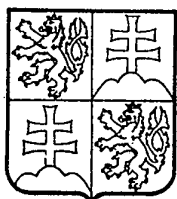


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

274 260

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
C 04 B 38/00

(21) PV 2967-85
(22) Přihlášeno 22 04 85
(30) Právo přednosti od 26 09 84
US (654391)

(40) Zveřejněno 12 09 90
(45) Vydáno 08 07 92

(72) Autor vynálezu BROCKMEYER JERRY WAYNE, HENDERSONVILLE (US)

(73) Majitel patentu SCHWEIZERISCHE ALUMINIUM AG, CHIPPIS (CH)

(54) Způsob přípravy keramického filtru

(57) Postup přípravy keramického filtru, při kterém se organický pěnový polymerní materiál, jako například polyurethan, impregnuje vodnou suspenzí thixotropní keramické směsi na bázi oxidu hlinitého, která obsahuje zgelovatělé pojivo na bázi hydrátu oxidu hlinitého v množství v rozmezí od 3 do 15 % hmot., přičemž následuje sušení a zahřívání tohoto impregnovaného polymerního materiálu při teplotě od 100 do 700 °C za účelem odstranění organické složky. Potom se tento materiál vypálí při teplotě přinejmenším 1 093 °C. Tím se získá pórézní keramický filtr s pevnou zesintrovanou keramickou vazbou vhodný k filtraci tavenin kovů a pro jiné účely.

Vynález se týká způsobu přípravy keramického filtru s otevřenou pórovitou strukturou a s pevnou, zesintrovanou keramickou vazbou, při kterém se nepoužívá žádného pojiva. Keramický filtr připravený postupem podle uvedeného vynálezu je zejména vhodný k filtraci tavenin kovů.

Pokud se týče dosavadního stavu techniky jsou známy různé pórovité keramické pěnové materiály, kterých se používá jako filtrů pro roztavené kovy, zejména pro filtraci taveniny hliníku. Tato řešení jsou popsána například v následujících patentech Spojených států amerických č. 3 893 917, 3 947 363, 3 962 091, 4 024 056, 4 024 212, 4 075 303, 4 265 659, 4 342 644 a 4 343 704. Jako výchozích materiálů pro výrobu těchto filtrů se používá zejména žáruvzdorných materiálů pojených pomocí fosforečnanových sloučenin, přičemž se při výrobě těchto filtrů používá přísad i jiných látek. Tyto materiály se potom vypalují při teplotách přibližně 1 093 °C, čímž se dosáhne pevného spojení jednotlivých částic tohoto materiálu. Příslušný výrobní postup je uveden například v patentu Spojených států amerických č. 3 962 081. Takto připravené keramické filtry jsou vhodné pro použití při výrobě hliníku a odolávají snadno působení většiny tavenin hliníkových slitin, které se odlévají zpravidla při teplotě asi 704 °C, avšak nejsou vhodné pro řadu dalších možných aplikací, protože mají malou pevnost a malou chemickou odolnost.

Různé další filtry z keramických materiálů, kterých se používá pro filtraci tavenin kovů, jsou popsány v patentech Spojených států amerických č. 3 962 081, 4 075 303 a 4 024 212, přičemž z některých poznatků se vycházelo i při navrhování postupu výroby keramického filtru podle uvedeného vynálezu.

Cílem uvedeného vynálezu je tedy vyvinout takový materiál, který by měl požadované vlastnosti dosud známých keramických filtračních materiálů, zejména velkou pórovitost, malou tlakovou ztrátu, velkou geometrickou povrchovou plochu a členité průtokové cesty, ale který by neměl nedostatky dosud známých pórézniích keramických filtrů, zejména malou mechanickou a tepelnou pevnost a nedostatečnou odolnost proti chemickým vlivům. Navíc je cílem uvedeného vynálezu vyvinout materiál s pórézni keramickou strukturou, který by bylo možno vyrábět poměrně jednoduchým způsobem, přičemž by tento keramický pórézni materiál byl vhodný pro různé druhy použití v podmínkách s vysokými teplotami, a zejména který by byl vhodný pro filtraci tavenin železných kovů.

