コバルト被着型マグネタイト磁性微粒子のシリカおよび水和アルミナ表面処理による保磁力と鉄(II)量の経時変化抑制[†]

林 一之^{††}・岩崎敬介・田中泰幸・森井弘子

戸田工業(株)創造センター, 730-0847 広島市中区舟入南 4-1-2

最近の磁気テープ材料では、微細かつ高保磁力を有し、磁氣的、化学的に安定な磁性材料が求められている。本研究では、コバルト被着型マグネタイトに着目し、シリカおよび水和アルミナによる表面コーティングを施すことにより、磁氣のおよび化学的な不安定性の改善を検討した。シリカおよび水和アルミナによる表面コーティング層が厚くなるほど、表面保護効果により、コバルト被着型マグネタイト微粒子の不安定性が改善され、磁性粒子の表面に形成される処理層の厚みが約 0.5~1.0nm 程度あれば実用上問題の無いレベルまで、保磁力および鉄(II)含有量の経時変化幅が抑制されることを見出した。またこの結果は表面処理層が磁性粒子表面に均一に形成されているとした均一処理層モデルに基づいて推定される表面処理層厚みとおおよそ一致していた。本磁性粒子を磁気テープ原料に使用した場合には、シリカおよび水和アルミナの表面改質を行ったことによる磁気テープ特性の劣化は認められず、磁氣のおよび化学的に安定で、かつ実用性に優れた磁気テープが得られることが判った。

緒 言

最近の磁気記録媒体の進歩はめざましいものがあり、磁気テープ、磁気ディスクなどの高性能化、高容量化はとどまるところが無い。また特にデータストレージの分野では、保存されたデータが長期にわたって安全であることが要求され、磁気記録媒体が磁氣的、化学的に安定であることが求められている。また一方で磁気テープの開発においては、コストの低減が大きなウェイトを占めており、一般的には磁性層の薄膜化が図られている。磁気テープでは、その光透過の程度が重要な設計要素の一つであり(Nihon housoushuppan, 1973)、磁性層を薄くしても遮光性が損なわれないよう、磁性粉末としては色相が黒いことが望まれている。

塗布型磁気記録媒体には主成分として磁性粉末が含有される場合が多いが、周知の磁性酸化鉄粒子粉末のうちマグネタイト(Fe_3O_4)粒子粉末はマグヘマイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)粒子粉末に比較して飽和磁化が大きく、また電気伝導度が高いことが知られている(Imaoka, 1982)。したがって磁気記録媒体としたときに高性能化されるのみならず、帯電しにくいという利点があり、空気中の塵埃の付着などによる塗膜欠陥の発生が少なくなる。さらにマグネタイト粒子粉末は鉄黒と呼ばれるほど黒い色相を呈しており、より薄層の磁気記録媒体を得るのに適している。

これらの利点を生かしたまま高保磁力、高飽和磁化、高黒色度を得ることを目的として、マグネタイト粒子をコバルトおよび鉄(II)からなる化合物で被覆・変成することが行われている(Shimizu *et al.*, 1977)。粒子が微細でありかつ高保磁力、高飽和磁化を有し、黒色度の高いコバルト被着型マグネタイト粒子は、磁気記録媒体への応用において非常に有望な素材であったが、同時にマグネタイト粒子内部およびコバルト被着層に大量に含有される鉄(II) (Fe^{2+}) の影響により非常に不安定であるといった欠点を有していた。すなわち鉄(II)を含有するコバルト被着型マグネタイト粒子を空气中に放置すると鉄(II)が酸化されて鉄(III)

(Fe^{3+})となり、それに伴って磁氣特性、殊に保磁力が低下するという現象が生じ、磁気テープの特性維持にとって非常に不利なものであった。また鉄(II)が酸化されて鉄(III)となることに起因して、磁気テープの色相が黒色から黒褐色へと変化し、磁性層の光透過率が大きくなることにより、規格を外れてしまう可能性がある。

前報(Hayashi *et al.*, 1999)で著者らはコバルト被着型マグヘマイト($\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)粒子を用い、シリカの表面改質を行うことにより、磁気テープ中で磁気ヘッドとの潤滑剤として働くミリスチン酸分子の磁性粒子表面への吸着が低減し、磁気テープの滑り特性に有効に働く潤滑剤量が増大することによって磁気ヘッドとの摩擦が低減することを報告した。本研究では優れた磁氣特性を持つコバルト被着型マグネタイト粒子に着目し、その磁氣的、化学的安定性を確保するために、前報と同様のシリカ処理、および新たに水和アルミナ処理も加えた表面コーティング法を導入し、コバルト被着型マグネタイト粒子表面を保護することにより、保磁力、鉄(II)を安定化させることを試みた。

