

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4878255号  
(P4878255)

(45) 発行日 平成24年2月15日(2012.2.15)

(24) 登録日 平成23年12月9日(2011.12.9)

|                |              |                  |                 |
|----------------|--------------|------------------|-----------------|
| (51) Int.Cl.   |              | F I              |                 |
| <b>B 3 2 B</b> | <b>18/00</b> | <b>(2006.01)</b> | B 3 2 B 18/00 A |
| <b>H O 1 F</b> | <b>1/00</b>  | <b>(2006.01)</b> | H O 1 F 1/00 C  |
| <b>C O 4 B</b> | <b>35/26</b> | <b>(2006.01)</b> | C O 4 B 35/26 Z |
| <b>H O 1 F</b> | <b>1/34</b>  | <b>(2006.01)</b> | H O 1 F 1/34 N  |
| <b>H O 1 F</b> | <b>1/10</b>  | <b>(2006.01)</b> | H O 1 F 1/10    |

請求項の数 13 (全 15 頁)

|           |                              |           |  |
|-----------|------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2006-281893 (P2006-281893) | (73) 特許権者 | 504173471<br>国立大学法人北海道大学<br>北海道札幌市北区北8条西5丁目        |
| (22) 出願日  | 平成18年10月16日(2006.10.16)      | (73) 特許権者 | 504238806<br>国立大学法人北見工業大学<br>北海道北見市公園町165番地        |
| (65) 公開番号 | 特開2008-94066 (P2008-94066A)  | (73) 特許権者 | 590003825<br>北海道旅客鉄道株式会社<br>北海道札幌市中央区北11条西15丁目1番1号 |
| (43) 公開日  | 平成20年4月24日(2008.4.24)        | (74) 代理人  | 100105315<br>弁理士 伊藤 温                              |
| 審査請求日     | 平成21年9月29日(2009.9.29)        |           |  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェライト含有セラミック体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

青函茶泥を含む第一のセラミック原料、及び、シリカ質を含む第二のセラミック原料を含有し、これらの混合比が異なる複数のセラミック原料を積層させてなる積層体を焼結させることにより得られるセラミック体であって、フェライトの量が積層方向に対して段階的に変化する、フェライト含有セラミック体。

【請求項2】

フェライトの量が、積層方向に対して一方向に傾斜的に変化する、請求項1記載のフェライト含有セラミック体。

【請求項3】

前記第二のセラミック原料のシリカ質が、せっ器粘土である、請求項1又は2記載のフェライト含有セラミック体。

【請求項4】

前記積層体においては、前記第一のセラミック原料と前記第二のセラミック原料との配合比が、積層方向に対して段階的に変化する、請求項1～3のいずれか一項記載のフェライト含有セラミック体。

【請求項5】

前記積層体においては、前記第一のセラミック原料と前記第二のセラミック原料との配合比が、積層方向に対して一方向に傾斜的に変化する、請求項4記載のフェライト含有セラミック体。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項記載のフェライト含有セラミック体から構成される電磁波吸収材。

## 【請求項 7】

フェライト量が積層方向に対して段階的に変化する複数の層からなるフェライト含有セラミック体を製造する方法であって、青函茶泥を含む第一のセラミック原料、及び、シリカ質を含む第二のセラミック原料を含有し、これらの混合比を変えてフェライト源の量が段階的になるよう調整した複数のセラミック原料を準備する工程と、前記複数のセラミック原料を積層して積層体を形成する工程と、前記積層体を焼結させる工程とを含む、フェライト含有セラミック体の製造方法。

10

## 【請求項 8】

前記第二のセラミック原料のシリカ質が、せっ器粘土である、請求項 7 記載の製造方法

## 【請求項 9】

前記複数の層においては、前記第一のセラミック原料と前記第二のセラミック原料との配合比を、積層方向に対して段階的に変化させる、請求項 7 又は 8 記載の製造方法。

## 【請求項 10】

前記複数の層においては、前記第一のセラミック原料と前記第二のセラミック原料との配合比を、積層方向に対して一方向に傾斜的に変化させる、請求項 9 記載の製造方法。

## 【請求項 11】

前記第一のセラミック原料及び/又は前記第二のセラミック原料を仮焼きする工程を更に含む、請求項 7 ~ 10 のいずれか一項記載の製造方法。

20

## 【請求項 12】

前記焼結させる工程の温度を 1150 未満とする、請求項 7 ~ 11 のいずれか一項記載の製造方法。

## 【請求項 13】

前記フェライト含有セラミック体が、電磁波吸収材である、請求項 7 ~ 12 のいずれか一項記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、例えば電磁波吸収能を有するフェライトを含有する機能性セラミック体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

携帯電話やパーソナルコンピュータ等の電子機器の普及に伴い、これらから放出される電磁波が問題となってきている（例えば、電子機器同士の電磁波の干渉による誤作動や人体に与える悪影響）。これを受け、各種の電磁波吸収体がこれまで提案されている。例えば、現在使用されている電磁波吸収体には、1 GHz 以下の周波数域で用いられるスピネル型ソフトフェライト、数 GHz の領域で吸収特性を持つゴム・カーボン系材料、数 GHz ~ 十数 GHz の範囲で用いられるカルボニル鉄粉含有ゴム材を挙げることができる。これらの中で最も広く用いられているのがスピネル型ソフトフェライトである。

40

## 【0003】

しかしながら、例えばソフトフェライト焼結体は、建築材料として用いるには非常に高価である。そこで、特許文献 1 では、酸化鉄を主成分とし、珪素、アルミニウムの酸化物を含有する廃棄物（例えば、赤泥）と、酸化亜鉛、酸化マンガンの主成分とする廃棄物（例えば、乾電池のリサイクル粉末）とを混合後、焼成させてなる焼結体であって、焼結中にソフトフェライトを 30% 以上含有する電磁波吸収部材が提案されている（当該文献の請求項 1）。

50

## 【0004】

ここで、より電磁波吸収能を高めるためには、フェライトの存在量を傾斜させた傾斜構造体とすることが考えられる。そして、特許文献2には、セラミック体で傾斜組織構造（傾斜組織層）を構築する手法が開示されている（特に、当該文献の図3）。しかしながら、当該傾斜組成層は、フェライト層とアルミナ層の相互拡散層であり（当該文献の段落番号0012）、厚さが薄いことに加え、厚さや傾斜の調整が極めて困難である。

