



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102781663 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 14

(21) 申请号 201080064478. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 12. 13

B32B 17/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/289, 014 2009. 12. 22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 08. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/060029 2010. 12. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02011/078985 EN 2011. 06. 30

(71) 申请人 环氧乙烷材料股份有限公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 谢玉明 D. 查特杰 C. E. 科克尔

C. Y. 方

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

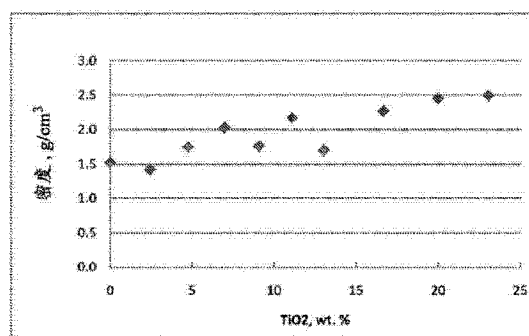
权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图 3 页

(54) 发明名称

具有玻璃 - 陶瓷材料的支撑剂

(57) 摘要

本发明涉及玻璃 - 陶瓷支撑剂, 其可用于撑开地下地层裂隙以及其它用途。进一步公开了使用一种或多种本发明支撑剂的支撑剂制品。进一步公开了撑开地下地层裂隙的方法。此外, 进一步公开了本发明支撑剂的其它用途, 以及所述玻璃 - 陶瓷支撑剂的制备方法。



得自空心微珠粉末的玻璃陶瓷的密度随 TiO₂ 含量的变化。
全部样品均在 1200℃ 下烧结 4h。

1. 一种支撑剂,其包含模板球和围绕所述模板球的整个外表面的连续的烧结壳,所述模板球具有至少约 0.3 的克伦宾球度和至少约 0.1 的圆度,所述支撑剂具有至少约 0.5 的克伦宾球度和至少约 0.4 的圆度,其中所述模板球的至少外表面包含与所述模板球的所述外表面接触的玻璃-陶瓷或者含玻璃-陶瓷的层。

2. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述模板球是实心球。

3. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述模板球是空心球。

4. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述支撑剂包含围绕所述模板球的整个外表面的连续的烧结壳或者所述含玻璃-陶瓷的层,和所述壳包含陶瓷材料或其氧化物。

5. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述模板球整个为玻璃-陶瓷。

6. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述模板球是空心微珠。

7. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述模板球包含陶瓷和 / 或玻璃。

8. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述模板球包含玻璃。

9. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述支撑剂包含与所述模板球接触的所述含玻璃-陶瓷的层,和所述含玻璃-陶瓷的层包含至少部分地扩散至所述模板球的外表面中的玻璃-陶瓷。

10. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述外表面具有约 $0.1 \mu\text{m}$ — 约 $1000 \mu\text{m}$ 的厚度。

11. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷具有约 1% — 约 100% 的结晶程度。

12. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷具有约 60% — 约 80% 的结晶程度。

13. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷包含具有无规取向的微晶。

14. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷包含具有非无规取向的微晶。

15. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷能够承受最高达约 800°C — $1,500^{\circ}\text{C}$ 的温度。

16. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述支撑剂具有以下性质的至少一种:

a) 所述模板球具有 $0.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ — $13 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的热膨胀系数 (CTE, 在 25°C — 300°C); 和 / 或

b) 所述壳具有 $0.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ — $13 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的热膨胀系数 (CTE, 在 25°C — 300°C)。

17. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述支撑剂具有约 3 或者更小的比重;和 / 或约 $0.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ — 约 $13 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的热膨胀系数 (CTE, 在 25°C — 300°C); 和 / 或约 $0.01\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ — 约 $3.0\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 的导热率。

18. 权利要求 1 的支撑剂,所述支撑剂具有约 0.7 — 约 4.0 的比重。

19. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷具有以下性质的至少一种:约 1.5 — 约 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度;约 50 — 约 80GPa 的杨氏模量;和 / 或约 50 — 约 150MPa 的 MOR。

20. 权利要求 1 的支撑剂,其中模板球具有约 1 — 约 100MPa 的 MOR。

21. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷具有以下性质的至少一种:

a) 约 20 — 约 50GPa 的剪切模量 (在 25°C);

b) 约 50 — 约 150MPa 的破坏模量 (在 25°C);

c) 约 300MPa — 约 500MPa 的压缩强度;

d) 约 1 — 约 $10\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的断裂韧度;或者

e) 约 0.01 — 约 $3\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的导热率。

22. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述壳是厚度为约 0.1 微米—1000 微米的连续壳,和所述模板球具有约 0.01—约 3 的比重,和所述支撑剂具有约 1,000psi 或者更大的压碎强度,和所述模板球具有至少 30% 的空隙体积 %。

23. 权利要求 4 的支撑剂,其中所述模板球具有至少约 0.6 的球度,连续的烧结壳围绕模板球的整个外表面,其中所述连续壳具有基本均匀的厚度,和其中所述支撑剂具有约 1,500psi 或者更大的压碎强度,和所述模板球具有至少 30% 的空隙体积 %。

24. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述模板球包含氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化铁、氧化镁、氧化钙、氧化钾和氧化钠的混合物。

25. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述模板球的所述玻璃—陶瓷包含氧化铝、氧化硅、氧化硼、氧化钾、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化钛或者它们的任何组合。

26. 权利要求 25 的支撑剂,其中所述模板球的所述玻璃—陶瓷包含约 10%—约 55% 重量 SiO_2 ; 约 0%—约 28% 重量 Al_2O_3 ; 约 1%—约 5% 重量 CaO ; 约 7%—约 50% 重量 MgO ; 约 0.5%—约 25% 重量 TiO_2 ; 约 0.4%—约 30% 重量 B_2O_3 , 和大于 0% 且最多约 5% 重量 P_2O_5 , 基于所述玻璃—陶瓷的重量。

27. 权利要求 25 的支撑剂,其中所述模板球的所述玻璃—陶瓷包含约 3%—约 10% 重量 Li_2O ; 约 0%—约 28% 重量 Al_2O_3 ; 约 10%—约 55% 重量 SiO_2 ; 约 7%—约 50% 重量 MgO ; 约 0.5%—约 25% 重量 TiO_2 ; 约 0.4%—约 30% 重量 B_2O_3 , 和约 6%—约 20% 重量 ZnO , 基于所述玻璃—陶瓷的重量。

28. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述壳包含氧化铝、氧化硅、氧化硼、氧化钾、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化锂、氧化钠、氧化铁、氧化磷和 / 或氧化钛或者它们的任何组合。

29. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述壳包含氧化硅、氧化钠、氧化钾、氧化钙、氧化锆、氧化铝、氧化锂、氧化铁、堇青石、尖晶石、锂辉石、滑石、硅酸盐、取代的铝硅酸盐粘土或者它们的任何组合。

30. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述壳包含两个或多个层,其中所述层之一包含所述陶瓷材料或其氧化物。

31. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述壳包含堇青石。

32. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述壳包含氧化镁、氧化钙、氧化铈、氧化钇、氧化钆、二氧化钛或者它们的任何组合。

33. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述壳包含得自硅源、钛源、钨源、锆源、铝源、硼源或者它们的任何组合的金属氧化物、金属碳化物、金属氮化物、金属硼化物、金属硅化物或者它们的任何组合。

34. 权利要求 1 的支撑剂,其中通过将至少一种有机材料施用至所述壳而对所述壳进行表面改性。

35. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述连续的烧结壳包含玻璃—陶瓷。

36. 权利要求 35 的支撑剂,其中所述连续的烧结壳的玻璃—陶瓷与模板球的玻璃—陶瓷不同。

37. 权利要求 35 的支撑剂,其中所述连续的烧结壳的玻璃—陶瓷与模板球的玻璃—陶瓷相同。

38. 权利要求 35 的支撑剂,其中所述玻璃—陶瓷均匀分布在连续的烧结壳和 / 或模板

球中。

39. 权利要求 35 的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷不均匀地分布在连续的烧结壳和/或模板球中。

40. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述支撑剂尺寸为约 90 微米—约 2,000 微米。

41. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述模板球具有约 20 微米—约 1,000 微米的尺寸。

42. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷的微晶尺寸为约 0.1—约 0.5 微米。

43. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷的微晶尺寸为小于 1 微米。

44. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述支撑剂为棒形、柱形、钉形、齿轮形、环形、圆柱形、多边形或花生形的。

45. 权利要求 1 的支撑剂,其中所述支撑剂包含纵横比为 1 的形状。

46. 一种支撑剂,包含球,所述球具有至少约 0.3 的克伦宾球度和至少约 0.1 的圆度,所述支撑剂具有至少约 0.5 的克伦宾球度和至少约 0.4 的圆度,其中所述球的至少外表面包含与所述球的所述外表面接触的玻璃-陶瓷或者含玻璃-陶瓷的层。

47. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述球包含陶瓷和/或玻璃。

48. 权利要求 46 的支撑剂,其中整个所述球为玻璃-陶瓷。

49. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述支撑剂包含与所述模板球接触的所述含玻璃-陶瓷的层,和所述含玻璃-陶瓷的层包含至少部分地扩散至所述模板球的外表面中的玻璃-陶瓷。

50. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述外表面具有约 0.1—约 1000 μm 的厚度。

51. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷包含约 1%—约 100% 的结晶度。

52. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷包含约 10%—约 100% 的结晶度。

53. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷包含具有无规取向的微晶。

54. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷包含具有非无规取向的微晶。

55. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷能够承受最高达约 800°C—1,500°C 的温度。

56. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述支撑剂具有以下性质的至少一种:所述模板球具有约 $0.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ —约 $13 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的热膨胀系数 (CTE, 在 25°C—300°C)。

57. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述支撑剂具有约 3 或者更小的比重;和约 0.01W/(m·K)—约 3.0W/(m·K) 的导热率。

58. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述支撑剂具有以下性质的至少一种:约 1.5—约 3.0g/cm³ 的密度;和/或约 50—约 80GPa 的杨氏模量;和/或约 50—约 150MPa 的 MOR。

59. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述模板球具有约 1—约 100MPa 的 MOR。

60. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述支撑剂具有以下性质的至少一种:约 20—约 50GPa 的剪切模量(在 25°C);约 50—约 150MPa 的破坏模量(在 25°C);约 300MPa—约 500MPa 的压缩强度;约 1—约 10MPa·m^{1/2} 的断裂韧度;约 0.01—约 3W/(m·K) 的导热率。

61. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述模板球具有约 0.01—约 3 的比重,和所述支撑剂具有约 20kpsi 或者更大的压碎强度,和所述模板球具有至少 30% 的空隙体积%。

62. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述模板球具有至少约 0.6 的球度,连续的烧结壳围绕所述模板球的整个外表面,其中所述连续壳具有基本上均匀的厚度,和其中所述支撑剂具

有约 1,500psi 或者更大的压碎强度,和所述模板球具有至少 30% 的空隙体积 %。

63. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述支撑剂包含约 10%—约 55% 重量 SiO_2 ;约 0%—约 28% 重量 Al_2O_3 ;约 1%—约 5% 重量 CaO ;约 7%—约 50% 重量 MgO ;约 0.5%—约 25% 重量 TiO_2 ;约 0.4%—约 30% 重量 B_2O_3 ,和大于 0% 且最多约 5% 重量 P_2O_5 ,基于玻璃—陶瓷的重量。

64. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述球是实心球。

65. 权利要求 46 的支撑剂,其中所述球是空心球。

66. 一种形成支撑剂的方法,包括提供包含玻璃的模板球;任选地硬化该模板球;通过热处理使所述模板球的至少外表面结晶以形成包含玻璃—陶瓷的外表面;和任选地提供围绕所述模板球的整个外表面的壳;以及烧结所述壳以形成连续的烧结壳。

67. 权利要求 66 的方法,其中所述热处理包括将所述模板球加热至约 500°C —约 $1,500^\circ\text{C}$ 的温度。

68. 权利要求 66 的方法,进一步包括在所述模板球经热处理之前,在所述模板球上施用包含碱土金属或者过渡金属氧化物的组合物。

69. 权利要求 68 的方法,进一步包括在至少一种晶体引发剂的存在下进行所述热处理。

70. 权利要求 66 的方法,其中将所述支撑剂形成为棒形、柱形、钉形、齿轮形、环形、圆柱形、多边形或花生形。

71. 权利要求 66 的方法,其中所述支撑剂形状通过挤出或者流化床涂覆、或者造粒、或者制粒实现。

72. 权利要求 66 的方法,其中所述支撑剂形状通过使用流化床造粒机、流体喷雾干燥器或者制粒机实现。

73. 一种支撑剂,包含模板球和围绕所述模板球的整个外表面的连续的烧结壳,所述模板球具有至少约 0.3 的克伦宾球度和至少约 0.1 的圆度,所述支撑剂具有至少约 0.5 的克伦宾球度和至少约 0.4 的圆度,其中至少所述连续的烧结壳包含玻璃—陶瓷。

74. 权利要求 73 的支撑剂,其中所述模板球包含玻璃—玻璃。

75. 权利要求 74 的支撑剂,其中所述模板球和 / 或所述壳中的玻璃—陶瓷是实心形式的。

76. 权利要求 74 的支撑剂,其中所述模板球和 / 或壳中的玻璃—陶瓷是空心或者多孔形式的。

具有玻璃 - 陶瓷材料的支撑剂

[0001] 根据 35U. S. C. § 119(e), 本申请要求 2009 年 12 月 22 日提交的在先美国临时专利申请 No. 61/289, 014 的优先权, 其全部内容通过引用并入本文。

[0002] 本发明涉及支撑剂以及该支撑剂的制备方法和该支撑剂的用途。在本发明中, 支撑剂或其一部分存在有玻璃 - 陶瓷材料。玻璃 - 陶瓷材料的存在可以提供一个或多个益处, 例如提高的刚度 (stiffness) (或者刚性 (rigid) 模量 “MOR”)、合意的热膨胀系数和 / 或其它益处。

[0003] 支撑剂是在水力压裂 (hydrofracturing) 过程期间, 在载体溶液 (典型地为盐水) 中以极端压力泵送至油井或气井中的材料。一旦除去泵送引起的压力, 支撑剂“撑”开岩层 (rock formation) 中的裂缝 (fracture), 从而阻止所述裂缝闭合 (close)。结果, 增大暴露于井眼 (well bore) 的地层 (formation) 表面积的量, 提高开采速度。

[0004] 陶瓷支撑剂广泛地用作保持石油和天然气地层中的透气性的支撑用试剂。高强度陶瓷支撑剂已经用于地下地层 (earth) 的水力压裂以改进天然气和 / 或石油的生产。对于钻入地层 10, 000 英尺或者更深的井来说, 支撑剂珠粒需要承受 10kpsi 或者更高的压力以有效支撑水力压裂过程产生的裂缝。目前仅有由高强度材料 (例如烧结的铝土矿和矾土) 形成的支撑剂具有足以用于深井的压缩和挠曲强度。然而, 这些常规的高强度材料由于原料的有限供应、对纯度的高要求和制造工艺的复杂性而是昂贵的。此外, 这样的高强度材料具有超过 3.0 的高比重, 这对于支撑剂应用是非常不合意的。生产具有低比重的高强度支撑剂也是挑战。在田场 (field) 应用中, 支撑剂和载流体的比重差异妨碍支撑剂在井中的输送能力。虽然轻质氧化物材料 (例如堇青石) 具有低的比重, 但它们具有相对弱的挠曲强度和刚度。

发明内容

[0005] 本发明的特征是提供具有改进的热膨胀系数的支撑剂。本发明的另一个特征是提供能够提供提高的刚度 (刚性模量) 的支撑剂。

[0006] 本发明的另外的特征是提供具有更好的抗压裂性的支撑剂。

[0007] 本发明的进一步特征是提供在可形成支撑剂的各个层之间可具有较少离散界面的支撑剂。

[0008] 本发明的另外的特征和优点将在以下的说明书中部分地阐述, 并将从说明书部分地明晰, 或者可通过本发明的实践而学到。本发明的目的和其它优点将通过在说明书和所附权利要求中特别指出的要素和组合而实现和达到。

[0009] 为了实现这些和其它优点, 并且根据本发明的目的, 如本文具体化的和大致描述的, 本发明涉及具有模板球的支撑剂。所述支撑剂任选地具有可围绕模板球的整个外表面烧结的壳。所述任选的壳可包含玻璃 - 陶瓷。所述任选的壳可包含一层或多层, 可含有一种或多种金属氧化物、陶瓷材料或其氧化物, 和 / 或其它合适的材料。所述模板球的外表面可包括或者具有玻璃 - 陶瓷材料。除具有玻璃 - 陶瓷材料的模板球的外表面之外, 或者代替该具有玻璃 - 陶瓷材料的模板球的外表面, 含玻璃 - 陶瓷的层可存在于所述模板球的外

表面上。本发明进一步涉及使用一种或多种本发明支撑剂来撑开地下地层裂隙 (fraction) 的方法, 所述支撑剂可包含于支撑剂制品 (formulation) 中。

[0010] 本发明进一步涉及制备根据本发明的各种支撑剂的方法。例如, 一种方法包括使模板材料的至少外表面结晶以形成玻璃-陶瓷, 和用包含陶瓷材料或其氧化物和 / 或一种或多种金属氧化物和 / 或其它材料的制品涂覆所述模板材料以形成围绕模板的壳, 然后通过例如烧结或者锻烧使所述壳硬化。进一步描述其它方法。

[0011] 应理解的是, 前面的总体描述和以下的详细描述都只是示例性的和说明性的, 并且旨在提供如要求保护的本发明的进一步解释。

附图说明

[0012] 图 1 是显示了本发明的得自空心微珠 (cenosphere) 粉末的玻璃-陶瓷的密度随 TiO_2 含量变化的图。全部样品均在 1200°C 下烧结 4h。

[0013] 图 2 是显示了本发明的得自空心微珠的玻璃-陶瓷的径向劈裂 (splitting) 抗张强度随 TiO_2 含量变化的图。全部样品均在 1200°C 下烧结 4h。

[0014] 图 3 是显示了本发明的得自空心微珠的玻璃-陶瓷的比径向劈裂抗张强度随 TiO_2 含量变化的图。

[0015] 图 4 是显示了由 25% 空心微珠 ($d_{50}=6\ \mu\text{m}$) 和 75% 堇青石在没有 TiO_2 (左) 和具有 7% TiO_2 (右) 的情况下制得的复合物的断裂表面的两张 SEM。样品均在 1260°C 下烧结 6h。

具体实施方式

[0016] 本发明涉及支撑剂、制备该支撑剂的方法和该支撑剂的用途, 包括将该支撑剂用于辅助烃开采。

[0017] 本发明涉及存在有玻璃-陶瓷或者玻璃-陶瓷材料作为支撑剂的一部分的所述支撑剂。当所述支撑剂包含一种或多种组分时, 所述组分的一种或多种可含有玻璃-陶瓷。例如, 所述支撑剂可为模板球或核, 并且所述模板球或核的至少外表面可为或者可包含一种或多种玻璃-陶瓷, 或者可基本由或由一种或多种玻璃-陶瓷组成。

[0018] 作为选择, 所述支撑剂可为具有位于模板球上的一层或多层的所述模板球。这些层中的至少一层可包含一种或多种玻璃-陶瓷, 或者可基本由或由一种或多种玻璃-陶瓷组成。例如, 支撑剂可为具有含玻璃-陶瓷的层的模板球 (其可任选地含有玻璃-陶瓷), 所述含玻璃-陶瓷的层与所述模板球的至少外表面接触 (直接接触或者与位于所述模板球上的层接触)。作为选择, 所述支撑剂可为具有外表面的模板球, 其中所述模板球的外表面包含玻璃-陶瓷, 且所述支撑剂进一步具有与所述模板球的外表面接触 (直接接触或者与位于所述模板球上的层接触) 的至少一层, 其中所述层包含玻璃-陶瓷。含玻璃-陶瓷的层可至少部分地扩散至所述模板球的外表面中。

[0019] 所述模板球 (其也可称为核或者基材) 可为实心球或空心球, 或者具有一个或多个空隙的球, 或者具有多孔性的球。应理解的是, 本文中使用的实心球在中心不含有空隙空间, 尽管多孔材料将为合适的。完全致密的材料不是实心球的要求。应理解的是, 本文中使用的空心球在内部具有至少一个具有有限定的大小和形状的空隙空间。所述模板球可具有至少 30% 的空隙体积 %。所述模板球可由玻璃或者基本上为玻璃状的材料。对于模板球, 优

