

실리카 被着이 鐵粉末의 粒子形態 및 磁氣特性에 미치는 影響(第 1 報)

吳在熙 · 金鍾植 · 柳炳煥
仁荷大學校 工科大学 無機材料工學科
(1985年 9月 26日 接受)

Effect of Silica Coating on Particle Shape and Magnetic Properties of Iron Powder(I)

Jae-Hee Oh, Chong-Sik Kim and Beyong-Hwan Ryu
Dept. of Ceramic Eng., College of Eng., Inha Univ.
(Received 26 Sept., 1985)

ABSTRACT

The properties of magnetic recording materials largely depend on their shape magnetic anisotropy. The control of their shape and size distribution is very important for improving magnetic properties.

The silica-coated goethite($\text{SiO}_2/\alpha\text{-FeOOH}=1.5\text{wt}\%$) having acicular shape was prepared. The silica-coated goethite was heat-treated at $400^\circ\text{C}\sim 1,000^\circ\text{C}$, 1hr, and then reduced at 500°C , 2hr.

When the silica-coated goethite was heat-treated at 800°C , its acicular shape was maintained and its magnetic properties were improved(Hc : 1,325 Oe, σ_m : 138.8 emu/g, R_s : 0.56). However, the acicular shape of the particles was broken for non-coated hematite obtained by dehydration at 800°C . They were sintered and showed poor magnetic properties.

1. 緒 論

磁氣記錄用 磁性粉末의 性質을 지배하는 要因으로는 크게 內的要因(intrinsic factor)과 外的要因(extrinsic factor)으로 나눌 수 있다. 內的要因은 保磁力, 飽和磁化, 殘留磁化, 角形比, 轉寫特性 등이고 外的要因은 粒子的 모양 및 크기, 粒度分布, 氣孔의 크기 및 數, 分散性 등이다. 外的要因은 內的要因에 크게 影響을 미치므로 特性이 좋은 磁氣記錄媒體를 얻기 위해서는 外的要因을 잘 調節하여야 한다^{1,2)}.

磁氣記錄用粉末을 製造할 때 脫水 및 還元溫度가 낮을 때에는 粒子 內에 氣孔이 존재하게 되며 높은 反應溫度에서는 粒子 內의 氣孔은 消滅되지만 粒子間燒結이 일어나 粒子的 針狀性이 破壞되므로 形狀磁氣異方性에 의한 磁氣特性은 기대할 수 없고 保磁力이 낮은

粒子가 형성되며 分散性은 나쁘게 된다. 이와같은 問題를 해결하기 위하여 높은 溫度로 脫水, 還元하여 氣孔을 消滅시켜 주면서, 동시에 粒子間 燒結 및 針狀性의 喪失을 防止하는 方法이 요구되고 있으며 有機物 및 無機物을 goethite 粒子的 表面에 被着시키는 研究가 주목되고 있다³⁻⁷⁾.

本 研究에서는 실리카 被着이 磁氣記錄用粉末의 粒子形態 및 磁氣特性에 미치는 影響을 究明하기 위하여 실리카 被着量이 磁氣特性에 미치는 影響, 실리카 被着 goethite의 脫水條件과 粒子形態와의 相互關係, 실리카 被着 hematite를 還元시켜 생성된 鐵粉末의 磁氣特性 등에 대하여 調査하였다.

2. 實驗方法

2.1 試料의 製造

針狀 goethite 의 合成條件은 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 NaOH 의 當量比 ($R=2\text{NaOH}/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)를 $R=2$, 反應溫度는 50°C , 反應時間 3 時間으로 選定하여 實驗을 하였다. Goethite 의 合成方法 및 裝置는 Fig. 1 및 Fig. 2 와 같으며, 試藥은 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (日本國產化學, 試藥 1 級) 와 NaOH (日本應化, 試藥 1 級) 을 사용하였다. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 蒸溜水에 완전히 녹인 다음 攪拌하면서 NaOH 水溶液을 가하여 沈澱시켰다. 沈澱懸濁液을 加熱함과 동시에 공기를 5 l/min 로 불어넣어 酸化시키면서 反應이 끝날 때까지 pH, 色澤 등을 觀察하였다. Goethite 가 완전히 生成된 다음 불유리 溶液을 添加하였고 불유리 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, Chamelon 化學, 第 1 號) 의 溶液은 실리카의 含量이 5w/o 가 되도록 製造하여 사용하였으며 상온에서 불유리 溶液의 pH는 12.3 이었다. 불유리의 添加量은 goethite 에 대하여 실리카의 重量百分率이 1~14w/o 範圍가 되도록 變換시켰다. 生成된 goethite 에 불유리를 添加한 후 goethite 의 生成反應條件과 동일하게 하여 30분 동안 攪拌하였다. 실리카 被着 goethite 는 試料 1g 당 물 3l 의 比로 傾瀉法에 의하여 水洗시켜 과량의 NaOH 를 除去한 후 漚過하여 80°C 에서 충분히 乾燥시켜 試料粉末을 製造하였다.