1. 実験装置および方法

1.1 シリカ、水和アルミナ被覆コバルト被着型マグネタイト磁性微粒子の調製

前報においてはコバルト被着型マグヘマイト微粒子の水懸濁スラリーを用い、湿式法によって磁性粒子表面にシリカ被膜を形成させることを試みた。本研究では前報のコバルト被着型マグヘマイトに変え、すべての実験において被処理磁性微粒子としてコバルト被着型マグネタイト磁性粉末(針状粒子、長軸径 0.21 μm 、軸比 8.4、保磁力 59.2 kA/m、飽和磁化 86.5 Am^2/kg 、比表面積 33.5 m^2/g 、Co 含有量 3.0 wt %)を用いた。使用した実験装置の概略図を Fig. 1 に示した。

シリカ薄膜のコーティング実験(Run 1)では、前記被処理磁性粒子の水懸濁スラリー(固形分濃度 0.1 kg/L)を作製し、攪拌を続けながら 0.1 N の水酸化ナトリウム溶液を用いてスラリーの pH 値を 10 に調整した後スチームによる加熱を行い、スラリーの温度を 60°C に昇温させた。その後表面処理剤として所定量のケイ

[†] 1998 年 10 月 5 日受理

^{††} Kazuyuki_Hayashi@todakogyo.co.jp

Fig. 1 Apparatus for surface treatment to Co-magnetite particles

酸ナトリウム溶液（ SiO_2 濃度 30 wt %）を添加し、十分攪拌混合した後、1 N の酢酸水溶液を用いてスラリーの pH 値を 7.5 に徐々に調整することにより、コバルト被着型マグネタイトの粒子表面にシリカ被膜を形成させた。

このとき、攪拌槽内では次の化学反応が起こり、生成した SiO_2 が磁性粒子の表面に析出することにより表面コーティングが行われる。

その後、汙過、洗浄、窒素気流中における乾燥、粉碎操作などの後処理を行なってシリカ被覆コバルト被着型マグネタイト粒子粉末を得た。

水和アルミナ薄膜のコーティング実験 (Run 2) では、表面処理剤を所定量のアルミン酸ナトリウム溶液 (Al_2O_3 濃度 20 wt %) に変えた以外は、Run 1 と同様の操作を行って、コバルト被着型マグネタイトの粒子表面に水和アルミナ被膜を形成させた。

このときには次の化学反応が起こり、生成した $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が磁性粒子の表面に析出することにより表面コーティングが行われる。

その後、Run 1 と同様の後処理を行い、水和アルミナ被覆コバルト被着型マグネタイト粒子粉末を得た。

シリカ水和アルミナ薄膜コーティング実験 (Run 3, 4 および 5) では、まず Run 2 と同様の方法によりアルミン酸ナトリウム溶液 (Al_2O_3 濃度 20 wt %) を用いて種々の処理量でコバルト被着型マグネタイトの粒子表面に水和アルミナ被膜を形成させた。引き続き、Run 1 と同様の方法により種々の量のケイ酸ナトリウム溶液 (SiO_2 濃度 30 wt %) を用いて水和アルミナ被膜がコーティングされたコバルト被着型マグネタイト粒子表面の上に更にシリカ被膜を形成させた。その後、前述と同様の後処理を行い、シリカ水和アルミナ被覆コバルト被着型マグネタイト粒子粉末を得た。Run 3, 4 および 5 では、シリカ、水和アルミナのそれぞれの表面処理量が異なる。

コーティング無しの場合には、前記被処理磁性粒子の水懸濁スラリー（固形分濃度 0.1 kg/l）に表面処理操作を加えず、汙過、洗浄、窒素気流中における乾燥、粉碎操作を行なって、未処理の

コバルト被着型マグネタイト粒子粉末を得た。

得られた一連のコバルト被着型マグネタイト粒子の磁気特性は試料振動型磁力計を用いて、保磁力と飽和磁化とを測定した。粒子の比表面積は BET 法を用いて測定した。含有シリカ量、水和アルミナ量は蛍光 X 線分析によって測定し、それぞれ SiO_2 換算、 Al_2O_3 換算で示した。

