

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号  
特許第6837996号  
(P6837996)

(45) 発行日 令和3年3月3日 (2021. 3. 3)

(24) 登録日 令和3年2月15日 (2021. 2. 15)

(51) Int. Cl. F I

CO4B 38/00 (2006.01)

CO4B 28/18 (2006.01)

CO4B 40/02 (2006.01)

CO4B 14/06 (2006.01)

CO4B 14/30 (2006.01)

CO4B 38/00 3 O 1 Z

CO4B 28/18

CO4B 40/02

CO4B 14/06

CO4B 14/30

請求項の数 16 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-558539 (P2017-558539)	(73) 特許権者	515252684
(86) (22) 出願日	平成28年5月17日 (2016. 5. 17)		ソリディア テクノロジーズ インコーポ
(65) 公表番号	特表2018-518439 (P2018-518439A)		レイテッド
(43) 公表日	平成30年7月12日 (2018. 7. 12)		SOLIDIA TECHNOLOGIE
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/032825		S, INC.
(87) 国際公開番号	W02016/187178		アメリカ合衆国 ニュージャージー州 O
(87) 国際公開日	平成28年11月24日 (2016. 11. 24)		8854 ビスカタウェイ コロニアル
審査請求日	令和1年5月8日 (2019. 5. 8)		ドライブ 11
(31) 優先権主張番号	14/715, 497	(73) 特許権者	390018717
(32) 優先日	平成27年5月18日 (2015. 5. 18)		旭化成建材株式会社
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番
			地
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】炭酸化ケイ酸カルシウムから製造される軽量複合材料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

それぞれが、ケイ酸カルシウムを含むコアと、コアを部分的または完全に取り囲みかつ  $\text{SiO}_2$  に富む第1層と、第1層を部分的または完全に取り囲み  $\text{CaCO}_3$  に富む第2層とを、含む複数の結合要素と、

0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1000  $\mu\text{m}$  の粒径を有する複数の充填剤粒子と、

複数の空隙とを、含む複合材料であって、

ここで、

複数の結合要素と複数の充填剤粒子が一緒になって結合マトリックスを形成し、マトリックス中に実質的に均一に分散され、一緒に結合され、

複数の空隙は、気泡形状のおよび／または相互接続されたチャネルであり、

複数の空隙中の半径 0.004  $\mu\text{m}$  ~ 10.0  $\mu\text{m}$  の細孔の体積は、0.30 ml / g 複合材料以下であり、

下記の式 (1) :

推定圧縮強度 (絶対乾燥密度 = 0.50) = 圧縮強度  $\times$  (0.50  $\div$  絶対乾燥密度)<sup>2</sup>

{ 式中、圧縮強度の単位は、N / mm<sup>2</sup> であり、絶対乾燥密度の単位は、g / cm<sup>3</sup> である。 }

で表される推定圧縮強度が 2.0 N / mm<sup>2</sup> 以上であり、かつ、

以下の式 :

$$\text{炭酸化度}(\%) = (v/V) \times 100$$

{式中、 $v(\text{ml})$ は、複合材料を105で24時間乾燥した後、すりつぶし、100～500mgを試料として精密に測定した後、これを5N塩酸に溶解し、生成される二酸化炭素ガスの量を測定し、これを試料1gに変換することにより得られる、複合材料中に二酸化炭素と実際に反応し、複合材料中に存在する炭酸カルシウムと等モル量の $\text{CO}_2$ ガス量であり、そして $V$ は、以下の式：

$$V(\text{ml}) = \text{CaO含有量(重量\%)} \times 22400 / (100 \times 56)$$

で計算される、ガラスビーズ法による蛍光X線分析により測定される複合材料中のCaO含有量と等モル量の $\text{CO}_2$ ガス量である。}

で表される炭酸化度が67.2%以上である、上記複合材料。

10

#### 【請求項2】

前記複合材料中の半径0.004 $\mu\text{m}$ ～10.0 $\mu\text{m}$ の細孔の体積が0.24ml/g複合材料以下であり、推定圧縮強度が2.5N/mm<sup>2</sup>以上である、請求項1に記載の複合材料。

#### 【請求項3】

前記複合材料中の半径0.004 $\mu\text{m}$ ～10.0 $\mu\text{m}$ の細孔の体積が0.19ml/g複合材料以下であり、推定圧縮強度が3.7N/mm<sup>2</sup>以上である、請求項1又は2に記載の複合材料。

#### 【請求項4】

前記複合材料中の半径0.004 $\mu\text{m}$ ～10.0 $\mu\text{m}$ の細孔の体積が0.17ml/g複合材料以下であり、推定圧縮強度が4.5N/mm<sup>2</sup>以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の複合材料。

20

#### 【請求項5】

前記複合材料中の半径0.004 $\mu\text{m}$ ～10.0 $\mu\text{m}$ の細孔の体積が0.15ml/g複合材料以下であり、推定圧縮強度が5.0N/mm<sup>2</sup>以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の複合材料。

#### 【請求項6】

以下の工程：

湿潤混合物を形成する工程であって、前記湿潤混合物は、水と、0.1 $\mu\text{m}$ ～1000 $\mu\text{m}$ の粒径を有するCaOまたはSiを含む充填剤粒子と、粉碎されたケイ酸カルシウム粒子と、気泡剤とを含み、該湿潤混合物の水/固形分比(W/S)が0.45以下である工程と；

30

前記湿潤混合物を型に流し入れる工程と；

気泡剤により水素ガスを発生させ、こうして湿潤混合物の体積膨張を引き起こす工程と；

得られた膨張混合物を、型から取り出して移動させることができる十分な硬さまで予備硬化させる工程と；

得られた予備硬化した膨張混合物を所望の製品形状に切断する工程と；

切断した膨張混合物を、制御された水熱液相焼結(HLP S)プロセスによって、常圧、温度60以上、相対湿度65%以上、 $\text{CO}_2$ ガス濃度95%の雰囲気中で6時間～60時間、該膨潤混合物に $\text{CO}_2$ ガスを連続的に供給して、粉碎されたケイ酸カルシウムと $\text{CO}_2$ を炭酸化度が67.2%以上になるまで反応させることにより、硬化させる炭酸化工程とを、

40

含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の複合材料の製造方法。

#### 【請求項7】

前記炭酸化工程における温度が80以上である、請求項6に記載の方法。

#### 【請求項8】

前記炭酸化工程における相対湿度が95%以上である、請求項6又は7に記載の方法。

#### 【請求項9】

前記炭酸化工程における時間が40時間以上である、請求項6～8のいずれか1項に記

50

載の方法。

【請求項 10】

前記複数の結合要素が、天然供給源および合成供給源からなる群から選択される粉砕されたケイ酸カルシウムから化学的に変換される、請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記粉砕されたケイ酸カルシウム粒子が、CS (ウォラストナイトまたはシュードウォラストナイト)、C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (ランキナイト)、C<sub>2</sub>S (ベライト、ラルナイト、ブリジガイド)、および非晶質ケイ酸カルシウム相からなる群から選択されるケイ酸カルシウム相の内の 1 つ以上を含み、その各々の材料が、任意選択的に 1 つ以上の金属イオンまたは酸化物、またはそれらの混合物を含む、請求項 10 に記載の方法。

10

【請求項 12】

前記充填剤粒子が CaO に富む材料である、請求項 6 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記充填剤粒子が、石灰および石英からなる群から選択される、請求項 6 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記充填剤粒子が、産業廃棄物、石灰、スラグ、およびシリカフェームからなる群から選択される、請求項 6 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 15】

前記複数の空隙が、気泡剤をアルカリ性環境下で反応させることによって生成される水素ガスにより形成される、請求項 6 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

前記気泡剤が、アルミニウム、鉄、炭酸カルシウム、およびそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも 1 つを含む粉末である、請求項 6 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

(優先権の主張および関連特許出願)

本出願は 2015 年 5 月 18 日出願の米国特許出願第 14 / 715,497 号の優先権を主張し、その全内容は参照のためその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

(発明の技術分野)

本発明は、一般的に複合材料とその製造方法に関する。より具体的には本発明は、炭酸化ケイ酸カルシウム組成物から製造された新規な軽量気泡複合材料、ならびにその配合物、製造方法、および使用に関する。軽量気泡複合材料は、炭酸化ケイ酸カルシウム組成物の硬化生成物としての炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) およびシリカ (SiO<sub>2</sub>) を含む。

【背景技術】

40

【0003】

一般に、オートクレーブ気泡コンクリート (「普通 AAC」) は、軽量プレキャストコンクリートの一例であり、これは、セメントおよび石灰 (CaO) の石灰質材料、シリカ (SiO<sub>2</sub>)、ケイ砂 (SiO<sub>2</sub>) などのシリカ質材料、石膏 (CaSO<sub>4</sub>・i) などの他の材料、フライアッシュなどの製造で産生されるリサイクル材料などの原料、金属アルミニウムや他の気泡剤、気泡を安定化するための界面活性剤、および他の充填剤を使用して、高温および高圧 (例えば 190、12 気圧) 下で 6 ~ 8 時間硬化させて製造される。気泡剤はマトリックス中に空隙を形成させ、こうして材料の空隙率を上昇させる。これにより体積が増加させ、こうして材料の密度が低下する。

【0004】

50

普通AAC製品は、従来のコンクリートに対して、良好な強度対重量比、耐火性、耐腐食性、シロアリおよびカビに対する耐性、並びに良好な断熱性と消音特性を含む多数の利点を提供する。普通AAC製品は、その軽量製と高い寸法精度のために、最小の廃棄物量で組み立てることができるため、建設や組立時に追加の設備が不要になる。これらは耐久性が高く、必要なメンテナンスは最小限である。普通AACの軽量化はまた、輸送費の削減にも役立つ。普通AACの圧縮強度はその総空隙体積に依存するが、市販の普通AACは、 $0.50\text{ g/cm}^3$ の絶対乾燥密度で約 $5\text{ N/mm}^2$ を達成する。これらの特性は、建築材料の強度要件を十分に満たしている。

#### 【0005】

これらの全体的な利点にもかかわらず、普通AACは、一般に多くの欠点を有する方法によって製造されている。普通AACの製造法には、特殊な設備、大きなエネルギー消費、過度の二酸化炭素排出があり、好ましくないカーボンフットプリント(carbon footprint)をもたらす。普通AACは、典型的には $150 \sim 190$ の範囲の温度および $0.8\text{ MPa} \sim 1.2\text{ MPa}$ の範囲の圧力でオートクレーブ中で硬化される。これらの条件は、普通AACにおける主要な結合要素である安定した形のトバモライト(tobermorite)の生成をもたらす。さらにこれらは、高い仕上げコストのために比較的高価であり、リサイクルも困難である。

#### 【0006】

普通AACパネルは、壁、部屋の仕切り、および床を作るための建築材料として、内部に埋め込まれた補強構造(例えば鉄棒)または非補強構造のいずれかを使用する。このような普通AACはまた、多量の水分を同時に保持することができる多数の細孔および気泡からなる。この水は、普通AACが従来の使用環境にある場合でも存在することがわかっている。普通AACは内部に多数の気泡を有しているため、大気中の二酸化炭素は時間の経過と共に普通AACの内部に浸透することができる。浸透した二酸化炭素は、種々の成分に由来するカルシウムも存在するそのような水に溶解することができる。

#### 【0007】

さらに、普通AAC中に存在する水は、カルシウムと二酸化炭素との反応を助け、炭酸カルシウムを沈殿物として生成する。これは一般に「炭酸化」と呼ばれる。通常、この炭酸化現象は従来のコンクリート材料で起きる。炭酸化の結果、コンクリート構造は緻密になり、その強度が上昇し、水分吸着量は低下する。同時に他の現象、例えば構造物(マトリックス)の収縮、微小亀裂の形成、中和に伴う鉄補強材の錆による強度の低下などが起きる。同様の現象が普通AACでも起きる可能性がある。普通AACでは、このような炭酸化が長時間にわたって過度に進行すると、上述のマトリックスの収縮は、従来のコンクリート材料の場合と同様に炭酸化に伴う問題を引き起こす可能性がある。

#### 【0008】

炭酸化を抑制するために、高温高压下での水蒸気硬化(オートクレーブ)による普通AACの製造において水熱反応を利用して、十分量の鉱物結晶であるトバモライトを生成させ、こうして炭酸化の速度を低下させ、炭酸化(これは、通常の使用環境下で長期間にわたって起きる)が引き起こす問題を抑制する。

