(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3603926号
(P3603926)
(45)発行日　平成16年12月22日(2004.12.22)　(24)登録日　平成16年10月8日(2004.10.8)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C01G 49/02	C01G	49/02	A
C01G 49/06	C01G	49/06	A
H01F 1/11	H01F	1/11	L
// G11B 5/706	G11B	5/706	

請求項の数 8　(全 27 頁)

(21)出願番号　特願平9-187888
(22)出願日　平成9年6月26日(1997.6.26)
(65)公開番号　特開平11-11951
(43)公開日　平成11年1月19日(1999.1.19)
審査請求日　平成13年5月17日(2001.5.17)

(73)特許権者　000166443
戸田工業株式会社
広島県広島市南区的場町一丁目２番２１号
(72)発明者　黒川　晴己
広島県広島市中区舟入南４丁目１番２号戸田工業株式会社創造センター内
(72)発明者　森　幸治
広島県広島市中区舟入南４丁目１番２号戸田工業株式会社創造センター内

審査官　前田　仁志

(56)参考文献　特開平０７－１２６７０４（ＪＰ，Ａ）
特許第３４２８３５１（ＪＰ，Ｂ２）
特許第３０８７８２５（ＪＰ，Ｂ２）
最終頁に続く

(54)【発明の名称】紡錘状ゲータイト粒子粉末及びその製造法、紡錘状ヘマタイト粒子粉末及びその製造法並びに鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末及びその製造法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

平均長軸径が０．０５～１．０μｍの紡錘状粒子であって、ゲータイト種晶部分とゲータイト表層部分とからなり、前記種晶部分にはＣｏを全Ｆｅに対して０．５～２５原子％含有し、且つ、前記表層部分にはＣｏを含有せずＡｌを全Ｆｅに対して０．５～１５原子％含有するとともに希土類元素を全Ｆｅに対して０．５～１０原子％含有しているゲータイト粒子からなることを特徴とする紡錘状ゲータイト粒子粉末。

【請求項２】

平均長軸径が０．０５～１．０μｍの紡錘状粒子であって、ヘマタイト種晶部分とヘマタイト表層部分とからなり、前記種晶部分にはＣｏを全Ｆｅに対して０．５～２５原子％含有し、前記表層部分にはＣｏを含有せずＡｌを全Ｆｅに対して０．５～１５原子％含有し、且つ、前記種晶部分以外の表層部分に希土類元素を全Ｆｅに対して０．５～１５原子％含有しており、しかも、Ｘ線結晶粒径の比D_{104}/D_{110}が０．２０～０．６５の範囲内にあるヘマタイト粒子からなることを特徴とする紡錘状ヘマタイト粒子粉末。

【請求項３】

炭酸アルカリ水溶液と水酸化アルカリ水溶液との混合アルカリ水溶液と第一鉄塩水溶液とを反応させて得られる第一鉄含有沈殿物を含む水懸濁液を非酸化性雰囲気下において熟成させた後、該水懸濁液中に酸素含有ガスを通気して紡錘状ゲータイト種晶粒子を生成させた後、該種晶粒子を含む水懸濁液中に、炭酸アルカリと水酸化アルカリとの混合アルカリ水溶液と第一鉄塩水溶液とを新たに添加、混合し、酸素含有ガスを通気して、前記紡錘状

ゲータイト種晶粒子の粒子表面上にゲータイト層を成長させて紡錘状ゲータイト粒子を生成させるにあたり、前記種晶粒子の生成反応時において、第一鉄塩水溶液、第一鉄含有沈殿物を含む水懸濁液、酸化反応開始前の熟成中の第一鉄含有沈澱物を含む水懸濁液若しくは生成反応中の水懸濁液に、全Ｆｅに対しＣｏ換算で０．５～２５原子％のＣｏ化合物を添加し、且つ、前記ゲータイト層の成長反応時において、添加する各アルカリ水溶液、第一鉄塩水溶液、酸化反応開始前の紡錘状ゲータイト種晶粒子と第一鉄含有沈殿物とを含む水懸濁液若しくは成長反応中の水懸濁液に、全Ｆｅに対しＡｌ換算で０．５～１５原子％のＡｌ化合物及び希土類元素を全Ｆｅに対して０．５～１０原子％の希土類元素の化合物とをそれぞれ添加することを特徴とする請求項１記載の紡錘状ゲータイト粒子粉末の製造法。

【請求項４】

請求項１記載の紡錘状ゲータイト粒子粉末を焼結防止剤で処理した後、４００～８５０℃の範囲内で加熱処理を行うことを特徴とする請求項２記載の紡錘状ヘマタイト粒子粉末の製造法。

【請求項５】

焼結防止剤がＡｌ化合物、希土類元素の化合物又はＡｌ化合物及び希土類元素の化合物のいずれかである請求項４記載の紡錘状ヘマタイト粒子粉末の製造法。

【請求項６】

請求項１記載の紡錘状ゲータイト粒子粉末を焼結防止剤で処理を行った後、４００～８５０℃の範囲内で加熱処理を行い、さらに、還元性ガス雰囲気中、４００～６００℃の範囲内で加熱還元することを特徴とする鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末の製造法。

【請求項７】

請求項２記載の紡錘状ヘマタイト粒子粉末を還元性ガス雰囲気中、４００～６００℃の範囲内で加熱還元することを特徴とする鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末の製造法。

【請求項８】

請求項６記載の製造法又は請求項７記載の製造法により得られる平均長軸径が０．０５～０．５μｍの紡錘状粒子であって、Ｃｏを全Ｆｅに対して０．５～２５原子％含有し、Ａｌを全Ｆｅに対して０．５～１５原子％含有し、且つ、希土類元素を全Ｆｅに対して０．５～１５原子％含有している鉄を主成分とする金属磁性粒子からなることを特徴とする鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、適切な粒子形状と大きな軸比（長軸径／短軸径－以下、同じ）を有している紡錘状ゲータイト粒子粉末、紡錘状ヘマタイト粒子粉末並びに該紡錘状ゲータイト粒子粉末又は紡錘状ヘマタイト粒子粉末を出発原料として得られる高い保磁力と優れた保磁力分布とを有している鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

近年、ビデオ用、オーディオ用の磁気記録再生用機器の長時間記録化、小型軽量化が激化しており、特に、昨今におけるＶＴＲ（ビデオ・テープ・レコーダー）の普及は目覚しく、長時間記録化並びに小型軽量化を目指したＶＴＲの開発が盛んに行われている。一方においては、磁気記録媒体である磁気テープに対する高性能化、高密度記録化の要求が益々高まってきている。

【０００３】

即ち、磁気記録媒体の高画像画質、高出力特性、殊に周波数特性の向上が要求され、その為には、残留磁束密度Ｂｒの向上、高保磁力化並びに、分散性、充填性、テープ表面の平滑性の向上が必要であり、益々Ｓ／Ｎ比の向上が要求されてきている。

磁気記録媒体のこれらの諸特性は磁気記録媒体に使用される磁性粒子粉末と密接な関係を有するものであるが、近年においては、従来の酸化鉄磁性粒子粉末に比較して高い保磁力と大きな飽和磁化を有する鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末が注目され、ディジタルオーディオテープ（ＤＡＴ）、８ｍｍビデオテープ、Ｈｉ－８テープ並びにビデオフロッピー等の磁気記録媒体に使用され実用化されている。しかしながらこれらの鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末についても更に特性改善が強く望まれている。

【０００４】

今、磁気記録媒体の諸特性と使用される磁性粒子粉末の特性との関係について詳述すれば次の通りである。ビデオ用磁気記録媒体として高画像画質を得る為には、日経エレクトロニクス（１９７６年）５月３日号第８２～１０５頁の記録からも明らかな通り、（１）ビデオＳ／Ｎ比、（２）クロマＳ／Ｎ比、（３）ビデオ周波数特性の向上が要求される。

【０００５】

ビデオＳ／Ｎ比及びクロマＳ／Ｎ比の向上をはかる為には、磁性粒子粉末のビヒクル中での分散性、塗膜中での配向性及び充填性を向上させること、並びに、磁気記録媒体の表面平滑性を改良することが重要であり、そのような磁性粒子粉末としては、粒度が均斉であって、樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、適切な粒子形状と軸比であることが要求される。

【０００６】

次に、ビデオ周波数特性の向上を図る為には、磁気記録媒体の保磁力Ｈｃが高く、且つ、残留磁束密度Ｂｒが大きいことが必要である。磁気記録媒体の保磁力Ｈｃを高める為には、磁性粒子粉末の保磁力Ｈｃができるだけ高いことが要求されている。磁性粒子粉末の保磁力は、一般にはその形状異方性に起因して生じる為粒子の軸比が大きくなる程保磁力は増加する傾向にある。

【０００７】

また、磁気記録媒体の高出力化の為には、特開昭６３－２６８２１号公報の「第１図は、上記した磁気ディスクについて測定されたＳ．Ｆ．Ｄ．と記録再生出力との関係を示す図である。‥‥Ｓ．Ｆ．Ｄ．と記録再生出力の関係は、第１図から明らかな様に直線になり、これにより、Ｓ．Ｆ．Ｄ．の小さい強磁性粉末を使うことで、記録再生出力が上ることがわかる。即ち、記録再生出力を高出力化するためには、Ｓ．Ｆ．Ｄ．は小さい方が望ましく、通常以上の出力を得るには、０．６以下のＳ．Ｆ．Ｄ．が必要である。」なる記載の通り、磁気記録媒体のＳ．Ｆ．Ｄ．（Ｓｗｉｔｃｈｉｎｇ　Ｆｉｅｌｄ　Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ）、即ち、保磁力分布が小さいことが必要であり、その為には、磁性粒子粉末の粒度が出来るだけ均斉であって樹枝状粒子が混在していないことが要求されている。

【０００８】

上述した通り、粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、適切な粒子形状と軸比を有しており、しかも、高い保磁力と優れた保磁力分布とを有している鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、現在、最も要求されているところである。

