

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **037008**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2021.01.26**

(21) Номер заявки  
**201690405**

(22) Дата подачи заявки  
**2014.08.20**

(51) Int. Cl. *B28B 1/50* (2006.01)  
*B28B 5/00* (2006.01)  
*B28B 11/24* (2006.01)  
*C04B 20/00* (2006.01)  
*C04B 38/02* (2006.01)  
*C04B 40/00* (2006.01)  
*E04C 1/00* (2006.01)

---

---

(54) **АЭРИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СПОСОБЫ ИХ  
ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ**

---

(31) **61/868,155**

(32) **2013.08.21**

(33) **US**

(43) **2016.12.30**

(86) **PCT/US2014/051811**

(87) **WO 2015/026900 2015.02.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**СОЛИДИЯ ТЕКНОЛОДЖИЗ, ИНК.**  
(US)

(72) Изобретатель:  
**Дэо Омкар, Вуонг Дэвид, Равикумар  
Дипак, Саху Садананда, Атакан Вахит**  
(US)

(74) Представитель:  
**Нилова М.И. (RU)**

(56) US-B1-6773500  
SU-A1-1329972  
WO-A1-1992000182  
WO-A1-1994020274

(57) В изобретении предложены новые аэрированные композиционные материалы, которые обладают превосходными физическими и эксплуатационными характеристиками, присущими аэрированным бетонам, а также способы их получения и применения. Эти композиционные материалы можно легко получить из широкодоступных, недорогих сырьевых материалов с помощью способа, подходящего для крупномасштабного производства, при более эффективном энергопотреблении, благоприятном углеродном следе и минимальном воздействии на окружающую среду.

**B1****037008****037008****B1**

### **Притязание на приоритет и родственные патентные заявки**

Настоящая заявка испрашивает приоритет на основании предварительной заявки на патент США № 61/868155, поданной 21 августа 2013 г., содержание которой полностью включено в настоящую заявку посредством ссылки.

### **Область техники**

Изобретение в целом относится к аэрированным композиционным материалам и аэрированным бетонам. В частности, настоящее изобретение относится к новым аэрированным композиционным материалам, составам и способам их получения и их применению. Указанные аэрированные композиционные материалы подходят для различных применений в строительстве, огнестойких и изоляционных материалах, ландшафтном дизайне и благоустройстве.

### **Уровень техники**

Автоклавный аэрированный бетон представляет собой тип имеющего невысокую массу сборного бетона, получаемого при высоких температурах и давлении с использованием таких сырьевых материалов, как цемент, имеющих небольшой размер частиц заполнителей, например, песка или других материалов-наполнителей, извести, воды и аэрирующего агента. Аэрирующий агент обеспечивает образование воздушных пустот в матрице и увеличение пористости материала, что сопровождается увеличением объема материала наряду с уменьшением его плотности.

Изделия из аэрированного бетона обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными сортами бетонами, в том числе хорошей прочностью, невысокой массой, огнестойкостью, устойчивостью к коррозии, устойчивостью к повреждению термитами и к появлению плесени, а также хорошими теплоизоляционными и звукопоглощающими свойствами. Благодаря невысокой массе и точности размеров, аэрированные бетоны могут быть смонтированы с образованием минимального количества отходов, что обеспечивает снижение необходимости в дополнительном оборудовании при строительстве и монтаже. Они характеризуются высокой износостойкостью и требуют минимального технического обслуживания. Невысокая масса аэрированных бетонов также позволяет снизить транспортные расходы.

Несмотря на преимущества по сравнению с обычными сортами бетона, большинство обычных аэрированных бетонов получают способами, которые имеют ряд недостатков. Способ изготовления обычных аэрированных бетонов характеризуется использованием специального оборудования, значительным расходом энергии и чрезмерными выбросами диоксида углерода, что оставляет неблагоприятный углеродный след. Например, аэрированные бетоны, как правило, отверждают в автоклавах при температурах в интервале от 150°C до 190°C и при давлении в интервале примерно от 0,8 до 1,3 МПа (от 110 до 180 psi) с получением устойчивой формы тоберморита. Тоберморит представляет собой основной связующий элемент в аэрированном бетоне. Кроме того, аэрированные бетоны являются сравнительно дорогостоящими из-за больших затрат на отделочную обработку, трудности вторичного использования и т.д. Существует постоянная потребность в новых аэрированных композиционных материалах, физические и эксплуатационные характеристики которых сопоставимы с характеристиками аэрированных бетонов или превосходят их, и которые можно производить в большом количестве с меньшими затратами, более эффективным энергопотреблением и более благоприятным углеродным следом.

### **Краткое описание изобретения**

Изобретение частично основано на неожиданном обнаружении новых аэрированных композиционных материалов, которые обладают превосходными физическими и эксплуатационными характеристиками, присущими аэрированным бетонам. Эти композиционные материалы можно легко получить из широко доступных, недорогих сырьевых материалов с помощью способа, подходящего для крупномасштабного производства при меньшем количестве необходимого оборудования, более эффективном энергопотреблении, а также с более благоприятным углеродным следом.

Состав аэрированных композиционных материалов по изобретению требует в основном легкодоступных и недорогих материалов, которые имеют минимальное воздействие на окружающую среду. Сырьевые материалы включают материалы-предшественники, такие как силикат кальция в виде частиц (например, измельченный волластонит (CS), псевдоволластонит, ранкинит ( $C_3S_2$ ), геленит ( $C_2AS$ ), белит ( $C_2S$ ) и алит ( $C_3S$ ), где "C" относится к оксиду кальция или извести, "S" относится к диоксиду кремния или кремнезему, "A" относится к оксиду алюминия или глинозему в соответствии с химическими обозначениями для цементов (CCN)) вместе с некоторыми следовыми количествами примесей, которые становятся связующими элементами, и наполнителями в виде частиц (например, материал, содержащий оксид кальция, такой как известняк, ксонотлит, микрокремнезем и кварц, легкие заполнители, такие как перлит или вермикулит, или даже промышленные отходы, такие как зола-унос, зольный остаток и шлак). Для получения высокопористого материала используют аэрирующий агент (например, алюминиевый порошок или пасту). Также предложен жидкий компонент в качестве реакционной среды, содержащей жидкую воду и / или водяной пар и реагент, диоксид углерода ( $CO_2$ ), который потребляется в производстве в качестве активных частиц и становится связанным в конечном продукте. Связующие элементы реагируют при контролируемых температурах и давлениях с использованием процесса гидратации, в котором происходит реакция между водой и водяным паром, или с использованием водяного пара и  $CO_2$ .

В зависимости от требований конечного потребителя можно использовать различные другие добав-

ки, такие как диспергирующие добавки, модифицирующие реологию добавки (для улучшения консистенции смеси), окрашивающие пигменты, замедлители и ускорители. Добавки могут включать природные или переработанные материалы, материалы с высоким содержанием карбоната кальция и карбоната магния, а также добавки к жидкому компоненту, такие как водорастворимое диспергирующее вещество.

Кроме того, аэрированные композиционные материалы согласно изобретению можно получить с использованием эффективного процесса гидротермического жидкофазного спекания (HLPS) с использованием газа при низкой стоимости, меньшей потребности в оборудовании, а также значительно улучшенными эффективностью энергопотребления и углеродным следом.

В одном аспекте настоящее изобретение в целом относится к способу изготовления изделия из аэрированного композиционного материала. Способ включает: (1) получение влажной смеси, при этом влажная смесь содержит: воду, измельченный силикат кальция, частицы наполнителя и аэрирующий агент; (2) литье влажной смеси в форму; (3) обеспечение возможности образования газообразного продукта из аэрирующего агента, в результате чего происходит увеличение объема влажной смеси; (4) предварительное отверждение увеличенной в объеме смеси при температуре в интервале от примерно 20 до примерно 100°C в атмосфере воды и  $\text{CO}_2$  в течение времени, достаточного для получения предварительно отвержденного объекта, пригодного для достижения достаточной прочности на начальном этапе, необходимой для извлечения из формы и/или резки; (5) извлечение из формы и / или резка предварительно отвержденного объекта до требуемых размеров; и (6) дополнительное отверждение извлеченного из формы и / или подвергнутого резке предварительно отвержденного объекта при температуре в интервале от примерно 20 до примерно 100°C в течение от примерно 6 до примерно 60 ч в атмосфере паров воды и  $\text{CO}_2$  с получением изделия. Измельченный силикат кальция имеет определенный размер частиц, характеризующийся  $d_{10}$  в интервале от примерно 0,25 до примерно 5 мкм,  $d_{90}$  в интервале от примерно 5 до примерно 20 мкм и  $d_{50}$  в интервале от примерно 25 до примерно 100 мкм. Частицы наполнителя включают оксид кальция или диоксид кремния и имеют размер ( $d_{50}$ ) в интервале от примерно 0,25 до примерно 200 мкм. Измельченный силикат кальция включает одно или более из синтетического волластонита, псевдо-волластонита, ранкинита, геленита, белита и алита.

В другом аспекте настоящее изобретение в целом относится к готовому изделию, изготовленному с помощью способа в соответствии с изобретением.

В еще одном аспекте настоящее изобретение в целом относится к аэрированному композиционному материалу, который содержит: (1) множество связующих элементов, характеризующихся определенным размером частиц, при котором  $d_{10}$  составляет в интервале от примерно 0,25 до примерно 5 мкм,  $d_{50}$  составляет в интервале от примерно 5 до примерно 20 мкм и  $d_{90}$  составляет в интервале от примерно 25 до примерно 100 мкм; (2) множество частиц наполнителя, имеющих размер в интервале от примерно 0,5 до примерно 500 мкм; и (3) множество пустот. Каждый связующий элемент включает ядро, состоящее преимущественно из силиката кальция, первый или внутренний слой с высоким содержанием диоксида кремния и второй или внешний слой с высоким содержанием карбоната кальция. Множество связующих элементов и множество частиц наполнителя вместе образуют одну или более связующих матриц, и связующие элементы и частицы наполнителя по существу равномерно распределены в указанных матрицах и связаны друг с другом. Множество пустот имеют форму пузырьков и/или взаимосвязанных каналов, на долю которых приходится от примерно 50 до примерно 80 об.% композиционного материала. Аэрированный композиционный материал имеет плотность от примерно 300 до 1500 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии от примерно 2,0 до примерно 8,5 МПа и прочность на изгиб от примерно 0,4 до примерно 1,7 МПа.

#### Краткое описание чертежей

Задачи и отличительные признаки настоящего изобретения более понятны со ссылкой на описанные ниже чертежи, а также формулу изобретения. Чертежи не обязательно выполнены в масштабе, акцент сделан главным образом на наглядное изображение сущности изобретения. На чертежах одинаковые цифры использованы для обозначения аналогичных частей в различных видах.

Фиг. 1 представляет собой фазовую диаграмму давление-температура, на которой показаны фазы, присутствующие в обратимой реакции  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{CaSiO}_3 (\text{волластонит}) + \text{CO}_2$ .

Фиг. 2 представляет собой фазовую диаграмму давление-температура, на которой показаны фазы, присутствующие в обратимой реакции  $3\text{CaCO}_3 + 2\text{CaSiO}_3 \leftrightarrow 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$ .

Фиг. 3 представляет собой фазовую диаграмму системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CO}_2$  под давлением 100 МПа (1 килобар).

Фиг. 4 представляет собой фазовую диаграмму давление-температура, на которой показаны фазы, присутствующие в обратимой реакции  $\text{MgO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{MgCO}_3$ .

Фиг. 5 представляет собой фазовую диаграмму давление-температура, на которой показаны кривые равновесия для обратимой реакции  $\text{MgO} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{MgCO}_3$  в зависимости от концентрации  $\text{CO}_2$  в инертном газе.

Фиг. 6 представляет собой фазовую диаграмму температура-состав, на которой показаны устойчивые области для различных фаз в системе  $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ .

Фиг. 7 представляет собой диаграмму в виде тетраэдра, на которой показаны фазовые связи между

соединениями CaO, MgO, SiO и CO<sub>2</sub> и область недостатка CO<sub>2</sub> ниже плоскостей Cc-Di-Wo и Cc-Wo-Mo (заштрихована), где Cc обозначает кальцит, Wo обозначает волластонит, Ak обозначает акерманит, Di обозначает диопсид и Mo обозначает монтichelлит (CaMgSiO<sub>4</sub>).

Фиг. 8 представляет собой фазовую диаграмму давление-температура, на которой показаны фазовые связи между соединениями CaO, MgO, SiO<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> с одномерными кривыми, исходящими из четвертичной инвариантной точки, включающей фазы кальцита (Cc), диопсида (Di), форстерита (Fo), монтichelлита (Mo), акерманита (Ak) и CO<sub>2</sub>. На вставке представлена фазовая диаграмма для трехкомпонентных систем CaCO<sub>3</sub>, MgO и SiO<sub>2</sub>.

Фиг. 9 представляет собой схематическое изображение камеры отверждения композиционного материала под действием CO<sub>2</sub>, которая обеспечивает увлажнение в соответствии с сущностью изобретения.

Фиг. 10 представляет собой схематическое изображение камеры отверждения с несколькими методами регулирования влажности, а также возможностью регулировать и пополнять CO<sub>2</sub> с использованием постоянного потока или регулирования давления, а также возможностью контролировать температуру в соответствии с сущностью настоящего изобретения.

