

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C03C 3/087 (2006.01)  
C03C 13/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680008963.X

[43] 公开日 2008年4月9日

[11] 公开号 CN 101160266A

[22] 申请日 2006.2.24

[21] 申请号 200680008963.X

[30] 优先权

[32] 2005.2.24 [33] US [31] 60/656,579

[86] 国际申请 PCT/US2006/006799 2006.2.24

[87] 国际公布 WO2006/091929 英 2006.8.31

[85] 进入国家阶段日期 2007.9.19

[71] 申请人 詹姆斯哈迪国际财金公司

地址 荷兰阿姆斯特丹市

[72] 发明人 H·霍贾吉 D·L·麦尔密斯

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司  
代理人 赵蓉民 路小龙

权利要求书4页 说明书23页 附图5页

[54] 发明名称

耐碱性玻璃组合物

[57] 摘要

一种耐碱性玻璃组合物——其具有提高的耐久性，以在高温下经得住强碱性环境，例如在高压釜内水泥产品的固化——由经济且丰富的材料方便地制得。该玻璃组合物，与许多其它耐碱性玻璃产品相比，包括增加含量的钙和铁以及相对低含量的碱金属，而且以重量计基本上由下列物质组成： $> 35\% \text{Si}_2\text{O}_3$ ， $1 - 25\% \text{CaO}$ ， $1 - 15\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ ， $1 - 10\% \text{R}_2\text{O}$ ，和一定数量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，使得  $\text{Si}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$  之比大于或等于1。耐碱性可以通过在碱性环境下对玻璃物品进行水热处理以在玻璃物品表面形成钝化层而得到提高。可选地，可以将二氧化锆和/或二氧化钛加入该组合物，以进一步提高耐碱性。

1. 耐碱性玻璃，其包括：

基于硅酸盐的玻璃体；

在所述基于硅酸盐的玻璃体的外表面上形成的钝化层，其中所述钝化层具有与所述玻璃体的组成不同的组成，所述钝化层包括来源于所述基于硅酸盐的玻璃体的物质，其中所述物质与所述钝化层中的其它物质一起导致了在碱性环境中基本上是化学惰性的钝化层。

2. 权利要求 1 所述的耐碱性玻璃，其中所述物质包括钙。

3. 权利要求 1 所述的耐碱性玻璃，其中所述物质包括铁。

4. 权利要求 1 所述的耐碱性玻璃，其中所述钝化层与所述基于硅酸盐的玻璃体相比，富含氧化铁。

5. 权利要求 1 所述的耐碱性玻璃，其中所述钝化层与所述基于硅酸盐的玻璃体相比，富含氧化镁和/或氧化钙。

6. 一种水泥制品，其包括权利要求 1 所述的耐碱性玻璃。

7. 权利要求 1 所述的耐碱性玻璃，其中所述玻璃体组合物基本上由下列重量百分比的物质组成：

SiO<sub>2</sub> >35%

CaO 1-25%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-15%

R<sub>2</sub>O 1-10%，其中 R 选自 Na、K 和 Li；和

一定数量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，使得 SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 1。

8. 耐碱性玻璃，其基本上由下列重量百分比的物质组成：

SiO<sub>2</sub> >35%

CaO 1-25%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-15%

$R_2O$  1-10%，其中 R 选自 Na、K 和 Li；和一定数量的  $Al_2O_3$ ，使得  $SiO_2: Al_2O_3 \geq 1$ 。

9. 权利要求 8 所述的耐碱性玻璃，其中  $Al_2O_3$  的数量大于或等于大约 4 wt.%。

10. 权利要求 8 所述的耐碱性玻璃，其中按  $Fe_2O_3$  计的所有氧化铁的组合大于或等于大约 3 wt.%。

11. 权利要求 8 所述的耐碱性玻璃，其中  $CaO$  和  $Fe_2O_3$  的组合大于或等于大约 10 wt.%。

12. 权利要求 8 所述的耐碱性玻璃，其中  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$  的组合在大约 35-90 wt.%之间。

13. 权利要求 8 所述的耐碱性玻璃，进一步包括高达大约 15 wt.% 的  $ZrO_2$  和  $TiO_2$  组合。

14. 权利要求 8 所述的耐碱性玻璃，其中所述玻璃形成为纤维。

15. 权利要求 8 所述的耐碱性玻璃，其中所述玻璃形成为一个或多个中空球。

16. 权利要求 15 所述的耐碱性玻璃，其中所述中空球是以大于每小时 1 kg 的速度生产的。

17. 权利要求 8 所述的耐碱性玻璃，其中所述玻璃包括钝化层。

18. 权利要求 17 所述的耐碱性玻璃，其中所述钝化层与所述玻璃相比，富含氧化铁。

19. 权利要求 17 所述的耐碱性玻璃，其中所述钝化层与所述玻璃相比，富含氧化镁和/或氧化钙。

20. 权利要求 8 所述的耐碱性玻璃,其中  $\text{CaO}/\text{R}_2\text{O}$  的摩尔比大于 1。

21. 提高玻璃耐碱性的方法,其包括:

提供玻璃物品,其基本上由下列重量百分比的物质组成:

$\text{SiO}_2$  >35%

$\text{CaO}$  1-25%

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  1-15%

$\text{R}_2\text{O}$  1-10%,其中 R 选自 Na、K 和 Li; 和

通过将所述玻璃物品暴露于碱性环境来处理所述玻璃物品,以在所述玻璃物品的表面上形成钝化层,由此提高所述玻璃物品的耐碱性。

22. 权利要求 21 所述的方法,其中所述处理玻璃的步骤是在高于  $100^\circ\text{C}$  的温度进行。

23. 权利要求 21 所述的方法,其中所述处理玻璃的步骤是在含水环境里进行。

24. 权利要求 21 所述的方法,其中所述处理玻璃的步骤是在低于  $100^\circ\text{C}$  的温度进行。

25. 合成的微球,其包括:

合成的、中空的、基本上球形的壁,所述壁有内表面和外表面以及它们中间的厚度; 和

在所述球形壁的外表面上的钝化层。

26. 权利要求 25 所述的微球,其中所述钝化层基本上覆盖所述球形壁的外表面。

27. 权利要求 25 所述的微球,其中所述钝化层具有小于大约 10% 球形壁厚厚度。

28. 权利要求 25 所述的微球,其中所述钝化层在 pH 值为大约 12-14 的碱性环境里基本上为化学惰性。

29. 权利要求 25 所述的微球，其中所述钝化层是通过渗出的玻璃组分的结晶性再沉积形成的。

30. 权利要求 25 所述的微球，其中所述钝化层与所述球形壁相比，富含二氧化硅和氧化铝。

31. 水泥复合制品，其包括：

水泥材料；

玻璃添加材料，所述玻璃包括以重量百分比计的下列物质：

SiO<sub>2</sub> >35%

CaO 1-25%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-15%

R<sub>2</sub>O 1-10%，和

一定数量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，使得 SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≥1。

32. 权利要求 31 所述的水泥复合制品，其中所述玻璃添加材料为纤维。

33. 权利要求 31 所述的水泥复合制品，其中所述玻璃添加材料为球。

## 耐碱性玻璃组合物

### 相关申请的交叉参考

【0001】本申请依 35 U.S.C. §119(e)要求 2005 年 2 月 24 日提交的发明名称为“ALKALI RESISTANT GLASS COMPOSITIONS”的第 60/656,579 号美国临时申请的优先权，在此引入其全部以作参考。

### 技术领域

【0002】本发明总体上涉及玻璃组合物领域，更特别地，涉及适合作为填料和改性剂的耐碱性玻璃组合物。

### 背景技术

【0003】众所周知，引入玻璃纤维可改善许多材料例如水泥产品和各种聚合物的机械性能。特别地，玻璃纤维改善复合水泥产品或聚合产品的拉伸强度。类似地，可以使用膨胀玻璃微粒将低密度赋予水泥复合物和聚合复合物。这样的微粒也可以有其他的有利的效果，例如减少水分运动、热运动，提高绝热值或改善加工性能。然而，在强碱环境下，硅酸盐玻璃易受到快速的腐蚀侵袭。这种现象已经严重限制了玻璃在增强混凝土中的使用，所述混凝土在固化过程中显示出强碱性。例如，在波特兰水泥的水合过程中，氢氧化钙作为反应副产物而产生。此外，碱金属杂质以氢氧化物的形式被溶解。

