



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107207278 B

(45)授权公告日 2020.02.18

(21)申请号 201680005397.0

(72)发明人 安賀康二 杉浦隆男

(22)申请日 2016.01.26

(74)专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107207278 A

代理人 高龙鑫

(43)申请公布日 2017.09.26

(51)Int.Cl.

C01G 49/00(2006.01)

(30)优先权数据

C08K 3/22(2006.01)

2015-013795 2015.01.28 JP

C08K 9/04(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08L 101/00(2006.01)

2017.07.10

H01F 1/36(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

H01F 1/37(2006.01)

PCT/JP2016/052152 2016.01.26

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

EP 1179507 A1,2002.02.13,

W02016/121744 JA 2016.08.04

JP 2006173266 A,2006.06.29,

(73)专利权人 保德科技股份有限公司

审查员 李召

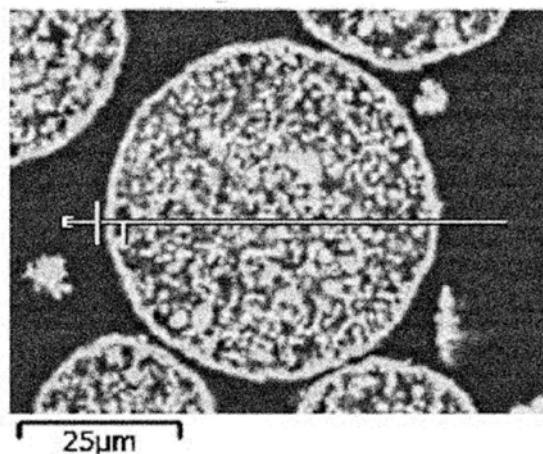
地址 日本千叶县

权利要求书1页 说明书17页 附图3页

(54)发明名称

电子线图像8

磁性填料



(57)摘要

本发明的目的是提供磁性填料及采用该磁性填料的树脂成形体,该磁性填料由具有低的表观密度,在将各种特性维持在可控的状态下用少的重量即可填满一定容积的铁氧体粒子构成。为了实现该目的,本发明采用了磁性填料及采用该磁性填料的树脂层合体等,所述磁性填料的特征是由具有外壳结构的铁氧体粒子构成,所述外壳结构中含有Ti氧化物。

1. 一种磁性填料,其特征在于,该磁性填料由具有外壳结构的铁氧体粒子构成,所述外壳结构中含有Ti氧化物,

所述铁氧体粒子含有0.5~4重量%的Mg、3~20重量%的Mn、47~70重量%的Fe、0.5~4.5重量%的Ti及0~1.5重量%的Sr,且所述铁氧体粒子表面附近与粒子内部的Ti含量的差为0.5~4.5重量%。

2. 如权利要求1所述的磁性填料,其中,上述铁氧体粒子的具有上述外壳结构的部分的厚度为0.5~10 μm 。

3. 如权利要求1或2所述的磁性填料,其中,上述铁氧体粒子的粒子内部的密度比上述外壳结构的密度低。

4. 如权利要求1或2所述的磁性填料,其中,体积平均粒径为10~100 μm 。

5. 如权利要求1或2所述的磁性填料,其中,上述铁氧体粒子上包覆有树脂。

6. 如权利要求1或2所述的磁性填料,其中,上述铁氧体粒子中含浸有树脂。

7. 如权利要求6所述的磁性填料,其中,上述铁氧体粒子上包覆有树脂。

8. 一种树脂成形体,其特征在于,该树脂成形体采用了权利要求1~7中任意一项所述的磁性填料。

磁性填料

技术领域

[0001] 本发明涉及磁性填料,详细地说,涉及由具有外壳结构的铁氧体粒子构成的磁性填料及采用该磁性填料的树脂成形体,所述外壳结构含有Ti氧化物。

背景技术

[0002] 铁氧体粒子被用在各种用途。例如,专利文献1(日本特开平5-299870号公报)记载了一种电波吸收材料,该电波吸收材料用来在金属板上形成层合的磁性体层,其中,磁性体层是在树脂中含有90wt%以上的直径0.5μm~5mm的尖晶石铁氧体粒子的、厚度10~30μm的层。这里,作为铁氧体粒子,列举了(Mn,Zn)铁氧体粒子。

[0003] 然而,该专利文献1中虽记载了将铁氧体粒子用作为磁性填料与树脂混合使用的事项,但没有着眼于铁氧体粒子的各种特性,也不具有表观密度低、在将各种特性维持在可控的状态下以少的重量即可填满一定容积的特性。并且,该对比文件1记载的电波吸收材料不具有充分的电波屏蔽性能。

[0004] 另一方面,专利文献2(日本特开2007-320847号公报)记载了包含多个核壳陶瓷微粒的物品,所述核壳陶瓷微粒包含核微粒结构体和壳,所述核微粒结构体含有多个一次微粒及多个一次细孔,所述壳至少局部地包覆核微粒结构体,作为物品,可以是膜、传感器、电极及吸气剂。

[0005] 该专利文献2中记载的核壳陶瓷微粒是以钇稳定化氧化锆为核、以镧铁氧体为壳来构成,由于用镧铁氧体作为壳,所以不具有表观密度低、在将各种特性维持在可控的状态下以少的重量即可填满一定容积的特性。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平5-299870号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2007-320847号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 因此,本发明的目的是提供铁氧体粒子构成的磁性填料及采用该磁性填料的树脂成形体,所述铁氧体粒子具有低的表观密度,在将各种特性维持在可控的状态下能够以少的重量填满一定容积。

[0012] 解决问题的方法

[0013] 为了解决上述问题,本发明人进行了潜心研究,结果发现将具有外壳结构的铁氧体粒子用作为磁性填料时可以实现上述目的,从而完成了本发明,所述外壳结构含有Ti氧化物。本发明是基于这些发现完成的。

[0014] 即,本发明提供一种磁性填料,其特征在于,该磁性填料由具有的外壳结构的铁氧体粒子构成,所述外壳结构含有Ti氧化物。

[0015] 本发明的上述磁性填料的上述铁氧体粒子中,具有上述外壳结构的部分的厚度优选为0.5~10μm。

[0016] 本发明的上述磁性填料的上述铁氧体粒子中,优选粒子内部的密度低于上述外壳结构的密度。

[0017] 本发明的上述磁性填料的上述铁氧体粒子的体积平均粒径优选为10~100μm。

[0018] 本发明的上述磁性填料中,优选上述铁氧体粒子被树脂包覆和/或浸渍。

[0019] 并且,本发明提供一种采用上述磁性填料的树脂成形体。

[0020] 发明的效果

[0021] 本发明的铁氧体粒子具有外壳结构,该外壳结构含有Ti,因而具有低的表观密度,在将各种特性维持在可控的状态下能够以少的重量填满一定容积。因此,通过将上述铁氧体粒子用作为磁性填料,可以得到低比重的树脂成形体,例如,可以用在电波吸收材料等用途。

附图说明

[0022] 图1是本发明的铁氧体粒子剖面的电子显微镜照片(×200),表示测定具有外壳结构的部分的厚度的方法。

[0023] 图2是对图1得到的图像进行图像解析的曲线图。

[0024] 图3是表示测定具有外壳结构的部分的外周部分的方法的、图1的电子显微镜照片。

[0025] 图4是对图3得到的图像进行图像解析的曲线图。

具体实施方式

[0026] 以下,说明实施本发明的方式。

[0027] <本发明的铁氧体粒子>

[0028] 本发明的铁氧体粒子具有外壳结构(核壳形状),该外壳结构中含有钛。由此,具有低的表观密度,能够将各种特性维持在可控的状态。并且,作为本发明的铁氧体粒子,在一定容积用少的重量即可以填满铁氧体粒子。此外,没有特别加以说明时,本发明中提到的铁氧体粒子是指各个铁氧体粒子的集合体,而单纯称之为粒子时是指各个铁氧体粒子。

