

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **035361**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.06.02

(21) Номер заявки
201792324

(22) Дата подачи заявки
2016.05.17

(51) Int. Cl. **C04B 38/10** (2006.01)
C04B 7/00 (2006.01)
C04B 12/00 (2006.01)
C04B 35/22 (2006.01)

(54) **ЛЕГКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ
КАРБЕНИЗУЮЩЕГОСЯ СИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ, И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

(31) **14/715,497**

(32) **2015.05.18**

(33) **US**

(43) **2018.05.31**

(86) **PCT/US2016/032825**

(87) **WO 2016/187178 2016.11.24**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**СОЛИДИА ТЕКНОЛОДЖИЗ,
ИНК. (US); АСАХИ КАСЕИ
КОНСТРАКШН МАТИРИАЛС
КОРПОРЕЙШН (JP)**

(72) Изобретатель:
**Атакан Вахит, Саху Садананда (US),
Такасе Хиротака, Камата Такаюки,
Канно Кацухико, Фукасава Йосихито
(JP), Део Омкар, Вуонг Дэвид (US)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **US-A1-20150056437
US-A-4330519**

(57) Предлагается ячеистый композиционный материал, полученный из карбенизирующихся кальций-силикатных композиций (отвержденный карбенизацией AAC), имеющий прочность на сжатие, эквивалентную прочности автоклавного ячеистого бетона (обычный AAC) при, по существу, такой же плотности, а также способ его получения. Композиционный материал по настоящему изобретению включает в себя множество связующих элементов, каждый из которых содержит ядро, содержащее силикат кальция, первый слой, частично или полностью окружающий ядро и обогащенный SiO₂, и второй слой, частично или полностью окружающий первый слой и обогащенный CaCO₃; множество частиц заполнителя с размером от 0,1 до 1000 мкм и множество пустот; причем множество связующих элементов и множество частиц заполнителя вместе образуют связующую матрицу, по существу, однородно распределены в матрице и соединены друг с другом, а множество пустот имеют форму пузырей и/или взаимосвязанных каналов.

035361
B1

035361
B1

Заявление о праве на приоритет и родственные заявки

Настоящая заявка испрашивает приоритет патентной заявки US 14/715497 от 18 мая 2015, полное содержание которой введено в настоящий документ ссылкой.

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится в широком смысле к композиционному материалу и способу его получения. Более конкретно настоящее изобретение относится к новому легкому ячеистому композиционному материалу из карбонизирующей кальций-силикатной композиции, к рецептурам и способам их получения и к их применению. Легкий ячеистый композиционный материал состоит из карбоната кальция (CaCO_3) и оксида кремния (SiO_2) как отвержденных продуктов карбонизирующихся кальций-силикатных композиций.

Уровень техники в области изобретения

Вообще говоря, автоклавный ячеистый бетон (обычный ААС, от autoclaved aerated concrete) является одним примером легкого сборного бетона, который образуется в результате отверждения в течение 6-8 ч при высокой температуре и высоком давлении (например, 190°C, 12 атм) таких исходных материалов как известковые материалы цемент и известь (CaO), кремнистые материалы, как оксид кремния (SiO_2), кварцевый песок (SiO_2) и других материалов, таких как гипс (CaSO_4), рецикловые материалы, полученные в производстве, как золыная пыль, металлический алюминий, а также разрыхлителей, ПАВ для стабилизации пузырьков и других наполнителей. Разрыхлитель приводит к образованию воздушных пузырьков в матрице и повышает пористость материала. Это приводит к увеличению объема и тем самым снижает плотность материала.

Продукты из обычного ААС имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными бетонами, такие как хорошая удельная прочность, огнестойкость, стойкость к коррозии, термитам и плесени, а также хорошие теплоизоляционные и звукоизоляционные свойства. Благодаря их легкости и точности размеров продукты из обычного ААС можно собирать с минимальными отходами, что снижает потребность в дополнительном строительном и монтажном оборудовании. Они демонстрируют высокую долговечность и требуют минимального обслуживания. Легкость обычного ААС способствует также снижению затрат на транспортировку. Хотя прочность на сжатие обычного ААС зависит от его полного объема пор, промышленно производимый обычный ААС достигает прочности примерно 5 Н/мм² при абсолютно-сухой плотности 0,50 г/см³. Эти свойства в достаточной мере отвечают требованиям к прочности строительных материалов.

Несмотря на их исключительные достоинства, обычные ААС получают способами, обычно страдающими от ряда недостатков. Процесс изготовления обычного ААС требует специального оборудования, больших затрат энергии и отличается чрезмерным выделением диоксида углерода, оставляя неблагоприятный углеродный след. Обычные ААС типично отверждают в автоклавах при температурах от 150 до 190°C и давлениях от 0,8 до 1,2 МПа. Эти условия ведут к образованию стабильной формы тоберморита, который является основным связующим элементом в обычном ААС. Кроме того, эти продукты довольно дорогие из-за высоких расходов на окончательную отделку, и их также сложно перерабатывать для вторичного использования.

Как строительные материалы для изготовления стен, комнатных перегородок и полов, панели из обычного ААС содержат армирующие структуры (например, стальные прутки), заделанные внутри, или неармирующие структуры. Такие обычные ААС содержат также большое число пор и пузырьков, которые могут одновременно удерживать некоторое количество воды. Было найдено, что эта вода присутствует, если даже обычный ААС находится в обычных условиях эксплуатации. Поскольку обычные ААС имеют внутри себя большое число воздушных пузырьков, диоксид углерода из воздуха может со временем проникнуть внутрь обычного ААС. Проникший диоксид углерода тоже может растворяться в воде, где также присутствует кальций, происходящий из различных компонентов.

Далее, вода, присутствующая в обычном ААС, способствует также реакции между кальцием и диоксидом углерода, образующей карбонат кальция в виде осадка. Это обычно называется "карбонизацией". Явление карбонизации обычно имеет место в классических бетонных материалах. В результате карбонизации бетонная конструкция становится плотной и ее прочность повышается, а ее водопоглощение падает. Одновременно протекают другие процессы, например, усадка структуры (матрицы), образование микротрещин и падение прочности из-за коррозии стальной арматуры, сопровождающей нейтрализацию. Аналогичные явления могут возникнуть и с обычными ААС. В обычных ААС, когда такая карбонизация продолжается чрезмерно долгое время, вышеупомянутая усадка матрицы может вызвать проблемы, сопровождающие карбонизацию, аналогично случаю классических бетонных материалов.

Для подавления карбонизации при получении обычного ААС используют гидротермическую реакцию посредством тепловлажностной обработки при высокой температуре и высоком давлении ("автоклавирование"), чтобы образовать достаточное количество кристаллов минерала тоберморита и тем самым снизить скорость карбонизации и смягчить проблемы, вызванные карбонизацией, которая в обычных условиях эксплуатации протекает в течение длительного периода времени.

Например, японская патентная публикация JP 5-310480 A описывает обычный ААС как структуру, в которой воздушные пузырьки соединены, образуя бесчисленные поры, простирающиеся от поверхности внутрь, что позволяет воде легко поглощаться с поверхности. Так как поглощенная вода содержит

растворенный углекислый газ, в обычном ААС он реагирует с кристаллами тоберморита и гелем CSH, образуя карбонат кальция и приводя к так называемому явлению карбонизации. В японской патентной публикации 5-310480 А также описана принятая практика изготовления панелей из обычного ААС, которые имеют многоярусную железную арматуру, или стальные сетки, или содержат другой армирующий материал. Когда в случае обычного ААС используется железная или другая арматура, она имеет тенденцию поглощать воду прямо в центре, что требует защиты от ржавчины.

Хотя вышеописанный способ можно применять для снижения скорости карбонизации при использовании обычного ААС в обычных условиях эксплуатации, существуют ситуации, когда количество тоберморита, образуемого в процессе получения обычного ААС, мало или когда обычный ААС применяется в среде, отличной от обычных условий эксплуатации, в которой концентрация диоксида углерода в воздухе велика. В таких условиях, если даже применяются эти способы, чрезмерная карбонизация все еще может быть серьезной проблемой. Таким образом, существует необходимость смягчить проблемы, которые могут возникнуть из-за чрезмерной степени карбонизации в случае обычного ААС.

Чтобы в принципе избежать таких проблем, как карбонизация в бетонах и обычных ААС, недавно в документе WO 2012/122031 А была предложена улучшенная связующая матрица вместо обычного цемента, бетона или других керамических материалов, как $\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}\cdot \text{H}_2\text{O}$, или другого слабогидратированного портландцемента. Связующие элементы такой связующей матрицы образованы, например, из частиц-предшественников, состоящих из силиката кальция (CaSiO_3). Эти частицы-предшественники могут реагировать с диоксидом углерода, растворенным в воде. Катионы кальция выщелачиваются из частиц силиката кальция и превращают периферийную часть ядра частицы силиката кальция в обедненную кальцием зону. По мере выщелачивания катионов кальция из периферийной части ядра структура периферийной части в конечном итоге становится нестабильной и разваливается, превращая тем самым обедненную кальцием периферийную часть ядра в первый слой, обогащенный преимущественно оксидом кремния. Одновременно из воды осаждается второй слой, преимущественно из карбоната кальция. В случае композитных частиц образование этих слоев является неоднородным.

В частности, первый слой и второй слой образуются из частицы-предшественника по реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Таким образом, диоксид углерода селективно реагирует с катионами Са ядра силикатного предшественника, вследствие чего периферийная часть ядра предшественника превращается в обогащенный оксидом кремния первый слой и обогащенный карбонатом кальция второй слой. Наличие первого слоя и второго слоя на ядре действует как барьер для дальнейшей реакции частиц силиката кальция и диоксида углерода. В результате образуются связующие элементы, содержащие ядро, первый слой и второй слой.

Более конкретно, связующие элементы, описанные в WO 2012/122031 А, уже были достаточно карбонизованы во время получения, так что можно избежать, по крайней мере, проблем карбонизации, которые возникают со временем в бетонах и обычных ААС предшествующего уровня. Эти связующие элементы могут быть образованы способом газостимулированного гидротермического жидкофазного спекания. В соответствии с таким способом на пористое твердое тело, содержащее множество частиц-предшественников, воздействуют растворителем, который частично насыщает поры пористого твердого тела, т.е. объем пор частично заполняется водой. Газ, содержащий реагент, т.е. диоксид углерода, вводят в частично насыщенные поры пористого твердого тела, где растворитель растворяет реагент. Растворенный реагент удаляется из растворителя вследствие реакции, но газ, содержащий реагент, продолжают вводить в частично насыщенные поры, чтобы доставить дополнительный реагент в растворитель.

По мере продвижения реакции между реагентом и по меньшей мере первым химическим элементом частицы-предшественника периферийная часть частицы-предшественника превращается в первый слой и второй слой. Наличие первого слоя на периферии ядра в конечном счете препятствует дальнейшей реакции, разделяя реагент и, по меньшей мере, первый химический элемент частицы-предшественника, тем самым эффективно останавливая реакцию, в результате получается связующий элемент, содержащий ядро как непрореагировавший центр частицы-предшественника, первый слой на периферии ядра и второй слой на первом слое. В результате превращения ядро имеет форму, близкую к форме частицы-предшественника, но меньший размер. Первый слой и второй слой частично или полностью покрывают ядро и имеют однородную или неоднородную толщину, что позволяет образовать пористые структуры, зависящие от размера и формы пор, которые окружали частицу-предшественника в процессе превращения.

Полученные связующие элементы содержат ядро, первый слой и второй слой и обычно крупнее, чем частица-предшественник, они заполняют окружающие пористые области пористого твердого тела и, возможно, соединяются с соседними материалами в пористом твердом теле. Как результат, образованные продукты в своей окончательной форме более или менее соответствуют форме и размерам исходных, но имеют более высокую плотность, чем пористое твердое тело.

Кроме того, WO 2014/165252 А раскрывает отверждаемый карбонизацией материал, представляющий собой ячеистый композиционный материал, полученный с использованием карбонизирующейся кальций-силикатной композиции, и способ его получения. Как пояснялось выше, при получении обычного ААС используют гидротермическую реакцию посредством автоклавирования, чтобы образовать кристаллы тоберморита и отвердить материал, после чего температуру и давление снижают соответственно

до обычной температуры и обычного давления. Затем материал извлекают из автоклава для обработки его поверхностей и концевых частей в соответствии с техническими требованиями к продукту перед поставкой для практического применения.

