

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7561557号
(P7561557)

(45)発行日 令和6年10月4日(2024.10.4)

(24)登録日 令和6年9月26日(2024.9.26)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 F	1/11 (2006.01)	H 0 1 F	1/11
C 0 1 G	49/00 (2006.01)	C 0 1 G	49/00 A
C 0 1 G	49/06 (2006.01)	C 0 1 G	49/00 E
C 0 1 G	51/00 (2006.01)	C 0 1 G	49/00 F
G 1 1 B	5/706(2006.01)	C 0 1 G	49/06 Z
請求項の数 13 (全40頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2020-162736(P2020-162736)	(73)特許権者	506334182
(22)出願日	令和2年9月28日(2020.9.28)		D O W Aエレクトロニクス株式会社
(65)公開番号	特開2021-54710(P2021-54710A)		東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号
(43)公開日	令和3年4月8日(2021.4.8)	(74)代理人	100129470
審査請求日	令和5年7月28日(2023.7.28)		弁理士 小松 高
(31)優先権主張番号	特願2019-181071(P2019-181071)	(72)発明者	宮本 靖人
(32)優先日	令和1年9月30日(2019.9.30)		東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	D O W Aエレクトロニクス株式会社内
		(72)発明者	山我 和裕
			東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号
		(72)発明者	D O W Aエレクトロニクス株式会社内
			峯山 裕貴
			東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号
			D O W Aエレクトロニクス株式会社内
		審査官	秋山 直人
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鉄系酸化物磁性粉およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透過電子顕微鏡で測定した平均粒子径が 1 0 n m 以上 2 0 n m 以下であり、粒子径が 8 n m 以下の粒子の個数割合が 5 % 以下、粒子径が 2 0 n m 以上の粒子の個数割合が 2 5 % 以下であり、透過電子顕微鏡で観察される粒子の平均円形度が 0 . 9 5 5 以上である、ε 酸化鉄または F e サイトの一部が他の金属元素で置換された ε 酸化鉄の粒子からなる鉄系酸化物磁性粉。

【請求項 2】

前記の ε 酸化鉄または F e サイトの一部が他の金属元素で置換された ε 酸化鉄の粒子の透過電子顕微鏡で測定した粒子径の変動係数が 2 0 % 以上 3 0 % 以下である、請求項 1 に記載の鉄系酸化物磁性粉。

【請求項 3】

前記の F e サイトの一部を置換する金属元素が G a 、 C o および T i の 1 種または 2 種以上である、請求項 1 または 2 に記載の鉄系酸化物磁性粉。

【請求項 4】

前記の F e サイトの一部を置換する金属元素が G a 、 C o 、 T i 、 N i 、 M n 、 C r 、 N d 、 D y および G d の 1 種または 2 種以上である、請求項 1 に記載の鉄系酸化物磁性粉。

【請求項 5】

透過電子顕微鏡で測定した平均粒子径が 1 0 n m 以上 2 0 n m 以下であり、ε 酸化鉄または F e サイトの一部が他の金属元素で置換された ε 酸化鉄の粒子からなる鉄系酸化物磁

性粉の製造方法であって、

3 価の鉄イオン、または、3 価の鉄イオンおよび前記の F e サイトの一部を置換する金属元素のイオンを含む水溶液（以下、原料溶液と呼称する）と、前記の原料溶液を中和するためのアルカリ水溶液を調製する原料溶液調製工程と、

前記の原料溶液および前記のアルカリ水溶液のそれぞれを、反応系に連続的または間歇的に添加して混合し、反応系の p H を 1.0 以上 3.0 以下とする第一の中和工程と、

前記の第一の中和工程後の水溶液にヒドロキシカルボン酸を添加する工程と、

前記のヒドロキシカルボン酸を添加した水溶液にアルカリを添加して p H を 7.0 以上 10.0 以下まで中和し、オキシ水酸化鉄または置換金属元素含有オキシ水酸化鉄の析出物を含むスラリーを得る第二の中和工程と、

前記のオキシ水酸化鉄または置換金属元素含有オキシ水酸化鉄を含むスラリーに加水分解基を有するシリコン化合物を添加し、前記のオキシ水酸化鉄または置換金属元素含有オキシ水酸化鉄にシリコン化合物の加水分解生成物を被覆する工程と、

前記のシリコン化合物の加水分解生成物を被覆したオキシ水酸化鉄または置換金属元素含有オキシ水酸化鉄を加熱し、シリコン酸化物を被覆した ε 酸化鉄または F e サイトの一部が他の金属元素で置換された ε 酸化鉄とする工程と、
を含む、請求項 1 に記載の鉄系酸化物磁性粉の製造方法。

【請求項 6】

前記の第一の中和工程が、3 価の鉄イオンおよび前記の F e サイトの一部を置換する金属元素のイオンを含まない反応系に、前記の原料溶液、および、原料溶液に含まれている酸根の量の和に対して 0.4 当量以上 0.9 当量以下のアルカリを含む前記のアルカリ水溶液のそれぞれを、反応系に連続的または間歇的に添加して混合し、反応系の p H を 1.0 以上 3.0 以下とするものである、請求項 5 に記載の鉄系酸化物磁性粉の製造方法。

【請求項 7】

前記の第一の中和工程が、3 価の鉄イオン、または、3 価の鉄イオンおよび前記の F e サイトの一部を置換する金属元素のイオンを予め含む反応系に、前記の原料溶液および前記のアルカリ水溶液のそれぞれを連続的または間歇的に添加するに当たり、反応系に予め含まれる 3 価の鉄イオンおよび F e サイトの一部を置換する金属元素のイオンの量を、当該 3 価の鉄イオンおよび F e サイトの一部を置換する金属元素のイオンの量と反応系に添加される原料溶液に含まれる 3 価の鉄イオンおよび F e サイトの一部を置換する金属元素のイオンの量との和の 50 モル % 以下とし、前記の原料溶液、および、原料溶液に含まれている酸根の量の和に対して 0.4 当量以上 1.8 当量以下のアルカリを含む前記のアルカリ水溶液のそれぞれを、反応系に連続的または間歇的に添加して混合し、反応系の p H を 1.0 以上 3.0 以下とするものである、請求項 4 に記載の鉄系酸化物磁性粉の製造方法。

【請求項 8】

前記の第一の中和工程において、前記原料溶液および前記アルカリ水溶液の添加速度を調整し、前記の原料溶液に含まれている酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量を、工程を通じて 0.4 当量以上 0.9 当量以下の範囲に維持する、請求項 6 に記載の鉄系酸化物磁性粉の製造方法。

【請求項 9】

前記第一の中和工程において、前記原料溶液および前記アルカリ水溶液を 10 min 以上の時間をかけて添加する、請求項 5 に記載の鉄系酸化物磁性粉の製造方法。

【請求項 10】

前記の第二の中和工程で得られたオキシ水酸化鉄または置換金属元素含有オキシ水酸化鉄を含むスラリーの動的光散乱式粒度分布測定装置により測定された平均径が 300 nm 以下である、請求項 5 に記載の鉄系酸化物磁性粉の製造方法。

【請求項 11】

前記の原料溶液に含まれる 3 価の鉄イオンの供給源として、塩化鉄 (III) を用いる、請求項 5 に記載の鉄系酸化物磁性粉の製造方法。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

前記の原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量を、前記第一の中和工程を通して0.6当量以上0.9当量以下とする、請求項6に記載の鉄系酸化物磁性粉の製造方法。

【請求項13】

前記の原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量を、前記第一の中和工程を通して0.4当量以上1.8当量以下とする、請求項7に記載の鉄系酸化物磁性粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高密度磁気記録媒体、電波吸収体等に好適な鉄系酸化物磁性粉、特に、粒子の平均粒子径がナノメートルオーダーの磁性粉およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ϵ - Fe_2O_3 は酸化鉄の中でも極めて稀な相であるが、室温において、ナノメートルオーダーのサイズの粒子が 20 kOe ($1.59 \times 10^6\text{ A/m}$)程度の巨大な保磁力(H_c)を示すため、 ϵ - Fe_2O_3 を単相で合成する製造方法の検討が従来よりなされてきている(特許文献1)。また、 ϵ - Fe_2O_3 を磁気記録媒体に用いた場合、現時点ではそれに対応する、高レベルの飽和磁束密度を有する磁気ヘッド用の材料が存在しないため、 ϵ - Fe_2O_3 の Fe サイトの一部を Al 、 Ga 、 In 等の3価の金属で置換することにより、保磁力を調整することも行われており、保磁力と電波吸収特性の関係も調べられている(特許文献2)。

【0003】

一方、磁気記録の分野では、再生信号レベルと粒子性ノイズの比(C/N 比: $\text{Carrier to Noise Ratio}$)の高い磁気記録媒体の開発が行われており、記録の高密度化のために、磁気記録層を構成する磁性粒子の微細化が求められている。しかし、一般に、磁性粒子の微細化はその耐環境安定性、熱安定性の劣化を招き易く、使用もしくは保存環境下における磁性粒子の磁気特性低下が懸念されるので、 ϵ - Fe_2O_3 の Fe サイトの一部を、耐熱性に優れた他の金属で置換することにより、一般式 ϵ - $\text{A}_x\text{B}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_3$ または ϵ - $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{Fe}_{2-x-y-z}\text{O}_3$ (ここで A は Co 、 Ni 、 Mn 、 Zn 等の2価の金属元素、 B は Ti 等の4価の金属元素、 C は In 、 Ga 、 Al 等の3価の金属元素)で表される、粒子サイズを低下させ、保磁力を可変とするとともに、耐環境安定性、熱安定性にも優れた各種の ϵ - Fe_2O_3 の一部置換体が開発されている(特許文献3)。

【0004】

ϵ - Fe_2O_3 はナノメートルオーダーのサイズで安定相として得られるため、その製造には特殊な方法を必要とする。上述の特許文献1~3には、液相法で生成したオキシ水酸化鉄の微細結晶を前駆体として用い、その前駆体にゾル-ゲル法によりシリコン酸化物を被覆した後に熱処理する ϵ - Fe_2O_3 の製造方法が開示されており、液相法としては反応媒体として有機溶媒を用いる逆ミセル法と、反応媒体として水溶液のみを用いる方法がそれぞれ開示されている。しかし、これらの方法により得られた ϵ - Fe_2O_3 または ϵ - Fe_2O_3 の一部置換体は、磁氣的性質にバラつきがあるため、熱処理後にシリコン酸化物被覆を除去し、分級処理を行うことによりそれらの磁気特性を改善することが提案されている。

【0005】

上述の特許文献1~3に開示された従来の製造方法により製造された ϵ - Fe_2O_3 もしくは Fe を一部置換した ϵ タイプの鉄系酸化物は、優れた磁気特性を有するものであるが、製造条件によっては、保磁力分布にバラつきが観察される場合があった。この保磁力分布のバラつきという課題に対し特許文献4においては、置換金属元素を含む ϵ タイプの鉄系酸化物磁性粒子粉の製造方法として、3価の鉄イオンと Fe サイトを一部置換する金属 M のイオンを含む水溶液にアルカリを加えて pH を $\text{pH}1.0$ 以上 3.0 以下まで中和し

10

20

30

40

50

た後、ヒドロキシカルボン酸 D を、3 価の鉄イオン量に対するモル比 D / Fe もしくは 3 価の鉄イオンと置換金属 M のイオンを合わせた量に対するモル比 $(D / (Fe + M))$ で 0.125 以上 1.0 以下の量を添加し、さらにアルカリを添加して pH を pH 7.0 以上 10.0 以下まで中和し、生成した置換金属元素を含むオキシ水酸化鉄にシリコン酸化物を被覆して加熱する、置換金属元素を含む ε タイプの鉄系酸化物磁性粒子粉の製造方法が開示されている。分子内に OH 基を有するカルボン酸であるヒドロキシカルボン酸は、反応溶液中に溶解している 3 価の鉄イオンと錯体を形成して、次工程でさらにアルカリを添加した際の鉄の水酸化物形成反応を遅延させ、結果として生成するオキシ水酸化鉄を含む前駆体微粒子の平均粒子径の分布を狭くする効果を奏するとされている。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0006】

【文献】特開 2008 - 174405 号公報

【文献】国際公開第 2008 / 029861 号

【文献】国際公開第 2008 / 149785 号

【文献】特開 2017 - 024981 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献 4 に開示された製造方法により製造された、置換金属元素を含む ε タイプの鉄系酸化物磁性粉は、粒度分布が狭く、かつ、磁気記録特性に寄与しない微細粒子の含有量が少なく、その結果として保磁力分布が狭い点で優れたものであったが、磁気記録媒体の高記録密度化のためにはいまだ改良の余地があった。

20

ε タイプの鉄系酸化物磁性粉を磁気記録媒体に適用するにあたっては、単に平均粒子径を制御するだけではなく、粒子径が平均値からかけ離れた微細な粒子や粗大な粒子の存在割合ができるだけ少なくすることが望ましい。微細な粒子の存在は、たとえ当該磁性粉に占める体積割合が少なくても磁気記録媒体の電磁変換特性 SNR におけるノイズ増の要因となる。また、粗大な粒子は保磁力が高すぎて、磁気ヘッドにより書き込みができない粒子であり、その存在割合が多いと磁気記録密度の低下の要因となる。特許文献 4 に開示された製造方法により製造された置換金属元素を含む ε タイプの鉄系酸化物磁性粉は、前記の微細粒子および粗大粒子の含有量が十分に低減されたものとは言えず、磁気記録媒体の高記録密度化のためにはいまだ問題点があった。

30

【0008】

また、特許文献 4 に開示された製造方法により製造された、置換金属元素を含む ε タイプの鉄系酸化物磁性粉は、粒子形状がいびつであるという問題点もあった。粒子形状がいびつな場合、磁気記録媒体を製造時に粒子を磁場配向させる際に、粒子の凹凸部同士が干渉して粒子の配向を妨げることがあるため、粒子形状はできるだけ真球に近い形状であることが望ましい。

【0009】

以上の問題点に鑑み、本発明においては、微細粒子および粗大粒子の含有量が十分に低減され、かつ粒子形状が真球に近く磁気記録媒体用途に適した、Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ε 酸化鉄の粒子からなる鉄系酸化物磁性粉、および、鉄系酸化物磁性粉の製造方法が提供される。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記の課題を解決するために、本発明においては、

(1) 透過電子顕微鏡で測定した平均粒子径が 10 nm 以上 20 nm 以下であり、粒子径が 8 nm 以下の粒子の個数割合が 5 % 以下、粒子径が 20 nm 以上の粒子の個数割合が 25 % 以下であり、透過電子顕微鏡で観察される粒子の平均円形度が 0.955 以上である、Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ε 酸化鉄の粒子からなる鉄系酸化物磁性

50

粉が提供される。

(2) 前記の Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粒子の透過電子顕微鏡で測定した粒子径の変動係数は、20%以上30%以下であることが好ましい。

(3) また、前記の Fe サイトの一部を置換する金属元素は、Ga、Co および Ti の1種または2種以上であることが好ましい。

(4) 前記の Fe サイトの一部を置換する金属元素が Ga、Co、Ti、Ni、Mn、Cr、Nd、Dy および Gd の1種または2種以上であっても構わない。

【0011】

本発明においてはさらに、

(5) 透過電子顕微鏡で測定した平均粒子径が10nm以上20nm以下であり、 ϵ 酸化鉄または Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粒子からなる鉄系酸化物磁性粉の製造方法であって、

10

3価の鉄イオン、または、3価の鉄イオンおよび前記の Fe サイトの一部を置換する金属元素のイオンを含む水溶液（以下、原料溶液と呼称する）と、前記の原料溶液を中和するためのアルカリ水溶液を調製する原料溶液調製工程と、

前記の原料溶液および前記のアルカリ水溶液のそれぞれを、反応系に連続的または間歇的に添加して混合し、反応系の pH を1.0以上3.0以下とする第一の中和工程と、

前記の第一の中和工程後の水溶液にヒドロキシカルボン酸を添加する工程と、

前記のヒドロキシカルボン酸を添加した水溶液にアルカリを添加して pH を7.0以上10.0以下まで中和し、オキシ水酸化鉄または置換金属元素含有オキシ水酸化鉄の析出物を含むスラリーを得る第二の中和工程と、

20

前記のオキシ水酸化鉄または置換金属元素含有オキシ水酸化鉄を含むスラリーに加水分解基を有するシリコン化合物を添加し、前記のオキシ水酸化鉄または置換金属元素含有オキシ水酸化鉄にシリコン化合物の加水分解生成物を被覆する工程と、

前記のシリコン化合物の加水分解生成物を被覆したオキシ水酸化鉄または置換金属元素含有オキシ水酸化鉄を加熱し、シリコン化合物を被覆した ϵ 酸化鉄または Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄とする工程と、を含む、鉄系酸化物磁性粉の製造方法が提供される。

(6) 前記の(5)項に記載の第一の中和工程は、3価の鉄イオンおよび前記の Fe サイトの一部を置換する金属元素のイオンを含まない反応系に、前記の原料溶液、および、原料溶液に含まれている酸根の量の和に対して0.4当量以上0.9当量以下のアルカリを含む前記のアルカリ水溶液のそれぞれを、反応系に連続的または間歇的に添加して混合し、反応系の pH を1.0以上3.0以下とするものであることが好ましい。

