

《高折射率玻璃微珠》行业标准

编制说明

1、工作简况

1.1 任务来源

根据中华人民共和国工业和信息化部工信厅科【2014】51号文件下达“关于印发2014年第一批行业标准制修订计划的通知”，《高折射率玻璃微珠》被列入建材行业标准项目计划，项目编号为2014-0156T-JC，技术归口单位为中国建筑材料联合会。

负责本标准起草的单位有：蚌埠玻璃工业设计研究院和明瑞反光材料科技有限公司。

1.2 主要工作过程

按照工信部【2014】51号通知要求，中国建筑材料联合会组织主要起草单位蚌埠玻璃工业设计研究院和明瑞反光材料科技有限公司对标准制定工作进行了认真研究，查阅了相关标准和文献，并广泛调研了我国高折射率玻璃微珠研发、生产及应用企业对主要技术指标的要求等，经过数十次会议讨论和研究，确认了该标准的基本框架，包括：标准名称、使用范围、定义和术语、要求及对应的试验方法等内容，形成标准草案的基本框架。

2016年初，编制组将标准草案中标准名称、技术要求、试验方法以问卷调查的形式对行业内12家微珠生产及应用厂商进行调研，并走访了多家用户厂商，结合行业应用需求，于2016年3月完善了标准草案初稿；2016年4月~9月，广泛征集国内外厂商样品进行检测，完成了验证试验，确定了各项技术指标及要求，补充完善了标准内容，完成了征求标准意见稿、标准编制说明及有关附件的编写。

1.3 主要参加单位和工作组成员及其所做的工作等

本标准主要参加单位为蚌埠玻璃工业设计研究院、明瑞反光材料科技有限公司，蚌埠玻璃工业设计研究院负责执笔起草工作。主要起草人为.....

主要工作内容：

1) 收集、对比国内外相关标准，确认本标准制定中要使用的其他标准有效版本：

GB/T 6679-2003 固体化工产品采样通则中的规定抽取试验产品的代表性样品

GB/T 21782.3-2008 粉末涂料第 3 部分：液体置换比重瓶法测定密度

GB/T 19077.1-2008 粒度分析激光衍射法第 1 部分通则

GB/T 7962.1-2010 无色光学玻璃测试方法第 1 部分：折射率和色散系数

YBT 109.2-2012 硅钡合金钡含量的测定硫酸钡重量法

HGT 3587-2009 电子工业用高纯钛酸钡标准进行测试

GBT 1347-2008 钠钙硅玻璃化学分析方法

GB6675.4-2014 玩具安全第 4 部分：特定元素的迁移

2) 对行业内高折射玻璃微珠生产及应用厂家进行调研，广泛收集国内外产品进行试验、对比和分析；结合验证试验，确定高折射玻璃微珠标准；

3) 编写、修改标准草案，完成标准征求意见稿及编制说明编写。

2、标准编制原则和主要内容

2.1 标准编制原则

本标准严格遵照GB/T1.1-2009《标准化工作导则 第1 部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.10《标准编写规则 第10部分：产品标准》的有关规定，本着促进技术进步，提高产品质量；合理利用资源，提高经济效益；满足用户要求，促进对外贸易的原则编写，力求制定的行业标准，简便易懂，切实可行。

2.2 标准项目的设置及指标

(1) 外观质量

表 1 外观质量

性能参数	技术要求
缺陷珠	有缺陷的玻璃珠数量与玻璃珠总数比值不大于 5%
析晶	消光的玻璃珠数量与玻璃珠总数比值不大于 2%
玻璃屑	小于三颗
杂质	取三个载玻片, 如发现一个就不合格, 复检, 再发现视为不合格

