

ガラスビーズとその用途

東芝パロティーニ(株) 近江 晃

Applications of Glass Beads

Akira Ohmi
Toshiba Ballotini Co.

1. はじめに

ガラスビーズは直径数 mm から数 μm の球状のガラスで、一般に安価で多量に使用されているものは、板ガラス、即ちソーダ石灰ガラスを材料としている。

ガラスの持つ光を通し、耐熱、耐薬品性に優れ、且つ、硬く、強度があるといった性質に加えて、微小球であることによる種々の特長をかね備え、古くは装飾用から、現在は工業用材料として広く利用されるようになった。

最近のガラスビーズの応用の一端を紹介する。

2. ガラスビーズの製造法

ガラスビーズの製造法は、ガラスの材質、粒度などによって異なる。大別して、熔融ガラス自体からビーズを成形する熔融法と、ガラス粉末を加熱してビーズとする粉末法に分けられるが、原理的には共に軟化したガラスの表面張力を利用して (Fig. 1 参照)。

直接加熱法 (粉末法) が収率良く、量産用として一般的である。

3. 交通標識用

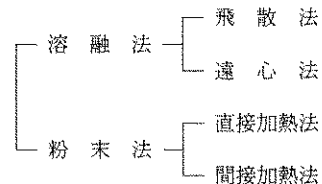
ガラスビーズはその特性として、光の再帰反射 (Retroreflectivity)、即ちビーズに投射された光が、レンズ効果で、ビーズ内で屈折、反射して光源方向に帰る性質を持っている。この特性を利用

して、路面標示や標識の反射材として、交通関係に広く使用されている。

Fig. 2 のように、路面のレーンマーク塗料の中に埋って、その一部を露出したビーズに、自動車のヘッドライトの光を投射した場合、入射光はビーズ内を下方に屈折し、塗料中のビーズ背面近くに焦点を結び、背面で反射して、効率良くドライバーの目に帰ってくる。

通常のソーダ石灰ガラス (屈折率 1.5) では焦点はビーズ背面のやや外側にあるが、屈折率が 1.9 の時、丁度背面上にあって最大の再帰反射を行う。

現在、一般道路のレーンマークには、106~850 μm の板ガラス組成のビーズが使用されている



直接加熱法 (粉末法) の製造工程

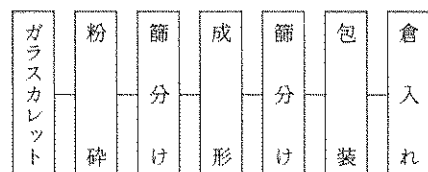


Fig. 1 ガラスビーズの製造方法

が、TiO₂-BaO系ガラスを使用した屈折率1.9のビーズは、飛行場の滑走路や誘導路の区画線、オープンタイプの反射シート等に、2.2のビーズは、樹脂被覆の反射シート、反射テープ等に使用されている。

通常のレーンマークに使用される路面標示用塗料（トラフィックペイント）には予めガラスビーズが混入してあり、之を加熱軟化状態でレーンマークに線引き施工する。そして施工直後のまだ塗料の軟かいうちに、更に上からビーズを散布している。之は、後から散布したビーズは、線引き直後から再帰反射するが、車の通過によりビーズが徐々に剥離し、レーンマークが磨耗してくると、塗料中の混入ビーズが顔を出し、再帰反射を維持し、長時間、反射効果を持続させるからである。

