

カーボン・アルミナ顆粒体の電波吸収特性

Microwave Absorption Properties of Carbon-Alumina Granules

堀田 禎* 田中 正明** 福井 武久*** 白井 孝**** 藤 正督****
Tadashi Hotta Masaaki Tanaka Takehisa Fukui Takashi Shirai Masayoshi Fuji

カーボン添加量を変えたアルミナベースのスラリーをスプレードライヤで噴霧することによりカーボン・アルミナ顆粒体を作製した。作製した顆粒体をアクリル容器に充填し 2.6GHz ~ 15GHz の周波数帯域で電波吸収性能を評価した。その結果、これらの顆粒体には電波吸収性能があり、カーボン添加量 2mass% から 5mass% のカーボン・アルミナ顆粒体は、一般的に電波吸収体製品の要求性能である 20dB を超える吸収特性があることもわかった。またカーボン添加量や充填層の厚さを変えることによりピーク周波数を制御できることも明らかとなった。

Carbon / alumina granules were prepared from alumina-based slurries with varied carbon powder loadings by spray-dryer. Electromagnetic wave absorption performances were evaluated in a frequency range from 2.6 to 15 GHz after the granules were filled into acrylic container. As a result, the electromagnetic wave absorption performances were observed to these granules. Especially, the carbon / alumina granules with carbon loadings from 2 to 5 mass% were confirmed to have high absorptions more than 20dB, which was required performance for electromagnetic wave absorber. In addition, it was understood that the frequency at the maximum adsorption could be controlled by the loading amount of carbon powder and the thickness of packing layer.

1 はじめに

当社では、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) のイノベーション推進事業の助成を受け、カーボン・アルミナ顆粒体の電波吸収性能に関する研究を行い、本誌の技術情報¹⁾ などにおいて、電波吸収粒子として紹介してきた。

この度、名古屋工業大学との共同研究の成果として、本顆粒体の電波吸収性能に関する検討結果を取りまとめた論文を投稿し、粉体工学会誌²⁾に掲載された。本報ではその内容を中心として、電波吸収粒子の特性について紹介する。

2 緒言

携帯電話の急速な普及でも明らかなように、有線から無線通信への移行は人間の利便性向上に欠かすことができない。一方、無線通信を支える電波の利用は多くの障害を発生させるため、EMC (Electromagnetic Compatibility) 対策が講じられている。この対策のひとつに電波吸収体があり、携帯電話、パソコン等電子機器の近傍界ノイズ対策やTVゴースト、無線障害、無線LAN、ETC 通信障害対策、レーダ偽像防止対策および電波評価設備等に広く適用されている^{3)~6)}。最近では ITS (Intelligent Transportation System) の安全支援に用い

られる車路間通信および衝突防止レーダなど新しい電波利用が進められており、新規電波吸収体の開発も必要となっている。電波吸収体は、電波のエネルギーを熱エネルギーに変換し、反射電波を低減する材料であり、抵抗性、磁性および誘電性吸収材料に分類できる。抵抗性吸収材料には、導電性繊維とポリエステル糸を織り上げた抵抗布やポリエチレンテレフタレートなどの表面に酸化インジウムを蒸着した透明吸収体などがある。磁性吸収体材料の代表的なものはフェライトであり樹脂との複合材料や焼結体などがある。誘電性吸収材料は、誘電材料である発泡ポリエチレンやゴムにグラファイトや金属を分散したものが一般的であるが、耐熱性の観点からセラミックス系も検討されている。また、アルミナを主原料に炭素類と混合し成形、雰囲気焼成する方法^{7)~9)}や、ゲルキャストにより作製したアルミナ多孔体中のポリマーネットワークを不活性雰囲気中で焼成し導電性の高いカーボンネットワークに変化させる方法^{10)~13)}も報告されている。

我々は、高速遊星ミルを用い、アルミナコア球状粒子表面に導電性カーボン粒子を摩擦的作用により付着させる複合化技術¹⁴⁾により電波吸収特性のある複合球状粒子を報告した^{15),16)}。高速遊星ミルはバッチ式であり量産化には向いていないため、カーボン添加したアルミナスラリーを量産可能なスプレードライヤ¹⁷⁾で造粒し、電波吸収性能が発現するか検討を行った。

* 技術開発室 材料技術開発部

** 技術開発室 技術統括部

*** 技術開発室

**** 名古屋工業大学

3 実験

実験に用いた製造プロセスを、図1に示す。原料粉体として易焼結性低ソーダアルミナ（昭和電工（株）製、AL-160SG-4）を用い、表1に示す割合でアルミナスラリーを調製した。