[0029] 就这里提到的外壳结构而言,铁氧体粒子包埋在树脂中后用SEM进行剖面观察时,在剖面SEM图像中需要形成肉眼可辨程度的外壳结构。更具体地说,是指具有一定范围的厚度的外周部分占粒子周长的80%以上的情形。外周部分占周长的比例更优选为90%以上。

[0030] 该外壳结构的厚度优选为0.5~10μm,在该范围可以实现所期望的目的。外壳结构的厚度低于0.5μm时,铁氧体粒子的机械强度弱,会导致破损后无法发挥本身具有的各种粉体特性的问题。特别是,用作为载体时会有破裂后导致感光体磁鼓受损的情况。外壳结构的厚度超过10μm时,与现有的铁氧体粒子没有不同,具有外壳结构也无法得到所期望的效果。外壳结构的厚度更优选为0.5~8μm,最优选为0.5~6.5μm。

[0031] 该外壳结构的厚度测定如下所述,将铁氧体粒子包埋在树脂中后,如图1及图3所示,可以用SEM进行剖面观察并对得到的图像进行图像处理来测定。

[0032] 外壳结构的厚度的测定

[0033] 这里,按照以下步骤测定粒子的外壳结构的厚度。

[0034] 在树脂中包埋铁氧体粒子并成形后,用研磨机研磨剖面,蒸镀金来得到剖面观察用(外壳部的厚度测定用)样品。得到的样品用日本电子公司制JSM-6060A,加速电压设在5kV、SEM设在200倍视野进行成像后,该图像信息经接口导入到Media Cybernetics公司制图像解析软件(Image-Pro PLUS)进行解析。具体地说,得到的图像调整对比度后,利用本解析软件的线谱解析(Line profile)功能逐个粒子提取图像亮度。就此时的线谱解析而言,设定直线使其在水平方向穿过粒子的近乎中心,得到的线谱中存在的峰中,与外壳部对应的峰用两个标志标识,将此时的宽度设为外壳部的厚度。此外,上述峰被定义为夹持线谱的极大值的极小值和极小值。并且,优选调整对比度,从而将包埋树脂的部分(相当于背景)的亮度控制在最大亮度的50%以下。同样对30个粒子进行相同的操作,取平均值作为外壳结构的厚度。

[0035] 并且,就外壳结构的外周部分占周长的比例而言,如下所述,将铁氧体粒子包埋在树脂中后,如图1及图3所示,可以用SEM进行剖面观察,及对得到的图像进行图像处理来测定。

[0036] 外壳结构的外周方向的比例的测定

[0037] 进行与上述相同的图像处理,线谱解析采用圆环或自由曲线(闭合曲线),逐个粒子设定粒子的外壳结构。此时,将线谱的最大亮度设为I_{最大}、最小亮度设为I_{最小}、最大亮度与最小亮度的差设为I_Δ时,将I_{最小}以上、低于I_{最小}+I_Δ×0.2的范围判定为不具有外壳结构的部分,将I_{最小}+I_Δ×0.2以上、I_{最大}以下判定为外壳部。因此,在用线谱解析功能得到的线谱长(周长)的亮度数据中,累计其中的I_{最小}+I_Δ×0.2以上、I_{最大}以下亮度的线谱长后,除以线谱长(周长)即可以算出具有一定范围的厚度的外周部分的比率。对30个粒子进行相同的操作,取平均值作为外周部分占周长的比例(=外周部分的密度)。

[0038] 粒子内部的多孔部分的比例的测定

[0039] 进行与上述相同的图像处理,线谱解析采用直线,以穿过粒子的中心附近的方式逐个粒子进行设定。此时,将线谱的最大亮度设为I_{最大}、最小亮度设为I_{最小}、最大亮度与最小亮度的差设为I_Δ时,将I_{最小}以上、低于I_{最小}+I_Δ×0.2的范围判定为没有铁氧体部分的部分,将I_{最小}+I_Δ×0.2以上、I_{最大}以下判定为存在铁氧体的部分。因此,在用线谱解析功能得到的线谱长(直线)的亮度数据中,累计其中的I_{最小}+I_Δ×0.2以上、I_{最大}以下亮度的线谱长后,除以线谱长(直线)即可以算出粒子内部的铁氧体部分的比率。对30个粒子进行相同的操作,取平均值作为粒子内部的密度。

[0040] 现有的铁氧体粒子的低表观密度化主要依靠铁氧体粒子的多孔化来实现。该多孔化以改变煅烧时的煅烧条件即可以简单地实施为特征,另一方面,多孔独特的细孔从表面至内部均匀地生成。因此,通过树脂包覆或含浸树脂来进行特性控制时,粒子表面存在大量的树脂,因而包覆或含浸的树脂的影响大,特性的控制变得极为困难。

[0041] 另一方面,就本发明的铁氧体粒子的形状而言,乍看时虽似现有的粒状粒子,但粒子的密度在具有外壳结构的部分(外壳部)和具有多孔结构的粒子内部不同。作为更为具体的特征,粒子内部的密度低,因而粒子的细孔容积大,且外壳部的密度高,因而细孔径变大。并且,由于具有外壳结构,所以与现有的多孔芯相比具有低的表观密度。并且,铁氧体粒子的外侧与内部通过所具有的细孔相连,因而表观密度低,同时在维持铁氧体粒子的表面露

出的状态下,可以在粒子内部含浸分散有树脂或功能性纳米粒子的悬液,从而在外壳部分与内部的多孔部分可以具有不同的功能,可以得到现有的铁氧体粒子无法得到的新特性。

[0042] 本发明的铁氧体粒子优选含有0.5~4重量%的Mg及3~20重量%的Mn。

[0043] 本发明的铁氧体粒子优选含有47~70重量%的Fe。

[0044] 本发明的铁氧体粒子优选含有0.5~4.5重量%的Ti。

[0045] 本发明的铁氧体粒子含有Mg,因而可以轻松地进行磁化的调整。Mg低于0.5重量%时,添加效果弱,无法充分地进行磁化的控制。多于4重量%时,磁化降低,难以用在需要发挥磁力特性的用途。

[0046] 本发明的铁氧体粒子含有Mn,因而可以轻松地进行磁化和电阻的调整。Mn低于3重量%时,添加效果弱,无法充分地进行磁化的控制。多于20重量%时,由于含有与Mn铁氧体的化学计量比接近的Mn,含有效果变小,会失去含有的意义。并且,通过含有Mn,氧浓度一定时也可以在煅烧温度控制磁化。

[0047] 此外,含有Mn和Mg两种元素时可以精确地控制煅烧温度,因而是优选的。即,铁氧体粒子的粗略的磁化控制可以通过Mg的含量来实现,通过Mn的含量可以进一步精确控制煅烧温度和磁化的关系。

[0048] 进而,在电子照相显影剂载体用途中,铁氧体粒子含有Mg时可以得到由采用铁氧体粒子的铁氧体载体与全彩用的墨粉构成的、带电的启动性能良好的显影剂。并且,还可以提高电阻。Mg的含量低于0.5重量%时,无法得到充分的含有效果,电阻变低,会导致雾度的生成或色调性的变差等画质变差的问题。并且,用作为电子照相显影剂用载体时,磁化变得过高,磁刷的刷头变硬后导致产生线纹等图像缺陷的问题。另一方面,Mg的含量超过4重量%时,磁化降低后导致铁氧体载体飞散,且在煅烧温度低时,由于Mg造成的羟基的影响,水分吸附量变大,导致带电量、电阻等电特性的环境依赖性变差。

[0049] 本发明的铁氧体粒子中的Fe的含量低于47重量%时,无法形成外壳结构。另一方面,Fe的含量超过70重量%时,得不到Mg的含有效果,实质上成为与磁石相同的铁氧体粒子。

