

玻璃微珠专集

建筑材料科学研究院技术情报室

一九八五年一月

目 录

(一) 译文

页次

1、玻璃微珠的制造方法		4
2、高折射率玻璃珠(一)	冯勇译郑英焕等校	8
3、高折射率玻璃珠(二)	安时天译 常启宗校	14
4、制取高折射率玻璃微珠的成份和方法	冯勇译 郑英焕等校	22
5、玻璃微珠的生产和应用	郝德性译	27
6、空心玻璃球的制造方法	杨桂英译 郑英焕校	35
7、空心玻璃微珠的应用	冯勇译 钱均校	40
8、空心微珠的制造及应用技术动向	冯勇译 钱均校	47
9、交通标志用玻璃微珠的制造方法		59
	安时天译 郝德性 常启宗校	
10、回归反射用高折射率玻璃微珠	安时天译 常启宗校	63
11、着色玻璃微珠及其制法	冯勇译 钱均校	70
12、新型黑色玻璃微珠制品	郑青译 张平安校	80
13、用浮石作原料的玻璃微珠	冯勇译 钱均校	88
14、一般折射率玻璃微珠的成份	王海凤译 常启宗校	111
15、玻璃微珠的应用技术	钱耀忠 王郁波译 李显佑校	123

(二) 文摘

1、高折射率玻璃微珠(一)	150
2、具有急软化温度范围的耐磨玻璃微珠	150
3、高折射率 2·1—2·2 玻璃微珠(二)	150
4、高折射率玻璃微珠(三)	151
5、制造耐风化、抗析晶、浅颜色、折射率为 2·1	151

的玻璃微珠用的玻璃

	页次
6、高折射率玻璃微珠(四)	151
7、制造高折射率玻璃微珠的成份和方法	151
8、高折射率玻璃微珠(五)	152
9、高折射率玻璃微珠(六)	152
10、用于制造高折射率玻璃微珠的成份	153
11、提高玻璃微珠的折射率(一)	153
12、适用于做玻璃微珠的高折射率玻璃	153
13、高折射率玻璃微珠的制造	153
14、提高玻璃微珠的折射率(二)	154
15、高折射率玻璃微珠(七)	154
16、制造玻璃微珠用的高折射率玻璃	155
17、塑料中掺入空心玻璃微珠	155
(三) 题录	156

序 言

玻 璃 微 珠

(一) 玻璃微珠 (Glass beads) 又叫玻璃细珠, 直径小的几微米, 大的几毫米, 有实心的和空心的两种, 颜色又分有色和无色的两种。

制造各种玻璃微珠的成份可根据用途来确定, 大概包括以下成份。

TiO_2 、 BaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 CaO 、 Cr_2O_3 、
 MnO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 CoO 、 V_2O_5 、 FeO 、
 NiO 、 CuO 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 $\text{BaO} + \text{PbO}$ 、
 SrO 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Na_2O 、
 K_2O 、 Li_2O 、 WO_3 、 Nb_2O_5

由于各种成份的含量不同, 所制得的微珠具有各种不同的性能, 不同的折射率与不同的用途。

其制造方法大致有下面三种:

(1) 粉末法, 将一定大小颗粒的玻璃粉末, 送入高温炉, 与上升的热气流相遇, 使玻璃粉末迅速熔融, 因表面张力而形成圆形微珠。

(2) 熔液法, 将玻璃配合料熔化成玻璃液, 用高速气流喷吹, 玻璃液滴由于表面张力而形成微珠。

(3) 煅烧法, 一定颗粒的玻璃粉末料与石墨碳粉等混合, 加热到熔融状态而形成玻璃微珠。

玻璃微珠的特征:

(1) 光洁度好; (2) 光的反射率高, 具有定向反射性; (3) 抗冲击强度高, 它可用作为金属工件的研磨介质, 喷丸及清洁处理, 交通安

全标志、交通导向装置、化工填料、反射屏幕及日用装饰等。

(二)空心玻璃微珠(hollow glass beads)

