解 説

超 微 粒 子*

宇 田 雅 廣**

Ultrafine Particles*

by Masahiro Uda**

1. は じ め に

先進技術立国を目指すわが国にとって、新しい機能をもった材料の開発は重要な課題となっており、その一つとして超微粒子（1 μm 以下 1 nm 以上）が、先端産業技術の分野で注目されている。それは塊状物質を超微粒子化すると、新しい様々な性質（磁気、電気、光学、熱などの特性および化学反応性など）が現れるからである。

現在、これらの性質を利用して、磁性流体、磁気テープ、電波吸収体、導電塗料、赤外線センサー、ガスセンサー、IC 基板、超硬合金、極低温熱交換器材料、新触媒……などの開発が着々と進められている。

物質の超微粒子化技術は、古くて新しい問題と云える。古くは、金属触媒の調製法として、白金黒触媒が1900年代の初頭に種々の化学的方法¹⁾で作成されていた。また、エアゾルの研究においては、Kohlschutter ら²⁾によって、Al, As, Bi, Cu, Fe, Ni……を電極として、空气中で直流アークを発生させこれら金属の酸化物のエアゾルを作成した。しかしこの時代には超微粒子を直接映像として観察することが出来なかった。Walmsley³⁾はX線回折の拡がりから超微粒子の粒径を算出した。

1940年代に、Beeck⁴⁾は金属膜の触媒作用の研究で、金属を低圧力の不活性ガス中で蒸発させると超微粒子が生成されることを指摘した。上田⁵⁾は赤外線吸収体を利用するための亜鉛媒（亜鉛超微粒子）の電子線回折による性状調査研究を戦時中（1940年代）に行った。その後、超微粒子に関する研究としてはとくに注目するものはなかったが、1960年代に、久保⁶⁾は金属超微粒子の物性に関して、微粒子中の電子の役割を統計量子力学的に解析し、超微粒子になって現われるであろう特性の変化を予想した（久保効果）。この理論的研究が端緒となって再び金属超微粒子の物性的研究が開始された。またこの時

代には、電子顕微鏡が普及してきたことから、超微粒子を直接映像として観察できるようになった。紀本ら⁷⁾は低圧の不活性ガス中で金属を蒸発（ガス中蒸発法）させて作った金属超微粒子について結晶学的研究を行った。すなわち、作製条件によって種々異った晶癖を有する超微粒子が得られることを明らかにした。

Sheer ら⁸⁾は大気圧力下で金属、金属酸化物をアーク放電によって蒸発させ超微粒子を作った。彼らはこれらの超微粒子の焼結性、電子顕微鏡観察、表面積測定などを行い、特性評価を行った。1970年代に入ると、我国においては金属超微粒子の工業生産化の計画が立てられ、新技術開発事業団の委託で、真空冶金工業 K.K が世界で初めて、“ガス中蒸発法”による金属超微粒子製造装置を設置した⁹⁾。ここでは高周波誘導加熱方式が金属蒸発の加熱源として最適であるとして採用された。これまで実験室的規模での金属超微粒子製造能力がグラム単位のものから、一挙にキログラム単位の生産へと飛躍したことにより、磁性合金超微粒子（Fe-Ni, Fe-Co など）の磁気記録材料（オーディオ、ビデオテープ用）としての検討が進められ、優れた磁気特性を有することが確認された。しかしながら、この超微粒子の価格（当時）はおよそ30万円/kgと極めて高価であったため、実用的な用途には価格の低減が大きな課題となった。その解決法の一つとして、金属超微粒子の量産化、すなわち製造装置の大型化による価格低減が提案され、今日に至っている。

1980年代に入り、科学技術庁が1981年度より「創造科学推進制度」を発足させ、新技術開発事業団を推進母体として、「超微粒子」を重要研究テーマとして取上げられ、林主税（日本真空技術社長）を総括責任者として5年間の研究期間で、(1)基礎物性（名城大学）、(2)物理的応用（雅慶電機）、(3)生物化学的応用（丸善石油）、(4)超微粒子の生成・加工法（真空冶金工業）について、超微粒子の総合的研究を産・学・官の協力体制のもとで行われている。現在までに幾多の超微粒子に関する研究成果が報告¹⁰⁾され、例えばガス中蒸発法で作成した金属超

*原稿受付 昭和60年3月22日

**正 員 金属材料技術研究所 Member,
National Research Institute for
Metals

微粒子の溶射による厚膜作成, 触媒作用, および酸化物超微粒子の極微細構造などが明らかにされた。

超微粒子の大きさに対する明確な定義はないが, 一般的には光学顕微鏡の分解能を超えた, すなわち電子顕微鏡を用いなければ観察されないくらいの粒子, 粒径1ミクロン(千分の一ミリで記号 μm)以下の粒子を超微粒子¹⁾と呼んでいる。大きさの単位としては, ミクロンまたはナノメートル(千分の一ミクロン, 記号 nm)で表示されることが多い。

ここで取り上げる超微粒子は超微粒子の集合した超微粉が対象であるが, 粉と粒子の区別をせずに超微粒子として表現し, 超微粒子の有する特性とその応用および超微粒子の製造法について述べることにする。

2 超微粒子の特性とその応用

塊状物質を超微粒子化することによって, 単位質量当たりの表面積が大きくなる。たとえば, 粒径10nm(100Å)の鉄超微粉の表面積は1グラム当たり, 約 76m^2 にも達し, 一つの粒子内には数万個の鉄原子が含まれることになる。また粒径の減少と共に粒子1個の全原子数に対する表面原子の割合も増大するため, 金属内部の結合エネルギーに対して表面エネルギー項が比較できる。

たとえば, 銅の超微粒子の「表面エネルギー/結合エネルギー」の比の値¹²⁾は, 粒径10nmで 1.7×10^{-2} , 1nmで0.17となり, 結合エネルギーに比較して表面エネルギー項が無視できないことがわかる。このように, 結合エネルギーに対して表面エネルギーの影響が無視できない大きさになると, 表面活性の状態となって, 金属の融点, 蒸気圧, 化学反応性, 焼結性などが塊状金属とは異ってくる。

