



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108137421 B

(45) 授权公告日 2022. 02. 01

(21) 申请号 201680042319.8

(22) 申请日 2016.05.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108137421 A

(43) 申请公布日 2018.06.08

(30) 优先权数据
14/715,497 2015.05.18 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.01.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2016/032825 2016.05.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/187178 EN 2016.11.24

(73) 专利权人 索里迪亚科技公司

地址 美国新泽西州

专利权人 旭化成建材株式会社

(72) 发明人 瓦西特·阿塔坎 萨丹达·萨胡
高瀨博隆 蒲田孝之 菅野胜彦
深沢义人 奥姆卡尔·德奥
大卫·翁

(74) 专利代理机构 北京大成律师事务所 11352
代理人 李佳铭

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

审查员 张瑞

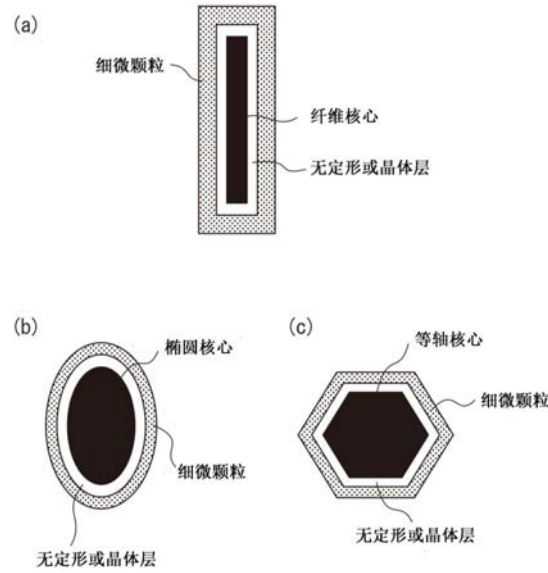
权利要求书2页 说明书17页 附图12页

(54) 发明名称

由可碳酸化硅酸钙生产的轻质复合材料及其方法

(57) 摘要

提供了由基本具有相同密度的抗压强度等于蒸压处理的充气混凝土(普通AAC)的可碳酸化硅酸钙组合物(碳酸化固化AAC)生产的充气复合材料及其生产方法。本发明的复合材料包括:多个结合元件,每个结合元件包括包含硅酸钙的核心、部分或完全包围核心且富含 SiO_2 的第一层、以及部分或完全包围第一层且富含 CaCO_3 的第二层;多个颗粒大小在 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 的填充颗粒;以及多个空隙;其中多个结合元件和多个填充颗粒共同形成结合基质且基本均匀分散于基质中并被结合在一起,所述多个空隙为气泡状和/或贯穿孔道。



1. 一种复合材料,其包含:

多个结合元件,每个结合元件包括包含硅酸钙的核心、部分或完全包围核心且富含 SiO_2 的第一层,和部分或完全包围第一层且富含 CaCO_3 的第二层;多个颗粒大小在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 的填充颗粒;

和多个空隙;

其中多个结合元件和多个填充颗粒共同形成结合基质且基本均匀地分散于基质中并被结合在一起,多个空隙为气泡状和/或贯穿孔道;

半径为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ 的孔隙容积为 $0.24\text{mL}/1.0\text{g}$ 复合材料以下,和按下列公式表示在所述复合材料在 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 的绝对干燥密度时的预估抗压强度为 $2.5\text{N}/\text{mm}^2$ 以上:

预估抗压强度 = 抗压强度 $\times (0.50 \div \text{绝对干燥密度})^2$ 。

2. 如权利要求1所述的复合材料,其中所述多个结合元件由选自天然或合成来源的研磨硅酸钙化学转化而来。

3. 如权利要求2所述的复合材料,其中,

所述研磨硅酸钙包含一组硅酸钙相的一种以上,所述硅酸钙相选自硅灰石、假硅灰石、硅钙石、斜硅灰石、 β 硅钙石、贝迪阿熔融石、硅酸钙的无定形相,其中每一种材料可选地包括一种以上其他金属离子或氧化物、或其混合物。

4. 如权利要求3所述的复合材料,其中,

所述多个结合元件通过受控的水热液相烧结方法使研磨硅灰石与 CO_2 反应而由磨研硅酸钙化学转化而来。

5. 如权利要求1至4中任一项所述的复合材料,其中,所述填充颗粒为富含 CaO 的材料。

6. 如权利要求1至4中任一项所述的复合材料,其中所述填充颗粒选自由石灰和石英组成的组。

7. 如权利要求1至4中任一项所述的复合材料,其中所述填充颗粒选自由工业废料、石灰和硅灰的所组成的组。

8. 如权利要求1至4中任一项所述的复合材料,其中所述多个空隙由在碱性气氛中使充气剂反应而产生的氢气形成。

9. 如权利要求8所述的复合材料,其中所述充气剂为包括铝、铁、碳酸钙中的至少一种和其混合物的粉末。

10. 如权利要求1所述的复合材料,其中,

所述复合材料中半径为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ 的孔隙容积为 $0.19\text{mL}/1\text{g}$ 复合材料以下,且其预估抗压强度为 $3.7\text{N}/\text{mm}^2$ 以上。

11. 如权利要求1所述的复合材料,其中,

所述复合材料中半径为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ 的孔隙容积为 $0.17\text{mL}/1\text{g}$ 复合材料以下,且其预估抗压强度为 $4.5\text{N}/\text{mm}^2$ 以上。

12. 如权利要求1所述的复合材料,其中,

所述复合材料中半径为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ 的孔隙容积为 $0.15\text{mL}/1\text{g}$ 复合材料以下,且其预估抗压强度为 $5.0\text{N}/\text{mm}^2$ 以上。

13. 一种生产权利要求1中复合材料的方法,包括以下步骤:

形成湿混合料,其中所述湿混合料包含水、包含颗粒大小为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 的 CaO 或 Si

的填充剂、研磨硅酸钙颗粒、和充气剂,其中湿混合料的水分/固体比(W/S)为0.40以下;

在模具中浇注湿混合料;

使充气剂产生氢气以使湿混合料体积膨胀;

预固化所得的膨胀混合料至可从模具中取出或移动的硬度;

将所得的预固化的膨胀混合料切割成要求的产品形状;

和在常压、温度60℃以上、相对湿度65%以上和95%CO₂气体浓度的气氛中,使切割的膨胀混合料固化6小时至60小时。

14. 如权利要求13所述的方法,其中,

所述研磨硅酸钙颗粒包含一组硅酸钙相的一种以上,所述硅酸钙相选自硅灰石、假硅灰石、硅钙石、斜硅灰石、β硅钙石、贝迪阿熔融石、硅酸钙的无定形相,其中任何一种材料可包括一种以上其他金属离子或氧化物,或其混合物。

15. 如权利要求13所述的方法,其中所述固化步骤的温度为80℃以上。

16. 如权利要求13至15中任一项所述的方法,其中所述固化步骤的相对湿度为95%以上。

17. 如权利要求13至16中任一项所述的方法,其中所述固化步骤的时间为40小时以上。

由可碳酸化硅酸钙生产的轻质复合材料及其方法

[0001] 优先权和相关专利申请

[0002] 本申请要求于2015年5月18日提交的美国发明申请序列号14/715,497的优先权的权益,其全部内容通过引用整体并入本文。

技术领域

[0003] 本发明总体上涉及一种复合材料及其生产方法。更具体地说,本发明涉及一种由可碳酸化硅酸钙组合物制成的新型轻质充气复合材料,及其制造配方和方法,以及其用途。轻质充气复合材料由碳酸钙(CaCO_3)及硅石(SiO_2)组合物,作为可碳酸化硅酸钙组合物的固化产物。

背景技术

[0004] 一般而言,蒸压处理的充气混凝土(“普通AAC”)是轻质预制混凝土的一种实施例,其使用诸如水泥和石灰(CaO)的钙质材料的原材料、诸如硅石(SiO_2)、硅沙(SiO_2)的硅质材料的原材料、和诸如石膏(CaSO_4)的其他材料的原材料、制造中产生的诸如粉煤灰、金属铝及其它充气剂的再生材料、用于稳定气泡的表面活性剂、和其他填充剂在高温和高压(例如 190°C , 12atm)固化6至8小时形成。充气剂导致基质中形成气泡并增加材料的孔隙率。这可导致材料体积的增加并因此降低材料密度。

[0005] 普通AAC产品具有比传统混凝土更多的多种优点,例如良好的强度重量比、耐火性、耐腐蚀性、耐白蚁和霉菌,以及良好的隔热和隔音性能。由于其轻质及尺寸精度,普通AAC产品可以以最少浪费进行组装以降低建造和组装中对额外设备的需求。其具有高耐久性和最低维护需求。普通AAC的轻质化也可帮助降低运输成本。尽管普通AAC的抗压强度取决于其总空隙容积,但市售的普通AAC在绝对干燥密度为 $0.50\text{g}/\text{cm}^3$ 时达到约 $5\text{N}/\text{mm}^2$ 的抗压强度。此类特性足以满足建筑材料对于强度的要求。

[0006] 尽管它们具有其总体益处,但普通AAC通常由具有多种缺点的方法配备而成。普通AAC的制造方法涉及专用设备、高能量消耗以及过度的二氧化碳排放并遗留不良的碳足迹。普通AAC通常于高压釜内在 150°C 至 190°C 温度范围及 0.8Mpa 至 1.2Mpa 压力范围内进行固化。此类条件可催生作为普通AAC主要结合元件的稳定形式的雪硅钙石。此外,由于其高加工成本普通AAC相对昂贵且难以回收利用。

[0007] 作为用于制造墙体、室隔及地板的建筑材料,普通AAC面板可利用增强结构(例如铁条)嵌入或非加强结构。该普通AAC也包含大量可同时保存一定量水的空隙及气泡。即使普通AAC处于常规应用环境中,也会发现这种水的存在。由于普通AAC中含有大量气泡,空气中的二氧化碳会逐渐渗入普通AAC内部。渗入的二氧化碳也会溶解于该类水中,其中也存在来自多种组分的钙。

[0008] 此外,普通AAC中的水也有助于钙和二氧化碳之间的反应以形成碳酸钙沉淀。这一般指“碳酸化”。此碳酸化现象通常发生于传统混凝土材料中。碳酸化的结果是混凝土结构变得致密且其强度增加,同时其吸水率下降。其他现象也可同时发生,例如结构(基质)的收

缩,微裂纹的形成以及伴随中和发生的铁增强体的腐蚀而造成的强度下降。普通AAC也可出现类似现象。在普通AAC中,当在很长一段时间内过度进行该类碳酸化反应,上述基质收缩与在传统混凝土材料中的情况一样可随着碳酸化导致多个问题。

[0009] 为抑制碳酸化,水热反应被应用于普通AAC的生产中,该反应在高温和高压(“蒸压处理”(autoclaving))下通过蒸汽固化引起足量矿物晶体、雪硅钙石的形成,因此降低了碳酸化速度并阻止在常规应用环境中长期出现的由碳酸化引起的问题。

[0010] 例如,日本专利公布案第5-310480A号将普通水泥描述为一种气泡相互连接以致从表面延伸到内部形成无数空隙的结构,可允许从表面轻易吸收水分。由于吸收的水分包含溶解的二氧化碳气体,其可与普通AAC中的雪硅钙石晶体和CSH胶反应并导致所谓的碳酸化现象。日本专利公布案第5-310480A号还描述了制作包含笼状铁增强体、钢网或其他增强材料的普通AAC面板的常规做法。当普通AAC使用铁增强体或其他增强体时,趋向于将水吸附至其中心,使得防腐蚀成为必要。

[0011] 即便上述方法可在常规应用环境中使用普通AAC时用以降低碳酸化率,生产普通AAC时产生的雪硅钙石量小或者当普通AAC在不同于常规应用环境的环境中使用,空气中二氧化碳浓度高的情况也会发生。在这些情况下,即便使用该类方法,过度碳酸化仍会成为一个严重的问题。因此,有必要减轻因为普通AAC过度的碳酸化率而可能出现的问题。

[0012] 最近,为了原则上避免诸如混凝土和普通AAC碳酸化的问题,W02012/122031A公开了一种代替传统水泥、混凝土、其他诸如 $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的陶瓷材料,或其他弱水合的波特兰水泥的改良的结合基质。该结合基质的结合元件包含如由硅酸钙(CaSiO_3)组成的前体颗粒。该前体颗粒可与溶解于水中的二氧化碳反应。钙阳离子从硅酸钙颗粒中浸出并把硅酸钙颗粒核心的外围部分转变为钙缺失。在钙阳离子持续从核心外围部分浸出过程中,外围部分的结构最终变得不稳定并分解,从而把钙缺失的核心外围部分转变成为主要的富含硅的第一层。同时,主要的碳酸钙第二层从水中析出。在复合颗粒中这些层的形成是不均匀的。

[0013] 具体地说,第一层及第二层由前体颗粒经过 $\text{H}_2\text{O} + \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 反应形成。也就是,二氧化碳特异性与硅前体核心中的Ca阳离子反应使前体核心的外围部分转变成成为富含硅的第一层和富含碳酸钙的第二层。核心中第一层和第二层的存在可作为硅酸钙颗粒和二氧化碳进一步反应的屏障。由此可形成包含核心、第一层和第二层的结合元件。

[0014] 更具体地说,W02012/122031A中描述的结合元件在生产时已经被充分碳酸化,因此至少可以避免现有技术中随时间推移在混凝土和普通AAC中发生的碳酸化问题。该结合元件可由气辅热液相烧结法形成,在该方法中,包含多个前体颗粒的多孔固体暴露于部分浸透该多孔固体孔隙的溶剂中,亦即孔隙容积被水部分填充。包含二氧化碳反应物的气体被引入多孔固体部分浸透的空隙中,溶剂在此处将反应物溶解。反应将溶解的反应物从溶剂中耗尽,但包含反应物的气体会被持续引入部分浸透的孔隙以向溶剂补充额外的反应物。