Hematite 를 제조하기 위하여 goethite 를 $400^\circ\text{C} \sim 1,000^\circ\text{C}$ 범위에서 100°C 간격으로 1 시간동안 열처리하였으며, H_2 분위기에서 hematite를 500°C 에서 2 시간 동안 환원시켜 鐵粉末을 제조하였다.

2.2 測定

Goethite 표면에 被着된 실리카를 化學分析(ASM

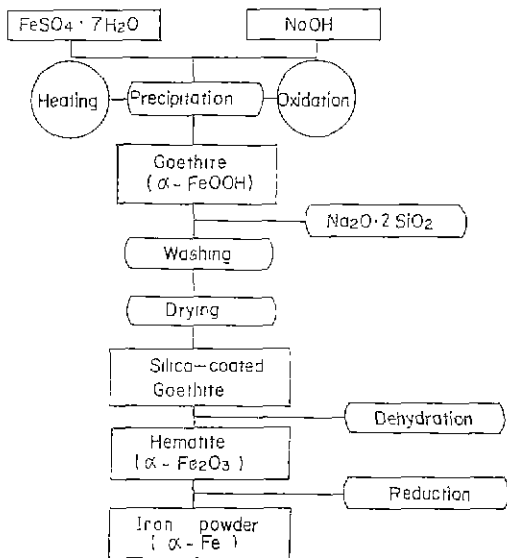


Fig. 1. Procedure for sample preparation.

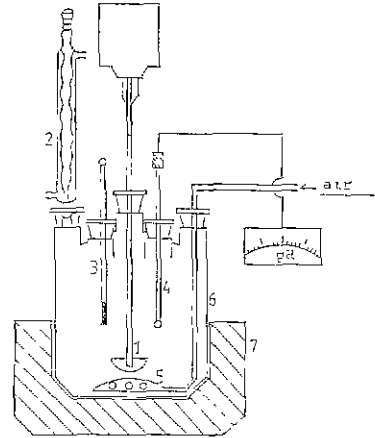


Fig. 2. Schematic diagram of reaction apparatus.

- 1. stirrer
- 2. water-cooled condenser
- 3. thermometer
- 4. pH electrode
- 5. glass tube for aeration
- 6. reaction vessel
- 7. mantle

과 에너지분광분석을 통하여 실리카를 定量, 확인하였고 生成物質에 대하여는 電子顯微鏡觀察, X線回折分析($\text{CuK}\alpha$), 比表面積測定을 行하였다. 鐵粉末의 磁氣特性測定은 B-H curve tracer(Rinken Denshi社, BHU-60)를 사용하였다. 磁氣特性을 測定할 때 充磁密度는 약 0.5 g/cm^3 , 最大印加磁場은 5000 Oe 이었다.

3. 結果 및 考察

3.1. Goethite 의 生成 및 실리카被着

순수한 goethite 와 실리카가 被着된 goethite 에 대하여 電子顯微鏡觀察 및 X線回折分析 結果를 Fig. 3 및 Fig. 4 에 나타내었다. 실리카 被着의 與否에 관계없이 두 試料 모두 粒子形態가 針狀인 goethite 單一相이 生成되었음을 알 수 있었으나 이들 結果 만으로는 添加된 실리카는 확인할 수 없었다.

불유리 添加量과 실제 被着된 실리카量의 關係를 究明하기 위하여 出選試料인 goethite 에 대한 실리카의 重量比가 1~14w/o 範圍로 되도록 불유리 溶液을 添加한 후 被着된 실리카의 量을 化學分析한 結果를 Fig. 5 에 나타내었다. Goethite 에 실리카가 10w/o 가 되도록 불유리 溶液을 添加하였을 때 실제 被着된 실리카의 量은 1.5w/o 이었다. Goethite 가 生成된 후에 불유리 溶液을 添加했을 때의 pH는 12.5로써 불유리의 加水分解 程度를 超過하므로 goethite 粒子에 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 狀態로 被着되어 있게 된다. 그러나, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 가 被着된