Фиг. 11(a)-11(c) представляют собой схематические изображения поперечных сечений связующих элементов в соответствии с примерами осуществления настоящего изобретения, в том числе три примера морфологии ядра: (a) волокнистая, (b) эллиптическая и (c) равноосная.

Фиг. 12(a)-12(f) представляют собой схематические изображения вертикального разреза и поперечного сечения композиционных материалов в соответствии с примерами осуществления настоящего изобретения, на которых показаны (a) 1D ориентированные связующие элементы в виде волокон в разбавленной связующей матрице (связующие элементы не соприкасаются), (b) 2D ориентированные связующие элементы в форме пластинок в разбавленной связующей матрице (связующие элементы не соприкасаются), (c) 3D ориентированные связующие элементы в форме пластинок в разбавленной связующей матрице (связующие элементы не соприкасаются) и (d) хаотично ориентированные связующие элементы в форме пластинок в разбавленной связующей матрице (связующие элементы не соприкасаются), при этом композиционный материал содержит связующую матрицу и компоненты-наполнители, такие как полимеры, металлы, неорганические частицы, наполнители и т.д., (e) концентрированная связующая матрица (с объемной долей, достаточной для создания перколяционной структуры) связующих элементов, где матрица является 3D ориентированной, и (f) концентрированная связующая матрица (с объемной долей, достаточной для создания перколяционной структуры) из хаотично ориентированных связующих элементов, в которую могут быть включены компоненты-наполнители, такие как полимеры, металлы, неорганические частицы, наполнители и т.д.

Фиг. 13 представляет пример вырезанного образца аэрированного бетона (примерно 10 см × 10 см × 10 см (4 дюйма × 4 дюйма × 4 дюйма) для демонстрационных целей), изготовленного с использованием синтетического волластонита.

### Подробное описание изобретения

В настоящем изобретении предложены новые аэрированные композиционные материалы и изделия из них, которые обладают превосходными физическими и эксплуатационными характеристиками, присущими аэрированному бетону, но которые легко получить из широкодоступных, недорогих сырьевых материалов с помощью способа, подходящего для крупномасштабного производства с более эффективным энергопотреблением, меньшим количеством необходимого оборудования (например, без необходимости применения автоклавов) и более благоприятным углеродным следом. Аэрированные композиционные материалы согласно изобретению можно использовать в несущих и ненесущих элементах конструкций. Однородный характер их пористой структуры также придает превосходные тепло- и звукоизоляционные свойства в сравнении с обычными аэрированными бетонами. Кроме того, из аэрированных композиционных материалов согласно изобретению можно легко изготовить изделия больших размеров, такие как стеновые панели, панели перекрытий или кровельные панели и блоки для благоустройства больших размеров.

Аэрированные композиционные материалы согласно изобретению обладают отличными изоляционными свойствами (как тепло-, так и звукоизоляционными), а также огнестойкостью. Их можно производить в больших масштабах с гораздо более эффективным энергопотреблением и более благоприятным углеродным следом в сравнении с обычным аэрированным бетоном.

При изготовлении аэрированных композиционных материалов происходит потребление CO<sub>2</sub>, что приводит к поглощению CO<sub>2</sub>, в результате чего производство имеет нейтральный баланс выбросов углерода и является исключительно эффективным как в финансовом, так и экологическом аспектах. Кроме того, твердые и однородные пористые структуры этих аэрированных композиционных материалов создают герметичные ограждающие конструкции, сводят к минимуму неконтролируемый воздухообмен и при этом способствуют поддержанию требуемых температур в помещении при повышении эффективности климатического оборудования. Дополнительными преимуществами уникальных аэрированных композиционных материалов согласно изобретению являются экономия материалов, возможность использования переработанных продуктов и отсутствие токсичных выбросов.

В одном аспекте настоящее изобретение в целом относится к способу изготовления изделия из аэрированного композиционного материала. Способ включает: (1) получение влажной смеси, при этом влажная смесь содержит воду, измельченный силикат кальция, частицы наполнителя и аэрирующий агент; (2) литье влажной смеси в форму; (3) обеспечение возможности образования газообразного продукта из аэрирующего агента, в результате чего происходит увеличение объема влажной смеси; (4) предварительное отверждение увеличенной в объеме смеси при температуре в интервале от примерно 20 до примерно 100°C в атмосфере воды и CO<sub>2</sub> в течение времени, достаточного для получения предварительно отвержденного объекта, пригодного для достижения достаточной прочности на начальном этапе, не-обходимой для извлечения из формы и/или резки; (5) извлечение из формы и/или резка предварительно отвержденного объекта до требуемых размеров и (6) дополнительное отверждение извлеченного из формы и/или подвергнутого резке предварительно отвержденного объекта при температуре в интервале от примерно 20 до примерно 100°C в течение от примерно 6 до примерно 60 ч в атмосфере паров воды и CO<sub>2</sub> (при необходимости) с получением изделия. Измельченный силикат кальция имеет определенный размер частиц, характеризующийся  $d_{10}$  в интервале от примерно 0,25 до примерно 5 мкм,  $d_{50}$  в интервале от примерно 5 до примерно 20 мкм и  $d_{90}$  в интервале от примерно 25 до примерно 100 мкм. Частицы наполнителя содержат оксид кальция или диоксид кремния и имеют размер частиц ( $d_{50}$ ) в интервале от примерно 0,25 до примерно 200 мкм. Измельченный силикат кальция включает одно или более из синтетического волластонита, псевдovolластонита, ранкинита, геленита, белита и алита. В некоторых вариантах осуществления влажная смесь дополнительно содержит агент, регулирующий схватывание, стабилизатор пузырьков и диспергирующий/модифицирующий вязкость агент. В некоторых вариантах осуществления влажная смесь дополнительно содержит добавку, выбранную из диспергирующих, модифицирующих реологию добавок, пигментов, замедлителей и ускорителей.

В некоторых вариантах осуществления получение влажной смеси включает смешивание следующих компонентов при их добавлении в указанном порядке: добавление заранее определенной части воды; добавление и смешивание агента, регулирующего схватывание; добавление и смешивание диспергирующего/модифицирующего вязкость агента; добавление и смешивание измельченного силиката кальция; добавление и смешивание частиц наполнителя с получением однородной суспензии; и добавление и смешивание аэрирующего агента.

В некоторых вариантах осуществления влажная смесь содержит следующие ингредиенты в указанных процентных соотношениях (мас.% от влажной смеси): измельченный силикат кальция - от примерно 40 до примерно 95 мас.% (например, от примерно 40 до примерно 95 мас.%, от примерно 50 до примерно 95 мас.%, от примерно 60 до примерно 95 мас.%, от примерно 70 до примерно 95 мас.%, от примерно 40 до примерно 90 мас.%, от примерно 40 до примерно 80 мас.%, от примерно 40 до примерно 70 мас.%, от примерно 40 до примерно 60 мас.%), частицы наполнителя - от примерно 0 до примерно 30 мас.%, (например, от примерно 0 до примерно 25 мас.%, от примерно 0 до примерно 20 мас.%, от примерно 0 до примерно 15 мас.%, от примерно 0 до примерно 10 мас.%, от примерно 5 до примерно 30 мас.%, от примерно 10 до примерно 30 мас.%, от примерно 15 до примерно 30 мас.%, от примерно 20 до примерно 30 мас.%), агент, регулирующий схватывание - от примерно 0 до примерно 0,05 мас.% (например, от примерно 0 до примерно 0,03 мас.%, от примерно 0 до примерно 0,02 мас.%, от примерно 0,01 до примерно 0,05 мас.%, от примерно 0,02 до примерно 0,05 мас.%, от примерно 0,03 до примерно 0,05 мас.%), диспергирующий/модифицирующий вязкость агент - от примерно 0,05 до примерно 0,25 мас.% (например, от примерно 0,05 до примерно 0,20 мас.%, от примерно 0,05 до примерно 0,15 мас.%, от примерно 0,05 до примерно 0,10 мас.%, от примерно 0,10 до примерно 0,25 мас.%, от примерно 0,15 до примерно 0,25 мас.%, от примерно 0,20 до примерно 0,25 мас.%), и аэрирующий агент - от примерно 0,05 до примерно 0,30 мас.% (например, от примерно 0,05 до примерно 0,25 мас.%, от примерно 0,05 до примерно 0,20 мас.%, от примерно 0,05 до примерно 0,15 мас.%, от примерно 0,05 до примерно 0,10 мас.%, от примерно 0,15 до примерно 0,30 мас.%, от примерно 0,20 до примерно 0,30 мас.%, от примерно 0,25 до примерно 0,30 мас.%).

В некоторых вариантах осуществления первая часть воды составляет примерно от 60 до примерно 95% (например, от примерно 60 до примерно 90%, от примерно 60 до примерно 80%, от примерно 60 до примерно 70%, от примерно 70 до примерно 95%, от примерно 80 до примерно 95%, от примерно 90 до примерно 95%), и вторая часть воды составляет от примерно 5 до примерно 40% (например, от примерно 5 до примерно 30%, от примерно 5 до примерно 20%, от примерно 5 до примерно 10%, от примерно 10 до примерно 40%, от примерно 15 до примерно 40%, от примерно 20 до примерно 40%, от примерно 30 до примерно 40%) от общего содержания воды во влажной смеси. В некоторых вариантах осуществления первая часть воды составляет примерно 90%, а вторая часть воды составляет примерно 10% от общего содержания воды во влажной смеси.

В некоторых вариантах осуществления предварительное отверждение увеличенной в объеме смеси осуществляют под давлением от внешнего атмосферного давления до примерно на 0,2 МПа (30 psi) выше внешнего и при концентрации CO<sub>2</sub> от примерно 25 до примерно 99,5% (например, от примерно 50 до примерно 99,5%, от примерно 60 до примерно 99,5%, от примерно 70 до примерно 99,5%, от примерно

80 до примерно 99,5%, от примерно 90 до примерно 99,5%, от примерно 25 до примерно 99%, от примерно 25 до примерно 90%, от примерно 25 до примерно 80%, от примерно 50 до примерно 90%, от примерно 50 до примерно 80%, от примерно 50 до примерно 60%) с получением аэрированного композиционного материала. В некоторых вариантах осуществления стадию предварительного отверждения проводят при температуре в интервале от примерно 20 до примерно 80°C (например, от примерно 20 до примерно 70°C, от примерно 20 до примерно 60°C, от примерно 30 до примерно 80°C, от примерно 40 до примерно 80°C, от примерно 50 до примерно 80°C, от примерно 60 до примерно 80°C) в течение от примерно 1 до примерно 10 ч (например, от примерно 1 до примерно 8 ч, от примерно 1 до примерно 6 ч, от примерно 1 до примерно 4 ч, от примерно 2 до примерно 10 ч, от примерно 4 до примерно 10 ч, от примерно 6 до примерно 10 ч) в атмосфере пара, содержащего воду и CO<sub>2</sub>. В некоторых вариантах осуществления стадию предварительного отверждения проводят при температуре примерно 60°C в течение от примерно 1 до примерно 5 ч (например, примерно 2, 3, 4, 5 ч) в атмосфере пара, содержащего воду и CO<sub>2</sub>. В некоторых вариантах осуществления дополнительное отверждение предварительно отвержденного объекта осуществляют при температуре в интервале от примерно 20 до примерно 80°C (например, от примерно 20 до примерно 70°C, от примерно 20 до примерно 60°C, от примерно 30 до примерно 80°C, от примерно 40 до примерно 80°C, от примерно 50 до примерно 80°C, от примерно 60 до примерно 80°C) в течение от примерно 5 до примерно 40 ч (например, от примерно 5 до примерно 30 ч, от примерно 5 до примерно 20 ч, от примерно 5 до примерно 15 ч, от примерно 10 до примерно 40 ч, от примерно 15 до примерно 40 ч, от примерно 20 до примерно 40 ч) в атмосфере пара, содержащего воду и CO<sub>2</sub> и имеющего давление в интервале от примерно внешнего атмосферного давления до примерно на 0,2 МПа (30 psi) выше внешнего атмосферного давления (например, от примерно внешнего атмосферного давления до примерно на 0,14 МПа (20 psi) выше внешнего атмосферного давления, от примерно внешнего атмосферного давления до примерно на 0,07 МПа (10 psi) выше внешнего атмосферного давления, от давления примерно на 0,07 МПа (10 psi) выше внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,2 МПа (30 psi) выше внешнего атмосферного давления).

