

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4342140号
(P4342140)

(45) 発行日 平成21年10月14日 (2009. 10. 14)

(24) 登録日 平成21年7月17日 (2009. 7. 17)

(51) Int. Cl. F I
C03C 10/14 (2006.01) C O 3 C 10/14
C03C 4/10 (2006.01) C O 3 C 4/10
C03C 3/118 (2006.01) C O 3 C 3/118
C03C 3/093 (2006.01) C O 3 C 3/093
C03C 3/091 (2006.01) C O 3 C 3/091

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2002-56225 (P2002-56225)
 (22) 出願日 平成14年3月1日 (2002. 3. 1)
 (65) 公開番号 特開2002-326837 (P2002-326837A)
 (43) 公開日 平成14年11月12日 (2002. 11. 12)
 審査請求日 平成14年8月2日 (2002. 8. 2)
 (31) 優先権主張番号 10110225.9
 (32) 優先日 平成13年3月2日 (2001. 3. 2)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 504299782
 ショット アクチエンゲゼルシャフト
 Schott AG
 ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンベルクシュトラッセ 10
 Hattenbergstr. 10, D-55122 Mainz, Germany
 (74) 代理人 100087701
 弁理士 稲岡 耕作
 (74) 代理人 100103517
 弁理士 岡本 寛之
 (74) 代理人 100101328
 弁理士 川崎 実夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスセラミック基質材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ミラー層被覆用のガラスセラミック基質材料であって、ベータ石英および／またはキータイト固溶体を有するガラスセラミックを含み、前記ガラスセラミックは、 Na_2O 、 K_2O 、 SrO 、および BaO よりなる群から選ばれた少なくとも一つの成分を含むガラス質表面層を含み、さらに、研磨することなく表面粗度 R_a が $< 50 \text{ nm}$ 、 $20^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱膨張が $< 1.2 \times 10^{-6} / \text{K}$ で、近赤外領域における透過率が 1050 nm において、厚みが 4 mm で $> 85\%$ である、全組成に基づいて次の組成（質量％）を含むことを特徴とするガラスセラミック基質材料：

Li_2O	3.0 ~ 5.5
Na_2O	0 ~ 2.5
K_2O	0 ~ 2.0
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0.5 ~ 3.0
$\Sigma \text{MgO} + \text{ZnO}$	< 0.3
SrO	0 ~ 2.0
BaO	0 ~ 3.5
B_2O_3	1.0 ~ 4.0
Al_2O_3	19.0 ~ 27.0
SiO_2	55.0 ~ 66.0
TiO_2	1.0 ~ 5.5

10

20

ZrO ₂	0 ~ 2.5
ΣTiO ₂ +ZrO ₂	3.0 ~ 6.0
P ₂ O ₅	0 ~ 8.0
Fe ₂ O ₃	< 130 ppm
F	0 ~ 0.6

割りとえられた場合に、As₂O₃、Sb₂O₃、SnO₂、CeO₂、硫酸塩、および塩化物化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一つの清澄剤を含む。

【請求項2】

前記ガラスセラミックは、主結晶としてベータ石英固溶体を含み、20℃～300℃の温度範囲で熱膨張が $< 0.5 \times 10^{-6} / K$ で、近赤外領域における透過率が1050nmにおいて、厚みが4mmで>87%であり、全組成に基づいて次の組成（質量%）を含むことを特徴とする請求項1記載のガラスセラミック基質材料：

Li ₂ O	3.0 ~ 5.0	10
Na ₂ O	0 ~ 2.0	
K ₂ O	0 ~ 1.5	
ΣNa ₂ O+K ₂ O	0.5 ~ 2.5	
ΣMgO+ZnO	< 0.30	
ΣSrO+BaO	< 4.0	
ΣTiO ₂ +ZrO ₂	3.5 ~ 5.5	
ΣB ₂ O ₃ +P ₂ O ₅	1.0 ~ 8.0	
SrO	0 ~ 2.0	
BaO	0 ~ 3.5	
B ₂ O ₃	1.0 ~ 4.0	20
Al ₂ O ₃	19.0 ~ 27.0	
SiO ₂	55.0 ~ 66.0	
TiO ₂	1.0 ~ 5.5	
ZrO ₂	0 ~ 2.5	
P ₂ O ₅	0 ~ 7.0	
Fe ₂ O ₃	< 130 ppm	
F	0 ~ 0.3	