#### 【0009】

例えば特開平5-310480号公報は、普通AACを、気泡が連結されて表面から内部に向かって無数の細孔が形成され、表面から容易に水が吸収される構造として記載している。吸収された水は溶解した二酸化炭素ガスを含むため、これが、普通AAC中のトバモライト結晶およびCSHゲルと反応して炭酸カルシウムを形成し、いわゆる炭酸化現象を引き起こす。特開平5-310480号公報はまた、かご状鉄補強材または鋼鉄網または他の補強材を含む普通AACパネルを製造する一般的な方法を記載している。普通AACの場合に鉄補強材やその他の補強材を使用すると、中心部に水を吸収する傾向があり、防錆が必要である。

#### 【0010】

上記の方法は、通常の使用環境下で普通AACを使用するとき、炭酸化率を低下させる

10

20

30

40

50

ために適用することができるが、普通AACの製造時のトバモライトの生成量が少ない場合や、または普通AACが通常の使用環境とは異なる環境で使用されるとき、空気中の二酸化炭素の濃度が高い場合がある。このような状況では、これらの方法を使用しても、過度の炭酸化が依然として深刻な問題になる可能性がある。従って、普通AACの場合には、過剰な炭酸化率によって起こりうる問題を緩和する必要がある。

#### 【0011】

近年、コンクリートや普通AACにおける炭酸化などの問題を原理的に回避するために、国際公開第2012/122031A号は、従来のセメント、コンクリート、または $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ などの他のセラミック材料または他の弱水和ポルトランドセメントの代わりに、改良された結合マトリックスを開示している。このような結合マトリックスの結合要素は、例えばケイ酸カルシウム( $\text{CaSiO}_3$ )を含む前駆体粒子からなる。この前駆体粒子は、水に溶解した二酸化炭素と反応することができる。カルシウム陽イオンはケイ酸カルシウム粒子から浸出され、ケイ酸カルシウム粒子コアの周辺部分をカルシウム欠乏に変換する。カルシウム陽イオンがコアの周辺部分から浸出し続けると、周辺部分の構造が最終的に不安定になって破壊され、こうしてコアのカルシウム欠乏周辺部分が主としてシリカに富む第1層に変換される。その一方で、主に炭酸カルシウムの第2層が水から沈殿する。複合粒子の場合、これらの層の形成は均一ではない。

10

#### 【0012】

具体的には、第1層および第2層は、 $\text{H}_2\text{O} + \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ の反応によって、前駆体粒子から形成される。すなわち、二酸化炭素はシリカ前駆体コアのCa陽イオンと選択的に反応し、こうして、前駆体コアの周辺部分が、シリカに富む第1層と炭酸カルシウムに富む第2層に変換される。コア上の第1層および第2層の存在は、ケイ酸カルシウム粒子と二酸化炭素とのさらなる反応に対する障壁として作用する。その結果、コア、第1層、および第2層を含む結合要素が形成される。

20

#### 【0013】

より具体的には、国際公開第2012/122031A号に記載されている結合要素は、製造時に既に十分に炭酸化されているため、少なくとも先行技術のコンクリートおよび普通AACにおける時間の経過とともに生じる炭酸化の問題は回避される。この結合要素は、ガス支援水熱液相焼結法によって形成することができる。このような方法では、複数の前駆体粒子を含む多孔質固体が、溶媒に曝され、多孔質固体の細孔を部分的に飽和させ、すなわち細孔の体積が部分的に水で満たされる。二酸化炭素の反応物を含むガスは、多孔質固体の部分的に飽和した細孔に導入され、そこで溶媒は反応物を溶解する。溶解した反応物は、反応のために溶媒から枯渇するが、反応物を含むガスは、部分的に飽和した細孔に導入され続け、追加の反応物を溶媒に供給する。

30

#### 【0014】

反応物質と前駆体粒子の少なくとも第1の化学元素との間の反応が進むにつれて、前駆体粒子の周辺部分が第1層および第2層に変換される。コアの周囲に第1層が存在すると、反応物質と前駆体粒子の少なくとも第1の化学元素とを分離することによって最終的にさらなる反応が妨げられ、こうして反応が効果的に停止し、前駆体粒子の未反応中心としてのコアと、コアの周囲の第1層と、第1層の上の第2層とを有する結合要素が残る。この変換の結果、コアは前駆体粒子に類似した形状を有するが、より小さいサイズを有する。第1層および第2層は、コアを部分的または完全に覆い、均一または不均一な厚さを有し、これは、変形プロセス中に前駆体粒子を取り囲んだ細孔のサイズおよび形状に応じて多孔質構造の形成を可能にする。得られる結合要素は、コア、第1層、および第2層を含み、一般に前駆体粒子よりもサイズが大きく、多孔質固体の周囲の多孔質領域を充填し、場合によっては多孔質固体中の隣接材料と結合する。その結果、形成され得る製品のネット形状は、元の形状とほぼ同じサイズおよび形状を有するが、多孔質の固体よりも高い密度を有する。

40

#### 【0015】

50

さらに、国際公開第2014/165252A号は、炭酸化可能なケイ酸カルシウム組成物を用いた気泡複合材料によって構成された炭酸化硬化材料と、その製造方法を開示している。上記したように普通AACは、製造時にオートクレーブによる水熱反応を利用してトバモライト結晶を生成させて硬化させた後、温度および圧力を下げて常温および常圧にする。次に材料をオートクレーブから取り出し、製品の仕様に従って表面および端部を処理した後、実用に供する。

#### 【0016】

炭酸化可能なケイ酸カルシウム組成物（「炭酸化硬化ACC」）を用いて気泡複合材料を製造するプロセスでは、炭酸化は、カルシウムと二酸化炭素が反応したときに起きる。AACを製造するための従来のポルトランドセメントを置換するこの新規な方法は、エネルギー要求量およびCO<sub>2</sub>排出量を大幅に削減することができる。開示された炭酸化可能なケイ酸カルシウム組成物は、融通のきく設備および製造要件を有する大規模生産に適したプロセスによって、広く入手可能な低コスト原材料から製造される。このユニークなアプローチには、CO<sub>2</sub>を永続的かつ安全に隔離するための驚くべき能力も伴う。改良されたエネルギー消費およびより望ましい炭素フットプリントを介して、建設、舗装、および造園からインフラストラクチャおよび輸送に至るまで、幅広い用途が、本発明の恩恵を受けることができる。

#### 【0017】

従って、炭酸化可能なケイ酸カルシウム組成物から製造された気泡複合材料では、普通AACにおける高温高压の雰囲気は不要であり、オートクレーブは不要となる。これは、硬化時の温度を大幅に低下させることを可能にする。すなわち炭酸化可能なケイ酸カルシウム組成物を用いた気泡複合材料では、硬化自体に炭酸化が利用されるため、製造後の炭酸化を大幅に低減することができ、炭酸化過剰による普通AACの場合の問題の発生を根本的に排除することができる。

#### 【0018】

国際公開第2014/165252A号は、ケイ酸カルシウム組成物から製造された気泡複合材料を記載しており、ここで、気泡形状のおよび/または相互接続されたチャネルを含む複数の空隙は、複合材料の50体積%～80体積%を占め、約300kg/m<sup>3</sup>～1500kg/m<sup>3</sup>の密度を有し、約2.0MPa～約8.5MPa(N/mm<sup>2</sup>)の圧縮強度を示し、そして約0.4MPa～約1.7MPaの曲げ強度を示す。

#### 【0019】

しかし気泡複合材料の圧縮強度は密度に依存し、さらに密度は空隙体積に依存する。空隙体積は、より詳細には気泡体積と細孔体積とに分けることができる。気泡体積は、金属アルミニウム（アルミニウム粉末）などの発泡剤（気泡剤）の添加量に依存する。この発泡剤の添加量を変更することにより、気泡体積を容易に制御することができる。一方細孔体積は、原料の混合時に存在する水分量（水/固形分(W/S)比）と硬化時の炭酸化の進行度によって制御することができる。すなわち、原理的に、これらの要因を変更して密度-強度特性を制御することができる。しかし文献は、特定の空隙体積及び特定の密度でどのような種類の圧縮強度が達成されるかを具体的に開示または教示しておらず、まして、空隙体積、より詳細には気泡体積および細孔体積を開示も、教示も、および示唆もしていない。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0020】

ケイ酸カルシウム組成物から調製される気泡複合材料は、普通AACと比較していくつかの利点を有する。しかし市販の普通AACは、絶対乾燥密度0.50g/cm<sup>3</sup>で約5N/mm<sup>2</sup>の高い圧縮強度を実現し、建築材料としての強度要件を十分に満足するものの、依然として現在の技術水準の普通AACと比較した時、同じ量の気泡で普通AACと同様の圧縮強度を達成する気泡複合材料を、ケイ酸カルシウム組成物から製造することが課題である。このような状況下で、本発明の技術的課題は、実質的に同じ密度で普通AAC

と同等の圧縮強度を有する、ケイ酸カルシウム組成物から調製される気泡複合材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明者らは、この問題を解決するために鋭意検討した結果、 $0.004\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ の半径を有する細孔の大部分が、炭酸化前に水で飽和していることを見出した。炭酸化可能なケイ酸カルシウム組成物が炭酸化されると、これらの細孔は炭酸カルシウムの沈殿によって効果的に充填される。気泡体積中の半径 $10.0\mu\text{m}$ 以上の細孔は、炭酸化前に水によって飽和されていないため、これらの気泡では、吸着した水層の内部にのみ炭酸カルシウムが析出する。気泡体積はまた、発泡剤（気泡剤）、例えば金属アルミニウム  
10  
の用量によって容易に制御することができる。気泡の体積の制御に加えて、気泡を支持する固体部分（以下「結合マトリックス」または単に「マトリックス」とも呼ばれる）の緻密化を制御することは非常に重要である。細孔体積の効果的な制御は、圧縮強度に大きく影響する。従って、炭酸化硬化AACでは、同じ絶対乾燥密度で普通AACと同じ圧縮強度を達成するために、圧縮強度の低下や細孔体積の減少を防止しながら気泡体積を増加させることが課題である（言い換えれば、気泡を支持する固体部分を緻密にするために炭酸化を上昇させること）。本発明者らは、この発見に基づいて本発明を完成した。すなわち、本発明は以下に概説される通りである。

【0022】

ある態様において本発明は一般的に複合材料に関し、前記複合材料は、複数の結合要素  
20  
であって、その各々が、ケイ酸カルシウムを含むコアと、コアを部分的または完全に取り囲みかつ $\text{SiO}_2$ に富む第1層と、第1層を部分的にまたは完全に取り囲み $\text{CaCO}_3$ に富む第2層とを含む結合要素と； $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ の粒径を有する複数の充填剤粒子と；複数の空隙とを、含む。前記複合材料中では、複数の結合要素と複数の充填剤粒子は一緒になって結合マトリックスを形成し、マトリックス中に実質的に均一に分散され、一緒に結合される。複数の空隙は、気泡形状のおよび／または相互接続されたチャネルであり、複数の空隙中の半径 $0.004\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ の細孔の体積は、 $0.30\text{ml/g}$ 複合材料以下であり、下記の式（1）：

推定圧縮強度（絶対乾燥密度 =  $0.50$ ） = 圧縮強度  $\times (0.50 \div \text{絶対乾燥密度})^2$   
で表される推定圧縮強度は、 $2.0\text{N/mm}^2$ 以上である。  
30

【0023】

特定の実施態様において、複合材料中の半径 $0.004\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ の細孔の体積は $0.24\text{ml/g}$ 複合材料以下であり、推定圧縮強度は $2.5\text{N/mm}^2$ 以上である。

【0024】

特定の実施態様において、複合材料中の半径 $0.004\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ の細孔の体積は、 $0.19\text{ml/g}$ 複合材料以下であり、推定圧縮強度は $3.7\text{N/mm}^2$ 以上である。

【0025】

特定の実施態様において、複合材料中の半径 $0.004\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ の細孔の体積は $0.17\text{ml/g}$ 複合材料以下であり、推定圧縮強度は $4.5\text{N/mm}^2$ 以上である。  
40

【0026】

特定の実施態様において、複合材料中の半径 $0.004\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ の細孔の体積は、 $0.15\text{ml/g}$ 複合材料以下であり、推定圧縮強度は $5.0\text{N/mm}^2$ 以上である。

【0027】

特定の実施態様において、複数の結合要素は、粉碎されたケイ酸カルシウムから化学的に変換される。特定の実施態様において、粉碎されたケイ酸カルシウムは、CS（ウォラストナイト（wollastonite）またはシュードウォラストナイト）と、 $\text{C}_3\text{S}_2$ （ランキナ  
50