【特許文献1】特開2005-89281

【特許文献2】特開2004-260041

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

## 【0005】

そこで、本発明は、フェライトを含有するセラミック体においてフェライト傾斜構造を容易に達成可能な手段を提供することを第一の目的とすると共に、例えば優れた電磁波吸収能といった特性を有する、機能性建築材料（例えばタイルや煉瓦）の提供を第二の目的とし、廃棄物を利用しての廉価な製品提供を第三の目的とする。

【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明（1）は、複数のセラミック原料を積層させてなる積層体を焼結させることにより得られるセラミック体であって、フェライトの量が積層方向に対して段階的に変化する、フェライト含有セラミック体である。

20

## 【0007】

本発明（2）は、フェライトの量が、積層方向に対して一方向に傾斜的に変化する、前記発明（1）のフェライト含有セラミック体である。

## 【0008】

本発明（3）は、焼結前の積層体におけるフェライト源の量が、積層方向に対して段階的に変化する、前記発明（1）又は（2）のフェライト含有セラミック体である。

## 【0009】

本発明（4）は、焼結前の積層体におけるフェライト源の量が、積層方向に対して一方向に傾斜的に変化する、前記発明（3）のフェライト含有セラミック体である。

## 【0010】

本発明（5）は、前記フェライト源が、目的とするフェライトがマンガンフェライトである場合には、酸化鉄と酸化マンガンである、前記発明（3）又は（4）のフェライト含有セラミック体である。

30

## 【0011】

本発明（6）は、低誘電率無機成分を更に含有する、前記発明（1）～（5）のいずれか一つのフェライト含有セラミック体である。

## 【0012】

本発明（7）は、前記低誘電率無機成分がシリカ質である、前記発明（6）のフェライト含有セラミック体である。

## 【0013】

本発明（8）は、少なくとも一つの層に係る前記セラミック原料が、フェライトを構成する成分すべて又は少なくとも一の成分を含有する第一のセラミック原料と、前記第一のセラミック原料とは異なる、フェライトを構成する成分を含有しないか又は少なくとも一の成分を含有する第二のセラミック原料との混合体であり、場合により、残りの層に係る前記セラミック原料が、前記第一のセラミック原料単独及び/又は前記第二のセラミック原料単独である、前記発明（1）～（7）のいずれか一つのフェライト含有セラミック体である。

40

## 【0014】

本発明（9）は、前記積層体においては、前記第一のセラミック原料と前記第二のセラミック原料との配合比が、積層方向に対して段階的に変化する、前記発明（8）のフェラ

50

イト含有セラミック体である。

【0015】

本発明(10)は、前記積層体においては、前記第一のセラミック原料と前記第二のセラミック原料との配合比が、積層方向に対して一方向に傾斜的に変化する、前記発明(9)のフェライト含有セラミック体である。

【0016】

本発明(11)は、前記第一のセラミック原料が青函茶泥である、前記発明(8)～(10)のいずれか一つのフェライト含有セラミック体である。

【0017】

本発明(12)は、前記第二のセラミック原料がせつ器粘土である、前記発明(11)のフェライト含有セラミック体である。

10

【0018】

本発明(13)は、タイル又は煉瓦である、前記発明(1)～(12)のいずれか一つのフェライト含有セラミック体である。

【0019】

本発明(14)は、前記発明(1)～(13)のいずれか一つのフェライト含有セラミック体から構成される電磁波吸収材である。

【0020】

本発明(15)は、フェライト量が積層方向に対して段階的に変化する複数の層からなるフェライト含有セラミック体を製造する方法であって、フェライト源の量が段階的になるよう調整した複数のセラミック原料を準備する工程と、前記複数のセラミック原料を積層して積層体を形成する工程と、前記積層体を焼結させる工程とを含む、フェライト含有セラミック体の製造方法である。

20

【0021】

本発明(16)は、前記複数の層におけるフェライト源の量を、積層方向に対して一方向に傾斜的に変化するようにする、前記発明(15)の製造方法である。

【0022】

本発明(17)は、前記フェライト源として、目的とするフェライトがマンガンフェライトである場合には、酸化鉄と酸化マンガンを用いる、前記発明(15)又は(16)の製造方法である。

30

【0023】

本発明(18)は、前記セラミック原料として、更に低誘電率セラミック原料を用いる、前記発明(15)～(17)のいずれか一つの製造方法である。

【0024】

本発明(19)は、前記低誘電率セラミック原料がシリカ質である、前記発明(18)の製造方法である。

【0025】

本発明(20)は、少なくとも一つの層に係る前記セラミック原料として、フェライトを構成する成分すべて又は少なくとも一の成分を含有する第一のセラミック原料と、前記第一のセラミック原料とは異なる、フェライトを構成する成分を含有しないか又は少なくとも一の成分を含有する第二のセラミック原料との混合体を用い、場合により、残りの層に係る前記セラミック原料として、前記第一のセラミック原料単独及び/又は前記第二のセラミック原料単独を用いる、前記発明(15)～(19)のいずれか一つの製造方法である。

40

【0026】

本発明(21)は、前記複数の層においては、前記第一のセラミック原料と前記第二のセラミック原料との配合比を、積層方向に対して段階的に変化させる、前記発明(20)の製造方法である。

【0027】

本発明(22)は、前記複数の層においては、前記第一のセラミック原料と前記第二の

50

セラミック原料との配合比を、積層方向に対して一方向に傾斜的に変化させる、前記発明(21)の製造方法である。

【0028】

本発明(23)は、前記第一のセラミック原料及び/又は前記第二のセラミック原料を仮焼きする工程を更に含む、前記発明(20)~(22)のいずれか一つの製造方法である。

【0029】

本発明(24)は、前記第一のセラミック原料として青函茶泥を用い、前記第二のセラミック原料としてせっ器粘土を用いると共に、焼結温度を1150未満とする、前記発明(20)~(23)のいずれか一つの製造方法である。

【0030】

本発明(25)は、前記フェライト含有セラミック体がタイル又は煉瓦である、前記発明(15)~(24)のいずれか一つの製造方法である。

【0031】

本発明(26)は、前記フェライト含有セラミック体で構成される電磁波吸収材である、前記発明(15)~(25)のいずれか一つの製造方法である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0032】