选使用空心微珠或者类似的玻璃一样的空心球。所述空心微珠可为商业生产的陶瓷或者玻璃空心球,其在各种工业过程中作为副产品制得。出于本发明的目的,虽然使用术语“球”,但应理解所述“球”可具有不规则形状(例如,非球形的),因此,其可为一致圆的球形物体,或者其可为球度和/或圆度不那么完美的,或者可具有其它形状。作为选择,所述模板球可具有至少约 0.3 的克伦宾(Krumbein)球度,例如至少 0.4、至少 0.5、至少 0.6、至少 0.7 的克伦宾球度,例如从 0.3 到 0.9 或者更高的克伦宾球度。作为选择,所述模板球可替代地或者另外还具有至少约 0.1 的圆度,例如至少约 0.3、至少 0.4、至少 0.5、至少 0.7 的圆度,例如从 0.1 到 0.9 或者更高的圆度。整个支撑剂可为单独的模板球,或者可为在模板上具有一层或多层的模板球,所述支撑剂可具有针对所述模板提及的相同的克伦宾球度和/或圆度值。所述整个支撑剂可具有至少约 0.5(例如至少 0.6、至少 0.7、至少 0.8、至少 0.9,例如从 0.5 到 0.9 或者更高)的克伦宾球度和/或所述支撑剂可具有至少约 0.4(例如至少 0.5、至少 0.7、至少 0.8,例如从 0.4 到 0.9 或者更高)的圆度。

[0020] 如所述的,作为一种选择,所述支撑剂可具有位于模板球上的一层或多层。这些层中的至少一层可形成围绕所述模板球的整个外表面的壳。所述壳可为连续壳或者非连续壳。所述壳可具有从约 5 微米到 150 微米或者更厚的厚度。所述壳可烧结。所述壳可包括陶瓷。所述壳可包括玻璃-陶瓷。

[0021] 对于存在于支撑剂中的玻璃-陶瓷,如所述的,所述玻璃-陶瓷可存在于支撑剂的一个或多个组分(或者部分)中。玻璃-陶瓷可存在于模板球的至少外表面上。对于这种选择,玻璃-陶瓷可存在于模板球的外表面的整个圆周上或其一部分上。所述外表面可包含暴露的最外表面。玻璃-陶瓷的存在可包括该暴露的表面之下的部分,例如模板球的内部体积或者区域的 0.1%—100%,例如 1%—90%、5%—80%、10%—70%、15%—60%、20%—50%等。其它材料可与玻璃-陶瓷一起存在。玻璃-陶瓷可均匀或者不均匀地分布在模板球的外表面中和/或内部体积中。模板球的玻璃-陶瓷可为实心形式的。模板球的玻璃-陶瓷可为多孔或者空心形式的。

[0022] 玻璃-陶瓷可均匀地存在于整个壳上,或者不均匀地分布于所述壳的一个或多个部分中。壳的玻璃-陶瓷可为实心形式的。壳的玻璃-陶瓷可为多孔或者空心形式的。

[0023] 壳的玻璃-陶瓷可与模板球的玻璃-陶瓷相同或者不同。例如,壳的玻璃-陶瓷与模板球的玻璃-陶瓷可具有相同或不同的结晶程度,和/或相同或不同的组成。

[0024] 在本发明中,玻璃-陶瓷可占整个支撑剂的约 0.5% 重量—约 100% 重量,基于支撑剂的总重量。例如,玻璃-陶瓷的存在量可为约 5wt%—约 90wt% 或者更高、约 10wt%—约 75wt%、约 15wt%—约 50wt%、约 20wt%—约 30wt% 或者更高,均基于支撑剂的总重量。

[0025] 本文使用的“玻璃-陶瓷”是指当玻璃或者基本上为玻璃状的材料在升高的温度下退火以产生具有有限的结晶度或者受控的微晶尺寸的基本上结晶的材料时形成的任何玻璃-陶瓷。如本文使用的,有限的结晶度应理解为约 5%—约 100% 体积(例如,10%—90%;20%—80%;30%—70%;40%—60% 体积)的结晶度。所述微晶尺寸可为约 0.01 微米—20 微米,例如 0.1—5 微米。优选地,所述微晶尺寸小于 1 微米。玻璃-陶瓷可由氧化铝、氧化硅、氧化硼、氧化钾、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化锂、氧化磷和/或氧化钛或者它们的任何组合构成。

[0026] 所述玻璃-陶瓷可包含约 35%—约 55% 重量 SiO_2 ; 约 18%—约 28% 重量 Al_2O_3 ; 约

1%—约 15% 重量 (例如, 1—5wt%) CaO ; 约 7%—约 14% 重量 MgO ; 约 0.5%—约 15% 重量 TiO₂ (例如, 0.5—5wt%) ; 约 0.4%—约 3% 重量 B₂O₃, 和 / 或大于 0% 重量且最多约 1% 重量 P₂O₅, 均基于玻璃—陶瓷的总重量。所述玻璃—陶瓷可包含约 3%—约 5% 重量 Li₂O ; 约 0%—约 15% 重量 Al₂O₃ ; 约 10%—约 45% 重量 SiO₂ ; 约 20%—约 50% 重量 MgO ; 约 0.5%—约 5% 重量 TiO₂ ; 约 15%—约 30% 重量 B₂O₃, 和 / 或约 6%—约 20% 重量 ZnO, 均基于玻璃—陶瓷的总重量。

[0027] 所述模板球可包含氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化铁、氧化镁、氧化钙、氧化钾和 / 或氧化钠, 和 / 或它们的任何组合的混合物。

[0028] 所述玻璃—陶瓷可为完全或者接近完全结晶的, 或者可含有玻璃组分 (例如, 相) 和包含微晶的结晶组分 (例如, 相)。玻璃—陶瓷可具有约 5%—约 100%, 或者约 15%—约 80% 的结晶程度。例如, 玻璃—陶瓷可具有约 50%—80% 结晶度、约 60%—78% 结晶度或者约 70%—75% 结晶度, 以体积计。所述微晶可具有无规的和 / 或定向的取向。对于存在于玻璃—陶瓷中的晶体的取向, 玻璃—陶瓷中的晶体的晶体取向可主要为无规的或者可主要为以特定取向定向的 (例如, 非无规的)。例如, 玻璃—陶瓷的晶体取向可主要为无规的, 例如基于存在的晶体的全部取向, 所述取向的至少 50% 或者更高是无规取向。例如, 对于基于所测量晶体的无规晶体的百分比, 所述无规取向可为至少 60%、至少 70%、至少 80%、至少 90%, 例如约 51%—99%、60%—90%、70%—95% 或者更高。X 射线衍射 (“XRD”) 可用于测定微晶的无规度。由于玻璃—陶瓷可具有晶体和玻璃组分两者, 玻璃—陶瓷可具有某些与玻璃和 / 或结晶陶瓷相同的性质。因此, 玻璃—陶瓷可提供模板球与陶瓷壳 (如果存在的话) 之间理想的梯度界面。玻璃—陶瓷可不受热冲击的影响。而且, 可调节玻璃—陶瓷的玻璃与结晶组分的比例以与壳或者其将结合或附着或接触到的其它材料的热膨胀系数 (CTE) 相匹配 (例如, 10% 以内, 5% 以内, 1% 以内, 0.5% 以内, 0.1% 以内), 以防止由于温度变化引起的循环应力或者热疲劳而导致的过早断裂。例如, 当玻璃—陶瓷具有 70%—78% 结晶度时, 两个系数平衡, 使得玻璃—陶瓷总体上具有非常接近零的热膨胀系数不匹配度 (mismatch)。

[0029] 本发明可提供具有改进的刚度和 / 或较低密度的支撑剂。与一些支撑剂 (其为在两种不相似的组分之间具有尖锐界面 (例如, 层界面) 的复合物或者具有明显线性界面的复合物) 不同, 本发明的支撑剂可为或者单块结构体, 或者在复合物组分之间具有梯度界面, 或在复合物性质方面具有梯度的复合物。因而, 本发明的支撑剂没有什么应力或者没有应力, 所述应力与在不相似的材料之间具有明显线性界面的支撑剂有关。支撑剂的应力或者内锁应力 (internal locked stress) 可通过本领域已知的任何合适的技术来测量。例如, 可通过 X 射线衍射峰曲线分析来确定支撑剂的应力。如本领域公知的, 采用 X 射线衍射, 通过衍射峰的变宽可指示材料中的应力。衍射峰变宽的测量技术是本领域已知的。因此, 本发明的支撑剂比常规的支撑剂更不易断裂。

[0030] 所述支撑剂可为多相体系或者单相体系。在多相体系 (例如两相体系) 中, 支撑剂可包含模板球或核以及可与所述模板球或核不同或者不相似的第二相。所述两相体系的第二相可涂覆到或者包封支持性的或模板性的第一相或者充当其壳, 和 / 或渗入 (例如, 部分地以任选变化的程度或梯度或者完全地) 所述支持性的或者模板性的第一相, 和 / 或与所述支持性的或者模板性的第一相反应。所述模板球可至少部分地包括玻璃或者含玻璃的陶瓷材料。第二相可为陶瓷或者玻璃—陶瓷壳。本发明人已经发现, 为了实现具有改进性

能的支撑剂,应避免支撑剂的壳与模板球之间的尖锐的界面。例如,玻璃状模板球与陶瓷壳之间的尖锐界面可通过如下避免:使所述模板球的至少外表面结晶以形成玻璃-陶瓷,在该界面之间提供玻璃-陶瓷层和/或提供壳(其至少部分地为玻璃-陶瓷)。通过至少在模板球与壳之间提供玻璃-陶瓷,可避免两种不同材料之间的尖锐界面。在本发明的支撑剂中,玻璃-陶瓷可用作功能梯度材料。换句话说,玻璃-陶瓷可容许玻璃含量与陶瓷含量之间的比率逐渐过渡,并由此容许复合物性质方面的梯度。而且,玻璃-陶瓷与玻璃相比可具有改进的性能。例如,通过在模板球中引入玻璃-陶瓷,支撑剂可实现提高的刚度、改进的断裂韧度、低的热膨胀系数、高硬度、高杨氏模量、热稳定性和/或高强度。

[0031] 采用本发明,各种支撑剂尺寸均是可能的。尺寸(例如,粒径)可从10微米变化到10,000微米。所述粒径可为50微米-2,000微米或者100微米-2000微米。模板球的尺寸(例如,粒径)也可变化。模板球可,例如,具有约20微米-约1000微米,例如100微米-1000微米的直径。

[0032] 支撑剂中的玻璃-陶瓷可为力学性能强的材料且可经受住最高达约800°C-1500°C的温度。玻璃-陶瓷可承受在1分钟或更短的时间段(例如,60秒-1秒,10秒-50秒)内100°C的温度变化。玻璃-陶瓷可具有约1.0-约3.5g/cm³的密度,例如1.5、2.0、2.52或者2.5g/cm³的密度。玻璃-陶瓷可具有约50-约80GPa的杨氏模量,例如68、66.9或者70GPa的杨氏模量。玻璃-陶瓷可具有约20-约50GPa的剪切模量(在25°C),例如25GPa或者25.5GPa的剪切模量(在25°C)。玻璃-陶瓷可具有约50-约150MPa的破坏模量(在25°C),例如60MPa、70MPa、80MPa或者100MPa的破坏模量(在25°C)。玻璃-陶瓷可具有约300MPa-约500MPa的压缩强度,例如360MPa的压缩强度。玻璃-陶瓷可具有约1-约10MPa·m^{1/2}的断裂韧度,例如1.52、1.53或者1.54MPa·m^{1/2}的断裂韧度。玻璃-陶瓷可具有1.45-约1.53W/(m·K)或者更高的导热率,例如1.47W/(m·K)的导热率。