[0050] 本发明的铁氧体粒子优选含有0.5~4.5重量%的Ti。Ti具有降低煅烧温度的效果,可以减少凝集粒子,还有助于得到均匀的褶皱状的表面性。另一方面,铁氧体粒子中的Ti含量低于0.5重量%时,得不到Ti的含有效果,得不到具有外壳结构的粒子。并且,在Ti含量超过4.5重量%的情形虽可以生成具有外壳结构的铁氧体粒子,但难以用在需要发挥铁氧体粒子的磁力特性的用途,因而不优选。

[0051] 本发明的铁氧体粒子的Ti含量与不具有外壳结构的铁氧体粒子的Ti含量的差,即粒子表面附近与粒子内部的Ti含量的差优选为0.5~4.5重量%。

[0052] Ti含量的差小于0.5重量%时,复合氧化物粒子的包覆量少,无法形成外壳结构。多于4.5重量%时,磁化易于降低,难以用在需要发挥铁氧体粒子的磁力特性的用途,因而不优选。

[0053] 外壳结构是否含有Ti氧化物,可以通过EDX的能谱绘制方式对上述的剖面SEM用样品进行元素分析来加以确认。这里提到的Ti氧化物不只是 TiO_2 ,还包括与构成母体铁氧体粒子的1种以上的元素固溶了的化合物,例如,Fe-Ti氧化物、Mg-Ti氧化物、Sr-Ti氧化物、Mn-Ti氧化物、Mg-Fe-Ti氧化物、Mg-Mn-Ti氧化物、Sr-Fe-Ti氧化物、Sr-Mn-Ti氧化物、Sr-

Mg-Ti氧化物、Fe-Mn-Ti氧化物、Fe-Mn-Mg-Ti氧化物、Sr-Mn-Mg-Ti氧化物、Sr-Fe-Mg-Ti氧化物及Sr-Fe-Mn-Ti氧化物。

[0054] 本发明的铁氧体粒子中优选含有0~1.5重量%的Sr。Sr有助于电阻和表面性的调整,具有维持高磁化的效果,通过含有还可以得到提高铁氧体粒子的带电能力的效果,且存在Ti时这些效果变得尤为显著。Sr的含量超过1.5重量%时,剩余磁化或保磁力升高,难以用在需要发挥铁氧体粒子的软磁特性的用途。

[0055] Fe、Mg、Ti及Sr的含量

[0056] 按照以下方式测定这些Fe、Mg、Ti及Sr的含量。

[0057] 称取铁氧体粒子(铁氧体载体芯材)0.2g,在60ml纯水中加入1N的盐酸20ml及1N的硝酸20ml进行加热,从而准备铁氧体粒子完全溶解了的水溶液,用ICP分析装置(岛津制作所制ICPS-1000IV)测定Fe、Mg、Ti及Sr的含量。

[0058] 作为本发明的铁氧体粒子,施加 $5K \cdot 1000/4\pi \cdot A/m$ 的磁场时的利用VSM测定的磁化优选为 $55 \sim 85 Am^2/kg$ 。铁氧体粒子在 $5K \cdot 1000/4\pi \cdot A/m$ 的磁化低于 $55 Am^2/kg$ 时,在需要发挥铁氧体粒子的磁力特性的用途中无法充分发挥作用。另一方面,铁氧体粒子在 $5K \cdot 1000/4\pi \cdot A/m$ 下的磁化超过 $85 Am^2/kg$ 的情形,则不是本发明的铁氧体粒子的组成范围。

[0059] 磁力特性

[0060] 用振动试样型磁性测定装置(型号VSM-C7-10A,东英工业公司制)测定磁力特性。将测定试样(铁氧体粒子)放入内径5mm、高度2mm的样品槽后固定在上述装置中。测定时,施加外加磁场扫描至 $5K \cdot 1000/4\pi \cdot A/m$ 。随后,减小外加磁场,在记录纸上绘制滞后曲线。根据该曲线的数据,读取外加磁场为 $5K \cdot 1000/4\pi \cdot A/m$ 时的磁化。并且,同样算出剩余磁化及保磁力。

[0061] 本发明的铁氧体粒子用激光衍射型粒度分布测定仪测定的体积平均粒径优选为10~100μm,更优选为15~50μm,最优选为20~50μm。铁氧体粒子的体积平均粒径低于10μm时,铁氧体粒子内部的密度低的部分相对变小,无法得到表观密度足够低的粒子。铁氧体粒子的体积平均粒径超过100μm时也可以形成核壳粒子,但出于使一定容积紧密填充铁氧体粒子时的空隙变小的观点,优选100μm以下。

[0062] 体积平均粒径

[0063] 利用激光衍射散射法测定该体积平均粒径。作为装置,采用日机装株式会社制Microtrac粒度分析仪(型号9320-X100)。折射率设为2.42,在 $25 \pm 5^\circ C$ 、湿度 $55 \pm 15\%$ 的环境下进行测定。这里提到的体积平均粒径(中位径)是指在体积分布模式、筛下表示时的累积50%粒子径。分散介质采用水。

[0064] 作为本发明的铁氧体粒子,BET比表面积优选为 $0.2 \sim 1 m^2/g$,更优选为 $0.2 \sim 0.85 m^2/g$ 。

[0065] BET比表面积小于上述范围时,意味着无法充分地形成外壳结构、生成了粒子内部也紧密填塞了的粒子,因而不优选。BET比表面积大于上述范围时,意味着没有形成外壳结构、得到了多孔状的铁氧体粒子。此外,测定BET比表面积时,测定结果会受到测定样品铁氧体粒子表面的水分的影响,因而优选进行前处理来尽可能地去除在样品表面附着的水分。

[0066] BET比表面积

[0067] 该BET比表面积的测定采用比表面积测定装置(型号Macsorb HM model-1208,

Mountech公司制)。将测定试样约5~7g放入比表面积测定装置专用的标准样品槽,用精密天平精确称量后,将试样(铁氧体粒子)固定在测定台上开始测定。测定采用一点法进行,测定结束时输入试样的重量即可自动算出BET比表面积。此外,测定前作为前处理,将测定试样20g左右分装在包药纸中,用真空干燥机脱气至-0.1MPa,确认真空度到达-0.1MPa以下后,在200℃加热2小时。

[0068] 环境:温度10~30℃,湿度为相对湿度20~80%,无凝结

[0069] 作为本发明的铁氧体粒子,6.5mmGap外加电压50V时的电阻优选为 $5 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{11} \Omega$ 。

[0070] 6.5mmGap外加电压50V时的铁氧体粒子的电阻小于 $5 \times 10^7 \Omega$ 时,意味着铁氧体组成近似于磁石、或Ti添加量少后没有充分地形成外壳结构。铁氧体粒子的电阻高于 $1 \times 10^{11} \Omega$ 时,铁氧体粒子表面的Ti含量变得过多,会产生磁化大幅下降的问题。

[0071] 电阻

[0072] 按照以下方式测定该电阻。

[0073] 以电极间间隔6.5mm来相向配置非磁性的平行平板电极(10mm×40mm),称取试样(铁氧体粒子)200mg填充在电极之间。将磁石(表面磁束密度1500Gauss,与电极连接的磁石的面积10mm×30mm)安装在平行平板电极上,从而在电极间保持试样,施加50V、100V、250V、500V及1000V的电压,用绝缘电阻仪(SM-8210,东亚DKK株式会社制)测定在这些外加电压下的电阻。

[0074] 该铁氧体粒子的细孔容积优选为0.06~0.2ml/g(60~200μl/g),细孔径峰值优选为0.7~2μm。

[0075] 铁氧体粒子的细孔容积低于0.06ml/g(60μl/g)时,意味着粒子内部的细孔小,没有形成低表观密度的粒子。并且,铁氧体粒子的细孔容积超过0.2ml/g(200μl/g)时,意味着表观密度变得过低,作为1个粒子的磁性粉的磁力下降后,在需要发挥铁氧体粒子的磁力特性的用途中会出现问题。

