

# 高速ミキサーを用いた耐水性粉体 の製造方法

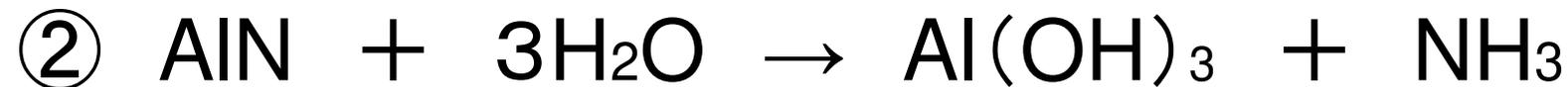
山口県産業技術センター  
企業支援部 環境技術グループ  
グループリーダー 前 英雄

令和2年10月20日

# 粉体における耐水性の必要性

セラミック粉体等、大気中の水分と反応して劣化するものがある。

例えば、熱伝導性フィラーとして使用されている酸化マグネシウムや窒化アルミニウムが知られている。



機能を維持させるためには、水との反応性を抑える必要がある。

# 耐水性被膜の選択

## ① 粉体自体に耐水性が必要な場合

→ 水蒸気を通さない水に不溶性の被膜

## ② 粉体を樹脂に練りこみ複合化した複合体に耐水性が必要な場合

→ 樹脂と粉体との親和性が高く、成形を阻害しない被膜

## ③ 粉体を水溶液中に分散させて使用する場合

→ 水への溶解度の低い被膜

# 今回報告する耐水処理技術

粉体が、大気中の水分や水溶液、加熱蒸気に耐えるようにするための、粉体自体への耐水性被膜の形成方法を紹介します。

1. 製造方法
2. 応用事例

窒化アルミニウム (AlN)、酸化マグネシウム (MgO)

# 耐水性に関する従来技術

- ①AINの場合、大気中、600°C以上の加熱により表面に酸化被膜を形成し、耐水性を向上する。
- ②AINの場合、リン酸を粉体表面に塗布し、リン酸アルミニウム被膜を形成し、耐水性を向上する。
- ③AINの場合、炭酸ガスと反応させ不溶性の化合物被膜を形成し、耐水性を向上する。
- ④シランカップリング剤、ポリシロキサンを使用し、不溶性被膜を形成し、耐水性を向上する。
- ⑤ナイロン等の樹脂被膜を形成し、耐水性を向上する。

その他

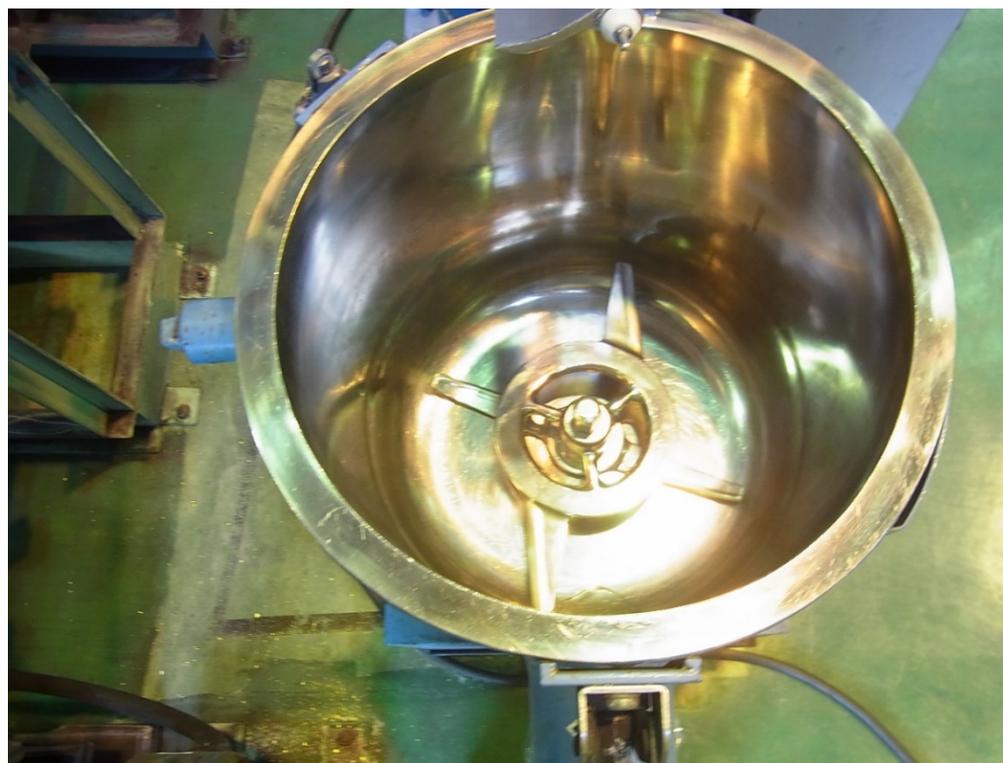
# 耐水性粉末の製造方法

使用する装置：

ヘンシェルミキサー

容器下部に、高速で回転する攪拌翼があります。

- ①粉体を投入後2500rpm以上で攪拌します。
  - ②有機系の表面処理剤を粉体重量に対して0.5～3%を目安に加えます。
  - ③処理時間を短縮するため、容器を120℃に加熱します。
- 処理時間は、10～30分です。

