

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2013-659

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

C04B 12/00 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

C04B 35/10 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **28.08.2013**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.03.2015**
(Věstník č. 10/2015)

(71) Přihlašovatel:
Vysoké učení technické v Brně, Brno, CZ

(72) Původce:
doc. Ing. Petr Ptáček, Ph.D., Čáslav - Nové Město, CZ
Ing. Tomáš Opravil, Ph.D., Popůvky, CZ
Ing. Radoslav Novotný, Jabloňov, CZ
Ing. František Šoukal, Ph.D., Oslavice, CZ
Ing. Jiří Másilko, Ph.D., Veselá, CZ

(54) Název přihlášky vynálezu:
Způsob přípravy a použití stroncium samaritého cementu

(57) Anotace:
Popisuje se způsob přípravy stroncium samaritého cementu smícháním uhličitanu strontnatého nebo oxidu strontnatého s oxidem samaritým za sucha, kde stupeň sycení cementu stronciem je 80 až 100 % a vytvoření homogenní směsi mletím a mícháním. Výsledná směs se následně vypálí při teplotě vyšší než 1600 °C. Stroncium samaritý cement je možné smíchat s vodou, kamenivem, případně s jinými cementy a pojivy a použít pro konstrukční a technické aplikace za běžných a zvýšených teplot nebo pro aplikace žáruvzdorné.

Způsob přípravy a použití stroncium samaritého cementu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy stroncium samaritého cementu z oxidu nebo uhličitanu strontnatého nebo oxidu strontnatého s oxidem samaritým a jeho použití ve stavebnictví pro konstrukční, technické nebo žáruvzdorné aplikace.

Dosavadní stav techniky

Stroncium samaritý cement nebyl dosud připraven, proto nebyly dosud známy informace o jeho vlastnostech, průběhu hydratace či použití. Stroncium samaritý cement na bázi SrSm_2O_4 vykazuje jisté podobnosti s analogickou sloučeninou (CaAl_2O_4 , kalcium aluminát [a]) v cementu hlinitanovém, kterého se mimo jiné ve směsích s žáruvzdornými ostřivy využívá pro přípravu netvarových žáruvzdorných staviv a pojivových hmot [b]. Do této oblasti také spadá jedna z potenciálních aplikací samaritého cementu, zejména pak v přípravě ochranných žáruvzdorných vrstev speciálních vlastností. Velmi perspektivním využitím stroncium aluminátových cementů je pak možnost přípravy a tvarování termo- a foto-luminiscentních [c] keramických prvků, dielektrik a katodických materiálů pro palivové články [d] s použitím metody přípravy a zpracování macro-defect free kompozitů (MDF [a]), kterou umožňují pojivové vlastnosti SrSm_2O_4 fáze s navazujícím teplem zpracováním. Napěněním záměsi pojiva s vodou a dalšími látkami (ostřiva, katalyzátory a podobně) a následným tepelným zpracováním (výpalem) je možné vyrábět přímo katalyzátory anebo jejich nosiče.

Reference

[a] I. Odler, Special Inorganic Cements, in: Modern Concrete Technology Series, edited by A. Bentur, published by E & FN Spon (2000). ISBN 0-419-22790-3.

[b] V. Hanykýř, J. Kutzendörfer, Technologie keramiky, Druhé upravené vydání, vydala: Vega s.r.o., 2002. ISBN: 80-900860-6-3.

[c] T.-P. Tang, Ch.-M. Lee, F.-Ch. Yen, The photoluminescence of SrAl_2O_4 : Sm phosphors. Ceramics International 32 (2006) 665-671.

[d] S. Yang, T. He, Q. He, $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ cathode material from glycine-nitrate process: Formation, characterization, and application in LaGaO_3 -based solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds* 450 (2008) 400-404.