【０００９】

一般に、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、出発原料であるゲータイト粒子、該ゲータイト粒子を加熱脱水して得られるヘマタイト粒子、又は前記各粒子に鉄以外の異種金属を含有させた粒子等を、必要により非還元性雰囲気下で加熱処理した後、還元性ガス雰囲気下で加熱還元することにより得られている。従って、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、その出発原料であるゲータイト粒子粉末の形状を相似的に継承し、軸比はゲータイト粒子の軸比が高いほど金属磁性粒子の軸比も高くなることが知られており、前記諸特性を有する鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を得るにあたっては、粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、適切な粒子形状と軸比を有しているゲータイト粒子粉末を用いることが必要であり、また、その粒子形状や均斉な粒度等を後の加熱処理工程において保持継承させることが必要である。

【００１０】

従来、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の出発原料であるゲータイト粒子粉末を製造す

る方法としては、種々の方法が知られている。殊に金属磁性粒子粉末とした場合に磁気特性の向上効果があるＣｏや、金属磁性粒子粉末にした場合に焼結防止効果を有するため、形状保持性に優れるＡｌ等の金属化合物をゲータイト粒子の生成過程において、あらかじめ添加する方法としては、次のものが知られている。例えば、コバルト化合物の存在下に第一鉄塩水溶液に当量以下の水酸化アルカリ水溶液を加えて得られる水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液を５０℃で酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより針状ゲータイト粒子を生成させ、さらに成長反応を行う方法（特開平７－１１３１０号公報）、Ａｌの酸性塩化合物を添加した第一鉄塩水溶液とＡｌの塩基性塩化合物を添加した炭酸アルカリ水溶液とを反応させて得られた$FeCO_3$を含む懸濁液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより紡錘状を呈したゲータイト粒子を生成させる方法（特開平６－２２８６１４号公報）、第二鉄塩およびＣｏ化合物の混合水溶液を水酸化アルカリ水溶液で中和し、加水分解で得られたゲータイト種晶粒子をＡｌ化合物を存在させた第二鉄塩水溶液中で、水酸化アルカリ水溶液を中和することで加水分解反応により成長反応を行う方法（特開昭５８－１７６９０２号公報）、炭酸アルカリ水溶液と第一鉄塩水溶液とを反応させて得られた第一鉄含有沈澱物を含む懸濁液を非酸化性雰囲気下において熟成させた後、該懸濁液中に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより紡錘状を呈したゲータイト粒子を生成させるにあたり、前記第一鉄塩水溶液、前記第一鉄含有沈澱物を含む懸濁液及び酸化反応を行う前の前記熟成させた第一鉄含有沈澱物を含む懸濁液のいずれかの液中に、あらかじめ、Ｃｏ化合物を存在させ、さらに前記第一鉄塩水溶液中のFe^{2+}に対し５０～９０％の範囲にある酸化反応途上の液中に、前記酸化反応と同条件下において、Ａｌ、Ｓｉ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｂａ、Ｓｒ及びＮｄ等の希土類元素から選ばれる１種又は２種以上の化合物の水溶液を、前記第一鉄塩水溶液中のFe^{2+}に対し添加する化合物の各元素換算の総和で０．１～５．０ｍｏｌ％の範囲の量となるように添加する方法（特開平７－１２６７０４号公報）等が知られている。

【００１１】

なお、前出各公報には、各公報記載の各ゲータイト粒子粉末を出発原料として得られた鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末についても記載されている。

【００１２】

また、ヘマタイト粒子のＸ線結晶粒径の比を特定したものとしては、（１０４）面に垂直方向のＸ線結晶粒径D_{104}と（１１０）面に垂直方向のＸ線結晶粒径D_{110}の比D_{104}/D_{110}が１～２の範囲にあり、比表面積が４０～５０m^2/gである微細針状α－酸化第二鉄粒子（特開平７－２０６４４６号公報）がある。

【００１３】

【発明が解決しようとする課題】

粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、適切な粒子形状と高い軸比を有しており、しかも、高い保磁力と優れた保磁力分布とを有している鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、前出各公報記載の各ゲータイト粒子粉末を出発原料とした場合に得られる金属磁性粒子粉末は、これら諸特性を十分満足するものとはいいがたいものである。

【００１４】

即ち、前出特開平７－１１３１０号公報記載の製造法による場合には、ゲータイト粒子中にＣｏ原子が存在している軸比１０以上の針状ゲータイト粒子が生成するが、樹枝状粒子が混在しており、また、粒度から言えば、均斉な粒度を有した粒子とは言い難い。

【００１５】

前出特開平６－２２８６１４号公報記載の製造法による場合は、樹枝状粒子が混在しておらず、また、均斉な粒度を有しているゲータイト粒子を、Ａｌの添加方法を工夫することによって生成させることができるが、軸比の点で未だ十分ではない。

【００１６】

前出特開平７－１２６７０４号公報記載の製造法においては、酸化反応の途中段階においてＡｌを添加している。酸化反応の途中段階ではＣｏイオンが溶液中に残存しており、溶

液中にＣｏが存在した状態でＡｌを添加し、残存第一鉄イオンを酸化してゲータイト粒子を成長させると短軸方向への顕著な成長が認められ、軸比が低下することを後述するように本発明者は見出している。従って、軸比の大きな、殊に、１３以上の紡錘状ゲータイト粒子の生成は困難である。

【００１７】

前出特開昭５８－１７６９０２号公報記載の製造法は３価の鉄を出発原料としており、反応機構が酸化ではなく加水分解であること、さらに２次反応は１００℃を越える高温において水熱処理を行っており、本発明における反応とは異なるものである。

【００１８】

また、前出各公報記載の製造法により得られたゲータイト粒子粉末を出発原料として得られた鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末もまた粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、大きな軸比を有しているとは言い難いものである。

【００１９】

なお、前出特開平７－２０６４４６号公報記載の針状α－酸化第二鉄粒子は、Ｘ線結晶粒径の比D_{104}／D_{110}が１～２の範囲であり、本発明におけるＸ線結晶粒径の比D_{104}／D_{110}の特定範囲にないものであって、むしろD_{110}のほうがD_{104}より小さいことからその結晶性が全く相違するものである。

しかも、前記針状α－酸化第二鉄粒子は、水熱反応によって得られたものである。一方、比較例として、ゲータイト粒子粉末を加熱脱水して得られるヘマタイト粒子のＸ線結晶粒径の比D_{104}／D_{110}が０．７であるものが記載されているが、本発明のＸ線結晶粒径の比の特定範囲にはないものである。

【００２０】

そこで、本発明は、粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、適切な粒子形状と軸比を有している紡錘状ゲータイト粒子粉末を得、該紡錘状ゲータイト粒子粉末を出発原料として、高い保磁力と優れた保磁力分布とを有している鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【００２１】

【課題を解決するための手段】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【００２２】

即ち、本発明は、平均長軸径が０．０５～１．０μｍの紡錘状粒子であって、ゲータイト種晶部分とゲータイト表層部分とからなり、前記種晶部分にはＣｏを全Ｆｅに対して０．５～２５原子％含有し、且つ、前記表層部分にはＣｏを含有せずＡｌを全Ｆｅに対して０．５～１５原子％含有するとともに希土類元素を全Ｆｅに対して０．５～１０原子％含有しているゲータイト粒子からなることを特徴とする紡錘状ゲータイト粒子粉末である。

【００２３】

また、本発明は、平均長軸径が０．０５～１．０μｍの紡錘状粒子であって、ヘマタイト種晶部分とヘマタイト表層部分とからなり、前記種晶部分にはＣｏを全Ｆｅに対して０．５～２５原子％含有し、且つ、前記表層部分にはＣｏを含有せずＡｌを全Ｆｅに対して０．５～１５原子％含有し、且つ、前記種晶部分以外の表層部分に希土類元素を全Ｆｅに対して０．５～１５原子％含有しており、しかも、Ｘ線結晶粒径の比D_{104}／D_{110}が０．２０～０．６５の範囲内にあるヘマタイト粒子からなることを特徴とする紡錘状ヘマタイト粒子粉末である。

【００２４】

また、本発明は、炭酸アルカリ水溶液と水酸化アルカリ水溶液との混合アルカリ水溶液と第一鉄塩水溶液とを反応させて得られる第一鉄含有沈殿物を含む水懸濁液を非酸化性雰囲気下において熟成させた後、該水懸濁液中に酸素含有ガスを通気して紡錘状ゲータイト種晶粒子を生成させた後、該種晶粒子を含む水懸濁液中に、炭酸アルカリと水酸化アルカリとの混合アルカリ水溶液と第一鉄塩水溶液とを新たに添加、混合し、酸素含有ガスを通気して、前記紡錘状ゲータイト種晶粒子の粒子表面上にゲータイト層を成長させて紡錘状ゲ

ータイト粒子を生成させるにあたり、前記種晶粒子の生成反応時において、第一鉄塩水溶液、第一鉄含有沈殿物を含む水懸濁液、酸化反応開始前の熟成中の第一鉄含有沈澱物を含む水懸濁液若しくは生成反応中の水懸濁液に、全Ｆｅに対しＣｏ換算で０．５～２５原子％のＣｏ化合物を添加し、且つ、前記ゲータイト層の成長反応時において、添加する各アルカリ水溶液、第一鉄塩水溶液、酸化反応開始前の紡錘状ゲータイト種晶粒子と第一鉄含有沈殿物とを含む水懸濁液若しくは成長反応中の水懸濁液に、全Ｆｅに対しＡｌ換算で０．５～１５原子％のＡｌ化合物及び希土類元素を全Ｆｅに対して０．５～１０原子％の希土類元素の化合物とをそれぞれ添加することを特徴とする前記紡錘状ゲータイト粒子粉末の製造法である。

【００２５】

また、本発明は、前記紡錘状ゲータイト粒子粉末を焼結防止剤で焼結防止処理を行った後、４００～８５０℃の範囲内で加熱処理を行うことを特徴とする前記紡錘状ヘマタイト粒子粉末の製造法である。