В способе получения ячеистого композиционного материала с использованием карбонизирующейся кальций-силикатной композиции ("ААС, отверждаемый карбонизацией") карбонизация происходит при реакции кальция и диоксида углерода. Этот новый способ замены традиционного портландцемента на ААС может значительно снизить потребность в энергии и выбросы CO_2 . Раскрываемые карбонизирующиеся кальций-силикатные композиции получают из широко доступного недорогого сырья способом, подходящим для крупномасштабного производства, с гибкими требованиями к оборудованию и технологии. Этот уникальный подход сопровождается также замечательной возможностью перманентно и надежно устранять CO_2 . Самые разные приложения могут извлечь пользу от настоящего изобретения, от строительства, дорожных покрытий и ландшафтной архитектуры до инфраструктуры и транспорта благодаря меньшему расходу энергии и меньшему углеродному следу.

Таким образом, для получения ячеистого композиционного материала из карбонизирующейся кальций-силикатной композиции не требуется высокая температура и атмосфера высокого давления, как при получении обычного ААС, и автоклавирование становится ненужным. Благодаря этому можно значительно снизить температуру во время отверждения. Таким образом, в ячеистом композиционном материале, полученном при использовании карбонизирующейся кальций-силикатной композиции, карбонизация применяется только для самого отверждения, следовательно, поэтому можно существенно ограничить карбонизацию после получения и можно принципиально избавиться от проблем, связанных с избыточной карбонизацией, которые возникают в случае обычного ААС.

WO 2014/165252 А описывает ячеистый композиционный материал из кальций-силикатных композиций, в котором множество пустот содержит каналы в форме пузырей и/или взаимосвязанные каналы, составляющие 50-80 об.% композиционного материала, причем композиционный материал имеет плотность примерно $300-1500 \text{ кг/м}^3$, прочность на сжатие примерно $2,0-8,5 \text{ МПа (Н/мм}^2\text{)}$ и прочность на изгиб примерно $0,4-1,7 \text{ МПа}$.

Однако прочность на сжатие ячеистого композиционного материала зависит от плотности, а плотность зависит от объема пустот. Более конкретно, объем пустот можно разделить на объем пузырьков и объем пор. Объем пузырьков зависит от количества добавленного пенообразователя (разрыхлителя), такого как металлический алюминий (алюминиевый порошок). Изменяя количество добавляемого пенообразователя, можно легко регулировать объем пузырьков. С другой стороны, объем пор можно регулировать содержанием воды, присутствующей во время смешения исходных материалов (водотвердое отношение, W/S), и глубиной карбонизации при отверждении. Таким образом, в принципе эти факторы можно изменять, чтобы контролировать соотношение плотность-прочность. В литературе, однако, конкретно не раскрывается или вообще не объясняется, какая прочность на сжатие может быть достигнута при определенном объеме пустот и определенной плотности, и очень неконкретно раскрывается, описывается или рассматривается объем пустот, в частности объем пор и объем пузырей.

Сущность изобретения

Ячеистый композиционный материал, полученный из кальций-силикатных композиций, имеет несколько преимуществ по сравнению с обычным ААС. Однако, хотя промышленно производимый обычный ААС развивает повышенную прочность на сжатие, примерно $5,0 \text{ Н/мм}^2$ при абсолютно-сухой плотности $0,5 \text{ г/см}^3$, и в достаточной мере удовлетворяет требованиям к прочности как строительный материал, представляет интерес получить ячеистый композиционный материал из кальций-силикатных композиций, достигающий прочности на сжатие, близкой к прочности обычного ААС, отвечающего современному состоянию технологии, при таком же количестве пузырьков. В этих условиях технической задачей, стоящей перед настоящим изобретением, является создание ячеистого композиционного материала, получаемого из кальций-силикатных композиций, который имеет прочность на сжатие, эквивалентную прочности обычного ААС, при, по существу, одинаковой плотности.

Авторы настоящего изобретения предприняли всесторонние исследования и провели многочисленные эксперименты, чтобы решить эту проблему, и в результате обнаружили, что поры радиусом от $0,004$ до $10,0 \text{ мкм}$ наиболее насыщены водой перед карбонизацией. Когда карбонизирующаяся кальций-силикатную композицию подвергают карбонизации, эти поры эффективно заполняются в результате осаждения карбоната кальция. Поры в объеме пузырьков радиусом $10,0 \text{ мкм}$ или больше не насыщены водой до карбонизации, поэтому в этих пузырьках карбонат кальция осаждается только внутри слоя адсорбированной воды. Объем пузырьков можно легко регулировать добавлением пенообразователя (разрыхлителя), например металлического алюминия. Помимо регулирования объема воздушных пузырьков очень важно контролировать уплотнение сплошной части, удерживающей воздушные пузырьки (ниже называемой также связующей матрицей или просто матрицей). Эффективный контроль объема пор сильно влияет на прочность на сжатие. Таким образом, чтобы достичь той же прочности на сжатие отвержденного карбонизацией ААС, что и у обычного ААС при одинаковой абсолютно сухой плотности, необходимо увеличить объем пузырьков, предотвращая одновременно падение прочности на сжатие и уменьшение объема пор (другими словами, усилить карбонизацию, чтобы уплотнить сплошные участки,

поддерживающие воздушные пузырьки). Заявители совершили настоящее изобретение на основе этих фактов. Таким образом, настоящее изобретение описывается ниже.

В одном аспекте изобретение относится в широком смысле к строительному композиционному материалу, содержащему множество связующих элементов, каждый из которых содержит ядро, содержащее молотый силикат кальция, при этом указанный силикат кальция содержит одну или более из фаз силиката кальция, выбранных из группы, состоящей из CS (волластонит или псевдоволластонит), C3S2 (ранкинит), C2S (белит, ларнит, бредигит) и аморфной фазы силиката кальция; первый слой, частично или полностью окружающий ядро и обогащенный SiO₂; и второй слой, частично или полностью окружающий первый слой и обогащенный CaCO₃; множество частиц заполнителя с размером от 0,1 до 1000 мкм и множество пустот, причем в композиционном материале множество связующих элементов и множество частиц заполнителя вместе образуют связующую матрицу, по существу, однородно распределены в матрице и соединены друг с другом, множество пустот имеет форму пузырей и/или взаимосвязанных каналов, объем пор для пор, имеющих радиус от 0,004 до 10,0 мкм в этом множестве пор составляет 0,30 мл/1 г композиционного материала или меньше, и расчетная прочность на сжатие, выраженная следующей формулой:

расчетная прочность на сжатие композиционного материала, когда абсолютная сухая плотность автоклавного ячеистого бетона составляет 0,50 г/см³=прочность на сжатие композиционного материала × (0,50 г/см³-абсолютная сухая плотность композиционного материала в г/см³)², составляет 2,0 Н/мм² или больше.

В некоторых вариантах осуществления объем пор для пор, имеющих радиус от 0,004 до 10,0 мкм, в композиционном материале составляет 0,24 мл/1 г композиционного материала или меньше, а расчетная прочность на сжатие больше или равна 2,5 Н/мм².

В некоторых вариантах осуществления объем пор для пор, имеющих радиус от 0,004 до 10,0 мкм, в композиционном материале составляет 0,19 мл/1 г композиционного материала или меньше, а расчетная прочность на сжатие больше или равна 3,7 Н/мм².

В некоторых вариантах осуществления объем пор для пор, имеющих радиус от 0,004 до 10,0 мкм, в композиционном материале составляет 0,17 мл/1 г композиционного материала или меньше, а расчетная прочность на сжатие больше или равна 4,5 Н/мм².

В некоторых вариантах осуществления объем пор для пор, имеющих радиус от 0,004 до 10,0 мкм в композиционном материале, составляет 0,15 мл/1 г композиционного материала или меньше, а расчетная прочность на сжатие больше или равна 5,0 Н/мм².

В некоторых вариантах осуществления множество связующих элементов образовано химическим превращением из указанного молотого силиката кальция, выбранного из природных или синтетических источников. В некоторых вариантах осуществления каждый из CS (волластонит или псевдоволластонит), C3S2 (ранкинит), C2S (белит, ларнит, бредигит) и аморфной фазы силиката кальция содержит ионы или оксиды одного или более металлов или их смеси.

В некоторых вариантах осуществления множество связующих элементов получены химическим превращением из молотого силиката кальция путем взаимодействия молотого силиката кальция с CO₂ в процессе контролируемого гидротермического жидкофазного спекания (HLPS).

В некоторых вариантах осуществления частицы заполнителя являются материалом, богатым CaO. В некоторых вариантах осуществления частицы заполнителя выбраны из группы, состоящей из извести и кварца. В некоторых вариантах осуществления частицы заполнителя выбраны из группы, состоящей из промышленных отходов, извести, шлака и микрокремнезема.

В некоторых вариантах осуществления множество пустот создано газообразным водородом, который образовался в реакции разрыхлителя в щелочной атмосфере.

В некоторых вариантах осуществления разрыхлитель является порошком, который содержит по меньшей мере одно из алюминия, железа, карбоната кальция и их смесей.

В другом аспекте изобретение относится в широком смысле к способу получения строительного композиционного материала. Способ включает образование влажной смеси, причем влажная смесь содержит воду, частицы заполнителя, содержащие CaO или Si и имеющие размер от 0,1 до 1000 мкм, частицы молотого силиката кальция и разрыхлитель и имеет водотвердое отношение (W/S) 0,45 или меньше, при этом указанный молотый силикат кальция содержит одну или более из фаз силиката кальция, выбранных из группы, состоящей из CS (волластонит или псевдоволластонит), C3S2 (ранкинит), C2S (белит, ларнит, бредигит) и аморфной фазы силиката кальция; заливку влажной смеси в форму; предоставление возможности разрыхлителю образовывать газообразный водород, что приводит к увеличению объема (вспучиванию) влажной смеси; предварительное отверждение полученной вспученной смеси до достаточной твердости, чтобы ее можно было извлечь из формы и перемещать; резку полученной предварительно отвержденной вспученной смеси на продукт желаемой формы и отверждение резаной вспученной смеси при температуре 60°C или выше, относительной влажности 65% или выше и атмосфере газообразного CO₂ концентрацией 95% в течение 6-60 ч.

В некоторых вариантах осуществления способа каждый из CS (волластонит или псевдоволласто-

нит), C_3S_2 (ранкинит), C_2S (белит, ларнит, бредигит) и аморфной фазы силиката кальция содержит ионы или оксиды одного или более металлов или их смеси. В некоторых вариантах осуществления температура на стадии карбонизации составляет 80°C или выше. В некоторых вариантах осуществления относительная влажность на стадии карбонизации составляет 95% или выше.

В некоторых вариантах осуществления продолжительность стадии карбонизации составляет 40 ч или больше.

Композиционный материал согласно настоящему изобретению представляет собой отвержденный карбонизацией ААС, имеющий прочность на сжатие, по существу, равную прочности обычного ААС, но не имеющий проблем, связанных с карбонизацией обычного ААС, при прочности, по существу, равной прочности обычного ААС. Таким образом, отвержденный карбонизацией ААС можно с успехом применять в качестве строительного материала. Кроме того, в способе получения композиционного материала согласно настоящему изобретению можно избежать высокого энергопотребления, чрезмерно высоких выбросов диоксида углерода и нежелательного углеродного следа.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1(a)-(c) схематически показывают сечения связующих элементов согласно примерам вариантов осуществления, включая три типичные морфологии ядра: (a) волоконная, (b) эллиптическая и (c) равноосная.

Фиг. 2-1: фиг. 2(a) показывает связующие элементы в виде 1D-ориентированных волокон в разбавленной связующей матрице (связующие элементы не касаются друг друга), фиг. 2(b) показывает связующие элементы в виде 2D-ориентированных пластинок в разбавленной связующей матрице (связующие элементы не касаются друг друга), фиг. 2(c) показывает связующие элементы в виде 3D-ориентированных пластинок в разбавленной связующей матрице (связующие элементы не касаются друг друга) и фиг. 2(d) показывает хаотически ориентированные связующие элементы пластинчатой формы в разбавленной связующей матрице (связующие элементы не касаются друг друга).

Фиг. 2-2: фиг. 2(e) показывает концентрированную связующую матрицу (с достаточной объемной долей, чтобы установить перколяционную сетку) связующих элементов, где матрица находится в 3D-ориентации, а фиг. 2(f) показывает концентрированную связующую матрицу (с достаточной объемной долей, чтобы установить перколяционную сетку) с хаотически ориентированными связующими элементами, при этом могут иметься заполняющие компоненты, такие как полимеры, металлы, неорганические частицы, агрегаты и т.д.

Фиг. 3 является графиком, показывающим соотношение между абсолютно сухой плотностью и прочностью на сжатие обычного ААС и отверждаемого карбонизацией ААС.

Фиг. 4 является графиком, показывающим изменение распределения пор перед и после карбонизации отверждаемого карбонизацией ААС при $W/S=0,45$.