[0015] 当反应物与前体颗粒外围部分的至少首个化学元素之间的反应开始进行时,前体颗粒外围部分被转变成第一层及第二层。核心外围第一层的存在最终通过隔离反应物及至少首个化学元素来阻止进一步的反应,从而对反应进行有效阻断,并存留作为前体颗粒的未反应中心的含核心结合元件、核心外围的第一层、以及所述第一层上的第二层。作为转变

的结果,核心具有类似于前体颗粒的外形,但尺寸较小。第一层和第二层部分或完全覆盖核心,并具有均一的或不均一的厚度以允许多孔结构的形成,该结构的形成取决于转变过程中前体颗粒周围空隙的大小和形状。产生的结合元件包含核心、第一层和第二层,并且通常尺寸大于前体颗粒的尺寸。结合元件填充多孔固体的周围多孔区并可能与多孔固体的相邻材料连接。因此,可能形成的产物的净形状具有与其原始形状基本相同的尺寸和形状,但具有比多孔固体更高的密度。

[0016] 此外,W02014/165252A公开了一种由充气复合材料组成的碳酸化固化材料,该充气复合材料使用可碳酸化硅酸钙组合物和相同的生产方法。如上所述,普通AAC在生产时利用蒸压处理的的水热反应以形成雪硅钙石晶体及固化材料,继而降低温度和压力至相应的常温和常压。然后将材料从高压釜中取出,按产品规格进行表面和端部处理,再供于实际应用。

[0017] 在使用可碳酸化硅酸钙组合物生产充气复合材料(“碳酸化固化ACC”)的方法中,当钙和二氧化碳反应时发生碳酸化。此种替代传统波特兰水泥生产AAC的新型方法可显著降低能量需求及CO₂排放。本公开的可碳酸化硅酸钙组合物可从广泛可获得的、低成本的原料通过适用于大规模生产的、具灵活的设备和生产要求的方法制成。该独特的方法也伴随有显著的永久安全隔绝CO₂的能力。从建筑、路面和景观美化,到基础设施和运输,多种应用可改进能量消耗和更可取的碳足迹受益于本发明。

[0018] 因此,在由可碳酸化硅酸钙组合物制得的充气复合材料中,不要求普通AAC的高温高压气氛,且不再需要蒸压。固化时显著降低温度变得可能。亦即,在由可碳酸化硅酸钙组合物制得的充气复合材料中,碳酸化被用于自身的固化,因而可极大地降低生产后的碳酸化,并且可从根本上消除普通AAC中随着过度碳酸化而产生的问题。

[0019] W02014/165252A描述由硅酸钙组合物制得的充气复合材料,其中多个空隙包含占复合材料体积比的50%至80%的气泡状和/或贯穿孔道(interconnected channels),并且其中复合材料呈现出约300kg/m³至1500kg/m³的密度,呈现出约2.0Mpa至约8.5Mpa (N/mm²)的抗压强度,和表现出约0.4Mpa至约1.7Mpa的挠曲强度。

[0020] 然而,充气复合材料的抗压强度取决于其密度且其密度进一步取决于其空隙容积。空隙容积可更具体的分为气泡容积和孔隙容积。气泡容积取决于添加的如金属铝(铝粉)的起泡剂(充气剂)的添加量。改变该起泡剂的量能够轻易控制气泡容积。另一方面,孔隙容积可通过混合原材料时存在的水含量(水份/固体(W/S)比)以及固化时碳酸化的增加程度来控制。亦即,原则上可以改变这些因素来控制其密度-强度特性。然而,文献中完全没有具体公开或教导在特定空隙容积及特定密度下可达到何种抗压强度,更不用说具体公开、教导或建议空隙容积及更具体的气泡容积和孔隙容积。

发明内容

[0021] 由硅酸钙组合物制得的充气复合材料相比普通AAC具有多种优点。然而,市售的普通AAC可在0.50g/cm³的绝对干燥密度下实现约为5N/mm²的较高抗压强度并充分满足作为建筑材料的强度要求,在当前现有技术下由硅酸钙组合物以同样气泡量生产达到类似普通AAC抗压强度的充气复合材料仍是一项挑战。在此情况下,本发明的技术问题提供一种由硅酸钙组合物制得的充气复合材料,起具有在基本相同的密度下与普通AAC相等的抗压强度。

[0022] 本发明者们致力于深入研究和重复实验以解决此问题,结果发现,半径从 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ 的孔隙在碳酸化前大多饱(saturated)水。当可碳酸化硅酸钙组合物经历碳酸化时,这类孔隙可被碳酸钙沉淀有效填充。在碳酸化前,气泡容积中半径为 $10.0\mu\text{m}$ 以上的孔隙未被水浸透,因而这类气泡中的碳酸钙仅沉淀于吸收水层内。气泡容积也可通过如金属铝(铝粉)的起泡剂(充气剂)的量来轻易控制。除控制气泡容积外,控制支持气泡的固体部分(以下称为“结合基质”或简称为“基质”)的致密化也非常重要。有效的控制孔隙容积可极大地影响抗压强度。因此,在碳酸化固化的AAC中,为在相同绝对干燥密度下达到普通AAC的同等抗压强度,挑战在于在防止抗压强度的下降和孔隙容积的减少的情况下增加充气泡容积(换言之,增加碳酸化以致密化支撑气泡的固体部分)。发明者们基于此发现完成了本发明,即本发明如下所示:

[0023] 一方面,本发明总体涉及一种复合材料,其包括:多个结合元件,每个结合元件包括包含硅酸钙的核心、部分或完全包围核心且富含 SiO_2 的第一层,和部分或完全包围第一层且富含 CaCO_3 的第二层;多个颗粒大小在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 的填充颗粒;以及多个空隙。在复合材料中,多个结合元件和多个填充颗粒共同形成结合基质且基本均匀分散于基质中并被结合在一起。多个空隙为气泡状和/或贯穿孔道;在多个空隙中半径为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ 的孔隙容积为 $0.30\text{mL}/1\text{g}$ 复合材料以下;且按下列公式(1)预估的抗压强度为 $2.0\text{N}/\text{mm}^2$ 以上:

[0024] 预估抗压强度(绝对干燥密度 $=0.50$) = 抗压强度 $\times (0.50 \div \text{绝对干燥密度})^2$ 。

[0025] 在某些实施例中,复合材料中半径为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ 的孔隙容积为 $0.24\text{mL}/1\text{g}$ 复合材料以下,且其预估抗压强度为 $2.5\text{N}/\text{mm}^2$ 以上。

[0026] 在某些实施例中,复合材料中半径为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ 的孔隙容积为 $0.19\text{mL}/1\text{g}$ 复合材料以下,且其预估抗压强度为 $3.7\text{N}/\text{mm}^2$ 以上。

[0027] 在某些实施例中,复合材料中半径为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ 的孔隙容积为 $0.17\text{mL}/1\text{g}$ 复合材料以下,且其预估抗压强度为 $4.5\text{N}/\text{mm}^2$ 以上。

[0028] 在某些实施例中,复合材料中半径为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ 的孔隙容积为 $0.15\text{mL}/1\text{g}$ 复合材料以下,且其预估抗压强度为 $5.0\text{N}/\text{mm}^2$ 以上。

[0029] 在某些实施例中,多个结合元件由研磨硅酸钙化学转化而来。在某些实施例中,研磨硅酸钙包含一组硅酸钙相的一种以上,所述硅酸钙相选自CS(硅灰石或假硅灰石)、 C_3S_2 (硅钙石)、 C_2S (斜硅灰石、 β 硅钙石、贝迪阿熔融石)、硅酸钙的无定形相,其中任何一种材料可包括一种以上其他金属离子或氧化物,或其混合物。

[0030] 在某些实施例中,多个结合元件由研磨硅灰石或包含由反应研磨硅灰石得到的硅酸钙的复合水泥颗粒、或包含含硅酸钙的复合水泥颗粒,与 CO_2 通过控制的水热液相烧结(HLPS)方法化学转化而来。

[0031] 在某些实施例中,填充颗粒为富含CaO材料。在某些实施例中,填充颗粒选自由石灰和石英的所组成的组。在某些实施例中,填充颗粒选自由工业废料、石灰、不同类型的粉煤灰、矿渣、和硅灰所组成的组。

[0032] 在某些实施例中,多种空隙由氢气形成,所述氢气是在碱性气氛中反应充气剂产生的。

[0033] 在某些实施例中,充气剂为粉末,包括铝、铁、碳酸钙中的至少一种,和其混合物。

[0034] 另一方面,本发明总体涉及生产复合材料的方法。该方法包括:形成湿混合物料,湿

料包含水、包含颗粒大小为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 的CaO或Si的填充剂、研磨硅酸钙颗粒、和水份/固体比(W/S)为0.45以下的充气剂;在模具中浇注湿混合物料;允许充气剂产生氢气以使湿混合物料体积膨胀;预固化所得的膨胀混合物料至可从模具中取出或移动的硬度;将所得的预固化的膨胀混合物料切割成要求的产品形状;在常压、温度 60°C 以上、相对湿度65%以上和95% CO_2 气体浓度的气氛中促使切割的膨胀混合物料固化6小时至60小时。

[0035] 在本方法的某些实施例中,研磨硅酸钙颗粒包含一组硅酸钙相的一种以上,硅酸钙相选自CS(硅灰石或假硅灰石)、 C_3S_2 (硅钙石)、 C_2S (斜硅灰石、 β 硅钙石、贝迪阿熔融石)、硅酸钙的无定形相,其中任何一种材料可包括一种以上其他金属离子或氧化物,或其混合物。在某些实施例中,所述碳酸化步骤的温度为 80°C 以上。在某些实施例中,所述碳酸化步骤的相对湿度为95%以上。

[0036] 在某些实施例中,所述碳酸化步骤的时间为40小时以上。

[0037] 根据本发明的复合材料是碳酸化固化的AAC,其具有与普通AAC基本相等的抗压强度且避免了实现与普通AAC基本相等的抗压强度时碳酸化普通AAC涉及的问题。因此碳酸化固化的AAC可适用作为建筑材料。此外,在根据本发明生产复合材料的方法,大量的能量消耗、过度的二氧化碳排放和不良的碳足迹可被抑制。

附图说明

[0038] 图1(a) - 1(c)示出根据示例性实施例中的结合元件横截面示意图,包括三种示例性核心形态:(a)纤维,(b)椭圆状,和(c)等轴状。

[0039] 图2-1:图2(a)示出在稀释结合基质(结合元件不接触)中一维定向的纤维状结合元件,图2(b)示出在稀释结合基质(结合元件不接触)中二维定向的薄片状结合元件,图2(c)示出在稀释结合基质(结合元件不接触)中三维定向的薄片状结合元件,和图2(d)示出在稀释结合基质(结合元件不接触)中随机定向的薄片状结合元件。

[0040] 图2-2:图2(e)示出结合元件的浓缩结合基质(具有足以建立渗滤网络的体积分数),该基质为三维定向和图2(f)示出随机定向结合元件的浓缩结合基质(具有足以建立渗滤网络的体积分数),其中可包括如聚合物、金属、无机颗粒、聚料等的填充组分。

[0041] 图3示出普通AAC和碳酸化固化AAC的绝对干燥密度和抗压强度之间的关系图。

[0042] 图4示出碳酸化固化AAC在 $W/S=0.45$ 的碳酸化步骤之前和之后孔隙分布的变化图。

[0043] 图5示出碳酸化固化AAC在 $W/S=0.40$ 的碳酸化之前和之后孔隙分布的变化图。

[0044] 图6示出碳酸化固化AAC在 $W/S=0.35$ 的碳酸化之前和之后孔隙分布的变化图。

[0045] 图7示出碳酸化固化AAC和半径为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ 多孔区的每1g复合材料的容积之间的关系图。

[0046] 图8示出半径为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ 多孔区的每1g复合材料的容积(孔隙容积)和在0.50密度下预估抗压强度之间的关系图。

[0047] 图9示出合成硅灰石(SC-L[®])和NYAD400[®](天然硅灰石)颗粒大小分布的一个示例图。

[0048] 图10示出石灰和石膏颗粒大小分布的一个示例图。

[0049] 图11示出金属铝(Yamato#87)颗粒大小分布的一个示例图。

[0050] 本发明提供了由可碳酸化硅酸钙组合物制得的一种充气复合材料,其具有在基本相同密度下具有与普通AAC相等的抗压强度。

[0051] 在此,对本发明的示范性实施例作详细解释。

[0052] 一方面,本发明的复合材料是一种复合材料,其包含:

[0053] 多个结合元件,每个结合元件包括包含硅酸钙的核心、部分或完全包围核心且富含 SiO_2 的第一层,和部分或完全包围第一层且富含 CaCO_3 的第二层,在某些实施例下分层不明显;

[0054] 多个颗粒大小在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 的填充颗粒;和

[0055] 多个空隙;

[0056] 其中

[0057] 多个结合元件和多个填充颗粒共同形成结合基质且基本均匀分散于基质中并被结合在一起,

[0058] 多个空隙为气泡状和/或贯穿孔道;在多个空隙中半径为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ (例如, $0.004\mu\text{m}$ 至 $5.0\mu\text{m}$ 、 $0.004\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$ 、 $0.004\mu\text{m}$ 至 $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.004\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.004\mu\text{m}$ 至 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.004\mu\text{m}$ 至 $0.01\mu\text{m}$ 、 $0.01\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$)的孔隙容积为 0.30mL/g 复合材料以下(例如, 0.24mL/g 复合材料以下、 0.19mL/g 复合材料以下、 0.17mL/g 复合材料以下、 0.15mL/g 复合材料以下);且按下列公式(1)预估的抗压强度为 2.0N/mm^2 以上(例如, 2.5N/mm^2 以上、 3.7N/mm^2 以上、 4.5N/mm^2 以上、 5.0N/mm^2 以上):

