

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3664385号  
(P3664385)

(45) 発行日 平成17年6月22日(2005.6.22)

(24) 登録日 平成17年4月8日(2005.4.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

B22F 1/02  
C03C 17/10  
C23C 18/31

F I

B22F 1/02 A  
C03C 17/10  
C23C 18/31 A

請求項の数 13 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2001-35223 (P2001-35223)	(73) 特許権者	591155242
(22) 出願日	平成13年2月13日 (2001.2.13)		鹿児島県
(65) 公開番号	特開2002-241805 (P2002-241805A)		鹿児島県鹿児島市鴨池新町10番1号
(43) 公開日	平成14年8月28日 (2002.8.28)	(74) 代理人	304022193
審査請求日	平成15年3月27日 (2003.3.27)		伊藤 博雅
		(72) 発明者	尾前 宏
			鹿児島県始良郡隼人町小田1445番地1
			鹿児島県工業技術センター内
		(72) 発明者	上園 剛
			鹿児島県始良郡隼人町小田1445番地1
			鹿児島県工業技術センター内
		(72) 発明者	伊藤 博雅
			鹿児島県始良郡隼人町小田1445番地1
			鹿児島県工業技術センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微小金属複合中空球体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

無機物の天然ガラスからなる焼成発泡体である芯材に金属を被覆し、加熱した微小金属複合中空球体であって、下記式1で求められる真球度合が0.5~5%と小さく、下記式2で求められる表面粗さ度が0.001~0.2%と小さく、耐熱温度が高い微小金属複合中空球体。

式1  $(R_{max} - R_{min}) / (2 \times R_{max}) \times 100$  ( $R_{max}$ : 粒子の2次元デジタル画像から輪郭線を得て、その輪郭に囲まれた領域の重心と輪郭線を構成する点との距離が最長のもの、 $R_{min}$ : 同最短のもの)

式2  $(Ra) / (2 \times r) \times 100$  ( $Ra$ : 算術平均粗さ、 $r$ : 粒子半径)

10

【請求項2】

金属が複数種の多層構造を有することを特徴とする請求項1の微小金属複合中空球体。

【請求項3】

金属の被覆厚が、粒径の1~40%で、5μm以上である請求項1または請求項2の何れかに記載の微小金属複合中空球体。

【請求項4】

金属の被覆厚が、粒径の2~20%で、5μm以上である請求項1または請求項2の何れかに記載の微小金属複合中空球体。

【請求項5】

被覆した金属の主成分が、ニッケル、鉄、銀、銅、金、パラジウム、アルミニウムである

20

請求項 1 から請求項 4 の何れかに記載の微小金属複合中空球体。

【請求項 6】

被覆した金属の主成分が、ニッケル、銀、銅、金、アルミニウムである請求項 1 から請求項 4 の何れかに記載の微小金属複合中空球体。

【請求項 7】

被覆した金属の主成分が、ニッケル、銅である請求項 1 から請求項 4 の何れかに記載の微小金属複合中空球体。

【請求項 8】

粒径が、100 ~ 2000 μm である請求項 1 から請求項 7 の何れかに記載の微小金属複合中空球体。

10

【請求項 9】

耐熱温度が、被覆する金属の溶融温度未満である請求項 1 から請求項 8 の何れかに記載の微小金属複合中空球体。

【請求項 10】

無機物の天然ガラスからなる焼成発泡体の芯材に金属を被覆し、該金属被覆芯材を芯材の軟化温度以上、被覆した金属の溶融温度未満で加熱し、球状に形成し、さらに被覆した金属の溶融温度以上で空中で加熱することからなる請求項 1 から請求項 9 の何れかに記載の微小金属複合中空球体の製造方法。

【請求項 11】

無機物の天然ガラスからなる焼成発泡体の芯材に金属を被覆し、該金属被覆芯材を被覆した金属の溶融温度以上で空中で加熱することからなる請求項 1 から請求項 9 の何れかに記載の微小金属複合中空球体の製造方法。

20

【請求項 12】

無機物の天然ガラスからなる焼成発泡体の芯材に金属を被覆し、該金属被覆芯材を芯材の軟化温度以上、被覆した金属の溶融温度未満で加熱し、球状に形成し、さらに被覆した金属の溶融温度以上で空中で加熱する製造方法により得られる微小金属複合中空球体。

【請求項 13】

無機物の天然ガラスからなる焼成発泡体の芯材に金属を被覆し、該金属被覆芯材を被覆した金属の溶融温度以上で空中で加熱する製造方法により得られる微小金属複合中空球体。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、真球度合が小さく、表面粗さ度が小さく、耐熱温度が高い微小金属複合中空球体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、微小な金属の球体を製造する方法としては、1種以上の金属塩を含む溶液を噴霧して液滴にし、該液滴を該金属塩の分解温度より高く、また酸化物を生成する場合には、該酸化物の分解温度より高く、かつ該金属塩を構成する金属の融点より低い温度で加熱することを特徴とする噴霧熱分解製造方法が提案されている(特開平8-170112)。

40

【0003】

また、金属の中空球体の製造方法としては、金属板を塑性変形することにより金属の中空球体を形成する方法が提案されている(特開平8-66731)。

【0004】

また、芯材に球状の高分子有機物を用い、その表面に金属を被覆し、加熱することにより芯材の高分子有機物を分解し、ガス化し、金属の中空球体を形成する方法が提案されている(特開平6-7670)。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような金属のみで構成される微小な金属の中空体ではなく、無機物の天

50

然ガラスからなる焼成発泡体を芯材とし、該芯材に金属を被覆してなる、真球度合が小さく、表面粗さ度が小さく、耐熱温度が高い新規な微小金属複合中空球体およびその製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明の微小金属複合中空球体は、無機物の天然ガラスからなる焼成発泡体を芯材とし、該芯材に金属を単層もしくは多層に被覆してなる、真球度合が小さく、表面粗さ度が小さく、耐熱温度が高い中空の球状微粒子である。