割りとえられた場合に、As₂O₃、Sb₂O₃、SnO₂、CeO₂、硫酸塩、および塩化物化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一つの清澄剤を含む。

【請求項3】

全組成に基づいて次の組成（質量%）を含むことを特徴とする請求項1記載のガラスセラミック基質材料：

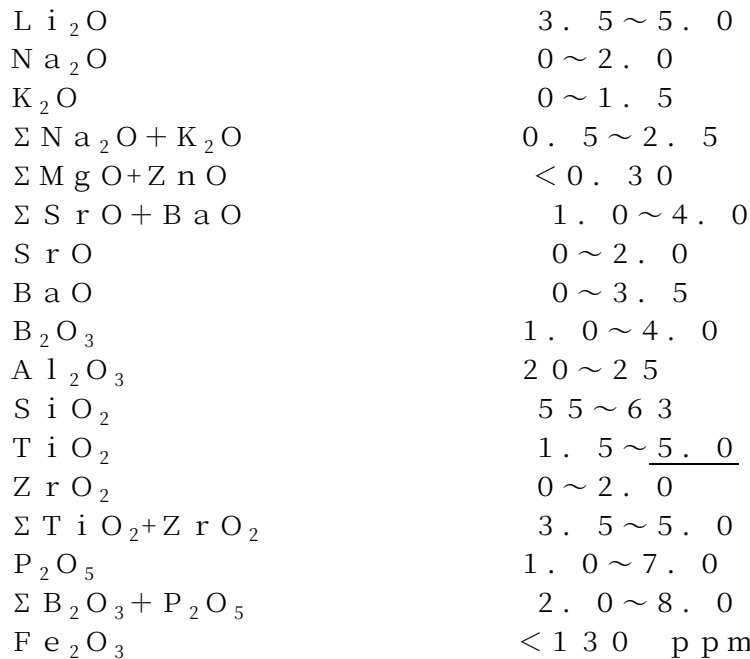
Li ₂ O	3.0 ~ 5.0	40
Na ₂ O	0 ~ 2.0	
K ₂ O	0 ~ 1.5	
ΣNa ₂ O+K ₂ O	0.5 ~ 2.0	
ΣMgO+ZnO	< 0.30	
ΣSrO+BaO	< 3.0	
SrO	0 ~ 2.0	
BaO	< 3.0	
B ₂ O ₃	1.0 ~ 3.0	
Al ₂ O ₃	21.0 ~ 27.0	
SiO ₂	55.0 ~ 66.0	50
TiO ₂	1.5 ~ <u>5.0</u>	
ZrO ₂	0 ~ 2.5	
P ₂ O ₅	0 ~ 7.0	
Fe ₂ O ₃	< 130 ppm	



割りとえられた場合に、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、硫酸塩、および塩化物化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一つの清澄剤を含む。

【請求項4】

全組成に基づいて次の組成（質量％）を含むことを特徴とする請求項1記載のガラスセラミック基質材料：



10

割りとえられた場合に、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、硫酸塩、および塩化物化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一つの清澄剤を含む。

20

【請求項5】

前記ガラス質表面層が最大厚み1.5 μm である、請求項1～4のいずれかに記載のガラスセラミック基質材料。

【請求項6】

600℃で200時間熟成後、 $< 60 \mu\text{m} / 100 \text{mm}$ の圧縮値を有する請求項1～5のいずれかに記載のガラスセラミック基質材料。

30

【請求項7】

900nm～1800nmの波長領域において、4mmの厚みに対し、 $> 85\%$ のIR透過率を有する請求項1、3または4のいずれかに記載のガラスセラミック基質材料。

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載のガラスセラミック基質材料を含む、少なくとも一つのパラボラの内部形状を有するレフレクター。

【請求項9】

IR透過ミラー被覆物を有する請求項8記載のレフレクター。

40

【請求項10】

冷光レフレクター製造用として用いられることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のガラスセラミック基質材料。

【請求項11】

照明エンジニアリングのプレート製造用として用いられることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のガラスセラミック基質材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ベータ石英および／またはキータイト(keatite)固溶体を含むガラスセラミ

50

ックを含む被覆用の基質材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のガラスが、主結晶相としてベータ石英固溶体および／またはキータイト固溶体を含むガラスセラミックに転化できることは公知である。これらのガラスセラミックは複数の段階で製造される。溶融および熱成形の後、通常、材料は、熱ストレスを除去するため、転移温度（ T_g ）領域の温度に冷却される。材料はさらに室温に冷却される。ガラス体の特定の定性的特性が研究される。