[0033] 所述支撑剂可具有针对玻璃-陶瓷所述的那些类似的性质。例如,所述支撑剂可具有以下性质的至少一种:约1.5-约3.0g/cm³的密度;约50-约80GPa的杨氏模量;约50-约150MPa的MOR(在25°C),例如90-110MPa,或者93-97MPa的MOR(在25°C);约20-约50GPa的剪切模量(在25°C);约300MPa-约500MPa的压缩强度;和/或约1-约10MPa·m^{1/2}的断裂韧度,例如1.54-约1.55MPa·m^{1/2}的断裂韧度。所述支撑剂可具有约1.0-约4.0的比重。例如,所述支撑剂可具有约3或者更小(例如,0.5-3、0.8-2.5、0.9-2.3、1-2、1.1-1.8、1.2-1.7、0.8-2等)的比重。所述支撑剂可具有0.1×10⁻⁶/K-13×10⁻⁶/K(例如,0.1×10⁻⁶/K-12×10⁻⁶/K、0.3×10⁻⁶/K-5×10⁻⁶/K、0.5×10⁻⁶/K-1.0×10⁻⁶/K、0.75×10⁻⁶/K-1.5×10⁻⁶/K)的热膨胀系数(CTE,在25°C-300°C)。所述支撑剂可具有约0.01W/(m·K)-3.0W/(m·K)(例如1.45W/(m·K)-约1.47W/(m·K))的导热率。

[0034] 本发明的支撑剂可具有1,000psi-20,000psi或者更高(例如,1,500psi-10,000psi、3,000psi-10,000psi、5,000psi-10,000psi、9,000psi-12,000psi)的压碎强度。低于或者高于这些范围的其它压碎强度是可能的。

[0035] 所述模板球可具有约0.1×10⁻⁶/K-约13×10⁻⁶/K的热膨胀系数(CTE,在25°C-300°C),例如0.1×10⁻⁶/K-2×10⁻⁶/K或者1.2×10⁻⁶/K-1.7×10⁻⁶/K的热膨胀系数(CTE,在25°C-300°C)。所述模板球可具有0.01-约3的比重。所述模板球可具有约1-约

100MPa 的 MOR, 例如 10 — 90MPa 的 MOR。

[0036] 存在于模板球中的玻璃 - 陶瓷的量可为模板球的约 0.1% — 100% 重量。例如, 存在于模板球中的玻璃 - 陶瓷的量可为模板球的约 1% — 约 90%、约 10% — 80%、约 20% — 70%、约 30% — 60%、约 40% — 50%、约 5% — 75%、约 50% — 70%、约 65% — 85%、约 15% — 65% 或者约 90% — 99% 重量, 其中全部百分比均为基于模板球重量的重量百分比。如果玻璃 - 陶瓷含量小于模板球的 100% 重量, 模板球的剩余部分可由以下制成: 玻璃, 或者玻璃与结晶陶瓷材料、和 / 或其它材料 (例如金属、金属氧化物等) 的混合物。所述模板球还可包括晶体引发剂 (crystal initiator)。晶体引发剂可包括, 但不限于, 碱金属 (或者其氧化物), 例如锂、钠、钾、铷、铯和钫, 以及过渡金属或者过渡金属的氧化物, 所述过渡金属例如钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钇、锆、铌、钼、锝、钌、铑、钐、银、镉、铟、铊、锡、锑、碲、铋、钨、铪、钽、钇、铈、铉、铀、钼、金、汞、Rf、Db、Sg、Bh、Hs、Mt、Ds、Rg、Cn 或者它们的任何组合。存在于模板球中的晶体引发剂的量可为约 0.1%—25% 重量, 例如 0.1%—7%、0.1%—5% 或者 0.1%—3% 重量。

[0037] 如本文中使用的玻璃可为任何无机、非金属的固体非结晶材料, 例如通过热和随后冷却的作用制备的材料。所述玻璃可为任何常规的玻璃, 例如苏打 - 石灰玻璃、铅玻璃或者硼硅酸盐玻璃。本文中使用的结晶陶瓷材料可为通过热和随后冷却的作用而制备的任何无机、非金属的固体结晶材料。例如, 所述结晶陶瓷材料可包括, 但不限于, 矾土、二氧化锆、稳定化的二氧化锆、莫来石、二氧化锆增韧的矾土、尖晶石、铝硅酸盐 (例如, 莫来石、堇青石)、钙钛矿、高氯酸盐、碳化硅、氮化硅、碳化钛、一氮化钛、氧化铝、氧化硅、氧化锆、稳定化的氧化锆、碳化铝、氮化铝、碳化锆、氮化锆、碳化铁、氮氧化铝、氮氧铝硅、钛酸铝、碳化钨、氮化钨、滑石等等, 或者它们的任何组合。

[0038] 所述模板球可至少具有玻璃 - 陶瓷外表面。例如, 从模板球的外表面起到该球的中心的半径的至少 1% — 100% (例如, 10% — 90%、20% — 70%、0.5% — 5%、1% — 5%、2% — 10%、1% — 20%、5% — 30%、5% — 40%、10% — 50%) 可为玻璃 - 陶瓷。所述模板球可包括氧化铝、氧化硅、氧化铁、氧化镁、氧化钙、氧化钾等, 或者它们的混合物。所述模板球的玻璃 - 陶瓷可具有任何量 (例如 1 微米—约 150 微米或约 5 微米—约 120 微米) 的厚度。可将玻璃 - 陶瓷形成为具有围绕模板球的基本均匀的厚度。例如, 玻璃 - 陶瓷的厚度可为在厚度上基本均匀的, 其中厚度变化不超过总厚度的 20% 或更多, 或更优选不超过总厚度的 10%。所述玻璃 - 陶瓷可为非连续的或者连续的。出于本发明的目的, 连续的是指模板球的整个外表面都是玻璃 - 陶瓷。优选地, 所述模板球的至少整个外表面是玻璃 - 陶瓷。所述外表面可具有约 0.1 — 约 1000 μm 的厚度。

[0039] 应理解的是, 玻璃 - 陶瓷中的结晶程度可在模板球的各个部分之间变化。例如, 形成模板球的外表面或者最接近壳的模板球的部分的玻璃 - 陶瓷可具有比在模板球中形成得更深的和远离壳的玻璃 - 陶瓷更大的结晶度。从模板球的外表面开始起的玻璃 - 陶瓷的结晶度可为例如约 10% — 100%, 然后玻璃 - 陶瓷随着接近模板球的非结晶玻璃部分而逐渐地降低, 终止于约 1% — 100% 的结晶度。

[0040] 所述模板球可整个为玻璃 - 陶瓷。所述模板球可为由玻璃和陶瓷形成的空心微珠, 并具有玻璃 - 陶瓷外表面。

[0041] 在两相体系中, 作为一层或多层的第二相可涂覆支持性的或者模板性的第一相, 和 / 或渗入支持性的或者模板性的第一相, 和 / 或与支持性的或者模板性的第一相反应。第

二相或者壳可部分地为陶瓷、部分地为玻璃-陶瓷、整个为陶瓷、或者整个为玻璃-陶瓷。所述壳可为结晶的或者无定形的。例如,所述壳可包括氧化物,如称作矾土的氧化铝。所述壳可包括氧化硅、氧化钠、氧化钾、氧化钙、氧化锆、氧化铝、氧化锂、氧化铁、氧化镁、氧化钙、氧化铈、氧化钇、氧化钽、二氧化钛、堇青石、尖晶石、锂辉石、滑石、硅酸盐、取代的铝硅酸盐粘土或者它们的任何组合。所述壳可包括得自任何金属源和其任何组合的金属氧化物、金属碳化物、金属氮化物、金属硼化物、金属硅化物或者它们的任何组合。

[0042] 所述壳可包括称作铝酸盐的铝的混合金属氧化物、硅酸盐或者铝硅酸盐如莫来石或堇青石。所述壳可包括无定形硅石。所述铝酸盐或者陶瓷可含有镁、钙、钇、钛、镧、钡和/或硅。所述陶瓷可由纳米颗粒前体如铝氧烷形成。铝氧烷可为具有表面基团的化学官能化的氧化铝颗粒,所述表面基团包括衍生自羧酸的那些如乙酸酯、甲氧基乙酸酯、甲氧基乙氧基乙酸酯、甲氧基乙氧基乙氧基乙酸酯、赖氨酸和硬脂酸酯等。所述壳可进一步包括晶体引发剂,例如 TiO_2 或者 Li_2O 。存在于壳中的晶体引发剂的量可为约 0.1% - 25%,例如 1% - 15%、3% - 13wt%、0.1% - 7%、0.1% - 5% 或者 0.1% - 3% 重量,基于壳的重量。

[0043] 所述壳可包含一层或多层(例如,两层、三层、四层、五层或更多层)。各壳层的组成可与相邻壳层的组成不同。例如,各壳层中的一种或多种组分(如果有一种或多种是相同的)的量可在各层之间逐渐增加或减少。另外的或者替代的,一个壳层的一种或多种组分可与另一个壳层的不同。

[0044] 所述壳可具有 $0.1 \times 10^{-6}/\text{K} - 13 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的热膨胀系数(CTE,在 $25^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$),例如 $0.1 \times 10^{-6}/\text{K} - 12 \times 10^{-6}/\text{K}$ 或者 $1.2 \times 10^{-6}/\text{K} - 5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的热膨胀系数(CTE,在 $25^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$)。

[0045] 本发明的支撑剂可包含单个颗粒或者多个颗粒,并且在颗粒内可为实心的、部分空心的、部分空心且随机分布的或者完全空心的。所述颗粒的形状可为球形的、接近球形的、多边形的、椭圆形的(或它们的任何组合),或者具有适合于作为支撑剂目的其它形状。所述支撑剂还可为例如棒形、柱形、钉形、齿轮形、环形、圆柱形或者花生形的形状。可以任何合适的方式实现期望的支撑剂形状。可使用例如挤出、造粒、流化床涂覆、流化床造粒机、流体喷雾干燥器或者制粒机,如 Eirich 混合机实现期望的支撑剂形状。所述颗粒可具有任何纵横比(L/D),例如 2:1 - 1:2(例如,1.2:1 - 1:1.12,如 1:1 或者约 1:1)。