2.1 融点降下と蒸気圧の上昇

純金属の融点は金属の種類によって, 鉛は 327°C , 銀は 961°C , 金は 1063°C ……と云うように, きちんと決っている。ところが超微粒子になると, 表面エネルギーの影響が大きく寄与してくるため, 融点および融解熱が小さくなって熱力学的に安定となる。Hill¹³⁾, Hoover¹⁴⁾によると, 超微粒子の融点降下は次式で表される。

$$\Delta T/T_\infty = 2r/\rho L_\infty d \quad \cdots \cdots (1)$$

なおここで, ΔT は塊状物質の融点(T_∞)と超微粒子の融点との差, r は固液相間の表面張力, ρ は密度, L_∞ は塊状物質の融解熱, d は粒子の半径である。たとえば, 粒径が5nmと50nmの鉛超微粒子の融点降下は 41°C と 7°C ¹⁵⁾に, 14nmの金超微粒子では 107°C ¹⁶⁾にもなることが実測されている。

また, 超微粒子化にともなう熱力学的性質の変化は上記融点降下ばかりではなく, 粒子のもつ蒸気圧にも現われ, 粒径の減少とともに蒸気圧が増大する。粒径と蒸気圧の関係は次式(Kelvinの式)によって表される。

$$\ln(P/P_\infty) = 2M \cdot r/RT\rho d \quad \cdots \cdots (2)$$

ここでは P は粒子の蒸気圧, P_∞ は塊状物質の蒸気圧, M はモル質量, R は気体定数, T は絶対温度である。

金属超微粒子の蒸気圧がこの Kelvin の式に従うことも実験的に確かめられている。たとえば, Sambles ら¹⁷⁾は電子顕微鏡の視野内における銀超微粒子(粒径80nm程度)を 757°C に加熱したところ, 時間の経過とともに蒸発が進行し, 粒径を減じ, 約600秒で銀超微粒子は消滅したことを電子顕微鏡写真によって示している。

2.2 焼結現象

固体粒子がその融点以下の温度で結合する現象を焼結という。この焼結過程の主な原動力は, 表面エネルギーである。すなわち, そのエネルギーを減少すべく物質移動が起り, 表面積が減少する。したがって, 表面エネルギーの大きい状態にある超微粉は焼結し易いと云えよう。たとえば, 上条¹⁸⁾は20nmのNi超微粉を電子顕微鏡の視野内で, 200°C に加熱したところ, 粒子の一部が瞬時に大きな粒子に成長したことを観察している。この外, 銅¹⁹⁾, 鉄²⁰⁾銀の超微粉においても低温焼結が起っていることが報告されている。図1に, 筆者らの開発による(後述)「水素プラズマ—金属」反応法により作製した鉄超微粒子(平均粒径40nm)の透過電子顕微鏡写真を示した。筆者らの実験においても, この鉄超微粒子は約 200°C 付近から焼結の進行が認められ, 温度上昇とともに焼結の進行速度が増大した。一例として, 焼結温度 600°C (真空中で焼結, 大気中では鉄超微粉は燃焼する)における焼結状況を図2に示す。図1と図2の比較から,

図1 鉄超微粒子の TEM 写真

図2 鉄超微粒子の焼結状況 (600°C×10 min)

鉄超微粒子の焼結過程はきわめて急速であり、600°C×10 min で直径にして約20倍以上、体積にするとなんと8,000倍以上に成長している。

金属の超微粉は黒くてふわふわしているので、みかけの密度は1/10～1/100程度である。超微粉の単位質量当りの表面積が大きいと云う特性を失うことなく、低温で焼結することによって多孔質体を作ることができる。このような焼結体は、超微孔ガス分離隔膜、電解電極、熱交換器、コンデンサー、ガスセンサーなどへの利用が考えられている²¹。

2.3 磁気的特性の変化

超微粒子の工学的応用の一つとして注目されている一つに、強磁性体物質の超微粒子化に伴う磁気特性の変化を利用した磁気記録媒体（磁気テープに使用されている、 γ -Fe₂O₃、CrO₂、Feなどの超微粒子）の開発が挙げられる。衆知のように、強磁性体は磁壁によって区切られた磁区構造を作っている。磁気的性質はこの磁区構造と磁壁の移動によって変ってくる。したがって、粒子が小さくなり、磁区または磁壁の数が少くなったり、単一磁区構造になったりすると磁気的性質が変化する。粒子の大きさの順に多軸構造粒子、安定単一磁区構造粒子、超常磁性粒子に分けられる。上述の磁気記録媒体として好ましい状態は単磁区となり、超常磁性にならない範囲の超微粒子と云えよう。鉄、ニッケル、コバルトなどの金属は10～100 nm程度の大きさになると単一磁区構造をとることが知られている。この領域の粒子は磁化しなくとも一個の永久磁石である。そして磁化過程はすべて回転磁化によって行われるので、多軸構造粒子（1 nm以上の大きい粒子）に較べて、高い抗磁力（磁気記録材料として好ましい）を示す。この抗磁力は超微粒子の種

類、粒径などによって異っており、たとえば、 γ -Fe₂O₃、CrO₂超微粒子（0.3 μm程度）の抗磁力は500～700 エルステッド、また γ -Fe₂O₃（針状粒子で、長さ0.3～0.7 μm、幅0.05 μm程度）を還元して作った純鉄超微粒子では1,000～1,500 エルステッドと云う高い値となる。このように高い抗磁力を有する粉末は、より高密度記録ができる高性能テープ材料となる。純鉄から、Fe-Ni、Fe-Co系合金の超微粒子になると、飽和磁化、抗磁力が大きくなるため記録密度はさらに向上すると考えられているが、現在合金超微粒子を安価に大量生産技術が確立されていない、今後の解決すべき課題である^{21, 22}。

また粒径が10 nm以下と小さくなって超常磁性を示すようになると、これを液体に分散させ、磁性流体にすることができる。この外、超微粒子の磁気特性を利用した永久磁石、磁性インク…などの開発が考えられよう。