В некоторых вариантах осуществления дополнительное отверждение предварительно отвержденного объекта выполняют при температуре в интервале от примерно 30 до примерно 70°C (например, от примерно 30 до примерно 60°C, от примерно 30 до примерно 50°C, от примерно 30 до примерно 40°C, от примерно 40 до примерно 70°C, от примерно 50 до примерно 70°C, от примерно 60 до примерно 70°C, от примерно 30 до примерно 60°C) в течение от примерно 10 до примерно 30 ч (например, от примерно 10 до примерно 25 ч, от примерно 10 до примерно 20 ч, от примерно 10 до примерно 15 ч, от примерно 15 до примерно 30 ч, от примерно 20 до примерно 30 ч) в атмосфере пара, содержащего воду и CO<sub>2</sub> и имеющего давление в интервале от внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,41 МПа (60 psi) выше внешнего атмосферного давления (например, от внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,41 МПа (60 psi) выше внешнего атмосферного давления, от внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,34 МПа (50 psi) выше внешнего атмосферного давления, от внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,28 МПа (40 psi) выше внешнего атмосферного давления, от внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,20 МПа (30 psi) выше внешнего атмосферного давления, от внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,14 МПа (20 psi) выше внешнего атмосферного давления, от внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,07 МПа (10 psi) выше внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,41 МПа (60 psi) выше внешнего атмосферного давления, от давления примерно на 0,14 МПа (20 psi) выше внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,41 МПа (60 psi) выше внешнего атмосферного давления, от давления примерно на 0,20 МПа (30 psi) выше внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,41 МПа (60 psi) выше внешнего атмосферного давления, от давления примерно на 0,28 МПа (40 psi) выше внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,41 МПа (60 psi) выше внешнего атмосферного давления).

В некоторых вариантах осуществления предварительное отверждение и дополнительное отверждение проводят в условиях динамического циркулирующего потока CO<sub>2</sub>.

Относительную влажность в процессе отверждения можно корректировать в соответствии с желаемым результатом, например в интервале от примерно 50 до примерно 98% (например, от примерно 60 до примерно 98%, от примерно 70 до примерно 98%, от примерно 80 до примерно 98%, от примерно 90 до примерно 98%, от примерно 50 до примерно 90%, от примерно 50 до примерно 80%, от примерно 50 до примерно 70%) для получения аэрированного композиционного материала, имеющего однородную, гомогенную и высокопористую структуру. В некоторых вариантах осуществления после отверждения предварительно отвержденного объекта способ дополнительно включает высушивание отвержденного объекта с обеспечением удаления остаточной воды при температуре в интервале от примерно 20 до примерно 110°C (например, от примерно 20 до примерно 100°C, от примерно 20 до примерно 90°C, от примерно 20 до примерно 80°C, от примерно 20 до примерно 70°C, от примерно 20 до примерно 60°C, от примерно 30 до примерно 110°C, от примерно 40 до примерно 110°C, от примерно 50 до примерно 110°C, от примерно 60 до примерно 100°C) в течение от примерно 12 до примерно 96 ч (например, от примерно 12 до примерно 72 ч, от примерно 12 до примерно 60 ч, от примерно 12 до примерно 48 ч, от

примерно 12 до примерно 36 ч, от примерно 12 до примерно 24 ч, от примерно 24 до примерно 96 ч, от примерно 36 до примерно 96 ч, от примерно 36 до примерно 48 ч).

В некоторых вариантах осуществления компоненты, придающие прочность, в конце процесса отверждения состоят преимущественно из карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$  или кальцита) наряду с аморфными фазами кальций-силикат и незначительными количествами геля гидрата силиката кальция (CSH) и гидроксида кальция (CH).

Таким образом, можно предусмотреть разнообразные комбинации условий отверждения для создания желаемого способа производства, включая различные значения температуры, давления и продолжительности реакции.

В некоторых вариантах осуществления измельченный силикат кальция выбран из волластонита, псевдovolластонита, ранканита, белита и алита.

В некоторых вариантах осуществления измельченный силикат кальция или синтетический волластонит состоит из измельченного волластонита (CS) в равной пропорции 1: 1 или пропорции 2: 1, псевдovolластонит, ранкинит ( $\text{C}_3\text{S}_2$ ), геленит ( $\text{C}_2\text{AS}$ ), белит ( $\text{C}_2\text{S}$ ) и алит ( $\text{C}_3\text{S}$ ), где "C" относится к оксиду кальция или извести, "S" относится к диоксиду кремния или кремнезему, "A" относится к оксиду алюминия или глинозему в соответствии с химическими обозначениями для цемента (CCN), вместе с некоторыми следовыми количествами примесей.

Измельченный силикат кальция характеризуется  $d_{10}$  в интервале от примерно 0,25 до примерно 5 мкм (например, от примерно 0,25 до примерно 4 мкм, от примерно 0,25 до примерно 3 мкм, от примерно 0,25 до примерно 2 мкм, от примерно 0,25 до примерно 1 мкм, от примерно 0,5 до примерно 5 мкм, от примерно 1 до примерно 5 мкм, от примерно 2 до примерно 5 мкм),  $d_{90}$  в интервале от примерно 5 до примерно 20 мкм (например, от примерно 5 до примерно 15 мкм, от примерно 5 до примерно 10 мкм, от примерно 10 до примерно 20 мкм, от примерно 15 до примерно 20 мкм), и  $d_{50}$  в интервале от примерно 25 до примерно 100 мкм (например, от примерно 25 до примерно 80 мкм, от примерно 25 до примерно 70 мкм, от примерно 25 до примерно 60 мкм, от примерно 25 до примерно 50 мкм, от примерно 40 до примерно 100 мкм, от примерно 50 до примерно 100 мкм, от примерно 60 до примерно 100 мкм, от примерно 70 до примерно 100 мкм).

Можно использовать любые подходящие частицы наполнителя, например, материалы, содержащие оксид кальция или диоксид кремния. Примеры частиц наполнителя включают известь, кварц (в том числе песок), волластонит, ксонотлит, обожженный сланец, золу-унос или вулканический пепел, пыль из печей, измельченную глину, пыль пемзы. Также в качестве наполнителей можно использовать промышленные отходы (например, золу-унос, шлак, кварцевую пыль). В некоторых предпочтительных вариантах осуществления в качестве наполнителей также можно использовать легкие заполнители, такие как перлит или вермикулит. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления частицы наполнителя изготовлены из материала с высоким содержанием оксида кальция, такого как молотая известь.

Используемый в данном описании термин "известь" относится к природным или синтетическим неорганическим материалам с преимущественным содержанием оксида кальция или гидроксида кальция.

Используемый в данном описании термин "кварц" относится к любому материалу на основе  $\text{SiO}_2$ , в том числе к обычным пескам (для строительства и каменной кладки), а также стеклу и утилизируемым отходам стекла. Термин также включает любые другие переработанные природные и синтетические материалы, которые содержат значительные количества  $\text{SiO}_2$  (например, слюду, которая иногда выражена формулой  $\text{KA}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ ). Частицы наполнителя содержат оксид кальция или диоксид кремния и имеют размер ( $d_{50}$ ) в интервале от примерно 0,25 до примерно 200 мкм (например, от примерно 0,25 до примерно 150 мкм, от примерно 0,25 до примерно 100 мкм, от примерно 0,25 до примерно 50 мкм, от примерно 0,25 до примерно 20 мкм, от примерно 0,25 до примерно 10 мкм, от примерно 0,5 до примерно 200 мкм, от примерно 1 до примерно 200 мкм, от примерно 5 до примерно 200 мкм, от примерно 10 до примерно 200 мкм, от примерно 20 до примерно 200 мкм, от примерно 50 до примерно 200 мкм).

В некоторых вариантах осуществления частицы наполнителя выбраны из золы-уноса, зольного остатка, шлака с размером частиц в интервале от примерно 0,5 до примерно 300 мкм (например, от примерно 1 до примерно 300 мкм, от примерно 5 до примерно 300 мкм, от примерно 10 до примерно 300 мкм, от примерно 50 до примерно 300 мкм, от примерно 100 до примерно 300 мкм, от примерно 0,5 до примерно 200 мкм, от примерно 0,5 до примерно 100 мкм, от примерно 0,5 до примерно 50 мкм, от примерно 0,5 до примерно 20 мкм, от примерно 0,5 до примерно 10 мкм, от примерно 0,5 до примерно 5 мкм).

В некоторых вариантах осуществления частицы наполнителя выбраны из известняка, микрокремнезема и кварца с размером частиц в интервале от примерно 1 до примерно 500 мкм (например, от примерно 1 до примерно 400 мкм, от примерно 1 до примерно 300 мкм, от примерно 1 до примерно 200 мкм, от примерно 1 до примерно 100 мкм, от примерно 1 до примерно 50 мкм, от примерно 1 до примерно 30 мкм, от примерно 5 до примерно 500 мкм, от примерно 10 до примерно 500 мкм, от примерно 20 до примерно 500 мкм, от примерно 50 до примерно 500 мкм, от примерно 100 до примерно 500 мкм, от примерно 200 до примерно 500 мкм).

В некоторых вариантах осуществления частицы наполнителя выбраны из легких заполнителей с

размером частиц в интервале от примерно 20 до примерно 500 мкм (например, от примерно 20 до примерно 400 мкм, от примерно 20 до примерно 300 мкм, от примерно 20 до примерно 200 мкм, от примерно 20 до примерно 100 мкм, от примерно 50 до примерно 500 мкм, от примерно 100 до примерно 500 мкм, от примерно 200 до примерно 500 мкм, от примерно 300 до примерно 500 мкм).

В некоторых вариантах осуществления агент, регулирующий схватывание, выбирают из глюконата и сахарозы. В некоторых вариантах осуществления диспергирующий/модифицирующий вязкость агент представляет собой материал на основе поликарбоксилата.

В иллюстративных вариантах осуществления измельченный силикат кальция представляет собой измельченный волластонит, частицы наполнителя содержат измельченный известняк и диоксид кремния, активирующий агент представляет собой измельченную известь, агент, регулирующий схватывание, представляет собой глюконат, модифицирующий вязкость агент представляет собой материал на основе поликарбоксилата, и аэрирующий агент представляет собой алюминиевую пасту. Множество пустот позволяет уменьшить общую плотность аэрированного композиционного материала и в то же время обеспечивает трехмерную пористую структуру, которая способствует равномерному и ускоренному отверждению композиционного материала. Множество пустот может составлять любую подходящую долю от общего объема аэрированного композиционного материала в зависимости от желаемых свойств и предполагаемых применений. Например, множество пустот может составлять от примерно 50 до примерно 80 об.% (например, от примерно 60 до примерно 80 об.%, от примерно 65 до примерно 80 об.%, примерно 60 об.%, примерно 65 об.%, примерно 70 об.%, примерно 75 об.%, примерно 80 об.%) от общего объема аэрированного композиционного материала.

Множество пустот обусловлено газообразным материалом, образовавшимся благодаря аэрирующему агенту. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления аэрирующий агент включает металл, способный взаимодействовать с кислотой с образованием газообразного водорода. Типичные аэрирующие агенты включают алюминиевый порошок или пасту, порошок железа, порошок цинка, порошок карбида кальция и перекись водорода или их смесь. Аэрирующие агенты могут иметь любые подходящие размеры частиц, например, в интервале от примерно 10 до примерно 50 мкм (например, от примерно 10 до 40 мкм, от примерно 10 до 30 мкм, от примерно 10 до 20 мкм, от примерно 15 до 40 мкм, от примерно 15 до 30 мкм, от примерно 20 до 40 мкм, более примерно 40 мкм). В другом аспекте настоящее изобретение в целом относится к изделию, изготовленному с помощью способа в соответствии с изобретением. Аэрированный композиционный материал и/или изделие могут характеризоваться плотностью от примерно 300 до примерно 1500 кг/м<sup>3</sup> (например, от примерно 300 до 1200 кг/м<sup>3</sup>, от примерно 300 до 1000 кг/м<sup>3</sup>, от примерно 300 до 900 кг/м<sup>3</sup>, от примерно 400 до 1200 кг/м<sup>3</sup>, от примерно 400 до 1000 кг/м<sup>3</sup>, от примерно 400 до 900 кг/м<sup>3</sup>, от примерно 500 до 1200 кг/м<sup>3</sup>, от примерно 500 до 1000 кг/м<sup>3</sup>).

Аэрированные композиционные материалы по изобретению обладают превосходной прочностью при сжатии. Например, аэрированный композиционный материал и/или изделие могут иметь прочность при сжатии от примерно 2,0 до 8,5 МПа (например, от примерно 2,0 до примерно 6,0 МПа, от примерно 2,0 до примерно 5,0 МПа, от примерно 3,0 до примерно 8,5 МПа, от примерно 3,0 до примерно 6,0 МПа, от примерно 3,0 до примерно 5,0 МПа, от примерно 4,0 до примерно 8,5 МПа).

Аэрированные композиционные материалы по настоящему изобретению также обладают превосходной прочностью на изгиб. Например, аэрированный композиционный материал и/или изделие могут иметь прочность на изгиб от примерно 0,4 до примерно 1,7 МПа (например, от примерно 0,7 до примерно 1,7 МПа, от примерно 1,0 до примерно 1,7 МПа, от примерно 1,2 до примерно 1,7 МПа, от примерно 1,0 до примерно 1,5 МПа, от примерно от 1,2 до примерно 1,5 МПа). В некоторых примерных вариантах осуществления аэрированный композиционный материал имеет плотность от примерно 400 до 1200 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии от примерно 3,0 до примерно 6,0 МПа и прочность на изгиб от примерно 0,66 до примерно 1,32 МПа. В некоторых вариантах осуществления аэрированный композиционный материал имеет плотность от примерно 500 до 1000 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии от примерно 4,0 до примерно 6,0 МПа, прочность на изгиб от примерно 0,88 до примерно 1,32 МПа.