粒子中の鉄 (II) の量は、粒子粉末 0.5 g を混酸（硫酸/リン酸 = 1/1）に溶解し、液中の鉄 (II) 量を、ビフェニルアミンスルホン酸ナトリウムを指示薬として 0.1 N ニクロム酸カリウム水溶液を用いた滴定法によって求めた。

粒子の保磁力と鉄 (II) 含有量の経時変化を求めるために、粒子粉末を温度 60°C、相対湿度 90% の環境下に静置して強制的に経時変化させ、所定時間 (24 時間、72 時間、168 時間、240 時間) 経過後に粒子粉末を取り出して、その時点における粒子粉末の保磁力と鉄 (II) 量を測定し、初期値と比較した。初期値との変化幅が小さいほど安定であるといえる。

2. 実験結果および考察

2.1 被覆されたコバルト被着型マグネタイト粒子粉末の特性

前記 Run 1 から 5 のシリカ、あるいは水和アルミナで被覆処理された一連の磁性粒子の磁気特性値および粉体特性値をそれぞれ Table 1 に示した。表中の STD は標準品を示し、表面処理を行わない場合のコバルト被着型マグネタイトである。いずれの磁性粒子においても表面処理被覆量以外は粉体特性に大きな変化は認められなかったが、表面処理量の増大に伴って非磁性物質が増加するため、飽和磁化が若干低下する傾向が認められた。

Figs. 2 および 3 に温度 60°C、相対湿度 90% の環境下で静置した場合の、各磁性粒子の保磁力および鉄 (II) 含有量の各経過時間における経時変化をそれぞれ示した。これらの図から、表面処理を行わない STD では保磁力が著しく低下しているのがわかる。鉄 (II) 量も大幅に低下しており粉体の色相も茶褐色に変化していた。また表面被覆処理された磁性粒子 (Run 1~Run 5) は、いずれも STD に比較して保磁力および鉄 (II) の経時変化が明らかに小さく、表面被覆されることによりコバルト被着型マグネタイト粒子が酸化反応から保護されたと考えられる。

Run 5 の粒子表面の透過型電子顕微鏡写真を Fig. 4 に示した。被撮影粒子として Run 5 の磁性粒子を選択したのは、Table 1 に示したように、最も処理量が大きいため、粒子表面の電子顕微鏡観察が明確になされたからである。Fig. 4 より Run 5 の磁性粒子表面においてコーティング層が確認でき、その厚みは約 0.5~1.0 nm であることが実測できた。これは後述の計算で求めた均一処理層モデルに基づいて推定される表面処理層厚みと概ね一致していた。

2.2 均一処理層モデルに基づいた経時変化抑制効果の解析

均一処理層モデルは、シリカや水和アルミナの表面処理層が粒子表面に均一に形成されると仮定した理想モデルである。均一処理層モデルに基づいて推定される表面処理層厚み t を以下の Eqs. (3), (4) および (5) を用いて計算によって求めた。ここで、 V_s および V_a は磁性粒子表面に存在するシリカおよび水和アルミナの体積 (m^3/kg -particles), δSiO_2 および $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$ はそれぞれ磁性粒子表面に存在する SiO_2 および Al_2O_3 換算でのシリカおよび水和アルミナの量 (kg/kg -particles) である。また ρ_{ps} および ρ_{pa} は磁性粒子表面に被膜を形成しているシリカおよび水和アルミナの真密度でそれぞれ $2.2 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$ および $2.4 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$ を用い

Table 1 Properties of silica-aluminum hydrate coated Co-magnetite pigments

		STD	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5
Coercive force	(kA/m)	58.6	59.0	58.9	59.2	53.3	58.6
Saturation magnetization	(Am ² /kg)	85.8	85.6	85.6	85.2	84.4	83.1
S. S. A. (BET)	(m ² /g)	33.5	33.8	33.3	33.8	34.1	34.0
Amount of coated SiO ₂	(wt% of particles)	0	0.69	0	0.92	0.78	0.82
Amount of coated Al ₂ O ₃	(wt% of particles)	0	0	0.38	0.28	0.93	2.04
Fe ²⁺ content	(wt%)	17.0	16.8	16.8	17.0	16.7	16.4

