金 属 粉 末 の 用 途 と 製 造*

小 灘 龍 男**

Metallic Powders, their Commercial Applications and Production Techniques

Tatsuo KONADA

1. は じ め に

従来、金属粉末の主用途は粉末冶金であって、その粒径も $30\ \mu\text{m}$ 以上であった。処が近年、微細粒子特有の性質を応用した用途が拓けてきたので、それらのうち射出成形、電磁波シールド塗料、導電ペースト、および磁気記録粉末について概要を述べる。

2. 粒 径

粒子は、その大きさによって種々呼称されるが、確たる定義はない。第1図にその一例を示す。

標準ふるいの細目は、400メッシュで $37\ \mu\text{m}$ が最小であるが、それより少々小さい粒径 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 附近に臨界粒径 (dc) があるとされている。すなわち、粉体の種類に拘らず、dc より粒径が大きい粉体は、粒径に関係なくかさ密度はほぼ一定となるが、dc より小さい粒径の粉体は、粒径が小さくなるとともに、かさ密度は小さくなる。さらに粒径が小さくなると、 $1\ \mu\text{m}$ 程度を堺に、これ以下の粒径の粉体は極めて充填性が不良となり、粒子間の付着・凝集性が大きく、かつ、空気中の水分の影響を受け易くなる。この $1\ \mu\text{m}$ を、2次臨界粒径 (dc_2) と呼ぶこともある¹⁾。

第1表 粒径と構成原子数 (正六面体として)

一 原 子 の 数	表 面 の 数	全 体 の 数	表 面 の 全 体 に 対 する 割 合 (%)	凡 そ の 径
2 3	8 26	8 27	100 97	1nm
4 5	56 98	64 125	88 78	
10 100	488 58,800	1,000 1×10^4	49 6	3~4nm 30~40nm
1,000 10,000	6×10^4 6×10^6	1×10^4 1×10^6	0.6 0.06	0.3~0.4μm 3~4μm

響を受け易くなる。この $1\ \mu\text{m}$ を、2次臨界粒径 (dc_2) と呼ぶこともある¹⁾。

固体の機械的粉碎による微粉化の限界は、 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ と云はれているが、 $1\ \mu\text{m}$ 以下は2次臨界粒径を越えると共に、電子顕微鏡の領域に入り、一般に超微粒子と呼ばれる。金属超微粒子は、その粒径の減少とともに表面原子の割合が増大し、金属内部の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くなる。この結果、金属の融点、蒸気圧、焼結性、化学反応性等が、バルク金属のものと異なってくる。

粒径と構成原子数の関係を第1表に示す。この表より、粒径が $4\ \text{nm}$ 以下になると、半数以上の原子が表面に表れる。さらに、粒径が $2\ \text{nm}$ 以下になると、殆どどの原子が表面に表れるので、固体、液体の区別は不可能となり、融点等の巨視的な量は意味を失う。

3. 機械的に製造した金属粉末

(1) 用途例

a. 粉末冶金

金属粉末より、加圧または焼結、あるいは、その双方の操作を経て成形品を得る方法が粉末冶金である。通常、金属粉末を調合し、希望形状に加圧成形後、焼結・圧縮矯正する方法が採られている。粉末冶金による製品の機械的強度は鍛造品に劣るが、利点は、鍛造あるいは鑄造によっては得難い形状の製品を製造することができることと、機械加工を削減、あるいは省くことができること

第1図 粒径による分類

* 平成4年11月19日本会第89回例会において発表

** 小坂製錬(株)代表取締役社長

平成4年9月21日受理

である。この他粉末冶金により、他の方法では困難な高融点金属の整形、超硬合金の製造の他、原料が粉末である特性を生かした自己潤滑軸受、フィルター等が製造されている。

b. 射出成形法 (Metal Injection Molding, MIM)

上記の粉末冶金に用いる原料金属粉末の粒径は、30～200 μm であり、「10 μm 以下の微粉は成るべく少ないこと」と云い古されてきた。この理由は、加圧成形時、10 μm 程度のダイスとパンチの間隙に、微粒子が入り易いからである。このような在来型の「加圧成形～焼結」方式に対し、同じ粉末冶金ではあるが、さらに細かい金属粉末を「射出成形～焼結」する方式が、米国 Witec California, Inc. (San Diego) の Raymond E. Wiech, Jr. 会長によって開発された。本方式は、Wiech 氏が、1960年代、米空軍の委託により、固体燃料推進ロケットエンジン用コロンビウム基合金の射出成形～焼結の研究を行なった結果、開発した技術である。方式は、粒径 0.1～10 μm の金属微粉末、あるいは、セラミック微粉末に、バインダー（ワックス、パラフィン等）を混合、加熱軟化させた後、プラスチック射出成形技術により成形体とする。さらに、この成形体を脱バインダー後、焼結するもので、その特長を次に示す。