本発明に係る「フェライト含有セラミック体」は、特定方向におけるフェライトの含有量が段階的に変化するセラミック体である。例えば、特定方向におけるフェライトの含有量が積層方向に対して一方向に傾斜的に変化するフェライト傾斜セラミック体である。ここで、「段階的に変化」とは、フェライト量が0~100%の範囲内で任意に変化することを意味する(例えば、第一層が0%、第二層が5%、第三層が10%、といった具合に)。

【0033】

ここで、「フェライト」は、特に限定されないが、電磁波吸収(遮蔽)材として本セラミック体を用いる場合には電磁波吸収(遮蔽)性であるもの(マイクロ波用フェライト)が好適であり、例えば、酸化鉄にMg、Mn、Zn、Li等の金属が結合した「スピネル型フェライト」、例えば、Mg系(VHF帯からミリ波までの広い周波数帯で使用)、Ni系(高飽和磁化材料として、ミリ波~サブミリ波帯まで使用)、Li系(キュリー温度が高く温度特性が良いため、ヒステリシス曲線の角形比が優れている);スピネル系と同様に酸化鉄が主成分であるが添加する金属酸化物が異なりYやGdの希土類が結合した「ガーネット型フェライト」、例えば、Al置換系、Gd置換系、Ca-Bi-(In)置換系、Ho置換系を挙げることができる。当該フェライトの種類は、用途との関係で決定されるべきであり、永久磁性が求められる場合には、ハードフェライト、例えば、Ba系やSr系等のマグネトプランバイト(六方晶)が使用される。また、各層におけるフェライトの種類は必ずしも同一である必要はなく、例えば、ある層におけるフェライトがMnフェライトであり、別の層におけるフェライトがMn-Znフェライトである等、複数の層の一部又はすべてにおいてフェライトの種類が相違していてもよい。

【0034】

次に、本発明に係る「フェライト含有セラミック体」の製造方法を説明する。まず、本発明に係る「フェライト含有セラミック体」の必須原料は、フェライト源を含有するセラミック原料である。ここで、「フェライト源」とは、加熱によりフェライトを形成する成分群(フェライトを形成する上で化学量論的にバランスがとれた複数のフェライト構成成分)を指し、フェライト構成成分の個々を指す概念ではない。例えば、目的とするフェライトがマンガンフェライトである場合に、フェライトの構成成分である酸化鉄( $Fe_2O_3$ )が3モル存在し酸化マンガン( $MnO$ )が1モル存在するとき、酸化鉄1モルと酸化マンガン1モルのみが「フェライト源」であり、残る酸化鉄2モルは「フェライト源」に含まれない。尚、加熱することによりフェライトを形成する場合のみならず、加熱前から既にフェライトを形成している場合も想定される。この場合、当該フェライトが「フェラ

10

20

30

40

50

イト源」に相当する。尚、本明細書における「フェライト源」の量は、例えば、XRFで定量された金属量に基づき決定される。

【0035】

ここで、本最良形態においては、各層におけるフェライト源の量の調整を、「第一のセラミック原料」と「第二のセラミック原料」との配合比を変更することにより実施する。以下、まず、これら必須原料について詳述する。

【0036】

まず、「第一のセラミック原料」は、フェライトを構成する成分すべて又は少なくとも一の成分を含有する無機材料であれば特に限定されず、例えば、フェライトの原料である金属酸化物{酸化鉄+フェライトを構成する他の金属酸化物(例えば酸化マンガン)}の混合体であってもよく、更には焼結前からフェライトを含有している原料であってもよい。尚、フェライトの原料である金属酸化物の混合体を第一のセラミック原料として用いる場合、鉄のモル数に対し、フェライトを構成する他の金属のモル数の合計が0.7~1.5であることが好適である。

【0037】

ここで、天然に存在する第一のセラミック原料としては、例えば、酸化鉄を多く含有する泥{例えば、鉄バクテリア泥(例えば、鉄酸化細菌単独、鉄酸化細菌+マンガン酸化細菌)、例えば、青函茶泥や青函赤泥}が利用可能である。特に、青函トンネルの沈澱槽に堆積することで知られている青函茶泥(青函トンネル由来茶泥)は、容易かつ安価に入手できる材料である上に、フェライトの構成原料である酸化鉄と酸化マンガンを多く含有するので、金属酸化物を別途添加しなくてもこのまま使用でき好適である。尚、使用する主原料が、それ自体ではフェライトを形成するために必須であるすべての金属酸化物を必要量有していない場合には、不足している当該金属酸化物を当該主原料に必要量添加する(この添加したものが「第一のセラミック原料」である)。例えば、青函茶泥(又は青函赤泥)に亜鉛滓又は前記亜鉛滓を700~950で焙焼して得られた再焙焼物質[アイゼットカルサイン{IZC(Itomuka Zinc Calcine)}]を添加する等、用途に合わせたフェライトが形成されるように調整してもよい。第一のセラミック原料の他の例としては、a)青函茶泥+ガラス粉末{シリカ質のものを加え、低誘電率・低透磁率化すると、高い周波数帯(例えばGHz)での吸収が大きくなる可能性がある}、b)青函赤泥( $Fe_2O_3$ ) + 亜鉛滓又はIZC、c)合成したマグネトプランバイト(Ba-Sr六方晶フェライト:高周波用)を挙げることができる。尚、不足している金属酸化物を添加する等の場合、仮焼結や本焼結が酸化物を形成し得る環境で実施される限り、必ずしも酸化物の形態で添加する必要はない。

【0038】

次に、「第二のセラミック材料」は、前記第一のセラミック原料とは異なる、フェライトを構成する成分を含有しないか(この場合は第一のセラミック材料中にフェライトを構成する成分が全て含まれており、当該第二のセラミック材料は「フェライトの希釈材」として機能することになる)或いは少なくとも一の成分を含有する第二のセラミック原料とを混合したもから構成されている無機材料である限り、特に限定されない。ここで、第二のセラミック材料が「フェライトの希釈材」として機能することが求められる場合には、当該材料は、第一のセラミック材料と混合して焼結させた場合、第一のセラミック材料に由来するフェライトの生成を完全には阻害しない無機材料であることが好適であり、より好適には以下の式での不活性指数(2/値)が0.1以上、より好適には0.2以上、更に好適には0.5以上となるような無機材料である。

