

公告本**發明專利說明書**

修正頁

PD1084260B

(2011 年 7 月 22 日修正)

※ 申請案號： 97128235

※ 申請日期： 97. 7. 25

※ I P C 分類： $C01B\ 33/20$ $C04B\ 28/24$ **一、發明名稱：(中文/英文)**

單相水凝黏合劑、其製造方法及以其製成之建築材料

MONOPHASE HYDRAULIC BINDER, MANUFACTURING METHOD

THEREOF AND BUILDING MATERIAL MADE USING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

卡爾斯魯爾工學院

KARLSRUHER INSTITUT FUER TECHNOLOGIE

代表人：(中文/英文)

1. 史帝芬加特納/Stephan Gaertner

2. 史特飛芬克/Steffi Finke

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國卡爾斯魯 D-76131 凱薩街 12 號

Kaiserstr 12, D-76131 Karlsruhe, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國

Germany

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 彼得史提摩曼/STEMMERMAN, PETER

2. 岡特布屈利/BEUCHLE, GUENTER

3. 克瑞西米加比夫/GARBEV, KRASSIMIR

4. 威屈維克/SCHWEIKE, UWE

國 籍：(中文/英文)

1.~4. 德國

Germany

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序注記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國 2007/7/27 10 2007 035 257.5

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序注記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序注記】

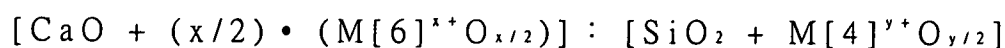
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序注記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種於包含具有平均結合度至少為 Q^1 之矽酸鹽組成單元排列中含有矽、鈣及氧原子之單相非晶形水凝黏合劑，並無任何或部分鈣原子係由與氧六重配位或更高配位之金屬原子 $M[6]^{++}$ 所取代及 / 或並無或不超過 45 原子百分比之矽原子係由與氧四面體配位之金屬原子 $M[4]^{++}$ 所取代，



之莫耳比具有 0.2 至 1.5 之值，及該黏合劑含有低於 3.5% 重量比之水，以及含有此種黏合劑之混合物。

此外，本發明係關於製造該黏合劑或含有此種黏合劑之混合物之方法，係經由反應研磨含有具 Q^0 至 Q^2 結合度之矽酸鹽組成單元之起始物料與具有 Q^3 至 Q^4 矽酸鹽組成單元結合度之固體矽酸鹽原料以及視需要可乾燥該單相水凝黏合劑至低於 3.5% 重量比之水含量。

最後，本發明係關於使用水凝固該黏合劑或含此種黏合劑之混合物以及隨後硬化所製成之一種建築材料。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a monophase amorphous hydraulic binder containing silicon, calcium and oxygen atoms in an arrangement comprising silicate building units having an average connectedness of at least Q^1 , with none or a part of the calcium atoms being substituted for by a metal atom $M[6]^{x+}$ sixfold or higher-coordinated with oxygen and/or none or no more than 45 atomic percent of the silicon atoms being substituted for by a metal atom $M[4]^{y+}$ tetrahedrally coordinated with oxygen, the molar ratio of

$$[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$$

having a value of 0.2 to 1.5, and the binder having less than 3.5% by weight of water, as well as a mixture containing this binder.

Furthermore, the invention relates to methods for manufacturing the binder or a mixture containing this binder by reaction grinding a starting material containing silicate building units having a connectedness of Q^0 to Q^2 , with a solid silicate raw material having a connectedness of the silicate building units of Q^3 to Q^4 and optionally drying the monophase hydraulic binder to a water content of below 3.5% by weight.

Finally, the invention relates to a building material made by setting the binder or a mixture containing this binder with water and subsequent hardening.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於單相水凝黏合劑、含有此種黏合劑之混合物，該黏合劑及混合物之製法，以及使用該黏合劑或混合物所製造之建築材料。

【先前技術】

水凝反應性描述黏合劑與水因而形成固體材料之反應。此項程序係基於習知水凝黏合劑，諸如卜特蘭水泥定義。根據 Härig Günther，於 Klausen，Technologie der Baustoffe[建築材料技術]，C. F. Müller Verlag，Heidelberg，1996 年，53 頁，於添加水後，水凝黏合劑於空氣中以及於水下硬化。根據 H. F. W. Taylor，水泥化學，學術出版社，倫敦 1964 年，第 2 頁，及其後，水泥為一種水凝黏合劑，水泥混合水成為漿體(水泥漿)，由於水與水泥中存在的化合物間起化學反應，水泥獨立開始僵化與硬化成為水泥岩。於此項過程中，僵化及硬化並未取決於乾燥也未取決於與來自於空氣的二氧化碳之反應。因此，反應於空氣中以及於水下進行。