- i) 低コスト
- ii) 精度が高く、高密度（鍛造品の95～97%）で、強度大（引張り強度は鍛造品の約90%）
- iii) 通常のプラスチック射出成形機を用いるので、複雑な形状の製品を製造可能
- iv) 型の寿命が長い
- v) 熟練不要

製品例として、外科・歯科用具、工具、小型機械部品等がある²⁾。

この方式の鍵は、脱バインダーにある。射出成形品をそのまま焼結すると、亀裂の発生を避けることができないので、焼結に先立って、脱バインダーする必要がある。脱バインダーには2方法が提案されていて、そのひとつは、毛管現象を利用する方法³⁾、残りが大量処理向きで、気密容器内に成形品を入れ、バインダーを気化分離、凝縮回収する方法である。後者方法による脱バインダー中、成形体内でバインダーが気化し、その蒸気気泡の膨張力が成形体の強度を上廻ると、成形体は破損する。従って、脱バインダー中、成形体内部に独立蒸気気泡を形成させてはならない。このため、器内温度をバインダーの融点以上に保つと同時に、器内圧力を、その温度におけるバインダーの蒸気圧以上に維持する方法が考案され、脱バインダーの時間短縮が達成された^{4,5)}。

(2) 製造法例

a. 還元鉄粉

ミルスケール等の酸化鉄に微粉コークスを混合し、トンネルキルン内で加熱還元して海绵鉄ケーキとする。これを、粉碎、精製、篩別、焼鈍して、通常の粉末冶金用鉄粉とする。この他、熔接棒、カイロ、脱酸剤、化学還元用の諸鉄粉も製造される。

b. 熔融金属の水噴霧

通常、噴射圧力 6～15 MPa（約 60～150 atm）の水ジェットにより、熔融金属を噴霧し、平均粒径数拾 μm の粉末を製造している。水噴霧鉄粉は、還元鉄粉と共に、粉末冶金の主要原料となっている。さらに、噴射圧力を、50～60 MPa に上げると、平均粒径 5 μm の金属微粒子が得られる⁶⁾。

c. 熔融金属のガス噴霧

噴霧流体にガスを用いると取扱いが容易である反面、密度が小さいので、微細粉末の製造に適さない。超音波ガス噴霧により、Sn で 10 μm の収率50%、銅合金で同じく65%の報告がある⁷⁾。

d. 熔融金属の遠心力による分散

チャンバー中心に設けた金属棒を高速回転させ、その先端をアーク等で熔融し、遠心力によって分散させる。

e. 固状金属の粉砕

金属を脆くして粉碎する方法が実施されている。

水素吸収…温度を上げて水素を吸収させる方法で、数%の水素吸収により金属は脆くなって、容易に粉砕される。吸収した水素は、粉砕品の減圧加熱により除かれる。この方法は、Ti, Ta, Nb 微粉末の工業的製法に用いられている。粉末の形状が複雑で入り組んでいること（表面積大）から、この粉砕方法による Ta, Nb 微粉末は、コンデンサー製造に用いられている。

低温化…体心立方晶系の金属 (Ba, Cs, Fe, K, Li, Mo, Na, Nb, Rb, Ta, V, W) の多くは、低温で脆くなる。1 MPa 程度の圧気に金属粉末を混合し、ノズルより減圧室の超硬衝突板に吹きつけると、温度が低下し、金属粉末は粉砕される。生成物を分級し粗粒を繰返すと、実質 10 μm 以下の金属微粉末を、1日当たり数 t の単位で製造することができる⁸⁾。

4. 水溶液から製造する金属粉末

(1) 用途例

a. 粉末冶金

粉末冶金による焼結鉄の強度は、多段圧縮により向上が可能であるが、高価となる。これに代わる安価な方法が、鉄—銅合金法で、予め、鉄粉に、少量の銅粉を混合して圧縮成形～焼結を行なうか、焼結体に、銅あるいは銅合金を含浸させる。鉄粉に予備混合する銅粉は電解銅粉であり、これが、金属銅粉末需要の大半を占めている。また、水溶液から化学的に還元析出させた Cu, Ni 等の