Cílem postupu podle uvedeného vynálezu je tedy připravit produkty, které by měly především velkou pevnost, a u kterých by současně byly zlepšeny fyzikálně-chemické vlastnosti, to znamená ve srovnání s dosud známými keramickými pórézniimi filtračními materiály lepší mechanické, tepelné a chemické vlastnosti.

Podstata způsobu přípravy keramického filtru s otevřenou pórovitou strukturou a s pevnou, zesintrovanou keramickou vazbou, který je určen k filtraci roztavených kovů, spočívá podle uvedeného vynálezu v tom, že se organický polymerní pěnový materiál, jako je například polyurethanový pěnový materiál, impregnuje vodnou suspenzí thixotropní keramické směsi na bázi oxidu hlinitého, která obsahuje zgelovatělé pojivo na bázi hydrátu oxidu hlinitého v množství v rozmezí od 3 do 15 % hmot., přičemž potom následuje sušení a zahřívání tohoto impregnovaného polymerního pěnového materiálu při teplotě v rozmezí od 100 do 700 °C k odstranění organické složky z tohoto materiálu a vypálení tohoto materiálu při teplotě přinejmenším 1 093 °C za vzniku materiálu s pevnou, zesintrovanou keramickou vazbou.

Ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu je hydrátem oxidu hlinitého bōhmit.

Zgelovatělé pojivo na bázi oxidu hlinitého obsahuje ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu kyselinu dusičnou, která vytéká během vypalování materiálu.

Vypalování se provádí ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu po dobu 15 minut až 10 hodin, přičemž toto vypalování se ve výhodném provedení provádí při teplotě přinejmenším 1 370 °C.

Výhodou postupu podle uvedeného vynálezu je to, že je poměrně velice jednoduše pro-

veditelný, dále je možno jej velice dobře kontrolovat, čímž se míní především to, že je možno kontrolovat a určovat konečnou formu keramického filtru s otevřenou pórovitou strukturou, tzn. mechanickou pevnost a chemickou odolnost, volbou příslušných podmínek zpracování. U konečného produktu se při postupu podle vynálezu dosáhne snížení makropórovitosti, čímž se značně zlepši filtrační vlastnosti tohoto materiálu. Keramický filtr připravený postupem podle vynálezu v podstatě neobsahuje pojivo, které by snižovalo pevnost tohoto produktu a které by nepříznivým způsobem mohlo ovlivňovat aplikovatelnost tohoto keramického filtru.

Postupem podle uvedeného vynálezu se takto připraví požadovaný keramický filtr s otevřenou porovitou strukturou a s pevnou, zesintrovanou keramickou vazbou, přičemž se vychází z lici suspenze obsahující 3 až 15 % hmot. zgelovatělého pojiva na bázi hydroxidu hlinitého (neboli hydratovaného oxidu hlinitého). Keramická pěnová hmota se slinuje při zvýšených teplotách, takže vznikne keramický materiál s otevřenou dutinovou strukturou tvořený pevným slinutým skeletem. Takový filtr v podstatě neobsahuje pojivo, to znamená neobsahuje sklovitou fázi, která by snižovala pevnost výrobku. Struktura tohoto keramického filtru je tedy mechanicky zpevněna, přičemž je možno tento produkt označit jako keramický materiál slinutý za sucha.

Keramická hmota filtru podle vynálezu je ve výhodném provedení podle vynálezu vyrobena z lici suspenze obsahující 3 až 15 % hmot. zgelovatělého bōhmitu.

Pro přípravu keramického filtru se jako keramické suroviny podle vynálezu používá zejména oxid hlinitý nebo přírodní oxid hlinitý.

Údaje o množství pojiva se vždy vztahují na celé množství sušiny tvořící podíl lici keramické suspenze, to znamená nebere se v úvahu množství přimíchávané vody do této lici suspenze.

Při výrobě keramického filtru podle vynálezu se postupuje tak, že se polymerní pěnová hmota s otevřenou buněčnou strukturou impregnuje lici vodnou suspenzí s thixotropními vlastnostmi, obsahující keramické složky a pojivo, přičemž potom se přebytečné množství lici suspenze odstraní a polymerní materiál opatřený vrstvou keramické hmoty se suší a zahřívá, takže organická polymerní pěnová hmota se rozloží a vypaří a výsledná keramická hmota se při zvýšené teplotě vypálí, takže vznikne keramický pěnový, neboli pórzní materiál, jehož skeletová struktura sestává z keramické hmoty a filtr z tohoto materiálu má otevřenou dutinovou strukturu, tvořenou velkým množstvím vzájemně propojených dutin obklopených stěnami keramického materiálu.