【0003】

第2の管理された熱処理は、原料ガラスを結晶化して、ガラスセラミック物品へ転化するために使用される。このセラミック転化はマルチ段階熱プロセスで生じ、このプロセスにおいて、最初に $600^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ の温度で核形成によって、核が TiO_2 または $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 固溶体から得られる。また、 SnO_2 は核形成に含まれていてもよい。その後の温度上昇中に、ベータ石英固溶体は、 $700^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ の結晶化温度でこれらの核の上に成長する。さらに温度が上昇すると、 $800^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲において、ベータ石英固溶体はキータイト固溶体に転移する。組成に依存するけれども、ベータ石英固溶体を含むガラスセラミックの安定範囲は広い。ある組成では、キータイト固溶体相への転移温度は、ベータ石英固溶体ガラスセラミックの結晶化温度よりも 150°C 高い。その他の組成では、ベータ石英固溶体は、いかなる転移もなく、大部分がキータイト固溶体に転化する。キータイト固溶体への転移は結晶成長と関係するので、クリスタリット(crystal lite)サイズが増加する。これは光散乱を増加させる。光透過は大きく減少する。その結果、ガラスセラミック物品の半透明性および不透明性が増加するように見える。ガラスおよびガラスセラミックの光透過率の高さは、品質の効果的な評価を許容する。安全性に関係し、または、特定な製品特性を危うくする欠陥を有する成形体は、その後のプロセス前にえり分けることができる。

【0004】

これらのガラスセラミックの重要な特性は、 $20^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ およびそれ以上の範囲において、 $<1.5\times 10^{-6}/\text{K}$ の極めて低い熱膨張係数を有する材料を製造することにある。主結晶相としてベータ石英固溶体を含むガラスセラミックを用いて、實際上膨張しない材料でさえこの温度範囲で得られる。天文学で使用されるレフレクター(reflector)用の基質材料の用途に、ガラスセラミックは、零熱膨張が $-50^\circ\text{C}\sim +50^\circ\text{C}$ の温度範囲にあるような方法で修正される、これは本発明では重要である。このタイプのガラスセラミック材料は、ショットガラスにおいて、ゼロゾー(ZERODUR)として製造される。

【0005】

これらのガラスセラミックに関する最近の開発は、レフレクター用の材料として照明エンジニアリングにおいて使用され、ここで、小型化および高発光力のため、高熱負荷が生ずる。ボロシリケートまたはアルミノシリケートガラスから作られた広範なレフレクターと比較して、ガラスセラミックは、熱負荷および温度勾配に抵抗する能力に関する高度な要求を満足する。レフレクターに関し、高発光強度が小容積内で許容される光源が使用される。光源は、高出力ハロゲンランプ、アークランプまたはガス放出ランプの技術的な原理に基づくものである。極超出力ランプからの最大放射線は、 $1\mu\text{m}$ の波長、すなわち近赤外にある。

【0006】

ガラスセラミックは、アルミニウムなどの金属層またはその他の酸化物質のその他の層で被覆してもよい。マルチ酸化物層は、干渉原理を利用し、入射赤外放射線は後方に透過するけれども、可視光線を反射させることができる。基質材料が高いIR透過率を有することを意図するので、許容できない範囲に加熱することなくIR放射線を後方へ透過させる。このタイプのレフレクターは、冷光レフレクターとして公知である。デジタル投影装置および、DVDまたはビデオ記録投影装置には、ガラスセラミック冷光レフレクターがますます装着されている。

10

20

30

40

50

【0007】

天文学で使用されるミラー用の基質として使用されるガラスセラミックは、D E - A - 1 9 0 2 4 3 2 および U S - A - 4 2 8 5 7 2 8 に記載されている。成形は、溶融ガラスを耐熱性ダイにキャストすることにより行われる。ミラー被覆前に、結晶後に得られる主結晶相としてベータ石英固溶体を含むガラスセラミックは、最初に研磨され、さらに仕上げ研磨される。この方法は、所定の幾何学的な形状および低表面粗度をもたらす。しかしながら、それは時間がかかるとともに、高価である。