Фиг. 5 является графиком, показывающим изменение распределения пор перед и после карбонизации отверждаемого карбонизацией ААС при $W/S=0,40$.

Фиг. 6 является графиком, показывающим изменение распределения пор перед и после карбонизации отверждаемого карбонизацией ААС при $W/S=0,35$.

Фиг. 7 является графиком, показывающим соотношение между степенью карбонизации отвержденного карбонизацией ААС и объемом пор радиусом от 0,004 до 10,0 мкм на 1 г композиционного материала.

Фиг. 8 является графиком, показывающим соотношение между объемом пор радиусом от 0,004 мкм до 10,0 мкм на 1 г композиционного материала (объем пор) и расчетной прочностью на сжатие при плотности 0,50.

Фиг. 9 является графиком, показывающим один пример распределения по размерам частиц синтетического волластонита (SC-L®) и NYAD400® (природный волластонит).

Фиг. 10 является графиком, показывающим один пример распределения по размерам частиц извести и гипса.

Фиг. 11 является графиком, показывающим один пример распределения по размерам частиц металлического алюминия (Yamato #87).

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение предлагает ячеистый композиционный материал, полученный из карбонизирующейся кальций-силикатной композиции и имеющий прочность на сжатие, эквивалентную прочности обычного ААС при, по существу, одинаковой плотности.

Ниже подробно описываются примеры вариантов осуществления настоящего изобретения.

В одном аспекте композиционный материал по настоящему изобретению является материалом, содержащим

множество связующих элементов, каждый из которых содержит ядро, содержащее силикат кальция, первый слой, частично или полностью окружающий ядро и обогащенный SiO_2 , и второй слой, частично или полностью окружающий первый слой и обогащенный CaCO_3 , причем в некоторых случаях эти слои неразличимы,

множество частиц заполнителя с размером от 0,1 до 1000 мкм и множество пустот, причем

множество связующих элементов и множество частиц заполнителя вместе образуют связующую матрицу и, по существу, однородно распределены в матрице и соединены друг с другом,

множество пустот имеет форму пузырей и/или взаимосвязанных каналов, причем в этом множестве пустот объем пор радиусом от 0,004 до 10,0 мкм (например, от 0,004 до 5,0, от 0,004 до 1,0, от 0,004 до 0,5, от 0,004 до 0,1, от 0,004 до 0,05, от 0,004 до 0,01, от 0,01 до 10,0, от 0,05 до 10,0, от 0,1 до 10,0, от 0,5 до 10,0, от 1,0 до 10,0 мкм) составляет 0,30 мл на 1 г композиционного материала или меньше (например, 0,24 мл на 1 г композиционного материала или меньше, 0,19 мл на 1 г композиционного материала или меньше, 0,17 мл на 1 г композиционного материала или меньше, 0,15 мл на 1 г композиционного материала или меньше), и расчетная прочность на сжатие, выражаемая следующей формулой (1):

расчетная прочность на сжатие (абс.сухая плотность=0,50)=прочность на сжатие \times (0,50÷абс. сухая плотность)²

составляет 2,0 Н/мм² или больше (например, 2,5 Н/мм² или больше, 3,7 Н/мм² или больше, 4,5 Н/мм² или больше, 5,0 Н/мм² или больше).

В другом аспекте изобретение относится к способу получения композиционного материала. Способ включает

образование влажной смеси, причем влажная смесь содержит воду, частицы заполнителя, содержащие СаО или Si и имеющие размер от 0,1 до 1000 мкм (например, от 0,1 до 500, от 0,1 до 100, от 0,1 до 50, от 0,1 до 10, от 0,1 до 5, от 0,1 до 1, от 0,5 до 1000, от 1 до 1000, от 5 до 1000, от 10 до 1000, от 50 до 1000, от 100 до 1000 мкм), частицы молотого силиката кальция и разрыхлитель и имеет водотвердое отношение (W/S) 0,45 или меньше (например, 0,4, 0,35, 0,3, 0,25);

заливку влажной смеси в форму;

образование газообразного водорода разрыхлителем, что приводит к вспучиванию влажной смеси;

предварительное отверждение полученной вспученной смеси, чтобы сделать ее достаточно твердой для извлечения из формы и перемещения;

резку полученной предварительно отвержденной вспученной смеси на продукт желаемой формы и

отверждение резаной вспученной смеси при обычном давлении, температуре 60°C или выше, относительной влажности 65% или выше (например, 70% или выше, 75% или выше, 80% или выше, 85% или выше, 90% или выше, 95% или выше) и в атмосфере газообразного СО₂ с концентрацией 95% в течение 6-60 ч (например, 10, 15, 20, 30, 40, 50 ч).

В качестве предшественника связующих элементов можно использовать любой подходящий силикат кальция. Кальций-силикатная композиция может включать различные силикаты кальция. Мольное отношение элементарного Са к элементарному Si в композиции составляет от примерно 0,8 до примерно 1,2. Композиция состоит из смеси дискретных кристаллических фаз силиката кальция, выбранных из одной или более фаз из CS (волластонит или псевдоволластонит), C3S2 (ранкинит) и C2S (белит, или ларнит, или бредигит), составляя примерно 30 вес.% или больше от веса всех фаз. Кальций-силикатные композиции характеризуются содержанием примерно 30% или меньше оксидов металлов Al, Fe и Mg от полного веса оксидов и являются подходящими для карбонизации посредством СО₂ при температуре от примерно 30 до примерно 90°C, чтобы образовать СаСО₃ с выигрышем в весе примерно 10% или больше.

В дополнение к описанным выше кристаллическим фазам кальций-силикатные композиции могут включать аморфные (некристаллические) фазы силиката кальция. Аморфная фаза может дополнительно включать ионы Al, Fe и Mg и другие примесные ионы, присутствующие в исходных материалах. Каждая из этих кристаллических и аморфных фаз силиката кальция подходит для карбонизации диоксидом углерода СО₂.

Кальций-силикатные композиции могут также содержать небольшие количества остаточного СаО (известь) и SiO₂ (оксид кремния). Кальций-силикатная композиция может также включать незначительные количества C3S (алит, Са₃SiO₅). Фаза C2S, присутствующая в кальций-силикатной композиции, может находиться в форме любого полиморфа α-Са₂SiO₄, β-Са₂SiO₄, γ-Са₂SiO₄ или их комбинации.

Кальций-силикатные композиции могут также включать некоторое количество инертных фаз, таких как минералы мелилитового типа (мелилит, геленит или акерманит) общей формулы (Са,Na,K)₂[(Mg,Fe²⁺,Fe³⁺,Al,Si)₃O₇] и минералы ферритового типа (феррит, или браунмиллерит, или С₄AF) общей формулы Са₂(Al,Fe³⁺)₂O₅. В некоторых вариантах осуществления кальций-силикатная композиция состоит только из аморфных фаз. В некоторых вариантах осуществления силикат кальция содержит только кристаллические фазы. В некоторых вариантах осуществления некоторые из кальций-силикатных композиций находятся в аморфной фазе, а некоторые в кристаллической фазе.

Используемый здесь термин "кальций-силикатная композиция" относится в широком смысле к природным минералам или синтетическим материалам, которые состоят из одного или более элементов группы фаз силиката кальция, включая CS (волластонит или псевдоволластонит, иногда выражаемый формулой СаSiO₃ или СаО·SiO₂), C3S2 (ранкинит, иногда выражаемый формулой Са₃Si₂O₇ или 3СаО·2SiO₂), C2S (белит, β-Са₂SiO₄ или ларнит, β-Са₂SiO₄ или бредигит, α-Са₂SiO₄ или γ-Са₂SiO₄, иногда выражаемые формулой Са₂SiO₄ или 2СаО·SiO₂), аморфную фазу на основе силиката кальция, причем каждое из этих веществ может включать ионы и оксиды одного или более металлов (например, оксиды

алюминия, магния, железа или марганца), или их смеси, или может включать силикат магния в природной или синтетической формах в количестве от следового (1%) до примерно 50 вес.% или больше.

Следует отметить, что карбонизирующаяся кальций-силикатная композиция не гидратирует. Однако могут присутствовать незначительные количества способных к гидратации фаз силиката кальция (например, C2S, C3S и CaO). C2S демонстрирует медленную кинетику гидратации под действием воды и быстро превращается в CaCO₃ в процессах отверждения посредством CO₂. C3S и CaO быстро гидратируют под действием воды и, таким образом, их присутствие должно быть ограничено значением <5 вес.%.

Фазы силиката кальция, входящие в кальций-силикатную композицию, не гидратируют под действием воды. Из-за того что композиты, получаемые с кальций-силикатной композицией как связующим, не набирают достаточной прочности при соединении с водой, набор прочности контролируют, отверждая композиты, содержащие кальций-силикатную композицию, в особых режимах отверждения в присутствии CO₂.

Следует понимать, что описанные здесь кальций-силикатные композиции, фазы и способы можно адаптировать к применению фаз силиката магния вместо или в дополнение к фазам силиката кальция. Использующийся здесь термин "силикат магния" относится к природным минералам или синтетическим материалам, которые состоят из одного или более элементов группы соединений, содержащий магний и кремний, включая, например, Mg₂SiO₄ (известный также как формстерит) и Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ (известный также как тальк), причем этот материал может включать ионы и оксиды одного или более других металлов (например, оксиды кальция, алюминия, железа или марганца) или их смеси, или может включать силикат магния в природной или синтетической формах в количестве от следового (1%) до примерно 50 вес.% или больше.

В данном варианте осуществления множество связующих элементов предпочтительно может быть получено химическим превращением из молотой синтетической или природной кальций-силикатной композиции, более предпочтительно получено химическим превращением из молотой кальций-силикатной композиции в результате реакции молотой синтетической или природной карбонизирующейся кальций-силикатной композицией с CO₂ путем контролируемого гидротермического жидкофазного спекания (HLPS). Далее, описание различных устройств для HLPS и различные свойства HLPS можно найти в патенте US 8114367, патентных публикациях US 2009/0143211 (рег. номер заявки 12/271,566), US 2011/0104469 (рег. номер заявки 12/984299), US 2009/0142578 (рег. номер заявки 12/271513), US 2013/0122267 (рег. номер заявки 13/411218), US 2012/0312194 (рег. номер заявки 13/491098), WO 2009/102360 (PCT/US 2008/083606), WO 2011/053598 (PCT/US 2010/054146), WO 2011/090967 (PCT/US 2011/021623), в предварительной патентной заявке US 61/708423 от 1 октября 2012 и в патентных заявках US 14/045758, 14/045519, 14/045766, 14/045540, все от 3 октября 2013, патентных заявках US 14/207413, 14/207421 от 12 марта 2014, патентных заявках US 14/207920, 14/209238 от 13 марта 2014, патентных заявках US 14/295601, 14/295402 от 4 июня 2014, каждая из которых явно введена в настоящий документ во всей своей полноте для любых целей.

Фиг. 1(a)-(c) показывают примеры вариантов осуществления трех типов связующих элементов. Формы и морфологии ядер и/или связующих элементов могут быть такими же или близкими к формам частиц-предшественников. Таким образом, частицы-предшественники и сообразно с этим соответствующие связующие элементы и/или ядра могут включать одну из сферической, эллиптической, гексагональной или других полигональных форм или множество других форм, но могут также иметь любую другую из множества морфологии, не ограничиваясь указанными. Кроме того, морфология частиц-предшественников и, сообразно с этим, соответствующих связующих элементов и/или ядер могут иметь равноосную структуру или структуру, в которой одна ось длиннее, чем другие, например как в проволоке или стержне. Кроме того, частицы-предшественники могут содержать единственные кристаллы (то есть, быть монокристаллическими) или множество кристаллов (то есть быть поликристаллическими). В действительности частицы-предшественники могут включать множество частиц или содержать аморфные фазы. Как пояснялось выше, в данном варианте осуществления как анионы, так и катионы являются разными в разных слоях. Ядро содержит ионы Ca⁺², Si⁺⁴ и O⁻², второй слой в основном содержит ионы Si⁺⁴ и O⁻², а также небольшое количество ионов Ca⁺², а второй слой содержит ионы Ca⁺² и CO₃⁻².

Связующая матрица согласно данному варианту осуществления содержит вышеуказанное множество связующих элементов. Связующая матрица может быть пористой. Как объясняется ниже, объем пор зависит от многих параметров, которые можно использовать для регулирования пористости, таких как температура, конструкция реактора, материал предшественника и количество жидкости, вводимой на стадии карбонизации (превращения).

Связующая матрица может включать частицы заполнителя, который смешивают с предшественниками в описываемом ниже процессе превращения для создания композиционного материала.