【式1】

【0039】

$$\text{不活性指数} = 2 \beta / \alpha$$

$\alpha$  : 第一のセラミック材料 (質量 : X) のみを焼結させた際に生じるフェライト量

$\beta$  : 第一のセラミック材料 (質量 : 0.5X) と第二のセラミック材料 (質量 : 0.5X) とを焼結させた際に生じるフェライト量

#### 【0040】

ここで、「 $\alpha$ 」は、任意の焼結条件で焼結した際のフェライト量であり、ここで、フェライト量 (結晶フェライト量) は、XRDのピーク高さ (回折線強度) とする。また、「 $\beta$ 」は、「 $\alpha$ 」と全く同一の焼結条件で焼結した際のフェライト量である。また、焼結条件を変更した場合には、全く同一のセラミック材料の組み合わせであっても、 $\beta / \alpha$  値は変わり得る。この場合、より高い  $\beta / \alpha$  値となる焼結条件での測定値を「不活性指数」とする。

10

#### 【0041】

具体的には、前記性質を有する限り、土器、陶器、石器、磁器等で使用されるどのようなセラミック原料を用いてもよい。ここで、第一のセラミック原料として、フェライト (Mnフェライト) を構成する成分すべてを含有する「青函茶泥」を用いた場合、第二のセラミック原料としては、例えば、フェライトの希釈材として機能する、煉瓦用粘土であるせつ器粘土 (例えば野幌粘土) を用い得る { 青函茶泥に対する不活性指数 (1100、2時間焼成) = 約0.6 }。更に、第二のセラミック原料として、シリカを含有する使用済みの「ガラスカレット (ガラスを細かく砕いたもの)」や天然原料として産出する「ゼオライト」も使用可能である。尚、ガラスカレットを第二セラミック原料として使用する場合には、ガラスカレット単独ではなく粘土等と混合して使用することが好適である。

20

#### 【0042】

ここで、第一のセラミック原料及び第二のセラミック原料の少なくとも一方には、電磁波の反射抑制のために、フェライトよりも誘電率の低い、低誘電率セラミック原料が更に含まれていることが好適である。このような低誘電率セラミック原料としては、シリカ質が好適である。尚、前述のせつ器粘土にはこのシリカ質が多量に含まれている。ここで、「シリカ質」とは、シリカ又はシリカ質無機物 (シリカ系無機化合物) を含有する成分を指し、具体的には、シリカ、シリカとの化合物 (ケイ酸塩化合物)、シリカ又は前記化合物を含有する組成物を指す。

30

#### 【0043】

尚、用途との関係で他のいかなる成分を添加してもよい。例えば、前述のようなガラス (シリカ) 以外にも、導電性を持たせるために導電体 (例えば銅) を添加したり、大きな誘電損失の利用を目的として強誘電体を添加する態様を挙げることができる。

#### 【0044】

以上で原料を説明したので、以下では各プロセスについて詳述する。本発明に係る「フェライト含有セラミック体」は、「原料混合工程」、「原料積層工程」及び「焼成工程」を必須工程とする。そして、「原料仮焼き工程」を任意工程とする。以下、これらを順に説明する。

40

#### 【0045】

まず、「原料混合工程」は、第一のセラミック原料と第二のセラミック原料とを混合する工程である。尚、混合方法は、特に限定されず、乾式混合でも湿式混合でもよい (例えば、汎用の混合攪拌装置等で実施する)。ここで、第一のセラミック原料と第二のセラミック原料との配合比を変えて混合し、第一のセラミック原料の含有量が異なる複数種の混合体を準備する。尚、混合後、当該混合体をグリーンシートの形にしてもよい。尚、混合プロセスの際には、次の成型プロセスに備えて各種の助剤を添加することが工業的には一般的である。具体的には、混合プロセスの際、一般に使用される各種の混合 / 成型助剤や

50

混合/成型用添加剤等を添加してもよい。ここで、当該助剤としては、例えば、表面活性剤（溶媒との濡れ性の向上）、分散剤（液体中での分散性の向上）、バインダー（結合剤、粒子同士を結合させて成型時や成型後の粉体強度を高める）、可塑剤（成型時の粒子間における流動性の向上）、発泡剤（多孔体用）、消泡剤（湿式混合時に発生する気泡を壊す）、潤滑剤（粉体と成型金型との摩擦の低減）等を挙げることができる。

#### 【0046】

次に、「原料積層工程」は、積層方向に対して第一のセラミック原料の量が段階的又は連続的に変化する限り、どのように積層させてもよい。例えば、「第一の方法」は、第一のセラミック原料と第二のセラミック原料とを混合し、配合比の異なる複数パターンのグリーンシートを作成する。そして、これらグリーンシートを積層させてプレスし、原料積層体を形成させる。また、「第二の方法」は、第一のセラミック原料と第二のセラミック原料を混合し、当該混合体を所定の型の中に投入し、場合により軽くプレスする。次に、配合比を変えて第一のセラミック原料と第二のセラミック原料を混合し、前回投入した混合体の上に投入し、場合により軽くプレスする。このような操作を複数回繰り返した後、最終的に強くプレスし、原料積層体を形成させる。尚、積層方向に対して段階的に第一のセラミック原料の量が変化するよう構成したい場合には、例えば、各層の前後での第一のセラミック原料の量変化を大きくすると共に、場合により、第一の方法ではグリーンシートを厚くし第二の方法では投入する混合体の量を多く設定する。他方、積層方向に対して連続的に第一のセラミック原料の量が変化するよう構成したい場合には、前後に存在する層における第一のセラミック原料の量の変化量を小さく設定すると共に、場合により、第一の方法ではグリーンシートを薄くし第二の方法では投入する混合体の量を少なく設定する。