Можно получить аэрированный композиционный материал, который имеет желаемые плотность и механические свойства (например, соответствующие или превосходящие характеристики классов прочности для аэрированного бетона в соответствии с ASTM C1693-11).



Таблица 1. Классификации ASTM

Класс прочности	Прочность при сжатии	Номинальная	
		насыпная плотность в сухом состоянии	Пределы плотности
	psi (МПа)	кг/м <sup>3</sup>	кг/м <sup>3</sup>
	минимум	Нижний предел	Верхний предел
AAC-2	290 (2,0)	350	550
AAC-3	435 (3,0)	450	650
AAC-4	580 (4,0)	450	650
AAC-5	725 (5,0)	550	750
AAC-6	870 (6,0)	550	750

В еще одном аспекте настоящее изобретение в целом относится к аэрированному композиционному материалу, который содержит: (1) множество связующих элементов, характеризующихся определенным размером частиц, при котором  $d_{10}$  составляет в интервале от примерно 0,25 до примерно 5 мкм,  $d_{90}$  составляет в интервале от примерно 5 до примерно 20 мкм и  $d_{50}$  составляет в интервале от примерно 25 до примерно 100 мкм; (2) множество частиц наполнителя с размером частиц в интервале от примерно 0,5 до примерно 500 мкм и (3) множество пустот. Каждый связующий элемент содержит ядро, состоящее преимущественно из силиката кальция, первый или внутренний слой с высоким содержанием диоксида кремния и второй или внешний слой с высоким содержанием карбоната кальция. Множество связующих элементов и множество частиц наполнителя вместе образуют одну или более связующих матриц, и связующие элементы и частицы наполнителя по существу равномерно распределены в указанных матрицах и связаны друг с другом. Множество пустот имеют форму пузырьков и/или взаимосвязанных каналов, на долю которых приходится от примерно 50 до примерно 80 об.% от композиционного материала. Аэрированный композиционный материал имеет плотность от примерно 300 до 1500 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии от примерно 2,0 до примерно 8,5 МПа, прочность на изгиб от примерно 0,4 до примерно 1,7 МПа.

В некоторых вариантах осуществления множество связующих элементов получены в результате химического превращения из предшественника силиката кальция, отличного от волластонита, путем взаимодействия предшественника с CO<sub>2</sub> в контролируемом процессе гидротермического жидкофазного спекания. В некоторых вариантах осуществления множество связующих элементов получены в результате химического превращения из предшественника силиката кальция, включающего одно или более из алюминия, магния и железа.

Аэрированный композиционный материал может дополнительно содержать одну или более добавок для изменения внешнего вида, физических или механических свойств продукта. Типичные добавки включают модифицирующие реологию добавки, пигменты, замедлители и ускорители.

В некоторых вариантах осуществления пигмент может быть распределен в связующих матрицах равномерно или по существу неравномерно в зависимости от желаемого композиционного материала. Пигмент может представлять собой любой подходящий пигмент, в том числе, например, оксиды различных металлов (например, черный оксид железа, оксид кобальта и оксид хрома). Пигмент может быть любого цвета или цветов, например, может быть выбран из черного, белого, синего, серого, розового, зеленого, красного, желтого и коричневого. Пигмент может присутствовать в любом подходящем количестве в зависимости от желаемого композиционного материала, например, в количестве от примерно 0,0 до примерно 10 мас.% (например, от примерно 0,0 до примерно 8 мас.%, от примерно 0,0 до примерно 6 мас.%, от примерно 0,0 до примерно 5 мас.%, от примерно 0,0 до примерно 4 мас.%, от примерно 0,0 до примерно 3 мас.%, от примерно 0,0 до примерно 2 мас.%, от примерно 0,0 до примерно 1 мас.%, от примерно 0,0 до примерно 0,5 мас.%, от примерно 0,0 до примерно 0,3 мас.%, от примерно 0,0 до примерно 2 мас.%, от примерно 0,0 до примерно 0,1 мас.%).

Аэрированные композиционные материалы согласно изобретению можно использовать для изготовления широкого спектра изделий различных размеров и габаритов, включая, например, стандартные блоки, блоки с пустотами, облицовочные блоки, блоков для стен шахт и противопожарные блоки, блоки для перемычек, блоки с выступами и пазами, стеновые панели, панели перекрытий, кровельные панели, плиты, обшивку, рамы, заборы, декоративные изделия и изделия ландшафтной архитектуры, парковочные ограничители и т.д. Разнообразные изделия можно изготовить из широкодоступных, дешевых сырьевых материалов с помощью способа, для которого не требуются автоклавы и который подходит для непрерывного крупномасштабного производства. Способы изготовления значительно усовершенствованы в сравнении со способами для получения обычных аэрированных бетонов как с экономической точки зрения, так и с точки зрения воздействия на окружающую среду.

## Связующие элементы, связующие матрицы и композиционные материалы

### Химический аспект

В настоящем изобретении предложены устройство и способы, применяемые для изготовления новых композиционных материалов, которые отверждаются преимущественно в результате реакции с потреблением  $\text{CO}_2$ . Такие материалы обладают полезными свойствами, и их легко получить из широкодоступных дешевых материалов-предшественников с помощью способа, подходящего для крупномасштабного производства с минимальным воздействием на окружающую среду. Материалы-предшественники включают недорогие и широко распространенные материалы с высоким содержанием силиката кальция, мелкие частицы и крупные частицы. Материалы с высоким содержанием силиката кальция могут состоять из измельченного волластонита. Мелкие и крупные частицы могут состоять из измельченного известняка или других материалов на основе карбоната кальция, измельченного кварца или других материалов на основе  $\text{SiO}_2$ , песка и щебня. Мелкие и крупные частицы также могут состоять из измельченных минералов, таких как гранит, слюда и полевой шпат. Другие компоненты способа включают воду и  $\text{CO}_2$ . Можно использовать различные добавки для изменения и точного подбора внешнего вида и/или механических свойств полученного композиционного материала, такие как добавки, выбранные из одного или более пигментов (например, черный оксид железа, оксид кобальта и оксид хрома), цветного стекла и/или цветного кварца. Можно также использовать добавки для сокращения использования воды и изменений реологических свойств.

Композиционные материалы можно получить, как описано в данном описании, с использованием энергоэффективного процесса гидротермического жидкофазного спекания (HLPS) для получения связующих элементов, которые удерживают вместе различные компоненты композиционного материала. Композиционные материалы можно изготовить при низких затратах и с благоприятным воздействием на окружающую среду. Например, в предпочтительных вариантах осуществления изобретения  $\text{CO}_2$  используют в качестве реакционноспособных частиц, что приводит к связыванию  $\text{CO}_2$  и образованию связующих элементов в полученных композиционных материалах с углеродным следом, непревзойденным в существующих производственных технологиях. Процесс HLPS термодинамически обусловлен свободной энергией химической реакции(ий) и уменьшением поверхностной энергии (площади), вызванной ростом кристаллов. Кинетика процесса HLPS протекает с приемлемой скоростью при низкой температуре, так как для транспортировки реакционноспособных частиц используют раствор (водный или неводный), а не жидкость с высокой температурой плавления или твердую среду при высокой температуре.

Обсуждение различных характеристик HLPS можно найти в патенте США № 8114367, публикации заявки на патент США № US 2009/0143211 (Заявка № 12/271566), публикации заявки на патент США № US 2011/0104469 (Заявка № 12/984299), публикации заявки на патент США № 2009/0142578 (Заявка № 12/271513), публикации заявки на патент США № 2013/0122267 (Заявка № 13/411218), публикации заявки на патент США № 2012/0312194 (Заявка № 13/491098), WO 2009/102360 (PCT/US2008/083606), WO 2011/053598 (PCT/US2010/054146), WO 2011/090967 (PCT/US2011/021623), предварительной заявке на патент США № 61/708423, поданной 1 октября 2012 г., и заявках на патент США №№ 14/045758, 14/045519, 14/045766, 14/045540, поданных 3 октября 2013 г., заявках на патент США №№ 14/207413, 14/207421, поданных 12 марта 2014 г., заявках на патент США №№ 14/207920, 14/209238, поданных 13 марта 2014 г., заявках на патент США №№ 14/295601, 14/295402, поданных 4 июня 2014 г., каждая из которых явным образом включена в данное описание посредством ссылки во всей полноте и для всех целей.

Используемый в данном описании термин «силикат кальция» относится к природным минералам или синтетическим материалам, которые состоят из одной или более групп соединений, содержащих соединение кремния и кальция, включая CS (волластонит или псевдоволластонит, иногда выражен формулой  $\text{CaSiO}_3$  или  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ),  $\text{C}_3\text{S}_2$  (ранкинит, иногда выражен формулой  $\beta\text{-Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  или  $3\text{CaO} \cdot \beta\text{SiO}_2$ ),  $\text{C}_2\text{S}$  (белит,  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  или ларнит,  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  или бредигит,  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  или  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , иногда выражен формулой  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  или  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), аморфную фазу с высоким содержанием силиката кальция. Каждый из этих материалов может содержать один или более ионов и оксидов других металлов (например, оксиды алюминия, магния, железа или марганца) или их смеси или может содержать силикат магния в количестве, присутствующем в природных или синтетических формах в интервале от следовых количеств (1%) до примерно 50% масс, или более. Фиг. 1-8 представляют собой фазовые диаграммы, на которых показаны различные фазовые взаимосвязи между некоторыми из описанных материалов. Соединения, содержащие кремний и кальций, также могут включать как кристаллические, так и аморфные фазы соединения кремния и кальция, которые также могут состоять из других соединений на основе железа, магнезии, калия, натрия и глинозема.

Следует понимать, что в предложенных в настоящем описании композициях и способах можно применять силикат магния вместо или в дополнение к силикату кальция. Используемый в данном описании термин «силикат магния» относится к встречающимся в разных странах минералам или синтетическим материалам, состоящим из одной или более групп соединений, содержащих кремний и магний, в том числе, например,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (также известный как «форстерит»),  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (также известный как

"талък") и  $\text{CaMgSiO}_4$  (также известный как "монтчеллит"), при этом каждый из этих материалов может содержать один или более ионов и оксидов других металлов (например, оксиды кальция, алюминия, железа или марганца) или их смеси или может содержать силикат кальция в количестве, присутствующем в природных или синтетических формах в интервале от следовых количеств (1%) до примерно 50 мас.%, или более. Используемый в данном описании термин "кварц" относится к любому материалу на основе  $\text{SiO}_2$ , в том числе обычным пескам (для строительства и каменной кладки), а также стеклу и утилизируемым отходам стекла. Термин также включает любые другие переработанные природные и синтетические материалы, содержащие значительные количества  $\text{SiO}_2$  (например, слюду, которую иногда выражают формулой  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ).

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления множество связующих элементов получают путем химического превращения из измельченных композиций силиката кальция путем их взаимодействия с  $\text{CO}_2$  в процессе HLPS в газовой среде. В некоторых вариантах осуществления композиционный материал характеризуется прочностью при сжатии от примерно 90 до примерно 175 МПа (например, от примерно 90 до примерно 150 МПа, от примерно 90 до примерно 140 МПа, от примерно 90 до примерно 130 МПа, от примерно 90 до примерно 120 МПа, от примерно 90 до примерно 110 МПа, от примерно 100 до примерно 175 МПа, от примерно 120 до примерно 175 МПа, от примерно 130 до примерно 175 МПа, от примерно 140 до примерно 175 МПа, от примерно 150 до примерно 175 МПа, от примерно 160 до примерно 175 МПа). В некоторых вариантах осуществления композиционный материал характеризуется прочностью на изгиб от примерно 5 до примерно 30 МПа (например, от примерно 5 до примерно 25 МПа, от примерно 5 до примерно 20 МПа, от примерно 5 до примерно 15 МПа, от примерно 5 до примерно 10 МПа, от примерно 10 до примерно 30 МПа, от примерно 20 до примерно 30 МПа, от примерно 25 до примерно 30 МПа).

В некоторых вариантах осуществления композиционный материал характеризуется водопоглощающей способностью менее примерно 10% (например, менее примерно 8, 5, 4, 3, 2 или 1%).

Композиционный материал может обладать одной или более желаемыми текстурами, фактурами и физическими свойствами, в частности, характерными для природного камня. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления композиционный материал имеет вид, похожий на натуральный камень. Другие характеристики включают цвета (например, черный, белый, синий, розовый, серый (от светлого до темного), зеленый, красный, желтый, коричневый, морской волны (сине-зеленый) или фиолетовый) и текстуры.