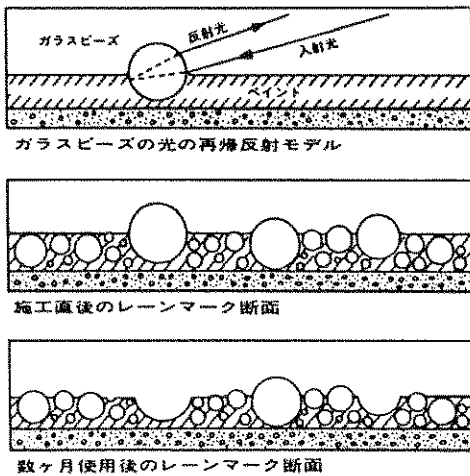


Fig. 2 路面標示用ガラスビーズの再帰反射

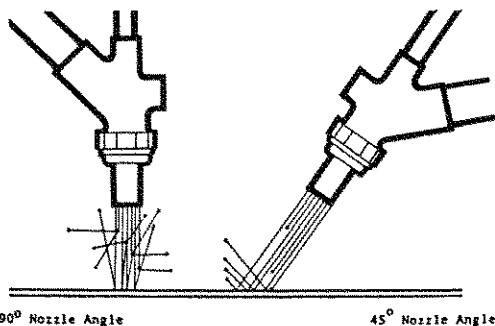


Fig. 3 Blasting nozzle

4. 研磨用

4.1 プラスト加工

研磨材を高圧の空気、又は水と共にノズルから噴出させ、金属その他の表面を研磨加工するプラストマシンにおいて、研磨材として50~600 μ mのガラスビーズが使用される (Fig. 3 参照)。

ガラスビーズは硬度があり、球体であるため、金属表面を削り取ることなく、表面にある被膜を叩き破壊して除去する。このため、寸法精度を損わず、また表面を汚染することなく加工することが出来る。金属加工後のバリ取り、スケール除去等のクリーニング、塗装やメッキの前処理、表面の梨地仕上げ、木材の美術加工等に利用される。

金属表面に各種研磨材を用いて、噴射距離75mm、角度60°と固定し、噴射圧を変えて、2分間のプラスト加工を行った時の、噴射圧と研削量の関係を Fig. 4 に示す。

アラウンドや珪砂に比べて、ガラスビーズの研削量の極めて少ないことが判る。

4.2 ビーニング

ガラスビーズを使用したプラストマシンにはもう一つの効果がある。

無数の小さな球であるガラスビーズに叩かれた金属表面は、ビーズの持ったエネルギーにより縦又は横方向への移動が起ころうとする。この移動を妨げようとする内部の力とのバランスで、表面に圧縮歪、内部に張力歪が発生する。この現象を

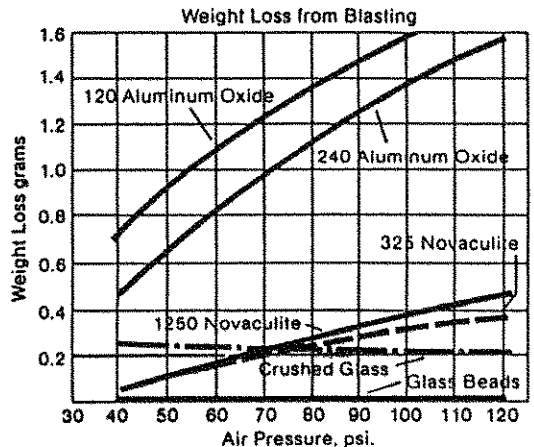


Fig. 4 Blasting erodes metals

ピーニング効果 (槌打効果) という (Fig.5 参照)。

こうしたストレスによる表面の強化は、金属部品の疲労限界の向上、腐蝕によるクラックの防止に役立ち、部品の軽量化や、低価格材料への転換によるコスト低減が可能となり、航空機、自動車工業で注目されている。

ピーニング効果を定量化する方法として、アルメンゲージがある。之はG.M.社の Almen の考案したもので、19×76 mm で、厚さ 0.8~2.4 mm の金属板 (アルメン試料) に、各種条件でビーズを投射した時、発生した表面応力による金属板の反りの高さを、ダイヤルゲージで測定する。之をアークハイトと呼び、金属板に吸収されたエネルギーのファンクションである。Fig.6 はアルメン試料、ホルダー、アルメンゲージである。

投射時間とアークハイトの関係は、Fig.7 に示すパターンとなる。

投射時間が2倍になっても、アークハイトの増加が10%以下になった時のアークハイトを、アル

メンインテンシティという。

之等の数字は、エネルギーの基準であって、実際の金属表面に発生した歪の大きさや、層の深さを示すものではない。

5. フィラー用

5.1 樹脂の成形性

5~45 μm のガラスビーズを樹脂の充填材として使用する場合、ビーズは表面が滑らかで、球状であることから、同じ体積では表面積が一番小さい。即ち、充填材を覆うための樹脂量が最小ですむことにより、同一樹脂量に最大の充填が可能である。