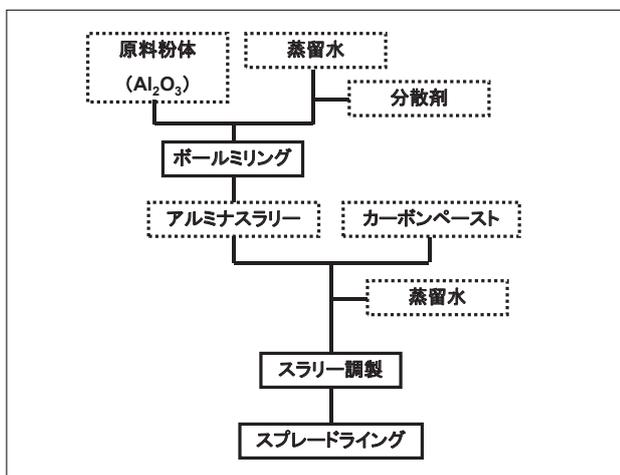


図1 カーボン・アルミナ顆粒体の製造プロセス

表1 アルミナスラリー作製に用いた原材料と配合量²⁾

| 材料 | メーカー | 品番 | 量(g) |
|---------------------|----------|--------------|-------|
| 易焼結性低ソーダアルミナ(粉体) | 昭和電工株式会社 | AL-160SG-4 | 2,000 |
| ポリカルボン酸アンモニウム塩(分散剤) | 中京油脂株式会社 | Seruna D-305 | 25 |
| 蒸留水 | | | 500 |

手順は以下の通りである。蒸留水と分散剤（中京油脂（株）製、D-305）とを混合しアルミナ玉石（（株）ニッカトー製、HD）の入った3L樹脂容器に投入した。ボールミリングを行いながらアルミナ原料粉体を4回に分けて投入し、アルミナ粉体を全量投入後さらに15時間ボールミリングを行ってアルミナスラリーを得た。このアルミナスラリーに、カーボンブラックを液体に分散させた導電性ペースト（ライオン（株）製、W-356A、含有炭素：8.2mass%）を表2に示すカーボン濃度になるように添加した。スラリー濃度が高すぎると、短時間でスプレードライヤのアトマイザ部分でスラリー中の粉体が固着し噴霧ができなくなるので、スラリー濃度は60mass%以下とした。カーボン添加量3mass%までのスラリーは蒸留水を添加し、スラリー濃度が60mass%になるように調製した。カーボン添加量が多く導電性ペースト添加のみでスラリー濃度が60mass%未満になる場合は、蒸留水添加は行わずそのまま調製を行った。スラリーの調製は攪拌式混合機で1時間行いその後の見かけ粘度をB型粘度計（ブルックフィールド社製）で測定し、アトマイザ型のスプレードライヤ（大川原化工機（株）製、FOC-16）を用いて噴霧造粒を行った。使用したスプレードライヤの直径は1.6mで、スプレー条件はディスク回転数12,000min⁻¹、熱風入口温度は100℃とした。作製し

た顆粒体から、エアハンマで落下したスプレードライヤ内壁などに付着していた大きな凝集体を除去するため目開き150μmのふるいを通しサンプルとした。作製した顆粒体の粒子径分布を乾式ふるい分け法により測定するとともに走査型電子顕微鏡（SEM）にて顆粒体形状を観察した。

次に顆粒体の充填特性および電気的特性の評価としてかさ密度と抵抗値を図2に示す治具を用い、万能試験機（（株）島津製作所製、AGS-G型）およびデジタルマルチメータ（（株）ケースレーインストルメンツ社製、2000型）で測定した。治具にサンプルを入れない時の万能試験機の高さを基準とし、治具にサンプルを約1g秤量して投入し万能試験機で4,000Nまで力を加えながら高さ、および抵抗値を測定した。充填質量と容器内径、および高さからかさ密度を、抵抗値と容器内径、および高さから抵抗率を算出した。