空心玻璃微珠即直径为几十微米到几毫米的微细空心玻璃珠。用玻璃颗粒与发气剂相混合，于高温炉中发泡，制成微细颗粒，送入立式高温炉中与上升热气流相遇，有空气的颗粒表面熔融，内部气体膨胀，而形成空心微粒。其特点是：轻质高强，导热系数低。可作轻质隔热保温材料，用于宇航、潜水技术等方面，也可用来清除海面油类污染等。

(三)高折射率玻璃微珠(high-refractive glass beads)。

高折射率玻璃微珠为折射率在 $1.90-2.10$ 之间的玻璃微珠。反射率较一般玻璃微珠高三倍左右。掺入油漆可作道路标志，很远即可看到，在阴雾天也很明亮，还可用在反射屏幕等方面。

(四)超高折射率玻璃微珠(Super-high-refractive glass beads)

超高折射率玻璃微珠为折射率在 $2.2-2.3$ 或更高的玻璃微珠，一般用高铅或高钡钡硼硅酸盐玻璃制成。由于折射率很高，在 $800-1000$ 米处可看到路标的外形轮廓，反射光的亮度很高，在 300 米处也能清楚地看到路标符号，适合用作高速公路的交通标志，还可用于摄影屏幕方面。

玻璃微珠在很多领域得到了应用，可制成多种复合结构材料。它使材料轻型化，改善了性能，具有操作和维护简便等优点。具体用途如下：

1、用空心微珠(树脂系微珠、陶瓷系微珠和碳素微珠等)，作填料可制成树脂系复合材料，如合成木材，深海用浮力材料(深海

~2~

潜水艇用)以及做潜水服等。

2、用空心微珠(浮石微珠、碳素空心微珠与加纳麦特铝合金系)制成蜂窝结构金属复合材料。例如可制得以锌、铅、锡等为基体的金属复合材料。另外还可与铜、铁合金复合。这些材料耐高温,具有优良的抗拉、抗弯、抗压、抗冲击强度,便于加工,而且还保留了金属光泽,是大有用途的轻型化复合材料。

3、以树脂作基体用碳素微珠作填料,在惰性气体下烧结制成树脂碳素微珠复合材料。它具有耐高温性、抗蚀性和导电性。可作核反应堆和火箭的绝热、抗酸、碱侵蚀性的结构材料。还可作平面发热体及宇宙飞船的绝热烧蚀材料。

4、以陶瓷为基体用空心微珠作填料制成陶瓷系复合材料。它具有绝热、耐火、吸音、轻质等特征。可作轻型建筑材料。如可制做石膏板、人造石板以及其它绝热、保温、助溶材料。

5、用空气微珠作填料可制成热—热固 凝 塑料增加材料,还可和聚合物粘合制成多种材料。

此外还可用在橡胶工业、体育场地、医院床位、家庭生活方面等等。是大有发展前途的一种材料。

常 启 宗 编

85·1·20



专利介绍

玻璃微珠的制造方法

图的简单说明

这是为实现本发明所用装置的示例简图。

发明的详细说明：

本发明涉及作为交通标识等方面及光涂料用的玻璃微珠的一种制造方法。

作为道路标识涂料用的玻璃微珠，为了改善光再反射特性，所以要求粒度一致，完全球状。以往制造这种球面反射玻璃珠的方法，常用的有下述几种：

1、在熔融玻璃液流出而下落的过程中，将高能量的空气、水蒸汽以及别的气体倾斜地吹上去，吹散玻璃液，借助其表面张力作用而使之成为球粒。

2、趁玻璃粉料在火焰中浮游之际使之熔化，借助表面张力以实现球粒化。

3、把碳粉末掺混在玻璃粉料中，通过回转炉，使之球粒化。

在上述三种方法中，方法(1)被认为是热效率良好，适合于大量生产，但是由于玻璃在熔融状态时粘度很大，所以容易出现拉丝现象。而且得到的球粒往往不合乎特定的一致粒度，因而效果很差。方法(2)是使用玻璃粉料，或者把玻璃粉碎到特定的粒度后以之作为原料。这种玻璃粉料的效率也是很差的，加之在火焰中容易互相熔

