(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115003632 B
(45)授权公告日 2025.02.28

(21)申请号 202180010366.5
(22)申请日 2021.01.22
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115003632 A
(43)申请公布日 2022.09.02
(30)优先权数据
2020-009578 2020.01.24 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/002220 2021.01.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/149794 JA 2021.07.29

(73)专利权人 保德科技股份有限公司
地址 日本千叶县
(72)发明人 小岛隆志 安贺康二
(74)专利代理机构 北京天达共和知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 11586
专利代理师 张嵩 薛仑

(51)Int.Cl.
H01F 1/34(2006.01)
C01G 49/00(2006.01)
H01F 1/37(2006.01)
(56)对比文件
WO 2019159797 A1,2019.08.22
审查员 贺燕

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

铁氧体粉末及其制造方法

(57)摘要

提供一种铁氧体粉末及其制造方法,其抑制饱和磁化降低、填料填充率降低,并且抑制树脂的固化阻碍。由正球形铁氧体颗粒构成的铁氧体粉末,所述铁氧体粉末含有铁(Fe)54.0~70.0质量%以及锰(Mn)3.5~18.5质量%,其平均体积粒径为2.0~20.0μm,碳含量为0.100质量%以下。

CN 115003632 B

1.一种铁氧体粉末,是由正球形铁氧体颗粒构成的铁氧体粉末,其中,

所述铁氧体粉末含有铁(Fe)54.0～70.0质量％及锰(Mn)3.5～18.5质量％,其平均体积粒径为2.0～20.0μm,碳含量为0.010质量以上、0.100质量％以下,

所述铁氧体颗粒包含含碳—氢—氧(C—H—O)化合物,

铁氧体粉末中SF—1大于103.6的颗粒即不定形状颗粒的含有比例为10.0个数％以下。

2.根据权利要求1所述的铁氧体粉末,其中,

所述铁氧体粉末的平均形状系数SF—1为100～110。

3.一种制造权利要求1或2所述的铁氧体粉末的方法,包括以下的工序:

混合铁氧体原料以制作原料混合物的工序;

对所述原料混合物进行预造粒,制作预造粒物的工序;

对所述预造粒物进行预烧成,制作预烧成物的工序;

粉碎所述预烧成物,制作预烧粉的工序;

对所述预烧粉添加及混合0.5～13.0质量％的润滑剂,制作喷镀原料的工序;以及

喷镀所述喷镀原料,制作喷镀物的工序;

所述润滑剂是以通式:$CH_3 \cdot (CH_2)_m \cdot COOH$表示的化合物,

其中,m为10以上16以下的整数。

4.根据权利要求3所述的方法,其中,

所述喷镀原料为造粒物或聚集物,所述造粒物或聚集物的体积平均粒径大于预烧粉的一次粒径。

铁氧体粉末及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及铁氧体粉末及其制造方法。

背景技术

[0002] 铁氧体粉末和树脂构成的铁氧体树脂复合材料(树脂组合物)大量使用在以电磁波防护材料为代表的各种用途中。复合材料是通过将铁氧体粉末作为填料而与树脂混炼从而制作的,被成形为片材等的形状,成为成形体(复合体)。此时,若构成铁氧体粉末的颗粒的形状接近球形,则成形时的流动性升高,复合体中的铁氧体粉末的填充率升高。因此,能够使得成形性良好,并且电磁波遮蔽性能等特性也良好。出于这样的观点,着眼于由球状颗粒构成的铁氧体粉末,提出了通过喷镀法制作这样的球状颗粒的方案。

[0003] 例如,专利文献1(国际公开第2017/212997号)中公开了一种铁氧体颗粒,是平均粒径为1～2000nm的单晶且具备正球形的颗粒形状的铁氧体颗粒,其特征在于,该铁氧体颗粒实质上不含有Zn,以3～25重量%含有Mn,以43～65重量%含有Fe,利用由该铁氧体颗粒和粘合剂树脂构成的成形体测定的复数磁导率的实数部分μ'在100MHz～1GHz的频带中具有极大值,记载了通过在大气中喷镀由铁氧体原料构成的造粒物而使其铁氧体化,接着骤冷凝固后,仅回收粒径在规定范围内的颗粒从而制造,在作为电子设备的电磁波防护材料使用时,能够与频率无关地稳定地遮蔽需要遮蔽的宽频带的电磁波(专利文献1的权利要求1、[0039]及[0078])。

[0004] 专利文献2(国际公开第2017/169316号)中公开了一种铁氧体颗粒,其特征在于,是平均粒径为1～2000nm的单晶体,是具备正球形的颗粒形状的Mn系铁氧体颗粒,饱和磁化为45～95Am^2/kg,记载了通过在大气中喷镀包含Mn和Fe的铁氧体原料,使其铁氧体化,接着骤冷凝固后,仅回收粒径为规定范围内的颗粒从而制造,能够得到较高的饱和磁化,并且能够得到对于树脂、溶剂或树脂组合物优异的分散性(专利文献2的权利要求1、[0033]及[0089])。

[0005] 专利文献3(特开2016－060682号公报)中公开了一种正球形铁氧体粉,其特征在于,以15～30重量%含有粒径小于11μm的铁氧体颗粒,且体积平均粒径为10～50μm,记载了如下内容:在大气中喷镀调被整后的造粒物并使其铁氧体化,作为填料使用时的填充性及成型性良好,且具有优异的操作性,且为高电阻,因此,将该球状铁氧体粉与树脂一起制成树脂组合物,进一步成型的成型体能够使用在以电磁波吸收用的IC用密封剂为代表的各种用途中(专利文献3的权利要求1、[0058]及[0093])。