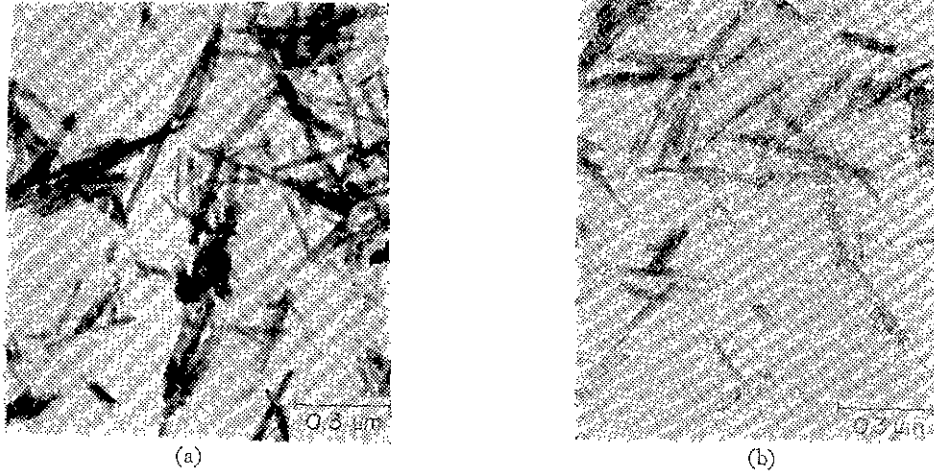


Fig. 3. Transmission electron micrograph of pure goethite(a) and silica-coated goethite(b) formed by oxidation of the precipitate at 50°C with R=2. (R=2NaOH/FeSO₄ · 7H₂O)

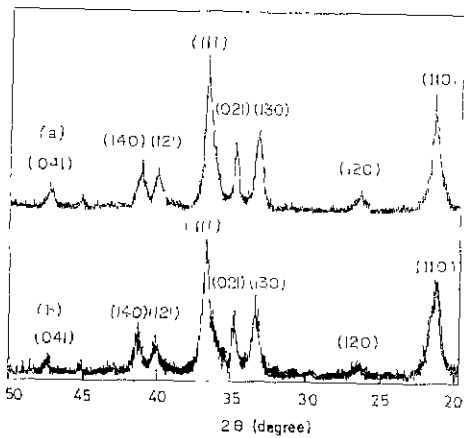
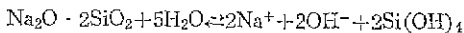


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for pure goethite (a) and silica-coated goethite(b).

goethite를 水洗하던 水溶液의 pH가 加水分解領域인 pH 10.2~11.4^{9,10}가 될 때까지 Na₂O · 2SiO₂가 일부 씻겨나가며, pH 10.2~11.4로 되던 goethite에 被着된 Na₂O · 2SiO₂는



와 같이 加水分解되고 重合하여 復分子의 多重珪酸(Silicic acid)의 形態로 粒子表面에 被着되므로 添加量과 실제 被着量과의 사이에는 차이가 난다고 생각된다. 그리고, 復分子의 多重珪酸은 goethite 粒子를 脫水시킬 때 重合하여 無晶形의 실리카 겔 狀態가 된다¹¹⁻¹⁴.

물유리 添加量이 최종 生成物의 磁氣特性에 미치는 影響을 究明하기 위하여 goethite에 대한 silica의 重量

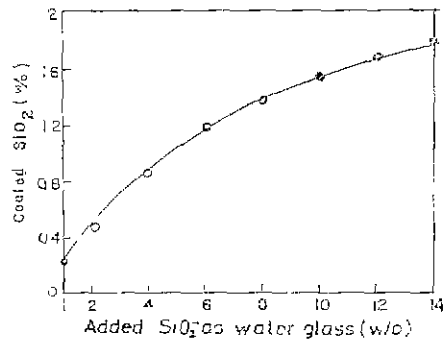


Fig. 5. Chemical analysis of silica on goethite.

비가 1~14w/o 範圍로 되도록 물유리溶液을 goethite에 添加하고 50°C에서 30분 동안 攪拌하여 水洗, 乾燥하였다. 이 試料을 800°C에서 1時間동안 脫水하여 hematite를 生成시킨 후 500°C에서 2時間동안 還元하여 生成된 物質은 鐵粉末 單一相을 X-線 回折 分析으로 확인하였고 이 鐵粉末의 磁氣特性을 測定한 結果를 Fig. 6에 나타내었다. 添加한 실리카의 量이 증가함에 따라 鐵粉末의 保磁力(Hc)은 증가하고 殘留磁化(σ_r) 및 最大磁化(σ_m)는 감소하는 傾向을 나타내고 있다. Goethite를 脫水 및 還元하여 磁性粉末을 製造할 때 粒子表面에 실리카를 被着시키면 粒子間 凝結을 防止하고 針狀이 維持되므로 形狀磁氣異方性에 의하여 높은 保磁力(Hc)을 갖게 된다. 그러나, 凝結防止 및 安定化를 위하여 添加된 실리카가 非磁性物質이기 때문에 添加量이 증가함에 따라 單位 무게 당 鐵粉末의 量이 적어지게 되므로 不純物에 민감하게 影響을 받는 磁

