



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220402

(11) (B1)

- (22) Přihlášeno 12 08 75
(21) (PV 5545-75)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 13 08 74
(WP C 04 b/180 456) a od 20 06 75
(WP C 07 b/186 770)
Německá demokratická rep.
(40) Zveřejněno 15 09 82
(45) Vydáno 15 04 85

(51) Int. Cl.³
C 04 B 35/48
C 04 B 35/82

(75)

Autor vynálezu

WIEGMANN JOACHIM dipl. ing. dr., KRÜGER GÜNTHER dipl. chem. dr.,
GRAUL JOACHIM chem. ing., BERLÍN, LIEBSCHWAGER WALTER dipl. ing., JENA,
TÜMMER WERNER keram. ing., HERMSDORF /NDR/

(54) Způsob výroby neporéznych slinovatelných tělísek vysoké mechanické pevnosti

Vynález se týká způsobu výroby neporéznych slinovatelných tělísek vysoké mechanické pevnosti, na bázi zirkonu a skla, za přísady tvárecích prostředků, které při teplotách nepřevyšujících 700 °C se opět odstraní. Vlastnosti vyrobených slinovatelných tělísek odpovídají hlavním požadavkům kladeným na elektrotechnické materiály (s elektrickou průraznou pevností při 50 Hz 300 kV/cm v neglazovaném stavu a specifickým objemovým odporem při 20 °C 10^{12} až $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ a při 800 °C 10^6 až $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$). S ohledem na mechanickou pevnost jsou zčásti dokonale splněny požadavky kladené na vysoce pevné porcelány (pevnost v tahu glazovaných 85, neglazovaných 75 MPa; pevnost v ohybu glazovaných 190, neglazovaných 180 MPa).

Je známo, že elektrokeramické výrobky z hořečnatých křemičitanů, hlín a tavicích přísad jako živce popřípadě uhličitanu barnatého se vyrábí vypalováním při teplotách nad 1350 °C. Při tom se tvoří keramický střepek, který sestává ze skelné fáze a krystalické fáze protoenstatitu. Elektrické vlastnosti střepeku jsou v podstatě určeny chemickým složením skelné fáze. Jestliže obsahuje alkálie, pocházející z tavicího prostředku živce, tak vykazují výrobky elektrickou průraznou pevnost při 50 Hz 200 kV/cm, dielektrický ztrátový faktor při 50 Hz 2,5 až 3,0 $\cdot 10^{-13}$ a specifický objemový odpor 10^{12} až $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ při 20 °C. Při použití tavidla uhličitanu barnatého stoupá naproti tomu průrazná pevnost, ztrátový faktor klesá a specifický objemový odpor se stoupající teplotou se nepetrně zmenšuje.

Dále je známo, že se přísadou zirkonu (ZrSiO_4 - křemičitanu zirkoničitého) do hlínitokeramických výrobků namísto hlíny a popřípadě nebo křemene se dosáhne zlepšení vlastností. Mechanická pevnost, odolnost vůči střídání teplot, odolnost vůči chemikáliím a dielektrická pevnost i při zvýšených teplotách takovýchto keramických výrobků, obsahujících zirkon se značně zvýší. Z tohoto důvodu byl zirkon zaváděn i v elektrokeramických výrobcích typu steatitu, jejichž elektrická průrazná pevnost se ale pohybuje pod elektrickou průraznou pevností

předmětu podle vynálezu. Kromě toho se zvyšuje potřebná vypalovací teplota.

Vysoké vypalovací teploty, které způsobují přirozeně vysoké náklady, jsou u jmenovaných keramických výrobků nezbytné, protože pro vytvoření skelné a krystalické fáze keramického střepu, určujících jeho vlastnosti je nutné určitě množství tavné fáze. Tato se ale vytvoří teprve tavením tavicí přísady, obsažené ve vytvářecí hmotě. Z primárně vytvořené taveniny mohou potom vycházet další fyzikální a chemické přeměny. Tyto vyžadují opět vysoké vypalovací teploty, aby se mohly dosáhnout technicky postačující reakční rychlosti.

Je známo, že se relativně vysoké vypalovací teploty obvyklých keramických hmot dají snížit zvýšením podílu tavicí přísady v obvyklých hlinitokeramických tvářecích hmotách je ale omezeno, neboť při vypalování dochází k nevyhnutelným deformacím vyráběných obrobků a popřípadě není možné dosáhnout jeho zvýšeného skelného podílu.