Podstata vynálezu:

Vynález uvádí způsob přípravy a použití stroncium samaritého cementu na bázi podvojného oxidu SrSm_2O_4 (SrSm) pro konstrukční, technické a žáruvzdorné aplikace. Při přípravě cementu se vychází ze směsi uhličitanu či oxidu strontnatého s oxidem samaritým, která se kalcinuje při teplotách vyšší než 1600°C .

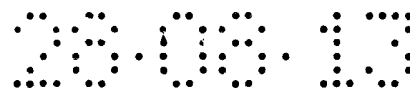
Předmětem vynálezu je způsob přípravy stroncium samaritého cementu smícháním uhličitanu strontnatého nebo oxidu strontnatého s oxidem samaritým, kdy stupeň sycení cementu stronciem je 80–100 %. Při použití oxidu strontnatého je jeho hmotnostní poměr k oxidu samaritému 0,30 a při použití uhličitanu strontnatého je jeho hmotnostní poměr k oxidu samaritému 0,42. Mletím a mícháním se vytvoří homogenní směs ve formě prášku, granulátu nebo pelet, která se následně vypálí při teplotě vyšší než 1600°C a směs po výpalu se pomele na velikost částic maximálně $10\text{ }\mu\text{m}$. Teplota výpalu stroncium samaritého cementu podle vynálezu je výhodně 1650°C .

Předmětem vynálezu je také stroncium samaritý cement připravený způsobem podle vynálezu.

Dalším předmětem vynálezu je použití stroncium samaritého cementu připraveného způsobem podle vynálezu ve směsi s vodou, případně s kamenivem, směsnými cementy nebo jinými pojivy pro konstrukční a technické aplikace. Stroncium samaritý cement se stupněm sycení cementu stronciem 80–97% je možné použít pro žáruvzdorné aplikace, ve směsi s vodou, případně s kamenivem, směsnými cementy nebo jinými pojivy, kterými může být výhodně hlinitanový cement, železitanové cementy a stroncium aluminátový cement.

Vodní součinitel stroncium samaritého cementu ve směsích činí nejlépe 0,35, maximálně pak 0,5. Vyšší hodnoty lze však doporučit pouze v případě, že je do záměsi přidáváno vodu absorbující kamenivo.

Příprava stroncium samaritého cementu s pojivovou fází na bázi podvojného oxidu SrSm_2O_4 (SrSm , kde $\text{Sr} = \text{SrO}$ and $\text{Sm} = \text{Sm}_2\text{O}_3$) vychází ze směsi uhličitanu či oxidu strontnatého s oxidem samaritým, která se kalcinuje při teplotách vyšších než 1600°C . Po smísení s vodou dochází k hydraulickému tuhnutí za vzniku kubického hydrátu $3\text{SrO}\cdot\text{Sm}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sr_3SmH_6 , kde $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$), který je sloučeninou izostrukturní s hydrátem, který je termodynamicky stabilním



produktem hydratace hlinitanového cementu: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6 , kde $\text{C} = \text{CaO}$ a $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$).

Poměrné zastoupení oxidu strontnatého a samaritého v podvojném oxidu SrSm_2O_4 odpovídá hodnotě $\text{SrO}/\text{Sm}_2\text{O}_3 = 0,30$. Přičemž analogické hydraulické fáze a jejich tuhé roztoky jsou také vytvářeny s oxidem hlinitým (SrAl_2O_4 nebo SrA) a železitým (SrFe_2O_4 nebo SrF), kde poměr $\text{SrO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,02$ a poměr $\text{SrO}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,65$. Množství SrO , nezbytné pro vytvoření žádaných hydraulických fází tak činí:

$$\text{SrO} = 0,30 \text{ Sm}_2\text{O}_3 + 1,02 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3.$$

Odpovídající množství potřebného uhličitanu strontnatého, pak činí $\text{SrO} \times 1,42$, neboť $M_{\text{SrCO}_3}/M_{\text{SrO}} = 147,62/103,62 = 1,42$. Poměr skutečně přítomného oxidu strontnatého k teoretickému množství vypočtenému na základě výše uvedeného vztahu pak udává stupeň sycení cementu stronciem:

$$S_{\text{SrO}} = \frac{100 \text{ SrO}}{0,30 \text{ Sm}_2\text{O}_3 + 1,02 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3}.$$

