

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
H01F 1/00

(45) 공고일자 1989년 10월 05일
(11) 공고번호 89-003867

(21) 출원번호	특1985-0007819	(65) 공개번호	특1986-0003631
(22) 출원일자	1985년 10월 23일	(43) 공개일자	1986년 05월 28일
(30) 우선권 주장	59-224966 1984년 10월 25일 일본(JP)		
(71) 출원인	다이킨 고오교오 가부시끼가이샤 야마다 미노루		
	일본국 오오사카후 오오사카시 기따꾸 우메다 1쵸오메 12-39		
(72) 발명자	오까무라 가즈오		
	일본국 효오고겐 이따미시 나까노기따 1쵸오메 1-34		
	기따무라 이꾸오		
	일본국 교오또후 교오또시 야마시나꾸 오오쓰까 모또야 시끼쵸오 62-9		
	아오미 히데끼		
	일본국 오오사카후 오오사카시 나니와꾸 사이와이쵸오 2쵸오메 3반		
	33-604		
	고야마 사또시		
	일본국 오오사카후 오오사카시 히가시요도가와꾸 즈이꼬 4쵸오메 11반		
	32-503		
	도쿠나가 가쓰시		
	일본국 오오사카후 하비끼노시 다까와시 3쵸오메 5-27		
(74) 대리인	장용식		

심사관 : 윤병삼 (특허공보 제1659호)

(54) 탄화철을 함유하는 침상입자의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

탄화철을 함유하는 침상입자의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 탄화철을 함유하는 침상입자의 제조방법에 관한 것이다.

출원인은 침상 옥시수산화철 또는 침상 산화철을 250 내지 400℃에서 CO 또는 CO와 H₂의 혼합물과 접촉시킴으로써 탄화철을 함유하는 침상 입자가 생성되며, 이들 입자는 화학적으로 안정하고 높은 보자력을 가지며 지기기록용 매체의 자기물질에 유용함을 발견한 것을 토대로 한 특허출원을 하였다. (일본 특허출원 Nos. 171,765/1983, 217, 530/1983, 236, 753/1983 및 10,400/1984).

그러나 이들 출원에서는 필수 출발물질로서의 유해한 CO와 사용과 유리탄소가 생성 침상입자상에 침전되는 문제를 일으킨다. 따라서 더 이상의 조사를 행하였다.

CO 증기에서 가열하는 동안 출발 철화합물의 중량변동을 검사하고 시차 열분석을 하여, 본 발명자는 철화합물이 먼저 낮은 산화도의 화합물로 환원되고 다음에 그의 탄화가 일어나서 우세해짐을 발견하였다.

본 발명의 목적은 CO를 사용하지 않거나 또는 감소된 양으로 CO를 사용하여 탄화철을 포함하는 침상입자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 상기한 목적과 다른 목적은 다음의 설명으로 명백해질 것이다.

본 발명은 (a) 침상 옥시수산화물 또는 침상 산화철을 탄소원자가 없는 환원제가 접촉시키거나 또는 접촉시키지 않는 단계, (b) 위의 (a)의 철화합물을 탄소원자를 함유하는 환원-및-탄화제, 또는 이것의 탄소원자가 없는 환원제와의 혼합물과 접촉시키는 단계로 ((a)에서의 접촉이 행해지지 않을때는 CO를 (b)의 환원-및-탄화제로부터 몰아내는 조건으로) 이루어지는 탄화철을 함유하는 침상입자의 제조방법을 제공한다.

바람직한 침상 옥시수산화철의 예들은 침상 α-FeOOH(침철석), 침상 β-FeOOH(적금석) 및 침상 γ-

FeOOH(인철석)이다. 바람직한 침상 산화철의 예들은 침상 α -Fe₂O₃ (적철광), 침상 γ -Fe₂O₃ (자철광) 및 침상 Fe₃O₄(자철광)이다. 침상 β -FeOOH는 알칼리성 화합물 수용액으로 처리하는 것이 바람직하다.

침상 α -Fe₂O₃ 또는 침상 γ -Fe₂O₃ 는 예를들면, 침상 α -FeOOH, 침상 β -FeOOH 또는 침상 γ -FeOOH를 약 200 내지 약 350°C에서 가열하고 이어서 탈수시킴으로써 제조된 것, 결과 생성물을 약 350 내지 약 900°C에서 더 가열함으로써 결정들을 밀착시켜 제조된 침상 α -Fe₂O₃ 또는 침상 γ -Fe₂O₃ 및 다른 것들중 어느 것도 된다.

