



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1792509 B

(45) 授权公告日 2011.08.03

(21) 申请号 200510137751.9

US 2004/0072025 A1, 2004.04.15, 全文.

(22) 申请日 2005.12.19

CN 1153490 A, 1997.07.02, 全文.

(30) 优先权数据

2004-369173 2004.12.21 JP

US 5605752 A, 1997.02.25, 摘要、说明书第

3 栏第 7 至 25 行, 第 55 至 60 行, 说明书第 4 栏第 20 至 30 行、权利要求 1.

(73) 专利权人 同和电子科技有限公司

CN 1459433 A, 2003.12.03, 全文.

地址 日本东京

审查员 李丽

(72) 发明人 正田宪司 木村宙 网野岳文

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

B22F 1/02 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2004/0089564 A1, 2004.05.13, 说明书第
[0124] 段.

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

保存稳定性出色的氮化铁系磁性粉末

(57) 摘要

本发明提供一种保存稳定性显著改善的氮化铁系磁性粉末。本发明的磁性粉末是在以 Fe_{16}N_2 为主体的氮化铁系磁性粉末（例如平均粒径在 25nm 或以下）的粒子表面包覆 Si、P、Ti 中的一种或多种的氮化铁系磁性粉末，其 C/Fe 的原子比为 0.5-30%，优选的 (Si+P+Ti)/Fe 的原子比为 0.1-10%。特别提供用 $\Delta H_c = (H_{c0} - H_{c1}) / H_{c0} \times 100$ 所定义的 ΔH_c 为 5% 或以下，用 $\Delta \sigma_s = (\sigma_{s0} - \sigma_{s1}) / \sigma_{s0} \times 100$ 所定义的 $\Delta \sigma_s$ 为 20% 或以下的这样的氮化铁系磁性粉末，着火温度为 140℃ 或更高，TAP 密度为 1.0g/cm³ 或更高的这样的氮化铁系磁性粉末是合适的对象。这里 H_{c0} 和 σ_{s0} 分别为上述包覆后的矫顽力 (kA/m) 和饱和磁化强度 (Am²/kg)， H_{c1} 和 σ_{s1} 分别为在恒温恒湿容器内在 60℃、90% RH 下保持一周后的矫顽力和饱和磁化强度。

1. 一种氮化铁系磁性粉末,其特征为以 Fe_{16}N_2 粉末为主体,在氮化处理后的阶段在其表面包覆选自 Si、P、Ti 中的一种或多种,其 C/Fe 的比为 0.5-30at. %,且其中 (Si+P+Ti)/Fe 的比为 0.1-10at. %。

2. 权利要求 1 的氮化铁系磁性粉末,其特征为平均粒径在 25nm 或以下。

3. 权利要求 1 或 2 的任一项所记载的氮化铁系磁性粉末,其中用下式 (1) 所定义的 ΔH_c 为 5% 或以下,

$$\Delta H_c = (H_{c0} - H_{c1}) / H_{c0} \times 100 \quad (1)$$

这里 H_{c0} 为上述包覆后的氮化铁系磁性粉末的矫顽力 (kA/m), H_{c1} 为上述包覆后的氮化铁系磁性粉末在恒温恒湿容器内在 60°C、90% RH 下保持一周后的矫顽力 (kA/m)。

4. 权利要求 1 或 2 的任一项所记载的氮化铁系磁性粉末,其中用下式 (2) 所定义的 $\Delta \sigma_s$ 为 20% 或以下,

$$\Delta \sigma_s = (\sigma_{s0} - \sigma_{s1}) / \sigma_{s0} \times 100 \quad (2)$$

这里 σ_{s0} 为上述包覆后的氮化铁系磁性粉末的饱和磁化强度 (Am^2/kg), σ_{s1} 为上述包覆后的氮化铁系磁性粉末在恒温恒湿容器内在 60°C、90% RH 下保持一周后的饱和磁化强度 (Am^2/kg)。

5. 权利要求 1 或 2 的任一项所记载的氮化铁系磁性粉末,其中着火温度为 140°C 或更高。

6. 权利要求 1 或 2 的任一项所记载的氮化铁系磁性粉末,其中 TAP 密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 或更高,其中 TAP 密度通过下述测定:将磁性粉末放入玻璃制的 5mm 直径 $\times$ 40mm 高的样品槽中,振实高度 10cm,进行 200 次轻敲后测定。