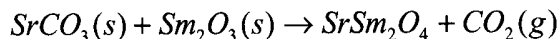
Analogicky s cementem hydraulickým lze pak definovat hydraulický modul stroncium samaritých cementů:

$$M_H = \frac{\text{SrO}}{\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

Čistý SrSm_2O_4 , získaný po výpalu představuje 100% sycení cementu stronciem. Pokud je stupeň sycení vyšší než 100 %, tvoří se Sr_3SmO_6 nebo zůstane nezreagovaný SrO . Stupeň sycení výrazně nižší než 100 % snižuje obsah aktivní fáze a představuje neefektivní způsob výroby. Pro použití stroncium samaritého cementu pro žáruvzdorné aplikace je vhodné použít stupeň sycení stronciem menší než 100, neboť takové složení zajišťuje vyšší tepelnou odolnost (žáruvzdornost) zatvrdlého cementové tmelu. Zároveň je také vhodné minimalizovat obsah železa.

Po homogenizaci směsi obou surovin (mletí, mísení...) a případné granulaci nebo peletizaci následuje výpal na teplotu vyšší než 1650°C , která zajišťuje vhodné fázové složení produktu (Obr. 1), současně se zvýšeným obsahem sklené fáze, která se na vzhledu produktu projevuje nažloutlým nebo lehce žluto-zeleným zabarvením produktu. Na výsledcích simultánní TG-DTA a EGA analýzy surovinové směsi (Obr. 2 a 3), lze demonstrovat procesy, které probíhají v průběhu kalcinace směsi uhličitanu strontnatého a oxidu samaritého. Na intervalu teploty 850°C až 1025°C dochází k endotermnímu rozkladu uhličitanu strontnatého. Tento proces

snižuje hmotnost vzorku o 8,8 % a na záznamu EGA se objevují pásy CO_2 . Podvojný oxid SrSm_2O_4 se začíná tvořit ještě před dokončením rozkladu při teplotě 935 °C.



Pro dosažení dostatečné hydraulicity pojiva je však důležité, aby slínek obsahoval také fázi skelnou, která se dle žárově mikroskopického stanovení (obr. 4) začíná tvořit od 1600 °C. Z tohoto důvodu je vhodné použít pro výpal pojiva teploty nad 1600 °C.

Po pomletí na dostatečně jemný prášek (doporučuje se, aby medián velikosti částic nebyl vyšší než 10 μm) lze cement smísit s vodou a volitelným obsahem kameniva a použít pro konstrukční, technické nebo žáruvzdorné aplikace. Hrubší mletí se nepříznivým způsobem odrazilo na reaktivitě připraveného cementu. Produktem hydratace je kubický hydrát $3\text{SrO} \cdot \text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sr_3SmH_6), který se rozkládá při teplotě 265 °C (obr. 5 a 6).

Objasnění výkresů:

Obr. 1: Rentgenová difrakční analýza stroncium samaritého slínku vypáleného na teplotu 1650 °C.

Obr. 2: Simultánní TG-DTA analýza směsi uhličitanu strontnatého a oxidu samaritého.

Obr. 3: Termická analýza s detekcí uvolněných plynů (EGA) provedená na směsi uhličitanu strontnatého a oxidu samaritého.

Obr. 4: Žárově mikroskopická analýza.

Obr. 5: Simultánní TG-DTA produktu hydratace stroncium samaritého cementu.

Obr. 6: Termická analýza s detekcí uvolněných plynů (EGA) provedená na produktu hydratace.