상기한 침상 Fe₃O₄는 침상 Fe₃O₄ 또는 침상 옥시수산화철 이외의 산화철을 탄소원자를 포함하는 환원-및-탄화제 또는 탄소원자가 없는 환원제 또는 그의 혼합물과 접촉시킴으로써 제조될 수 있으며 Fe₃O₄는 이들 방법으로 제조된 것에 제한되지는 않는다.

탄소원자를 포함하는 환원-및-탄화제 또는 이것의 탄소원자가 없는 환원제와의 혼합물을 침상 Fe₂O₄ 이외의 침상 옥시수산화철 또는 침상 산화철과 접촉시켜서 침상 Fe₃O₄를 제조할때도 시간조건을 제외하고는 본 발명 방법에서와 같은 접촉조건을 또한 사용할 수 있다.

이 경우에, 형성된 침상 Fe₃O₄는 곧이어 전술한 반응과 같은 조건하에서 기체와 접촉, 유지시킬 수 있어서 어떠한 방해도 없이 본 발명의 원하는 침상입자 물질을 얻게 된다.

출발 침상 옥시수산화철 또는 침상 옥시 산화철은 평균축비에 있어서 보통은 최소 3, 바람직하게는 3 내지 20이고 평균입도(장축)가 보통은 2 μ m까지, 바람직하게는 0.1 내지 2 μ m, 가장 바람직하게는 0.1 내지 1.0 μ m인 것이 될 수 있다. 후에 기술하는 바와같이, 생성된 침상입자는 평균축비 및 평균입도에 있어서 출발물질보다 약간 더 작으나 거의 변하지 않으므로, 본 발명의 침상입자는 일반적으로 바람직하게는 이미 언급한 것과 같은 크기를 갖는다.

본 발명에 따라 침상입자를 제조하는데 사용되는 출발물질이 침상이고 주로 옥시수산화철 또는 산화철로 이루어지는한, 거기에 구리, 마그네슘, 망간 또는 니켈의 산화물 또는 탄산염, 산화규소, 칼륨 염, 나트륨염등과 같은 화합물의 소량을 첨가할 수 있다.

출발 침상 옥시수산화철은 일본 특허출원 No. 217, 530/1983에 명시된 바와같이 그의 표면에 적어도 5의 pH를 갖는 것이 바람직하다.

이 경우에 더 높은 보자력을 갖는 침상입자가 생성된다. 5 이하의 pH를 갖는 출발 옥시수산화철은 알칼리화합물의 수용액(예를들면, 수산화나트륨, 수산화암모늄)과 접촉시킴으로써 pH를 최소한 5로 증가시킨 후에 사용할 수 있다.

또한 알칼리-처리된 침상 산화철도 사용할 수 있다. 출발물질은 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 및 유사 알칼리화합물의 수용액(예를들어서, 적어도 8, 바람직하게는 적어도 10의 pH를 갖는 수용액)과 물질을 접촉시키고, 필요하다면 30분 내지 1시간동안 교반하고, 혼합물을 여과 및 건조시킴으로써 알칼리화합물로 처리할 수 있다.

침상 옥시수산화철 또는 산화철은 예를들면, 코발트염의 수용액(예를들어서, 0.1 내지 10중량%의 묽은 용액)중에 철화합물을 실온에서 교반하거나 또는 가열하여 분산시키고, 분산액을 알칼리성 화합물 수용액의 첨가로 알칼리성이 되게하며 필요하다면 30분 내지 1시간동안 교반하고, 분산액을 여과 및 건조시킴으로써 코발트 화합물로 피복시킬 수 있다.

출발 철화합물은 일본 특허출원 No. 250, 163/1983에 명시된 바와같이 소결-방지제로 피복된 것으로서 사용할 수 있다. 유용한 소결-방지제의 예들은 규소화합물, 알루미늄화합물, 지방족 카르복실산 또는 그의 염, 인화합물, 티탄화합물 등이다.

본 발명에서, 탄소원자를 포함하지 않는 환원제의 전형적인 예들은 H₂, NH₂NH₂등이다.

환원-및-탄화제로서, 다음의 화합물중 적어도 한가지를 사용할 수 있다.