2.4 化学反応性

超微粒子の共通の特色は表面がきわめて活性で、粒径の減少とともに反応性はさらに顕著となることである。製造直後の金属超微粒子は空気に触ると、空気中の酸素と激しく反応し、発火・燃焼する（貴金属超微粒子を除く）。したがって金属超微粒子を大気中に取り出す際には、あらかじめ超微粒子表面に安定な酸化被膜を形成させるなどの安定化処理が必要となる。この安定化処理は、通常、酸素をわずかに含んだ不活性ガス雰囲気中に超微粒子を曝らすことによって行われている経験的要素の強い方法である。金属超微粒子の酸化過程の研究は殆んど行われていないが、最近、筆者らによって、製造直後の超微粒子（金属の超微粒子）の酸化速度を²³、グローブボックス内に納められた電子天秤により、重量増として測定された。一例として、約3パーセントの空気を含むアルゴン中（全圧1気圧、室温）に製造直後の鉄超微粒子を放置すると酸化が進行し、約5時間後に酸化の進行は止む。この時点が試料の安定化処理が完了したと考えられる。この酸化率は2.5～3パーセントに相当し、鉄超微粒子（平均粒径100 nm）の表面には、2 nm厚さの酸化被膜が形成されたものと推定される。鉄超微粒子と同じようにニッケル、クロムなどの超微粒子においても類似的な酸化挙動を示し²⁴、超微粒子の表面に薄い酸化被膜を形成され安定化する。

金属超微粒子は酸化され易いであろうことは経験的感覚および上述の例からも理解されるであろう。ところが、セラミックス（窒化物系）のような耐熱、耐蝕性のある材料でも超微粒子化されると不安定となる。筆者の経験によると、たとえば、窒化チタン、TiNの超微粒子（平均粒径45 nm、チタンを窒素雰囲気中でアーク溶解する

ことによって容易に製造できる²⁵⁾。)を大気中で加熱するとと燃焼して、真白い酸化チタン、 TiO_2 超微粒子になった。

上述のように、超微粒子はきわめて表面活性で反応性に富んだ状態にある。この性質を上手に利用したものが「触媒」であると言える。超微粒子の触媒作用は粒子表面の有効な原子数や結合状態によって決るとされており、研究対象は5 nm以下の粒子である。金属の場合、10 nm位の粒径から表面原子の召める割合が大きくなりはじめ、5 nmでは40%、2 nmでは80%²⁶⁾にもなる。しかしながら、最近、ガス中蒸発法によって作成された1桁大きい金属超微粒子(20~30 nm)を触媒として使用する試みが行われている。例えば、自動車排ガス浄化触媒^{27,28)}として従来の貴金属触媒の代替に、鉄、ニッケルの超微粒子(20~30 nm)を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末と混合し、焼結した新しい触媒が開発され注目されている。また、野田ら²⁹⁾により、ニッケル超微粒子触媒(20~30 nm)は、2プロパノールからアセトンを生成する液相脱水素反応に活性で、これまで報告されている触媒(Raney ニッケルを含め)をも上る活性値を有することが示された。さらにこの反応を利用して、アセトン-水素系ケミカルヒートポンプが可能であることが提案された。

超微粒子化されると、超微粒子表面へのガス吸着も見逃すことのできない現象である。表面を安定化した超微粒子でも大気中に放置すると、大気中のガス成分、水、炭酸ガス、窒素、酸素を吸着する。湿度の高いところに置かれた超微粉末をプレスすると水分がにじみ出ることがある。超微粒子に対するガス吸着現象を利用してガス種、濃度を感知するセンサーが開発されている。これは錫酸化物超微粒子を積層して、超微粒子膜としたものの電気抵抗が温度、ガス種、ガス濃度によって変えることに着目し、水分、エチルアルコールなどの検出に用いられている²¹⁾。

2.5 その他の特性

金属超微粒子の物性に関して、1962年、久保⁶⁾は金属超微粒子中の電子の役割を理論的に解析した。すなわち粒径が小さくなると低温において、伝導電子、帯磁率、比熱などに異常を誘起することを予想した(久保効果)。

また電子顕微鏡の発達と相まって、金属超微粒子を直接映像として観察できるようになった1960年頃から、紀本ら³⁰⁾、西田³¹⁾らによって金属超微粒子の形態、結晶学的研究が行われ、超微粒子は単結晶であり、ある大きさ以上(金属、製造条件などによって異なる)から晶癖を有すること、例えば、Feは菱形12面体、Niは六角形の輪郭をもつ多面体、多重双晶粒子となること、また

Cr超微粒子は、通常の金属Cr(体心立方構造)とは異なった結晶構造(単純立方晶)で偏菱形24面体の晶癖を有することなどが見出された。最近の、高分解能電子顕微鏡技術の進歩は著しく、電子顕微鏡の分解能が2 Åに近づいており、超微粒子を構成する原子の配列を直接映像として観察できるようになった。飯島¹⁰⁾は数10 nmの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 超微粒子を高性能電子顕微鏡を用い、超微粒子の表面を構成するアルミニウム原子を映像として捉えることに成功した。この結果は、 γ -アルミナの結晶構造の解明、触媒等の表面現象の研究の新しいアプローチ、および焼結機構の新しい研究方法などの有力な手段として注目されている。

3. 超微粒子の製造法

超微粒子と云っても、金属、無機物質、有機材料と、その種類は極めて多く、これら材料の超微粒子化技術も多岐にわたっている。

超微粒子の製法を大別すると、化学的方法と物理的方法がある。化学的方法は気相および液相の反応に分けられる。物理的方法は物質の蒸発・凝縮現象が利用されている。以下にそれぞれの代表的方法についてみてみよう。

3.1 超微粒子の化学的製造法

(1) 気相反応による超微粒子の生成

気相反応法は、揮発性金属化合物と反応ガスを高温で反応させて目的物質超微粒子を作る方法であり、揮発性金属化合物としては、製造が容易で蒸気圧が高く、反応性も比較的高い金属塩化物が用いられることが多い。たとえば、金属塩化物を酸素あるいは水蒸気などの酸化性ガスと気相中で反応させることによって、 TiO_2 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 などの超微粒子を作ることができる。表1に、Vealeがまとめている気相反応による微粒子の合成例を示す^{32,33)}。大塚ら³⁴⁾は金属塩化物の気相水素還元により、Ni、Fe、Coおよびこれらの合金の超微粒子を作成した。気相反応の一つであるカーボニル塩の熱分解によっても、鉄、ニッケルの超微粒子を作ることができ、カーボニル鉄粉、カーボニルニッケル粉として市販されている。

(2) 液相反応による超微粒子の生成

セラミックス系超微粒子の製法として、最近、注目されている。“金属アルコキシドの加水分解法”がある。金属アルコキシドは、金属とアルコールの反応によって合成されるM-O-C結合(Mは金属、Oは酸素、Cは炭素)を有する有機金属化合物の一種である。金属アルコキシドは M(OR)_n の一般式で表され、Rはアルキル基である。この金属アルコキシドは容易に加水分解