[0046] 整个支撑剂可具有任何颗粒尺寸。例如,所述支撑剂可具有约 90 微米-约 2mm 的粒径尺寸,或约 90 微米-约 20,000 微米的直径,或约 100 微米-约 2,000 微米的直径,或者约 200 微米-约 1000 微米的直径。可使用其它颗粒尺寸。进一步地,通过颗粒的直径度量的颗粒尺寸可高于本文提供的数值范围,或者低于本文提供的数值范围。

[0047] 在单相体系中,支撑剂可包含球,但不包括作为壳的第二相,所述壳与模板球或核不同或者不相似。所述单相体系中的球可具有与上述多相体系的模板球相同的组成和尺寸。像多相体系的模板球一样,单相体系的球可至少具有玻璃-陶瓷外表面。所述单相体系的球可整个为玻璃-陶瓷。单相体系的球可,例如,具有组成 44% - 48% SiO_2 、14% - 18% Al_2O_3 、5% - 10% B_2O_3 、8% - 12% K_2O 和 13% - 18% MgO ,全部重量百分比均基于球的总重量。例如,单相体系的球可具有 46wt% SiO_2 、16wt% Al_2O_3 、7wt% B_2O_3 、10wt% K_2O 和 17wt% MgO ,基于球的重量。

[0048] 本发明的支撑剂可用于撑开地下地层裂隙。所述支撑剂可悬浮于液相或者其它

介质中,以促进所述支撑剂向下沿着井输送至地下地层并放置成允许烃从所述地层流出。选择用于泵送支撑剂的介质可为任何能够将支撑剂输送至其期望位置的期望介质,包括但不限于气体和/或液体,增能(energized)流体,泡沫,类水溶液如水、盐水溶液和/或合成溶液。本发明的任何支撑剂均可具有足以用作支撑剂以撑开地下地层裂缝的压碎强度。例如,所述压碎强度可为1,000psi或者更大,3,000psi或者更大,大于4,000psi,大于9,000psi,或者大于12,000psi。合适的压碎强度范围可为约3,000psi—约20,000psi,或者约5,000psi—约20,000psi等。在一些应用中,如煤床甲烷开采中,低于3,000psi的压碎强度可为有用的,例如500psi—3,000psi,或者1,500psi—2,000psi。

[0049] 支撑剂可悬浮于合适的气体、泡沫、增能流体或者液相中。载体材料,例如液相,通常为允许将支撑剂输送至使用位置,例如井场(well site)或者地下地层的载体材料。例如,地下地层可为其中使用支撑剂以改进或者促进烃、天然气或者其他原料从其中流出的地下地层。本发明还涉及含有一种或多种本发明支撑剂的井场或者地下地层。

[0050] 玻璃-陶瓷的制备可涉及在允许晶核在玻璃中形成的温度下热处理玻璃制品和在允许期望相的微晶生长至期望程度的温度下处理玻璃制品。在本发明中,玻璃-陶瓷的结晶晶粒(grain)可由玻璃或基本上为玻璃的球或者模板球退火。退火引起一种或多种结晶相的成核。通过用晶体引发剂(例如二氧化钛和/或氧化锂)接种玻璃可加速成核。当达到预期水平的结晶度时,退火完成,所述结晶度典型地为1%-100%、15%-80%、50%-80%、60%-78%和70%—75%,以对制品(例如,模板球或者层)重量的重量百分比计。

[0051] 如上所述,所述模板球可由玻璃或者基本上玻璃状的材料形成。所述模板球可为玻璃或者玻璃一样的空心球。在玻璃球的加热时或者壳的烧制时,所述玻璃球可部分地或者整个转化为玻璃-陶瓷。通过调节温度,可发生晶体生长,其本身通常是无规的。通过引入温度梯度和冷却程度或者先加热后冷却接着加热来调节温度,以促进玻璃-陶瓷形成或者转化。然而,还有可能实现有取向的晶体排列,这可进一步增强刚度。退火期间,晶粒成核、开始生长并最终包含大部分材料。高熔点的化合物或者晶体引发剂,例如二氧化钛或者碱金属或者碱金属氧化物或者本文中其它部分所列的其它材料,可促进成核和/或充当催化剂。所述成核温度是在玻璃中晶体开始形成和生长的温度。所选择的成核温度应低于玻璃会热变形的温度。在低于其熔化温度时,晶体典型地具有比对应的玻璃显著低的热变形。

[0052] 晶体引发剂可为固体粉末的形式。粉末的颗粒尺寸可通过研磨改变。或者,晶体引发剂可为液体形式。晶体引发剂可来自液体、固体或气体形式转化成氧化物的前体。例如,前体可包括 $TiCl_4$ 、 $LiCl$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 或 $Li(OH)$ 。所述氧化物部分地或者全部地转化为玻璃-陶瓷。

[0053] 如前所述,所述壳可由硅石、矾土和/或其它陶瓷(例如堇青石和莫来石)形成。所述硅石可为例如无定形硅石。晶体引发剂可用于促进所述无定形硅石或者矾土转化为氧化物。

[0054] 在模板球已经实现期望的结晶度之前或之后,可向所述模板球施用壳。换句话说,一旦模板球至少部分地由玻璃-陶瓷构成,即可使所述壳形成在所述模板球上。或者,壳涂层可在模板球的结晶之前施用到玻璃模板球的表面。模板球可用壳涂层涂覆和烧制。在复合物壳和模板球的热处理时,壳中的任何玻璃材料与模板球中的玻璃可部分地或者全部地转化为玻璃-陶瓷。

[0055] 所述壳可由陶瓷（例如堇青石和 / 或莫来石），和 / 或与晶体引发剂（例如 TiO_2 或者 Li_2O ）形成。所述晶体引发剂可作为固体粉末，或者作为转化为氧化物的液体、固体或气体前体，添加到涂覆淤浆。如果使用固体粉末，粉末颗粒的尺寸可通过研磨控制。所述前体可为，例如， TiCl_4 、 LiCl_2 、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 和 / 或 $\text{Li}(\text{OH})$ 。所述模板球可用陶瓷壳涂层涂覆并烧结。经烧结的陶瓷晶粒尺寸可小于 1 微米，例如为 0.1 — 0.8 微米或者 0.2 — 0.5 微米。

[0056] 所述壳可由无定形硅石和 / 或矾土形成。所述无定形硅石和 / 或矾土为玻璃 - 陶瓷前体，所述前体在加入晶体引发剂的情况下可转化为氧化物。所述氧化物，一旦获得，即可全部或者至少部分地转化为玻璃 - 陶瓷。

[0057] 所述壳可由玻璃 - 陶瓷前体和其它陶瓷如堇青石或者莫来石形成。壳中的玻璃 - 陶瓷前体和陶瓷材料的复合物可与模板球一起热处理。在加热时，模板球和壳中的玻璃材料可全部或者至少部分地转化为玻璃 - 陶瓷。

[0058] 所述壳可由一种或多种不同的涂覆淤浆制备，以在模板球上形成一层或多层壳层。至少一种涂覆淤浆可包括陶瓷材料，例如堇青石或者莫来石。可将晶体引发剂添加到涂覆淤浆中。如果多个壳层是期望的，可对喷涂器进行编程，以将至少两种不同的涂覆淤浆交替喷射到模板上。在用至少两种不同的涂覆淤浆涂覆模板球之后，可对所述支撑剂进行加热以实现层状的壳结构。在加热期间，顶部的壳层比下面的壳层和模板球暴露于更多的热。因而，可在顶部壳层中形成的小玻璃陶瓷颗粒可熔合在一起并导致致密的顶层。

[0059] 所述基材或者模板，优选在任选的第二相或者任选的涂层或者任选的壳存在之前，可以一种或多种方式进行处理，以除去或减少所述基材或者模板的表面上的瑕疵。这些瑕疵可为本身的凸起或者凹入或者两者。当所述模板或者基材是无机材料时，这可为尤其有益的。这些瑕疵（尤其是限制强度的瑕疵）的除去或者减少，可允许第二相或者涂层或者壳提供更加增强的基材或者模板和整个支撑剂的强化。所述瑕疵可包括，但不限于，峰、突起、脊、坑和其它瑕疵，其可包括表面起伏，其显著不同于基材或者模板的整个表面纹理或者表面平滑度。材料体系中的瑕疵可被认为是对材料体系的表观强度产生负面影响的任何东西。瑕疵本身可为物理的和 / 或化学的。物理瑕疵可包括例如材料的突起、隆起块、刮痕、凹槽、孔、蚀坑、断层和 / 或晶体结构中的缺陷的东西。化学瑕疵可包括阻止固态结合的相，例如晶粒边界相、通过原子取代对晶体结构的改变等。通过除去或者减少基材或者模板的表面中的这些瑕疵，可除去或者减少所述尖锐的突起或者峰或者脊，并且可产生“更平滑的和更球形的”表面，其可允许第二相或者涂层或者壳更有效地为整个支撑剂提供强度。存在一种或多种方式来定量地显示基材或者模板的表面上的瑕疵的除去或者减少。例如，可使用纵横比 (AR) 测试和 / 或可比较曲率半径 (RC)。

[0060] 出于本发明的目的，所述 AR 可为 5 或者更小，例如 0.1 — 5，或者 0.2-5，或者 0.5-5，或者 0.1-4，或者 0.1-3，或者 0.1-2，或者 0.8-1，或者 0.1 — 1.8，或者 0.1 — 1.5，或者 0.5 — 1.3，或者 0.7 — 1.2，以及其它范围。优选地，所述 AR 为约 1。

[0061] 所述 RC 可典型地为 $0.5 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$ ，曲率半径的上限为模板的半径。

[0062] 对于使玻璃结晶以形成玻璃 - 陶瓷的热处理，可使用提供足以允许结晶发生的温度的各种装置和方法。这些装置和 / 或方法包括，但不限于，静态床炉、动态床炉（例如，旋转管式炉）、流化床炉、直接注入高温火焰（例如，氧化火焰）、使用包含于竖直安装的燃烧管中的气体火焰和 / 或注入高温等离子体火焰。所述模板球可加热至足以使全部或者部分