保存稳定性出色的氮化铁系磁性粉末

技术领域

[0001] 本发明涉及高记录密度的磁性记录介质所使用的氮化铁系磁性粉末,特别是磁特性的经时劣化得到改善,而且着火温度提高的保存稳定性出色的氮化铁系磁性粉末。

背景技术

[0002] 近年来对磁性记录介质希望具有更高的记录密度,伴随这一希望正在推进记录波长的短波长化。如果磁性粒子的尺寸不比记录短波长信号范围的长度小很多的话,就不能造出清晰的磁化转移状态,实际上不可能记录。因此,对于磁性粉末,就要求其粒子的尺寸充分地小于记录波长。

[0003] 另外,为了推进高密度化,记录信号的分辨率也必须要提高,为此,降低磁性记录介质的噪声就变得很重要。噪声受来自粒子大小的影响很大,越是微粒,就越有利于降低噪声。因此,作为高记录密度用的磁性粉末,从这点出发也要求粒子的尺寸充分小。

[0004] 但是,伴随着变为微粒,粒子之间一个一个单独存在很困难,即使在作为数据存储用一般使用的金属磁性粉的场合,如果明显地微粒化,也存在制造过程中还原时容易引起烧结这样的问题。如果引起烧结,粒子体积变大,因而成为噪声的发生源,另外在制造磁带时分散性恶化和表面平滑性受损,所以不希望出现。作为适用于高密度记录介质的磁性粉末,除了粉体自身的磁特性外,制造磁带时的粉体特性,即,平均粒径、粒度分布、比表面积、TAP 密度、分散性等也是重要的。

[0005] 至今为止,作为适用于高密度记录介质的具有出色磁特性的磁性粉末,已知有以 Fe_{16}N_2 相为主相的氮化铁系磁性粉末,专利文献 1、2 中对此进行了公开。

[0006] 在专利文献 1 中,公开了表现出高矫顽力 (H_c)、高饱和磁化强度 (σ_s) 的比表面积大的氮化铁系磁性体,教导了作为 Fe_{16}N_2 相晶体磁异向性和磁性粉末的比表面积增大的协同效果,可得到与形状无关的高的磁特性。

[0007] 在专利文献 2 中,记载了作为专利文献 1 的改良的磁性粉末,本质上球状乃至椭圆状稀土类-铁-硼系、稀土-铁系、或稀土-氮化铁系的磁性粉末,教导了用这些磁性粉末在制造磁带介质时可得到出色的特性。其中,记载了以 Fe_{16}N_2 相为主相的稀土-氮化铁系磁性粉末尽管是 20nm 左右的微粒,矫顽力也可达到 200kA/m (25120e) 或更高,再有,由于根据 BET 法的比表面积小,饱和磁化强度也高,通过使用此稀土-氮化铁系磁性粉末,涂覆型磁性记录介质的记录密度可以飞跃提高。

[0008] 此稀土-氮化铁系磁性粉末的制造方法是通过将稀土类元素与 Al、Si 中的 1 种或 2 种在粒子表面包覆的磁铁矿,还原成为稀土类-铁系的磁性粉末后,用 NH_3 气体进行氮化处理的氮化法,由于用此氮化处理生成的 Fe_{16}N_2 相的大晶体磁异向性,可得到适用于高记录密度介质的磁性粉末,即,为微粒的并且具有高 H_c 、高 σ_s 等特性的磁性粉末。

[0009] [专利文献 1] 特开 2000-277311 号公报

[0010] [专利文献 2] 国际公开 W003/079333A1

发明内容

[0011] 然而最近,对具有长期使用磁特性劣化也少的出色的“耐候性”的磁性粉末的要求比以往更加强烈。例如,在使用引起大的经时变化的磁性粉末制造计算机用存储磁带时,随着时间的经过,会出现 H_c 和 σ_s 下降的现象。如果 H_c 下降,由于记录在该磁性粉末上的信息不能保持,会产生信息消失的问题。再有,如果 σ_s 下降,则记录在该磁性粉末上的信息会读不出来,作为结果,就会失去信息。尽管可以是高记录密度记录,但对于存储磁带来讲,信息的消失却是致命的,因此,具有出色的“耐候性”对于磁性粉末来说是极为重要的条件。

[0012] 但是,“耐候性”与平均粒径有着很大的关系,平均粒径变小则有恶化的倾向。如前所述,虽然为了实现高记录密度化,微粒化是重要的,但由于“微粒化”和“耐候性”是选择的关系,所以强烈希望能有打破这一关系取得兼容两者的技术。

[0013] 另外,如果推进微粒化,比表面积增大表面活性提高,如果在高温下粉末曝晒,容易引起所谓着火的问题。因此,也希望同时开发出提高着火温度从而提高“高温稳定性”的技术。