【0007】

その真球度合は、0.5～5%、好ましくは1～2%であり、その表面粗さ度は、0.001～0.2%、好ましくは0.01～0.1%である。 10

【0008】

また、その粒径は、100～2000 $\mu\text{m}$ 、好ましくは100～1000 $\mu\text{m}$ であり、金属の被覆厚は、粒径の1～40%でかつ5 $\mu\text{m}$ 以上、好ましくは2～20%でかつ5 $\mu\text{m}$ 以上である。

【0009】

さらに被覆する金属の主成分は、ニッケル、鉄、銀、銅、金、パラジウム、アルミニウム、好ましくはニッケル、銀、銅、金、アルミニウム、さらに好ましくはニッケル、銅である。

【0010】

耐熱温度は、被覆する金属の溶融温度未満である。 20

【0011】

本発明の微小金属複合中空球体は、無機物の天然ガラスからなる焼成発泡体の芯材に金属を被覆し、該金属被覆芯材を芯材の軟化温度以上、被覆した金属の溶融温度未満で加熱し、球状に形成し、さらに被覆した金属の溶融温度以上で空中で加熱する2段階加熱によって製造する。また、別の方法として、芯材に金属を被覆し、該金属被覆芯材を被覆した金属の溶融温度以上で空中で加熱する1段階加熱によって製造する方法であってもよい。また、上記の製造方法により得られるすべての製造物も含まれる。

【0012】

本発明の微小金属複合中空球体は、無機物の天然ガラスからなる焼成発泡体を芯材とし、該芯材に金属を被覆してなる中空の球状微粒子である。芯材は、無機物の天然ガラスを原料とし、これを加熱し、発泡させた焼成発泡体である。前記芯材の原料となる天然ガラスは、火山噴出物が堆積したものであり、塊状のものや、粒状のものがある。塊状のものは松脂岩、黒曜岩、真珠岩などがあり、粉碎することで芯材の原料になる。また粒状のものはシラスがあり、そのまま芯材の原料となる。さらにこの粒状のシラスを粉碎したのも芯材の原料となる。 30

【0013】

焼成発泡体は、上記原料を加熱し、発泡させたもので、パーライト、シラスバルーン、微粒シラスバルーンなどがある。パーライトは、前記塊状のものを粉碎し、加熱し、発泡させたものである。シラスバルーンは、前記粒状のシラスを加熱し、発泡させたものである。微粒シラスバルーンは、前記粒状のシラスを粉碎し、加熱し、発泡させたもののうち、特に20 $\mu\text{m}$ 以下の粒径のものである。 40

【0014】

焼成発泡体は、流動層式加熱炉や電気炉を用いて、芯材の原料を高温で加熱し発泡させて製造する。ただし、これらの方法に限定されるものではない。流動層式加熱炉とは、特許第849394号または特許第3028474号に開示してあるような流動焼成炉のことである。砂またはセラミックスボールを流動媒体として、原料を流動化ガスに同伴させて流動層底部のガス分散板を通して供給し、製品は排ガス中からサイクロンにより分離回収する。焼成に必要な熱量は、流動化ガスである空気に燃料ガスを混合して流動層に吹き込み、流動層内で燃焼する内燃方式によって供給する。 50

## 【 0 0 1 5 】

特に発明者らは、原料に粒状のシラスまたは粒状のシラスを粉砕したものを用い、これを加熱し、発泡させたシラスパルーンまたは微粒シラスパルーンの製造に関して特許を有しており、この方法で芯材を容易に製造することができる(特許第2562788号、特許第3028474号)。

## 【 0 0 1 6 】

金属被覆芯材とは、芯材に金属を被覆したものをいう。

## 【 0 0 1 7 】

真球度合とは、次のような方法により真球度を測定し、これと粒子直径との比とする。初めに、真球度の測定は、J I S B 1 5 0 1 に玉軸受用鋼球の測定方法として規定されている。これによると真球度は、測定する鋼球1個を真円度測定器で互いに90°をなす2又は3赤道平面上の鋼球表面の輪郭を測定し、それぞれの最小外接円から鋼球表面までの半径方向の距離の最大の値として求めるとある。また、その鋼球の大きさが0.3mm以上のものについて規定してある。

10

## 【 0 0 1 8 】

本発明の微小金属複合中空球体は微小で、0.3mm未満のものもあるため、上記のJ I S に準拠した次の方法で真球度を測定した。電子顕微鏡により粒子画像を得て、1赤道平面についてのみ、その真円度を画像処理により測定し、真球度の値とした。そして、これと粒子直径との比を真球度合とした。ここで真円度とは、被測定物の輪郭を、その被測定物の重心を中心とした二つの幾何学的円で挟んだとき、同心二円の間隔が最小となる場合の二円の半径差で表す。

20

## 【 0 0 1 9 】

具体的には、まず微小金属複合中空球体のデジタル画像を、電界放射走査電子顕微鏡(日本電子(株)製 J S M - 6 3 3 0 F)を用いて、一つの点が256階調以上の分解能で得る。また、前記デジタル画像に表示される粒子画像は、少なくともその直径が500個以上の点で表示されるような解像度で得る。

## 【 0 0 2 0 】

次にS o b e lのエッジ検出法を用いて、画像の階調が著しく変化する粒子画像と背景との境界、すなわち輪郭線を強調する。S o b e lのエッジ検出法は、ある任意の点と、この点の縦横の走査方向に隣接する2点との階調差をそれぞれ2乗し、その2つの解の和をとり、その平方根を前記任意の点の新しい階調とするものである。任意の点の階調を $d(i, j)$ 、これに縦横の走査方向に隣接する2点の階調を $d(i+1, j)$ と $d(i, j+1)$ としたとき、前記任意の点の新しい階調 $D(i, j)$ は数1により求める。

30

## 【 0 0 2 1 】

【数1】

$$D(i, j) = ((d(i, j) - d(i+1, j))^2 + (d(i, j) - d(i, j+1))^2)^{1/2}$$

40

(i:デジタル画像のX座標、j:デジタル画像のY座標)