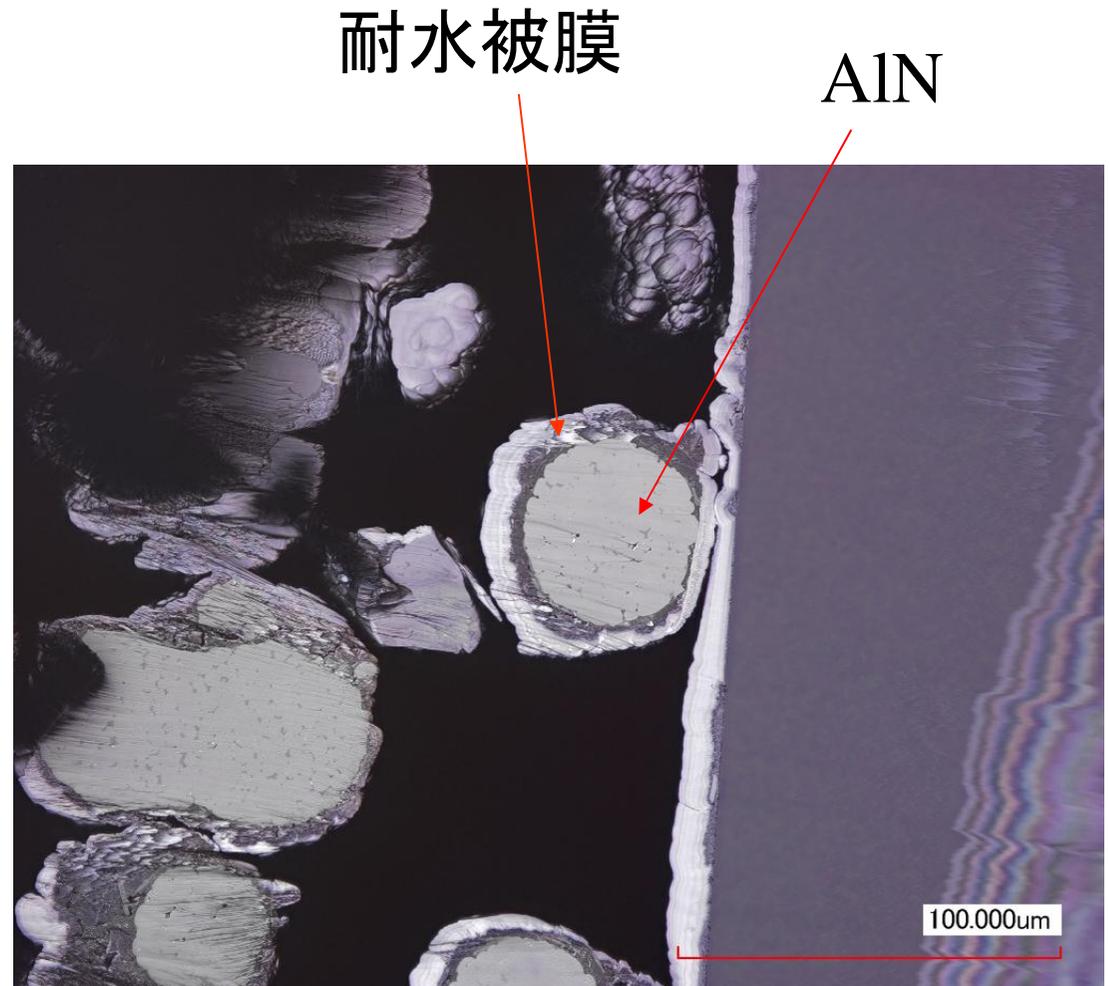


# 従来技術：ポリシロキサンを使用した場合

従来技術により、ポリシロキサンを用いて耐水被膜を形成したAlN粉体の断面写真を示す。

## 耐水性能

120°Cのオートクレーブ中、24時間、AlNの分解反応は起こりません

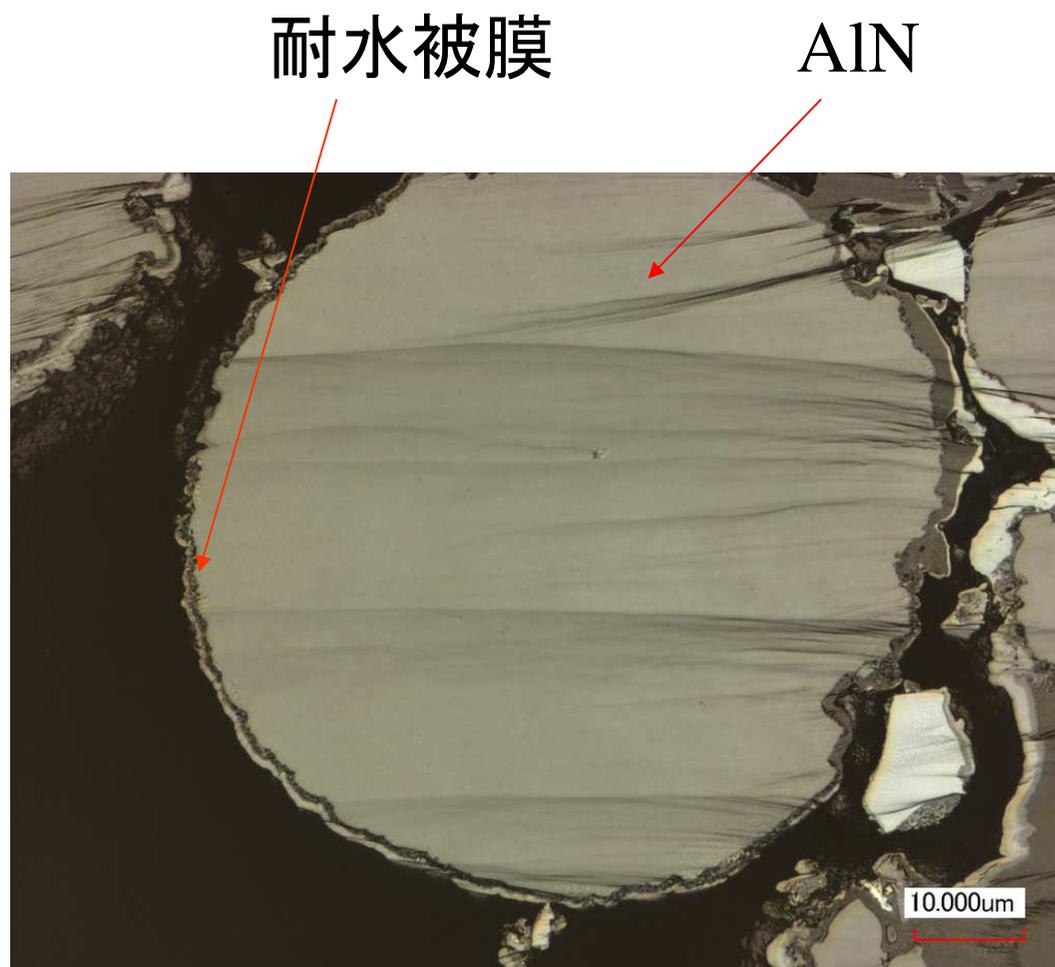


# 従来技術：テトラエトキシシランを使用した場合

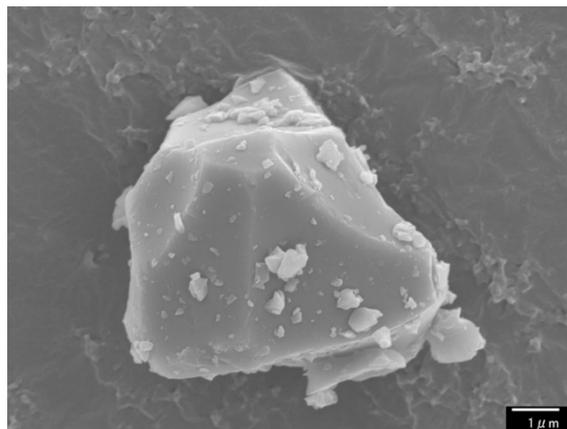
従来技術により、テトラエトキシシランを用いて耐水被膜を形成したAlN粉体の断面写真を示す。