此外，已知潛在的水凝黏合劑(所謂之火山灰黏合劑)。根據 Härig (參見上文)，潛在水凝黏合劑只於已經添加水之後於活化劑存在下硬化。為了開始凝固反應，例如添加石灰水合物或卜特蘭水泥；但並無獨立反應。此種潛在的水凝黏合劑之典型例為具有重量比 $(\text{CaO} + \text{MgO}) : \text{Si}_2\text{O}_3 > 1$ 之已造粒的高爐爐渣(EN 197-1：2000，章節 5.2.2)。

習知基於矽酸鹽之水凝黏合劑不含任何分子水，其水凝組分於其簡式中不含任何氫，其水凝組分大部分包含結晶性鹼金屬(鹼土金屬)矽酸鹽。根據 H. F. W. Taylor, 水泥化學，學術出版社，倫敦 1964 年，第 2 頁，及其後，水凝活性相之矽酸根離子係呈單一分離的或單元體的矽酸鹽四面體(Q^0)形式存在。例外為罕見相貝林石(belinite)，貝林石為環狀矽酸鹽且含有氫。於貝林石中，各個矽酸鹽四面體透過共通氧而與額外兩個矽酸鹽四面體鏈接(Q^2)。全部基於矽酸鹽之習知水凝黏合劑含有 $CaO : SiO_2$ 之莫耳比至少為 2。

此種水凝黏合劑係純質使用或混合其它材料作為水泥以多種方式用於製造固體建築材料諸如混凝土、砂漿或製成特殊用途黏合劑。此外，額外兩類型最高度凝結的矽酸鹽及非晶形(但非水凝)黏合劑具有技術重要性，亦即一方面為水玻璃，另一方面為潛在水凝材料或火山灰材料諸如高爐爐渣、飛灰等。

1. 水泥之製法係經由於約 $1,450^\circ C$ 共同燃燒碳酸鈣及矽酸鹽載劑成為一種稱作為(水泥)熟料之產物，實質上包含水凝反應性熟料相矽酸三鈣(矽酸三鈣石， Ca_3SiO_5)、矽酸二鈣(斜矽灰石，特別為 $\beta - Ca_2SiO_4$)及於從屬濃度之鋁酸三鈣 $Ca_3Al_2O_6$ 及鋁酸亞鐵三鈣 $Ca_4(Al, Fe)_4O_{10}$ 。經由研磨及添加額外材料特別石膏或無水石膏作為反應延遲劑，獲得所謂之卜特蘭水泥(CEM I)。CEM I 常與潛在水凝矽酸鹽研磨成為水泥類型 CEM II 至 CEM V。研磨產生較高表面，加

快水凝反應的速度。根據 DIN 1164，卜特蘭水泥包含 61% 至 69% 氧化鈣 CaO ，18% 至 24% 二氧化矽 SiO_2 ，4% 至 8% 氧化鋁 Al_2O_3 ，及 1% 至 4% 氧化鐵 Fe_2O_3 。

2. 此外，製造所謂的水玻璃。水玻璃為固體，但係由鹼性氧化物及二氧化矽所製成之水溶性玻璃，水玻璃於約 $1,400^\circ\text{C}$ 溶解。水玻璃係呈濃縮強鹼溶液或粉末使用。

3. 此外，讓矽酸鹽起始物料與草灰反應成為黏合劑，鹼性氫氧化物用作為草灰。所得產物大部分稱作為幾何聚合物，但極少有經濟重要性。

第 2 型及第 3 型亦即水玻璃及幾何異構物就本文開始時所述之定義只可視為水凝黏合劑至有限的程度，原因在於其或者已經呈溶液存在，亦即並非固體，且由於具有高水中溶解度（鹼性矽酸鹽）於水下也不會硬化；或者無法如同固體材料般反應，需要添加劑諸如 CEM I 或草灰來凝固移動中的水凝反應。其製造上需要特定起始物料以及數種繁瑣的程序步驟，因而其製造上價格昂貴。同時，由於 pH 值極高，其與多種添加劑之可相容性極為有限，不可能有效影響反應速度，反應速度通常極緩慢，特定言之不可能加快反應速度。由於加工性受限制（硬化緩慢、強鹼性反應）及強度低，故其應用範圍有限。

最為人所知且最常使用的水凝黏合劑為水泥，特別為卜特蘭水泥。根據 H. F. W. Taylor，水泥化學，學術出版社，倫敦 1990 年，64 頁及其後，預產物水泥熟料製造上所需於高達約 $1,450^\circ\text{C}$ 溫度，理論值反應焓為 $+1,761$ 千焦耳 /

