

微粒バルーンに関する調査研究

九州工業技術研究所 木村邦夫
(VSI 研究会 微粒バルーン部会 部会長)

1. はじめに

最近、各社で平均粒径 50 μ m 以下の微粒バルーンの生産や開発が行われており、今後、発展が期待できる。しかしながら、今後の市場動向並びに関連産業の動向は、不透明である。

このような背景から、VSI 研究会では平成 9 年 5 月に微粒バルーン部会を発足させた。この部会は、現在、会員各社で生産あるいは開発されている平均粒径 50 μ m 以下のバルーンの分析・評価を行い、その結果を公開することによって、微粒バルーン市場の開拓、あるいは企業の新規参入を促すことを目的としてきた。この部会では、平成 9 年 7 月 4 日(九州工業技術研究所)、11 月 13 日(東京・宇部ビル)、平成 10 年 3 月 25 日(九州工業技術研究所)の 3 回の部会を開催した。

ここでは、微細中空ガラス球状体(バルーン)製造用原料として用いられている火山ガラス質堆積物の化学組成、鉱物組成、熱的性状等の物性および微粒バルーンの粒度分布、嵩密度、粒子密度、強度等の物性を測定した結果について報告する。

2. 原料(火山ガラス質堆積物)

2.1 原料試料

原料試料は、下記の 14 種類である。No.1: 三機 YTCP(三機化工建設(株)TEL0462-76-5554, サンキライト原料), No.2: 清新(清新産業(株)

TEL093-661-4635, シラス), No.3-1: 新島トジ(新島物産(株)TEL03-3648-2140, ポットミル粉碎品), No.3-2: 新島 GMP(同, Glass Mtn. Pumice Inc./ポットミル粉碎品), No.3-2: 新島 PCM(同, Pacific Custom Materials/ポットミル粉碎品), No.4: 昭鉱(昭和鉱業(株)TEL03-5350-6520, 朝山白土), No.5: 三井 P(三井金属鉱業(株)TEL03-3246-8020, 分析用粉碎品), No.6-1 ~ No.6-4: 昭化①~④(昭和化学工業(株)TEL03-3494-0491, 乾燥後粉碎品), No.7: イヂチ(イヂチ化成(株)TEL03-3816-1536), No.8: 丸中#300(丸中白土(株)TEL0245-42-2361), No.9: 美瑛 OA(美瑛白土工業(株)TEL0166-92-1654, 原料)。

2.2 化学組成

フィリップス社製 PW1400 型蛍光 X 線分析装置を用い、既知試料との対比により化学組成を算出した。送付された粉碎試料 1.8g, PX パウダー 0.2g の混合物を東洋科学産業社製 TI-100 型振動粉碎機の 10ml アルミナ容器 2 個に各々入れ、10 分間振動粉碎した。合計 4g の混合粉碎試料を内径 38mm, 厚さ 1mm, 高さ 5mm のアルミニウムリングに充填し、40MPa の圧力で乾式プレス成形して、約 2mm 厚の分析用成形体試料を得た。