一般に、樹脂に充填材を加えると、その粘度が急激に上昇するものであるが、ガラスビーズの場合は、接触が点であり、他の充填材に比べ、混入による樹脂の粘度上昇が少ない。之は樹脂の射出成形時に、シリンダー温度、金型温度が下げられ、より精密な成形品が得られる。また成形インデッ

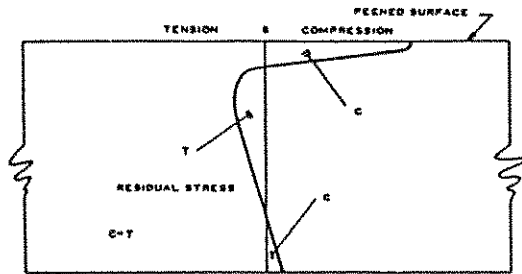


Fig. 5 Distribution of stress in a shot-peened beam

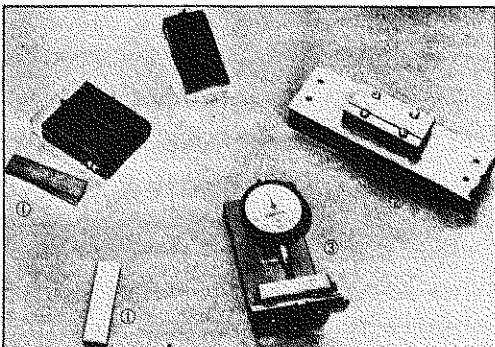


Fig. 6 Almen gauge

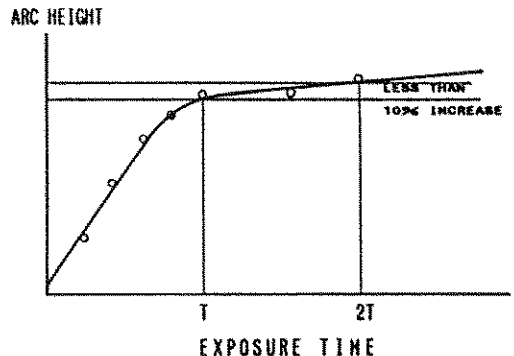


Fig. 7 Almen arc height intensity curve

クシアップも可能となる。

ポリエステル樹脂に、充填材としてクレイとガラスビーズを添加した時の樹脂の粘度変化を Fig. 8 に示す。

PHR=parts per hundred parts of resin

同一添加量の時、ビーズの場合粘度上昇が少く、また同一粘度では、ビーズを多量に混入出来る。

その他、ビーズは球体で等方状なので、樹脂中では歪が均一に分散され、ビーズのボールベアリング効果と相まって、樹脂成形品の収縮防止、反り防止に効果がある。

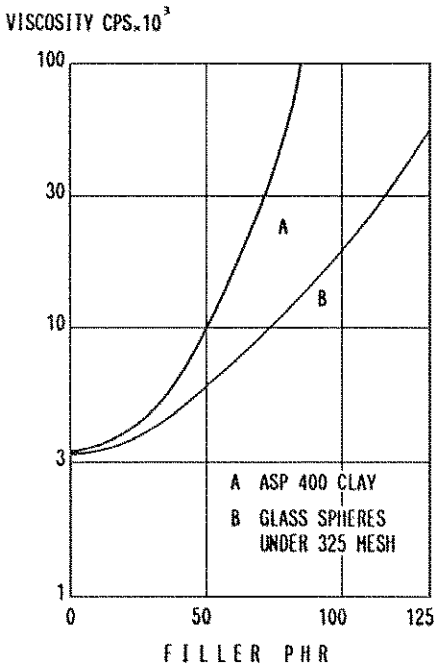


Fig. 8 Effect of clay vs solid glass spheres on polyester resin viscosity

ポリエステル樹脂に、各種充填材を添加した時の収縮データを Table 1 に示す。

樹脂は充填材添加により収縮が減少するが、CaCO₃、クレイ、ガラスビーズを 20~120 phr 添加した時、ビーズは添加量の増加と共に収縮が顕著に減少した。

5.2 樹脂の物理特性

樹脂の機械的強度改善のため、ガラスファイバーが使用されることは、FRP 等で良く知られている。ビーズは前述のように成形性を改善するが、ファイバーと併用することにより、両者の長所を活かし機械的特性が向上する。