千克水泥熟料之燃燒程序使用特高能量。所需能量之里昂部分係由源自於石灰石、石灰質黏土或其它石灰質材料之碳酸鈣煨燒(或脫碳)所吸收。反應釋放二氧化碳，以強力吸熱方式促成總反應，具有反應焓 + 2,138 千焦耳/千克水泥熟料。

製造 1 千克卜特蘭水泥需要約 1.2 千克石灰。此外，爲了形成水凝活性熟料相矽酸三鈣石、斜矽灰石、鋁酸三鈣及鋁酸亞鐵三鈣，需要部分熔解起始物料。至於理論上所需能量、熱損耗、研磨能等加總，獲得終產物卜特蘭水泥之實際總能量消耗量約爲 + 4,300 千焦耳/千克。

於卜特蘭水泥製造過程中，由含碳酸鈣材料釋放相當大量二氧化碳，每千克熟料總計釋放約 850 克二氧化碳。

卜特蘭水泥與水反應結果導致固化(硬化)。根據 H. F. W. Taylor 水泥化學，學術出版社，倫敦 1990 年，218 頁，製造 C-S-H 凝膠，亦即不良結晶性矽酸鈣水合物，及鋁酸鈣水合物及氫氧鈣石 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。後者爲凝固反應所需結果，於凝固的亦即硬化的水泥岩中占約 20% 重量比比例。

通常無法大量降低卜特蘭水泥中之總鈣含量，特別於預產物熟料中尤爲如此，原因在於否則水凝反應性將大減。鈣總含量以 Ca: Si 莫耳比表示，係與 $(\text{CaO}): (\text{SiO}_2)$ 之莫耳比相同，經常爲 3.0 ± 0.2 。存在於實質上由矽酸三鈣 Ca_3SiO_5 反應所得之卜特蘭水泥製成之水泥岩中的 C-S-H 凝膠之黏合劑基體具有 Ca: Si 莫耳比爲 1.7 至 1.8。過量 CaO 於水合後係呈氫氧鈣石 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在。

氫氧鈣石促成建築材料之機械穩定性只至微小程度。氫氧鈣石決定水泥之建築材料於使用壽命期間之 pH 值，約為 pH 12.5。酸攻擊首先藉氫氧鈣石緩衝；但一旦氫氧化鈣石例如已經藉二氧化碳而轉成 CaCO_3 耗用掉，pH 值將降低，C-S-H 凝膠製成之黏合劑基體將受攻擊且分解。

經由將結構形成為儘可能緻密，如此減慢材料的轉運，可抑制反應。但氫氧鈣石本身的溶解將產生新的攻擊機會。水泥中之 pH 值藉氫氧鈣石緩衝，如此表示對建築鋼材之防蝕保護效果有限。相反地，由氫氧鈣石所產生之高鹼度妨礙於藉水泥所黏合之建築材料中使用鹼敏感或強鹼敏感的添加劑，諸如有機纖維。高於 9.5 之 pH 值足夠用於防蝕保護。

卜特蘭水泥當凝固時釋放出高反應焓，其實質上係來自於氫氧鈣石的形成，結果導致於大型、重質或大體積建築元件中的熱量堆積。每單位時間的溫度累積可利用晶粒放大、添加劑或使用飛灰稀釋減慢反應速率來降低溫度的升高。但如此將減慢強度的發展。

水泥岩強度係由只占約 50% 重量比之主要組分 C-S-H 凝膠決定。因此，用於製造由卜特蘭水泥所製成之水泥岩之強度決定組成分之有效能量耗用量約為 8,600 千焦耳/千克。另一半水泥岩主要為鋁酸鈣水合物及氫氧鈣石，幾乎無法促成材料或建築材料的強度，就強度方面而言，該另一半為非期望的副產物。隨後於技術系統中藉混合微二氧化矽或潛在的水凝物質可減少氫氧鈣石含量。然後過量氫

氧鈣石經由耗用微二氧化矽緩慢反應成為額外矽酸鈣水合物。但此種程序費力且昂貴。

此外，C-S-H 凝膠可能結合不等量的鈣。當鈣含量增高時，相關矽酸鹽組成單元之結合度將降低，其對於建築材料的貢獻及化學安定性也將降低。於凝固的卜特蘭水泥岩中，C-S-H 凝膠係以 Ca:Si 之莫耳比為 1.7 至 1.8 存在。相反地，矽酸鈣水合物係以 Ca:Si 之莫耳比為 0.5 至 3.0 之範圍存在。可由一天然固體材料或合成製造的固體材料獲得證實。