原料試料の化学組成分析結果を表 1 に示す。なお、Ig.loss は、後述の熱重量分析における 200 $^{\circ}$ C 以上の加熱減量値とした。

表 1 原料試料の化学組成

No.	記号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss	Total
1	三機 YTCP	74.05	0.40	12.79	2.23	1.85	0.74	2.62	1.12	6.21	102.01
2	清新	75.21	0.31	13.98	1.98	1.20	0.65	3.06	2.38	3.00	101.77
3-1	新島トジ	77.06	0.20	12.31	1.35	0.87	0.52	3.31	1.63	1.97	99.22
3-2	新島 GMP	73.10	0.42	14.34	2.36	1.25	0.80	3.64	3.10	1.40	100.41
3-3	新島 PCM	72.29	0.16	12.57	1.18	1.83	0.79	2.45	3.48	4.84	99.59
4	昭鉱	71.92	0.29	12.38	3.66	1.53	0.75	1.86	1.65	5.99	100.03
5	三井 P	76.99	0.11	12.88	0.75	0.27	0.43	3.42	3.32	3.01	101.18
6-1	昭化①	76.81	0.10	13.50	0.72	0.33	0.44	3.54	3.19	2.75	101.38
6-2	昭化②	74.70	0.16	15.07	1.03	0.52	0.47	3.08	2.63	3.31	100.97
6-3	昭化③	73.21	0.33	13.43	2.02	1.94	1.07	2.69	2.11	4.23	101.03
6-4	昭化④	75.71	0.26	13.47	1.33	1.42	0.73	2.43	2.58	4.53	102.46
7	イヂチ	72.03	0.43	14.04	2.14	1.97	0.78	3.14	2.06	4.08	100.67
8	丸中#300	74.79	0.11	11.56	1.78	0.80	0.37	2.22	2.12	5.67	99.42
9	美瑛 OA	73.66	0.12	12.16	1.45	0.63	0.48	2.37	2.99	4.73	98.59
	平均	74.20	0.25	13.19	1.91	1.20	0.68	2.77	2.40	4.20	100.80

2.3 鉱物組成, 色調, 熱重量分析

鉱物組成は、フィリップス社製 APD-15 型 X 線回折装置を用い、粉末 X 線回折の測定を行った。送付された粉碎試料 2g を、前記振動粉碎機を用いて、30 秒間振動粉碎したのち、試料約 1.4g を内径 27mm、厚さ 2.4mm のホルダーに詰め、銅管球、電圧：30kV、電流：20mA、ステップ幅：0.05°、時間：2 秒、ds：1°、rs：1°、ss：0.3° の条件で、2θ：5～50° の間を測定した。

色調は、カラーテクノシステム社製 JC801 型色彩計を用い測定した。内径 31mm のホルダーに上記振動粉碎試料を詰め、L, a, b, 白色度(Lab と Hunter) を測定した。

熱重量測定には、真空理工社製 TGD-3000 型示差熱天秤を用いた。上記 30 秒間振動粉碎試料：180～190mg、昇温速度：20℃/min の条件で、50～1000℃間を測定した。

原料試料の鉱物組成、白色度(Lab)、総加熱減量値を表 2 に示す。なお、表中の石英欄の記入数値は 26.8° のピーク高さ(cps)、長石欄の記入数値は 27.5～28.2° 間の最大ピーク高さ、ガラス(火山ガラス)欄と他(石英、長石以外の鉱物)欄記入記号は - \pm $+$ $++$ $+++$ $++++$ $+++++$ の順に多く含まれていることを示す。また、総加熱減量値の平均は 5.31wt% である。

表 2 原料試料の鉱物組成, 白色度, 総加熱減量

No.	鉱物組成				白色度 Lab	総加熱減量 (wt%)
	石英	長石	ガラス	他		
1	-	-	+++++	-	77.87	7.50
2	277	254	++++	+	67.13	3.74
3-1	1572	608	++++	-	73.71	2.50
3-2	-	173	++++	+	76.06	1.95
3-3	687	421	++++	-	86.16	6.92
4	155	205	++++	+	80.15	7.19
5	240	245	++++	-	70.02	3.35
6-1	-	214	++++	+	57.38	3.03
6-2	-	287	++++	+	64.97	4.06
6-3	-	244	++++	+	73.28	4.87
6-4	-	193	++++	+	84.93	5.12
7	-	645	++++	±	68.66	4.95
8	-	-	++++	-	71.88	7.27
9	-	170	++++	-	77.80	5.84

3. 無機質軽量充填素材(微粒バルーン)

3.1 微粒バルーン試料

測定した試料は、下記の 24 種類である。No.1-1：Y04(三機化工建設(株)TEL0462-76-5554, サンキライト), No.1-2：PTR(同), No.1-3：