(2) 产品的理化性能

表 2 理化性能

技术要求	指标	
成分要求	氧化钡	$\geq 37\%$
	氧化钛	$\geq 30\%$
	氧化铁 (%)	≤ 0.03
粒度分布 (μm)	10-120	
成圆率 (%) \geq	95	
折射率 (nd)	1.92~1.94	
密度 (g/cm^3)	4.0~4.5	
可溶出钡 (mg/kg)	$\leq 1000\text{mg}/\text{kg}$	
耐酸性	按照 5.10 规定的步骤进行试验, 微珠不会出现模糊或者发浑现象。	

3、主要技术内容的确定依据及检测方法

(1) 缺陷珠、玻璃屑、析晶、杂质

微小玻璃颗粒在高温下可以在表面张力的作用下收缩成球。由于微珠均匀球形特点, 光线射入球体后, 将会发生折射, 其中一部分光将沿原路返回, 这就

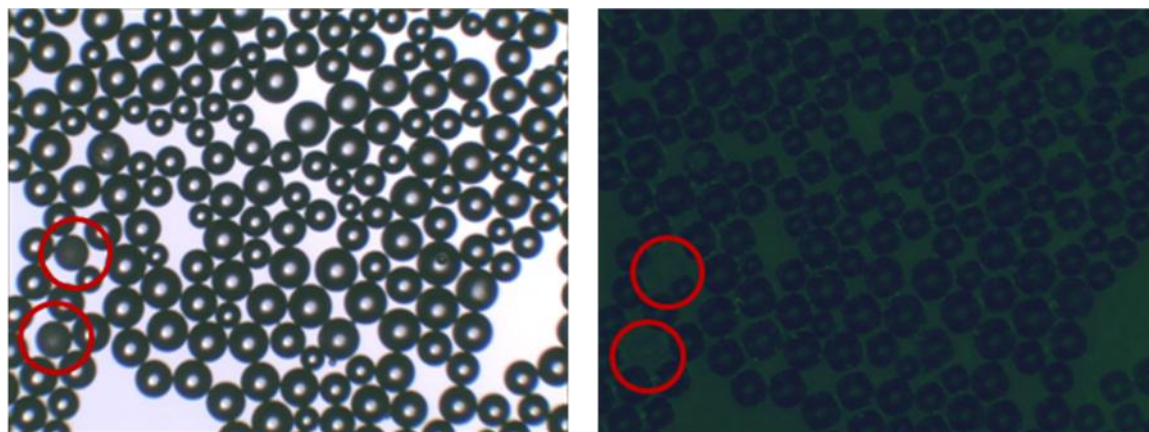
是通常所说的逆反射。由于高折射玻璃微珠很小，所以反射光束的光轴和入射光束的光轴几乎重合，从而完成整个逆反射过程。

作为反光材料，根据光学原理，逆反射的效果决定于微珠的几何形状和折射率，为了使每一粒微珠都具有良好的回归反射性能，原则上要求微珠球形度完好，尽可能减少孪生珠、椭圆珠、破碎珠等非球形珠以及玻璃屑，以防止反射光无规则的发散。根据样品验证数据结合下游行业的应用需求，要求缺陷珠（见图1）比率不大于5%。

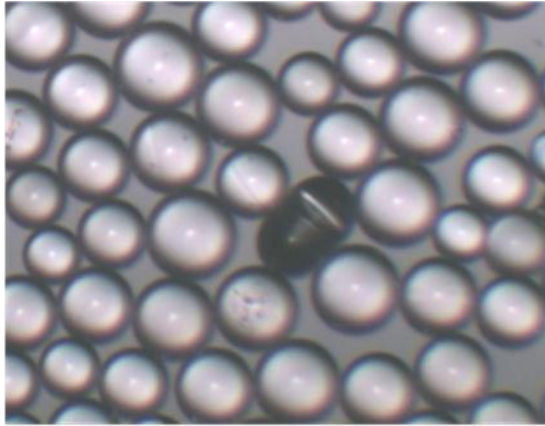
重金属氧化物熔体粘度很小，质点扩散所需的活化能很小，因此核胚容易长大成晶核并继续长大成晶体，产生析晶现象。本标准中钛钡系统高折射率玻璃微珠即是如此。析晶的玻璃微珠会造成光的散射，破坏了逆反射过程。为提高反射率，除提高玻璃折射率外，还应减小析晶珠的比率。