由於所述理由故，可以理解大致上於已硬化的水凝黏合劑中以及特別由卜特蘭水泥所製成之水泥岩中，目標係針對含低鈣含量之 C-S-H 凝膠。但於旋轉窯內於卜特蘭水泥熟料製造期間鈣含量略為降低，已經導致較低反應性鈣矽酸鹽，特別斜矽灰石含量的增高。鈣含量的進一步降低，結果導致水凝無活性產物諸如矽灰石 β -CaSiO₃，假矽灰石 α -CaSiO₃，或矽鈣石 Ca₃Si₂O₇。藉此方式，亦即於「熟料途徑」上無法獲得鈣含量低之水凝黏合劑。

於由已研磨的石英及石英玻璃製造機械-原子團，粉末技術 85 (1995) 269 頁，Hasegawa 等人說明藉光譜術方法經由檢測石英表面之缺陷部分來研究於石英研磨過程所出現的變化。於本方法中，未製造水凝黏合劑。

於使用石英透過機械化學活化改性高嶺石表面：漫反射紅外線富利葉轉換及化學計量學研究，應用光譜術 60 (2006) 1414 頁，Carmody 等人證實經由將高嶺石與石英一

起研磨，高嶺石表面之變化。本例並未產生水凝反應性之新穎相。

於高能改性水泥相對於相對應之摻混水泥之效能機轉，Cem. Concr. Res. 35 (2005)：315 頁，Justnes 等人說明水泥與石英共同研磨，其中發生兩種混合物成分的晶粒大小的縮小。再度並未產生新穎相。石英被明白稱作為非反應性填充劑。

U.S. 3,066,031 A 揭示一種水凝黏合劑及其製造方法，該方法係基於將 CaO 與含氧材料諸如 SiO₂ 及 / 或 Al₂O₃ 共同研磨。主要成分 CaO 係以生石灰形式使用。研磨將占於至少 50% 之 CaO 轉換成為比較純質 CaO 於與水反應時所釋放之熱，釋放更少量熱的形式。除了活化劑 CaO 之外，黏合劑含有磨碎的潛在水凝鋁矽酸鹽。U.S. 4,217,143 A 說明此種方法之特定實施例。

U.S. 4,605,443 A 揭示由熔融相所製成之磨碎的反應性玻璃所組成之非晶形水凝黏合劑，其具有 Al₂O₃ 高含量及 Al：Si 莫耳比高於 0.95。水凝表現係由高鋁含量所造成。

DE 10 2005 018 423 A1 揭示一種製造結構組件之方法，因此所使用之黏合劑為完全水合化合物，其固化無法變成水凝反而係藉壓縮固化。於此方法中，經由去除水，矽烷醇單元凝固。

DE 22 22 545 B2 揭示一種製造含硬矽鈣石型含水矽酸鈣之方法，硬矽鈣石為結晶性。由於水熱製造，本專利案所述之非晶形預產物為水合物，該水合物無法水凝硬化。

EP 0 500 840 B1 揭示高鐵鋁矽酸鹽水泥及其適當製法，高鐵鋁矽酸鹽具有 Q' 結合度。此外，相對應化合物之水凝硬化並非基於 C-S-H 相的形成。

根據 DE 195 48 645 A1，說明一種由爆破拆除的材料製造二次顏料之方法，混凝土爆破材料藉研磨活化。但研磨並未形成水凝產物，反而形成可用作為水泥原始混合成分的產物。若使用混凝土爆破材料，則起始組分額外含有硫酸鹽載劑，該硫酸鹽載劑呈為反應產物將妨礙單相產物的製造。

【發明內容】

由此為起點，本發明之目的係提供不具有前述缺點及限制之一種單相水凝黏合劑、含有此種黏合劑之混合物、建築材料及混合物之製造方法，以及已經使用該黏合劑或混合物所製造之建築材料。

特定言之，提供一種以矽酸鹽為基準之單相水凝黏合劑及含有此種黏合劑之混合物，比較習知卜特蘭水泥及水凝黏合劑或潛在的水凝黏合劑分別，

- 降低於黏合劑製造期間之能量耗用，亦即可於低溫製造，
- 降低二氧化碳排放量，
- 顯示水合期間較低的總熱量釋放或較為均勻的熱量釋放，以及
- 達成使用此種黏合劑所製造之建築材料及材料之較高耐用性及強度。