- ① CO
- ② 메탄, 프로판, 부탄, 시클로hex산, 메틸시클로hex산, 아세틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 이소프렌, 도시가스 등과 같은 지방족, 선형 또는 환상, 포화 또는 불포화 탄화수소 등
- ③ 150°C까지의 비점을 갖는 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 등의 알킬화 또는 알케닐화 유도체와 같은 방향족 탄화수소.
- ④ 메탄올, 에탄올, 프로판올, 시클로hex산올 등과 같은 지방족 알코올.
- ⑤ 150°C까지의 비점을 갖는 포름산메틸, 아세트산메틸 및 유사 에스테르와 같은 에스테르.
- ⑥ 150°C까지의 비점을 갖는 저급 알킬 에테르, 비닐 에테르 및 유사 에테르와 같은 알데히드.
- ⑦ 150°C까지의 비점을 갖는 포름알데히드, 아세트알데히드 및 유사 알데히드와 같은 알데히드.
- ⑧ 150°C까지의 비점을 갖는 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 유사 케톤과 같은 케톤.

CO 이외의 특히 바람직한 탄소를 포함하는 환원-및 -탄화제는 1내지 5개의 탄소원자를 갖는 CO₂ OH, HCOCCH₃, 포화 및 불포화 지방족 탄화수소이다.

본 발명에서, 탄소원자를 포함하는 상기한 각종 환원-및-탄화제를 사용할 수 있다. 그러나, 탄소원자를 포함하지 않는 환원제가 (a)에서 출발 철화합물과 접촉되지 않을 때는 (b)의 탄소원자를 포함

하는 환원-및 탄화제로부터 CO를 몰아낸다.

이것은 CO의 단독사용은 배제하나 CO와 CO이외의 환원-및-탄화제의 공동사용은 배제되지 않음을 의미한다.

본 발명의 과정(a)에서, 탄소원자가 없는 환원제는 그대로 희석된 것으로 사용할 수 있다. 희석제의 예들은 N_2 , 아르곤, 헬륨등이다. 희석비는 알맞게 선택하나 바람직하기는 약 1.1 내지 약 10(부피) 배이다.

접촉온도, 접촉시간, 기체 유동속도 및 다른 조건들은 예를들면, 침상 옥시수산화철 또는 침상 산화철의 생성유래, 평균축비, 평균입도 및 비표면적에 의존한다. 바람직한 접촉온도는 약 200 내지 약 700°C, 바람직하게는 약 300 내지 약 400°C이다. 바람직한 접촉시간은 약 0.5 내지 약 6시간이다. 바람직한 기체 유동속도(희석제 제외)는 출발물질의 그램당 약 1 내지 약 1000ml S. T. P/분, 더욱 바람직하게는 약 5 내지 약 500ml S. T. P/분이다. 접촉압력은 특별히 제한되지는 않으나 희석제의 접촉압력을 포함하여 보통 1 내지 2기압이다.

발명의 과정(b)에서, 탄소원자를 함유하는 환원-및-탄화제 또는 이것의 탄소원자를 포함하지 않는 환원제와의 혼합물을 그대로 또는 희석된 것으로 사용할 수 있다. 혼합물을 사용할때, 환원-및-탄화제와 환원제와 혼합비는 알맞게 선택되나 바람직하게는 1/0.05 내지 1/5 부피비이다. 접촉조건도 또한 선택되나 바람직한 접촉온도는 약 250 내지 약 400°C이다. 바람직한 접촉시간은 (a)에서의 접촉이 행해질때 약 0.5 내지 6시간이며 (a)에서의 접촉이 행해지지 않을때는 약 1 내지 12시간이다. 바람직한 기체 유동속도(희석제 제외)는 출발 철화합물 그램당 약 1 내지 약 1000ml S. T. P/분, 더 바람직하게는 약 5 내지 약 500ml S. T. P/분이다. 접촉압력은 특별히 제한되지는 않으나 희석제의 접촉압력을 포함하여 보통 1 내지 2기압이다.

본 발명으로 얻은 입자물질은 전자현미경하에 관찰했을때 일반적으로 균일한 침상입자의 형태이다. 입자는 기본입자로서 존재하고 침상 입자 옥시수산화철 또는 침상 산화철에 출발입자와 같은 침상입자 형태를 갖는다.

