、平行な面(b)からは180°磁区がそれぞれ観察された。磁区模様も一般的なM型フェライトと同様であった。

次にW型フェライトのキュリー温度を測定したσ-T曲線を Fig.14 に示す。測定はVSMを用いて1600 kA/mで着磁後、印加磁界を零にして行った。図よりキュリー温度(T_C)は497°Cとなり、Ba系M型フェライトのT_Cよりも約40°C高い値を示した¹⁰⁾。

次に、本実験で最高の磁気特性を示した試料のσ_s及びH_{cJ}の温度依存性を Fig.15 に示す。なお、測定はVSMを用い、印加

Fig. 14 σ -T curve of $\text{BaO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound added with 0.3 wt% Co-Stearate, 0.5 wt% SiO_2 , and 0.5 wt% CaO after semisintering treatment. S.S.C.: $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{ h}$ in N_2 , D.C.: $180^\circ\text{C} \times 2.0\text{ h}$ in air, S.C.: $1180^\circ\text{C} \times 1.5\text{ h}$ in N_2

Fig. 15 Temperature dependences of magnetic properties of $\text{BaO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound added with 0.3 wt% Co-Stearate, 0.5 wt% SiO_2 , and 0.5 wt% CaO after semisintering treatment. S.S.C.: $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{ h}$ in N_2 , D.C.: $180^\circ\text{C} \times 2.0\text{ h}$ in air, S.C.: $1180^\circ\text{C} \times 1.5\text{ h}$ in N_2

磁界を 1600 kA/m, 温度範囲を $-196 \sim 510^\circ\text{C}$ とし, 試料は, 反磁界を正確に補正するために球状($\phi=3.0\text{ mm}$)に加工して測定した. 図から分かるように, σ_s は温度の上昇と共にほぼ直線的に減少した. また, H_{cj} は温度の上昇に伴い増加し, 210°C で最高値 235.4 kA/m を示し, その後急激に減少した. $-30 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度範囲における σ_s 及び H_{cj} の温度係数を求めたところ, $\alpha(\sigma_s) = -0.13\text{ \%/}^\circ\text{C}$, $\alpha(H_{cj}) = 0.24\text{ \%/}^\circ\text{C}$ を得た. また, $\sigma_s(0)$ は測定により得られた曲線を 200 K より低温部分において磁化値が $T^{3/2}$ に比例するものとし¹¹⁾, そのプロットしたデータを

Table 1 Magnetic and physical properties of $\text{BaO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ compound added with 0.3 wt% Co-Stearate, 0.5 wt% SiO_2 , and 0.5 wt% CaO after semisintering treatment. S.S.C.: $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{ h}$ in N_2 , D.C.: $180^\circ\text{C} \times 2.0\text{ h}$ in air, S.C.: $1180^\circ\text{C} \times 1.5\text{ h}$ in N_2

$\text{Ba}_{0.975}\text{Ca}_{0.129}\text{Si}_{0.144}\text{Co}_{0.010}\text{C}_{0.075}\text{Fe}^{2+}_{2.627}\text{Fe}^{3+}_{15.215}\text{O}_{27}$ (Analyzed value)		
Magnetic properties	$J_m(\text{T})$	0.48
	$J_r(\text{T})$	0.44
	$H_{cj}(\text{kA/m})$	199.7
	$H_{cb}(\text{kA/m})$	196.2
	$(\text{BH})_{\text{max}}(\text{kJ/m}^3)$	34.4
	$\sigma_{s(0\text{K})}(\times 10^{-6}\text{Wb} \cdot \text{m/kg})$	130.7
Density	(Mg/m^3)	5.21
Curie temperature	$(^\circ\text{C})$	497
Lattice constant	$a(\times 10^{-10}\text{m})$	5.893
	$c(\times 10^{-10}\text{m})$	32.86
	c/a	5.577

直線外挿して求め, $130.7 \times 10^{-6}\text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ の値を得た.

以上の実験結果をまとめ, Table 1 に示す. 本実験において最も優れた磁石特性を有する試料の作製条件は, 仕込み組成 $\text{BaO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ において, 仮焼成条件を窒素雰囲気中で $1350^\circ\text{C} \times 4.0\text{ h}$, 乾燥条件を大気中で $180^\circ\text{C} \times 2.0\text{ h}$, 本焼成条件を窒素雰囲気中で $1180^\circ\text{C} \times 1.5\text{ h}$ とし, 仮焼成後にステアリン酸 Co を 0.3 wt%, SiO_2 及び CaO を 0.5 wt% 途中添加したものである. 磁石特性は, $J_m = 0.48\text{ T}$, $J_r = 0.44\text{ T}$, $H_{cj} = 199.7\text{ kA/m}$, $H_{cb} = 196.2\text{ kA/m}$, $(\text{BH})_{\text{max}} = 34.4\text{ kJ/m}^3$ であった. また, 化学分析値は $\text{Ba}_{0.975}\text{Ca}_{0.129}\text{Si}_{0.144}\text{Co}_{0.010}\text{C}_{0.075}\text{Fe}^{2+}_{2.627}\text{Fe}^{3+}_{15.215}\text{O}_{27}$ であり化学量論組成 ($\text{Fe}^{2+}=2$) より Fe^{2+} が多いことが分かった. 格子定数 (a 及び c) は, ステップ間隔を 0.002° とし, ゴニオメーターの 2θ を 1° 当たり 8 分間で回転させ, 得られた X 線回折図形より回折ピークの面指数及び面間隔から算出した a, c を最小二乗法により求め, $a = 5.893 \times 10^{-10}\text{ m}$, $c = 32.86 \times 10^{-10}\text{ m}$ を得た. この値は, 従来報告されている W 型とほぼ同等の値となった^{3-8,12)}.