本目的可藉由有關單相水凝黏合劑之如申請專利範圍

第 1 項之特徵，藉由有關混合物之如申請專利範圍第 6 項之特徵，有關製造方法之如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項之特徵及藉由有關建築材料之如申請專利範圍第 14 項之特徵達成。申請專利範圍之附屬項各自說明本發明之優異實施例。

【實施方式】

本發明水凝黏合劑為含鈣、矽、及氧之水凝活性矽酸鹽化合物。其它元素也可為黏合劑之組成分，根據其摻混之類別區分：鹼金屬特別為鈉；鹼土金屬特別為鎂，或其它二價陽離子特別為 Fe^{+II} 及錳；三價陽離子特別為 Al^{+III} 係以六價配位或更高配位與氧結合成為 $\text{M}[6]^{x+}$ ， $\text{M}[6]^{x+}$ 部分取代鈣。由氧所四面體配位的元素特別為磷、鋁或 Fe^{3+} 形成氧陰離子，且於四面體位置呈磷酸鹽、鋁酸鹽或鐵酸鹽結合成為 $\text{M}[4]^{y+}$ ，取代矽超過 45 原子百分比。恰類似鎂，兩性鋁適合用於兩種變化。指數 $x+$ 及 $y+$ 分別指相關陽離子之電荷。

本發明水凝黏合劑之立體化學係定義為 $\text{Ca}:\text{Si}$ 莫耳比為 0.2 至 1.5，特佳為 0.3 及高達 1.5 以下之範圍。組分氧及鈣及額外元素提供電荷平衡。於部分鈣原子或矽原子分別由取代基 $\text{M}[6]^{x+}\text{O}_{x/2}$ 及 $\text{M}[4]^{y+}\text{O}_{y/2}$ 置換之情況下，將指示改性莫耳比 $[\text{CaO} + (x/2) \cdot (\text{M}[6]^{x+}\text{O}_{x/2})] : [\text{SiO}_2 + \text{M}[4]^{y+}\text{O}_{y/2}]$ 替代簡單莫耳比 $\text{Ca}:\text{Si}$ ，其係與莫耳比 $(\text{CaO}) : (\text{SiO}_2)$ 相同。水含量低於 3.5% 重量比。

於 X 光繞射研究 (X 光粉末繞射術) 後，黏合劑轉成 X

光非晶形，亦即極為強力失序。

矽酸鹽離子包含氧四面體，中心由四面體配位矽所佔據。如此結構的矽酸鹽四面體彼此透過共用氧原子鏈接。矽原子可以較高比例藉鋁原子取代，及以較低比例經以硼、鎢、鈦、鐵、鉍或磷原子取代。於本發明水凝黏合劑中之矽酸鹽原子結構係以四面體之可變鍵聯為特徵。

使用 ^{29}Si 固態 NMR 光譜術研究顯示矽酸鹽結合度之寬廣分布：NMR 訊號出現經由 Q^1 、 Q^2 、 Q^3 至 Q^4 之 Q^0 典型化學移位（單元體矽酸鹽四面體）。指數指示經由共用氧而鏈接至該所觀察之四面體之四面體鄰接部分數目： Q^1 說明矽酸鹽二元體或具有 Q^2 鏈接之呈鏈狀排列的終端矽酸鹽四面體； Q^3 及 Q^4 係對應於有 3 個及 4 個矽酸鹽四面體作為鄰接部之矽酸鹽四面體。發現單相水凝黏合劑之分布寬度具有至少 Q^1 之平均結合度，不僅證實各類型結合度 Q^n 的出現，同時也證實個別結合度類別的高度失序。

矽原子可由其它網路形成元素原子所取代，特別為鋁、硼、鎢、磷、鐵、鉍或鈦。特別相關者為由鋁取代，達到 45 原子百分比矽由鋁取代之最大取代度。

鈣原子係以 Ca^{2+} 離子形式結合成為帶負電矽酸鹽單元之鍵結對存在。可由 Na、K、Li、Mg、Sr、Ba、Mn、Fe[+II] 或 Al[+III] 原子部分取代之。

如此，本發明係關於一種包含水凝活性矽酸鈣之單相水凝黏合劑。比較卜特蘭水泥，此種黏合劑分別含有較少量鈣及較少鈣取代元素，故莫耳比 $[\text{CaO} + (x/2)] \cdot$

$(M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ 為較低。此種水凝黏合劑係藉研磨而從起始物料製造，水凝黏合劑比較水凝熟料平均於較低溫製造，故可減少能量的耗用及二氧化碳的排放。