合，或者易形成双粒。

此外，要获得具有特定粒度的玻璃粉料，其效率也很差。用方法(3)时，玻璃微珠的制造很困难，而且清洗附着在玻璃珠上的碳粉的工作也十分麻烦。

一般作为道路标识涂料或研磨料用玻璃珠，要求是合乎某种特定粒度。但是不论用以上所述的哪个制造方法，所得到的玻璃珠的粒度分布都是很广的。因此粒度不合格的玻璃珠就大量地作为副品而生产出来。怎样处理这种副品？这就使生产价格有很大的出入。

本发明克服了以往那些方法的弊端，提供了一种效率良好的制造玻璃微珠的方法。

本发明提供出的制造玻璃微珠方法的特征是：将玻璃粉碎到所要求粒度以下，然后做成合格粒度的粒子，再将它投入火焰中，使之在浮游过程中进行熔融。借助玻璃表面张力以形成球粒。

按所要求粒度制造粒料的方法，在一般的粒化方法中，是很好的。例如，将细微地粉碎过的玻璃悬浮在含有有机粘合剂的溶液中，做成膏状料，然后把这种膏状料放在喷散装置中，做成一定粒度分布的球粒。在粒化过程中也会得到一些粒度不合格的料粒，但在粒化后期经过筛分，再将它回收用于膏状料，这样也就不会浪费玻璃了。

实际应用的例子

将一般窗玻璃用的钠钙玻璃碎块在轮碾机中加以干式粉碎，再放入球磨机中，按重量比，在100份的碎末玻璃中加水30份和10%聚乙烯醇水溶液2~3份，进行湿式粉碎，这样便能将玻璃粉碎11微米以下。

于是把这种膏状料送喷咀式射装置中进行粒化。

现在举例来说明这种喷射装置：将一般用作为洗剂、粉乳剂之类的干燥剂随同高压空气，膏状料由安装在搭式干燥机底部的喷咀向上喷射，生料从搭式上方到下方流经高温气流而干燥成粒状。此外，在上述这类装置中，还有回转盘式的，也可以同样地使用。

按以上方法获得的玻璃粒化体大致地形成球状，其粒度分布是：80~100目的为30%，100~200目的为55%，200以上的为15%。利用图中所示的玻璃珠制造装置，将其中80~100目的玻璃粒化体随同高压空气及喷咀喷出的丙烷气一起喷入火焰中。

这样获得的玻璃珠的粒度分布同原来的玻璃粒化体相比，稍微小一些，为90~120目，合格率达90%，剩下的10%是双粒的，或是超过90~120目范围的。

采用同一个装置，仅仅用粉碎的玻璃粉以制造玻璃珠时：80~100目的占15%，100~200目的占25%，200目以上的占50%，80目以下的占10%。

图中的1为喂料斗，2为玻璃粉料（本发明中称之为粒化体），3为喷射器。

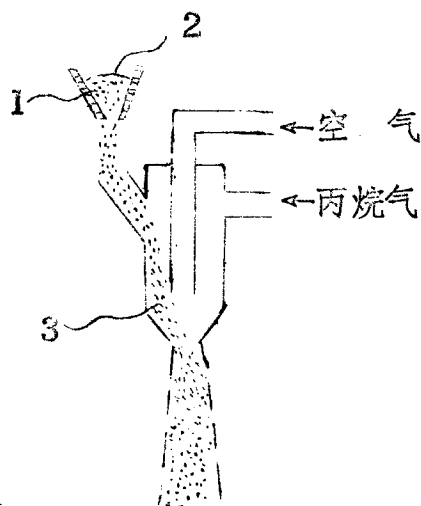
在采用喷散装置进行粒化时，若提高生料的粘度或者降低喷咀的喷射速度，便能得到粗粒；反之，便得到细粒，因而可以借此达到控制粒度的目的。

再者，为了粒化，亦可采用上述喷散方法的其他粒化装置，例如不=电机制的 一类，效果也很好。

如以上所说明的那样，将预先粒化好的玻璃球粒加以熔融以得到玻璃珠，可以高效率地制造合格粒度的微珠，因此提高了合格率，经济效益好。以往连粒度不合格的玻璃珠也一并生产出来了，