【0008】

J P - B - 9 5 0 3 7 3 2 4 は、反射ミラー基質材料として使用される、ベータ石英またはキータイト固溶体から作られたガラスセラミックを記載しており、そのガラスセラミックは、セラミック転化後、研磨することなく低表面粗度 R_a が最大で $0.03 \mu\text{m}$ であり、その組成が（質量％） $50 \sim 65$ の SiO_2 、 $18 \sim 30$ の Al_2O_3 、 $3 \sim 8$ の Li_2O 、 $3 \sim 5$ の $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ 、 $0.3 \sim 7$ の RO ($\text{R} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Pb}$ または V) および 3 までの R_2O ($\text{R} = \text{K}, \text{Na}$) である。

【0009】

U S - A - 4 4 3 8 2 1 0 は、主結晶相としてベータ石英固溶体を含む透明なガラスセラミックについて記載しており、かかるガラスセラミックは、相対的に 1000 ppm までの高 Fe_2O_3 含量にもかかわらず、実質的に無色である。ガラスセラミックの組成は、（質量％で）、 $65 \sim 75$ の SiO_2 、 $1 \sim 4$ の Li_2O 、 $15 \sim 25$ の Al_2O_3 、 $0.5 \sim 2$ の ZnO 、 $0 \sim 2$ の Na_2O および／または K_2O 、 $2 \sim 6$ の TiO_2 、 $0 \sim 2$ の ZrO_2 、 $0 \sim 2.5$ の BaO 、 $0 \sim 1.2$ の F 、および $100 \sim 1000 \text{ ppm}$ の Fe_2O_3 である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ミラー被覆物を有する、被覆に好適なベータ石英および／またはキータイト固溶体を含むガラスセラミックを含むガラスセラミック基質材料を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、次の通りである。すなわち、ミラー層被覆用のガラスセラミック基質材料であって、ベータ石英および／またはキータイト固溶体を有するガラスセラミックを含み、前記ガラスセラミックは、 Na_2O 、 K_2O 、 SrO 、および BaO よりなる群から選ばれた少なくとも一つの成分を含むガラス質表面層を含み、さらに、研磨することなく表面粗度 R_a が $< 50 \text{ nm}$ 、 $20^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱膨張が $< 1.2 \times 10^{-6} / \text{K}$ で、近赤外領域における透過率が 1050 nm において、厚みが 4 mm で $> 85\%$ である、全組成に基づいて次の組成（質量％）を含むことを特徴とするガラスセラミック基質材料：

Li_2O	$3.0 \sim 5.5$
Na_2O	$0 \sim 2.5$
K_2O	$0 \sim 2.0$
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	$0.5 \sim 3.0$
$\Sigma \text{MgO} + \text{ZnO}$	< 0.3
SrO	$0 \sim 2.0$
BaO	$0 \sim 3.5$
B_2O_3	$1.0 \sim 4.0$
Al_2O_3	$19.0 \sim 27.0$
SiO_2	$55.0 \sim 66.0$
TiO_2	$1.0 \sim 5.5$
ZrO_2	$0 \sim 2.5$
$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	$3.0 \sim 6.0$

P_2O_5	0 ~ 8.0
Fe_2O_3	< 130 ppm
F	0 ~ 0.6

割りとえられた場合に、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、硫酸塩、および塩化物化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一つの清澄剤を含む。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明のガラスセラミックは、次の特性を有する：

・ < 1300℃の作用点(working point) V_A を有する低粘度、プレス成形により成形するために好適である

・ 作用点 V_A を越えて最大で50℃の上限失透温度である良好な失透安定性
 ・ 研磨することなくガラスセラミックの表面粗度 $R_a < 50\text{ nm}$ 、好ましくは $< 20\text{ nm}$
 ・ 室温と300℃との温度範囲におけるガラスセラミック熱膨張 $< 1.2 \times 10^{-6}/K$
 ・ 近赤外領域、1050nmにおけるガラスセラミックの部分の高透過率、4mmの厚みに対し、 $> 85\%$

プレス成形またはブローにより成形するために、ガラスは低作用点 $V_A < 1300^\circ\text{C}$ を有すべきである。その結果、フィーダー領域、出口、プレス成形装置の熱負荷が減少するので、耐用年数が増加する。同様に、低粘性は、溶融終点におけるガラスの溶融および得られたガラスのブロー（成形）特性に有益な効果を与える。