表 1 気相反応による微粒子生成例

気 相 反 応	温 度	生 成 物
塩化物, オキシ塩化物の NO ₂ 酸化	~400°C 175~500°C	Nb ₂ O ₅ , MoO ₃ , WO ₃ , B ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ Al ₂ O ₃ + 塩化酸化アルミニウム
塩化物の酸素酸化	1000~1700°C	TiO ₂ , Al ₂ O ₃ ZrO ₂ , SiO ₂ , ZnO, Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
塩化物, オキシ塩化物の酸素酸化	(>5000 K) (プラズマ)	α -Cr ₂ O ₃ , δ -Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ 固溶体 TiO ₂ (アナターゼ)
塩化物の水素還元	800°C	Mo, W
炭化水素存在下での塩化物の水素還元	~3000°C (プラズマ)	TaC, TiC, NbC, SiC (プラズマ) TiC
揮発性酸化物とアンモニアの反応		BN
揮発性ハロゲン化物とアンモニアの反応	1500~2000°C	AlN, Si ₃ N ₄ , BN, Zr ₃ N ₄ , TiN
窒素存在下での塩化物の水素還元	~3000°C	TaN
揮発性フッ化物の水素還元	H ₂ -F ₂ フレーム	W, Mo, W-Mo 合金, W-Re 合金
炭素によるシリカの還元	アーク ~1400°C	SiC SiC
揮発性金属ハロゲン化物の加水分解	フレーム	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
金属アルコキシド蒸気の熱分解	320~450°C	TiO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂ , ThO ₂ , Y ₂ O ₃ , DyO ₃ , Yb ₂ O ₃
金属アルキルの燃焼		Al ₂ O ₃
メタンによる酸化物の還元	プラズマ	SiC

し、アルコキシドを構成している金属元素の酸化物、水酸化物、水和物の沈澱を生じる。沈澱はろ別され、酸化物は乾燥により、水酸化物と水和物は仮焼によりセラミックス超微粉末となる³⁵⁾。金属アルコキシドの合成は、金属との電気陰性度に関係している。アルカリ金属、アルカリ土類金属、ランタニドのような原子価が3までの陽性の強い元素はアルコールと直接反応させることができる。

その他の金属とは、アンモニウムガスの存在下で金属塩化物との反応か、または他の金属やアルキル基との交換反応によって合成される。この合成には、水銀、塩化水銀またはヨウ素が触媒としてよく用いられる。金属アルコキシドの合成は貴金属 (Ag, Au, Pt, Ir……など) を除く殆んどの金属に適用される。複数の金属アルコキシドを混合し、水と反応 (加水分解) させることによって複合酸化物を得ることができる。例えば、電子セラミックスとして有用なチタン酸バリウム (BaTiO₃)、ジルコン酸バリウム (BaZrO₃)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) などの固溶体も合成できる。

水溶液中のイオン間反応 (中和反応など) で生じる沈澱物 (超微粒子) を利用する方法がある。代表的例として、磁気記録材料として広く使用されている γ -Fe₂O₃ 超微粒子の製法³⁶⁾を示すと以下の通りである。

水溶液の反応を利用して超微粒子を生成する方法は以上の外、噴霧乾燥法、液滴を高温で急激に乾燥させると同時に熱分解して超微粒子を作る (例, Al₂O₃…), 凍結乾燥法³⁷⁾などがある。

3.2 超微粒子の物理的製法

塊状物質を機械的粉碎手段によって、1 μm 以下の超微粒子を生成することは極めて困難である。また液体金属を噴霧化 (ガスアトマイゼーション) する方法でも、同様に困難であり、数 μm 程度が微粒子化の限界とされている現状である³⁸⁾。したがって、物理的手段で物質を超微粒子化するのには物質の蒸発現象を利用する以外にないようである。以下に蒸発現象を利用して超微粒子を製造する方法をみてみよう。

(1) ガス中蒸発法

物質を低圧 (10⁻⁴Pa 程度) 下の不活性ガス (Ar, He) 中で加熱蒸発させると、蒸発した物質の蒸気がガス中で冷えて凝縮し、煙状の細かい超微粒子となる。超微粒子の発生速度、すなわち蒸発速度は物質の温度、蒸気圧、および雰囲気圧力に著しく左右される。したがって、高融点、低蒸気圧物質 (例えば, W, Mo, Ta…など) の超微粒子化は極めて困難である。物質の加熱手段は高周波誘導、抵抗加熱、直流アーク、電子線加熱、プラズマ

フレーム、レーザービームと種々あるが、低圧下での蒸発と云うことより、現状では高周波誘導加熱法が主流となっている。本法により生成される金属超微粒子は製造条件、すなわち雰囲気圧力、金属の温度を調整することによって粒径を制御(10~500 nm)できると云われている。また化学的方法よりも比較的清浄な表面が得られることを特徴としており、金属超微粒子の物性的研究に広く用いられている。最近、大矢ら³⁹⁾は低圧ガス雰囲気中で高電圧を印加してアーク放電を生じさせて試料を蒸発させ超微粒子を作成する方法を開発し、SiCやFeの超微粒子を得ている。

以上は低圧下における蒸発現象を利用する方法であるが、アークプラズマのような超高温熱源により、大気圧下で物質を蒸発させる方法もある。

(2) プラズマ蒸発法

アーク溶接時に発生するヒュームと同じように、アーク現象を利用して物質を超微粒子化しようとする試みは1950年代からあったが、量産を念頭に置いたものとして、和田⁴⁰⁾はプラズマジェットのフレーム(15% H₂-Ar)をFe-Ni-Co合金塊に当てて合金超微粒子を作成した。また、Seltonら⁴¹⁾はプラズマジェットトーチの先端に遠心液体炉(Centrifugal liquid-wall furnace)を取付けた。これはプラズマジェットのフレーム(Ar, N₂)と蒸発物質(ここでは炉壁材で、熔融状態にあり遠心力により上下左右均一に保たれている)を接触させ、プラズマフレームの高温を物質の蒸発のみ集中させ蒸発効率を上げようとしたものである。この方法により、Al₂O₃、SiO₂、MgO、TiO₂の超微粒子を効率よく作成している。最近、吉田ら⁴²⁾はアークプラズマと高周波プラズマを結合したハイブリッド反応炉を開発した。これはプラズマ中に粉体を投入し蒸発させ、それを急冷することによって超微粒子を得ようとするものであり、粉体を投入してもプラズマフレームが安定していることを特徴としている。プラズマフレーム(Ar)中に数種の粒子を同時に注入し、混合蒸気を得ることによって合金や化合物の超微粒子を作成している。(例えば、Fe-Al、Nb-Si…など)。