【００２６】

また、本発明は、焼結防止剤がＡｌ化合物、希土類元素の化合物又はＡｌ化合物及び希土類元素の化合物のいずれかであることを特徴とする前記紡錘状ヘマタイト粒子粉末の製造法である。

【００２７】

また、本発明は、前記紡錘状ゲータイト粒子粉末を焼結防止剤で焼結防止処理を行った後、４００～８５０℃の範囲内で加熱処理を行い、さらに、還元性ガス雰囲気中、４００～６００℃の範囲内で加熱還元することを特徴とする鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末の製造法である。

【００２８】

また、本発明は、前記紡錘状ヘマタイト粒子粉末を還元性ガス雰囲気中、４００～６００℃の範囲内で加熱還元することを特徴とする鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末の製造法である。

【００２９】

また、本発明は、前記鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末の製造法により得られる平均長軸径が０．０５～０．５μｍの紡錘状粒子であって、Ｃｏを全Ｆｅに対して０．５～２５原子％含有し、且つ、Ａｌを全Ｆｅに対して０．５～１５原子％含有するとともに希土類元素を全Ｆｅに対して０．５～１５原子％含有している鉄を主成分とする金属磁性粒子からなることを特徴とする鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末である。

【００３０】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

先ず、本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末について述べる。

【００３１】

本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末を構成する粒子は平均長軸径が０．０５～１．０μｍ、好ましくは０．０５～０．５μｍである。その形状は紡錘状であって軸比（長軸径／短軸径）が１０～１５、好ましくは１３～１５である。

【００３２】

本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末は、ＢＥＴ比表面積が５０～１８０m^2／ｇ、好ましくは６０～１５０m^2／ｇである。

【００３３】

本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末を構成する粒子は、種晶部分と表層部分とから形成されている。

前記種晶部分とは、最初に添加した第一鉄塩が全て酸化されて形成されるゲータイト種晶粒子部分をいう。具体的には、成長反応において添加される第一鉄塩との比率により決まる重量比率の部分であって、好ましくは、種晶粒子の内部中心から５０～８０重量％、より好ましくは５５～７５重量％の部分である。

前記種晶部分のゲータイト種晶粒子に含有するＣｏは全Ｆｅに対して０．５～２５原子％

、好ましくは１．０～２０原子％である。０．５原子％未満の場合には磁気特性の向上効果が得られない。２５原子％を越える場合には、高い軸比が得られない。
前記表層部分とは、成長反応において添加した第一鉄塩が全て酸化されて、前記ゲータイト種晶粒子の粒子表面上に成長したゲータイト層をいう。具体的には、粒子の最表面から２０～５０重量％、好ましくは２５～４５重量％の部分である。
前記表層部分のゲータイト層に含有するＡｌは全Ｆｅに対して０．５～１５原子％、好ましくは１．０～１０原子％である。０．５原子％未満の場合には焼結防止効果が得られない。１５原子％を超える場合には、高い軸比が得られにくい。
前記表層部分のゲータイト層に含有する希土類元素は、全Ｆｅに対して０．５～１０原子％、好ましくは１．０～８．０原子％、より好ましくは１．０～６．０原子％である。

【００３４】
次に、本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末の製造法について述べる。

【００３５】
本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末を構成する粒子は、まず、紡錘状ゲータイト種晶粒子を生成させ、次いで、該種晶粒子表面にゲータイト層を成長させる成長反応を行って得られる。

【００３６】
前記紡錘状ゲータイト種晶粒子は、炭酸アルカリ水溶液と水酸化アルカリ水溶液との混合アルカリ水溶液と第一鉄塩水溶液とを反応させて得られる第一鉄含有沈殿物を含む水懸濁液を非酸化性雰囲気下において熟成させた後、該水懸濁液中に酸素含有ガスを通気して紡錘状ゲータイト種晶粒子を生成させるにあたり、第一鉄塩水溶液、第一鉄含有沈殿物を含む水懸濁液、酸化反応開始前の熟成中の第一鉄含有沈澱物を含む水懸濁液若しくは生成反応中の水懸濁液に、全Ｆｅに対しＣｏ換算で０．５～２５原子％のＣｏ化合物を添加しておくことによって得られる。

【００３７】
前記紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応において、第一鉄塩水溶液としては、硫酸第一鉄水溶液、塩化第一鉄水溶液等を使用することができる。
前記第一鉄塩水溶液と混合アルカリ水溶液との混合後の第一鉄濃度は、０．１～１．０ｍｏｌ／ｌ、好ましくは０．２～０．８ｍｏｌ／ｌである。０．１ｍｏｌ／ｌ未満の場合には、収量が少なく、工業的でない。１．０ｍｏｌ／ｌを越える場合には、粒径分布が大きくなるため好ましくない。

【００３８】
前記紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応において、アルカリ水溶液としては、炭酸アルカリ水溶液として炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、炭酸アンモニウム水溶液等、炭酸アルカリに混合する水酸化アルカリ水溶液として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を使用することができる。

【００３９】
前記紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応において使用される混合アルカリ水溶液は、炭酸アルカリ水溶液と水酸化アルカリ水溶液とを混合して得られる。この場合の混合比率（規定換算による％表示）として、水酸化アルカリ水溶液の割合は５～３５ｍｏｌ％（規定換算％）である、好ましくは１０～３０％（規定換算％）であり、より好ましくは１５～２５％（規定換算％）である。５％未満の場合には、十分な軸比が得られず、３５％を越える場合には、粒状マグネタイトが混在してくることがある。

【００４０】
前記混合アルカリ水溶液の使用量は、第一鉄塩水溶液中の全Ｆｅに対する当量比として１．３～３．５、好ましくは１．５～２．５である。１．３未満の場合には、マグネタイトが混在することがあり、３．５を越えると工業的に好ましくない。

【００４１】
前記紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応におけるｐＨ値は、８．０～１１．０、好ましくは８．５～１０．０の範囲である。ｐＨが８．０未満の場合には、ゲータイト粒子粉末

中に酸根が多量に含まれるようになり、洗浄によっても簡単に除去することができないので、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末とした場合に粒子同志の焼結を引き起こしてしまう。１１．０を越える場合には、金属磁性粒子粉末とした場合に目的とする高い保磁力が得られない。

【００４２】

前記紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応における酸化手段は、酸素含有ガス（例えば空気）を液中に通気することにより行う。

【００４３】

前記紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応における温度は、通常、ゲータイト粒子が生成する８０℃以下の温度で行えばよい。８０℃を越える場合には、紡錘状ゲータイト粒子中にマグネタイトが混在することがある。好ましくは４５～５５℃の範囲である。

【００４４】

前記紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応において、Ｃｏ化合物としては、硫酸コバルト、塩化コバルト、硝酸コバルト等を使用することができる。Ｃｏ化合物の添加は、前記第一鉄塩水溶液、第一鉄含有沈澱物を含む懸濁液及び酸化反応を行う前の熟成されている第一鉄含有沈澱物を含む懸濁液若しくは生成反応中の水懸濁液のいずれかの液中に添加することができる。殊に、酸化反応を開始する直前までに添加することが好ましい。

前記Ｃｏ化合物の添加量は、最終生成物である紡錘状ゲータイト粒子中の全Ｆｅに対して０．５～２５原子％、好ましくは１．０～２０．０原子％である。０．５原子％未満の場合には、金属磁性粒子粉末とした場合の磁気的特性の向上効果がなく、２５原子％を越える場合には、微細化のため軸比が低下する。

【００４５】

前記紡錘状ゲータイト種晶粒子を含む水懸濁液中に、炭酸アルカリ水溶液と水酸化アルカリ水溶液との混合アルカリ水溶液と第一鉄塩水溶液とを新たに添加、混合し、酸素含有ガスを通気して、前記紡錘状ゲータイト種晶粒子の粒子表面上にゲータイト層を成長させるにあたり、添加する各アルカリ水溶液、第一鉄塩水溶液、酸化反応開始前の紡錘状ゲータイト種晶粒子と第一鉄含有沈殿物とを含む水懸濁液、若しくは成長反応中の水懸濁液に、全Ｆｅに対しＡｌ換算で０．５～１５原子％のＡｌ化合物及び希土類元素を全Ｆｅに対し０．５～１０原子％の希土類元素の化合物とを添加することによって、目的とする紡錘状ゲータイト粒子粉末を得ることができる。

【００４６】

前記ゲータイト層の成長反応において使用する第一鉄塩水溶液としては、硫酸第一鉄水溶液、塩化第一鉄水溶液等を挙げることができる。

前記第一鉄塩の添加量は、前記ゲータイト種晶粒子の生成反応における第一鉄塩の添加量との総量に対して、２０～５０ｍｏｌ％、好ましくは２５～４５ｍｏｌ％である。２０ｍｏｌ％未満の場合には、紡錘状ゲータイト粒子の成長反応が十分生起せず、目的とする紡錘状ゲータイト粒子粉末が得られない。５０ｍｏｌ％を越える場合には、ゲータイト粒子の新たな種晶が発生することによって樹枝状粒子が生成し、また、生成するゲータイト粒子の粒度が不均斉となる。

【００４７】

前記ゲータイト層の成長反応において使用されるアルカリ水溶液は、前記紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応において使用できるものの中から選択することができ、また、添加量も同様の範囲から選択することができる。

また、前記ゲータイト層の成長反応は、前記紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応とできるだけ同一の条件とすることが好ましく、混合アルカリ水溶液中の水酸化アルカリ水溶液の割合及び第一鉄塩水溶液中の全Ｆｅに対するアルカリ当量比とを同一とすることがさらに好ましい。