30

(7) 前記の(5)項に記載の第一の中和工程は、3価の鉄イオン、または、3価の鉄イオンおよび前記の Fe サイトの一部を置換する金属元素のイオンを予め含む反応系に、前記の原料溶液および前記のアルカリ水溶液のそれぞれを連続的または間歇的に添加するに当たり、反応系に予め含まれる3価の鉄イオンおよび Fe サイトの一部を置換する金属元素のイオンの量を、当該3価の鉄イオンおよび Fe サイトの一部を置換する金属元素のイオンの量と反応系に添加される原料溶液に含まれる3価の鉄イオンおよび Fe サイトの一部を置換する金属元素のイオンの量との和の50モル%以下とし、前記の原料溶液、および、原料溶液に含まれている酸根の量の和に対して0.4当量以上1.8当量以下のアルカリを含む前記のアルカリ水溶液のそれぞれを、反応系に連続的または間歇的に添加して混合し、反応系の pH を1.0以上3.0以下とするものであっても良い。

40

(8) 前記の(6)項の第一の中和工程においては、前記原料溶液および前記アルカリ水溶液の添加速度を調整し、前記の原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対する前記のアルカリ水溶液の添加量の積算量を、工程を通じて0.4当量以上0.9当量以下の範囲に維持することが好ましい。

(9) 前記の(5)項の第一の中和工程においては、前記原料溶液および前記アルカリ水溶液を10min以上の時間をかけて添加することが好ましい。

(10) 前記の(5)項の第二の中和工程で得られた、オキシ水酸化鉄または置換金属

50

元素含有オキシ水酸化鉄を含むスラリーの動的光散乱式粒度分布測定装置により測定された平均径は300nm以下であることが好ましい。

(11) 前記の(5)項の原料溶液に含まれる3価の鉄イオンの供給源としては、塩化鉄(III)を用いることが好ましい。

(12) 前記の(6)項の原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量は、前記第一の中和工程を通して0.6当量以上0.9当量以下とすることが好ましい。

(13) 前記の(7)項の原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量は、前記第一の中和工程を通して0.4当量以上1.8当量以下とすることが好ましい。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明の製造方法を用いることにより、磁気記録特性向上に寄与しない微細粒子および粗大粒子の含有量が十分に低減され、かつ粒子形状が真球に近く、磁気記録媒体用途に適した、鉄系酸化物磁性粉を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例1において得られた鉄系酸化物磁性粉のTEM写真である。

【図2】実施例1において得られた置換元素を含むオキシ水酸化鉄結晶のTEM写真である。

20

【図3】比較例1において得られた置換元素を含むオキシ水酸化鉄結晶のTEM写真である。

【図4】比較例1において得られた鉄系酸化物磁性粉のTEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

〔鉄系酸化物磁性粉〕

本発明により得られる鉄系酸化物磁性粉は、 ϵ 酸化鉄の粒子、または、Feサイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粒子(以下、置換型 ϵ 酸化鉄粒子と呼ぶ場合がある。)からなるものである。当該磁性粉は、製造上不可避免的な異相(例えば、 α -Fe₂O₃のFeサイトの一部が他の金属元素で置換されたもの)を含む場合がある。当該磁性粉がFeサイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粒子からなるものであることは、X線回折法(XRD)、高速電子回折法(HED)等を用いて確認することが可能である。

30

【0015】

本発明の製造方法により製造が可能な置換型 ϵ 酸化鉄粒子については、以下が挙げられる。

一般式 ϵ -C_zFe_{2-z}O₃(ここでCはIn、Ga、Al、Cr、Nd、Dy、Gdから選択される1種以上の3価の金属元素)で表されるもの。

一般式 ϵ -A_xB_yFe_{2-x-y}O₃(ここでAはCo、Ni、Mn、Znから選択される1種以上の2価の金属元素、BはTi、Snから選択される1種以上の4価の金属元素)で表されるもの。

40

一般式 ϵ -A_xC_zFe_{2-x-z}O₃(ここでAはCo、Ni、Mn、Znから選択される1種以上の2価の金属元素、CはIn、Ga、Al、Cr、Nd、Dy、Gdから選択される1種以上の3価の金属元素)で表されるもの。

一般式 ϵ -B_yC_zFe_{2-y-z}O₃(ここでBはTi、Snから選択される1種以上の4価の金属元素、CはIn、Ga、Al、Cr、Nd、Dy、Gdから選択される1種以上の3価の金属元素)で表されるもの。

一般式 ϵ -A_xB_yC_zFe_{2-x-y-z}O₃(ここでAはCo、Ni、Mn、Znから選択される1種以上の2価の金属元素、BはTi、Snから選択される1種以上の4価の金属元素、CはIn、Ga、Al、Cr、Nd、Dy、Gdから選択される1種以上の3

50

価の金属元素)で表されるもの。

前記のFeサイトの一部を置換する金属元素は、磁気的特性と熱的安定性のバランスの観点から、Ga、CoおよびTiの1種または2種以上であることが好ましい。また、置換元素としてGa、CoおよびTiに加え、さらにNi、Mn、Cr、Nd、DyおよびGdの1種または2種以上を用いることができる。

【0016】

[粒子径]

本発明の鉄系酸化物磁性粉を構成する ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子は、透過電子顕微鏡で測定した平均粒子径(以下、TEM平均粒子径と呼ぶことがある。)が10nm以上20nm以下であることが好ましい。TEM平均粒子径が20nm以下であると、鉄系酸化物磁性粉を磁気記録媒体に用いた際の電磁変換特性を向上させることができる。TEM平均粒子径は、好ましくは17nm以下である。 ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子のTEM平均粒子径が小さくなると、磁気特性向上に寄与しない微細粒子の存在割合が増大し、磁性粉単位質量当たりの磁気特性が劣化するので、TEM平均粒子径は10nm以上であることが好ましい。

10

【0017】

本発明の鉄系酸化物磁性粉は、 ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子について、透過型電子顕微鏡で測定した粒子径(以下、TEM粒子径と呼ぶことがある)が8nm以下の粒子の個数割合が5%以下、TEM粒子径が20nm以上の粒子の個数割合が25%以下であることを特徴とする。

20

TEM粒子径が8nm以下の ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子は、保磁力が低いため、磁気記録媒体中に存在しても磁気記録に寄与しない粒子であり、逆に、磁気記録媒体の電磁変換特性においてノイズ成分の増加に繋がる可能性のある粒子である。したがって、 ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子において、TEM粒子径8nm以下粒子の個数割合はできるだけ少ないことが好ましい。本発明の鉄系酸化物磁性粉は、TEM粒子径8nm以下粒子の個数割合が5%以下であるため、鉄系酸化物磁性粉を磁気記録媒体に用いた際の電磁変換特性におけるノイズ成分量を、従来の鉄系酸化物磁性粉を用いた場合よりも低減させることができる。

また、TEM平均粒子径が10nm以上20nm以下である ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子からなる鉄系酸化物磁性粉において、TEM粒子径が20nm以上の ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子は、平均的な粒子径を持つ粒子よりも保磁力が大きいいため、磁気記録媒体中に存在しても磁気ヘッドにより磁気記録を書き込むことができず、やはり磁気記録に寄与しない粒子なので、当該媒体の磁気記録密度の低下に繋がる可能性のある粒子である。そのため、この20nm以上粒子の個数割合も少ないことが好ましい。本発明の鉄系酸化物磁性粉は、TEM粒子径20nm以上粒子の個数割合が25%以下であるため、鉄系酸化物磁性粉を磁気記録媒体に用いた際の磁気記録密度を、従来の鉄系酸化物磁性粉を用いた場合よりも向上させることができる。

30

【0018】

本発明の鉄系酸化物磁性粉は、当該磁性粉を構成する ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子について、粒子径の変動係数が20%以上30%以下であることが好ましい。粒子径の変動係数を20%以上30%以下とすることは、鉄系酸化物磁性粉を磁気記録媒体に用いた際の電磁変換特性の向上のために有利に働く。

40

【0019】

[平均円形度]

本発明においては、 ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子の粒子形状を、以下に定義する透過型電子顕微鏡で観察される粒子の平均円形度で評価する。円形度とは、ある粒子の形状がどれだけ真球に近いのかを評価する概念であり、その粒子の投影面積と 4π の積を、その粒子の投影像の周囲長の2乗で除した数値を指し、0~1の値を取る。真円の場合には、円形度は1である。円形度の測定方法については後述するが、置換型 ϵ 酸化鉄粒子につき、円形度を測定する粒子の個数を増加し、その平均値を算出することにより、 ϵ

50

酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子の真球からの変位を評価することができる。

本発明の鉄系酸化物磁性粉を構成する ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子は、透過電子顕微鏡で観察される粒子の平均円形度が 0.955 以上であることが好ましい。粒子の平均円形度が 0.955 以上であると、 ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子を外部磁場により配向させて磁気記録媒体を製造する際に、当該置換型 ϵ 酸化鉄粒子が配向しやすくなるので、結果として磁気記録媒体の磁気記録密度を向上させることができる。透過電子顕微鏡で観察される粒子の平均円形度は、0.96 以上であることがより好ましい。

【0020】

[鉄系酸化物磁性粉の製造方法]

本発明の鉄系酸化物磁性粉の製造方法においては、 ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子の前駆体となる前駆体粒子が、従来の公知の製造方法により得られる前駆体粒子と比較して、粒子径が大きく、かつ分散性が良いものであることを特徴とする。本発明者等は、特許文献4に開示される前駆体粒子の生成工程においては、粒子径 1 nm 以下の非常に微細な前駆体粒子が生成しており、その前駆体粒子同士が数十 nm オーダーに凝集した状態でシリコン化合物を被覆した後に焼成工程に供され、結果として 10 ~ 30 nm 程度の平均粒子径をもつ鉄系酸化物粒子が形成されていたと推定している。特許文献4に開示された製造方法においては、前駆体粒子の凝集の程度を任意に制御することは困難であり、結果的として粒子径の分布が広い鉄系酸化物磁性粉しか得られなかったものと考えられる。本発明の製造方法においては、前駆体粒子の製造方法を改良することにより、粒子径が大きくかつ分散性が良好な前駆体粒子が得られており、そのような前駆体を用いることにより、平均粒子径より微細な粒子や粗大な鉄系酸化物粒子の生成割合を減らし、かつ、粒子形状がより真球に近い ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子が得られるものと考えている。

【0021】

[出発物質]

本発明の鉄系酸化物磁性粉の製造方法においては、鉄系酸化物磁性粒子粉の出発物質として3価の鉄イオン、または、3価の鉄イオンおよび最終的に ϵ 酸化鉄粒子の Fe サイトを置換する金属元素の金属イオンを含む酸性の水溶液（原料溶液）を用いる。なお、本明細書において酸性とは、pH が7以下であることを指す。これらの鉄イオンもしくは置換元素の金属イオンの供給源としては、入手の容易さおよび価格の面から、硝酸塩、硫酸塩、塩化物のような水溶性の無機酸塩を用いることができる。最終的に ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子を得るためには、前駆体として β -FeOOH を経由することが好ましく、前駆体の結晶構造として β -FeOOH を得るうえでハロゲンイオンが必要であるため、例示した鉄塩の中では塩化鉄(III)を用いることが好ましい。硝酸塩、硫酸塩を用いる場合には、塩酸、弗酸などを用いてハロゲンイオンを添加することにより、目的とする前駆体を得ることができる。

本発明の製造方法においては、原料溶液調製工程において、前記の原料溶液と後述する第一の中和工程において当該原料溶液の中和に使用するアルカリの水溶液とを予め調製しておく。原料溶液を中和するためのアルカリとしては、アルカリ金属またはアルカリ土類の水酸化物、アンモニア水、炭酸水素アンモニウムなどのアンモニウム塩のいずれであっても良いが、最終的に熱処理して ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子とした時に不純物が残りにくいアンモニア水や炭酸水素アンモニウムを用いることが好ましい。

【0022】

[第一の中和工程]

本発明の鉄系酸化物磁性粉の製造方法において最も重要な技術的特徴は、第一の中和工程において、前工程で得られた原料溶液およびそれを中和するためのアルカリ水溶液を反応系にそれぞれ添加することである。なお、反応系については後述する。

従来の水溶液系を用いた ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子からなる鉄系酸化物磁性粉の製造方法においては、通常、反応に用いる原料溶液の全量にアルカリ水溶液を連続的に添加している。その場合、アルカリ水溶液の添加後反応系が均一混合状態になるまで

にタイムラグが発生し、反応系内において金属イオンと OH^- イオンの組成比に局所的な揺らぎが発生するため、中和反応により生成する前述の前駆体の発生頻度および粒径が局所的に変化し、前駆体粒子の凝集の程度を制御することが困難であったと推定される。

それに対し、本発明の製造方法における第一の中和工程においては、添加する原料溶液およびアルカリ水溶液の濃度、および、それらの反応系への添加速度を任意に変化させることができるため、反応系内において金属イオンと OH^- イオンの組成比をより均一に制御することが可能となり、粒径が大きくかつ分散性が良好な前駆体粒子が得られ、結果として粒子径分布の狭い鉄系酸化物磁性粉が得られことになる。

【0023】

本発明の製造方法の第一の中和工程においては、前工程で得られた原料溶液およびアルカリ水溶液を反応系に、連続的または間歇的に添加して混合し、反応系の pH を1.0以上3.0以下とする。原料溶液およびアルカリ水溶液を混合した水溶液中では、詳細な結晶構造は不明であるが、3価の鉄または置換金属元素のオキシ水酸化物、3価の鉄または置換金属元素の水酸化物、またはこれらの混合物の極微小粒子が生成し、コロイド溶液を形成しているものと考えられる。本発明の製造方法においては、反応系における金属イオンと OH^- イオンの組成比が厳密に制御可能なため、それらのコロイド粒子の生成状態を所望の状態に制御することが可能になる。

本明細書において、反応系とは、原料溶液とアルカリ水溶液が混合され、中和反応が起こる反応溶液を指す。

本発明の第一の実施形態においては、第一の中和工程は典型的には、3価の鉄イオンおよび前記のFeサイトの一部を置換する金属元素のイオンを含まない反応系である純水中に原料溶液とアルカリ水溶液とを同時に添加することによって開始される。その場合、最初期の反応系は純水であり、原料溶液およびアルカリ水溶液の添加開始後の反応系は、純水、原料溶液およびアルカリ水溶液が混合された反応溶液となる。

この製造方法の第一の実施形態においては、反応溶液を収容するための空の反応容器に、原料溶液とアルカリ水溶液とを同時に直接添加しても良い。その場合、反応系は原料溶液とアルカリ水溶液との混合溶液である。

本発明の製造方法の第二の実施形態において、最初期の反応系を3価の鉄イオン、または、3価の鉄イオンおよび前記のFeサイトの一部を置換する金属元素のイオンを含む酸性の金属塩溶液とし、この金属塩溶液中に原料溶液とアルカリとを同時に添加する。ここで、金属塩溶液に含まれる金属塩の種類としては、前述した原料溶液に含まれる金属塩の態様と同様とすればよい。この場合、最初期の反応系である金属塩溶液に含まれる金属イオン量は、その金属塩溶液中に含まれる金属イオン量および第一の中和工程において添加される原料溶液に含まれる金属イオン量の合計に対して50モル%以下とすることが好ましい。

【0024】

本発明の製造方法の第一の実施形態の第一の中和工程においては、原料溶液、および、原料溶液に含まれる酸根の量の和に対して0.4当量以上0.9当量以下のアルカリを含むアルカリ水溶液を添加し、反応系の pH を1.0以上3.0以下とする。なお、酸根とは塩化物の場合は Cl^- 、硝酸塩の場合には NO_3^- 、硫酸塩の場合には SO_4^{2-} を指す。

この場合、当量は

$$\left[\text{中和に用いたアルカリ} \text{mol} \times \text{アルカリ価数} \right] / \left[\left(\text{原料溶液に含まれる酸根} \text{mol} \times \text{酸根の価数} \right) \text{の和} \right]$$

で表すことができる。ここで、アルカリ価数とはアルカリ1molから化学量論的に生成される OH^- イオンのmol数であり、例えば NaOH 、 Ca(OH)_2 および NH_3 のアルカリ価数はそれぞれ、1、2および1である。また酸根の価数とは酸根の陰イオンの価数のことであり、例えば塩化物 Cl^- 、硝酸塩 NO_3^- および硫酸塩 SO_4^{2-} の酸根の価数はそれぞれ、1、1および2である。添加するアルカリが0.4当量未満では、原料溶液の中和によって生成するコロイドの量が少なくなってしまう、本発明の効果を得ることができないため好ましくない。添加するアルカリが0.9当量超えでは、得られるコロイド溶液

10

20

30

40

50

の分散性が悪くなり、本発明の効果を得られないため好ましくない。中和後の pH が 1.0 未満では、原料溶液の中和によって生成するコロイドの量が少なくなってしまう、本発明の効果をすることができないため好ましくない。中和後の pH が 3.0 を超えると、得られるコロイド溶液の分散性が悪くなり、本発明の効果を得られないのでやはり好ましくない。

なお、本明細書に記載の pH の値は、J I S Z 8 8 0 2 に基づき、ガラス電極を用いて測定した。pH 標準液は、測定する pH 領域に応じた適切な緩衝液を用いて校正した pH 計により測定した値をいう。また、本明細書に記載の pH は、温度補償電極により補償された pH 計の示す測定値を、反応温度条件下で直接読み取った値である。