Při provádění postupu podle vynálezu se použije hydrofobní organické polymerní pěnové hmoty s otevřenou buněčnou strukturou, zejména polyuretanové pěny.

Lici suspenze obsahuje 3 až 5 % hmot. zgelovatělého hydroxidu hlinitého (neboli hydratovaného oxidu hlinitého) jako pojiva a keramická pěnová hmota se při zvýšené teplotě slinuje tak, že vznikne keramický materiál s otevřenou dutinkovou strukturou z keramických částic se vzájemně pevně slinutými vazbami.

Při provádění postupu podle vynálezu se keramický materiál s otevřenou buněčnou strukturou vytváří z pružného pěnového materiálu s otevřenou buněčnou strukturou, který je zejména hydrofobní a obsahuje vzájemně propojené dutinky obklopené stěnami těchto dutin obsaženými v této pružné pěnové hmotě. Takovým typickým materiálem, který může být k tomuto účelu použit, je polyuretanová pěna nebo celulozové pěnové materiály.

Obecně je možno použít jakékoliv organické pěnové hmoty, která za daných podmínek provádění postupu podle vynálezu shoří a vytěká, a která je tvarovatelná, přičemž po stlačení má tato pružná pěnová hmota schopnost vracet se do původního stavu. Pěnová hmota musí vyhořet nebo se vypařit při teplotách, které jsou nižší, než vypalovací teplota použité keramické hmoty.

Vodná keramická lici suspenze, která se používá při provádění postupu podle vynálezu, musí mít schopnost dobře zatéct do dutin pěnové hmoty a musí být thixotropní. Dále musí mít poměrně vysoký stupeň tekutosti a musí být schopná tvořit vodnou suspenzi daného keramického materiálu. Typickými keramickými materiály, které mohou být použity k tomuto úče-

lu, jsou především oxid hlinitý a přírodně se vyskytující oxid hlinitý a dále některé jiné materiály, například oxid zirkoničitý, zirkonový písek, oxid chromnatý, kordierit, mullit, atd. Velikost částic musí být taková, aby částice propadly sítím se 30 oky na délkový centimetr a s oky menšími, zejména sítím se 108 až 160 oky na délkový centimetr a s oky menšími.

Použití fosforečnanů nebo jiného anorganického pojiva není při provádění postupu podle vynálezu nutné.

Vodná lící suspenze obsahuje zgelovatělý hydroxid hlinitý (hydratovaný oxid hlinitý), který slouží pouze jako přechodné pojivo.

Při provádění postupu podle vynálezu se jako přechodného pojiva používá hydrát oxidu hlinitého (neboli hydroxidu hlinitého), zejména bōhmitu, ale je možno použít i jiných dalších materiálů, jako například monohydrát oxidu hlinitého a trihydrát oxidu hlinitého, přičemž tyto látky současně slouží jako rheologické prostředky. Nejprve se připraví koloidní suspenze s kyselinou, která v podstatě před dosažením vypalovací teploty vytěká, zejména se používá kyseliny dusičné, ale je také možno použít i kyseliny chlorovodíkové, kyseliny sírové nebo jiné podobné kyseliny. Na tuto pracovní operaci navazuje příprava vizkozni thixotropní lící suspenze požadovaného keramického materiálu, zejména oxidu hlinitého.

Ve vodné suspenzi je zgelovatělé pojivo na bázi hydratovaného oxidu hlinitého přítomno v množství 3 až 15 % hmot., přičemž se použije poměru oxidu hlinitého v hydratované formě ke kyselině v rozmezí od 2 : 1 do 5 : 1, zejména se používá poměru 3 : 1, přičemž se obvykle používá 70% kyselina. V následující přípravě thixotropní lící suspenze se v případě potřeby může přidat malé množství organických přísad, například rheologických přísad, přídavných pojiv, dispergačních činidel a podobně. Obsah vody není nijak důležitý, například je možno použít množství v rozmezí od 10 do 50 % hmot. vody v uvedené lící suspenzi keramického materiálu, vztaženo na celkovou hmotnost suspenze. Vodná složka upravuje jednoduchým způsobem požadovanou tekutost, aby se polymerní pěnová hmota dokonale impregnovala a aby se struktura organické pěnové hmoty dokonale povlékla vrstvou keramické lící suspenze.