イト (rankinite) ) と、 $C_2S$  (ベライト (belite) ) と、ラルナイト (larnite) と、ブリジガイド (bredigite) ) と、非晶質ケイ酸カルシウム相と、から選択されるケイ酸カルシウム相の群の 1 つ以上を含み。その各々の材料は任意選択的に 1 つ以上の金属イオンまたは酸化物、またはそれらの混合物を含む。

【0028】

特定の実施態様において、複数の結合要素は、粉碎されたウォラストナイトまたはケイ酸カルシウムを含む複合セメント粒子と  $CO_2$  とを、制御された水熱液相焼結 (H L P S) プロセスによって反応させることによって、粉碎ウォラストナイトまたはケイ酸カルシウムを含む複合セメント粒子から化学的に変換される。

【0029】

特定の実施態様において、充填剤粒子は  $CaO$  に富む材料である。特定の実施態様において、充填剤粒子は石灰および石英からなる群から選択される。特定の実施態様において、充填剤粒子は、産業廃棄物、石灰、異なるタイプのフライアッシュ、スラグ、およびシリカフュームからなる群から選択される。

【0030】

特定の実施態様において、複数の空隙は、アルカリ雰囲気中で気泡剤を反応させることによって生成される水素ガスによって形成される。

【0031】

特定の実施態様において、気泡剤は、アルミニウム、鉄、炭酸カルシウム、およびそれらの混合物の少なくとも 1 つを含む粉末である。

【0032】

別の態様において本発明は、一般的に複合材料の製造方法に関する。この方法は、湿潤混合物を形成する工程であって、前記湿潤混合物は、水と、 $0.1\mu m \sim 1000\mu m$  の粒径を有する  $CaO$  または  $Si$  を含む充填剤粒子と、粉碎されたケイ酸カルシウム粒子と、気泡剤とを含み、水 / 固形分比 (W / S) が 0.45 以下である工程と；

前記湿潤混合物を型に流し入れる工程と；

気泡剤により水素ガスを発生させ、こうして湿潤混合物の体積膨張を引き起こす工程と；

得られた膨張混合物を、型から取り出して移動させることができる十分な硬さまで予備硬化させる工程と；

得られた予備硬化した膨張混合物を所望の製品形状に切断する工程と；

切断した膨張混合物を、常圧、温度 60 以上、相対湿度 65 % 以上、 $CO_2$  ガス濃度 95 % の雰囲気中で 6 時間 ~ 60 時間硬化させる工程とを、含む。

【0033】

本方法の特定の実施態様において、粉碎されたケイ酸カルシウム粒子は、 $CS$  (ウォラストナイトまたはシュードウォラストナイト)、 $C_3S_2$  (ランキナイト)、 $C_2S$  (ベライト、ラルナイト、ブリジガイド)、非晶質ケイ酸カルシウム相から選択されるケイ酸カルシウム相の群の 1 つ以上を含み、その材料の各々は、任意選択的に 1 つ以上の金属イオンまたは酸化物、またはそれらの混合物を含む。特定の実施態様において、炭酸化工程における温度は 80 以上である。特定の実施態様において、炭酸化工程における相対湿度は 95 % 以上である。

【0034】

特定の実施態様において、炭酸化工程における時間は、40 時間以上である。

【0035】

本発明の複合材料は、炭酸化硬化された AAC であり、これは、普通 AAC と実質的に同等の圧縮強度を有し、普通 AAC における炭酸化に関連する問題を回避しながら、普通 AAC の強度と実質的に同等の強度を実現している。従って、炭酸化硬化された AAC は、建築材料として好適に使用することができる。さらに、本発明の複合材料の製造工程では、大量のエネルギー消費、二酸化炭素の過剰排出、および望ましくないカーボンフットプリントを抑制することができる。

10

20

30

40

50



## 【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】3つの例示的なコア形態を含む例示的な実施態様による結合要素の断面の概略図である：(a)繊維状、(b)楕円状、および(c)等軸。

【0037】

【図2-1】図2(a)は、希薄結合マトリックス中の1D配向繊維形状結合要素（結合要素は接触していない）を示し、図2(b)は、希薄結合マトリックス中の2D配向平板状結合要素（結合要素は接触していない）を示し、図2(c)は、希薄結合マトリックス中の3D配向平板状結合要素（結合要素は接触していない）を示し、図2(d)は、希薄結合マトリックス中のランダム配向平板状結合要素（結合要素は接触していない）を示す。

10

【0038】

【図2-2】図2(e)は、マトリックスが3D配向している結合要素の濃縮結合マトリックス（浸透ネットワークを確立するのに十分な体積分率を有する）を示し、図2(f)は、ポリマー、金属、無機粒子、骨材などの充填剤成分が含まれていてもよい、ランダム配向結合要素の濃縮結合マトリックス（浸透ネットワークを確立するのに十分な体積割合を有する）を示す。

【0039】

【図3】普通AACと炭酸化硬化AACの絶対乾燥密度と圧縮強度との関係を示すグラフである。

20

【0040】

【図4】 $W/S = 0.45$ での炭酸化硬化AACの炭酸化工程前後の細孔分布の変化を示すグラフである。

【0041】

【図5】 $W/S = 0.40$ での炭酸化硬化AACの炭酸化前後の細孔分布の変化を示すグラフである。

【0042】

【図6】 $W/S = 0.35$ での炭酸化硬化AACの炭酸化の細孔分布の変化を示すグラフである。

【0043】

30

【図7】炭酸化硬化されたAACの炭酸化度と半径 $0.004\mu m \sim 10.0\mu m$ の多孔質領域の複合材料1g当たりの体積との関係を示すグラフである。

【0044】

【図8】半径 $0.004\mu m \sim 10.0\mu m$ の多孔質領域の複合材料1g当たりの体積（細孔体積）と、密度0.50での推定圧縮強度との関係を示すグラフである。

【0045】

【図9】合成ウォラストナイト（SC-L（登録商標））およびNYAD400（登録商標）（天然ウォラストナイト）の粒径分布の一例を示すグラフである。

【0046】

【図10】石灰と石膏の粒径分布の一例を示すグラフである。

40

【0047】

【図11】金属アルミニウム（Yamato #87）の粒径分布の一例を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0048】

（発明の詳細な説明）

本発明は、実質的に同じ密度で普通AACと同等の圧縮強度を有する、炭酸化可能なケイ酸カルシウム組成物から製造された気泡複合材料を提供する。

【0049】

ここで、本発明の例示的な実施態様について詳細に説明する。

【0050】

50

ある態様において、本発明の複合材料は、

複数の結合要素であって、各々が、ケイ酸カルシウムを含むコアと、コアを部分的または完全に取り囲みかつ  $\text{SiO}_2$  に富む第1層と、第1層を部分的にまたは完全に取り囲み  $\text{CaCO}_3$  に富む第2層とを含み、ある場合には層は区別できない、結合要素と；

0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1000  $\mu\text{m}$  の粒径を有する複数の充填剤粒子と、

複数の空隙とを、含む複合材料であって、

ここで、

複数の結合要素と複数の充填剤粒子は一緒になって結合マトリックスを形成し、マトリックス内に実質的に均一に分散され、一緒に結合され、

複数の空隙は気泡形状のおよび/または相互接続されたチャネルであり、複数の空隙中の半径 0.004 ~ 10.0  $\mu\text{m}$  (例えば、0.004  $\mu\text{m}$  ~ 5.0  $\mu\text{m}$ 、0.004  $\mu\text{m}$  ~ 1.0  $\mu\text{m}$ 、0.004  $\mu\text{m}$  ~ 0.5  $\mu\text{m}$ 、0.004  $\mu\text{m}$  ~ 0.1  $\mu\text{m}$ 、0.004  $\mu\text{m}$  ~ 0.05  $\mu\text{m}$ 、0.004  $\mu\text{m}$  ~ 0.01  $\mu\text{m}$ 、0.01  $\mu\text{m}$  ~ 10.0  $\mu\text{m}$ 、0.05  $\mu\text{m}$  ~ 10.0  $\mu\text{m}$ 、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 10.0  $\mu\text{m}$ 、0.5  $\mu\text{m}$  ~ 10.0  $\mu\text{m}$ 、1.0  $\mu\text{m}$  ~ 10.0  $\mu\text{m}$ ) を有する細孔体積は、複合材料 1 g 当たり 0.30 ml 以下 (例えば、複合材料 1 g 当たり 0.24 ml 以下、複合材料 1 g 当たり 0.19 ml 以下、複合材料 1 g 当たり 0.17 ml 以下、複合材料 1 g 当たり 0.15 ml 以下) であり、以下の式 (1)：

推定圧縮強度 (絶対乾燥密度 = 0.50) = 圧縮強度  $\times$  (0.50  $\div$  絶対乾燥密度)<sup>2</sup> で表される推定圧縮強度は、2.0 N/mm<sup>2</sup> 以上 (例えば、2.5 N/mm<sup>2</sup> 以上、3.7 N/mm<sup>2</sup> 以上、4.5 N/mm<sup>2</sup> 以上、5.0 N/mm<sup>2</sup> 以上) である。

【0051】

別の態様において、本発明は複合材料の製造方法を提供する。この方法は、

湿潤混合物を生成する工程であって、前記湿潤混合物は、水と、0.1  $\mu\text{m}$  100 ~ 1000  $\mu\text{m}$  (例えば、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 500  $\mu\text{m}$ 、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$ 、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 50  $\mu\text{m}$ 、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$ 、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 5  $\mu\text{m}$ 、0.1  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\mu\text{m}$ 、0.5  $\mu\text{m}$  ~ 1000  $\mu\text{m}$ 、1  $\mu\text{m}$  ~ 1000  $\mu\text{m}$ 、5  $\mu\text{m}$  ~ 1000  $\mu\text{m}$ 、10  $\mu\text{m}$  ~ 1000  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$  ~ 1000  $\mu\text{m}$ 、100  $\mu\text{m}$  ~ 1000  $\mu\text{m}$ ) の粒径を有する  $\text{CaO}$  または  $\text{Si}$  を含む充填剤粒子と、粉碎されたケイ酸カルシウム粒子と、気泡剤とを含み、水/固形分比 (W/S) が 0.45 以下 (例えば、0.4、0.35、0.3、0.25) である上記工程と；

前記湿潤混合物を鋳型に流し込む工程と；

気泡剤によって水素ガスを発生させ、こうして湿潤混合物の体積膨張を引き起こす工程と；

得られた膨張混合物を、型から取り出して移動させることができる十分な硬さまで予備硬化させる工程と；

得られた予備硬化された膨張混合物を所望の製品形状に切断する工程と；および

得られた膨張混合物を、常圧、温度 60 以上、相対湿度 65 % 以上 (例えば、70 % 以上、75 % 以上、80 % 以上、85 % 以上、90 % 以上、95 % 以上)、および  $\text{CO}_2$  ガス濃度 95 % の雰囲気中で 6 時間 ~ 60 時間 (例えば、10 時間、15 時間、20 時間、30 時間、40 時間、50 時間) 硬化させる工程とを、含む。

【0052】

任意の適切なケイ酸カルシウムは、結合要素の前駆物質として使用することができる。ケイ酸カルシウム組成物は、様々なケイ酸カルシウムを含むことができる。組成物中の元素  $\text{Ca}$  と元素  $\text{Si}$  のモル比は、約 0.8 ~ 約 1.2 である。組成物は、 $\text{CS}$  (ウォラストナイトまたはシュードウォラストナイト)、 $\text{C}_3\text{S}_2$  (ランキナイト)、および  $\text{C}_2\text{S}$  (ベライトまたはラルナイトまたはブリジガイド) の一つ以上から選択される、別個の結晶性ケイ酸カルシウム相の、全相の約 30 質量 % 以上の、混合物を含む。ケイ酸カルシウム組成物は、全酸化物質質量の約 30 % 以下の  $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、および  $\text{Mg}$  の金属酸化物を有し、約 30 ~ 約 90 の温度で  $\text{CO}_2$  により炭酸化して、質量増加が約 10 % 以上である  $\text{C}$

$\text{CaCO}_3$ を生成するのに適していることを特徴とする。

【0053】

ケイ酸カルシウム組成物は、上記の結晶相に加えて非晶質（非結晶性）ケイ酸カルシウム相を含むことができる。非晶質相はさらに、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$ イオン、および原料中に存在する他の不純物イオンを追加的に取り込むことができる。これらの結晶質および非晶質ケイ酸カルシウム相の各々は、 $\text{CO}_2$ による炭酸化に適している。