4 結 言

$\text{BaO} \cdot 8.5\text{Fe}_2\text{O}_3$ 化合物において, Sr 系 W 型フェライト同様 SiO_2 , CaO と共にステアリン酸 Co を添加することにより, 安定してほぼ W 相単相が得られ, ステアリン酸 Co 添加量 0.3 wt% 添加時において最高の磁石特性を示した. 従って, ステアリン酸 Co が還元剤として非常に有効であることがわかった. このステアリン酸 Co は, ステアリン酸 Ba を添加したときのものに比べ, 保磁力, 最大エネルギー積が上昇し効果的であった. また, 乾燥温度, 乾燥時間が焼結体の磁石特性に大きく影響する事がわかった. 特に 200°C 以上の高温で乾燥し焼結すると, 焼結体中にマグネトプランバイト相やヘマタイトが

生成しやすくなり、飽和磁化、残留磁化は大きく減少した。また、乾燥温度を 180℃ 一定とし時間を 1.0 h から 3.0 h まで変化させた場合においても同様に各磁石特性は大きく変化した。

文 献

- 1) F.K.Lotgering, P.H.G.M.Vromans and M.A.H.Huyberts: "Permanent-Magnet Material Obtained by Sintering the Hexagonal Ferrite $W = BaFe_{18}O_{27}$ ", J. Appl. Phys., **51**(1980) 5913-5918.
- 2) S.Toyota: "Synthesis and Magnetic Properties of $SrO \cdot 2FeO \cdot 8Fe_2O_3$ W-type Hexagonal Ferrite", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **44**(1997)17-21.
- 3) H.Yamamoto and K.Maekawa: "Magnetic Properties of Sr System W-Type Ferrites", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **47**(2000)789-795.
- 4) H.Yamamoto, K.Maekawa and Y.Sakai: "Magnetic Properties of Sr System W-Type Ferrites -The Second Report-", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **48**(2001)724-729.
- 5) H.Yamamoto, Y.Sakai and M.Ohmura: "Effect of Stearic Acid Al Additive on Magnetic Properties of Sr System W-Type Ferrites", J. Magn. Soc Jpn., **26**(2002)358-362.
- 6) M.Ohmura, A.Tanaka and H.Yamamoto: "Magnetic Properties of Sr System W-Type Ferrites -The Third Report-", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **49**(2002)732-737.
- 7) M.Ohmura and H.Yamamoto: "Effect of Co Stearate Addition on Magnetic Properties of Anisotropic $SrFe_2$ W-Type Ferrite Magnets", IEEE Trans. Magn., **40**(3)(2004) 1695-1701.
- 8) H.Yamamoto, H.Nishio and Y.Sawayama: "Magnetic Properties of Anisotropic BaFe₂-W Type Ferrite Magnets -First Report-", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53**(2006)602-609.
- 9) Y.Kaneko, S.Anamoto and A.Hamamura: "Improvement of Magnetic Properties of the Permanent Magnet: Effect of CaO and SiO₂ Additives on the Sintered Compact of Sr-Ferrite", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **34**(1987)169-174.
- 10) K.J.Sixtus, K.J.Kronenberg and R.K.Tenzer: "Investigations on Barium Ferrite Magnets", J. Appl. Phys., **27**(1956)1051-1056.
- 11) A.Paoluzi, F.Licci, O.Moze, G.Turilli, A.Deriu, G.Albanese and E.Calabrese: "Magnetic Mössbauer, and Neutron Diffraction Investigations of W-type Hexaferrite $BaZn_{2-x}Co_xFe_{16}O_{27}$ Single Crystals", J. Appl. Phys., **63**(1988)5074-5080.
- 12) A.Collomb, G.Litsardakis, J.P.Mignot and D.Samaras: "Manganese Location and Magnetic Properties of the $Sr(Ba)Mn_2Fe_{16}O_{27}$ W-type Hexagonal Ferrite", IEEE Trans. Magn., **24**(2)(1988)1936-1938.