耐水性能

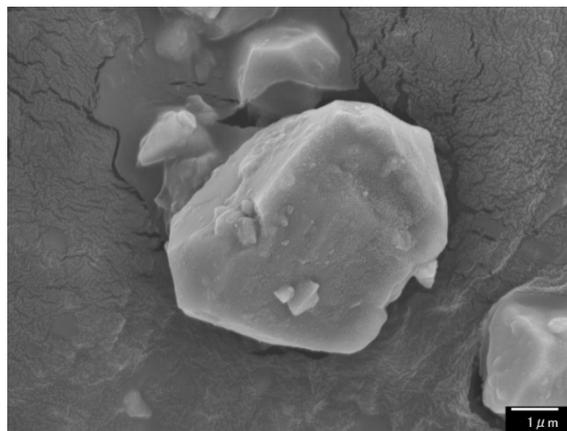
120°Cのオートクレーブ中、  
24時間、AlNの分解反応は起こりません



# 開発した耐水性AlN粉体

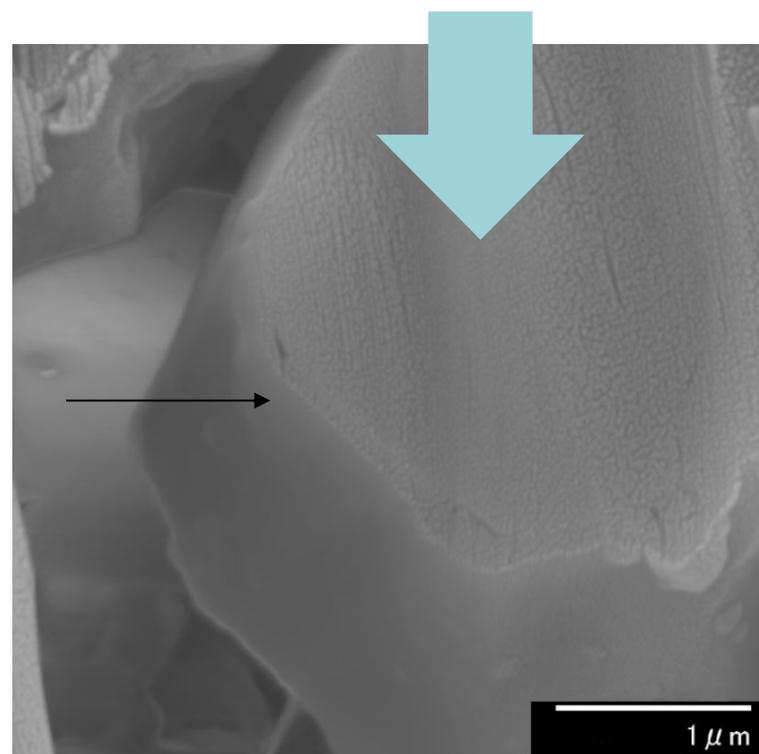


AlN焼結体を破砕した粉体



耐水処理後の粉体

イオンミリング方向



耐水性AlNの断面写真

Arイオンミリング装置を使用して断面試料を作製

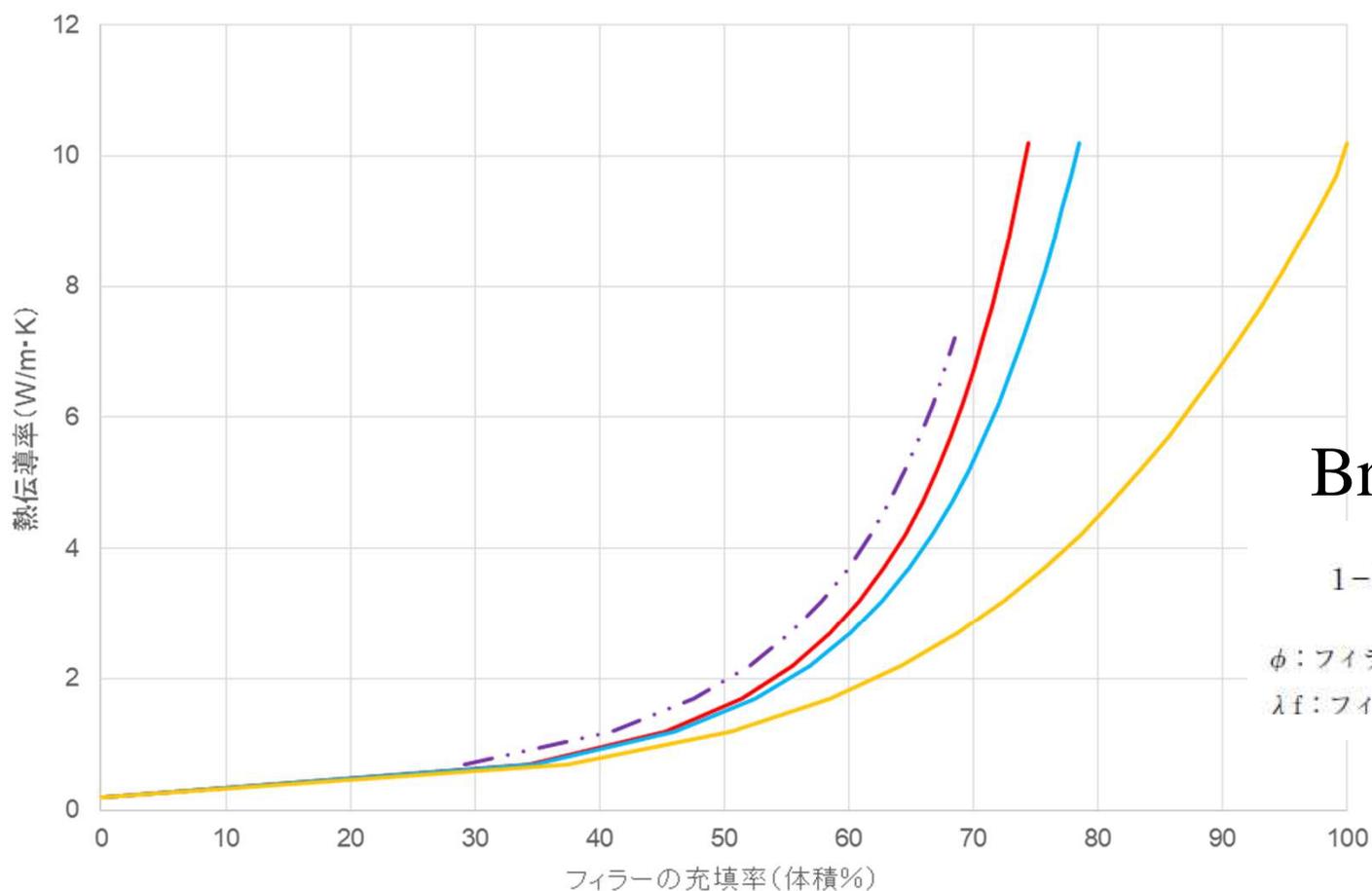
# 熱伝導性フィラーへの応用

		熱伝導率 W/m・K	比重 g/cm <sup>3</sup>	熱膨張係数 10 <sup>-6</sup> /K
導体	単層グラフェン	3000	1.50	
	銅	380	8.94	16.0
	アルミニウム	220	2.71	23.0
半導体	炭化ケイ素	270	3.21	4.2
絶縁体	窒化アルミニウム	200	3.20	4.5
	窒化ホウ素	60	2.27	1.0
	酸化マグネシウム	40	3.56	13.0
	アルミナ	30	3.98	7.0
	シリカ	10	2.65	0.5
参考	シリコン(単結晶)			3.9
	エポキシ樹脂	0.2	1.4	
	ポリアミド樹脂	0.23		