【0025】

原料溶液とアルカリ水溶液の添加形態は連続的であっても間歇的であっても良い。また、原料溶液およびアルカリ水溶液の添加速度は一定であっても良く、途中で変化させても構わない。原料溶液およびアルカリ水溶液の添加時期について、添加開始は同時期とするが、添加終了のタイミングについては、原料溶液およびアルカリ水溶液のどちらか一方の添加が先に終了し、もう一方のみが添加される時期があっても構わない。

本発明の製造方法の第一の中和工程においては、原料溶液およびアルカリ水溶液を反応系に連続的または間歇的に添加するので、酸根の積算添加量の合計 1 当量に対するアルカリの積算添加量当量数である「積算アルカリ添加当量」という概念を用いてそれぞれの添加速度を制御することが好ましい。積算アルカリ添加当量は

$$\left[\text{中和に用いたアルカリ mol 積算量} \times \text{アルカリ価数} \right] / \left[\left(\text{原料溶液に含まれる酸根 mol 積算量} \times \text{酸根の価数} \right) \text{の和} \right]$$

で表すことができる。

本発明の製造方法の第一の実施形態の第一の中和工程において、積算アルカリ添加当量が第一の中和工程を通して 0.4 当量以上 0.9 当量以下の範囲で維持されるように、原料溶液およびアルカリ水溶液の添加速度を調整することが好ましい。積算アルカリ添加当量は、第一の中和工程を通して 0.6 当量以上 0.9 当量以下とすることがより好ましい。

なお、厳密に考えると、原料溶液とアルカリ水溶液の添加開始時期が正確に合致しないと、反応開始の極初期において、前記の積算アルカリ添加当量が 0.4 当量以上 0.9 当量以下にならない場合があり得るが、その場合は、原料溶液とアルカリ水溶液の添加開始時期が完全に同一であったとみなす。

【0026】

第一の中和工程における積算アルカリ添加当量を、第一の中和工程を通して 0.4 当量以上となるように調整することで、反応系中のフリーの 3 価の鉄イオン濃度が高くなることを抑制することができ、そのため反応系にアルカリが添加された際に形成される前駆体核粒子の発生数を少なくすることができる。結果として、第一の中和工程で得られるコロイド溶液に含まれるコロイドの粒子径の特許文献 4 の場合よりも大きくすることができ、後工程である第二の中和工程において得られる ε 酸化鉄粒子または置換型 ε 酸化鉄粒子の前駆体粒子の粒子径を大きくすることができる。積算アルカリ添加当量が 0.4 当量以上に維持されず、0.4 当量未満となる時期がある場合には、第一の中和工程で得られるコロイド溶液に含まれるコロイドの粒子径が小さくなり、結果として本発明の効果をすることはできない。

【0027】

第一の中和工程における積算アルカリ添加当量を、第一の中和工程を通して 0.9 当量以下となるように調整することで、反応系の pH が 3.0 超えになることを回避し、反応系において前駆体粒子が分散した状態で粒成長することができる。その結果として後工程である第二の中和工程において分散性がよく（すなわち粒子間凝集が少なく）粒度分布が狭い前駆体粒子を得ることができる。もし、積算アルカリ添加当量が 0.9 当量以下に維持されず、0.9 当量超えとなる時期がある場合には、第一の中和工程で得られるコロイド溶液の分散性が悪く（すなわち粒子間凝集が多く）なり、結果として本発明の効果をすることができない。

【0028】

本発明の製造方法の第二の実施形態の第一の中和工程においては、原料溶液、および、原料溶液に含まれる酸根の量の和に対して0.4当量以上1.8当量以下のアルカリを含むアルカリ水溶液を添加し、反応系のpHを1.0以上3.0以下とする。また、本発明の製造方法の第二の実施形態の第一の中和工程において、当該中和工程を通して、積算アルカリ添加当量が0.4当量以上1.8当量以下、かつ反応系のpHが3.0以下（好ましくは0.0以上）の範囲で維持されるように原料溶液およびアルカリ水溶液の添加速度を調整し、第一の中和工程の終了時にpHが1.0以上3.0以下になるようにすることが好ましい。

【0029】

原料溶液中の全金属イオン濃度は、本発明では特に規定するものではないが、第二の中和工程のアルカリ添加後の全濃度が0.01mol/kg以上0.5mol/kg以下となるように調整することが好ましい。0.01mol/kg未満では1回の反応で得られる鉄系酸化物磁性粉の量が少なく、経済的に好ましくない。全金属イオン濃度が0.5mol/kgを超えると、急速な水酸化物の沈澱発生により、反応溶液がゲル化しやすくなるので好ましくない。

アルカリ水溶液のアルカリ濃度、言い換えると、アルカリ水溶液のpHも、同じ考えに基づき、適宜調整する。

本発明の製造方法の第一の中和工程においては、当該原料溶液および当該アルカリ水溶液を10min以上の時間をかけて反応系に添加し、混合する。

添加時間が10min未満であると、添加直後から一度に前駆体の核粒子が生成してしまい、核成長に使われるはずだったイオン分まで消費されるため前駆体のサイズが小さくなり、本発明の効果をを得るうえで好ましくない。

また、添加時間を延ばすことによって、第一の中和工程で得られるコロイドの粒子径を制御することができるが、延ばしすぎると生産性が悪くなるので好ましくない。そのため、添加時間は10min以上480min以下が好ましく、60min以上300min以下がより好ましい。

本発明の製造方法においては、第一の中和処理時の処理温度は特に限定しないが、20以上60以下とすることが好ましい。

【0030】

[ヒドロキシカルボン酸添加工程]

本発明の製造方法においては、前述した、第一の中和工程で得られたコロイド溶液にヒドロキシカルボン酸を添加する。ヒドロキシカルボン酸とは、分子内にOH基を有するカルボン酸であり、鉄イオンの錯化剤として作用する。ここで、ヒドロキシカルボン酸は、反応溶液中に溶解している3価の鉄イオンと錯体を形成し、次工程で第二の中和処理を行った際の鉄の水酸化物形成反応を遅延させ、結果として生成するオキシ水酸化鉄を含む前駆体微粒子の平均粒子径の分布を狭くする効果を有すると考えられる。なお、ヒドロキシカルボン酸は、置換元素の金属イオンとも一部錯体を形成するものと考えられる。ヒドロキシカルボン酸の種類および添加量としては、特許文献4の公知技術に従えばよい。

ヒドロキシカルボン酸には、グリコール酸、乳酸、各種のヒドロキシ酪酸、グリセリン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、メバロン酸等、多種類のものが存在するが、錯化能力の観点から多価の脂肪族ヒドロキシカルボン酸が好ましく、価格および入手の容易さから酒石酸、クエン酸またはリンゴ酸がより好ましい。

また、ヒドロキシカルボン酸の添加量は、ヒドロキシカルボン酸の添加量は、3価の鉄イオンと置換金属元素Mのイオンを合わせた量に対するモル比（ $D / (Fe + M)$ ）が、0.125以上1.0以下であることが好ましい。

ヒドロキシカルボン酸は、前工程である第一の中和工程の反応温度を特に変化させることなく、機械的攪拌の状態に添加すればよい。反応溶液に固体で添加しても構わないが、反応の均一性を確保する観点からは、水溶液の状態に添加することが好ましい。

【0031】

[第二の中和工程]

本発明の製造方法においては、前記のヒドロキシカルボン酸添加後の反応溶液にアルカ

10

20

30

40

50

りをさらに添加し、そのpH7.0以上10.0以下になるまで中和する。添加するアルカリについては、前記の第一の中和工程で用いたアルカリ水溶液を用いることができるが、アルカリ濃度を变化させた溶液を用いても構わない。本工程により、第一の中和工程にて生成したε酸化鉄粒子または置換型ε酸化鉄粒子の前駆体であるオキシ水酸化鉄の核が成長し最終的な前駆体粒子ができる。

本工程において、中和後pHを7.0以上10.0以下とすることで、3価の鉄および置換金属元素を中和した際に、反応液に3価の鉄および置換金属元素の溶存イオンを残留させずに固形物である置換金属元素含むオキシ水酸化鉄を得ることができる。もし中和後pHを7.0未満とした場合には、第一の中和工程にて完全に中和されなかった置換金属元素、例えばCoが液中にイオンとして残留して、回収される固形物での組成ずれが発生してしまい、また置換金属元素が無駄になってしまうため製造コストの観点からも好ましくない。また、中和後のpHが10.0を超えると、中和の効果が飽和し、また置換金属元素として例えばAl等の両性金属を用いた場合、pH7.0未満の場合と同様に液中へのイオン残留、組成ずれ、置換金属元素が無駄になるといった問題があるため、好ましくない。

本工程で得られるスラリーに含まれるオキシ水酸化鉄の粒子または置換金属元素含有オキシ水酸化鉄の粒子（前駆体粒子）は、動的光散乱式粒度分布測定装置により測定された平均径（以下でDLS平均径と呼ぶことがある。）が300nm以下であることが好ましく、100nm以下であることがより好ましく、70nm以下であることが一層好ましい。このようにDLS平均径が小さいことは前駆体粒子の分散性がよく、凝集度合いが低いことを意味しており、最終的に得られる鉄系酸化物磁性粉を構成する、ε酸化鉄粒子または置換型ε酸化鉄粒子について、粒子径が20nm以上等の粗大な粒子の個数割合を減少させるために有利となる。前駆体粒子を含むスラリーのDLS平均径の下限値については特に限定されないが、本発明の製造方法により20nm以上程度のものが得られる。

【0032】

[水洗工程]

本発明の製造方法においては、前記までの工程で生成した前駆体のオキシ水酸化鉄は、DLS平均径としても小さく、高い分散性を有している。しかし前段までの工程でヒドロキシカルボン酸添加工程、中和工程を経るに従い、溶液中のイオン強度が高くなっている。イオン強度が高いままだと、この後のシリコン酸化物による被覆工程において凝集系となってしまうため好ましくない。そのため、前記工程より得られたスラリーを水洗することにより溶液中のイオン強度を下げ、分散状態にすることが好ましい。水洗の方法については、特に規定しないが、本工程での粒子分散性の維持、洗浄均一性、前後工程との繋がり、ハンドリング性を考慮すると、スラリー状態のまま水洗処理する方法が好ましい。このようなことを考慮すると限外濾過膜、イオン交換膜による水洗が好ましい。限外濾過膜による洗浄の場合、膜は粒子が濾液側に抜けない分画分子量のものを使用し、洗浄終了は濾液の電気伝導率において200mS/m以下、より好ましくは100mS/m以下、さらに好ましくは30mS/m以下まで実施することが好ましい。残留イオンが多い場合は、後の加熱工程においてシリコン酸化物の融点が局所的に低下してしまうためε酸化鉄を得る際に焼結して粗大粒子が生成し易いといった問題がある。

【0033】

[シリコン酸化物による被覆工程]

本発明の製造方法においては、前記までの工程で生成した前駆体粒子はそのままの状態でも熱処理を施しても置換型ε酸化鉄粒子に相変化しにくいので、熱処理に先立って前駆体粒子にシリコン酸化物被覆を施す。シリコン酸化物の被覆法としては、ゾル-ゲル法を適用することが好ましい。なお、ここでシリコン酸化物とは、化学量論組成のものだけではなく、後述するシラノール誘導体等の非量論組成のものも含む。

【0034】

ゾル-ゲル法の場合、前駆体反応後の分散したオキシ水酸化鉄結晶または置換元素を含むオキシ水酸化鉄結晶の水溶液に、加水分解基を持つシリコン化合物、例えばテトラエトキシシラン（TEOS）、テトラメトキシシラン（TMOS）や、各種のシランカップリ

10

20

30

40

50

ング剤等のシラン化合物を添加して攪拌下で加水分解反応を生起させ、生成したシラノール誘導体によりオキシ水酸化鉄結晶表面を被覆する。また、酸触媒、アルカリ触媒を添加しても構わない。処理時間を考慮すると添加することが好ましい。代表的な例として酸触媒では塩酸、アルカリ触媒ではアンモニアとなる。酸触媒を使用する場合は、オキシ水酸化鉄粒子または置換元素を含むオキシ水酸化鉄粒子が溶解しない量の添加に留める必要がある。

なお、シリコン酸化物の被覆についての具体的手法は、公知プロセスにおけるゾル - ゲル法と同様とすることができる。例えば、ゾル - ゲル法によるシリコン酸化物被覆の反応温度としては20 以上60 以下、反応時間としては1時間以上20時間以下程度である。シリコン酸化物による被覆処理の後、固液分離、乾燥処理を行い、加熱工程前試料となる。ここで、被覆処理の後、固液分離の前に水洗を行ってもよい。またここで、固液分離時には、凝集剤を添加し固液分離しても構わない。

【0035】

[加熱工程]

本発明の製造方法においては、前記のシリコン酸化物で被覆した前駆体粒子を加熱処理して ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子を得る。加熱処理前に、洗浄、乾燥の工程を設けても良い。加熱処理は酸化雰囲気中で行われるが、酸化雰囲気としては大気雰囲気中で行われる。加熱処理温度はシリコン酸化物の被覆量により変化するため一概ではないが、加熱は概ね700 以上1300 以下の範囲で行うことができる。加熱温度が低過ぎる場合には、異相もしくは相変態が十分でない化合物が混在し易くなる。上記の加熱温度の下限を700 以上にすれば、本発明の目的である置換型 ϵ 酸化鉄粒子を選択的に安定して得ることができ、ひいては異相もしくは相変態が十分でない化合物の生成を抑制することができる。加熱温度が高いと熱力学安定相である α -Fe₂O₃や α -Fe₂O₃の一部置換体が生成し易くなるので、好ましくは900 以上1200 以下、より好ましくは950 以上1150 以下で加熱処理を行う。熱処理時間は0.5時間以上10時間以下程度の範囲で調整可能であるが、2時間以上5時間以下の範囲で良好な結果が得られやすい。

以上の工程により、シリコン酸化物を被覆した ϵ 酸化鉄粒子または置換型 ϵ 酸化鉄粒子を得られるが、必要に応じて、アルカリ水溶液を用いて当該シリコン酸化物被覆を溶解除去しても良い。

【0036】

[透過電子顕微鏡 (TEM) 観察]

本発明の製造法により得られた鉄系酸化物磁性粉のTEM観察は、以下の条件で行った。TEM観察には日本電子株式会社製JEM-1011を使用した。粒子観察については、倍率10,000倍、倍率100,000倍で撮影したTEM写真を用いた。(シリコン酸化物被覆を除去後のものを使用)。

- 平均粒子径、粒度分布、円形度の測定 -

TEM平均粒子径、粒度分布および円形度の評価にはデジタイズを使用した。画像処理ソフトウェアとして、Mac-View Ver.4.0を使用した。この画像処理ソフトウェアを使用した場合、ある粒子の粒子径は、その粒子に外接する長方形のうち、面積が最小となる長方形の長辺の長さとして算出される。また、ある粒子の円形度は、その粒子の面積と 4π の積をその粒子の周囲長の2乗で除した値として算出される。個数については200個以上を測定した。

透過型電子顕微鏡写真上に映っている粒子のうち、測定する粒子の選定基準は次のとおりとした。

[1] 粒子の一部が写真の視野の外にはみだしている粒子は測定しない。

[2] 輪郭がはっきりしており、孤立して存在している粒子は測定する。

[3] 平均的な粒子形状から外れている場合でも、独立しており単独粒子として測定が可能な粒子は測定する。

[4] 粒子同士に重なりがあるが、両者の境界が明瞭で、粒子全体の形状も判断可能な粒

10

20

30

40

50

子は、それぞれの粒子を単独粒子として測定する。

〔5〕重なり合っている粒子で、境界がはっきりせず、粒子の全形も判らない粒子は、粒子の形状が判断できないものとして測定しない。

以上の基準で選定された粒子の粒子径の個数平均値を算出し、鉄酸化物磁性粉のTEM観察による平均粒子径とした。また、「選定された粒子の粒子径の標準偏差」を「選択された粒子の粒子径の個数平均値（＝平均粒子径）」で除した値を算出して、鉄酸化物磁性粉のTEM観察による粒子径の変動係数とした。また、選定された粒子の円形度の個数平均値を算出し、鉄酸化物磁性粉のTEM観察による平均円形度とした。

【0037】

〔前駆体のDLS平均径〕

本発明の製造法により得られた、オキシ水酸化鉄または置換金属元素含有オキシ水酸化鉄を含むスラリーの動的光散乱式粒度分布測定法によるDLS粒子径は、以下の条件で測定した。

動的光散乱式粒度分布測定装置としては大塚電子株式会社製（FPAR-1000K高感度仕様）を用い、ファイバースコープとしては希薄系プローブを使用した。測定条件は、測定時間（秒）180秒、繰返し回数1回、溶媒設定Waterにて実施した。解析モードはCumulant法とした。

【0038】

〔高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP）による組成分析〕

得られたεタイプの鉄系酸化物磁性粉の組成分析を行った。組成分析にあたっては、アジレントテクノロジー製ICP-720ESを使用し、測定波長（nm）についてはFe；259.940nm、Ga；294.363nm、Co；230.786nm、Ti；336.122nm、Mn；257.610nm、Ni；231.604nm、Cr；267.716nm、Nd；406.108nm、Dy；353.171nm、Gd；342.246nmにて行った。なお、各金属元素の測定波長は、分析する鉄系酸化物磁性粉の組成に応じて、他元素のスペクトルの干渉がなく、検量線の直線性を得られる波長を選択するようにした。