[0014] 进一步,为提高介质的记录密度,使介质每单位面积存在尽可能多的磁性粒子是有利的。因此,有必要使粉末的 TAP 密度提高。如果 TAP 密度低,尽管微粒化,粒子的堆积(packing)也会恶化,介质的记录密度得不到提高。

[0015] 本发明借鉴这样的现状,以提供在微粒化的氮化铁系磁性粉末方面,磁特性不容易经时劣化的性质“耐候性”和高温下不易着火的性质“高温稳定性”(以下将这些特性一并称为“保存稳定性”)得到改善的粉末,进一步,TAP 密度得到提高的粉末为目的。

[0016] 本发明人详细研究的结果,发现通过以氮化处理过的氮化铁系粉末为原料,对其进行 Si、P、Ti 中的 1 种或多种元素包覆的表面处理,而且含有规定量 C 的粉末,可以实现“保存稳定性”出色的氮化铁粉末。再有,确认这样的氮化铁磁性粉末的 TAP 密度也可以同时得到提高。

[0017] 即,上述的目的可通过对以 $Fe_{16}N_2$ 相为主体的氮化铁系磁性粉末(例如,平均粒径 25nm 以下)的粒子包覆 Si、P、Ti 中的 1 种或多种元素,其 C/Fe 的原子比为 0.5-30%,优选的 (Si+P+Ti)/Fe 的原子比为 0.1-10% 的氮化铁系磁性粉末来达到。

[0018] 这里,C/Fe 的原子比是指粉体中的 C 量和 Fe 量的比以原子%所表示的比,具体来说,就是采用根据粉体的定量分析求得的 C 量(原子%)和 Fe 量(原子%),根据 C 量(原子%)/Fe 量(原子%) $\times 100$ 所确定的值。同样,(Si+P+Ti)/Fe 的原子比是指粉体中的 Si、P、Ti 的总量和 Fe 量的比以原子%所表示的比,具体来说,就是采用根据粉体的定量分析求得的 Si、P、Ti 的各个量(原子%)和 Fe 量(原子%),根据 {Si 量(原子%)+P 量(原子%)+Ti 量(原子%)} / Fe 量(原子%) $\times 100$ 所确定的值。

[0019] 另外,在本发明中,可提供形成 Si、P、Ti 的 1 种或多种的包覆物的上述氮化铁系磁性粉末,特别是用下面式(1)所定义的 ΔH_c 为 5%或以下的粉末,或下面式(2)所定义的 $\Delta \sigma_s$ 为 20%或以下的粉末。

$$[0020] \quad \Delta H_c = (H_{c0} - H_{c1}) / H_{c0} \times 100 \quad (1)$$

$$[0021] \quad \Delta \sigma_s = (\sigma_{s0} - \sigma_{s1}) / \sigma_{s0} \times 100 \quad (2)$$

[0022] 这里, H_{c0} 及 σ_{s0} 分别为作为发明对象的上述包覆后的氮化铁系磁性粉末的矫顽力(kA/m)及饱和磁化强度(Am²/kg)。 H_{c1} 和 σ_{s1} 分别为上述包覆后的氮化铁系磁性粉末

在恒温恒湿容器内在 60℃、90% RH 下保持一周（即， $24 \times 7 = 168$ 小时）后的矫顽力（kA/m）和饱和磁化强度（Am²/kg）。磁性粉末在恒温恒湿容器内保持的时候，采用将该粉末 2g 以 2-4mm 的厚度均等地放入玻璃容器中，将各个该容器放入恒温恒湿容器中，暴露在 60℃、90% RH 的环境下的方法。

[0023] 在这里，特别是着火温度在 140℃ 或更高的氮化铁系磁性粉末，或 TAP 密度在 1.0g/cm³ 或更高的氮化铁系磁性粉末为合适对象。

[0024] 这里，着火温度为该粉末（例如 75mg）在大气中从常温开始以 10℃ / 分的升温速度加热时着火的温度。

[0025] 根据本发明，在谋求平均粒径在 25nm 或以下或 20nm 或以下微粒化的氮化铁磁性粉末方面，可提供在长期使用的场合的磁特性的经时劣化显著改善，而且着火温度提高的磁性粉末，即，“保存稳定性”出色的磁性粉末。同时，也可实现 TAP 密度的提高。因此，本发明对于提高高记录密度磁介质及装备有高记录密度磁介质的电子仪器的性能及提高耐久性、信赖性是有贡献的发明。