[0076] 铁氧体粒子的细孔径峰值超过2μm时,意味着没有形成低表观密度的粒子,在利用铁氧体粒子内部的密度低的部分的用途中无法得到足够的特性。并且,铁氧体粒子的细孔径峰值低于0.7μm时,形成不具有外壳结构的多孔状的铁氧体粒子的可能性高,有难以用在铁氧体粒子内部与外部功能划分的用途的可能性。

[0077] 如上所述,通过将细孔容积和细孔径峰值控制在上述范围,可以避免出现上述各种问题,可以得到适度轻量化的铁氧体粒子。

[0078] 铁氧体粒子的细孔径及细孔容积

[0079] 按照以下方式测定该铁氧体粒子的细孔径及细孔容积。即,是用压汞测孔计Pascal1140和Pascal1240(ThermoFisher Scientific公司制)测定。膨胀计采用CD3P(粉体用),样品装入开有多个孔的市售的明胶制胶囊中后,放入膨胀计内。用Pascal1140脱气后,填充水银在低压区(0~400kPa)进行测定来作为第一轮测试。随后,再次进行脱气和低压区(0~400kPa)的测定来作为第二轮测试。第二轮测试后,测定膨胀计、水银、胶囊和样本合计的重量。随后,用Pascal1240在高压区(0.1MPa~200MPa)进行测定。基于在该高压区的测定得到的压汞量,求出铁氧体粒子的细孔容积、细孔径分布及细孔径峰值。并且,求算细孔径时,将水银的表面张力设为480dyn/cm、接触角设为141.3°来进行计算。

- [0080] <本发明的铁氧体粒子的制造方法>
- [0081] 其次,说明本发明的铁氧体粒子的制造方法。
- [0082] 作为本发明的铁氧体粒子的制造方法,例如,可以按照以下方式进行。
- [0083] 铁氧体芯材用粒子的制备
- [0084] 将Fe、Mn及Mg各化合物,根据需要还可加入Sr、Ti等化合物进行粉碎、混合、预煅烧后,用棒磨机粉碎来得到铁氧体预煅烧粉。
- [0085] 作为铁氧体预煅烧粉的优选的组成例子,Fe为45~68重量%,Mg为0.5~4重量%,Mn为3~22重量%,Ti为0.25~6重量%,Sr为0~2重量%。
- [0086] 在满足上述的铁氧体预煅烧粉的组成范围的前提下包覆Ti化合物后,通过煅烧可以得到作为与用途相称的铁氧体粒子的必要且充分的各种特性。
- [0087] 在上述的铁氧体预煅烧粉中添加水,及根据需要还可以添加分散剂、粘合剂等,制得浆料并调整粘度后,用喷雾干燥器粒状化来进行造粒,进而进行脱粘合剂处理来得到包覆前铁氧体粒子。脱粘合剂处理在600~1000℃进行。
- [0088] 上述浆料的浆料粒径D₅₀优选为0.5~4.5μm。浆料粒径在上述范围时,可以得到具有所期望的BET比表面积的铁氧体粒子。浆料粒径D₅₀低于0.5μm时,粉碎后的铁氧体预煅烧粉的比表面积变得过大,用包覆用TiO₂粒子包覆后进行铁氧体粒子的煅烧时,过度煅烧后会导致无法获得具有所期望的BET比表面积的铁氧体粒子。超过4.5μm时,即便用包覆用TiO₂粒子包覆后进行煅烧时也无法充分形成外壳结构,会有无法形成所期望的铁氧体粒子的问题。
- [0089] 为了将浆料粒径控制在上述范围,可以在制备本造粒用的浆料时控制粉碎时间,也可以选择将粉碎介质控制在预期的浆料粒径及粒度分布,也可以用湿式旋风分离器分级浆料中存在的原料粒子。采用湿式旋风分离器时,分级后的浆料的固含量不同,需要再次调整固含量,但在短时间内可以得到预期的浆料粒径,所以可以组合粉碎时间的控制来进行。
- [0090] 作为包覆用TiO₂粒子,体积平均粒径优选为0.05~3μm。小于0.05μm时,在包覆前铁氧体粒子的表面附着微粒时,包覆粒子易于形成凝集体,即便以所期望的包覆量对包覆前铁氧体粒子表面进行包覆,包覆层也易于变得不均匀,会有在局部没有形成外壳结构的问题。超过3μm时,难以均匀地在包覆前铁氧体粒子上进行附着,会有铁氧体粒子在局部没有形成外壳结构的问题。
- [0091] 作为包覆用TiO₂粒子,虽取决于其体积平均粒径,但相对于包覆前铁氧体粒子优选为0.8~7重量%。少于0.8重量%时,煅烧后无法得到足够的电阻。多于7重量%时,没有附着在包覆前铁氧体粒子上的铁氧体包覆用粒子彼此凝集后,会有形成低磁化粒子的情况,用在需要发挥铁氧体粒子的磁力特性的用途时会出现问题。
- [0092] 铁氧体粒子的制备
- [0093] 在用上述方式得到的包覆前铁氧体粒子中添加包覆用TiO₂粒子后,用混合研磨机混合来得到铁氧体粒子用原料。该铁氧体粒子用原料在惰性环境或弱氧化环境,例如,在氮气环境或氧浓度为3体积%以下的氮与氧混合气体环境、在850~1230℃进行煅烧。
- [0094] 随后,粉碎煅烧物,进行分级来得到铁氧体粒子。作为分级方法,用现有的风力分级、筛网过滤法、沉降法等进行粒度调整,从而得到所期望的粒径。进行干式回收时,也可以采用旋风分离器等进行回收。

[0095] 由此,得到具有上述各特性的本发明的铁氧体粒子。

[0096] 就本发明的铁氧体粒子而言,为了得到对于所附着的包覆用TiO₂粒子表面的易分散性,可以实施带电赋予的表面处理。通过实施带电赋予的表面处理,粒子彼此的凝集减少,煅烧前的包覆用TiO₂粒子变得易于附着。并且,采用与包覆前铁氧体粒子的带电极性相反极性的表面处理剂时,可以得到防止在煅烧前的包覆前铁氧体粒子上附着的包覆用TiO₂粒子脱离的效果。

[0097] 就在煅烧前的包覆前铁氧体粒子的表面附着包覆用TiO₂粒子后进行煅烧的方法而言,可以采用以上提到的方案,但通过干式法,用没有实施带电赋予的前处理的包覆用TiO₂粒子并使其附着在煅烧前的包覆前铁氧体粒子的表面上时,待附着的包覆用TiO₂粒子的凝集严重,难以附着在包覆前铁氧体粒子上、或是以大的凝集体的形式附着,进而导致成分的偏差大,煅烧后得到的铁氧体粒子的特性差的问题。

[0098] 通过湿式法,用包覆用TiO₂粒子对煅烧前的包覆前铁氧体粒子进行表面包覆时,表面包覆后的铁氧体粒子用原料需要逐一去除作为溶剂的液体,工序变得繁杂,成本也会增加。但利用干式法将包覆用TiO₂粒子包覆在包覆前铁氧体粒子上时,只需进行包覆用TiO₂粒子的表面处理,具有易于实施、成本上升也少的特征。

[0099] <本发明的树脂成形体>

[0100] 本发明的树脂成形体是通过加热固化上述铁氧体粒子与树脂混合得到的树脂成形物得到的。树脂成形物中含有50~99.5重量%的上述铁氧体粒子。铁氧体粒子的含量低于50重量%时,即便含有铁氧体粒子也无法充分发挥铁氧体的特性。并且,铁氧体粒子的含量超过99.5重量%时,由于几乎不含有树脂,会有无法成形的问题。