杂质含量也是需要严格控制的，杂质不仅仅影响光学玻璃折射率的一致性，而且会造成光学玻璃着色度差，透过率下降。

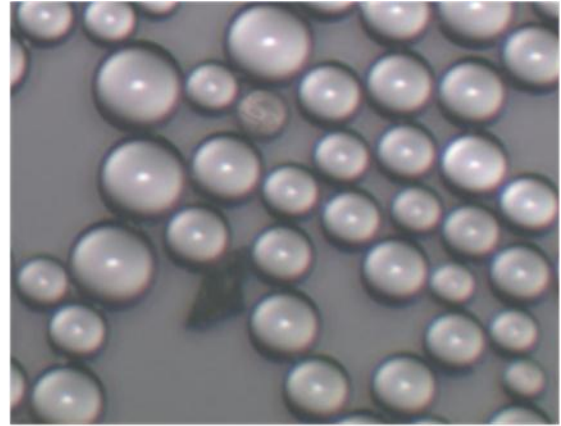
检测方法：把少许玻璃微珠样品放在载玻片上，用放大倍数为 20-100 倍的显微镜或投影仪进行观测检查。



析晶



孪生珠



玻璃屑

图 1 缺陷珠

(2) 成分要求

高折射率玻璃微珠是指折射率大于 1.9 的玻璃微珠。提高玻璃折射率的主要氧化物有 PbO 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 、 La_2O_3 等金属离子氧化物和稀土氧化物。 PbO 具有较高的折射率，可以作为玻璃成分，用来制造高折射率玻璃，但由于环保问题，含 PbO 的高折射率玻璃微珠逐渐被取代。镧和铋的氧化物价格昂贵，并且形成玻璃的范围窄，不适合工业玻璃原料。目前高折射率玻璃微珠普遍采用的是钛钡系统的玻璃组成。 TiO_2 在玻璃中的光学常数与 PbO 十分相近，含 TiO_2 的玻璃在具有较低的生产成本的同时表现出良好的光学性能和化学稳定性， BaO 在提高玻璃折射率的同时可以降低玻璃的色散和熔化温度。结合国内样品采集数据，标准推荐高折射玻璃微珠成分 TiO_2 含量应大于 30%， BaO 含量应大于 37%。

检测方法：

本标准氧化钡的测定参照 YBT 109.2-2012 硅钡合金 钡含量的测定 硫酸钡重量法。主要原理为：试样用硝酸、氢氟酸分解，高氯酸冒烟驱氟，在一定的酸度下以 EDTA 掩蔽钛、钙等，用硫酸沉淀钡。过滤、灼烧后，以混合熔剂熔融硫酸钡和酸不溶残渣，用沸水浸取熔块，过滤、用盐酸溶解熔块后，再于一定的酸度下加入硫酸使钡生成硫酸钡沉淀，过滤、灼烧、称量，重复灼烧至恒量，称量并计算试样中的钡的含量。

与 YBT 109.2-2012 标准不同的部分在于溶解盐类所用盐酸的浓度和用量，

YBT 109.2-2012 采用 10ml (1+1) 盐酸, 本标准采用 20ml 浓盐酸, 以确保盐类完全溶解。采用该方法对同一试样进行了五次实验, 测试结果分别为 44.30%, 44.33%, 44.26%, 44.16%, 44.23%, 重复性很好。

氧化钛测试方法按 HGT 3587-2009 进行, 采用硫酸铁铵滴定法: 用硫酸和硫酸铵溶解试样后加水和盐酸, 再加金属铝还原二氧化钛。冷却后, 以硫氰酸铵溶液指示剂, 用硫酸铁铵滴定溶液滴定。