具体实施方式

[0026] 本发明的氮化铁系磁性粉末在氮化处理后的阶段在其表面被包覆盖含有 Si、P、Ti 中的 1 种或多种的物质（例如氧化物）。该粉末含有碳。在这种粉末的场合，例如，就是平均粒径为 25nm 或以下或 20nm 或以下的微粒化的粉末，关于为什么保存稳定性显著提高，而且 TAP 密度也提高，目前还不清楚。但是，如后面实施例所示，氮化处理后包覆了 Si、P、Ti 中的 1 种或多种的本发明的氮化铁系磁性粉末与用氮化处理前包覆 Si 等的制造方法制造的传统的氮化铁系磁性粉末相比，特别是在粒径 25nm 或以下的范围呈现出了非常出色的耐候性。另外，与氮化处理后包覆 Si 等的同类粉末相比，含有规定量 C 的本发明的氮化铁系磁性粉末，与不添加碳的磁性粉末相比，着火温度明显提高，而且 TAP 密度也增大。因此可知，本发明的粉末具有与传统粉末不同的结构。

[0027] 本发明的氮化铁系磁性粉末中特有的出色的耐候性，可通过在恒温恒湿容器中保持的加速试验来确认。即，可将该粉末放入恒温恒湿容器中进行在 60℃、90% RH 下保持一周的加速试验，测定加速试验后的矫顽力 H_{CI} 和饱和磁化强度 σ_{s1} ，用此值与该粉末在加速试验前的矫顽力 H_{C0} 及饱和磁化强度 σ_{s0} 比较来进行评价。具体而言，就是考察上述 (1) 式所定义的 ΔH_c 和上述 (2) 式所定义的 $\Delta \sigma_s$ 的值。本发明的氮化铁系磁性粉末可获得 ΔH_c 为 5% 或以下， $\Delta \sigma_s$ 为 20% 或以下的出色的耐候性。

[0028] 再有，关于氮化铁系磁性粉末的着火温度，可用 TG/DTA（重量 / 差热分析装置）通过着火试验确认。即，着火温可通过分取该粉末 75mg，将其置入 TG/DTA 中，在大气中从常温以 10℃ / 分的升温速度加热进行试验，根据着火时的温度进行评价。本发明的氮化铁磁性粉末的着火温度为 140℃ 或更高，高温下的稳定性出色。

[0029] 下面，对获得保存稳定性及 TAP 密度得到改善的本发明的氮化铁系磁性粉末的方法进行说明。

[0030] [原料]

[0031] 首先，作为供给包覆处理的氮化铁系磁性粉末（原料），没有特别的限定，但因为烧结被抑制，粒度分布良好，分散性好的粉末在进行包覆处理时的均质性好，例如根据本发

明人在特愿 2004-76080 号中公开的氮化铁系磁性粉末特别适用。这是将固溶 Al 的铁氧化物（针铁矿）还原后，通过用含有 NH_3 的气体氮化可得到的 Fe_{16}N_2 为主体的氮化铁系磁性粉末。在原料中，不是必须特别要含有 C。因为在后述的含 C 处理中可使其含有规定量的碳。

[0032] 关于原料的粒径，除高记录密度的磁性记录介质使用外，优选平均粒径为 25nm 或以下，或进一步，20nm 或以下。根据本发明，这样的微粒化的粉末可获得显著的保存稳定性改善效果。

[0033] [Si、P、Ti 的包覆处理]

[0034] 作为包覆 Si、P、Ti 中的 1 种或更多种的表面处理方法，首先，将氮化铁磁性粉末原料在水中分散后，添加 pH 调节剂，然后，可添加作为包覆剂的含 Si 物质、含 P 物质或含 Ti 物质。也可以将氮化铁磁性粉末原料在水中分散后，先添加包覆剂的含 Si 物质、含 P 物质或含 Ti 物质等，然后再添加 pH 调节剂。添加含 Si 物质、含 P 物质或含 Ti 物质和 pH 调节剂时，优选对液体进行搅拌。也可以在保持搅拌的液体的同时设定熟化时间。因为通过调整此熟化时间可以改变 Si、P、或 Ti 的包覆量，可以用改变熟化时间来控制包覆量。

[0035] 作为上述的 pH 调节剂，可举出硫酸、硝酸、醋酸等的酸和 NaOH 、 NH_3 等的碱。pH 调节剂的添加量可调整为使 pH 调节剂和含 Si 物质、含 P 物质或含 Ti 物质全部加入时的 pH 值为 9-12 的量。但是，在采用 pH 调节剂先于含 Si 物质等添加的场合，因为添加大量的酸会使磁性粉末溶解，有必要调整为不激烈溶解的程度。