본 방법으로 얻은 침상입자는 원소분석에 의해 탄소를 포함하는 것으로 발견되고 X-선 회절패턴에 의해 탄화철을 포함하는 것으로 발견되는데, X-선 회절패턴은 2.28 Å, 2.20 Å, 2.08 Å, 2.05 Å 및 1.92 Å에서 평면간격을 나타낸다. 이러한 패턴은 Fe_5C_2 에 해당한다. 본 물질의 탄화철 성분은 어떤 경우에 공동으로 함께 존재하는 Fe_2C , $Fe_{20}C_9(Fe_{2.2}C)$, Fe_3C , 등과 주로는 Fe_5C_2 로 이루어진다. 탄화철은 $Fe_xC(2 \leq x < 3)$ 로서 나타내는 것이 적합하다.

본 방법으로 제조한 침상입자는 대부분의 경우에 탄화철 이외에 산화철을 포함하는 한편, C, H 및 N의 원소분석값의 탄소의 양이 X-선 회절패턴으로 확인된 탄화철의 화학식으로부터 계산한 것을 보통 초과함을 가리킨다. 과량의 탄소가 철과 결합된 것으로 존재하는지 유리탄소로 존재하는지는 분명하지 않다. 이점에서 본 방법으로 얻은 침상입자 원소상 탄소를 포함할듯 싶다.

본 방법으로 얻은 입자는 그때 기본입자의 그들의 모양에 관하여 평균축비에 있어서 적어도 3인 침상입자를 포함하며 실질적으로 탄화철만으로 또는 탄화철과 산화철 및/또는 원소상 탄소로 구성된다.

본 방법으로 얻은 침상입자의 탄화철 및 산화철 성분은 화학식 Fe_5C_2 및 Fe_3O_4 로 구할수 있는데, 이것은 X-선 회절분석, 원소분석의 결과 및 강열시의 중량증가에 의해 주 탄화철 및 산화철로서 확인된다. 탄화철 함량은 바람직하게도 적어도 20중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 50중량%이다. 산화철 함량은 바람직하게는 70중량%까지, 더 바람직하게는 40중량%까지이다.

본 발명에서, 탄화철은 주성분으로서 Fe_5C_2 를 포함하고 바람직하게는 Fe_5C_2 의 약 80 내지 100중량%를 포함한다.

본 방법에 의해 얻은 침상입자는 출발입자, 즉, 침상 옥시수산화철 또는 침상 산화철보다 평균 축비와 평균입도에 있어서 약간 더 작으나 거의 같다. 따라서, 본 방법으로 제조된 침상입자는 보통은 적어도 3, 바람직하게는 3 내지 20의 평균축비를 갖고 보통은 2 μ m까지, 바람직하게는 0.1 내지 2 μ m, 가장 바람직하게는 0.1 내지 1.0 μ m의 평균입도(장축)를 갖는다.

탄화철을 포함하는 본 발명의 침상입자는 전술한 특징등에서 명백한 바와같이 자기기록용 자기물질로서 유용하나 그의 용도는 여기에 제한되지는 않는다. 예를들면, 침상입자 물질은 CO와 H_2 로부터 저급 지방족탄화수소를 제조하기 위한 촉매로서 사용될수 있다.

본 발명에서는, 침상 옥시수산화철 또는 침상 산화철을 과정(a)에서 탄소를 포함하지 않는 환원제와 접촉시킴으로써 CO의 양을 감소시키는 것이 가능하다. 또한, (a)에서의 접촉이 행해지지 않을때 CO의 사용이 없이 또는 CO 이외의 탄소원자를 포함하는 환원-및-탄화제를 사용함으로써 감소된 양으로 CO를 상용하여 반응을 행하는 것이 가능하다.

(a)에서의 접촉이 행해지지 않는 경우에는, 탄소를 포함하지 않는 환원제를 사용하여 환원에 의해 탄소원자를 포함하는 환원-및-탄화제의 양을 감소시키는 것이 가능하다. 따라서, 형성된 탄소의 양은 감소된다.

발명을 실시예를 참조로 이하에 상세히 기술하기로 한다.

다음의 실시예에서, 이하에 기술한 방법으로 특성들을 구한다.

(1) 자기특성

달리 명시하지 않으면 다음의 방법으로 구한다. 보자력 H_c , 포화자화(σ_s , e.m.u) 및 잔유자화(σ

r, e.m.u)는 충전비 0.2로 홀-효과원소와 시료로 장치된 가우스미터를 사용하여 5kOe의 강도를 가진 자기장에서 측정한다.