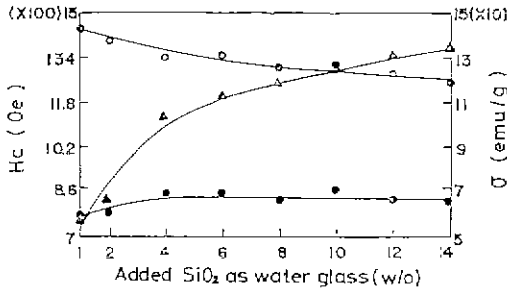


Fig. 6. Variation of magnetic properties for iron powder coated with various amount of silica. Δ : H_c , \bullet : σ_r , \circ : σ_m

화(σ_r, σ_m)는 감소하였다.

本 研究에서는 Fig. 6의 몰유리 添加量과 磁氣特性의 관계를 고려하여 실리카가 10w/o가 되도록 몰유리 溶液을 添加하여 얻은 실리카被着 goethite(설제 被着量, 1.5w/o : Fig. 5)를 出渡試料로 選擇하여 實驗을 進行 하였다.

添加된 실리카를 確認하기 위하여 실리카를 被着시킨 goethite 및 순수한 goethite의 에너지分散分光分析 結果를 Fig. 7 (a) 및 (b)에 나타내었다. 순수한 goethite에는 Si 성분이 檢出되지 않았으며, 커—서로서 Si가 檢出될 위치를 표시하였다. 그러나, 몰유리를 添加한 goethite에는 Si 성분이 含有되어 있음을 確認할 수 있었다. 실리카를 定量分析할 때 酸處理하여 goethite를 除去하고 남은 物質에 대하여 에너지分散分光分析한 結果를 Fig. 7 (c)에 나타내었다. 이때 Si 성분만 존재함을 알 수 있었다.

3.2. 脫水條件에 따른 物性變化

脫水溫度에 따른 hematite 粒子形態 變化를 調査하기 위하여 600°C, 700°C, 800°C에서 1時間 脫水하여 製造한 hematite 粒子와 700°C, 800°C, 900°C에서 1時間 脫水하여 製造한 실리카被着 hematite 粒子의 電子顯微鏡觀察 結果를 Fig. 8 및 Fig. 9에 나타내었다. 순수한 hematite 粒子는 600°C부터 서서히 粒子가 崩壞되기 시작하여 800°C에서는 燒結의 進행과 더불어 針狀이 완전히 崩壞되어서 磁氣記錄材料로서는 부적합한 球狀의 粒子가 生成하였다. 700°C에서 1時間 脫水하여 製造한 실리카被着 hematite 粒子는 針狀을 維持하고 있지만 粒子 內에 氣孔을 포함하고 있으므로 鐵粉末을 製造할 때 氣孔이 殘存하게 되어 磁氣記錄材料로서 부적합하였다. 800°C에서 脫水하여 製造한 실리카被着 hematite 粒子는 內部的 氣孔도 모두 消滅될 뿐만 아니라 粒子間 凝結도 일어나지 않고 針狀이 維

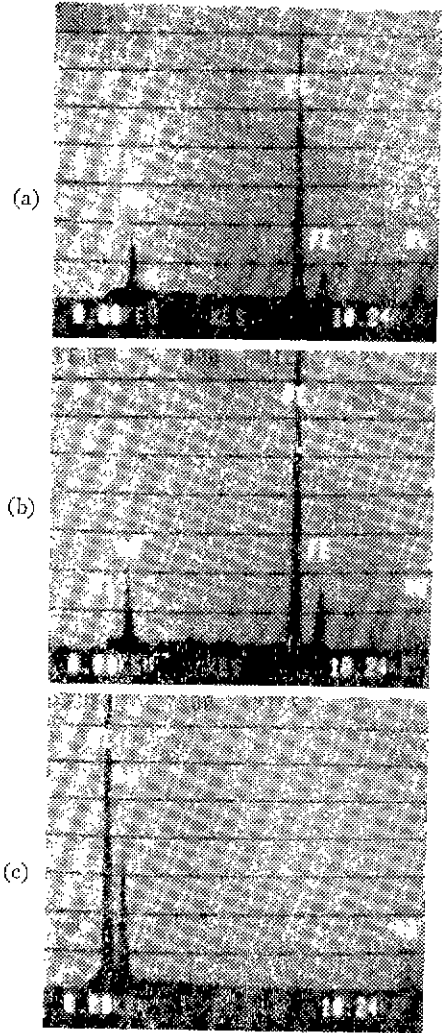


Fig. 7. EDS spectrum for goethite and silica. (a) pure goethite (b) silica-coated goethite (c) silica after acid treatment