Je také známo, že použitím předem zhotovených skel a popřípadě skleněných frit jako nosičů tavicích přísad v obvyklých tvářecích hmotách je možné snížit vypalovací teplotu. Avšak snížení vypalovací teploty na 1 000 °C u steatitových nebo forsteritových nebylo možno až dosud vzhledem k reakcím pro vytvoření skelné a krystalické fáze určující fyzikální vlastnosti, nutných při dosažení požadovaných vlastností materiálu, techniky dosáhnout.

Z US patentového spisu 3 673 092 je známo, že nepropustné keramické filmy s tloušťkou asi 80 μm pro vícevrstvá dielektrika v elektronických stavebních prvcích se mohou vyrobit slinováním směsi sestávající ze 40 až 60 % hmot. jemně rozemletého olovnatobaryumborokřemičitého skla a 60 až 40 % hmot. krystalického materiálu, například zirkonu, mohou vyrobit při teplotě pod 1 000 °C. Dále je z US patentového spisu 3 707 499 známa výroba dielektrických asi 50 μm silných vrstev z keramického materiálu síťovým tiskem. Zde se vypalují směsi sestávající ze 75 dílů hmot. nejjemněji rozemletého olovnatobaryumborokřemičitého skla a 25 dílů hmot. nejjemněji rozemletého zirkonu při 700 °C na pájitelné a při 875 °C na nepájitelné elektronické spínací prvky.

Z obou US patentních spisů lze odvodit, že pro speciální účel použití keramické hmoty pro tenké dielektrické vrstvy by bylo nutné použít sklo se zvláštními, účelu použití přízpusobnými vlastnostmi. Obsahy olova, barya a kysličníku boritého, uvedené v US patentních spisech jsou nezbytné pro dosažení požadovaných elektrických a viskozitních vlastností skla. Z chemických složení skla uvedených v patentových spisech, může odborník usoudit, že jejich průměrné termické součinitele roztažnosti $/\text{Ak}/$ se pohybují mezi 20 až 400 °C v rozmezí $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, čímž nejsou přizpůsobeny používanému zirkonu $/\text{Ak}/$ 20 až 400 °C $= 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}/$. Dále se vypočítají moduly pružnosti těchto skel na 65 až 70 GPa. Jejich použití ve spojení se zirkonem působí, že z nich vyrobené výrobky nemohou dosáhnout požadovaných mechanických pevností v neglazovaném stavu, jakož i pevnosti v tahu 45 MPa a pevnosti v ohybu 140 MPa.

Vynález si klade za základní úlohu vyvinout při odstranění nedostatků stavu techniky, způsob výroby neporézních slinovatelých tělísek vysoké mechanické pevnosti na bázi zirkonu a skla, která by vykazovala v neglazovaném stavu při 50 Hz elektrickou průraznou pevnost 300 kV/cm a specifický objemový odpor 10^{12} až $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ při 20 °C a 10^6 až $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ při 800 °C. Tělíška mají nepropustně slinovat při teplotách nižších než 1 050 °C. Mechanické vlastnosti se mají blížit vysoce pevným porcelánům, bohatým na přirozený kysličník hlinitý.

Podstata způsobu výroby neporézních slinovatelých tělísek vysoké mechanické pevnosti na bázi zirkonu a skla za přísady tvářecích prostředků, které se při teplotách pod 700 °C opět odstraní, spočívá v tom, že se připraví vroucí směs, sestávající z 64 až 37 dílů hmot. rozdrčeného zirkonu s hmotnostním rozdělením velikosti zrna podílu zrna pod 30 μm více než 95 %, podílu zrna pod 6,3 μm více než 30 %, podílu zrna pod 2,0 μm více než 12 % a 36 až 63 dílů hmot. rozdrčeného hořečnatévápenatohlinitokřemičitého skla z rozmezí chemického složení, vyjádřeného v % molárních