(2) C, H 및 N에 대한 원소분석

시료는 야나기모토사(Yanagimoto Mfg. Co., Ltd)제품, MT2 CHN CORDER 야나코(Yanaco)를 사용하여 종래의 방법으로 900℃에서 산소(헬륨 캐리어)를 통과시켜 원소분석시킨다.

(3) 조성의 결정

생성물의 조성은 X-선 회절법, C원소 분석치 그리고 다음의 열처리로부터 결과되는 중량 증가에 의해 구한 산화철 및 탄화철의 화학식으로 부터 계산된다. 계산은 예를들면, Fe_3O_4 가 이 산화물 중량의 1.035배를 갖는 Fe_2O_3 로 변환하는 것과 Fe_5O_2 가 탄화물 중량의 1.317배를 갖는 Fe_2O_3 로 변화되는 것을 토대로 행한다. 중량증가는 종래의 열처리 방법으로, 즉, 백금 도가니에 시료를 넣은 다음 머플 노에서 시료를 600℃에서 공기중에서 1시간동안 가열하고 X-선 회절에 의해 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 존재를 확인한 후 결과되는 중량증가를 측정함으로써 구한다.

좀더 상세히 말하면, Fe_5O_2 , Fe_3O_4 및 원소상 탄소의 비율은 각각 x, y 및 z라 가정하고 탄소 분석치와 중량증가를 각각 A 및 B중량%라고 가정한다. 그때 x, y 및 z값은 다음 식으로 주어진다.

$$x+y+z=100$$

$$1.317x+1.035y=100+B$$

$$z+0.097x=A$$

다음은 실시예의 사용된 출발 철화합물의 특성 또는 생성유래이다.

$\gamma\text{-FeOOH}$	표면 pH 6.5
$\alpha\text{-FeOOH}$	표면 pH 8.0
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	250℃에서 1시간동안 머플 노에서 인철석을 가열함으로써 제조됨.
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1)	600℃에서 1시간동안 머플 노에서 침철석을 가열함으로써 제조됨.
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2)	600℃에서 1시간동안 머플 노에서 인철석을 가열함으로써 제조됨.

[실시예 1]

평균입도(장축)가 $0.6\mu\text{m}$, 평균축비가 10인 침상 침철석 입자 2g을 자기 보우트에 넣고 이것을 관형 노에 집어넣었다. 노내의 공기를 질소로 대체시킨후 입자를 300℃로 가열하고 1000ml/분의 유동속도를 H_2 를 노에 통과시키면서 1시간동안 이 온도를 유지시켰다. 곧이어 입자를 질소증기하에 350℃로 가열하고 1000ml/분의 유동속도로 CO를 노에 통과시키면서 1시간동안 이 온도를 유지시켰다. 그후 입자를 실온에서 냉각시켜 침상의 흑색분말을 얻었다.

생성물의 X-선 회절패턴은 ASTM X-선 분말데이터 화일 20-509상에서 Fe_5C_2 탄화철의 패턴과 일치하였다. 표 2는 생성물의 자기 특성과 조성을 나타낸다.

[실시예 2 내지 17 및 참고 실시예 1]

출발물질을 사용하고 표 1에 나열한 접촉조건으로 실시예 1에서와 같은 방법으로 흑색분말을 제조하였다.

결과를 표 1과 2에 제공하였다.

[표 1]