[0006] 专利文献4(特开2005－015303号公报)中公开了一种球状粉末的制造方法,其特征在于,包括:表面处理工序,通过将由原料粉末、高级脂肪酸、或其衍生物、高级烃、高级醇之中的至少一者构成的处理剂加热到规定温度后进行搅拌,从而对所述原料粉末进行表面处理;以及球状粉末生成工序,将表面处理后的所述原料粉末投入在燃烧炉中产生的燃烧火焰中并使其熔融从而球状化,进一步通过所述原料粉末移动至燃烧火焰外而凝固,得到球状粉末(专利文献4的权利要求1)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2017/212997号

[0010] 专利文献2:国际公开第2017/169316号

[0011] 专利文献3:特开2016-060682号公报

[0012] 专利文献4:特开2005-015303号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的技术问题

[0014] 然而,本发明的发明人们进行研究时发现,即使通过喷镀法制作铁氧体粉末,铁氧体粉末有时会在正球形颗粒之外包含很多不定形状颗粒。这样的含有不定形状颗粒的铁氧体粉末存在的问题是,磁特性,尤其是饱和磁化较低,并且应用于树脂组合物时填料填充率不高。

[0015] 本发明的发明人们进一步研究得到如下见解,由包括含碳—氢—氧(C—H—O)化合物且由碳含量被限定在特定的范围内的正球形颗粒构成的铁氧体粉末会抑制不定形状颗粒的含有,其结果,能够抑制饱和磁化降低或填料填充率降低。此外,还得到的见解是,该铁氧体粉末在将其应用在树脂组合物时,树脂的固化性能优异。

[0016] 本发明是基于这样的见解而完成的,课题在于提供一种防止饱和磁化降低或填料填充率降低,并且树脂的固化性能优异的铁氧体粉末及其制造方法。

[0017] 用于解决技术问题的技术手段

[0018] 本发明包含下述(1)~(5)的方案。需要说明的是,在本说明书中,“~”的表现包含其两端的数值。即,“X~Y”与“X以上且Y以下”是同义的。

[0019] (1)一种铁氧体粉末,是由正球形铁氧体颗粒构成的铁氧体粉末,

[0020] 所述铁氧体粉末含有铁(Fe)54.0~70.0质量%及锰(Mn)3.5~18.5质量%,其平均体积粒径为2.0~20.0μm,碳含量为0.100质量%以下。

[0021] (2)如上述(1)的铁氧体粉末,所述铁氧体粉末的平均形状系数SF—1为100~110。

[0022] (3)一种制造上述(1)或(2)的铁氧体粉末的方法,包括以下的工序:

[0023] 混合铁氧体原料以制作原料混合物的工序;

[0024] 对所述原料混合物进行预造粒,制作预造粒物的工序;

[0025] 对所述预造粒物进行预烧成,制作预烧成物的工序;

[0026] 粉碎所述预烧成物,制作预烧粉的工序;

[0027] 对所述预烧粉以0.5~13.0质量%添加及混合润滑剂,制作喷镀原料的工序;以及

[0028] 喷镀所述喷镀原料,制作喷镀物的工序。

[0029] (4)如上述(3)的方法,所述润滑剂是以通式:$CH_3 \cdot (CH_2)_m \cdot COOH$(其中,m是10以上16以下的整数)表示的化合物。

[0030] (5)如上述(3)或(4)的方法,所述喷镀原料为造粒物或聚集物,所述造粒物或聚集物的体积平均粒径大于预烧粉的一次粒径。

[0031] 发明效果

[0032] 根据本发明,提供一种铁氧体粉末及其制造方法,其防止饱和磁化降低或填料填

充率降低,并且树脂的固化性能优异。

具体实施方式

[0033] 针对本发明的具体的实施方式(下面称为“本实施方式”)进行说明。需要说明的是,本发明并不限定于以下的实施方式,在不改变本发明的宗旨的范围内可以进行各种变更。

[0034] 铁氧体粉末

[0035] 本实施方式的铁氧体粉末由正球形铁氧体颗粒构成。即,铁氧体粉末包括多个正球形铁氧体颗粒。此外,该铁氧体粉末含有铁(Fe)54.0~70.0质量%及锰(Mn)3.5~18.5质量%,其平均体积粒径为2.0~20.0μm。并且,该铁氧体粉末的碳含量为0.100质量%以下。

[0036] 通过由正球形铁氧体颗粒构成铁氧体粉末,从而在将铁氧体粉末作为填料应用在树脂组合物(铁氧体树脂复合材料)时,能够使得成形性及填充性优异。即球状颗粒在成形时与其他颗粒接触时顺滑地规避。因此,成形时的流动性良好并且密实地填充。相对于此,板状或针状这样的具有各向异形状(不定形状)的颗粒的成形性及填充性较差。此外,在本说明书中,不定形状颗粒包含各向异形状颗粒,与球状等的确定形状颗粒对比地使用。

[0037] 本实施方式的铁氧体粉末含有铁(Fe)54.0~70.0质量%及锰(Mn)3.5~18.5质量%。虽然并不进行限定,但剩余部分主要是氧(O)及不可避免的杂质。该铁氧体粉末具有锰(Mn)铁氧体的组分。在此,锰(Mn)铁氧体不含有超过不可避免的杂质水平的量的锌(Zn)。因此,与积极地添加锌(Zn)的锰(Mn)—锌(Zn)铁氧体相区别。此外,不可避免的杂质是在制造工序中不可避免的混入的成分,是指其含量为5000ppm以下的成分。作为不可避免的杂质,可举出硅(Si)、铝(Al)、钙(Ca)、氯(Cl)、硼(B)、锆(Zr)及铬(Cr)等。