氧化铁按 GB/T 1347-2008 钠钙硅玻璃化学分析方法进行测试。

(3) 粒度分布

一般情况下, 在相同面积的反光膜上, 微珠粒度分布范围越小, 微珠覆盖率越高; 微珠粒径分布范围越大, 微珠覆盖率越低。微珠直径太小时, 由于涂层厚度的关系, 微珠会沉在涂层内部, 导致反光强度下降。微珠粒径的选择与微珠折射率、涂层的厚度是关联的, 选择折射率、直径相当的微珠, 对提高产品的反光强度非常重要。根据国内样品采集数据, 综合考虑下游应用需求, 要求高折射玻璃微珠的粒度分布在 10-120 μm 之间, 国内样品 70% 都可以满足要求。

试验方法: 按 GB/T 19077.1-2008 的规定进行测试。

(4) 成圆率

为保证良好的逆反射效率, 需要较高的高折射率微珠的成圆率。非球状珠是缺陷珠的一部分, 较多的非球状珠会降低反光材料的逆反射效率。本标准中成圆率不小于 95%。

试验方法: 将少许玻璃微珠均匀平摊在透明载玻片上, 在 40—400 倍的显微镜下将试样放大, 确保一个视野范围内微珠数量不少于 150 颗, 在反射光和透射光对比下, 分别观察圆珠和不圆珠的数量。

(5) 折射率

当玻璃微珠的折射率为 1.93 时, 入射球状透明体的光束焦点恰好位于球体的内表面, 此时用高折射率玻璃微珠制作的反射膜逆反射性能最好。为提高逆反射性能, 结合国内样品采集数据, 本标准中微珠的折射率选定在 1.92~1.94。

试验方法: 按 GB/T 7962.1-2010 规定进行测试。

(6) 密度

密度由玻璃的成分决定。钛钡系统高折射率玻璃微珠的真密度在 4.0~4.5 g/cm³。

试验方法：按 GB/T 21782.3-2008 规定进行测试。

(7) 可溶出钡

在钛钡系统高折射率微珠中，BaO 从玻璃中溶出后会对环境造成污染，同时反光制品开始大量应用于民用，所以国内外对 BaO 从玻璃中的溶出量进行了限制。

试验方法：按标准 GB 6675.4-2014 规定进行测试，本标准中可溶出钡含量不大于 1000 mg/kg。

(8) 耐酸性

反光材料一般应用在露天环境，高折射率微珠除具有良好的逆反射性能外，还需具有较好的化学稳定性。除了上述的可溶出钡量，为满足实际使用环境中的耐久性要求，还需要耐水性和耐酸性的技术指标。

试验方法：称取10g微珠放入100ml烧杯中，用0.5mol/L的硫酸浸泡5分钟；用蒸馏水冲洗3遍，干燥，然后在显微镜下观察，与未作处理的微珠做比较。

试验结果：微珠不会出现模糊或者发浑现象。

4、主要验证分析

为了对制定的标准进行试验验证，起草单位对标准中涉及到的所有性能指标进行验证试验，试验样品选择上，尽量做到数量充分、有代表性。从试验验证情况分析，大部分指标符合标准要求，部分指标超出标准范围值，不能满足使用要求。