粗粒金属粉末も、粉末冶金の原料に用いられる。

b. 電磁波シールド塗料

コンピュータの普及に伴ない、これらの誤動作の原因となるデジタル機器より発生する電磁妨害 (Electromagnetic Interference; EMI) が問題となってきた。これに対し、米国では、連邦通信委員会 (FCC) 規制が、1983年10月より実施されている。一方、わが国においても、国際無線障害特別委員会 (CISPR) の勧告案を基に、業界が自主規制を行なっている。

デジタル機器より発生する異常電波は、回路設計により軽減させることが可能であるが、対症的には電磁波シールド法が用いられる。この際、ケースに金属を用いれば問題ないが、軽量で量産性に富むプラスチックを用いる場合、ケースを導電化する必要がある。この目的のため、プラスチックに金属の繊維、薄片を混入して、プラスチック自体に導電性を持たせる方法と、ケース内面を導電性塗料、金属溶射 (Zn)、無電解メッキ (Ni) 等によって導電化する方法がある。後者のうち、導電性塗料は、金属粉末を混合した塗料であって、ニッケル〜アクリル系と、銅〜アクリル系が主に用いられる。共に、膜厚 40〜50 μm で使用されるが、シールド効果は、メッキ、溶射のような金属膜を形成する方式に較べるとやや劣る。

c. 導電ペースト

基板表面に電気回路を形成する場合、基板に、

- i) 銅箔を貼りつけた後、不要部分をエッチングする。
- ii) 導電性の塗料を印刷し、そのままか、あるいは焼成する。

の2方法がある。これらのうち、後者に使用されるのが導電ペーストであって、多用される焼成型は、金属微粉末と、破碎ホウケイ酸鉛系ガラスを有機ビヒクルに分散させたものである。金属粉末には、粒径 10 nm から 1 μm オーダーの Au, Pt, Pd-Ag, Ni, Cu 等が使用される。金属の代りに、 RuO_2 , $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, MoO_3 , LaB_6 , カーボンを用いると抵抗体、また、 BaTiO_x , TiO_x を用いると誘電体になる。

焼成型ペーストとして当初は、空气中で焼成可能な貴金属タイプが主流であったが、最近では、コスト低減のため、雰囲気焼成を必要とする Cu, Ni といった卑金属が使われ始めた。特性としては、印刷性に優れていることは当然として、基板との接着性、対にじみ性、厚みの均一性、半田濡れ性等が問題となる。

d. 積層コンデンサ内部電極の卑金属化

電子回路の小型化は、IC の小型・高度集積化に負う処が大きいが、その他の部品の小型化も瞠目すべきものがある。セラミック積層コンデンサも日進月歩で小型化が進み、現在では、1層厚み (誘電体+電極)

10〜15 μm 、重ね枚数60〜70層となった。

製法は、まず、セラミック誘電体のグリーン・シートを作り、その表面に内部電極用ペーストを印刷、積層〜加熱圧着後、切断して焼成する。焼成品の両端に外部電極を焼き付け、半田メッキし、検査の後出荷する。製造の特長は、セラミック誘電体と内部電極の焼成を同時に行なうことである。当然、焼成中セラミックは収縮するが、内部電極の収縮 (収縮温度と収縮率) を、セラミックのそれと合わせておかないと、内部電極が切れ、完成品の静電容量が低下したり、インピーダンスが大きくなって性能が低下する。

従来、積層コンデンサの内部電極に Pd が使用されていたが、低価格化の目的で、Pd-Ag、および Ni に替わりつつある。Pd-Ag では、Pd 同様、空气中焼成が可能である反面、安価な Ag を多用すると Ag の低熔点 (961°C) に抑えられて焼成温度を下げなければならない点と、マイグレーションを起し易い短所がある。これに対し、Ni では、窒素焼成が必要であるが、安価で融点が高く (1,455°C)、外部電極にも使用できて内外両電極の接続が良好となる利点がある。