Fig. 2 Change of coercive force with aging time at 60°C and 90% RH

Fig. 3 Change of Iron (II) content with aging time at 60°C and 90% RH

た(Nihonkagakukai, 1973). S_{BET} は被処理磁性粒子の比表面積 (m²/kg-particles) である。

$$V_s = \delta \text{SiO}_2 / \rho_{\text{ps}} \quad (3)$$

$$V_a = \delta \text{Al}_2\text{O}_3 \times (78.00 / (101.95/2)) / \rho_{\text{pa}} \quad (4)$$

$$t = (V_s + V_a) / S_{\text{BET}} \quad (5)$$

なお、Eq.(4)中の78.00は水酸化アルミニウム(Al(OH)₃)の分子量、101.95は酸化アルミニウム(Al₂O₃)の分子量の値である。

同時に温度60°C、相対湿度90%において240時間静置した際の各磁性粉末の保磁力値 ($H_{\text{C}240}$) および鉄(II)量値 (Fe^{2+}_{240}) と、各々の初期値 ($H_{\text{C}0}$, Fe^{2+}_0) とから、Eqs.(6)および(7)に基づいて保磁力および鉄(II)量の変化率 (d_{Hc} , d_{Fe}) を求め、先の推定された表面処理層厚み t との相関を求めた。

$$d_{\text{Hc}} = (H_{\text{C}0} - H_{\text{C}240}) / H_{\text{C}0} \times 100 \quad (6)$$

$$d_{\text{Fe}} = (\text{Fe}^{2+}_0 - \text{Fe}^{2+}_{240}) / \text{Fe}^{2+}_0 \times 100 \quad (7)$$

以上の計算により、標準粒子およびRun 1から5の表面処理粒子について求めた V_s , V_a , t , d_{Hc} および d_{Fe} の値を **Table 2** に示した。

Figs. 5 および **6** に推定された表面処理層厚み t と保磁力および鉄(II)量の変化率との関係を示した。表面処理層厚みとこれらの変化率の間には明らかに負の相関があり、表面処理層厚みが大いほど保磁力と鉄(II)量の経時変化が少なくなることから、厚い表面処理層が優れた保護効果を有することが判った。

シリカと水和アルミナのコーティングについて、Run 1とRun 2の両者を単純比較した場合、Table 2に示されるように、Run 2

Fig. 4 TEM microphotograph of a Co-magnetite particle coated with silica and aluminum hydrate (Run 5)

の表面処理層厚みが小さいにもかかわらず、保磁力の経時変化が同等で、かつ鉄(II)量の経時変化がより小さいことから、同等の表面処理層厚みのコーティングを行った場合には、水和アルミナコーティングの方がやや効果的であると考えられる。しかしながらシリカコーティングは前報で報告した通り、磁気テープの滑り特性の確保に必要な表面処理であり、実用的には、シリカと水和アルミナとの併用コーティングは、経時変化の大きいコバルト被着型マグネタイト磁性微粒子にとって極めて有効な表面処理手法であると考えられる。

次にRun 3~Run 5を比較した場合、シリカおよび水和アルミナの比率を変えたコーティングを行ったときの経時変化抑制に関する相乗効果について、今回の実験からは明確に把握できなかったが、少なくとも保護効果は、主にシリカと水和アルミナの総和の処理層厚みに依存すると考えられる。シリカと水和アルミナの表面処理組成比率、および表面処理順序の保護効果への影響を厳密に調査することは今後の検討課題である。

2.3 磁気テープへの応用

表面被覆コバルト被着型マグネタイトを磁気テープに応用する際の懸念点として、大量のシリカ、水和アルミナを磁性粒子に表面処理することにより保磁力、鉄(II)量の経時変化を抑制できる反面、わずかながら磁性粒子の飽和磁化が低下するため、この飽和磁化の低下が、磁気テープとなったときに磁気特性にどの程度の影響を与えるかが挙げられる。また実際の磁気テープにおいて、どの程度、保磁力、光透過率の経時変化を抑えることができるかも重要である。そこでそれらの点について、STDとRun 5のコバルト被着型マグネタイト粒子を用いて調べた。

磁気テープの調製方法を以下に記す。磁気テープの作製手順は前報(Hayashi *et al.*, 1999)に従った。STDおよびRun 5の磁性粉末に対して塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂溶液(樹脂固形分濃度30 wt%)と混合溶剤、研磨剤として酸化アルミニウム粒