Jednou z výhod postupu podle vynálezu a získaného produktu je to, že v konečném produktu, tzn. keramickém filtru s otevřenou porovitou strukturou, nezůstávají žádné zbytky pojiv, například fosforečnanových pojiv až dosud používaných, a jiných dalších příměsí, které by mohly při aplikaci reagovat s roztaveným kovem procházejícím keramickým filtrem.

Při provádění postupu podle vynálezu se nejprve oxid hlinitý zgelovává kyselinou a potom se přidávají keramické komponenty a voda, čímž se vytvoří lící keramická suspenze. V případech, kdy je to vhodné se mohou všechny složky smísit dohromady. Lící suspenze se potom použije pro výrobu keramického materiálu s otevřenou buněčnou strukturou.

Pružný pěnový materiál se impregnuje vodnou lící suspenzí tak, že se stěny dutin v této pružné pěnové struktuře povlečou uvedenou keramickou lící suspenzí, přičemž se touto keramickou lící suspenzí vyplní i dutiny pěnového materiálu. Za normálních podmínek má postup podle vynálezu výhodu v tom, že impregnace pěnové hmoty se může jednoduše provádět jednorázovým ponořením polymerní pěnové hmoty na krátkou dobu do suspenze, aby se dosáhlo úplného impregnování pěnové hmoty.

Impregnovaná pěnová hmota se potom stlačí, aby se část suspenze vytlačila do té míry, že zbývající část suspenze pokrývá nosnou skeletovou strukturu pěnové hmoty a současně vyplňuje část pórů rovnoměrně rozdělených po celém objemu pěnové hmoty, které tak vytvářejí potřebnou klikatost průchozích kanálků a pórů, přičemž ucpané póry jsou rovnoměrně rozděleny a nikoliv nahromaděny v některém místě keramického tělesa. V alternativním provedení postupu podle vynálezu je možno impregnovanou pěnovou hmotu vést mezi dvojice válců, nastavených proti sobě v předem stanovených vzdálenostech, aby se dosáhlo požadovaného stupně stlačení a vytlačení přebytečné suspenze, a tím i požadované impregnace. Při rození je možno vytlačovat přebytek suspenze z pěnové hmoty ručně jednoduchým zmáčknutím

pružného pěnového materiálu na požadovanou míru. V této fázi je pěnová hmota stále ještě ohebná a pružná a v případě potřeby může být vytvarována do různých tvarů, vhodných pro specifické filtrační účely, například do tvaru zakřivených desek, dutých válců atd. V tomto případě je nezbytné vytvarovanou pěnovou hmotu známými prostředky udržet v tomto tvaru, dokud se organický subtrát nerozloží nebo dokud se keramická hmota nepodrobí slinování. Impregnovaná pěnová hmota se potom vhodným způsobem vysuší, například pomocí sušicího vzduchu, rychlosušicím postupem při teplotách v rozmezí od 100 do 700 °C po dobu 15 minut až nejvýše zpravidla 10 hodin, výhodně až 6 hodin, popřípadě je možno použít mikrovlnového sušení. Pro vysušení sušicím vzduchem je třeba obvykle časového intervalu 8 až 24 hodin. Po vysušení se materiál zahřeje na zvýšenou teplotu, čímž dojde ke slinování keramického povlaku na nosné struktuře, přičemž větší počet rovnoměrně rozdělených pórů zůstává ucpaný, jak již bylo v předchozí části uvedeno.

Při provádění postupu podle vynálezu dochází při sušení za použití hydroxidu hlinitého (neboli hydratovaného oxidu hlinitého) nejprve ke krystalizaci oxidu hlinitého, počínaje gama oxidem hlinitým a potom přes alfa oxid hlinitý. Tím se vytvoří vhodné podmínky pro počáteční pevnost pro další zpracování a vypalování.