此外，本發明係關於一種包含一定比例之本發明單相水凝黏合劑之混合物。較佳該比例至少為 10% 重量比，特佳至少為 25% 重量比，更佳至少為 50% 重量比。

由卜特蘭水泥已知，凝固也稱作為硬化係經由混合水且視需要地可於水下進行。水合形成機械性質堅固的建築材料。本發明水凝黏合劑之水凝反應並未製造氫氧鈣石 $Ca(OH)_2$ ，任何時候絕對無法藉 X 光繞射檢測得。此外，凝固反應之進行比較卜特蘭水泥水合期間釋放的熱量較低。如同卜特蘭水泥之情況下已知，經由取代各種元素，改變加工（例如研磨）以及經由界面活性劑添加劑諸如有機添加劑，凝固速度可於寬廣範圍內調整。於數分鐘後或只於數日後，將達到最高水合熱。

於本發明水凝黏合劑凝固期間，反應成為矽酸鈣水合物 C-S-H 相。於此過程中，矽酸鹽組成單元之結合度於分子層面上改變，於巨觀層面上進行固化。依據起始物料之組成而定，水合產物視需要可圍繞住額外鹼金屬、鹼土金屬或其它元素，故生成具有 $Ca : Si$ 莫耳比及 $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ 之改性莫耳比小於 1.5 之矽酸鈣水合物。相反地，已凝固的卜特蘭水泥包含具有 $Ca : Si$ 莫耳比為 1.7 至 1.8 及額外含有氫氧鈣石 $Ca(OH)_2$ 之 C-S-H 凝膠（水泥凝膠）。

經由根據本發明之凝固反應所製造之建材由於不存在有氫氧鈣石，由於 $\text{Ca}:\text{Si}$ 莫耳比比由卜特蘭水泥所製造之水泥岩更低，且由於矽酸鹽組成單元之結合度較高，故經由根據本發明之凝固反應所製造之建築材料比卜特蘭水泥岩之化學性質更穩定。經 28 日後測得之抗壓強度超過 20 牛頓/平方毫米。此數值係於水泥之歐洲標準 EN 197 之該次冪幅度範圍內，指示有 3 類不同強度分別為 32.5、42.5 及 52.5 牛頓/平方毫米。

若本發明黏合劑含有低於 1% Na_2O ，則可與鹼敏感性添加劑諸如鹼耐久性較低的無機纖維或有機纖維反應成為本發明建築材料。

本發明單相水凝黏合劑或含有本發明單相水凝黏合劑之混合物之製造係經由共同研磨(反應研磨)具有單元體或二元體矽酸鹽組成單元之鈣、矽及氧之預產物(亦即矽酸鈣)與具有高度結合度之固體矽酸鹽原料諸如石英或石英砂。

於此種情況下，第一起始物料之特徵為呈單元體或二元體矽酸鹽單元存在之鈣、矽及氧等化學元素。

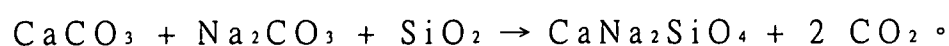
第二起始物料為以矽酸鹽四面體具有 Q^3 至 Q^4 之高結合度為特徵之矽酸鹽固體材料。此外，可添加小量水。

本發明單相水凝黏合劑係於起始物料於磨機中研磨時製造，較佳係於較高切變效應及加壓效應下例如於盤式振動磨機、球磨機或輥磨機內研磨時製造。兩種反應物形成具有平均結合度的新的材料。第二起始物料於共同研磨期間將解聚合。如此製造之單相黏合劑含有矽酸鹽組成單

元，其一方面係維持於可儲存條件下，另一方面係當黏合劑混合水時進行水凝反應結果導致凝固及固化。

大致上，第一起始物料係使用如下說明之多種方法之一製造：

-於高達 700°C 之溫度之加熱製造中，首先經由共同燒結鹼金屬化合物、鹼土金屬化合物及矽酸鹽製造鹼金屬/鹼土金屬矽酸鹽。由 CaCO_3 、 Na_2CO_3 及 SiO_2 製造 $\text{CaNa}_2\text{SiO}_4$ 將舉例說明：



-於 140°C 至 300°C 於加壓高壓鍋之水熱製造中，含鈣原料諸如 CaO 、 CaCO_3 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及含矽原料諸如石英、二氧化矽、雲母、長石、老舊混凝土、玻璃或爐渣於加壓高壓鍋內與水或水蒸氣直接反應。可添加草灰較佳為 NaOH 或 KOH 。草灰將 pH 調整至 11 至 13，提高反應速度且允許使用反應緩慢的矽化合物。其次，產物經加熱脫水。