Table 2 Simple calculation of estimated thickness on Co-magnetite particle surface

		STD	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5
V_s	(m ³ /kg-particles)	0	3.14×10^{-6}	0	4.18×10^{-6}	3.55×10^{-6}	3.73×10^{-6}
V_a	(m ³ /kg-particles)	0	0	2.42×10^{-6}	1.79×10^{-6}	5.93×10^{-6}	13.01×10^{-6}
t	(nm)	0	0.094	0.072	0.178	0.283	0.500
d_{Hc}	(%)	9.37	4.92	4.92	3.38	1.36	0.68
d_{Fe}	(%)	42.5	29.8	25.6	17.05	10.18	4.88

Fig. 5 Relation between estimated thickness, t , and relative change of coercive force, d_{Hc} Fig. 6 Relation between estimated thickness, t , and relative change of Iron(II) content, d_{Fe}

Table 3 Compound ratio in magnetic lacquer

Materials	Ratio (wt%)
Magnetic pigment	22.06
PVC-PVAc resin*1	2.21
PU resin*2	2.21
Abrasive (alumina)	1.54
Carbon black	0.22
Lubricant (myristic acid)	0.66
Hardener (isocyanate)	1.10
Solvent Ethyl-methyl-ketone	35.00
Toluene	21.00
Cyclohexanone	14.00

*1 Copoly (vinyl chloride/vinyl acetate) resin

*2 Polyurethane resin

間熟成操作を行ない、磁性塗膜内に添加されたイソシアナートと結合剤樹脂との硬化反応を完結させ、最終の磁気テープを得た。

得られた磁気テープの磁気特性は試料振動型磁力計を用いて、磁気テープの保磁力、飽和磁束密度、残留磁束密度、角型比、配向度、保磁力分布を測定した。また磁気テープの表面平滑性は塗膜の45°光沢値および表面粗さで示した(Shikizaikyokai, 1993)。表面粗さについては中心線平均粗さを代表値として用いた。磁気テープの磁性層厚みは、デジタル電子マイクロメーター(K 351 C, 安立電気株式会社)を用いて測定した。磁気テープの電磁変換特性はドラムテスター(BX-3168, ベルデックス社製)を用いて磁気テープとVTR磁気ヘッドとの相対速度が5.8 m/s、記録周波数4 MHzにおける電磁変換出力を測定し、今回の実験で得られたSTD磁性粉を用いて作製した磁気テープを標準として示した。磁気テープの光透過率は、自記光電分光光度計(UV-2100, 島津製作所)を用いて波長 $\lambda=900$ nmにおける光透過率を求めた。磁気テープの経時変化は、磁気テープを温度60°C、相対湿度90%において240時間静置した後の保磁力値(H_{C240})と光透過率値(T_{240})を測定し、静置前の初期値(H_{C0} , T_0)と比較することで求めた。

Table 4にSTDおよびRun 5の粒子を用いて作製された磁気テープの特性値を示した。Run 5のテープではSTDのテープと比較して、若干飽和磁束密度は下がるものの、角型比が向上しているため、残留磁束密度についてはむしろ向上していた。これは磁性粒子表面にシリカあるいは水和アルミナからなる非磁性層が設けられたため、粒子間に働く磁氣的凝集力(Kandori *et al.*, 1982)が低減され、磁性粒子の分散度が向上したためと考えられる。これは同時に測定されたテープの光沢度や表面粗度によって示される表面平滑性が改善されていることから説明することができる。磁気テープ表面の平滑性が上がり、磁気ヘッドとのスペーシングによるロスが小さくなるとともに、残留磁束密度も向上していることから、磁気テープの電磁変換特性も若干ながらも改善されたものと推定される。

Table 5にSTDおよびRun 5の粒子を用いて作製された磁気テープを、温度60°C、相対湿度90%環境下での240時間静置操作

子、帯電制御剤としてカーボンブラック粒子を混合し、プラストミルを用いて30分間混合・混練操作を行なった。

得られた混練物を取り出し、その所定量をベッセルに入れ、所定量のポリウレタン樹脂溶液(樹脂固形分濃度30 wt%)および混合溶剤を加え、1 mmφガラスビーズを分散媒体としてサンドグラインダー(Hashimoto, 1986)で6時間混合分散させた。