### Оборудование и технология Контроль $\text{CO}_2$

В описанных вариантах осуществления используют промышленный  $\text{CO}_2$  чистотой примерно 99%, который поставляют различные промышленные газовые компании, такие как Praxair, Inc., Linde AG, Air Liquide и другие. Подачу можно осуществлять в больших резервуарах под давлением в виде жидкого диоксида углерода при такой температуре, которая обеспечивает поддержание давления пара примерно 2,07 МПа (300 PSIG). Газ далее поступает в шкаф или камеру отверждения под действием  $\text{CO}_2$ . В простейшей системе  $\text{CO}_2$  пропускают через шкаф со скоростью, достаточной для вытеснения атмосферного воздуха в шкаф. В целом время продувки зависит от размера шкафа и скорости подачи газа  $\text{CO}_2$ . Во многих системах процесс продувки воздуха из шкафа может продолжаться несколько минут для того, чтобы получить приемлемую концентрацию  $\text{CO}_2$  для возможности проведения дополнительного отверждения. В простых системах далее газ  $\text{CO}_2$  подают в систему с заранее определенной скоростью, чтобы поддерживать концентрацию  $\text{CO}_2$ , достаточную для реакции отверждения. В качестве примера будет описан способ поддержания концентраций диоксида углерода во время реакции, который хорошо подходит для поддержания весьма постоянной концентрации несмотря на то, что он представляет собой процесс замкнутого цикла, как правило, являющийся самым дорогостоящим. В этом способе измеряют концентрацию  $\text{CO}_2$  непосредственно в системе и используют контроллер, например ПЛК для контроля концентрации  $\text{CO}_2$  в заданной точке с помощью клапана контроля с электронным / автоматизированным управлением. Предпочтительно использовать методику для непосредственного измерения  $\text{CO}_2$ , например, недисперсионную инфракрасную спектроскопию (NDIR). В способе измерения NDIR поток пробы газа выкачивают из системы с помощью насоса с низким расходом. Охлаждающее устройство для отвода влаги по каплям из потока газа используют до отбора проб инструментом для NDIR. Поэтому в измерении, выполняемом анализатором, не учтен компонент водяного пара в потоке газа и отсутствует необходимость брать в расчет влажность, которая была удалена из тестируемого образца. Измерение влажности в потоке газа в системе можно выполнить психрометрическим методом с помощью прибора для измерения влажности с сухим и влажным шариками или с помощью датчика влажности другого типа. Истинную концентрацию  $\text{CO}_2$  можно вычислить с помощью автоматизированной системы управления или ПЛК. После того, как стала известной истинная концентрация  $\text{CO}_2$ , с помощью дозирующего клапана можно добавить сухой  $\text{CO}_2$  в систему, в которой он был израсходован и в которой его стало меньше заданного значения, желательного в данное время. В различных вариантах осуществления настоящего изобретения заданное значение можно со временем при необходимости изменять с учетом опыта отверждения конкретных композиций, форм и размеров образцов композиционного материала.

### Контроль влажности

Фиг. 9 представляет собой схематическое изображение камеры отверждения композиционного материала под действием  $\text{CO}_2$ , которая обеспечивает увлажнение в соответствии с сущностью настоящего изобретения. На фиг. 9 показана подача воды, и водяной пар подают в атмосферу, которая циркулирует внутри камеры отверждения. Вода может быть из любого доступного источника питьевой воды. В некоторых вариантах осуществления используют обычную водопроводную воду. В некоторых вариантах осуществления воду можно превратить в пар путем пропускания через туманообразующую или распылительную форсунку, электрический парогенератор, газовый генератор пара, или путем нагревания выше температуры газа в камере таким образом, чтобы вызвать испарение от подаваемой жидкости, примером чего является барабанный реактор с погружным нагревателем. В еще одном варианте осуществления подачу  $\text{CO}_2$  в систему можно осуществлять после его барботирования через подачу нагретой воды с целью повышения относительной влажности входящего газового потока, примером чего является барабанный реактор, выполненный с возможностью обеспечения "проточного" процесса или процесса с "разомкнутым контуром". Относительная влажность является важным параметром как при отверждении традиционного бетона, так и при отверждении композиционного материала под действием  $\text{CO}_2$ . В традиционной камере отверждения существует атмосфера влажного воздуха, которая состоит в основном из азота, кислорода и водяного пара. В этих системах относительную влажность чаще всего измеряют с помощью технологии стандартного емкостного датчика. Однако камеры отверждения под действием  $\text{CO}_2$  имеют атмосферу газа, состоящую преимущественно из углекислого газа и несовместимую с некоторыми типами этих датчиков. В описанных в настоящем документе системах отверждения композиционных материалов под действием  $\text{CO}_2$  можно применить сенсорную технологию, такую как метод с сухим и влажным шариками, в котором используют психрометрические соотношения для диоксида углерода и водяного пара; или измерительный инструмент для водяного пара в состоянии дипольной поляризации; или гигрометры с охлажденным зеркалом или емкостные датчики влажности. В зависимости от типа и геометрии отверждаемого продукта, конструкции камеры и плотности упаковки продукта в камере может потребоваться уменьшение или увеличение влажности и регулирование влажности до заданного значения. Заданные значения могут составлять от 1 до 99% относительной влажности. Способ отверждения композиционного материала под действием  $\text{CO}_2$  может включать три различных способа контроля влажности, которые возможно объединить в единую систему. Один способ увлажнения в одном варианте осуществления системы отверждения под действием  $\text{CO}_2$  представлен на фиг. 9. Другой способ позволяет удалить влагу из системы с обеспечением отверждения продуктов из композиционного материала под действием  $\text{CO}_2$ . Простой способ уменьшения относительной влажности состоит в замещении влажного газа в системе сухим газом, таким как диоксид углерода. В еще одном варианте осуществления можно уменьшить относительную влажность и, следовательно, удалить водяной пар из газа способом без продувки, который в предпочтительном варианте осуществления заключается в использовании охлажденного теплообменника, осуществляющего удаление влаги.

Фиг. 10 представляет собой схематическое изображение камеры отверждения с несколькими методами контроля влажности, а также возможностью регулировать и пополнять  $\text{CO}_2$  с использованием постоянного потока или регулирования давления и возможностью регулировать температуру в соответствии с сущностью настоящего изобретения. Эта система представляет собой пример системы, позволяющей обеспечить контроль в замкнутом контуре или контроль с использованием обратной связи, в которой обеспечены желательные в определенные отрезки времени технологического цикла заданные значения рабочих параметров, такие как концентрация  $\text{CO}_2$ , влажность и температура, и в которой проводят измерения для подтверждения соответствия фактического значения контролируемого параметра желаемому значению. Если выявлено отклонение от требуемого значения, то принимают меры для того, чтобы привести значение параметра в соответствие с желаемой величиной. Такие системы управления могут быть дорогостоящими и сложными, и их можно использовать для дорогих продуктов или продуктов, требующих очень точных условий процесса.

### Контроль температуры

В некоторых вариантах осуществления температуру измеряют с использованием датчика, например термопары или терморезистора. Измерительный сигнал возвращается в контроллер или компьютер, способный регулировать энергию в теплообменнике и тем самым регулировать температуру во всей системе в течение длительного времени. Важным компонентом системы нагревания является нагнетатель, так как он способен передать тепловую энергию газу, который переносит ее на продукты и саму камеру, что является важной частью контроля влажности образцов. Нагрев можно осуществлять от электричества или газа. Можно использовать подогреватели рубашки для регулирования температуры  $\text{CO}_2$ , протекающего через камеру в контакте с нагревательной рубашкой, при этом можно использовать любой подходящий источник тепла. Средства внешнего нагрева могут включать, но не ограничиваются ими, нагрев электрическим током, нагрев горячей водой или нагрев горячим маслом. До сих пор для камер отверждения с  $\text{CO}_2$  использовали системы непрямого нагрева от газа, а использования прямых газовых горелок избегали, так как они засасывают воздух и продукты сгорания в систему, тем самым разбавляют  $\text{CO}_2$  и делают контроль концентрации  $\text{CO}_2$  проблематичным. В некоторых небольших системах, таких как барабанные

реакторы, используют электрические нагреватели рубашки для нагрева всей поверхности камеры, а не только нагревательного элемента внутри камеры.

#### Регулирование подачи газа

Еще одним контрольным параметром является скорость прохождения газа через материал, который подлежит отверждению в системе. Скорость газа может в значительной степени зависеть от переменных показателей технологического оборудования, включая, но не ограничиваясь ими, конструкцию камеры, конструкцию перегородок, размер нагнетателя, скорость/мощность нагнетателя, количество нагнетателей, перепад температуры внутри системы, конструкцию стоек в системе и геометрию образца внутри системы. Самый простой способ регулирования скорости газа внутри камеры заключается в регулировании скорости нагнетателя (об/мин), что обычно достигается путем использования привода с переменной частотой для контроля скорости вращения двигателя нагнетателя. Можно использовать нагнетатель для циркуляции газа с желаемой скоростью в камере отверждения. Скорость газа в системе измеряют в системе различными методами, включая, но не ограничиваясь ими, измерения с трубками Пито и системы лазерного доплеровского измерения. Сигнал измерения скорости газа можно вернуть в компьютерную систему или программируемый логический контроллер и использовать в качестве контрольного показателя параметров отверждения.

#### Способ получения композиционного материала

Представлено описание способа получения композиционного материала. Способ включает: смешивание композиции в виде частиц и жидкой композиции с получением суспензионной смеси; придание суспензионной смеси желаемой формы путем литья суспензии в форму, прессования суспензии в форме, прессования суспензии в вибрирующей форме, экструзии суспензии, шликерного литья суспензии или любым другим способом придания формы, который используется в производстве бетона, и отверждение формованной суспензионной смеси при температуре в интервале от примерно 20 до примерно 150°C в течение от примерно 1 до примерно 80 ч в атмосфере пара, который содержит воду и CO<sub>2</sub>, имеет давление в интервале от примерно внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,34 МПа (50 psi) выше внешнего атмосферного давления, концентрацию CO<sub>2</sub> в интервале от примерно 10 до примерно 90%, с получением композиционного материала, обладающего текстурой и или фактурой и желаемыми физическими свойствами, относящимися к прочности при сжатии, прочности на изгиб, плотности, стойкости к разрушению и так далее. Композиция в виде частиц включает измельченный силикат кальция с медианным размером частиц в интервале от примерно 1 до примерно 100 мкм. Кроме того, композиция в виде частиц может включать измельченный карбонат кальция или материал, содержащий SiO<sub>2</sub>, с медианным размером частиц в интервале от примерно 3 мкм до примерно 25 мкм. Жидкая композиция включает воду и может включать водорастворимый диспергирующий агент.

Способ может дополнительно включать, до отверждения подвергнутой литью смеси, стадию сушки подвергнутой литью смеси. Композиция в виде частиц дополнительно содержит пигмент или краситель, как было указано. В некоторых вариантах осуществления отверждение формованной суспензионной смеси осуществляют при температуре в интервале от примерно 30 до примерно 120°C в течение примерно от 1 до примерно 70 ч в атмосфере пара, содержащего воду и CO<sub>2</sub> и имеющего давление в интервале от примерно внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,20 МПа (30 psi) выше атмосферного давления.

В некоторых вариантах осуществления отверждение формованной суспензионной смеси осуществляют при температуре в интервале от примерно 60 до примерно 110°C в течение от примерно 1 до примерно 70 ч в атмосфере пара, содержащего воду и CO<sub>2</sub> и имеющего давление в интервале от примерно внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,20 МПа (30 psi) выше внешнего атмосферного давления.

В некоторых вариантах осуществления отверждение формованной суспензионной смеси осуществляют при температуре в интервале от примерно 80 до примерно 100°C в течение от примерно 1 до примерно 60 ч в атмосфере пара, содержащего воду и CO<sub>2</sub> и имеющего давление в интервале от примерно внешнего атмосферного давления до давления примерно на 0,20 МПа (30 psi) выше внешнего атмосферного давления.

В некоторых вариантах осуществления отверждение формованной суспензионной смеси осуществляют при температуре, равной или ниже примерно 60°C в течение от примерно 1 до примерно 50 ч в атмосфере пара, содержащего воду и CO<sub>2</sub> и имеющего внешнее атмосферное давление.

Например, в некоторых вариантах осуществления измельченный силикат кальция имеет медианный размер частиц от примерно 1 до примерно 100 мкм (например, примерно 1, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 мкм), объемную плотность от примерно 0,5 до примерно 3,5 г/мл (рыхлый материал, например, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 2,8, 3,0, 3,5 г/мл) и от примерно 1,0 до примерно 1,2 г/мл (после уплотнения), площадь поверхности по методу Блейна от примерно 150 до примерно 700 м<sup>2</sup>/кг (например, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 м<sup>2</sup>/кг).

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления жидкая композиция включает воду и водорастворимый диспергирующий агент, содержащий полимерную соль (например, соль акрилового го-

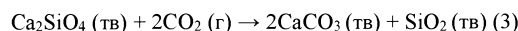
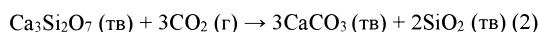
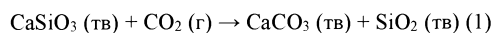
мополимера), которая имеет концентрацию от примерно 0,1 до примерно 2 мас. % жидкой композиции.

Композиционные материалы, полученные описанным здесь способом, могут иметь прочность при сжатии от примерно 3,0 до примерно 30,0 МПа (например, примерно 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 МПа) и прочность на изгиб от примерно 0,3 до примерно 4,0 МПа (например, примерно 0,3, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 МПа, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0 МПа).

Также будут описаны одно или более изделий, выполненных из композиционного материала.