[0101] 作为在该树脂组合物中使用的树脂,可以列举环氧树脂、酚树脂、三聚氰胺树脂、脲树脂、氟树脂等,没有特别的限定。并且,该树脂组合物中可以含有固化剂或固化促进剂,根据需要还可以含有氧化硅粒子等各种添加剂。

[0102] 以下,基于实施例等具体说明本发明。

[0103] 实施例1

[0104] 铁氧体粒子的制备

[0105] 称取100摩尔的Fe₂O₃、10摩尔的MgCO₃、13.3摩尔的Mn₃O₄及1摩尔的SrCO₃,进而,相对于原料重量添加1.35重量%的碳黑来作为还原剂,混合、粉碎后用辊压机进行颗粒化。得到的颗粒在980℃、氧浓度0体积%的氮气环境中,用转轴式的煅烧炉进行预煅烧。随后,用棒磨机粉碎来作为铁氧体芯材用预煅烧粉。

[0106] 该铁氧体芯材用预煅烧粉用湿式珠磨机粉碎1小时,相对于浆料固含量添加1重量%的PVA来作为粘合剂成分,并添加聚羧酸类分散剂,从而使浆料的粘度为2~3泊。此时的浆料粒径的D₅₀为3.259μm。

[0107] 通过以上方式得到的粉碎浆料用喷雾干燥器进行造粒、干燥后,在氧浓度0体积%的氮气环境中,用回转炉在850℃进行脱粘合剂处理,从而得到铁氧体芯材用粒子。

[0108] 相对于上述铁氧体芯材用粒子添加4重量%的包覆用TiO₂粒子,用混合研磨机混合搅拌10分钟。用80目的振动筛打散得到的混合物的凝集体后,作为铁氧体粒子用原料。

[0109] 通过以上方式得到的铁氧体粒子用原料用电炉,在氧浓度0体积%的氮气环境中、1010℃保持4小时来进行煅烧。随后打碎,进一步分级来得到铁氧体粒子。

[0110] 实施例2

[0111] 除了称取100摩尔的 Fe_2O_3 、5摩尔的 $MgCO_3$ 、26.6摩尔的 Mn_3O_4 及0摩尔的 $SrCO_3$ 作为铁氧体原料以外,用与实施例1相同的方法得到了铁氧体粒子。

[0112] 实施例3

[0113] 除了称取100摩尔的 Fe_2O_3 、20摩尔的 $MgCO_3$ 、6.65摩尔的 Mn_3O_4 及0摩尔的 $SrCO_3$ 作为铁氧体原料以外,用与实施例1相同的方法得到了铁氧体粒子。

[0114] 实施例4

[0115] 除了称取100摩尔的 Fe_2O_3 、5摩尔的 $MgCO_3$ 、5摩尔的 Mn_3O_4 及0摩尔的 $SrCO_3$ 作为铁氧体原料以外,用与实施例1相同的方法得到了铁氧体粒子。

[0116] 实施例5

[0117] 除了称取100摩尔的 Fe_2O_3 、20摩尔的 $MgCO_3$ 、26.6摩尔的 Mn_3O_4 及0摩尔的 $SrCO_3$ 作为铁氧体原料以外,用与实施例1相同的方法得到了铁氧体粒子。

[0118] 实施例6

[0119] 除了 $SrCO_3$ 为0摩尔,相对于上述铁氧体芯材用粒子添加2.5重量%的包覆用 TiO_2 粒子以外,用与实施例1相同的方法得到了铁氧体粒子。

[0120] 实施例7

[0121] 除了 $SrCO_3$ 为0摩尔,相对于上述铁氧体芯材用粒子添加5重量%的包覆用 TiO_2 粒子以外,用与实施例1相同的方法得到了铁氧体粒子。

[0122] 实施例8

[0123] 除了煅烧温度为950℃以外,用与实施例6相同的方法得到了铁氧体粒子。

[0124] 实施例9

[0125] 除了煅烧温度为1050℃以外,用与实施例6相同的方法得到了铁氧体粒子。

[0126] 比较例1

[0127] 除了 $SrCO_3$ 为0摩尔、煅烧温度为920℃以外,用与实施例1相同的方法得到了铁氧体粒子。

[0128] 比较例2

[0129] 除了 $SrCO_3$ 为0摩尔、相对于铁氧体芯材用粒子没有添加包覆用 TiO_2 粒子以外,用与实施例1相同的方法得到了铁氧体粒子。

[0130] 比较例3

[0131] 除了 $SrCO_3$ 为0摩尔、煅烧温度为1165℃以外,用与实施例1相同的方法得到了铁氧体粒子。

[0132] 表1中示出了实施例1~9及比较例1~3中使用的铁氧体粒子的掺混比例(原料投入量的摩尔比)、碳量、预煅烧条件(预煅烧温度及预煅烧环境)、造粒条件(浆料粒径及PVA添加量)、脱粘合剂处理条件(处理温度及处理环境)、 TiO_2 混合条件(添加量及混合条件)及煅烧条件(煅烧温度及煅烧环境),表2中示出了得到的铁氧体粒子的成分、磁力特性(磁化、剩余磁化及保磁力)及铁氧体粒子的形状(剖面形状、具有外壳结构的部分占周长的比例、具有外壳结构的部分的厚度及粒子内部的铁氧体部分所占的比例)。并且,表3中示出了实施例1~9及比较例1~3的铁氧体粒子的粉体特性(BET比表面积、平均粒径、表观密度、真比重、细孔容积及细孔径峰值)及6.5mmGap的桥接电阻(50V、100V、250V、500V及1000V)。各测

定方法如上所述。

[0133]

表 1

	原料投入量比(摩尔)				碳量 ※1 (wt%)	预煅烧条件 温度 (℃)	造粒条件 浆料粒 径(D ₅₀) (μm)	PVA 添加量 (10wt%水溶液)	温度 (℃)	环境 (vol%)	添加量 (wt%)※2	时间 (min)	煅烧 温度 (℃)	煅烧 环境 (vol%)	煅烧条件	
	Fe ₂ O ₃	MgCO ₃	Mn ₃ O ₄	TiO ₂												
实施例 1	100	10	13.3	0	1	1.35	980	0	3.259	1	850	0	4	10	1010	0
实施例 2	100	5	26.6	0	0	1.35	980	0	3.245	1	850	0	4	10	1010	0
实施例 3	100	20	6.65	0	0	1.35	980	0	3.268	1	850	0	4	10	1010	0
实施例 4	100	5	5	0	0	1.35	980	0	3.229	1	850	0	4	10	1010	0
实施例 5	100	20	26.6	0	0	1.35	980	0	3.242	1	850	0	4	10	1010	0
实施例 6	100	10	13.3	0	0	1.35	980	0	3.231	1	850	0	2.5	10	1010	0
实施例 7	100	10	13.3	0	0	1.35	980	0	3.269	1	850	0	5	10	1010	0
实施例 8	100	10	13.3	0	0	1.35	980	0	3.24	1	850	0	2.5	10	950	0
实施例 9	100	10	13.3	0	0	1.35	980	0	3.274	1	850	0	2.5	10	1050	0
比较例 1	100	10	13.3	0	0	1.35	980	0	3.247	1	850	0	4	10	920	0
比较例 2	100	10	13.3	0	0	1.35	980	0	3.236	1	850	0	0	10	1010	0
比较例 3	100	10	13.3	0	0	1.35	980	0	3.228	1	850	0	4	10	1165	0