[0059] 预估抗压强度(绝对干燥密度 $=0.50$) = 抗压强度 $\times (0.50 \div \text{绝对干燥密度})^2$ 。

[0060] 另一方面,本发明提供一种生产复合材料的方法。该方法包括:形成湿混合料,湿料包含水、颗粒大小为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ (例如, $0.1\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 至 $1\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$)的 CaO 或 Si 的填充颗粒、研磨硅酸钙颗粒、和水分/固体比(W/S)为 0.45 以下(例如, 0.4 、 0.35 、 0.3 、 0.25)的充气剂;在模具中浇注湿混合料;允许充气剂产生氢气以使湿混合料体积膨胀;预固化所得的膨胀混合料至可从模具中取出或移动的硬度;将所得的预固化的膨胀混合料切割成要求的产品形状;并促使切割的膨胀混合料在常压、温度 60°C 以上、相对湿度 65% 以上(例如, 70% 以上、 75% 以上、 80% 以上、 85% 以上、 90% 以上、 95% 以上)和 $95\%\text{CO}_2$ 气体浓度的气氛中固化6小时至60小时(例如,10小时、15小时、20小时、30小时、40小时、50小时)。

[0061] 任何合适的硅酸钙可被用作结合元件的前体。硅酸钙组合物可包含多种硅酸钙。组合物中Ca元素和Si元素的摩尔比为约 0.8 至约 1.2 。组合物包含离散的结晶硅酸钙相混合物,选自CS(硅灰石或假硅灰石)、 C_3S_2 (硅钙石)和 C_2S (斜硅灰石、 β 硅钙石、贝迪阿熔融石)中的一种以上,占总相质量的约 30% 以上。硅酸钙组合物的特征为具有总氧化物质量约 30% 以下的Al、Fe和Mg,适合在约 30°C 至约 90°C 温度条件下与 CO_2 碳酸化形成增重约 10% 以上的 CaCO_3 。

[0062] 除上述结晶相外,硅酸钙组合物可包含无定形(非结晶)硅酸钙相。无定形相可额外包含Al、Fe和Mg离子以及原料中存在的其他杂质离子。这些晶体或无定形的硅酸钙相中的任何一种均适合用于 CO_2 碳酸化。

[0063] 硅酸钙组合物还可以包含少量 CaO (石灰)和 SiO_2 (硅石)。硅酸钙组合物也可包括

少量C3S(硅酸三钙石, Ca_3SiO_5)。硅酸钙组合物中存在的C2S相也可存在于 α - Ca_2SiO_4 、 β - Ca_2SiO_4 或 γ - Ca_2SiO_4 多晶型物(polymorph)或其混合物。

[0064] 硅酸钙组合物也可包含大量惰性相,如具有通用公式 $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2[(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_7]$ 的黄长石类矿物(长石、钙铝黄长石或黄长石)和具有通用公式 $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$ 的铁素体矿物(ferrite type minerals)(铁或钙铁石或 C_4AF)。在某些实施例中,硅酸钙组合物仅包含无定形相。在某些实施例中,硅酸钙复合物仅包含结晶相。在某些实施例中,一些硅酸钙组合物以无定形相存在且一些以结晶相存在。

[0065] 如本文所用,术语“硅酸钙组合物”通常指天然存在的矿物或合成材料,其由一组硅酸钙相一种以上的硅酸钙相包括CS(硅灰石或假硅灰石,且有时表述为 CaSiO_3 或 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、C3S2(硅钙石,且有时表述为 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 或 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$)、C2S(斜硅灰石、 β - Ca_2SiO_4 或 β 硅钙石、 β - Ca_2SiO_4 或贝迪阿熔融石、 α - Ca_2SiO_4 或 γ - Ca_2SiO_4 ,且有时表述为 Ca_2SiO_4 或 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、基于硅酸钙的无定形相。每种材料可包含一种以上金属离子和氧化物(例如,铝、镁、铁或锰氧化物)或其混合物,或可包含从痕量(1%)到约质量50%以上量的天然存在或合成形式的硅酸镁。

[0066] 值得注意的是,优选可碳酸化硅酸钙组合物为非水合。然而,可存在少量水化硅酸钙相(例如C2S、C3S和 CaO)。当暴露于水时C2S呈现缓慢水化动力学,并在 CO_2 固化过程中快速转化为 CaCO_3 。当暴露于水时C3S和 CaO 快速水化,因此需要限制在质量5%以下。

[0067] 当暴露于水时,包含在硅酸钙组合物中的硅酸钙相不会水化。当与水结合时,由于用硅酸钙组合物作为结合剂生产的复合物不产生显著的强度。通过 CO_2 存在状况下将硅酸钙组合物暴露于特定固化方式(regimes)来进行控制强度的产生。

[0068] 应当理解的是,可利用硅酸镁相替代或在硅酸钙相之外采用本文公开的硅酸钙组合物、相和方法。如本文所用,术语“硅酸镁”是指天然存在的矿物或合成材料,其由包含镁硅化合物的一种以上,该化合物包括例如 Mg_2SiO_4 (也被称为“镁橄榄石”)和 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (也被称为“滑石”),所述材料可包括一种以上金属离子和氧化物(例如,铝、镁、铁或锰氧化物)或其混合物,或可包括从痕量(1%)到约质量50%以上量的天然存在或合成形式的硅酸钙。

[0069] 在本实施例中,多个结合元件可以优选由研磨的合成或天然存在的硅酸钙组合物化学转化而来,更优选可以通过研磨的合成或天然存在的可碳酸化硅酸钙组合物与 CO_2 经由受控的水热液相烧结(HLPS)反应所得的研磨硅酸钙组合物化学转化而来。进一步的,公开了多种HLPS装置,和HLPS的各种特征记载于美国专利第8,114,367号,美国公开第2009/0143211号(申请序列号12/271,566),美国公开第2011/0104469号(申请序列号12/984,299),美国公开第2009/0142578号(申请序列号12/271,513),美国公开第2013/0122267号(申请序列号13/411,218),美国公开第2012/0312194号(申请序列号13/491,098),WO 2009/102360(PCT/US2008/083606),WO 2011/053598(PCT/US2010/054146),WO 2011/090967(PCT/US2011/021623),2012年10月1日提交的美国临时专利申请第61/708,423号和均于2013年10月3日提交的美国专利申请第14/045,758、14/045,519、14/045,766、14045540号,2014年3月12日提交的美国专利申请第14/207,413、14/207,421号,2014年3月13日提交的美国专利申请第14/207,920、14/209,238号,2014年6月4日提交的美国专利申请第14/295,601、14/295,402号,其中每一项均以全文引用方式明确地并入本文中用于所

有目的。

[0070] 图1(a)至1(c)示出三种结合元件的示范性实施例。核心和/或结合元件的形状和形态可与前体颗粒的形状相同或相似。因此,前体颗粒和依据相同的相应的结合元件和/或核心可包含球形、椭圆形、六边形或其他多边形形状中的一种或多种其他形状,可以为不限于此的多种形态中的任何一种。此外,前体颗粒和依据相同的相应的结合元件和/或核心的形态可包含等轴状态或一轴长于其他轴的状态例如线或棒形。此外,前体颗粒可以包括单个晶体(即为“单晶”)或多个晶体(即为“多晶”)。前体颗粒实际上可包括多个颗粒或包括无定形相。如上所述,在本实施例中,不同层的阴离子和阳离子均有不同。核心有 Ca^{+2} 、 Si^{+4} 和 O^{-2} 离子,第二层主要有 Si^{+4} 和 O^{-2} 以及少量的 Ca^{+2} 离子,但第二层含有 Ca^{+2} 和 CO_3^{-2} 离子。

[0071] 本实施例中的结合基质包含上述多种结合元件。结合基质可为多孔的。如后面所解释的,空隙容积取决于多个变量,诸如:温度、反应器设计、前体材料和引入碳酸化(转化)步骤的液体量,这些变量可用于控制孔隙率。

[0072] 结合基质可包含填充颗粒,在后面解释的的转换过程中填充颗粒与前体材料相混合以产生复合材料。

[0073] 通常填充颗粒可包括一些可并入结合基质的材料类型中的任一种,例如惰性材料及活性材料。惰性材料在转换中不经历任何化学反应且不充当成核位点。活性材料可由第一种类型和/或第二种类型组成,所述第一类在转换中不经历任何反应但充当成核位点,所述第二类在转换中与结合基质起化学反应。惰性材料可与结合基质起物理或机械反应,但在转换中不经历任何化学反应且不充当成核位点。惰性材料可包含聚合物、金属、无机颗粒、集料等等。活性材料的第一种类型在转换中不经历任何化学反应,但作为成核位点。进一步的,其可与结合基质进行物理或机械反应。当使用具有碳酸相的结合元件作为第二层时,该类活性材料可包括如石灰石、大理石粉和其他碳酸钙材料。第二种类型活性材料在转换中与结合基质起化学反应。例如,石灰在湿混合步骤中制造碱性pH并通过添加铝粉(金属铝)而产生氢气以促进气泡的形成,随后在转换中充当钙源。进一步的,氢氧化镁可作为填充剂使用。其可与结合基质中溶解的钙组成相化学反应以形成碳酸镁钙。进一步的,石膏在转换中与结合基质化学反应且有时在预固化时加入以增加硬度。

[0074] 在本实施例中,例如,填充颗粒为含CaO或含硅材料。填充颗粒可为如石灰、石英(包括砂石)、硅灰石、硬硅钙石,烧油页岩、粉煤灰或火山灰、窑灰,研磨粘土,浮石灰。也可使用诸如工业废料、石灰、炉渣和硅灰的材料。在某些优选实施例中,填充颗粒可为轻质集料如珍珠岩或蛭石,例如也可为如研磨石灰的富含CaO材料。本描述中,术语“石灰”指主要由CaO或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 组成的天然生成或合成的无机材料。根据所需的复合材料,多种填充颗粒可具有任何合适的平均颗粒大小和尺寸分布。然而,在本实施例中,多种填充颗粒可具有大小为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 的颗粒大小。本实施例中的复合产物可进一步包含一种以上添加剂来校正外观和物理或机械性能。图10示出石灰和石膏颗粒尺寸分布的一个示例。进一步的,图11示出金属铝(Yamato#87)颗粒尺寸分布的一个示例。

[0075] 在结合基质内,结合元件可以相对于彼此以多种定向中的任意一种定位。如此,结合基质可呈现众多不同图案中的任意一种。例如,结合元件可按一个方向(即“一维”定向)、两个方向(即“二维”定向)、或三个方向(即“三维”定向)排列。或者,结合元件可以随机模式(即“随机”定向)排列。此外,结合基质中的结合元件浓度可以变化。例如,结合元件的体积

比浓度可能相对较高,其中至少一些结合元件相互接触。当填充材料并入结合基质中时会出现此种情况,但填充材料的类型和/或填充材料的量使得结合元件的体积稀释水平相对较低。在另一示例中,结合元件的体积比浓度可能相对较低,其中若任何结合元件间相互接触,结合元件更广泛分散于结合基质中,以至于很少。当填充材料并入结合基质中时会出现此种情况,且填充材料的类型和/或填充材料的量使得稀释水平相对较高。此外,当所有或基本上所有的结合元件相互接触时,结合元件体积比浓度可为1。

[0076] 图2(a)至2(d)说明结合基质包括可能被掺入填充材料稀释的不同定向的纤维状或薄片状结合元件,如结合元件之间的间隔所示。图2(e)说明结合基质包含如x-、y-和z-定向的三维定向排列的高浓度薄片状结合元件。由于结合元件周围缺少填充剂,显示结合元件浓度相对较高,因此,结合元件几乎或完全没有被稀释。相对的,图2(f)说明结合基质包括处于随机定向的相对低浓度薄片状结合元件。结合元件周围存在填充剂显示结合元件浓度相对较低,因此结合元件至少有一定程度的稀释。由于图2(f)中结合元件的浓度及定向,此复合材料可被称为渗滤网络。

[0077] 例如,一级重复分层系统(one-level repeating hierarchic system)通常由一种不同次序或颗粒大小范围的两种不同尺寸混合形成,可被描述为“复合材料”。较大尺寸的颗粒不限于此,但其可能按照六方密堆积(hexagonal dense packing)或立方密堆积(cubic dense packing)或随机堆积或其他不同类型堆积的方式排列并形成包含空隙空间的网络,而较小尺寸的颗粒可置于较大尺寸颗粒的空隙中。理想情况下,这些分层系统可以用不同层次上使用不同尺寸颗粒来制备。例如,由1mm直径球状颗粒组成的结合元件填充入堆积的10mm直径球状颗粒的空隙空间。然而,实际上很难获得单分散颗粒;因此通过利用颗粒大小模式连续分布的方式来显示一个分层系统。

[0078] 根据所需复合材料,多个结合元件可具有合适的平均颗粒大小和尺寸分布。然而,如下所述,在本实施例中需要提高多个空隙中半径为 $0.2\mu\text{m}$ 至 $0.3\mu\text{m}$ 的空隙容积的碳酸化程度,以制成于适合如图9所示尺寸在约 $2\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 范围内的结合元件。进一步的,如上所述,由于存在通过结合元件前体碳酸化制得的富含 SiO_2 第一层并部分或完全包围硅酸钙核心,以及富含 CaCO_3 第二层部分或完全包围第一层,结合元件的颗粒大小比前体的颗粒大小略微增加。