#### 【0047】

次に、「焼結工程」は、フェライト結晶が生成する温度以上でありフェライト結晶の融点未満である温度の範囲内で、使用する第一のセラミック原料や第二のセラミック原料の種類及び配合量等との関係で、適宜設定する。尚、一般的には、融点未満であっても高い温度では生成したフェライトを他の成分が壊すことを踏まえると、1000 ~ 1300 で加熱する程度にすることが好適である。また、有機系の各種助剤や添加剤を使用している場合には、焼結に先立ち400 ~ 500 で加熱して除去することが好適である。また、加熱時間は、通常は1 ~ 2時間程度であるが、サンプルサイズやサンプル数に依存するので、大量のサンプルを処理する場合やグリーンシート中にかなり大量の助剤等が含まれている場合には、できるだけ長時間処理することが好適である。例えば、前記の例（第一のセラミック原料として青函茶泥を用い、第二のセラミック原料として野幌粘土を用いる例）では、生成するマンガンフェライトの融点自体は1600程度であるが、1150位だと融解するので、1000 ~ 1100 で焼結することが好適であり、1050付近（±25）がより好適である。また、焼成は、例えば、空気、二酸化炭素、一酸化炭素又は窒素雰囲気或いはこれらの混合雰囲気中で行う。ここで、例えば酸素が少ない条件で熱処理すると還元雰囲気となる。その結果、含まれる元素によっては導電性が付与され、それによって電磁波吸収能を高めることが可能となる。尚、焼結装置は、特に限定されず、例えば電気炉、陶磁器用焼成用ガス炉等が使用可能である。

#### 【0048】

以上が本発明に係るフェライト含有セラミック体を製造する際の必須工程であるが、第一のセラミック原料と第二のセラミック原料との間に大きな熱収縮率の違いがある場合には、これらの原料を混合する「混合工程」の前に、「仮焼き工程」を更に実施してもよい。このようにすることで、焼結した後の焼結体の割れや裂けを防止することが可能となる。ここで、仮焼き条件は、基本的には本焼結の温度における、仮焼きしていない状況下での第一のセラミック原料及び第二のセラミック原料の熱収縮率に基づき決定する。具体的には、仮焼きした後、第一のセラミック原料と第二のセラミック原料の熱収縮率を、略同一又は近接するようにする。尚、仮焼きは、一方の原料のみに実施しても両方の原料に実施してもよい。例えば、前記の例（第一のセラミック原料として青函茶泥を用い、第二の

10

20

30

40

50



セラミック原料として野幌粘土を用いる例)では、青函茶泥のみを仮焼き(本焼結の温度で)し、野幌粘土はそのまま用いることが好適である。

【0049】

以上で、本発明に係る「フェライト含有セラミック体」及び「フェライト含有セラミック体の製造方法」を説明したので、次に、本発明に係る「フェライト含有セラミック体の用途」を説明する。周知のように所定のフェライトは、優れた電磁波吸収能を有する。更には、本発明によれば、当該フェライトが傾斜的に存在する構造を可能にしている。したがって、本発明に係る「フェライト含有セラミック体」は、電磁波吸収能を有するフェライトを含有しているだけでなく、より高い電磁波吸収能を発揮できる傾斜分布構造を採り得る。したがって、インピーダンスの傾斜により反射を抑制し吸収効果を高める作用を奏するので、より優れた電磁波吸収体としての機能性建築材料(例えば、タイル、煉瓦、瓦)となる。より具体的には、建材内装材、ビル壁外装材又は道路・地下街で設置されるタイルや煉瓦として有用である。

10

【実施例】

【0050】

以下、本発明の実施例を説明する。尚、本発明の技術的範囲は、以下の実施例に何ら限定されるものではない。尚、以下の実施例における焼結は、大気雰囲気及び常圧下で行った。

【0051】

製造例

20

(1) 第一のセラミック原料の選定

本実施例では、第一のセラミック原料として青函茶泥を使用した。ここで、図1に青函茶泥のSEM写真を示す。図1から分かるように、青函茶泥は、数 $\mu\text{m}$ の球状粒子の集合体と十数 $\mu\text{m}$ ほどの塊状の粒子とから構成されている。そして、超音波によって水中に分散した試料についてレーザー回折法で粒度分布を測定した結果、メディアン径 $32.3\mu\text{m}$ 、平均値 $25.4\mu\text{m}$ の分布(体積基準)を示した。次に、表1にXRFによる組成分析結果を示す(定量はノンスタンダード法により、また各元素は酸化物として計算した)。青函茶泥の主成分は、鉄とマンガンであることが分かる( $\text{Mn}/\text{Fe}$ 原子比 $=0.81$ )。更に、SEM-EDSで詳細に調べた結果、前述の球状粒子の主成分はマンガン(78wt%)であることが分かった。一方、塊状粒子は、鉄(37wt%)の他、ケイ素(18wt%)やリン(8wt%)、アルミニウム(7wt%)等多くの元素が検出された。

30

【表1】

|    |         |      |         |
|----|---------|------|---------|
| Fe | 24.8wt% | Al   | 0.7 wt% |
| Mn | 19.7    | Zn   | 0.2     |
| Ca | 5.9     | Cu   | 0.1     |
| Na | 5.6     | Ti   | 0.1     |
| Si | 5.2     | Sr   | 0.1     |
| Cl | 3.3     | (O)* | (31.9)* |
| Mg | 2.4     |      |         |

\*: 計算値

40

【0052】

(2) 焼結条件の決定

青函茶泥をどのような条件で焼成させると多くのフェライト(結晶性マンガンフェライ

50

ト)が生成するかの確認試験をした。ここで、図2は、様々な温度で熱処理した青函茶泥のX線回折図である。原料の青函茶泥はほとんど回折線がみられず、非結晶性であるが、加熱すると酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )とマンガンフェライト( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ )に帰属される回折線が現れ( $2\theta = 35.0^\circ$ の位置)、 $1050^\circ\text{C}$ 以上ではほとんどが後者の回折線のみとなることが分かった。尚、 $1100^\circ\text{C}$ を超えると試料は融解した。

#### 【0053】

##### (3) 第二のセラミック原料の選定

青函茶泥と組み合わせる相手として、煉瓦材料として汎用されている野幌粘土をピックアップした。ここで、表2にXRFによる組成分析結果を示す。

【表2】

|    |         |      |         |
|----|---------|------|---------|
| Si | 32.5wt% | Ti   | 0.7     |
| Al | 10.8    | Ca   | 0.7     |
| Fe | 4.0     | Mn   | 0.1     |
| K  | 1.6     | (O)* | (49.6)* |