Příslušné vypalovací podmínky závisejí na druhu použitého keramického materiálu. Zpravidla se používá teplot od 1 093 °C a výše, zejména jsou vhodné teploty od 1 371 °C a výše. Doba slinování je nejméně 15 minut, obvykle je nejméně 1 hodinu, a zpravidla je slinování prováděno nejvýše 10 hodin. Nosná struktura pružné pěnové hmoty se přitom rozloží do posledních zbytků a keramický materiál se podrobí slinování, čímž se vytvoří pevná slinutá struktura.

Výsledným produktem postupu podle vynálezu je pórovitý, pevně slinutý materiál, který v podstatě neobsahuje pojivový materiál a organické složky a má podstatně lepší mechanické, tepelné a chemické vlastnosti než dosud známé pórovité keramické materiály podle dosavadního stavu techniky. Keramický porézni materiál vytvořený postupem podle vynálezu má otevřenou buněčnou strukturu a velký počet vzájemně propojených dutin, obklopených nosnou strukturou z keramického materiálu, která je pevně slinutá a neobsahuje žádné potenciálně nevhodné pojivové materiály nebo sklovité nebo hlinité složky. Keramická hmota ve formě porézniho materiálu s otevřenou buněčnou strukturou je pevně slinutým produktem, který je vhodný zejména pro použití při vysokých teplotách, například při filtraci taveniny železa, oceli nebo slitin železa.

Nosná struktura keramického filtru připraveného postupem podle uvedeného vynálezu vykazuje zlepšené fyzikální vlastnosti, zejména mechanické, tepelné a chemické vlastnosti. Určitý podíl organických přísad je odstraněn z materiálu v průběhu vypalovacího procesu. Malé množství přísad, které mohou být v případě potřeby použity, nezhoršuje vlastnosti konečného produktu, zejména se jedná o množství menší než asi 1 až 3 % hmot. pomocných slinovacích prostředků, například oxidu hořečnatého, popřípadě anorganických rheologických pomocných prostředků, například jílu, montmorilonitu, bentonitu, kaolinu nebo anorganických rheologických pomocných prostředků.

V následujících příkladech praktického provedení bude v detailech ilustrován postup podle uvedeného vynálezu a získaný produkt a také možnosti jeho aplikace a výhody oproti keramickým filtrům připravovaným podle dosavadního stavu techniky.

Příklad 1

Při provádění postupu podle tohoto příkladu byla připravena keramická licí suspenze, která měla nejprve gelový charakter a obsahovala : 1 853 g bōhmitu, 476 g koncentrované kyseliny dusičné a 9 060 gramů vody. Dva díly tohoto gelovateho materiálu byly potom přidány k jednomu dílu práškové směsi tvořené : 74 kilogramy oxidu hlinitého a 79 gramy oxidu hořečnatého. K této směsi bylo přidáno dalších 300 mililitrů vody a všechny tyto složky byly potom smíchány ve vysokootáčkovém mísiči.

Tato thixotropní keramická licí suspenze byla použita pro impregnaci bloku pružné polyuretanové pěnové hmoty s otevřenou buněčnou strukturou s 8 póry na délkový centi-

metr přičemž skutečná hustota se rovnala přibližně 10 % teoretické hustoty, takže byl základní vláknitý pěnový systém pokryt suspenzí a navíc byly vyplněny také dutinky tohoto pěnového materiálu. Impregnace se provedla ponořením pěnové hmoty do suspenze a použitím dvojic vzájemně nastavených válců byla pěnová hmota stlačena a část licí suspenze byla vytlačena, přičemž vláknitý pěnový materiál zůstal suspenzí pokryt. Část pórů zůstala vyplněna, přičemž tyto póry byly rovnoměrně rozděleny po celém objemu pěnové hmoty. Tím se zvětšila klikatost průtokových cest v pórzní hmotě.

Výsledná impregnovaná pórzní hmota se vysušila a zahřála, čímž byly odstraněny a vypáleny organické složky a vytvořila se pevná slinutá vazba mezi keramickými částicemi. Vypalování bylo prováděno při teplotě přibližně 1 648 °C po dobu 1 hodiny. Výsledným produktem byl pórovitý slinutý keramický materiál s mikropórzní strukturou, která v podstatě neobsahovala organické složky, přičemž tento produkt byl charakteristický vynikajícími mechanickými, tepelnými a chemickými vlastnostmi. Lineární smrštění při vypalování činilo 15 %, což znamená, že výsledná keramická pórzní hmota měla 9 pórů na délkový centimetr a hustota po vypalování odpovídala 15 % teoretické hustoty.