[0079] 多个气泡由充气剂产生的气体材料形成。在本实施例中,多个气泡空隙优选的由在碱性条件下与充气剂产生的氢气进行反应而形成。充气剂优选为包含铝、铁、碳酸钙和其混合物中至少一种的粉末,更优选的为金属铝粉。在本实施例中,气泡大小通常为半径 $10\mu\text{m}$ 以上。只要可以形成气泡状和/或互联甬槽组成的多个空隙,可以使用任何合适的充气剂。

[0080] 空隙数量也取决于混合材料时混合料中的初始水含量和碳酸化时碳酸化进行的程度。这也与半径为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$ (例如 $0.004\mu\text{m}$ 至 $5.0\mu\text{m}$ 、 $0.004\mu\text{m}$ 至 $1.0\mu\text{m}$ 、 $0.004\mu\text{m}$ 至 $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.004\mu\text{m}$ 至 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.004\mu\text{m}$ 至 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.004\mu\text{m}$ 至 $0.01\mu\text{m}$ 、 $0.01\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$)的空隙的空隙容积相关。

[0081] 本实施例的复合材料可通过含有下述步骤的生产方法制成:

[0082] 形成湿混合料,湿料包含水、包含颗粒大小为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 的CaO或Si的填充剂、研磨的硅酸钙组合物颗粒、和水分/固体比(W/S)为0.45以下的充气剂;在模具中浇注湿混合料;

[0083] 允许充气剂产生氢气以使湿混合料体积膨胀;

[0084] 预固化所得的膨胀混合料至可从模具中取出或移动的硬度;

[0085] 将所得的预固化的膨胀混合料切割成要求的产品形状(例如,使用钢弦);以及

[0086] 促使切割的膨胀混合料在常压、温度60℃以上、相对湿度65%以上和95%CO₂气体浓度的气氛中固化6小时至60小时。

[0087] 当形成湿混合料时,多种成分以特定顺序混合。例如,加入水;加入并混合包含颗粒大小为0.1μm至1000μm的CaO或Si的填充剂和研磨的硅酸钙组合物,然后加入并混合充气剂。

[0088] 在优选实施例中,研磨的硅酸钙组合物颗粒大小为约0.5μm至100μm,且为天然生成或合成的硅酸钙组合物的研磨颗粒。例如,在可碳酸化硅酸钙组合物的一个示例中,颗粒大小为1μm至300μm的CaO或Si组成的填充颗粒为研磨石灰,充气剂可为铝粉。进一步的,就研磨硅酸钙组合物、石灰、和其他填充颗粒的固体含量(以下称为“固体”)百分比而言,颗粒样组合物约80wt%至约95wt%为研磨硅酸钙组合物,约5wt%至约20wt%为研磨石灰,且约0.1wt%至约0.5wt%为铝粉。

[0089] 在本实施例中,如之后解释的,从提高所得复合材料的抗压强度的观点来看,重要的是在形成湿混合料步骤中使湿混合料的水分/固体比(W/S)为0.45以下。

[0090] 在本实施例中,碳酸化步骤可以在常压进行,但本发明不排除增压。进一步的,在本实施例中,碳酸化步骤可以在95%CO₂气体浓度的气氛中进行,但本发明不排除95%浓度以下。例如,研磨的硅酸钙组合物的颗粒大小可为约2μm至50μm。颗粒大小为平均颗粒大小。进一步的,研磨的硅酸钙组合物颗粒的堆积密度可为约0.6g/mL至约1.2g/mL。

[0091] 在碳酸化步骤中,硅酸钙组合物可与溶解于水中的二氧化碳反应。随着钙阳离子从硅酸钙组合物浸出并把硅酸钙颗粒核心的外围部分转变为钙缺失的硅酸钙。在钙阳离子从核心外围部分浸出过程中,外围部分的结构最终变得不稳定并瓦解,从而把钙缺失的核心外围部分转变成为主要的富含SiO₂的第一层。同时,富含CaCO₃的第二层从水中析出。第一层和第二层可由结合元件的前体颗粒根据下述公式(1)形成:

[0092]
$$\text{CaSiO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) \quad \Delta H^\circ = -87\text{kJ/mol CO}_2(2)$$

[0093] 在如硅灰石的硅酸盐矿物的碳酸化反应中,CO₂作为气相引入溶解在例如水的渗滤液中。CO₂溶解形成酸性碳酸物,引起溶液pH的降低。弱酸性溶液从CaSiO₃中溶解固定量的钙。释放的钙阳离子和溶解的碳酸盐导致不可溶碳酸盐的析出。在此,富含硅的第一层被认为作为耗尽层留在矿物颗粒上。如此,在本实施例中,核心上的第一层和第二层可作为硅酸钙颗粒和二氧化碳进一步反应的屏障,由此可形成包含核心、第一层和第二层的结合元件。此处公开的由CO₂碳酸化反应生成的CaCO₃可作为多种CaCO₃聚合物(如方解石、文石和球霏石)中的一种以上形式存在。CaCO₃优选为方解石形式,但也可以文石或球霏石或聚合物两种或三种混合(如方解石/霏石、方解石/球霏石、霏石/球霏石或方解石/霏石/球霏石)的形式存在。

[0094] 在优选方面,气辅HLPS方法利用被部分渗入的孔隙空间以使气体扩散可快速渗入预固化步骤后的膨胀混合料并用CO₂饱和薄液界溶剂膜。CO₂在纯水(在25℃,1atm下为1.5g/升)中具有低溶解度。因此,在预固化步骤之后CO₂须持续供应且扩散在整个膨胀混合料中以实现显著的碳酸化转变。相比在等效时间利用液相扩散可溶性CO₂而言,利用气相扩散在

扩散长度上有巨大(约100倍)的增加。(“化学和物理手册”,编者:D.R.Lide,第6和8章,第87版,2006-2007,CRC)。此部分渗入状态使得反应在固定时间段内得以进行到一个高碳酸化程度。

[0095] 在HLPS方法中,通常预固化步骤后的膨胀混合料包含多个切至预定形状的前体颗粒,且随后被放入碳酸化养护釜内进行加热。通过汽化釜内的水,水作为溶剂被引入膨胀混合料的孔隙中。膨胀混合料上方的冷却板凝结汽化水,随后水滴至膨胀混合料上进入孔隙。或者,可以加热和喷洒水。同时,二氧化碳反应物被泵入釜内,二氧化碳扩散至预固化步骤后膨胀混合料的部分饱和的孔隙中。一旦进入孔隙,二氧化碳溶解于水,因而使前体颗粒和二氧化碳之间反应以将前体颗粒的外围部分转变为第一层和第二层。随着反应物和第一层之间反应的进行,反应物持续与第一层反应,将第一层外围部分转变为第二层。第二层的形成可通过第一层组分的表生溶液(exo-solution),且这样的第二层可为梯度层,其中在将核心粒子从表面到第一层尽头移动过程中,构成第二层的一种化学元素(阳离子)的浓度可从高至低变化。

[0096] 前体核心外围第二层的存在最终通过隔离反应物和第一层来阻止进一步的反应,从而对反应进行有效阻断,并保留具有核心、核心外围的第一层、以及第一层上的第二层的结合元件。产生的结合元件通常尺寸比初始前体颗粒较大,从而填充预固化步骤后膨胀混合料的周围多孔区并与预固化步骤后膨胀混合料的相邻材料结合。因此,本方法允许具有比预固化步骤后的初始膨胀混合料大体相等但密度更高的产品的净成型(net-shape)。因为孔隙中的液态水对于碳酸和钙的电离是必不可少的,其可加快反应速率。然而,水位必须足够低以使CO₂气体可在溶解于孔隙束缚水相前扩散至多孔基质中。此外,活性溶解多孔预制体可作为膨胀反应晶体生长的模板。因而可以最小变形和残余应力形成结合元件和基质。

[0097] 因此,在碳酸化步骤,为生产所需物理特性的产品,研究了包括反应温度和压力的各种固化条件的组合。例如,在预固化步骤后的膨胀混合料中水作为残留水存在。为维持水位并阻止碳酸化步骤中的汽化造成的水丢失,水汽与CO₂一起被提供给预固化步骤后的膨胀混合料。碳酸化步骤通常在常压约60℃进行18至19小时。

[0098] 在本发明的上述实施例中,碳酸化步骤的温度为60℃以上,但在某些情况下优选80℃以上。进一步的,碳酸化步骤的相对湿度为65%以上,但在某些情况下优选95%以上。进一步的,碳酸化步骤的时间为6小时至60小时,但在某些情况下优选40小时以上。

[0099] 如上所述,市售的充气混凝土(普通AAC)在绝对干燥密度为0.5g/cm³时可实现约为5.0N/mm²的更高的抗压强度,并足以满足对建筑材料的强度要求,而在现有方法下与普通AAC的抗压强度相比,使用可碳酸化硅酸钙组合物的充气复合材料的抗压强度在相同数量的气泡下低于普通AAC。

[0100] 本发明者们发现碳酸化前水主要浸透的是半径从0.004μm至10.0μm的孔隙。当可碳酸化硅酸钙组合物经历碳酸化时,这类孔隙可被碳酸钙沉淀有效填充。在碳酸化前,气泡容积中半径为10.0μm以上的孔隙未饱水,因而这类气泡中的碳酸钙仅沉淀于吸收水层内。气泡容积也可通过如金属铝的起泡剂(充气剂)的量来轻易控制。除控制气泡容积外,控制支持气泡的固体部分(以下称为“结合基质”或简称为“基质”)的致密化也非常重要。有效的控制孔隙容积可极大地影响抗压强度。因此,在碳酸化固化的AAC中,为在相同绝对干燥密

度下达到普通AAC的同等抗压强度,挑战在于在防止抗压强度的下降和孔隙容积的减少的情况下增充气泡容积(换言之,增加碳酸化以致密化支持气泡的固体部分)。

[0101] 本发明者们在下述示例中开展实验,结果显示在碳酸化固化的AAC中,如果使用可碳酸化硅酸钙组合物(如研磨的自然生成或合成的硅灰石)来使W/S降低值至0.45以下且进一步的在碳酸化步骤中在某些情况下将温度从60℃提高至80℃,将相对湿度RH从65%提高至95%,或将碳酸化时间从18小时延长至40或48小时,可增加抗压强度。发明者们确认可在多个0.30mL/1g复合材料以下的空隙内生产空隙容积半径为0.004μm至10.0μm,且具有下述公式(1)中所示的预估抗压强度的碳酸化固化AAC:

[0102] 预估抗压强度(绝对干燥密度=0.50)=抗压强度×(0.50÷绝对干燥密度)²。

[0103] 在本实施例中,在复合材料中半径为0.004μm至10.0μm的空隙容积优选为0.24mL/1g复合材料以下,且其预估的抗压强度为2.5N/mm²以上,更优选的,在复合材料中半径为0.004μm至10.0μm的空隙容积为0.19mL/1g复合材料以下,且其预估的抗压强度为3.7N/mm²以上。进一步优选的,在复合材料中半径为0.004μm至10.0μm的空隙容积为0.17mL/1g复合材料以下,且其预估的抗压强度为4.5N/mm²以上。特别优选的,在复合材料中半径为0.004μm至10.0μm的空隙容积为0.15mL/1g复合材料以下,且其预估的抗压强度为5.0N/mm²以上。

实施例

[0104] 以下将通过非限制性实施例阐述本发明。

[0105] 实施例1

[0106] W/S=0.45时,用实验室规模的混合器混合92.50wt%Solidia水泥(SC-L[®],美国新泽西皮斯卡特维Solidia技术)、7.50wt%石灰、0.400wt%减水剂(BASF生产,Glenium 7500[®],在表格中描述为“Glenium”)、0.0378wt%蔗糖构成的石灰初期水化缓凝剂、0.210wt%铝粉构成的发泡剂(Yamato金属粉末有限公司生产,#87)、1.0wt%磷酸构成的Al初发泡缓凝剂、以及水。在此,首先在预定量的水中加入减水剂、蔗糖和Solidia水泥(SC-L[®]),然后持续搅拌该混合物约2.5分钟以形成浆料。然后向其加入石灰并搅拌30秒以形成均匀浆料,随后向浆料中加入预先在磷酸中稀释100倍并静置1小时以上的铝粉并搅拌30秒以制备湿混合物料。

[0107] 随后,在模具中浇注湿混合物料至约模具一半高度。然后,在温度70℃和湿度95%以上条件下预固化湿混合物料约3至4小时,以使湿混合物料容积膨胀同时预硬化。然后,在硬度达到足够从模具中取出后,从模具中取出预固化的膨胀混合物料。将取出的预固化的膨胀混合物料至于碳酸化养护釜内,在此,以温度60℃和相对湿度95%,二氧化碳浓度95%的条件碳酸化固化预固化的膨胀混合物料18小时以制备复合材料。

[0108] 在实例2至7以及对比实例1中,复合材料通过与实例1相同方法制备,只改变了下述表格1所示的条件。进一步的,在对比实例1和2中,为在预固化时促进膨胀混合物料硬度的增加,在加入Solidia水泥(SC-L[®])后加入Denki Kagaku Kogyo制造的DENKACSA#20[®]和gypsum(CaSO₄·2H₂O)并立即混合。进一步的,在对比实例1和2以及实例4至7中,在向水中加入减水剂、蔗糖和Solidia水泥并搅拌1分钟后,加入表面活性剂(Kao公司生产,FR-14[®],表格中描述为“FR-14”)作为泡沫稳定剂,并继续搅拌1.5分钟以形成浆料。进一步的,在实例6和7中,用天然生成的硅灰石(NYCO矿物公司,NYAD400[®])替代合成硅灰石(SC-L[®])作为

结合元件,加入谷氨酸钠替代蔗糖。

[0109]