Vynález je dále popsán pomocí příkladů provedení, které však žádným způsobem neomezují jiná možná provedení v rozsahu patentových nároků.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

Příprava stroncium samaritého cementu z uhličitanu strontnatého

Uhličitan strontnatý se smísil s oxid samaritým v hmotnostním poměru 0,42 : 1 a oba prášky se homogenizovaly mletím nebo důkladným promísením (např. s použitím turbuly). Následoval výpal směsi obou surovin ve formě granulátu na teplotu 1650 °C po dobu 2 h. Po ochlazení se vypálený produkt pomlel na maximální velikost částic 10 µm. Získal se stroncium samaritý cement se stupněm syčení stronciem 85 %, který lze míchat s vodou samostatně nebo s přídavkem kameniva při doporučené hodnotě vodního součinitele $w/c = 0,35$ a použít pro stavební, technické nebo žáruvzdorné aplikace.

Příklad 2

Příprava stroncium samaritého cementu z oxidu strontnatého

Oxid strontnatý se smísil s oxidem samaritým v hmotnostním poměru 0,30 : 1 a oba prášky se zhomogenizovaly mletím nebo důkladným promísením (např. s použitím turbuly). Následoval výpal směsi obou surovin ve formě granulátu na teplotu 1650 °C po dobu 2 h. Po ochlazení se vypálený produkt pomlel na maximální velikost částic 10 µm. Získal se stroncium samaritý cement se stupněm syčení stronciem 90 %, který lze míchat s vodou samostatně nebo s přídavkem kameniva při doporučené hodnotě vodního součinitele $w/c = 0,35$ a použít pro stavební, technické nebo žáruvzdorné aplikace.

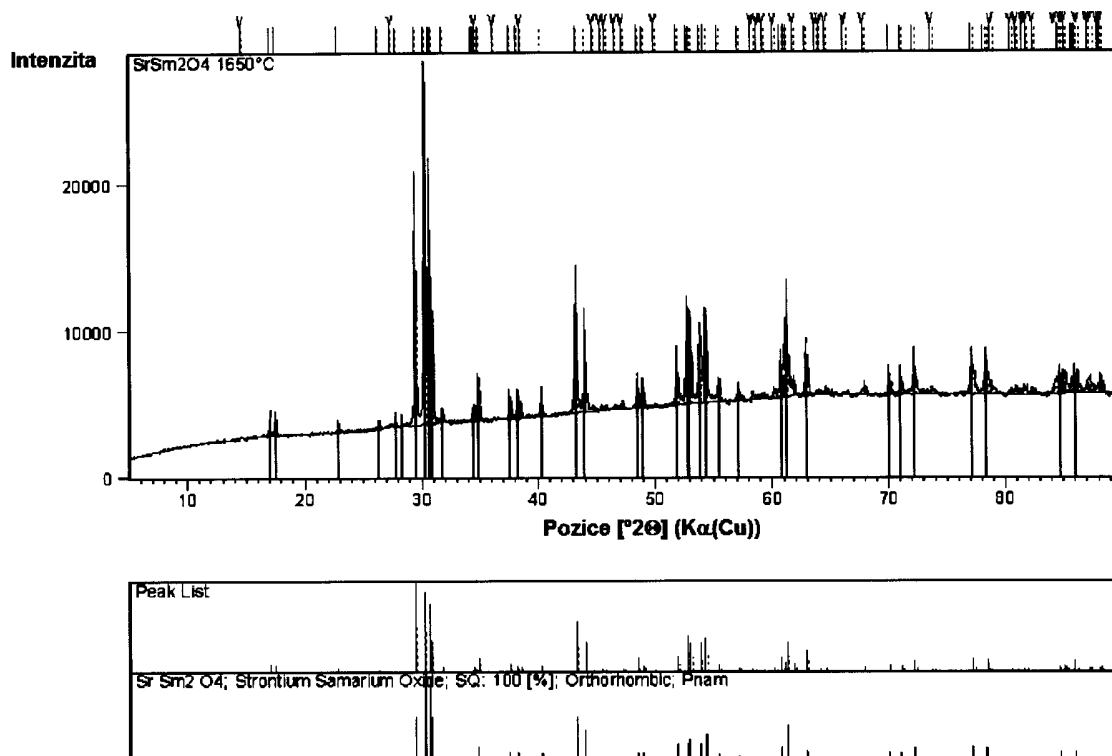
Průmyslová využitelnost

Stroncium samaritý cement připravený způsobem podle vynálezu je ve směsi s vodou, případně s kamenivem, směsnými cementy nebo jinými pojivy, kterými může být výhodně hlinitanový cement, železitanové cementy a stroncium aluminátový cement, využitelný ve stavebnictví, pro konstrukční, technické a žáruvzdorné aplikace nebo jako hydraulická vazba pro technickou a konstrukční keramiku.