【0004】几种方法已经用于在水泥环境中延缓对玻璃的碱性腐蚀。一种方法是聚合物涂覆玻璃，这种方法尽管在保护玻璃免受腐蚀方面起到一些效果，但是导致与周围的水泥基质的机械粘合力较弱。

【0005】另一种方法是通过改变其化学组成来开发更好的耐碱性玻璃（AR 玻璃）。已经用于此目的的商业上可得到的常见玻璃组合物包括 E-玻璃，其典型地基本上由 54% SiO<sub>2</sub>、14% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.3 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、17.5% CaO、4.5% MgO、10% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成，以及 C-玻璃，其基本上由 65.6% SiO<sub>2</sub>、

4%  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、14%  $\text{CaO}$ 、3%  $\text{MgO}$ 、8%  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}$ 、5.5%  $\text{B}_2\text{O}_3$  和 5%  $\text{K}_2\text{O}$  组成(Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2<sup>nd</sup> Edition, Volume 10, 1966.)。然而, 这些玻璃在高 pH 条件下容易发生碱性溶解, 而且因此不适合作为许多水泥组合物中的添加剂。因此, 它们作为材料强化添加剂的应用已经基本上限于弱侵蚀性聚合物。

**【0006】** 目前, 耐碱性玻璃是通过加入耐高温氧化物例如二氧化锆和二氧化钛来制备的。一类耐碱性玻璃是那些含有可测数量的二氧化锆 ( $\text{ZrO}_2$ ) 的玻璃。二氧化锆耐碱性 (ZAR) 玻璃组合物通常含有高含量的二氧化锆, 经常在 15-20 wt.% 或更多的范围内。这种商业上可得到的玻璃的一个例子是由位于西班牙 Alcala de Henares 的 Vetrotex Cem-Fil S. L. 以商品名 CEM-FIL® 销售的, 其用作水泥中的增强纤维。然而, 二氧化锆的加入提高了这种玻璃组合物的熔融温度, 这大大增加了加工成本。为了削弱二氧化锆的不利影响, 通常加入碱性氧化物以使熔融温度降至更可操作的水平。在许多情况下, 将多于 10 wt.% 的碱性氧化物加入以使熔融温度降至该二氧化锆硅酸盐体系的更可操作的水平。

**【0007】** 在强碱性环境下 ZAR 玻璃的良好性能被认为是由于 Zr-O-Zr 的相对低的溶解性。在一些应用中, 可以将二氧化钛加入以进一步提高玻璃的耐用性。然而, 二氧化钛的加入表现出另外的缺点, 例如, 进一步增加了熔融温度, 其增加了加工成本, 以及还增加了玻璃对析晶的敏感度。因此, 尽管二氧化钛的加入可以提供一些益处, 但是在材料和加工方面存在相关的成本。

**【0008】** 尽管可得到的 ZAR 玻璃已经用于纤维水泥产品且取得一些成功, 但与其它玻璃原材料的成本相比, 二氧化锆和二氧化钛两者都是很昂贵的, 因此, 材料成本限制了这种类型的玻璃在水泥工业的广泛应用。此外, 甚至这样的昂贵的 ZAR 玻璃在苛刻的碱性溶液环境例如水化水泥中也会受到腐蚀破坏。

**【0009】** 尽管测试已经表明 ZAR 玻璃表现出比其它玻璃类型更高的耐蚀性, 但是碱性溶液对玻璃的腐蚀作用随着温度的升高而加剧。对在碱性环境下使用的玻璃组合物的大多数加速耐久性测试已在强碱性溶液中于 100°C 左右或 100°C 以下进行。例如, ASTM C 1203-91 详

细说明了一种在 10 wt.% NaOH 水溶液中基于重量损失来定量测定陶瓷-玻璃搪瓷的耐碱性的测试方法。测试持续 2 小时而且温度为 95°C。国际测试 ISO 695-1991 和 DIN 52322 两者都是使用 1M NaOH 和 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 等体积的混合物在 102.5°C 的温度持续 3 小时。

【0010】然而,某些水泥产品在适当超过 100°C 的温度被快速固化。事实上,高性能纤维水泥产品的固化温度在高温水热条件下可高达 180°C, 或甚至更高。已经注意到,在强碱性溶液中,温度每升高 10° K, 腐蚀侵袭的速度通常便加倍。

【0011】当绿色水泥产品在高压釜中固化时,通常经历苛刻的固化条件,水泥内含物暴露于通常在 12.5 到 14 范围内的 pH 值,并且温度可高达 180°C 或更高。在这种侵蚀性的碱性环境下,玻璃材料必须具有甚至更高的化学稳定性,以便经受住高温水泥基质中的过度溶解。溶解是不期望的,因为溶解不但降低了复合物的机械完整性,其中玻璃材料形成内含物,而且溶解可改变玻璃材料紧邻的水泥质区域的化学性质。这两种结果都降低了水泥复合物的质量。

【0012】此外,聚合物材料已知可用玻璃纤维或玻璃网增强并且暴露于碱性环境中。尽管聚合物本身可以抵抗腐蚀侵袭,但是嵌入的玻璃材料仍易于受到腐蚀侵袭。

【0013】因此,仍需要改良的玻璃,其对碱性环境 (basic environments) 的腐蚀作用具有高的抵抗性,所述碱性环境包括但不限于碱环境 (alkaline environments)。此外,对于在超过 100°C 的高温下对碱性环境具有高的抵抗性的改良玻璃存在着需求。另外,通常用于增强纤维和聚合物的纤维的数量是很大的,甚至在总水泥或聚合物复合物中的重量比例达到 20% 或更多。因此,被制造用于水泥和聚合物应用的玻璃纤维或材料被经济地制备,是特别重要的。

## 发明概述

【0014】本文描述的实施方式提供了新颖的玻璃组合物,其表现出优良的耐碱性能,甚至在高温下。已经出乎意料地发现,含有高浓度的碱土金属氧化物和氧化铁同时保持低浓度的碱金属氧化物的这种组合物,在高 pH 水平下甚至在高温下也表现出不寻常的耐碱性。此外,



用于该组合物的材料是很容易得到的，因此使得制备这种组合物比典型的 ZAR 玻璃经济得多。

【0015】在一个实施方案中，耐碱性玻璃基本上是由以下成分组成，其重量百分比为：

SiO<sub>2</sub> >35%

CaO 1-25%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-15%

R<sub>2</sub>O 1-10%，

和一定数量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，这样使得 SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 1；其中 R = Na、K 和 /或 Li。

【0016】耐碱性玻璃可以这样形成，以致于 CaO 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的组合大于或等于大约 10 wt.%，更优选地大于大约 20 wt.%，在一些实施方案中，大于大约 30 wt.%。此外，一些实施方案包括在大约 35-90 wt.% 之间的 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组合。可选地，耐碱性玻璃可进一步包括可高达大约 15 wt.% 的 ZrO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 组合。可选地，在一些实施方案中，CaO 可以部分或全部地被 MgO 所取代。最后，在一些优选的实施方案中，CaO: R<sub>2</sub>O 的比例大于 1。

【0017】耐碱性玻璃可以形成纤维、中空球、实心球或其它形状和其聚集体。耐碱性玻璃也可以被加工成泡沫状物。耐碱性玻璃也可以与其它聚合物、陶瓷或矿物质材料相结合制成复合颗粒或纤维。在一个优选的实施方案中，在玻璃表面上形成钝化层。钝化层也可以通过在碱性环境下经过水热处理而形成。在一些实施方案中，碱性环境可以是高 pH 的环境，其中 pH 可以大于 8、9、10、11、12、12.5 或 13。在其它的实施方案中，碱性环境可以包括氢氧化钙溶液、水泥糊或泥浆，在水化水泥中发现的孔隙水(pore water)，水性水泥基质，或含有碱金属氢氧化物。在一个实施方案中，高温水热处理是在大约 100 °C 到 250 °C 的温度范围内进行的。

【0018】在一些优选的实施方案中，钝化层富含铁和钙的氧化物，或者富含氧化镁，或其组合。该钝化层可以是在玻璃表面上或附近形成的连续或不连续的层。在其它的实施方案中，钝化层是表层，而且基本上是固态。

【0019】根据其它的实施方案，水泥复合产品改性的水泥建筑板材含有玻璃添加材料，这种玻璃按重量百分比包括：

SiO<sub>2</sub> >35%  
 CaO 1-25%  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-15%  
 R<sub>2</sub>O 1-10%，其中 R 选自 Na、K 和 Li；  
 和一定数量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，这样使得 SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≥1。