SiO ₂		55 až 85 %
Al ₂ O ₃		12 až 18 %
MgO		5 až 20 %
CaO		4 až 14 %
B ₂ O ₃	stopy	až 10 %
BaO	stopy	až 3 %
ZnO	stopy	až 5 %
Fe ₂ O ₃	stopy	až 1 %
R ₂ O	méně než	0,5 %
a až 0,3 % čerčícího prostředku,		

jehož teplota přeměny T_g je mezi 600 až 750 °C, jehož teplota měknutí T_{soft} je mezi 760 až 870 °C, nebo mezi 900 až 1 000 °C, jehož teplota T_{k100} , při které dosáhne specifické elektrické vodivosti $1 \cdot 10^{-6} \text{ Sm}^{-1}$ je větší než 500 °C, jehož modul pružnosti E je větší než 8 TPa a jehož lineární termický koeficient roztažnosti α_k při 20 až 400 °C je menší než $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, s hmotnostním rozdělením velikosti zrna podílu zrna pod 15 μm více než 95 %, podílu zrna pod 2 μm více než 25 %, načež ke směsi přidá tvářecí prostředek a z této směsi se tváří tělíska, která se zahřejí na teplotu mezi 925 až 1050 °C, s výhodou mezi 950 až 1 000 °C, popřípadě se na tuto teplotu zahřejí za prodlevy při teplotě pod 725 °C a při této teplotě se nepropustně slinují a popřípadě se prodloužením doby slinování nechá z větší části vykrytalizovat skelná fáze.

Jako výsledek rozsáhlých pokusných prací mohlo být konstatováno, že vlastnosti tělísek, uvedené shora lze dosáhnout pouze s hořečnatovápenatohlinitokřemičitým sklem uvedeného složení. Aby bylo možno zaručit slinování směsi podle vynálezu na neporézní slinovatelná tělíska, je nutné zvolit chemické složení a přípravu, jakož i režim vypalování tak, aby během procesu vypalování nedocházelo k žádným blokováním slinování krystalizací skelné fáze samotné nebo ve spoluakci se zirkonem. Krystalizace skelné fáze samotné nebo ve spoluakci se zirkonem po nepropustném slinování směsi neznamená ale zhoršení vlastností vytvořených slinovatelných tělísek. Dále bylo možné konstatovat, že skla podle vynálezu se musí svým termickým roztažením přizpůsobit termickým vlastnostem roztažení zirkonu. Tak by měl rozdíl průměrných lineárních termických součinitelů roztažnosti od 20 °C až do teploty přeměny skla mezi zirkonem $\alpha_k / 20 \text{ až } 750 \text{ °C} = 4,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a skly činit maximálně $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Další nezbytné fyzikální vlastnosti skel podle vynálezu jsou uvedeny vpředu.

Jako zirkonová surovina se může používat buď čistý rozemletý zirkon nebo prodejný rozdrcený zirkonový koncentrát následujícího složení:

ZrSiO ₄	nejméně 94,0 dílů hmot.
Al ₂ O ₃ a ne na zirkon vázaný SiO ₂	nejméně 4,0 dílů hmot.
TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CaO,	
R ₂ O	nejvýš 0,8 dílů hmot.

Směs podle vynálezu se dá v rámci technicky uhájitelného času nepropustně sintrovat asi od teploty měknutí skla, přičemž se zřetelá na možnou deformaci během vypalování jsou teploty mezi 25 až 75 °C nad teplotou měknutí skla obzvláště příznivé.

Slinovatelná tělíska, vyrobená podle vynálezu, obsahují veškerý obsah zirkonu, obsažený ve směsi suroviny, v nezměněné formě, jako to bylo zjištěno rentgendifraktometricky

a mikroskopickým zkoumáním struktury. Mikroskopie dále potvrdila, že tvar zrna a velikosti rozdělení zirkonu ve slinovatelných tělíscích odpovídají těmto ve výhází směsi. Toto chování podmiňuje, že pro docílení neporéznoti slinovatelných tělísek musí být podíl skla složení podle vynálezu nejméně tak velký, aby mohl vyplnit všechny dutiny, které při uspořádání podílu zirkonu vzniknou. Vyšší podíly skla jsou z hlediska slinování přípustné. Při příliš velkém podílu skla se ale zmenšuje pevnost slinovatelných tělísek.