石英、石英砂或其它原料、二次原料或合成產物係用作為二次起始物料(矽酸鹽載劑)。其實例有矽酸鹽玻璃、長石或爐渣。

此外，可共同形成兩種起始物料，或已經呈混合形式存在：

a) 原位形成：研磨期間只形成第一起始物料，然後與過量的或額外的高分子聚合物第二起始物料反應。

b) 混合的起始物料：兩種起始物料已經共同存在於混合物且直接反應研磨。

於另一個具體實施例中，經由使用高爐爐渣、飛灰、天然火山灰或習知(卜特蘭)水泥，可製造複合物黏合劑。若根據本發明製造之水泥反應極為快速(反應控制)或若起始物料混合物含有比需要量更多的鈣，則以後者特別令人感興趣。

由本發明水凝黏合劑所製造之水合產物含有具有 $\text{Ca}:\text{Si}$ 低莫耳比之矽酸鈣水合物，如此化學性質比卜特蘭水泥岩中的 C-S-H 凝膠更安定，原因在於會形成氫氧鈣石，且矽酸組成單元具有比卜特蘭水泥岩更高的結合度。此外，於黏合劑與砂漿或混凝土中集料的接觸點不存在有氣候敏感的氫氧鈣石，故於砂漿及混凝土的接合點不會形成脆弱的點。

若本發明黏合劑含有低於 1% Na_2O ，則藉此製造之黏合劑骨架對二次出現的鹼性二氧化矽反應較不敏感，故可使用鹼性敏感集料。

後文將參照實施例解說本發明之進一步細節。

起始物料為經過製造成細小晶粒、經洗滌且經煨燒之斜矽灰石 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 及石英。

至於替代之道，根據 DE 10 2005 037 771 A1 從 CaCO_3 與 SiO_2 呈 2:1 比例之混合物於 $1,250^\circ\text{C}$ 多次燒結且中間均化，或經由於 800°C 以水熱製法製造的 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 脫水，製造斜矽灰石。

隨後，於盤式振搖磨機內，斜矽灰石與石英以 1:1(各 1.1 克)之比例研磨 180 秒。除了改變晶粒大小外，研磨程

序特別造成起始物料間的反應結果導致水凝黏合劑。

起始物料之 BET 表面平均為斜矽灰石 0.5 平方米/克及石英為 2 平方米/克，研磨產物為 1.7 平方米/克。另外使用相等稱重部分及研磨時間研磨起始物料獲得平均比表面為 5.2 平方米/克。如此，共通研磨結果導致反應中形成本發明黏合劑，比表面縮小約 3 之因數。

於 IR 光譜中，觀察得之斜矽灰石於 844 厘米⁻¹之 Si-O 拉伸振盪及石英於 1078 厘米⁻¹之 (Si-O) 拉伸振盪由於研磨而強力降低。取而代之，出現具有重心於 936 厘米⁻¹及 1100 厘米⁻¹之寬帶；於 936 厘米⁻¹之帶證實形成些微聚合的矽酸鈣。

此項發現藉 ²⁹Si 固態 NMR 研究獲得證實。斜矽灰石只有 Q⁰ 矽酸鹽類別。於研磨後新出現 Q³ 及寬 Q² 信號。石英的 Q⁴ 信號及斜矽灰石之 Q⁰ 信號明顯降低。

X 光繞射結果也證實反應，單純顯示水凝黏合劑中於 25°C 至 35°C 2θ (Cu-Kα 輻射) 之範圍寬廣增加的背景。

水凝黏合劑之水合利用導熱率卡計追蹤。由於加濕熱，於呈比例混合水之後數秒出現最大量放熱。然後放熱幾乎完全平息，最後於約 25 分鐘後升高最低值至約 10 小時後升高至第二最高值。於其次 100 小時之過程，熱釋放緩慢平息。讓該反應比較卜特蘭水泥的反應組合較少放熱，但於數小時後已經達到顯著強度。於水對黏合劑之比為 0.3，以及經由添加 3 份砂至 1 份黏合劑，28 日後之抗壓強度達到 20 牛頓/平方毫米。

Q^2 NMR 信號主控已凝固的建築材料光譜，證實 C-S-H 相的出現。可辨識於粉末繞射圖中於 0.305 奈米及 0.28 奈米有明顯反射強度，以及 1.7 奈米至 1.15 奈米間產生寬反射。如此證實於凝固的建築材料中形成矽酸鈣水合物。反射位置顯示矽酸鈣水合物具有比由卜特蘭水泥所製成之 C-S-H 凝膠更低的 Ca:Si 莫耳比。