【0020】在一些优选的实施方案中，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量大于 1%，更优选地大于 4%，在一些实施方案中，大于 7%。在一些优选的实施方案中，以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表示的所有氧化铁的含量大于 1%，更优选地大于 3%，更优选地大于 6%，最优选地大于 10%。与传统的观点不一样，本发明者已经发现，碱金属氧化物，R<sub>2</sub>O，在组合物中的含量对于玻璃的耐久性和耐碱性而言没必要很低。在一些实施方案中，碱金属氧化物的含量大于 1%，更优选地大于 2%，最优选地大于 4%。根据改性水泥建筑板材的某些优选的实施方案，玻璃改性材料是纤维或微球。

【0021】根据另一个实施方案，一种增强水泥的方法，包括这些步骤：提供含有波特兰水泥和水的混合物；向泥浆中加入耐碱性玻璃颗粒，其中所述玻璃颗粒按重量百分比基本上由下列物质组成：

SiO<sub>2</sub> >35%，  
 CaO 1-25%，  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-15%，  
 R<sub>2</sub>O 1-10%；其中 R 选自 Na、K 和 Li；

一定数量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，这样使得 SiO<sub>2</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≥1；以及混合泥浆以使玻璃颗粒分布于整个泥浆中，其中一旦固化，所述玻璃颗粒对水泥提供了增加作用（reinforcement）。

【0022】另一实施方案公开了一种增加玻璃耐碱性的方法，该方法包括提供玻璃物品，所述玻璃物品基本上由以重量百分比计的下列物质组成：

SiO<sub>2</sub> >35%，  
 CaO 1-25%，  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1-15%，

$R_2O$  1-10%，其中 R 选自 Na、K 和 Li；以及

通过将玻璃物品暴露于碱性环境来处理玻璃物品，以在玻璃物品表面形成钝化层，从而提高玻璃物品的耐碱性。在一个实施方案中，玻璃处理步骤是在高温水热条件下进行，例如在水环境中在 100℃ 以上的温度。在另一个实施方案中，玻璃处理步骤是在低温水热条件进行，例如在大约 100℃ 以下的温度。玻璃物品可以是球形、纤维或其它期望的几何形状。

【0023】进一步的实施方案包括合成的、基本上球形的壁，该壁具有内表面、外表面和两者之间的厚度；在球形壁内的至少一个空穴 (void)；和在球形壁外部上的钝化层。该钝化层可基本上覆盖球形壁的外表面，在一些实施方案中其厚度小于球形壁的厚度。然而，在许多优选的实施方案中，钝化层的厚度小于球形壁厚的大约 10%、或 5%、或 2%。钝化层优选的是在 pH 为大约 12-14 的碱性溶液中基本上具有化学惰性，因此增加了球形壁在高 pH 的环境下的耐久性。

【0024】在另一个实施方案中，提供了耐碱性玻璃，其中该玻璃包括基于硅酸盐的玻璃。该耐碱性玻璃进一步包括在基于硅酸盐的玻璃体的外表面上形成的钝化层，其中该钝化层具有的成分与玻璃体的成分不同。该钝化层优选包括一种物质，其中该物质来源于玻璃体。这种物质与其它物质组合，致使钝化层在碱性环境中基本上是化学惰性的。

#### 附图说明

【0025】图 1A 是含有 0% 的  $ZrO_2+TiO_2$  的耐碱性玻璃配方的三元相图 (ternary diagram)。

【0026】图 1B 是含有高达 15% 的  $ZrO_2+TiO_2$  的耐碱性玻璃配方的三元相图。

【0027】图 2A 是空心微珠 (cenosphere) 的扫描电子显微照片，显示了其外表面；和

【0028】图 2B 和 2C 是根据本发明的实施方案制得的玻璃物品的扫描电子显微照片，显示了具有钝化层的玻璃物品。

## 优选实施方案的详述

**【0029】** 下面的描述披露改良的玻璃组合物和产品，它们具有优良的耐碱性能，甚至在高温下，它们是由丰富且廉价的材料制得的。具有本文所描述的特点的玻璃物品可以整合到复合材料中，其包括有机聚合物基质或无机粘结剂基质，或者整合到可期望获得所描述的优点的其它介质中。所公开的玻璃物品可形成为纤维、颗粒、复合聚集体、实心或中空微球、微气囊状物 (micro balloons) 或任何其它的被认为能满足特殊用途的结构。本文所公开的组合物也可被用作填充材料，以提高陶瓷基质复合物、金属基质复合物、聚合物复合物、水泥复合物或基于粘土的复合物的耐碱性。因此，下面所讨论的特定玻璃物品例如纤维或球的应用，或作为基于玻璃的复合物或玻璃合金中的成分，仅仅是示范性的，而不应当解释为限制。此外，在下面的说明书中的基于无机物的基质的实例包括其它基质材料，例如水泥粘结剂、地聚合物 (geopolymer)、金属和粘土产品。水泥这个术语适用于所有类型的水泥，包括但不限于波特兰水泥、石灰水泥、铝系水泥、索瑞耳水泥 (sorel cement)、火山灰水泥、地聚合物水泥 (geopolymeric cement)、石膏、水泥浆 (cement pastes)、干水泥混合物和其它可水力固化的粘结物。

**【0030】** 根据本文所公开的实施方式，玻璃组合物可以制成含有高浓度的碱土金属氧化物和氧化铁，同时保持低浓度的碱金属氧化物。这些类型的组合物已经发现在高 pH 和水热条件下可表现出异常好的性能。

**【0031】** 已经认识到，水环境中硅酸盐玻璃的化学耐久性强烈依赖于它们的组成。特别感兴趣的是某些氧化物的作用，例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，其形成带负电荷的四面体  $[\text{AlO}_4]^-$  基团，其上的负电荷被碱金属离子上的正电荷所平衡。因此，在这些氧化物的存在下，碱性离子可结合到玻璃中而不会降低其耐久性。这解释了在耐久性玻璃的生产中  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的作用。其它氧化物，例如  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{TiO}_2$ ，可一对一地取代玻璃网络里的  $\text{SiO}_2$ 。然而，这种机理说明，玻璃成分对整体耐蚀性的影响取决于其它成分的含量。例如，在不存在相对于  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  过量的碱性氧化物的情况下，后两种氧化物表现为四面体或八面体而不是四

面体的配位结构，而且它们也不再对耐久性的提高起作用。

**【0032】**碱金属离子与铝-硅酸盐网络的动态平衡可以通过考虑钠长石晶体 ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) 而被理解。钠长石是开放的铝硅酸盐网络，其中 Si 和 Al 被氧四价配位，形成按照三维上相互连接的笼进行排布的四面体。在此晶体结构中的所有氧原子在 Si 或 Al 阳离子之间通过共价键形成“桥”。带负电的  $[\text{AlO}_4]^-$  基团通过  $\text{Na}^+$  离子进行电荷补偿， $\text{Na}^+$  离子位于富含氧的位置。相似的特征在铝硅酸盐玻璃中可以预期。

**【0033】**在含有等份的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  的玻璃中， $\text{Na}^+$  阳离子可以描述为填充了完全聚合的之前网络中的富含氧的空穴，因此束牢上带负电的  $[\text{AlO}_4]^-$  基团。在这种情况下，在钠离子和氧之间形成了离子键，这样降低了玻璃网络的开放程度，因而保持铝在玻璃网络中。

**【0034】**在另外的极端情况下，在二元玻璃中， $\text{Na}^+$  阳离子通过非桥键氧 (NBO's) 束缚于硅酸盐网络中，因此开放了玻璃网络，其对于化学耐久性来说不是特别期望的。

**【0035】**在大约 12.5-14 的 pH 范围内，这是在大量水合水泥内的含水介质中发现的预期的 pH 范围，许多玻璃的大部分成分不是耐久性的而且将被溶解。更具体地，在高 pH 下，二氧化硅被转变成硅酸，氧化铝反应形成氢氧化铝。因此，氧化铝将不会如同在中性或弱碱性环境下那样对玻璃耐久性具有相同的有益作用。

**【0036】**预期许多其它的普通玻璃成分，例如  $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{GeO}_2$  和其它已知的玻璃成分具有相似的行为。因此，玻璃制造者在历史上一直相信，水泥复合物中的玻璃材料需要相对高浓度的典型的难溶性氧化物，例如二氧化硅、二氧化锆、二氧化钛和氧化铝，以及低浓度的碱金属氧化物以提高它们的耐久性。增加的难溶性氧化物提供了许多普通玻璃成分所不固有的耐碱性，但是由于高浓度的难溶性氧化物，大多数这种类型的耐碱性玻璃相对昂贵，而且当成本相对于纤维增强所获得的高的拉伸强度变得不那么重要时，它们的应用已经仅限于特定的应用。