[0036] 作为包覆剂的含 Si 物质，可举出硅酸钠和烷氧基硅烷 (Siliconalkoxide)、胶态硅酸盐、硅烷偶联剂等。作为含 P 物质，可举出磷酸、磷酸盐、苯膦酸、次磷酸钠等。作为含 Ti 物质，可举出氯化钛、硫酸钛、钛偶联剂等。另外，在使用硅烷偶联剂或钛偶联剂的场合，由于在 Si 或 Ti 包覆的阶段中同时含有 C，不进行后述的含 C 处理也可得到着火温度上升及 TAP 密度改善的效果。

[0037] Si、P、Ti 的包覆量，优选使这些元素的总含量相对于 Fe 的原子比为 0.1% 或更高，即，M/Fe 原子比（M 为 Si、P、Ti 的合计）为 0.1% 或更高。如果 M/Fe 原子比不足 0.1%，会出现不能稳定获得充分的耐候性改善效果的情况。另一方面，关于 M/Fe 原子比的上限，只要是在最终得到的粉末不变为非磁性的范围内，没有特别的限定，例如，可以是 50% 或以下的范围。实际上，M/Fe 原子比为 0.1% - 10% 的范围就可以获得相当大的耐候性改善效果。为了更进一步地改善耐候性改善效果，也可以在包覆 Si、P、Ti 中的 1 种或更多种后，进行 80-200℃ 的热处理。

[0038] [含 C 处理]

[0039] 如上述这样在氮化铁系磁性粉末的表面上包覆 Si、P、Ti 中的 1 种或更多种的磁性粉末，可通过用有机溶剂洗涤，使该粉末含有 C。这样在着火温度提高的同时，TAP 密度增大。作为有机溶剂可使用醇。例如，可举出甲醇、乙醇、1-丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇等，没有特别的限定。这里所说的“洗涤”指在有机溶剂中添加磁性粉末后，或用搅拌，或用超声波均化器、砂磨机等赋予能量的处理，与单单用醇对磁性粉末表面上所附着的水进行的取代处理不同。虽然为什么在赋予能量的洗涤方法的场合带来着火温度的上升和 TAP 密度增加现在还不清楚，但推定在赋予能量的洗涤方法的场合和单单用醇取代水的场合，C 的含有方式不同。洗涤时间虽然根据搅拌速度和超声波均化器等所给与的能量不同而不同，但优选 10 分钟或更长。

[0040] C 的含量优选对于 Fe 的原子比,即, C/Fe 原子比为 0.5-30%。C/Fe 原子比不足 0.5%,会出现不能稳定获得充分的着火温度改善效果的情况。另一方面,关于 C/Fe 原子比的上限,只要是在最终得到的粉末不变为非磁性的范围内,没有特别的限定,例如,30%以下的范围就足够了,实际上,C/Fe 原子比为 0.5%-20%的范围就可以获得相当大的着火温度改善效果。如前所述,由于在包覆处理中使用硅烷偶联剂或钛偶联剂的场合,也同时加入了 C,因此,也可以省略含 C 处理。

[0041] [实施例]

[0042] 下面举出本发明的实施例,在这之前,先对各实施例中所得到的特性值的测定方法进行说明。

[0043] [成分分析]

[0044] 磁性粉末中的 Fe 的定量用平沼产业株式会社制造的平沼自动滴定装置 (COMTIME-980) 进行。再有,磁性粉末中的 P、Ti 的定量用日本 Jarrell Ash 株式会社制造的高频诱导等离子发光分析装置 (IRIS/AP) 进行。磁性粉末中的 Si 的定量用 JIS M8214 中记载的重量法进行。C 的定量用株式会社堀场制作所制造的碳·硫分析装置 EMIA-220V 进行。由于这样的定量结果是用质量%给出的,一旦全元素的比例变换为原子%,可算出 Si/Fe 原子比、Ti/Fe 原子比、P/Fe 原子比,C/Fe 原子比。

[0045] [粉体整体特性的评价]

[0046] 数平均粒径:用日本电子株式会社制造的透过型电子显微镜 100CX MarkII,在拍摄 58000 倍的透过型电子显微镜照片后,在纵横上都扩大 3 倍,对上面显示的 400 个磁性粒子测定每个粒子最长的部分,用其平均值。

[0047] 磁特性 (矫顽力 H_c , 饱和磁化强度 σ_s , 残留磁化强度 σ_r) 的测定:用 VSM(Digital Management Systems 株式会社制造),在最大 796kA/m 的外加磁场下测定。

[0048] 比表面积:用 BET 法测定。

[0049] 着火温度:用 Seiko Instruments 株式会社制造的 TG/DTA6300EXSTAR6000,在大气中,从常温开始以 10°C / 分进行加热,测定当时的着火温度。