ナイロンに、ファイバー及びビーズを組合せ添加した時の物理特性のデータを Table 2 に示す。

ガラスビーズは、圧縮強さ、耐磨耗性を改善し、特に*メルトインデックスは、ビーズによる粘度低下、ボールベアリング効果により大幅な向上を示し、ビーズの併用により、ファイバーの成形性低下を回復出来る。

*熱可塑性樹脂の、熔融時における流動性を示す尺度。一定温度、圧力で、オリフィスから押出される樹脂量の 10 分間当りの g 数。

樹脂とビーズとのなじみを良くし、樹脂強度を向上させるために、通常は、ビーズ表面に特殊なカップリング剤のコーティングを行う。

またアルカリを嫌う樹脂や、電気特性の要求から、無アルカリビーズ(E ガラス)も使用されている。

このように、ガラスビーズは樹脂の成形性を向上させ、成形品の物理的特性を改善するほか、コストメリットもあり、最近では OA 機器、電子機器、

Table 1 Mold shrinkage data (Shrinkage in/in)

Material	in/in	Material	in/in	Material	in/in
Unloaded polyester	0.0153				
20 phr, Spheriglass	0.0043	20 phr, CaCO ₃	0.0037	20 phr, Clay	0.0032
40 phr, "	0.0040	40 phr, "	0.0040	40 phr, "	0.0033
60 phr, "	0.0040	60 phr, "	0.0032	60 phr, "	did not cure
80 phr, "	0.0037	80 phr, "	0.0053	80 phr, "	did not cure
120 phr, "	0.0018	120 phr, "	0.0036		

自動車関連のエンブラ用にその利用が増大している。

6. ミル用

磁気テープに使用される磁性体粉を、バインダー中に分散させるための分散機として、ガラスビーズをメディアとするサンドミルが使用される。

ビーズの衝撃力と剪断力で分散させるものであるが、磁性体粉は極めて細かく、凝集力が強く、またバインダー中に高密度に充填されるため、分散工程は磁気テープの性能に大きく影響する。

Fig. 9 に示すように、サンドミルは、縦型の円筒

状ベッセルと数枚の回転ディスクから成り、ビーズを充填した後、磁性体粉の入ったバインダー液を下から送り込み、ディスクの回転によるビーズの衝撃力と剪断力によって磁性体粉を分散させる。ビーズは上部スリットで分離される。いくつかのミルを連結して使用することが多い。

磁性塗料の特性上から、無アルカリビーズが使用されることもある。

その他の顔料、塗料、インク、食品、薬品関係の粉砕、混合、分散材として使用され、ビーズの大きさは0.8~2.0 mm 程度である。

Table 2 Properties of Nylon compounds

AYER. PHYSICAL PROPERTIES	Wellamid 6600	60% Wellamid 6600 40% Potters Spheres3000	60% Wellamid 25% Potters Spheres3000 15% Short Glass Fiber	60% Wellamid 6600 40% Short Glass Fiber	80% Wellamid 6600 20% Short Glass Fiber
Tensile Break Strength Psi Ult. Elongation %	11,500 60	14,200 2.5	23,000 2.1	29,000 2.3	20,100 2.4
Flex. Modulus psi × 10 ⁵	4.3	7.31	12.8	16.1	8.31
Izod Impact Ft lbs/in.	1.0	0.6	1.0	2.0	0.7
Compressive Strength. psi	4,200	36,500	25,400	25,900	23,600
Deformation Under Load at 4000 psi	1.2 (2000psi)	0.8	0.9	0.6	1.15
Deflection Temp. °F 66 psi	425	400	Exceeds 424 °F ¹	Exceeds 424 °F ¹	Exceeds 424 °F ¹
264 psi	160	165	407	Exceeds 424 °F ¹	408
Taber Abrasion mg/1000 cycles		37	52	45	53
Specific Gravity	1.15	1.43	1.46	1.46	1.25
Melt Index gm/10 min.		4.3	1.4	0.8	0.9

¹ Maximum temperature of test apparatus 424 °F.