其处理十分困难。但若采用本发明方法就不要耽心这一点了。

即使如实际例子所示，采用以往的方法制造道路标识涂料用的玻璃微珠时，由于合格的粒度是60~120目，所以只能有大约330%的合格率。根据本发明方法，为了得到上述粒度范围的玻璃珠，最初成形的球粒若在50~100目，合格率达到80~90%。此外，最初粒化时粒度不合格的球粒不管占多少，只要回到球磨中进行再粉碎，就可以简单地再进行加工，因此决不会浪费玻璃粉料。另一方面，本发明还有个特点：由于预先将玻璃粉料大致地粒化成球状，所以经熔融后得到的玻璃珠中，几乎没有锐角状的或一个珠上又附着极微细珠的现象，一般都是单个的球状玻璃珠。



1、粉料 2、供料斗 3、喷射器

(译自 日本特许 昭47-3833)

高 折 射 率 玻 璃 微 珠(一)

申请专利的范围

1) 高折射率玻璃微珠: 按重量组成为: TiO_2 53.5~55.0%, BaO 27.0~32.0%, CaO 0.5~2.0%, Na_2O 0.3~1.0%, K_2O 0.1~2.0%, ZnO 1.0~3.0%, PbO 5.0~6.5%, SiO_2 0.3~2.0%, ZrO_2 3.0~7.0%, P_2O_5 0~1.0%。
其中 Na_2O 与 K_2O 的克分子比为 1.0。

2) 高折射率玻璃微珠按重量组成为: TiO_2 53.5~55.0%, BaO 27.0~32.0%, CaO 0.5~2.0%, Na_2O 0.2~1.0%, K_2O 0.1~2.0%, ZnO 1.0~3.0%, PbO 5.0~6.5%, SiO_2 0.3~2.0%, ZrO_2 3.0~7.0%, P_2O_5 0~1.0%。其中 $\text{PbO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$ 5.2~7.5%, Na_2O 与 K_2O 的克分子比为 1.0。

3) 高折射率玻璃微珠: 按重量组成为: TiO_2 54.5~58.0%, BaO 27.0~32.0%, CaO 0.1~0.7%, Na_2O 0.3~0.5%, K_2O 5.0~6.0%, ZnO 1.0~3.0%, SiO_2 0~1.5%, ZrO_2 4.0~8.0%, P_2O_5 0~1.0%。

4) 高折射率玻璃微珠的特征即: 按重量标准的组成比为:
 TiO_2 54.5~58.0%, BaO 27.0~32.0%, CaO 0.1~0.7%,
 Na_2O 0.3~0.5%, K_2O 5.0~6.0%,
 ZnO 1.0~3.0%, SiO_2 0~1.5%, ZrO_2 4.0~8.0%,
 P_2O_5 0~1.5%, ZrO_2 4.0~8.0%, P_2O_5 0~1.0%, 其中
 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$ 5.2~6.5%。

发明的详细说明

本发明是关于 TiO_2 含量高的回归反射用高折射率玻璃微珠。

以往, TiO_2 含量高的高折射率玻璃熔化温度必须在约 1400℃

以上，因而非常难熔，不易形成玻璃。玻璃微珠经常出现乳白色或灰色的失透现象，对反射亮度产生不良影响。因此， TiO_2 含量超过55%， PbO 含量超过9%，可提高折射率，降低熔化温度，其本色为黄白色。若被还原就会变成黄褐色。另外， Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O 等碱性组分和 P_2O_5 的酸性组分作为微量添加剂，如果含量太多，虽然降低熔化温度，但达不到所要求的折射率。

本发明人成功地将 TiO_2 含量超过50%的高折射率玻璃的熔化温度降低了100℃左右，制成了低熔点玻璃。还发现用它制成的玻璃微珠几乎无乳白色和灰色的失透现象，不会还原，变成黄褐色。在折射反射的条件下是透明或无色的。在阳光及夜间车灯闪耀的情况下，整体呈白色，作为回归反射用玻璃微珠极为理想。完成下列四项发明。

第一项低熔型的高折射率玻璃微珠，按重量组成为：

TiO_2 53.5~55.0%， BaO 27.0~32.0%， CaO 0.5~2.0%， Na_2O 0.3~1.0%， K_2O 0.1~2.0%， PbO 5.0~6.5%， SiO_2 0.3~2.0%， ZrO_2 3.0~7.0%， P_2O_5 0~10%，其中 Na_2O 与 K_2O 的克分子比为 1.0。