【0054】

ケイ酸カルシウム組成物はまた、少量の残留 $\text{CaO}$ （石灰）および $\text{SiO}_2$ （シリカ）を含むことができる。ケイ酸カルシウム組成物はまた、少量の $\text{C}_3\text{S}$ （エーライト（alite））、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_3$ ）を含むことができる。ケイ酸カルシウム組成物中に存在する $\text{C}_2\text{S}$ 相は、任意の $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 、 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 、または $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 多形体またはこれらの組合せで存在し得る。

10

【0055】

ケイ酸カルシウム組成物はまた、一般式 $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2[(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_7]$ を有する、ある量の不活性相、例えばメリライト（melilite）型鉱物（メリライトまたはゲーレナイト（gehlenite）またはアケルマナイト（akermanite））、および一般式 $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$ を有するフェライト系鉱物（フェライトまたはブラウンミレライト（brownmillerite）または $\text{C}_4\text{AF}$ ）を含んでよい。特定の実施態様において、ケイ酸カルシウム組成物は非晶質相のみからなる。特定の実施態様において、ケイ酸カルシウムは、結晶相のみを含む。特定の実施態様において、ケイ酸カルシウム組成物の一部は非晶質相に存在し、一部は結晶相に存在する。

20

【0056】

本明細書で使用する「ケイ酸カルシウム組成物」という用語は一般的に、 $\text{CS}$ （ウォラストナイトまたはシュードウォラストナイト、および時に $\text{CaSiO}_3$ または $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ として表される）、 $\text{C}_3\text{S}_2$ （ランキナイト、および時に $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ または $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ として表される）、 $\text{C}_2\text{S}$ （ベライト、 $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ またはラルナイト、 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ またはブリジガイド、 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ または $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 、および時に $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ または $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ として表される）、ケイ酸カルシウムに基づく非晶質相（その各々は、1つ以上の他の金属イオンおよび酸化物（例えば、アルミニウム、マグネシウム、鉄、またはマンガン酸化物）またはこれらの混合物を含む）、または天然の若しくは合形成態の微量（1重量%）～約50重量%以上の量のケイ酸マグネシウム、を含むケイ酸カルシウム相の群の1つ以上を含む、天然の鉱物材料または合成材料を指す。

30

【0057】

炭酸化可能なケイ酸カルシウム組成物は、水和しないことが好ましいことに留意されたい。しかし少量の水和可能なケイ酸カルシウム相（例えば、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{S}$ 、および $\text{CaO}$ ）が存在してもよい。 $\text{C}_2\text{S}$ は、水に暴露されたときに遅い水和速度を示し、 $\text{CO}_2$ 硬化過程で急速に $\text{CaCO}_3$ に変換される。 $\text{C}_3\text{S}$ および $\text{CaO}$ は、水に曝されると迅速に水和するため、5質量%未満に制限されるべきである。

【0058】

40

ケイ酸カルシウム組成物に含まれるケイ酸カルシウム相は、水に曝されたときに水和しない。結合剤としてケイ酸カルシウム組成物を使用して製造された複合体のために、水と組み合わせると著しい強度を生じない。強度の発生は、ケイ酸カルシウム組成物を含有する複合体を $\text{CO}_2$ の存在下で特定の硬化処方に曝することによって制御される。

【0059】

本明細書に開示されるケイ酸カルシウム組成物、ケイ酸カルシウム相、および方法は、ケイ酸カルシウム相の代わりにまたはケイ酸カルシウム相に加えて、ケイ酸マグネシウム相を使用するように採用できることを理解されたい。本明細書で使用される用語「ケイ酸マグネシウム」は、例えば、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ （「フォステライト（fosterite）」としても知られている）および $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ （「タルク」としても知られている）を

50

含むマグネシウム - ケイ素含有化合物の群の 1 つ以上からなる天然の鉱物材料または合成材料を指し、この材料は、1 種以上の他の金属イオンおよび酸化物（例えば、カルシウム、アルミニウム、鉄、またはマンガン酸化物）、またはこれらの混合物を含むことができるか、または微量（1 %）～約 50 重量 % 以上の範囲の天然または合形成態のケイ酸カルシウムを含むことができる。

#### 【0060】

本実施態様において、複数の結合要素は、好ましくは粉碎された合成または天然のケイ酸カルシウム組成物から化学的に変換されることができ、より好ましくは粉碎された合成または天然炭酸化ケイ酸カルシウムから、制御された水熱液相焼結（H L P S）によって、天然の炭酸化可能なケイ酸カルシウム組成物を  $\text{CO}_2$  と反応させることにより、化学的

10

さらに、種々の H L P S 装置が開示されており、H L P S の様々な特徴は、米国特許第 8, 114, 367 号、米国特許出願公開第 2009 / 0143211 号（出願番号第 12 / 271, 566 号）、米国特許出願公開第 2011 / 0104469 号（出願番号第 12 / 984, 299 号）、米国特許出願公開第 2009 / 0142578 号（出願番号第 12 / 271, 513 号）、米国特許出願公開第 2013 / 0122267 号（出願番号第 13 / 411, 218 号）、米国特許出願公開第 2012 / 0312194 号（出願番号第 13 / 491, 098 号）、国際公開第 2009 / 102360 号（P C T / U S 2008 / 083606 号）、国際公開第 2011 / 053598 号（P C T / U S 2010 / 054146 号）、国際公開第 2011 / 090967 号（P C T / U S 2011 / 021623 号）、2012 年 10 月 1 日出願の米国仮特許出願第 61 / 708, 423 号、および米国特許出願第 14 / 045, 758 号、第 14 / 045, 519 号、第 14 / 045, 766 号、第 14045540 号（全て 2013 年 10 月 3 日出願）、米国特許出願第 14 / 207, 413 号、14 / 207, 421 号（2014 年 3 月 12 日出願）、米国特許出願第 14 / 207, 920 号、第 14 / 209, 238 号（2014 年 3 月 13 日出願）、米国特許出願第 14 / 295, 601 号、第 14 / 295, 402 号（2014 年 6 月 4 日出願）に見いだされ、これらの各々は、全ての目的のためにその全体が参照により本明細書に明示的に組み込まれる。

20

#### 【0061】

図 1 (a) ~ (c) は、3 種類の結合要素の例示的な実施態様を示す。コアおよび / または結合要素の形状および形態は、前駆体粒子の形状と同じかまたは類似であり得る。従って、前駆体粒子およびそれに応じた対応する結合要素および / またはコアは、球形、楕円形、六角形、または他の多角形、または多数の他の形状のものを含むことができるが、これらに限定されない多数の形態のいずれでもよい。さらに、前駆体粒子、およびそれに応じた対応する結合要素および / またはコアの形態は、等軸状態またはワイヤまたはロッド形状のような一方の軸が他の軸より長い状態を含むことができる。さらに、前駆体粒子は、単一の結晶（すなわち「単結晶」である）または複数の結晶（すなわち、「多結晶」であり得る）を含み得る。前駆体粒子は、実際には複数の粒子を含むことができ、または非晶質相を含むことができる。上述のように本実施態様において、異なる層ではアニオンと陽イオンの両方が異なる。コアは  $\text{Ca}^{+2}$ 、 $\text{Si}^{+4}$  および  $\text{O}^{-2}$  イオンを有し、第 2 層は主に  $\text{Si}^{+4}$  および  $\text{O}^{-2}$  および少量の  $\text{Ca}^{+2}$  イオンを有するが、第 2 層は、 $\text{Ca}^{+2}$  および  $\text{CO}_3^{-2}$  イオンを有する。

30

40

#### 【0062】

本実施態様の結合マトリックスは、上記複数の結合要素を含む。結合マトリックスは多孔質であり得る。後述するように、空隙の体積は、細孔率を制御するために使用できる多くの変数、例えば温度、反応器設計、前駆物質、および炭酸化（変換）工程に導入される液体の量に依存する。

#### 【0063】

結合マトリックスは、後で説明する変換プロセス中に前駆物質と混合されて複合材料を生成する充填剤粒子を組み込むことができる。

50

## 【 0 0 6 4 】

一般に充填剤粒子は、不活性材料および活性材料などの結合マトリックスに組み込むことができる多くの種類の材料のうちのいずれか1つを含むことができる。不活性材料は、変換の間にいかなる化学反応も経ず、核形成部位として作用しない。活性材料は、変換中に化学反応を経ないが、核形成部位として作用する第1のタイプ、および/または変換中に結合マトリックスと化学的に反応する第2のタイプからなる。不活性材料は、物理的または機械的に結合マトリックスと相互作用することができるが、変換中にいかなる化学反応も経ず、核形成部位として作用しない。不活性材料は、ポリマー、金属、無機粒子、骨材などを含むことができる。第1のタイプの活性物質は、変換中にいかなる化学反応も経ないが、核生成サイトとして作用する。さらにこれは、結合マトリックスと物理的または機械的に相互作用することができる。第2層として炭酸塩相を有する結合要素を使用する場合、このタイプの活性材料は、例えば、石灰石、大理石粉末、および他の炭酸カルシウム含有材料を含むことができる。第2のタイプの活性物質は、変換中に結合マトリックスと化学的に反応する。例えば石灰は、湿式混合工程においてpHをアルカリ性にし、アルミニウム粉末（金属アルミニウム）の添加により水素ガスの発生を引き起こして、気泡の形成に寄与し、次に変態中にカルシウム源として作用する。さらに、水酸化マグネシウムを充填剤として使用することができる。これは、結合マトリックスから溶解するカルシウム成分相と化学的に反応して、炭酸マグネシウムカルシウム炭酸塩を形成することができる。さらに、石膏は、変態中に結合マトリックスと化学的に反応し、時には予備硬化の際の硬度を高める目的で添加される。

10

20

## 【 0 0 6 5 】

本実施態様において、充填剤粒子は、例えばCaO含有材料またはケイ素含有材料であってもよい。充填剤粒子は、例えば石灰、石英（砂を含む）、ウォラストナイト、ゾノライト（xonotlite）、灼熱油頁岩、フライアッシュまたは火山灰、窯からの堆積物、粉碎粘土、軽石ダストであってもよい。産業廃棄物、石灰、スラグ、シリカフュームなどの材料も使用できる。特定の好適な実施態様において、充填剤粒子は、パーライトまたはバーミキュライトのような軽量の骨材であってもよく、例えば粉碎石灰のようなCaOに富む材料であってもよい。本明細書において「石灰」という用語は、CaOまたはCa(OH)<sub>2</sub>を主成分とする天然または合成の無機材料を意味する。複数の充填剤粒子は、所望の複合材料に応じて、適切なメジアン粒径および粒径分布を有することができる。しかし本実施態様において、複数の充填剤粒子の粒径は0.1 μm ~ 1000 μmであってもよい。本実施態様の複合材料は、外観および物理的または機械的特性を修正するための1つ以上の添加剤をさらに含むことができる。図10は、石灰および石膏の粒径分布の一例を示す図である。また図11は、金属アルミニウム（Yamato #87）の粒径分布の一例を示す。

30

## 【 0 0 6 6 】

結合要素は結合マトリックス内で、いくつかの向きのうちの任意の1つで互いに対して配置され得る。このように結合マトリックスは、多数の異なるパターンのいずれかを示すことができる。例えば結合要素は、1つの方向（すなわち「1D」配向）、2つの方向（すなわち「2D」配向）、または3つの方向（すなわち「3D」配向）に整列することができる。あるいは結合要素は、ランダムパターン（すなわち「ランダム」配向）で整列させることができる。さらに、結合マトリックス中の結合要素の濃度は変化し得る。例えば、体積基準での結合要素の濃度は比較的高くてもよく、結合要素の少なくともいくつかは互いに接触している。この状況は、充填材料が結合マトリックスに組み込まれている場合に生じ得るが、充填材料のタイプおよび/または充填材料の量は、結合要素の体積希釈レベルが比較的低いようなものである。別の例では、体積基準の結合要素の濃度は比較的低くてもよい、ここで、いずれかの結合要素が互いに接触していれば、結合要素は結合マトリックス内でより広く分散される。この状況は、充填材料が結合マトリックスに組み込まれ、充填材料のタイプおよび/または充填材料の量が、希釈レベルが比較的高いようなものである場合に生じ得る。さらに、体積基準での結合要素の濃度は、結合要素のすべてま