※各値は参考値

# 熱伝導性フィラーに求められる特性

球状フィラーを充填したエポキシ樹脂複合体  
フィラー充填率と熱伝導率の関係



Bruggeman式

$$1 - \phi = \frac{\lambda_c - \lambda_f}{\lambda_m - \lambda_f} \left[ \frac{\lambda_m}{\lambda_c} \right]^{1/3}$$

$\phi$ : フィラーの体積充填率     $\lambda_c$ : コンパウンドの熱伝導率  
 $\lambda_f$ : フィラーの熱伝導率     $\lambda_m$ : マトリックスの熱伝導率

— 200W/m·K    — 50W/m·K    — 10W/m·K    - - - PA-200W/m·K

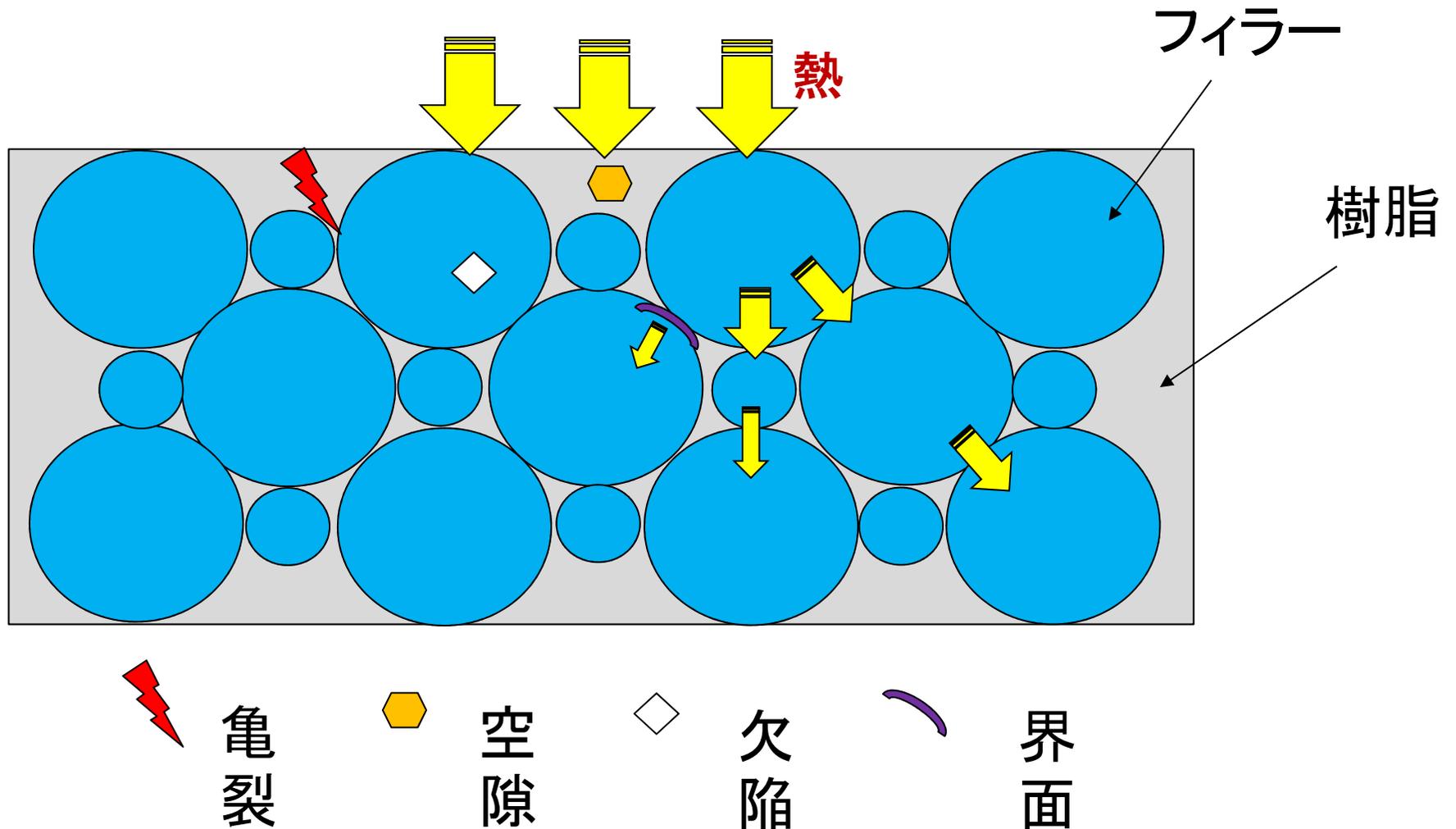
# AINファイラーの取り扱い

AINファイラーの場合



- 水分と反応し、アンモニア臭の発生と発熱が起こる
- 樹脂の硬化反応を阻害する
- 混錬時に樹脂が劣化する
- 樹脂複合体の場合、複合体内に水蒸気が透過したとき反応する