**【0037】**已经发现，尽管由于高 pH 下阴离子的离解，许多氧化物变得更易溶解，但是随着 pH 越来越高，碱土金属和镧系金属变得更加难溶。事实上，测试已经表明，在 pH 值分别大约为 11.5、12.5、13.5

和 14.5 时，钙的最大溶解度达到  $1$ 、 $10^{-2}$ 、 $10^{-4}$  和  $10^{-6}$  M。

【0038】因此，本发明的优选实施方案包括在传统的玻璃制造中通常不能看到的钙含量，在一些实施方案中，钙的含量在大约 1-25 wt.%，更优选地在 5-20 wt.%，甚至更优选地 10-15 wt.%。

【0039】有趣的是，在碱性环境下的渗出测试 (leach testing) 表明，加入到组合物中的其它材料可以抵消高含量钙的益处。例如，测试已经表明，高水平的碱金属，例如大于 10 wt.% 的  $\text{Na}_2\text{O}$  或  $\text{K}_2\text{O}$  或其组合，对玻璃组合物的耐久性具有有害的作用，甚至在存在相对高水平的钙的情况下。因此，发明者认为，单独的高浓度的钙将不能提供期望的耐久性玻璃，但是存在着其它元素，其将与增加的钙含量相互作用，以提供期望的耐久性玻璃性能，在一些优选实施方案中， $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$  的摩尔比被认为对耐碱性是重要的。在一些优选的实施方案中， $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$  的摩尔比典型地大于 1，在一些实施方案中，为 2、3、4、5、10、15、20、25、30 或更大。

【0040】钙在本文中的使用是示例性的，不希望受到理论约束，发明者认为其它材料可以替代钙而被应用，以产生期望的耐碱性能。这些其它材料中的一些，包括，但不限于， $\text{MgO}$  和  $\text{ZnO}$ 。

【0041】另外，已经意想不到地发现，渗出测试表明，除了 Si 和 Al 的存在，在稳定渗出率 (leach rate) 方面的另一个重要因素似乎是氧化铁。统计学分析表明，渗出率随着  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量的增加而下降， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的增加可直到大约 15 wt.%。统计数据作图表明，渗出曲线在大约 0 wt.% 和 1 wt.% Fe 之间迅速下降，而在大约 15 wt.% Fe 之后逐渐变得平缓。因此，不愿受到此理论的束缚，认为可高达大约 15 wt.% 的氧化铁量，典型的是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的形式，与所描述含量的钙和  $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$  摩尔比一起，提供了改善的耐碱性。优选的实施方案包括大约 1-15 wt.% 的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ，更优选地，在大约 5-12 wt.%，更优选地，在大约 7-10 wt.%。

【0042】图 1A 描绘了根据本发明几个优选实施方案的优选的组合物范围的例证性的三元相图，但是决不应当解释为对本发明范围的限制。图 1A 特别阐明了根据本发明优选实施方案在不含二氧化锆或二氧化钛的组合物范围内玻璃的三元相图。

【0043】图 1B 描绘了包括高达总共 15 wt.% 的二氧化锆和二氧化

钛的另一优选的组合物范围的另一例证性的三元相图。在这种情况下，85份在图1B中显示的材料将与15份的二氧化锆或二氧化钛相结合，以产生与本发明的优选实施方案相一致的玻璃配方。

**【0044】**正如后文含有测试数据的表格中所显示的，已经意想不到地发现，更高浓度的氧化铁和氧化钙组合，比单独的难溶性氧化物更能有效地抵抗严重碱性水环境中的腐蚀。这些发现对于水泥复合物在高温水热固化过程中的碱反应是更特效的，在所述过程中固化温度典型为大约180°C，持续大约5-10小时的一段时间。

**【0045】**本文所公开的许多实施方式，不管是以纤维、球或其它内含物的形式，均有这样的组成，其含有相对低的碱金属氧化物，低于大约10%，而且富含铁和钙的氧化物， $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ 在大约2-40 wt.%的范围。可选地， $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{TiO}_2$ 可以加入到玻璃组合物中，以进一步提高在强碱性环境里的耐碱性。此外，其他氧化物，例如 $\text{P}_2\text{O}_5$ 和 $\text{ZnO}$ ，也可以有助于进一步提高玻璃物品在高pH环境里的耐碱性。

**【0046】**已经意外地发现，在暴露的玻璃上的结晶层（“钝化层”）可以通过将玻璃置于强碱性溶液中经过水热条件处理在本发明的复合包壳内在某些玻璃组合物上形成。在饱和氢氧化钙的碱性溶液中，在大约12-14的pH值，大约180°C，对玻璃物品进行水热处理，可以在玻璃物品的外表面形成钝化层。图2B显示了该钝化层。在几个优选的实施方式中，其中玻璃物品是中空球，钝化层的厚度优选地小于球壁的厚度。在一些实施方式中，钝化层的厚度小于球壁厚度的大约10%，甚至更优选地，钝化层的厚度小于球壁厚度的大约5%，在一些实施方式中，小于中空球壁厚度的大约2%。

**【0047】**产生钝化层是极其重要的，因为它表明，本文所公开的优选的耐碱性玻璃配方对于水泥复合物或无机聚合复合物是特别有利的。因为水泥复合物或无机聚合复合物一般需要固化、水化或高压釜处理作为它们制造过程中的步骤，钝化层将会在复合物中的玻璃成分表面上同时地并整体地形成。含有钝化层的玻璃组分，例如，增强纤维或微球，将导致比含有其它传统的耐碱性配方所可能具有的耐久性更好的复合物。因此，本发明一个特别优选的实施方式是水泥、陶瓷或无机聚合复合物材料，其含有由本文所公开的耐碱性玻璃配方制成

的内含物，其中所述内含物具有钝化层，所述钝化层是在该复合物材料的制造过程中原位形成的。

**【0048】**已经发现，包含进相对高浓度的铁和钙的氧化物，导致在水热处理过程中形成钝化层。向富含铁和钙的氧化物的玻璃组合物中加入少量百分比的二氧化锆，进一步促进钝化层的形成而且提高了钝化层的不渗透性。随后通过能量散射型 X 射线 (EDX) 分析对钝化层进行的检查表明，铁和钙的氧化物被富集，碱金属氧化物被减耗。

**【0049】**通过试验和测试，发明者已经了解到，市场上的 ZAR 玻璃暴露于水泥环境，导致钙和锆含量的增加以及二氧化硅和碱金属含量的减少，但不会导致与本发明的组合物相类似的钝化层的形成。

**【0050】**在本发明的玻璃组合物的圆玻璃珠上形成的钝化层的 EDX 检查表明，没有添加二氧化锆的玻璃物品上形成的钝化层富含铁和钙的氧化物并含有低含量的碱金属氧化物。向母体玻璃中添加 1-6 wt.% 二氧化锆所形成的钝化层富含铁和钙的氧化物，但对于二氧化锆不是这样。该钝化层从含有饱和氢氧化钙的周围水泥溶液中吸收了钙。二氧化锆在钝化层的形成中没起到主要的作用，它只是降低了二氧化硅的固有溶解度。

**【0051】**基于广泛的腐蚀测试，发明者发现，根据本发明的实施方式制备的玻璃具有与最好的商业玻璃一样好而且有时更好的耐蚀性，所述商业玻璃含有非常高的二氧化锆含量，甚至含有高达 15 wt.% 的二氧化锆以及更多。商品化的二氧化锆玻璃的电子显微照片表明，当经过同样的水热条件处理时没有形成与本发明玻璃相类似的钝化层。

**【0052】**产生的钝化层在水泥产品的使用期内提供了防止碱性腐蚀的保护作用。通过首先将含有不同数量的铁和钙的氧化物的两种玻璃经过相同的水热处理以形成钝化层，该发现得到证实。两种样品，玻璃 A 和玻璃 B，被比较其耐碱性。玻璃 A 是根据本发明的组合物制备的，玻璃 B 是由煤灰得到的微珠 (cenosphere)，其经常用作水泥体系中的耐久性玻璃。玻璃 A 含有两倍于玻璃 B 的氧化铁量和为玻璃 B 九倍的氧化钙。然而，玻璃 B 含有为玻璃 A 几乎 1.5 倍的氧化铝。