Mechanická pevnost slinovatelných tělísek podle vynálezu je určena jak rozdělením zrna složek ve střepu, tak i termickými a mechanickými vlastnostmi skla, které se mají podle vynálezu používat. Od Ak hodnoty skel, přizpůsobené Ak hodnotě zirkonu, nelze očekávat pouze dobrou stálost při střídání teplot, nýbrž tato poskytuje, jak je známo, pouze malé napětí v tahu v heterogenním střepu. Dále hořčnatovápenatohlinitokřemičitá skla podle vynálezu ovlivňují svými vysokými moduly pružnosti větší pevnosti než by bylo možno připustit ze srovnatelných podmínek u skel s nižšími moduly pružnosti.

Rentgenografická a mikroskopická zkoumání struktury slinovatelných tělísek ze zirkonu a hořčnatovápenatokřemičitého skla s ne příliš malým obsahem kysličníku boritého projevovale až dosud ve skelné fázi jen nepatrnou krystalizací. Ze skelné fáze slinovatelných tělísek ze zirkonu a téměř kysličníku boritého prostého hořčnatovápenatohlinitokřemičitého skla mohou na konci nepropustného slinování oddělit značné podíly přinejmenším dvou krystalických fází / živce amorfního typu, jakož i hořčnatohlinitý křemičitan, odpovídající cordieritu s rozrušenou mřížkou /, které byly prokázány uvedenými metodami. Takovéto krystalické sloučeniny výhodně stabilizují slinovatelná tělíscika vůči deformacím, vznikajícím v důsledku změknutí skelné fáze během procesu vypalování.

Drcení použitého zirkonu, popřípadě koncentráty zirkonu a skla podle vynálezu, se může provádět v jednom nebo ve více stupních, jednotlivě nebo společně za použití o sobě známých drtících zařízení.

Přednosti způsobu podle vynálezu spočívají především v tom, že se mohou vyrobti neporézní slinovatelná tělíscika na bázi zirkonu a skla, která svými hlavními vlastnostmi odpovídají vlastnostem známých materiálů s elektrickou průrazovou pevností při 50 Hz 300 kV/cm v neglazovaném stavu a specifickému objemovému odporu při 20 °C 10^{12} až 10^{13} Ω .cm a při 800 °C 10^6 až 10^7 Ω .cm, s téměř libovolným tvářením při teplotách pod 1050 °C a podle toho za ušetření energie a pomocných vypalovacích prostředků. Tvářením se může provádět jak litím lící břečky tak popřípadě lisováním granulátu. Lití lící břečky popřípadě lisování tvářecí hmoty podle vynálezu, se může provádět technologiemi, známými v keramice. Použití slinovatelných tělísek podle vynálezu není omezeno pouze na výroby analogické steatiku. Díky jejich vysoké mechanické pevnosti se dají používat místo jiných vysoce pevných keramických materiálů, jako například vysoce pevných porcelánů, bohatých na přirozený kysličník hlinitý, čímž se jejich oblast použití značně rozšíří.

Vynález bude vysvětlen následujícími příklady:

P ř í k l a d 1

Suroviny:

1. mletím za sucha v laboratorním vibračním kulovém mlýně se koncentrát zirkonu chemického složení:

ZrO ₂	= 63,4 % hmot.
SiO ₂	= 32,6 % hmot.
Al ₂ O ₃	= 2,2 % hmot.
TiO ₂	= 0,12 % hmot.
Fe ₂ O ₃	= 0,10 % hmot.
CaO	= 0,10 % hmot.
R ₂ O	= 0,05 % hmot.
ztráta žháním /550 °C/	= 0,36 % hmot.

tak rozemele, že u meliva vznikne následující rozdělení zrna:

Podíl zrna menší než 30,0 μ m se rovná 96 % hmot.
 Podíl zrna menší než 6,3 μ m se rovná 48 % hmot.
 Podíl zrna menší než 2,0 μ m se rovná 22 % hmot.

2. Slinovatelné sklo s následujícím chemickým složením:

SiO ₂	60,7 % molárních
Al ₂ O ₃	14,5 % molárních
MgO	7,4 % molárních
CaO	6,1 % molárních
BaO	2,5 % molárních
B ₂ O ₃	8,3 % molárních
R ₂ O	0,5 % molárních

a následující fyzikální parametry:

Ak / 20 až 400 °C/	= 3,8 $\cdot 10^{-6}$ stupeň ⁻¹
T _{skel.přech.}	= 738 °C
T _{mšk.}	= 949 °C
t _{k 100}	= 530 °C
E	= 90 GPa

Sklo předložené ve formě frity se nejdříve rozdrtí čelistovým drtičem a protlačováním magnetickým odlučovačem se zbaví železného otěru. Rozdrcené sklo se za mokra rozemele v laboratorním vibračním kulovém mlýně, takže se získá následující rozdělení zrna:

Podíl zrna menší než 6,3 μ m se rovná 92 % hmot.
 Podíl zrna menší než 2,0 μ m se rovná 34 % hmot.