AS02(同), No.2：スーパー B(昭和化学工業(株)TEL03-3494-0491, スーパーバルーン #300), No.3-1：MSB-5011(イヂチ化成(株)TEL03-3816-1536, ウインライト), No.3-2：MSB-3011(同), No.4-1：テラバルーン(宇部マテリアルズ(株)TEL0436-23-8891), No.4-2：テラファイン(同), No.5-1：MS121((株)シラックスウ TEL0992-82-6836, シラックス), No.5-2：MS101(同), No.5-3：MS102(同), No.5-4：MS201(同), No.6：タイセツ F(美瑛白土工業(株)TEL0166-92-1654, タイセツバルーン F), No.7-1：Ver.1(鹿児島県工業技術センター TEL0995-43-5111, 試作品), No.7-2：Ver.2(同), No.8：HSC-110(東芝バロテイナーニ), No.9-1：Z-27(東海工業), No.9-2：Z-36(同), No.9-3：Z-39(同), No.10-1：B-37(住友スリーエム), No.10-2：B38(同), No.10-3：B46(同), No.10-4：S60(同), No.10-5：E22X(同)。

No.1～7 の微粒バルーンは、現在、市場に流通しているもの、試験生産されているもの、あるいは試作品等が含まれている。従って、後述の各物性は固定されたものではなく、ユーザーの要望等で変わる可能性がある。また、各企業の全ての微粒バルーンを収集したものではない。

なお、No.8～No.10 の試料はガラスバルーンであり、比較試料として用いた。

3.2 粒度分布

微粒バルーンの粒度分布は、三田村理研社製電磁振動ふるい機を用い、直径 200mm、深さ 60mm、目開き 45 μ m の JIS ふるいで湿式ふるい分けを行い、45 μ m 以上の粒子の含有割合を求めたのち、マイクロトラック粒度分析計(レーザ回折式)を用いて測定した。

3.3 密度・水中浮揚率・色調

3.3.1 嵩密度：内径約 28mm のガラス容器に高さ約 30mm の試料を注ぎ込んだときの試料重量と容積から算出される値をゆるみ嵩密度、高さ 20mm のタッピングを 200 回(0.85 秒/回)終了したときの容積から算出される値をタップ充填嵩密度とした。

3.3.2 粒子密度：粒子密度は湯浅アイオニクス社マルチピクノメーター真密度測定装置(気相置換法による圧力比較法)を用い、約 80ml の試料の粒子容積を測定した。

3.3.3 水中浮揚率：水中浮揚率は、2 種類の方法により測定した。試料約 1.5g を 100ml ビーカー

に入れ、蒸留水を約 20ml 加え攪拌後 2 時間放置したのち、遠心分離により浮揚物と沈降物を分離し、それぞれガラスフィルターでろ過、脱水、乾燥後秤量し、浮揚物含有割合を算出し、水中分散浮揚率とした。一方、試料約 1.5g を 100ml ビーカーに入れ、蒸留水を約 20ml 加え超音波洗浄機で 2 分間分散後 2 時間放置したのち、再度 2 分間超音波分散させ、その後遠心分離により浮揚物と沈降物を分離し、それぞれガラスフィルターでろ過、脱水、乾燥後秤量し、浮揚物含有割合を算出し、超音波分散浮揚率とした。

3.3.4 色調

色調は、カラーテクノシステム社製 JC801 型色彩計を用い測定した。内径 31mm のホルダーに上記振動粉碎試料を詰め、L, a, b, 白色度(Lab と Hunter) を測定した。

3.3.5 測定結果

前記 3.2 項に示した粒度分布測定で得られた平均粒径、上記の嵩密度、粒子密度、水中浮揚率および白色度を表 3 に示す。

3.4 微粒バルーンの強度

3.4.1 一軸圧縮強度：以前、内径 12mm、高さ 55mm の鉄製容器中に約 25mm の高さまで試料

(シラスバルーン) を充てんし、一軸圧縮試験機によりピストンで上下方向に加圧し、その時の負荷応力と変位(降縮量)を求めたことがある(粉体工学研究会誌 12 [9]513-518(1975))。測定結果によると、微粒ほど破壊が開始される応力値は大きくなる傾向があった。粒子範囲 44 ~ 74, 74 ~ 149, 149 ~ 210, 210 ~ 297, 297 ~ 420 μ m の各々の試料は、負荷応力 16, 11, 6.5, 4.5, 4.0kgf (負荷圧力 1.4, 0.99, 0.59, 0.41, 0.36MPa) で破壊が開始し、変位の増大に伴い破壊が進行し、負荷応力も増大していた。しかしながら、この方法では破壊開始の強度は判るが、破壊率は算出できない。そこで、新たに破壊率の測定を試みた。