\*: 計算値

#### 【0054】

そこで、青函茶泥に由来するフェライト生成への影響を確認するために、野幌粘土と青函茶泥を様々な割合で混合し、 $1100^\circ\text{C}$ で2時間熱処理した。図3は、そのときの生成相を示したものである。粘土のみの場合、石英( $\text{SiO}_2$ )に帰属される回折線が大きく現れたが、青函茶泥添加量の増加とともに石英の回折強度が減少し、マンガンフェライトに帰属される回折線の強度が増加している。そして、青函茶泥添加量 $80\text{wt}\%$ では結晶相はほぼ単相のフェライトとなることが分かった。粘土の構成元素は、表2に示す通り、ケイ素とアルミニウムが主成分で、少量の鉄とカリウムを含む。また、青函茶泥は、前述のようにフェライトを構成する鉄とマンガン以外ではカルシウム、ナトリウム、ケイ素を含む(塩素は高温で分解散逸すると推察される)。これらの元素は、すべてガラス形成のかかわる元素であることを考えると、 $1100^\circ\text{C}$ の熱処理でガラス化しているものと思われる。いずれにしても、野幌粘土を青函茶泥に複合してもフェライトの形成に悪影響を及ぼすことはない結論した。

#### 【0055】

##### (4) 仮焼きの要否と仮焼き条件の決定

図4は、野幌粘土と青函茶泥の熱処理温度と線収縮率の関係を示したものである。当該図から、フェライト生成に必要な温度域( $1000^\circ\text{C}$ )において、両者の線収縮率に大きな差があることが分かった。そこで、本焼成温度を $1050^\circ\text{C}$ とした場合における、野幌粘土と青函茶泥の線収縮率が近似するよう、青函茶泥のみを $1000^\circ\text{C}$ で仮焼きすることとした。

#### 【0056】

##### (5) 5層積層型組成(マンガンフェライト)傾斜煉瓦の作製

青函茶泥を $1000^\circ\text{C}$ で仮焼きした後、乳鉢で軽く粉碎し、その後篩で $120\mu\text{m}$ 以上の粒子を除いた。そして、各種配合比で青函茶泥と野幌粘土を混合し、当該混合体を5層(一層 $1.2\text{g}$ 又は $31.8\text{g}$ 、青函茶泥組成 $100\text{wt}\%$ 、 $80\text{wt}\%$ 、 $70\text{wt}\%$ 、

10

20

30

40

50

60wt%、0wt%)に積層して加圧し(3kg/cm<sup>2</sup>)、すべて積層した後、最終的に加圧(16kg/cm<sup>2</sup>)して成型した。その後、常圧下、1050で2時間焼結し、円形状煉瓦を得た。そして、各層を切り出した後、各層の組成は卓上型蛍光X線分析(XRF)により、また構成物質の構造はX線回折(XRD)によって評価した。図5及び表3にその結果を示す。これらより、仕込み組成(野幌粘土と青函茶泥の混合比)を反映したフェライト濃度が傾斜された焼結体が製造できることを確認した。また、図6は、この5層積層フェライト傾斜組成煉瓦を撮影した写真である。当該図からも確認できるように、混合前に青函茶泥を1000で仮焼することによって割れや大きな変形のない焼結体を製造できた。

【表3】

| 厚さ(cm) | Mn   | Fe   | Si   | Al  | Ca   | その他 | O    |
|--------|------|------|------|-----|------|-----|------|
| 0      | 21.6 | 28.0 | 5.9  | 0.9 | 8.4  | 3.3 | 31.9 |
| 0.16   | 15.2 | 19.8 | 11.0 | 2.8 | 10.8 | 4.2 | 36.2 |
| 0.34   | 15.0 | 20.8 | 15.4 | 4.6 | 4.5  | 1.9 | 37.8 |
| 0.44   | 13.1 | 19.2 | 17.1 | 5.6 | 4.5  | 1.5 | 39.0 |
| 0.60   | 1.9  | 8.1  | 28.5 | 9.5 | 2.2  | 3.0 | 46.9 |
| 0.84   | 0.2  | 4.6  | 32.7 | 9.8 | 1.0  | 2.5 | 49.3 |

## 【0057】

## 電磁波吸収(遮蔽)特性の評価

市販電子レンジ(2450MHz、出力500W)を使用して、前記製造例と同様の製法で得られた80mm×9.5mm<sup>t</sup>の試料(尚、標記評価においては、前記の焼結時変形確認実験において使用した円形状煉瓦と形状のみが異なる、当該煉瓦と同一組成・同一構造である方形煉瓦を使用)に電磁波を照射し、表面温度を照射時間の関数として測定する方法で電磁波吸収効率を評価した。図7は、市販電子レンジ(500W)を使用して2450MHzの電磁波を照射した直後の試料表面温度を測定した結果を示した図である。この図中、照射による表面温度の著しい上昇は、試料が2450MHzの電磁波を吸収し熱エネルギーに変換したことを示している。一方、照射の方向を変えることによって温度上昇が大きく異なることが分かった。即ち、青函茶泥0%層側から照射したときのエネルギー吸収効率を概算した結果(41.8%)、反対側(青函茶泥100%層)から照射したときの吸収効率(23.1%)よりも1.8倍高いことが分かった。このことは、フェライトの組成を傾斜することによって電磁波の反射を抑制し、その吸収効率を著しく高めることができることを示している。尚、今回の傾斜体で粘土側から吸収効率が大きくなった原因は、電磁波が進入してくる空気側と空気側の材料とのインピーダンスマッチングがよかったためであると考えられる。このインピーダンスマッチングは、フェライトより誘電率が小さな粘土質の材料(中でもシリカやシリカ質の化合物)により改善されたもので、組成が傾斜した構造体であるため、より効率よく吸収されたと理解される。また、同軸管伝送法に基づき、同様の試料(煉瓦)についてGHz帯の電子波シールド特性試験を行った(測定器:HP 8720C、同軸管 内部導体外径:16.9mm 外部導体内径39.8mm)。その結果を図8に示す。尚、図中、aが青函茶泥100%側を発信器に