(2) 製造法例

a. 電解銅粉

工業的に、銅は電解精製された電気銅 (Copper Cathode, 品位99.99%) として出荷される。電解は、硫酸酸性硫酸銅電解浴中に行なわれるが、浴中の Cu 濃度が低下すると、Cu イオンの供給が間に合わなくなり、電流密度を下げないと緻密な銅は析出しなくなる。この際、電流密度を維持し乍ら浴中の Cu 濃度を低下してゆくと、電着銅は粗鬆状となり、ついで、球が集合した様な形状の銅粉に変わり微細化してゆく。同時に水電解が起り、その比率が増えるので、銅電解用の電流効率は低下してくる。

電解銅粉は、うえで述べたように低銅濃度硫酸浴中で銅を電解して製造される。この際、陰極板に電着した粉銅の掻き落しに労力を要していたが、PR 法の採用により解決された。粉銅電解の際、陰極に電着した粉銅は、電流の方向を逆転すると自然に落下する。従って、実作業では陰陽両極に同種の銅板を用い、たとえば、一時間毎に電流を逆転、すなわち、Periodic Reverse してやる。なお、浴にゼラチン、膠、PVA 等のコロイド物質 (0.002〜0.01 g/l) と、カチオン系界面活性剤 (0.001〜0.005 g/l) を添加すると、電着銅粉の形状が丸味を帯び落下し易くなる¹⁾。浴の Cu 濃度を 15〜20 g/l にすると粉末冶金用の平均粒径 30 μm 程度、さらに、1 g/l まで低下させると 2 μm 程度になる。

電磁波シールド塗料では、塗膜中の金属粒子同志が電氣的に接触していなければならないうえ、塗膜の電気抵

抗の増加も規定以内に抑えなければならない。この目的のためには、薄片状の Ag 粉末が望ましいが、価格面より、Ni あるいは Cu の粉末が用いられる。Cu の場合、平均粒径数 μm 程度の電解銅粉が使用されるが、製造中の酸化防止と、銅粉自体の酸化防止処理が必要である。

b. 水素還元銅粉

銅原料中の Cu を、希硫酸、あるいはアンモニア性硫酸アンモニウム水溶液により浸出した溶液から、後者の場合は硫酸酸性に変えた後、水素により還元して銅粉を製造する。通常、温度 $140\sim 160^\circ\text{C}$ 、圧力 $1.4\sim 3.5\text{ MPa}$ ($14\sim 35\text{ atm}$) の範囲で還元を行なうが、そのままだと生成した銅粉が凝集し、反応機器に被着する。この対策として添加剤が用いられるが、その例として、硫酸系ではポリエチレンイミン（分子量 4 万 $\sim$ 10 万、添加量 $100\sim 200\text{ ppm}$ ）¹²⁾、アンモニア系ではアクリル酸¹³⁾ 等が報告されている。粒径は、 -325 メッシュ 20 $\sim$ 50% 程度である。

c. 還元ニッケル粉

卑金属系焼成型導電ペーストに用いられる Ni, Cu の金属粉末の特性については要求が厳しいので、粉体特性の制御が容易な湿式法が主として用いられる。Ni 粉製造の一例を述べると、ニッケル塩水溶液に苛性ソーダを加え、生じた水酸化物をヒドラジンで還元する。この際、濃度、温度、添加速度等の条件によって、製造された Ni 粉の特性が左右されるので、用途に合致した粉末特性になるよう、諸条件を設定する。この方法で製造した Ni 粒子は単結晶の集合体（多結晶体）となり、単結晶粒子と比較すると、焼結温度が低く収縮率が大きい。積層セラミックコンデンサ内部電極用 Ni 粉末には、高焼結温度と低収縮性が求められるので、後処理も含めて目的に合致した特性に近づけるべく努力が払われている。

5. メ タ ル 粉

(1) 用途

a. 経緯

磁気録音再生装置の磁気記録材料として、当初、鋼線が使用されたが、磁性粉を塗布したテープに変わり需要が拡大した。機構面より長手方向記録が先行し、磁性粉も性能向上を目指して、マグネタイトから、 γ -ヘマタイト、メタル粉へと進み、Co-Cr 蒸着も開発途上にある。長手方向記録密度は凡そ 10^6 ビット/ cm^2 であるが、さらに、1 桁記録密度を上げ得る垂直方向記録方式が 1976 年提案されたが、機構上の問題とか、さらに 1 $\sim$ 2 桁記録密度が大きい光記録との競合もあって実用化には至っていない。

