

# シラスバルーンに機能性材料を被覆した微小金属中空球体の開発（Ⅱ）

上 菌 剛\*, 尾 前 宏\*, 袖 山 研一\*\*

## Development of a Micro Metal Balloons which Coated a Functional Material on the Shirasu-balloons (Ⅱ)

Tsuyoshi UEZONO, Hiroshi ONOMAE and Ken'ichi SODEYAMA

前報では、シラスバルーンに金属を被覆し、これを加熱、発泡させ、表面が滑らかな真球状の微小金属中空球体（略称 MMB：マイクロメタルバルーン）を開発したことについて報告した。本報では、MMBの歩留まり向上を目的にその製造プロセス中の加熱方法について検討した。その結果、従来の縦型電気炉を用いた加熱方法では1%程度であった歩留まりを、燃焼炎で加熱する方法において15%程度まで向上できることを確認した。

**Keyword：**シラスバルーン，MMB，中空，真球，微小，金属球

### 1. 緒 言

シラスやシラスバルーンに無電解めっきを用いて金属を被覆し、これを縦型電気炉を用いて加熱することで、表面の滑らかな真球状の微小金属中空球体が製造できることを見いだした。前報ではその製造方法、オージェ電子分光分析、X回折装置による組成分析、金属厚の制御について報告した<sup>1)</sup>。MMBの外観、断面のSEM画像を図1に、製造プロセスを図2に示す。

これまでの加熱発泡の工程は、図3に模式的に示す縦型電気炉を用いて1000℃以上の設定温度で加熱していた。この方法では、電気炉内壁への融着が顕著になり、回収率が約50%に留まっていた。また発泡の不均一という問題もあり、歩留まりが約1%と低くなっていた。

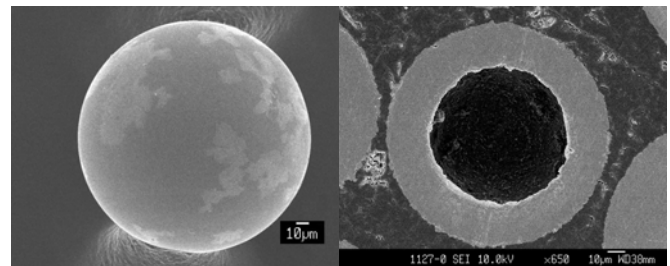
そこで、融着を防ぐために①従来の縦型電気炉を傾斜させ、内壁を転がしながら1000℃以下の低温で加熱する低温加熱と、②ガスバーナによる燃焼炎で直接加熱する燃焼炎加熱の2つの加熱方法について検討した。このうち後者の燃焼炎加熱において真球状MMBの歩留まりを向上させることができた。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 供試体(めっきバルーン)の製造

加熱工程に供するめっきバルーンは前報<sup>1)</sup>と同様、シラン処理後塩化パラジウムで還元処理したシラスバルーンに無電解ニッケルめっき（水酸化ナトリウムでpH調整したコハク酸、リンゴ酸、水溶液のめっき浴使用）して製造した。実験に使用した装置を図4に示す。シラスバルーンは直径90～100μmのものを使用した。このシラスバルーン1gから製造しためっきバルーンが30.5g得られ、そのめっき厚