## 【 0 0 2 2 】

次に2値化して粒子画像の輪郭線を得る。ここで、明らかに輪郭線を構成する点でないものは削除する。次に得られた輪郭線に囲まれている領域の重心を求める。この重心と、円の外周を構成する各点との距離を測定する。得られた距離で最長のものを、前記同心2円の外側の円の半径 $R_{max}$ とする。また、最短のものを、前記同心2円の内側の円の半径 $R_{min}$ とする。真球度合は数2により求める。

## 【 0 0 2 3 】

【数2】

$$\text{真球度合} = ((R_{\max} - R_{\min}) / (2 \times R_{\max})) \times 100 \text{ (単位: \%)}$$

真球のものは、その真球度合が 0 % となる。

【 0 0 2 4 】

表面粗さ度とは、次のような方法により J I S B 0 6 0 1 に規定されている算術平均粗さ  $R_a$  を測定し、これと粒子直径との比とする。算術平均粗さ  $R_a$  は、基準面に対する高さの凹凸の度合いを表すものである。

10

【 0 0 2 5 】

算術平均粗さ  $R_a$  を、光波干渉を利用した表面構造解析顕微鏡 (z y g o 製 N e w V i e w 5 0 3 2、ソフトウェア: MetroPro バージョン 7.3.4) を用いて測定する。基準面は、例えば本発明の微小金属複合中空球体の場合、これの高周波成分である表面粗さ成分を除去した球体の曲面となる。使用する表面構造解析顕微鏡では、特に設定しない限り、基準面は被測定物を設置するステージと平行で、かつ被測定物と少なくとも一部分が重なる平面に設定されている。このため、基準面を球体表面の曲面に変更する必要がある。これを実現するために、表面構造解析顕微鏡の "Removed" というパラメータを "Sphere" に設定する。

【 0 0 2 6 】

20

表面構造解析顕微鏡のシステムの倍率は 1 0 0 0 倍である。平面の X 軸と Y 軸の分解能は、それぞれ 0 . 6 4  $\mu\text{m}$  である。また垂直軸方向の分解能は 0 . 1 n m である。測定範囲は、微小金属複合中空球体を設置したときに、高さが一番高い所を中心とした半径 2 0  $\mu\text{m}$  の円の内部とする。表面粗さ度は、算術平均粗さを  $R_a$  (単位:  $\mu\text{m}$ )、微小金属複合中空球体の半径を  $r$  (単位:  $\mu\text{m}$ ) で表したとき、数 3 により求める。

【 0 0 2 7 】

【 数 3 】

$$\text{表面粗さ度} = ((R_a) / (2 \times r)) \times 100 \text{ (単位: \%)}$$

30

【 0 0 2 8 】

耐熱温度とは、被覆した金属の熔融温度未満であり、微小金属複合中空球体を加熱したときに、中空であることが保持される上限の温度である。好ましくは、芯材が熔融する温度未満であり、さらに好ましくは芯材が軟化する温度未満である。

【 0 0 2 9 】

無機物の天然ガラスからなる芯材の熔融温度は、1 2 0 0 ~ 1 3 0 0 である。また、その軟化温度は 9 0 0 ~ 1 0 0 0 である。

【 0 0 3 0 】

微小金属複合中空球体の製造工程フローチャートは、図 1 に示す A 法、B 法がある。先ず A 法について説明する。

40

【 0 0 3 1 】

原料 a - 1 は、無機物の天然ガラスである。この天然ガラスは、火山噴出物が堆積したもので、塊状のものや、粒状のものがある。塊状のものは、松脂岩、黒曜岩、真珠岩などがあり、粉碎することで原料 a - 1 となる。また粒状のものは、シラスがあり、そのまま原料 a - 1 となる。さらにこの粒状のシラスを粉碎したのも原料 a - 1 となる。前記原料 a - 1 を、ふるいを用いて所望の粒径に選別する。

【 0 0 3 2 】

加熱工程 1 は、原料 a - 1 を加熱し、原料 a - 1 に含有される水分をガス化し、発泡させて、芯材 a - 2 を得るものである。例えば、発明者らが有する特許 (特許第 2 5 6 2 7 8

50

8号、特許第3028474号)に記載の方法を用いる。これは、流動層式加熱炉を用い、原料a-1を900～1200で加熱し、芯材a-2を製造するものである。

【0033】

芯材a-2に被覆する金属は、特に制限されないが、具体的にはニッケル、鉄、銀、銅、金、パラジウム、アルミニウムから選ばれた少なくとも1つからなる金属または合金など、取り扱いの容易な金属を用いる。また、これらの金属または合金の酸化物、水素化物、窒化物などでもよい。

【0034】

芯材a-2に金属を被覆する方法は、真空下で金属を被覆するPVD法またはCVD法あるいはドライブレンドングマイクロカプセル化法あるいは無電界メッキ法があげられる。例えば、無電界メッキ法により、ニッケルとリンの合金を被膜する場合は、以下のよう  
10

【0035】

先ず少量の3-アミノプロピルトリエトキシシランをエタノールに溶解させた溶液を、芯材a-2に添加し攪拌する。これを濾過した後、付着している溶液を除去するため、エタノールで洗浄する。その後、凝集を避けるため、エタノールを添加し、そのまま110で一昼夜乾燥する。

【0036】

次に塩化パラジウムと塩酸を蒸留水に溶解させた溶液を、上記処理を施した芯材a-2に添加し、攪拌する。これを濾過した後、付着している溶液を除去するため、蒸留水で洗浄する。さらに、次亜リン酸ナトリウムを蒸留水に溶解させた溶液を添加し、攪拌し、濾過し、洗浄する。  
20

【0037】

上記処理を施した芯材a-2を、メッキ浴に投入する。このメッキ浴は、リンゴ酸、コハク酸、硫酸ニッケル6水塩および水酸化ナトリウムを蒸留水に溶解した溶液で、常に任意の温度に制御している。芯材a-2を投入したメッキ浴を攪拌しながら、還元剤を定量ポンプで供給する。還元剤は、次亜リン酸ナトリウムを蒸留水に溶解した溶液である。メッキ処理中は、pH調整液を添加して、設定したpHに制御する。pH調整液は、水酸化ナトリウムを蒸留水に溶解させた溶液である。pHの値が変化しなくなるまで反応させた後、濾過して金属被覆芯材a-3を得る。これを蒸留水で洗浄した後、エタノールを添加し、そのまま一昼夜乾燥する。  
30