[0038] 锰(Mn)铁氧体在铁含量过少时或锰含量过多时,100MHz中的磁导率虚部(μ”)及tanδ会升高。因此,将铁氧体粉末应用于树脂组合物时,可能饱和磁通密度会降低,或者磁损耗增大。因此,在本实施方式中,将铁(Fe)含量限定为54.0质量%以上,将锰(Mn)含量限定在18.5质量%以下。铁含量优选为58.0质量%以上,较优选为60.0质量%以上。此外,锰含量优选为10.0质量%以下,较优选9.0质量%以下。另一方面,在铁含量过多的情况或锰含量过少的情况下,可能会铁氧体组分接近容易氧化的磁铁矿,氧化导致饱和磁化降低。此外,100MHz中的磁导率实部(μ’)变小。因此,在本实施方式中,将铁(Fe)含量限定在70.0质量%以下,将锰(Mn)含量限定在3.5质量%以上。铁含量优选为69.0质量%以下,较优选为67.0质量%以下。此外,锰含量优选为6.0质量%以上,较优选为7.0质量%以上。此外,铁和锰的总计不会超过73.5质量%。

[0039] 本实施方式的铁氧体粉末的平均体积粒径(D50)为2.0~20.0μm。若体积平均粒径小于2.0μm,则在将铁氧体粉末作为填料应用于树脂组合物时,单体的粘度变得过高。因此,有可能不能提高填料填充率。体积平均粒径优选为2.5μm以上,较优选3.0μm以上。另一方面,体积平均粒径高于20.0μm时,磁损耗(tanδ)过度变大,可能不能在高频下使用树脂组合物。体积平均粒径优选为15.0μm以下,较优选10.0μm以下,进一步优选7.0μm以下,特别优选5.0μm以下。

[0040] 本实施方式的铁氧体粉末,碳含量为0.100质量%以下。该碳是含碳—氢—氧化合物引起的成分。此外,含碳—氢—氧化合物主要是来源于铁氧体粉末制造时所添加的润滑

剂的成分。若在铁氧体粉末中过多地含有含碳－氢－氧化合物，则在将铁氧体粉末作为填料应用于树脂组合物时，固化前的树脂组合物的粘度可能会上升，或可能会阻碍树脂的固化。虽然详细的机制不明确，但认为是，来源于润滑剂的含碳－氢－氧化合物是不具有官能团的主链的化合物，因而尽管其不会与树脂直接反应，但由于在树脂分子之中混合上述含碳－氢－氧化合物从而可能会粘度上升，或者固化时可能产生不良影响。碳含量优选为0.080质量％以下，较优选为0.060质量％以下。另一方面，碳含量的下限值并不特别地限定。然而，若润滑剂过少，则不定形状颗粒容易混入到铁氧体粉末中。该不定形状颗粒成为磁特性及填充性变差的原因。因此，碳含量优选为0.010质量％以上，较优选为0.015质量％以上，更加优选0.030质量％以上。此外，小于0.010重量％的碳是来源于附着在铁氧体颗粒的润滑剂之外的物质的成分。

[0041] 铁氧体粉末优选其中含有的铁氧体颗粒包含含碳－氢－氧(C－H－O)化合物。该化合物主要含有碳(C)、氢(H)及氧(O)，也可以是仅由碳、氢及氧构成的成分。若在铁氧体粉末制造时不添加润滑剂，则在喷镀工序中的原料供给变得不稳定。因此，原料大量通过喷镀火焰(火苗)中而球状化没有充分进行，不定形状颗粒混入铁氧体粉末中。其结果，铁氧体粉末的磁特性、树脂组合物的填充性恶化。此外，基于喷镀的烧成没有充分地进行或喷镀火苗的氧浓度上升，导致饱和磁化降低。含碳－氢－氧化合物优选为以式：$CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot COOCH_3$表示的化合物(其中，n为6以上且9以下的整数)，其中，较优选n＝8的葵酸甲酯($CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot COOCH_3$)。认为通过使用月桂酸作为润滑剂，从而喷镀后所得到的铁氧体粉末包含葵酸甲酯。

[0042] 铁氧体粉末优选其平均形状系数SF－1为100～110。SF－1是颗粒(粉末)的球形度的指标，完全的球形中为100，离球形越远而越大。通过将SF－1设为110以下，从而粉末的流动性升高，成形性及填充性更加优异。SF－1较优选为108以下，更加优选为105以下，特别优选为103以下。

[0043] 此外，铁氧体粉末的平均形状系数SF－1是通过针对多个铁氧体颗粒，求得各颗粒的形状系数SF－1，计算其平均值而求得的。铁氧体颗粒的SF－1能够通过如下方式求得：测量该颗粒的水平费雷特直径R(单位：μm)、投影周长L(单位：μm)及投影面积S(单位：μm^2)，按照下述(1)式求得。

[0044] [数学式1]

[0045] $$SF-1 = \frac{R^2}{S} \times \frac{\pi}{4} \times 100 \quad \cdots \quad (1)$$

[0046] 铁氧体粉末优选SF－1大于103.6的颗粒(不定形状颗粒)的含有比例为15.0个数％以下，较优选为10.0个数％以下，更加优选7.0个数以下，特别优选6.0个数％以下，最优选为5.0个数％以下。这样，通过降低SF－1较大的颗粒(不定形状颗粒)的含有比例，从而在将铁氧体粉末作为填料应用在树脂组合物(铁氧体树脂复合材料)时，成形性及填充性更优异。不定形状颗粒的含有比例的下限并不特别地限定，但典型性地为1.0个数％以上，更典型性地为3.0个数％以上。

[0047] 铁氧体粉末的制造方法

[0048] 本实施方式的铁氧体粉末的制造方法包括以下的工序：混合铁氧体原料，制作原

料混合物的工序(原料混合工序);对该原料混合物预造粒,制造预造粒物的工序(预造粒工序);将该预造粒物预烧成,制作预烧成物的工序(预烧成工序);粉碎该预烧成物,制作预烧粉的工序(粉碎工序);对该预烧粉添加及混合0.5~13.0质量%的润滑剂,制作喷镀原料的工序(前处理工序);以及喷镀该喷镀原料,制作喷镀物的工序(喷镀工序)。针对各工序的详细,在以下进行说明。