またプラズマガスにNH₃、CH₄などの反応性ガスを用いることにより、窒化物超微粒子(Si₃N₄、TiN…)、炭化物超微粒子(SiC、ZrC、WC…)を得ており、この方法は蒸発と反応との組合せによる一種の物理化学的方法に分類されよう。

4. 新しい超微粒子の製造法 (アーク現象の利用)

金属材料のアーク溶接時における溶接金属中へのガス

(N₂、H₂、O₂、CO₂、H₂O…など)の溶解・放出挙動から誘起される現象として、(i)溶接ヒュームの発生、(ii)溶接スパッタの発生、(iii)溶接部の気孔発生などがある。これらはアーク柱の高温(大約1万度)で熱解離して原子状となったガスの活性化(反応性に富んだ状態)に起因していると考えよう。実際の溶接に当っては上記の(i)、(ii)、(iii)を如何に抑制するかが重要である。しかしながら、このアークによって活性化されたガスの性質を逆手に利用して、金属およびセラミックスのヒューム、すなわち超微粒子を大量に発生させようとするもので、以下に述べる“新しい超微粒子の製造法”である。

4.1 超微粒子の発生機構

この製造法の特徴を、ひと口で表現すると、水素、窒素あるいは酸素ガス雰囲気中で塊状の金属あるいはセラミックス(酸化物、窒化物、炭化物)にアークプラズマフレームを当てると、アークの当たっている部分から、激しく煙が立ち昇り、金属あるいはセラミックスがあたかも燃えているかのように見える。この煙が金属あるいはセラミックスの超微粒子である。ここに純鉄の超微粒子化を例として、超微粒子の生成機構についてみてみよう。

純鉄を種々の水素濃度を有する雰囲気中でアーク溶解(直流、正極性、150 A)すると、アークの当たっている溶融鉄表面から超微粒子を発生する。鉄超微粒子の発生速度は雰囲気水素濃度の増大とともに増大する(図3参照)。図3⁴³⁾より、雰囲気水素濃度50%における鉄超微粒子の発生速度は約15 mg/秒(54 g/時間)となる。

図3 鉄超微粒子の発生速度と雰囲気水素濃度との関係

この値は純鉄の蒸発に較べると極めて大きい、例えば純鉄の温度が 1600°C における真空中 (1.33 Pa 以下)での蒸発速度と比較すると、約15倍大きく、また同じ気圧 (0.1 MPa)における蒸発速度と比較すると約6000倍も大きい蒸発速度 (超微粒子発生速度)である。

このように桁はずれに大きい鉄超微粒子の発生に水素が大きく寄与していることがわかる。この現象は何も鉄に限らず殆どどの金属、合金およびセラミックスに適用される。水素プラズマは物質の強制蒸発を誘起させると考えられる。その原因について考えてみよう。

図4 50% H_2 -50% Ar 雰囲気 (0.1 MPa , 1気圧) 中で Nb を直流アーク溶解 (正極性, 電流 200 A , 電圧 35 V , W電極 5 mm) している写真

一般に金属をアークで溶解する場合、図4に示すように、熔融金属は同時に2つの気相、すなわちアーク気相と非アーク気相とに接触している。それゆえにアーク柱で解離し原子状となったガスは活性化し、熔融金属中に多量に溶解する⁴⁴⁾。アーク直下で多量にガスを溶解した熔融金属は湯の対流などによって移動し、非アーク気相 (分子状ガス気相) に接すると、一種の過飽和状態のガス溶解度となる。この過飽和状態にあるガスは非アーク気相に向かって放出される。このガス放出は金属の種類とガスの種類との組合せによって、その様相を変化する。

例えば金属-水素系の場合には、水素ガス放出の際に、熔融金属に対して一種の強制蒸発が誘起され、多量の金属蒸気をアークスポット部周辺に発生、これらが会合・凝縮して金属超微粒子を生成したものと考えられる。こ

こで水素ガス放出に伴う、熔融金属の強制蒸発の要因として次のことが挙げられる。

- 1) 非アーク気相中に分子状ガスを放出するさいに、熔融金属表面、とくにアークスポット部周辺に極微細な凹凸を生じて表面積が増大することによる蒸発面積増大の効果
- 2) ガス放出のさい、溶解ガス (原子状) の熔融金属表面での分子状ガスへの再結合反応による再結合熱放出に伴う熔融金属の局所的加熱による昇温の効果
- 3) アーク気相中の原子状ガスとアーク直下熔融金属とのガス溶解・放出にもとづく、アーク気相中への金属蒸気の導入とアーク系外への金属蒸気の放出の効果
- 4) 熔融金属表面 (非アーク気相との接触) における原子状ガスと分子状ガスの濃度比が小さいほど (融点の低い金属ほど)、熔融金属からのガス放出が容易となる。
- 5) ガスの溶解・放出速度の大きい金属ほど蒸発速度が大となる。

ここでの強制蒸発の要因は択一的なものではなく、5つの要因の相乗的效果であると考えている。

以上述べた概念をもとに、本法における金属超微粒子の発生機構の簡単なモデルを図5に示す。同図において、熔融金属は3つの異った水素濃度領域、すなわち、アーク直下の超高水素濃度領域 (I)、アーク周辺部の高過飽和水素濃度領域 (II)、およびアークから離れた準過飽和水素濃度領域 (III) から成立っている。金属蒸気の発生域は領域 (I) と (II) であると考えられる。

図4に示した写真は、50% H_2 -50% Ar 雰囲気 (全圧1気圧, 0.1 MPa) 中で金属ニオブを直流アーク (W棒を負極, 試料を正極, 200 A , 35 V) 溶解したときの、アーク形状、熔融ニオブおよび超微粒子の生成の関係を

図5 金属超微粒子の発生機構模式図

示すものである。同図において、アーク柱は水素雰囲気のためピンチ効果によって絞られ細くなっている(赤白色を呈す)。また熔融金属とアークとの接触部の周辺領域はアーク柱とは異った拡がりと発色(青味を帯びた白色光から赤茶色光となる)を示す。ここで青味を帯びた白色光(アーク柱直下)が金属ニオブの蒸気に相当するものであり、その周辺部の赤茶色光はニオブ蒸気の会合・凝縮によって生成されたニオブ超微粒子であろうと想像される。金属ニオブは高融点(2467℃)、低蒸気圧であるから水素プラズマによって強制蒸発が誘起されたとは云っても、超微粒子の発生速度は極めて小さい(鉄、銀…などに比較して)ので、金属蒸気域(青味を帯びた白色光部分)は小さいが、鉄(1536℃)、銀(961℃)では金属蒸気域が上方に広げられたものとなる。