持되어 粒子의 形狀磁氣異方性을 기대할 수 있으므로 高密度磁氣記錄材料인 鐵粉末의 原料粉末로서 적합하였다. 이는 각 溫度에서 脫水시켜 生成한 순수한 hematite (Fig. 8)와 비교하여 볼 때 被着된 실리카가 氣孔除去에 필요한 800°C의 高溫脫水에도 粒子間 燒結을 防止해 준 結果임이 明白하다. 900°C에서 脫水하여 製造된 실리카被着 hematite는 脫水溫度가 너무 높아서 結晶子의 成長이 鈍지하여 形核粒子의 크기를 넘어서 成長하므로 形核粒子의 外形이 점차 崩壞되어 粒子의 變

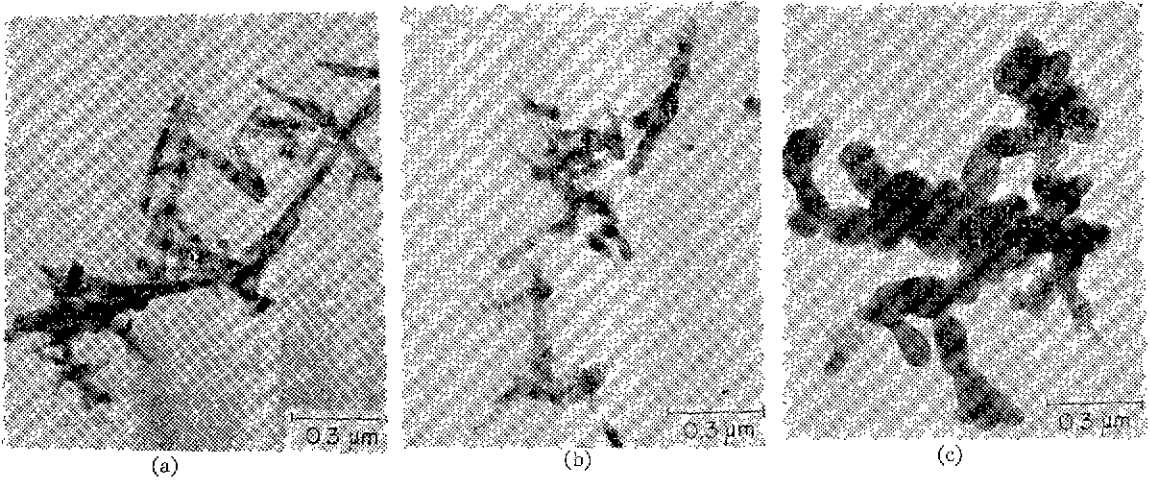


Fig. 8. Transmission electron micrograph of pure hematite formed by dehydration of goethite at various temperatures. (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C

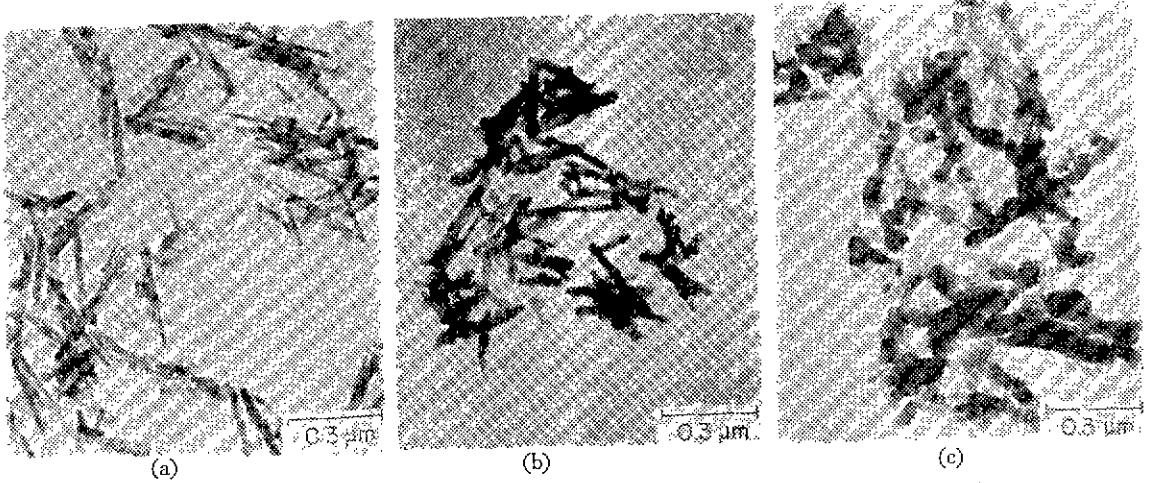


Fig. 9. Transmission electron micrograph of silica-coated hematite formed by dehydration of goethite at various temperatures. (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C

狀性を 잃게 된다. 이러한 粒子는 形狀磁氣異方性を 기대할 수 없으므로 磁氣記錄材料로서 부적합하다.