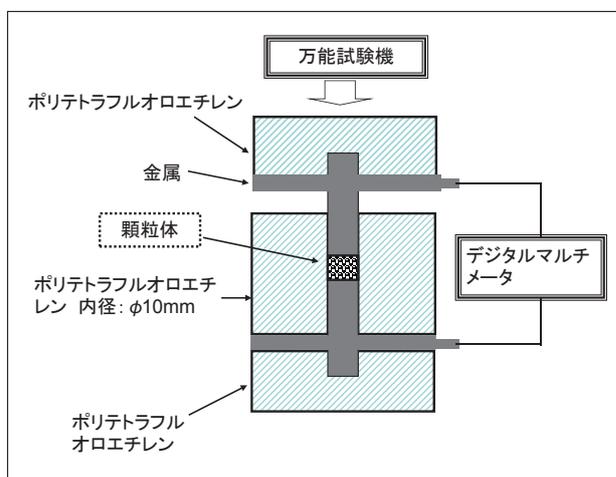


図2 顆粒体のかさ密度と抵抗率測定治具

さらに顆粒体の電磁波吸収性能を測定するため電波吸収特性評価装置（キーコム（株）製、LAF-2.6A型）とベクトルネットワークアナライザ（アンリツ（株）製、37269E）を用い、自由空間法で2.6GHzから15GHzの周波数範囲の測定を行った。内寸法（300mm×300mm）で厚さが異なる4種類（8mm、10mm、12mm、14mm）の亚克力製容器を作製し、顆粒体を充填した。容器と同じ面積のアルミニウム板を置いたときの全反射電波電力（ P_m ）と、アルミニウム板上に顆粒体を充填した亚克力製容器を置いた時の反射電波電力（ P_s ）から、次式で反射減衰量を求めた。

$$\text{反射減衰量} = 10 \log (P_s/P_m) \quad (1)$$

4 結果および考察

4.1 スラリー特性と顆粒体粒子径分布

スラリー特性として測定した見かけ粘度測定結果を表2に示す。導電性ペースト添加量が増すに従い見掛け粘度は上昇し、蒸留水無添加であるカーボン添加量5mass%以上のスラリーでは、250mPa·s以上の粘度であった。

表2 調製したアルミナ・カーボンスラリーの特性

| カーボン添加量 (mass%) | 濃度 (mass%) | 粘度 (mPa·s) |
|-----------------|------------|------------|
| 0.25 | 60 | 13.3 |
| 0.5 | 60 | 14.6 |
| 1 | 60 | 19.1 |
| 2 | 60 | 35.2 |
| 3 | 60 | 85.1 |
| 5 | 56 | 258 |
| 7.5 | 48 | 302 |
| 10 | 42 | 314 |

作製した顆粒体の乾式ふるい分け法による粒子径測定結果を図3に示す。カーボン添加量が3mass%以下で見かけ粘度が90mPa·s以下のスラリーから作製した顆粒体の50%径は約50 μ m程度、カーボン添加量が5mass%以上で見かけ粘度が250mPa·s以上のスラリーから作製した顆粒体の50%径は約80 μ m程度であった。

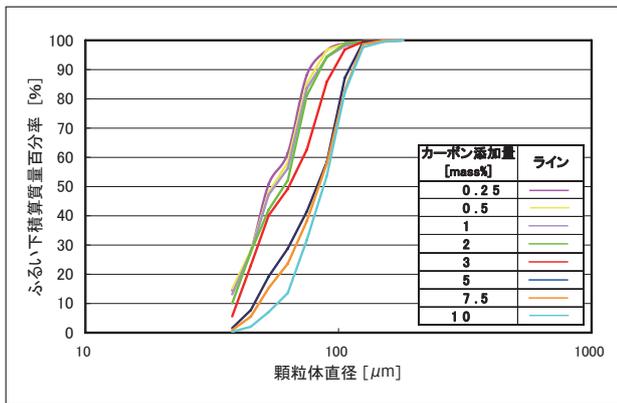


図3 ふるい分け法による顆粒体の粒子径分布測定結果

4.2 顆粒体の充填特性

図4に顆粒体の形状観察の一例として、カーボン添加量2mass%スラリーから作製した顆粒体のSEM写真を示す。ほぼ真球に近い球形状であり、充填しやすい形状であることが推察される。

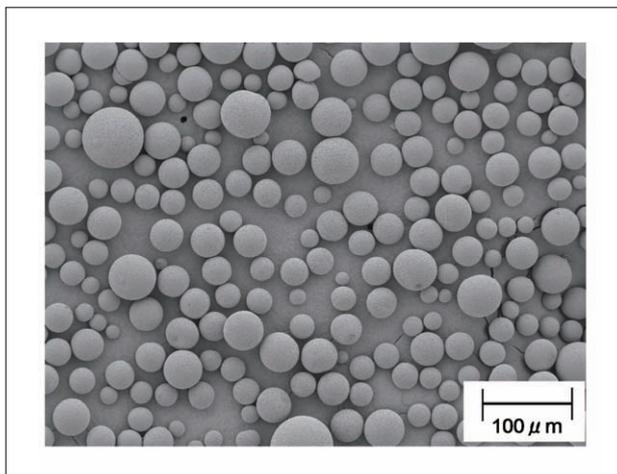


図4 顆粒体のSEM写真 (カーボン添加量: 2mass%)