[0049] <原料混合工序>

[0050] 首先,混合铁氧体原料,制作原料混合物。作为铁氧体原料,使用氧化物、碳酸盐、氢氧化物及/或氯化物等的公知的铁氧体原料即可。例如,作为铁原料及锰原料,可以使用氧化铁(Fe_2O_3)、四氧化三锰(Mn_3O_4)、二氧化锰(MnO_2)及/或碳酸锰($MnCO_3$)等。此外,原料的混合比例设为能得到希望组分的铁氧体粉末即可。原料的混合使用公知的混合机进行即可,通过干式及湿式的任一方或双方进行。

[0051] <预造粒工序>

[0052] 将所得到的原料混合物进行预造粒,制作预造粒物。通过设置预造粒工序,可以稳定且连续地进行在后述的预烧成工序中的原料的投入。这是因为预造粒物与原料相比尺寸更大,流动性优异。在预造粒工序中,可以使用喷雾干燥器等湿式造粒机,对浆料化的原料混合物进行造粒,或者也可以使用旋转压实机等干式造粒装置,对颗粒状的原料混合物进行造粒。由此,能够得到球形度高、流动性优异的预造粒物。

[0053] <预烧工序>

[0054] 将所得到的预造粒物进行预烧成,制作预烧成物。由此,促进原料混合物的铁氧体化。预烧温度可以设定为600~1300℃。此外,也可以在0~21体积%之间调整气氛中的氧浓度,以便促进铁氧体化。预烧成可以使用静置式电炉或旋转干燥炉等炉子进行。

[0055] <粉碎工序>

[0056] 粉碎所得到的预烧成物,制作预烧粉。粉碎使用公知的粉碎机进行即可,以干式及湿式的任一方或两方进行。粉碎可以使用珠磨机或棒磨机等介质磨机。此外,可以使用不锈钢、氧化铝、氧化锆及/或钢球等介质。为了达到目标的粉碎粒径而在粗粉碎和细粉碎中区分使用介质尺寸即可。

[0057] <主造粒工序>

[0058] 根据需要,也可以设置对预烧成粉造粒的工序(主造粒工序)。由此,得到预烧粉的造粒物。在主造粒工序中,将所得到的预烧粉分散在水中并浆料化后,用喷雾干燥器对浆料造粒即可。造粒物的尺寸大于预烧粉的一次颗粒径,流动性优异。因此,在后述的喷镀工序时能够改善原料的供给稳定性。

[0059] <前处理工序>

[0060] 接着,对所得到的预烧粉或其造粒物以0.5~13.0质量%的量添加及混合润滑剂,制作喷镀原料。通过添加规定量的润滑剂,喷镀原料的流动性更加优异。即使润滑剂添加量过多,也不存在改善流动性的方面的优点。相反,在将铁氧体粉末作为填料应用于树脂组合物时,容易产生阻碍树脂的固化这样的问题。这是因为铁氧体粉末的碳含量过高。润滑剂的添加量优选为10.0质量%以下,较优选为5.0质量%以下。另一方面,在没有添加润滑剂的情况或润滑剂添加量过少的情况下,喷镀原料的流动性变差。因此,在后述的喷镀工序中,在时间上不稳定的状态下向装置内投入喷镀原料(预烧粉)。其结果,在供给量过多的状态

下喷镀,容易产生不成为正球的颗粒。这样的不是正球的颗粒为不定形状,并且铁氧体化反应没有充分地进行到内部。因此,所得到的铁氧体粉末包含较多不定形状颗粒,并且其磁特性,尤其是饱和磁化降低。润滑剂的添加量优选为1.0质量%以上,较优选为1.5质量%。

[0061] 预烧粉或其造粒物与润滑剂的混合使用公知的混合机,例如亨舍尔混合机进行即可。此外,润滑剂优选为以通式:$CH_3 \cdot (CH_2)_m \cdot COOH$(其中,m为10以上且16以下的整数)表示的化合物,其中,较优选为m=10的月桂酸($CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOH$)及/或m=16的硬脂酸($CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot COOH$)。这是因为,这样的化合物在提高喷镀原料的流动性的效果上优异,并且廉价容易得到。此外,在设置主造粒工序的情况下,喷镀原料是包含润滑剂的预烧粉造粒物,在不设置主造粒工序的情况下,喷镀原料是包含润滑剂的预烧粉聚集物。喷镀原料(造粒物与聚集物)的体积平均粒径大于预烧粉的一次粒径。因此,在后续的喷镀工序中喷镀原料的流动性高。

[0062] <喷镀工序>

[0063] 接着,将喷镀原料进行喷镀,制作喷镀物。在喷镀中,可以将燃烧气体与氧(总氧量)的混合气体作为可燃性气体燃烧火焰源而使用。燃烧气体与氧(总氧量)的容量比优选为1:3.5~1:10.0,较优选为1:5~1:8.0。由此,能够良好地推进正球度高的颗粒的形成。作为燃烧气体,可举出丙烷气、丙烯气、乙炔气等可燃性气体,其中能够优选使用丙烷气。此外,喷镀原料的供给量优选为3.5~20kg/小时,较优选4.5~9kg/小时。在供给量过多的情况下,喷镀原料彼此容易粘连,并且难以使铁氧体化反应充分地进行到颗粒内部。另一方面,在供给量过少的情况下,成为制造成本上升的原因。