続いて、得られた磁性塗料に潤滑剤としてミリスチン酸溶液および硬化剤として三官能イソシアナート溶液を加え、さらに15分間混合分散を続けた。その後、濾過器を用いて目開き3 μ mの濾紙に塗料を1回通過させて目的とする磁性塗料を得た。本磁性塗料の作製において用いた樹脂溶液、混合溶剤、ミリスチン酸溶液、イソシアナート溶液の溶剤組成はすべてエチルメチルケトン/トルエン/シクロヘキサノン=5/3/2である。得られた磁性塗料の塗料組成をTable 3に示した。得られた磁性塗料を、前報(Hayashi *et al.*, 1999)に記載の自動コーターを用いて、厚さ14 μ mのポリエチレンテレフタレート製のベースフィルム上に5 m/minの速度で塗布、0.3 Tの磁場で配向し、その後80°Cの温度で乾燥させコバルト被着型マグネタイト粒子を含有する磁性フィルムを得た。

さらに磁性フィルムに対してスチールロールとナイロンロールとの間でロール温度85°C、ニップ圧力 1.96×10^5 Pa・mの条件下で4パスのカレンダー(表面平滑化)処理を施した後、1/2インチ幅に裁断してリールに巻き取った。続いて60°Cの条件下で24時

Table 4 Properties of magnetic tapes with silica-aluminum hydrate coated Co-magnetite

		STD	Run 5
H_c	(kA/m)	60.7	60.5
Br	(T)	0.147	0.150
B_m	(T)	0.186	0.183
SQ	(—)	0.79	0.82
OR	(—)	2.09	2.15
SFD	(—)	0.41	0.41
FT	(μm)	3.8	3.9
45° Gloss	(%)	164	168
R_a	(nm)	8.0	7.2
Output (at 4 MHz)	(dB)	0.0	+0.6
T ($\lambda=900\text{ nm}$)	(%)	0.80	0.76

Table 5 Time-dependent change of coercive force (H_c) and transparency (T) for magnetic tape at 60°C and 90% RH

Time [h]			STD	Run 5
Initial	H_c	(kA/m)	60.7	60.5
	T ($\lambda=900\text{ nm}$)	(%)	0.80	0.76
240	H_c	(kA/m)	57.6	60.3
	T ($\lambda=900\text{ nm}$)	(%)	1.28	0.77

前後における、磁気テープの保磁力値および光透過率の値を示した。STD テープでは保磁力低下が生じ、またテープの色相も黒色から黒褐色に変化しており、それに伴って光透過率も大きくなっていて、磁気テープの安定性としては良くないものであった。一方、Run 5 のテープでは、保磁力低下がほとんど無く、テープの色相も黒色を保ち、光透過率の変化幅も小さかった。

このようにコバルト被着型マグネタイト磁性微粒子へのシリカあるいは水和アルミナによる表面改質により磁性粒子表面が保護され、鉄(II)から鉄(III)への酸化反応が抑制された結果、実用上磁気特性に大きな悪影響を与えることなく、その磁氣的、化学的安定性向上に伴って経時変化が抑制され、磁気記録媒体に応用された場合にも、磁氣的、化学的に安定な磁気テープが得られることがわかった。

結 言

本研究で得られた知見について以下にまとめた。

- (1) 磁気テープ用コバルト被着型マグネタイト微粒子において、粒子表面にシリカ、水和アルミナを被覆処理することで、粒子中の鉄(II)の酸化を抑制し、磁氣的、化学的安定性を改善することができた。
- (2) 磁性粒子の保磁力および鉄(II)量の経時変化程度は、均一処理層モデルに基づいて、粒子表面へのシリカ、水和アルミナの処理量から求めた表面処理層厚みと関係づけられ、厚みが大きいほど経時変化の程度は改善された。
- (3) 磁気テープの調製において、粒子表面に約 0.5~1.0 nm の表面処理層厚みを有する経時変化が抑制された磁性粒子を使