は、20μm程度であった。



a) 外観写真 b) 断面写真

図1 MMBのSEM画像

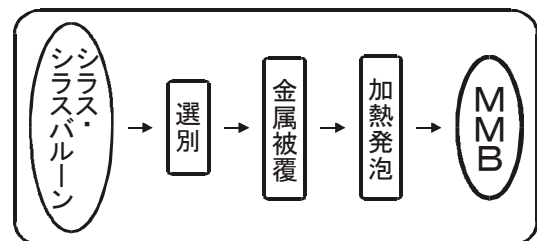


図2 製造プロセス

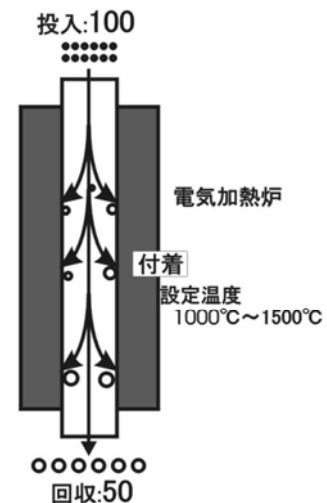
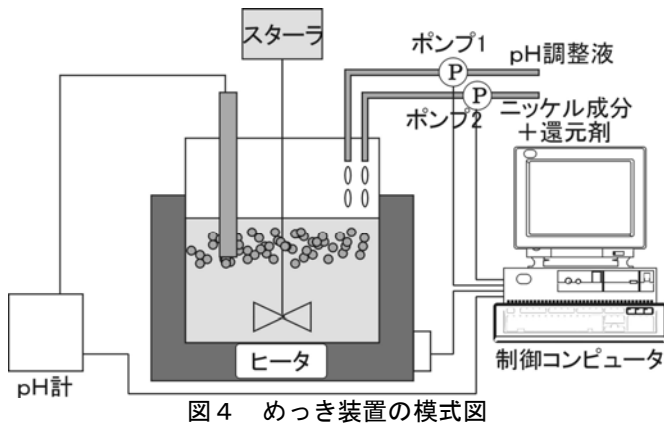


図3 従来の加熱方式の模式図

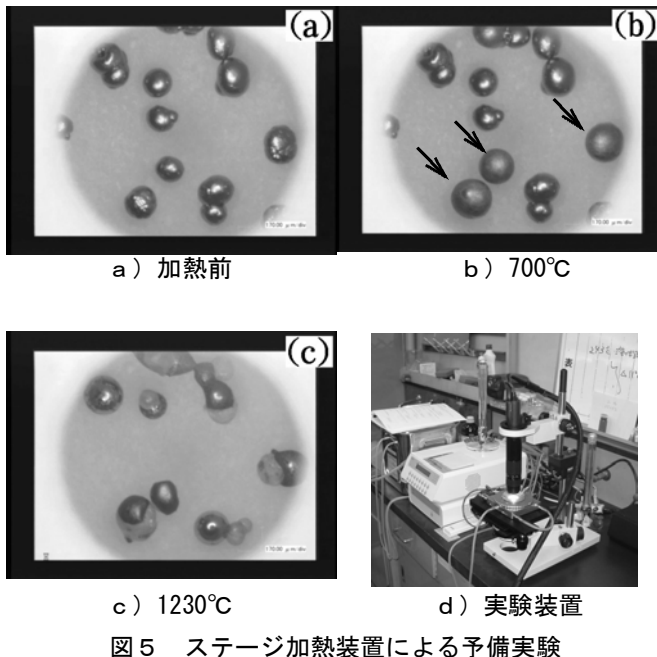
\*電子部

\*\*素材開発部



## 2. 2 低温加熱の予備実験

昇温速度 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ のステージ加熱装置(ジャパンハイテック社製 型式10016)とデジタルマイクロスコープ(キーエンス社製VH-8000, 競輪補助)を用いて, 供試体を加熱しながら観察した。実験装置と供試体の発泡の様子を図5に示す。(a)は加熱前の状態である。(b)は17分後の $70^{\circ}\text{C}$ の状態である。矢印で示した3つの供試体が発泡して真球状に変形している様子が確認できる。(c)は34分後 $123^{\circ}\text{C}$ の状態である。内部の膨張力が増大し, 芯材が被覆金属を突き破って露出している。このことから, 発泡に必要な温度は $700^{\circ}\text{C}$ 程度であることがわかった。また, 同様の温度において発泡しない供試体があることも確認でき, 同じ熱履歴でも発泡した供試体と発泡しないものがあり, 個体差があることがわかった。これは芯材が天然原料であることが一因と考えられる。



## 2. 3 低温加熱による実験

従来の縦型電気炉を傾斜させ, 別途炉内に設置した回転機構を有するセラミック管(以下内管と呼ぶ)の内壁を転がしながら加熱する方法により実験した。装置の模式図と

実験装置外観および後述の支持, 回転機構の画像を図6に示す。

内管は外径 $10\text{mm}$ , 内径 $6\text{mm}$ , 長さ $140\text{cm}$ のセラミック管で, 電気炉本体のセラミック管(内径 $50\text{mm}$ )の中心部に位置するように上部と下部で支持した。下部の支持部分は回転機能を有し, 内管を3つのローラーで挟み込み, そのうちの一つのローラーに動力を供給した。動力はマブチ社製RE-260モータを用い, 減速ギアを介してローラーを駆動した。回転数は電圧により制御した。設定温度は $700^{\circ}\text{C}$ ,  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$ , 内管の回転数は8, 16,  $24\text{rpm}$ , 電気炉の仰角は $10\sim 50^{\circ}$ ( $10^{\circ}$ 刻み)とした。仰角は, 大き過ぎると従来の加熱方法に近づくことになり, 本方式の意味を成さないことから $50^{\circ}$ までとした。供試体を供給する際には, 下部より不活性ガスの窒素を導入した。