現在、塗布型テープ用磁性粉は、殆んど Co 含浸 γ -ヘ

マタイトである。ヘマタイトは、化学的に安定であるが、酸素を含むため、Fe 原子濃度が低く、磁気特性が劣る。そこで、酸素を含まない純鉄磁性粉が、オーディオ・テープに登場し、メタル粉と呼ばれるようになった。据置型 1/2 インチ巾 VTR は、メタル粉が開発途上であったため、酸化鉄に合わせた仕様となったが、携帯用 8 m/m VTR は、カセット容積が据置型の 1/5 と小さいので、従来の Co 含浸 γ -ヘマタイトに比べ、約 4 倍の記録密度がとれるメタル粉の塗布型と、さらに高性能が期待しうる蒸着の 2 種類に決まった。

b. 塗布型磁性粉に要求される性質

例として、VTR を採り上げると、磁気テープの高品質化は、より良い画質、より長い録画再生時間を目的としている。このためには、テープの高感度化と低ノイズ化が必要で、夫々の対策として、

高感度化……保磁力 Hc を大きくする

残留磁束密度 Br を大きくする

角型比を大きくする

磁性層を薄くする

磁性層表面を平滑にする

低ノイズ化……磁性粉を一様に分散させる

磁性粉の寸法、形状をそろえる

磁性粉を小さくする

があげられる。これら対策の一部は塗布技術によるものもあるが、基本的には、これら諸特性をバランス良く具えた磁性粉が要求される。この他、スチル・モードでは、テープの同一箇所を、ヘッドが繰り返し擦るので、磁性層の潤滑性と磁性粉の十分な強度が必要になる。また、メタル粉の場合、純鉄は錆び易いので、個々の純鉄粒子の表面を、高強度で緻密な防錆皮膜で覆わなければならない。

c. 磁性粉（メタル粉）

バルク状の純鉄は、磁気的には、磁壁によって仕切られた大きさ $10\sim 1000\text{ nm}$ 程度の磁区に分割され、その各々 1 つの磁区が、1 つの磁石となっている。この磁壁は、磁場によって容易に移動するので保磁力は小さく、バルク状純鉄は、優良なソフト磁石材料であって、磁気記録材料になるハード（永久）磁石ではない。

処が、バルク状純鉄を微細化してゆくと様相は異なってくる。すなわち、磁壁の厚みは通常 100 nm 程度と見られているが、粒径がこの磁壁の厚みより小さくなると、磁壁は存在し得ず、純鉄粒子は単磁区となる。単磁区となると、磁化の反転はスピンの一斉回転によるものとなるので、抵抗が大きく、このため保磁力は増大し、安定した永久磁石になる。さらに粒子を小さくしてゆき、 20 nm 程度になると、熱擾乱による超常磁性が表われ保磁力は低下する。

第2表 純鉄とメタル粉の磁気特性例

	飽和磁化率 (σ_s : emu/g)	保 磁 力 (Hc: Oe)
純 鉄	220	0.05
メタル粉	130	1,500

一方、磁性微粒子の形状を針状にすると、長手方向に磁化され易い形状異方性が表われて保磁力が増す。針状純鉄微粒子では、保磁力は最高 10,800 Oe に達する¹⁹⁾。この性質を利用し、微細針状純鉄（長軸 100～500 nm, 長短軸比 5～10）を、磁気記録材料に用いる。バルク状純鉄と実用針状磁性純鉄粉（メタル粉）の磁気特性を第2表に示す。

(2) 製造法

4(2) では、湿式で金属粉末を再現性良く製造しうることを述べたが、メタル粉のように、針状金属粉末を工業的に製造する場合、先ず希望形状の針状化合物を作り、その形状を保ち乍ら金属鉄に還元する方法が採られる。

a. ゲーサイトの合成

出発化合物として、ゲーサイト (α -FeOOH) を合成する。膠状水酸化第一鉄を、空気あるいは酸素の吹き込みによって酸化して、ゲーサイトの針状結晶を得るが、この際、諸条件を厳密に一定に保って、希望形状の針状結晶とする。

b. 還元

α -ゲーサイトを、濾過乾燥後、水素還元するが、この工程も製品であるメタル粉の特性に大きく影響する。たとえば、各粒子の脱水、脱酸素による空孔は、高温還元により減少するが、一方、粒子同志の焼結が起って、塗膜にした場合の配向性、充填密度、平面平滑度等に影響を与える。

c. 防錆処理

磁性粉のうち、ヘマタイトは化学的に安定であるが、純鉄を用いるメタル粉の場合、長期保存を考えると、十分な耐候性が必要になる。この目的のため、個々のメタル粉の表面を緻密な酸化物等の膜で覆う方法が採られているが、この膜自体は、水素還元時、純鉄粒子同志が接触して焼結することを防いでいる¹⁹⁾。