Příklad 2

Podle tohoto provedení byla keramická pórzní hmota, vyrobená podle příkladu 1 o velikosti 5 x 5 x 2,5 centimetru po svém vypálení použita k filtraci taveniny nerezové oceli, používané pro výrobu předmětu o vysoké kvalitě přesným odléváním. Keramický filtr byl umístěn přímo do licího otvoru a tavenina byla nalévána zespodu. Výsledné odlitky neobsahovaly žádné vady a defekty, způsobené vměsky.

Příklad 3

Podle tohoto příkladu byla keramická pórzní hmota, vyrobená postupem podle příkladu 1, s rozměry po vypálení 10 x 10 x 2,5 centimetru, použita pro filtraci taveniny nerezové oceli pro ventilátorové skříně, přičemž k tomuto účelu bylo použito zařízení pro lití shora. Bylo dosaženo vysoké kvality odlitků. V tomto případě nebylo třeba provádět opravy navařováním, které je u jiných druhů odlitků zpravidla nutné, aby se odstranily závady způsobené vměsky.

Příklad 4

Podle tohoto příkladu byla keramická pěnová hmota, vyrobená postupem podle příkladu 1, s rozměry po vypálení 10 x 10 x 2,5 centimetru, použita jako filtr pro testovací vysokoteplotní lití slitin niklu, hliníku a bronzu. Odlitky měly vysokou kvalitu. U tohoto licího procesu je u dosud známých postupů nutno několik hodin provádět opravy navařováním, zatímco podle tohoto příkladu bylo dosaženo podstatného omezení rozsahu potřebných oprav.

Příklad 5

Podle tohoto provedení byla thixotropní suspenze připravená postupem podle příkladu 1 použita pro impregnaci bloku měkké polyuretanové pěny s otevřenou buněčnou strukturou, která měla 4 póry na délkový centimetr, stejně jako v příkladu 1. Výsledná impregnovaná pěnová hmota byla vysušena mikrovlnovým sušením a potom byla vypálena při teplotě 1 648 °C, čímž se vytvořil pevný slinutý keramický pórzní materiál, který v podstatě neobsahoval žádné organické složky. Tento produkt byl charakteristický vynikajícími mechanickými, tepelnými a chemickými vlastnostmi. Vypálená keramická pórzní hmota s rozměry 10 x 10 x 2,5 centimetru s počtem pórů na délkový centimetr 4,7 byla použita pro filtraci taveniny nízkoolegované oceli. Defekty pocházející ze vměšků se neobjevily.

Z těchto příkladů je patrné, že postupem podle vynálezu je možno vyrobit keramickou pórzní hmotu s lepšími mechanickými vlastnostmi a s lepší chemickou odolností, než postupy podle dosavadního stavu techniky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy keramického filtru s otevřenou pórovitou strukturou a s pevnou, zesintrovanou keramickou vazbou, který je určen pro filtraci roztavených kovů, vyznačující se tím, že se organický polymerní pěnový materiál, jako je například polyurethanový pěnový materiál, impregnuje vodnou suspenzí thixotropní keramické směsi na bázi oxidu hlinitého, která obsahuje zgelovatělé pojivo na bázi hydrátu oxidu hlinitého v množství v rozmezí od 3 do 15 % hmot., přičemž následuje sušení a zahřívání tohoto impregnovaného polymerního pěnového materiálu při teplotě v rozmezí od 100 do 700 °C k odstranění organické složky z tohoto materiálu a vypálení tohoto materiálu při teplotě přinejmenším 1 093 °C za vzniku materiálu s pevnou, zesintrovanou keramickou vazbou.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že hydrátem oxidu hlinitého je bōhmit.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že zgelovatělé pojivo na bázi oxidu hlinitého obsahuje kyselinu dusičnou, která vytéká během vypalování materiálu.
4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že vypalování se provádí po dobu 15 minut až 10 hodin.
5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že vypalování se provádí přinejmenším při teplotě 1 370 °C.