【0038】

ここで被覆する金属の厚さは、例えば、上記の無電界メッキの場合は、金属被覆工程における芯材a-2の投入量や、メッキ浴濃度で制御する。例えば、投入量で制御する場合は、あらかじめ芯材a-2を一定量投入した場合の被覆した金属の厚さを把握しておく。芯材a-2の投入量が倍になると、芯材a-2の一粒に被覆される金属の量は、約半分になる。このことより、芯材a-2の粒径を考慮すれば、被覆する金属の厚さを制御できる。

【0039】

さらに、上記の金属被覆工程を、異なる金属種で複数回行うことにより、複数金属の多層構造を構築することが可能である。  
40

【0040】

加熱工程2は、金属被覆芯材a-3を、加熱することにより、内部の気体に膨張力を発生させ、球状に形成し、金属被覆球体a-4を得るものである。加熱する方法として、流動層式加熱炉や電気炉などを用いる方法がある。また、金属被覆芯材a-3は、脱落のおそれがない物の上に置く方法や、空間を落下させる方法や、空間を横方向に移動させる方法などにより加熱する。例えば、縦型の電気炉を用いて空間を落下させ、加熱する方法の概念図を図2に示し以下に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0041】

先ず記録用熱電対44を、炉本体43が最も高温になる高温域50に設置する。設置した記録用熱電対44が所望の温度になるように、加熱器46の温度を制御用熱電対45によ  
50

り制御する。その後、記録用熱電対 4 4 を内壁近傍に移動し設置する。この場所で高温域 5 0 の温度変化を監視し、一定になるように加熱器 4 6 の温度を制御用熱電対 4 5 によって制御する。上記の温度制御により、高温域 5 0 の温度を芯材の軟化温度以上、被覆した金属の熔融温度未満に設定する。

【 0 0 4 2 】

次にガス供給路 4 7 から不活性ガスを供給して、炉内を不活性雰囲気置換する。供給するガスは、アルゴンガス、窒素ガスなどである。供給するガスは、外部からの酸素が入り込まない程度の流量で供給する。供給するガスは、特に限定されないが、常温で供給する。このため、炉本体 4 3 のガス供給路 4 7 近傍は低温域 5 1 となる。供給したガスは、ガス排出路 4 9 から排出する。

10

【 0 0 4 3 】

前記金属被覆工程で得られた金属被覆芯材 a - 3 を、原料投入ホッパー 4 1 に投入する。スクリーフィーダ 4 2 から金属被覆芯材 a - 3 を炉本体 4 3 の上部から高温域 5 0 の温度が変化しない程度で定量的に供給する。炉本体 4 3 に投入した金属被覆芯材 a - 3 は、炉本体 4 3 の高温域 5 0 を通過する際に加熱される。このため金属被覆芯材 a - 3 の内部に存在する気体に、膨張力が発生する。この膨張力は、被覆した金属を塑性変形させ、球状に形成する。この作用は、芯材の外殻が軟化して、内部の膨張力を、被覆した金属にほぼ均等に分散させることによるものである。被覆した金属は熔融しないため、表面はそれほど滑らかにはならない。上記の加熱により形成された金属被覆球体 a - 4 は、炉内を落下し、低温域 5 1 で冷却され、製品回収ホッパー 4 8 に落下して回収される。

20

【 0 0 4 4 】

加熱工程 3 は、金属被覆球体 a - 4 を、再度加熱することにより、内部の気体に膨張力を発生させ、真球状に形成するとともに、被覆した金属のすべて、あるいは被覆した金属の表面の熔融により、表面を滑らかに形成し、微小金属複合中空球体 a - 5 を得るものである。

【 0 0 4 5 】

加熱する方法として、加熱工程 2 と同様に流動層式加熱炉や電気炉などを用いる方法がある。また、金属被覆球体 a - 4 は、空間を落下させる方法や、空間を横方向に移動させる方法などにより加熱する。例えば、縦型の電気炉を用いて空間を落下させ、加熱する方法の概念図を図 2 に示し以下に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【 0 0 4 6 】

先ず記録用熱電対 4 4 を、炉本体 4 3 が最も高温になる高温域 5 0 に設置する。設置した記録用熱電対 4 4 が所望の温度になるように、加熱器 4 6 の温度を制御用熱電対 4 5 により制御する。その後、記録用熱電対 4 4 を内壁近傍に移動し設置する。この場所で高温域 5 0 の温度変化を監視し、一定になるように加熱器 4 6 の温度を制御用熱電対 4 5 によって制御する。上記の温度制御により、高温域 5 0 の温度を被覆した金属の熔融温度以上に設定する。

【 0 0 4 7 】

次にガス供給路 4 7 から不活性ガスを供給して、炉内を不活性雰囲気置換する。供給するガスは、アルゴンガス、窒素ガスなどである。供給するガスは、外部からの酸素が入り込まない程度の流量で供給する。供給するガスは、特に限定されないが、常温で供給する。このため、炉本体 4 3 のガス供給路 4 7 近傍は低温域 5 1 となる。供給したガスは、ガス排出路 4 9 から排出する。

40

【 0 0 4 8 】

加熱工程 2 で得られた金属被覆球体 a - 4 を、原料投入ホッパー 4 1 に投入する。スクリーフィーダ 4 2 から金属被覆球体 a - 4 を炉本体 4 3 の上部から定量的に供給する。このとき、炉内で金属被覆球体 a - 4 同士の接触ができるだけ起こらない程度の速度で供給する。炉本体 4 3 に投入された金属被覆球体 a - 4 は、炉本体 4 3 の高温域 5 0 を通過する際に加熱される。このため金属被覆球体 a - 4 の内部に存在する気体に、加熱工程 2 で発生する以上の膨張力が発生する。この膨張力は、被覆した金属を更に塑性変形させ、真

