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^{a*}, 田中 正明^a, 福井 武久^a, 白井 孝^b, 藤 正督^b

Tadashi Hotta, Masaaki Tanaka, Takehisa Fukui, Takashi Shirai, Masayoshi Fuji

Received 10 February 2015; Accepted 17 April 2015

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 20 dB, 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.

Keywords: Carbon-alumina granules, Spray-drying, Microwave absorption

1. 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。無線通信を支える電波の利用は一方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 通信障害対策およびレーダー偽造防止対策および電波評価設備等に広く適用されている^{1~4)}。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等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。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^{5~7)} やゲルキャストニング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^{8~11)} が報告されている。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¹²⁾ により電波吸収特性のある複合球状粒子を報告した^{13, 14)}。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ー¹⁵⁾ で造粒した顆粒体を作製し電波吸収性能が発現するか検討を行った。

a 株式会社 栗本鐵工所 技術開発室 材料技術開発部
(〒559-0021 大阪府大阪市住之江区柴谷 2 丁目 8 番 45 号)
Materials Technology Department, Technology Development
Division, KURIMOTO, LTD.

(8-45 Shibatani, 2-chome, Suminoe-ku, Osaka 559-0021,
Japan)

b 名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター
(〒507-0033 岐阜県多治見市本町3-101-1 クリスタルプラザ
4F)

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of
Technology

(3-101-1 Honmachi, Tajimi, Gifu 507-0033, Japan)

* 連絡先 t_hotta@kurimoto.co.jp

Table 1 Raw materials and the amounts used in alumina slurry

Material	Manufacture	Grade	Amount [g]
Reactive alumina (powder)	Showa Denko K.K.	AL-160SG-4	2000
Ammonium polycarboxylate (dispersant)	Chukyo Yushi Co.	Seruna D-305	25
Distilled water			500

Fig. 1 Production process of Alumina-carbon granules

2. 実験

実験に用いた製造プロセスを、**Fig. 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、**Table 1** に示す割合でアルミナスラリーを調製した。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時間ボールミル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：8.2 mass%）を**Table 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ーのアトマイザー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60 mass%以下とした。カーボン添加量3 mass%までのスラリーは蒸留水を添加しスラリー濃度が60%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60 mass%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

Table 2 Characteristics of prepared slurries

Carbon Cont. [mass%]	Slurry Cont. [mass%]	Apparent viscosity [mPs•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

製）で測定し，アトマイザー型のスプレードライヤー（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ーの直径は1.6 mで，スプレー条件はディスク回転数12000 rpm，熱風入口温度は373 Kとした。作製した顆粒体から，エアーハンマーで落下したスプレードライヤー内壁等に付着していた大きな凝集体を除去するため目開き150 μmの篩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篩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**Fig. 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

Fig. 2 Apparatus for determining density and resistance of granules compact

Fig. 3 Size distributions of granules

の万能試験機の高さを基準とし、治具にサンプルを約 1 g 秤量して投入し万能試験機で 4000 N まで加圧し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。

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ー（アンリツ（株）製，37269E）を用い自由空間法で 2.6 GHz から 15 GHz の周波数範囲の測定を行った。内寸法（300 mm×300 mm）で厚さが異なる 4 種類（8 mm，10 mm，12 mm，14 mm）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。

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

3. 結果および考察

3. 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 Table 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 5 mass% 以上のスラリーでは 250 mPa・s 以上の粘度であった。

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 Fig. 3 に示す。カーボン添加量が 3 mass% 以下で見かけ粘度が 90 mPa・s 以下のスラリーから作製した顆粒体の 50% 径は約 50 μm 程度、カーボン添加量が 5 mass% 以上で見かけ粘度が 250 mPa・s 以上のスラリーから作製した顆粒体の 50% 径は約 80 μm 程度であっ

た。

3. 2 顆粒体の充填特性

Fig. 4 に顆粒体の形状観察の一例としてカーボン添加量 2 mass% 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。

Fig. 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 0.25，0.5 mass% 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 1 mass% の顆粒充填体の初期抵抗率は 1 MΩ・cm，カーボン添加量 10 mass% 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。

Fig. 6 にカーボン添加量をパラメーターとして顆粒体を充填層厚さ 10 mm の容器に充填した場合の反射減衰量を示す。反射減衰量は Eq. (1) で計算されるので、-20 dB は金属板で全反射した電波の電力に比べ金属板

Fig. 4 SEM micrograph of granules (carbon content : 2 mass%)

Fig. 5 Relationship between electrical resistivity and density of granule compact