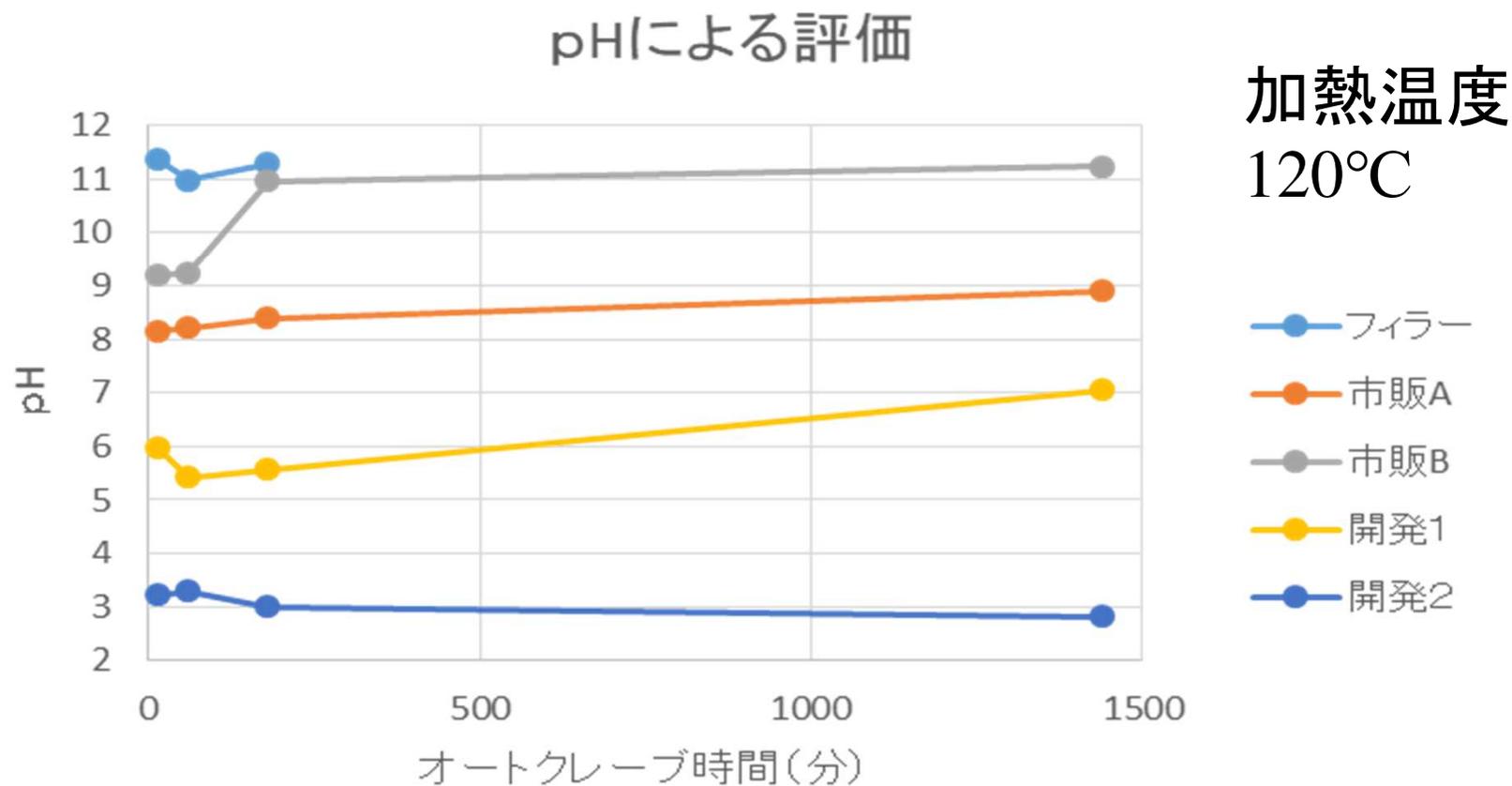
# 熱伝導性フィラーとして使用する場合



# 耐水性フィラーとしての評価方法

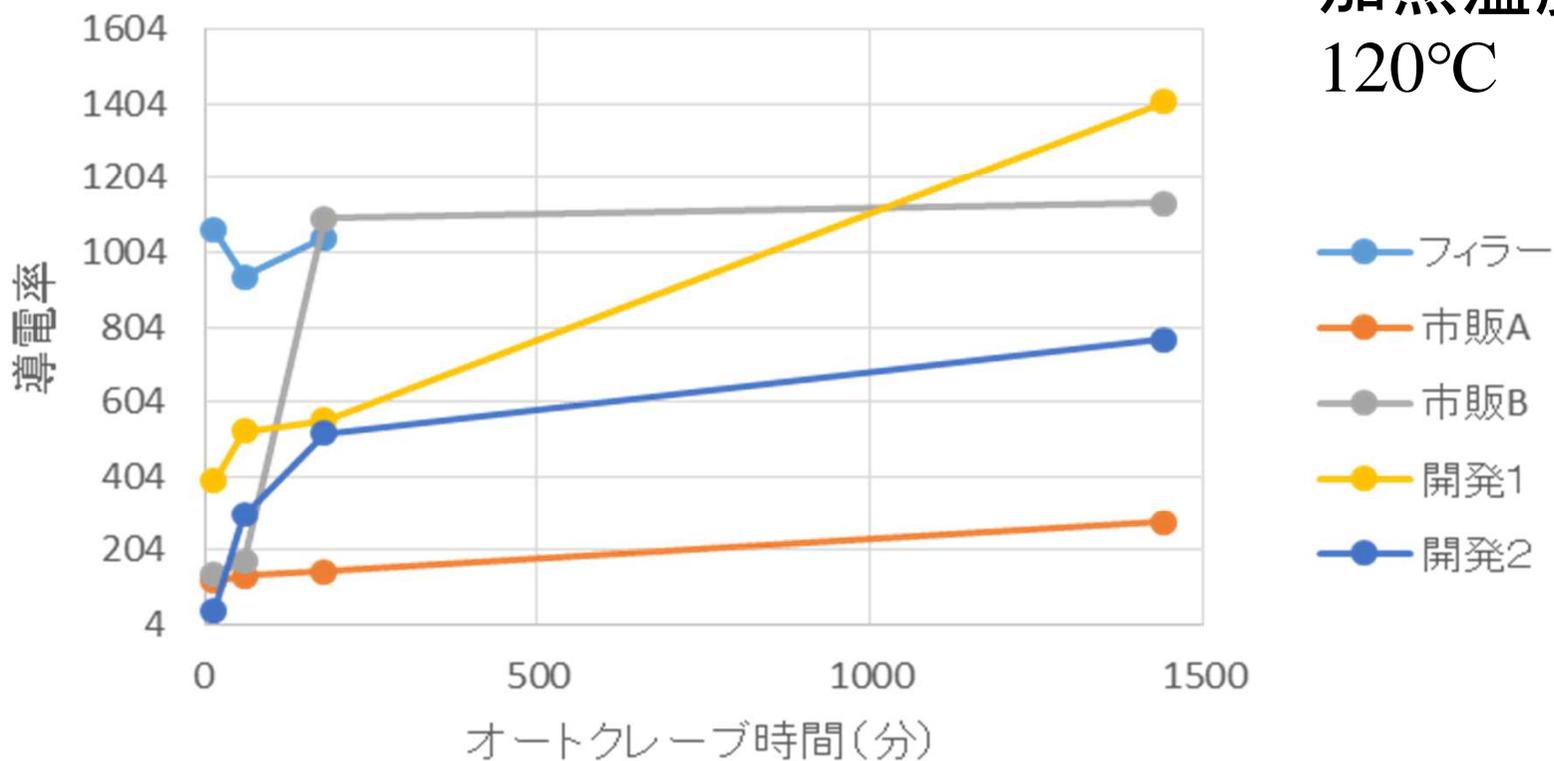
- ①水に分散させたときのpH変化を測定
- ②オートクレーブによる加圧加熱による変化を測定
- ③高せん断力による樹脂との混合による変化を測定
- ④酸、アルカリ性溶液による変化を測定