※1: 相对于混合原料的重量的比例
※2: 相对于铁氧化物芯材用粒子的重量

表 2

	铁氧体粒子的组成(ICP)(重量%)					5K · 1000/4π · A/m 时的磁特性(VSM)					铁氧体粒子形状		
	Fe	Mg	Mn	Ti	Sr	磁化 (Am ² /kg)	残留磁化 (Am ² /kg)	保磁力 (A/m)	剖面形状 (SEM)	具有外壳结构 的部分占周长 的比例(%)	具有外壳结构 的部分的厚度 (μm)	粒子内部的铁 氧体部分所占 的比例(%)	
实施例 1	56.36	1.23	11.06	1.95	0.59	72.66	3.27	35.97	核壳形状	92	2.42	61	
实施例 2	49.51	0.54	19.43	1.95	0.00	74.30	3.34	37.39	核壳形状	90	1.87	55	
实施例 3	60.41	2.63	5.43	1.95	0.00	67.63	3.04	33.29	核壳形状	95	2.65	54	
实施例 4	64.24	0.70	4.74	1.95	0.00	77.70	3.5	38.45	核壳形状	96	2.53	58	
实施例 5	48.01	2.09	11.84	1.95	0.00	66.64	3	32.78	核壳形状	85	2.16	52	
实施例 6	57.66	1.25	11.31	1.24	0.00	76.28	3.43	38.61	核壳形状	96	2.33	65	
实施例 7	56.50	1.23	11.09	2.42	0.00	71.08	3.2	35.83	核壳形状	98	3.65	49	
实施例 8	57.66	1.25	11.31	1.24	0.00	73.18	3.81	42.5	核壳形状	95	2.4	73	
实施例 9	57.66	1.25	11.31	1.24	0.00	77.66	3.05	29.13	核壳形状	94	2.59	45	
比较例 1	56.96	1.24	11.18	1.95	0.00	68.38	4.23	46.22	多孔状	无法测定 [※]	无法测定 [※]	73	
比较例 2	58.87	1.28	11.55	0.00	0.00	81.70	3.68	40.3	多孔状	无法测定 [※]	无法测定 [※]	65	
比较例 3	56.96	1.24	11.18	1.95	0.00	78.56	2.98	32.31	粒状	无法测定 [※]	无法测定 [※]	96	

※外壳结构不存在

表 3 铁氧体粒子的特性

	铁氧体粒子的特性						电阻(6.5mmGap)(Ω)				
	BET比表面积 (m ² /g)	平均粒径 (μm)	表观密度 (g/cm ³)	真比重 (g/cm ³)	细孔容积 (μL/g)	细孔径峰值 (μm)	50V	100V	250V	500V	1000V
实施例 1	0.3413	29.66	1.23	4.69	131.220	0.992	2.9×10 ⁹	1.3×10 ⁹	5.4×10 ⁸	2.4×10 ⁷	无法测定
实施例 2	0.3653	29.54	1.42	4.66	137.330	0.948	8.5×10 ⁸	7.0×10 ⁸	9.5×10 ⁷	6.5×10 ⁶	无法测定
实施例 3	0.3005	29.32	1.16	4.72	120.490	1.080	3.4×10 ⁹	1.8×10 ⁹	6.4×10 ⁸	3.6×10 ⁷	无法测定
实施例 4	0.392	29.60	1.35	4.78	143.980	0.904	7.8×10 ⁹	4.3×10 ⁸	2.2×10 ⁶	无法测定	无法测定
实施例 5	0.2926	29.29	1.51	4.63	118.360	1.100	5.6×10 ⁹	3.8×10 ⁹	8.7×10 ⁸	6.2×10 ⁷	无法测定
实施例 6	0.3823	29.74	1.21	4.73	141.580	0.919	5.8×10 ⁷	3.8×10 ⁷	2.7×10 ⁶	无法测定	无法测定
实施例 7	0.3374	29.45	1.18	4.70	130.210	1.000	1.5×10 ¹⁰	8.5×10 ⁹	7.5×10 ⁷	无法测定	无法测定
实施例 8	0.4724	29.58	1.01	4.73	163.150	0.798	9.0×10 ⁷	6.4×10 ⁷	2.0×10 ⁶	无法测定	无法测定
实施例 9	0.2569	29.71	1.62	4.73	108.480	1.200	3.5×10 ⁹	2.1×10 ⁹	7.2×10 ⁸	1.4×10 ⁷	无法测定
比较例 1	0.5766	29.42	0.97	4.86	86.460	0.498	3.8×10 ⁷	6.9×10 ⁶	无法测定	无法测定	无法测定
比较例 2	0.4373	29.42	1.09	4.91	74.920	0.840	1.3×10 ⁷	7.5×10 ⁶	1.6×10 ⁶	无法测定	无法测定
比较例 3	0.0857	29.33	2.16	4.86	10.990	0.718	6.2×10 ⁸	3.5×10 ⁸	8.5×10 ⁷	2.5×10 ⁷	7.6×10 ⁶

[0135]

[0136] 如表2所示,实施例1~9的铁氧体粒子均具有外壳结构。

[0137] 相对于此,就比较例1的铁氧体粒子而言,煅烧温度低,生成了多孔结构,但没有得

到具有外壳结构的铁氧体粒子。

[0138] 就比较例2的铁氧体粒子而言,没有添加包覆用TiO₂粒子,没有形成具有外壳结构的铁氧体粒子。

[0139] 就比较例3的铁氧体粒子而言,煅烧温度高,没有形成具有外壳结构的铁氧体粒子。

[0140] 实施例10

[0141] 相对于实施例1得到的铁氧体粒子100重量份,用水稀释聚酰胺酰亚胺树脂(日立化成制HPC-1000),从而制备树脂固含量为6.5重量%的树脂溶液。用万能混合搅拌机搅拌混合该树脂溶液和铁氧体载体芯材,得到的混合物用设定为180℃的热风干燥机进行2小时的烘干,从而对铁氧体粒子进行了树脂含浸处理。随后,打碎凝集粒子来得到树脂填充铁氧体粒子。

[0142] 实施例11

[0143] 与实施例10相同地制作树脂填充铁氧体粒子后,制备相对于树脂填充铁氧体粒子100重量%,聚酰胺酰亚胺树脂为1重量%的树脂溶液。用该树脂溶液并利用流化床涂布装置对铁氧体粒子进行树脂包覆,得到的混合物在设定为180℃的热风干燥机中进行2小时的烘干,从而在树脂填充铁氧体粒子上进行了树脂包覆。随后,打碎凝集粒子来得到树脂包覆的树脂填充铁氧体粒子。

[0144] 实施例12

[0145] 制备相对于实施例1得到的铁氧体粒子100重量份,聚酰胺酰亚胺树脂为2重量%的树脂溶液。用该树脂溶液并利用流化床涂布装置对铁氧体粒子进行树脂包覆,得到的混合物在设定为180℃的热风干燥机中进行2小时的烘干,从而在铁氧体粒子上进行了树脂包覆。随后,打碎凝集粒子来得到树脂包覆的铁氧体粒子。

[0146] 表4中示出了实施例10~12的铁氧体粒子中使用的铁氧体粒子、树脂填充条件(填充树脂、填充量及树脂填充装置)、固化条件(温度、时间)、涂布条件(包覆树脂、包覆量及涂布装置)及固化条件。

表 4

使用的芯材	树脂填充条件		固化条件		涂布条件		固化条件			
	填充树脂	填充量 wt%	树脂填充装置	温度 ℃	时间 hr	表面树脂包覆 wt%	包覆量 wt%	涂布装置	温度 ℃	时间 hr
实施例 10 聚酰胺酰亚胺树脂	6.5		万能混合搅拌机	180	2			无		
实施例 11 聚酰胺酰亚胺树脂	6.5		万能混合搅拌机	180	2	聚酰胺酰亚胺树脂	1	流化床涂布装置	180	2
实施例 12 铁氧化体粒子		无				聚酰胺酰亚胺树脂	2	流化床涂布装置	180	2