【0013】

フィーダーにおけるドロップ（滴）の成形および製造中に溶融ガラスの好ましくない失透を避けるため、溶融ガラスの上限失透点は、最大で作用点（ V_A ）を越えて50℃であるべきである。溶融ガラスの上限失透点は、最も高い温度であり、その温度で第1の結晶が成形材料と出会うこととなる。この温度間隔で、経験から、オリフィスリングまたはフィーダーにおいて結晶の臨界形成をまだ避けることが示される、というのは、ドロップ熟成中のガラス温度は十分に V_A より高いからである。上限失透温度が V_A 以下の場合に有利である。

【0014】

プレス成形中に得られたガラス質成形体の低表面粗度は、結晶中に許容できない範囲に悪化されるべきではない。特に、大きな平均クリスタリットサイズを作る場合に、ガラスセラミックの表面粗度が上昇するかもしれない。ミラー被覆の適用後、表面粗度が実質的に維持され、光の部分散乱に影響を与える。この光散乱は、光効率について反対の影響を与える。表面粗度の目的は、ガラスセラミックの R_a 値が $< 50\text{ nm}$ 、好ましくは $< 20\text{ nm}$ とすることにある。このことは、一般的に、被覆前に基質材料(substrate material)の高価な研磨の必要性を除くという効率をもたらす。

【0015】

熱負荷に耐性を有するように、極端に高い要求をミラー基質材料の能力に負わせる適用のために、ガラスセラミックの熱膨張は、室温から300℃の温度範囲において、 $1.2 \times 10^{-6}/K$ 未満であるべきである。これは、温度勾配に耐える高い能力となる、というのは、ミラー基質材料の温度差は臨界的、熱誘導ストレスをもたらすことができないからである。特に、ガラスセラミック中の欠陥またはミラー被覆物と基質材料との間の微小クラックは、ともに避けることはできないが、装置がスイッチのオンオフの間、または温度差によって生じたストレスのために使用中に成長させることができない。

【0016】

特に、冷光レフレクターとして使用するために、極端に高い放射力を含む適用において、かかる材料は近赤外領域において高い透過率を持たなければならず、そのため、許容されない範囲まで加熱することなく、IR放射線を後方に透過させる。本発明の組成物は、1050nmにおいて、4mmの厚みで $> 85\%$ のIR透過率をもたらす。最も強力な光源の最大放射はこの波長上にある。あいにく、 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ タイプのガラスおよびガラスセラミックにおいて、この波長で二価イオン Fe^{2+} に基づく吸収バンドも

10

20

30

40

50

ある。したがって、この臨界領域において吸収を減少させるために、極めて純粋な混合した原材料、すなわち、低レベル鉄を選択する必要がある。カレットの調製および全プロセスは、鉄によって生じる混入を低レベルに保たなければならない。双方の場合に、これは支出を増加させるので、経済的に不利である。混合のため、原料として硝酸塩を用いて酸化溶融マネージメントすることにより、少量だけ、有害な Fe^{2+} を酸化して Fe^{3+} を形成させる。本発明の組成物は、経済的に許容される Fe_2O_3 量が 130 ppm までで、1050 nm において、 $>85\%$ の良好な IR 透過率をもたらす。

【0017】

本発明の、ベータ石英および／またはキータイト固溶体を含むガラスセラミックの組成物は、全組成に基づいて、質量％で、次の成分を含んでいる：

Li_2O	3.0～5.5
Na_2O	0～2.5
K_2O	0～2.0
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0.5～3.0
$\Sigma \text{MgO} + \text{ZnO}$	<0.3
SrO	0～2.0
BaO	0～3.5
B_2O_3	1.0～4.0
Al_2O_3	19.0～27.0
SiO_2	55.0～66.0
TiO_2	1.0～5.5
ZrO_2	0～2.5
$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	3.0～6.0
P_2O_5	0～8.0
Fe_2O_3	$<130 \text{ ppm}$
F	0～0.6 (<u>O</u> の代用として)

割り与えられた場合に、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、硫酸塩、および塩化物化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一つの清澄剤を含む。