[0064] 喷镀所使用的氧也可以出于将原料输送到喷镀火焰的目的而使用。因此,划分为直接在火焰中使用的燃烧氧、及将原料输送到喷镀源中央部之后被燃烧的原料供给氧。喷镀后的铁氧体粉末中碳含量能够通过氧与原料供给氧的容量的比率来控制。以总氧量=燃烧氧+原料供给氧来表示,优选作为容量比的燃烧氧:原料供给氧=95:5~80:20。若燃烧氧的比率大于上述比率(接近100),则原料供给能力降低,存在原料在原料供给用配管中堵塞的可能性。若燃烧氧的比率小于上述比率(低于80),则原料被广泛地供给至偏离最高温的火焰中央部的部分,从而与原料一起带入的碳化合物(润滑剂)容易为不完全燃烧,喷镀后的铁氧体粉末所包含的碳含量有时会增加。出于减少碳含量的观点,较优选为燃烧氧:原料供给氧=95:5~85:15,更加优选为燃烧氧:原料供给氧=95:5~87:13,最优选为燃烧氧:原料供给氧=95:5~89:11。

[0065] 并且,优选燃烧氧设定为燃烧气体完全燃烧所需要的容量×0.85倍以上。例如在将丙烷气用作燃烧气体的情况下,优选具有丙烷气的4.25倍以上的容量的燃烧氧。通过这样进行设定,即使供给比燃烧气体完全燃烧所需的氧过剩的氧,也能够将喷镀火焰的温度降低抑制为最小限度,且能够防止与原料(预烧粉)一起带入的碳化合物(润滑剂)不完全燃烧。

[0066] 此外,燃烧气体量比优选为1.05以上2.00以下。在此,燃烧气体量比是净燃烧所使用的燃烧气体量(Nm^3/小时)相对于原料供给量(kg/小时)之比,按照下述(2)式求得。

[0067] [数学式2]

[0068] $$\text{燃烧气体量比} = \frac{\text{净燃烧所使用的燃烧气体量}\ (Nm^3/\text{小时})}{\text{原料供给量}\ (kg/\text{小时})} \cdots (2)$$

[0069] 净燃烧所使用的燃烧气体量(Nm^3/小时)按照下述(3)式或下述(4)式求得。

[0070] [数学式3]

[0071] 净燃烧气体量＝供给的氧气量/5・・・(3)

[0072] (供给的燃烧气体量×5—供给的氧气量≥0的情况)

[0073] [数学式4]

[0074] 净燃烧气体量＝供给的燃烧气体量・・・(4)

[0075] (供给的燃烧气体量×5-供给的氧气量＜0的情况)

[0076] 作为用于将喷镀原料输送到可燃性气体中的输送气体,可以使用氮气、氧气、空气等。被输送的喷镀原料的流速优选为20～60m/秒。喷镀优选在1000～3500℃、较优选在2000～3500℃的温度下进行。将通过喷镀而铁氧体化的颗粒在大气气氛下骤冷及凝固,通过旋风分离器或过滤器将其回收,得到喷镀物。

[0077] <分级工序>

[0078] 也可以根据需要,将得到的喷镀物分级。在分级中,使用风力分级(气流分级)、筛滤分级、箩筛(筛子)分级等的公知的方法,粒度调整为希望的粒径即可。此外,通过旋风分离器等的气流分级还能够在一个工序之中与粒径较大的颗粒分离并回收。通过这样的方式,能够得到抑制不定形状颗粒的含有的铁氧体粉末。

[0079] 根据本实施方式,提供一种铁氧体粉末及其制造方法,其防止饱和磁化降低或填料填充率降低,并且树脂的固化性能优异。该铁氧体粉末的不定形状颗粒的含有比例较低,能够防止饱和磁化降低或填料填充率降低的问题。此外,该铁氧体粉末的碳含量被限定在特定的范围内,具有树脂的固化性能优异的效果。

[0080] 在本发明的发明人的知晓范围内,以往并不知晓这样的铁氧体粉末。专利文献1～3公开了通过喷镀法制作的正球形铁氧体颗粒,但关于碳含量没有公开。此外,专利文献4公开了用高级脂肪酸等表面处理剂处理原料粉末的制法,但并未提及所得到的粉末的碳含量,并没有认识到树脂的固化性能。除此之外,可以认为,在专利文献4的制法中不进行原料粉末的造粒,在这样的粉末的情况下,制造时的流动性差。

[0081] 铁氧体树脂复合材料

[0082] 可以将本实施方式的铁氧体粉末应用在铁氧体树脂复合材料(树脂组合物)中。铁氧体树脂复合材料包含铁氧体粉末和树脂。通过使用本实施方式的铁氧体粉末,能够得到填料填充率高、磁特性(饱和磁通密度、磁损耗等)优异、进一步树脂的固化性能优异的复合材料。

[0083] 作为构成复合材料的树脂,例如可举出环氧树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸树脂、硅树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺亚酰胺树脂、氟树脂或它们的组合等。在此,硅树脂也可以是以丙烯酸、脲烷、环氧及/或氟等改性的改性硅树脂。

[0084] 铁氧体粉末相对于复合材料中的总固态成分的比例优选为50～95质量%,较优选80～95质量%。此外,树脂相对于复合材料中的总固态成分的比例优选为5～50质量%,较优选为5～20质量%。通过将铁氧体粉末、树脂的比例设定在上述范围内,复合材料中的铁氧体粉末的分散稳定性、以及复合材料的保存稳定性和成形性优异,并且将复合材料成形而得到的复合体(成形体)的机械性强度、电磁波遮蔽性能等特性更加优异。

[0085] 复合材料也可以含有铁氧体粉末及树脂以外的其他成分。作为这样的成分,例如

可举出溶剂、填充剂(有机填充剂、无机填充剂)、增塑剂、防氧化剂、分散剂、颜料等着色剂、导热性颗粒等。

[0086] 可以将这样的铁氧体树脂复合材料应用在电磁波防护材料、电子材料或电子元件中。电磁波防护材料、电子材料或电子元件用公知的方法成形复合材料而制作即可。成形方法并不特别地限定,例如可举出压缩成形、挤出成形、射出成形、吹塑成形或轮碾成形。此外,也可以是将复合材料的涂膜形成在基体上的方法。

[0087] [实施例]