순수한 goethite 와 실리카被着 goethite 를 800°C, 1 시간동안 脫水시켜 製造한 試料의 X-線回折分析 結果를 Fig. 10에 나타내었다. 실리카被着의 與否에 관계없이 熱處理하면 hematite 가 生成됨을 알 수 있었다. Corundum 形의 菱面體晶系構造를 갖는 hematite 의 X-線回折分析에 있어서 d 값이 2.703Å 인 回折피크는 鐵原子로 된 (104)面에 의한 것이고 d 값이 2.519Å 인 回折피크는 酸素原子로 된 (110)面에 의한 것이다^{15,16}. 脫水溫度에 따른 (104)面 및 (110)面の 回折피크強度 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 脫水溫度의 상승에 따

라 鐵原子로 된 (104)面の 回折피크強度는 증가하였다. 400°C 에서 700°C 範圍의 低溫에서 脫水된 실리카被着 hematite 의 主 回折피크인 (104)面の 強度는 (110)面の 것보다 더 약하게 나타났으나 800°C 이상의 高溫에서는 脫水된 hematite(104)面の 強度는 (110)面の 것보다 더 크게 나타났다. 斜方晶系構造의 goethite 가 菱面體晶系構造의 hematite 로 變할 때 水分의 離脫과 鐵原子의 移動이 동시에 일어난다.

結晶構造가 變할 때 鐵原子는 酸素骨格이 근본적으로 바뀌지 않고 남아있는 oxygen-closed-packed plane 을 따라 斜方晶系에서 菱面體晶系까지 상당히 먼 거리를 移動하게 된다^{16,17}. 그러므로 鐵原子의 移動은 白

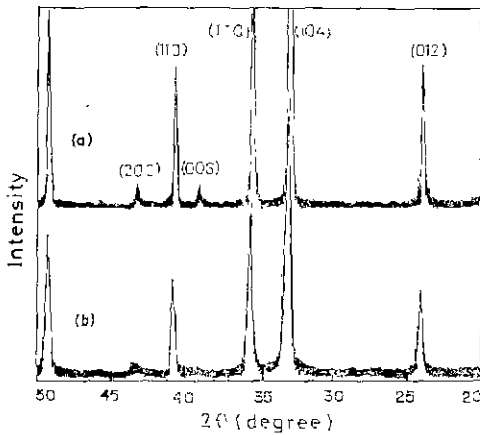


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of hematite formed at 800°C for 1hr.
(a) pure hematite (b) silica-coated hematite

發的이 아니고, hematite의 平衡格子 위치에 도달하기 위하여는 가능한 高溫이 되어야 한다. 700°C에서 脫水한 hematite는 800°C의 것보다 아직 鐵原子가 平衡格子 위치에 도달하지 못한 不安定한 結晶構造를 갖고 있고 粒子內에 氣孔을 포함한 氣孔性 粒子(Fig. 9(a))이기 때문에 脫氣孔이 要求되는 磁性粉末로는 부적합하다. 그러므로, goethite의 脫水에 의해 製造되는 hematite는 針狀粒子가 崩壞되지 않는 範圍內에서 結晶構造를 좋게하고 氣孔을 除去하기 위하여 가능한 높은 溫度로 脫水하는 것이 바람직하다.

脫水溫度의 變化가 磁氣特性에 미치는 影響을 調査하기 위하여 실리카가 被着된 goethite를 400°C~1,000°C의 溫度範圍에서 100°C 간격으로 脫水시켜 hematite을 製造한 후, H₂ 가스 중 500°C에서 2時間동안 還元시켜 製造한 鐵粉末의 磁氣特性을 測定한 후 Fig. 12에 그 結果를 나타내었다. 脫水溫度 800°C에서 生成한 hematite를 還元시켜 製造한 鐵粉末의 磁氣特性이 최대를 나타내며 脫水溫度가 800°C보다 낮을 때와 높을 때에는 磁氣特性이 감소하였다.

脫水溫度의 變化에 따른 실리카 被着 hematite의 比表面積의 變化와 이들을 hematite를 500°C에서 2時間還元시켜 製造한 鐵粉末의 比表面積의 變化를 BET法으로 測定하여 그 結果를 Fig. 13에 나타내었다. Hematite 粒子와 鐵粉末의 比表面積은 脫水溫度가 상승함에 따라 감소하였다.