Можно использовать любые подходящие материалы-предшественники, в том числе, например, частицы композиции силиката кальция из CS (волластонита или псевдоволластонита, иногда выраженных формулами  $\text{CaSiO}_3$  или  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ),  $\text{C}_3\text{S}_2$  (ранкинита, иногда выражен формулой  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  или  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), C2S (белита  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  или ларнита  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  или бредигита  $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  или  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , и иногда выражены формулой  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  или  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), а также аморфную фазу с высоким содержанием силиката кальция. Принято считать, что катионы кальция выщелачиваются из частиц композиции силиката кальция и приводят периферийную зону частиц композиции силиката кальция в состояние дефицита кальция. По мере вымывания катионов кальция из периферийной зоны частицы структура периферийной зоны в конечном итоге становится неустойчивой и разрушается, в результате чего кальций-дефицитная периферийная зона частицы превращается в первый слой с преимущественным высоким содержанием диоксида кремния. В то же время второй слой, содержащий преимущественно карбонат кальция, осаждается из воды.

Более конкретно, первый слой и второй слой можно получить из частиц предшественника в результате следующих реакций (1-3), в которых воду можно использовать в качестве реакционной среды, но не в качестве реагента (то есть вода не потребляется)



Например, в реакции карбонизации силикатного минерала, например с композициями силиката кальция,  $\text{CO}_2$  вводят в виде газовой фазы, которая растворяется в инфильтрационной жидкости, например, воде. При растворении  $\text{CO}_2$  образуются кислые соединения углерода (например, уголекислота,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), что приводит к уменьшению pH в растворе. Слабокислый раствор инконгруэнтно растворяет частицы кальция из фаз силиката кальция. Кальций может вымываться из кальцийсодержащих аморфных фаз с помощью аналогичного механизма. Освобожденные катионы кальция и диссоциированные карбонатные соединения приводят к осаждению нерастворимых карбонатов. Полагают, что слои с высоким содержанием диоксида кремния остаются на минеральных частицах в виде слоев с низким содержанием кальция.

Таким образом, в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения  $\text{CO}_2$  преимущественно вступает в реакцию с катионами кальция из ядра предшественника композиции силиката кальция, тем самым превращая периферийную зону ядра предшественника в первый слой с высоким содержанием диоксида кремния и второй слой с высоким содержанием карбоната кальция. Кроме того, наличие первого и второго слоев на ядре является препятствием для дальнейшей реакции между силикатом кальция и диоксидом углерода, в результате чего связующий элемент имеет ядро, первый слой и второй слой.

В некоторых вариантах осуществления силикатные материалы, содержащие иные металлы, чем Ca или в дополнение к Ca, например форстерит ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), диопсид ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) и тальк ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), могут вступать в реакцию с диоксидом углерода, растворенным в воде, подобно реакции с силикатом кальция, как описано выше. Считается, что такие силикатные материалы можно использовать по отдельности, в комбинации и/или в комбинации с силикатом кальция в качестве предшественников связующих элементов в соответствии с сущностью настоящего изобретения. Предпочтительно в процессах HLPS в газовой атмосфере используют частично инфильтрованное пространство пор для того, чтобы в результате диффузии газа обеспечить быструю инфильтрацию пористой заготовки и насыщение тонких жидких межфазных пленок растворителей в порах с растворенным  $\text{CO}_2$ . Соединения на основе  $\text{CO}_2$  имеют низкую растворимость в чистой воде (1,5 г/л при 25°C, 1 атм). Таким образом, необходимо непрерывно подавать и распределять по пористой заготовке значительное количество  $\text{CO}_2$ , чтобы обеспечить существенное превращение карбоната. Использование диффузии в газовой фазе обеспечивает огромное (примерно 100-кратное) увеличение длины диффузии по сравнению с длиной диффузии диффундирующего растворимого  $\text{CO}_2$  за то же время в жидкой фазе ("Handbook of chemistry and physics", Editor: D. R. Lide, Chapters 6 and 8, 87<sup>th</sup> Edition 2006-2007, CRC). Такое состояние частичной инфильтрации позволяет реакции достигнуть высокой степени карбонизации за определенный период времени.

Жидкая вода в порах увеличивает скорость реакции, так как она обеспечивает среду для ионизации как уголекислоты, так и соединений кальция. Тем не менее, уровень воды должен быть достаточно низким, чтобы газ  $\text{CO}_2$  мог диффундировать в пористую матрицу до растворения в водной фазе на границе с

порами. Кроме того, активно растворяющаяся пористая заготовка служит матрицей для мощного роста реакционноспособных кристаллов. Таким образом, связующий элемент и матрицы можно сформировать с минимальными искажениями и остаточными напряжениями. Это позволяет получить большие и сложные формы, например, необходимые для объектов инфраструктуры и строительных материалов, а также многих других применений. Таким образом, можно предусмотреть разнообразные комбинации условий отверждения для создания желаемого способа получения, включая различные значения температуры реакции, давления и продолжительности реакции. В первом примере варианта осуществления вода присутствует в материале-предшественнике (например, в качестве остаточной воды от предшествующей стадии смешивания), и жидкая вода поступает в материалы-предшественники (например, для поддержания уровня воды и/или контроля потери воды при испарении) вместе с  $\text{CO}_2$ , и процесс отверждения осуществляют при температуре примерно  $90^\circ\text{C}$  и примерно 0,14 МПа (20 psig) (т.е., примерно на 0,14 МПа (20 psi) выше внешнего давления) в течение времени от примерно 2 до 90 ч.

Во втором примере варианта осуществления вода присутствует в материале-предшественнике (например, в качестве остаточной воды от предшествующей стадии смешивания) и водяной пар поступает в материалы-предшественники (например, для поддержания уровня воды и/или контроля потери воды при испарении) вместе с  $\text{CO}_2$ , и процесс отверждения осуществляют при температуре примерно  $90^\circ\text{C}$  и примерно 0,24 МПа (20 psig) (т.е., на 0,14 МПа (20 psi) выше внешнего давления) в течение времени от примерно 2 до 90 ч.

В третьем примере варианта осуществления вода присутствует в материале-предшественнике (например, в качестве остаточной влаги от предшествующей стадии смешивания) и водяной пар поступает в материалы-предшественники (например, для поддержания уровня воды и/или контроля потери воды при испарении) вместе с  $\text{CO}_2$ , и процесс отверждения осуществляют при температуре от примерно 25 до  $90^\circ\text{C}$  и 0,1 МПа (0 psig) (при внешнем атмосферном давлении) в течение примерно от 2 до 72 ч. В приведенных выше вариантах осуществления время, необходимое для отверждения объекта из композиционного материала, определяется способностью водяного пара и газа  $\text{CO}_2$  диффундировать в объеме объекта. Как правило, отверждение объектов большей толщины занимает больше времени, чем отверждение объектов меньшей толщины. Аналогично, отверждение объектов с высокой плотностью (и меньшим пространством открытых пор) занимает больше времени, чем отверждение объектов с низкой плотностью (и большим пространством открытых пор). В таблице ниже приведены примеры того, как время отверждения может изменяться в зависимости от наименьшей толщины (или толщины стенки или толщины секции) из трех размеров и объемной плотности изготавливаемого объекта.

Таблица 2. Примеры времени отверждения и наименьшей толщины

Наименьшая толщина композиционного материала (мм)	Объемная плотность композиционного материала (г/см <sup>3</sup> )	Примерное время отверждения (ч)
10	2,4	2
25	1,6 - 2,3	8-12
75	2,1 - 2,3	16
100	0,4 - 0,8	8 - 12
200	1,5	72
200	2,4	72

#### Описание полученных микроструктур

Как схематически показано на Фиг. 11 (а) - 11 (с), связующий элемент включает ядро (представленную черной внутренней частью), первый слой (представленный белой средней частью) и второй или инкапсулирующий слой (представленный внешней частью). Первый слой может включать только один слой или несколько подслоев и может полностью или частично покрывать ядро. Первый слой может существовать в виде кристаллической фазы, аморфной фазы или их сочетании и может быть в виде непрерывной фазы или в виде дискретных частиц. Второй слой может включать только один слой или несколько подслоев и может также полностью или частично покрывать первый слой. Второй слой может включать множество частиц или может представлять собой непрерывную фазу с минимальным количеством дискретных частиц.

Связующий элемент может иметь любой размер и любую правильную или неправильную, сплошную или полую морфологию в зависимости от предполагаемого применения. Примеры морфологии включают: кубы, кубоиды, призмы, диски, пирамиды, многогранники или многогранные частицы, цилиндры, сферы, конусы, кольца, трубки, полукруги, игольчатую форму, волокна, нити, хлопья, сферы, субсферы, бусины, грозди, зерна, продолговатые фигуры, стержни, чешуйки и т.д.

Как правило, как описано здесь более подробно, связующий элемент изготавливают из реакцион-

неспособных веществ-предшественников (например, частиц предшественника) посредством процесса превращения. Частицы предшественника могут иметь любые размер и форму, если они соответствуют потребностям предполагаемого применения. Процесс превращения, как правило, приводит к тому, что соответствующие связующие элементы имеют размеры и формы, сходные с частицами предшественника. В связующей матрице связующие элементы могут быть расположены по отношению друг к другу в любой из множества ориентации. На фиг. 12(a)-12(f) схематически показан пример связующей матрицы, включающей связующие элементы в виде волокон или пластинок в различных ориентациях, которые могут быть разбавлены путем введения материала наполнителя, что представлено интервалами между связующими элементами. На фиг. 12(a), например, представлена связующая матрица, которая включает связующие элементы в виде волокон, расположенных в одном направлении ("1-D") (например, расположены в направлении x). На фиг. 12 (b) представлена связующая матрица, которая включает связующие элементы в виде пластинок, расположенных в двух направлениях ("2-D") (например, расположены в направлениях x и y). На фиг. 12 (c) представлена связующая матрица, которая включает связующие элементы в виде пластинок, расположенных в трех направлениях ("3-D") (например, расположены в направлениях x, y и z). На Фиг. 12 (d) представлена связующая матрица, которая включает связующие элементы в виде пластинок в произвольной ориентации, в которой связующие элементы не расположены в каком-либо определенном направлении. На фиг. 12(e) представлена связующая матрица, которая включает относительно высокую концентрацию связующих элементов в виде пластинок, расположенных в 3-D ориентации. На фиг. 12(f) представлена связующая матрица, которая включает относительно низкую концентрацию связующих элементов в виде пластинок, расположенных в случайной ориентации (перколяционная сеть). Композиционный материал на фиг. 12(f) достигает порога перколяции, так как значительная часть связующих элементов соприкасается друг с другом таким образом, что образуется непрерывная сеть контактов от одного конца материала до другого конца. Порог перколяции является критической концентрацией, выше которой связующие элементы имеют связи на большие расстояния или с упорядоченной, например, фиг. 12(e), или со случайной, например, фиг. 12(f), ориентацией связующих элементов. Примеры образцов связей можно найти, например, в Newnham, et al., "Connectivity and piezoelectric-piezoelectric composites", Mat. Res. Bull. vol. 13, pp. 525-536, 1978). Множество связующих элементов можно получить химическим превращением из любых подходящих материалов-предшественников, например, из любого подходящего предшественника композиции силиката кальция. Предшественник композиции силиката кальция может также включать один или более химических элементов из алюминия, магния и железа.

Множество связующих элементов может иметь любой подходящий медианный размер частиц и распределение частиц по размерам в зависимости от желаемого композиционного материала. В некоторых вариантах осуществления множество связующих элементов имеют медианный размер частиц в интервале от примерно 1 до примерно 100 мкм (например, от примерно 1 до примерно 80 мкм, от примерно 1 до примерно 60 мкм, от примерно 1 до примерно 50 мкм, от примерно 1 до примерно 40 мкм, от примерно 1 до примерно 30 мкм, от примерно 1 до примерно 20 мкм, от примерно 1 до примерно 10 мкм, от примерно 5 до примерно 90 мкм, от примерно 5 до примерно 80 мкм, от примерно 5 до примерно 70 мкм, от примерно 5 до примерно 60 мкм, от примерно 5 до примерно 50 мкм, от примерно 5 до примерно 40 мкм, от примерно 10 до примерно 80 мкм, от примерно 10 до примерно 70 мкм, от примерно 10 до примерно 60 мкм, от примерно 10 до примерно 50 мкм, от примерно 10 до примерно 40 мкм, от примерно 10 до примерно 30 мкм, от примерно 10 до примерно 20 мкм).

В некоторых случаях композиционный материал включает множество связующих элементов и множество частиц наполнителя. Каждый связующий элемент включает ядро, состоящее преимущественно из силиката кальция, первый или внутренний слой с высоким содержанием диоксида кремния и второй или внешний слой с высоким содержанием карбоната кальция. Множество связующих элементов и множество частиц наполнителя вместе образуют одну или более связующих матриц, и связующие элементы и частицы наполнителя по существу равномерно распределены в указанных матрицах и связаны друг с другом, в результате чего композиционный материал имеет одну или более текстур, фактур и физических свойств. В некоторых случаях связующие элементы могут иметь ядро из силиката магния, первый или внутренний слой с высоким содержанием диоксида кремния и второй или внешний слой с высоким содержанием карбоната магния. Силикат магния может включать оксиды алюминия, кальция, железа или марганца.