模板球结晶的任何温度,例如,加热至约 300°C – 1,300°C 或者 500°C – 1,500°C 的温度。所述热处理可进行足以使全部或者部分模板球结晶的任何时间。例如,所述热处理可进行例如 10 分钟 – 50 小时或更多的时间,例如 2 小时 – 10 小时的时间。热处理期间,可使用压力来控制模板结构或者模板的物理性质。例如,可使用低于 0.1atm – 10atm 或者更大的压力,例如 1atm – 5atm 的压力。当局部压力降低至低于环境压力的值时,这可引起模板的膨胀,以及随后的模板密度的降低。当局部压力升高至高于环境压力时,这可导致模板收缩至较小的整体直径,从而增大模板的密度。由此,该技术提供“拨入 (dial in)”或者控制支撑剂材料的特定密度的能力。而且,压力的降低或升高可改进模板的形态,尤其是当所述模板保持在或者非常接近模板材料的玻璃化转变温度时。通过使用各种压力控制装置和技术(例如被加热元件围绕的且含有模板材料的密封陶瓷管)可实现局部压力的改变,其中所述陶瓷管连接至压力源或散热器 (sink)。可使用加压流体来实现期望的局部压力,所述加压流体例如空气、氮气、惰性气体如氩气、或者任何气体。在热处理前,如本文其它部分所述,任选包括晶体引发剂以促进玻璃的结晶。

[0063] 热处理还可在除空气气氛以外的替代气氛中进行,以引起新相的形成,例如在氮化气氛中进行热处理以形成氮化物,或者在碳化气氛中进行热处理以形成碳化物。这样的气氛的实例包括惰性气体、一氧化碳、氮气、一氧化氮、二氧化氮、五氧化二氮、无水氨等。

[0064] 模板或者基材的性质可通过压力和 / 或温度作用改变。在施加热能的情况下压力的变化可用于改变模板材料的比重。

[0065] 所述模板和 / 或所述壳(或者包含所述壳的一层或多层)可被表面改性,例如添加氧化硅、氧化钠、氧化钾、氧化钙、氧化锆、氧化铝、氧化锂、氧化铁、堇青石、尖晶石、锂辉石、滑石、硅酸盐、铝硅酸盐材料、含铝材料、含硅材料、含铝 – 硅材料、取代的铝硅酸盐粘土或者它们的任何组合。

[0066] 所述壳可被表面改性,例如,通过添加一种或多种无机材料或者相,或者附着(例如化学附着或者键合)一种或多种化学基团,如亲水基团或者疏水基团。所述化学基团可为表面活性剂、聚合物、离子基团、可离子化的基团、酸基、盐、表面活性剂 (surface active agent) 等。表面改性可改进支撑剂的表面形态,尤其是在支撑剂为经烧结的支撑剂之后。用于表面改性的无机材料或者相可包括玻璃状材料,例如氧化硅,其为单独的或者添加有钠、钾、钙、锆、铝、锂、铁的氧化物,或者它们的任何组合。氧化硅的量可为约 70wt% – 约 99wt%, 例如约 85wt% – 约 95wt%, 且添加的一种或多种其它氧化物,例如氧化钠等,可为约 1wt% – 约 15wt%, 例如约 2wt% – 约 10wt%。所述壳的表面改性可包括施用一种或多种有机材料(例如,脂族化合物、离子化合物、表面活性剂、芳族化合物、聚合物型化合物)或者施用有机相。所述有机材料或者化学基团可键合或吸附或吸收或附着至壳表面。所述有机材料或者有机相可改变支撑剂与水溶液的相互作用的倾向,从而使所述支撑剂疏水、亲水或者对水中性。所述壳的表面改性可包括使用通过支撑剂的温度升高而有效活化从而产生支撑剂输送流体的改性(例如,使用于输送支撑剂通过地下区域的凝胶破裂)的物质。可在支撑剂的烧结之后进行的表面处理,可具有改进一种或多种化学和 / 或力学性质的能力,例如增强的输送能力。

[0067] 所述模板或者基材和 / 或壳可通过多种技术改性,例如表面改性。例如,模板或者基材的表面可在模板上形成壳之前通过一个或多个热处理改性。表面处理的另一种形式可

为以化学方式对模板的表面进行改性,例如通过上釉、施用粘合涂层或者化学蚀刻。所述化学改性可改进模板表面的性能和/或使模板表面稳定。除去残留杂质、清洁表面,在涂覆之前减少残留污渍的分布,提高表面的微观粗糙度以改进涂层结合强度或者除去和/或改进突起的形态。而且,改性可通过优先除去模板上的一个或多个组成相而实现。例如,具有苛性钠的洗液可溶解来自模板的硅石。

[0068] 本发明包括任何顺序和/或任何组合的以下方面/实施方案/特征:

[0069] 1. 一种支撑剂,其包含模板球和围绕所述模板球的整个外表面的连续的烧结壳,所述模板球具有至少约0.3的克伦宾球度和至少约0.1的圆度,所述支撑剂具有至少约0.5的克伦宾球度和至少约0.4的圆度,其中所述模板球的至少外表面包含与所述模板球的所述外表面接触的玻璃-陶瓷或者含玻璃-陶瓷的层。

[0070] 2. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述模板球是实心球。

[0071] 3. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述模板球是空心球。

[0072] 4. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述支撑剂包含围绕所述模板球的整个外表面的连续的烧结壳或者所述含玻璃-陶瓷的层,和所述壳包含陶瓷材料或其氧化物。

[0073] 5. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述模板球整个为玻璃-陶瓷。

[0074] 6. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述模板球是空心微珠。

[0075] 7. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述模板球包含陶瓷和/或玻璃。

[0076] 8. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述模板球包含玻璃。

[0077] 9. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述支撑剂包含与所述模板球接触的所述含玻璃-陶瓷的层,和所述含玻璃-陶瓷的层包含至少部分地扩散至所述模板球的外表面中的玻璃-陶瓷。

[0078] 10. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述外表面具有约0.1 μm —约1000 μm 的厚度。

[0079] 11. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷具有约1%—约100%的结晶程度。

[0080] 12. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷具有约60%—约80%的结晶程度。

[0081] 13. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷包含具有无规取向的微晶。

[0082] 14. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷包含具有非无规取向的微晶。

[0083] 15. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷能够承受最高达约800°C—1,500°C的温度。

[0084] 16. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述支撑剂具有以下性质的至少一种:

[0085] a) 所述模板球具有 $0.1 \times 10^{-6}/K - 13 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数 (CTE, 在 $25^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$) ;和 / 或

[0086] b) 所述壳具有 $0.1 \times 10^{-6}/K - 13 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数 (CTE, 在 $25^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$) 。

[0087] 17. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述支撑剂具有约 3 或者更小的比重 ;和 / 或约 $0.1 \times 10^{-6}/K - 13 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数 (CTE, 在 $25^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$) ;和 / 或约 $0.01\text{W}/\text{m} \cdot \text{K} - 3.0\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 的导热率。

[0088] 18. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 所述支撑剂具有约 0.7 - 约 4.0 的比重。

[0089] 19. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述玻璃 - 陶瓷具有以下性质的至少一种 :约 $1.5 - 3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度 ;约 $50 - 80\text{GPa}$ 的杨氏模量 ;和 / 或约 $50 - 150\text{MPa}$ 的 MOR。

[0090] 20. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中模板球具有约 1 - 约 100MPa 的 MOR。

[0091] 21. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述玻璃 - 陶瓷具有以下性质的至少一种 :

[0092] a) 约 $20 - 50\text{GPa}$ 的剪切模量 (在 25°C) ;

[0093] b) 约 $50 - 150\text{MPa}$ 的破坏模量 (在 25°C) ;

[0094] c) 约 $300\text{MPa} - 500\text{MPa}$ 的压缩强度 ;

[0095] d) 约 $1 - 10\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的断裂韧度 ;或者

[0096] e) 约 $0.01 - 3\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的导热率。

[0097] 22. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述壳是厚度为约 0.1 微米 - 1000 微米的连续壳, 和所述模板球具有约 $0.01 - 3$ 的比重, 和所述支撑剂具有约 $1,000\text{psi}$ 或者更大的压碎强度, 和所述模板球具有至少 30% 的空隙体积 %。

[0098] 23. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述模板球具有至少约 0.6 的球度, 连续的烧结壳围绕模板球的整个外表面, 其中所述连续壳具有基本均匀的厚度, 和其中所述支撑剂具有约 $1,500\text{psi}$ 或者更大的压碎强度, 和所述模板球具有至少 30% 的空隙体积 %。

[0099] 24. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述模板球包含氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化铁、氧化镁、氧化钙、氧化钾和氧化钠的混合物。

[0100] 25. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述模板球的所述玻璃 - 陶瓷包含氧化铝、氧化硅、氧化硼、氧化钾、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化钛或者它们的任何组合。

[0101] 26. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述模板球的所述玻璃 - 陶瓷包含约 $10\% - 55\%$ 重量 SiO_2 ;约 $0\% - 28\%$ 重量 Al_2O_3 ;约 $1\% - 5\%$ 重量 CaO ;约 $7\% - 50\%$ 重量 MgO ;约 $0.5\% - 25\%$ 重量 TiO_2 ;约 $0.4\% - 30\%$ 重量 B_2O_3 , 和大于 0% 且最多约 5% 重量 P_2O_5 , 基于所述玻璃 - 陶瓷的重量。

[0102] 27. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述模板球的所述玻璃 - 陶瓷包含约 $3\% - 10\%$ 重量 Li_2O ;约 $0\% - 28\%$ 重量 Al_2O_3 ;约 $10\% - 55\%$ 重量 SiO_2 ;约 $7\% - 50\%$ 重量 MgO ;约 $0.5\% - 25\%$ 重量 TiO_2 ;约 $0.4\% - 30\%$ 重量 B_2O_3 , 和

约 6%—约 20% 重量 ZnO, 基于所述玻璃—陶瓷的重量。

[0103] 28. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述壳包含氧化铝、氧化硅、氧化硼、氧化钾、氧化锆、氧化镁、氧化钙、氧化锂、氧化钠、氧化铁、氧化磷和 / 或氧化钛或者它们的任何组合。

[0104] 29. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述壳包含氧化硅、氧化钠、氧化钾、氧化钙、氧化锆、氧化铝、氧化锂、氧化铁、堇青石、尖晶石、锂辉石、滑石、硅酸盐、取代的铝硅酸盐粘土或者它们的任何组合。

[0105] 30. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述壳包含两个或多个层, 其中所述层之一包含所述陶瓷材料或其氧化物。

[0106] 31. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述壳包含堇青石。

[0107] 32. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述壳包含氧化镁、氧化钙、氧化铈、氧化钇、氧化钆、二氧化钛或者它们的任何组合。

[0108] 33. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述壳包含得自硅源、钛源、钨源、锆源、铝源、硼源或者它们的任何组合的金属氧化物、金属碳化物、金属氮化物、金属硼化物、金属硅化物或者它们的任何组合。

[0109] 34. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中通过将至少一种有机材料施用至所述壳而对所述壳进行表面改性。