50

球状に形成する。この作用は、芯材の外殻が軟化して、芯材の内部の強い膨張力を、被覆した金属にほぼ均等に分散させることによるものである。また同時に、被覆した金属のすべて、あるいは被覆した金属の表面が溶融し、表面を滑らかに形成する。加熱された金属被覆球体 a - 4 は、炉内を落下し、炉の内壁に接触する前に低温域 5 1 で冷却され凝固し微小金属複合中空球体 a - 5 となる。微小金属複合中空球体 a - 5 は、さらに落下し、製品回収ホッパー 4 8 にて回収される。

#### 【 0 0 4 9 】

次に B 法について説明する。金属被覆芯材 b - 3 を製造するところまでは、A 法と同じである。加熱工程 4 は、金属被覆芯材 b - 3 を加熱することにより、内部の気体に膨張力を発生させ、真球状に形成させるとともに、被覆した金属のすべて、あるいは被覆した金属の表面を溶融し、表面を滑らかに形成し、微小金属複合中空球体 b - 4 を得るものである。

10

#### 【 0 0 5 0 】

加熱する方法として、加熱工程 2、3 と同様に流動層式加熱炉や電気炉などを用いる方法がある。また、金属被覆芯材 b - 3 は、空間を落下させる方法や、空間を横方向に移動させる方法などにより加熱する。例えば、縦型の電気炉を用いて空間を落下させ、加熱する方法の概念図を図 2 に示し以下に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【 0 0 5 1 】

まず記録用熱電対 4 4 を、炉本体 4 3 が最も高温になる高温域 5 0 に設置する。設置した記録用熱電対 4 4 が所望の温度になるように、加熱器 4 6 の温度を制御用熱電対 4 5 により制御する。その後、記録用熱電対 4 4 を内壁近傍に移動し設置する。この場所で高温域 5 0 の温度変化を監視し、一定になるように加熱器 4 6 の温度を制御用熱電対 4 5 によって制御する。上記の温度制御により、高温域 5 0 の温度を被覆した金属の溶融温度以上に設定する。

20

#### 【 0 0 5 2 】

次にガス供給路 4 7 から不活性ガスを供給して、炉内を不活性雰囲気置換する。供給するガスは、アルゴンガス、窒素ガスなどである。供給するガスは、外部からの酸素が入り込まない程度の流量で供給する。供給するガスは、特に限定されないが、常温で供給する。このため、炉本体 4 3 のガス供給路 4 7 近傍は低温域 5 1 となる。供給したガスは、ガス排出路 4 9 から排出する。

30

#### 【 0 0 5 3 】

金属被覆芯材 b - 3 を、原料投入ホッパー 4 1 に投入する。スクリューフイーダ 4 2 から金属被覆芯材 b - 3 を炉本体 4 3 の上部から定量的に供給する。このとき、炉内で金属被覆芯材 b - 3 同士の接触ができるだけ起こらない程度の速度で供給する。炉本体 4 3 に投入された金属被覆芯材 b - 3 は、炉本体 4 3 の高温域 5 0 を通過する際に加熱される。このため金属被覆芯材 b - 3 の内部に存在する気体に大きな膨張力が発生する。この膨張力は、被覆した金属を塑性変形させ、真球状に形成する。この作用は、芯材の外殻が軟化して、芯材の内部の強い膨張力を、被覆した金属にほぼ均等に分散させることによるものである。また同時に、被覆した金属のすべて、あるいは被覆した金属の表面が溶融し、表面を滑らかに形成する。加熱された金属被覆芯材 b - 3 は、炉内を落下し、炉の内壁に接触する前に低温域 5 1 で冷却され凝固し微小金属複合中空球体 b - 5 となる。微小金属複合中空球体 b - 5 は、さらに落下し、製品回収ホッパー 4 8 にて回収される。

40

#### 【 0 0 5 4 】

##### 【 発明の実施の形態 】

##### 【 実施例 】

以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【 0 0 5 5 】

##### 実施例 1

50

原料のシラスは、清新産業（株）製のAS-60を用意した。これを、JIS Z 8801における呼び寸法が45 $\mu$ mと53 $\mu$ mのふるいを用いて選別した。得られたシラス100gを、特許第3028474号に開示の製造方法により、流動層式加熱炉を用いて1200で加熱した。得られたシラスバルーンを、水をはった容器に投入し、浮揚するもののみを回収した。得られたシラスバルーンをJIS Z 8801における呼び寸法が75 $\mu$ mと95 $\mu$ mのふるいを用いて、水をかけながら選別した。凝集を避けるために、得られたシラスバルーンにエタノール200mlを添加し、そのまま110で一昼夜乾燥した。得られたシラスバルーンの電子顕微鏡による粒子写真を図3に示す。

【0056】

#### 実施例2

実施例1で得られたシラスバルーン0.2gを用いた。まず3-アミノプロピルトリエトキシシラン1gをエタノールに溶解させて1000mlにした。この溶液20mlに、シラスバルーンを入れ、10分間攪拌した。これを濾過した後、付着している溶液を除去するため、エタノール20mlで3回濾過洗浄した。その後、凝集をさけるため、20mlのエタノールを添加し、そのまま110で一昼夜乾燥した。

【0057】

次に塩化パラジウム25mgと塩酸0.25mlを蒸留水に溶解させ1000mlにした。この溶液20mlに、前処理を施したシラスバルーンを入れ、10分間攪拌した。これを濾過した後、付着している溶液を除去するため、蒸留水50mlで3回濾過洗浄した。さらに、次亜リン酸ナトリウム2gを蒸留水20mlに溶解させた溶液に入れて10分攪拌し、濾過した。