これまで、水素プラズマ(アーク柱水素)と金属との反応を中心に、金属の強制現象すなわち、金属の超微粒子化機構について述べたが、窒素プラズマにも限られた物質に対して水素と類似の超微粒子化作用をもっていることが筆者ら^{45, 25)}によって見出されている。ここで限られた物質とは、1) 窒素との親和力の強い金属(Zr, Ti, Al, Si など)またはその窒化物、2) 酸素との親和力の小さい貴金属(Ag, Au, Pt…など)である。

窒素との親和力の小さい金属(Fe, Ni, Cu, Mo…など)は超微粒子よりもスバツカ粒子(ミリ単位の大きさ)の放出が優先する。窒素でも水素でもアーク溶解時における熔融金属(またはセラミックス)への溶解・放出の機構は原理的には同一のものと筆者は考えているが、現象としては異った形をとることもある。

4.2 超微粒子製造装置⁴⁶⁾

超微粒子の製造装置は基本的にはアーク溶解炉であるが、筆者が試作した装置の一例を図6に示す。本装置は6本の放電用電極を有する超微粒子発生室、超微粒子捕集器(グローブボックス内に設置)、ガス循環系、アーク放電用電源および真空排気系などの各部より構成されている。

本装置による超微粒子の製造は、試料を水冷銅ハース上に載置し、系内をロータリーポンプにより約1 Pa程度に排気した後、所定のガス(水素、窒素、酸素などあるいはそれらとアルゴンの混合ガス)を導入し、全圧を約0.1 MPa(1気圧)とする。ついで、同雰囲気内で発生したアークプラズマにより試料を加熱熔融し、超微粒子を発生させる。なお、試料が金属のように導電性を有する場合には、試料を陽極、タングステン電極を陰極として直流アーク(水素、窒素、酸素などのプラズマ)を発生させ、試料を加熱・熔融する。また試料がセラミックスのような導電性が極めて小さい場合には、2本の電極間で交流アークを発生させ、そのアークプラズマフレームで試料を加熱・熔融する方法を用いた。

試料より発生した超微粒子は、循環ポンプによって形成されたガス流によって超微粒子捕集器(小型サイクロンおよび円筒濾紙により構成)へ搬送され、同部で捕集される。なお、この超微粒子の搬送ガスは循環ポンプにより再び超微粒子発生室へ帰還され、反応ガスとして繰返し使用される。

アーク放電現象を利用した超微粒子製造装置は最近、大亜真空技研、ホソカワミクロン⁴⁷⁾、大同特殊鋼 KK から発売されている。

4.3 金属超微粒子の製造とその形態

金属超微粒子の製造には水素を30%以上含むアルゴンと混合ガス雰囲気中で金属塊をアーク溶解する方法を用いている。本法による金属超微粒子の粒径は、その製造条件、すなわち、装置構造、ガス流速、雰囲気気的全圧力、水素分圧、アーク電流・電圧および金属の種類によって影響される。これらの因子について、現在十分な実験データは得られていないが、発生した超微粒子をアーク熱源から、できるだけ速く逃散させること(装置の構造による因子)、超微粒子発生速度を小さくすること(水

図6 超微粒子製造装置

素分圧を小さくする、電流を大きくする、高融点金属)によって、粒径を小さくすることができる。本法の開発当初、鉄、ニッケル、コバルトの粒径は $0.05 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲であったが、現在では $0.02 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の粒度に制御できるようになった。また高融点金属 (Mo, W, … など) の粒径は鉄、銀…などに比して小さいものとなる。

本法で得られた金属超微粒子の透過電子顕微鏡写真例を図7～図9に示す。また表2には、電子線回折およびX線回折により見出された金属超微粒子の結晶構造を示す。超微粒子の形状は大部分の金属ではニッケル超微粒子(図7)と同様に球形であるが、クロム超微粒子の場合には顕著な晶癖の発達を観察される。X線回折の結果クロム超微粒子の大部分は体心立方晶の α -Crであった。Ti, Sc, VおよびTaなどの水素との親和力の強い金属から作成した超微粒子はいずれもそれらの金属水素化物あるいはそれに近い構造を有している。

以上、水素ガスによる金属塊の超微粒子化について述べてきたが、金属の種類によっては窒素ガスでも水素と同じく、超微粒子化することができる。Siおよび貴金属 (Ag, Pt, …) は窒素プラズマによって超微粒子化⁴⁵⁾することができる。

4.4 セラミックス超微粒子の製造とその形態

セラミックスと云っても、酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物およびそれらの複合化合物と多種類、多数あるが、前三者の代表的なセラミックスについて述べる。

(1) 酸化物系超微粒子

アーク柱で解離し、活性化した水素プラズマは熔融金属へ多量に溶解することを前述したが、金属の代りに酸化物のようなセラミックス材料を対象にした場合に、どのような挙動を示すのであろうか、それは金属の場合と同じように、熔融した酸化物に水素の溶解・放出が生じ、水素放出の際に酸化物の超微粒子化が行われると筆者は考えている⁴⁸⁾。もちろん、酸化物の種類、雰囲気水素濃度などによって超微粒子の発生速度を異にすることは金属の場合と同じである。この水素プラズマによる酸化物は酸素との親和力の強い金属酸化物 (CaO, MgO, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 …) で、酸化物に対する還元反応

よりも、熔融酸化物への水素の溶解・放出反応が優先し、素材と同一組成の超微粒子が得られる。

図10に、水素プラズマを用いて作成 (出発物質 TiO_2)

図7 ニッケル超微粒子の TEM 写真

図8 クロム超微粒子の TEM 写真

図9 チタン超微粒子の TEM 写真

表2 「水素プラズマ-金属反応」で作成した金属超微粒子の結晶構造

元 素	Ag	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo
結晶構造	f. c. c.	f. c. c.	f. c. c.	b. c. c. δ -Cr	f. c. c.	b. c. c.	β -Mn δ -Mn	b. c. c.
元 素	Ni	Pd	Sc	Si	Ta	Ti	V	W
結晶構造	f. c. c.	f. c. c.	Hydride (ScH_2)	Diamond	Hydride	Hydride (TiH_2)	Hydride	b. c. c.