図5にカーボン添加量とかさ密度および抵抗率の関係を示す。かさ密度はカーボン添加量が増すことにより若干低下していく。カーボン添加量が0.25、0.5mass%スラリーから作製した顆粒を用いた充填体の抵抗値は高く本実験に使用したデジタルマルチメータの測定範囲外であった。カーボン添加量1mass%の顆粒充填体の初期抵抗率は1 M Ω ·cm、カーボン添加量10mass%の顆粒充填体の初期抵抗率は100 Ω ·cmでありカーボン添加量が増すことにより大きく低下する。

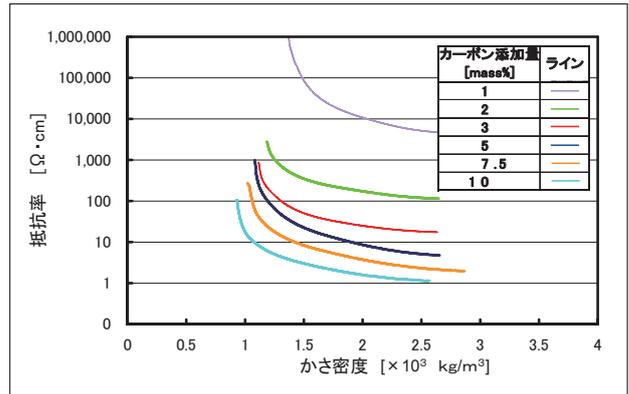


図5 顆粒充填体の抵抗率とかさ密度の関係

図6にカーボン添加量をパラメータとして顆粒体を充填層厚さ10mmの容器に充填した場合の反射減衰量を示す。

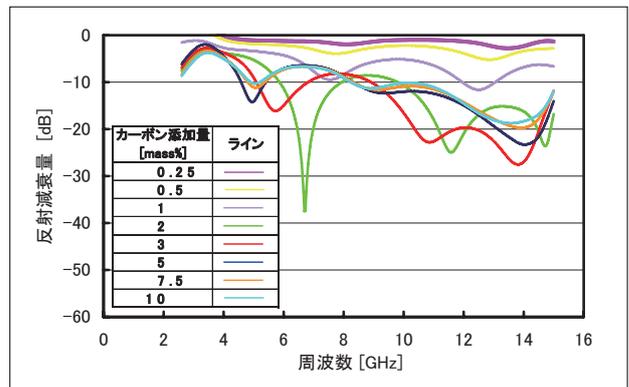


図6 反射減衰量と周波数

反射減衰量は式(1)で計算されるので、-20dBは金属板で全反射した電波の電力に比べ、金属板上に吸収体を置いた時の反射電波の電力が1/100になったことを示している。充填体の抵抗測定ができなかったカーボン添加量0.5mass%以下の顆粒充填体の反射減衰量は5dB以下と小さく電波吸収性能が低い。カーボン添加量が1mass%から10mass%の顆粒充填体の反射減衰量では、大きなピーク周波数が認められ、電波吸収性能があることがわかる。電波吸収体として必要な反射減衰量は、使用箇所により異なるが、20dB以上を目安とすることが多い¹⁸⁾。この観点から今回の実験の範囲では、2mass%

から5mass%までが適正なカーボン量と考えられる。カーボン添加量がより多い7.5mass%および10mass%の場合は、5mass%よりも反射減衰量が小さくなっている。顆粒体をアクリル容器に充填した際のかさ密度は、図5に示した加圧開始時程度であるので、カーボン添加量5mass%、7.5mass%および10mass%の充填体の抵抗率は $1k\Omega\cdot\text{cm}$ 、 $250\Omega\cdot\text{cm}$ および $100\Omega\cdot\text{cm}$ 程度と考えられる。山本らはいぶし瓦製造法を用い表面抵抗を変えたピラミッド型電磁波吸収体を作製し、3～13GHzの周波数範囲で反射減衰量を測定した¹⁹⁾。その結果、表面抵抗が約 500Ω の場合に吸収特性が最もよく、表面抵抗が約 50Ω 程度と低すぎると反射が大きくなり吸収特性が悪くなることを報告しており、今回も同様の傾向が認められた。

図7にカーボン添加量2mass%の顆粒体を用い充填層厚さを変えた場合の反射減衰量を示す。いずれの厚さでも20dB程度のピーク周波数が認められ、充填層の厚さを変えることにより減衰ピーク周波数を変えることが可能であることが分かった。