40

50

たは実質的にすべてが互いに接触するものであってもよい。

【0067】

図2(a)～図2(d)は、おそらくは結合要素間の間隔によって示される充填材料の組み込みによって希釈された、異なる配向の繊維形状または平板状の結合要素を含む結合マトリックスを示す。図2(e)は、3D配向、例えばX、Y、Z方向に整列された比較的高濃度の板状結合要素を含む結合マトリックスを示す。比較的高い濃度の結合要素は、結合要素の周りに充填材がないことによって示されており、従って、結合要素の希釈はほとんどまたはまったくない。対照的に図2(f)は、ランダム配向で配置された比較的低濃度の板状結合要素を含む結合マトリックスを示す。比較的低濃度の結合要素は、結合要素の周りの充填材の存在によって示されている。従って、結合要素の少なくともある程度

10

【0068】

例えば、1レベルの繰り返し階層システムは一般的に、1つの異なるオーダーまたは範囲の粒径の2つの異なるサイズを混合することによって形成され、「複合材料」と記載することができる。より大きなサイズの粒子は、これに限定されるものではないが、六角形の緻密パッキングや立方体の緻密パッキング、ランダムパッキング、または他の異なるタイプのパッキングにより配置して、空隙空間を含むネットワークを形成することができ、より小さな粒子は、より大きいサイズの粒子の空隙に配置することができる。理想的にはこれらの階層システムは、異なるレベルで異なるサイズの粒子を使用して作成することが

20

【0069】

複数の結合要素は、所望の複合材料に応じて、任意の適切なメジアン粒径およびサイズ分布を有することができる。しかし、本実施態様において後述するように、複数の空隙中の半径0.2～3.0μmの細孔の体積の炭酸化度を上げる必要があるため、例えば、結合要素はこれに適した大きさ、例えば図9に示すように、約2μm～50μmの範囲にすることができる。さらに、上述したように結合要素の前駆体の炭酸化によって生成されかつケイ酸カルシウムコアを部分的にまたは完全に囲むSiO<sub>2</sub>に富む第1層と、第1

30

【0070】

気泡剤によって生成されたガス材料によって複数の気泡が形成される。本実施態様において、好ましくはアルカリ条件下での気泡剤の反応によって生成される水素ガスによって、複数の気泡空隙が形成される。気泡剤は、好ましくは、アルミニウム、鉄、炭酸カルシウム、およびこれらの混合物の少なくとも1つを含む粉末であり、より好ましくは金属アルミニウム粉末である。本実施態様において、気泡の大きさは、一般的に10μm以上の半径である。気泡形状のおよび/または相互接続されたチャネルを構成する複数の空隙を形成することができる限り、任意の適切な気泡剤を利用することができる。

40

【0071】

また細孔の量は、材料を混合時の混合物の初期含水率と炭酸化時の炭酸化の進行度合に依存する。これはまた、半径が0.004μm～10.0μm(例えば、0.004μm～5.0μm、0.004μm～1.0μm、0.004μm～0.5μm、0.004μm～0.1μm、0.004μm～0.005μm、0.004μm～0.01μm、0.01μm～10.0μm、0.05μm～10.0μm、0.1μm～10.0μm、0.5μm～10.0μm、1.0μm～10.0μm)である細孔体積に関連する。

【0072】

本実施態様の複合材料は、以下の工程を含む製造方法によって製造することができる：湿潤混合物を形成する工程であって、前記湿潤混合物は、水と、0.1μm～1000

50

$\mu\text{m}$ の粒径を有する $\text{CaO}$ または $\text{Si}$ を含む充填剤粒子と、粉碎されたケイ酸カルシウム組成物と、気泡剤とを含み、水/固形分比( $W/S$ )が0.45以下である工程と；

前記湿潤混合物を型に流し入れる工程と；

気泡剤により水素ガスを発生させ、こうして湿潤混合物の体積膨張を引き起こす工程と；

得られた膨張混合物を、型から取り出して移動させることができる十分な硬さまで予備硬化させる工程と；

得られた予備硬化した膨張混合物を所望の製品形状に切断する（例えばピアノ線を使用して）工程と；

切断した膨張混合物を炭酸化して、これを常圧、温度60以上、相対湿度65%以上、 $\text{CO}_2$ ガス濃度95%の雰囲気中で6時間～60時間硬化させる工程。

10

#### 【0073】

湿潤混合物を形成する場合、様々な成分が特定の順序で混合される。例えば、水が加えられ；0.1 $\mu\text{m}$ ～1000 $\mu\text{m}$ の粒径を有する $\text{CaO}$ または $\text{Si}$ を含む充填剤粒子と粉碎ケイ酸カルシウム組成物とが添加、混合され、次に気泡剤が添加、混合される。

#### 【0074】

好適な実施態様において、粉碎ケイ酸カルシウム組成物の粒子は、サイズが約0.5 $\mu\text{m}$ ～100 $\mu\text{m}$ であり、天然のまたは合成ケイ酸カルシウム組成物の粉碎粒子である。例えば、例示的な炭酸化可能ケイ酸カルシウム組成物では、1 $\mu\text{m}$ ～300 $\mu\text{m}$ の粒径を有する $\text{CaO}$ または $\text{Si}$ を含む充填剤粒子は粉碎石灰であり、気泡剤はアルミニウム粉末であり得る。さらに、粒子状組成物は、粉碎ケイ酸カルシウム組成物、石灰、および他の充填剤粒子の固体含量（以下「固形分」と表現する）に関して、約80重量%～約95重量%の粉碎ケイ酸カルシウム組成物、約5重量%～約20重量%の粉碎石灰、および約0.1重量%～約0.5重量%のアルミニウム粉末でもよい。

20

#### 【0075】

本実施態様において、後述するように、得られた複合材料の圧縮強度を高める観点から、湿潤混合物を形成する工程において形成される湿潤混合物の水/固形分比( $W/S$ )は0.45以下とすることが重要である。

#### 【0076】

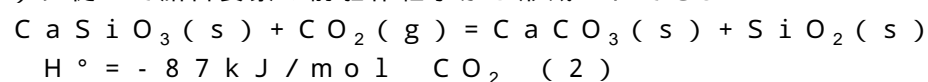
本実施態様において、炭酸化工程は常圧で行うことができるが、本発明は加圧を排除するものではない。さらに本実施態様において、 $\text{CO}_2$ ガス濃度95%雰囲気中で炭酸化工程を実施することができるが、本発明は95%未満の濃度を排除するものではない。粉碎されたケイ酸カルシウム組成物の粒径は、例えば、約2 $\mu\text{m}$ ～50 $\mu\text{m}$ のサイズであり得る。この粒径はメジアン粒径である。さらに、粉碎ケイ酸カルシウム組成物の粒子の嵩密度は、約0.6 $\text{g/ml}$ ～約1.2 $\text{g/ml}$ であってもよい。

30

#### 【0077】

炭酸化工程において、ケイ酸カルシウム組成物は二酸化炭素と反応することができ、これは水に溶解される。ケイ酸カルシウム組成物からカルシウム陽イオンが浸出され、こうしてケイ酸カルシウムコアの周辺部分が、カルシウム欠乏ケイ酸カルシウムに変換される。カルシウム陽イオンがコアの周辺部から浸出するのに伴い、周辺部の構造が最終的に不安定になり、破壊されてコアのカルシウム欠乏周辺部が $\text{SiO}_2$ に富む第1層に変化する。一方、 $\text{CaCO}_3$ に富む第2層が水から沈殿する。第1層および第2層は、以下の式(1)に従って結合要素の前駆体粒子から形成されてもよい：

40



#### 【0078】

ウォラストナイトのようなケイ酸塩鉱物の炭酸化反応において、 $\text{CO}_2$ は水などの浸透流体に溶解する気相として導入される。 $\text{CO}_2$ の溶解は酸性の炭酸種を形成し、これは溶液中の $\text{pH}$ を低下させる。この弱酸性溶液は $\text{CaSiO}_3$ から一定量のカルシウム種を溶解する。放出されたカルシウム陽イオンおよび溶解した炭酸塩種は、不溶性炭酸塩の沈殿

50

をもたらす。ここで、シリカに富む第1層は、枯渇層として鉱物粒子上にとどまると考えられる。このように本実施態様において、コア上の第1層および第2層が、ケイ酸カルシウムと二酸化炭素とのさらなる反応に対する障壁として作用し、コア、第1層、および第2層を有する結合要素をもたらす。本明細書に開示される $\text{CO}_2$ 炭酸化反応から生成される $\text{CaCO}_3$ は、いくつかの $\text{CaCO}_3$ 多形体（例えば、方解石、アラゴナイト（aragonite）、およびバテライト（vaterite））の1つ以上として存在し得る。 $\text{CaCO}_3$ は、好ましくは方解石の形態であるが、アラゴナイトまたはバテライトとして、または2つまたは3つの多形体（例えば、方解石／アラゴナイト、方解石／バテライト、アラゴナイト／バテライト、または方解石／アラゴナイト／バテライト）として存在してもよい。

【0079】

10

好適な態様において、ガス支援HLPプロセスは、部分的に浸透した細孔空間を利用して、ガス拡散が予備硬化工程後に膨張混合物に急速に浸潤し、溶解した $\text{CO}_2$ で細孔内の薄い液体界面溶媒膜を飽和させることができるようにする。 $\text{CO}_2$ 種は純水中で低い溶解度（25℃、1気圧で1.5g/リットル）を有する。従って、顕著な炭酸塩の変換を可能にするために、予備硬化工程後の膨張混合物に、 $\text{CO}_2$ を連続的に供給し分配しなければならない。気相拡散を利用することにより、液相で同等の時間で可溶性 $\text{CO}_2$ を拡散させる拡散長に比べて、拡散長の大きな上昇（約100倍）を与える。（"Handbook of chemistry and physics", Editor: D. R. Lide, Chapters 6 and 8, 87th Edition 2006-2007, CRC）。この部分的に浸潤した状態は、反応が一定時間内に高度の炭酸化に進行することを可能にする。

20

【0080】

HLP法では、通常、複数の前駆体粒子からなる予備硬化工程後の膨張混合物を所定の形状に切断した後、炭酸化硬化チャンバーに入れて加熱する。溶媒としての水は、チャンバー内の水を気化させることによって、膨張混合物中の細孔に導入される。膨張混合物の上の冷却プレートは蒸発した水を凝縮させ、次に膨張混合物上と細孔中に滴下し、細孔を部分的に飽和させる。あるいは、水を加熱して噴霧することができる。一方、反応物の二酸化炭素はチャンバー内にポンプで送られ、二酸化炭素は、予備硬化工程後に膨張混合物の部分的に飽和した細孔内に拡散する。細孔内に入ると、二酸化炭素は水に溶解し、前駆体粒子と二酸化炭素との間の反応を可能にして、前駆体粒子の周辺部分を第1層および第2層に変換する。反応物と第1層との間の反応が進むにつれて、反応物は第1層と反応し続け、第1層の周辺部分を第2層に変換する。第2層の形成は、第1層中の成分の離溶によるものであってもよく、そのような第2層は勾配層でもよく、ここで、コア粒子の表面から第1層の終わりに移動すると、第2層を構成する化学元素（陽イオン）の1つの濃度が、高い値から低い値へと変化する。

30

【0081】

前駆体コアの周囲に第2層が存在すると、反応物と第1層とを分離することによって、さらなる反応が最終的に妨げられ、反応を効果的に停止させ、コア、コアの周囲の第2層、および第1層上の第2層を有する結合要素を残す。結果として得られる結合要素は、元々の前駆体粒子よりも一般的にサイズが大きく、こうして予備硬化工程後の膨張混合物の周囲の多孔質領域を充填し、予備硬化工程後の膨張混合物の隣接材料と結合する。その結果、この方法は、予備硬化工程後の元の膨張混合物と実質的に同じ形状であるが密度がより高い生成物のネット形状形成を可能にする。細孔内の液体水は、炭酸とカルシウムの両方のイオン化にとって必須であるため、反応速度を速める。しかし、 $\text{CO}_2$ ガスが細孔結合水相に溶解する前に多孔質マトリックス中に拡散できるように、水分レベルは十分に低い必要がある。さらに、活発に溶解する多孔質プリフォームは、膨張性の反応性結晶成長のためのテンプレートとして役立つ。従って、最小限の歪みと残留応力で、結合要素およびマトリックスを形成することができる。