図10 酸化チタン超微粒子の TEM 写真

した TiO_2 超微粒子の透過電子顕微鏡写真を示す。 TiO_2 超微粒子はほぼ球形であり、粒径は約10~100 nm の範囲に分布している。この TiO_2 超微粉は、若干青味を帯びた黒色を呈しているが、電子線回折および X 線回折の結果、Rutile 構造の TiO_2 であることが確認された。この外 CaO , MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 についても同じ方法で超微粒子化することができた。

また、酸素プラズマを用いて金属と反応させることによっても酸化物超微粒子を生成することができる。これは溶接で馴染み深い、“ヒューム” 発生現象の一つであるとみなされよう。この方法で、 WO_3 , MoO_3 などの超微粒子を極めて容易に作成することができる。

(2) 炭化物系超微粒子

酸化物と同じように、塊状の炭化物に水素プラズマフ

レーンを当てると、そのフレームスポット周辺より煙を発生するが炭化物全体は溶融するようなことはなく、昇華しているような様相で超微粒子化される。例えば、 α - SiC を出発物質として超微粒子化した場合、 β - SiC にわずかの α - SiC を含んだ超微粒子が得られた。

また出発物質として金属粉と炭素粉の混合物に水素プラズマを当てても炭化物超微粒子を得ることができる。一例として、 TiC 超微粒子の透過電子顕微鏡写真を図11に示した。表3に、出発物質とプラズマガス種との組合せによって、生成される超微粒子の種類とその結晶構造を一括して示した。

(3) 窒化物系超微粒子

表3に示したように、金属あるいは窒化物を出発物質とし、窒素プラズマにより作成した超微粒子の組成は、

図11 炭化チタン超微粒子の TEM 写真

表3 窒素、水素および酸素プラズマにより作成したセラミックス超微粒子および結晶系

プラズマガス	出発物質	生成物 (超微粒子)
窒素	Ti, TiN	TiN (NaCl type)
	Zr	ZrN (NaCl type)
	Al, AlN	Al + AlN (Wurzite type)
	Si, Si ₃ N ₄	Si (Diamond type)
水素	CaO	CaO (Lime), [Ca(OH) ₂]
	MgO	MgO (Periclase)
	Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ (Corundum)
	TiO ₂	TiO ₂ (Rutile)
	ZrO ₂	ZrO ₂ (Tetragonal > Cubic > Baddeleyite)
	SiC	β -SiC (Cubic) $\gg$ α -SiC (Hexagonal)
	Ti + C	TiC (NaCl type)
	W + C	WC (Hexagonal) > β -WC (Cubic) > α -W ₂ C
	WO ₃ + C	WC > α -W ₂ C (Orthorhombic)
酸素	WC	WC > β -WC
	W	WO ₃ (Monoclinic)
	Mo	MoO ₃ (Orthorhombic)
	Nb	Nb ₂ O ₅ (Monoclinic) or NbO ₂ (Monoclinic)

金属元素の種類によって次の3つのタイプに分類される。

- (i) 窒化物のみ：Ti, Zr, (ii) 金属と窒化物の混合物：Al, (iii) 金属のみ：Si.

このように、金属元素の種類によって得られる超微粒子の変化する原因は、筆者らが先に指摘²⁵⁾したように、主としてこれら元素の窒素との親和力の大きさに起因するものと考えられる。また、出発物質が金属あるいは窒化物のいずれの場合においても、ほぼ類似した超微粒子組成となることよりすれば、窒化物超微粒子の生成過程は次のように進行するものと考えられる (Me は金属, Me·N は窒化物, (l) は液体, (g) 気体, UFP は超微粒子)

なおここで、(1)式の反応は出発物質が塊状の窒化物で、この窒化物がアークによって液体金属と窒素（原子状）ガスに分解する反応であり、(2)および(3)式はそれぞれ金属蒸気の生成および窒化物超微粒子の生成反応である。(2)式における金属蒸気の生成は単なるアーク加熱による蒸発ではなく、水素プラズマによる金属超微粒子の生成と同様に、プラズマ気相中で活性化した窒素の溶融金属中への溶解・放出の反応過程で生じた一種の強制蒸発現象によるものと考えられる。

図12に TiN 超微粒子の透過電子顕微鏡写真を示す。TiN 超微粒子は NaCl 型の結晶構造を有し、平均粒径は約 45 nm である。図13に見られるように、粒径が 10 nm と小さくなっても、きちんと立方晶の晶癖を有している。Al の場合には、30%の AlN と 70% Al が混合した超微粒子が得られる。図13に、Al と AlN の混合超微粒子の透過電子顕微鏡写真を示す。同図で、針状の結晶は AlN で、球状の結晶は Al である。このように

図12 窒化チタン超微粒子の TEM 写真

金属とセラミックスの均一に混合した超微粒子は他の方法では作ることができないであろう。今後、これら混合超微粒子の解明によって、新しい用途が見出されることを期待する。上記の Al+AlN 混合超微粒子を窒素雰囲気中で窒化することによって、極めて高純度の AlN 超微粒子を得ることができた⁴⁹⁾。AlN はアルミナ(Al_2O_3)より熱伝導率が2~3倍も大きいのでIC用基板として注目されている材料であり、超微粒子化もエレクトロニクス産業にとって重要な課題である。

以上、反応性の富化されたアークプラズマにより金属およびセラミックスの単独超微粒子を作成することについてみてきたが、この製造法を用い「金属—金属」、「金属—セラミックス」などの均一混合超微粒子をも製造できる^{50,51)}。すなわち、従来技術では製造困難であったような二相分離型の合金、重力偏析を起し溶製が困難な合金などの溶製に適用されると考えられる。一例として、筆者らが最近、作成した銀と窒化チタンの均一に混合した超微粒子の透過電子顕微鏡写真を図14に示す。同図で、球状のものが銀、立方形状のものが窒化チタンの超微粒子である。このほか、Fe—Cr, Fe—Ni, Ni—ZrO₂, Ni—TiC など種々の混合超微粒子を水素プラズマにより容