【0039】

〔磁気ヒステリシス曲線（B-H曲線）の測定〕

得られたεタイプの鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を以下の条件で測定した。

ε酸化鉄粒子またはFeサイトの一部が他の金属元素で置換されたε酸化鉄の粒子からなる鉄系酸化物磁性粉の場合には、磁気特性測定装置として振動試料型磁力計（VSM）（東英工業社製VSM-5）を用い、印加磁場1035kA/m（13kOe）、M測定レンジ0.005A・m²（5emu）、印加磁場変化速度15（kA/m・s）、時定数0.03秒、ウエイトタイム0.1秒で磁気特性を測定し、B-H曲線により、保磁力H_c、飽和磁化σ_s、SFDについて評価を行い、微分B-H曲線により、磁気記録に寄与しない低H_c成分評価を実施した。また、その場合、微分B-H曲線の0磁場における縦軸の切片をI_L、高H_c側のピーク高さをI_Hとした。なお、SFDとは、高H_c側のピークの半値幅を保磁力H_cで割った値を指す。また、本測定、評価には東英工業社製付属ソフト（Ver.2.1）を使用した。微分B-H曲線の最大磁場での値をI_{Hmax}としたとき、I_{Hmax}/I_Hが0.2以下である場合には、以上の測定結果を用いた。I_{Hmax}/I_Hが0.2超である場合には、以下の手順で再測定を実施した。

印可磁場1035kA/m（13kOe）で測定した結果、I_{Hmax}/I_Hが0.2超である場合には、高温超電導型VSM（東英工業社製VSM-5HSC）を用い、印加磁場H_{max}2387kA/m（30kOe）、M測定レンジ0.005A・m²（5emu）、印加磁場変化速度30kA/（m・s）、時定数0.03秒、ウエイトタイム0.1秒で磁気特性を測定した。その結果、I_{Hmax}/I_Hが0.2以下である場合には、以上の測定結果を用い、I_{Hmax}/I_Hが0.2超である場合には、さらに以下の手順で再々測定を実施した。

印可磁場1035kA/m（13kOe）および2387kA/m（30kOe）で測

10

20

30

40

50

定した結果、 I_{Hmax} / I_H が 0.2 超である場合には、高温超電導型 VSM (東英工業社製 VSM-5HSC) を用い、印加磁場 $H_{max} 3979 \text{ kA/m}$ (50 kOe)、M 測定レンジ $0.005 \text{ A} \cdot \text{m}^2$ (5 emu)、印加磁場変化速度 $30 \text{ kA/(m} \cdot \text{s)}$ 、時定数 0.03 秒、ウェイトタイム 0.1 秒で磁気特性を測定した。その結果、 I_{Hmax} / I_H が 0.2 以下であることが確認されたので、この測定結果を用いた。

【実施例】

【0040】

[実施例1]

塩化物イオンを含む鉄原料として純度 99 質量%の塩化第二鉄(III)六水和物 313.9 g、置換元素の原料として Ga 濃度 9.4 質量%、硝酸濃度 24%の硝酸ガリウム(III)溶液 195.1 g、純度 97 質量%の硝酸コバルト(II)六水和物 15.8 g、Ti 濃度 16.5 質量%、塩化物イオン濃度 31 質量%の塩化チタン(IV)溶液 10.9 g、および純水 398.0 g を混合して、原料溶液を調製した。この原料溶液中の金属イオンのモル比は、 $\text{Fe} : \text{Ga} : \text{Co} : \text{Ti} = 1.530 : 0.350 : 0.070 : 0.050$ である。次に、5 L 反応槽にて、純水 1500 g を入れ、撹拌羽根により機械的に撹拌しながら液温を 40 に調節した。次に、撹拌を継続し、液温を 40 に保ちながら、この純水中に原料溶液と、アルカリ水溶液として 6.4 質量%のアンモニア水溶液とを同時に添加し、その後液温を 40 に保ちながら 60 分間撹拌することで、コロイド溶液を得た(手順 1、第一の中和工程)。ここで、原料溶液は 3.9 g/min の添加速度で 240 分間かけて連続添加し、アンモニア水溶液は 3.9 g/min の添加速度で 240 分間かけて連続添加した。この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量は、0.80 当量である。得られたコロイド溶液の pH は、1.8 であった。

次に、手順 1 で得られたコロイド溶液に、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸濃度 20 質量%のクエン酸溶液 288.75 g を、40 の条件下で、60 分間かけて連続添加した後(ヒドロキシカルボン酸添加工程)、22.4 質量%のアンモニア水溶液を 152.86 g 一挙添加した後、温度 40 の条件下、10 分間撹拌しながら保持し、中間生成物である前駆体粒子のスラリーを得た(手順 2、第二の中和工程)。アンモニア溶液 152.86 g を一挙添加した後の pH は、8.6 であった。また、DLS 平均径は 39 nm であった。手順 2 までで得られた置換元素を含むオキシ水酸化鉄結晶の TEM 写真を図 2 に示す。

【0041】

手順 2 で得られた前駆体スラリーを回収し、限外ろ過膜、UF 分画分子量 50,000 の膜にて、濾液の電気伝導率が 30 mS/m 以下になるまで洗浄した(手順 3)。

手順 3 で得られた洗浄後スラリーを、湿式微粒子化装置(スギノマシン株式会社製のスターバーストミニ、型式番号: HJP-25001)にて、 $\phi 0.1 \text{ mm}$ のノズルから加圧圧力 245 MPa にて噴出させる操作を 10 回繰り返した(手順 4)。

その後、手順 4 で得られた洗浄後スラリーを 506.1 g 分取し、撹拌しながら温度を 40 に調節し、22.1 質量%アンモニア水溶液 138.8 g と 2-プロパノール 1171.3 g を添加して 5 分間撹拌し、さらに加水分解基を持つシリコン化合物としてテトラエトキシシラン(TEOS) 552.8 g を 35 分で添加した。その後、液温を 40 に保ちながら、7 時間そのまま撹拌し続け、シリコン化合物の加水分解生成物で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した(手順 5)。

【0042】

手順 5 で得られたケーキ(ゲル状の加水分解生成物で被覆された前駆体)を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で、1130 で 4 時間の熱処理を施し、シリコン酸化物を被覆した Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を得た。なお、前記のシリコン化合物の加水分解生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、酸化物に変化する(手順 6)。

手順 6 で得られたシリコン酸化物で被覆された Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を 20 質量% NaOH 水溶液中で約 60 、24 時間撹拌し、粒子

10

20

30

40

50

表面のシリコン酸化物の除去処理を行うことで、Feサイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粒子を含むスラリーを得た（手順7）。

【0043】

手順7で得られたスラリーを、導電率が 15 mS/m まで純水を用いて洗浄することで、実施例1に係る洗浄後スラリーを得た。得られた洗浄後スラリーに1質量%の硫酸水溶液を添加してpHを6.5に調整した後にメンブレン濾過し、ケーキ回収した後に乾燥することで、実施例1に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。この鉄系酸化物磁性粉の保磁力は 177 kA/m 、飽和磁化は $17.9\text{ Am}^2/\text{kg}$ 、SFDは1.00、 I_L/I_H の値は0.41であった。

得られた実施例1に係る鉄系酸化物磁性粉を純水中に超音波分散機を用いて分散させてスラリーを調製し、調製されたスラリーをグリッド上のコロジオン膜に滴下して付着させ、自然乾燥させた後にカーボン蒸着を施して、TEM観察に供した。TEM観察により200個の粒子について測定した結果、TEM平均粒子径は 16.6 nm 、粒子径 8 nm 以下粒子の個数割合は0.0%、粒子径 20 nm 以上粒子の個数割合は14.9%、変動係数（CV値）は20%、粒子の平均円形度は0.972であった。図1に、本実施例において得られた鉄系酸化物磁性粉のTEM写真を示す。なお、TEM写真の右下に表示した白い横線で示す長さが 100 nm である。また、組成分析を行い、鉄および置換金属元素の合計量を2モルとした場合の各金属元素のモル組成比を算出した。以上の製造条件を表1および表2に、得られた鉄系酸化物磁性粉についての測定結果を表3、表4に示す（以下の実施例および比較例についても同様）。

【0044】

[実施例2]

原料溶液中の金属イオンのモル比を、 $\text{Fe}:\text{Ga}:\text{Co}:\text{Ti}=1.505:0.375:0.070:0.050$ となり、原料溶液中のFe、Ga、CoおよびTiの合計モル量が実施例1と同じになるように、塩化第二鉄（III）六水和物、硝酸Ga（III）溶液硝酸コバルト（II）六水和物、塩化チタン（IV）溶液の量を変更し、湿式微粒子化装置による処理を実施しなかった以外は、実施例1と同様の手順により、実施例2に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。なお、得られたコロイド溶液のpHは、1.8であり、第二の中和工程においてアンモニア溶液を一挙添加した後のpHは8.6であった。また、洗浄後スラリーに含まれる前駆体粒子のDLS平均径は 54 nm であった。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は 191 kA/m 、飽和磁化は $17.8\text{ Am}^2/\text{kg}$ 、SFDは1.08、 I_L/I_H の値は0.48であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例1と同様の手順でTEM観察に供した結果、TEM平均粒子径は 16.3 nm 、粒子径 8 nm 以下粒子の個数割合は0.9%、粒子径 20 nm 以上粒子の個数割合は14.9%、変動係数（CV値）は25%、粒子の平均円形度は0.970であった。

【0045】

[実施例3]

クエン酸溶液の添加量を 216.6 g とし、湿式微粒子化装置による処理を実施しなかった以外は、実施例1と同様の手順により、実施例3に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。なお、得られたコロイド溶液のpHは、1.8であり、第二の中和工程においてアンモニア溶液を一挙添加した後のpHは8.5であった。また、洗浄後スラリーに含まれる前駆体粒子のDLS平均径は 44 nm であった。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は 154 kA/m 、飽和磁化は $18.3\text{ Am}^2/\text{kg}$ 、SFDは1.25、 I_L/I_H の値は0.51であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例1と同様の手順でTEM観察に供した結果、TEM平均粒子径は 15.2 nm 、粒子径 8 nm 以下粒子の個数割合は2.3%、粒子径 20 nm 以上粒子の個数割合は7.7%、変動係数（CV値）は24%、粒子の平均円形度は0.968であった。

【0046】

[実施例 4]

クエン酸溶液の添加量を 433.2 g とし、湿式微粒子化装置による処理を実施しなかった以外は、実施例 1 と同様の手順により、実施例 4 に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。なお、得られたコロイド溶液の pH は、1.8 であり、第二の中和工程においてアンモニア溶液を一挙添加した後の pH は 8.1 であった。また、洗浄後スラリーに含まれる前駆体粒子の DLS 平均径は 31 nm であった。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は 185 kA/m、飽和磁化は 18.0 Am²/kg、SFD は 1.07、 I_L/I_H の値は 0.44 であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例 1 と同様の手順で TEM 観察に供した結果、TEM 平均粒子径は 16.1 nm、粒子径 8 nm 以下粒子の個数割合は 0.0 %、粒子径 20 nm 以上粒子の個数割合は 17.0 %、変動係数 (CV 値) は 24 %、粒子の平均円形度は 0.967 であった。

【 0047 】

[実施例 5]

第一の中和工程で添加するアンモニア水溶液の濃度を 6.9 質量% とし、湿式微粒子化装置による処理を実施しなかった以外は、実施例 1 と同様の手順により、実施例 4 に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。なお、この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量の比は、0.85 当量であり、得られたコロイド溶液の pH は、2.2 であり、第二の中和工程においてアンモニア溶液を一挙添加した後の pH は 9.0 であった。また、洗浄後スラリーに含まれる前駆体粒子の DLS 平均径は 221 nm であった。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は 182 kA/m、飽和磁化は 18.1 Am²/kg、SFD は 1.10、 I_L/I_H の値は 0.44 であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例 1 と同様の手順で TEM 観察に供した結果、TEM 平均粒子径は 17.6 nm、粒子径 8 nm 以下粒子の個数割合は 0.4 %、粒子径 20 nm 以上粒子の個数割合は 23.6 %、変動係数 (CV 値) は 30 %、粒子の平均円形度は 0.965 であった。

【 0048 】

[比較例 1]

本例は、特許文献 4 における実施例 1 と同様の手順で実験を行った例である。

5 L 反応槽にて、純水 3214.78 g に、純度 99.4 % 硝酸第二鉄 (III) 9 水和物 291.32 g、Ga 濃度 10.1 % の硝酸 Ga (III) 溶液 80.18 g、純度 97 % 硝酸コバルト (II) 6 水和物 6.58 g、Ti 濃度 14.7 % の硫酸チタン (IV) n 水和物 7.14 g を大気雰囲気中、40 °C の条件下で、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら溶解した。この仕込み溶液中の金属イオンのモル比は、Fe : Ga : Co : Ti = 1.635 : 0.265 : 0.050 : 0.050 である。

大気雰囲気中、40 °C で、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら、21.2 % のアンモニア溶液 166.29 g を一挙添加し、2 時間攪拌を続けた。添加初期は茶色で濁った液であったが、2 時間後には透明感のある茶色の反応液となり、その pH は 2.0 であった (第一の中和工程)。

次にクエン酸濃度 10 質量% のクエン酸溶液 252.66 g を、40 °C の条件下で、1 時間かけて連続添加した後、10 mass % のアンモニア溶液を 200 g 一挙添加し、pH を 8.5 にした後、温度 40 °C の条件下、1 時間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体の置換元素を含むオキシ水酸化鉄の結晶を生成させた (手順 11、第二の中和工程)。本比較例において得られた置換元素を含むオキシ水酸化鉄結晶を TEM で観察した結果を図 3 に示す。なお、TEM 写真の右下に表示した白い横線で示す長さが 100 nm である。手順 11 で得られたスラリーに対して前駆体粒子の DLS 平均径の測定に供したところ、許容測定範囲 (~ 500 nm) 超の結果であり、DLS 平均径を測定することができなかった。

【 0049 】

その後、大気雰囲気中、30℃で、攪拌しながら、手順11で得られた前駆体スラリーにテトラエトキシシラン488.13gを35分で添加した。30℃を保持して約1日そのまま攪拌し続けた。その後、純水300gに硫酸アンモニウム194.7gを溶解した溶液を添加し、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した(手順12)。

手順12で得られた沈殿物を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の炉内で、1070℃で4時間の熱処理を施し、シリコン酸化物で被覆されたFeサイトの一部が他の金属元素で置換されたε酸化鉄の粉末を得た(手順13)。

【0050】

手順13で得られた熱処理粉を20mass%NaOH水溶液中で約70℃、24時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物の除去処理を行った。次いで、洗浄スラリーの導電率が15mS/mまで洗浄した後に、固形分を回収して乾燥させることで、比較例1に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。得られた磁性粉を、組成の化学分析、TEM観察、および磁気特性の測定等に供した。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は313kA/m、飽和磁化は15.8Am²/kg、SFDは0.89、I_L/I_Hの値は0.50であった。また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例1と同様の手順でTEM観察に供した結果、TEM平均粒子径は16.6nm、粒子径8nm以下粒子の個数割合は5.8%、粒子径20nm以上粒子の個数割合は26.0%、変動係数(CV値)は40%、粒子の平均円形度は0.919であった。図4に、本比較例において得られた鉄系酸化物磁性粉のTEM写真を示す。なお、TEM写真の左に表示した白い横線で示す長さが50nmである。

【0051】

[比較例2]

本例は、特許文献4における実施例6と同様の手順で実験を行った例である。

第一の中和工程から第二の中和工程までの反応温度を20℃とし、クエン酸溶液の添加量を505.32gとし、乾燥粉の熱処理温度を1055℃とした以外は比較例1と同様の手順により比較例2に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。なお、得られたコロイド溶液のpHは、2.0であり、第二の中和工程においてアンモニア溶液を一挙添加した後のpHは8.5であった。また、第二の中和工程で得られたスラリーに含まれる前駆体粒子のDLS平均径は許容測定範囲(~500nm)超の結果であり、DLS平均径を測定することができなかった。得られた磁性粉を、組成の化学分析、TEM観察、および磁気特性の測定等に供した。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は390kA/m、飽和磁化は16.9Am²/kg、SFDは0.83、I_L/I_Hの値は0.46であった。また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例1と同様の手順でTEM観察に供した結果、TEM平均粒子径は16.3nm、粒子径8nm以下粒子の個数割合は4.0%、粒子径20nm以上粒子の個数割合は25.4%、変動係数(CV値)は37%、粒子の平均円形度は0.910であった。

【0052】

比較例1および2の結果から、特許文献4の従来技術に係る製造方法においては、第一の中和工程において反応系に原料溶液およびアルカリを連続的または断続的に添加せず、原料溶液にアルカリを添加する製造方法を採用しているため、図3のように得られる前駆体の粒子径が小さくなることや、DLS平均径が大きくなること、すなわち分散性が悪くなってしまうことが判る。また結果として、得られた鉄系酸化物粒子の粒度分布が広がってしまうこと、そして得られる鉄系酸化物粒子の粒子形状がいびつなものになってしまうことが判る。

【0053】

[比較例3]