40

【0082】

従って、炭酸化工程において、所望の物理的性質を有する生成物を生成するために、反応温度および圧力を含む硬化条件の様々な組み合わせが研究される。例えば、水は、予備

50



硬化工程後の膨張混合物中に残留水として存在する。水の水位を維持し、炭酸化工程における蒸発による水の損失を防ぐために、予備硬化工程後の膨張混合物に水蒸気が $\text{CO}_2$ と共に与えられる。炭酸化工程は、通常約60、常圧で18～19時間行われる。

#### 【0083】

本発明の上記実施態様において、炭酸化工程における温度は60以上であったが、80以上が好ましい場合がある。また炭酸化工程における相対湿度は65%以上であったが、95%以上が好ましい場合がある。また炭酸化工程の時間は6時間～60時間であったが、40時間以上が好ましい場合がある。

#### 【0084】

上述したように、市販の気泡コンクリート（普通AAC）は、 $0.5\text{ g/cm}^3$ の絶対乾燥密度で約 $5.0\text{ N/mm}^2$ の高い圧縮強度を実現して、建築材料としての強度要件を充分満たしており、一方、炭酸化ケイ酸カルシウム組成物を用いた気泡複合材料は、現在の技術水準で普通AACと比較して、同じ量の気泡で普通AACの圧縮強度に劣る圧縮強度を有する。

#### 【0085】

本発明者らは、 $0.004\text{ }\mu\text{m} \sim 10.0\text{ }\mu\text{m}$ の半径を有する細孔が炭酸化前に、水によってほとんど飽和していることを発見した。炭酸化可能なケイ酸カルシウム組成物が炭酸化を受けると、これらの細孔は炭酸カルシウムの沈殿によって効果的に充填される。半径 $10.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上の気泡体積中の細孔は炭酸化前に水によって飽和していないため、これらの気泡では、吸着した水層の内部でのみ炭酸カルシウムが析出する。気泡体積はまた、発泡剤（気泡剤）、例えば金属アルミニウムの用量によって容易に制御することができる。気泡の体積の制御に加えて、気泡を支持する固体部分（以下、「結合マトリックス」または単に「マトリックス」とも呼ばれる）の緻密化を制御することが非常に重要である。細孔体積の効果的な制御は、圧縮強度に大きく影響する。従って、炭酸化硬化AACでは、同じ絶対乾燥密度で普通AACと同じ圧縮強度を達成するために、圧縮強度の低下および細孔体積の減少を防止しながら気泡体積を増加させること（言い換えれば、気泡を支持する固体部分を緻密にするために炭酸化を増加させること）が課題である。

#### 【0086】

本発明者らは以下の実施例において実験を行い、その結果、炭酸化硬化AACにおいて、炭酸化可能なケイ酸カルシウム組成物（例えば、粉碎された天然のまたは合成ウォラストナイト）を使用してW/S比を0.45以下にし、さらに炭酸化工程において、ある場合には温度を60から80に上昇させ、相対湿度RHを65%から95%に上昇させるか、または炭酸化時間を18時間から40時間または48時間に延長すると、圧縮強度が上昇することを証明し、そして複合材料1g当たり $0.30\text{ ml}$ 以下の複数の空隙中で半径 $0.004\text{ }\mu\text{m} \sim 10.0\text{ }\mu\text{m}$ の細孔を有し、以下の式（1）：

推定圧縮強度（絶対乾燥密度 =  $0.50$ ） = 圧縮強度 ×  $(0.50 \div \text{絶対乾燥密度})^2$   
で示される推定圧縮強度が $2.0\text{ N/mm}^2$ 以上である炭素硬化AACを得ることが可能であることを確認した。

#### 【0087】

本実施態様において、好ましくは複合材料中の半径 $0.004\text{ }\mu\text{m} \sim 10.0\text{ }\mu\text{m}$ の細孔の体積は複合材料1g当たり $0.24\text{ ml}$ 以下であり、推定圧縮強度は $2.5\text{ N/mm}^2$ 以上であり、より好ましくは複合材料中の半径 $0.004\text{ }\mu\text{m} \sim 10.0\text{ }\mu\text{m}$ の細孔の体積は複合材料1g当たり $0.19\text{ ml}$ 以下であり、推定圧縮強度が $3.7\text{ N/mm}^2$ 以上であり、さらに好ましくは、細孔複合材料中の半径 $0.004\text{ }\mu\text{m} \sim 10.0\text{ }\mu\text{m}$ の細孔の体積は複合材料1g当たり $0.17\text{ ml}$ 以下であり、推定圧縮強度が $4.5\text{ N/mm}^2$ 以上であり、特に好ましくは複合材料中の半径 $0.004 \sim 10.0\text{ }\mu\text{m}$ の細孔の体積は複合材料1g当たり $0.15\text{ ml}$ 以下であり、推定圧縮強度は $5.0\text{ N/mm}^2$ 以上である。

#### 【実施例】

#### 【0088】

以下、本発明を非限定的な例により説明する。

【実施例 1】

【0089】

W / S = 0 . 4 5 の Solidia セメント (SC-L (登録商標)、Solidia Technologies, Piscataway, NJ, USA) 9 2 . 5 0 重量%、石灰 7 . 5 0 重量%、減水剤 (BASF製、Glenium m7500 (登録商標)、表中「Glenium」と記載される) 0 . 4 0 0 重量%、スクロースからなる石灰系初期水和遅延剤 0 . 0 3 7 8 重量%、アルミニウム粉末 (Yamato Metal Powder Co., Ltd. 製、# 8 7) からなる発泡剤 0 . 2 1 0 重量%、リン酸からなる A 1 初期発泡遅延剤 1 . 0 重量% (A 1 に対して)、および水を、実験室規模のミキサーで混合した。ここでは、まず減水剤、スクロース、および Solidia セメント (SC-L (登録商標)) を所定量の水に加え、次に混合物を連続して約 2 . 5 分間攪拌してスラリーを形成した。次にここに石灰を加え、均一なスラリーを形成しながら 3 0 秒間攪拌した後、あらかじめ 1 0 0 倍に希釈したリン酸に分散させ少なくとも 1 時間放置したアルミニウム粉末をスラリーに加え、次にこれを 3 0 秒間攪拌して湿潤混合物を調製した。

10

【0090】

次に、湿潤混合物を型の約半分の高さまで型に流し込んだ。次に湿潤混合物を、7 0 の温度で湿度 9 5 % 以上で約 3 ~ 4 時間予備硬化させ、湿潤混合物を体積膨張させると同時に予備硬化させた。次に、型から取り出すのに十分な硬度になった後、予備硬化した膨張混合物を型から取り出した。取り出した予備硬化した膨張混合物を炭酸化硬化チャンバーに入れ、予備硬化した膨張混合物を温度 6 0 、相対湿度 6 5 %、および二酸化炭素濃度 9 5 体積%で 1 8 時間以上炭酸化して硬化して、複合材料を調製した。

20

【0091】

実施例 2 ~ 7 および比較例 1 では、条件を下記の表 1 に示す条件に変更した以外は、実施例 1 と同様にして複合材料を調製した。また、比較例 1 および 2 では、予備硬化時に膨張混合物の硬度の上昇を促進する目的で、Denki Kagaku Kogyo 製の DENKA CSA#20 (登録商標) (表中「CSA」と記載) および石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を加え、Solidia セメント (SC-L) を加えた直後に混合した。さらに比較例 1、2 および実施例 4 ~ 7 では、減水剤、スクロース、および Solidia セメントを水に加えた後、気泡安定剤として、界面活性剤 (Kao Corporation 製、FR-14、表中、「FR - 1 4」と記載した) を加えて 1 分間攪拌し、次に混合物をさらに 1 . 5 分間攪拌してスラリーを形成した。さらに実施例 6 および 7 では、結合要素として、合成ウォラストナイト (SC-L (登録商標)) の代わりに、天然のウォラストナイト (NYCO Minerals 製、NYAD400) を使用し、スクロースの代わりにグルタミン酸ナトリウムを添加した。

30

【表 1】

	SC-L (wt%)	NYAD 400 (wt%)	石灰 (wt%)	CSA (wt%)	石膏 (wt%)	W/S	Glenium (固形分量に 対するwt%)	スクロース (固形分量に 対するwt%)	グルコン酸 ナトリウム (固形分量に 対するwt%)	Al (固形分量に 対するwt%)	リン酸 (Alに対する wt%)	FR-14 (Alに対する wt%)	予備 硬化 温度 (°C)	炭酸化 プロセス条件
比較例1	83.71		7.50	7.29	1.50	0.63	0.075			0.13000		20.0	60°C	60°C RH65% 18時間
比較例2	83.71		7.50	7.29	1.50	0.63	0.075			0.11375		20.0	60°C	60°C RH65% 18時間
実施例1	92.50		7.50			0.45	0.400	0.0378		0.2100	1.0		70°C	60°C RH65% 18時間
実施例2	92.50		7.50			0.45	0.075	0.0378		0.2100	1.0		70°C	80°C RH95% 18時間
実施例3	92.50		7.50			0.45	0.075	0.0378		0.2100	1.0		70°C	80°C RH95% 40時間
実施例4	92.50		7.50			0.40	1.000	0.0500		0.1300	1.0	20.0	70°C	60°C RH65% 18時間
実施例5		96.0	4.00			0.35	1.250	0.0500		0.1300	1.0	20.0	70°C	80°C RH95% 48時間
実施例6		96.0	4.00			0.45	0.250		0.10	0.1300		20.0	70°C	80°C RH75% 40時間
実施例7		96.0	4.00			0.40	0.350		0.10	0.1300		20.0	70°C	80°C RH75% 40時間

実施例 1 ~ 7 および比較例 1 で調製された複合材料の特性を下記の表 2 に示す。

10

20

30

40

【表 2】

	半径 $0.004\mu\text{m}\sim 10.0\mu\text{m}$ の 細孔領域中の複合材料1g 当たりの細孔体積(ml/g)	絶対乾燥密度	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	推定圧縮強度 (絶対乾燥密度 =0.50で) (N/mm <sup>2</sup> )	炭酸化度 (%)
比較例1	0.403	0.51	1.55	1.49	66.30
比較例2	0.398	0.50	1.49	1.46	67.77
実施例1	0.2468	0.510	2.32	2.22	67.2
実施例2	0.2356	0.579	3.52	2.62	67.2
実施例3	0.2217	0.564	3.58	2.81	81.3
実施例4	0.2097	0.552	3.74	3.07	69.0
実施例5	0.1808	0.670	6.91	3.85	74.2
実施例6	0.1605	0.581	6.30	4.66	83.0
実施例7	0.1419	0.588	7.65	5.48	78.5

## 【0092】

図3は、普通AACと炭酸化硬化AACの絶対乾燥密度と圧縮強度の関係を示す。炭酸化工程AACでは、AACを硬化させるには、Solidia セメント（SC-L（登録商標））を使用し、W/S比を0.45以下に低下させ、さらに炭酸化工程において、温度を60から80に上昇させ、相対湿度RHを65%から95%に上昇させるか、または炭酸化時間を18時間から40時間または48時間に延長すると、圧縮強度が上昇し、圧縮強度が普通AACの圧縮強度に近づくことが分かった。ここで、圧縮強度測定用試料の絶対乾燥密度（p）は、以下の式に基づいて算出した：

$$\text{絶対乾燥密度} = W2 / \left( (D/2)^2 \times \pi \times H / 1000 \right)$$

（ここで、W2（g）は、後述する圧縮強度を測定した後の試料を、対流式乾燥機中で110で最低4日間、重量が変化しなくなるまで乾燥させたときの重量であり、D（mm）は圧縮強度測定用試料の直径であり、H（mm）は圧縮強度測定用試料の高さである）。

## 【0093】

ここで、複合材料の圧縮強度は、以下のようにして求められる。複合材料の一部から、厚さ方向で中央部から発泡方向に垂直に、直径50mm×高さ60mmのコア試料を採取した。この試料を45の対流乾燥機で4日間乾燥させた後、20、RH65%で最低10日間、重量の変化がなくなるまで静置して、水分量を調整した。さらに含水率調整後の試料の直径D（mm）、高さH（mm）、重量W1（g）を測定する。次に、ユニバーサルテスターを用いて、荷重速度0.3mm/分で圧縮試験を行い、破断強度A（N）を測定した。さらに、圧縮強度測定後の試料の重量W2（g）を測定した。このときの圧縮強度（N/mm<sup>2</sup>）は、以下の式により求めた：

$$\text{圧縮強度 (N/mm}^2\text{)} = A / \left( (D/2)^2 \times \pi \right)$$

## 【0094】

それぞれ図4～図6に示すように、炭酸化前および後の細孔径分布の変化を、W/S=0.45、0.40、および0.35で測定した。その結果、炭酸化工程前の膨張混合物または炭酸化複合材料は、以下の多孔質領域を有することが分かった。