最後，C-S-H 相之 (Si-O) 拉伸振盪出現於 IR 光譜的 970 厘米⁻¹，亦即位移至較高波數，相當於較高結合度。此外，於 668 厘米⁻¹ 發現一個新帶。相當於 Si-O-Si 彎折振盪，進一步證實高度聚合的 C-S-H 相的出現。

【圖式簡單說明】

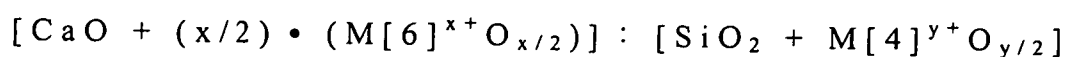
無。

【主要元件符號說明】

無。

十、申請專利範圍：

1. 一種於包含具有平均結合度至少為 Q^I 之矽酸鹽組成單元排列中含有矽、鈣及氧原子之單相非晶形水凝黏合劑，並無任何或部分的鈣原子係由與氧六重配位或更高配位之金屬原子 $M[6]^{x+}$ 所取代及 / 或並無或不超過 45 原子百分比之矽原子係由與氧四面體配位之金屬原子 $M[4]^{y+}$ 所取代，



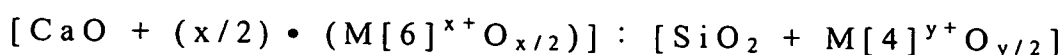
之莫耳比具有 0.2 至 1.5 之值，及該黏合劑含有低於 3.5% 重量比之水，

其中部分的鈣原子被取代時係由 Na、K、Li、Mg、Sr、Ba、Mn、Fe[+II] 或 Al[+III] 原子所取代；

其中不超過 45 原子百分比之矽原子係經 Al、Ge、B、P、Fe、Be 或 Ti 原子取代。

2. 如申請專利範圍第 1 項之單相非晶形水凝黏合劑，該 $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ 之莫耳比具有 0.3 至小於 1.5 之數值。

3. 如申請專利範圍第 1 項之單相非晶形水凝黏合劑，其於添加水後反應成為水合物，其中大於 50% 重量比水合物為具有莫耳比



小於 1.5 之矽酸鈣水合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之單相非晶形水凝黏合劑，其中

至少一部分之矽原子被 Al 原子取代，且其中至少一部分係不超過 45 原子百分比。

5. 一種混合物，其係含有如申請專利範圍第 1 項之單相非晶形水凝黏合劑。

6. 如申請專利範圍第 5 項之混合物，含有至少 10% 重量比之該單相非晶形水凝黏合劑。

7. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之單相非晶形水凝黏合劑之方法，係經由

- 反應研磨含有鈣、矽及氧原子呈具有 Q^0 至 Q^2 結合度之矽酸鹽組成單元形式存在之一第一起始物料與具有矽酸鹽組成單元之 Q^3 至 Q^4 結合度之呈固體矽酸鹽原料形式之一第二起始物料，以及

- 只要水含量為 3.5% 重量比或以上，乾燥該單相非晶形水凝黏合劑至低於 3.5% 重量比之水含量。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中使用石英或石英砂作為第二起始物料。

9. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該第一起始物料及該第二起始物料係共同存在於一種材料中。

10. 一種製造如申請專利範圍第 1 項之單相非晶形水凝黏合劑之方法，其係經由

- 反應研磨一種材料，該材料於反應研磨期間形成含有鈣、矽及氧原子呈具有 Q^0 至 Q^2 結合度之矽酸鹽組成單元形式存在之一第一起始物料，與具有矽酸鹽組成單元

之 Q^3 至 Q^4 結合度之呈固體矽酸鹽原料形式之一第二起始物料，以及

-只要水含量為 3.5%重量比或以上，乾燥該單相非晶形水凝黏合劑至低於 3.5%重量比之水含量。

11.一種製造如申請專利範圍第 5 項之混合物之方法，其係經由

-反應研磨原料，該原料除了如申請專利範圍第 7 項之第一起始物料外，或除了如申請專利範圍第 10 項之於反應研磨期間形成第一起始物料之物料外，或除了如申請專利範圍第 7 或 10 項之第二起始物料外，含有額外材料，以及

-只要該單相非晶形水凝黏合劑之水含量為 3.5%或以上，乾燥該混合物直至其中所含的單相非晶形水凝黏合劑具有低於 3.5%重量比之水含量。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中使用卜特蘭水泥熟料作為該第一起始物料。

13.一種建築材料，其係經由使用水凝固如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之單相非晶形水凝黏合劑，或如申請專利範圍第 5 或 6 項之混合物及隨後硬化而製造。

14.如申請專利範圍第 13 項之建築材料，其含有鹼性敏感添加劑。