表1

	SC-L (wt%)	NYAD 400 (wt%)	石灰 (wt%)	CSA (wt%)	Gypsum (wt%)	W/S	Glenium (wt% 固体含 量)	蔗糖 (wt% 固体含 量)	葡萄糖酸钠 (wt% 固体含 量)	Al (wt% 固体含 量)	磷酸 (相对 Al 的 wt%)	FR-14 (相对 Al 的 wt%)	预固化温度 (°C)	碳酸化方法条件
对比实例 1	83.71		7.50	7.29	1.50	0.63	0.075			0.13000		20.0	60°C	60°C RH65% 18 小时
对比实例 2	83.71		7.50	7.29	1.50	0.63	0.075			0.11375		20.0	60°C	60°C RH65% 18 小时
实例 1	92.50		7.50			0.45	0.400	0.0378		0.2100	1.0		70°C	60°C RH65% 18 小时
实例 2	92.50		7.50			0.45	0.075	0.0378		0.2100	1.0		70°C	80°C RH95% 18 小时
实例 3	92.50		7.50			0.45	0.075	0.0378		0.2100	1.0		70°C	80°C RH95% 40 小时
实例 4	92.50		7.50			0.40	1.000	0.0500		0.1300	1.0	20.0	70°C	60°C RH65% 18 小时
实例 5		96.0	4.00			0.35	1.250	0.0500		0.1300	1.0	20.0	70°C	80°C RH95% 48 小时
实例 6		96.0	4.00			0.45	0.250		0.10	0.1300		20.0	70°C	80°C RH75% 40 小时
实例 7		96.0	4.00			0.40	0.350		0.10	0.1300		20.0	70°C	80°C RH75% 40 小时

[0110] 下述表格2示出实例1至7和对比实施列1所制备的复合材料的特性。

[0111] 表2

	多孔区半径为 0.004 μm 至 10.0 μm, 每 1g 复合材料的 空隙容积 (ml/g)	绝对干燥 密度	抗压强度 (N/mm ²)	预估抗压强度 (绝对 干燥密度 =0.50) (N/mm ²)	碳酸化程度 (%)
[0112] 对比实例 1	0.403	0.51	1.55	1.49	66.30
对比实例 2	0.398	0.50	1.49	1.46	67.77
实例 1	0.2468	0.510	2.32	2.22	67.2
实例 2	0.2356	0.579	3.52	2.62	67.2
实例 3	0.2217	0.564	3.58	2.81	81.3
实例 4	0.2097	0.552	3.74	3.07	69.0
实例 5	0.1808	0.670	6.91	3.85	74.2
实例 6	0.1605	0.581	6.30	4.66	83.0
实例 7	0.1419	0.588	7.65	5.48	78.5

[0113] 图3示出普通AAC和碳酸化固化AAC的绝对干燥密度和抗压强度之间的关系图。可见碳酸化固化AAC中使用Solidia水泥(SC-L[®])并降低W/S比至0.45以下,并进一步在碳酸化步骤中将温度从60℃提高至80℃,将相对湿度RH从65%提高至95%,或将碳酸化时间从18小时延长至40或48小时,可增加抗压强度并使抗压强度接近普通AAC的抗压强度。在此,测量样本抗压强度的绝对干燥密度(ρ)在下列公式基础上计算:

[0114] 绝对干燥密度 $\rho = W2 / ((D/2)^2 \times \pi \times H / 1000)$

[0115] (其中,W2(g)为在测量稍后描述的抗压强度后将样品在对流式干燥机中于110℃干燥至少4天直至重量不再改变时的重量,D(mm)为测量抗压强度样品的直径,H(mm)为测量抗压强度样品的高度)。

[0116] 此处,可用下述方法求得复合材料的抗压强度。从复合材料的部分,从厚度方向中心部分的泡沫方向垂直提取直径50mm φ × 高度60mm的核心样品。此样品在对流式干燥机中于45℃干燥4天,然后在20℃RH65%条件下静置至少10天直至重量不再改变以调整含水量。进一步的,测量调整含水量后的样品的直径D(mm)、高度H(mm)、和重量W1(g)。然后,用万能试验机在0.3mm/分钟加载速度下运行抗压试验,测量断裂强度A(N)。进一步的,在测量抗压强度后测量样品重量W2(g)。此时,可用下列公式求得抗压强度σ(N/mm²):

[0117] 抗压强度 $\sigma (N/mm^2) = A / ((D/2)^2 \times \pi)$

[0118] 如图4至6对应所示,在W/S=0.45、0.40和0.35时对碳酸化之前和之后的空隙尺寸分布进行测量。结果发现在碳酸化步骤前膨胀混合料或碳酸化的复合材料具有以下多孔区:

[0119] 孔隙A区:该区孔隙半径为0.004μm至0.2μm,亦即,该区为新形成区,是由于结合元件前体通过碳酸化转换为结合元件(因为第一层和第二层的形成使大小变得比前体稍大)的结果,

[0120] 孔隙B区:该区孔隙半径为0.2μm至3.0μm,亦即,该区空隙在碳酸化步骤前仍存在,被水密封,并因活跃的碳酸化被结合元件填充,

[0121] 孔隙C区:该区孔隙半径为3.0μm至10.0μm,该区空隙在碳酸化步骤前已存在,不被水密封,并因碳酸化被结合元件仅在吸水层填充,

[0122] 气泡区:该区孔隙半径为10μm以上,亦即,该区空隙在碳酸化步骤前已存在,不被

水密封,并因碳酸化被结合元件仅在吸水层填充,例如,可通过铝粉充气剂控制生产的区域。

[0123] 在图4至6中,“孔隙容积”指在预定孔隙半径(如半径为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10.0\mu\text{m}$)范围内的孔隙容积总和,孔隙半径通过压汞法测量。此处,“压汞法”将水银压到多孔材料内部,如轻质充气混凝土,通过侵入压力和侵入量之间的关系测量孔隙直径分布,计算时假设孔隙形状为柱状。在图4-6中,空隙大小的测量范围为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $80\mu\text{m}$ 左右,但测量值并非表示真实的孔隙半径,而是用以表示组成材料之间间隙大小的指标,并且是分析显示多孔材料如轻质充气混凝土孔隙结构的极有效手段。

[0124] 具体的,在上述实例和对比实例中,复合材料的一部分被压碎并获得2至4mm部分。这在 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ 进行干燥直至达到恒定重量,呈现绝对干燥状态,用以测量样品。此测量样品使用Yuasa Ionics生产的“孔隙大师-33[®]”测量孔隙尺寸分布。此时,汞和样品的接触角度为 130° 且汞的表面张力算得为 484dyn/cm 。此处,可在获得的孔隙尺寸分布寻求孔隙容积,作为测量样品固体单位重量(1g)下孔隙直径为 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 范围内的孔隙容积(总孔隙量)。

[0125] 如图4至6所示,在 $W/S=0.45$ 、 0.40 和 0.35 时碳酸化可引起孔隙A、B、和C区孔隙容积总量的降低,亦即,此区域具有 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的孔隙半径且此区域以碳酸化区域为主。

[0126] 基于降低 W/S 比至 0.45 以下,且在碳酸化步骤中将温度从 60°C 提高至 80°C ,将相对湿度RH从 65% 提高至 95% ,或将碳酸化时间从18小时延长至40或48小时,可增加抗压强度的发现,本发明者们研究了“具有 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的孔隙半径的区域”的主碳酸化多孔区中每1g复合材料的孔隙容积、碳酸化程度和抗压强度之间的关系。

[0127] 图7为示出碳酸化固化的AAC的碳酸化程度与半径 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的孔隙区每1g复合材料的孔隙容积之间的关系图。图7明确了在“具有 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的孔隙半径的区域”中每1g复合材料的容积小于 $0.30\text{mL}/1\text{g}$ 复合材料的碳酸化固化的AAC中,将温度从 60°C 提高至 80°C ,将相对湿度RH从 65% 提高至 95% ,或将碳酸化时间从18小时延长至40或48小时,可增加碳酸化程度。

[0128] 此处,“碳酸化程度”指实际跟复合材料中的二氧化碳反应且以碳酸钙形式存在于复合材料中的钙组分与可以跟二氧化碳反应的整体钙组分的比值。实际跟复合材料中的二氧化碳反应且以碳酸钙形式存在于复合材料中的钙组分的量可测量为在酸中溶解复合材料产生的二氧化碳气体的量(V)。另一方面,可以跟二氧化碳反应的整体钙组分的量可通过下述方法获得:研磨复合材料,然后通过玻璃微珠法用荧光X-射线分析计算复合物中的CaO含量,再用这个计算等摩尔量的 CO_2 气体量(v)。具体的,“v”为通过将复合物在 105°C 干燥24小时,再研磨,精确称量100至500mg作为样品,然后将其溶解于5N盐酸液体溶液中,测量生成的二氧化碳气体的量并将其转换为1g样品对应的气体量(mL)。进一步的,V的计算是通过玻璃微珠法用荧光X-射线分析测量复合物中的CaO含量,再用这个通过下列公式找到等摩尔量的 CO_2 气体量(V):

[0129] $V(\text{ml}) = \text{CaO 含量}(\text{wt}\%) \times 22400 / (100 \times 56)$.

[0130] 在此情况下,下列公式可指出碳酸化程度(%):

[0131] 碳酸化程度(%) = $(v/V) \times 100$

[0132] 图8示出半径 $0.004\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的孔隙区每1g复合材料的孔隙容积和根据本发明在

绝对干燥密度为0.50时实例的碳酸化固化AAC的预估抗压强度。此处，在绝对干燥密度为0.50时的预估抗压强度用下列公式表示：

[0133] 预估抗压强度(绝对干燥密度=0.50) = 抗压强度 \times (0.50 \div 绝对干燥密度)²

[0134] 用以标准化每1g复合材料中气泡量的改变对抗压强度的影响，亦即气泡区的容积，以及评估“具有0.004 μ m至10 μ m的孔隙半径的区域”中每1g复合材料的仅仅是容积对抗压强度的影响。

[0135] 图8示出如果“具有0.004 μ m至10 μ m的孔隙半径的区域”中每1g复合材料孔隙区容积在0.30mL/1g复合材料以下，预估的抗压强度为2.0N/mm²以上。特别是随着孔隙容积的降低，预估的抗压强度接近5.0N/mm²。

[0136] 上述结果示出在碳酸化固化的AAC中，使用Solidia水泥(SC-L[®])或研磨的天然生成硅灰石(NYAD400[®])，并降低W/S比至0.45以下，且在碳酸化步骤中将温度从60℃提高至80℃，将相对湿度RH从65%提高至95%，或将碳酸化时间从18小时延长至40或48小时，就可能生产出碳酸化固化的AAC，其在“具有0.004 μ m至10 μ m的孔隙半径的区域”的孔隙区的碳酸化程度有所增加，且多个空隙内具有0.004 μ m至10 μ m半径的孔隙容积为0.30mL/1g复合材料以下，且其预估的抗压强度为2.0N/mm²以上。优选的如果孔隙容积为0.24mL/1g复合材料以下，其预估的抗压强度为2.5N/mm²以上。更优选的如果孔隙容积为0.19mL/1g复合材料以下，其预估的抗压强度为3.7N/mm²以上。进一步优选的如果孔隙容积为0.17mL/1g复合材料以下，其预估的抗压强度为4.5N/mm²以上。特别优选的如果孔隙容积为0.15mL/1g复合材料以下，其预估的抗压强度为5.0N/mm²以上。

[0137] 事实上，对于本领域技术人员而言，显而易见的是可以在不背离本发明的精神或范围的情况下对本发明进行各种修订和更改。因此，只要在所附权利要求书及其等效物的范围内进行，本发明包括这样的修订和更改。

[0138] 根据本发明的复合材料是碳酸化固化的AAC，其抗压强度与普通AAC抗压强度基本相等，因而避免了普通AAC中的碳酸化问题同时实现了普通AAC强度基本相等的强度，因此可作为建筑材料适用。

[0139] 除非上下文中另外明确指出，本说明书和随附权利要求书中，单数形式“一个(a)”、“一个(an)”和“所述(the)”包括复数形式。

[0140] 除非另外定义，否则本文使用的所有技术和科学术语均具有本领域普通技术人员通常理解相同的含义。尽管与本文中描述的相似或等同的任何方法和材料还可以被用于本发明的实践或测试，但现在描述的为优选的方法和材料。除所公开的特定顺序之外，本文所述的方法可以以逻辑上可能的任何顺序进行。

[0141] 通过引用并入

[0142] 本发明中已对诸如专利、专利申请、专利公开、期刊、书籍、论文、网页内容的其他文献做出参考和引用。所有这些文献在此均以全文引用方式整体并入本文用于所有目的。据称以引用方式并入本文但与本文中明确阐述的现有定义、陈述或其他发明材料冲突的任何材料或其部分仅以其并入材料与现有发明材料间无冲突的程度并入。若有冲突，所述冲突以支持现有发明作为优选发明来解决。

[0143] 等效

[0144] 本文公开的代表性实施例旨在帮助说明本发明，并非意在也不应将其解释为限制

本发明的范围。事实上,对本领域技术人员而言,从此文献的完整内容包括下面的实施例和本文引用的科学和专利文献参考中,除本文所示的和描述的外,本发明的多种修改和其多个进一步实施例将变得显而易见。下面的实施例包含可被本发明在其多种实施例和等效物中实践采用的重要的额外信息、例证和指导。