【0018】

酸化物 Li_2O 、 Al_2O_3 および SiO_2 は、ベータ石英および／またはキータイト固溶体相を含むガラスセラミックの必要な成分である。 MgO 、 ZnO および P_2O_5 は、さらにまた成分として結晶相に組み込んでもよい。5.5 質量％を越える Li_2O は、結晶成長速度を増加させ、失透安定性を危険にさらす。 MgO 含量は、 Fe_2O_3 痕跡濃度と組合わせて退色を増大させるために制限される。 Zn 、それは結晶化学用語において Mg と関係するが、この理由のため同様に制限される。 MgO と ZnO との合計は、0.3 質量％未満とすべきである。 P_2O_5 含量は、最大で 8 質量％に制限される。レベルが高くなると、ガラスセラミックの化学安定性が著しく減少する。これは、ガラスセラミック基質材料は通常ミラー被覆材で被覆される前は化学的に清浄であるので、表面汚染物、特に有機性のものを除去するために、不利である。ガラスセラミックの化学的安定性が貧弱な場合、ガラスセラミック表面は攻撃を受け、その結果、表面粗度が悪化し、光効率が減少する。 Al_2O_3 含量は、19～27 質量％の範囲であるべきである。 Al_2O_3 含量を 27 質量％以下として、溶融ガラスの高粘度化およびムラを形成する溶融ガラスの好ましくない失透を避ける。 SiO_2 量は最大で 66 質量％に制限される、というのは、この成分はガラスの粘度を増大させ、プレス成形で成形するために有利な、溶融ガラスの相対的に低作用点 VA を損ねるからである。アルカリ金属酸化物 Na_2O 、 K_2O 、およびアルカリ土類金属酸化物 SrO 、 BaO を添加すると、製造中のガラスの溶融特性と失透特性を改善する。所定の低作用点 $\text{VA} < 1300^\circ\text{C}$ を達成するため、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ の合計は少なくとも 0.5 質量％にすべきである。 Na_2O と K_2O の使用は、ガラスセラミックにおいて、低表面粗度に有利なガラス質表面層を作るために必要である。 Na_2O 、 K_2O 、 SrO 、 BaO および B_2O_3 のレベルがリミットよりも高いと、熱膨張の許容できない悪化の原因

となることを示した。これは、これらの成分がガラスセラミックの残留ガラス相中に実質的に留まることによって説明できる。残余のガラス形成剤は、そのレベルが高くなると、結晶化挙動を損ねるであろう。 TiO_2 と ZrO_2 は、核形成剤として重要である。核形成剤 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ の合計は、3.0～6.0質量%の範囲であるべきである。最小レベルの3質量%は、高光透過およびIR透過に必要な高核密度およびそれによる小クリスタリットサイズを達成するために必要である。小クリスタリットサイズは、研磨することなく、 $R_a < 50 \text{ nm}$ 、好ましくは $< 20 \text{ nm}$ の、ガラスセラミックの低表面粗度を達成するためにも必要である。核形成剤の量は6.0質量%を越えるべきではない、というのは、プレス成形による成形中に熔融ガラスの失透安定性が悪化するからである。組成物は、Qの代わりとしてFを0.6質量%まで含んでもよい。フッ素を添加すると、熔融ガラスの粘度を減少させるために適当であることが証明され、また、ガラスセラミックの強度を増加させるが、0.6質量%の含量でさえ、温度／時間耐荷力(load-bearing capacity)の悪化を導く。同様に、ガラスセラミック表面において、変化の結果としてスポーリングを導くであろう。

【0019】

ガラス溶融物は、清澄剤を用いて精錬され、その清澄剤としては、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、硫酸塩、塩化物化合物などのこのガラス系に一般的なものを、0.5～2質量%の通常の量で用いる。

【0020】

混合用を選択された原料および溶融中のプロセス条件に依存するが、本発明のガラスの水分量は、通常、0.01～0.06モル／リットルの範囲である。

【0021】

好適な実施態様において、ガラスは、主結晶相としてベータ石英固溶体を含むガラスセラミックに転化される。ガラスセラミックは、全組成に基づいて、次の組成(質量%)を含む：

Li_2O	3.0～5.0	
Na_2O	0～2.0	
K_2O	0～1.5	
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0.5～2.5	
$\Sigma \text{MgO} + \text{ZnO}$	< 0.30	30
SrO	0～2.0	
BaO	0～3.5	
$\Sigma \text{SrO} + \text{BaO}$	< 4.0	
B_2O_3	1.0～4.0	
Al_2O_3	19.0～27.0	
SiO_2	55.0～66.0	
TiO_2	1.0～5.5	
ZrO_2	0～2.5	
$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	3.5～5.5	
P_2O_5	0～7.0	40
$\Sigma \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$	1.0～8.0	
Fe_2O_3	$< 130 \text{ ppm}$	
F	0～0.3 (<u>Q</u> の代用として)	

割り与えられた場合に、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、硫酸塩、および塩化物化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一つの清澄剤を含む。