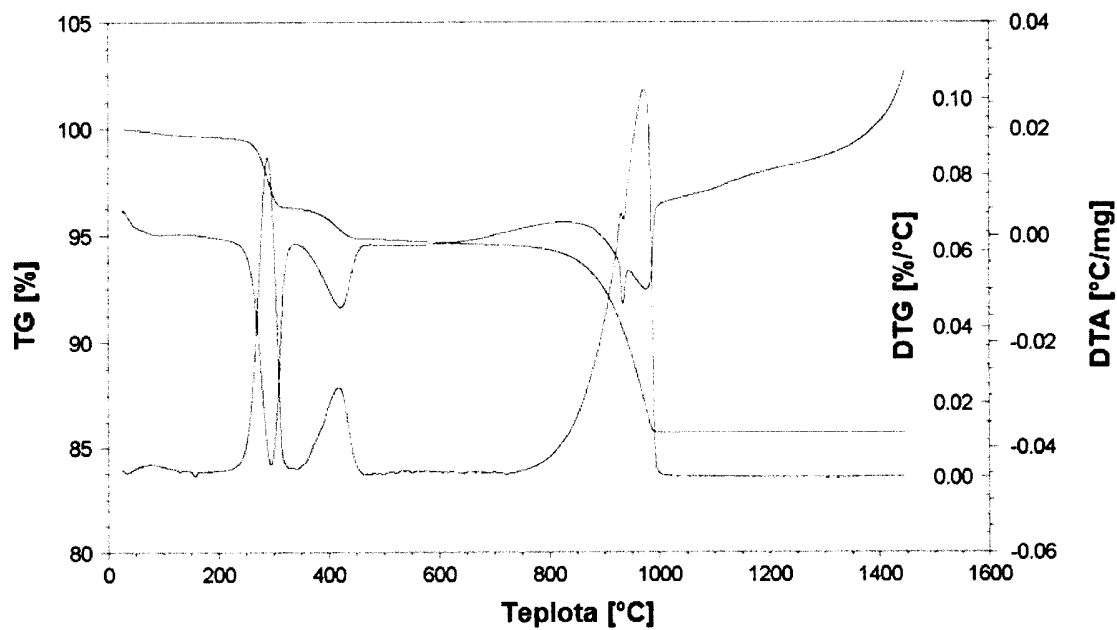
PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsobu přípravy stroncium samaritého cementu **vyznačující se tím, že** se za sucha smíchá uhličitan strontnatý nebo oxid strontnatý s oxidem samaritým, kde stupeň sycení cementu stronciem je 80 – 100 %, přičemž při použití oxidu strontnatého je jeho hmotnostní poměr k oxidu samaritému 0,30 a při použití uhličitanu strontnatého je jeho hmotnostní poměr k oxidu samaritému 0,42, směs se následně homogenizuje mletím a/nebo mícháním, pak se směs vypálí při teplotě vyšší než 1600 °C a po výpalu se výsledná směs pomele na velikost částic maximálně 10 µm.
2. Způsobu přípravy stroncium samaritého cementu podle nároku 1, **vyznačující se tím, že** teplota výpalu je 1650 °C.
3. Stroncium samaritý cement připravený způsobem podle nároků 1 až 2.
4. Stroncium samaritý cement připravený způsobem podle nároků 1 až 2, kde stupeň sycení cementu stronciem je 80 – 97% .
5. Použití stroncium samaritého cementu podle nároku 3 ve směsi s vodou a/nebo kamenivem, směsnými cementy nebo jinými pojivy pro konstrukční a technické aplikace.
6. Použití stroncium samaritého cementu podle nároku 4 ve směsi s vodou a/nebo kamenivem, směsnými cementy nebo jinými pojivy pro žárovzdorné aplikace.
7. Použití stroncium samaritého cementu podle nároků 5 až 6, kde jiná pojiva jsou vybrána ze skupiny zahrnující hlinitanový cement, železitanové cementy a stroncium aluminátový cement.
8. Použití stroncium samaritého cementu podle nároků 5 až 7, kde vodní součinitel stroncium samaritého cementu činí 0,35 až 0,5.