Вообще говоря, частицы заполнителя могут содержать любой из ряда типов материалов, которые можно вводить в связующую матрицу, такие как инертные материалы и активные материалы. Инертный материал не вступает в химические реакции во время превращения и не действует как центры зародышеобразования. Активный материал может быть материалом двух типов: первого, который не вступает в какие-либо химические реакции во время превращения, но действует как центр зародышеобразования,

и/или второго типа, который химически реагирует со связующей матрицей в процессе превращения. Инертный материал может физически или механически взаимодействовать со связующей матрицей, но не вступает в химические реакции во время превращения и не действует как центры зародышеобразования. Инертный материал может включать полимеры, металлы, неорганические частицы, агрегаты и т.п. Активный материал первого типа не вступает в химические реакции во время превращения, но действует как центры зародышеобразования. Кроме того, он может физически или механически взаимодействовать со связующей матрицей. Когда используют связующие элементы, содержащие карбонатную фазу в качестве второго слоя, этот тип активного материала может включать в себя, например, известняк, мраморную крошку и другие материалы, содержащие карбонат кальция. Активный материал второго типа химически реагирует со связующей матрицей в процессе превращения. Например, известь делает рН щелочным на стадии мокрого смешения и приводит к образованию газообразного водорода в результате добавления алюминиевого порошка (металлический алюминий), который способствует созданию пупырьков, а затем действует как источник кальция в процессе превращения. Кроме того, в качестве заполнителя можно использовать гидроксид магния. Он может химически реагировать с растворяющейся фазой кальциевого компонента связующей матрицы, образуя карбонат магния-кальция. Далее гипс химически реагирует со связующей матрицей в процессе превращения, его иногда добавляют в целях повышения твердости во время предварительного отверждения.

В данном варианте осуществления частицы заполнителя могут, например, быть образованы из материалов, содержащих CaO или кремний. Частицы заполнителя могут представлять собой, например, известь, кварц (включая песок), волластонит, ксонотлит, жженные горючие сланцы, летучую золу или вулканический пепел, пылеунос из обжиговых печей, молотую глину, молотую пемзу. Можно также использовать такие материалы, как промышленные отходы, известь, шлак и микрокремнезем. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления частицы заполнителя могут представлять собой легкий заполнитель, такой, например, как перлит или вермикулит, а также богатый CaO материал, как молотая известь. В настоящем описании термин "известь" означает природный или синтетический неорганический материал, состоящий в основном из CaO или Ca(OH)₂. Множество частиц заполнителя может иметь любой подходящий средний размер и распределение по размерам в зависимости от желаемого композиционного материала. Однако в данном варианте осуществления множество частиц заполнителя может иметь размер от 0,1 до 1000 мкм. Кроме того, композиционный материал по данному варианту осуществления может содержать одну или более добавок для коррекции внешнего вида и физических или механических свойств. Фиг. 10 показывает один пример распределения по размерам частиц извести и гипса. Далее фиг. 11 показывает один пример распределения по размерам частиц металлического алюминия (Yamato #87).

Внутри связующей матрицы связующие элементы могут быть позиционированы в любом из ряда ориентации относительно друг друга. Таким образом, связующая матрица может иметь любую из множества различных структур. Например, связующие элементы могут быть выровнены в одном направлении (1D-ориентация), двух направлениях (2D-ориентация) или трех направлениях (3D-ориентация). Альтернативно связующие элементы могут быть ориентированы случайным образом (неупорядоченная ориентация). Кроме того, концентрация связующих элементов в связующей матрице может меняться. Например, объемная концентрация связующих элементов может быть относительно высокой, при этом по меньшей мере некоторые связующие элементы находятся в контакте друг с другом. Эта ситуация может возникнуть при введении заполнителя в связующую матрицу, но тип заполнителя и/или его количество таковы, что уровень объемного разбавления связующих элементов довольно низкий. В другом примере объемная концентрация связующих элементов может быть относительно низкой, при этом связующие элементы более широко распределены в связующей матрице, так что в контакте друг с другом, если таковой вообще имеется, находится мало связующих элементов. Такая ситуация может возникнуть, если в связующую матрицу введен заполняющий материал, и тип заполнителя и/или его количество таковы, что получается довольно высокий уровень разбавления. Кроме того, объемная концентрация связующих элементов может быть такой, что все или по существу все связующие элементы контактируют друг с другом.

Фиг. 2-1 с (a) по (d) иллюстрируют связующие матрицы, связующие элементы типа волокна или пластин в разных ориентациях, возможно разбавленные заполнителем, что показано промежутками между связующими элементами. Фиг. 2-1(e) показывает связующую матрицу с относительно высокой концентрацией пластинчатых связующих элементов, выровненных в 3D-ориентации, например в направлениях x, y и z. Относительно высокая концентрация связующих элементов показана через отсутствие наполнителей вокруг связующих элементов, таким образом, нет или почти нет разбавления связующих элементов. Напротив, фиг. 2-1(f) показывает связующую матрицу, имеющую относительно низкую концентрацию пластинчатых связующих элементов, находящихся в случайной ориентации. Относительно низкая концентрация связующих элементов показана через присутствие наполнителей вокруг связующих элементов; таким образом, имеется, по меньшей мере, некоторое разбавление связующих элементов. Вследствие концентрации и ориентации связующих элементов на фиг. 2-1(f) композиционный материал можно назвать перколяционной сеткой.

Например, одноуровневая повторяющаяся иерархическая система обычно образуется при смешении частиц двух разных размеров одного диапазона или частиц двух разных диапазонов размеров, такую систему можно описать как "композиционный материал". Более крупные частицы могут быть без ограничений, упорядочены в виде гексагональной плотной упаковки, или кубической плотной упаковки, или в виде хаотической упаковки, или любого другого подобного типа упаковки и могут образовать сеть, поддерживающую поровое пространство, а более мелкие частицы могут размещаться в пустотах более крупных частиц. В идеале эти иерархические системы могут быть получены при использовании частиц разного размера на разных уровнях. Например, связующие элементы, состоящие из сферических частиц диаметром 1 мм, заполняют пустоты уплотненных сферических частиц диаметром 10 мм. Однако в реальности сложно получить моодисперсные частицы, поэтому иерархическая система показана через непрерывное модовое распределение размера частиц.

Множество связующих элементов может иметь любой средний размер частиц и распределение по размерам в зависимости от желаемого композиционного материала. Однако в данном варианте осуществления, как поясняется ниже, необходимо повысить степень карбонизации в объеме пор радиусом от 0,2 до 3,0 мкм из множества пустот, чтобы связующие элементы могли иметь подходящие размеры для этого, например, как показано на фиг. 9, размеры в диапазоне примерно от 2 до 50 мкм. Далее, как объяснялось выше, размер частиц связующих элементов несколько увеличивается по сравнению с размером частиц-предшественников из-за наличия обогащенного SiO_2 первого слоя, который образуется в результате карбонизации предшественника связующих элементов и частично или полностью окружает ядро силиката кальция, и наличия обогащенного CaCO_3 второго слоя, который частично или полностью окружает первый слой.

Газ, образуемый разрыхлителем, создает множество пузырьков. В данном варианте осуществления множество пузырьков предпочтительно создается газообразным водородом, который образуется при реакции разрыхлителя в щелочных условиях. Разрыхлитель предпочтительно представляет собой порошок, содержащий по меньшей мере одно из алюминия, железа, карбоната кальция и их смесей, более предпочтительно это порошок металлического алюминия. В данном варианте осуществления размер пузырьков (радиус) обычно больше или равен 10 мкм. Можно использовать любой подходящий разрыхлитель, если только он способен создать множество пустот, образующих каналы в форме пузырьков и/или взаимосвязанные каналы.

Количество пор зависит также от начального содержания воды в смеси во время смешения материалов и от глубины карбонизации во время карбонизации. Это относится также к объему пор радиусом от 0,004 до 10,0 мкм (например, от 0,004 до 5,0, от 0,004 до 1,0, от 0,004 до 0,5, от 0,004 до 0,1, от 0,004 до 0,05, от 0,004 до 0,01, от 0,01 до 10,0, от 0,05 до 10,0, от 0,1 до 10,0, от 0,5 до 10,0, от 1,0 до 10,0 мкм).

Композиционный материал по настоящему изобретению можно получить способом, включающим следующие стадии:

образование влажной смеси, причем влажная смесь содержит воду, частицы заполнителя, содержащие CaO или Si и имеющие размер от 0,1 до 1000 мкм, частицы молотой кальций-силикатной композиции и разрыхлитель и имеет водотвердое отношение (W/S) 0,45 или меньше;

стадию заливки влажной смеси в форму,

образование газообразного водорода разрыхлителем, что приводит к вспучиванию влажной смеси, предварительное отверждение полученной вспученной смеси, чтобы сделать ее достаточно твердой для извлечения из формы и перемещения,

резка полученной предварительно отвержденной вспученной смеси на продукт желаемой формы (например, используя струнную проволоку), и

карбонизация резаной вспученной смеси, чтобы отвердить ее при обычном давлении, температуре 60°C или выше, относительной влажности 65% или выше и атмосфере газообразного CO_2 концентрацией 95% в течение 6-60 ч.

При образовании влажной смеси различные компоненты смешивают в особом порядке. Например, добавляют воду, затем добавляют частицы заполнителя, содержащего CaO или Si , имеющие размер от 0,1 до 1000 мкм, и молотую кальций-силикатную композицию и перемешивают, после чего добавляют разрыхлитель и перемешивают.

В предпочтительном варианте осуществления частицы молотой кальций-силикатной композиции имеют размер примерно от 0,5 до 100 мкм и представляют собой измельченные частицы природной или синтетической кальций-силикатной композиции. Например, в типичной карбонизирующейся кальций-силикатной композиции частицы заполнителя, содержащие CaO или Si и имеющие размер от 1 до 300 мкм, представляют собой молотую известь, а разрыхлитель может быть порошкообразным алюминием. Далее дисперсная композиция может содержать примерно 80-95 вес.% молотой кальций-силикатной композиции, примерно 5-20 вес.% молотой извести и примерно 0,1-0,5 вес.% алюминиевого порошка, причем указанное содержание выражено в процентах от содержания сухих веществ в молотой кальций-силикатной композиции, извести и других частиц заполнителя (ниже обозначается как "от сухих веществ").

Как будет поясняться ниже, в данном варианте осуществления в целях повышения прочности на

сжатие полученного композиционного материала важно, чтобы водотвердое отношение (W/S) во влажной смеси, которая образуется на стадии образования влажной смеси, составляло 0,45 или меньше.

В данном варианте осуществления стадию карбонизации можно провести при обычном давлении, но настоящее изобретение не исключает повышение давления. Далее в данном варианте осуществления стадию карбонизации можно осуществить в атмосфере газообразного CO_2 концентрацией 95%, но настоящее изобретение не исключает концентрации ниже 95%. Размер частиц молотой кальций-силикатной композиции может, например, составлять примерно от 2 до 50 мкм. Под размером частиц подразумевается средний размер частиц. Далее объемная плотность частиц молотой кальций-силикатной композиции может составлять от примерно 0,6 до примерно 1,2 г/мл.

На стадии карбонизации кальций-силикатная композиция может реагировать с диоксидом углерода, растворенным в воде. Катионы кальция выщелачиваются из кальций-силикатной композиции, в результате чего периферийная часть ядра силиката кальция превращается в обедненный кальцием силикат кальция. Вместе с выщелачиваем катионов кальция из периферийной части ядра структура периферийной части со временем становится нестабильной и разваливается, превращая тем самым обедненную кальцием периферийную часть ядра в обогащенный SiO_2 первый слой. Одновременно из воды выпадает в осадок обогащенный CaCO_3 второй слой. Первый слой и второй слой можно образовать из частиц-предшественников связующих элементов в соответствии со следующей формулой (2):



В реакции карбонизации такого силикатного минерала как волластонит CO_2 вводят в виде газовой фазы, которая растворяется в пропитывающей жидкости, такой как вода. При растворении CO_2 образуются кислые карбонатные соединения, что приводит к уменьшению pH раствора. Слабокислый раствор растворяет определенное количество катионов кальция из CaSiO_3 . Высвободившиеся катионы кальция и растворенные карбонат-ионы приводят к осаждению нерастворимых карбонатов. При этом можно считать, что обогащенные оксидом кремния первые слои остаются на частицах минерала как обедненные слои. Таким образом, в данном варианте осуществления первый слой и второй слой на ядре действуют как барьер для дальнейшей реакции между силикатом кальция и диоксидом углерода, приводя к тому, что связующие элементы имеют ядро, первый слой и второй слой. CaCO_3 , полученный в результате описываемой здесь реакции карбонизации посредством CO_2 , может существовать в одной или нескольких полиморфных модификациях CaCO_3 (например, кальцит, арагонит и ватерит). CaCO_3 предпочтительно находится в форме кальцита, но может присутствовать также как арагонит, или ватерит, или как комбинация двух или трех этих полиморфов (например, кальцит/арагонит, кальцит/ватерит, арагонит/ватерит или кальцит/арагонит/ватерит).