Vždy 40,3 g skleněné suroviny a 59,7 g zirkonové se podrobí krátkodobému směšovacímu mletí. K 86,5 g takto získané směsi se přidá 13,5 g vodného roztoku polyvinylalkoholu a za horka se promíchá. Prášek se předgranuluje a prosije sítím o velikosti ok 0,5 mm. Takto předem zpracovaná směs se slisuje na válcovité výlisky způsobem obvyklým pro lisování za sucha při lisovacím tlaku 100 MPa. Dosažené lisovací hustoty se pohybují mezi 60 až 63 % teoretické hustoty. Vždy větší počet výlisků se vsadí do elektricky vytápěné muflové peci, zahřeje na 600 °C a poprodlevě 1 h za účelem vyrovnání teploty, během níž se spálí organické látky, se zahřejí na teplotu slinování rychlostí ohřevu 2 °C/min., při níž se zkušební tělíska udržují různě dlouho. Tvarově stálá slinovatelná tělíska, odebraná po různém vypálení mají následující vlastnosti:

charakteristická hodnota	vypálení 1		vypálení 2	vypálení 3
teplota slinování ve °C	975		975	975
doba slinování v h	1		2	4
lineární smrštění vypalováním, vztaženo na surový výlisek v %	11,6		11,8	11,8
objemová hmotnost v % teoretické hustoty	92,3		93,3	93,3
výsledek zkoušky porozity roztokem fuchsinu	porézní až nepropustné		nepropustné	nepropustné
pevnost v ohybu /průměrná hodnota 10 zkoušených tě- lísek v MPa	115	153	153	151
průměrný lineární termický koeficient roztažnosti při teplotě od 50 °C až do 400 °C v $10^{-6}K^{-1}$	-	3,9	3,9	

Hodnoty elektrických vlastností byly měřeny na z keramického hlediska vhodném vypálení 2 a z tohoto měření vyplynulo následující:

Specifický objemový odpor v ohm.cm

při 200 °C = $6,9 \cdot 10^{11}$
 400 °C = $1,7 \cdot 10^9$
 600 °C = $4,9 \cdot 10^7$

Dielektrický ztrátový faktor měřeno při

3,2 MHz = $10,3 \cdot 10^{-4}$

P ř í k l a d 2

Suroviný:

1. Prodejný zirkonový koncentrát jako v příkladě 1
2. Střep přístrojového skla následujícího chemického složení:

SiO ₂	57,7 % molárních
B ₂ O ₃	1,2 % molárních
Al ₂ O ₃	14,4 % molárních
MgO	15,7 % molárních
CaO	8,5 % molárních
BaO	0,8 % molárních
R ₂ O	0,4 % molárních
čistič prostředek	0,4 % molárních

a následující fyzikální parametry:

Ak / 20 až 400 °C /	= 4,3 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹
T _{skel. přech.}	= 738 °C
T _{měk.}	= 950 °C
t _{k 100}	= 600 °C
E	= 80 GPa

Sklo předložené ve formě střepu se nejdříve rozdrtí čilistovým drtičem na velikost zrna pod 0,8 mm a protlačováním přes magnetický odlučovač se zbaví železného otěru. Rozdrcené sklo se za mokra rozměluje v laboratorním vibračním kulovém mlýně, takže vznikne následující rozdělení zrna:

podíl zrna menší než 6,3 μm se rovná 96 % hmot.
podíl zrna menší než 2,0 μm se rovná 33 % hmot.