圧力は 5MPa に固定した。内径 25mm のシリンダーに、試料をタップ充填(高さ約 25mm, 約 12ml) し、載荷速度 1mm/min で加圧, 5MPa になった時点(2454N) で除荷した。破壊率は、下記の仮定の下、(1) 式により算出した。

①試料は、発泡体、未発泡体の混合物ではなく、一定密度の粒子で構成されている。

②加圧後、破壊された粒子の密度は、全て原料ガラスの密度 (2.35g/cm³) になる。

$$Sc=100-(1/Dpa-1/Dp)/(1/2.35-1/Dp) \times 100 \quad --(1)$$

表 3 平均粒径, 上記の嵩密度, 粒子密度, 水中浮揚率および白色度

No.	記号	平均粒径 (μ m)	水浮揚率 (wt%)		粒子密度 (g/cm ³)	嵩密度(g/cm ³)		白色度	
			水中分散	超音波分散		ゆるみ	タップ	Lab	Hunter
1-1	Y04	23.0	38	20	1.11	0.28	0.40	78.5	53.8
1-2	PTR	24.2	43	29	1.02	0.29	0.38	79.2	55.6
1-3	AS02	37.8	54	20	0.80	0.13	0.16	72.4	43.9
2	スーパ- B	29.0	5	2	1.90	0.33	0.49	79.4	55.8
3-1	MSB-5011	50.0	59	24	0.81	0.16	0.21	75.2	48.5
3-2	MSB-3011	31.0	53	28	0.94	0.22	0.29	74.2	47.0
4-1	テラバルーン	20.3	22	12	1.28	0.27	0.37	73.9	45.8
4-2	テラファイブ	16.1	100	99	0.66	0.25	0.32	85.7	68.7
5-1	MS121	14.0	19	9	1.37	0.17	0.26	83.8	64.0
5-2	MS101	19.3	17	5	1.48	0.16	0.24	82.8	62.0
5-3	MS102	27.7	94	64	0.81	0.12	0.17	83.3	62.9
5-4	MS201	18.6	16	4	1.44	0.17	0.27	82.5	61.7
6	タイセツ F	22.4	23	14	1.31	0.28	0.42	79.2	55.5
7-1	Ver.1	12.2	21	14	1.21	0.11	0.18	88.3	73.7
7-2	Ver.2	12.4	22	13	1.16	0.12	0.18	88.8	74.7
8	HSC-110	11.9	28	26	1.16	0.45	0.60	95.5	90.6
9-1	Z-27	34.1	86	76	0.28	0.12	0.15	93.2	85.1
9-2	Z-36	32.2	82	72	0.31	0.16	0.18	93.2	85.3
9-3	Z-39	36.6	82	77	0.34	0.17	0.20	92.7	84.0
10-1	B37/2000	28.2	84	81	0.34	0.16	0.19	96.9	94.0
10-2	B38/4000	36.2	83	80	0.36	0.16	0.20	96.6	93.2
10-3	B46/4000	30.2	67	63	0.50	0.28	0.35	94.6	88.9
10-4	S60/10000	28.9	71	70	0.61	0.28	0.36	94.3	88.5
10-5	E22/400	28.3	85	54	0.20	0.08	0.10	97.0	93.7

ここで、 S_c は非破壊率 (wt%)、 D_p は試料の粒子密度 (g/cm³)、 D_{pa} は加圧後の試料の粒子密度 (g/cm³)。

3.4.2 静水圧強度：シラスバルーンのVSI研究会規格に記載の静水圧浮揚率の測定法に従い 8MPaの静水圧を付加した後、ろ過、脱水、乾燥させた。乾燥後の粒子の密度を測定し、上記(1)式により、非破壊率を算出した。