**【0053】**玻璃样品经过水热处理，然后在 5 摩尔浓度氢氧化钠的



溶液中 90℃ 下进行标准的加速腐蚀测试。尽管 ASTM C 1203-91 测试标准使用 10% 的氢氧化钠水溶液来测试耐碱性，但是由于所测试玻璃的强耐久性，选择了更强的碱性溶液进行加速试验测试。选用 20% 的氢氧化钠溶液（5 摩尔浓度）进行加速腐蚀测试。

【0054】8 小时测试之后，对于商业上可得到的玻璃 B，由于腐蚀导致的物质损失几乎是两倍。在同样条件下测试一周后，玻璃 B 的物质损失几乎是玻璃 A 的三倍。这些发现表明，由于存在两倍的铁和钙的氧化物而形成的钝化层胜过高铝含量的微珠玻璃组合物。

【0055】图 2A 和 2B 是微珠（cenosphere）和根据本发明的玻璃物品实施方式两者经过水热条件处理之后的扫描电子显微照片（SEM 显微照片）。正如所看到的，根据本发明所产生的图 2B 和 2C 中的玻璃物品，表明形成了钝化层。认为，钝化层的形成极大地提高了天然玻璃在强碱性环境下抵抗腐蚀侵袭的能力。

【0056】随后的测试以及 SEM 和 EDS 分析已经表明，当经过相同条件处理时，商业上可得到的微珠和其它的耐碱性玻璃都没形成这种类型的钝化层。不愿受到理论束缚，发明者认为，钝化层是随着材料从玻璃配方中渗出而形成的，接着再沉积到表面上。这由渗出实验所证实，其中  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的渗出随着时间急剧下降，表明这些物质实际上再沉积到物品表面，如下表 1 所示。

表 1 在不同时间点从发明的玻璃组合物中渗出的 wt.%

渗出的 wt.%			
氧化物组分	处理 1h	处理 5h	处理 19h
$\text{SiO}_2$	0.24	7.8	3.3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.05	7.6	2.5
$\text{Na}_2\text{O}$	0.49	27.6	58.1
总共	0.21	6.36	5.06

【0057】如上表 1 所示，尽管  $\text{Na}_2\text{O}$  的渗出从 5 h 到 19 h 在增加， $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的渗出急剧下降，这表明这两种成分重新沉积到玻璃物品表面。因此，正如所期望的，钝化层的化学配方富含 Si 和 Al。此外，

钝化层进一步包括 Mg、Fe 和 Ca，正如 EDS 分析所证实的。有趣的是，当使用本发明所描述的玻璃组合物时，看起来二氧化锆的加入并没有实质性地影响到钝化层的形成，但是却改善了钝化层的质地和均匀性。

**【0058】**在 20 wt.% 氢氧化物中 95°C 下的加速腐蚀试验证实，由本发明所提供的玻璃配方制得的且含有钝化层的球，被证明具有更强的耐碱特性，正如下面的实施例中所显示的。

**【0059】**进行了另外的测试，以测量由本文所述的玻璃组合物制得的玻璃物品以及几种商业上的耐碱性玻璃的耐碱性。溶解的玻璃的总比例 (fraction) 是在加压容器内在 180°C 在其 pH 用氢氧化锂调节且含有饱和氢氧化钙的合成溶液中评定的。这种环境类似于高压釜内水化水泥混合物中所发现的含水环境。然而，使用氢氧化锂而不是普通水泥中常见的氢氧化钠或氢氧化钾，这是为了将电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma spectroscopy, ICP) 所测得的背景浓度最小化。由于这种替代，在获得的渗出液中钠和钾的浓度被精确测定。

### 实验数据

**【0060】**实施例 A 和 B 阐明了，与商品级的空心微珠 (cenosphere) 产品和几种商业可得的微球相比，根据本文描述的方法制得的微粒的渗出率。

### 实施例 A

**【0061】**碱性水溶液是用 2.343 g/L 的 LiOH 和 0.080 g/L 的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  制备的，pH 在大约 13.0。测试材料包括商业可获得的煤灰空心微珠（在 4 Corners power plant 生产，由 Phoenix Cement 销售）、商品化的碱石灰微球（由 Spherical Industrial Solutions, Toronto-Canada 以商品名 SISCOR 销售）和根据本发明的一个实施方案合成生产的球形微粒，其被称为样品 X。将碱溶液加热到 180°C，将测试材料在其中浸泡 5 小时。对于所有的三种材料，在 15 ml 溶液中固体含量均为 0.25g。渗出测试是在 180°C 持续 5 小时之后进行的。表 2 总结了这三种测试样品的主要氧化物的组成。

表 2

	Phoenix Cement 空心微珠	SISCOR	X
SiO <sub>2</sub>	64.6	71.2	47.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.8	3.9	20.6
CaO	0.9	9.6	13
K <sub>2</sub> O	1.6	0.7	1.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.1	0.3	7.7
TiO <sub>2</sub>	0.5	0.1	1.2
MgO	1.3	1.9	3.3
Na <sub>2</sub> O	1.1	12.1	5
BET 表面积 m <sup>2</sup> /g	1.1	1.3	1.0

【0062】根据表 2（上表），所有的三种样品的比表面积是相对接近的。样品 X 是本发明的一个优选的实施方式。正如所看到的，组成是不同的，其中样品 X 含有最高含量的氧化钙和氧化铁。此外，样品 X 含有比其它样品低很多的二氧化硅含量。尽管样品 X 含有比空心微珠样品高的碱含量，但是比 SISCOR 样品要低。

【0063】表 3（下表）阐明了，由 ICP 测定的与主要氧化物相关的渗出百分比以及与时间和暴露表面积相关的归一化的渗出率。

表 3

渗出百分比 Wt.%	Phoenix Cement 空心微珠	SISCOR	X
SiO <sub>2</sub>	15.6	30.7	7.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7	6.0	6.8
K <sub>2</sub> O	18.4	62.0	33.9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	1.0	0.05
TiO <sub>2</sub>	0.4	1.8	0.2
MgO	0.03	.01	0.02
Na <sub>2</sub> O	54.7	59.5	51.6
总的渗出百分比 Wt.%	11.4	29.8	8.1

【0064】根据上面的表 3，很清楚的是，样品 X 呈现出最小的渗

出量，接着依次为空心微珠和 SISCOR。渗出率与组合物的耐碱性能直接相关。由于低的渗出，根据样品 X 的组成制得的颗粒应当提供比其它两种商业可得到的耐碱性玻璃的任何一种都好的抵抗水化水泥中发现的碱性环境的能力。

### 实施例 B

【0065】在下面的实施例中，测试了另外的商品化产品，包括 3M-S32：SCOTCHLITE®，由明尼苏达州的 3M Corp. 制造；PORAVER®，由加拿大多伦多的 Spherical Industrial Solution 制造；SPHERIGLASS®，由美国的 PQ Corp. 制造；和 SIL-CELL®，由美国的 Silbrico Corp. 制造。表 4 列出了在实施例 B 的产品中含有的主要氧化物。

表 4

材料				
	3M-S32	PORAVER	SPHERIGLASS	SIL-CELL
SiO <sub>2</sub>	78.6	73.1	74.9	81.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	3.7	0.7	11.0
CaO	13.1	9.4	9.4	0.6
K <sub>2</sub> O	0.1	0.8	0.1	5.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.4	0.6	1.6
TiO <sub>2</sub>	0.0	0.1	0.1	0.1
MgO	0.2	2.1	4	0.1
Na <sub>2</sub> O	7.3	14.8	14.5	2.9

【0066】下表 5 中显示的是表 4 中所列出的样品在前面描述的条件下 5h 渗出得到的渗出数据：

表 5

材料				
渗出的氧化物的百分比 wt.%	3M-S32	PORAVER	SPHERIGLASS	SIL-CELL
SiO <sub>2</sub>	27.2	36.3	20.5	27.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.7	2.3	13.1	1.1

CaO	4.8	0.9	0.0	10.9
K <sub>2</sub> O	100	60.2	100	12.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.9	0.6	0.3	0.8
TiO <sub>2</sub>	7.7	2.0	2.4	2.6
MgO	2.2	0.1	0.02	2.8
Na <sub>2</sub> O	51.9	73.6	42.4	50.4
5h 时渗出的 总百分比	25.9	38.1	21.8	25.4
从样品 X 渗出的总百分比: 8.1				