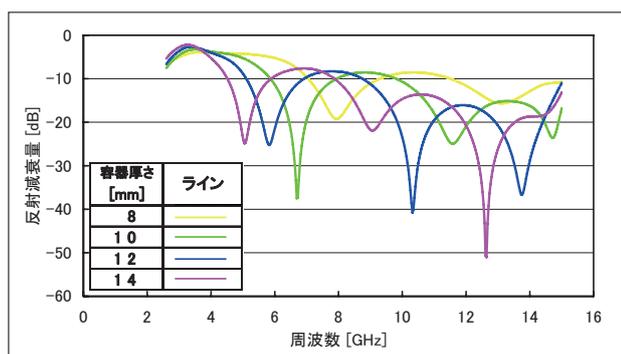


図7 反射減衰量と周波数 (カーボン添加量: 2mass%)

5 結言

スプレードライヤーで造粒したカーボン・アルミナ顆粒に電波吸収性能があることが確認された。今回の実験の範囲では、カーボン添加量2mass%から5mass%のカーボン・アルミナ顆粒体は、20dBを超える吸収特性があることがわかった。またカーボン添加量や充填層の厚さを変えることによりピーク周波数を制御できることも明らかとなった。

なお、本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) のイノベーション推進事業 (平成22年) の助成を受けて、国立大学法人名古屋工業大学との共同研究体制で実施したものである。

参考文献:

- 1) 電波吸収粒子、クリモト技報、No.62 (2013)、pp.58-59
- 2) 堀田、田中、福井、白井、藤：カーボン・アルミナ顆粒体の電波吸収特性、粉体工学会誌、Vol.52、No.6 (2015)、pp.325-329
- 3) 橋本修：電波吸収体の現状と将来、工業材料、Vol.57、No.2 (2009)、pp.18-22
- 4) 社団法人 日本建築学会編：建築における電波吸収体とその応用、三松株式会社 (2007)、pp.13-21
- 5) 畠山賢一・葛岡孝則・三枝謙二 編集：最新 電波吸収体設計・応用技術、株式会社シーエムシー出版 (2008)、pp.230-237
- 6) 橋本修：5-2 電波吸収体設計と材料、電子情報通信学会「知識ベース」、電子情報通信学会 (2010)
- 7) 岡田龍彦：電波吸収セラミックス、工業材料、Vol.54、No.6 (2006)、pp.48-51
- 8) 熊田、三浦、橋本、岡田：アルミナ-炭素系セラミックスの電波吸収特性 - (1) 無反射解析 -、無機マテリアル学会誌、Vol.14 (2007)、pp.114-117
- 9) 特開 2004-228338 号
- 10) Takahashi, M., R. L. Menchaves and M. Fuji: Fabrication of Conductivity Alumina by Gelcasting and Redution sintering, Key.Eng. Mater., Vol. 317-318 (2006), pp.657-660
- 11) Menchaves, R. L., M. Fuji and M. Takahashi: Electrically conductive gelcast porous alumina under argon atmosphere, Mater. Letter., Vol.61 (2007), pp.754-756
- 12) Kato, T., T. Shirai, M. Fuji and M. Takahashi: "Graphitization behavior of polymer in the gelcasted alumina by sintering", J.Ceram. soc. Japan, vol. 117 (2009), pp.992-995
- 13) 特開 2011-176101 号
- 14) 特許 第 5417149 号
- 15) 特許 第 5512252 号
- 16) 特許 第 5512869 号
- 17) Lukasiewicz,S.J.:Spray-Drying Ceramic Powders, J.Am.Ceram.Soc.,Vol.72, No.4 (1989), pp.614-624
- 18) 畠山賢一・葛岡孝則・三枝謙二 編集：最新 電波吸収体設計・応用技術、株式会社シーエムシー出版 (2008)、pp.95
- 19) 山本、中村、畠山、廣瀬、葭内：いぶし瓦製造法を用いたピラミッド型電磁波吸収体の作製とその特性 (2)、粉体および粉末冶金、Vol.58、No.3 (2011)、pp.181-185

執筆者：

堀田 禎

2007年入社
機能材料の研究開発に従事
博士（工学）



田中 正明

1992年入社
研究業務管理に従事
技術士（建設部門）



福井 武久

2008年入社
研究開発のマネジメントに従事
博士（工学）



白井 孝

名古屋工業大学
先進セラミックス研究センター 准教授
博士（工学）



藤 正督

名古屋工業大学
先進セラミックス研究センター 教授
博士（工学）