## 【図面の簡単な説明】

## 【0058】

【図1】図1は、青函茶泥のSEM写真である。

【図2】図2は、様々な温度で熱処理した青函茶泥のX線回折図である。

【図3】図3は、野幌粘土と青函茶泥とを様々な割合で混合し、1100で2時間熱処理した試料のX線回折図である。

【図4】図4は、野幌粘土と青函茶泥の熱処理温度と線収縮率の関係を示した図である。

10

20

30

40

50

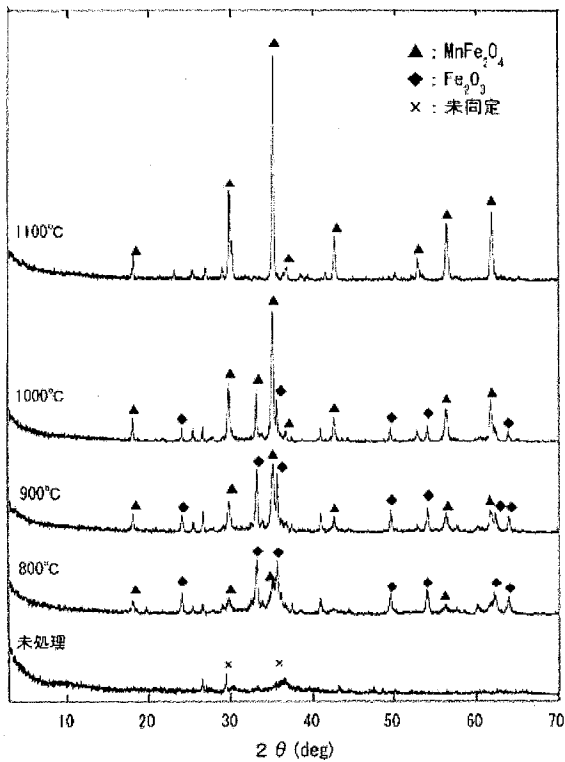
【図5】図5は、実施例に係る5層積層型組成傾斜煉瓦のフェライト濃度の傾斜の様子を示した図（X線回折図）である。

【図6】図6は、実施例に係る5層積層型組成傾斜煉瓦（円形状）を撮影した写真である。

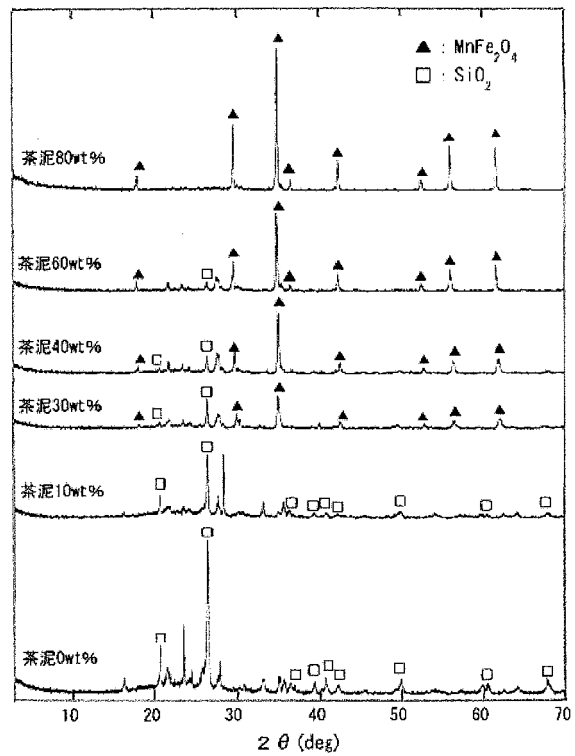
【図7】図7は、実施例に係る5層積層型組成傾斜煉瓦について行った、電子波シールド特性試験の結果（2450MHzの電磁波を照射した直後の試料表面温度の測定結果）を示した図である。