실 시 예	출 반 물 질			검 육 기 제		검 육 온도 (℃)	검 육 시간 (시간)
	종 류	입 도 (μ m)	속 비	종 류	유 동 속 도 (ml/분)		
1	α -FeOOH	0.6	10	H ₂	100	300	1
				CO	100	350	1
2	α -FeOOH	0.6	10	H ₂	100	300	1
				CO	100	400	0.5
3	α -FeOOH	0.6	10	H ₂	100	300	1
				CH ₄	100	350	1
4	α -FeOOH	0.6	10	H ₂	100	300	1
				C ₃ H ₈	100	300	1
5	α -FeOOH	0.6	10	H ₂	100	300	1
				i-C ₄ H ₁₀	100	300	1
6	α -FeOOH	0.6	10	H ₂	100	300	1
				CH ₃ OH	200	350	1
7	α -FeOOH	0.6	10	H ₂	100	300	1
				C ₃ H ₈	200	350	1
8	α -FeOOH	0.6	10	H ₂	100	300	1
				CH=CH	100	300	1
9	α -FeOOH	0.6	10	H ₂	100	300	1
				이소프렌	100	350	1
10	α -FeOOH	0.6	10	H ₂	100	300	1
				C ₄ H ₈	100	350	1
11	α -FeOOH	0.6	10	H ₂	100	300	1
				다에틸 에테르	100	350	1
12	α -FeOOH	0.6	10	H ₂	100	300	1
				비닐에틸 에테르	100	350	1
13	α -FeOOH	0.6	10	H ₂	100	300	1
				C ₃ H ₈ / CH ₃ OH (1/1)	100	300	2
14	γ -Fe ₂ O ₃	0.4	12	H ₂	200	350	1.5
				C ₃ H ₈	100	350	1
15	γ -Fe ₂ O ₃	0.4	12	H ₂	200	350	1.5
				CH ₂ =CH ₂	100	350	1
16	γ -Fe ₂ O ₃	0.4	12	H ₂	100	350	1.5
				CH ₃ OH	300	350	1.5
17	γ -Fe ₂ O ₃	0.4	12	H ₂	200	350	1.5
				i-C ₃ H ₇ OH	300	350	1.5
참 고 실 시 예 1	γ -Fe ₂ O ₃	0.4	12	H ₂	200	350	1.5

[표 2]

실 시 예	생 상 불		Hc	σ_s	σ_T	σ_T/σ_s	조 성 (중량%)		
	입도(μm)	축 비					Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	C
1	0.5	8	865	74.6	43.3	0.58	0	87	13
2	0.5	9	795	76.5	45.2	0.59	0	80	20
3	0.5	9	930	77.5	47.2	0.61	0	95	5
4	0.5	9	940	78.5	48.6	0.62	0	96	4
5	0.5	9	945	78.3	46.5	0.59	0	97	3
6	0.5	7	935	77.7	46.3	0.59	3	95	2
7	0.5	7	920	78.1	46.5	0.59	4	92	4
8	0.5	7	890	74.2	47.4	0.64	0	90	10
9	0.5	7	895	75.3	41.2	0.55	0	92	8
10	0.5	7	905	78.7	47.6	0.60	0	93	7
11	0.5	8	885	77.4	47.2	0.61	3	90	7
12	0.5	8	910	74.9	48.7	0.65	2	93	5
13	0.5	8	900	76.3	46.1	0.60	3	92	5
14	0.3	10	925	78.7	48.7	0.62	3	95	2
15	0.3	10	880	77.1	47.4	0.61	5	90	5
16	0.3	9	820	76.9	44.4	0.58	12	85	3
17	0.3	11	795	73.1	45.6	0.62	15	82	3
참 고 실시예 1	0.3	11	1153	121.5	73.3	0.60	5	Fe : 95	

[실시예 18]

평균크기(장축) 0.6 μm , 평균축비 10인 침상 침철석 입자 2 g을 자기보우트에 놓은 다음 이것을 관형 노에 집어 넣었다. 노내의 공기를 질소로 대체시킨후, 입자를 350℃로 가열하고 500ml/분의 유동속도로 CH₃ OH를 노에 통과시키면서 3.5시간동안 이 온도로 유지시켰다. 그후 입자를 실온으로 냉각시켜 침상의 흑색분말을 얻었다. 생성물의 X-선 회절패턴은 ASTM X-선 분말데이터 화일 20-509상의 Fe₅C₂ 탄화철의 패턴과 일치하였다. 표 4는 생성물의 자기특성과 조성을 나타낸다.

[실시예 19 내지 29]

출발물질을 사용하고 표 3에 나열한 접촉조건으로 실시예 18에서와 같은 방법으로 흑색분말을 제조하였다. 결과를 표 3 및 4에 제공하였다. 실시예 22에서의 γ -Fe₂O₃는 α -FeOOH를 실란화합물로 처리하고 처리된 화합물을 건조후 200℃에서 탈수시킴으로써 얻었다.