【0067】从上面的表 5 可以看到，单独的高二氧化硅含量的材料（SIL-CELL）以及高二氧化硅和氧化钙的材料（3M-S32）强烈地受到如高压釜内水化水泥所经历的碱性水溶液环境的影响，因此进一步支持了这个结论：单独的 CaO 不能提供可接受的耐碱性。同样地，PORAVER 和 SPHERIGLASS，尽管它们具有中等数量的 CaO，两者均容易在高温的碱性水溶液环境里受到腐蚀，这又增强了发明者的看法，即，需要其它成分来配合 CaO 以提供期望的耐碱性。

### 实施例 C

【0068】进行实施例 C 的测试，以量化向本发明的实施方式中加入少量的二氧化锆的影响，以确定改良的耐碱性。在下面的实施例中，样品 1A、1B、1C 和 1D 是根据本发明的实施方式制备的。耐碱性玻璃的这些样品是利用由粉煤灰、氢氧化钠、硅酸锆和糖组成的配方制得的。样品是通过根据表 6 中显示的配方将这些成分混合而制备的。

表 6. 样品的配方

	粉煤灰 (g)	NaOH(薄片) (g)	糖 (g)	硅酸锆 (g)	水 (g)
1A	92	5	3	0	25
1B	90.5	5	3	1.5	28
1C	89	5	3	3	28
1D	86	5	3	6	27

【0069】样品 2A 是含有标称含量 0% 的二氧化锆的商业上可得到

的耐碱性玻璃样品。样品 2B 是含有标称含量 15%的二氧化锆的商业上可得到的耐碱性玻璃样品。样品 2C 是含有标称含量 16%的二氧化锆的商业上可得到的耐碱性玻璃样品。样品 2D 是含有标称含量 17%的二氧化锆的商业上可得到的耐碱性玻璃样品。这些组合物列于下面的表 6 中。

【0070】将样品 1A、1B、1C 和 1D 每一个都混合成均匀泥浆，倒进平盘中，让其在室温下固化大约 5 分钟。得到的产品在大约 50 摄氏度进一步干燥大约 20 小时，然后其被研磨和筛选以得到大小范围在 106  $\mu\text{m}$  到 180  $\mu\text{m}$  的粉末。在下一步，粉末以 0.14 g/min 的进料速度进料到大约 1200-1400 $^{\circ}\text{C}$  的垂直加热管式炉内。得到的颗粒被收集到漏斗状收集装置，该装置覆盖有位于炉的底部的细丝网筛。在漏斗的末端应用温和的抽气机以帮助收集颗粒。使用显微镜检查，观察各产品的形状和形式，以确保完全熔化，然后，通过使各样品暴露于改良的劳伦斯溶液 (Modified Lawrence Solution)，在 180 $^{\circ}\text{C}$  和在 135 psi 的压力下 5 小时，来评价耐碱性。

【0071】每个样品的组成和渗出数据列于下面的表 7。

表 7

材料组成, 按 wt.%								
	本发明的实施方式				商业上可获得的耐碱性玻璃			
样品	1A	1B	1C	1D	2A	2B	2C	2D
SiO <sub>2</sub>	50.7	50.6	48.5	47.1	41.3	52.9	54.8	59.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.8	19.3	20.1	19.4	3.3	0.7	0.9	0.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.5	7.5	7.2	7.7	0.1	0.3	0.2	0.1
CaO	12.4	12.1	12.1	11.7	6.0	4.85	5.7	0.6
MgO	2.5	2.2	3.2	3.0	2.3	0.4	0.1	0
Na <sub>2</sub> O	4.6	4.6	4.4	4.5	5.5	10.7	11.7	9.0
K <sub>2</sub> O	1.2	1.2	1.1	1.1	0.1	1.52	2.3	1.4
TiO <sub>2</sub>	1.3	1.3	1.2	1.2	0	3.2	0.7	1.8
ZrO <sub>2</sub>	0	1.2	2.2	4.2	0	15	16	17
渗出总量, 按 wt.%								
	8.2	9.1	7.1	6.4	15.8	4.9	5.0	2.7

【0072】可以看到，根据本发明制成的样品 1A、1B、1C 和 1D 都有非常相当的渗出率，少量二氧化锆的加入仅仅稍微提高了它们的耐碱性。此外，尽管样品 2B、2C 和 2D 表现出更低的渗出率，但是它们含有非常高的量的二氧化锆，而且因此由于材料成本和所需的熔融能量，生产成本要昂贵许多。样品 2A，一种非-ZR 商业可获得的耐碱性玻璃，与根据本发明制备的样品相比，显示出差的耐碱性。

【0073】尽管被包括的实施例没有对本文提出的发明构思作完全限制性的定义，它们的确指出了一些有趣的趋势。基于上百个测试以及对测试结果广泛地使用统计学分析，已经发现，存在一类非二氧化锆玻璃，它们提供异乎寻常的耐碱性特征，可以由丰富的材料廉价地制得。认为，这些非二氧化锆玻璃表现出它们的耐碱性特征，这是由于增加量的 CaO 和 Fe 之间的相互作用，而含有相对低的  $R_2O$ （其中  $R_2O$  基本上是由  $K_2O$ 、 $Na_2O$  和  $Li_2O$  组成）。特别地，本发明人认为，随着增加的 CaO/ $R_2O$  摩尔比、Fe 浓度和在一些实施方案中 Zr 和/或 Ti 加入到玻璃组合物中，高 pH 环境下的耐碱性可以得到提高。在一些实施方案中，CaO/ $R_2O$  摩尔比大于 1。在其它优选的实施方案中，此摩尔比可大于 2 或 3，或更高。例如，测试和分析已经确定，具有期望的耐碱性的玻璃可以根据下列组成经济地制造：

>35%  $SiO_2$

1-25% CaO

1-15%  $Fe_2O_3$

1-10%  $R_2O$ ，和

一定数量的  $Al_2O_3$ ，使得  $SiO_2: Al_2O_3 > 1$ 。

【0074】可选地，可以加入可高达大约 10 wt.%，或者甚至高达大约 15 wt.% 的  $ZrO_2+TiO_2$  以进一步提高所描述的玻璃的耐碱性。图 1A 和 1B 提供了显示出示例性的组成范围的三元相图，其分别包含 0 wt.% 和 15 wt.% 的  $ZrO_2+TiO_2$ 。由所描述的组合物制得的便宜的玻璃物品特别适合应用于水泥，其中水泥产品在高温水热条件（例如，100°C 以上）下固化，例如在高压釜内经历的。正如上面所讨论的，通过形成具有所描述的组成的玻璃和按照所描述加工玻璃物品，可以在玻璃物品的外表面上形成钝化层，因此进一步提高了它们的耐碱性。

【0075】尽管前面的描述和根据本发明的实施方案所生产的样品限制了包含  $ZrO_2$  和  $TiO_2$ ，但是认为中等数量的这些成分，例如可高达大约 15 wt.% 的组合，将可以进一步增加样品的耐碱性，并且，因此，本发明的一些实施方式包括可高达大约 15 wt.%，更优选可高达大约 10 wt.% 的  $ZrO_2$ 、 $TiO_2$  或它们的组合。

【0076】虽然发明者已经确定高温水热处理导致在本发明描述的独特的玻璃物品上形成钝化层，但是发明人进一步认为钝化层也可以在低温水热条件下形成。钝化层被认为是通过从玻璃基质渗出的成分的重新沉积而形成的，其在高温水热条件下被加速。然而，如果给予充分的时间，低温下（例如，低于大约  $100^\circ C$ ）的碱性溶液被认为也能产生类似的结果。特别地，在  $35^\circ C$  和  $95^\circ C$  的温度，在用 2.343 g/L 的 LiOH 和 0.080 g/L 的  $Ca(OH)_2$  制成的 pH 大约为 13.0 的碱性水溶液里已经进行了测试。发明者已经发现，甚至在  $35^\circ C$ ，钝化层开始形成，而且如果给予充分的时间，相信基本上连续的钝化层将会形成且覆盖玻璃物品的表面。事实上，测试显示，如果在大约  $95^\circ C$  给予充足的时间，连续的钝化层在玻璃物品的表面上形成。

【0077】另外，发明者相信，钝化层可以通过其它方法形成，例如通过玻璃材料从物品的表面优先渗出 (preferential leaching)。作为选择，金属氢氧化物或溶解的无机化合物例如硝酸盐、氯化物、硫酸盐、硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐和类似物，与玻璃成分的反应也可以在玻璃表面形成钝化层。