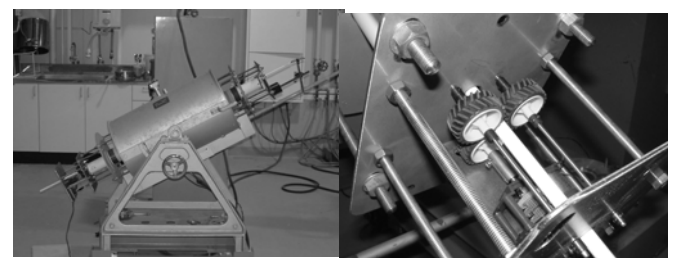
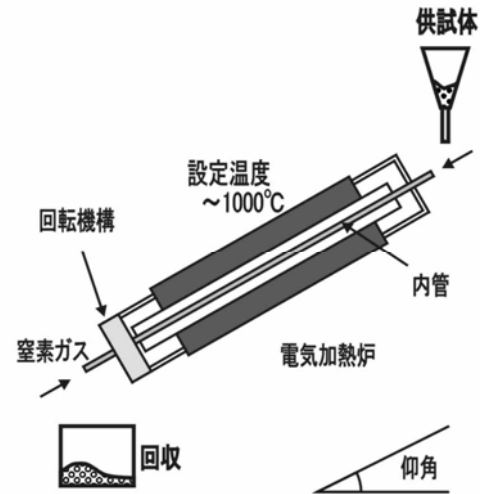


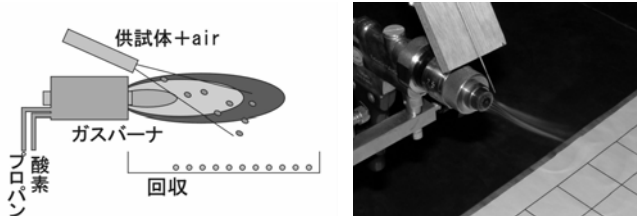
図6 低温加熱方式

## 2. 4 燃焼炎加熱の予備実験

シラスバルーンは炎の中に原料のシラスを供給し, 急速加熱して製造する。同じ手法がMMBの製造でも利用できないか検討した。予備実験として, 新型媒体流動層<sup>2)</sup>を用いて実験した。供試体 $1\text{g}$ をシラス $100\text{g}$ に混入しシラスバルーン製造装置に供給した。設定温度は安定稼働の最低温度である $900^{\circ}\text{C}$ とした。回収サンプルはほとんどが過発泡であったが, 目視による酸化はほとんど確認されず, 有効な手法であることがうかがえた。

## 2. 5 燃焼炎加熱による実験

ガスバーナーの一種である溶射装置（ユテク社製テロダイン3000）を図7のように用いて実験した。燃焼ガスはプロパンガスと酸素を用いた。供試体は圧縮空気に随伴させ、内径0.9mmの細管を用いて燃焼炎中に射出した。酸素は流量計メモリで8～12メモリ、プロパンガスは同8～12メモリ、AIR流量は1.0～2.0L/min、細管の仰角は10～80度（10度刻み）に設定して実験した。



a) 実験装置の模式図      b) 溶射装置  
図7 燃焼炎を用いた加熱方法

## 3. 結果と考察

### 3. 1 低温加熱

電気炉を700℃に設定し、電気炉の仰角と内管の回転スピードを変化させたときの供試体供給から回収初期までの経過時間、および供試体の発泡状態を表1に示す。仰角40度以上では、経過時間が非常に短く、ほとんど落ちている状態と考えられる。また仰角30度以下では内壁を転がっているため経過時間が大幅に長くなっていると思われる。仰角が小さくなるにつれて、経過時間が長くなり、一方回転数が早くなるほど経過時間が短くなっている。仰角10度、回転数24rpmにおける供試体を図8に示す。発泡したのも見受けられるが供試体同士の融着も確認された。発泡したものが少ないことを考えると熱履歴の不足が考えられる。