7. 流動床用

微小粒子は気流中で流動する、といった物理現象を応用したものに、空気流動ベッドがある。

タンク内に収納された50~150 μm のガラスビーズ層の下から、拡散板を通して清浄な加熱空気を送り込む。この時、ビーズは持ち上り流動現象を起こして、一見、ミルクが沸騰したかのような状態となり、かさ比重約1.5の流動層となる。ビーズ層の上に通気性シートをかぶせ空気のみが放出される。(Fig.10 参照)

このシートの上に患者が横たわると、あたかも死海の水の上に浮いているような状態となり、体重は均一に分散され、患者に圧迫感を与えない。全身火傷や、床ずれの治療に利用される。患者の汗や分泌物は、ビーズの間を通過してタンクの底に沈み容易に除去可能である。また患者の体の向き

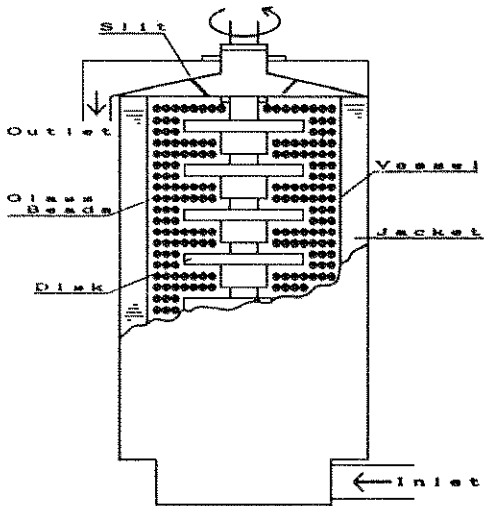


Fig. 9 Mechanism of sand grinding

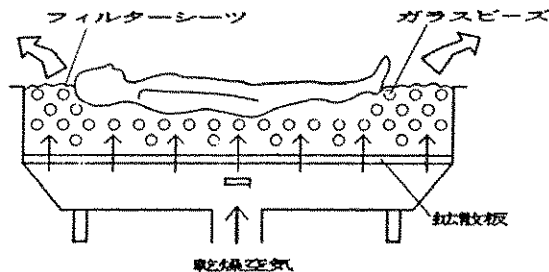


Fig. 10 空気流動ベッド

が簡単に変えられ、看護労力が軽減されるという。

こういった流動床は、反応槽や輸送装置にも広く利用され、ガラスビーズ流動床によるゴムの加硫装置も商品化されている。押し出し機から押し出されるゴムを連続的に流動床の中を通すことで、熱風だけの加硫の場合より、熱伝導が50~100倍となり効率が上るといわれる。

8. 導電材料

ガラスビーズの表面に純銀をコーティングしたシルバーガラスビーズを樹脂中に混合した場合、純銀を使用した時と同等の導電性が得られ、酸化による導電性の低下もなく、軽量化と省銀が可能となる。

また流動性が良く樹脂に高充填出来、成形品の機械的特性も改善される。

プリント配線用インク、ペースト、導電性接着材の他、電磁遮蔽材、ガスカートなどのEMI対策用として使用される。

商品化されているシルバービーズの一例をTable 3に、また、フェノール樹脂に銀粉、銅粉、ニッケル粉、及びシルバービーズを混入した時の比抵抗の変化をFig. 11に示す。