【0058】

上記処理を施したシラスバルーンをメッキ浴に投入した。このメッキ浴は、リンゴ酸30g、コハク酸30g、硫酸ニッケル6水塩25gおよび水酸化ナトリウム37gを蒸留水に溶解して1000mlにした溶液である。メッキ浴の温度は80に制御した。シラスバルーンを投入したメッキ浴を、300rpmで攪拌した。還元剤は、次亜リン酸ナトリウム30gを蒸留水に溶解して1200mlにした溶液であり、毎分4mlでメッキ浴に供給した。メッキ処理中は、pH調整液を添加してpHの値を6に制御した。pH調整液は、水酸化ナトリウム20gを蒸留水に溶解させ1000mlにした溶液である。

【0059】

pHの値が変化しなくなるまで約7時間反応させた。反応終了後に、濾過し、蒸留水1000mlで濾過洗浄した。その後、凝集を避けるため100mlのエタノールを添加し、そのまま110で一昼夜乾燥した。回収されたニッケルとリンの合金メッキを施したシラスバルーンは、5.8gであり、被覆された金属の厚さは、平均31.0 $\mu$ mであった。真球度合は平均16.7%で、表面粗さ度は0.41%であった。得られたニッケルとリンの合金を被覆したシラスバルーンの電子顕微鏡による粒子写真を図4に示す。

【0060】

#### 実施例3

実施例2で得られた、ニッケルとリンの合金を被覆した金属被覆芯材5gを用いた。加熱する方法は、炉本体43の断面直径が5.2cmで、加熱器の長さが70cmである縦型の電気炉を用いた。また、金属被覆芯材は、空間を落下させる方法により加熱した。

【0061】

まず金属被覆芯材を、原料投入ホッパー41に投入し、スクリーフィーダ42から毎分2gで炉本体43の上部から定量的に供給した。炉本体43の高温域50は、950に設定した。また、ガス供給路47には毎時2立方メートルの流量でアルゴンガスを供給した。製品回収ホッパー48から回収された金属被覆球体は4.5gであった。回収した金属被覆球体の電子顕微鏡による粒子写真を図5に示す。被覆した金属が溶融しないため、表面はそれほど滑らかではないが、金属の塑性変形により球状に形成されていた。

【0062】

さらに、回収した金属被覆球体を、原料投入ホッパー41に再度投入し、スクリーフィー

10

20

30

40

50

ーダ42から毎分0.3gで炉本体43の上部から定量的に供給した。炉本体43の高温域50は、1200に設定した。また、ガス供給路47には、毎時2立方メートルの流量でアルゴンガスを供給した。製品回収ホッパー48から回収された微小金属複合中空球体は3.9gであった。粒径は平均154 $\mu$ mで、金属の厚さは平均24.8 $\mu$ mで粒径の16.1%であった。また、真球度合は1.21%で、表面粗さ度は0.0055%であった。得られた微小金属複合中空球体の電子顕微鏡による粒子外観写真を図6に、粒子断面写真を図7に示す。また、フィールドエミッション形オージェマイクロプローブ(日本電子(株)製 JAMP-7800)で成分を分析したところ、ニッケル：リンの組成比が、8：2(重量比)であった。

**【0063】**

## 実施例4

太平洋セメント(株)製のアサノパーライト4号を用意し、これをJIS Z 8801における呼び寸法が1.4mmと1.7mmのふるいで選別したものを芯材に用いた。これに実施例2と同様の方法で銅を28.3 $\mu$ mの厚さ被覆し、電気炉に投入する金属被覆芯材とした。加熱する方法は、実施例3と同様の電気炉を用いた。また、金属被覆芯材は、空間を落下させる方法により加熱した。

**【0064】**

先ず金属被覆芯材を、原料投入ホッパー41に投入し、スクリーフィーダ42から毎分0.3gで炉本体43の上部から定量的に供給した。炉本体43の高温域50は、1100に設定した。また、ガス供給路47には、毎時2立方メートルの流量でアルゴンガスを供給した。製品回収ホッパー48から回収された金属被覆球体の粒径は平均1774 $\mu$ mで、金属の厚さは平均23.5 $\mu$ mで粒径の1.32%であった。また、表面粗さ度は0.0013%であった。

**【0065】**

## 実施例5

フヨーライト(株)製フヨーライト1号を用意し、これをJIS Z 8801における呼び寸法が1mmと850 $\mu$ mのふるいで選別したものを芯材に用いた。これに実施例2と同様の方法で銀を29 $\mu$ mの厚さ被覆し、電気炉に投入する金属被覆芯材とした。炉本体43の高温域50を1100に設定した以外は、実施例4と同様の方法を用いて微小金属複合中空球体を得た。粒径は平均945 $\mu$ mで、金属の厚さは平均20.9 $\mu$ mで粒径の2.21%であった。また、真球度合は4.72%で、表面粗さ度は0.012%であった。

**【0066】**

## 実施例6

実施例1で得られた芯材に、実施例2と同様の方法でニッケルとリンの合金を被覆し、さらにこの表面に実施例2と同様の方法で鉄を被覆したものを、電気炉に投入する金属被覆芯材とした。炉本体43の高温域50を1600に設定した以外は、実施例4と同様の方法を用いて微小金属複合中空球体を得た。粒径は平均171 $\mu$ mで、金属の厚さは平均33.8 $\mu$ mで粒径の19.8%であった。また、真球度合は1.9%で、表面粗さ度は0.082%であった。

**【0067】**

## 実施例7

実施例1と同様の原料を粉砕したものを扱い、実施例1と同様の方法で20 $\mu$ mから25 $\mu$ mの芯材を得た。実施例2と同様の方法で金を被覆したものを扱い、電気炉に投入する金属被覆芯材とした。炉本体43の高温域50を1100に設定した以外は、実施例4と同様の方法を用いて微小金属複合中空球体を得た。粒径は平均103 $\mu$ mで、金属の厚さは平均38.3 $\mu$ mで、粒径の37.1%であった。また、真球度合は0.62%で、表面粗さ度は0.19%であった。