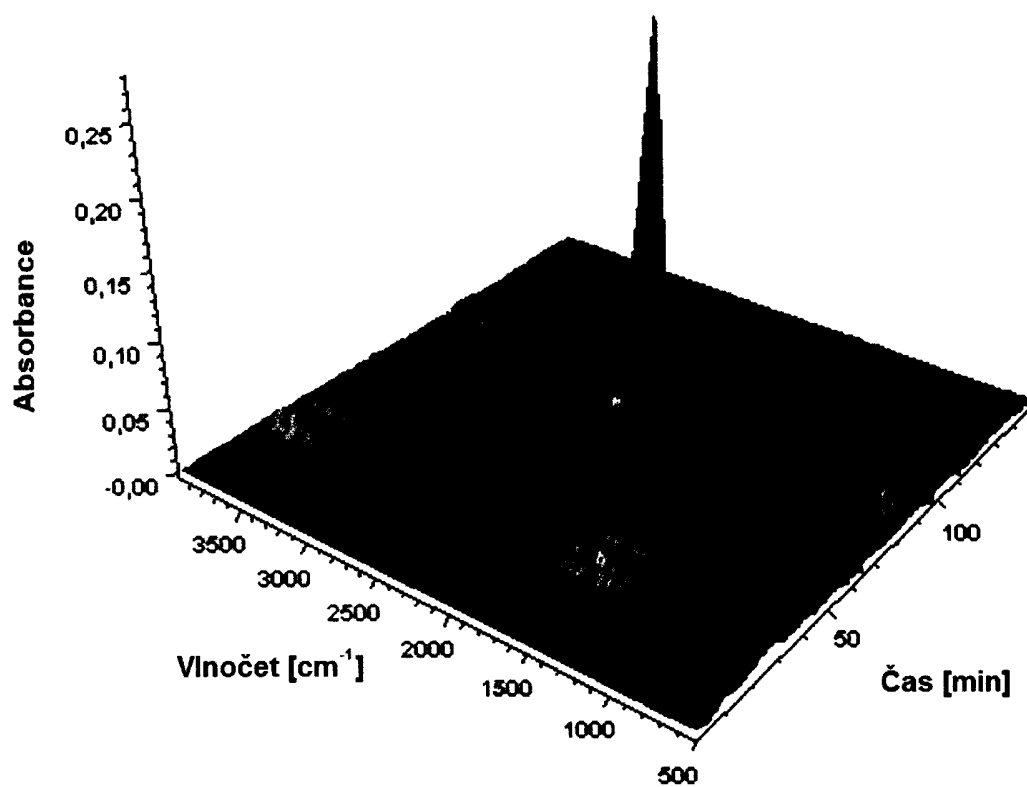
9. Použití stroncium samaritého cementu podle nároku 8, kde vodní součinitel stroncium samaritého cementu činí 0,35.