3.4.3 測定結果：測定結果を表4に示す。なお、表中に示した指数は、非破壊率を加圧前の粒子密度で除した値である。一般に、粒子密度が小さい粒子は強度が弱い。軽くて強いバルーンは、この指数が大きくなる傾向を示す。

3.5 形状

同一倍率で走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察した。観察結果は紙面の都合で割愛する。

3.6 耐熱温度

東洋科学産業社製 TI-100 型振動粉碎機を使用して、試料 2g を 10ml アルミナ容器中で 30 秒間粉碎した試料約 0.5g を内径 10mm のステンレス

鋼製円筒中に入れ、圧力 250MPa で 1 分間保持して直径 10mm、高さ約 3mm の成形体を作成した。この成形体の熱膨張収縮を測定した。成形試料は、アルミナ台とアルミナ棒への融着を防止するため、外径 13mm、厚さ 0.03mm の白金箔挟んだ。

10%収縮温度を表4の右列に示した。なお、微粒バルーンの平均値は 1034 °C、比較試料のガラスバルーンの平均値は 714 °Cである。

4. おわりに

現在、VSI (火山珪酸塩工業) 研究会会員各社で生産あるいは開発されている平均粒径 50 μ m 以下の微粒バルーンの市場開拓、あるいは企業の新規参入を促すことを目的として、微細中空ガラス球状体 (バルーン) 製造用原料として用いられる火山ガラス質堆積物の化学組成、鉱物組成、熱的性状等の物性測定結果および微粒バルーンの粒度分布、嵩密度、粒子密度、強度等の物性測定結果等についてまとめた。カタログ、サンプル等の問い合わせは、各企業の連絡先をお願いする。

表4 微粒バルーンの強度 10%収縮温度

No.	記号	加圧前 粒子密度 (g/cm ³)	5MPa 一軸圧縮			8MPa 静水圧加圧			収縮温度 10% (°C)
			粒子密度 (g/cm ³)	非破壊率 (wt%)	指数	粒子密度 (g/cm ³)	非破壊率 (wt%)	指数	
1-1	Y04	1.11	1.30	72.3	65	1.24	80.1	72	998
1-2	PTR	1.02	1.29	63.0	62	1.11	85.7	84	-
1-3	AS02	0.80	2.03	8.1	10	1.42	33.8	42	1078
2	スーパ- B	1.90	2.07	57.1	30	1.92	94.6	50	1054
3-1	MSB-5011	0.81	1.37	37.6	46	1.38	37.0	46	-
3-2	MSB-3011	0.94	1.37	47.7	51	1.19	65.0	69	978
4-1	テラハ-バルーン	1.28	1.63	52.8	41	1.41	79.8	62	1072
4-2	テラファイブ	0.66	0.81	74.2	112	0.67	97.9	148	1058
5-1	MS121	1.37	1.66	58.1	42	1.50	79.2	58	-
5-2	MS101	1.48	1.94	36.0	24	1.77	55.7	38	-
5-3	MS102	0.81	1.67	21.4	26	1.22	48.7	60	-
5-4	MS201	1.44	1.75	54.3	38	1.59	75.6	53	-
6	タイセツ F	1.31	1.55	65.0	50	1.34	94.9	72	1028
7-1	Ver.1	1.21	1.63	46.9	39	1.26	91.8	76	-
7-2	Ver.2	1.16	1.54	51.3	44	1.17	98.3	85	1004
8	HSC-110	1.16	1.19	95.0	82	1.17	98.3	85	714
9-1	Z-27	0.28	1.07	16.2	58	0.44	58.7	210	762
9-2	Z-36	0.31	1.14	16.1	52	0.35	86.8	280	
9-3	Z-39	0.34	0.95	24.9	73	0.36	93.5	275	766
10-1	B37/2000	0.34	0.90	27.2	80	0.35	97.3	288	674
10-2	B38/4000	0.36	0.79	35.7	100	0.39	91.5	255	652
10-3	B46/4000	0.50	0.94	40.8	82	0.50	99.7	200	670
10-4	S60/10000	0.61	0.63	96.8	158	0.61	99.8	163	630
10-5	E22/400	0.20	1.20	8.7	45	0.53	31.5	161	672