【図8】図8は、実施例に係る5層積層型組成傾斜煉瓦について行った、同軸管伝送法に基づくGHz帯の電子波シールド特性試験の結果を示した図である。

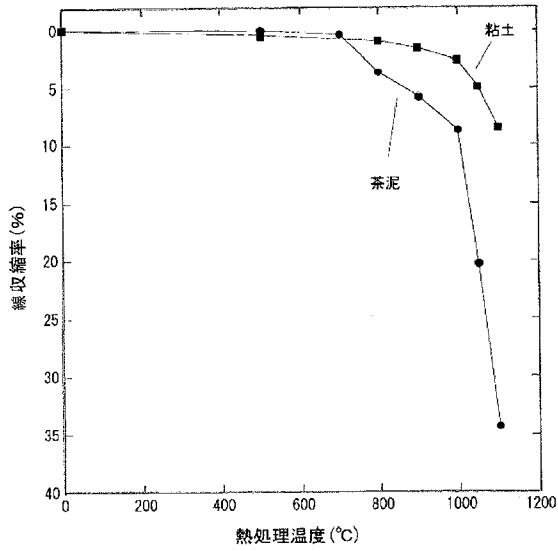
【図2】



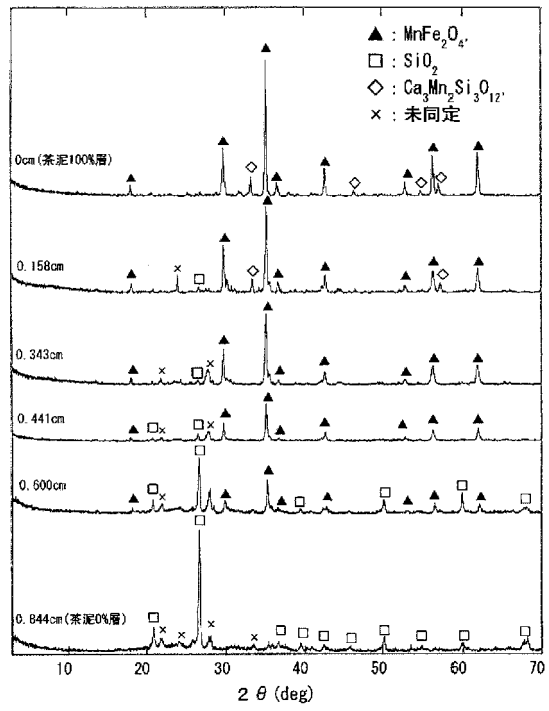
【図3】



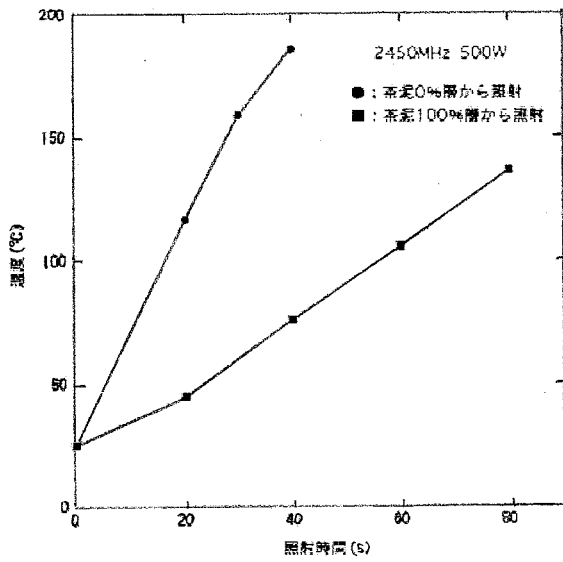
【 図 4 】



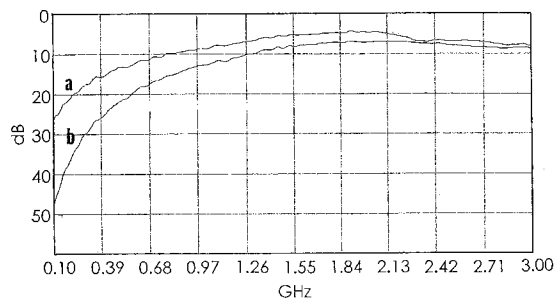
【 図 5 】




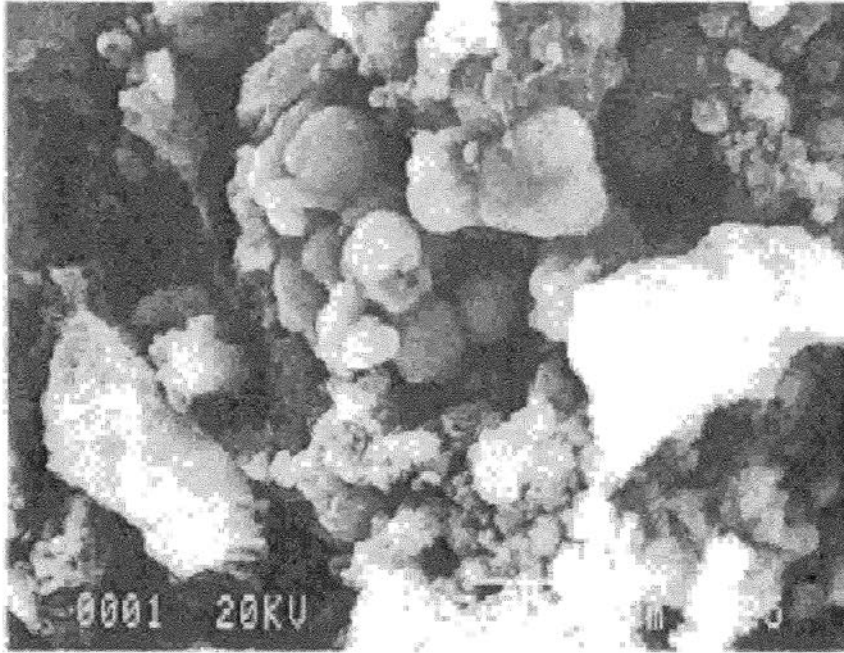
【 図 7 】




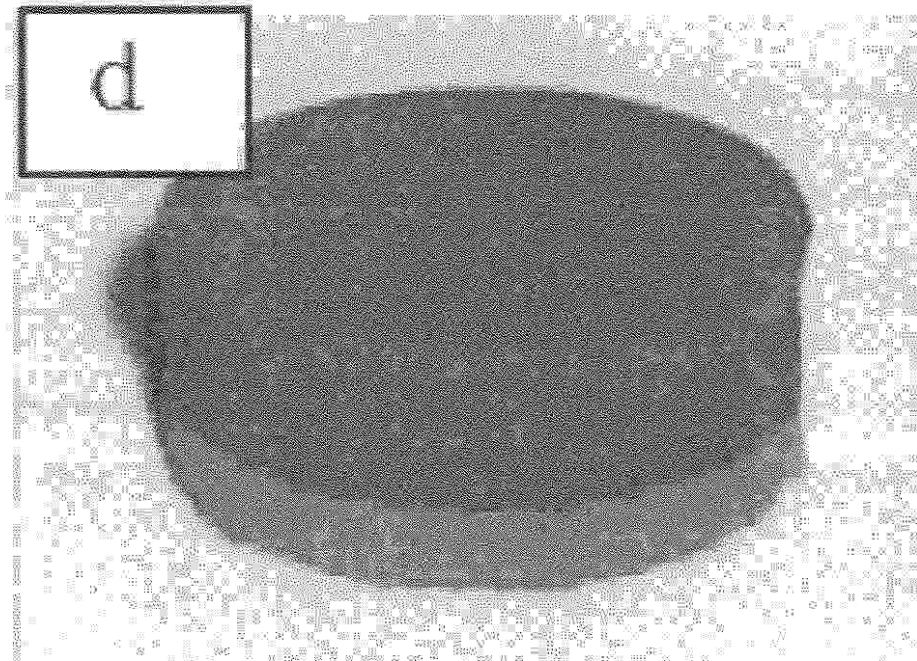
【 図 8 】



【 1】



【 6】



## フロントページの続き

- (72)発明者 高橋 順一  
北海道札幌市北区北13条西8丁目 国立大学法人 北海道大学 大学院工学研究科内
- (72)発明者 伊藤 英信  
北海道北見市公園町165番地 国立大学法人北見工業大学内
- (72)発明者 藤原 直哉  
北海道札幌市中央区北11条西15丁目1番1号 北海道旅客鉄道株式会社内
- (72)発明者 小笠原 竜二  
北海道札幌市中央区北11条西15丁目1番1号 北海道旅客鉄道株式会社内

審査官 鴨野 研一

- (56)参考文献 特開平03-217082(JP,A)  
実開平04-025114(JP,U)  
特開平05-237967(JP,A)  
特開平09-268304(JP,A)  
特公平05-079629(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00  
C04B 35/26  
H01F 1/00 - 1/44