Vždy 52,0 g skleněné suroviny se podrobí se 48,0 g zirkonové suroviny společnému směšovacímu mletí. Získaná směs se tváří a vypaluje jako v příkladě 1. Zkušební tělíska, odebraná po ochlazení vykazují následující charakteristické hodnoty:

charakteristická hodnota	vypá- lení 1	vypá- lení 2	vypá- lení 3	vypá- lení 4	vypá- lení 5	vypá- lení 6
teplota slinování ve °C	955	955	975	975	975	975
doba slinování v h	2	4	0,5	1	4	6
lineární smrštění vypalováním vztaženo na surový výlisk v %	12,0	12,0	12,0	12,2	12,3	12,2
objemová hmotnost v % teoretické hustoty	93,5	93,3	93,6	94,4	94,6	94,2
výsledek zkoušky porozity roztokem fuchsinu	nepro- pustné	nepro- pustné	nepro- pustné	nepro- pustné	nepro- pustné	nepro- pustné
pevnost v ohybu /průměrná hodnota 10 zkoušených tyčí / v MPa	166	168	141	172	173	174

charakteristická hodnota	vypá- lení 1	vypá- lení 2	vypá- lení 3	vypá- lení 4	vypá- lení 5	vypá- lení 6
průměrný lineární termický koefi- cient roztažnosti při teplotě 50 °C až 400 °C v $10^{-6}K^{-1}$	4,9	4,8	4,1	-	5,2	-
podíl celkové krystalické fáze ve střepu slinovatelného tělíska v % hmot. zirkonu	70	85	75	80	90	95

Hodnoty elektrických vlastností byly měřeny na vypalováních 2 a 5, nejpříznivějších z keramického hlediska a vyplynulo následující

hodnoty vlastností	vypalování 2	vypalování 5
specifický objemový odpor v ohm. cm při 200 °C	10^{13}	10^{13}
400 °C	$1,4 \cdot 10^{10}$	$2,0 \cdot 10^{10}$
600 °C	$1,7 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^8$
Dielektrický ztrátový faktor měřeno při 3,2 MHz	$12,6 \cdot 10^{-4}$	$12,0 \cdot 10^{-4}$

P ř í k l a d 3

Suroviny:

1. Prodávaný zirkonový koncentrát následujícího chemického složení:

ZrO ₂	64,5 % hmot.
SiO ₂	33,2 % hmot.
Al ₂ O ₃	0,48 % hmot.
TiO ₂	0,12 % hmot.
Fe ₂ O ₃	0,10 % hmot.
CaO	0,10 % hmot.
R ₂ O	0,05 % hmot.
ztráta žíháním /550 °C/	1,14 % hmot.

Zirkonový koncentrát se rozdrtí mletím za sucha v laboratorním vibračním kulovém mlyně tak, že vyplyne následující rozdělení zrn meliva:

- podíl zrna menší než 30 μ m se rovná 96 % hmot.
- podíl zrna menší než 6,3 μ m se rovná 55 % hmot.
- podíl zrna menší než 2,0 μ m se rovná 25 % hmot.

2. Sklo ve formě frity následujícího chemického složení:

SiO_2	61,5 % molárních
Al_2O_3	11,7 % molárních
MgO	9,0 % molárních
CaO	11,4 % molárních
ZnO	1,9 % molárních
BaO	1,3 % molárních
B_2O_3	2,7 % molárních
Fe_2O_3	0,3 % molárních
R_2O	0,2 % molárních

a následující fyzikální parametry:

$\text{AK} / 20 \text{ až } 400 \text{ }^\circ\text{C} /$	$= 4,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$
$T_{\text{skel. přech.}}$	$= 700 \text{ }^\circ\text{C}$
$T_{\text{měk.}}$	$= 830 \text{ }^\circ\text{C}$
$t_k 100$	$= > 500 \text{ }^\circ\text{C}$
E	$= 80 \text{ GPa}$

Vždy 228,2 g skla a 171,8 g zirkonového koncentrátu se podrobí Shodinovému společnému mletí pod vodou. Při tom dochází k dalšímu drcení. Ve směsi jsou potom přítomny následující rozdělení zrna složek:

a/ podíl zirkonu

podíl zrna menšího než 30 μm se rovná 99,5 % hmot.
 podíl zrna menšího než 6,3 μm se rovná 60 % hmot.
 podíl zrna menšího než 2 μm se rovná 20 % hmot.

b/ podíl skla

podíl zrna menšího než 15 μm se rovná 99 % hmot.
 podíl zrna menšího než 2,0 μm se rovná 35 % hmot.