第二项低熔型的高折射率玻璃微珠，按重量组成为：

TiO_2 53.5~55.0%， BaO 27.0~32.0%， CaO 0.5~2.0%， Na_2O 0.3~1.0%， K_2O 0.1~2.0%， ZnO 1.0~3.0%， PbO 5.0~6.5%， SiO_2 0.3~2.0%， ZrO_2 3.0~7.0%， P_2O_5 0~1.0%，其中 $\text{PbO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 = 5.2 \sim 7.5\%$ ， Na_2O 与 K_2O 的克分子比为 1.0。

第一项发明中，含有在1500℃以下挥发的 PbO 为 5.6~6.5%，如果超过这个含量，则折射率提高，但玻璃本色就变黄；如果低于这个含量，折射率就降低。在第二项发明中，含有在

1500℃以下挥发的 $\text{PbO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$ 为5.2~7.5%，如果超过这个含量，折射率就降低；如果低于这个含量，熔化温度就上升，失透现象增强。另外，在第一项和第二项发明中， Na_2O 与 K_2O 的克分子比在1.0以下或1.0以上时，同样都会提高粘度和熔化温度，降低折射率；上述克分子比为1.0时，粘度最低，熔化温度降低到1260℃~1300℃。这样会带来节能、简化操作和提高炉材的使用期限等优点。此外，在第一项和第二项发明中，为加速熔化，添加 CaO 0.5~2.0%， ZnO 1.0~3.0%， BaO 27.0~32.0%；及玻璃形成氧化物 SiO_2 0.3~2.0%；为加速熔化与提高折射率，添加 ZrO_2 3.0~7.0%是必要的。第三项低熔型的高折射率玻璃微珠，按重量组成为： TiO_2 54.5~58.0%， BaO 27.0~32.0%， CaO 0.1~0.7%， Na_2O 0.3~0.5%， K_2O 5.0~6.0%， ZnO 1.0~3.0%， SiO_2 0~1.5%， ZrO_2 4.0~8.0%， P_2O_5 0~1.0%，第四项低熔型的高折射率玻璃微珠，按重量组成为： TiO_2 54.5~58.0%， BaO 27.0~32.0%， CaO 0.1~0.7%， Na_2O 0.3~0.5%， K_2O 5.0~6.0%， ZnO 1.0~3.0%， SiO_2 0~1.5%， ZrO_2 4.0~8.0%， P_2O_5 0~1.0%，其中 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5 = 5.2 \sim 6.5\%$ 。

第三项发明中，含1500℃以下挥发的 K_2O 为5.0~6.0%，熔化温度为1290~1340℃，超过这个含量，折射率就降低；如果低于这个含量，熔化温度就上升，失透现象增强。另外，在第四项发明中，含1500℃以下挥发的 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$ 为5.2~6.5%，熔化温度为1290~1340℃，如果超过这个含量，折射率就降低；如果低于这个含量，熔化温度就上升，失透现象增强。

再有，在第三项和第四项发明中，为加速熔化，加入 $\text{CaO} 0.1 \sim 0.7\%$ 、 $\text{ZnO} 1.0 \sim 3.0\%$ 、 $\text{BaO} 27.0 \sim 32.0\%$ ；和玻璃形成氧化物 $\text{SiO}_2 0 \sim 1.5\%$ ；为加速熔化及提高折射率，加入 $\text{ZrO}_2 3.0 \sim 7.0\%$ 。

第一项和第二项发明的实例见表1

表1

实 例 分 类		1	2	3	4	5
组 成 重 量 %	TiO_2	53.5	55.0	54.8	54.3	53.7
	BaO	29.0	28.5	30.0	30.0	31.0
	CaO	0.5	1.0	0.7	0.7	2.0
	ZnO	2.2	2.0	1.8	1.8	2.0
	ZrO_2	7.0	6.5	5.5	5.5	2.0
	PbO	6.5	6.5	5.5	7.0	6.5
	SiO_2	0.4	0.5	0.5	1.0	0.3
	Na_2O	0.24	0.34	0.34	0.15	0.55
	R_2O	0.36	0.66	0.66	0.35	0.84
	P_2O_5	0.4	0	0.2	0.1	0.1
$\text{PbO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$		7.5	7.5	6.7	7.5	7.5
$\text{Na}_2\text{O} / \text{K}_2\text{O}$ 克分子比		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
折 射 率 N _d		2.20	2.21	2.21	2.23	2.20
粘 度 1300°C (泊)		27	21	41	29	37