次に電気炉を750℃に設定し、同様の実験を行った結果を表2に示す。仰角が大きい場合は700℃のときと同様に

ほぼ落ちている状態と考えられる。ところが、仰角を小さくすると供試体が炉壁に融着し回収不能となった。

さらに電気炉を800℃に設定し、同様の実験を行った結果、仰角を50度にしても回収できる供試体はほとんどなく、回収できたものも未発泡であった。

これらのことから、①長時間同じ雰囲気の中に供試体を滞在させても、必要温度に達しなければ発泡の度合いはあまり進まない、②多くの供試体が発泡する温度は、炉壁に融着する温度である、③発泡温度であっても、ある程度の滞在時間が必要である、と言える。

以上より、低温加熱では良好なMMBを得る条件は見い出せなかった。

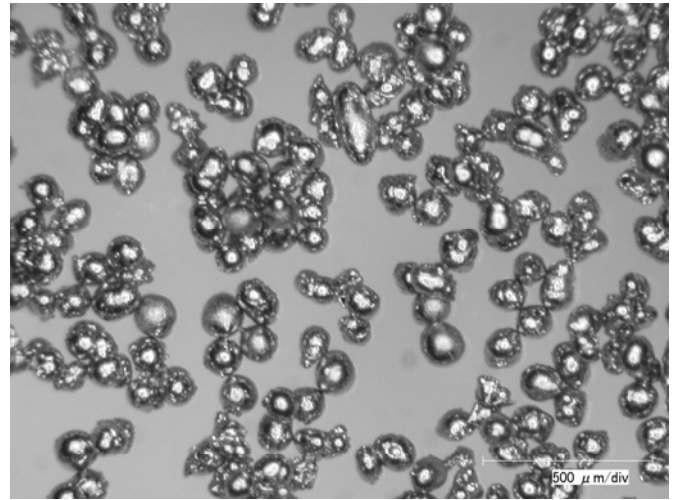


図8 低温加熱を施した供試体

### 3. 2 燃焼炎加熱

供試体を供給する細管を仰角45度、AIR流量を1.5L/minに設定したときの、燃焼ガスの量による発泡の良否判定を図9に示す。×は良品率1%未満、△は良品率5%未満、○は良品率5%以上であることを示す。総ガス量が多いと温度も高くなり、また火炎の勢いが強くなることにより、長く火炎中に供試体が滞在することになることから熱履歴

表1 電気炉の仰角と回収までの経過時間（700℃）

仰角 (度)	回転数					
	24rpm		16rpm		8rpm	
	経過時間 (秒)	サンプル状態	経過時間 (秒)	サンプル状態	経過時間 (秒)	サンプル状態
10	305.0	未発泡, 融着	785.0	未発泡, 融着	—	未発泡, 融着
20	136.0	未発泡, 融着	210.0	未発泡, 融着	411.0	未発泡, 融着
30	26.0	未発泡	49.0	未発泡	81.0	未発泡
40	4.9	未発泡	4.4	未発泡	4.1	未発泡
50	2.8	未発泡	2.9	未発泡	2.7	未発泡

表2 電気炉の仰角と回収までの経過時間（750℃）

仰角 (度)	回転数					
	24rpm		16rpm		8rpm	
	経過時間 (秒)	サンプル状態	経過時間 (秒)	サンプル状態	経過時間 (秒)	サンプル状態
10	—	融着	—	融着	—	融着
20	—	融着	—	融着	—	融着
30	—	融着	—	融着	—	融着
40	6.2	未発泡	6.5	未発泡	7.8	未発泡
50	3.2	未発泡	3.4	未発泡	3.1	未発泡

が大きくなり、過発泡が多く確認された。また総ガス量が少ないと熱履歴が不足し、未発泡が多くなった。さらに酸素の割合が高くなると酸化炎（青い炎）となり、供試体が酸化することが確認できた。