Fig. 6 Relationship between return loss and frequency

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 0.5 mass%以下の顆粒充填体の反射減衰量は 5 dB 以下と小さく電波吸収性能が低い。カーボン添加量が 1 mass%から 10 mass%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 20 dB 以上を目安とすることが多い¹⁰⁾。この観点から今回の実験の範囲では、2 mass%から 5 mass%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 7.5 mass%および 10 mass%の場合は 5 mass%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 Fig. 5 に示した加圧開始時程度であるので、カーボン添加量 5 mass%、7.5 mass%および 10 mass%の充填体の

抵抗率は 1 kΩ・cm、250 Ω・cm および 100 Ω・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 3~13 GHz の周波数範囲で反射減衰量を測定した¹⁷⁾。その結果、表面抵抗が約 500 Ω の場合に吸収特性が最もよく、表面抵抗が約 50 Ω 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。

Fig. 7 にカーボン添加量 2 mass%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 20 dB 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。現在高速道路の自動料金収受システム (ETC) や今後導入が検討されている ITS の路車間通信を用いた安全運転支援サービスでは 5.8 GHz

Fig. 7 Relationship between return loss and frequency (carbon content : 2 mass%)

の電波が使用あるいは検討されており、今回開発したカーボン・アルミナ顆粒体ではカーボン添加量 2 %, 充填層厚さ 12 mm で対応可能であることがわかる。

電波吸収性能には導電率、電波吸収体の厚さ、誘電率および透磁率が影響することが知られている¹⁸⁾。カーボン・アルミナ系では透磁率は関係ないと考えられるため今後充填体の誘電率評価を実施して電波吸収性能向上を図っていきたい。

4. 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 2 mass% から 5 mass% のカーボン・アルミナ顆粒体は、電波吸収体の要求性能である 20 dB 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ピーク周波数を制御できることも明らかとなった。

〔謝辞〕本研究は、(独)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 年度) の助成を受けて実施したものである。

References

- 1) Hashimoto, O.: "Dempakyusyutai no genjo to syorai", *Engineering Materials*, **57**(2) 18-22 (2009)
- 2) Architecture Institute of Japan. (Ed.): "Kenchikuniokeru dempakyusyutai to sono oyo", pp.13-21, MimatsuKabusiki-kaisya Syuppanjigyo (2007)
- 3) Hatakeyama, K., T. Tsutaoka and K. Saegusa (Eds.): "Advanced Electromagnetic Wave Absorbers-Design and Applications", pp.230-237, CMC Publishing Co., Ltd (2008)
- 4) Hashimoto, O.: "Knowledge Base 5-2 Dempakyusyutai sekkei to zairyo", The Institute of electronics, Information and Communication Engineers (2010)
- 5) Okada, T.: "Dempakyusyu seramikku", *Engineering Materials*, **54**(6), 48-51 (2006)
- 6) Kumada, T., Y. Miura, O. Hashimoto and Y. Okada: "Microwave Absorption Characteristics of Alumina-Carbon Ceramic Compound-Part1: No-Reflection Analysis", *J. Soc. Inorganic Mater., Japan*, **14**, 114-117 (2007)
- 7) Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 2004-228338
- 8) Takahashi, M., R. L. Menchaves and M. Fuji: "Fabrication of Conductivity Alumina by Gelcasting and Redution sintering", *Key. Eng. Mater.*, **317-318**, 657-660 (2006)
- 9) Menchaves, R. L., M. Fuji and M. Takahashi: "Electrically conductive gelcast porous alumina under argon atmosphere", *Mater. Letter.*, **61**, 754-756 (2007)
- 10) Kato, T., T. Shirai, M. Fuji and M. Takahashi: "Graphitization behavior of polymer in the gelcasted alumina by sintering", *J. Ceram. Soc. Japan*, **117**, 992-995 (2009)
- 11) Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 2011-176101
- 12) Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 2011-129373
- 13) Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 2011-129707
- 14) Japanese Unexamined Patent Application Publication No. 2013-243412
- 15) Lukasiewicz, S. J.: "Spray-Drying Ceramic Powders", *J. Am. Cera. Soc.*, **72**, 614-24 (1989)
- 16) Hatakeyama, K., T. Tsutaoka and K. Saegusa (Eds.): "Advanced Electromagnetic Wave Absorbers-Design and Applications", p. 95, CMC Publishing Co., Ltd. (2008)
- 17) Yamamoto, S., T. Nakamura, K. Hatakeyama, M. Hirose and S. Yoshiuchi: "Preparation and characterization of pyramidal-shaped EM-wave absorbers produced by smoked roof-tile process (No. 2)", *J. Japan. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **58**, 181-185 (2011)
- 18) Hashimoto, O.: "Introduction to Wave Absorber", p. 12, p. 32, Morikita Publishing Co., Ltd. (2006)