В одном предпочтительном аспекте газостимулированные способы HLPS используют частично инфильтрованное поровое пространство, чтобы позволить газу в результате диффузии быстро проникнуть во вспученную смесь после стадии предварительного отверждения и насытить тонкие граничные пленки растворителя в порах растворенным CO_2 . Молекулы CO_2 имеют низкую растворимость в чистой воде (1,5 г/л при 25°C и 1 атм). Таким образом, CO_2 необходимо непрерывно подавать и распределять по всей вспученной смеси после стадии предварительного отверждения, чтобы достичь значительной конверсии карбоната. Использование диффузии из газовой фазы обеспечивает огромное (примерно стократное) повышение диффузионной длины по сравнению с диффузией растворенного CO_2 в жидкой фазе за эквивалентное время ("Handbook of chemistry and physics", D.R. Lide (Ed.), Chapters 6, 8, 87th Edition 2006-2007, CRC). Эти условия частичной инфильтрации позволяют реакции дойти до высокой степени карбонизации за заданное время.

Согласно способу HLPS вспученную смесь после стадии предварительного отверждения, содержащую множество частиц-предшественников, обычно режут на заданную форму, после чего помещают в камеру карбонизационного отверждения и нагревают. Воду как растворитель вводят в поры вспученной смеси путем испарения воды в камере. Испарившаяся вода конденсируется на охлаждающей тарелке над вспученной смесью и затем капает на вспученную смесь и проникает в поры, тем самым частично насыщая поры. Альтернативно воду можно нагреть и разбрызгать. Тем временем в камеру закачивают реагент диоксид углерода, который диффундирует в частично насыщенные поры вспученной смеси после стадии предварительного отверждения. Оказавшись в порах, диоксид углерода растворяется в воде, позволяя реакции между частицами-предшественниками и диоксидом углерода превратить периферийную часть частиц-предшественников в первый и второй слои. В процессе реакции между реагентом и первым слоем реагент продолжает реагировать с первым слоем, превращая периферийный участок первого слоя во второй слой. Образование второго слоя может происходить путем растворения компонента первого слоя снаружи, и такой второй слой может быть градиентным слоем, в котором концентрация одного из химических элементов (катионов), образующих второй слой, меняется от высокой к низкой в направлении от поверхности ядра частицы к краю первого слоя.

Наличие слоя на периферии ядра предшественника в конечном итоге будет препятствовать дальнейшей реакции благодаря разделению реагента и первого слоя, что эффективно останавливает реакцию, приводя к получению связующих элементов, содержащих ядро, первый слой на периферии ядра и второй слой на первом слое. Образованные связующие элементы обычно больше по размеру, чем исходные час-

тицы-предшественники, поэтому заполняют окружающие пористые зоны вспученной смеси после стадии предварительного отверждения и соединяются с соседними материалами вспученной смеси после стадии предварительного отверждения. Как результат, способ позволяет получать продукты с конечной формой, по существу, такой же, но с более высокой плотностью, чем у исходной вспученной смеси после стадии предварительного отверждения. Жидкая вода в порах повышает скорость реакции, так как она важна для ионизации как карбоновой кислоты, так и кальция. Однако уровень воды должен быть достаточно низким, чтобы газообразный CO_2 смог продиффундировать в пористую матрицу прежде растворения в ограниченной порами водной фазе. Кроме того, активно растворяющаяся пористая заготовка служит шаблоном для резкого роста реакционноспособных кристаллов. Поэтому связующие элементы и матрицы могут быть сформированы с минимальными деформацией и остаточными напряжениями.

Поэтому на стадии карбонизации исследовали различные сочетания условий отверждения, включая температуру и давления, позволяющие получить продукт с желаемыми физическими свойствами. Например, после стадии предварительного отверждения вода присутствует во вспученной смеси как остаточная вода. Чтобы сохранить уровень воды и предотвратить потери воды на испарение на стадии карбонизации, во вспученную смесь после стадии предварительного отверждения вместе с CO_2 подают водяной пар. Стадию карбонизации обычно проводят в течение 18-19 ч при температуре примерно 60°C и обычном давлении.

В описанном выше варианте осуществления настоящего изобретения температура на стадии карбонизации была больше или равна 60°C , но в некоторых случаях предпочтительна температура 80°C или выше. Далее относительная влажность на стадии карбонизации составляла 65% или выше, но в некоторых случаях предпочтительна относительная влажность 95% или выше. Кроме того, продолжительность стадии карбонизации составляла от 6 до 60 ч, но в некоторых случаях предпочтительна продолжительность 40 ч или больше.

Как пояснялось выше, промышленно производимый ячеистый бетон (обычный ААС) развивает более высокую прочность на сжатие, примерно $5,0 \text{ Н/мм}^2$ при абсолютно сухой плотности $0,5 \text{ г/см}^3$, и в достаточной мере удовлетворяет требованиям к прочности как строительный материал, тогда как ячеистый композиционный материал, полученный с использованием карбонизирующейся кальций-силикатной композиции, имеет прочность на сжатие меньшую, чем у обычного ААС, отвечающего современному состоянию технологии, при одинаковом количестве пузырьков.

Авторы изобретения обнаружили, что поры радиусом от $0,004$ до $10,0 \text{ мкм}$ являются наиболее насыщенными водой перед карбонизацией. Когда карбонизирующуюся кальций-силикатную композицию подвергают карбонизации, эти поры эффективно заполняются осаждающимся карбонатом кальция. Поры в объеме пузырьков радиусом $10,0 \text{ мкм}$ или больше не насыщены водой до карбонизации, поэтому в этих пузырьках карбонат кальция осаждается только внутри слоя адсорбированной воды. Объем пузырьков можно легко регулировать добавлением пенообразователя (разрыхлителя), например металлического алюминия. Помимо регулирования объема воздушных пузырьков очень важно контролировать уплотнение сплошной части, поддерживающей воздушные пузырьки (ниже называемой также связующей матрицей или просто матрицей). Эффективный контроль объема пор сильно влияет на прочность на сжатие. Таким образом, чтобы достичь той же прочности на сжатие у отвержденного карбонизацией ААС, что и у обычного ААС при одинаковой абсолютно-сухой плотности, необходимо увеличить объем пузырьков, предотвращая одновременно падение прочности на сжатие, и уменьшить объем пор (другими словами, усилить карбонизацию, чтобы уплотнить сплошные области, поддерживающие воздушные пузырьки).

Авторы настоящего изобретения провели эксперименты в следующих примерах и в результате показали, что если в отверждаемом карбонизацией ААС, получаемом с использованием карбонизирующейся кальций-силикатной композиции (например, молотый природный или синтетический волластонит), уменьшить отношение W/S до $0,45$ или ниже и, кроме того, на стадии карбонизации в некоторых случаях повысить температуру с 60°C до 80°C , повысить относительную влажность RH с 65% до 95% или увеличить продолжительность карбонизации с 18 до 40 или 48 часов, прочность на сжатие повышается; авторы установили, что можно получить отверждаемый карбонизацией ААС, у которого в множестве пустот объем пор радиусом от $0,004 \text{ мкм}$ до $10,0 \text{ мкм}$ составляет $0,30 \text{ мл}$ на 1 г композиционного материала или меньше и который имеет расчетную прочность на сжатие, рассчитываемую по следующей формуле (1):

расчетная прочность на сжатие (абс.сухая плотность= $0,50$)=прочность на сжатие $\times (0,50=\text{абс.сухая плотность})^2$,

$2,0 \text{ Н/мм}^2$ или больше.

В данном варианте осуществления объем пор радиусом от $0,004$ до $10,0 \text{ мкм}$ в композиционном материале предпочтительно составляет $0,24 \text{ мл/1 г}$ композиционного материала или меньше, а расчетная прочность на сжатие больше или равна $2,5 \text{ Н/мм}^2$, более предпочтительно объем пор радиусом от $0,004$ до $10,0 \text{ мкм}$ в композиционном материале составляет $0,19 \text{ мл/1 г}$ композиционного материала или меньше, а расчетная прочность на сжатие больше или равна $3,7 \text{ Н/мм}^2$, еще более предпочтительно объем пор радиусом от $0,004$ до $10,0 \text{ мкм}$ в композиционном материале составляет $0,17 \text{ мл/1 г}$ композиционного материала или меньше, а расчетная прочность на сжатие больше или равна $4,5 \text{ Н/мм}^2$, и особенно предпочтительно объем пор радиусом от $0,004$ до $10,0 \text{ мкм}$ в композиционном материале составляет $0,15 \text{ мл/1 г}$ ком-

позиционного материала или меньше, а расчетная прочность на сжатие больше или равна 5,0 Н/мм².

Примеры

Ниже настоящее изобретение поясняется на неограничивающих примерах.

Пример 1.

При отношении W/S=0,45 в лабораторном смесителе смешивали 92,50 вес.% цемента Solidia (SC-L®, Solidia Technologies, Piscataway, NJ, USA), 7,50 вес.% извести, 0,400 вес.% добавки, снижающей водопотребность (Glenium 7500® от BASF, в таблице обозначено как "глениум"), 0,0378 вес.% замедлителя начальной гидратации извести, состоящего из сахарозы, 0,210 вес.% пенообразователя (алюминиевый порошок от Yamato Metal Powder Co., Ltd., #87), 1,0 вес.% (в расчете на Al) замедлителя начального вспенивания Al, состоящего из фосфорной кислоты, и воду. При этом сначала в заранее заданное количество воды добавляли добавку, уменьшающую водопотребность, сахарозу и цемент Solidia (SC-L®), затем смесь непрерывно перемешивали примерно 2,5 мин, получая суспензию. Затем в суспензию добавляли известь и перемешивали 30 с, получая однородную суспензию, после чего в суспензию добавляли порошок алюминия, который был диспергирован в фосфорной кислоте, заранее разбавленной в 100 раз, и выдержан по меньшей мере 1 ч, затем суспензию перемешивали 30 с, получая влажную смесь.

Затем влажную смесь выливали в форму примерно до половины высоты формы. Далее влажную смесь предварительно отверждали примерно 3-4 ч при температуре 70°C и влажности 95% или выше, чтобы влажная смесь увеличилась в объеме (вспучилась) и одновременно схватилась. Затем, после того как предварительно отвержденная вспученная смесь стала достаточно твердой, чтобы ее можно было извлечь из формы, ее вынимали из формы. Извлеченную из формы предварительно отвержденную вспученную смесь помещали в камеру отверждения путем карбонизации, где ее отверждали путем карбонизации при температуре 60°C, относительной влажности 65% и концентрации диоксида углерода 95 об.% в течение 18 ч, получая композиционный материал.

В примерах 2-7 и сравнительном примере 1 композиционные материалы готовили аналогично примеру 1, за исключением изменения условий на указанные в следующей табл. 1. Кроме того, в сравнительных примерах 1 и 2 в целях облегчения повышения твердости вспученной смеси во время предварительного отверждения сразу после добавления цемента Solidia (SC-L®) добавляли DENKA CSA#20® (Denki Kagaku Kogyo, в таблице обозначено как "CSA") и гипс (CaSO₄·2H₂O) и перемешивали. Далее в сравнительных примерах 1 и 2 и в примерах 4-7 в качестве стабилизатора пузырьков добавляли ПАВ (FR-14®, Kao Corporation, в таблице обозначено как "FR-14") после добавления в воду добавки, снижающей водопотребность, сахарозы и цемента Solidia, затем перемешивали 1 мин, после чего смесь дополнительно перемешивали еще 1,5 мин, получая однородную суспензию. Кроме того, в примерах 6 и 7 в качестве связующих элементов вместо синтетического волластонита (SC-L®) использовали природный волластонит (NYAD400® от NYCO Minerals), а вместо сахарозы - глутамат натрия.