# オートクレーブを用いた評価①



# オートクレーブを用いた評価②

スラーの導電率による評価



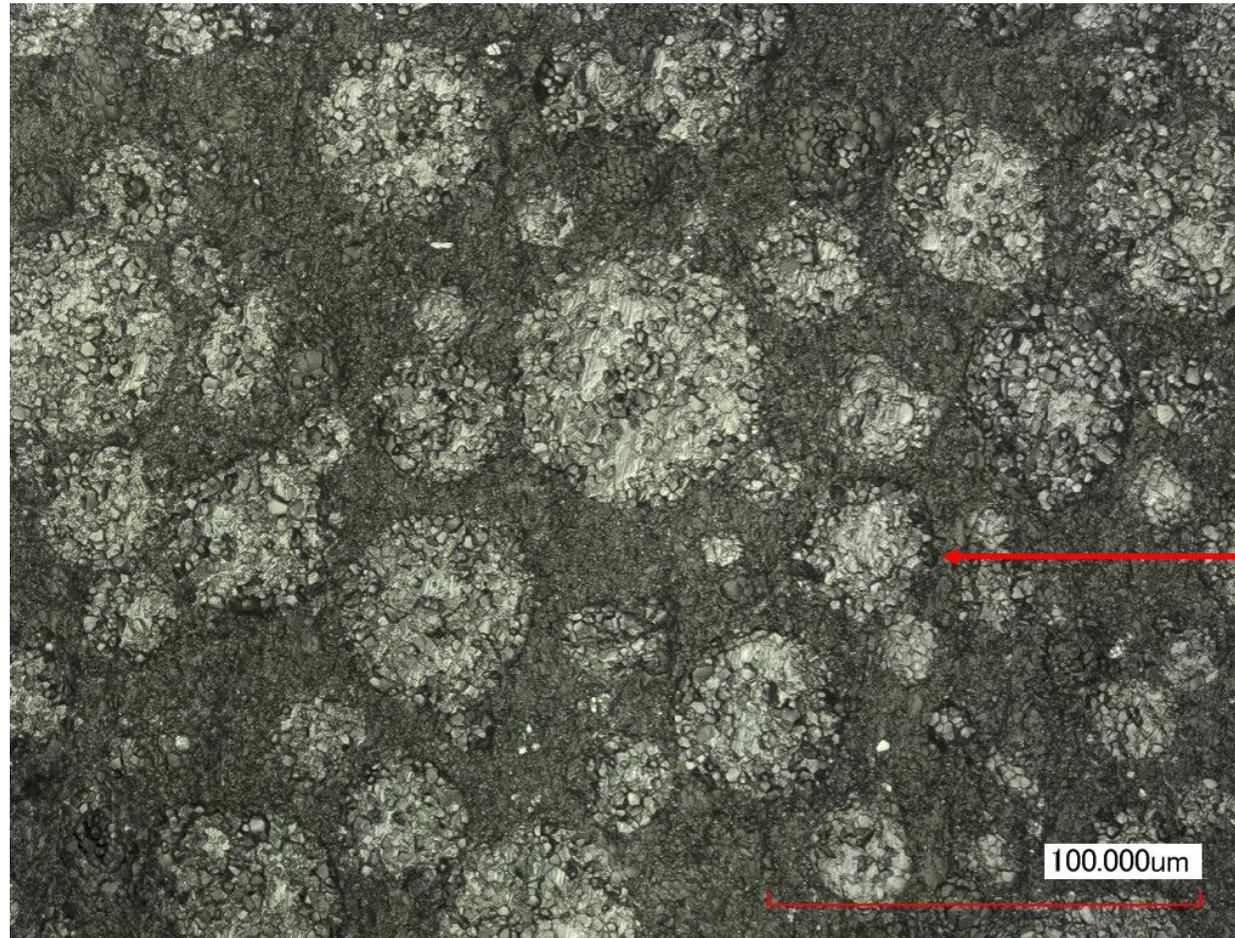
# フィラーとエポキシ樹脂複合体の評価

オートクレーブ後に測定

試料	体積%	pH変化	重量増加 吸湿
AlN(80 $\mu$ m)	55	6.7→9.6	0.57%
AlN(30 $\mu$ m)	55	6.7→9.5	0.60%
AlN(耐水処理1)	55	変化なし	1.33%
AlN(耐水処理2)	55	変化なし	1.04%
AlN(耐水処理3)	55	変化なし	0.53%
AlN(耐水処理3)+KBM403	63	変化なし	0.38%
MgO(耐水処理2)	55	変化なし	1.93%
MgO(耐水処理2)+KBM403	60	変化なし	0.40%
BN(耐水処理2)	55	変化なし	1.01%