5L反応槽にて、純水3214.8gに、純度99質量%の塩化第二鉄(III)六水和物345.3g、Ga濃度9.4質量%の硝酸Ga(III)溶液214.6g、純度97質量%の硝酸コバルト(II)六水和物17.4g、Ti濃度16.5質量%の塩化チタン(IV)溶液1

2.0 gを大気雰囲気中、50 の条件下で、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら溶解した。この原料溶液中の金属イオンのモル比は、Fe : Ga : Co : Ti = 1.530 : 0.350 : 0.070 : 0.050である。

大気雰囲気中、50 で、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら、21.2%のアンモニア溶液166.3 gを一挙添加し、2時間攪拌を続けた。添加初期は茶色で濁った液であったが、2時間後には透明感のある茶色の反応液となり、そのpHは1.9であった。

次にクエン酸濃度10質量%のクエン酸溶液288.8 gを、50 の条件下で、1時間かけて連続添加した後、10 mass %のアンモニア溶液を200 g一挙添加し、pHを8.6にした後、温度50 の条件下、1時間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体の置換元素を含むオキシ水酸化鉄の結晶を生成させた。(手順21、第二の中和工程) 手順21で得られたスラリーに含まれる前駆体粒子のDLS平均径を測定したところ、そのDLS平均径は160 nmであった。

【0054】

その後、大気雰囲気中、30 で、攪拌しながら、手順21で得られた前駆体スラリーにテトラエトキシシラン488.13 gを35分で添加した。30 を保持して約1日そのまま攪拌し続けた。その後、純水300 gに硫酸アンモニウム194.7 gを溶解した溶液を添加し、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した(手順22)。

手順22で得られた沈殿物を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中、1070 で4時間の熱処理を施し、シリコン酸化物で被覆された鉄系酸化物磁性粒子粉を得た(手順23)。

【0055】

手順23で得られた熱処理粉を20 mass % NaOH水溶液中で約70 、24時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物の除去処理を行った。次いで、洗浄スラリーの導電率が15 mS/mまで洗浄した後に、固形分を回収して乾燥させることで、比較例3に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。得られた磁性粉を、組成の化学分析、TEM観察、および磁気特性の測定等に応じた。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は242 kA/m、飽和磁化は15.7 A m²/kg、SFDは2.14、I_L/I_Hの値は0.72であった。また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例1と同様の手順でTEM観察に応じた結果、TEM平均粒子径は14.5 nm、粒子径8 nm以下粒子の個数割合は7.1%、粒子径20 nm以上粒子の個数割合は14.2%、変動係数(CV値)は35%、粒子の平均円形度は0.923であった。

【0056】

比較例3の結果から、従来技術に係る特許文献4の製造方法において、鉄原料として塩化鉄を用いた場合には、比較例1および2のように鉄原料として硝酸鉄を用いた場合よりも、得られた前駆体スラリーのDLS平均径が小さくなり、得られた鉄系酸化物磁性粉において粒子径20 nm以上粒子の個数割合が少なくなったが、粒子径8 nm以上の粒子の個数割合が実施例と比べて多く、粒度分布の面で問題点があることが判る。

【0057】

[比較例4]

アンモニア水溶液を7.8 g/minの添加速度で連続添加した以外は、実施例1と同様の手順により第二の中和工程までを行うことで、前駆体スラリーを得た。なお、第一の中和工程において得られたコロイド溶液のpHは3.6であり、第二の中和工程においてアンモニア水溶液を一挙添加した後のpHは9.3であった。得られた前駆体スラリーをDLS平均径の測定に応じたところ、許容測定範囲(~500 nm)超の結果であり、DLS平均径を測定することができなかった。

前駆体スラリーのDLS平均径が非常に大きく、次工程以降を実施しても20 nm以上粒子の個数割合が25%超と粒度分布が広い鉄系酸化物磁性粉が得られると予想されたため、第二の中和工程以後の操作は実施しなかった。

【0058】

[実施例 6]

原料溶液として、 Fe(III) 濃度 1.113 mol/kg 、塩化物イオン濃度 3.338 mol/kg の水溶液 1013 g を調整した。次に、 5 L 反応槽に、 Fe(III) 濃度 0.234 mol/kg 、塩化物イオン濃度 0.703 mol/kg の水溶液を 1603 g 入れ、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら液温を 40°C に調節した。次に、攪拌を継続し、液温を 40°C に保ちながら、この水溶液中に原料溶液と、 3.337 mol/kg のアンモニア水溶液とを同時に添加し、その後液温を 40°C に保ちながら 60 分間攪拌することで、コロイド溶液を得た（手順 1、第一の中和工程）。ここで、原料溶液は 5.6 g/min の添加速度で 180 分間かけて連続添加し、アンモニア水溶液は 5.6 g/min の添加速度で 180 分間かけて連続添加した。この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量の比は、 1.0 当量である。得られたコロイド溶液の pH は、 1.8 であった。

10

次に、手順 1 で得られたコロイド溶液に、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸濃度 1.041 mol/kg のクエン酸溶液 289 g を、 40°C の条件下で、 60 分間かけて連続添加した後（ヒドロキシカルボン酸添加工程）、 12.864 mol/kg のアンモニア溶液を 189 g 一挙添加した後、温度 40°C の条件下、 10 分間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体のスラリーを得た（手順 2、第二の中和工程）。アンモニア溶液 189 g を一挙添加した後の pH は、 8.5 であった。

【 0 0 5 9 】

手順 2 で得られた前駆体スラリーを回収し、限外ろ過膜、 UF 分画分子量 $50,000$ の膜にて、濾液の電気伝導率が 30 mS/m 以下になるまで洗浄した（手順 3）。

20

その後、手順 3 で得られた洗浄後スラリーを 868 g 分取して、 950 g になるよう純水を加え、攪拌しながら温度を 40°C に調節し、 21.92 質量%アンモニア水溶液 260 g とエタノール 1171 g を添加して 5 分間攪拌し、さらに加水分解基を持つシリコン化合物としてテトラエトキシシラン（ TEOS ） 1028 g を 35 分で添加した。その後、液温を 40°C に保ちながら、 1 時間そのまま攪拌し続け、シリコン化合物の加水分解生成物で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した（手順 4）。

【 0 0 6 0 】

手順 4 で得られたケーキ（ゲル状の加水分解生成物で被覆された前駆体）を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で、 1060°C で 4 時間の熱処理を施し、シリコン酸化物を被覆した ϵ 酸化鉄の粉末を得た。なお、前記のシリコン化合物の加水分解生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、酸化物に変化する（手順 5）。

30

手順 5 で得られたシリコン酸化物で被覆された ϵ 酸化鉄の粉末を 20 質量% NaOH 水溶液中で約 60°C 、 24 時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物の除去処理を行うことで、 ϵ 酸化鉄の粒子を含むスラリーを得た（手順 6）。

【 0 0 6 1 】

手順 6 で得られたスラリーを、導電率が 15 mS/m まで純水を用いて洗浄することで、実施例 6 に係る洗浄後スラリーを得た。得られた洗浄後スラリーに 1 質量%の硫酸水溶液を添加して pH を 6.5 に調整した後にメンブレン濾過し、ケーキ回収した後に乾燥することで、実施例 6 に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。

40

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は 1236 kA/m 、飽和磁化は $15.0 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ 、 SF D は 0.89 、 I_L / I_H の値は 0.31 であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例 1 と同様の手順で TEM 観察に供した結果、 TEM 平均粒子径は 13.9 nm 、粒子径 8 nm 以下粒子の個数割合は 2.1% 、粒子径 20 nm 以上粒子の個数割合は 4.2% 、変動係数（ CV 値）は 25% 、粒子の平均円形度は 0.958 であった。

【 0 0 6 2 】

[実施例 7]

原料溶液として、 Fe(III) 濃度 1.056 mol/kg 、 Co(II) 濃度 0.066 mol/kg

50

0.1 / kg、塩化物イオン濃度 3.167 mol / kg、硝酸イオン濃度 0.133 mol / kg の水溶液 1019 g を調整した。次に、5 L 反応槽に、Fe (III) 濃度 0.225 mol / kg、塩化物イオン濃度 0.674 mol / kg の水溶液を 1598 g 入れ、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら液温を 40 に調節した。次に、攪拌を継続し、液温を 40 に保ちながら、この水溶液中に原料溶液と、3.267 mol / kg のアンモニア水溶液とを同時に添加し、その後液温を 40 に保ちながら 60 分間攪拌することで、コロイド溶液を得た（手順 1、第一の中和工程）。ここで、原料溶液は 4.2 g / min の添加速度で 240 分間かけて連続添加し、アンモニア水溶液は 4.2 g / min の添加速度で 240 分間かけて連続添加した。この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量の比は、0.99 当量である。得られたコロイド溶液の pH は、2.1 であった。

10

次に、手順 1 で得られたコロイド溶液に、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸濃度 1.041 mol / kg のクエン酸溶液 289 g を、40 の条件下で、60 分間かけて連続添加した後（ヒドロキシカルボン酸添加工程）、12.347 mol / kg のアンモニア溶液を 194 g 一挙添加した後、温度 40 の条件下、10 分間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体のスラリーを得た（手順 2、第二の中和工程）。アンモニア溶液 194 g を一挙添加した後の pH は、9.2 であった。

【0063】

手順 2 で得られた前駆体スラリーを回収し、限外ろ過膜、UF 分画分子量 50,000 の膜にて、濾液の電気伝導率が 30 mS / m 以下になるまで洗浄した（手順 3）。

20

その後、手順 3 で得られた洗浄後スラリーを 894 g 分取して、950 g になるよう純水を加え、攪拌しながら温度を 40 に調節し、21.04 質量%アンモニア水溶液 271 g とエタノール 1171 g を添加して 5 分間攪拌し、さらに加水分解基を持つシリコン化合物としてテトラエトキシシラン（TEOS）1028 g を 35 分で添加した。その後、液温を 40 に保ちながら、1 時間そのまま攪拌し続け、シリコン化合物の加水分解生成物で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した（手順 4）。

【0064】

手順 4 で得られたケーキ（ゲル状の加水分解生成物で被覆された前駆体）を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で、1080 で 4 時間の熱処理を施し、シリコン酸化物を被覆した Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ε 酸化鉄の粉末を得た。なお、前記のシリコン化合物の加水分解生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、酸化物に変化する（手順 5）。

30

手順 5 で得られたシリコン酸化物で被覆された Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ε 酸化鉄の粉末を 20 質量% NaOH 水溶液中で約 60、24 時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物の除去処理を行うことで、Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ε 酸化鉄の粒子を含むスラリーを得た（手順 6）。

【0065】

手順 6 で得られたスラリーを、導電率が 15 mS / m まで純水を用いて洗浄することで、実施例 7 に係る洗浄後スラリーを得た。得られた洗浄後スラリーに 1 質量%の硫酸水溶液を添加して pH を 6.5 に調整した後にメンブレン濾過し、ケーキ回収した後に乾燥することで、実施例 7 に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。

40

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は 706 kA / m、飽和磁化は 20.4 A m² / kg、SFD は 2.65、I_L / I_H の値は 0.79 であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例 1 と同様の手順で TEM 観察に供した結果、TEM 平均粒子径は 14.8 nm、粒子径 8 nm 以下粒子の個数割合は 2.3 %、粒子径 20 nm 以上粒子の個数割合は 10.6 %、変動係数（CV 値）は 3.4 %、粒子の平均円形度は 0.967 であった。

【0066】

[実施例 8]

50

原料溶液として、 Fe(III) 濃度 1.055 mol/kg 、 Ti(IV) 濃度 0.066 mol/kg 、塩化物イオン濃度 3.332 mol/kg の水溶液 1021 g を調整した。次に、 5 L 反応槽に、 Fe(III) 濃度 0.225 mol/kg 、塩化物イオン濃度 0.674 mol/kg の水溶液を 1598 g 入れ、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら液温を 40 に調節した。次に、攪拌を継続し、液温を 40 に保ちながら、この水溶液中に原料溶液と、 3.290 mol/kg のアンモニア水溶液とを同時に添加し、その後液温を 40 に保ちながら 60 分間攪拌することで、コロイド溶液を得た（手順 1、第一の中和工程）。ここで、原料溶液は 4.3 g/min の添加速度で 240 分間かけて連続添加し、アンモニア水溶液は 4.3 g/min の添加速度で 240 分間かけて連続添加した。この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量の比は、 0.99 当量である。得られたコロイド溶液の pH は、 1.8 であった。

10

次に、手順 1 で得られたコロイド溶液に、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸濃度 1.041 mol/kg のクエン酸溶液 289 g を、 40 の条件下で、 60 分間かけて連続添加した後（ヒドロキシカルボン酸添加工程）、 12.347 mol/kg のアンモニア溶液を 196 g 一挙添加した後、温度 40 の条件下、 10 分間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体のスラリーを得た（手順 2、第二の中和工程）。アンモニア溶液 194 g を一挙添加した後の pH は、 9.1 であった。

【0067】

手順 2 で得られた前駆体スラリーを回収し、限外ろ過膜、 UF 分画分子量 $50,000$ の膜にて、濾液の電気伝導率が 30 mS/m 以下になるまで洗浄した（手順 3）。

20

その後、手順 3 で得られた洗浄後スラリーを 882 g 分取して、 950 g になるよう純水を加え、攪拌しながら温度を 40 に調節し、 21.04 質量%アンモニア水溶液 271 g とエタノール 1171 g を添加して 5 分間攪拌し、さらに加水分解基を持つシリコン化合物としてテトラエトキシシラン（ TEOS ） 1028 g を 35 分で添加した。その後、液温を 40 に保ちながら、 1 時間そのまま攪拌し続け、シリコン化合物の加水分解生成物で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した（手順 4）。

【0068】

手順 4 で得られたケーキ（ゲル状の加水分解生成物で被覆された前駆体）を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で、 1130 で 4 時間の熱処理を施し、シリコン酸化物を被覆した Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を得た。なお、前記のシリコン化合物の加水分解生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、酸化物に変化する（手順 5）。

30

手順 5 で得られたシリコン酸化物で被覆された Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を 20 質量% NaOH 水溶液中で約 60 、 15 時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物の除去処理を行うことで、 Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粒子を含むスラリーを得た（手順 6）。

【0069】

手順 6 で得られたスラリーを、導電率が 15 mS/m まで純水を用いて洗浄することで、実施例 8 に係る洗浄後スラリーを得た。得られた洗浄後スラリーに 1 質量%の硫酸水溶液を添加して pH を 6.5 に調整した後にメンブレン濾過し、ケーキ回収した後に乾燥することで、実施例 8 に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は 1318 kA/m 、飽和磁化は $15.8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 SFD は 0.69 、 I_L/I_H の値は 0.19 であった。

40

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例 1 と同様の手順で TEM 観察に供した結果、 TEM 平均粒子径は 15.6 nm 、粒子径 8 nm 以下粒子の個数割合は 1.5% 、粒子径 20 nm 以上粒子の個数割合は 12.9% 、変動係数（ CV 値）は 30% 、粒子の平均円形度は 0.973 であった。

【0070】

50

[実施例 9]

原料溶液として、 Fe(III) 濃度 1.132 mol/kg 、 Ga(III) 濃度 0.320 mol/kg 、塩化物イオン濃度 3.549 mol/kg 、硝酸イオン濃度 0.955 mol/kg の水溶液 822 g を調整した。次に、5 L 反応槽に、 Fe(III) 濃度 0.196 mol/kg 、塩化物イオン濃度 0.614 mol/kg の水溶液を 1584 g 入れ、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら液温を 40°C に調節した。次に、攪拌を継続し、液温を 40°C に保ちながら、この水溶液中に原料溶液と、 2.275 mol/kg のアンモニア水溶液とを同時に添加し、その後液温を 40°C に保ちながら 60 分間攪拌することで、コロイド溶液を得た（手順 1、第一の中和工程）。ここで、原料溶液は 3.4 g/min の添加速度で 240 分間かけて連続添加し、アンモニア水溶液は 3.4 g/min の添加速度で 240 分間かけて連続添加した。この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量の比は、 0.51 当量である。得られたコロイド溶液の pH は、 1.6 であった。

10

次に、手順 1 で得られたコロイド溶液に、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸濃度 1.041 mol/kg のクエン酸溶液 289 g を、 40°C の条件下で、 60 分間かけて連続添加した後（ヒドロキシカルボン酸添加工程）、 14.707 mol/kg のアンモニア溶液を 283 g 一挙添加した後、温度 40°C の条件下、 10 分間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体のスラリーを得た（手順 2、第二の中和工程）。アンモニア溶液 283 g を一挙添加した後の pH は、 8.9 であった。

【 0071 】

20

手順 2 で得られた前駆体スラリーを回収し、限外ろ過膜、UF 分画分子量 $50,000$ の膜にて、濾液の電気伝導率が 150 mS/m 以下になるまで洗浄した（手順 3）。

その後、手順 3 で得られた洗浄後スラリーを 1119 g 分取して、 1150 g になるよう純水を加え、攪拌しながら温度を 40°C に調節し、 25.06 質量%アンモニア水溶液 142 g と 2-プロパノール 1406 g を添加して 5 分間攪拌し、さらに加水分解基を持つシリコン化合物としてテトラエトキシシラン（TEOS） 640 g を 35 分で添加した。その後、液温を 40°C に保ちながら、 1 時間そのまま攪拌し続け、シリコン化合物の加水分解生成物で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した（手順 4）。