Таблица 1

	SC-L вес. %	NYAD 400 вес. %	Известь вес. %	CSA вес. %	Гипс вес. %	W/S	Глениум м вес.% от сух.в.	Сахароза за вес.% от сух.в.	Глюконо натрия вес.% от сух.в.	Al вес.% от сух.в.	Фосфорная кислота вес.% от Al	FR-14 вес.% от Al	Т-ра предваритель ного отверждения °C	Условия процесса карбонизации и
Ср. п р. 1	83, 71		7,50	7,2 9	1,50	0,6 3	0,075			0,1300 0		20,0	60°C	60°C RH65% 18ч
Ср. п р. 2	83, 71		7,50	7,2 9	1,50	0,6 3	0,075			0,1137 5		20,0	60°C	60°C RH65% 18ч
Пр. 1	92, 50		7,50			0,4 5	0,400	0,0378		0,2100	1,0		70°C	60°C RH65% 18ч
Пр. 2	92, 50		7,50			0,4 5	0,075	0,0378		0,2100	1,0		70°C	80°C RH95% 18ч
Пр. 3	92, 50		7,50			0,4 5	0,075	0,0378		0,2100	1,0		70°C	80°C RH95% 40ч
Пр. 4	92, 50		7,50			0,4 0	1,000	0,0500		0,1300	1,0	20,0	70°C	60°C RH65% 18ч
Пр. 5		96,0	4,00			0,3 5	1,250	0,0500		0,1300	1,0	20,0	70°C	80°C RH95% 48ч
Пр. 6		96,0	4,00			0,4 5	0,250		0,10	0,1300		20,0	70°C	80°C RH75% 40ч
Пр. 7		96,0	4,00			0,4 0	0,350		0,10	0,1300		20,0	70°C	80°C RH75% 40ч

Свойства композиционных материалов, полученных в примерах 1-7 и сравнительных примерах 1 и 2, приведены в следующей табл. 2.

Таблица 2

	Объем пор (мл/г) радиусом 0,004–10,0 мкм на 1 г композиата	Абс.суха я плотност ь	Прочност ь на сжатие (Н/мм ²)	Расчетная прочность на сжатие (Н/мм ²) (при абс.сухой плотности 0,50)	Степень карбонизаци и (%)
Ср. пр. 1	0,403	0,51	1,55	1,49	66,30
Ср. пр. 2	0,398	0,50	1,49	1,46	67,77
Пр. 1	0,2468	0,510	2,32	2,22	67,2
Пр. 2	0,2356	0,579	3,52	2,62	67,2
Пр. 3	0,2217	0,564	3,58	2,81	81,3
Пр. 4	0,2097	0,552	3,74	3,07	69,0
Пр. 5	0,1808	0,670	6,91	3,85	74,2
Пр. 6	0,1605	0,581	6,30	4,66	83,0
Пр. 7	0,1419	0,588	7,65	5,48	78,5

Фиг. 3 показывает соотношение между абсолютно сухой плотностью и прочностью на сжатие обычного ААС и отвержденного карбонизацией ААС. Видно, что в отвержденном карбонизацией ААС, полученном при использовании цемента Solidia (SC-L®), благодаря снижению отношения W/S до 0,45 или меньше и, кроме того, повышению температуры на стадии карбонизации с 60 до 80°C, повышению относительной влажности RH с 65 до 95% или увеличению продолжительности карбонизации с 18 до 40 или 48 ч, прочность на сжатие повышается и приближается к прочности на сжатие обычного ААС. При этом абсолютно сухая плотность (ρ) в образце для измерения прочности на сжатие рассчитывалась из следующей формулы:

$$\rho = W2 / ((D/2)^2 \times \pi \times H / 1000)$$

где W2(г) - вес образца после описываемого ниже измерения прочности на сжатие после сушки образца в конвективной сушилке при 110°C минимум 4 дня до постоянного веса, D (мм) - диаметр образца для измерения прочности на сжатие и H (мм) - высота образца для измерения прочности на сжатие.

При этом прочность на сжатие композиционного материала определяли следующим образом. Из центральной по толщине части композиционных материалов вырезали образец ядра диаметром 50 мм и высотой 60 мм вертикально направлению пены. Этот образец сушили 4 дня в конвективной сушилке при 45°C, затем выдерживали при 20°C и RH 65% в течение минимум 10 дней до постоянного веса, чтобы скорректировать влагосодержание. Затем измеряли диаметр D(мм), высоту H(мм) и вес W1(г) образца после корректировки влагосодержания. Далее использовали универсальный тестер для осуществления испытания на сжатие при скорости нагрузки 0,3 мм/мин и определяли прочность на разрыв A(H). Кроме того, измеряли вес W2(г) образца после измерения прочности на сжатие. При этом прочность на сжатие σ (Н/мм²) рассчитывали из следующей формулы:

$$\sigma \text{ (Н/мм}^2\text{)} = A / ((D/2)^2 \times \pi)$$

Изменение распределения пор по размерам до и после карбонизации, измеренное при W/S=0,45, 0,40 и 0,35, показано соответственно на фиг. 4-6. Можно видеть, что вспученная смесь перед стадией карбонизации или карбонизированный композиционный материал имели следующие диапазоны пор.

Диапазон пор А: диапазон пор с радиусом от 0,004 до 0,2 мкм. Поры этого диапазона являются порами, вновь образованными между связующими элементами в результате превращения предшественников связующих элементов в связующие элементы путем карбонизации (размер становится несколько больше, чем у предшественника из-за образования первого и второго слоев).

Диапазон пор В: диапазон пор с радиусом от 0,2 до 3,0 мкм. Поры этого диапазона присутствовали еще до стадии карбонизации, будучи заполненными водой, и благодаря активной карбонизации заполнялись связующими элементами.

Диапазон пор С: диапазон пор с радиусом от 3,0 до 10,0 мкм. Поры этого диапазона присутствовали до стадии карбонизации и не были заполнены водой, они наполнялись связующими элементами вследствие карбонизации только внутри слоя адсорбированной воды.

Зона пузырьков: диапазон пор с радиусом более 10,0 мкм. Поры этого диапазона присутствовали до стадии карбонизации и не были заполнены водой, в результате карбонизации они заполнялись связующими элементами только внутри слоя адсорбированной воды, например, это тот диапазон, получение

которого можно контролировать посредством разрыхлителя (алюминиевого порошка).

На фиг. 4-6 "объем пор" означает суммарный объем пор в указанном диапазоне радиусов пор (например, радиус от 0,004 до 10,0 мкм), который измеряется способом вдавливания ртути. При способе вдавливания ртути распределение пор по диаметру измеряют из соотношения между давлением вдавливания и количеством внедренной ртути при ее вдавливании внутрь пористого материала, такого как легкий ячеистый бетон, и рассчитывают в предположении пор цилиндрической формы. На фиг. 4-6 измеряемый диапазон размеров пор составлял примерно от 0,004 до 80 мкм, однако результат измерения отражает не фактический радиус пор, а используется как индикатор, указывающий размер промежутков, имеющихся между компонентами, и является очень эффективным средством анализа, показывая структуру пор такого пористого материала как легкий ячеистый бетон.

В частности, в приведенных выше примерах и сравнительных примерах часть композиционных материалов дробили и просеивали, чтобы получить кусочки размерами 2-4 мм. Их сушили при $105 \pm 5^\circ\text{C}$ до достижения постоянного веса и доводили до абсолютно сухого состояния, чтобы использовать как образец для измерений. Распределение пор по размерам в этом образце измеряли на приборе "Pore Master-33®" производства Yuasa Ionics. При этом угол контакта ртути и образца составлял 130° , а рассчитанное поверхностное натяжение ртути составляло 484 дин/см. При этом объем пор находили из полученного распределения пор по размерам как объем пор диаметром от 0,004 до 10,0 мкм в расчете на единицу массы (1 г) твердых веществ образца для измерений (полное количество пор).

Как следует из фиг. 4-6, при отношении $W/S=0,45, 0,40$ и $0,35$ карбонизация приводит к уменьшению суммарного объема пор диапазона A, B и C, то есть диапазона пор радиусом от 0,004 до 10,0 мкм, который является преимущественно карбонизованным диапазоном.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что при уменьшении отношения W/S до 0,45 или меньше и при повышении температуры на стадии карбонизации с 60 до 80°C , повышении относительной влажности RH с 65 до 95% или увеличении продолжительности карбонизации с 18 до 40 или 48 ч, прочность на сжатие повышается, и исследовали соотношение между объемом пор преимущественно карбонизованного диапазона с радиусами от 0,004 до 10,0 мкм на 1 г композиционного материала, степенью карбонизации и прочностью на сжатие.

Фиг. 7 является графиком, показывающим соотношение между степенью карбонизации отвержденного карбонизацией AAC и объемом пор радиусом от 0,004 до 10,0 мкм на 1 г композиционного материала. Из фиг. 7 следует, что в отвержденном карбонизацией AAC с объемом пор от 0,004 до 10,0 мкм на 1 г композиционного материала менее 0,30 мл при повышении температуры с 60 до 80°C , повышении относительной влажности RH с 65 до 95% или увеличении продолжительности карбонизации с 18 до 40 или 48 ч степень карбонизации увеличивается.

При этом "степень карбонизации" означает отношение кальциевого компонента, который фактически реагирует с диоксидом углерода в композиционном материале и находится в нем в виде карбоната кальция, к полному количеству кальциевого компонента, который может реагировать с диоксидом углерода. Количество кальциевого компонента, который фактически реагирует с диоксидом углерода в композиционном материале и находится в нем в виде карбоната кальция, можно измерить как количество (V) газообразного диоксида углерода, который образуется при растворении композиционного материала в кислоте. С другой стороны, полное количество кальциевого компонента, который может реагировать с диоксидом углерода, можно установить, размолот композит, а затем определив содержание CaO в композите флуоресцентным рентгеновским анализом с помощью метода стеклянных шариков и затем рассчитав количество (v) газообразного CO_2 как эквивалентное этому мольное количество. В частности, "v" - количество газа (мл), которое получается в результате сушки композита при 105°C в течение 24 ч, а затем его размола, если взять для измерений точно от 100 до 500 мг в качестве образца и растворить в 5н водном растворе соляной кислоты, измерить количество образованного углекислого газа и привести это к 1 г образца. Далее рассчитывается V путем измерения содержания CaO в композите флуоресцентным рентгеновским анализом с помощью метода стеклянных шариков, а затем находится эквивалентное этому мольное количество (V) газообразного CO_2 по следующей формуле:

$$V(\text{мл}) = \text{содержание CaO (вес. \%)} \times 22400 / (100 \times 56) .$$

В этом случае степень карбонизации (%) выражается следующей формулой.

$$\text{Степень карбонизации (\%)} = (v/V) \times 100$$

Фиг. 8 является графиком, показывающим соотношение между объемом пор радиусом от 0,004 до 10,0 мкм на 1 г композиционного материала и расчетную прочность на сжатие при абсолютно сухой плотности 0,50 в отвержденном карбонизацией AAC для примеров по настоящему изобретению. Здесь расчетная прочность на сжатие при абсолютно сухой плотности 0,50 представима следующей формулой:

расчетная прочность на сжатие (абс.сухая плотность=0,50)=прочность на сжатие $\times(0,50\div\text{абс.сухая плотность})^2$

для стандартизации влияния на прочность на сжатие изменения количества воздушных пузырьков в 1 г композиционного материала, то есть объем пузырьков, и оценки влияния на прочность на сжатие объема только пор с радиусом от 0,004 до 10,0 мкм на 1 г композиционного материала.

Из фиг. 8 следует, что если объем пор радиусом от 0,004 до 10,0 мкм меньше или равен 0,30 мл на 1 г композиционного материала, расчетная прочность на сжатие будет больше или равна 2,0 Н/мм². В частности, установлено, что с уменьшением объема пор расчетная прочность на сжатие приближается к 5,0 Н/мм².

Из приведенных выше результатов выявилось, что при использовании цемента Solidia (SC-L®) или молотого природного волластонита (NYAD400®) можно, уменьшая отношение W/S до 0,45 или меньше, а также повышая температуру на стадии карбонизации с 60 до 80°C, повышая относительную влажность RH с 65 до 95% или увеличивая продолжительность карбонизации с 18 до 40 или 48 ч, получить отвержденный карбонизацией AAC, у которого степень карбонизации увеличивается в порах с радиусом от 0,004 до 10,0 мкм, и объем пор радиусом от 0,004 до 10,0 мкм в множестве пор составляет 0,30 мл на 1 г композиционного материала или меньше, а расчетная прочность на сжатие больше или равна 2,0 Н/мм², предпочтительно объем пор составляет 0,24 мл на 1 г композиционного материала или меньше, расчетная прочность на сжатие больше или равна 2,5 Н/мм², более предпочтительно объем пор составляет 0,19 мл на 1 г композиционного материала или меньше и расчетная прочность на сжатие больше или равна 3,7 Н/мм², еще более предпочтительно объем пор составляет 0,17 мл на 1 г композиционного материала или меньше и расчетная прочность на сжатие больше или равна 4,5 Н/мм², и особенно предпочтительно объем пор составляет 0,15 мл на 1 г композиционного материала или меньше, а расчетная прочность на сжатие больше или равна 5,0 Н/мм².