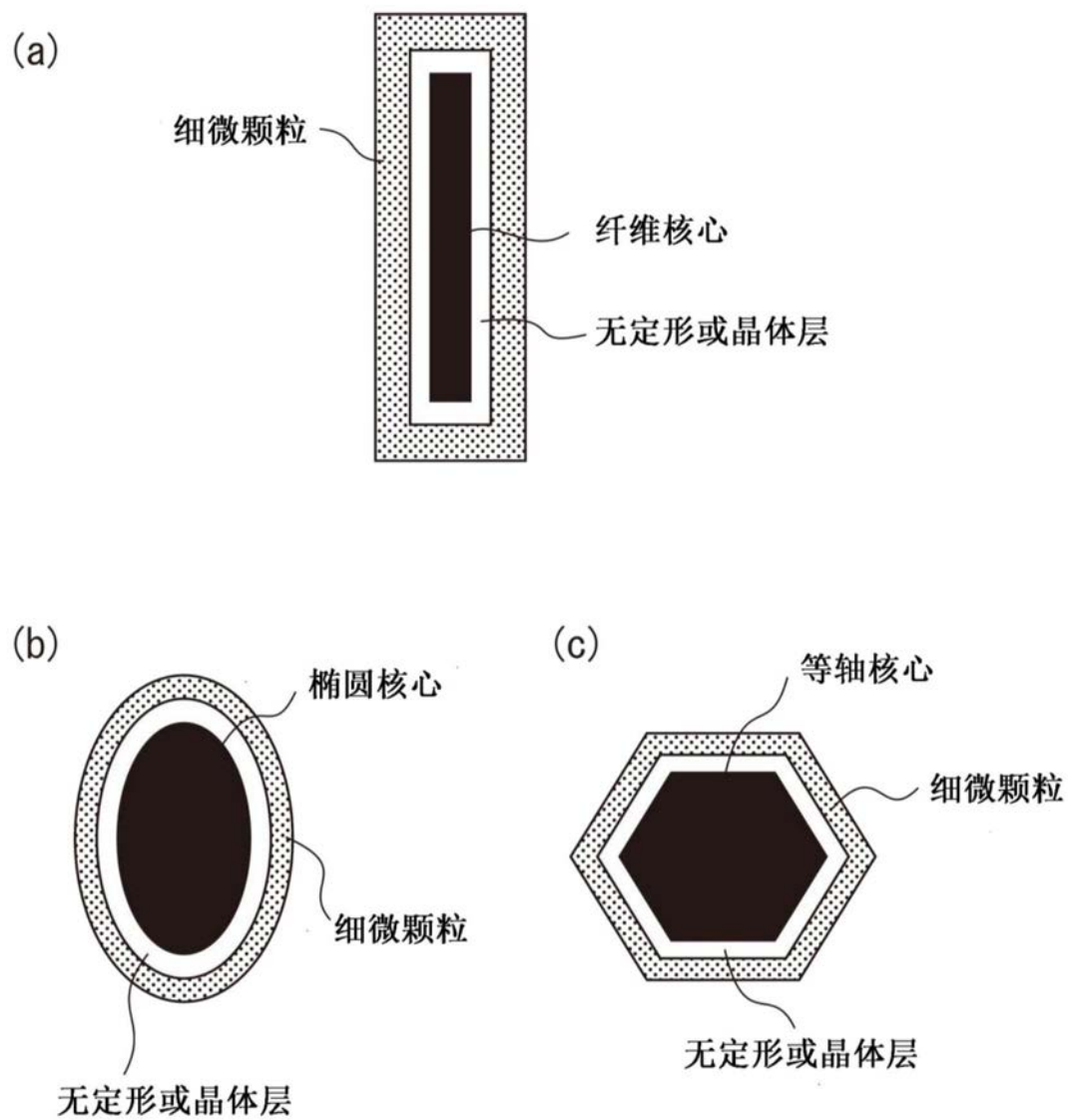


图1

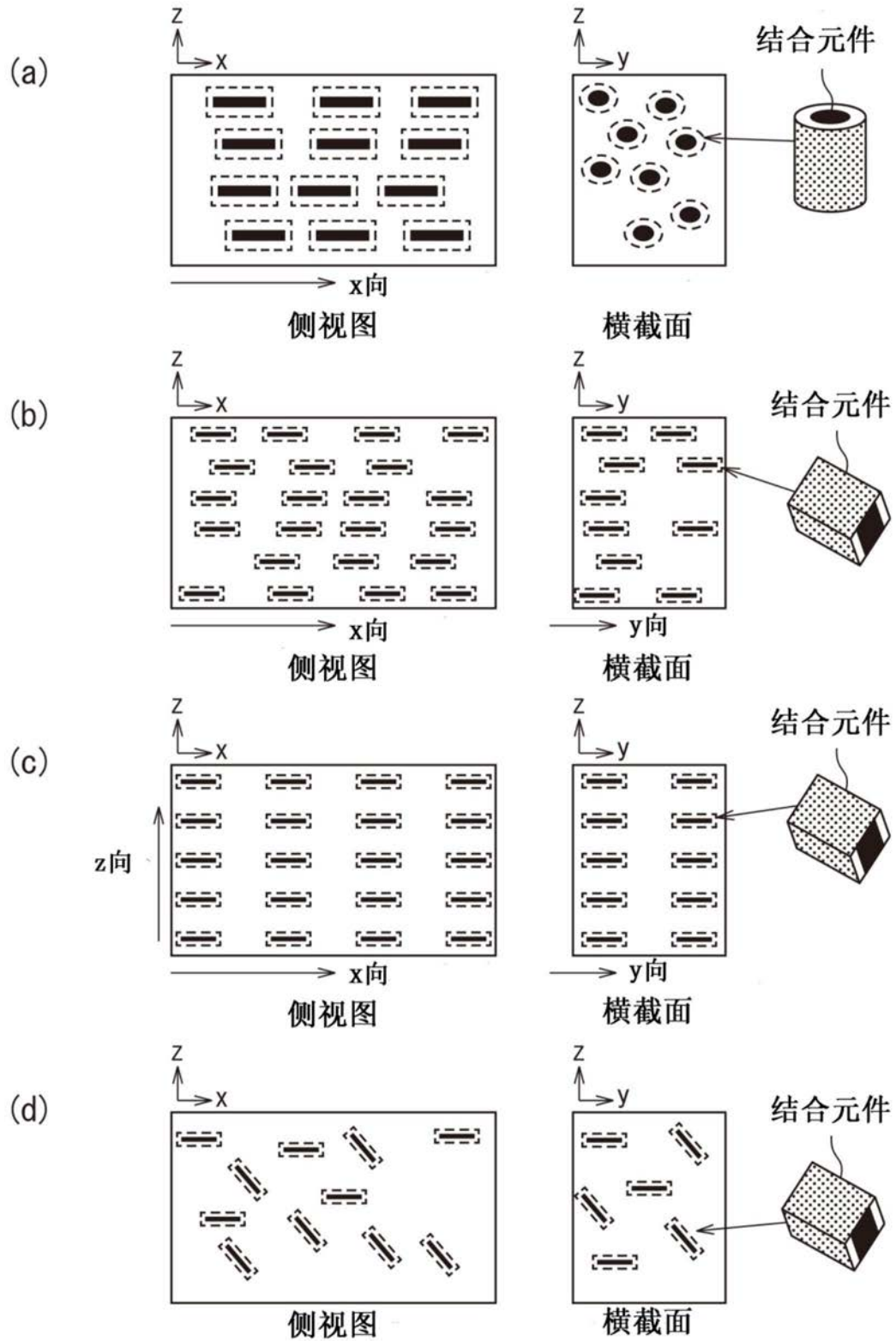


图2-1

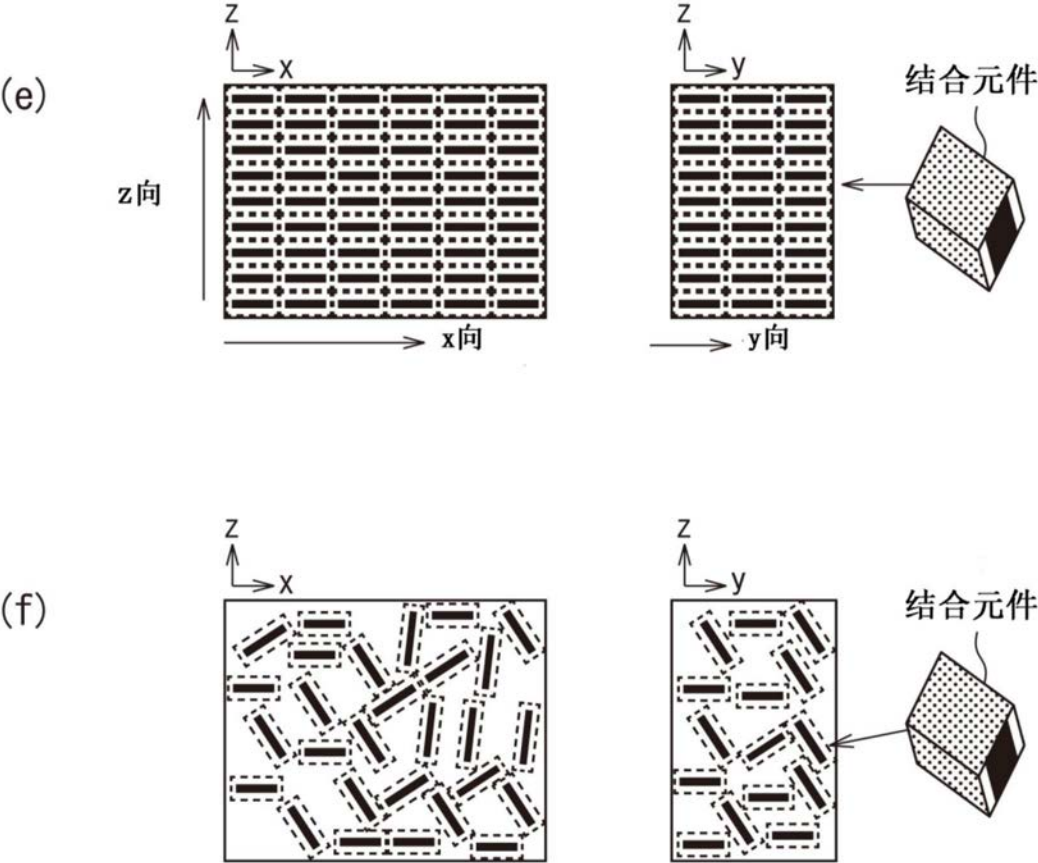


图2-2

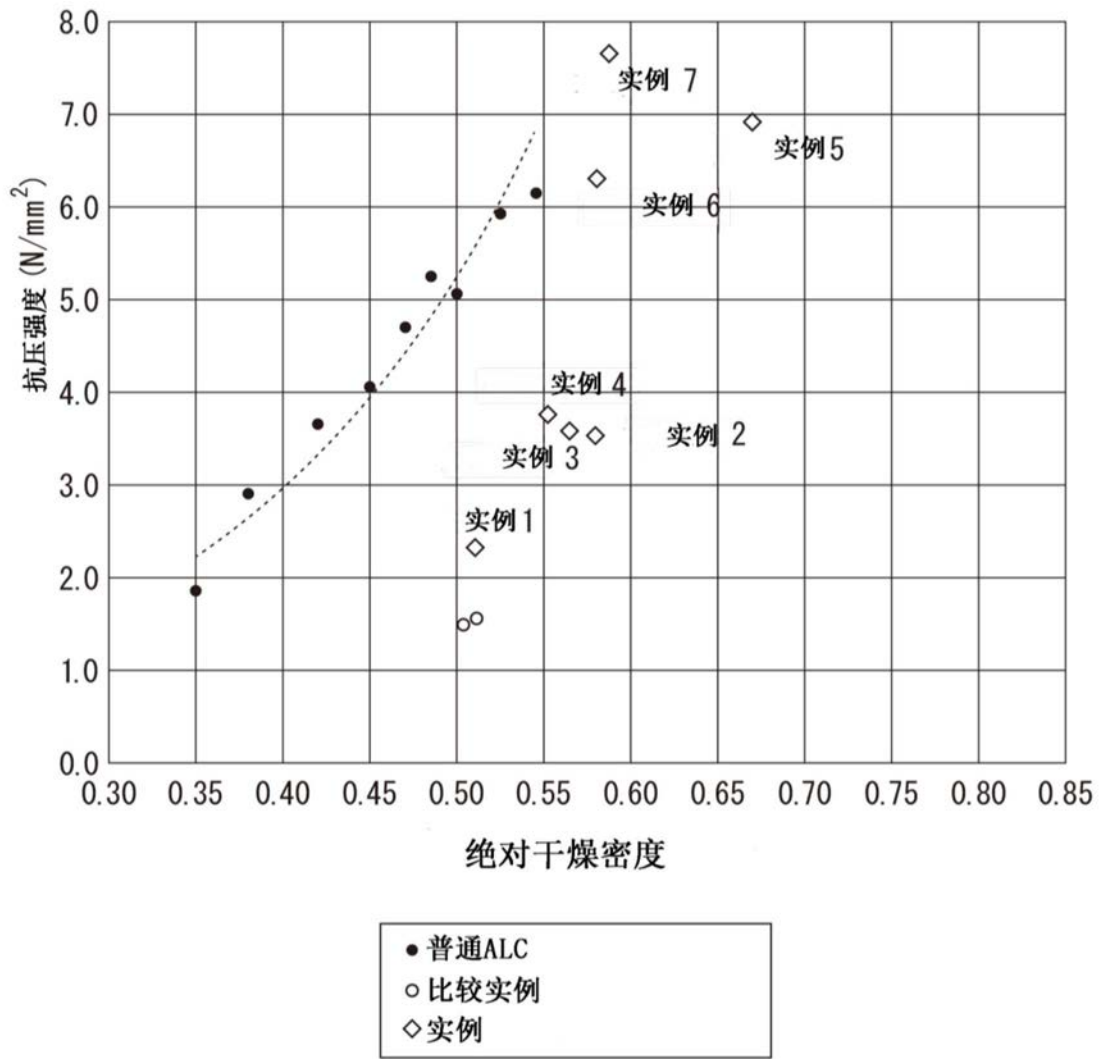