## 【0095】

細孔A領域：0.004μm～0.2μmの細孔半径を有する領域、すなわち、この領域の細孔は、結合要素前駆体が炭酸化により結合要素に変換された結果、複数の結合要素の間に新たに形成される（サイズは、第1層および第2層の形成のために前駆体より幾分大きくなる）

## 【0096】

細孔 B 領域： $0.2\ \mu\text{m} \sim 3.0\ \mu\text{m}$ の細孔半径を有する領域、すなわち、この領域の細孔は炭酸化工程前にまだ存在し、水で封止され、活性炭酸化により結合要素で充填される。

【0097】

細孔 C 領域： $3.0\ \mu\text{m} \sim 10.0\ \mu\text{m}$ の細孔半径を有する領域、すなわち、この領域の細孔は炭酸化工程前に存在し、水で封止されず、吸着された水層の内部のみの炭酸化により結合要素で充填される。

【0098】

気泡領域： $10.0$ を超える細孔半径を有する領域、すなわち、この領域の細孔は炭酸化工程前に存在し、水で封止されず、吸着された水層の内部のみの炭酸化により結合要素で充填され、例えば、アルミニウム粉末の気泡剤によって生産を制御することができる領域である。

【0099】

図4～図6において「細孔体積」とは、水銀圧入法により測定した所定の細孔半径範囲（例えば、半径 $0.004 \sim 10.0\ \mu\text{m}$ ）内の細孔体積の総量を意味する。ここで「水銀圧入法」では、軽量気泡コンクリート等の多孔質材料の内部に水銀を押し込む際の侵入圧力と侵入量との関係から細孔径分布を測定し、細孔が円柱状であると仮定して算出される。図4～図6では、測定可能な孔径範囲は $0.004\ \mu\text{m} \sim 80\ \mu\text{m}$ 程度であるが、この測定値は実際の細孔半径を表すものではないが、構成材料間の隙間の大きさを表す指標として使用され、軽量気泡コンクリートのような多孔質材料の細孔構造を示す際に極めて有効な分析手段である。

【0100】

具体的には、上記の実施例および比較例では、複合材料の一部を破碎し、 $2 \sim 4\ \text{mm}$ の部分を得るような大きさにした。これを一定の重量に達するまで $105 \pm 5$  で乾燥させ、測定試料として使用するために絶対乾燥状態にした。この測定試料について、Yuasa Ionics 製の「Pore Master-33」を用いて細孔径分布を測定した。この時、水銀と試料との接触角は $130^\circ$ であり、水銀の表面張力は $484\ \text{dyn/cm}$ と計算された。ここで、得られた細孔分布から細孔体積は、測定試料の固形分の単位質量（ $1\ \text{g}$ ）（総細孔量）に対する細孔径 $0.004\ \mu\text{m} \sim 10.0\ \mu\text{m}$ の範囲の細孔体積として得られた。

【0101】

図4～図6に示すように、 $W/S = 0.45$ 、 $0.40$ 、および $0.35$ では、炭酸化は、細孔 A、B、C 領域（すなわち $0.004\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の細孔半径を有する領域であり、この領域は主に炭酸化される領域である）の細孔体積の合計量を減少させることが分かった。

【0102】

$W/S$ 比を $0.45$ 以下に低下させ、炭酸化工程において温度を $60$  から $80$  に上昇させ、相対湿度  $RH$ を $65\%$ から $95\%$ に上昇させ、または炭酸化時間を $18$ 時間から $40$ 時間または $48$ 時間に延長することにより、圧縮強度が上昇するという発見に基づいて、本発明者らは、「 $0.004\ \mu\text{m} \sim 10.0\ \mu\text{m}$ の細孔半径を有する領域」の主に炭酸化された多孔質領域の複合材料 $1\ \text{g}$ 当たりの細孔体積、炭酸化度、および圧縮強度の関係を調べた。

【0103】

図7は、炭酸化硬化 AAC の炭酸化度と、半径 $0.004\ \mu\text{m} \sim 10.0\ \mu\text{m}$ の細孔領域の複合材料 $1\ \text{g}$ 当たりの細孔体積との関係を示すグラフである。図7から、「 $0.004\ \mu\text{m} \sim 10.0\ \mu\text{m}$ の細孔半径を有する領域」の複合材料 $1$ 体積当りの体積、が $0.30\ \text{ml/g}$ 複合材料未満である炭酸化硬化 AAC では、温度を $60$  から $80$  に上昇させ、相対湿度  $RH$ を $65\%$ から $95\%$ に上昇させるか、または炭酸化時間を $18$ 時間から $40$ 時間または $48$ 時間に延長することにより、炭酸化度が上昇することが確認された。

【0104】

ここで、「炭酸化度」とは、複合材料中の二酸化炭素と実際に反応し、複合材料中に炭

10

20

30

40

50

酸カルシウムとして存在するカルシウム成分と、二酸化炭素と反応し得る全カルシウム成分との割合を意味する。複合材料中の二酸化炭素と実際に反応し、複合材料中に炭酸カルシウムとして存在するカルシウム成分の量は、複合材料を酸に溶解する際に生じる二酸化炭素のガス量（ $v$ ）として測定することができる。一方、二酸化炭素と反応し得る全カルシウム成分の量は、複合材料をすりつぶし、次にガラスビーズ法による蛍光X線分析により複合材料中のCaO含量を算出し、次にこれに相当するモル量のCO<sub>2</sub>ガス（ $V$ ）の量を計算することにより得ることができる。具体的には「 $v$ 」は、複合材料を105で24時間乾燥した後、すりつぶし、100～500mgを試料として精密に測定した後、これを5N塩酸に溶解し、生成される二酸化炭素ガスの量を測定し、これを試料1gに変換することにより得られる。さらに $V$ は、ガラスビーズ法による蛍光X線分析により複合材料中のCaO含有量を測定し、これと等モル量のCO<sub>2</sub>ガス量（ $V$ ）を次の式で求めることにより算出される。

$$V(\text{ml}) = \text{CaO含有量(重量\%)} \times 22400 / (100 \times 56)。$$

【0105】

この場合の炭酸化度（%）は、以下の式で表される：

$$\text{炭酸化度( \% )} = (v / V) \times 100。$$

【0106】

図8は、本実施例の実施例の炭酸化硬化AACにおいて、半径0.004μm～10.0μmの細孔領域の複合材料1g当たりの細孔体積と絶対乾燥密度0.50での推定圧縮強度との関係を示すグラフである。ここで、複合材料1g中の気泡量（すなわち気泡領域の体積）の変化の圧縮強度への影響を標準化し、「細孔半径が0.004μm～10.0μmの領域」の複合材料1gあたりの体積のみの圧縮強度への影響を評価するための、絶対乾燥密度0.50における推定圧縮強度は以下の式で示される：

$$\text{推定圧縮強度(絶対乾燥密度 = 0.50)} = \text{圧縮強度} \times (0.50 \div \text{絶対乾燥密度})^2$$

。

【0107】

図8から、複合材料1g当たりの「細孔半径0.004～10.0μmの領域」の細孔領域の体積が0.30ml/g複合材料以下の場合、推定圧縮強度は2.0N/mm<sup>2</sup>以上になることが分かった。特に、細孔体積の減少と共に、推定圧縮強度は5.0N/mm<sup>2</sup>に近づくことが分かった。

【0108】

上記結果から、炭酸化硬化したAACにおいて、Solidiaセメント（SC-L（登録商標））または粉碎された天然のウォラストナイト（NYAD400（登録商標））を使用し、W/S比を0.45以下に低下させ、また炭酸化工程における温度を60から80に上げ、相対湿度RHを65%から95%に上げるか、または炭酸化時間を18時間から40時間または48時間に延長することにより、炭酸化硬化AACを製造することができ、ここでは、「細孔半径0.004μm～10.0μmを有する領域」の細孔領域の炭酸化度が上昇し、複数の空隙中の半径0.004μm～10.0μmの細孔の体積は、0.30ml/g複合材料以下となり、推定圧縮強度が2.0N/mm<sup>2</sup>以上となり、好ましくは細孔体積が0.24ml/g複合材料以下であれば、推定圧縮強度は2.5N/mm<sup>2</sup>以上となり、より好ましくは細孔体積が0.19ml/g複合材料以下であれば、推定圧縮強度は3.7N/mm<sup>2</sup>以上となり、さらにより好ましくは細孔体積が0.17ml/g複合材料以下であれば、圧縮強度は4.5N/mm<sup>2</sup>以上となり、特に好ましくは細孔体積が0.15ml/g複合材料以下であれば、推定圧縮強度は5.0N/mm<sup>2</sup>以上となることが分かった。

【0109】

本発明の精神または範囲から逸脱することなく、本発明において様々な修飾および変更が可能であるという事実は、当業者には明らかであろう。従って本発明は、添付の特許請求の範囲およびその同等物の範囲内であれば、そのような修飾および改変を含む。

【0110】

10

20

30

40

50

本発明の複合材料は、普通AACと実質的に同等の圧縮強度を有する炭酸化硬化AACであるため、普通AACの強度と実質的に同等の強度を実現しながら、普通AACにおける炭酸化の問題を回避しており、従って建築材料として好適に用いることができる。

【0111】

本明細書および添付の特許請求の範囲において、単数形「a」、「an」、および「the」は、文脈上他に明確に明示されない限り、複数形を含む。

【0112】

他に定義されない限り、本明細書で使用される全ての技術用語および科学用語は、当業者によって一般に理解されるものと同じ意味を有する。本明細書に記載された方法および材料と類似または同等の任意の方法および材料も、本開示の実施または試験において使用することができるが、ここでは好適な方法および材料が説明される。

10

本明細書で記載される方法は、開示された特定の順序に加えて、論理的に可能な任意の順序で実施することができる。

(参照による取り込み)

【0113】

本開示において、特許、特許出願、特許公報、雑誌、書籍、論文、ウェブコンテンツなどの他の文献への参照および引用が行われている。全てのそのような文献は、全ての目的のためにその全体が参照により本明細書に組み込まれる。本明細書において参照により組み込まれるが、本明細書に明示的に記載されている既存の定義、説明、または他の開示材料と矛盾する任意の材料またはその一部分は、組み込まれた材料と本発明の開示材料の間に矛盾が発生しない程度にのみ取り込まれる。矛盾が発生した場合、矛盾は、本開示を好ましい開示として優先して解決されるものとする。

20

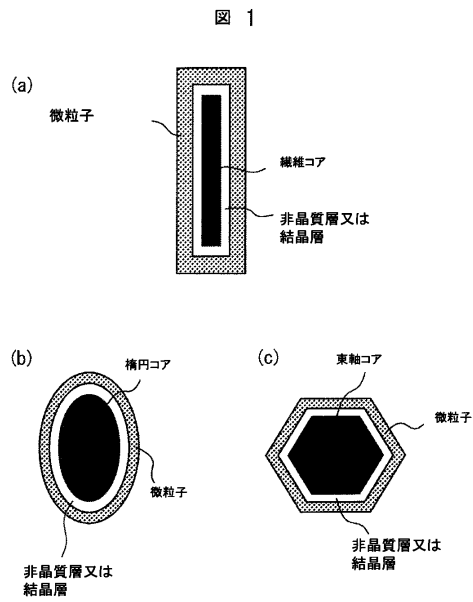
(同等物)

【0114】

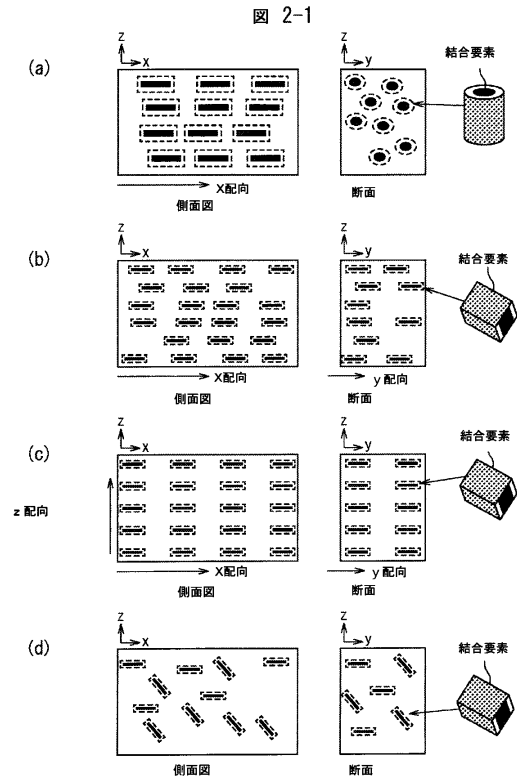
本明細書に開示される代表的な例は、本発明の説明を助けることを意図するものであり、本発明の範囲を限定することを意図するものではなく、限定すると解釈するものでもない。実際に、本明細書に示され説明されたものに加えて、本発明の様々な改変およびその多くのさらなる実施態様は、以下の実施例および本明細書に引用された科学文献および特許文献への言及を含むこの文書の全内容から、当業者に明らかになるであろう。以下の実施例は、その様々な実施態様およびその同等物において本発明の実施に適合させることができる重要な追加情報、例示、および指針を含む。