Специалистам в данной области должно быть ясно, что в настоящее изобретение можно внести различные модификации и изменения, не отходя от сущности или объема изобретения. Таким образом, настоящее изобретение охватывает такие модификации и изменения, если они находятся в пределах объема приложенной формулы и ее эквивалентов.

Композиционный материал согласно настоящему изобретению представляет собой отвержденный карбонизацией AAC, имеющий прочность на сжатие, по существу, такую же, как у обычного AAC, так что с ним не возникает проблем карбонизации, как у обычного AAC, но достигается прочность, по существу, равная прочности обычного AAC, таким образом, он подходит для применения в качестве строительного материала.

Если контекст явно не диктует другого, в данном описании в приложенной формуле формы единственного числа включают в себя ссылку на множественное число.

Если не определено иное, все используемые здесь научно-технические термины имеют те же значения, какие одинаково понимаются специалистами среднего уровня в данной области. Хотя в практическом применении или испытании настоящего изобретения могут также использоваться любые способы и материалы, близкие или эквивалентные описанным здесь, в описании раскрыты предпочтительные способы и материалы. Перечисленные здесь способы могут осуществляться в любом логически возможном порядке, наряду с конкретно описанным порядком.

Введение ссылкой

В настоящем описании использовались ссылки и выдержки из других документов, таких как патенты, патентные заявки, публикации патентов, журналы, книги, статьи, интернет-контент. Тем самым все такие документы введены в настоящий документ ссылкой во всей их полноте и для любых целей. Любой материал или его часть, который включен ссылкой, но который конфликтует с существующими определениями, утверждениями или другими раскрывающими сущность изобретения материалами, изложенными явно, вводится только в той степени, в какой не возникает конфликта между введенным материалом и описанием настоящего изобретения. В случае конфликта этот конфликт должен быть решен в пользу настоящего описания как предпочтительного раскрытия.

Описанные здесь репрезентативные примеры, приводятся для того, чтобы помочь проиллюстрировать изобретение, но не ограничивать его, и не должны толковаться как ограничивающие объем изобретения. Приведенные выше примеры содержат важную дополнительную информацию, иллюстрацию и указания, которые могут быть адаптированы к практике настоящего изобретения в различных вариантах его осуществления.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Строительный композиционный материал, содержащий множество связующих элементов, каждый из которых содержит:
 ядро, содержащее молотый силикат кальция, при этом указанный силикат кальция содержит одну или более из фаз силиката кальция, выбранных из группы, состоящей из CS (волластонит или псевдоволластонит), C3S2 (ранкинит), C2S (белит, ларнит, бредигит) и аморфной фазы силиката кальция;
 первый слой, частично или полностью окружающий ядро и обогащенный SiO₂; и
 второй слой, частично или полностью окружающий первый слой и обогащенный CaCO₃,
 множество частиц заполнителя с размером от 0,1 до 1000 мкм и
 множество пустот; причем
 множество связующих элементов и множество частиц заполнителя вместе образуют связующую матрицу, по существу, однородно распределены в матрице и соединены друг с другом,

множество пустот имеет форму пузырей и/или взаимосвязанных каналов, объем пор для пор, имеющих радиус от 0,004 до 10,0 мкм, в этом множестве пустот составляет 0,30 мл на 1 г композиционного материала или меньше, и

расчетная прочность на сжатие, выраженная следующей формулой:

расчетная прочность на сжатие композиционного материала, когда абсолютная сухая плотность автоклавного ячеистого бетона составляет $0,50 \text{ г/см}^3$ = прочность на сжатие композиционного материала $\times (0,50 \text{ г/см}^3 \div \text{абсолютная сухая плотность композиционного материала в г/см}^3)^2$, составляет $2,0 \text{ Н/мм}^2$ или больше.

2. Строительный композиционный материал по п.1, в котором объем пор для пор, имеющих радиус от 0,004 до 10,0 мкм, в композиционном материале составляет 0,24 мл на 1 г композиционного материала или меньше, а расчетная прочность на сжатие больше или равна $2,5 \text{ Н/мм}^2$.

3. Строительный композиционный материал по п.1 или 2, в котором объем пор для пор, имеющих радиус от 0,004 до 10,0 мкм, в композиционном материале составляет 0,19 мл на 1 г композиционного материала или меньше, а расчетная прочность на сжатие больше или равна $3,7 \text{ Н/мм}^2$.

4. Строительный композиционный материал по любому из пп.1-3, в котором объем пор для пор, имеющих радиус от 0,004 до 10,0 мкм, в композиционном материале составляет 0,17 мл на 1 г композиционного материала или меньше, а расчетная прочность на сжатие больше или равна $4,5 \text{ Н/мм}^2$.

5. Строительный композиционный материал по любому из пп.1-4, в котором объем пор для пор, имеющих радиус от 0,004 до 10,0 мкм, в композиционном материале составляет 0,15 мл на 1 г композиционного материала или меньше, а расчетная прочность на сжатие больше или равна $5,0 \text{ Н/мм}^2$.

6. Строительный композиционный материал по любому из пп.1-5, в котором множество связующих элементов получено химическим превращением из указанного молотого силиката кальция, выбранного из природных или синтетических источников.

7. Строительный композиционный материал по любому из пп.1-6, в котором каждый из CS (волластонит или псевдоволластонит), C3S2 (ранкиннит), C2S (белит, ларнит, бредигит) и аморфной фазы силиката кальция содержит ионы или оксиды одного или более металлов или их смеси.

8. Строительный композиционный материал по п.6 или 7, в котором множество связующих элементов получено химическим превращением из молотого силиката кальция путем взаимодействия молотого силиката кальция с CO_2 в процессе контролируемого гидротермического жидкофазного спекания (HLPS).

9. Строительный композиционный материал по любому из пп.1-8, в котором частицы заполнителя являются материалом, богатым CaO.

10. Строительный композиционный материал по любому из пп.1-9, в котором частицы заполнителя выбраны из группы, состоящей из извести и кварца.

11. Строительный композиционный материал по любому из пп.1-9, в котором частицы заполнителя выбраны из группы, состоящей из промышленных отходов, извести, шлака и микрокремнезема.

12. Строительный композиционный материал по любому из пп.1-11, в котором множество пустот создано газообразным водородом, который образуется в результате реакции разрыхлителя в щелочной среде.

13. Строительный композиционный материал по п.12, в котором разрыхлитель представляет собой порошок, содержащий по меньшей мере одно из алюминия, железа, карбоната кальция и их смесей.

14. Способ получения строительного композиционного материала по п.1, включающий следующие стадии:

образование влажной смеси, причем влажная смесь содержит воду, частицы заполнителя, содержащие CaO или Si и имеющие размер от 0,1 до 1000 мкм, частицы молотого силиката кальция и разрыхлитель и имеет водотвердое отношение (W/S) 0,45 или меньше, при этом указанный молотый силикат кальция содержит одну или более из фаз силиката кальция, выбранных из группы, состоящей из CS (волластонит или псевдоволластонит), C3S2 (ранкиннит), C2S (белит, ларнит, бредигит) и аморфной фазы силиката кальция;

заливка влажной смеси в форму;

предоставление возможности разрыхлителю образовывать газообразный водород, что приводит к увеличению объема (вспучиванию) влажной смеси;

предварительное отверждение полученной вспученной смеси, чтобы сделать ее достаточно твердой для извлечения из формы и перемещения;

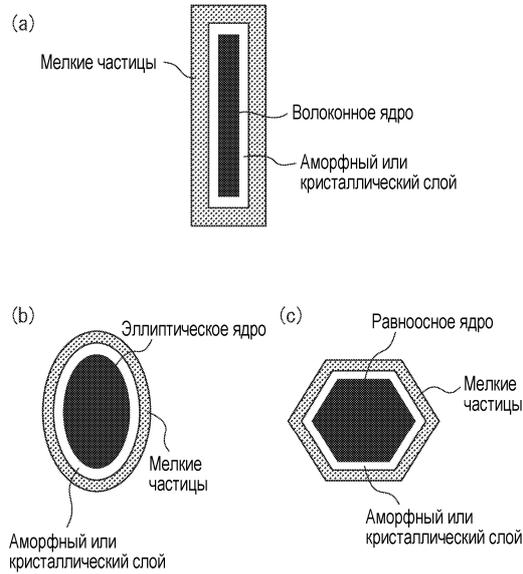
резка полученной предварительно отвержденной вспученной смеси на продукт желаемой формы и отверждение резаной вспученной смеси посредством карбонизации в течение 6-60 ч при температуре 60°C или выше, относительной влажности 65% или выше и атмосфере газообразного CO_2 концентрацией 95%.

15. Способ по п.14, в котором каждый из CS (волластонит или псевдоволластонит), C3S2 (ранкиннит), C2S (белит, ларнит, бредигит) и аморфной фазы силиката кальция содержит ионы или оксиды одного или более металлов или их смеси.

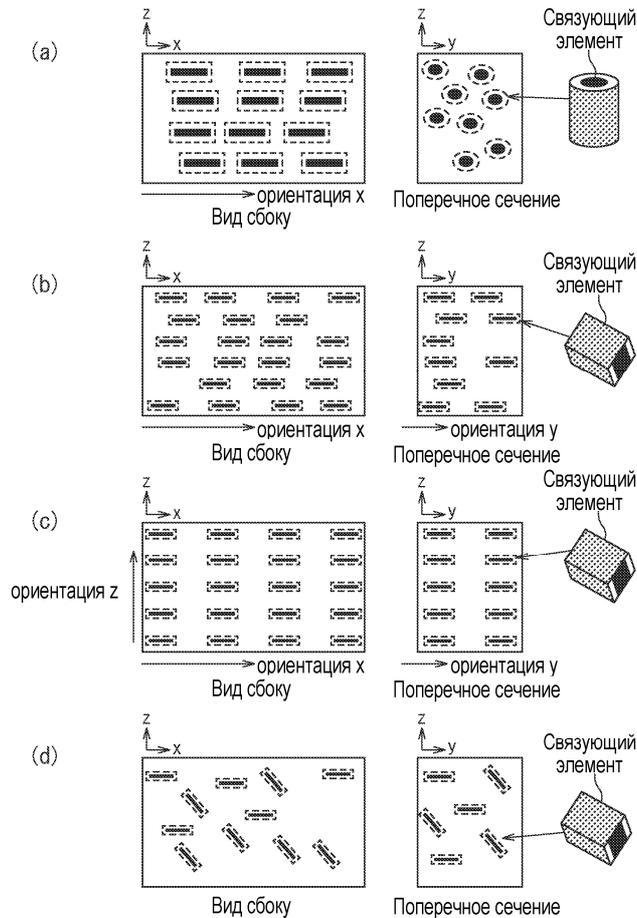
16. Способ по п.14 или 15, причем температура на стадии карбонизации больше или равна 80°C.

17. Способ по любому из пп.14-16, причем относительная влажность на стадии карбонизации больше или равна 95%.

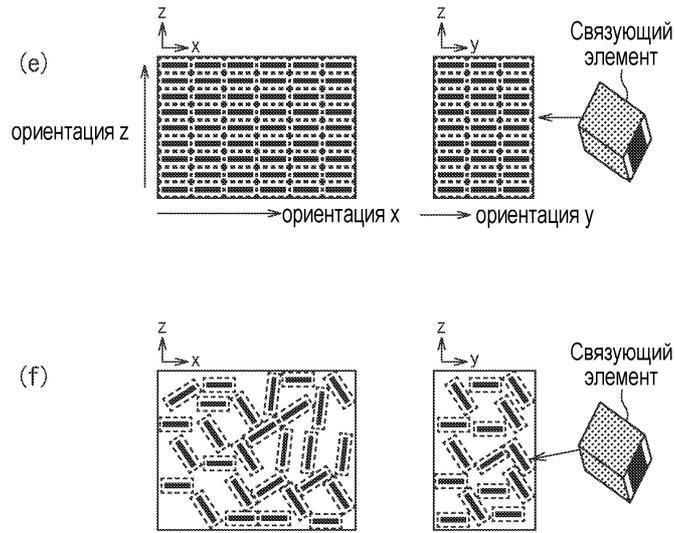
18. Способ по любому из пп.14-17, причем продолжительность стадии карбонизации составляет 40 ч или более.