图3

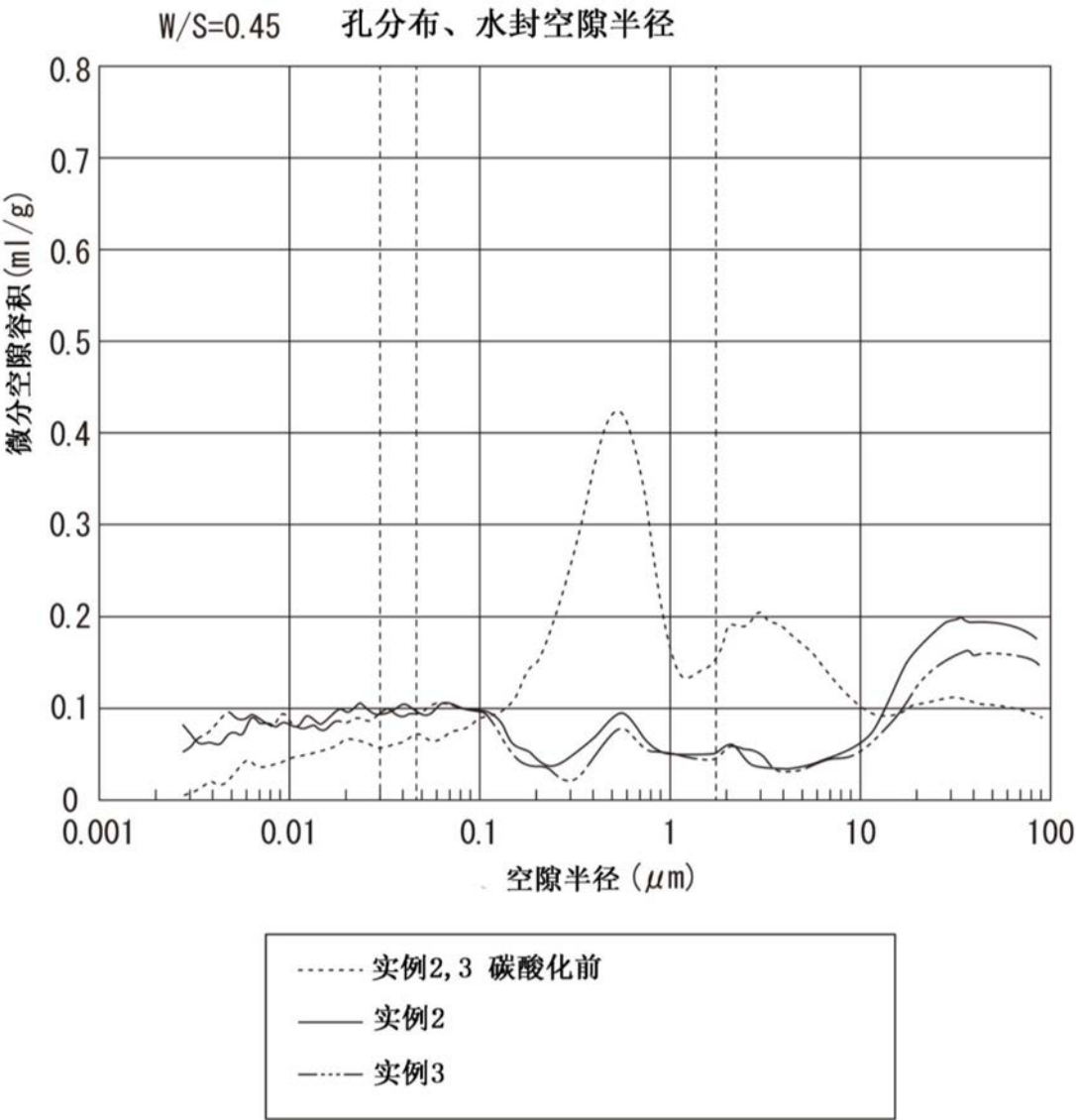


图4

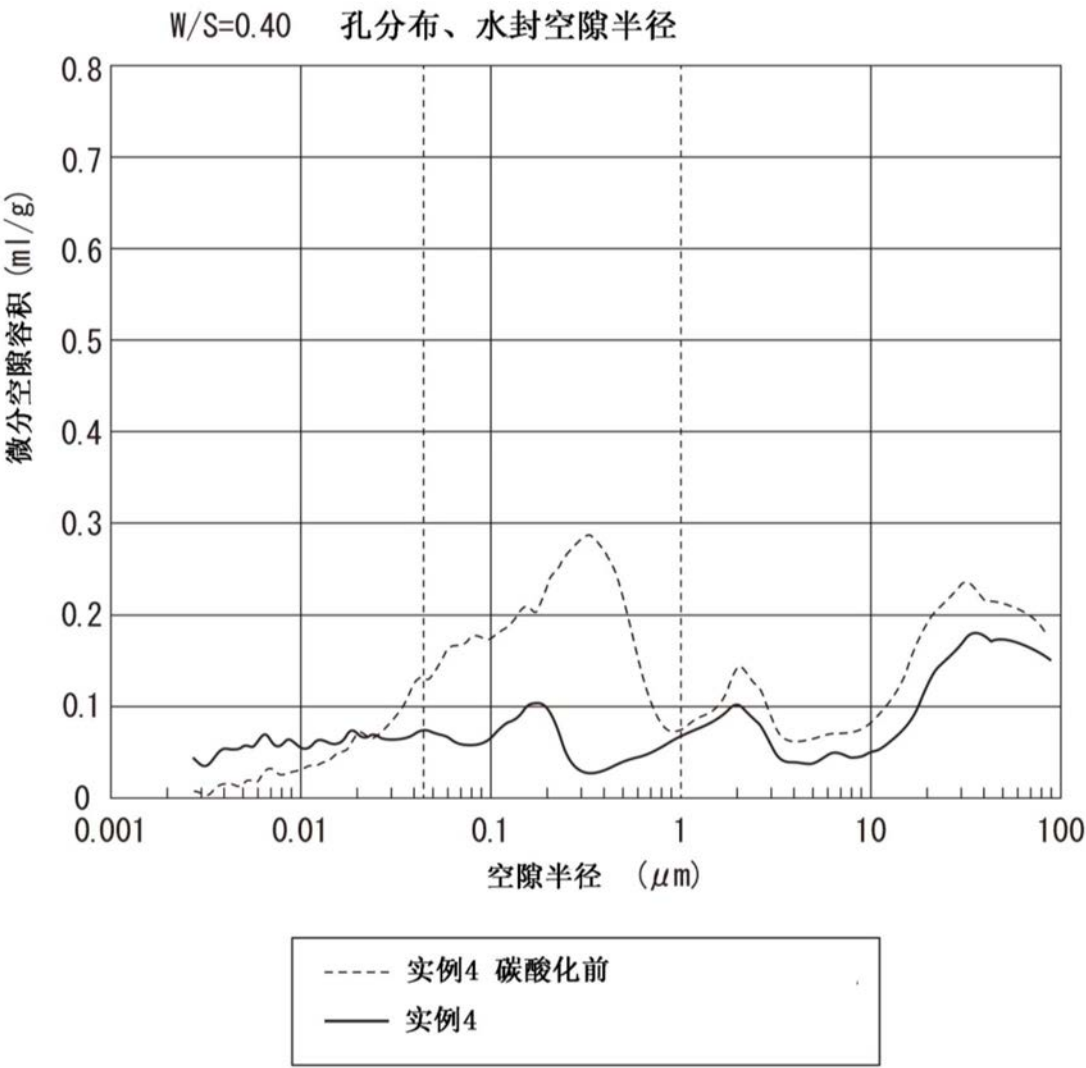


图5

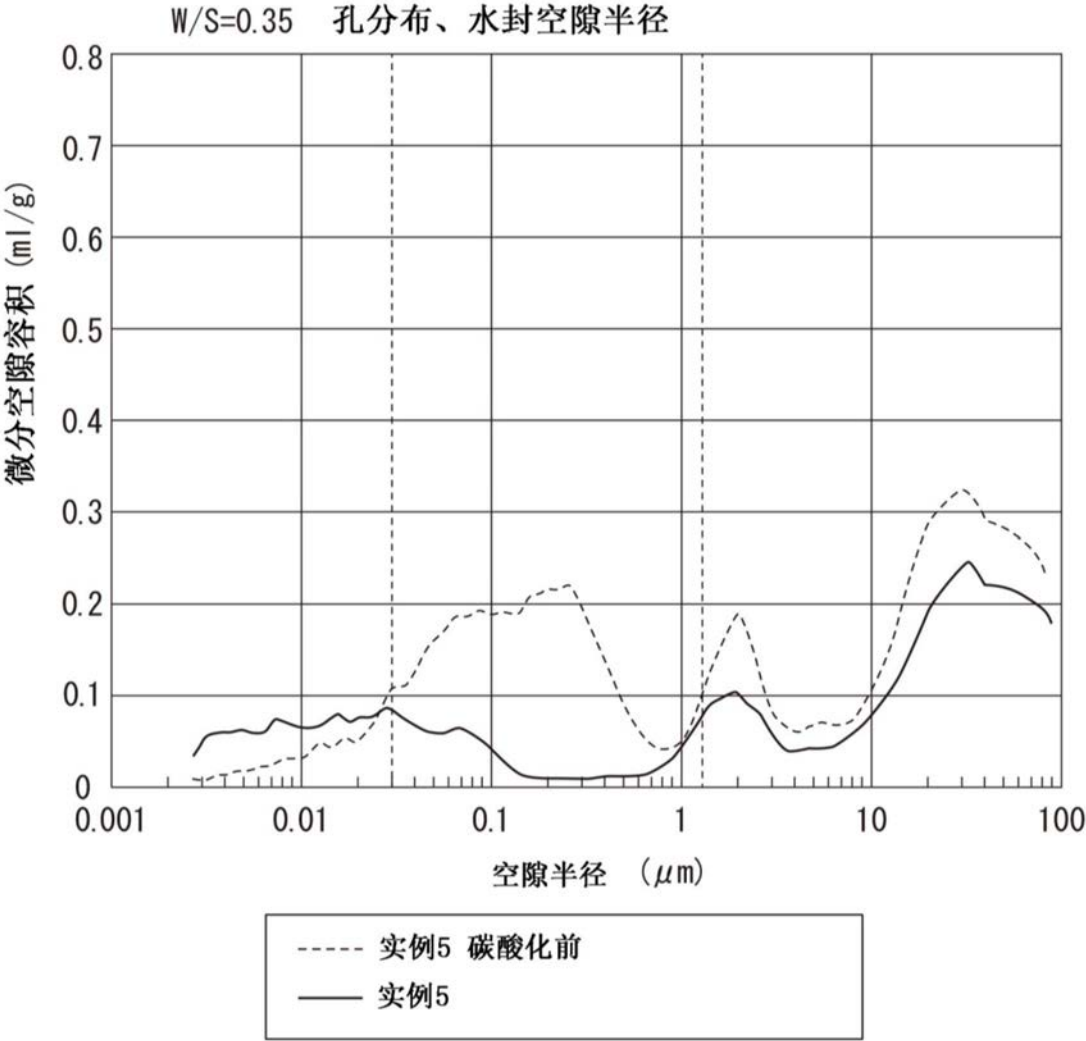


图6

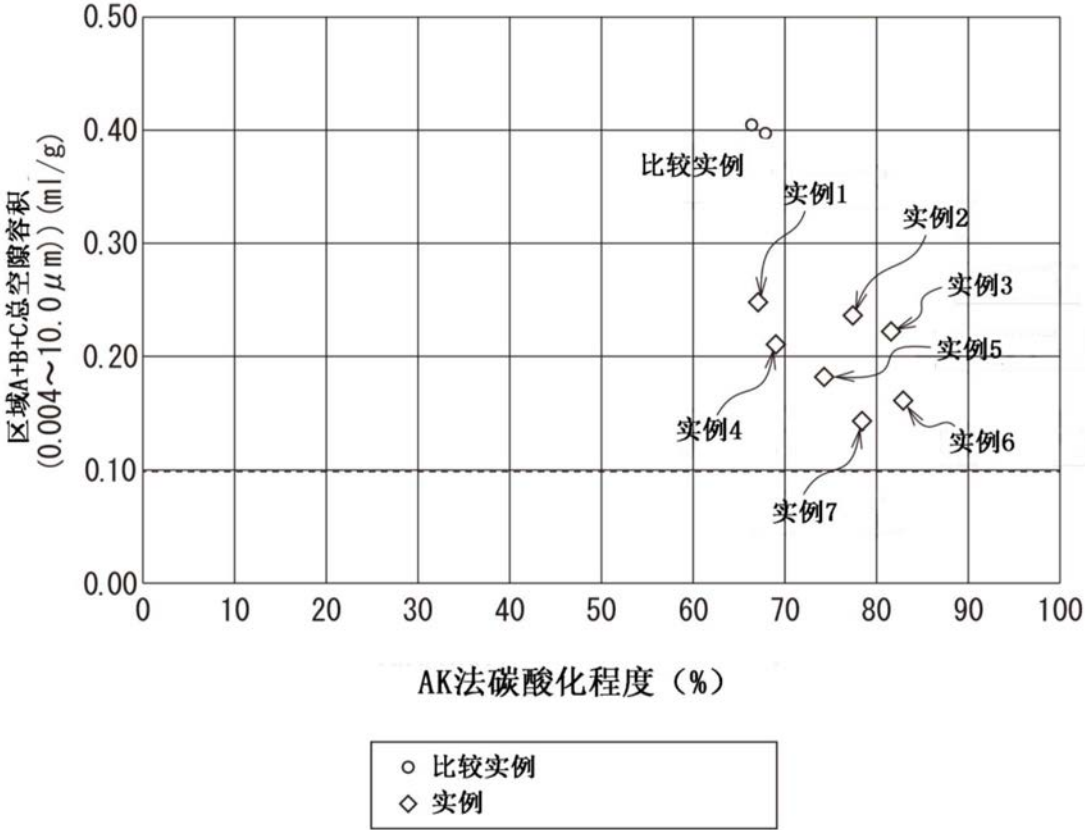


图7