【0078】因此，可以形成钝化层的一般方法是通过渗出和再沉积，通过玻璃材料优先地从物品表面渗出，或者通过接触溶液里的可溶性物质与玻璃的化学反应。

【0079】虽然发明者已经发现，钝化层可通过将玻璃物品结合到水泥复合物中而原位形成，但是意外地发现，钝化层可以通过用合适的溶液处理在水泥复合物的外部形成。因此，制备的玻璃物品可以经过后处理而形成钝化层。在一个优选的实施方式中，通过使玻璃物品接受水热处理条件来进行后处理，例如，举例来说，在含有碱性溶液的加压容器内保持在  $100^\circ C$  和  $400^\circ C$  之间预定的一段时间。含有预定数量的  $Ca(OH)_2$  的碱性溶液可以被移走和循环利用，用于处理新的一批



玻璃物品，而玻璃物品本身可以利用洗涤、干燥和包装粉末的传统技术来洗涤、干燥和包装。

【0080】发明者也已经确定，钝化层也可以在低于 100℃ 的温度形成于玻璃物品上，这省去了在上面的过程中加压容器的需要。带有形成的钝化层的玻璃物品然后可结合到需要耐久性的其它的应用中。可选地，涂层或其它类型的表层可被增加以改善玻璃与材料基质的兼容性。

【0081】因此，可以根据本文描述的组成和方法制造玻璃物品，随后进行处理以形成钝化层，然后将其整合到期望的应用中。

【0082】通过所描述的方法和组成生产的玻璃物品的形式可以采取很多形状。虽然纤维和球已经在前面的描述中主要地被用作实例，其它形状是可能的，而且被认为在本公开的范围之内。其它形状可以包括，但不限于，微气囊状物；实心或中空球；织物；和连续的、短切的、编织的或吹制的纤维。玻璃物品也可以是发泡玻璃。

【0083】特别注意到的是，本文公开的独特的玻璃配方的另一种有价值的构造是产生玻璃薄片(glass flake)。正如本文中所使用的，除非另外注明，薄片是一种具有宽度和基本上均一的厚度的材料，其中宽度基本上大于厚度。在许多实施方式中，薄片在俯视图中具有不规则外形。

【0084】薄片可以这样形成，例如通过形成薄的玻璃片(glass fleet)，然后将这片分成更小的颗粒。形成玻璃片的一种方法是通过反向旋转的滚筒传送熔融的玻璃基质。在一个优选的实施方式中，这产生了玻璃片和具有对应于滚筒间距的横截面尺寸的最终薄片，所述滚筒间距在某些情况下可以在大约 1-3  $\mu\text{m}$  的级别。

【0085】另一个被接受的方法是通过合适大小的模具挤压熔融的玻璃。通过这些方法的任何一种，玻璃的厚度取决于滚筒的间距或模具的几何尺寸。根据生产玻璃薄片的这些方法，薄片的厚度能够几乎无限地变化以适应薄片的最终使用需要。然而，薄片的大部分使用典型地需要小于大约 1000  $\mu\text{m}$  的厚度。因此，具有小于大约 1000  $\mu\text{m}$  的厚度的薄片被生产，在其它的实施方式中，可以生产厚度小于大约 500  $\mu\text{m}$ 、250  $\mu\text{m}$ 、100  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$ 、20  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$ 、5  $\mu\text{m}$ 、2  $\mu\text{m}$  和 1

$\mu\text{m}$  的薄片。

**【0086】** 生产玻璃薄片的另一种方法是将熔融的玻璃喷至空中。举例来说，熔融的玻璃可以通过适合形状的喷嘴喷出，这使得玻璃喷雾形成合适的形状，然后玻璃被淬火或者以其它方式被冷却，从而符合期望的形状。

**【0087】** 根据任何合适的方法生产的玻璃薄片可进一步通过任何压碎技术加工成想要的尺寸，所述技术例如球磨，或其它被设计用来将玻璃减少至更小的尺寸的合适工艺。在一个特别的实施方式中，生产的薄片宽度大约在  $10\ \mu\text{m}$  到  $10,000\ \mu\text{m}$ ，厚度大约在  $1\ \mu\text{m}$  到  $10\ \mu\text{m}$ 。

**【0088】** 根据生产玻璃薄片的另一种方法，球被生产，如本文其它地方所描述的，得到的球被压碎或以其它方式被破裂以形成半球形薄片，例如在图 2C 中显示的那些。当然，半球形薄片将自然地在在一个或多个方向上有弯曲；尽管如此，薄片可以形成所需尺寸，以致于薄片呈现出想要的功能或美学特征。一种模仿平的薄片——例如从一大张平的玻璃生产的那些薄片——的方法，是将薄片的宽度降至与开始的球直径相比较而言的小尺寸。随着薄片宽度与球直径的比接近于零，薄片接近于平面。

**【0089】** 在一个优选的实施方式中，直径在大约  $30\ \mu\text{m}$  到  $1000\ \mu\text{m}$  之间的球被破裂，形成宽度在大约  $5\ \mu\text{m}$  到  $200\ \mu\text{m}$  大小的薄片。所得薄片的厚度取决于球的壁厚，在许多实施方式中，所得薄片的厚度可以是大约  $0.5\ \mu\text{m}$  到大约  $10\ \mu\text{m}$  的数量级。

**【0090】** 在相关的文献中讲述了制造玻璃薄片的几种方法，其中的任何一种都适于生产本文所描述的独特材料。然而，本文所公开的独特玻璃配方导致产生了具有直到现在才实现的非常期望的性质的独特薄片。

**【0091】** 除了改变形状之外，通过本文描述的方法和组成所生产的玻璃还可以与其他矿物质、粘土、聚合物、陶瓷、金属或玻璃结合而形成复合材料或玻璃合金。

**【0092】** 在一个实施方式中，耐碱性玻璃配方可被制成纤维形式。在一些优选的实施方式中，耐碱性玻璃纤维是连续的条的形式。在其它的实施方式中，耐碱性玻璃纤维是短切纤维的形式。玻璃纤维可以

经过旋转工艺制备，其中玻璃配方被熔融，落入“旋转器”，其具有带有众多孔的外围壁，玻璃受到离心力的作用通过这些孔而形成纤维。在一些优选的实施方式中，也可向公开的优选耐碱性玻璃配方中加入添加剂以降低玻璃的软化温度和/或熔融温度，因此这使得更容易形成具有特定形状或形式的玻璃颗粒或物品。

**【0093】** 在一个实施方式中，具有所描述的配方的耐碱性玻璃物品可以采用下面专利申请中所描述的方法中的一种来制备：申请人在2004年2月25日提交的、发明名称为“METHODS AND FORMULATIONS FOR PRODUCING LOW DENSITY PRODUCTS”的、系列号为10/787,894的共同在审的美国专利申请，在此引入其全部以作参考。此外，其它的方法和物品也可以被利用和生产，例如在下面专利申请中公开和描述的那些：申请人在2003年8月25日提交的、发明名称为“Synthetic Microspheres and Methods of Making Same”的、系列号为10/648,184的共同在审的美国专利申请，在此引入其全部以作参考。根据本文公开的几个优选实施方式，使用独特的玻璃配方生产微球。本文公开的优选的实施方式优选地采用以远超过受热滴管(heated drop tube)的能力的速度生产球的方法来生产。例如，受热滴管可用于以每小时大约一克这样的量级的速度生产球。与之不同，本文所公开的许多的球实施方式和实施例是在燃烧炉内以大于每小时大约一千克的速度生产，这远超过滴管炉的能力。事实上，发明人能利用本文所讲述的新的玻璃配方以大于大约0.5 MT/hr（公吨/小时）的速度生产耐碱性球。在其它优选的实施方式中，生产速度是1 MT/hr、2 MT/hr、3 MT/hr 或更大。

**【0094】** 此外，所公开的玻璃组成可用来形成具有多相的合成聚集体，例如在玻璃结构中存在的无定形相和结晶相的组合。由于不完全的原材料熔融或冷却过程中的结晶，这些相可在玻璃中存在。结晶度可以通过焙烧条件或冷却条件来控制。而且，其他相，例如气体，可以存在于形成的玻璃材料中。结果是具有比完全均相玻璃物品低的密度的合成聚集体。在一个优选的实施方式中，合成的聚集体是通过控制焙烧条件来生产，例如焙烧温度和在炉内的停留时间，以生产出在玻璃材料内含有晶体相材料和/或气泡的部分玻璃化的合成聚集体，