【００４８】

前記ゲータイト層の成長反応におけるｐＨ値は、８．０～１１．０、好ましくは８．５～１０．０の範囲である。ｐＨが８．０未満の場合には、ゲータイト粒子粉末中に酸根が多

量に含まれるようになり、洗浄によっても簡単に除去することができないので、金属磁性粒子粉末とした場合に粒子同志の焼結を引き起こしてしまう。１１．０を越える場合には、金属磁性粒子粉末とした場合に目的とする高い保磁力が得られない。

【００４９】

前記紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応時における反応液のｐＨ値と前記ゲータイト層の成長反応時における反応液のｐＨ値とは、各反応溶液中のｐＨ値の差を±０．５の範囲内とする。ｐＨ値の差が±０．５を越える場合には、金属磁性粒子粉末の保磁力が未だ不十分である。好ましくは±０．３であり、より好ましくは±０．１である。

【００５０】

前記ゲータイト層の成長反応における酸化手段は、酸素含有ガス（例えば空気）を液中に通気することにより行う。

【００５１】

前記ゲータイト層の成長反応における温度は、通常、ゲータイト粒子が生成する８０℃以下の温度で行えばよい。８０℃を越える場合には、紡錘状ゲータイト粒子中にマグネタイトが混在することがある。好ましくは４５～５５℃の範囲である。

【００５２】

前記ゲータイト層の成長反応において、Ａｌ化合物としては、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等の酸性塩、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アルミン酸アンモニウム等のアルミン酸塩を使用することができる。Ａｌ化合物の添加時期は、成長反応において添加する第一鉄塩水溶液、各アルカリ水溶液、酸素含有ガスを通気する前の紡錘状ゲータイト種晶粒子と第一鉄含有沈殿物とを含む水懸濁液若しくは成長反応中の水懸濁液のいずれに存在させてもよい。殊に、ゲータイト層の成長反応を開始する前が好ましい。また、Ａｌ化合物を分割添加したり連続的及び間欠的に添加しても本発明の効果はかわらず、むしろ向上させることができる。

この場合において、Ａｌ化合物の添加は、水懸濁液中にＣｏ化合物が残存していない状態において行う。Ｃｏ化合物の存在下でＡｌ化合物の添加を行った場合には、生成するゲータイト粒子の軸比が低下してしまうため好ましくない。

【００５３】

前記Ａｌ化合物の添加量は、最終生成物である紡錘状ゲータイト粒子中の全Ｆｅに対して０．５～１５原子％、好ましくは１．０～１０原子％である。０．５原子％未満の場合には、焼結防止効果がなく、１５原子％を越える場合には、軸比が低下する。

【００５４】

前記ゲータイト層の成長反応において、添加する前記希土類元素の化合物としては、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセウジウム、ネオジウム、サマリウム等の１種又は２種以上の化合物が好適であり、前記希土類元素の塩化物、硫酸塩、硝酸塩等が使用できる。その使用方法は乾式又は湿式のいずれでもよく、好ましくは湿式での被覆処理である。

希土類元素の化合物の添加は、前記Ａｌ化合物の添加と同時又は別々に行ってもよい。添加時期は成長反応において添加する第一鉄塩水溶液、各アルカリ水溶液、酸素含有ガスを通気する前の紡錘状ゲータイト種晶粒子と第一鉄含有沈澱物とを含む水懸濁液若しくは成長反応中の水懸濁液のいずれに存在させてもよい。殊に、ゲータイト層の成長反応を開始する前が好ましい。また、希土類元素の化合物を分割添加したり連続的及び間欠的に添加してもよい。

【００５５】

その使用量は、希土類元素として全Ｆｅに対して０．５～１０原子％、好ましくは１．０～８．０原子％、より好ましくは１．０～６．０原子％である。０．５原子％未満の場合には、その後の加熱焼成、加熱還元時における焼結防止効果が十分でなく、金属磁性粒子粉末とした場合にＳＦＤ（保磁力分布）が悪化する。１０原子％を越える場合には、ゲータイト表層部分へ含有されず単独で析出し、シート化した際にドロップアウトを引き起こすため好ましくない。

【００５６】
なお、前記紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成反応においては、第一鉄含有沈殿物を含む懸濁液を非酸化性雰囲気下で維持攪拌して行う、いわゆる熟成を行うことが好ましい。その場合の熟成は、非酸化性雰囲気下の前記懸濁液を、通常、４０～８０℃の温度範囲で行うのが好適である。４０℃未満の場合には、軸比が小さく十分な熟成効果が得られ難く、８０℃を越える場合には、マグネタイトが混在してくることがある。熟成時間としては、３０～３００分間である。３０分間未満の場合には、十分に軸比を大きくすることができない。３００分間を越えてもよいが、必要以上に長時間とする意味がない。
また、前記ゲータイト層の成長反応時においても熟成を行ってもよい。
【００５７】
前記非酸性雰囲気とするには、前記懸濁液の反応容器内に不活性ガス（窒素ガスなど）又は還元性ガス（水素ガスなど）を通気すればよい。
【００５８】
なお、本発明においては、鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末の諸特性の向上の為、前記紡錘状ゲータイト粒子の生成反応中に通常添加されるＭｇ化合物を種晶粒子の生成反応時又は種晶粒子の成長反応中に添加しておいてもよい。
【００５９】
次に、本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末について述べる。
【００６０】
本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末を構成する粒子は、平均長軸径が０．０５～１．０μｍ、好ましくは０．０５～０．５μｍである。その形状は紡錘状であって軸比（長軸径／短軸径）が１０～１５、好ましくは１１～１５である。
【００６１】
本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末は、ＢＥＴ比表面積が３０～１４０m^2／ｇ、好ましくは３５～１００m^2／ｇである。
【００６２】
本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末を構成する粒子は、種晶部分と表層部分とから形成されている。
前記種晶部分とは、前記ゲータイト粒子の種晶部分がそのまま変化したものであり、好ましくは、種晶粒子の内部中心から５０～８０重量％、より好ましくは５５～７５重量％である。
前記種晶部分のヘマタイト種晶粒子に含有するＣｏは全Ｆｅに対して０．５～２５原子％、好ましくは１．０～２０原子％である。０．５原子％未満の場合には、磁気特性の向上効果が得られない。２５原子％を越える場合には、高い軸比が得られない。
前記表層部分とは、前記ゲータイト粒子の表層部分がそのまま変化したものであり、好ましくは、粒子の最表面から２０～５０重量％、より好ましくは２５～４５重量％の部分である。
前記表層部分のヘマタイト層に含有するＡｌは全Ｆｅに対して０．５～１５原子％、好ましくは１．０～１０原子％である。０．５原子％未満の場合には焼結防止効果が得られない。１５原子％を越える場合には、高い軸比が得られにくい。
【００６３】
本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末を構成する粒子の希土類元素の含有量は、種晶部分以外の表層部分に全Ｆｅに対して０．５～１５原子％、好ましくは１．０～１２原子％である。０．５原子％未満の場合には、焼結防止効果が得られない。１５原子％を越える場合には飽和磁化の減少が生じる。
【００６４】
本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末を構成する粒子は、Ｘ線結晶粒径D_{110}とD$_{104}$の比D_{104}／D_{110}が０．２０～０．６５の範囲内であって、好ましくは含有する希土類元素として全Ｆｅに対する含有量ｘ（原子％）についての下記不等式、
０．５≦ｘ≦１０の場合、

０．５００－０．０３ｘ≦D_{104}／D_{110}≦０．６６５－０．０３ｘ
１０＜ｘ≦１５の場合、
０．２０≦D_{104}／D_{110}≦０．３６５
を満たす範囲内にあるものである。この範囲については後出図１に示した通りである。Ｘ線結晶粒径の比D_{104}／D_{110}が０．２０未満の場合及び０．６５を越える場合のいずれにおいても、この紡錘状ヘマタイト粒子粉末を還元して得られる金属磁性粒子粉末をシート化した場合のＳＦＤ（保磁力分布）が悪化する。

【００６５】
次に、本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末の製造法について述べる。

【００６６】
本発明においては、前記得られた紡錘状ゲータイト粒子粉末を、加熱脱水処理に先立って焼結防止のために焼結防止剤により前記紡錘状ゲータイト粒子表面を被覆処理しておく。

【００６７】
前記焼結防止剤としては、希土類元素の化合物、Ａｌ化合物又はＡｌ化合物及び希土類元素の化合物のいずれかを用いることが好ましく、さらにその他の金属元素の化合物を合わせて用いることができる。

【００６８】
前記希土類元素の化合物としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム等の１種又は２種以上の化合物が好適であり、前記希土類元素の塩化物、硫酸塩、硝酸塩等が使用できる。その処理方法は乾式又は湿式のいずれでもよく、好ましくは湿式での被覆処理である。
その使用量は、希土類元素の化合物を使用する場合には、希土類元素として前記ゲータイト表層部分に含有する希土類元素の含有量との合計として全Ｆｅに対して好ましくは０．５～１５．０原子％、より好ましくは１．０～１２．０原子％である。０．５原子未満の場合には、焼結防止効果が十分でなく、金属磁性粒子粉末とした場合にＳＦＤ（保磁力分布）が悪化する。１５．０原子％を越える場合には、飽和磁化値が低くなる。

【００６９】
前記Ａｌ化合物としては、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等の酸性塩、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アルミン酸アンモニウム等のアルミン酸塩を使用することができる。
前記Ａｌ化合物の使用量は、前記紡錘状ゲータイト粒子の表層部分に含有するＡｌとの合計量として全Ｆｅに対してＡｌ換算で好ましくは０．５～１５原子％、より好ましくは１．０～１０原子％である。０．５原子％未満の場合には、焼結防止効果がなく、１５原子％を越える場合には金属磁性粒子粉末にしたときに磁気特性が悪くなる。