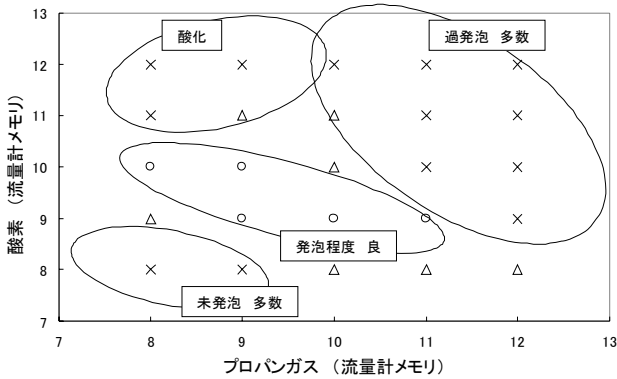


図9 燃烧ガスの量による発泡の良否判定

次に、図9からプロパンガスを流量計メモリで9、酸素をメモリ10に設定したときの細管の角度、AIR流量による発泡の良否判定を図10に示す。細管の角度が小さいと、炎に対して平行に供試体を供給することになり、AIR流量が小さくても長く火炎中にサンプルが滞在し、その結果、過発泡が多くなったと考えられる。細管の角度を大きくし、かつAIR流量を大きくすると、熱履歴が少なくなり未発泡が多くなった。一方AIR流量は、小さくしすぎると供試体を随伴できなくなった。

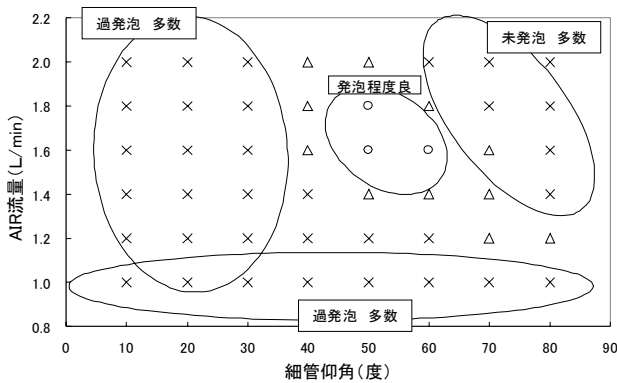


図10 サンプル供給条件による発泡の良否判定

図9、10から、最適な条件を絞り込んだ結果、プロパンガス1.37L/min、酸素1.75L/min、細管仰角57度、AIR流量を1.45L/minとすることで、真球状のMMBを15%程度確保できる条件を見出した。残りの85%は熱履歴の過不足によ

る未発泡、過発泡、形状不良である。これは個々の供試体の形状の歪さに起因する供給スピード、射出角度、炎から受ける圧力の違いや、炎の揺らぎにより熱履歴を一様にするのが困難なためである。ただ、低温発泡の予備実験から明らかなように、個体差は依然として存在するため、熱履歴を一様にするだけでの歩留まり向上には限界がある。しかしながら、本加熱方法では回収率がほぼ100%であることから、選別により未発泡の供試体は再度加熱工程に供することが可能で、さらに歩留まり向上が見込める可能性がある。回収した供試体の画像を図11に示す。未選別であるが、顕微鏡のリング照明をきれいに反射する真球度が高く、表面の滑らかなMMBが多数確認できる。

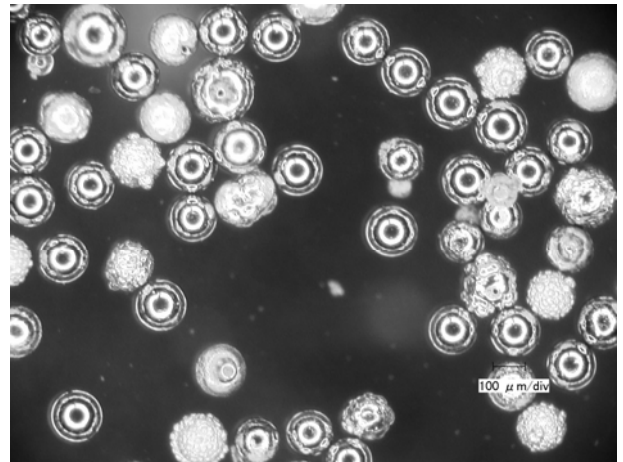


図11 燃烧炎加熱を施した供試体

#### 4. 結 言

縦型電気炉を傾斜させ、その内部に新たに設置したセラミック管の内壁を転がす低温加熱方法については、発泡と非融着を両立する加熱条件を見出すことができず、また供試体の個別加熱という問題も浮上した。

燃焼炎を用いた加熱方法では条件を絞り込んだ結果、真球状のMMBを15%程度確保できる条件を見出した。本加熱方法は、回収率がほぼ100%であることから、選別により未発泡の供試体は再度加熱工程に供することが可能で、さらに歩留まり向上が見込める可能性がある。

#### 参考文献

- 1) 上菌剛, 尾前宏, 袖山研一, 鹿児島県工業技術センター 研究報告, 17, (2003) p.53
- 2) 袖山研一, 目義雄, 材料の化学と工学, Vol143, No1, (2006)