KBN403: 市販の表面処理剤

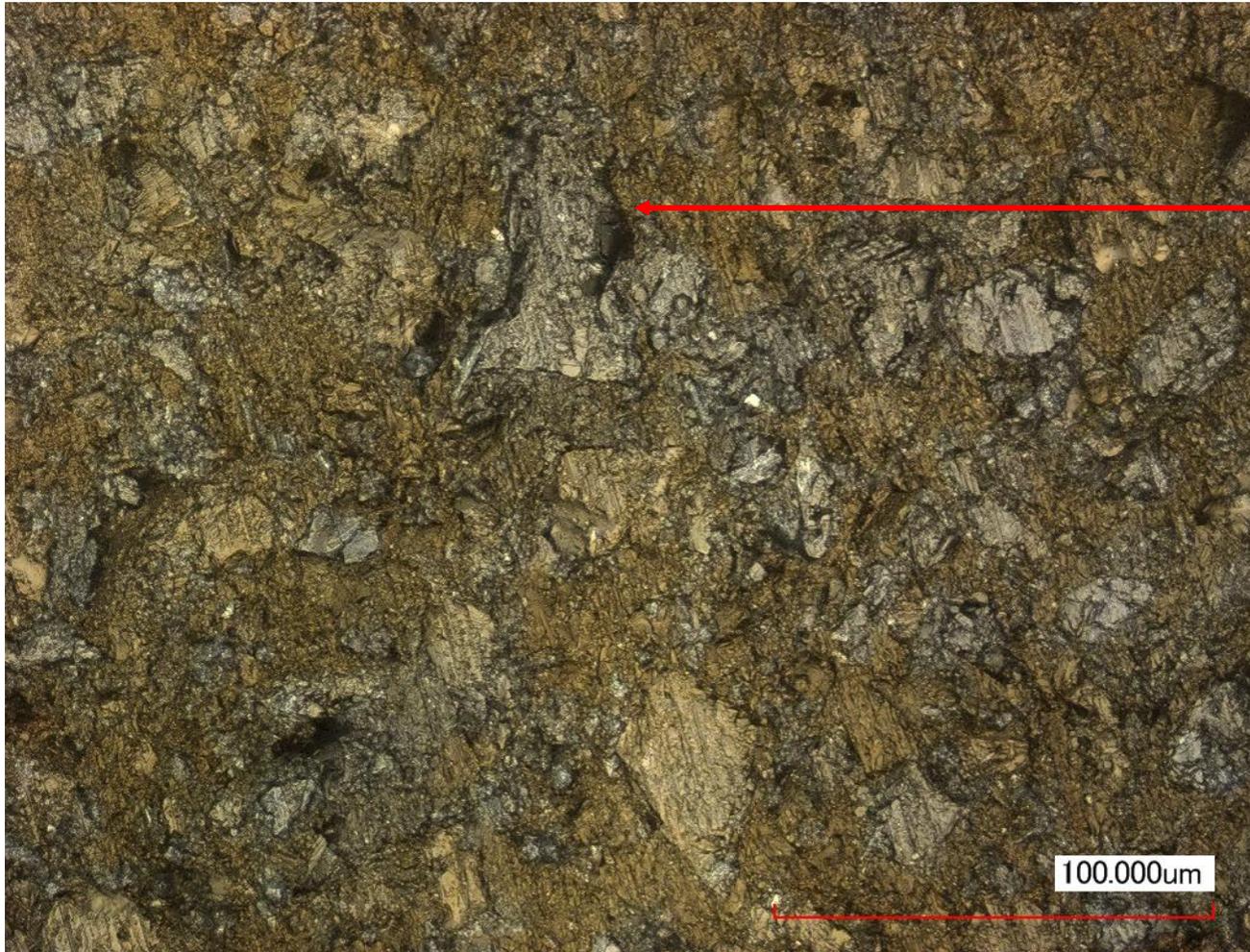
# エポキシ樹脂複合体の断面観察①



欠陥

AINファイラー

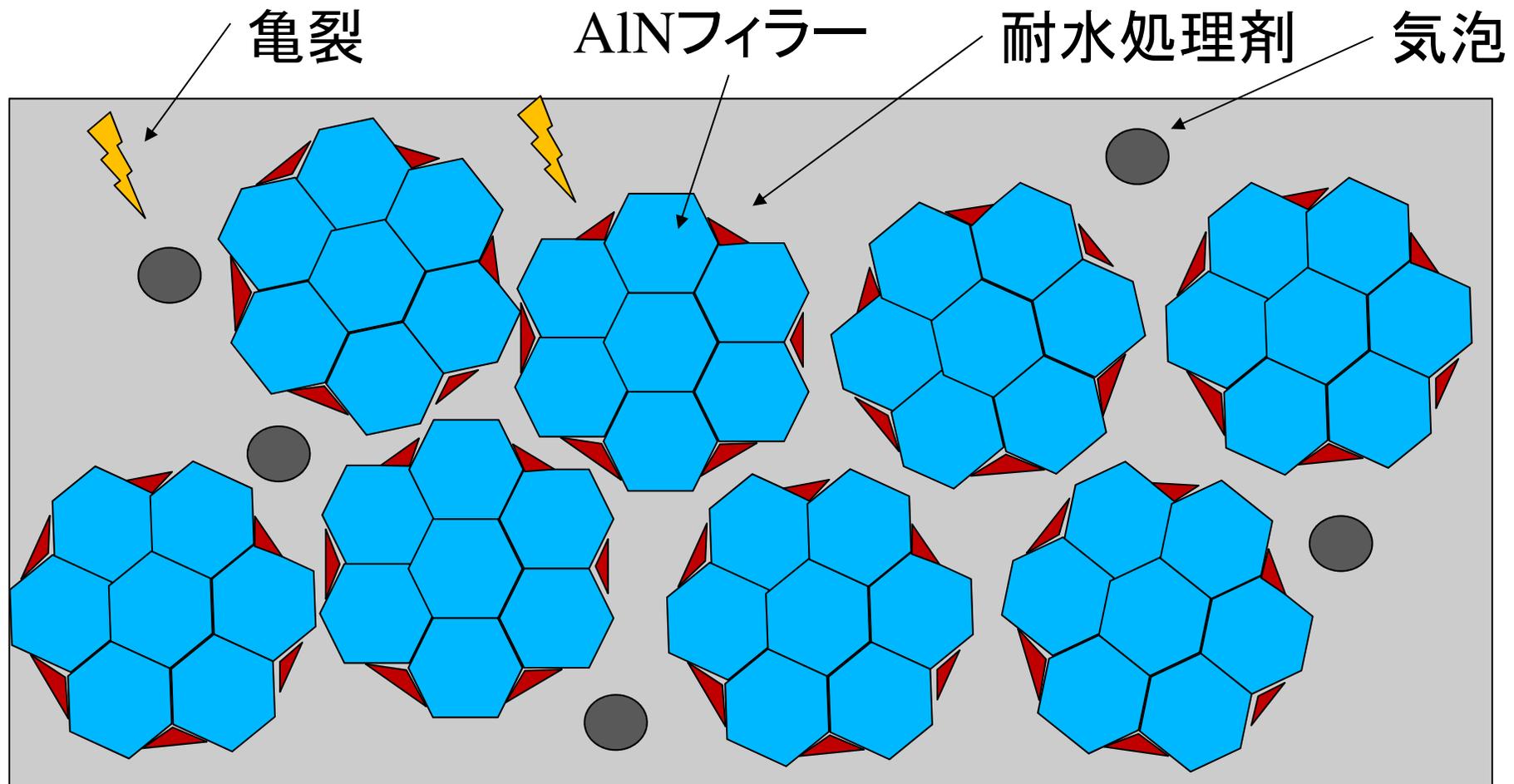
# エポキシ樹脂複合体の断面観察②



欠陥

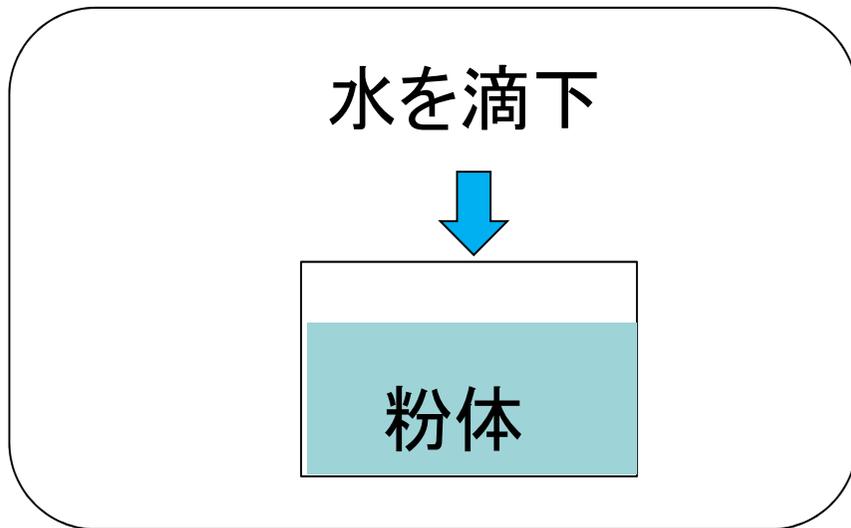
MgOフィラー

# エポキシ樹脂複合体断面の評価

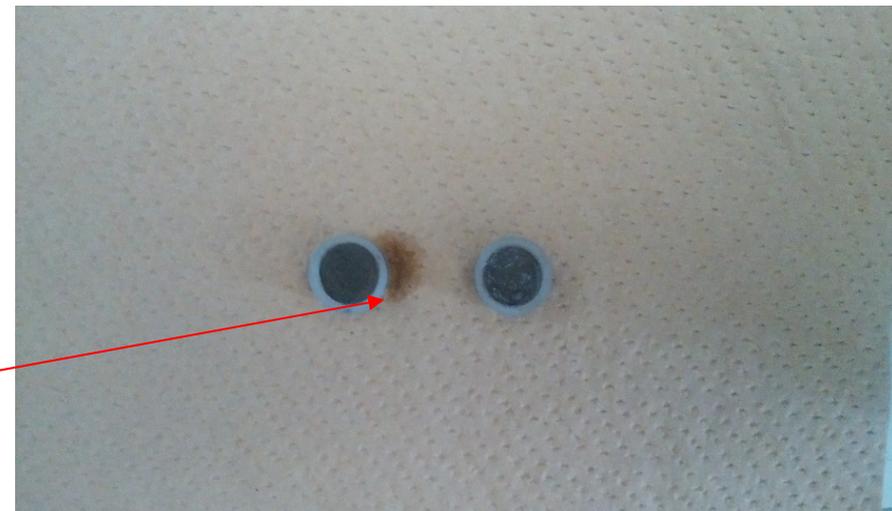
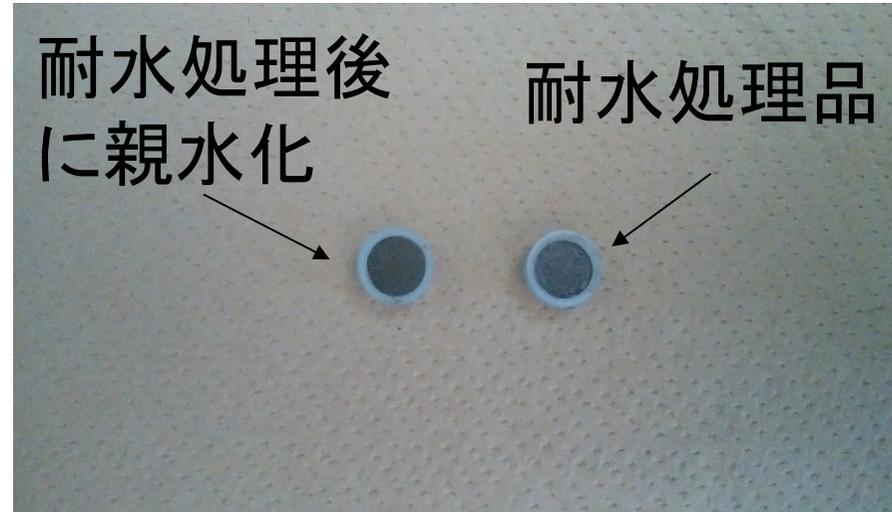


# シランカップリング剤処理の例

パイプ状の容器に粉末を充填し、その上から水を滴下する。  
撥水性が高いものは、水が通過しない



耐水処理後にシランカップリング剤で表面処理したものは、水滴が容易に通過します。



# 耐水性酸化マグネシウム

酸化マグネシウムは、耐火性と高塩基度スラグに対する高耐食性が優れており、不定形耐火物を構成する原料にも広く用いられている。しかし、酸化マグネシウムは、不定形耐火物の乾燥時の加熱水蒸気にさらされるため、水と容易に反応することにより体積膨張します。酸化マグネシウムを含む不定形耐火物は、酸化マグネシウムの水和反応に伴う体積膨張により物性の低下や亀裂の発生が起き、材料の寿命の低下を招くことがあります。耐水性酸化マグネシウムは、この問題の解決に役立ちます。

# 耐水性酸化マグネシウム粉末

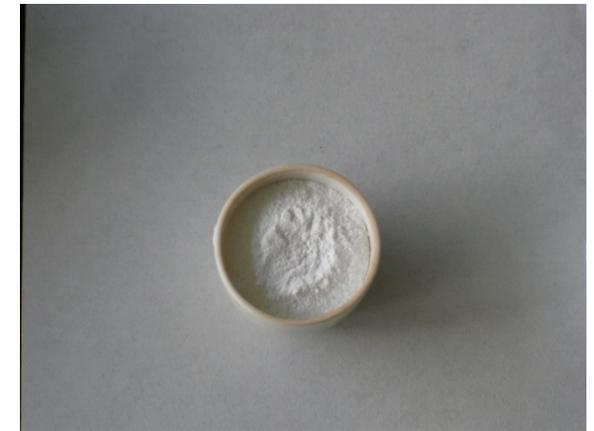
耐水性酸化マグネシウム粉末を円柱形に成形し、オートクレーブで24時間加熱した。表面処理無しの酸化マグネシウムは、形状が壊れますが、耐水性粉末は形状が維持されています。