【 0072 】

30

手順 4 で得られたケーキ（ゲル状の加水分解生成物で被覆された前駆体）を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で、 1100°C で 4 時間の熱処理を施し、シリコン酸化物を被覆した Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を得た。なお、前記のシリコン化合物の加水分解生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、酸化物に変化する（手順 5）。

手順 5 で得られたシリコン酸化物で被覆された Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を 20 質量% NaOH 水溶液中で約 60°C 、 14 時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物の除去処理を行うことで、Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粒子を含むスラリーを得た（手順 6）。

【 0073 】

40

手順 6 で得られたスラリーを、導電率が 15 mS/m まで純水を用いて洗浄することで、実施例 9 に係る洗浄後スラリーを得た。得られた洗浄後スラリーに 1 質量%の硫酸水溶液を添加して pH を 6.5 に調整した後にメンブレン濾過し、ケーキ回収した後に乾燥することで、実施例 9 に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は 655 kA/m 、飽和磁化は $20.4 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 SF D は 0.71 、 I_L/I_H の値は 0.21 であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例 1 と同様の手順で TEM 観察に供した結果、TEM 平均粒子径は 17.0 nm 、粒子径 8 nm 以下粒子の個数割合は 0.3% 、粒子径 20 nm 以上粒子の個数割合は 24.2% 、変動係数（CV 値）は 30% 、粒子の平均円形度は 0.958 であった。

50

【 0 0 7 4 】

[実施例 1 0]

原料溶液として、 Fe (III) 濃度 1.063 mol/kg 、 Co (II) 濃度 0.033 mol/kg 、 Ti (IV) 濃度 0.033 mol/kg 、塩化物イオン濃度 3.274 mol/kg 、硝酸イオン濃度 0.067 mol/kg の水溶液 1013 g を調整した。次に、 5 L 反応槽に、 Fe (III) 濃度 0.225 mol/kg 、塩化物イオン濃度 0.674 mol/kg の水溶液を 1598 g 入れ、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら液温を 40 に調節した。次に、攪拌を継続し、液温を 40 に保ちながら、この水溶液中に原料溶液と、 3.302 mol/kg のアンモニア水溶液とを同時に添加し、その後液温を 40 に保ちながら 60 分間攪拌することで、コロイド溶液を得た（手順 1、第一の中和工程）。ここで、原料溶液は 4.2 g/min の添加速度で 240 分間かけて連続添加し、アンモニア水溶液は 4.2 g/min の添加速度で 240 分間かけて連続添加した。この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量の比は、 0.99 当量である。得られたコロイド溶液の pH は、 2.0 であった。

10

次に、手順 1 で得られたコロイド溶液に、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸濃度 1.041 mol/kg のクエン酸溶液 289 g を、 40 の条件下で、 60 分間かけて連続添加した後（ヒドロキシカルボン酸添加工程）、 12.993 mol/kg のアンモニア溶液を 185 g 一挙添加した後、温度 40 の条件下、 10 分間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体のスラリーを得た（手順 2、第二の中和工程）。アンモニア溶液 185 g を一挙添加した後の pH は、 8.9 であった。

20

【 0 0 7 5 】

手順 2 で得られた前駆体スラリーを回収し、限外ろ過膜、 UF 分画分子量 $50,000$ の膜にて、濾液の電気伝導率が 30 mS/m 以下になるまで洗浄した（手順 3）。

その後、手順 3 で得られた洗浄後スラリーを 865 g 分取して、 950 g になるよう純水を加え、攪拌しながら温度を 40 に調節し、 22.14 質量%アンモニア水溶液 258 g とエタノール 1171 g を添加して 5 分間攪拌し、さらに加水分解基を持つシリコン化合物としてテトラエトキシシラン（ TEOS ） 1028 g を 35 分で添加した。その後、液温を 40 に保ちながら、 1 時間そのまま攪拌し続け、シリコン化合物の加水分解生成物で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した（手順 4）。

30

【 0 0 7 6 】

手順 4 で得られたケーキ（ゲル状の加水分解生成物で被覆された前駆体）を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で、 1130 で 4 時間の熱処理を施し、シリコン酸化物を被覆した Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を得た。なお、前記のシリコン化合物の加水分解生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、酸化物に変化する（手順 5）。

手順 5 で得られたシリコン酸化物で被覆された Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を 20 質量% NaOH 水溶液中で約 60 、 24 時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物の除去処理を行うことで、 Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粒子を含むスラリーを得た（手順 6）。

40

【 0 0 7 7 】

手順 6 で得られたスラリーを、導電率が 15 mS/m まで純水を用いて洗浄することで、実施例 10 に係る洗浄後スラリーを得た。得られた洗浄後スラリーに 1 質量%の硫酸水溶液を添加して pH を 6.5 に調整した後にメンブレン濾過し、ケーキ回収した後に乾燥することで、実施例 10 に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は 779 kA/m 、飽和磁化は $15.8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 SFD は 0.70 、 I_L/I_H の値は 0.20 であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例 1 と同様の手順で TEM 観察に供した結果、 TEM 平均粒子径は 16.2 nm 、粒子径 8 nm 以下粒子の個数割合は 0.8% 、粒子径 20 nm

50

m以上粒子の個数割合は14.2%、変動係数(CV値)は24%、粒子の平均円形度は0.975であった。

【0078】

[実施例11]

原料溶液として、Fe(III)濃度0.921mol/kg、Ga(III)濃度0.321mol/kg、Co(II)濃度0.056mol/kg、塩化物イオン濃度0.551mol/kg、硝酸イオン濃度3.396mol/kgの水溶液936gを調整した。次に、5L反応槽に、Fe(III)濃度0.182mol/kg、塩化物イオン濃度0.547mol/kgの水溶液を1578g入れ、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら液温を40℃に調節した。次に、攪拌を継続し、液温を40℃に保ちながら、この水溶液中に原料溶液と、3.651mol/kgのアンモニア水溶液とを同時に添加し、その後液温を40℃に保ちながら60分間攪拌することで、コロイド溶液を得た(手順1、第一の中和工程)。ここで、原料溶液は3.9g/minの添加速度で240分間かけて連続添加し、アンモニア水溶液は3.9g/minの添加速度で240分間かけて連続添加した。この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量の比は、0.93当量である。得られたコロイド溶液のpHは、2.0であった。

次に、手順1で得られたコロイド溶液に、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸濃度1.041mol/kgのクエン酸溶液289gを、40℃の条件下で、60分間かけて連続添加した後(ヒドロキシカルボン酸添加工程)、12.553mol/kgのアンモニア溶液を196g一挙添加した後、温度40℃の条件下、10分間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体のスラリーを得た(手順2、第二の中和工程)。アンモニア溶液196gを一挙添加した後のpHは、8.6であった。

【0079】

手順2で得られた前駆体スラリーを回収し、限外ろ過膜、UF分画分子量50,000の膜にて、濾液の電気伝導率が150mS/m以下になるまで洗浄した(手順3)。

その後、手順3で得られた洗浄後スラリーを1121g分取して、1150gになるよう純水を加え、攪拌しながら温度を40℃に調節し、21.39質量%アンモニア水溶液345gと2-プロパノール1406gを添加して5分間攪拌し、さらに加水分解基を持つシリコン化合物としてテトラエトキシシラン(TEOS)1327gを35分で添加した。その後、液温を40℃に保ちながら、1時間そのまま攪拌し続け、シリコン化合物の加水分解生成物で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した(手順4)。

【0080】

手順4で得られたケーキ(ゲル状の加水分解生成物で被覆された前駆体)を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で、1060℃で4時間の熱処理を施し、シリコン酸化物を被覆したFeサイトの一部が他の金属元素で置換されたε酸化鉄の粉末を得た。なお、前記のシリコン化合物の加水分解生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、酸化物に変化する(手順5)。

手順5で得られたシリコン酸化物で被覆されたFeサイトの一部が他の金属元素で置換されたε酸化鉄の粉末を20質量%NaOH水溶液中で約60℃、14時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物の除去処理を行うことで、Feサイトの一部が他の金属元素で置換されたε酸化鉄の粒子を含むスラリーを得た(手順6)。

【0081】

手順6で得られたスラリーを、導電率が15mS/mまで純水を用いて洗浄することで、実施例11に係る洗浄後スラリーを得た。得られた洗浄後スラリーに1質量%の硫酸水溶液を添加してpHを6.5に調整した後にメンブレン濾過し、ケーキ回収した後に乾燥することで、実施例11に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は339kA/m、飽和磁化は16.4Am²/kg、SFDは1.05、I_L/I_Hの値は0.49であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例 1 と同様の手順で TEM 観察に供した結果、TEM 平均粒子径は 15.0 nm、粒子径 8 nm 以下粒子の個数割合は 2.0 %、粒子径 20 nm 以上粒子の個数割合は 8.5 %、変動係数 (CV 値) は 22 %、粒子の平均円形度は 0.968 であった。

【0082】

[実施例 12]

原料溶液として、Fe (III) 濃度 1.009 mol / kg、Ga (III) 濃度 0.294 mol / kg、Ti (IV) 濃度 0.042 mol / kg、塩化物イオン濃度 3.270 mol / kg、硝酸イオン濃度 0.878 mol / kg の水溶液 894 g を調整した。次に、5 L 反応槽に、Fe (III) 濃度 0.190 mol / kg、塩化物イオン濃度 0.596 mol / kg の水溶液を 1581 g 入れ、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら液温を 30 に調節した。次に、攪拌を継続し、液温を 30 に保ちながら、この水溶液中に原料溶液と、4.423 mol / kg のアンモニア水溶液とを同時に添加し、その後液温を 30 に保ちながら 60 分間攪拌することで、コロイド溶液を得た (手順 1、第一の中和工程)。ここで、原料溶液は 3.7 g / min の添加速度で 240 分間かけて連続添加し、アンモニア水溶液は 3.7 g / min の添加速度で 240 分間かけて連続添加した。この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量の比は、1.07 当量である。得られたコロイド溶液の pH は、2.3 であった。

次に、手順 1 で得られたコロイド溶液に、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸濃度 1.041 mol / kg のクエン酸溶液 289 g を、30 の条件下で、60 分間かけて連続添加した後 (ヒドロキシカルボン酸添加工程)、14.707 mol / kg のアンモニア溶液を 139 g 一挙添加した後、温度 30 の条件下、10 分間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体のスラリーを得た (手順 2、第二の中和工程)。アンモニア溶液 139 g を一挙添加した後の pH は、8.9 であった。

【0083】

手順 2 で得られた前駆体スラリーを回収し、限外ろ過膜、UF 分画分子量 50,000 の膜にて、濾液の電気伝導率が 150 mS / m 以下になるまで洗浄した (手順 3)。

その後、手順 3 で得られた洗浄後スラリーを 1114 g 分取して、1150 g になるよう純水を加え、攪拌しながら温度を 30 に調節し、25.06 質量 % アンモニア水溶液 142 g と 2 - プロパノール 1406 g を添加して 5 分間攪拌し、さらに加水分解基を持つシリコン化合物としてテトラエトキシシラン (TEOS) 640 g を 35 分で添加した。その後、液温を 30 に保ちながら、1 時間そのまま攪拌し続け、シリコン化合物の加水分解生成物で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した (手順 4)。

【0084】

手順 4 で得られたケーキ (ゲル状の加水分解生成物で被覆された前駆体) を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で、1100 で 4 時間の熱処理を施し、シリコン酸化物を被覆した Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ε 酸化鉄の粉末を得た。なお、前記のシリコン化合物の加水分解生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、酸化物に変化する (手順 5)。

手順 5 で得られたシリコン酸化物で被覆された Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ε 酸化鉄の粉末を 20 質量 % NaOH 水溶液中で約 60、14 時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物の除去処理を行うことで、Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ε 酸化鉄の粒子を含むスラリーを得た (手順 6)。

【0085】

手順 6 で得られたスラリーを、導電率が 15 mS / m まで純水を用いて洗浄することで、実施例 12 に係る洗浄後スラリーを得た。得られた洗浄後スラリーに 1 質量 % の硫酸水溶液を添加して pH を 6.5 に調整した後にメンブレン濾過し、ケーキ回収した後に乾燥することで、実施例 12 に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は 485 kA/m 、飽和磁化は $20.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、 SFD は 1.31 、 I_L/I_H の値は 0.44 であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例 1 と同様の手順で TEM 観察に供した結果、TEM 平均粒子径は 15.2 nm 、粒子径 8 nm 以下粒子の個数割合は 2.2% 、粒子径 20 nm 以上粒子の個数割合は 14.0% 、変動係数 (CV 値) は 39% 、粒子の平均円形度は 0.955 であった。

【0086】

[実施例 13]

原料溶液として、 Fe(III) 濃度 0.928 mol/kg 、 Ga(III) 濃度 0.202 mol/kg 、 Co(II) 濃度 0.038 mol/kg 、 Ti(IV) 濃度 0.038 mol/kg 、 Mn(II) 濃度 0.168 mol/kg 、塩化物イオン濃度 2.880 mol/kg 、硝酸イオン濃度 1.051 mol/kg の原料溶液 893 g を調整した。次に、 5 L 反応槽に、 Fe(III) 濃度 0.175 mol/kg 、塩化物イオン濃度 0.526 mol/kg の水溶液を 1575 g 入れ、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら液温を 40°C に調節した。次に、攪拌を継続し、液温を 40°C に保ちながら、この水溶液中に原料溶液と、 3.644 mol/kg のアンモニア水溶液とを同時に添加し、その後液温を 40°C に保ちながら 60 分間攪拌することで、コロイド溶液を得た (手順 1、第一の中和工程)。ここで、原料溶液は 3.7 g/min の添加速度で 240 分間かけて連続添加し、アンモニア水溶液は 3.7 g/min の添加速度で 240 分間かけて連続添加した。この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量の比は、 0.93 当量である。得られたコロイド溶液の pH は、 2.1 であった。

次に、手順 1 で得られたコロイド溶液に、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸濃度 1.041 mol/kg のクエン酸溶液 260 g を、 40°C の条件下で、 60 分間かけて連続添加した後 (ヒドロキシカルボン酸添加工程)、 12.465 mol/kg のアンモニア溶液を 188 g 一挙添加した後、温度 40°C の条件下、 10 分間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体のスラリーを得た (手順 2、第二の中和工程)。アンモニア溶液 188 g を一挙添加した後の pH は、 8.7 であった。

【0087】

手順 2 で得られた前駆体スラリーを回収し、限外ろ過膜、UF 分画分子量 $50,000$ の膜にて、濾液の電気伝導率が 30 mS/m 以下になるまで洗浄した (手順 3)。

その後、手順 3 で得られた洗浄後スラリーを 1107 g 分取して、 1150 g になるよう純水を加え、攪拌しながら温度を 40°C に調節し、 23.24 質量%アンモニア水溶液 153 g と 2-プロパノール 1406 g を添加して 5 分間攪拌し、さらに加水分解基を持つシリコン化合物としてテトラエトキシシラン (TEOS) 640 g を 35 分で添加した。その後、液温を 40°C に保ちながら、 1 時間そのまま攪拌し続け、シリコン化合物の加水分解生成物で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した (手順 4)。

【0088】

手順 4 で得られたケーキ (ゲル状の加水分解生成物で被覆された前駆体) を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で、 1130°C で 4 時間の熱処理を施し、シリコン酸化物を被覆した Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を得た。なお、前記のシリコン化合物の加水分解生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、酸化物に変化する (手順 5)。

手順 5 で得られたシリコン酸化物で被覆された Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を 20 質量% NaOH 水溶液中で約 60°C 、 14 時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物の除去処理を行うことで、 Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粒子を含むスラリーを得た (手順 6)。

【0089】

手順 6 で得られたスラリーを、導電率が 15 mS/m まで純水を用いて洗浄すること

で、実施例 13 に係る洗浄後スラリーを得た。得られた洗浄後スラリーに 1 質量 % の硫酸水溶液を添加して pH を 6.5 に調整した後にメンブレン濾過し、ケーキ回収した後に乾燥することで、実施例 13 に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は 569 kA/m 、飽和磁化は $18.3 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、SFD は 0.75、 I_L/I_H の値は 0.21 であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例 1 と同様の手順で TEM 観察に供した結果、TEM 平均粒子径は 16.8 nm 、粒子径 8 nm 以下粒子の個数割合は 0.4 %、粒子径 20 nm 以上粒子の個数割合は 17.8 %、変動係数 (CV 値) は 24 %、粒子の平均円形度は 0.972 であった。

【0090】

10

[実施例 14]

原料溶液として、Fe (III) 濃度 0.993 mol/kg 、Ga (III) 濃度 0.235 mol/kg 、Co (II) 濃度 0.038 mol/kg 、Ni (II) 濃度 0.084 mol/kg 、塩化物イオン濃度 2.980 mol/kg 、硝酸イオン濃度 1.005 mol/kg の水溶液 893 g を調整した。次に、5 L 反応槽に、Fe (III) 濃度 0.187 mol/kg 、塩化物イオン濃度 0.561 mol/kg の水溶液を 1581 g 入れ、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら液温を 40°C に調節した。次に、攪拌を継続し、液温を 40°C に保ちながら、この水溶液中に原料溶液と、 3.734 mol/kg のアンモニア水溶液とを同時に添加し、その後液温を 40°C に保ちながら 60 分間攪拌することで、コロイド溶液を得た (手順 1、第一の中和工程)。ここで、原料溶液は 3.7 g/min の添加速度で 240 分間かけて連続添加し、アンモニア水溶液は 3.7 g/min の添加速度で 240 分間かけて連続添加した。この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量の比は、0.94 当量である。得られたコロイド溶液の pH は、2.1 であった。