Goethite를 熱分解하여 hematite를 生成시킬 때 H₂O가 離脫하고 粒子內의 氣孔이 남아 있게 된다. 熱處理溫度가 낮게 되면 빈자리의 移動도가 감소하여 작은

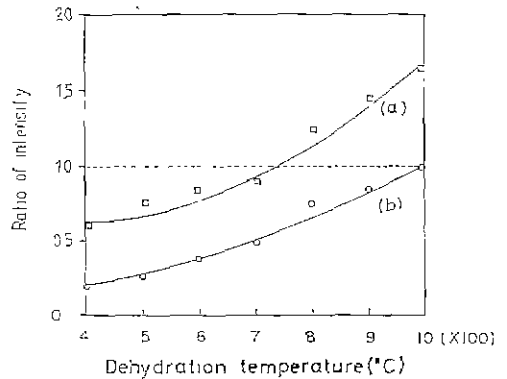


Fig. 11. Change of peak intensity of (104) and (110) in hematite as a function of dehydration temperature.
(a) $I(104)/I(110)$
(b) $I(104)_{\text{dehydration temp.}}/I(104)_{1000^\circ\text{C}}$

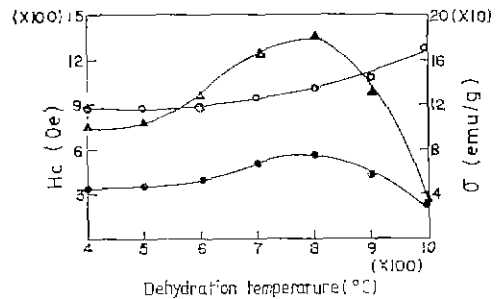


Fig. 12. Variation of magnetic properties of iron powder reduced from hematite at 500°C for 2hrs as a function of dehydration temperature for hematite.
 Δ ; H_c , \odot ; σ_r , \circ ; σ_m

크기의 氣孔이 무수히 殘存하게 된다¹⁸⁾. 따라서, 粉體의 比表面積이 증가하고 磁性粉末에서 表面의 스핀방향과 內部的 스핀방향과 다르기 때문에 表面의 수직 A이 磁化에 參與하지 않게 되므로 磁氣特性 중 飽和磁化는 감소하게 된다¹⁹⁾. 또, 氣孔을 갖는 磁性粉末은 결코기에는 巨磁區 運動을 나타내지만 실제로는 氣孔內에 Lorentz 磁界²⁰⁻²²⁾가 발생하여 氣孔 주변에 磁極이 생기기 이는 保磁力(Hc)을 저하시킨다.

本 研究에서는 脫水溫度가 증가함에 따라 氣孔의 數는 감소하여 比表面積은 감소하였으나, 이때 製造된 鐵粉末의 保磁力는 증가하였고 800°C의 脫水溫度에서는 최대로 되었다. 그 원인은 粒子內의 氣孔이 모두 消滅되고 粒子의 針狀性(Fig. 9(b))이 그대로 維持되어 形

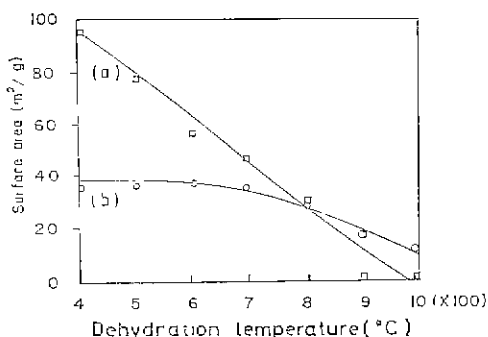


Fig. 13. Change of surface area of hematite and iron powder as a function of dehydration temperature.

(a) hematite (b) iron powder

狀磁氣異方性이 喪失하기 때문이라고 판단된다. 그러나, 800°C 이상의 脫水溫度에서는 保磁力이 감소하였다. 이것은 800°C 이상의 溫度에서 脫水하여 만든 hematite는 結晶子의 成長이 현저하여 形核粒子의 外形이 破壞되고 燒結된 粒子가 生成하므로 이들을 還元하여 製造한 鐵粉末의 針狀性を 喪失하여 形狀磁氣異方性の 效果를 잃어가고 있기 때문이다(Fig. 9. (c)). 한편, 800°C에서 脫水하여 生成한 순수한 hematite를 같은 條件으로 還元시켰을 때 鐵粉末의 磁氣特性은 $H_c : 300 \text{ Oe}$, $\sigma_m : 178 \text{ emu/g}$, $R_s : 0.19$ 이었다. 실리카를 被着한 鐵粉末($H_c : 1325 \text{ Oe}$, $\sigma_m : 138.8 \text{ emu/g}$, $R_s : 0.56$)과는 현저한 磁氣特性 차이를 나타내는 것은 粒子의 針狀性이 완전히 崩壞되었기 때문이며 σ_m 이 큰 값을 나타내는 것은 粒子가 과도하게 成長되어 磁壁이 발생했음에 起因한다고 생각된다.