用することにより、磁気特性を損なうことなく、磁氣的、化学的に安定で実用性に優れた磁気テープを得ることができた。

Nomenclature

B_m	=saturated magnetic flux density	[T]
Br	=residual magnetic flux density	[T]
d_{Hc}	=relative change of coercive force	[—]
d_{Fe}	=relative change of Iron(II) content	[—]
Fe^{2+}_0	=initial value of Iron(II) content	[wt %]
Fe^{2+}_{240}	=value of Iron(II) content after 240 h	[wt %]
FT	=thickness of magnetic layer	[μm]
H_c	=coercive force	[kA/m]
H_{c0}	=initial value of coercive force	[kA/m]
H_{c240}	=value of coercive force after 240 h	[kA/m]
OR	=orientation ratio of tape	[—]
R_a	=surface roughness of tape	[nm]
S_{BET}	=specific surface area of pigment	[m ² /g]
SFD	=switching field distribution of tape	[—]
SQ	=squareness ratio of tape (= Br/B_m)	[—]
t	=estimated thickness of coating layer	[nm]
T_0	=initial value of transparency on tape	[%]
T_{240}	=value of transparency after 240 h	[%]
V_a	=volume of aluminum hydrate on surface	[m ³ /kg]
V_s	=volume of silica on surface	[m ³ /kg]

δSiO_2	=mass fraction of silica on surface as SiO_2	[wt %]
δAl_2O_3	=mass fraction of aluminum hydrate on surface as Al_2O_3	[wt %]
ρ_{ps}	=density of silica	[kg/m ³]
ρ_{pa}	=density of aluminum hydrate	[kg/m ³]

Literature cited

- Hashimoto, K.; Konren Souchi, p. 103-107, Kagaku Gijutsu Sougou Kenkyusho, Tokyo, Japan (1986)
- Hayashi, K., K. Iwasaki, Y. Tanaka and H. Morii; "Improvement of Friction Property of Magnetic Tape by Silica Coating onto the Co- γ - Fe_2O_3 Fine Particles," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **25**, 7-11 (1999)
- Imaoka, Y.; "Jiki Tape You Jiseizairyo," Jiseizairyo no Kaihatsu to Jihun no Koubunsanka Gijutsu, Takada, T., N. Bando and S. Iwasaki, eds., p. 45-58, Sougou Gijutsu Center, Tokyo, Japan (1982)
- Kandori, K., K. Kon-no and A. Kitahara; "Dispersibility of Magnetic Iron (III) Oxides in 2-Butanone," *Nippon Kagaku Kaishi*, **7**, 963-972 (1983)
- Nihonhousoushuppan ed.; Jiki Tape Sangyo to Juyoushijou no Jittaityousa, p. 25, Nihonhousoushuppan, Tokyo, Japan (1973)
- Nihonkagakukai ed.; Kagaku Binran Ouyouhen, 2nd ed., p. 143-151, Maruzen, Tokyo, Japan (1975)
- Shikizaikyokai ed.; Toryo Yougo Jiten, p. 140, 326, Gihoudou, Tokyo, Japan (1993)
- Shimizu, S., S. Umeki, T. Uehori, N. Horiishi, Y. Okuda, K. Yuhara, H. Kosaka, A. Takedoi and K. Yaguchi; Japan Patent 52-36863 (1977)

Reduction of Time-Dependent Change of Coercive Force and Iron(II) Content by Silica and Aluminum Hydrate Coating onto Co-magnetite Fine Particles

KAZUYUKI HAYASHI, KEISUKE IWASAKI, YASUYUKI TANAKA and HIROKO MORII

R&D Center, Toda Kogyo Corporation, Hiroshima 730-0847

Key words: silica coating, aluminum hydrate coating, Co-magnetite particle, surface treatment, coercive force, Iron(II) content, transparency, magnetic recording medium.

In order to improve the magnetic and chemical stability of Co-magnetite fine particles, silica and aluminum hydrate coating onto the surface of Co-magnetite particles in aqueous slurry is investigated experimentally. The time-dependent change of coercive force and Iron(II) content for Co-magnetite fine particles are lessened by this silica and aluminum hydrate coating method. This means that the magnetic and chemical stability is improved by this wet-type coating method. It is considered that these Co-magnetite fine particles are protected from oxidation sufficiently enough because of the coating layer of 0.5~1.0 nm in thickness based on silica and aluminum hydrate surface treatment. This experimental result is roughly in agreement with the estimated thickness based on the uniformly covered surface layer model. When coated Co-magnetite particles are applied to magnetic recording media, there is no disadvantage of tape properties by silica and aluminum hydrate coating, and it becomes clear that the available magnetic tape with both good magnetic property and good stability can be prepared in this investigation.