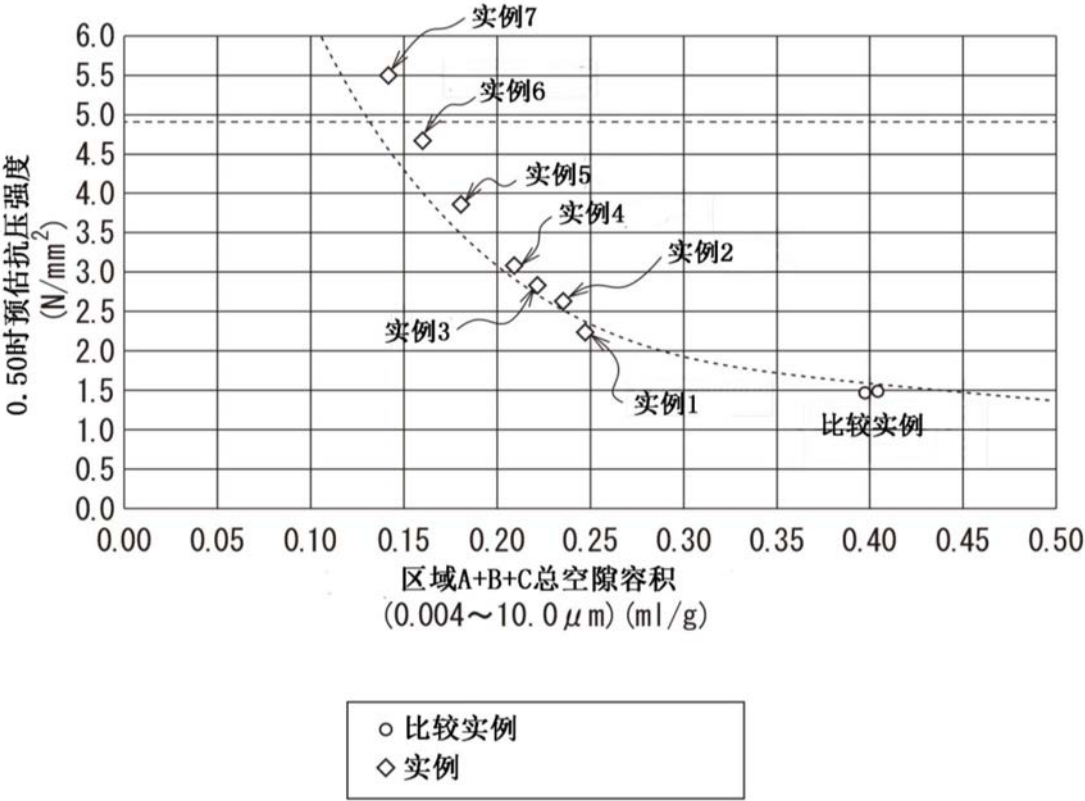


图8

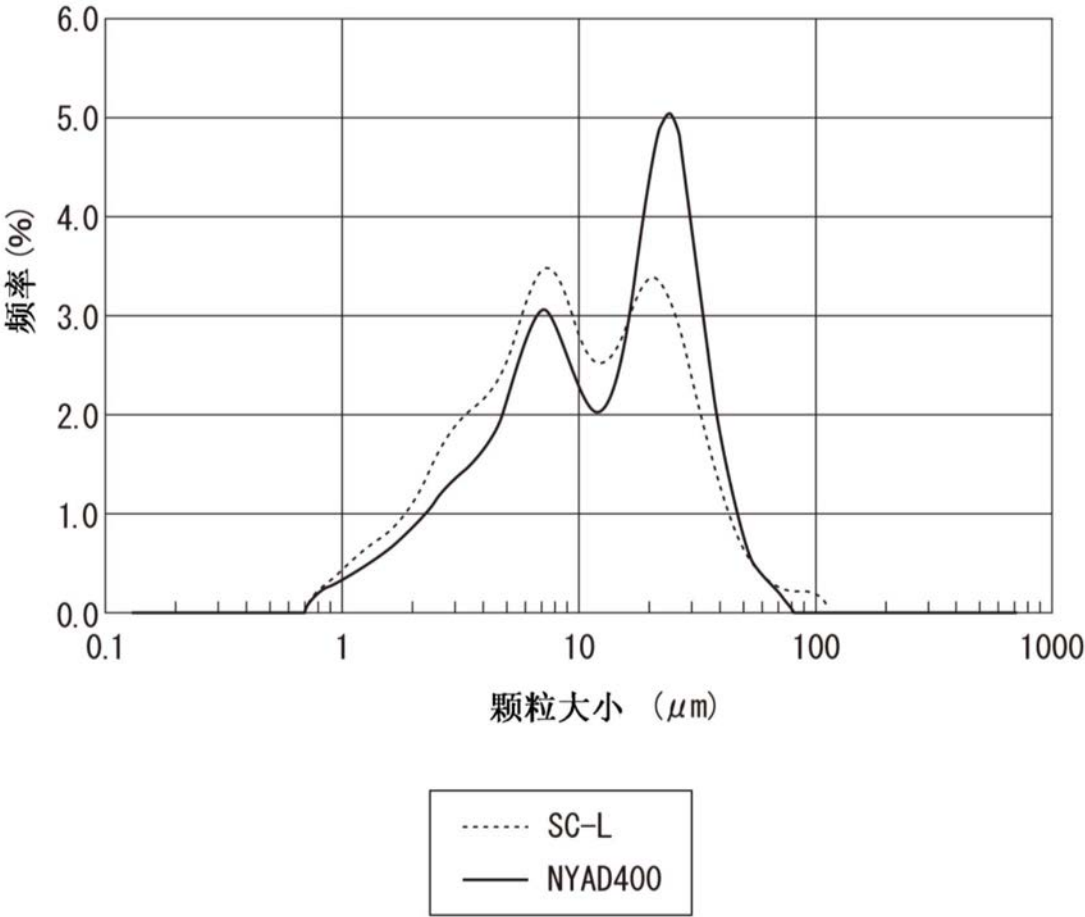


图9

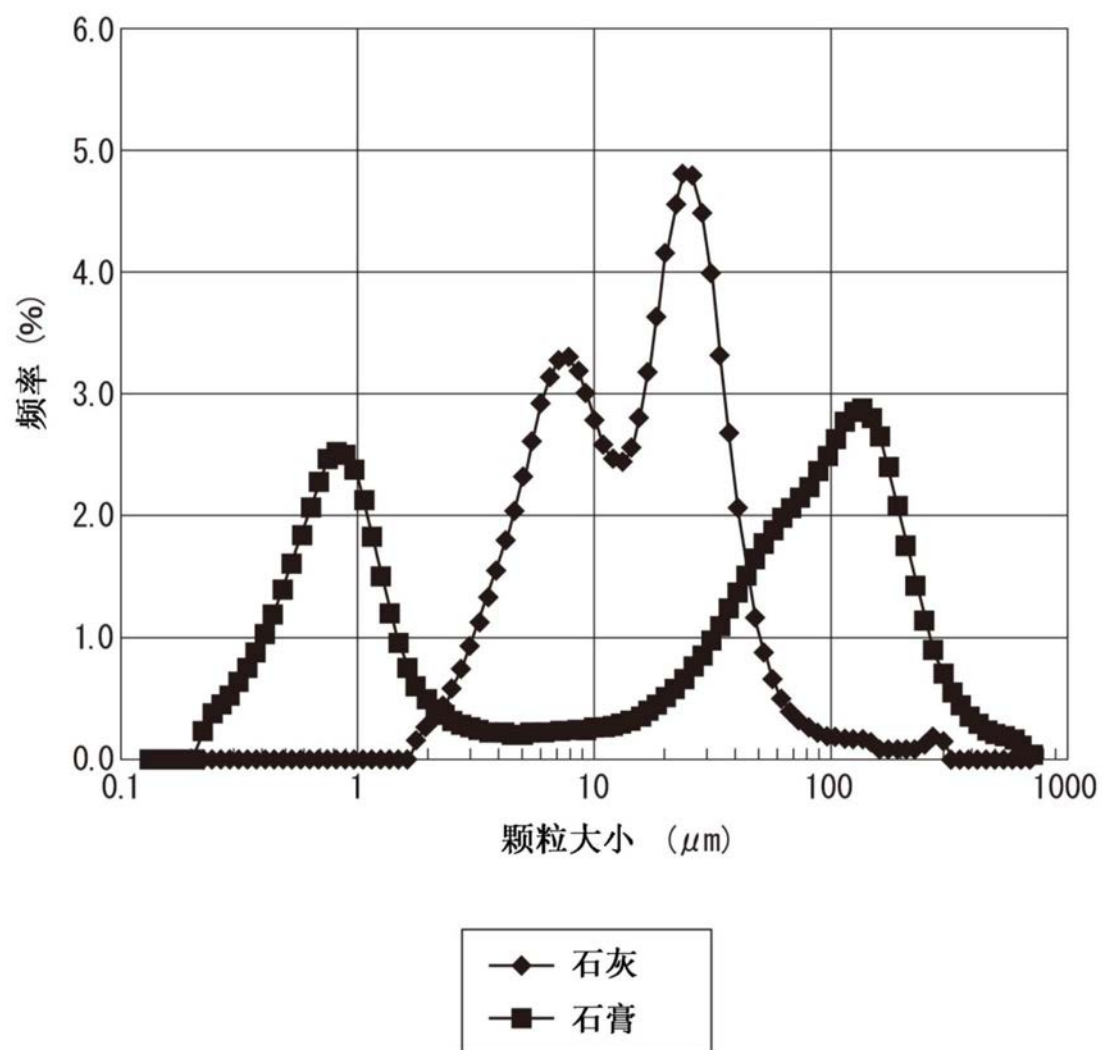


图10

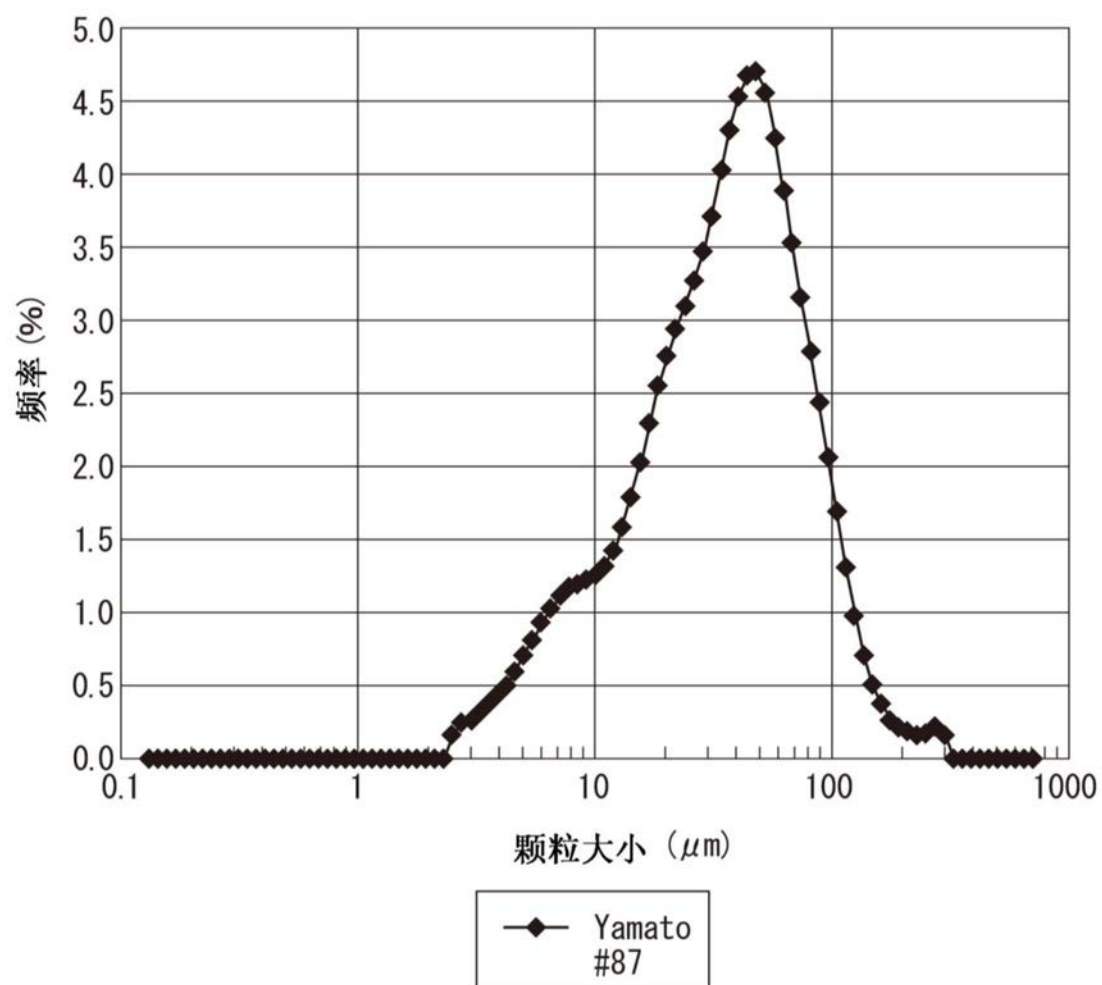


图11