試験前の試料



耐水性酸化マグネシウムの試験後の試料



表面処理無しの酸化マグネシウム試験後の試料

## 従来技術とその問題点

粉体の材質に応じて多くの耐水処理法が開発されている。ポリシロキサンやシランカップリング剤を用いた方法が広く知られています。

耐水処理中に溶剤や有機成分の蒸発が起こり、換気が必要です。

# 新技術の特徴・従来技術との比較

- 溶剤を使用することがなく、揮発性の有機成分を含まないため安全に処理ができます。
- 表面処理後は親油性となりますが、シランカップリング剤を併用することで親水性にすることができます。

## 想定される用途

- 樹脂用のフィラー材料の耐水処理
- 不定形耐火物用の骨材の耐水処理

## 実用化に向けた課題

- 粉末の組成が同じ場合でも、表面処理ができない場合があります。内部に大きな空洞があるものや大きな亀裂がある場合、表面処理剤が全体を被覆できません。
- 耐水性粉末の耐水性は、pH6以下で低下します。
- 耐水性粉末の耐熱性は、250°Cです。

## 企業への期待

- サンプル提供が可能です
- 耐水性粉体の用途開発について、共同研究を希望します

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：耐水性材料
- 出願番号：特許第5343197号
- 出願人：地方独立行政法人山口県産業技術センター
- 発明者：前 英雄、宮田 征一郎

# お問い合わせ先

**地方独立行政法人山口県産業技術センター  
経営管理部 経営企画室**

**TEL 0836-53-5051**

**FAX 0836-53-5070**

**e-mail [info@iti-yamaguchi.or.jp](mailto:info@iti-yamaguchi.or.jp)**