注1：各实例的组成按化学分析值。

注2：测定折射率 N_d 采用JISK5665。

注3：测定粘度采用玻璃工艺学手册1963年版63页的测定方法。

第三、第四项发明的实例见表2

表2

实例分类		6	7	8	9	10
组成重量%	TiO ₂	54.5	55.0	57.0	57.5	56.5
	BaO	29.3	30.0	28.5	30.0	27.0
	CaO	0.5	0.5	0.7	0.7	0.7
	ZnO	3.0	1.5	1.0	1.2	1.0
	ZrO ₂	7.0	7.0	6.5	5.0	6.5
	PbO	0	0	0	0	0
	SiO ₂	0.3	0.2	0.4	0.3	0.1
	Na ₂ O	0.3	0.5	0.2	0.2	0.2
	K ₂ O	5.0	5.0	5.7	5.0	6.0
	P ₂ O ₅	0.1	0.3	0	0.1	0.1
K ₂ O + Na ₂ O + P ₂ O ₅		5.4	5.8	5.9	5.3	6.3
折 射 率 N_d		2.20	2.20	2.22	2.22	2.21
粘 度 1300℃(泊)		54	63	62	70	69

注1：各实例的组成按化学分析值。

注2：测定折射率 N_d 采用JISK5665。

注3：测定粘度采用玻璃工艺学手册1963年版63页的测定方法。

上述各例中，进行测色例子，结果见表3

表3

实例 分类 测色	1	3	4	7	8	9
X	67.72	67.49	67.82	67.45	68.77	67.74
Y	70.53	70.26	70.32	70.46	71.27	70.18
Z	69.23	69.43	69.73	70.54	71.18	69.37
X	03256	03253	03261	03236	03256	03261
Y	03990	03391	03181	03330	03374	03377

注1：测色采用JISZ8730标准。

冯勇译自日本特许公报 昭55-47245

郑英焕校

高折·射率玻璃微珠 (二)

制造折射率 $1.9 \sim 2.1$ 的透明玻璃微珠的成份如下 (重量%)

TiO_2 15-30, BaO 8-28, B_2O_3 5-15

STO_2 0-10, $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ 10-18,

La_2O_3 20-40, ZrO_2 3-10, WO_3 0-10,

Nb_2O_5 0-10, Ta_2O_5 0-10, PbO 0-5.

本发明提供了制造回归反射用高折射率玻璃微珠的原料成份。这种微珠成份几乎不失透,而且光学性能好,具有优良的回归反射特性,是制取高质量玻璃微珠用的原料。

玻璃微珠可作为路面标志、装饰材料。最简单结构取反射带子是在透明树脂中埋入玻璃微珠使其很好的结合,在该微珠的背面用金属铝等金属膜涂覆,所以对入射光显示出回归反射性。这种回归反射性是球状透明物体所特有的折射效果。所以玻璃微珠的折射率由周围的介质决定。在通常利用范围中,在反射效率最大时,微珠的折射率为 $1.9 \sim 2.0$,到目前为止,折射率约 2.0 的玻璃微珠的组分有多种多样,如 $\text{PbO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系, $\text{TiO}_2-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系。因为 $\text{PbO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系玻璃,易于制得高折射率微珠,但 PbO 含量过多,则玻璃要着色,而且与硫化物反应,制造过程中有毒是缺点,不适于制造微珠。而 $\text{TiO}_2-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系玻璃不存在上述的缺点,但该系中折射率为 1.9 以上的玻璃成份产生失透,因而招致部分或全部微珠不透明,大大降低微珠的性能。为抑制这种现象,采用各种制造工艺;如玻璃经熔融后进行急冷等,但还有 10% 左右的微珠不透明。由于容易引起失透,所以不能制造较大颗粒玻璃微珠。以往,这些玻璃微珠组分是用陶瓷坩埚熔融