[0088] 通过以下的示例进一步具体地说明本发明。然而,本发明并不限定于以下的实施例。

[0089] (1)铁氧体粉末的制作

[0090] [例1]

[0091] <原料混合工序及预造粒工序>

[0092] 使用氧化铁(Fe_2O_3)和四氧化三锰(Mn_3O_4)作为原料,以铁(Fe)和锰(Mn)的摩尔比成为Fe:Mn=8:1的方式进行原料的称量及混合。在所得到的混合物中加入水,使用湿式珠磨机粉碎,制作固体成分50质量%的浆料。接着,使用喷雾干燥器,对浆料造粒,制作预造粒物。

[0093] <预烧成工序及粉碎工序>

[0094] 对所得到的预造粒物进行预烧成,制作预烧成物。预烧成是在预烧成温度780℃、大气氛围的条件下使用旋转干燥炉进行的。接着,将所得到的预烧成物使用干式珠磨机粉碎,制作预烧粉。所得到的预烧粉的粒径(一次粒径)为4.2μm。

[0095] <主造粒工序>

[0096] 在所得到的预烧粉中加水,使用湿式珠磨机进行粉碎,制作固体成为50质量%的浆料。浆料中的粉碎粉的粒径(一次粒径)为4.2μm。接着,使用喷雾干燥器对浆料造粒。所得到的造粒物(预烧粉造粒物)的平均粒径为50μm。

[0097] <前处理工序>

[0098] 对所得到的造粒物添加月桂酸作为润滑剂,使用亨舍尔混合机进行混合。此时,相对于造粒物100.0质量份,润滑剂(月桂酸)添加量设为15.0质量份(15.0质量%)。由此,得到喷镀原料。

[0099] <喷镀工序>

[0100] 将添加了润滑剂的造粒物(喷镀原料)在可燃性气体燃烧火焰中进行喷镀及骤冷。喷镀时,将丙烷气流量和总氧量流量之比设为1:5.42,按燃烧气体量比将原料供给速度设为1.13。接着,通过设置在气流的下游侧的旋风分离器回收已冷却的颗粒,得到喷镀物。此时,设为燃烧氧:原料供给氧=89.5:10.5。

[0101] <分级工序>

[0102] 使用筛子从所得到的喷镀物中除去粗粉,进一步通过气流分级除去微粉,得到由铁氧体颗粒构成的铁氧体粉末。此外,也在表1中示出铁氧体粉末的制造条件。

[0103] [例2]

[0104] 在前处理工序中,相对于造粒物100.0质量份,将润滑剂(月桂酸)添加量设为5.0质量份(5.0质量%),除此之外与例1同样地进行铁氧体粉末的制作。

[0105] [例3]

[0106] 在前处理工序中,相对于造粒物100.0质量份,将润滑剂(月桂酸)添加量设为3.0质量份(3.0质量%),除此之外与例1同样地进行铁氧体粉末的制作。

[0107] [例4]

[0108] 在前处理工序中,相对于造粒物100.0质量份,将润滑剂(月桂酸)添加量设为1.5质量份(1.5质量%),除此之外与例1同样地进行铁氧体粉末的制作。

[0109] [例5]

[0110] 除在造粒物中没有添加润滑剂(月桂酸)之外,与例1同样地进行铁氧体粉末的制作。

[0111] [例6]

[0112] 在混合粉碎工序中,以铁(Fe)和锰(Mn)的摩尔比成为Fe:Mn=3:1的方式进行称量及混合,除此之外,与例4同样地进行铁氧体粉末的制作。在主造粒工序中,浆料中粉碎粉的粒径(一次粒径)为4.7μm。

[0113] [例7]

[0114] 在混合粉碎工序中,以铁(Fe)和锰(Mn)的摩尔比成为Fe:Mn=14:1的方式进行称量及混合,除此之外,与例4同样地进行铁氧体粉末的制作。在主造粒工序中,浆料中粉碎粉的粒径(一次粒径)为3.9μm。

[0115] [例8]

[0116] 除改变分级工序中的分级条件之外,与例4同样地进行铁氧体粉末的制作。在主造粒工序中,浆料中粉碎粉的粒径(一次粒径)为4.2μm。

[0117] [例9]

[0118] 除改变分级工序中的分级条件以外,与例4同样地进行铁氧体粉末的制作。在主造粒工序中,浆料中粉碎粉的粒径(一次粒径)为4.2μm。

[0119] (2)铁氧体粉末的评价

[0120] 针对例1~例9的铁氧体粉末,进行以下所示的评价。

[0121] <化学分析(ICP)>

[0122] 按照如下的方式测定铁氧体粉末的金属成分含量。首先,称量试样(铁氧体粉末)0.2g,在其中加入纯水60ml和1N的盐酸20ml及1N的硝酸20ml后进行加热,准备试样完全溶解的水溶液。将所得到的水溶液设置在ICP分析装置(株式会社岛津制作所,ICPS-10001V)中,测定金属成分含量。

[0123] <碳含量>

[0124] 通过红外线吸收法测定铁氧体粉末的碳含量。具体而言,使铁氧体粉末1g在氧气气流中燃烧,使铁氧体粉末所含的碳转变为二氧化碳。使用红外线吸收检测器(LECO JAPAN合同公司、碳硫分析装置CS200型),测定二氧化碳的红外吸收量,计算碳含量。

[0125] <付随含碳化合物的分析(GC-MS)>

[0126] 使用高分辨率质量分析仪GC/MS分析铁氧体粉末的付随含碳化合物。称量铁氧体粉末5g,放入内容积200ml的烧杯中,进一步加入甲基乙基酮(MEK)500ml,实施5分钟超声波处理,提取铁氧体粉末付随的有机成分。将提取的MEK溶液进行过滤器过滤,将所得到的过滤液作为检测液。下面示出高分辨率质量分析仪GC/MS的分析条件。