20

次に、手順 1 で得られたコロイド溶液に、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸濃度 1.041 mol/kg のクエン酸溶液 274 g を、 40°C の条件下で、60 分間かけて連続添加した後 (ヒドロキシカルボン酸添加工程)、 12.465 mol/kg のアンモニア溶液を 193 g 一挙添加した後、温度 40°C の条件下、10 分間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体のスラリーを得た (手順 2、第二の中和工程)。アンモニア溶液 188 g を一挙添加した後の pH は、8.8 であった。

30

【0091】

手順 2 で得られた前駆体スラリーを回収し、限外ろ過膜、UF 分画分子量 $50,000$ の膜にて、濾液の電気伝導率が 30 mS/m 以下になるまで洗浄した (手順 3)。

その後、手順 3 で得られた洗浄後スラリーを 1057 g 分取して、 1150 g になるよう純水を加え、攪拌しながら温度を 40°C に調節し、 21.24 質量 % アンモニア水溶液 347 g とエタノール 1406 g を添加して 5 分間攪拌し、さらに加水分解基を持つシリコン化合物としてテトラエトキシシラン (TEOS) 1327 g を 35 分で添加した。その後、液温を 40°C に保ちながら、1 時間そのまま攪拌し続け、シリコン化合物の加水分解生成物で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した (手順 4)。

40

【0092】

手順 4 で得られたケーキ (ゲル状の加水分解生成物で被覆された前駆体) を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で、 1130°C で 4 時間の熱処理を施し、シリコン酸化物を被覆した Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を得た。なお、前記のシリコン化合物の加水分解生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、酸化物に変化する (手順 5)。

手順 5 で得られたシリコン酸化物で被覆された Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を 20 質量 % NaOH 水溶液中で約 60°C 、14 時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物の除去処理を行うことで、Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粒子を含むスラリーを得た (手順 6)。

50

【 0 0 9 3 】

手順 6 で得られたスラリーを、導電率が 15 mS/m まで純水を用いて洗浄することで、実施例 14 に係る洗浄後スラリーを得た。得られた洗浄後スラリーに 1 質量%の硫酸水溶液を添加して pH を 6.5 に調整した後にメンブレン濾過し、ケーキ回収した後に乾燥することで、実施例 14 に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は 394 kA/m 、飽和磁化は $23.4 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、SFD は 1.53、 I_L/I_H の値は 1.31 であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例 1 と同様の手順で TEM 観察に供した結果、TEM 平均粒子径は 14.6 nm 、粒子径 8 nm 以下粒子の個数割合は 1.9%、粒子径 20 nm 以上粒子の個数割合は 7.0%、変動係数 (CV 値) は 25%、粒子の平均円形度は 0.967 であった。

10

【 0 0 9 4 】

[実施例 15]

原料溶液として、Fe (III) 濃度 0.991 mol/kg 、Ga (III) 濃度 0.235 mol/kg 、Co (II) 濃度 0.038 mol/kg 、Cr (III) 濃度 0.084 mol/kg 、塩化物イオン濃度 2.974 mol/kg 、硝酸イオン濃度 1.087 mol/kg の水溶液 895 g を調整した。次に、5 L 反応槽に、Fe (III) 濃度 0.187 mol/kg 、塩化物イオン濃度 0.561 mol/kg の水溶液を 1581 g 入れ、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら液温を 40°C に調節した。次に、攪拌を継続し、液温を 40°C に保ちながら、この水溶液中に原料溶液と、 3.808 mol/kg のアンモニア水溶液とを同時に添加し、その後液温を 40°C に保ちながら 60 分間攪拌することで、コロイド溶液を得た (手順 1、第一の中和工程)。ここで、原料溶液は 3.7 g/min の添加速度で 240 分間かけて連続添加し、アンモニア水溶液は 3.7 g/min の添加速度で 240 分間かけて連続添加した。この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量の比は、0.94 当量である。得られたコロイド溶液の pH は、2.0 であった。

20

次に、手順 1 で得られたコロイド溶液に、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸濃度 1.041 mol/kg のクエン酸溶液 289 g を、 40°C の条件下で、60 分間かけて連続添加した後 (ヒドロキシカルボン酸添加工程)、 12.553 mol/kg のアンモニア溶液を 196 g 一挙添加した後、温度 40°C の条件下、10 分間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体のスラリーを得た (手順 2、第二の中和工程)。アンモニア溶液 196 g を一挙添加した後の pH は、8.5 であった。

30

【 0 0 9 5 】

手順 2 で得られた前駆体スラリーを回収し、限外ろ過膜、UF 分画分子量 $50,000$ の膜にて、濾液の電気伝導率が 30 mS/m 以下になるまで洗浄した (手順 3)。

その後、手順 3 で得られた洗浄後スラリーを 1084 g 分取して、 1150 g になるよう純水を加え、攪拌しながら温度を 40°C に調節し、 21.39 質量%アンモニア水溶液 345 g とエタノール 1406 g を添加して 5 分間攪拌し、さらに加水分解基を持つシリコン化合物としてテトラエトキシシラン (TEOS) 1327 g を 35 分で添加した。その後、液温を 40°C に保ちながら、1 時間そのまま攪拌し続け、シリコン化合物の加水分解生成物で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した (手順 4)。

40

【 0 0 9 6 】

手順 4 で得られたケーキ (ゲル状の加水分解生成物で被覆された前駆体) を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で、 1130°C で 4 時間の熱処理を施し、シリコン酸化物を被覆した Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を得た。なお、前記のシリコン化合物の加水分解生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、酸化物に変化する (手順 5)。

手順 5 で得られたシリコン酸化物で被覆された Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を 20 質量% NaOH 水溶液中で約 60°C 、14 時間攪拌し、粒子

50

表面のシリコン酸化物の除去処理を行うことで、Feサイトの一部が他の金属元素で置換されたε酸化鉄の粒子を含むスラリーを得た（手順6）。

【0097】

手順6で得られたスラリーを、導電率が15mS/mまで純水を用いて洗浄することで、実施例15に係る洗浄後スラリーを得た。得られた洗浄後スラリーに1質量%の硫酸水溶液を添加してpHを6.5に調整した後にメンブレン濾過し、ケーキ回収した後に乾燥することで、実施例15に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は400kA/m、飽和磁化は15.3Am²/kg、SFDは2.28、I_L/I_Hの値は0.76であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例1と同様の手順でTEM観察に供した結果、TEM平均粒子径は14.9nm、粒子径8nm以下粒子の個数割合は0.5%、粒子径20nm以上粒子の個数割合は9.9%、変動係数（CV値）は28%、粒子の平均円形度は0.968であった。

【0098】

[実施例16]

原料溶液として、Fe(III)濃度1.024mol/kg、Ga(III)濃度0.235mol/kg、Co(II)濃度0.038mol/kg、Nd(III)濃度0.042mol/kg、塩化物イオン濃度3.072mol/kg、硝酸イオン濃度0.962mol/kgの水溶液894gを調整した。次に、5L反応槽に、Fe(III)濃度0.193mol/kg、塩化物イオン濃度0.578mol/kgの水溶液を1583g入れ、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら液温を40℃に調節した。次に、攪拌を継続し、液温を40℃に保ちながら、この水溶液中に原料溶液と、3.793mol/kgのアンモニア水溶液とを同時に添加し、その後液温を40℃に保ちながら60分間攪拌することで、コロイド溶液を得た（手順1、第一の中和工程）。ここで、原料溶液は3.7g/minの添加速度で240分間かけて連続添加し、アンモニア水溶液は3.7g/minの添加速度で240分間かけて連続添加した。この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量の比は、0.94当量である。得られたコロイド溶液のpHは、2.0であった。

次に、手順1で得られたコロイド溶液に、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸濃度1.041mol/kgのクエン酸溶液282gを、40℃の条件下で、60分間かけて連続添加した後（ヒドロキシカルボン酸添加工程）、12.465mol/kgのアンモニア溶液を196g一挙添加した後、温度40℃の条件下、10分間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体のスラリーを得た（手順2、第二の中和工程）。アンモニア溶液196gを一挙添加した後のpHは、8.8であった。

【0099】

手順2で得られた前駆体スラリーを回収し、限外ろ過膜、UF分画分子量50,000の膜にて、濾液の電気伝導率が30mS/m以下になるまで洗浄した（手順3）。

その後、手順3で得られた洗浄後スラリーを1120g分取して、1150gになるよう純水を加え、攪拌しながら温度を40℃に調節し、21.24質量%アンモニア水溶液347gとエタノール1406gを添加して5分間攪拌し、さらに加水分解基を持つシリコン化合物としてテトラエトキシシラン（TEOS）1327gを35分で添加した。その後、液温を40℃に保ちながら、1時間そのまま攪拌し続け、シリコン化合物の加水分解生成物で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した（手順4）。

【0100】

手順4で得られたケーキ（ゲル状の加水分解生成物で被覆された前駆体）を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で、1090℃で4時間の熱処理を施し、シリコン酸化物を被覆したFeサイトの一部が他の金属元素で置換されたε酸化鉄の粉末を得た。なお、前記のシリコン化合物の加水分解生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、酸化物に変化する（手順5）。

10

20

30

40

50

手順5で得られたシリコン酸化物で被覆されたFeサイトの一部が他の金属元素で置換されたε酸化鉄の粉末を20質量%NaOH水溶液中で約60、24時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物の除去処理を行うことで、Feサイトの一部が他の金属元素で置換されたε酸化鉄の粒子を含むスラリーを得た(手順6)。

【0101】

手順6で得られたスラリーを、導電率が15mS/mまで純水を用いて洗浄することで、実施例16に係る洗浄後スラリーを得た。得られた洗浄後スラリーに1質量%の硫酸水溶液を添加してpHを6.5に調整した後にメンブレン濾過し、ケーキ回収した後に乾燥することで、実施例16に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は415kA/m、飽和磁化は18.9Am²/kg、SFDは2.03、I_L/I_Hの値は0.58であった。

10

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例1と同様の手順でTEM観察に供した結果、TEM平均粒子径は13.8nm、粒子径8nm以下粒子の個数割合は1.9%、粒子径20nm以上粒子の個数割合は6.7%、変動係数(CV値)は25%、粒子の平均円形度は0.966であった。

【0102】

[実施例17]

原料溶液として、Fe(III)濃度1.024mol/kg、Ga(III)濃度0.235mol/kg、Co(II)濃度0.038mol/kg、Dy(III)濃度0.042mol/kg、塩化物イオン濃度3.072mol/kg、硝酸イオン濃度0.962mol/kgの水溶液894gを調整した。次に、5L反応槽に、Fe(III)濃度0.193mol/kg、塩化物イオン濃度0.578mol/kgの水溶液を1583g入れ、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら液温を40に調節した。次に、攪拌を継続し、液温を40に保ちながら、この水溶液中に原料溶液と、3.793mol/kgのアンモニア水溶液とを同時に添加し、その後液温を40に保ちながら60分間攪拌することで、コロイド溶液を得た(手順1、第一の中和工程)。ここで、原料溶液は3.7g/minの添加速度で240分間かけて連続添加し、アンモニア水溶液は3.7g/minの添加速度で240分間かけて連続添加した。この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量の比は、0.94当量である。得られたコロイド溶液のpHは、2.1であった。

20

30

次に、手順1で得られたコロイド溶液に、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸濃度1.041mol/kgのクエン酸溶液282gを、40の条件下で、60分間かけて連続添加した後(ヒドロキシカルボン酸添加工程)、12.465mol/kgのアンモニア溶液を196g一挙添加した後、温度40の条件下、10分間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体のスラリーを得た(手順2、第二の中和工程)。アンモニア溶液196gを一挙添加した後のpHは、8.8であった。

【0103】

手順2で得られた前駆体スラリーを回収し、限外ろ過膜、UF分画分子量50,000の膜にて、濾液の電気伝導率が30mS/m以下になるまで洗浄した(手順3)。

その後、手順3で得られた洗浄後スラリーを1097g分取して、1150gになるよう純水を加え、攪拌しながら温度を40に調節し、21.24質量%アンモニア水溶液347gとエタノール1406gを添加して5分間攪拌し、さらに加水分解基を持つシリコン化合物としてテトラエトキシシラン(TEOS)1327gを35分で添加した。その後、液温を40に保ちながら、1時間そのまま攪拌し続け、シリコン化合物の加水分解生成物で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した(手順4)。

40

【0104】

手順4で得られたケーキ(ゲル状の加水分解生成物で被覆された前駆体)を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で、1090で4時間の熱処理を施し、シリコン酸化物を被覆したFeサイトの一部が他の金属元素で置換されたε酸化鉄の粉末を得た

50

。なお、前記のシリコン化合物の加水分解生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、酸化物に変化する（手順５）。

手順５で得られたシリコン酸化物で被覆されたFeサイトの一部が他の金属元素で置換されたε酸化鉄の粉末を20質量%NaOH水溶液中で約60、24時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物の除去処理を行うことで、Feサイトの一部が他の金属元素で置換されたε酸化鉄の粒子を含むスラリーを得た（手順６）。

【0105】

手順６で得られたスラリーを、導電率が15mS/mまで純水を用いて洗浄することで、実施例17に係る洗浄後スラリーを得た。得られた洗浄後スラリーに1質量%の硫酸水溶液を添加してpHを6.5に調整した後にメンブレン濾過し、ケーキ回収した後に乾燥

10

することで、実施例17に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。
この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は441kA/m、飽和磁化は19.0Am²/kg、SFDは1.97、I_L/I_Hの値は0.55であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例1と同様の手順でTEM観察に供した結果、TEM平均粒子径は13.9nm、粒子径8nm以下粒子の個数割合は3.0%、粒子径20nm以上粒子の個数割合は5.6%、変動係数（CV値）は25%、粒子の平均円形度は0.966であった。

【0106】

[実施例18]

原料溶液として、Fe(III)濃度1.024mol/kg、Ga(III)濃度0.235mol/kg、Co(II)濃度0.038mol/kg、Gd(III)濃度0.042mol/kg、塩化物イオン濃度3.072mol/kg、硝酸イオン濃度0.962mol/kgの水溶液894gを調整した。次に、5L反応槽に、Fe(III)濃度0.193mol/kg、塩化物イオン濃度0.578mol/kgの水溶液を1583g入れ、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら液温を40に調節した。次に、攪拌を継続し、液温を40に保ちながら、この水溶液中に原料溶液と、3.793mol/kgのアンモニア水溶液とを同時に添加し、その後液温を40に保ちながら60分間攪拌することで、コロイド溶液を得た（手順1、第一の中和工程）。ここで、原料溶液は3.7g/minの添加速度で240分間かけて連続添加し、アンモニア水溶液は3.7g/minの添加速度で240分間かけて連続添加した。この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量の比は、0.94当量である。得られたコロイド溶液のpHは、2.1であった。

20

30

次に、手順1で得られたコロイド溶液に、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸濃度1.041mol/kgのクエン酸溶液282gを、40の条件下で、60分間かけて連続添加した後（ヒドロキシカルボン酸添加工程）、12.465mol/kgのアンモニア溶液を196g一挙添加した後、温度40の条件下、10分間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体のスラリーを得た（手順2、第二の中和工程）。アンモニア溶液196gを一挙添加した後のpHは、8.8であった。

【0107】

手順2で得られた前駆体スラリーを回収し、限外ろ過膜、UF分画分子量50,000の膜にて、濾液の電気伝導率が30mS/m以下になるまで洗浄した（手順3）。

40

その後、手順3で得られた洗浄後スラリーを1132g分取して、1150gになるよう純水を加え、攪拌しながら温度を40に調節し、21.24質量%アンモニア水溶液347gとエタノール1406gを添加して5分間攪拌し、さらに加水分解基を持つシリコン化合物としてテトラエトキシシラン（TEOS）1327gを35分で添加した。その後、液温を40に保ちながら、1時間そのまま攪拌し続け、シリコン化合物の加水分解生成物で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した（手順4）。

【0108】

手順4で得られたケーキ（ゲル状の加水分解生成物で被覆された前駆体）を乾燥した後

50

、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で、1090 で4時間の熱処理を施し、シリコン酸化物を被覆したFeサイトの一部が他の金属元素で置換されたε酸化鉄の粉末を得た。なお、前記のシリコン化合物の加水分解生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、酸化物に変化する(手順5)。

手順5で得られたシリコン酸化物で被覆されたFeサイトの一部が他の金属元素で置換されたε酸化鉄の粉末を20質量%NaOH水溶液中で約60、24時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物の除去処理を行うことで、Feサイトの一部が他の金属元素で置換されたε酸化鉄の粒子を含むスラリーを得た(手順6)。

【0109】

手順6で得られたスラリーを、導電率が15mS/mまで純水を用いて洗浄することで、実施例18に係る洗浄後スラリーを得た。得られた洗浄後スラリーに1質量%の硫酸水溶液を添加してpHを6.5に調整した後にメンブレン濾過し、ケーキ回収した後に乾燥することで、実施例18に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は426kA/m、飽和磁化は18.8Am²/kg、SFDは1.46、I_L/I_Hの値は0.58であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例1と同様の手順でTEM観察に供した結果、TEM平均粒子径は13.7nm、粒子径8nm以下粒子の個数割合は0.9%、粒子径20nm以上粒子の個数割合は2.7%、変動係数(CV値)は25%、粒子の平均円形度は0.966であった。