Множество частиц наполнителя может иметь любой подходящий медианный размер частиц и распределение частиц по размерам. В некоторых вариантах осуществления множество частиц наполнителя имеет медианный размер частиц в интервале от примерно 5 мкм до примерно 7 мм (например, от примерно 5 мкм до примерно 5 мм, от примерно 5 мкм до примерно 4 мм, от примерно 5 мкм до примерно 3 мм, от примерно 5 мкм до примерно 2 мм, от примерно 5 мкм до примерно 1 мм, от примерно 5 мкм до примерно 500 мкм, от примерно 5 мкм до примерно 300 мкм, от примерно 20 мкм до примерно 5 мм, от примерно 20 мкм до примерно 4 мм, от примерно 20 мкм до примерно 3 мм, от примерно 20 мкм до примерно 2 мм, от примерно 20 мкм до примерно 1 мм, от примерно 20 до примерно 500 мкм, от примерно 20 до примерно 300 мкм, от примерно 100 мкм до примерно 5 мм, от примерно 100 мкм до примерно 4



мм, от примерно 100 мкм до примерно 3 мм, от примерно 100 мкм до примерно 2 мм, от примерно 100 мкм до примерно 1 мм). В некоторых предпочтительных вариантах осуществления частицы наполнителя изготовлены из материала с высоким содержанием карбоната кальция, например, известняка (например, измельченный известняк). В некоторых материалах частицы наполнителя изготовлены из одного или более материалов на основе SiO или материалов на основе силикатов, таких как кварц, слюда, гранит и полевой шпат (например, измельченный кварц, измельченная слюда, измельченный гранит, измельченный полевой шпат).

В некоторых вариантах осуществления частицы наполнителя могут включать природные, синтетические и переработанные материалы, такие как стекло, утилизируемые отходы стекла, угольный шлак, материал с высоким содержанием карбоната кальция и материал с высоким содержанием карбоната магния. Массовое отношение (связующие элементы : частицы наполнителя) может быть любым в зависимости от желаемого композиционного материала, например, в интервале примерно от примерно (10-50): примерно (50-90).

В некоторых вариантах осуществления указанные композиционные материалы могут иметь различную фактуру, текстуру и другие характеристики, такие как визуальные рисунки различных цветов. Кроме того, композиционные материалы по настоящему изобретению имеют прочность при сжатии, прочность на изгиб и влажестойкость как у обычного бетона или соответствующих природных материалов. В некоторых вариантах осуществления композиционный материал дополнительно включает пигмент. Пигмент может распределяться в связующих матрицах равномерно или по существу неравномерно в зависимости от желаемого композиционного материала. Пигмент может представлять собой любой подходящий пигмент, в том числе, например, оксиды различных металлов (например, оксид железа, оксид кобальта, оксид хрома). Пигмент может быть любого цвета или цветов, например, может быть выбран из черного, белого, синего, серого, розового, зеленого, красного, желтого и коричневого. Пигмент может присутствовать в любом подходящем количестве в зависимости от желаемого композиционного материала, например, в количестве от примерно 0,0 до примерно 10 мас.% (например, от примерно 0,0 до примерно 8 мас.%, от примерно 0,0 до примерно 6%, от примерно 0,0 до примерно 5%, от примерно 0,0 до примерно 4%, от примерно 0,0 до примерно 3%, от примерно 0,0 до примерно 2%, от примерно 0,0 до примерно 1%, от примерно 0,0 до примерно 0,5%, от примерно 0,0 до примерно 0,3%, от примерно 0,0 до примерно 2%, от примерно 0,0 до примерно 0,1%).

#### Примеры

Пример 1. Аэрированный композиционный материал, изготовленный с использованием синтетического волластонита

#### Сырьевые материалы

Синтетический волластонит (SC-C2), Donghai Golden Resources Industries, Дунхай, Китай; Оксид кальция, Austin, TX (Capitol Brand); Алюминиевая паста, Eckrat America Corporation, Нью-Джерси; Glenium 7500, BASF, Нью-Джерси, наполнители и глюконат, несколько источников.

Таблица 3. Пропорции смеси (размер партии 13,56 кг)

<b>Твердые компоненты:</b>	<b>70,64%</b>	<b>9,356 кг</b>
Синтетический волластонит (SC-C2)	63,62%	8,630 кг
Известь (оксид кальция)	5,17%	0,702 кг
Глюконат	0,03%	0,005 кг
Алюминиевая паста	0,14%	0,028 кг
<b>Жидкие компоненты:</b>	<b>29,36%</b>	<b>4,210 кг</b>
Водопроводная вода	29,23%	4,310 кг
Glenium 7500	0,123%	0,016 кг

#### Методика смешивания

- 1) Отмерили и загрузили все жидкие компоненты в лабораторную мешалку.
- 2) Добавили 0,016 кг модифицирующей вязкость добавки (Glenium 7500) в воду и аккуратно перемешали.
- 3) Отмерили и загрузили 8,630 кг первого твердого компонента, который представляет собой синтетический волластонит (SC-C2), во влажную смесь.
- 4) Отмерили и загрузили 0,702 кг второго твердого компонента, который представляет собой известь (оксид кальция), в мешалку и перемешивали указанные два компонента при примерно 40 об/мин в течение пяти или более минут до образования однородной суспензии.
- 5) Отмерили и загрузили оставшиеся 0,005 кг глюконата в суспензию и продолжали перемешивание при той же скорости в течение примерно 2 мин.
- 6) Отмерили и загрузили 0,028 кг алюминиевой пасты (последний твердый компонент) в суспензию и продолжали перемешивание при более низкой скорости (30 об/мин) в течение примерно 30 с, после чего еще 30 с перемешивали при более высокой скорости (50 об/мин). Таким образом получили влажную смесь.

#### Методика литья

- 1) Смазывали внутренние поверхности всех форм, используя WD-40 или смазку, для уменьшения трения между влажной смесью и внутренними поверхностями форм, а также для того, чтобы избежать прилипания.

ния влажной смеси к поверхностям форм во время извлечения из форм.

2) Выливали влажную смесь из мешалки в форму(ы) до примерно половины высоты формы. В большинстве случаев внешняя вибрация не требуется; однако, если размер формы небольшой, потребуются небольшое встряхивание или вмешательство для выравнивания смеси.

3) Переносили форму с влажной смесью в камеру предварительного отверждения для осуществления реакции.

#### **Методика отверждения**

1) Проводили реакцию образца в камере предварительного отверждения, в которой установлены 60°C и 0,002 МПа (0,3 psi) газа CO<sub>2</sub> в течение 3 ч.

2) После 3 ч отверждения образец достали из камеры предварительного отверждения, извлекли из формы и поместили в горизонтальную камеру отверждения диаметром примерно 213 см (7 футов), длиной примерно 366 см (12 футов). Камеру отверждения продули газом CO<sub>2</sub> в течение 12 мин. Температуру камеры отверждения затем установили на 60°C, и в нижней части камеры отверждения циркулировала горячая вода при 70°C для поддержания насыщения камеры водяным паром. Образец внутри камеры отверждения затем подвергли отверждению или реакции при этих условиях в течение 20 ч, что привело к образованию затвердевшей или отвержденной керамической массы.

3) Затвердевший образец затем извлекли из камеры отверждения. Образец далее поместили в сушильную камеру и установили 90°C для удаления всей остаточной воды. Степень полноты реакции рассчитали по увеличению массы во время реакции. Для образцов, полученных с использованием пропорций смеси, указанных в табл. 3, степень полноты реакции составляет примерно от 40 до примерно 60% при условии полного протекания реакции алюминия со связующим и известью.

Фотография: Фиг. 13 представляет пример вырезанного образца аэрированного бетона (примерно 10 см × 10 см × 10 см (4 дюйма × 4 дюйма × 4 дюйма) для демонстрационных целей), изготовленного с использованием синтетического волластонита.

#### **Эксплуатационные характеристики**

В результате предварительных испытаний и анализа рецептуры, с использованием упомянутых ранее сырьевых материалов и способов получены аэрированные бетоны, которые имеют минимальную плотность от примерно 525 до 725 кг/м<sup>3</sup> при соответствующей прочности при сжатии до 4 МПа. Кроме того, прочность при сжатии до 5,0 МПа была продемонстрирована для плотности примерно 850 кг/м<sup>3</sup>. Несмотря на то, что эти плотности и прочности при сжатии являются типичными для аэрированных бетонов, классификация этих материалов по конкретным классам прочности ограничена. Условия реакции можно дополнительно оптимизировать для достижения более высоких механических и эксплуатационных характеристик. Для проведения нескольких испытаний с целью оценки характеристик материала использовали кубы с длиной грани примерно 5 и 10 см (2 и 4 дюйма), а также образцы в форме призмы с размерами примерно 10 см × 10 см × 36 см (4 дюйма × 4 дюйма × 14 дюймов).

В настоящем описании и прилагаемой формуле изобретения формы в единственном числе включают множественное число, если из контекста явно не следует обратное.

Если не указано иное, все технические и научные термины, используемые в данном документе, имеют то же значение, как их обычно понимает специалист в данной области техники. Хотя при осуществлении или тестировании настоящего изобретения возможно использование любых способов и материалов, подобных или эквивалентных тем, которые описаны в настоящем описании, здесь описаны предпочтительные способы и материалы. Перечисленные здесь способы можно осуществлять в любом логически возможном порядке в дополнение к конкретному описанному порядку.

#### **Включение путем ссылки**

В настоящем описании даны ссылки и цитаты на другие документы, такие как патенты, заявки на патенты, патентные публикации, журналы, книги, статьи, Интернет-контент. Все такие документы включены в настоящее описание посредством ссылки во всей их полноте для всех целей. Любые данные или часть данных, которые включены в настоящее описание посредством ссылки, но противоречащие существующим определениям, утверждениям или другим раскрываемым данным, прямо изложенным в настоящем описании, включены только в такой степени, чтобы не возникало никаких противоречий между включенными данными и раскрываемыми в настоящем описании данными. В случае противоречия спор должен быть решен в пользу настоящего изобретения в качестве предпочтительного раскрытия.

#### **Эквиваленты**

Представленные здесь примеры предназначены для того, чтобы проиллюстрировать изобретение, и не ограничивают или не должны быть истолкованы как ограничивающие объем настоящего изобретения. Различные модификации изобретения и многие другие варианты осуществления в дополнение к показанным и описанным здесь очевидны для специалистов в данной области техники из полного содержания данного документа, в том числе примеров и приведенных здесь ссылок на научную и патентную литературу. Приведенные примеры содержат важную дополнительную информацию, пояснения и рекомендации, которые можно применить для практического использования данного изобретения в его различных осуществлениях и их эквивалентах.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления изделия из аэрированного композиционного материала, включающий получение влажной смеси, которая содержит воду, измельченный силикат кальция, содержащий одно или более из синтетического волластонита, псевдоволластонита, ранкинита, геленита, белита и алита, имеющих определенный размер частиц, характеризующийся  $d_{10}$  в интервале от 0,25 до 5 мкм,  $d_{50}$  в интервале от 5 до 20 мкм и  $d_{90}$  в интервале от 25 до 100 мкм, частицы наполнителя, имеющие размер частиц в интервале от 0,5 до 500 мкм; содержащие оксид кальция или диоксид кремния, имеющие размер частиц ( $d_{50}$ ) в интервале от 0,25 до 200 мкм, и аэрирующий агент; литье влажной смеси в форму; создание условий для образования газообразного продукта из аэрирующего агента, в результате чего происходит увеличение объема влажной смеси; предварительное отверждение увеличенной в объеме смеси при температуре в интервале от 20 до 100°C в атмосфере воды и от 25 до 99,5%  $\text{CO}_2$  в течение 1-10 ч; извлечение из формы и/или резка предварительно отвержденного объекта до требуемых размеров и дополнительное отверждение извлеченного из формы и/или подвергнутого резке предварительно отвержденного объекта при температуре в интервале от 20 до 100°C в течение от 6 до 60 ч в атмосфере паров воды и  $\text{CO}_2$  с получением изделия.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что влажная смесь дополнительно содержит агент, регулирующий схватывание; стабилизатор пузырьков и диспергирующий/модифицирующий вязкость агент.
3. Способ по п.1 или 2, дополнительно включающий после отверждения предварительно отвержденного объекта сушку отвержденного объекта с обеспечением удаления остаточной воды при температуре в интервале от 20 до 110°C в течение от 12 до 96 ч.
4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что отверждение увеличенной в объеме смеси осуществляют под давлением в интервале от внешнего атмосферного давления до давления на 0,20 МПа (30 psi) выше внешнего с получением аэрированного композиционного материала.
5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что предварительное отверждение и дополнительное отверждение проводят в условиях динамического циркулирующего потока  $\text{CO}_2$ .
6. Способ по любому из пп.2-5, отличающийся тем, что получение влажной смеси включает перемешивание следующих компонентов в указанном порядке добавления: добавление заранее определенной части воды; добавление и перемешивание агента, регулирующего схватывание; добавление и перемешивание диспергирующего/модифицирующего вязкость агента; добавление и перемешивание измельченного силиката кальция; добавление и перемешивание частиц наполнителя с получением однородной суспензии и добавление и перемешивание аэрирующего агента, и/или влажная смесь включает смешивание следующих ингредиентов в указанных процентных соотношениях: измельченный силикат кальция - от 40 до 95 мас.% влажной смеси, частицы наполнителя - от 5 до 30 мас.% влажной смеси, агент, регулирующий схватывание - от 0,01 до 0,05 мас.% влажной смеси, диспергирующий/модифицирующий вязкость агент - от 0,05 до 0,25 мас.% влажной смеси и аэрирующий агент - от 0,05 до 0,30 мас.% влажной смеси.
7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что измельченный силикат кальция выбран из волластонита, псевдоволластонита, ранкинита, белита и алита.
8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что аэрирующий агент выбран из алюминиевого порошка или пасты, порошка железа, порошка цинка или перекиси водорода в жидкой форме.
9. Способ по любому из пп.1-8, в котором агент, регулирующий схватывание, выбран из глюконата и сахарозы, и/или диспергирующий/модифицирующий вязкость агент представляет собой материал на основе поликарбоксилата, и/или в конце стадии отверждения компоненты, придающие прочность, состоят в основном из фаз карбоната кальция и аморфного силиката кальция, и геля гидрата силиката кальция и гидроксида кальция.
10. Аэрированный композиционный материал, полученный способом по п.1, содержащий множество связующих элементов, при этом каждый связующий элемент содержит ядро, содержащее силикат кальция, содержащий одно или более из синтетического волластонита, псевдоволластонита, ранкинита, геленита, белита и алита, первый или внутренний слой, содержащий диоксид кремния, и второй или внешний слой, содержащий карбонат кальция;