[0050] TAP 密度:将磁性粉末放入玻璃制的样品槽 (5mm 直径 × 40mm 高) 中,振实高度 10cm,进行 200 次轻敲后测定。

[0051] [耐候性的评价]

[0052] 通过加速试验对各制品粉末的磁特性的经时劣化进行评价。即,首先用上述粉末整体特性的磁特性调查方法测定加速试验前的磁特性 H_{c0} 及 σ_{s0} 。接着,将各制品粉末在恒温恒湿容器内在 60°C、90% RH 下保持一周后,对该粉末用上述粉末整体特性的磁特性调查方法测定 H_c 及 σ_s ,以所得到的各个测定值作为 H_{c1} 和 σ_{s1} 。然后,通过下面的式 (1) 及式 (2) 求出 ΔH_c 及 $\Delta \sigma_s$,用该值评价耐候性。 ΔH_c 及 $\Delta \sigma_s$ 越小,耐候性越好。

$$[0053] \quad \Delta H_c = (H_{c0} - H_{c1}) / H_{c0} \times 100 \quad (1)$$

$$[0054] \quad \Delta \sigma_s = (\sigma_{s0} - \sigma_{s1}) / \sigma_{s0} \times 100 \quad (2)$$

[0055] [实施例 1]

[0056] 作为原料的氮化铁系粉末,使用表 1 中所示的氮化铁 A。X 射线衍射的结果,氮化铁 A 是以 $Fe_{16}N_2$ 为主体,具有可认为是 γ - Fe_2O_3 的氧化物层的氮化铁。

[0057] 将纯水 972.3mL(L 表示升) 调整为 30°C,添加氨水 10.4g(NH_3 浓度为 23.1 质

量%)。在此溶液中一边搅拌一边加入 10g 氮化铁 A, 然后, 添加 Si 浓度为 2 质量%的硅酸钠水溶液 17.2g, 搅拌・保持 10 分钟。其浆料用 biphyne1 漏斗过滤, 过滤后的滤饼用 1L 纯水洗涤。进一步, 将得到的粉末加入 400mL 异丙醇中, 以 630 转/分的搅拌速度搅拌, 保持 15 分钟。然后, 将再次过滤得到的粉末在 80℃的氮气气氛中干燥 6 小时或更长, 得到含 C 并包覆 Si 的目的氮化铁系粉末。成分分析的结果, 得到的氮化铁系粉末中的 Si 含量以 Si/Fe 原子比表示为 3.0%。另外 C 含量以 C/Fe 原子比表示为 1.5%。该氮化铁磁性粉末的特性示于表 2 中。

[0058] [实施例 2]

[0059] 除使用 2-丁醇作为醇洗涤剂外, 重复实施例 1。成分分析的结果, 得到的氮化铁系粉末中的 Si 含量以 Si/Fe 原子比表示为 2.9%。另外 C 含量以 C/Fe 原子比表示为 1.9%。该氮化铁磁性粉末的特性示于表 2 中。

[0060] [实施例 3]

[0061] 在醇洗涤时, 除搅拌时变更为用超声波均化器进行处理外, 重复实施例 1。成分分析的结果, 得到的氮化铁系粉末中的 Si 含量以 Si/Fe 原子比表示为 3.0%。另外 C 含量以 C/Fe 原子比表示为 1.2%。该氮化铁磁性粉末的特性示于表 2 中。

[0062] [实施例 4]

[0063] 将纯水 972.3mL 调整为 30℃, 添加氨水 11.8g(NH₃ 浓度为 23.1 质量%)。在此溶液中一边搅拌一边加入 10g 上述氮化铁 A, 然后, 添加 P 浓度为 2 质量%的磷酸水溶液 28.5g, 搅拌・保持 10 分钟。其后的工序以和实施例 1 同样的方法, 得到含 C 并包覆 P 的氮化铁系粉末。成分分析的结果, 得到的氮化铁系粉末中的 P 含量以 P/Fe 原子比表示为 1.4%。另外 C 含量以 C/Fe 原子比表示为 0.9%。该氮化铁磁性粉末的特性示于表 2 中。

[0064] [实施例 5]

[0065] 将纯水 931.2mL 调整为 30℃, 添加氨水 19.5g(NH₃ 浓度为 23.1 质量%)。在此溶液中一边搅拌一边加入 10g 上述氮化铁 A, 然后, 添加 Ti 浓度为 1.8 质量%的硫酸钛水溶液 47.1g, 搅拌・保持 10 分钟。其后的工序以和实施例 1 同样的方法, 得到含 C 并包覆 Ti 的氮化铁系磁性粉末。成分分析的结果, 得到的氮化铁系粉末中的 Ti 含量以 Ti/Fe 原子比表示为 3.7%。另外 C 含量以 C/Fe 原子比表示为 1.2%。该氮化铁磁性粉末的特性示于表 2 中。