【００７０】
なお、焼結防止効果の向上のため、必要によりその他の元素としてＳｉ、Ｂ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｂａ、Ｓｒ等から選ばれる元素の化合物の１種又は２種以上を使用してもよい。これらの化合物は、焼結防止効果を有するだけでなく、還元速度を制御する働きも有するので、必要に応じて組み合わせて使用すればよい。この場合の使用量の総量は、前記紡錘状ゲータイト粒子粉末の全Ｆｅに対して前記焼結防止剤として使用するＡｌ化合物、希土類元素の化合物との合計量として好ましくは１～１５原子％である。少量では焼結防止の効果が十分ではなく、多過ぎると金属磁性粒子粉末とした場合に飽和磁化が低下するので組み合わせる種類により、最適量を適宜選べばよい。

【００７１】
前記焼結防止剤等によってあらかじめ被覆しておくことにより、粒子及び粒子相互間の焼結が防止され、紡錘状ゲータイト粒子の粒子形状及び軸比をより一層保持継承した紡錘状ヘマタイト粒子粉末を得ることができ、これによって、前記形状等を保持継承し、個々に独立した鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末が得られやすくなる。

【００７２】
前記焼結防止剤を被覆処理した紡錘状ゲータイト粒子粉末を、非還元性雰囲気下において

４００～８５０℃の範囲内において加熱処理を行って紡錘状ヘマタイト粒子粉末を得ることができる。この場合の加熱処理の温度は、ヘマタイト粒子のＸ線結晶粒径の比D_{104}/D_{110}が特定範囲内となるように適宜選ぶことができる。

【００７３】

また、Na_2SO_4といった不純物塩の除去のために加熱処理後のヘマタイトを洗浄してもよい。この場合において、被覆された焼結防止剤が溶出しない条件で洗浄を行うことにより、不要な不純物の除去を行うことが好ましい。

具体的には、陽イオン性不純物の除去にはｐＨを上げて行い、陰イオン性不純物の除去には、ｐＨを下げることでより効率的に洗浄することができる。

【００７４】

次に、本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末の製造法について述べる。

【００７５】

本発明においては、前記本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末を、あらかじめ焼結防止剤によって焼結防止処理しておき、そのまま直接加熱還元する場合、加熱還元に先立って加熱処理を行ってその後に加熱還元を行う場合、又は、前記本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末を直接加熱還元を行う場合のいずれかによって鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末を得ることができる。

【００７６】

前記焼結防止剤等によって、あらかじめ被覆しておくことにより粒子及び粒子相互間の焼結が防止され、紡錘状ゲータイト粒子の粒子形状及び軸比をより一層保持継承しやすくなり、個々に独立した鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末が得られやすくなる。

【００７７】

前記焼結防止剤としては、周知の通り、Ａｌ、Ｓｉ、Ｂ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｂａ、Ｓｒ並びに希土類元素の化合物から選ばれる化合物の１種または２種以上を使用することができる。好ましくは希土類元素の化合物及び／又はＡｌ化合物である。

これらの化合物は焼結防止効果を有するだけでなく、還元速度を制御する働きも有するので、必要に応じて組み合わせて使用すればよい。

【００７８】

前記希土類元素の化合物としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム等の１種又は２種以上の化合物、例えば、塩化物、硫酸塩、硝酸塩等が好適である。

その処理方法は乾式又は湿式のいずれでもよいが湿式での被覆処理が好ましい。

その使用量は、希土類元素の化合物を使用する場合には、希土類元素として、被処理粒子中に含有している希土類元素の量との総量として全Ｆｅに対して好ましくは０．５～１５原子％、より好ましくは１．０～１２．０原子％である。０．５原子未満の場合には、焼結防止効果が十分でなく、金属磁性粒子粉末とした場合にＳＦＤ（保磁力分布）が悪化する。１５原子％を越える場合には、飽和磁化値が低くなる。

【００７９】

前記Ａｌ化合物としては、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等の酸性塩、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、アルミン酸アンモニウム等のアルミン酸塩を使用することができる。

前記Ａｌ化合物の使用量は、前記紡錘状ゲータイト粒子の表層部分に含有するＡｌとの合計量として全Ｆｅに対してＡｌ換算で好ましくは０．５～１５原子％、より好ましくは１．０～１０原子％である。０．５原子％未満の場合には、焼結防止効果がなく、１５原子％を越える場合には金属磁性粒子粉末にしたときに磁気特性が悪くなる。

【００８０】

焼結防止剤の使用量の総量は、前記紡錘状ゲータイト粒子粉末の全Ｆｅに対して前記希土類元素の化合物及び／又は前記Ａｌ化合物との合計量として好ましくは１．０～１５原子％である。少量では焼結防止効果が十分ではなく、多過ぎると飽和磁化値が低下するので組み合わせる種類により、最適量を適宜選べばよい。

【００８１】
なお、焼結防止効果の向上のため、必要によりその他の元素としてＳｉ、Ｂ、Ｃａ、Ｍｇ、Ｂａ、Ｓｒ等から選ばれる元素の化合物の１種又は２種以上を使用してもよい。これらの化合物は、焼結防止効果を有するだけでなく、還元速度を制御する働きも有するので、必要に応じて組み合わせて使用すればよい。この場合の使用量の総量は、前記紡錘状ゲータイト粒子粉末の全Ｆｅに対して前記焼結防止剤として使用するＡｌ化合物、希土類元素の化合物との合計量として好ましくは１～１５原子％である。少量では焼結防止の効果が十分ではなく、多過ぎると金属磁性粒子粉末とした場合に飽和磁化が低下するので組み合わせる種類により、最適量を適宜選べばよい。
【００８２】
前記の通り、焼結防止剤等によってあらかじめ被覆しておくことにより、粒子及び粒子相互間の焼結が防止され、紡錘状ゲータイト粒子の粒子形状及び軸比をより一層保持継承し、個々に独立した鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末が得られやすくなる。
【００８３】
前記化合物で被覆処理を施した紡錘状ゲータイト粒子粉末は、そのまま還元しても目的とする鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末を得ることができるが、磁気特性、粉体特性のコントロール及び形状のコントロールの為には、常法により、還元に先立って、あらかじめ、非還元性ガス雰囲気中において加熱処理を施しておくことが好ましい。
【００８４】
非還元性ガス雰囲気としては、空気、酸素ガス、窒素ガス等から選択される一種以上のガス流下とすることができる。加熱処理温度は、３００～８５０℃の範囲で行うことができ、該加熱処理温度は、紡錘状ゲータイト粒子の被覆処理に用いた化合物の種類に応じて適宜選択することがより好ましい。８５０℃を越える場合には、粒子の変形と粒子及び粒子相互間の焼結を引き起こしてしまう。
【００８５】
本発明における加熱還元は、前記焼結防止剤で処理した紡錘状ゲータイト粒子粉末について直接加熱還元を行う場合、前記焼結防止剤で処理した紡錘状ゲータイト粒子粉末をあらかじめ加熱処理した後に連続して加熱還元を行う場合、又は、前記本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末について加熱還元を行う場合のいずれかによって行うことができる。
【００８６】
本発明における加熱還元の温度範囲は、３００～６００℃が好ましい。３００℃未満である場合には、還元反応の進行が遅く、長時間を要する。また、６００℃を越える場合には、還元反応が急激に進行して粒子の変形と、粒子及び粒子相互間の焼結を引き起こしてしまう。
【００８７】
本発明における加熱還元後の鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末は周知の方法、例えば、トルエン等の有機溶剤中に浸漬する方法及び還元後の鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末の雰囲気を一旦不活性ガスに置換した後、不活性ガス中の酸素含有量を徐々に増加させながら最終的に空気とすることによって徐酸化する方法等により空気中に取り出すことができる。
【００８８】
次に、本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末について述べる。
【００８９】
本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末を構成する粒子は、平均長軸径が０．０５～０．５０μｍ、好ましくは０．０６～０．３μｍである。その形状は紡錘状であって軸比（長軸径／短軸径）が９以上、好ましくは９．５以上である。
【００９０】
本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末は、ＢＥＴ比表面積が３０～８０m^2／ｇ、好ましくは３５～６０m^2／ｇである。
【００９１】

本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末を構成する粒子は、Ｃｏを全Ｆｅに対して０．５～２５原子％、好ましくは１．０～２０原子％含有する。また、Ａｌを全Ｆｅに対して０．５～１５原子％、好ましくは１．０～１０原子％含有する。また、希土類元素を全Ｆｅに対して０．５～１５原子％、好ましくは１．０～１２原子％含有する。

【００９２】

本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末は、保磁力Ｈｃが９５．４９～１７５．０７ｋＡ／ｍ（１２００～２２００Ｏｅ）、好ましくは１１９．３７～１５９．１５ｋＡ／ｍ（１５００～２０００Ｏｅ）である。また、飽和磁化σｓが１００Ａｍ^2／ｋｇ（１００ｅｍｕ／ｇ）以上、好ましくは１１０Ａｍ^2／ｋｇ（１１０ｅｍｕ／ｇ）以上である。

【００９３】

本発明に係る鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末は、シート特性における保磁力分布ＳＦＤが０．５０以下、好ましくは０．４５以下である。

【００９４】

【発明の実施の形態】

本発明の代表的な実施の形態は次の通りである。

【００９５】

粒子粉末を構成する粒子の平均長軸径及び軸比は、いずれも電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示した。

【００９６】

粒子粉末の比表面積は、「モノソーブＭＳ－１１」（カンタクロム（株）製）を使用し、ＢＥＴ法により測定した値で示した。

【００９７】

Ｘ線結晶粒径（ヘマタイト粒子の場合のD_{104}　又はD_{110}　、鉄を主成分とする金属磁性粒子のD_{110}　）は、Ｘ線回折法で測定される結晶粒子の大きさを、ヘマタイト粒子の場合の（１０４）結晶面又は（１１０）結晶面、鉄を主成分とする金属磁性粒子の（１１０）結晶面のそれぞれに垂直な方向における結晶粒子の厚さを表したものであり、各結晶面についての回折ピーク曲線から、下記のシェラーの式を用いて計算した値で示したものである。