30

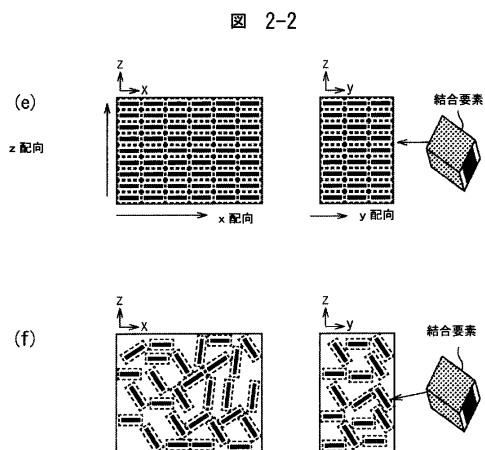
【図 1】



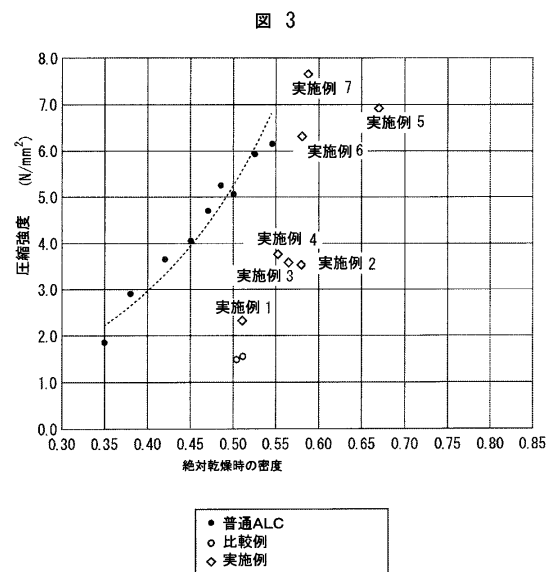
【図 2 - 1】



【図 2 - 2】

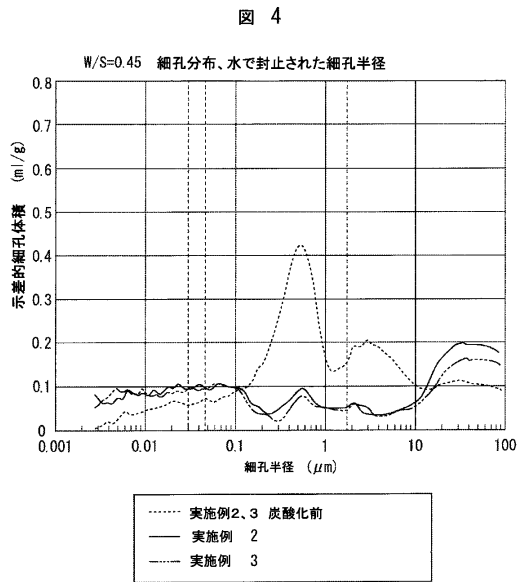


【図 3】

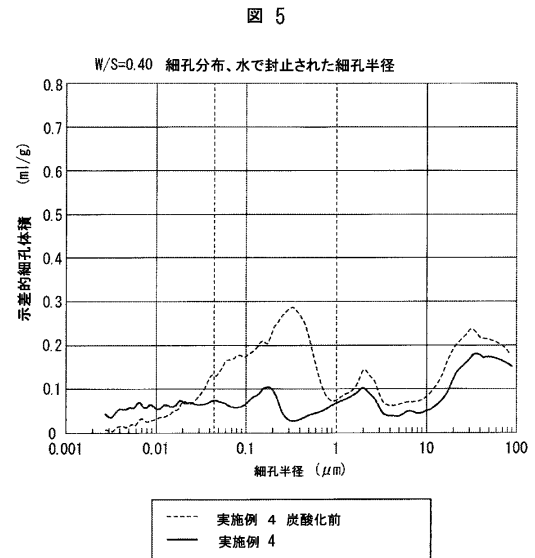




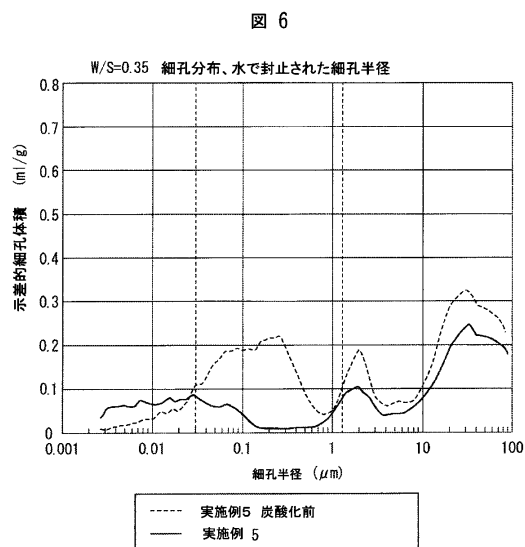
【図 4】



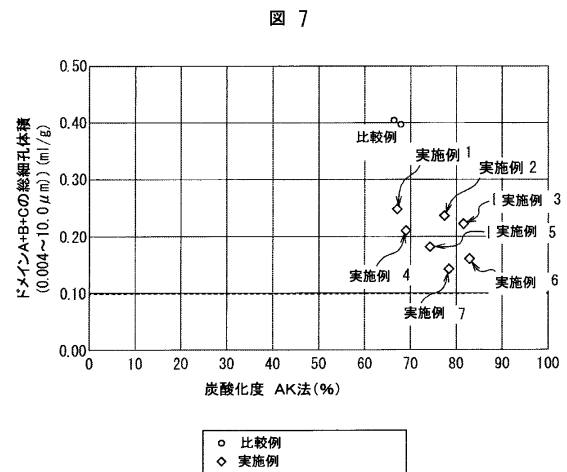
【図 5】



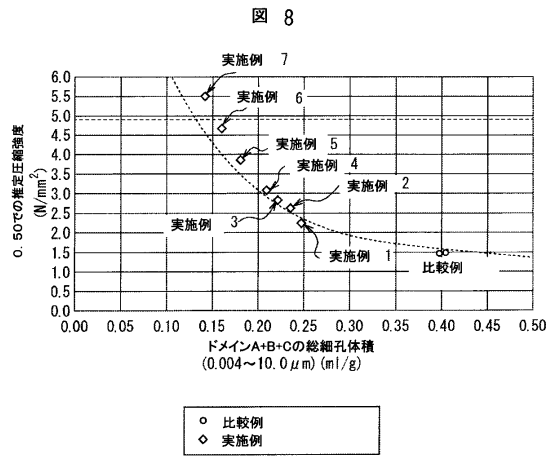
【図 6】



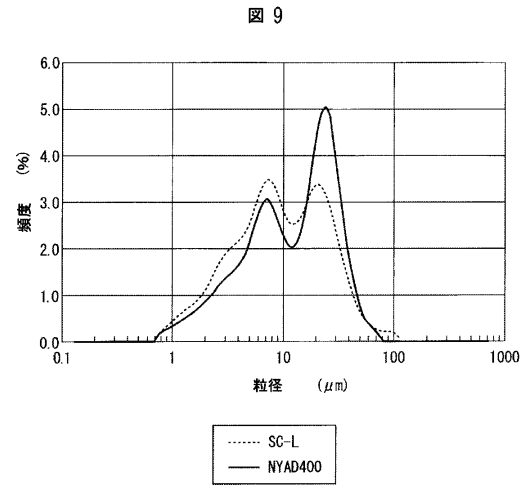
【図 7】



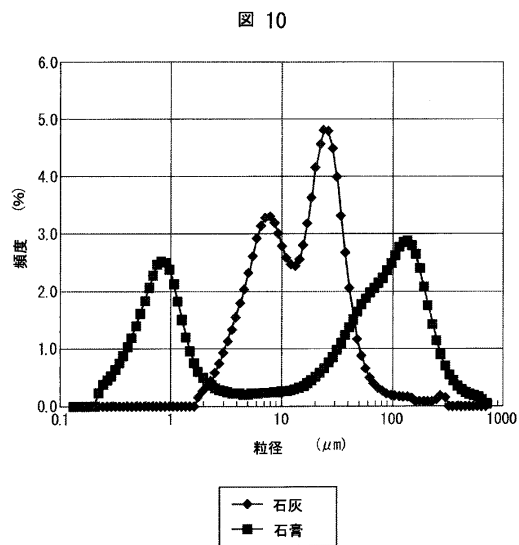
【図 8】



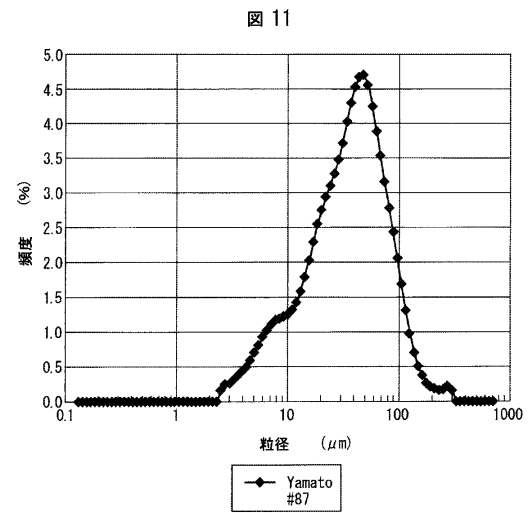
【図 9】



【図 10】



【図 11】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 4 B 18/14	(2006.01)	C 0 4 B 18/14	
C 0 4 B 22/04	(2006.01)	C 0 4 B 22/04	
C 0 4 B 22/10	(2006.01)	C 0 4 B 22/10	
C 0 1 B 33/24	(2006.01)	C 0 1 B 33/24	1 0 1
C 0 4 B 38/02	(2006.01)	C 0 4 B 38/02	E
C 0 4 B 111/40	(2006.01)	C 0 4 B 38/02	D
		C 0 4 B 111:40	

- (74)代理人 100123582  
弁理士 三橋 真二
- (74)代理人 100108903  
弁理士 中村 和広
- (74)代理人 100142387  
弁理士 齋藤 都子
- (74)代理人 100135895  
弁理士 三間 俊介
- (72)発明者 アタカン, バヒット  
アメリカ合衆国, 0 8 5 4 0 ニュージャージー州, ウェスト ウィンザー, トリニティ コート  
3 0 9, アpartment ナンバー 1 1
- (72)発明者 サフ, サダナンダ  
アメリカ合衆国, 3 2 3 0 9 フロリダ州, タラハシー, レイク ラン ドライブ 3 3 6 9
- (72)発明者 高瀬 裕隆  
東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地
- (72)発明者 鎌田 能之  
東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地
- (72)発明者 菅野 克彦  
東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地
- (72)発明者 深沢 義人  
東京都千代田区神田神保町一丁目 1 0 5 番地
- (72)発明者 デオ, オムカ  
アメリカ合衆国, 0 8 8 5 4 ニュージャージー州, ピスカタウェイ, プレザントビュー ドライ  
ブ 9 8 エー
- (72)発明者 ヴォン, デイビッド  
アメリカ合衆国, 0 8 8 5 4 ニュージャージー州, ピスカタウェイ, コロニアル ドライブ 1  
1

審査官 手島 理

- (56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 5 / 0 0 5 6 4 3 7 ( U S , A 1 )  
米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 2 7 2 2 1 6 ( U S , A 1 )  
米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 3 6 3 6 6 5 ( U S , A 1 )  
特開昭 5 2 - 0 0 8 0 2 3 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 4 B 3 8 / 0 0  
C 0 4 B 2 / 0 0 - 3 2 / 0 2  
C 0 4 B 4 0 / 0 0 - 4 0 / 0 6