[0110] 35. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述连续的烧结壳包含玻璃—陶瓷。

[0111] 36. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述连续的烧结壳的玻璃—陶瓷与模板球的玻璃—陶瓷不同。

[0112] 37. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述连续的烧结壳的玻璃—陶瓷与模板球的玻璃—陶瓷相同。

[0113] 38. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述玻璃—陶瓷均匀分布在连续的烧结壳和 / 或模板球中。

[0114] 39. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述玻璃—陶瓷不均匀地分布在连续的烧结壳和 / 或模板球中。

[0115] 40. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述支撑剂尺寸为约 90 微米—约 2,000 微米。

[0116] 41. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述模板球具有约 20 微米—约 1,000 微米的尺寸。

[0117] 42. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述玻璃—陶瓷的微晶尺寸为约 0.1—约 0.5 微米。

[0118] 43. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述玻璃—陶瓷的微晶尺寸为小于 1 微米。

[0119] 44. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述支撑剂为棒形、柱形、钉形、齿轮形、环形、圆柱形、多边形或花生形的。

[0120] 45. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述支撑剂包含纵横比为 1 的形状。

[0121] 46. 一种支撑剂,包含球,所述球具有至少约 0.3 的克伦宾球度和至少约 0.1 的圆度,所述支撑剂具有至少约 0.5 的克伦宾球度和至少约 0.4 的圆度,其中所述球的至少外表面包含与所述球的所述外表面接触的玻璃-陶瓷或者含玻璃-陶瓷的层。

[0122] 47. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述球包含陶瓷和/或玻璃。

[0123] 48. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中整个所述球为玻璃-陶瓷。

[0124] 49. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述支撑剂包含与所述模板球接触的所述含玻璃-陶瓷的层,和所述含玻璃-陶瓷的层包含至少部分地扩散至所述模板球的外表面中的玻璃-陶瓷。

[0125] 50. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述外表面具有约 0.1—约 1000 μm 的厚度。

[0126] 51. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷包含约 1%—约 100% 的结晶度。

[0127] 52. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷包含约 10%—约 100% 的结晶度。

[0128] 53. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷包含具有无规取向的微晶。

[0129] 54. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷包含具有非无规取向的微晶。

[0130] 55. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述玻璃-陶瓷能够承受最高达约 800°C—1,500°C 的温度。

[0131] 56. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述支撑剂具有以下性质的至少一种:所述模板球具有约 $0.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ —约 $13 \times 10^{-6}/\text{K}$ 的热膨胀系数 (CTE, 在 25°C—300°C)。

[0132] 57. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述支撑剂具有约 3 或者更小的比重;和约 0.01W/(m·K)—约 3.0W/(m·K) 的导热率。

[0133] 58. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述支撑剂具有以下性质的至少一种:约 1.5—约 3.0g/cm³ 的密度;和/或约 50—约 80GPa 的杨氏模量;和/或约 50—约 150MPa 的 MOR。

[0134] 59. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述模板球具有约 1—约 100MPa 的 MOR。

[0135] 60. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述支撑剂具有以下性质的至少一种:约 20—约 50GPa 的剪切模量(在 25°C);约 50—约 150MPa 的破坏模量(在 25°C);约 300MPa—约 500MPa 的压缩强度;约 1—约 10MPa·m^{1/2} 的断裂韧度;约 0.01—约 3W/(m·K) 的导热率。

[0136] 61. 任何前述或者以下实施方案/特征/方面的支撑剂,其中所述模板球具有约 0.01—约 3 的比重,和所述支撑剂具有约 20kpsi 或者更大的压碎强度,和所述模板球具有至少 30% 的空隙体积%。

[0137] 62. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述模板球具有至少约 0.6 的球度, 连续的烧结壳围绕所述模板球的整个外表面, 其中所述连续壳具有基本上均匀的厚度, 和其中所述支撑剂具有约 1,500psi 或者更大的压碎强度, 和所述模板球具有至少 30% 的空隙体积 %。

[0138] 63. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述支撑剂包含约 10%—约 55% 重量 SiO_2 ; 约 0%—约 28% 重量 Al_2O_3 ; 约 1%—约 5% 重量 CaO ; 约 7%—约 50% 重量 MgO ; 约 0.5%—约 25% 重量 TiO_2 ; 约 0.4%—约 30% 重量 B_2O_3 , 和大于 0% 且最多约 5% 重量 P_2O_5 , 基于玻璃 - 陶瓷的重量。

[0139] 64. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述球是实心球。

[0140] 65. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述球是空心球。

[0141] 66. 一种形成支撑剂的方法, 包括提供包含玻璃的模板球; 任选地硬化该模板球; 通过热处理使所述模板球的至少外表面结晶以形成包含玻璃 - 陶瓷的外表面; 和任选地提供围绕所述模板球的整个外表面的壳; 以及烧结所述壳以形成连续的烧结壳。

[0142] 67. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的方法, 其中所述热处理包括将所述模板球加热至约 500°C —约 $1,500^\circ\text{C}$ 的温度。

[0143] 68. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的方法, 进一步包括在所述模板球经受热处理之前, 在所述模板球上施用包含碱土金属或者过渡金属氧化物的组合物。

[0144] 69. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的方法, 进一步包括在至少一种晶体引发剂的存在下进行所述热处理。

[0145] 70. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的方法, 其中将所述支撑剂形成为棒形、柱形、钉形、齿轮形、环形、圆柱形、多边形或花生形。

[0146] 71. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的方法, 其中所述支撑剂形状通过挤出或者流化床涂覆、或者造粒、或者制粒实现。

[0147] 72. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的方法, 其中所述支撑剂形状通过使用流化床造粒机、流体喷雾干燥器或者制粒机实现。

[0148] 73. 一种支撑剂, 包含模板球和围绕所述模板球的整个外表面的连续的烧结壳, 所述模板球具有至少约 0.3 的克伦宾球度和至少约 0.1 的圆度, 所述支撑剂具有至少约 0.5 的克伦宾球度和至少约 0.4 的圆度, 其中至少所述连续的烧结壳包含玻璃 - 陶瓷。

[0149] 74. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述模板球包含玻璃 - 玻璃。

[0150] 75. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述模板球和 / 或所述壳中的玻璃 - 陶瓷是实心形式的。

[0151] 76. 任何前述或者以下实施方案 / 特征 / 方面的支撑剂, 其中所述模板球和 / 或壳中的玻璃 - 陶瓷是空心或者多孔形式的。

[0152] 本发明可包括如句子和 / 或段落中阐述的以上和 / 或以下的这些各种特征或者实施方案的任何组合。本文公开特征的任何组合均被认为是本发明的一部分, 且对于可组合的特征意图是没有限制。

[0153] 通过以下实施例进一步阐明本发明, 所述实施例旨在对本发明进行示例。

[0154] 实施例

[0155] 实施例 1

[0156] 根据本发明的支撑剂可通过用碱金属涂覆常规的玻璃空心微珠来制备。所述碱金属可浸涂、旋涂和喷涂到玻璃空心微珠上。或者,所述空心微珠可用过渡金属氧化物掺杂。一旦所述空心微珠如所述的涂覆或者掺杂,即对它们进行热处理以结晶。将所述空心微珠加热至 500°C - 1,000°C 的温度一段时间,该段时间足以使所述空心微珠的至少外表面结晶。空心微珠加热的时间量可取决于期望的结晶程度而改变。所述空心微珠可加热,例如,约 30 分钟 - 12 小时或者 2 小时 - 10 小时的时间。如果期望所述空心微珠完全结晶,所述空心微珠应加热零点几小时至若干小时,例如 0.1 - 10 小时或更多。

[0157] 一旦实现期望的结晶度,即可用陶瓷壳例如堇青石涂覆所述空心微珠。所述堇青石可通过造粒机造粒或者制粒以实现直径约 200 微米或更大的颗粒。然后干燥形成的堇青石颗粒并将其用于涂覆具有至少玻璃 - 陶瓷外层的空心微珠。然后烧结所述空心微珠。烧结可以本领域已知的常规方式进行。例如,经涂覆的空心微珠可在约 1,200°C - 约 1,450°C,优选 1,250°C - 1,420°C 的温度下烧制,以形成烧结的堇青石支撑剂。

[0158] 实施例 2

[0159] 表 1

[0160] 用于玻璃 - 陶瓷合成的两种空心微珠样品的化学组成 (wt%)

[0161]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
62.05	23.40	5.89	1.49	1.52	1.18	2.61	0.98	0.21	0.06
59.29	26.12	3.02	1.3	3.62	2.13	1.25	0.61	0.06	0.02

[0162] 将以上两种空心微珠样品各自减小至平均粒度约 6 μm 的粉末。然后,用各粉末制备圆形粒料(球),其中一些粉末混合物具有如图 1 中所示添加的不同水平的 TiO₂。然后将圆形粒料在 1200°C 下烧结 4 小时。结果示于图 1 - 3 和表 2 中。如所示的,TiO₂ 的添加在强度改进方面是非常有效的。图 1 显示了密度随 TiO₂ 含量的变化。如可在图 2 和 3 中看到的,样品的强度随 TiO₂ 含量的总体增加而急剧提高,但在 13wt% TiO₂ 处存在谷值。在 13wt% TiO₂ 处观察到最大强度。所述强度提高大于一倍。据信强度的提高是由于玻璃向玻璃 - 陶瓷的转变。

[0163] 表 2

[0164] 由图 2 中所示的数据,对于在 1200°C 下烧结 4 小时的样品,由空心微珠通过玻璃 - 陶瓷形成导致的相对于对照样 (0%TiO₂) 的强度改进

[0165]

TiO ₂ wt%	强度, psi	标准偏差	净增加, %
0	1774	352	0

2	2433	206	37
5	3623	310	104
7	4447	808	151
9	3119	754	76
11	5070	331	186
13	2744	503	55
17	3717	840	110
20	4076	1148	130
23	4018	459	126

[0166] 实施例 3

[0167] 在该实施例中,使用表 1 中的第一空心微珠粉末与堇青石制备另外的支撑剂。具体而言,混合物(考虑存在的 TiO_2 量之前)由 25wt% 空心微珠粉末和 75wt% 堇青石组成,并将该混合物形成为球,如所示的添加 TiO_2 ,并在 1260°C 下烧结 6 小时。样品的密度和强度数据示于表 3 中。复合物的劈裂强度随 TiO_2 含量增加而逐渐提高,并在 7wt% TiO_2 处达到最大值。 TiO_2 的量基于粒料或者球的总重量。在该 TiO_2 水平处的强度大于没有任何 TiO_2 的样品的两倍(相对于对试样,强度净提高 108%)。强度提高主要归因于空心微珠粉末中玻璃-陶瓷的形成。随着 TiO_2 含量增加,这些 1260°C 烧结的复合物样品的强度提高,然后达到最大点且之后下降,尽管密度保持增大。这是因为当 TiO_2 达到某水平后, TiO_2 的进一步增加将只是降低空心微珠粉末的相对含量。这再次表明了复合物中来自空心微珠的玻璃-陶瓷的贡献。没有 7wt% TiO_2 与具有 7wt% TiO_2 的 25%:75% 空心微珠-堇青石基体的复合物的微观结构示于图 4 中。从中看出,具有 7wt% TiO_2 的样品比没有 TiO_2 的样品更密实。