6. 金属超微粒子

1 μ m 以下の粒子を超微粒子と呼ぶことが多く、この呼称によると、導電ペースト用金属粉末や、メタル粉も超微粒子に入るが、ここでは、これらを下廻る粒径およそ 100 nm 以下の金属粉末について述べる。

色の最短波長 380 nm よりはるかに小さい金属超微粒

子が集合した金属超微粉末は、金属独特の光沢はなく、真黒でスス様の感触となる。それぞれの粒子は多くの場合、単結晶で粒径が 10 nm 以下であると球形、20 nm 以上では晶癖を示すと云われている¹⁶⁾。金属超微粉末の応用可能な用途として、

- i) Fe, Ni, Co, 希土類金属の磁気特性を利用した磁性粉、磁性流体
- ii) 金属超微粉末の赤外線吸収性を利用した赤外線検出器、太陽光選択吸収塗料
- iii) 金属超微粉末の化学反応性を利用した触媒、センサー、水素貯蔵材料
- iv) 超微粉の焼結性を利用して高融点金属の焼結整形等が期待されている。

金属超微粉末の製造方法を以下に大別して示す。

i) 化学的方法

金属より蒸気圧が大きく融点の低い金属化合物、たとえば塩化物の気相水素還元により製造する。表面は汚染され、また製造可能な金属の種類が限定されるが、工業的規模による生産が可能である。

ii) 物理的方法

金属の蒸発現象を利用するもので、低圧の不活性ガス中で金属を加熱溶解し蒸発させる「ガス蒸発法」と、大気圧下でプラズマに金属粉末 (10～20 μ m) を投入し蒸発させる「プラズマ蒸発法」がある。

iii) 物理化学的方法

水素ガス中で金属をアーク溶解する際、生成する。熔融金属に水素の溶解と放出が同時生起し、熔融金属から水素が放出されるとき、強制蒸発が誘起され金属超微粒子になると考えられている¹⁷⁾。

文 献

- 1) 青山吉雄：機能性素材の微粒子化技術の動向，工業材料 第34巻第13号 (1986) 26～39
- 2) L. D. Peck: Metal Injection Comes Out of the Laboratory, Machine and Tool Blue Book (October 1981) 80～91
- 3) R. E. ウィーチ：特許公報 昭57-16103
- 4) Raymond E. Wiech, Jr.: Method and Means for Removing Binder from a Green Body, U.S. Patent 4,305,756 (Dec. 15, 1981)
- 5) R. E. ウィーチ：特許公報 昭57-16104
- 6) 武田 徹：高圧水アトマイズ法による合金微粉の製造について，粉末冶金の現状と動向 (昭63年3月) 17～20, 日本機械工業連合会
- 7) J. D. Ayers and I. E. Anderson: Very Fine Metal Powders, Journal of Metals (August 1985) 16～21

- 8) Ibid
- 9) 山本達雄, 小嶋英雄: 電磁波シールド材料, 工業材料 第34巻第4号 (1986) 149~154
- 10) 角田修一, 山岡信立: $N\lambda$ 電極大容量セラミック積層コンデンサ, 積層セラミックコンデンサー (1987) 66~69, 学献社
- 11) 白柳哲男: 特許公報 昭43-14118
- 12) ロマン・マイケル・ジュニク・サスーベレゾウスキー: 特許公報 昭59-39489
- 13) 米国特許 第2853380号
- 14) 岩間義郎: 新しい応用磁気 2 (1980) 51~57
- 15) 橋本順義: テープ用磁性粉の開発, 化学工学, Vol. 48, No. 6 (1984) 428~433
- 16) 宇田雅廣: 金属超微粒子, 化学と工学 第36巻第8号 (1983) 518~520
- 17) 宇田雅廣: 金属超微粒子, エネルギー・資源 Vol. 5 No. 5 (1984) 26~30