[0066] [实施例 6]

[0067] 在带有密闭性良好的盖子的 1L 烧杯中, 加入 679g 的异丙醇, 一边搅拌, 一边向该溶液中吹入氮气(1L/分), 除去溶解的氧, 使烧杯上部空间的气相的氧浓度为 0.1%或以下。该氮气的吹入和搅拌一直持续到以后的反应结束为止。

[0068] 这里, 不和大气接触将其特性示于表 1 中的氮化铁 A6g 加入烧杯中, 搅拌 10 分钟后, 持续 60 分钟将部分液体从烧杯连续抽出, 使该液体通过循环式的砂磨机装置, 然后, 再返回到烧杯中的这样的连续进行循环的分散处理。这时, 砂磨机装置内, 以 85%的填充率装填有直径为 0.1 μm 的微小的氧化锆珠, 另外, 烧杯中的搅拌速度为 630rpm。

[0069] 对于结束分散处理的浆料, 以使磁性粉末的 Si/Fe 原子比达到 2%的所需量加入浓度为 3 质量%的硅烷偶联剂(γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷), 进一步继续进行 60 分钟与上述同样的分散处理, 接着, 加入 6.3g 的纯水, 一边促进水解反应, 一边进行 120

分钟的熟化。该水解反应和熟化期间也继续上述通过搅拌和液体循环进行的分散处理。

[0070] 处理后,得到的浆料用聚四氟乙烯树脂薄膜过滤器过滤,过滤后的滤饼用 1L 异丙醇进行洗涤。接着,将得到的粉末在 80℃的氮气气氛下干燥 6 小时或更长。得到含 C 并包覆 Si 的目的氮化铁系磁性粉末。成分分析的结果,得到的氮化铁系粉末中的 Si 含量以 Si/Fe 原子比表示为 1.5%。另外 C 含量以 C/Fe 原子比表示为 13.3%。该氮化铁系磁性粉末的特性示于表 2 中。

[0071] [实施例 7]

[0072] 除将分散处理中所使用的装置变更为超声波均化器外,重复实施例 6。通过偶联处理所得到的含 C 并包覆 Si 的氮化铁系磁性粉末中的 Si 含量以 Si/Fe 原子比表示为 2.0%。另外 C 含量以成分分析的结果 C/Fe 原子比表示为 18.2%。该氮化铁系磁性粉末的特性示于表 2 中。

[0073] [实施例 8]

[0074] 除使用的偶联剂变更为味之素 Fine-Techno 株式会社制造的钛偶联剂 Plenact,磁性粉末的 Ti/Fe 原子比变更为 2%的需要量之外,重复实施例 7。成分分析的结果,通过偶联处理得到的含 C 并包覆 Ti 的氮化铁系粉末中的 Ti 含量以 Ti/Fe 原子比表示为 2.0%。另外 C 含量以 C/Fe 原子比表示为 16.0%。该氮化铁系磁性粉末的特性示于表 2 中。

[0075] [实施例 9]

[0076] 除将使用的偶联剂变更为浓度 3 质量%的硅烷偶联剂(γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)和味之素 Fine-Techno 株式会社制造的钛偶联剂 Plenact 两种,变更磁性粉末的 Si/Fe 原子比为 1%,磁性粉末的 Ti/Fe 原子比为 1%,即,(Si+Ti)/Fe 原子比为 2%的所需量外,重复实施例 7。成分分析的结果,通过偶联处理得到的含 C 并包覆 Si+Ti 的氮化铁系粉末中的 Si 含量以 Si/Fe 原子比表示为 1.2%,Ti 含量以 Ti/Fe 原子比表示为 1.0%。即,(Si+Ti)/Fe 原子比为 2.2%。另外 C 含量以 C/Fe 原子比表示为 17.0%。该氮化铁系磁性粉末的特性示于表 2 中。

[0077] [比较例 1]

[0078] 除没有实施用异丙醇洗涤的工序外,重复实施例 1。成分分析的结果,得到的包覆 Si 的氮化铁系粉末中的 Si 含量以 Si/Fe 原子比表示为 3.2%。另外 C 含量以 C/Fe 原子比表示为 0.5%或以下。该氮化铁系磁性粉末的特性示于表 2 中。

[0079] [比较例 2]