図13 アルミニウムと窒化アルミニウムの均一に混合した超微粒子の TEM 写真

図14 銀と窒化チタンの均一に混合した超微粒子の TEM 写真

易に製造されることが確認された。

5. おわりに

超微粒子の量産化技術の開発に伴い、それらの特性を活かした応用がますます盛んになるものと考えられる。しかしながら、各種金属、合金、セラミックスについて、量産性の優れた超微粒子化技術は一握りの材料を除いては現在のところ確立しておらず、各種の方法が検討されている。超微粒子に対する需要は新機能性機器の開発とともに年々増加しており、例えば、メタルテープの登場により純鉄超微粒子の需要が年間100~300トンにもなるであろうと予想⁵²⁾されている。

前述の新しい超微粒子の製造法は、アーク溶接時におけるガスの熔融金属に対する溶解・放出挙動から派生的に見出されたものであり、筆者は溶接ヒューム、スパッタングおよび気孔生成など同じ溶接現象の一部であると認識している。今は昔となった幻の原子水素溶接法を体験したいと思っている。想像であるが、溶接ヒュームの発生がTIG、MIG溶接に比較して多いと思われるのだが如何なるものであろうか。

終りに本稿の資料準備に協力いただいた筆者との共同研究者、金属材料技術研究所、大野悟氏、奥山秀男氏に謝意を表します。

文 献

- 1) 触媒便覧(触媒学会編), 地人書館刊, 556.
- 2) V. Kohlschutter and J. L. Tuscher: Z. Electrochem. 27(1921)225.
- 3) H.P. Walmsley: Phil.Mag. 7(1929)1097.
- 4) O.Beeck: Rev.Mod.Phys., 17(1945)61.
- 5) 上田良二: 応用物理, 50(1981)174.
- 6) R.Kubo: J.Phys.Soc. Japan, 17(1962)975.
- 7) 紀本和男: 日本金属学会会報, 12(1973)107.
- 8) W. E. Kuhn, H. Lamprey and C. Sheer: Ultrafine Particles, John Wiley and Sons, Inc.(1963)129.
- 9) 日経メカニカル, 9-28(1981)131.
- 10) 創造科学技術推進事業, 林超微粒子プロジェクト研究報告会講演要旨(1984).
- 11) 八谷繁樹, 上田良二: 応用物理, 42(1973)1067.
- 12) 可知祐次, 坂東尚周: 金属物理, 10(1964)112.
- 13) T.L.Hill: J.Chem.Phys., 36(1962)3182.
- 14) W. G. Hoover, A. C. Hindmarsh and B. L. Holian: J.Chem.Phys., 57(1972)1980.
- 15) M.Takagi: J.Phys.Soc.Jpn., 9(1954)359.
- 16) M. Blackman and J. R. Sambles: Nature, 226(1970)938.
- 17) J. R. Sambles, L. M. Skinner and N. D. Liscgarten: Proc.Roy.Soc.Lond.A 19(1976)212.
- 18) 上条栄治: 真空, 19(1976)212.
- 19) 林於隆, 増田良道: 粉体粉末冶金協会, 昭和49年
- 秋季大会講演概要集(1974)42.
- 20) 佐藤稔雄: 日本金属学会, 「金属超微粒子の製作から応用まで」シンポジウム予稿(1975)26.
- 21) 超微粒子の実用化技術, CMC 発行(1984).
- 22) 吉川, 福岳, 小林, 小笠原, 伊藤: 第31回応用物理連合講演会(1984)
- 23) 大野悟, 宇田雅廣: 日本化学会誌, No.6 (1984) 924.
- 24) 大野悟, 宇田雅廣: 日本金属学会一般講演概要, 10月(1984)511.
- 25) 宇田雅廣, 大野悟: 日本化学会誌, No.6 (1984) 862.
- 26) 日本物理学会編: 極限状態の物理, 206. 丸善 KK 発行.
- 27) 李炳功, 宋周明, 金致朱: 日本機械学会第919回講演論文集 No.820(1982)18.
- 28) 星山功, 米島映朝: 日本化学会誌, No.6 (1984) 1035.
- 29) 野田道雄, 篠田純雄, 斉藤泰和: 同上誌, No.6 (1984)1017.
- 30) K.Kimoto, Y.Kamiya, M.Nonoyama and R.Uyeda: Jpn.J.Appl.Phys. 2(1963)702.
- 31) I.Nishida: J.Phys.Soc.Jpn. 26(1969)1225.
- 32) 日本化学会編: 固体の関与する無機反応, 化学総説 No.9(1975)147.
- 33) C.R.Veale: "Fine Powders, Preparation, Properties and Uses", Applied Science Publ.Ltd., Essex, Engl(1972)p.20.
- 34) 大塚研一, 山本裕正, 吉沢昭宣: 日本化学会誌, No.6(1984)869
- 35) 尾崎義治: 日本の科学と技術, 25(1984)59
- 36) 廣田栄一: 日本金属学会会報, 21(1982)837
- 37) 日本化学会編: 機能性セラミックス, 化学総説 37 (1982) 125.
- 38) 神保元二: 粉体工学会, 第20回夏期シンポジウム講演要旨集(昭和59年7月)1.
- 39) H.Oya, T.Ichihashi and N.Wada: Jpn.J. Appl.Phys. 21(1981)554
- 40) N.Wada: Jpn.J.Appl.Phys., 5(1969)551.
- 41) B.Selton and J.A.Sheward: J.Mat.Sci., 4 (1969) 302.
- 42) 吉田豊信: 日本の科学と技術, 25(1984)35.
- 43) 宇田雅広: 日本金属学会会報, 22(1983)412
- 44) 宇田雅広, 大野悟, 和田次康: 溶接学会誌, 38 (1969) 382
- 45) 宇田雅広, 大野悟: 日本国特許庁, 出願番号 59-176548.
- 46) 宇田雅広, 大野悟, 星勉: 日本国特許 1226806,
- 47) 永井弘: 日経メカニカル, 10-8(1984)47.
- 48) 宇田雅広, 大野悟, 奥山秀男: 粉体工学会誌, 21 (1984) 747
- 49) 宇田雅広, 大野悟, 奥山秀男: 日本金属学会一般講演概要, 10月(1984)514
- 50) 宇田雅広, 大野悟, 奥山秀男: 日本国特許庁, 出願番号 59-161602.
- 51) 宇田雅広, 大野悟, 奥山秀男: 日本金属学会一般講演概要, 4月(1985)
- 52) ハイテクマンスリー(岡三経済研究所), No.6, 60-3.(1985)15.