4. 結 論

1. Goethite에 물유리를 添加하여 反應시키면 실리카의 形態로 被着되며, 被着된 실리카의 量이 증가할수록, 최종 生成物인 鐵粉末의 保磁力은 증가하였으나 磁化는 감소하였다.
2. 순수한 goethite의 脫水에 의하여 生成된 hematite의 粒子形態는 脫水溫度 600°C부터 粒子間 燒結이 일어나기 시작하여 800°C에서는 현저한 燒結이 일어나 粒子의 針狀性이 완전히 崩壞되어 球狀으로 되며 磁氣記錄材料로서 부적합하였다.
3. 실리카被着 goethite는 700°C 이하의 脫水溫度에서 粒子 內的 氣孔이 含有된 hematite가 生成하였으며, 이것을 還元하여 製造한 鐵粉末의 磁氣特性은 비교적 낮은 값을 나타내었다. 800°C의 脫水溫度에서는

粒子 內的 氣孔이 消滅되고 粒子間 燒結이 일어나지 않은 針狀 hematite가 生成하였으며, 이것을 還元하여 製造한 鐵粉末의 磁氣特性은 $H_c : 1325 \text{ Oe}$, $\sigma_m : 138.8 \text{ emu/g}$, $R_s : 0.56$ 으로서 높은 값을 나타내었으며 高密度 磁氣記錄媒體로서 적합함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. G. Bate, "Recent Developments in Magnetic Recording Materials", *J. Appl. Phys.*, **53**(3), 2447(1981)
2. H. Sugihara and Y. Imaoka, "Technical Trends in Tape Recording Fine Particles. A short Review", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 330(1984)
3. M. Kishimoto and M. Amemiya, "Effect of Heat Treatment on Magnetic Properties and Morphology of Iron Particles", *J. Appl. Phys.*, **53**(3), 2570(1982)
4. T. Sacyoshi and M. Amemiya, "Effect of Heat Treatment on Magnetic Properties and Morphology of Iron Particles(2)", *J. Mag. Mag. Mat.*, **12**, 939(1983)
5. Y. Tokuoka et al, "The Formation of Iron Particles and Their Magnetic Properties", p.533, Ferrite Proceeding of the ICFE, Ed. by H. Watanabe et al, Center for Academic Pub., Tokyo (1980)
6. A. R. Corradi, "Influence of Reduction Temperature on Coercivities, Coercivity Factors and Rheological Properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Silica-Coated $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ", *IEEE Trans. Mag.*, **Mag-15**(3), p.1068(1979)
7. 橋本順義, "테이프 用磁氣域粉의 開發—磁性材料 開發への—", *化學工學*, **48**(6), 428(1984)
8. ASTM E 247-71, "Standard Test Method for Silica in Iron Ores and Manganese Ores", part 12, 486(1980)
9. 헬만인이어, "水ガラス性質, 製造と應用", 奥田進譯, p.43, コロナ社 7ed.(1969)
10. L. Leitner, P. Wodisch and F. Hund, "Acicular Ferrimagnetic Iron Oxide Containing Cobalt and Silicon Oxide and its Production", *Brit. Patent*, **1**, 417, 505(1975)
11. G. Alexander, "Silica and me", 井上勝也譯, p.

52. 東京化學同人(1984) N.K. Mitra. et al, "Dehydration-Rehydration Behaviour of Silicic acid Hydrogel in Relation to Temperature of Heat Treatment", *Indian Ceram.*, **23**(12), 236(1981)
13. 申允卿, "定量分析", p. 233, 東明社(1977)
14. J. C. Bailar, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1., p. 1409, Pergamon Press, New York(1976)
15. R. W. G. Wycroff, "Crystal Structure", Vol. 2, 2nd ed., p. 6, Wiley Interscience, New York(1976)
16. T. Yamaguchi and Takahashi, "Origin of Preferential X-ray Line Broadening in Goethite Driven Fe_2O_3 ", *J. Am. Cer. Soc.*, **65**(6), C-83(1982)
17. 坂東尙周, "セラミックス材料技術集成", p. 127, 産業技術 センター(1981)
18. H. Naono and R. Fujiwara, "Micropore Formation Due to Thermal Decomposition of Acicular Microcrystals of $\alpha\text{-FeOOH}$ ", *J. Colloid and Interface Sci.*, **73**(2), 406(1980)
19. 比本達治, "高密度記録の鍵を握る磁性超微粒子", 日本科學と技術, **25**(227), 70(1984)
20. 堀石土生, "磁性粒子粉末", p. 308, 磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術; 総合技術センター(1982)
21. 近角聰信, "強磁性體の物理", p. 17, 裳華房, 8ed. (1970)
22. 岡本祥一. "スピネルの磁氣化學", p. 155, セラミックス化學. セラミックス編集委員會講座小委員會(1982)