【００９８】

D_{104}　又はD_{110}　＝Ｋλ／βｃｏｓθ

但し、β＝装置に起因する機械幅を補正した真の回折ピークの半値幅（ラジアン単位）

Ｋ＝シェラー定数（＝０．９）

λ＝Ｘ線の波長（Ｆｅ　Ｋα線　０．１９３５ｎｍ）

θ＝回折角（（１０４）面及び（１１０）面の回折ピークに対応）

【００９９】

鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の磁気特性は、「振動試料磁力計ＶＳＭ－３Ｓ－１５」（東英工業（株）製）を使用し、外部磁場７９５．８ｋＡ／ｍ（１０ｋＯｅ）で測定した。

【０１００】

紡錘状ゲータイト粒子粉末及び鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末のＣｏ量、Ａｌ量及びその他の金属元素の含有量は、「誘導結合プラズマ発光分光分析装置ＳＰＳ４０００」（セイコー電子工業（株）製）を使用し、測定した。

【０１０１】

シート状試料片は下記の成分を１００ｃｃのポリビンに下記の割合で入れた後、ペイントシェーカー（レッドデビル社製）で８時間混合分散を行うことにより調整した磁性塗料を厚さ２５μｍのポリエチレンテレフタートフィルム上にアプリケータを用いて５０μｍの厚さに塗布し、次いで、５ｋＧａｕｓｓの磁場中で乾燥させることにより得た。

３ｍｍφスチールボール	８００重量部
鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末	１００重量部

スルホン酸ナトリウム基を有するポリウレタン樹脂　　２０重量部
シクロヘキサノン　　８３．３重量部
メチルエチルケトン　　８３．３重量部
トルエン　　８３．３重量部
得られたシート状試料片について磁気特性を測定した。

【０１０２】

N_2 ガスを通気して非酸化性雰囲気下にある反応器中に、６．５ＮのNa_2CO_3水溶液３．７ｌに０．３７４ＮのＮａＯＨ水溶液３２．０ｌ（混合アルカリに対しＮａＯＨは３３．３ｍｏｌ％に該当する。）を加えて混合溶液とし、次いで、Fe^{2+}１．５ｍｏｌ／ｌを含む硫酸第一鉄水溶液１３．３ｌ（硫酸第一鉄に対しアルカリ水溶液は１．５当量に該当する。）を加えて５０℃に昇温して１３０分維持した後、当該懸濁液中に硫酸コバルト３１１ｇ（種晶粒子の生成反応及び成長反応の全Ｆｅに対しＣｏ換算で３．６７原子％に該当する。）を純水１ｌに溶解して添加し、攪拌混合した。さらに、１８０分、ｐＨ９．５にて非酸化性雰囲気下で維持する、いわゆる熟成を行った後、温度４７℃において毎分７０ｌの空気を６．０時間通気して紡錘状ゲータイト種晶粒子粉末を生成した。

【０１０３】

生成させた紡錘状ゲータイト種晶粒子粉末を含むスラリーを一部抜き取り、濾別、水洗、乾燥して得られた針状ゲータイト種晶粒子粉末は、平均長軸径０．３０μｍ、軸比１３．３、ＢＥＴ比表面積８０．２m^2／ｇの粒子からなり、樹枝状粒子が全く混在しておらず、粒度が均斉なものであった。また、前記抜き取ったスラリーを固液分離した際の濾液と紡錘状ゲータイト種晶粒子粉末を分析したところ、濾液中にはＣｏイオンは検出されなかった。一方、紡錘状ゲータイト種晶粒子粉末には、Ｃｏとして種晶粒子中の全Ｆｅに対してはＣｏ換算で５．５原子％（種晶粒子の成長反応後のゲータイト粒子の全Ｆｅに対してはＣｏ換算で３．７原子％に該当する。）を含有しており、添加したＣｏイオンが１００％吸着していた。

【０１０４】

次いで、N_2 ガスを通気して反応器を非酸化性雰囲気とした紡錘状ゲータイト種晶粒子粉末を含む懸濁液中に、６．５ＮのNa_2CO_3水溶液１．８５ｌに３．０ＮのＮａＯＨ水溶液２．０ｌ（混合アルカリに対しＮａＯＨは３３．３ｍｏｌ％に該当する。）を加えた混合溶液とFe^{2+}１．５ｍｏｌ／ｌを含む硫酸第一鉄水溶液６．７ｌ（硫酸第一鉄に対しアルカリ水溶液は１．５当量に該当する。）とを添加し、４７℃に昇温して２０分維持し、ｐＨ９．５（ゲータイト種晶粒子の生成反応時のｐＨ値との差はない。）にて当該懸濁液中にアルミン酸ナトリウム（Al_2O_3 含有量１９重量％）４０３ｇ（全Ｆｅに対しＡｌ換算で５．０原子％に該当する。）及び２．０ｍｏｌ／ｌの硝酸Ｎｄ溶液２２５ｍｌ（全Ｆｅに対しＮｄ換算で１．５原子％に該当する。）を添加して攪拌混合した後、熟成後、温度５０℃において毎分１５０ｌの空気を２．０時間通気して前記紡錘状ゲータイト種晶粒子の成長反応を行った。

【０１０５】

成長反応終了後、常法により、濾別、水洗、乾燥、粉砕して得られた針状ゲータイト粒子粉末は、紡錘状を呈し、平均長軸径０．３１μｍ、軸比１３．６、ＢＥＴ比表面積１０２．０m^2／ｇの粒子からなり、樹枝状粒子が全く混在しておらず、粒度が均斉なものであった。また、Ｃｏを全Ｆｅに対してはＣｏ換算で３．６原子％含有し、Ａｌを全Ｆｅに対しＡｌ換算で５．０原子％含有するものであった。

【０１０６】

濾別、水洗した紡錘状ゲータイト粒子粉末２５００ｇ（Ｆｅとして２５．１ｍｏｌ）に相当する量のプレスケーキを４０ｌの水中に懸濁させた。この時の懸濁液のｐＨは７．９であった。次いで、２ｍｏｌ／ｌの硝酸ネオジウム水溶液を１２５．５ｍｌ（前記ゲータイト粒子粉末中の全Ｆｅに対しＮｄとして１．０原子％に該当する。）添加して１０分間攪拌した。

【０１０７】

次いで、水酸化ナトリウム水溶液を添加してｐＨを９．５に調整しながら純水を加え、全量を１０ｌとして１０分間攪拌した後、フィルタープレスで濾別、水洗、乾燥してＮｄ化合物が被覆されたゲータイト粒子粉末を得た。得られたゲータイト粒子粉末中のＣｏの含有量は全Ｆｅに対して３．６原子％、Ａｌの含有量は全Ｆｅに対して５．１原子％、Ｎｄの含有量は全Ｆｅに対して２．５原子％であった。

【０１０８】

上記Ｎｄ化合物が被覆された紡錘状ゲータイト粒子粉末８００ｇを空気中７７０℃で加熱処理してＮｄ化合物が被覆された紡錘状ヘマタイト粒子粉末を得た。前記得られたヘマタイト粒子粉末は、平均長軸径０．２８μｍ、軸比１２．８、ＢＥＴ比表面積３６．１m^2／ｇ、Ｘ線結晶粒径のD_{104}は１４．５ｎｍ、D_{110}は２６．８ｎｍであり、その比D_{104}／D_{110}が０．５４の粒子からなり、また、該粒子中のＣｏの含有量は全Ｆｅに対して３．６原子％、Ａｌの含有量は全Ｆｅに対して５．１原子％、Ｎｄの含有量は全Ｆｅに対して２．５原子％であった。

【０１０９】

このＮｄ化合物が被覆された紡錘状ヘマタイト粒子粉末１００ｇを内径７２ｍｍの固定層還元装置に投入し、毎分３５ｌのH_2ガスを通気し、還元温度５００℃で加熱還元した。

【０１１０】

還元して得られたＣｏ、Ａｌ及びＮｄを含有する鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、空気中に取り出した時に急激な酸化を起こさないように、最初は窒素のみを通気しておき、その後、空気と窒素との混合ガスとし、空気の比率を時間とともに増加させながら表面に安定な酸化被膜を形成した。得られたＣｏ、Ａｌ及びＮｄを含有する鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末は、平均長軸径０．１８μｍ、軸比１０．８、ＢＥＴ比表面積が４０．２m^2／ｇ、Ｘ線結晶粒径のD_{110}が１６．０ｎｍの粒子からなり、紡錘形状で粒度が均斉で樹枝状粒子の少ないものであった。また、該粒子中のＣｏの含有量は全Ｆｅに対して３．７原子％、Ａｌの含有量は全Ｆｅに対して５．０原子％、Ｎｄの含有量は全Ｆｅに対して２．５原子％であった。また、この金属磁性粒子粉末の磁気特性は、保磁力Ｈｃが１３６．０８ｋＡ／ｍ（１７１０Ｏｅ）と高いものであり、飽和磁化σｓが１５４．３Ａm^2／ｋｇ（１５４．３ｅｍｕ／ｇ）、角形比（σｒ／σｓ）が０．５０４であり、シート特性は、シートＨｃが１３０．５１ｋＡ／ｍ（１６４０Ｏｅ）、シート角形比（Ｂｒ／Ｂｍ）が０．８６０、ＳＦＤが０．４４６であった。

【０１１１】

【作用】

従来、鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の出発原料としてのゲータイト粒子の形状等を改善するために、種々の金属塩の添加が試みられてきた。そのなかでもＣｏは、金属磁性粒子粉末としたときに鉄との固溶を形成し、磁化を大きくし、その保磁力Ｈｃを高める働きがあることが知られている。またＡｌは、金属磁性粒子とする場合に焼結防止に寄与し、形状保持性に優れていることが知られている。