**【0068】**

## 実施例8

10

20

30

40

50

実施例 1 で得られた芯材に実施例 2 と同様の方法でアルミニウムを被覆したものを、電気炉に投入する金属被覆芯材とした。炉本体 4 3 の高温域 5 0 を 9 0 0 に設定した以外は、実施例 4 と同様の方法を用いて微小金属複合中空球体を得た。粒径は平均 1 5 2  $\mu$  m であった。

【 0 0 6 9 】

実施例 9

実施例 1 で得られた芯材に実施例 2 と同様の方法でパラジウムを被覆したものを、電気炉に投入する金属被覆芯材とした。炉本体 4 3 の高温域 5 0 を 1 6 0 0 に設定した以外は、実施例 4 と同様の方法を用いて微小金属複合中空球体を得た。粒径は平均 1 2 1  $\mu$  m であった。

【 0 0 7 0 】

実施例 1 0

実施例 3 で得られた微小金属複合中空球体を、窒素ガス雰囲気電気炉で 7 0 0 に加熱し、冷却後マイクロスコープで外観を観察した。その結果、加熱前の外観を保持しており、少なくとも 7 0 0 の耐熱温度を有していることを確認した。

【 0 0 7 1 】

【 発明の効果 】

本発明は、無機物の天然ガラスからなる焼成発泡体を芯材とし、該芯材に金属を被覆して、これを加熱することで、真球度合が小さく、表面粗さ度が小さく、耐熱温度が高い新規な微小金属複合中空球体およびその製造方法を提供するものである。

【 0 0 7 2 】

芯材の原料となる無機物の天然ガラスは、自然界に豊富に存在する。例えばシラスなどは南九州に大量に賦存しており、安価に入手できる。また発明者らは、これを発泡させて芯材を製造する技術を有しており、芯材の大量生産が可能である。またこの芯材は、熔融温度は 1 2 0 0 ~ 1 3 0 0 で、軟化温度は 9 0 0 ~ 1 0 0 0 と耐熱性に優れている。

【 0 0 7 3 】

また金属の被覆は、PVD法またはCVD法あるいはドライブレンドリングマイクロカプセル化法あるいは無電界メッキ法などを利用することで可能になる。

本発明では、微小なものに金属の被覆が可能で、一度に大量に処理でき、表面状態も比較的滑らかに仕上がる無電界メッキが特に適している。

【 0 0 7 4 】

本発明の最大のポイントは、金属を被覆した芯材を加熱することで、真球状に、かつ表面を滑らかに形成することである。流動層式加熱炉や電気炉等を用いて加熱することで、芯材の内部に存在する気体に膨張力を発生させ、被覆した金属を塑性変形させることで真球状に形成する。この作用は、芯材の外殻が軟化して、芯材の内部の膨張力を、被覆した金属にほぼ均等に分散させることによるものである。このため、芯材の形状は特に真球状である必要はなく、芯材の選別が簡素化できる。また同時に、被覆した金属のすべて、あるいは被覆した金属の表面を熔融させ、表面を滑らかに形成するため、加熱前の金属の表面の凹凸が加熱後は小さくなる。

【 0 0 7 5 】

このように真球度合が小さく、表面粗さ度が小さく、耐熱温度が高い高付加価値で新規な微小金属複合中空球体を提供することが可能となっている。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 製造工程のフローチャートである。

【 図 2 】 粒子が上から下へ移動する加熱工程の概念図である。

【 図 3 】 シラスバルーンの、電子顕微鏡による粒子写真である。(実施例 1)

【 図 4 】 ニッケルとリンを被覆したシラスバルーンの、電子顕微鏡による粒子写真である。(実施例 2)

【 図 5 】 芯材の軟化温度以上、被覆した金属の熔融温度未満で加熱した金属被覆球体の、電子顕微鏡による粒子写真である。(実施例 3)

10

20

30

40

50

【図6】被覆した金属の溶融温度以上で加熱した微小金属複合中空球体の、電子顕微鏡による粒子外観写真である。(実施例3)

【図7】被覆した金属の溶融温度以上で加熱した微小金属複合中空球体の、電子顕微鏡による粒子断面写真である。(実施例3)

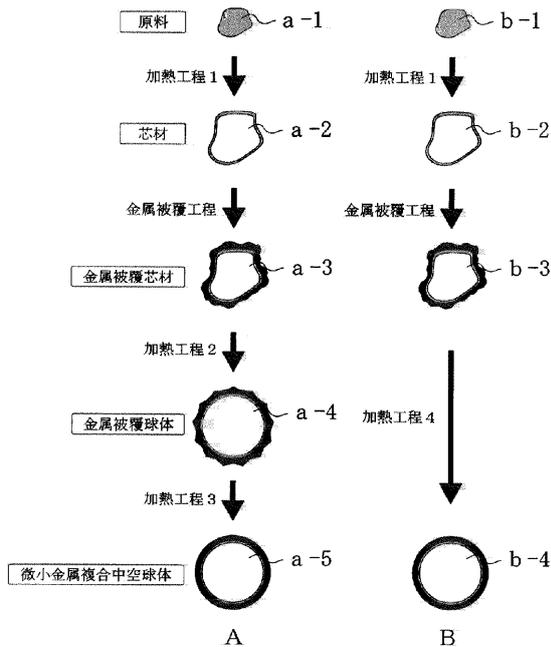
【符号の説明】

- a - 1 : 原料
- a - 2 : 芯材
- a - 3 : 金属被覆芯材
- a - 4 : 金属被覆球体
- a - 5 : 微小金属複合中空球体
- b - 1 : 原料
- b - 2 : 芯材
- b - 3 : 金属被覆芯材
- b - 4 : 微小金属複合中空球体
- 4 1 : 原料投入ホッパー
- 4 2 : スクリューフィーダー
- 4 3 : 炉本体
- 4 4 : 記録用熱電対
- 4 5 : 制御用熱電対
- 4 6 : 加熱器
- 4 7 : ガス供給路
- 4 8 : 製品回収ホッパー
- 4 9 : ガス排出路
- 5 0 : 高温域
- 5 1 : 低温域