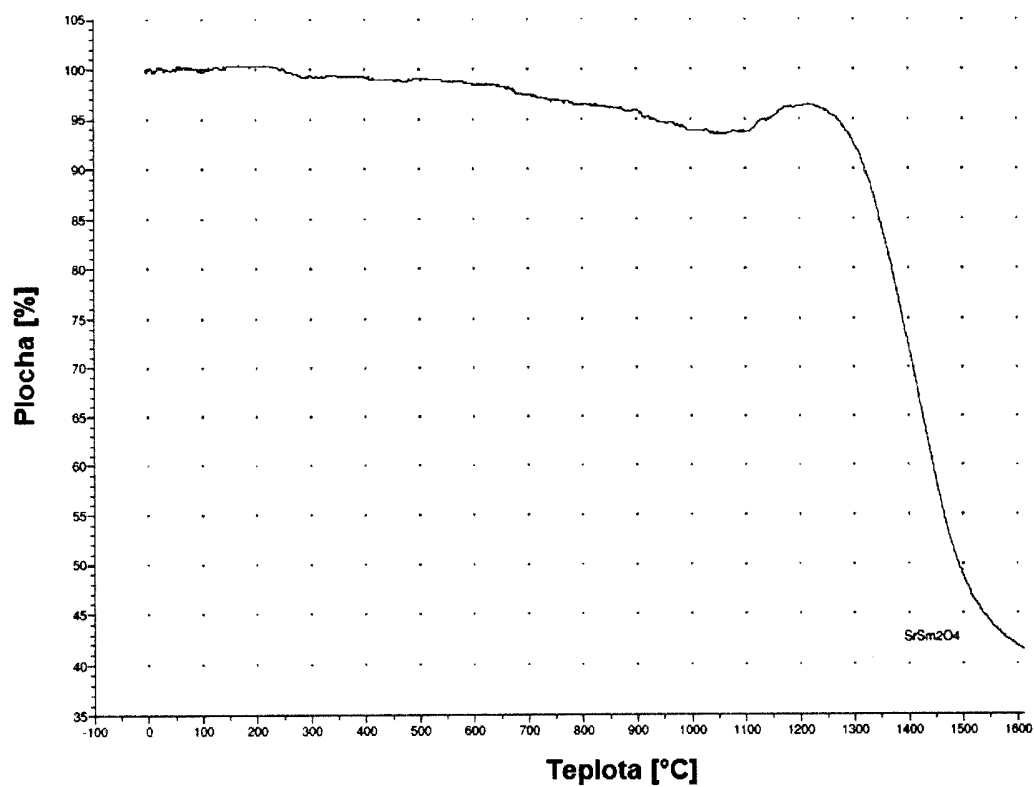
Obr. 1



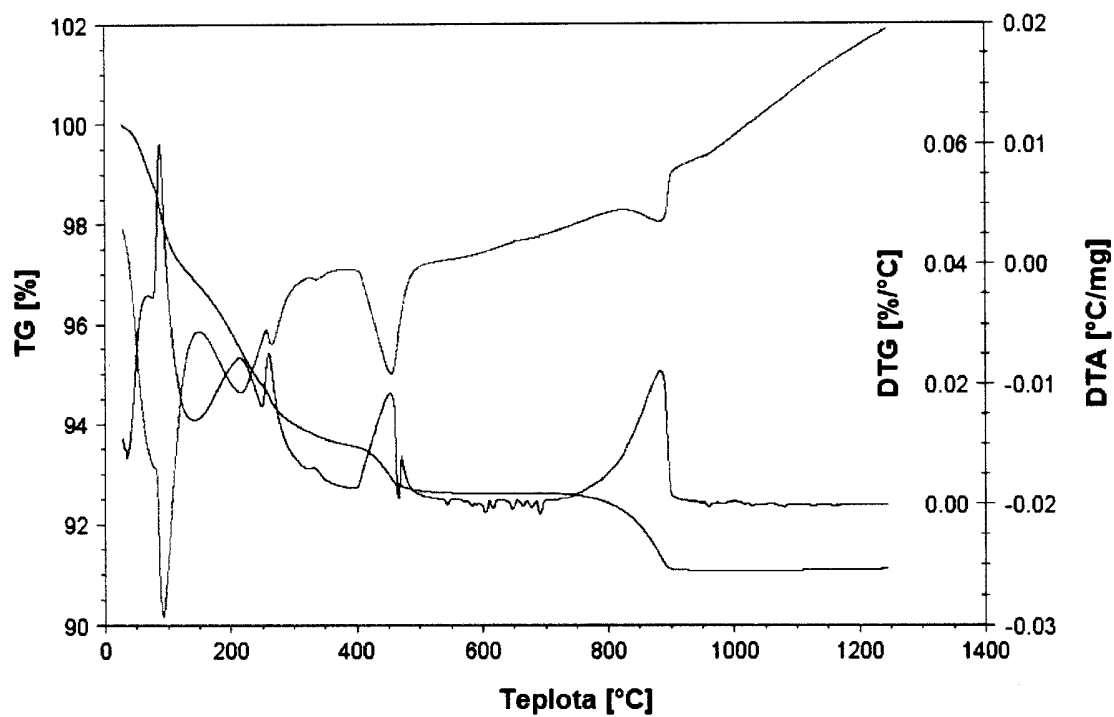