многообразие частиц наполнителя, имеющих размер частиц в интервале от 0,5 до 500 мкм; где многообразие частиц наполнителя содержат оксид кальция или диоксид кремния, имеющие размер частиц ( $d_{50}$ ) в интервале от 0,25 до 200 мкм; и

многообразие пустот, при этом

многообразие связующих элементов вместе с многообразием частиц наполнителя образуют одну или более связующих матриц, и связующие элементы и частицы наполнителя по существу равномерно распределены в указанных матрицах и связаны друг с другом; и

многообразие пустот имеют форму пузырьков и/или взаимосвязанных каналов, на долю которых приходится от 50 до 80 об.% композиционного материала, при этом

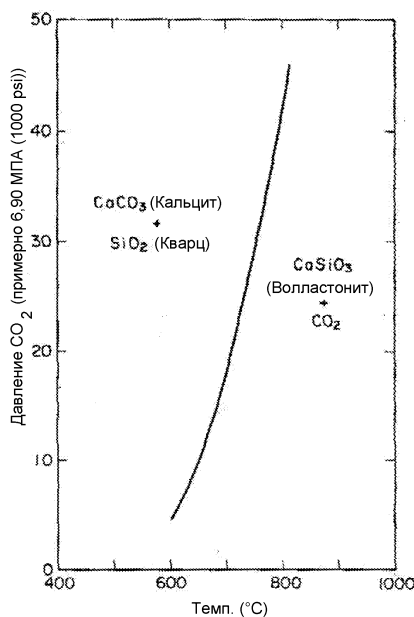
аэрированный композиционный материал имеет плотность от 300 до 1500 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии от 2,0 до 8,5 МПа и прочность на изгиб от 0,4 до 1,7 МПа.

11. Аэрированный композиционный материал по п.10, отличающийся тем, что частицы наполнителя выбраны из золы-уноса, зольного остатка, шлака с размером частиц в интервале от 0,5 до 500 мкм, из известняка, микрокремнезема и кварца с размером частиц в интервале от 0,5 до 500 мкм или легких заполнителей с размерами частиц в интервале от 20 до 500 мкм.

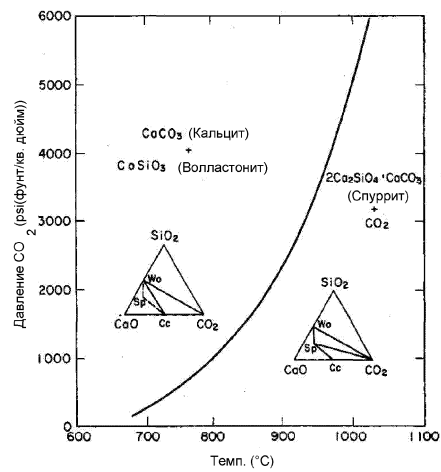
12. Аэрированный композиционный материал по любому из пп.10-11, отличающийся тем, что многообразие связующих элементов получены в результате химического превращения из предшественника силиката кальция, содержащего одно или более из алюминия, магния и железа.

13. Аэрированный композиционный материал по любому из пп.10-12, отличающийся тем, что многообразие пустот составляют от 50 до 80 об.% аэрированного композиционного материала и указанный материал имеет плотность от 400 до 1200 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии от 3,0 до 6,0 МПа и прочность на изгиб от 0,66 до 1,32 МПа.

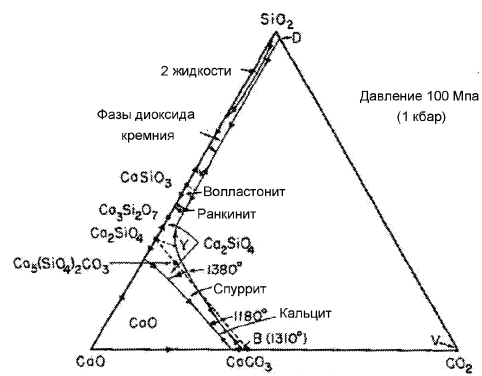
14. Аэрированный композиционный материал по любому из пп.10-13, который дополнительно содержит добавку, выбранную из диспергирующих или модифицирующих реологию добавок или пигментов.



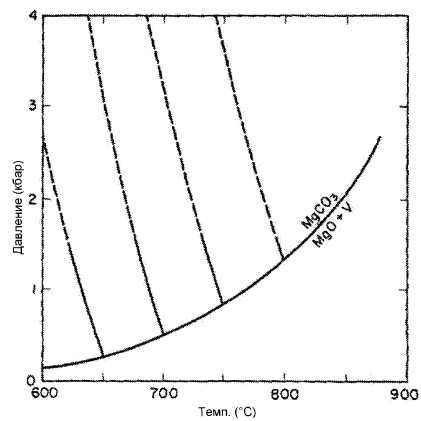
Фиг. 1



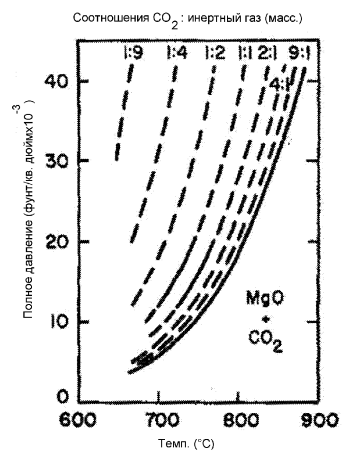
Фиг. 2



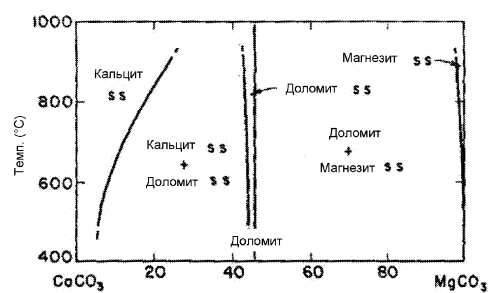
Фиг. 3



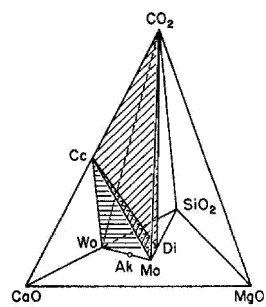
Фиг. 4



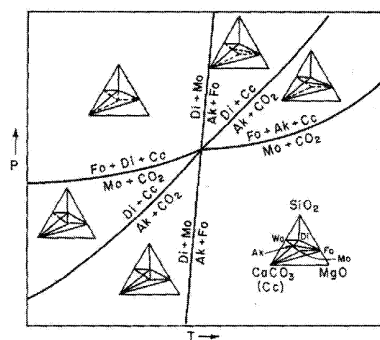
Фиг. 5



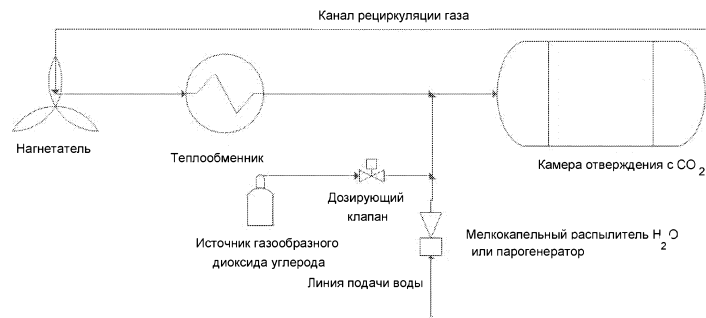
Фиг. 6



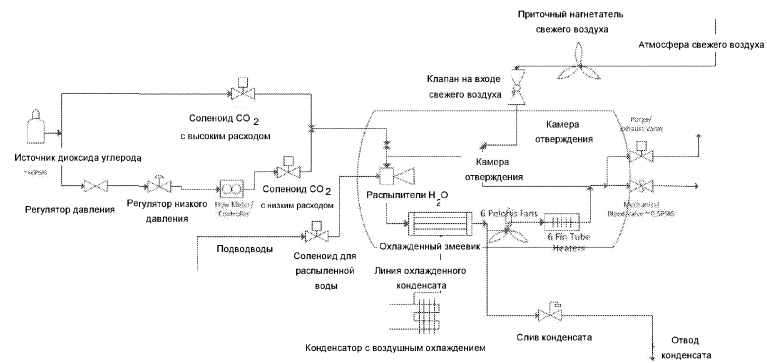
Фиг. 7



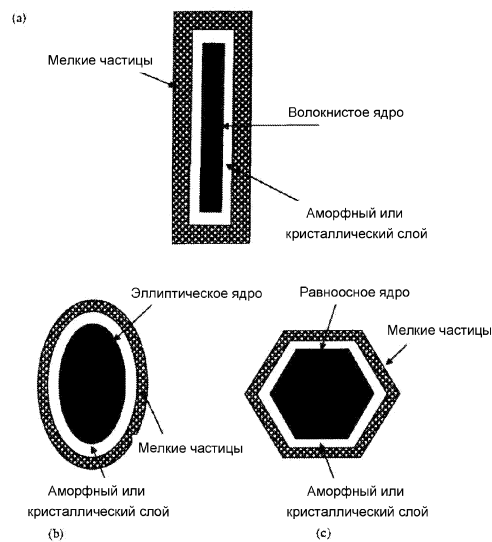
Фиг. 8



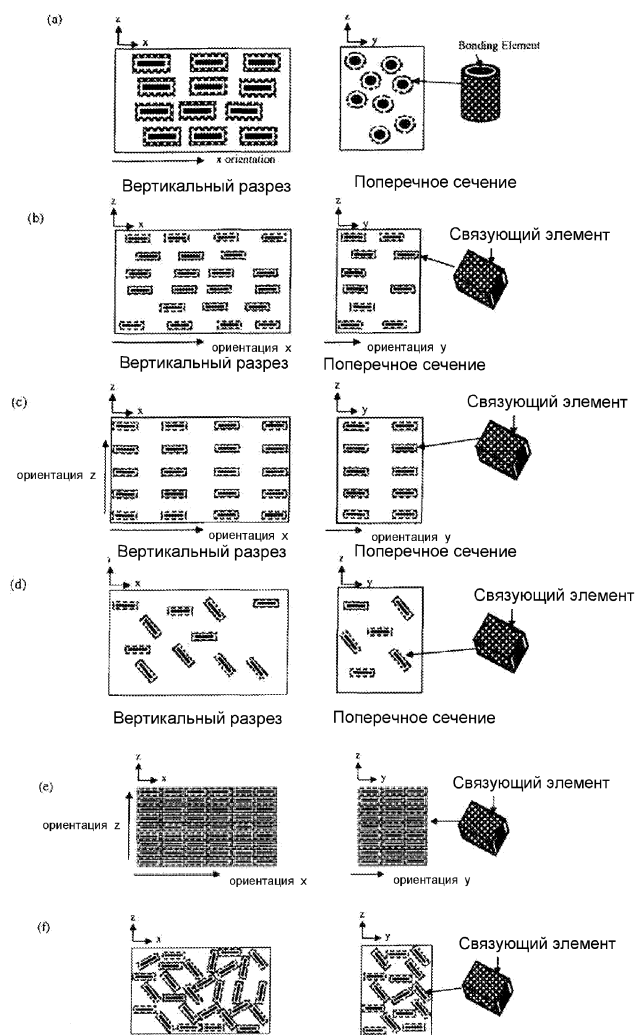
Фиг. 9



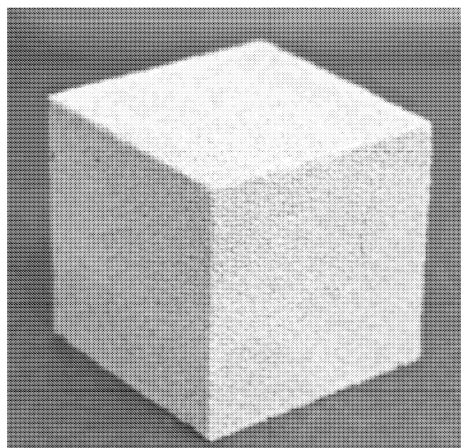
Фиг. 10



Фиг. 11



Фиг. 12



Фиг. 13