从而产生了非均相材料。当然，所描述的非均相玻璃可用于形成薄片、纤维、球或任何其它的想要的构型。

**【0095】** 在一些优选的实施方式中，根据上面所公开的内容制备的玻璃颗粒、聚集体、薄片或纤维被用于提高复合材料的机械性能。在一个优选的实施方式中，纤维、薄片、聚集体形式的耐碱性玻璃被用于提高复合水泥产品或聚合物产品的拉伸强度。在另一个优选的实施方式中，膨胀的、发泡的或中空的耐碱性玻璃颗粒可用于使水泥复合物和聚合复合物具有低密度。在其它的优选的实施方式中，耐碱性玻璃颗粒也可以具有其它有益的作用，例如降低湿度变化（moisture movement）、热变化（thermal movement），提高绝热值，降低成本或提高加工性能，比如流变性或可操纵性。

**【0096】** 尽管前面的描述使用了一些实施例，给出这些实施例是为了阐明本发明可选的实施方式，而不能解释为对发明范围的限定。例如，尽管已经公开在水泥复合物中使用独特的玻璃配方，但是在聚合物、金属和能够得益于本文描述的玻璃的特性的其他材料中利用根据该独特的玻璃配方制成的物品，是在本发明的范围之内。

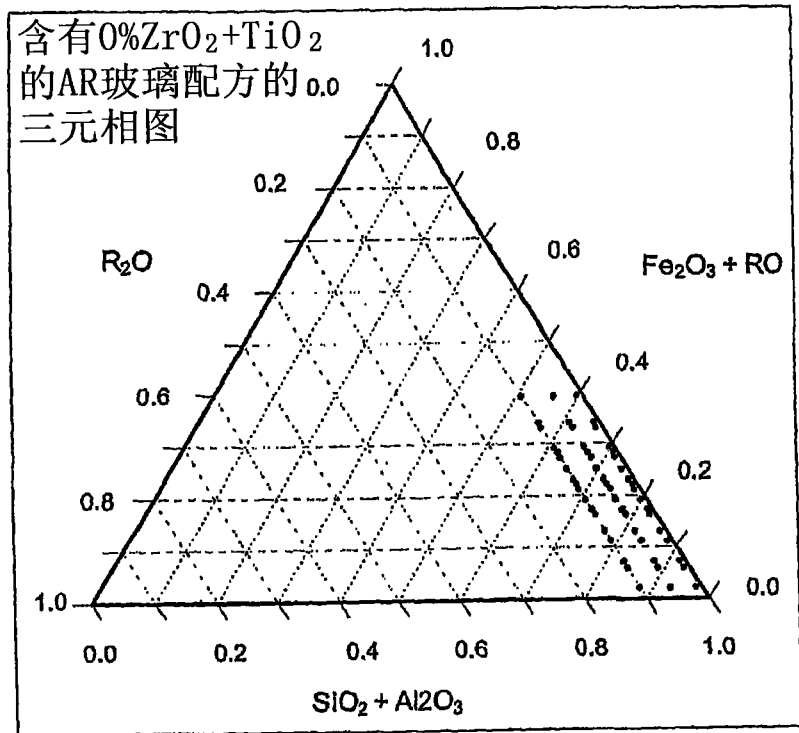


图1A

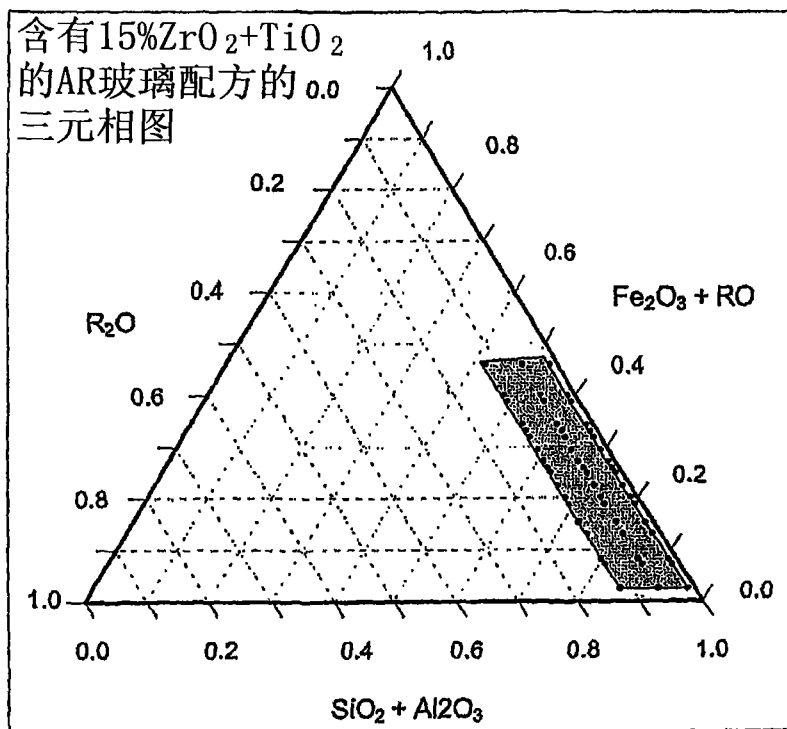


图1B

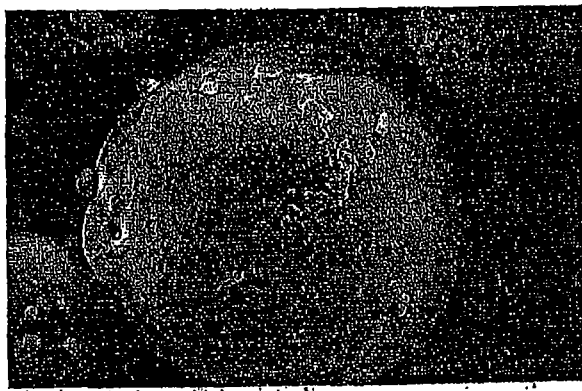


图2A

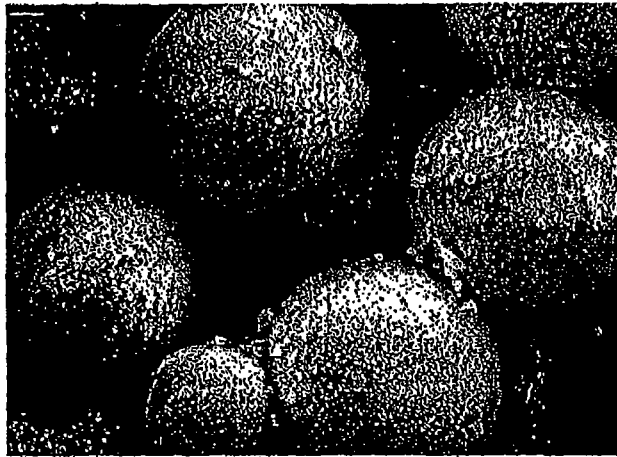


图2B



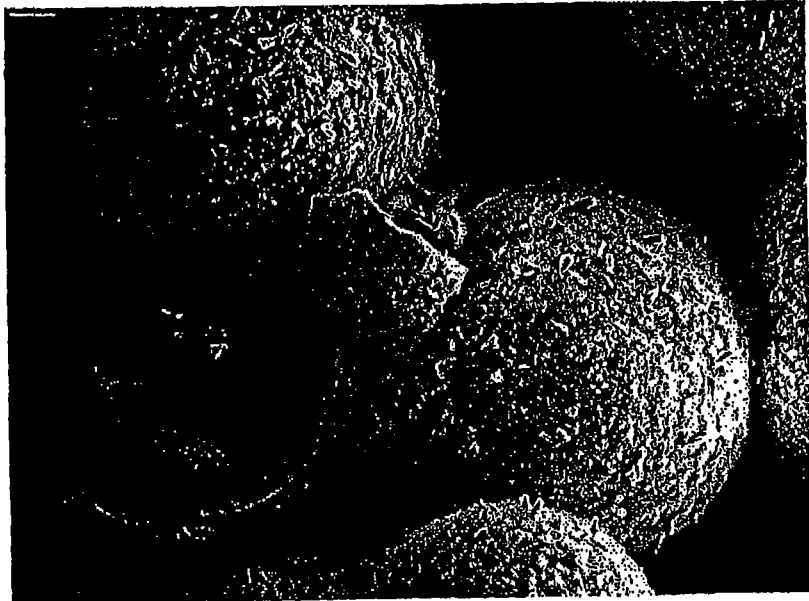


图2C