【０１１２】

しかしながら、ゲータイト粒子の生成反応において、Ｃｏを固溶させた場合には、微粒子が得られるとともに粒子の短軸方向の粒径が小さいことに起因して、軸比も適度に大きいゲータイト粒子が得られることが知られている。一方、極度に微粒子化するために使用に適するものが得られ難い。また、Ａｌには結晶成長制御効果があり添加時期や添加量によって軸比が大きく異なることが知られており、例えば、ゲータイト粒子の生成途中にＡｌ化合物を添加すると、軸比の低減を招くことが予想される。本発明者はＣｏが２価のイオンで存在した状態でＡｌ化合物を存在させながらゲータイト粒子の生成反応を行うと軸比が最も低下することを見いだした。

【０１１３】

そこで、本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、ゲータイト粒子の生成反応を種晶生成反応と成長反応とに分離して、軸比の適正な向上効果のあるＣｏを種晶粒子の生成反応時に添

加し、Ｃｏをゲータイト種晶粒子内に固溶させ、さらに、第一鉄塩水溶液と混合アルカリ水溶液とを添加して行う成長反応において、Ｃｏが溶液中に存在しない状態で、焼結防止効果を有するＡｌを添加し、成長反応時のみＡｌを存在させることにより、種晶粒子の生成反応で必要とする軸比を持つ粒子を作り、成長反応においても種晶粒子の大きな軸比と適当な粒子形状を保持した紡錘状ゲータイト粒子を得ることができることを見出した。

【０１１４】

種晶部分のゲータイト種晶粒子にＣｏが固溶しており、且つ、表層部分のゲータイト層にＡｌが固溶している紡錘状ゲータイト粒子からなる粉末を出発原料として用いることにより、粒度が均斉であって樹枝状粒子が混合しておらず、適切な粒子形状と大きな軸比を有しており、しかも、高い保磁力と優れた保磁力分布とを有している鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末を得ることができる。

【０１１５】

さらに、本発明者は、種々検討の結果、前記紡錘状ゲータイト種晶粒子の成長反応時にＡｌ化合物とともに希土類元素の化合物を存在させることにより、あるいはさらに、ゲータイト粒子粉末に処理しておく焼結防止剤として希土類元素の化合物を用いることにより、希土類元素をゲータイト種晶部分以外のゲータイト表層部分又は粒子表面に存在させることによって、加熱脱水温度を適宜選択することにより得られる紡錘状ヘマタイト粒子のＸ線結晶粒径の比D_{104}／D_{104}が特定範囲内にあるものとすることができ、このものを加熱還元して得られる鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末のシート特性であるＳＦＤ（保磁力分布）を良好とすることができることを見出し、本発明を完成させたものである。

【０１１６】

【実施例】

次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【０１１７】

実施例１～６、比較例１～２；

＜紡錘状ゲータイト粒子粉末の製造＞

実施例１～６、比較例１～２

紡錘状ゲータイト粒子粉末の生成条件をゲータイト種晶粒子生成反応の条件について表１に示すように種々変化させ、途中抜き取りによるゲータイト種晶粒子の諸特性を表２に示した。さらに、前記ゲータイト種晶粒子の成長反応の条件について表３に示すように種々変化させた以外は、前記本発明の実施の形態と同様にして紡錘状ゲータイト粒子粉末を得た。得られた紡錘状ゲータイト粒子粉末の諸特性を表４に示す。

【０１１８】

比較例１

ゲータイト粒子の生成反応時に添加する硝酸ネオジウムの添加時期をゲータイト種晶粒子の生成反応時においてコバルト化合物と共に添加することとした以外は実施例６と同様にしてゲータイト粒子粉末の生成反応を行った。

得られたゲータイト種晶粒子粉末はゲータイト粒子以外の異物粒子が生成、混在しており、ゲータイト種晶粒子の形状も紡錘状とはいえないものであった。

【０１１９】

比較例２

ゲータイト粒子の生成反応時に添加する硝酸ネオジウムの添加時期をゲータイト種晶粒子の成長反応時においてアルミニウム化合物と共に添加することとした以外は実施例１と同様にしてゲータイト粒子粉末の生成反応を行った。

得られたゲータイト粒子粉末は種晶粒子そのままの紡錘状ゲータイト粒子と異物粒子が生成、混在しているものであった。

【０１２０】

【表１】

【0121】

実施例及び比較例	紡錘状ゲータイト種晶粒子の生成																			
	混合アルカリ水溶液								第一鉄塩水溶液			当量比	熟成			コバルト化合物			温度	pH	通気量
	炭酸アルカリ水溶液			水酸化アルカリ水溶液			アルカリ比 NaOH／全アルカリ		種類	濃度 (mol/l)	使用量 (l)	アルカリ総和量／Fe^{2+}	雰囲気	温度 (℃)	時間 (hr)	種類	添加量 Co/核Fe (Co/全Fe *注1 (atom%)	添加時期	(℃)		1/分
	種類	濃度 (mol/l)	使用量 (l)	種類	濃度 (mol/l)	使用量 (l)	(mol%)	規定換算%													
実施例1	Na_2CO_3	6.5	3.7	NaOH	0.374	32	33.3	20	$FeSO_4$	1.5	13.3	1.5	窒素	47	5	$CoSO_4$	5.5 (3.67)	熟成後100分	47	9.5	70
実施例2	Na_2CO_3	6.5	3.7	NaOH	0.50	32	40.0	25	$FeSO_4$	1.5	13.3	1.6	窒素	47	5	$CoSO_4$	5.5 (3.67)	熟成後110分	47	9.5	70
実施例3	Na_2CO_3	6.5	3.7	NaOH	0.374	32	33.3	20	$FeSO_4$	1.5	13.3	1.5	窒素	47	5	$CoSO_4$	5.5 (3.67)	熟成後130分	47	9.5	70
実施例4	Na_2CO_3	6.5	3.7	NaOH	0.374	32	33.3	20	$FeSO_4$	1.5	13.3	1.5	窒素	50	5	$CoSO_4$	9.0 (4.5)	熟成後110分	50	9.5	70
実施例5	Na_2CO_3	6.5	3.7	NaOH	0.374	32	33.3	20	$FeSO_4$	1.5	13.3	1.5	窒素	47	5	$CoSO_4$	9.0 (6.0)	熟成後180分	47	9.5	70
実施例6	Na_2CO_3	6.5	3.7	NaOH	0.374	32	33.3	20	$FeSO_4$	1.5	13.3	1.5	窒素	47	5	$CoSO_4$	12.0 (8.0)	熟成後240分	47	9.5	70
比較例1	Na_2CO_3	6.5	3.7	NaOH	0.374	32	33.3	20	$FeSO_4$	1.5	13.3	1.5	窒素	47	5	$CoSO_4$ *注2	12.0 (8.0)	熟成後240分	47	9.5	70
比較例2	Na_2CO_3	6.5	3.7	NaOH	0.374	32	33.3	20	$FeSO_4$	1.5	13.3	1.5	窒素	47	5	$CoSO_4$	5.5 (3.67)	熟成後100分	47	9.5	70

＊注1 上段：種晶生成反応中のＦｅに対する原子%、下段：種晶生成反応及び成長反応の全Ｆｅに対する原子%
＊注2 コバルト化合物の添加と同時に硝酸ネオジウムを６．０原子%添加。

【表２】

実施例及び比較例	ゲーサイト種晶粒子粉末の諸特性					
	種類	形状	平均長軸径 (μm)	軸比	BET比表面積 (m^2/g)	Co含有量 Co/核Fe *) 注 (atom%)
実施例１	ゲーサイト 粒子	紡錘状	0.32	13.5	75.6	5.6
実施例２	ゲーサイト 粒子	紡錘状	0.32	13.6	77.5	5.5
実施例３	ゲーサイト 粒子	紡錘状	0.30	12.1	82.6	5.5
実施例４	ゲーサイト 粒子	紡錘状	0.25	12.5	90.1	9.0
実施例５	ゲーサイト 粒子	紡錘状	0.21	10.6	105.3	8.9
実施例６	ゲーサイト 粒子	紡錘状	0.16	10.0	145.1	11.9
比較例１	ゲーサイト 粒子＋異物粒子	——	——	——	——	——
比較例２	ゲーサイト 粒子	紡錘状	0.32	13.3	76.2	5.6

＊注：核晶粒子中の全Ｆｅに対する原子％

【０１２２】
【表３】

紡錘状ゲータイト種晶粒子の成長反応

実施例及び比較例	混合アルカリ水溶液								第一鉄塩水溶液			当量比	アルミニウム化合物				希土類元素化合物			温度	pH	通気量
	炭酸アルカリ水溶液			水酸化アルカリ水溶液			アルカリ比 NaOH／全アルカリ		種類	濃度	使用量	全Fe比	アルカリ総和量／Fe^{2+}	種類	添加量 AL／全Fe	添加時期	添加時Coイオン存在有無	種類	添加量 Ln／全Fe	添加時期		
	種類	濃度 (mol／l)	使用量 (l)	種類	濃度 (mol／l)	使用量 (l)	(mol%)	規定換算%		(mol／l)	(l)	(mol%)			(atm%)	＊注			(atm%)	＊注	(℃)		l／分
実施例1	Na_2CO_3	6.5	1.85	NaOH	3	2	33.3	20	$FeSO_4$	1.5	6.66	33.3	1.5	アルミン酸ナトリム	5.0	A	無	硝酸ネジウム	1.5	A	47	9.5	150
実施例2	Na_2CO_3	6.5	1.85	NaOH	3	2.67	40.0	25	$FeSO_4$	1.5	6.66	33.3	1.6	アルミン酸ナトリム	5.0	A	無	硝酸ネジウム	1.5	C	47	9.5	150
実施例3	Na_2CO_3	6.5	1.85	NaOH	3	2	33.3	20	$FeSO_4$	1.5	6.66	33.3	1.5	硫酸アルミニム	6.0	A	無	硝酸ネジウム	3.0	C	47	9.5	150
実施例4	Na_2CO_3	6.5	3.7	NaOH	3	2	33.3	20	$FeSO_4$	1.5	13.3	50.0	1.5	アルミン酸ナトリム	6.0	B	無	硝酸ネジウム	3.0	A	50	9.5	150
実施例5	Na_2CO_3	6.5	1.85	NaOH	3	2	33.3	20	$FeSO_4$	1.5	6.66	33.3	1.5	アルミン酸ナトリム	7.0	B	無	硝酸ネジウム	4.0	C	47	9.5	150
実施例6	Na_2CO_3	6.5	1.85	NaOH	3	2	33.3	20	$FeSO_4$	1.5	6.66	33.3	1.5	硫酸アルミニム	6.0	C	無	硝酸ネジウム	5.9	C	47	9.5	150
比較例1	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
比較例2	Na_2CO_3	6.5	1.85	NaOH	3	2	33.3	20	$FeSO_4$	1.5	6.66	33.3	1.5	硫酸アルミニム	5.0	C	無	硝酸ネジウム	12.0	A	47	9.5	150