[0127] -气相色谱法:Agilent Technologies,6890N

[0128] -质量分析仪:Agilent Technologies,5973N

[0129] -管柱:Agilent Technologies,DB.5MS(膜厚0.25μm)

[0130] -加热导入装置:Parkin Elmer,Turbo Matrix 650ATD

[0131] -温度条件:50℃(2分)→280℃(18分)

[0132] -升温速度:20℃/分

[0133] -载气流量:氦1ml/分

[0134] -注入法:不分流0.5分

[0135] -注入口温度:280℃

[0136] -接口:280℃

[0137] -测定质量范围:m/z 29～600

[0138] -注入量:1μl

[0139] 此外,如下这样进行含碳化合物的鉴别。使用解析装置(Agilent Technologies,5973N),在TIC色谱图上,排除来源于装置及来源于MEK的检测峰,对留存的检测峰分别进行库检索。将在质量频谱模型中库一致率最高的化合物鉴别为铁氧体粉末中的付随含碳化合物。

[0140] ＜粒度分布＞

[0141] 测定铁氧体粉末的粒度分布。首先,将试样10g及水80ml放入100ml的烧杯中,作为分散剂添加两滴六偏磷酸钠。接着,使用超声波匀浆机(株式会社SMT,UH－150型)进行分散。此时,将超声波匀浆机的输出等级设定为4,进行20秒钟的分散。其后,除去形成在烧杯表面的泡,导入激光衍射式粒度分布测定装置(岛津制作所株式会社,SALD－7500nano)中进行测定。通过该测定,求得体积粒度分布中的10％径(D10)、50％径(体积平均粒径,D50)及90％径(D90)。在此,测定条件设定为泵浦速度7、内置超声波照射时间30、折射率1.70－050i。

[0142] ＜BET比表面积＞

[0143] 使用比表面积测定装置(株式会社Mountech,Macsorb HM model-1208)测定铁氧体粉末的BET比表面积。首先,将所得到的铁氧体粉末约10g放在包药纸上,用真空干燥器除去气体,确认真空度为－0.1MPa以下。其后,通过在200℃下加热2小时,除去附着在颗粒表面的水分。将除去水分后的铁氧体粉末约0.5～4g放入测定装置专用的标准样品室中,用精密天秤准确地称量。接着,将称量的铁氧体颗粒设置在测定装置的测定口,进行测定。测定通过1点法进行。测定气氛设为温度10～30℃、相对湿度20～80％(无结露)。

[0144] ＜振实密度＞

[0145] 使用USP振实密度测定装置(Hosokawa Micron株式会社,粉末测试器PT－X),以JIS Z 2512－2012为标准测定铁氧体粉末的振实密度。

[0146] ＜形状系数(SF－1)＞

[0147] 以如下的方式求得铁氧体粉末的平均形状系数(SF－1)。使用颗粒图像分析装置(Malvern Panalytical公司、Morphologi G3)解析铁氧体粉末。在解析时,针对粉末中30000颗粒进行每1颗粒的图像解析,自动测定最大长度(水平费雷特直径)R(单位:μm)、投影周长L(单位:μm)及投影面积S(单位:μm^2)。接着,按照下述式(1),计算各颗粒的SF－1,将

其平均值作为铁氧体粉末的SF－1。

[0148] [数学式5]

[0149] $$SF-1 = \frac{R^2}{S} \times \frac{\pi}{4} \times 100 \quad \cdots \quad (1)$$

[0150] 此外,对SF－1大于103.6的颗粒(不定形状颗粒)的个数进行计数,按照下述式(5)求得不定形状颗粒比例。

[0151] [数学式6]

[0152] $$\text{不规则形状颗粒比例} = \frac{\text{不规则形状颗粒的个数}}{\text{解析的总颗粒的个数}} \times 100 \quad \cdots \quad (5)$$

[0153] ＜磁特性(饱和磁化、剩余磁化强度以及顽磁力)＞

[0154] 以如下的方式测定铁氧体粉末的磁特性(饱和磁化、剩余磁化强度及顽磁力)。首先,在内径5mm、高度2mm的室中填加试样,设置在振动试样型磁测定装置(东英工业株式会社,VSM－C7－10A)中。施加磁场扫描到5kOe,接着减少施加磁场,描绘磁滞曲线。根据所得到的曲线的数据,求得试样的饱和磁化σs、剩余磁化强度σr及顽磁力Hc。

[0155] ＜磁导率＞

[0156] 使用RF阻抗/材料·分析仪(Agilent Technology株式会社,E4991A)和磁性材料测定电极(16454A)测定铁氧体粉末的磁导率。首先,将铁氧体粉末9g和粘合剂树脂(Kynar301F:聚偏氯乙烯)1g放入聚乙烯制容器(内容量100ml),使用球磨机,以转速100rpm的条件进行搅拌及混合。将所得到的混合物0.6g左右填充到模具(内径4.5mm、外径13mm)中,使用压力机以40MPa的压力进行1分钟的加压,制作成形体。将所得到的成形体使用热风干燥机,进行140℃下2小时的加热固化,制成测定用样品。将所得到的测定用样品设置在RF阻抗/材料·分析仪中,输入预先测定的测定用样品的外径、内径及高度。测定中设定为振幅100mV,用对数标尺扫描测定频率1MHz～3GHz的范围,求得频率100MHz下的复数磁导率的实部μ'及虚部μ",根据下述式(6)计算损耗系数tanδ。

[0157] [数学式7]

[0158] $$\tan\delta = \frac{\mu''}{\mu'} \quad \cdots \quad (6)$$

[0159] ＜树脂固化性能＞

[0160] 将铁氧体粉末应用于树脂组合物,评价树脂固化性能。首先,使用自转公转型混合器将铁氧体粉末80质量份、环氧系树脂18质量份和固化剂2重量份进行分散混合,制作树脂组合物。在120℃下5分钟的条件下使所得到的树脂组合物干燥。将干燥后的树脂组合物在180℃下加热,促进固化,求得树脂固化度达到95％以上的固化时间。根据所得到的固化时间,如以下进行评价。