[0148] 含有磁性填料的成形体

[0149] 实施例13

[0150] 混合实施例1中得到的铁氧体粒子90重量份、丙烯酸硅树脂的粉末10重量份后,取1.0g投入到直径13mm的圆柱状冲压模具中,在15MPa加压成形。得到的成形体用热风干燥机在200℃进行2小时的热处理,从而使树脂熔融固化。测定热处理后的成形体的厚度。

[0151] 实施例14

[0152] 除了将铁氧体粒子换成实施例8中得到的铁氧体粒子以外,用与实施例13相同的方法制作成形体后测定了成形体的厚度。

[0153] 实施例15

[0154] 除了将铁氧体粒子换成实施例9中得到的铁氧体粒子以外,用与实施例13相同的方法制作成形体后测定了成形体的厚度。

[0155] 实施例16

[0156] 除了粘合剂树脂改用苯乙烯丙烯酸树脂,热处理温度变为220℃以外,用与实施例13相同的方法制作成形体后测定了成形体的厚度。

[0157] 实施例17

[0158] 除了粘合剂树脂改用氟树脂,热处理温度变为165℃以外,用与实施例13相同的方法制作成形体后测定了成形体的厚度。

[0159] 实施例18

[0160] 除了将铁氧体粒子换成实施例10中得到的树脂填充铁氧体粒子以外,用与实施例17相同的方法制作成形体后测定了成形体的厚度。

[0161] 实施例19

[0162] 除了将铁氧体粒子换成实施例11中得到的树脂包覆的树脂填充铁氧体粒子以外,用与实施例17相同的方法制作成形体后测定了成形体的厚度。

[0163] 实施例20

[0164] 除了将铁氧体粒子换成实施例12中得到的树脂包覆的铁氧体粒子以外,用与实施例17相同的方法制作成形体后测定了成形体的厚度。

[0165] 比较例4

[0166] 除了将铁氧体粒子换成比较例中3中得到的粒子以外,用与实施例13相同的方法制作成形体后测定了成形体的厚度。

[0167] 表5中示出了实施例13~20及比较例4中使用的铁氧体粒子(磁性填料)、粘合剂树脂、磁性填料与粘合剂树脂的混合重量比、测试片的制作(混合物的投入重量、成形压力)、热处理(热处理温度、处理时间)、成形体的厚度及成形体的密度。

表 5

磁性填料	粘合剂树脂*	磁性填料与粘合剂树脂的重量混合比	测试片的制作		热处理		成形体的厚度 mm	成形体的密度 g/cm ³
			混合物的 投入重量 g	成形压力 Mpa	温度 ℃	时间 hr		
实施例 13 实施例 1 中得到的铁氧体粒子	A	90:10	1	15	200	2	2.65	2.84
实施例 14 实施例 8 中得到的铁氧体粒子		90:10	1	15	200	2	2.80	2.69
实施例 15 实施例 9 中得到的铁氧体粒子		90:10	1	15	200	2	2.60	2.9
实施例 16 实施例 1 中得到的铁氧体粒子	B	90:10	1	15	220	2	2.65	2.84
实施例 17 实施例 1 中得到的铁氧体粒子		90:10	1	15	165	2	2.55	2.96
实施例 18 实施例 10 中得到的填充了树脂的铁氧体粒子	C	90:10	1	15	165	2	2.45	3.07
实施例 19 实施例 11 中得到的包覆了树脂的铁氧体粒子		90:10	1	15	165	2	2.40	3.14
实施例 20 实施例 12 中得到的包覆了树脂的铁氧体粒子		90:10	1	15	165	2	2.65	2.84
比较例 4 比较例 3 中得到的铁氧体粒子	A	90:10	1	15	200	2	1.95	3.86

*) 粘合剂树脂

A: 丙烯酸硅树脂
 B: 苯乙烯丙烯酸树脂
 C: 氟树脂

[0168]

[0169] 如表5所示,就实施例13~20而言,可以确认成形体的厚度大,形成了低密度的成形体。另一方面,就比较例4而言,铁氧体粒子内部也被紧密填塞,形成了高密度的成形体。

[0170] 工业实用性

[0171] 本发明的铁氧体粒子具有外壳结构,因而具有低的表观密度,在将各种特性维持在可控的状态下用少的重量即可填满一定容积。因此,就将上述铁氧体粒子用作为磁性填料的树脂成形体而言,实现了低密度,可以用在如电波吸收材料等的用途。