Obr. 2



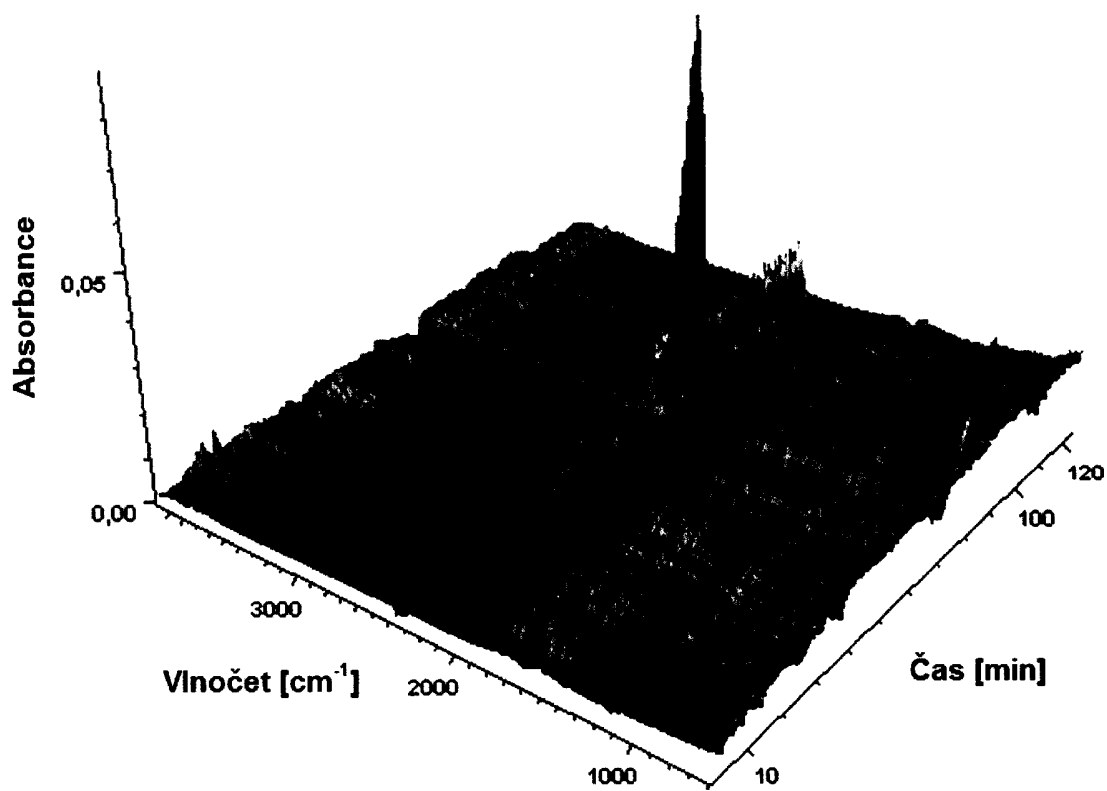
Obr. 3



Obr. 4



Obr. 5



Obr. 6