【0110】

[実施例19]

原料溶液として、Fe(III)濃度1.366mol/kg、Ga(III)濃度0.160mol/kg、Co(II)濃度0.036mol/kg、Ti(IV)濃度0.036mol/kg、塩化物イオン濃度4.190mol/kg、硝酸イオン濃度0.606mol/kgの水溶液941gを調整した。次に、5L反応槽に、純水を1500g入れ、攪拌羽根により機械的に攪拌しながら液温を40に調節した。次に、攪拌を継続し、液温を40に保ちながら、この純水中に原料溶液と、3.836mol/kgのアンモニア水溶液とを同時に添加し、その後液温を40に保ちながら60分間攪拌することで、コロイド溶液を得た(手順1、第一の中和工程)。ここで、原料溶液は3.9g/minの添加速度で240分間かけて連続添加し、アンモニア水溶液は3.9g/minの添加速度で240分間かけて連続添加した。この原料溶液とアンモニア水溶液とを添加している間、原料溶液に含まれる酸根の積算添加量の合計に対するアルカリの積算添加量の比は、0.80当量である。得られたコロイド溶液のpHは、1.9であった。

次に、手順1で得られたコロイド溶液に、ヒドロキシカルボン酸として、クエン酸濃度1.041mol/kgのクエン酸溶液289gを、40の条件下で、60分間かけて連続添加した後(ヒドロキシカルボン酸添加工程)、12.835mol/kgのアンモニア溶液を190g一挙添加した後、温度40の条件下、10分間攪拌しながら保持し、中間生成物である前駆体のスラリーを得た(手順2、第二の中和工程)。アンモニア溶液196gを一挙添加した後のpHは、8.6であった。

【0111】

手順2で得られた前駆体スラリーを回収し、限外ろ過膜、UF分画分子量50,000の膜にて、濾液の電気伝導率が30mS/m以下になるまで洗浄した(手順3)。

その後、手順3で得られた洗浄後スラリーを705g分取して、757gになるよう純水を加え、攪拌しながら温度を40に調節し、22.25質量%アンモニア水溶液207gと2-プロパノール945gを添加して5分間攪拌し、さらに加水分解基を持つシリコン化合物としてテトラエトキシシラン(TEOS)829gを35分で添加した。その後、液温を40に保ちながら、1時間そのまま攪拌し続け、シリコン化合物の加水分解生成物で被覆した。その後、得られた溶液を洗浄・固液分離し、ケーキとして回収した(手順4)。

【0112】

手順 4 で得られたケーキ（ゲル状の加水分解生成物で被覆された前駆体）を乾燥した後、その乾燥粉に対し、大気雰囲気の中で、1050 で 4 時間の熱処理を施し、シリコン酸化物を被覆した Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を得た。なお、前記のシリコン化合物の加水分解生成物は、大気雰囲気中で熱処理した際に、酸化物に変化する（手順 5）。

手順 5 で得られたシリコン酸化物で被覆された Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粉末を 20 質量 % NaOH 水溶液中で約 60 、24 時間攪拌し、粒子表面のシリコン酸化物の除去処理を行うことで、Fe サイトの一部が他の金属元素で置換された ϵ 酸化鉄の粒子を含むスラリーを得た（手順 6）。

【0113】

手順 6 で得られたスラリーを、導電率が 15 mS/m まで純水を用いて洗浄することで、実施例 18 に係る洗浄後スラリーを得た。得られた洗浄後スラリーに 1 質量 % の硫酸水溶液を添加して pH を 6.5 に調整した後にメンブレン濾過し、ケーキ回収した後に乾燥することで、実施例 18 に係る鉄系酸化物磁性粉を得た。

この鉄系酸化物磁性粉の磁気特性を測定した結果、保磁力は 313 kA/m、飽和磁化は 14.2 A m²/kg、SFD は 2.39、 I_L/I_H の値は 0.93 であった。

また、この鉄系酸化物磁性粉を実施例 1 と同様の手順で TEM 観察に供した結果、TEM 平均粒子径は 13.5 nm、粒子径 8 nm 以下粒子の個数割合は 0.5 %、粒子径 20 nm 以上粒子の個数割合は 15.1 %、変動係数（CV 値）は 30 %、粒子の平均円形度は 0.959 であった。

【0114】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	原料											
	鉄原料	仕込み組成（モル比 Fe+Ga+Co+Ti+Mn+Ni+Cr+Nd+Dy+Gd=2.0）										
		Fe	Ga	Co	Ti	Mn	Ni	Cr	Nd	Dy	Gd	
実施例1	塩化鉄(III)	1.530	0.350	0.070	0.050	0	0	0	0	0	0	
実施例2	塩化鉄(III)	1.505	0.375	0.070	0.050	0	0	0	0	0	0	
実施例3	塩化鉄(III)	1.530	0.350	0.070	0.050	0	0	0	0	0	0	
実施例4	塩化鉄(III)	1.530	0.350	0.070	0.050	0	0	0	0	0	0	
実施例5	塩化鉄(III)	1.530	0.350	0.070	0.050	0	0	0	0	0	0	
比較例1	硝酸鉄(III)	1.635	0.265	0.050	0.050	0	0	0	0	0	0	
比較例2	硝酸鉄(III)	1.635	0.265	0.050	0.050	0	0	0	0	0	0	
比較例3	塩化鉄(III)	1.530	0.350	0.070	0.050	0	0	0	0	0	0	
比較例4	硝酸鉄(III)	1.530	0.350	0.070	0.050	0	0	0	0	0	0	
実施例6	塩化鉄(III)	2.000	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
実施例7	塩化鉄(III)	1.910	0	0.090	0	0	0	0	0	0	0	
実施例8	塩化鉄(III)	1.910	0	0	0.090	0	0	0	0	0	0	
実施例9	塩化鉄(III)	1.650	0.350	0	0	0	0	0	0	0	0	
実施例10	塩化鉄(III)	1.910	0	0.045	0.045	0	0	0	0	0	0	
実施例11	塩化鉄(III)+硝酸鉄(III)	1.530	0.400	0.070	0	0	0	0	0	0	0	
実施例12	塩化鉄(III)	1.600	0.350	0	0.050	0	0	0	0	0	0	
実施例13	塩化鉄(III)	1.470	0.240	0.045	0.045	0.200	0	0	0	0	0	
実施例14	塩化鉄(III)	1.575	0.280	0.045	0	0	0.100	0	0	0	0	
実施例15	塩化鉄(III)	1.575	0.280	0.045	0	0	0	0.100	0	0	0	
実施例16	塩化鉄(III)	1.625	0.280	0.045	0	0	0	0	0.050	0	0	
実施例17	塩化鉄(III)	1.625	0.280	0.045	0	0	0	0	0	0.050	0	
実施例18	塩化鉄(III)	1.625	0.280	0.045	0	0	0	0	0	0	0.050	
実施例19	塩化鉄(III)	1.710	0.200	0.045	0.045	0	0	0	0	0	0	

【 0 1 1 5 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

	製造方法									
	反応温度 (°C)	中和1段目			ヒドロキシカルボン酸		中和2段目 到達pH	前駆体 DLS平均径 (nm)	TEOS添加量 対金属モル比	焼成温度 (°C)
		積算アルカリ 添加当量	中和時間 (min)	アルカリ添加 終了時pH	種類	添加量 対金属モル比				
実施例1	40	0.80	240	1.8	クエン酸	0.20	8.6	39	15.96	1130
実施例2	40	0.80	240	1.8	クエン酸	0.20	8.6	54	15.96	1130
実施例3	40	0.80	240	1.8	クエン酸	0.15	8.5	44	15.96	1130
実施例4	40	0.80	240	1.8	クエン酸	0.30	8.1	31	15.96	1130
実施例5	40	0.80	240	2.2	クエン酸	0.20	9.0	221	15.96	1130
比較例1	40	-	1	2.0	クエン酸	0.15	8.5	-	15.96	1070
比較例2	20	-	1	2.0	クエン酸	0.30	8.5	-	15.96	1055
比較例3	50	-	1	1.9	クエン酸	0.20	8.6	160	15.96	1070
比較例4	40	0.80	240	3.6	クエン酸	0.20	9.3	-	15.96	1130
実施例6	40	1.00	180	1.8	クエン酸	0.20	8.5	54	15.96	1060
実施例7	40	0.99	240	2.1	クエン酸	0.20	9.2	147	15.96	1080
実施例8	40	0.99	240	1.8	クエン酸	0.20	9.1	36	15.96	1130
実施例9	40	0.51	240	1.6	クエン酸	0.20	8.9	102	7.98	1100
実施例10	40	0.99	240	2.0	クエン酸	0.20	8.9	37	15.96	1130
実施例11	40	0.93	240	2.0	クエン酸	0.20	8.6	196	15.96	1060
実施例12	30	1.07	240	2.3	クエン酸	0.20	8.9	94	7.98	1100
実施例13	40	0.93	240	2.1	クエン酸	0.18	8.7	57	15.96	1130
実施例14	40	0.94	240	2.1	クエン酸	0.19	8.8	40	15.96	1130
実施例15	40	0.94	240	2.0	クエン酸	0.20	8.5	354	15.96	1130
実施例16	40	0.94	240	2.0	クエン酸	0.20	8.8	45	15.96	1090
実施例17	40	0.94	240	2.1	クエン酸	0.20	8.8	39	15.96	1090
実施例18	40	0.94	240	2.1	クエン酸	0.20	8.8	112	15.96	1090
実施例19	40	0.80	240	1.9	クエン酸	0.20	8.6	48	15.96	1050

【 0 1 1 6 】

10

20

30

40

50

【表 3】

表3

	TEM観察					組成				
	平均粒径 (nm)	8nm以下粒子 割合(個数%)	20nm以上粒子 割合(個数%)	変動係数 (%)	円形度	(モル比 Fe+Ga+Co+Ti+Mn+Ni+Cr+Nd+Dy+Gd=2.0)				その他
						Fe	Ga	Co	Ti	
実施例1	16.6	0.0	14.9	20	0.972	1.59	0.32	0.04	0.05	-
実施例2	16.3	0.9	14.9	25	0.970	1.56	0.35	0.04	0.05	-
実施例3	15.2	2.3	7.7	24	0.968	1.58	0.32	0.05	0.05	-
実施例4	16.1	0.0	17.0	24	0.967	1.58	0.32	0.05	0.05	-
実施例5	17.6	0.4	23.6	30	0.965	1.58	0.32	0.05	0.05	-
比較例1	16.6	5.8	26.0	40	0.919	1.66	0.24	0.04	0.05	-
比較例2	16.3	4.0	25.4	37	0.910	1.67	0.25	0.03	0.05	-
比較例3	14.5	7.1	14.2	35	0.923	1.59	0.32	0.04	0.05	-
比較例4	DLS平均径大きくNGのため評価中止									
実施例6	13.9	2.1	4.2	25	0.958	2	0	0	0	-
実施例7	14.8	2.3	10.6	34	0.967	1.91	0	0.07	0	-
実施例8	15.6	1.5	12.9	30	0.973	1.92	0	0	0.08	-
実施例9	17.0	0.3	24.2	30	0.958	1.67	0.33	0	0	-
実施例10	16.2	0.8	14.2	24	0.975	1.93	0	0.03	0.04	-
実施例11	15.0	2.0	8.5	22	0.968	1.51	0.42	0.05	0	-
実施例12	15.2	2.2	14.0	39	0.955	1.62	0.34	0	0.04	-
実施例13	16.8	0.4	17.8	24	0.972	1.60	0.23	0.02	0.05	Mn:0.11
実施例14	14.6	1.9	7.0	25	0.967	1.68	0.27	0.03	0	Ni:0.02
実施例15	14.9	0.5	9.9	28	0.968	1.63	0.26	0.03	0	Cr:0.08
実施例16	13.8	1.9	6.7	25	0.966	1.69	0.26	0.03	0	Nd:0.01
実施例17	13.9	3.0	5.6	25	0.966	1.70	0.26	0.02	0	Dy:0.01
実施例18	13.7	0.9	2.7	25	0.966	1.69	0.26	0.03	0	Gd:0.02
実施例19	13.5	0.5	15.1	30	0.959	1.71	0.22	0.03	0.04	-

【 0 1 1 7 】

10

20

30

40

50

【 表 4 】

表4	磁気特性				
	Hmax (kA/m)	Hc (kA/m)	σ_s (Am ² /kg)	SFD (メインピーク)	I _L /I _H
実施例1	1035	177	17.9	1.00	0.41
実施例2	1035	191	17.8	1.08	0.48
実施例3	1035	154	18.3	1.25	0.51
実施例4	1035	185	18.0	1.07	0.44
実施例5	1035	182	18.1	1.10	0.44
比較例1	1035	313	15.8	0.89	0.50
比較例2	1035	390	16.9	0.83	0.46
比較例3	1035	242	15.7	2.14	0.72
比較例4	DLS平均径大きくNGのため評価中止				
実施例6	3979	1236	15.0	0.89	0.31
実施例7	3979	706	20.4	2.65	0.79
実施例8	3979	1318	15.8	0.69	0.19
実施例9	2387	655	20.4	0.71	0.21
実施例10	2387	779	15.8	0.70	0.20
実施例11	1035	339	16.4	1.05	0.49
実施例12	2387	485	20.5	1.31	0.44
実施例13	2387	569	18.3	0.75	0.21
実施例14	2387	394	23.4	1.53	1.31
実施例15	2387	400	15.3	2.28	0.76
実施例16	2387	415	18.9	2.03	0.58
実施例17	2387	441	19.0	1.97	0.55
実施例18	2387	426	18.8	1.46	0.58
実施例19	1035	313	14.2	2.39	0.93

10

20

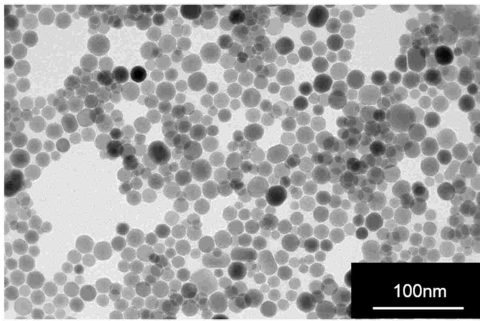
30

40

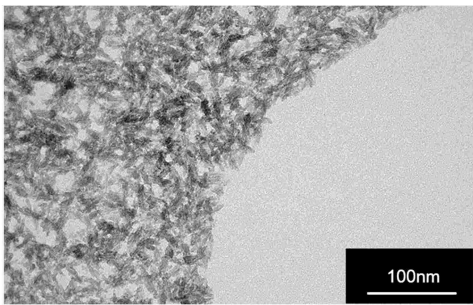
50

【図面】

【図 1】

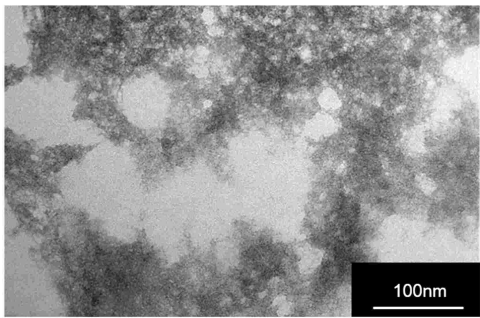


【図 2】

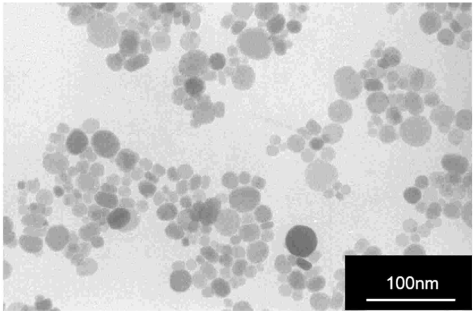


10

【図 3】



【図 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I			
<i>G 1 1 B</i>	<i>5/714(2006.01)</i>	C 0 1 G	51/00	B
<i>G 1 1 B</i>	<i>5/84 (2006.01)</i>	G 1 1 B	5/706	
<i>G 1 1 B</i>	<i>5/842(2006.01)</i>	G 1 1 B	5/714	
		G 1 1 B	5/84	C
		G 1 1 B	5/842	Z

(56)参考文献	特開 2 0 1 6 - 1 3 0 2 0 8 (J P , A)
	特開 2 0 1 9 - 0 8 2 3 5 6 (J P , A)
	特開 2 0 0 8 - 0 6 3 2 0 1 (J P , A)
	特開 2 0 1 9 - 0 0 3 7 1 3 (J P , A)
	特開 2 0 1 9 - 0 0 1 6 6 3 (J P , A)

(58)調査した分野	(Int.Cl. , D B 名)
	C 0 1 G 4 9 / 0 0
	C 0 1 G 4 9 / 0 6
	C 0 1 G 5 1 / 0 0
	G 1 1 B 5 / 7 0 6
	G 1 1 B 5 / 8 4 2
	G 1 1 B 5 / 7 1 4
	G 1 1 B 5 / 8 4
	H 0 1 F 1 / 1 1