[0080] 除没有实施用异丙醇洗涤的工序外,重复实施例 4。成分分析的结果,得到的包覆 P 的氮化铁系粉末中的 P 含量以 P/Fe 原子比表示为 1.6%。另外 C 含量以 C/Fe 原子比表示为 0.5%或以下。该氮化铁系磁性粉末的特性示于表 2 中。

[0081] [比较例 3]

[0082] 用上述专利文献 2 的实施例 15 所记载的方法,即,在氮化处理前的磁铁矿上包覆 Si 及 Y,其后实施氮化处理的方法,制造出平均粒径 18nm、比表面积 56m²/g 的氮化铁系粉末。得到的氮化铁系粉末中的 Si 含量以 Si/Fe 原子比表示为 4.3%。该氮化铁系磁性粉末的特性示于表 2 中。

[0083] [表 1]

氮化铁 样品	包覆或 洗漆处 理物质	包覆方法 或醇洗漆 方法	平均 粒径	BET	TAP	Hc	σ_s	σ_s/σ_r	ΔH_c	$\Delta \sigma_s$	着火 温度	Si/Fe	P/Fe	Ti/Fe	C/Fe
			nm	m ² /g	g/cm ³	kA/m	Am ² /kg		%	%	℃	at.%	at.%	at.%	at.%
A	无	无	17	60	0.92	230	82	0.53	7.8	26.2	125	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5

[0084] [表 2]

	包覆或洗液 处理物质	包覆方法 或醇洗液 方法	平均 粒径	BET	TAP	Hc	σ_s	σ_s/σ_r	ΔH_c	$\Delta \sigma_s$	着火 温度	Si/Fe	P/Fe	Ti/Fe	C/Fe
			nm	m ² /g	g/cm ³	kA/m	Am ² /kg		%	%	℃	at.%	at.%	at.%	at.%
实施例 1	硅酸钠 异丙醇	630 转/分 搅拌	17	59	1.10	217	81	0.51	4.9	11.9	145	3.0	-	-	1.5
实施例 2	硅酸钠 异丙醇	630 转/分 搅拌	17	59	1.04	215	80	0.50	4.8	12.5	149	2.9	-	-	1.9
实施例 3	硅酸钠 异丙醇	超声波 均化器	17	58	1.03	212	79	0.50	4.4	8.7	145	3.0	-	-	1.2
实施例 4	磷酸 异丙醇	630 转/分 搅拌	17	54	1.05	210	78	0.50	4.0	15.5	152	-	1.4	-	0.9
实施例 5	硫酸钛 异丙醇	630 转/分 搅拌	17	59	1.09	225	81	0.52	5.0	17.4	142	-	-	3.7	1.2
实施例 6	硅烷 偶联剂	砂磨机	17	51	1.24	222	78	0.52	4.3	12.8	149	1.5	-	-	13.3
实施例 7	硅烷 偶联剂	超声波 均化器	17	50	1.22	226	78	0.52	4.4	13.4	145	2.0	-	-	18.2
实施例 8	钛偶联剂	超声波 均化器	17	52	1.20	205	74	0.49	3.2	6.9	150	-	-	2.0	16.0
实施例 9	硅烷 偶联剂钛 偶联剂	超声波 均化器	17	50	1.25	220	76	0.50	3.3	7.1	150	1.2	-	1.0	17.0
比较例 1	硅酸钠	630 转/分 搅拌	17	58	0.94	226	78	0.52	3.5	12.3	127	3.2	-	-	<0.5
比较例 2	磷酸	630 转/分 搅拌	17	55	0.96	224	77	0.51	4.8	17.4	130	-	1.6	-	<0.5
比较例 3	-	-	18	56	-	153	61	0.50	13.7	41.0	-	4.3	-	-	<0.5

[0085] [保存稳定性试验结果]

[0086] 如表 2 中所示,与本发明有关的实施例 1-9 的含 C 而且包覆 Si、P 或 Ti 的氮化铁磁性粉末与进行表面处理前的氮化铁 A(表 1) 相比, ΔH_c 和 $\Delta \sigma_s$ 被大幅度地改善。同时,着火温度提高到 140℃或更高,TAP 密度增大到 1.0g/cm³ 或更高。只进行 Si、P 或 Ti 的包覆,而不进行含 C 处理的比较例 1、2 的氮化铁磁性粉末其着火温度及 TAP 密度的改善不充分。用氮化处理前包覆 Si 的传统制造方法制造的比较例 3 的氮化铁磁性粉末其 ΔH_c 及 $\Delta \sigma_s$ 的改善不充分,“耐候性”差。