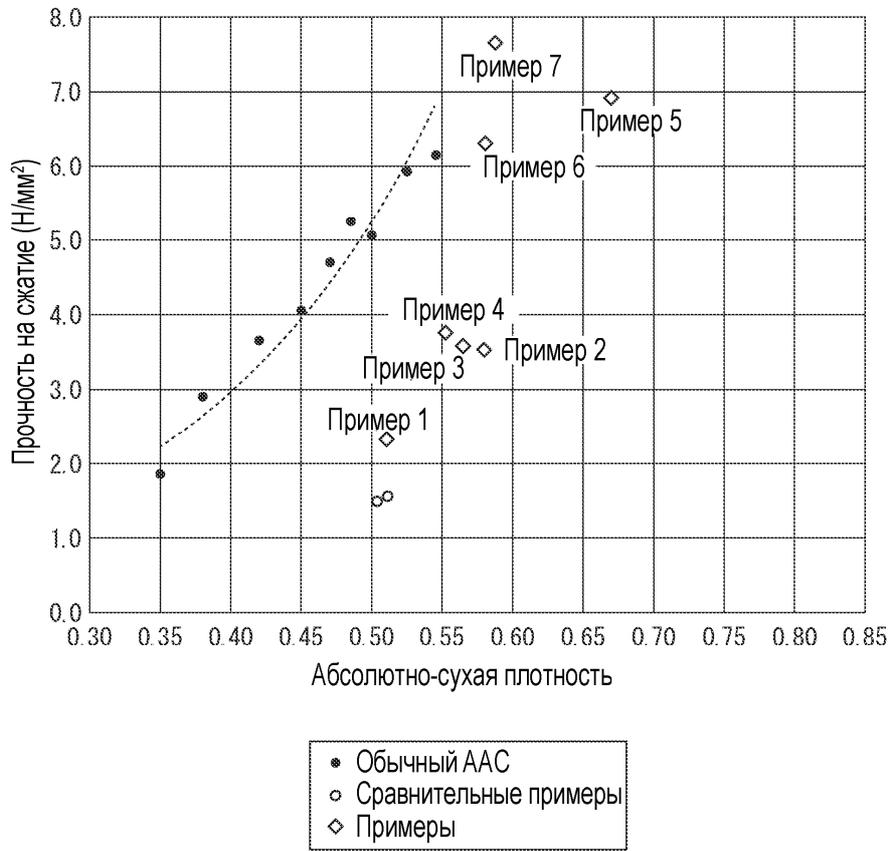
Фиг. 1



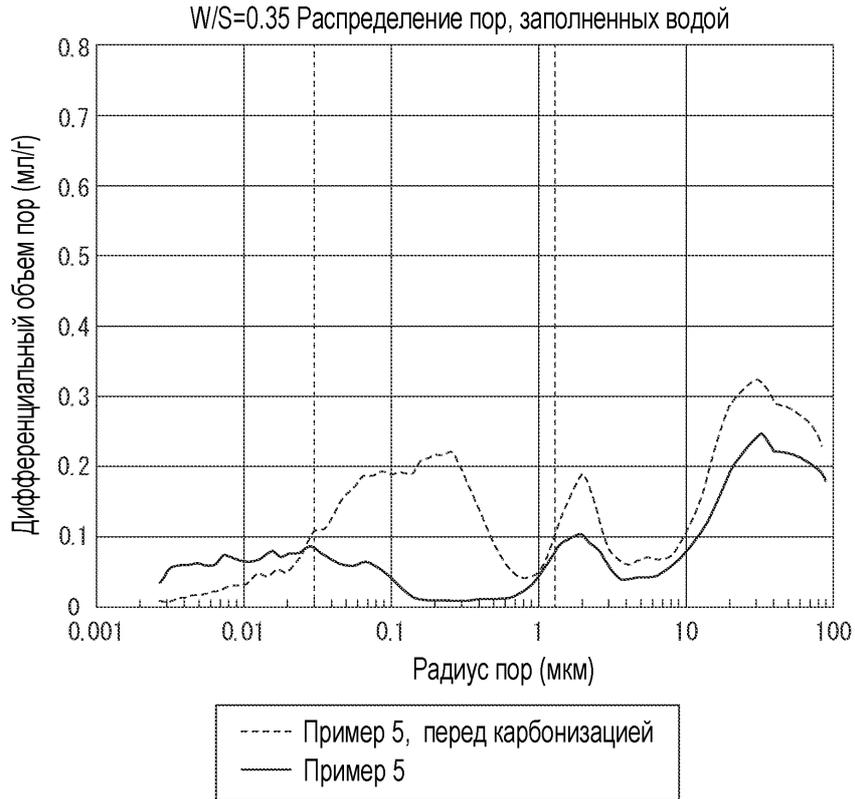
Фиг. 2-1



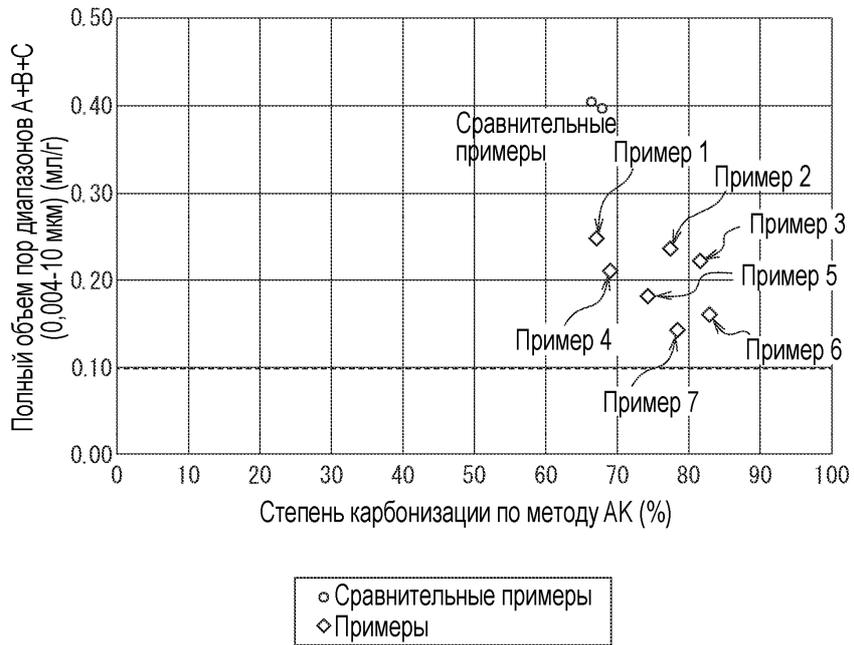
Фиг. 2-2



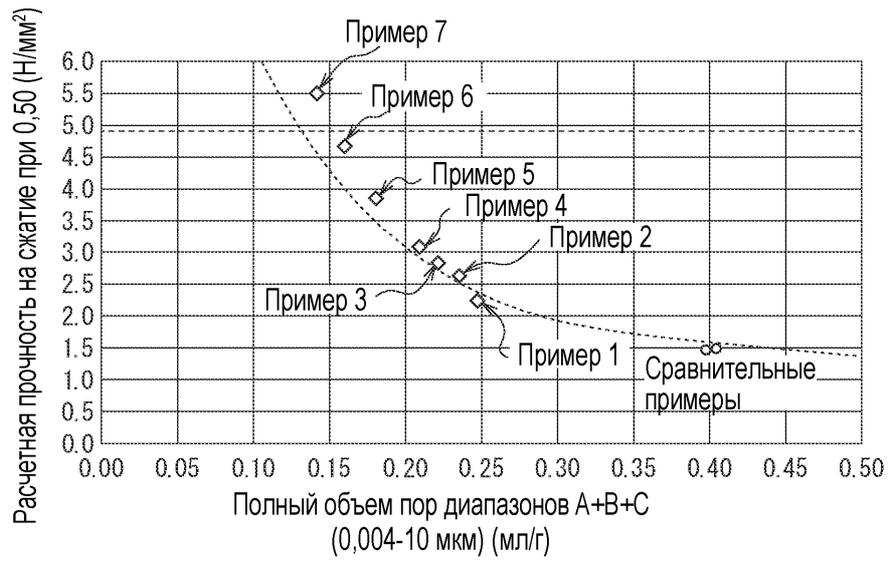
Фиг. 3



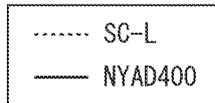
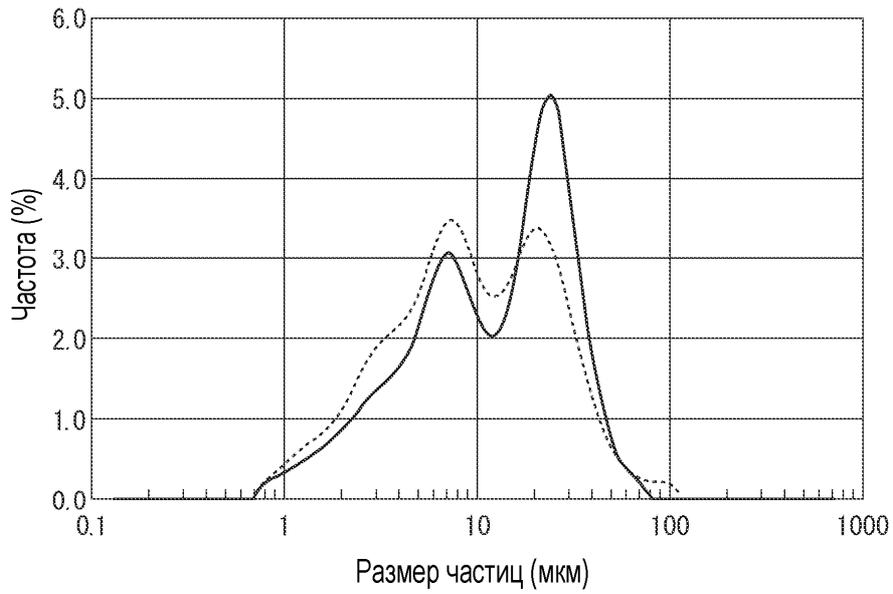
Фиг. 6



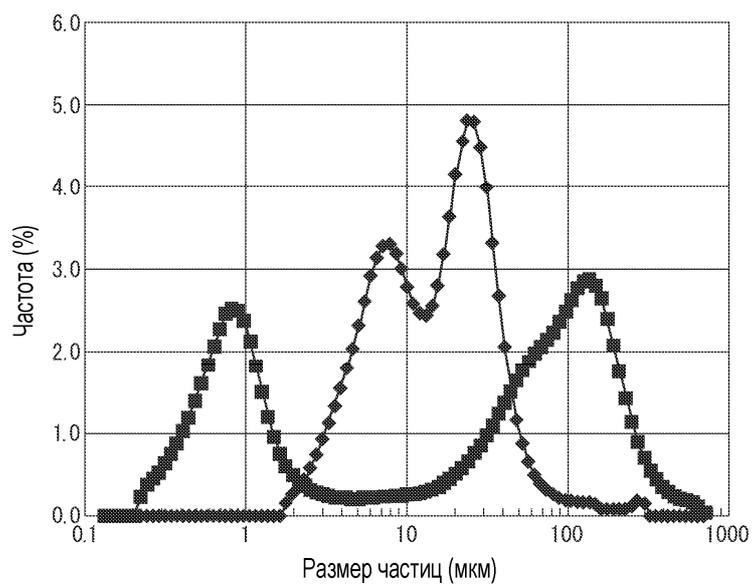
Фиг. 7



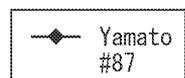
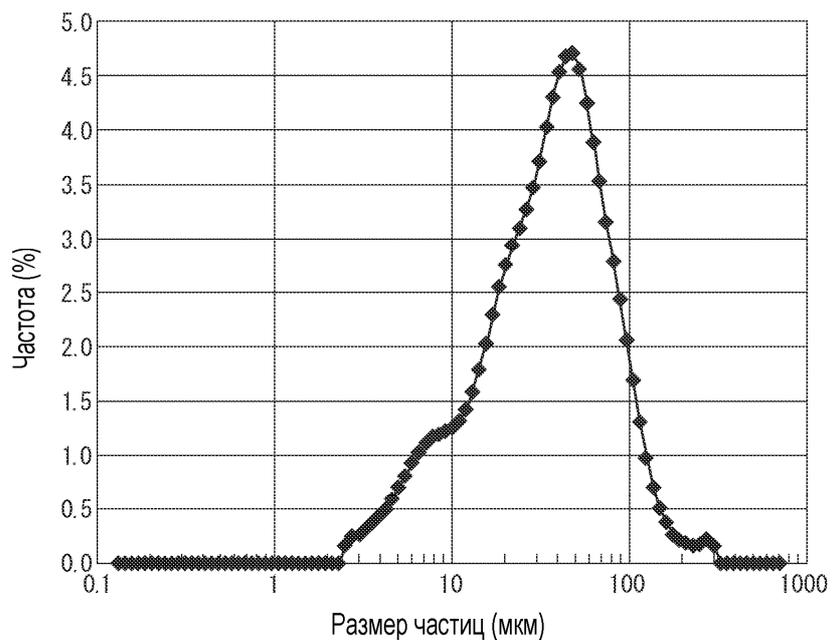
Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10



Фиг. 11