[0161] A:固化时间为Std×1.00以上且小于Std×2.00

[0162] B:固化时间为Std×2.00以上且小于Std×3.00

[0163] C:固化时间为Std×3.00以上

[0164] 在此,所谓树脂固化度,表示树脂的固化反应的进行的程度(反应率)。未反应材料

的树脂固化度为0％,反应后材料的树脂固化度为100％。树脂固化度使用FT－IR(傅里叶变换型红外分光)装置求得。具体而言,对树脂照射红外线,使其透过或分光,得到FT－IR频谱,使用该频谱,分析树脂的固化反应的进展。并且,比较未反应材料、100％反应材料、测定对象的树脂的频谱,通过比较在最能观察到差异的区域中各试样的峰值强度,从而求得树脂固化度。并且,将例4的固化时间作为基准(Std),计算各试样的固化时间。

[0165] 此外,树脂组合物的干燥条件并不限定于上述的条件,优选以有机溶剂在树脂组合物中的含有比例为10质量％以下,较优选为5质量％以下的方式使其干燥即可。干燥条件可以通过简单的实验适当设定合适的干燥条件。也因清漆(树脂组合物)中的有机溶剂量而不同,例如可以将包含30～60质量％的有机溶剂的清漆在50～150℃下干燥3～10分钟左右。此外,树脂固化度的测定并不限定于使用FT－IR,也可以使用分散型红外分光光度计等。

[0166] (3)结果

[0167] 在表1及表2中示出在例1～例9中所得到的评价结果。如表1及表2所示,在例1～例9中,得到体积平均粒径(D50)为2.6～7.5μm的、具有锰铁氧体的组分的铁氧体粉末。该铁氧体粉末包含正球形颗粒。

[0168] 润滑剂(月桂酸)添加量为1.5～5.0质量％的例2～例4及例6～例9的样品,包含含碳－氢－氧化合物即葵酸甲酯,碳含量为0.012～0.080质量。这些样品,不定形状颗粒比例(SF－1大于103.6的颗粒的比例)少至6.2个数％以下,在磁特性及磁导率的方面均没有问题。并且,在应用于树脂组合物时的树脂固化性能的方面也没有问题。特别地,碳含量0.012～0.060质量％的例3、例4、例6、例7及例9的样品,树脂固化性能更加优异。此外,未添加润滑剂的例5的样品也为树脂固化性能优异。此外,例5的样品尽管在其制造时没有添加润滑剂,但含有微量(0.002质量％)的碳。推测该碳可能是来源于喷镀时的烟灰,但其详细并不明确。

[0169] 与此不同,润滑剂添加量为15.0质量％的例1的样品,碳含量(0.200质量％)较多。该样品在应用在树脂组合物时的树脂固化时间较长,在树脂固化性能方面存在问题。

[0170] [表1]

[0171]

表1 铁氧体粉末的制造条件及评价结果

	原料的混合粉碎			润滑剂	化学分析		含碳量	附随含碳化合物
	Fe (mol)	Mn (mol)	粉碎粒径 (μm)	润滑剂添加量 (mass%)	Fe (mass%)	Mn (mass%)	C (mass%)	含C-H-O化合物 （ 蒸酸甲酯 ）
例1＊	8	1	4.2	15	64.5	7.8	0.200	有
例2	8	1	4.2	5	64.3	7.9	0.080	
例3	8	1	4.2	3	64.6	7.8	0.060	
例4	8	1	4.2	1.5	64.4	7.9	0.030	
例5	8	1	4.2	-	64.3	7.8	0.002	无
例6	3	1	4.7	1.5	54.3	17.9	0.020	有
例7	14	1	3.9	1.5	67.6	4.6	0.030	
例8	8	1	4.2	1.5	64.5	7.8	0.080	
例9	8	1	4.2	1.5	64.6	7.7	0.012	

注1）「＊」表示比较例。

注2）「-」表示没有添加。

[0172] [表2]

[0173]

表2 铁氧体粉末的评价结果

	粉体特性						磁特性(VSM, 5kOe)			磁导率(100MHz)			树脂固化性能	
	D50 (μm)	BET (m^2/g)	振实密度 (g/cm^3)	颗粒形状	SF-1	不定形状颗粒比例(个数%)	σs (emu/g)	σr (emu/g)	Hc (Oe)	μ'	μ''	tanδ	固化时间	评价
例1*	3.9	0.72	2.86	正球状	101	5.3	82.1	3.0	39.8	5.73	0.26	0.05	Std × 4.80	C
例2	3.6	0.70	2.83	正球状	101	6.2	81.7	2.9	40.3	6.12	0.29	0.05	Std × 2.30	B
例3	3.7	0.68	2.79	正球状	102	5.7	81.0	3.1	42.0	5.87	0.25	0.04	Std × 1.20	A
例4	3.3	0.63	2.75	正球状	102	6.1	80.6	2.9	41.2	5.81	0.07	0.01	Std × 1.00	A
例5	3.5	0.78	2.19	正球状+不定形状	111	10.5	69.1	4.3	50.3	5.24	0.08	0.01	Std × 1.10	A
例6	3.6	0.59	2.88	正球状	101	4.8	77.1	3.6	58.2	8.06	1.06	0.13	Std × 1.05	A
例7	3.4	0.62	2.71	正球状	101	5.1	69.8	5.6	54.8	4.97	0.15	0.03	Std × 1.10	A
例8	2.6	0.83	2.51	正球状	103	3.3	76.8	4.5	36.7	6.29	0.18	0.03	Std × 2.40	B
例9	7.5	0.33	3.09	正球状	101	4.5	85.3	1.9	35.2	8.67	1.46	0.17	Std × 1.10	A

注1)「*」表示比较例。