[표 3]

실 시 예	출 발 물 질			접 촉 기 체		접촉온도 (°C)	접촉시간 (시간)
	종 류	입도(μm)	축 비	종 류	유동속도(ml/분)		
18	α -FeOOH	0.6	10	CH ₃ OH	500	350	3.5
19	α -FeOOH	0.6	10	CH ₃ OH	500	360	3.0
20	γ -FeOOH	0.7	9	CH ₃ OH	450	350	3.0
21	β -FeOOH	0.5	10	CH ₃ OH	380	330	3.5
22	γ -Fe ₂ O ₃	0.3	10	CH ₃ OH	350	350	5.0
23	α -FeOOH	0.6	10	CH ₃ OH/CO (1/1)	500	350	3.0
24	α -FeOOH	0.6	10	CH ₃ OH/H ₂ (1/1)	500	350	3.0
25	α -FeOOH	0.6	10	CH ₄ /H ₂ (1/3)	500	350	3.0
26	α -FeOOH	0.6	10	C ₂ H ₄ /H ₂ (1/3)	500	350	3.0
27	α -Fe ₂ O ₃ (1)	0.4	8	CH ₃ OH	500	350	3.0
28	α -Fe ₂ O ₃ (2)	0.4	8	CH ₃ OH	500	350	3.0
29	α -FeOOH	0.6	10	HCOOCH ₃	500	350	3.0

[표 4]

실 시 예	생 성 물		Hc	σ_s	σ_r	σ_r/σ_s	조 성 (중량%)		
	입도(μm)	축 비					Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	C
18	0.5	9	840	77.6	41.3	0.532	3	85	12
19	0.5	9	875	78.1	42.2	0.540	3	87	10
20	0.6	8	850	77.8	43.2	0.555	5	83	12
21	0.4	9	875	81.0	47.1	0.581	6	81	13
22	0.3	9	773	76.5	43.2	0.565	23	62	15
23	0.5	9	785	81.2	45.6	0.562	4	78	18
24	0.5	9	885	79.2	45.6	0.576	4	87	9
25	0.5	9	671	77.4	40.3	0.521	18	74	8
26	0.5	9	658	77.8	42.6	0.548	15	75	10
27	0.4	8	635	74.5	40.9	0.549	30	63	7
28	0.4	8	720	72.6	41.6	0.573	24	71	5
29	0.5	9	860	77.3	43.8	0.567	5	84	11

(57) 청구의 범위**청구항 1**

(a) 침상 옥시수산화물 또는 침상 산화철을 탄소를 포함하지 않는 환원제와 접촉시키거나 또는 접촉시키지 않는 단계와, (b) 상기 (a)의 철화합물을 탄소원자를 포함하는 환원-및-탄화제 또는 이것의 탄소원자를 포함하지 않는 환원제의 혼합물과 접촉시키는 단계로 ((a)에서의 접촉이 행해지지 않을 때는 CO를 (b)의 환원-및-탄화제로부터 몰아내는 것을 조건으로) 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄화철을 함유하는 침상입자의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 옥시수산화철 또는 산화철은 α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, α -Fe₂O₃, 또는 γ -Fe₂O₃인 것을 특징으로 하는 탄화철 함유 침상입자의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 침상 옥시수산화물 또는 침상 산화철을 200 내지 700℃에서 탄소원자를 포함하지 않는 환원제와 접촉시키고 더 나아가서 상기의 철화합물을 250 내지 400℃에서 탄소원자를 함유하는 환원-밋-탄화제 또는 이것의 탄소원자를 함유하지 않는 환원제의 혼합물과 접촉시키는 것을 특징으로 하는 탄화철함유 침상입자의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 탄소원자를 포함하지 않는 환원제는 H_2 인 것을 특징으로 하는 탄화철함유 침상입자의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 탄소원자는 포함하지 않는 환원제는 H_2 이고 탄소원자를 포함하는 환원-밋-탄화제는 CO 또는 CO와 H_2 의 혼합물인 것을 특징으로 하는 탄화철함유 침상입자의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, (a)에서의 접촉이 행해지지 않고 (b)에서의 접촉은 250 내지 400℃에서 행해지는 것을 특징으로 하는 탄화철함유 침상입자의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 탄소원자를 포함하는 환원-밋-탄화제는 1 내지 5개의 탄소원자를 갖는 $CH_3 OH$, $HCOOH$, 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소인 것을 특징으로 하는 탄화철함유 침상입자의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 탄소원자를 포함하지 않는 환원제는 H_2 이고, 탄소원자를 포함하는 환원-밋-탄화제는 1 내지 5개의 탄소원자를 갖는 $CH_3 OH$, $HCOOH$, 포화 또는 불포화 지방족 탄화수소인 것을 특징으로 하는 탄화철함유 침상입자의 제조방법.