Mletá licí břečka se jednak po přidavku roztoku polyvinylalkoholu odpovídajícímu obsahu 0,5 % polyvinylalkoholu v sušině suší rozprašováním a jednak se z mleté licí břečky přísadou prostředku k přimíšení dá vyrobti licí břečka. Pro tento účel se hodí přísada kyseliny solné v takovém množství, aby se v licí břečce nastavila hodnota p_H 3 až 4, jakož i přísada 0,2 % hmot. polyvinylalkoholu, vztaženo na sušinu.

Z granulátu, získaného při sušení rozprašováním se za podmínek popsanych v příkladě 1 vyrobí výlisky a vypálí.

Slinovatelná tělíska vykazují následující vlastnosti:

charakteristické hodnoty	vypálení	vypálení	vypálení	vypálení	vypálení
teplota slinování ve °C	920	920	920	945	945
doba slinování v h	2	4	6	2	4
lineární smrštění pálením vztaheno na surový výlisk v %	12,3	12,9	12,9	12,7	12,7
objemová hmotnost v % čisté hustoty	93,2	93,6	93,6	95,2	95,2
výsledek zkoušky porozity roztokem fuchsinu	nepro- pustné	nepro- pustné	nepro- pustné	nepro- pustné	nepro- pustné
pevnost v ohybu /průměrná hodnota 10 zkoušených tyčí / v MPa	133	198	184	194	165

Hodnoty elektrických vlastností byly měřeny na vypálení 4 a bylo zjištěno následující:

Specifický objemový odpor:

při 200 °C = 10^{13} ohm.cm
 při 400 °C = $6,1 \cdot 10^8$ ohm.cm
 při 600 °C = $1,6 \cdot 10^8$ ohm.cm

Dielektrický ztrátový odpor měřeno při:

3,2 MHz = $12 \cdot 10^{-4}$

Na tělískách téhož vypálení byla dodatečně zkoušena elektrická pevnost, pohybovala se nad 300 kV/cm.

Z licí břečky byly vyrobeny výlisky litím břečky bez vylévání a litím na střep v sádrových formách.

Usušené výlisky se daly za podmínek, uvedených při vypalování 4 slinovat na tělíska s nepropustným střepem. Vyznačovaly vlastnosti materiálu, které jsou srovnatelné s vlastnostmi tělísek tvářených lisovací technologií a vypálených.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby neporézniých slinovatelých tělísek vysoké mechanické pevnosti na bázi zirkonu a skla za přísady tvářecích prostředků, které se při teplotách pod 700 °C opět odstraní, vyznačující se tím, že se připraví vroucí směs, sestávající ze 64 až 37 dílů hmot. rozdrčeného zirkonu s hmotnostním rozdělením velikosti zrna podílu zrna pod 30 μm více než 95 %, podílu zrna pod 6,3 μm více než 30 % a podílu zrna pod 2,0 μm více než 12 %

a 36 až 63 dílů hmot. rozdrčeného hořečnatovápénatohlinitokřemičitého skla z rozmezí chemického složení, vyjádřeného v % molárních

SiO_2		55 až 85 %
Al_2O_3		12 až 18 %
MgO		5 až 20 %
CaO		4 až 14 %
B_2O_3	stopy až	10 %
BaO	stopy až	3 %
ZnO	stopy až	5 %
Fe_2O_3	stopy až	1 %
R_2O	méně než	0,5 %
a až 0,3 % čerčícího prostředku,		

jehož teplota přeměny T_g je mezi 600 až 750 °C, jehož teplota měknutí T_{soft} je mezi 760 až 870 nebo mezi 900 až 1 000 °C, jehož teplota T_k 100, při které dosáhne specifické elektrické vodivosti $1.10.\text{Sm}^{-1}$ je větší než 500 °C, jehož modul pružnosti E je větší než 8 TPa a jehož lineární termický koeficient roztažnosti α_k při 20 až 400 °C je menší než $4,5.10^{-6}\text{K}^{-1}$, s hmotnostním rozdělením velikosti zrna podílu zrna pod 15 μm více než 95 %, podílu zrna pod 2 μm více než 25 %, načež se ke směsi přidá tvářecí prostředek a z této směsi se tváří tělíska, která se zahřejí na teplotu mezi 925 až 1 050 °C, s výhodou mezi 950 až 1 000 °C, popřípadě se na tuto teplotu zahřejí za prodlevy při teplotě pod 725 °C a při této teplotě se nepropustně slinují a popřípadě prodloužením doby slinování nechá fáze z větší části vykřystalovat.