[0168] 表 3

[0169] 25% 空心微珠-75% 堇青石的基体中玻璃-陶瓷的密度和径向劈裂强度。全部样品均在 1260°C 下烧结 6 小时。

[0170]

TiO_2	密度	强度	比强度	强度净提高	比强度净提高
(wt. %)	(g/cm^3)	(psi)	(psi)	(%)	(%)
0	2.19	3229	1474	0	0
2.5	2.31	5063	2192	57	49
5	2.39	5011	2097	55	42

7	2.45	6716	2741	108	86
11	2.50	5565	2226	72	51
13	2.53	4841	1913	50	30

[0171] 申请人将所有列举的参考文献的整个内容具体并入本公开内容中。进一步地,当量、浓度或者其它值或者参数以范围、优选范围、或者列出优选上限值和优选下限值的形式给出时,这应理解为具体公开了由任何对的任何范围上限或优选值与任何范围下限或优选值形成的所有范围,而不论各范围是否单独公开。在本文陈述数值范围的情况下,除非另有说明,所述范围均旨在包括其端点和该范围内的所有整数和分数。不意图将本发明的范围限于定义范围时所述的具体值。

[0172] 由本说明书的意见和本文公开的本发明的实践,本发明的其它实施方案对本领域技术人员来说是显而易见的。意图是,本说明书和实施例仅被认为是示例性的,本发明的真实范围和精神由以下权利要求及其同等物给出。

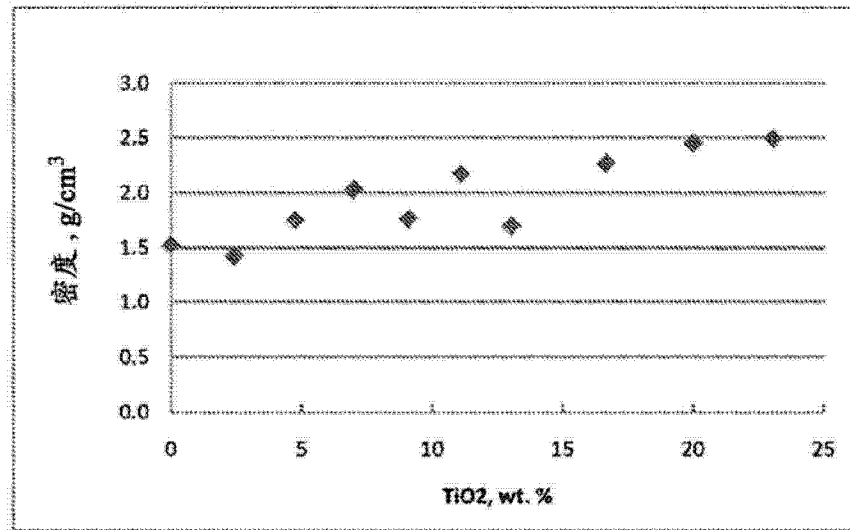


图 1. 得自空心微珠粉末的玻璃陶瓷的密度随 TiO_2 含量的变化。
全部样品均在 1200°C 下烧结 4h。

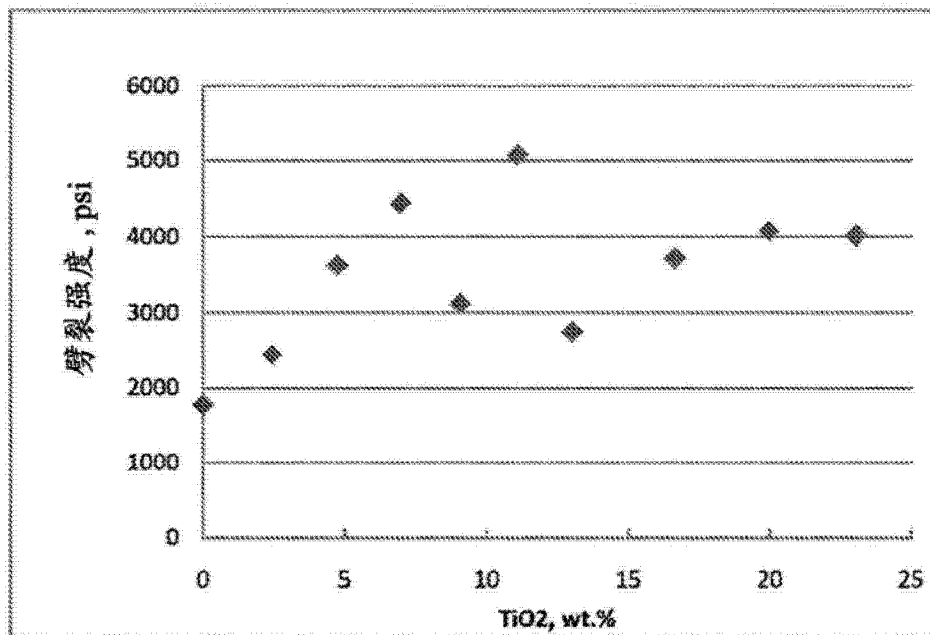


图 2. 得自空心微珠的玻璃陶瓷的径向劈裂抗张强度随 TiO_2 含量的变化。
全部样品均在 1200°C 下烧结 4h。

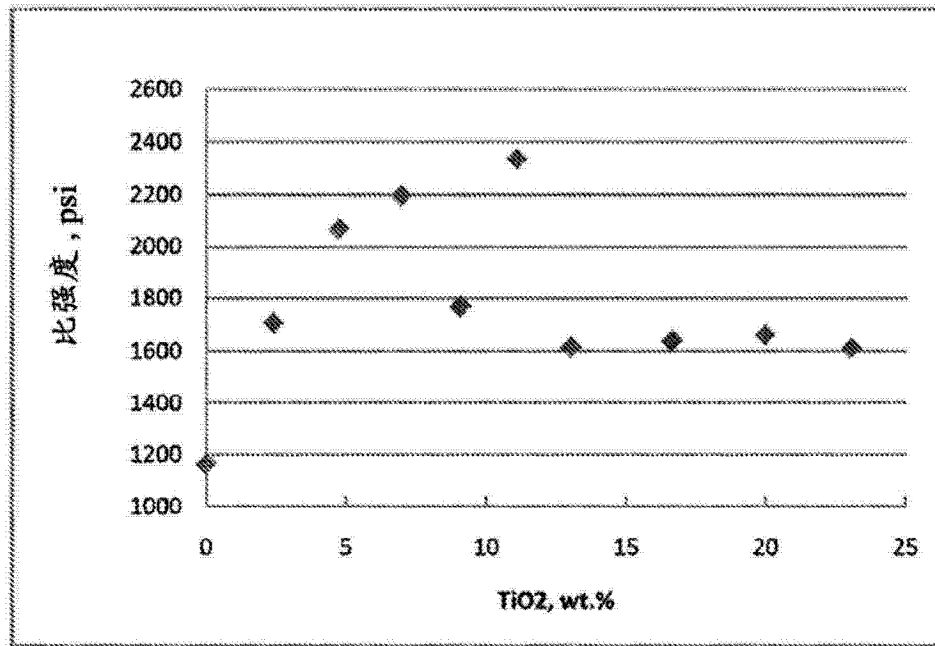


图 3. 得自空心微珠的玻璃陶瓷的比径向劈裂抗张强度随 TiO_2 含量的变化。

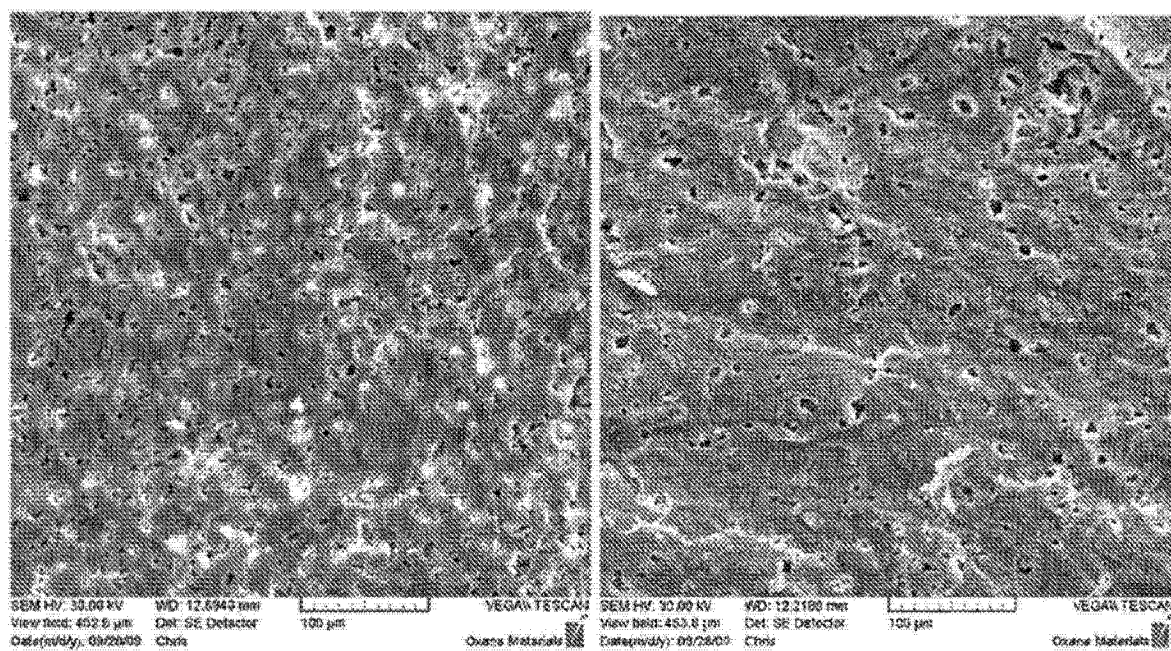


图 4. 由 25% 空心微珠 ($d_{50} = 6 \mu\text{m}$) 和 75% 堇青石在没有 TiO_2 (左) 和具有 7% TiO_2 (右) 的情况下制得的复合物的断裂表面。样品在 1260°C 下烧结 6h。