その他、銀以外の金属コート品もあり、導電性以外に熱の良導体としての応用や、金属色調の装飾用としての用途も考えられる。

9. その他

9.1 濾過用

ビーズは球形で、しかも粒径が揃っているので

Table 3 シルバーガラスビーズの種類と特性

項目 \ 品名	S-2429S	S-3000-S	S-3000-S2	S-3000-S3	S-5000-S3
粒径 (μm)	53-105	5-45	5-45	5-45	1-30
シルバーコーティング量 Wt%($\pm 0.5\%$)	4.0	4.0	8.0	12.0	12.0
シルバーコーティング量 膜厚 (\AA)	約 900	約 500	約 900	約 1200	約 600
比重 (g/cm^3)	2.5	2.5	2.6	2.7	2.7
パウダー比抵抗 ($\Omega\text{-cm}$)	5.6×10^{-3}	5.6×10^{-3}	2.1×10^{-3}	1.4×10^{-3}	2.2×10^{-3}

充填状態における空隙率が一定となり、安定した濾過効果が得られる。ガラスは化学的に安定で、耐熱性があり、濾過後の洗浄、分離、再生が容易なので、浄水用、化学繊維の原液濾過等、化学工業において広く使用されている。

9.2 スペーサー用

真球度が良く、粒径の安定したものは、液晶用のスペーサーや、フィルムのアンチブロッキング材として、また電子コピーのトナーキャリアー、クロマトグラフィの吸着媒体、その他高機能のフィラーとして利用される。プラスチック小球に比べ、強度と耐熱性に優れる。

9.3 油井くさく用

油田のさく井の際、ドリル周りの循環汚泥に、 $45\sim 90\ \mu\text{m}$ のビーズを添加することにより、泥の粘度を調整し、ドリルへの回転抵抗を下げる。岩盤が固い時、ドリルの進行方向への曲り(Dog legs)を防ぐ効果がある。

9.4 中空ビーズ

比重 $0.2\sim 0.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ の微小中空ガラスビーズが、軽量フィラーとして注目されている。軽量の割には或る程度圧縮強度もあり、断熱性があるので、自動車、建築用の軽量構造材、断熱材等に用途が拡がりつつある。製造方法によりガラス材質は異なるが、最近では、比重1.1程度で、圧縮強度の大きいものも開発されている。

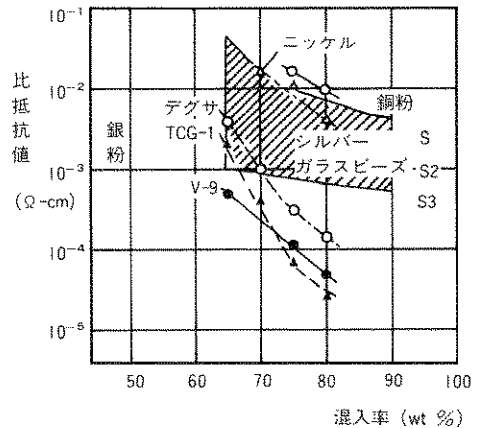


Fig. 11 導電材料と比抵抗

10. おわりに

一般的なソーダ石灰ガラスビーズを主体にその用途例を紹介したが、ソーダ石灰ガラス以外に、高屈折ガラスや無アルカリガラスの他、エレクトロニクス関連の特殊ガラスビーズも目的に応じて使用されている。

今後、よりファイン化、より高品質化されたビーズや他材料との複合体等、ユーザーニーズにマッチした新しい高機能ガラスビーズが開発され、更に広い応用分野が拓かれていくものと期待される。

参考文献

実験データは Potters Industries Inc.の技術資料より引用した。

〔筆者紹介〕



近江 晃 (おうみ あきら)
昭和28年 京都大学工学部工業
化学科卒
同 年 東京芝浦電気株式会社
管球用ガラス製造に
従事
昭和56年 東芝パロティニーニ
入社
現在 常務取締役技術
部長

Abstract

Glass beads are widely used as mainly reflecting material for road markins. In addi-

tion to the excellent properties of glass, glass beads have various unique characteristics of micro spheres. Recently, applications for the industrial field have been developed and diversified.

Some of the noticeable technical achievements of glass beads in various applications are as follows:

- 1) Weight reduction and cost saving of metal components, due to intensifying metal surfaces by the shot peening of glass beads.
- 2) Improvement of mold flow and the physical properties of engineering grade resin by using glass beads as additives.
- 3) Functional beads obtained by hybridization on the bead surface.