电子线图像8

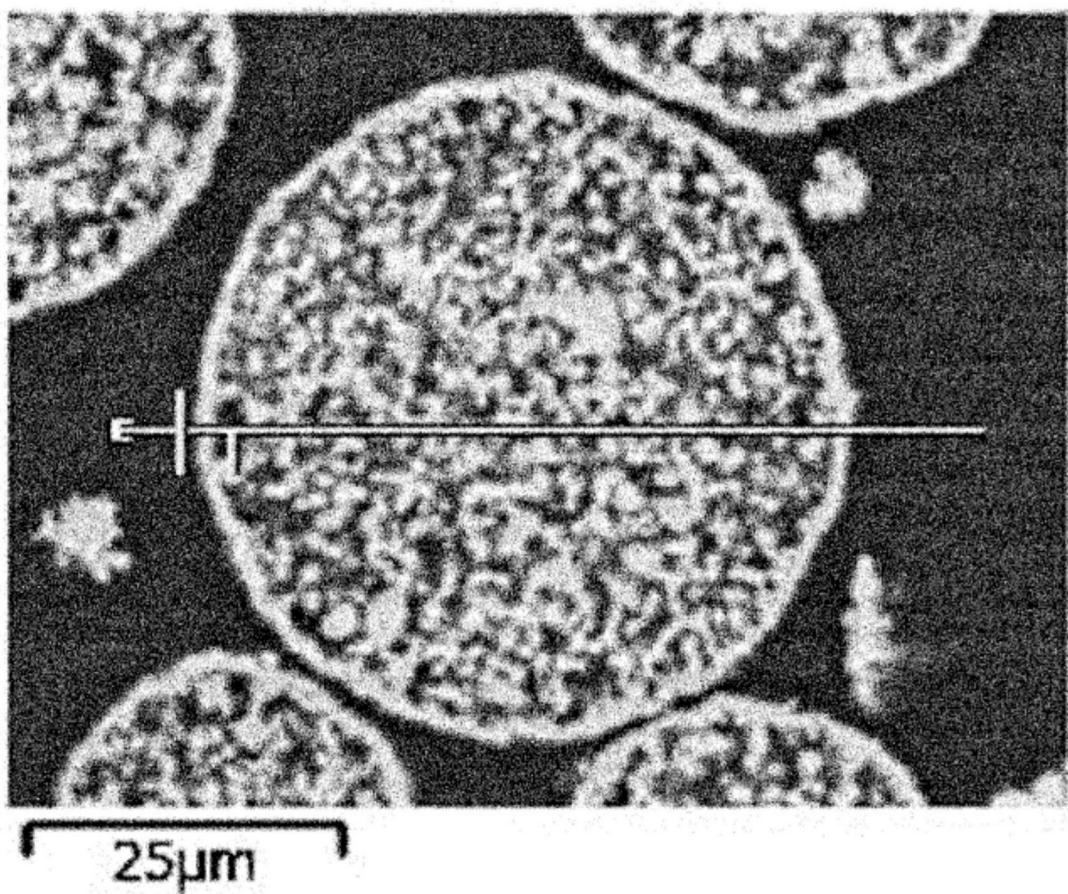


图1

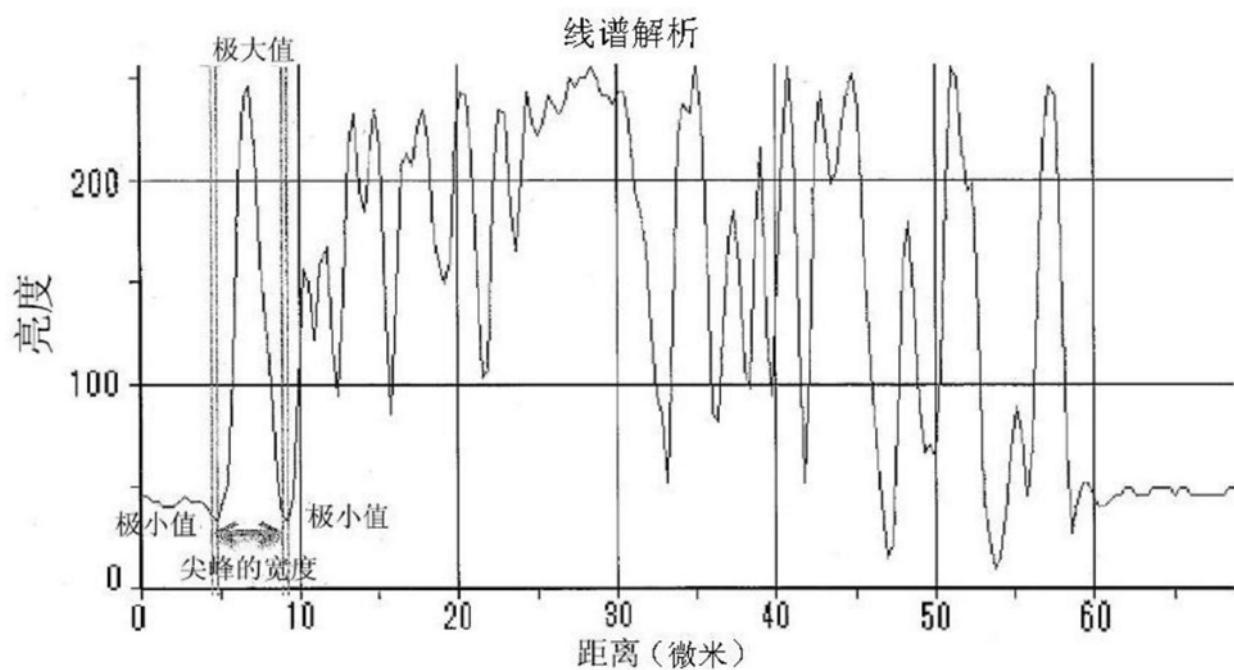


图2

电子线图像8

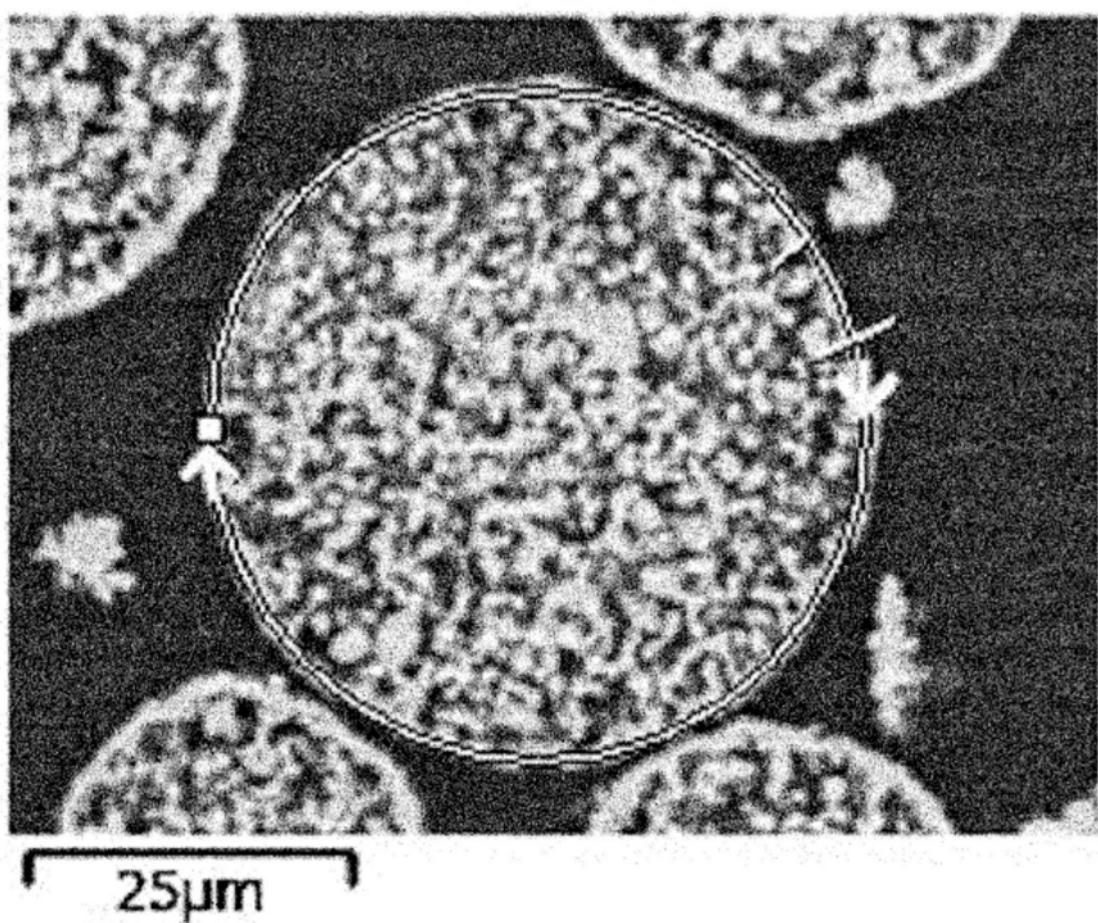


图3

线谱解析

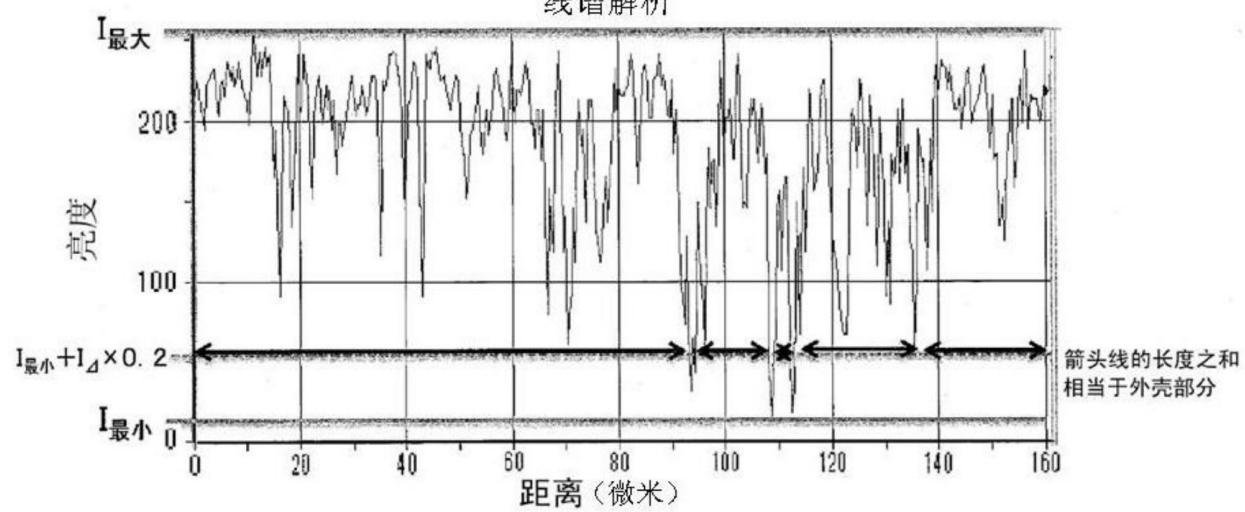


图4