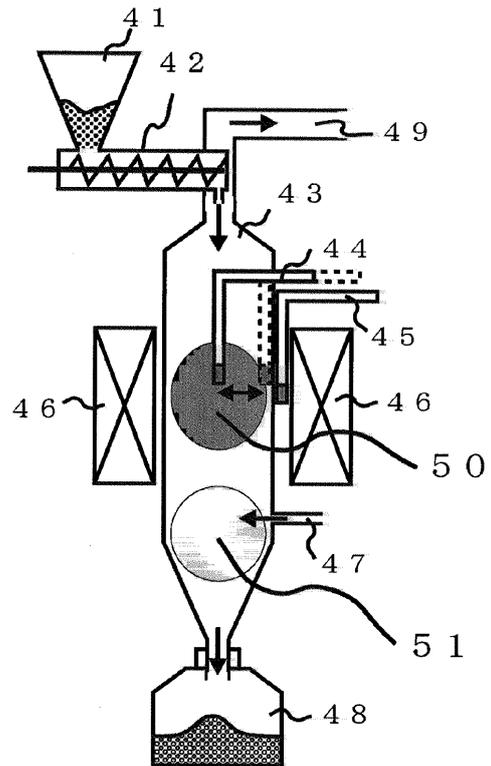
10

20

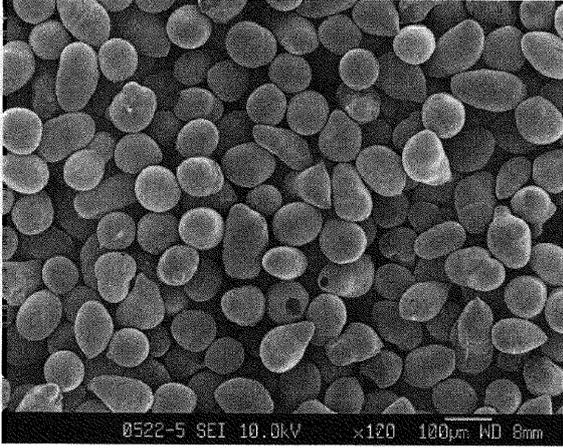
【図1】



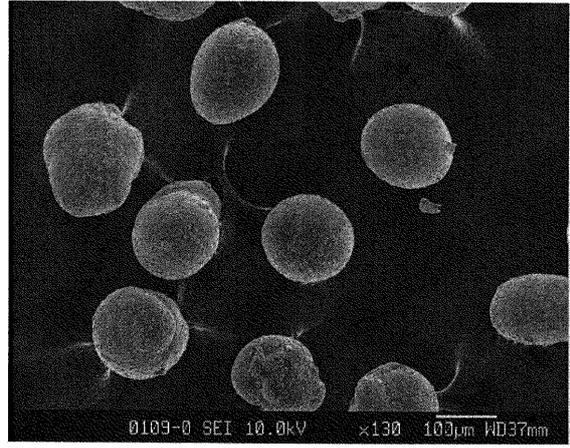
【図2】



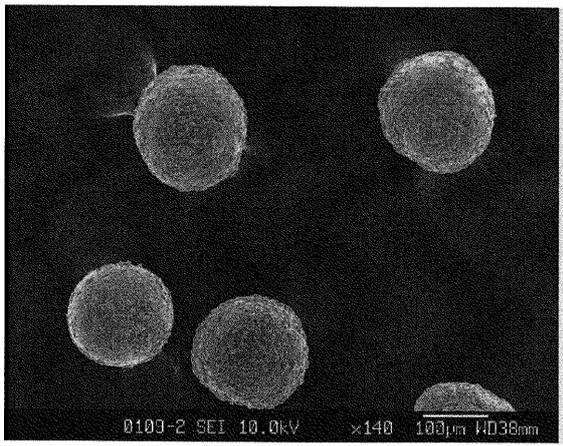
【 図 3 】



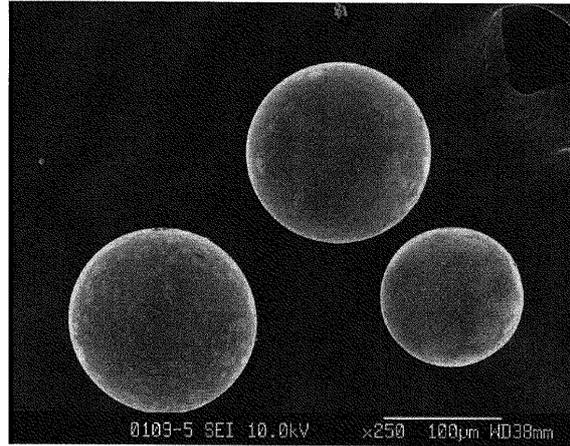
【 図 4 】



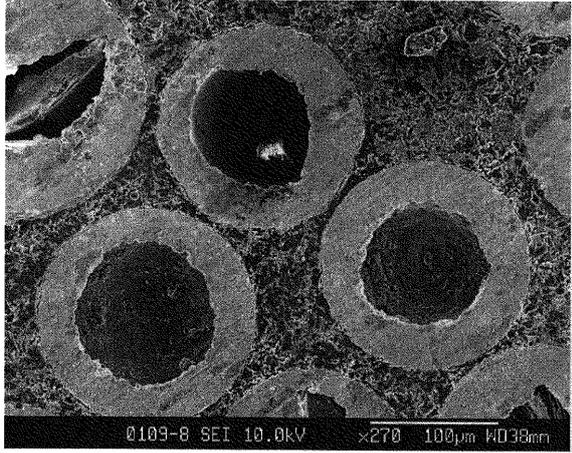
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 袖山 研一  
鹿児島県始良郡隼人町小田1 4 4 5 番地1 鹿児島県工業技術センター内
- (72)発明者 浜石 和人  
鹿児島県始良郡隼人町小田1 4 4 5 番地1 鹿児島県工業技術センター内

審査官 井上 猛

- (56)参考文献 特開2002-241801(JP,A)  
特開昭62-207875(JP,A)  
特開昭62-153146(JP,A)  
特開昭60-254514(JP,A)  
特開昭61-258868(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
B22F 1/02