验证数据

检测项目		试样11个样(实测值)											单项结论
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
外观	缺陷珠	0.60%	5.90%	3%	2%	1.50%	0.40%	0.60%	0.90%	1.40%	4.30%	3.20%	1家不满足要求
	析晶	0	0	0	0	0.7	0	0	0	0	0	0	符合要求
质	玻璃屑	0	0	2	0	1	1	0	0	0	0	0	符合要求
量	杂质	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	符合要求
	成分要求 (%)	BaO:45.19 TiO2:34.11	BaO:45.31 TiO2:33.92	BaO:45.73 TiO2:33.45	BaO:43.05 TiO2:33.32	BaO:42.80 TiO2:32.54	BaO:44.55 TiO2:33.67	BaO:43.20 TiO2:34.36	BaO:44.26 TiO2:34.00	BaO:44.44 TiO2:33.73	BaO:42.2 TiO2:34.29	BaO:45.04 TiO2:33.37	符合要求
	粒度分布 (μm)	15-120 D50: 48	15-120 D50: 46	15-120 D50: 46	34-138 D50: 74	45-182 D50: 84	13-69 D50: 31	15-120 D50: 43	17-120 D50: 44	15-120 D50: 43	45-158 D50: 84	6-52 D50: 18	3家不满足要求
	成圆率 (%)	98.30%	99.70%	99%	99.20%	99.40%	99.80%	99.60%	98.70%	99%	99%	98.50%	符合要求
	折射率 (nd)	1.92826	1.92729	1.92702	1.93492	1.93408	1.93483	1.93557	1.93531				符合要求
	密度	4.04	4.11	4.06	4.26	4.3	4.23	4.2	4.17	4.17	4.32	4.3	符合要求
	可溶出钡 (mg/kg)	852	1042.7	901.1	260.6	318.2	580	423.8	422.8	293.2	805.6	933.2	1家不满足要求
	氧化铁 (%)	0.024	0.02	0.022	0.023	0.022	0.029	0.026	0.028	0.03	0.034	0.03	
	耐酸性	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	无变化	符合要求

结论：标准技术指标范围的确定合理、准确，即可满足下游客户使用要求，又形成一定的技术壁垒，促使个生产商不断发展自身技术，提升产品质量。

5、标准中如果涉及专利，应有明确的知识产权说明

本标准未涉及任何专利。

6、产业化情况、推广应用论证和预期达到的经济效益等情况

高折射率玻璃微珠是玻璃工业的一种特种玻璃产品，它具一定的化学稳定性、机械强度、电绝缘性和完整、均匀、流动性好的特点。其最独特性能是具备玻璃原有的透明度，有着定向反光的回归性能，被广泛用于生产反光膜、反光服装、反光油墨、反光漆等。目前我国生产高折射率玻璃微珠的厂家有 3M 中国有限公司、江油市明瑞反光材料科技有限公司、江西盛富莱定向反光材料科技有限公司、成都中节能反光材料有限公司、浙江方远夜视丽反光材料有限公司等 20 多个厂家，而高折射玻璃微珠的产品标准在行业标准中还处于空白。

本标准的制定和实施，将发挥其在高折射率玻璃微珠生产、检测方面的指导作用，在指导企业生产、维护社会各方利益、提高市场产品质量、推动行业健康有序发展方面起到积极的作用；同时，本标准的实施可进一步提升高折射率玻璃微珠行业市场的认知需求度，使其优良的回归反光性能为更多用户所接受。

7、采用国际标准和国外先进标准情况，与国际、国外同类标准水平的对比情况，国内外关键指标对比分析与测试的国外样品、样机的相关数据对比情况

目前国际上没有对应的产品标准，只有在美国联邦技术规范中涉及了高折射率玻璃微珠的技术标准。但规范该标准没有相对应的国际标准，国外各个生产企业的标准也有不同之处，比如采用的术语、指标要求各不相同，我们在编制标准时需要根据我国的实际情况，选择性采用一些国外企业标准中的一些性能指标。国内与之相关联的标准有路面标线用玻璃珠 GBT 24722-2009 和道路交通反光膜 GB/T 18833-2012。路面标线用玻璃珠 GBT 24722-2009 玻璃珠性能指标不能满足反光布、反光膜行业对玻璃微珠的要求，道路交通反光膜 GB/T 18833-2012 标准中没有涉及到高折射率玻璃微珠的技术标准。

8、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突

9、重大分歧意见的处理经过和依据

无

10、标准性质的建议说明

建议作为推荐性行业标准颁布实施。

11、贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过度办法、实施日期等）

本标准为首次发布，建议批准发布后由标准会组织宣贯。

12、废止现行相关标准的建议

无

12、其它应予说明的事项。

无