＊注：アルミニウム化合物、希土類化合物の添加時期
A：ゲータイト種晶粒子生成後の水懸濁液中　C：種晶粒子の成長反応前の硫酸第一鉄溶液中
B：成長反応における混合アルカリ中

【０１２３】
【表４】

実施例及び比較例	ゲータイト粒子粉末の諸特性							
	種類	形状	平均長軸径 (μm)	軸比	BET比表面積 (m^2/g)	Co含有量 Co/全Fe (atom%)	Al含有量 Al/全Fe (atom%)	希土類元素含有量 Ln/全Fe (atom%)
実施例1	ゲータイト粒子	紡錘状	0.33	13.8	101.7	3.6	5.0	1.6
実施例2	ゲータイト粒子	紡錘状	0.32	13.9	100.3	3.7	5.1	1.5
実施例3	ゲータイト粒子	紡錘状	0.30	12.0	108.6	3.6	5.9	2.9
実施例4	ゲータイト粒子	紡錘状	0.25	12.8	124.6	4.6	5.9	3.1
実施例5	ゲータイト粒子	紡錘状	0.22	11.2	133.4	6.0	7.0	4.0
実施例6	ゲータイト粒子	紡錘状	0.17	10.3	148.5	8.1	5.9	5.9
比較例1	――	――	――	――	――	――	――	――
比較例2	ゲータイト粒子＋異物粒子	――	――	――	――	――	――	――

【０１２４】

＜紡錘状ヘマタイト粒子粉末の製造＞

実施例１～６

前駆体である紡錘状ゲータイト粒子粉末の種類、焼結防止処理に用いる被覆物の種類及び添加量、加熱脱水温度、その後の加熱処理の温度を種々変化させた以外は、実施の形態と同様にして紡錘状ヘマタイト粒子粉末を得た。その条件及び得られた紡錘状ヘマタイト粒子粉末の諸特性を表５に示した。

【０１２５】

なお、前記実施の形態、実施例及び比較例で得られた紡錘状ヘマタイト粒子の含有する希土類元素について全Ｆｅに対する含有量ｘ（原子％）とＸ線結晶粒径の比D_{104}／D_{110}との関係を前記実施の形態及び実施例を○で、比較例を●で図１に示した。ここで、直線Ａは、０．５≦ｘ≦１０において、D_{104}／D_{110}＝０．５００－０．０３×ｘであって、直線Ａ’は１０＜ｘ≦１５の場合のD_{104}／D_{110}＝０．２０である。直線Ｂは、０．５≦ｘ≦１０において、D_{104}／D_{110}＝０．６６５

－０．０３×ｘであって、直線Ｂ’は１０＜ｘ≦１５の場合のD_{104}／D_{110}＝０．３６５である。
本発明に係る紡錘状ヘマタイト粒子粉末を構成する粒子のＸ線結晶粒径の比D_{104}／D_{110}の値は、０．２０～０．６５の範囲内であり、好ましくは図１中の直線Ａ、直線Ｂ、直線Ａ’、直線Ｂ’、ｘ＝０．５及びｘ＝１０によって囲まれる範囲内である。
【０１２６】
【表５】

ヘマタイト粒子粉末の製造条件

実施例及び比較例	焼結防止処理剤				加熱処理		ヘマタイト粒子粉末の諸特性								
	希土類化合物Ln		アルミニウム化合物Al												X線結晶粒径
	種類	添加量 Ln／Fe (atm%)	種類	添加量 Al／Fe (atm%)	加熱温度 (℃)	雰囲気	種類	形状	平均長軸径 (μm)	軸比	BET比表面積 (m^2/g)	Co含有量 Co／Fe (atom%)	Al含有量 Al／Fe (atom%)	希土類元素含有量 Ln／Fe (atom%)	$\frac{D_{104}\ (nm)}{D_{104}／D_{110}}$ $\frac{D_{110}\ (nm)}{D_{104}／D_{110}}$
実施例1	硝酸ネオジウム	1.0	― ― ―	― ― ―	790	空気	ヘマタイト粒子	紡錘状	0.30	13.0	34.1	3.6	5.1	2.5	14.7 / 0.54 27.0
実施例2	― ― ―	― ― ―	硝酸アルミニウム	4.0	790	空気	ヘマタイト粒子	紡錘状	0.30	13.0	39.3	3.6	9.1	1.6	15.2 / 0.55 27.6
実施例3	― ― ―	― ― ―	― ― ―	― ― ―	770	空気	ヘマタイト粒子	紡錘状	0.28	11.3	35.2	3.5	5.9	3.0	14.4 / 0.54 28.0
実施例4	― ― ―	― ― ―	硝酸アルミニウム	3.0	750	空気	ヘマタイト粒子	紡錘状	0.22	12.0	40.3	4.5	8.9	3.0	12.5 / 0.52 24.0
実施例5	硝酸ネオジウム	2.5	硝酸アルミニウム	3.0	730	空気	ヘマタイト粒子	紡錘状	0.20	10.5	61.3	6.0	10.0	6.4	8.4 / 0.40 21.0
実施例6	硝酸ネオジウム	6.0	硝酸アルミニウム	3.0	700	空気	ヘマタイト粒子	紡錘状	0.15	10.0	70.6	8.1	9.0	11.8	4.5 / 0.22 20.5

【０１２７】

＜鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の製造＞

実施例１～３、５～６

被処理粒子の種類、焼結防止処理に用いる被覆物の種類及び添加量、加熱温度、加熱還元

工程における還元温度を種々変化させた以外は本発明の実施の形態と同様の方法で鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を得た。この時の還元条件及び得られた鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の諸特性を表６に示す。

【０１２８】

実施例４

加熱還元にあたって、ヘマタイト粒子粉末２００ｇに対し、２ｌの純水を用いて洗浄し、内径４ｍｍの成形板を用いて成形し、乾燥させたものを加熱還元に用いた以外は本発明の実施の形態と同様の方法で鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末を得た。この時の還元条件及び得られた鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の諸特性を表６に示す。

【０１２９】

【表６】

実施例及び比較例	還元処理		鉄を主成分とする金属磁性粒子粉末の諸特性										シート特性		
	還元温度 (℃)	水素流量 (l／min)	平均長軸径 (μm)	軸比	BET比表面積 (m^2/g)	X線結晶粒径 D_{110} (nm)	Co含有量 Co／Fe (atom%)	Al含有量 Al／Fe (atom%)	希土類元素含有量 Ln／Fe (atom%)	保磁力 (kA/m)	飽和磁化 (Am^2/kg)	角形比 σr／σs	保磁力 (kA/m)	角形比 Br／Bm	SFD
実施例1	500	35	0.19	11.0	39.2	15.8	3.7	5.0	2.5	134.5	155.5	0.505	128.9	0.864	0.442
実施例2	500	35	0.19	10.5	44.4	16.3	3.5	9.0	1.5	125.7	153.7	0.501	119.4	0.858	0.452
実施例3	500	35	0.17	10.0	51.3	18.6	3.4	5.9	2.9	139.3	154.2	0.506	135.3	0.865	0.436
実施例4	500	35	0.14	9.5	51.8	16.2	4.4	9.0	3.0	145.6	152.3	0.512	143.2	0.860	0.440
実施例5	450	35	0.11	9.0	59.7	12.4	6.0	10.1	6.5	153.6	145.3	0.517	152.0	0.876	0.405
実施例6	450	35	0.09	9.0	61.4	11.9	3.0	8.9	11.9	155.2	130.0	0.520	154.4	0.880	0.400

【０１３０】

【発明の効果】

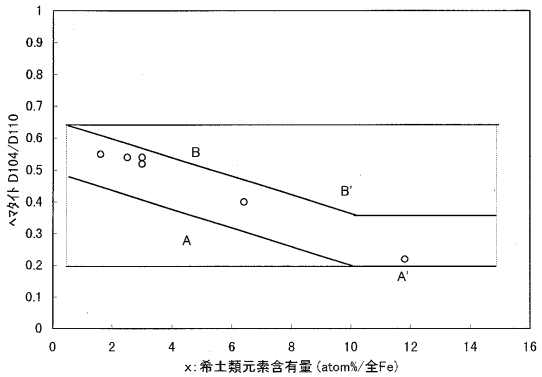
本発明に係る紡錘状ゲータイト粒子粉末、紡錘状ヘマタイト粒子粉末は、粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、適切な粒子形状と軸比を有している粒子から

なることから該紡錘状ゲータイト粒子粉末又は紡錘状ヘマタイト粒子粉末を出発原料として得られる鉄を主成分とする紡錘状金属磁性粒子粉末は、前出実施例に示した通り、粒度が均斉であって樹枝状粒子が混在しておらず、しかも、適切な粒子形状と軸比を有している粒子からなるので、高い保磁力と優れた保磁力分布とを有しており、高記録密度、高感度、高出力用磁性粒子粉末として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の実施の形態、実施例及び比較例の紡錘状ヘマタイト粒子が含有する希土類元素として全Ｆｅに対する含有量（原子％）とＸ線結晶粒径の比D_{104}/D_{110}との関係を示すものである。

【図１】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C01G 49/00-49/08
G11B 5/706
H01F 1/11