【0022】

ガラスセラミックは、特に $20^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の温度範囲での低熱膨張 $< 0.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、および厚み4mmに対し、近赤外領域、 1050 nm における極めて高い透過率、 $> 87\%$ 、好ましくは $> 89\%$ によって特徴付けられる。 Fe_2O_3 含量は、混合用の低鉄原料を選択することによって 130 ppm より少なくすべきである。アルカリ金属、アル

10

20

30

40

50

カリ土類金属、フッ素の含量、および核形成剤 $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$ の合計は制限される。組成物は、 $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ の全量で 1～8 質量% 含むべきである。これらの条件は、結晶化して、ベータ石英固溶体を含み、小クリスタリット サイズおよび所定の特性を有するガラスセラミックを形成することを導く。

【0023】

製造条件を選択することによって、結晶相としてほぼ独占的にベータ石英固溶体、または、キータイト固溶体をほぼ独占的に含むガラスセラミックを提供する本発明の好適な目的を達成するために、ベータ石英固溶体相の結晶化温度およびキータイト固溶体への転移温度は、少なくとも 40℃、好ましくは 80℃ 以上離れているべきである。この目的は、減少、特に残余のガラス形成剤、アルカリ金属、アルカリ土類金属、 B_2O_3 の場合に達成される。組成物は、添加フッ素を含むべきではない。この好適な実施態様によれば、ガラスセラミックは、全組成に基づいて、次の組成（質量%）を含む：

Li_2O	3.0～5.0
Na_2O	0～2.0
K_2O	0～1.5
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0.5～2.0
$\Sigma \text{MgO} + \text{ZnO}$	< 0.30
SrO	0～2.0
BaO	0～3.5
$\Sigma \text{SrO} + \text{BaO}$	< 3.0
B_2O_3	1.0～3.0
Al_2O_3	21.0～27.0
SiO_2	55.0～66.0
TiO_2	1.5～5.5
ZrO_2	0～2.5
$\Sigma \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	3.5～5.0
P_2O_5	0～7.0
$\Sigma \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$	1.0～8.0
Fe_2O_3	< 130 ppm
F	技術的に含まれない

割り与えられた場合に、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、硫酸塩、および塩化物化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一つの清澄剤を含む。

【0024】

プレス成形で成形するために特に有利なガラスセラミックは、低作用点 $V_A < 1270^\circ\text{C}$ 、および作用点 V_A に近いまたはそれよりも低い上限失透温度を有する。失透について臨界的である結晶相は、主にムライト（アルミニウムシリケート）、バデレライト（ ZrO_2 ）である。この種の改良された失透性能について、この臨界結晶相の成分は、アルカリ金属 Na_2O 、 K_2O 、およびアルカリ土類金属 SrO 、 BaO のレベルの増加は失透挙動に役立つ影響を与えるけれども、特に Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 は制限する必要がある。 P_2O_5 の含量は少なくとも 1 質量% であるべきである、というのは、 P_2O_5 はムライトの失透を妨害するからである。組成物は添加フッ素を含んでいない。これらの特性を有する好適なガラスセラミックは、全組成に基づいて次の組成（質量%）を有する：

Li_2O	3.5～5.0
Na_2O	0～2.0
K_2O	0～1.5
$\Sigma \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0.5～2.5
$\Sigma \text{MgO} + \text{ZnO}$	< 0.30
SrO	0～2.0
BaO	0～3.5
$\Sigma \text{SrO} + \text{BaO}$	1.0～4.0

B_2O_3	1. 0 ~ 4. 0
Al_2O_3	2 0 ~ 2 5
SiO_2	5 5 ~ 6 3
TiO_2	1. 5 ~ 5. 5
ZrO_2	0 ~ 2. 0
$\Sigma TiO_2 + ZrO_2$	3. 5 ~ 5. 0
P_2O_5	1. 0 ~ 8. 0
$\Sigma B_2O_3 + P_2O_5$	2. 0 ~ 8. 0
Fe_2O_3	< 1 3 0 p p m
F	技術的に含まれない

10

割り与えられた場合に、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、硫酸塩、および塩化物化合物よりなる群から選ばれた少なくとも一つの清澄剤を含む。

【0025】

ガラスからガラスセラミックへの転化後、研磨なしで、所定の低表面粗度、 $Ra < 50$ nm、好ましくは < 20 nm を達成するために、ガラスセラミックの平均クリスタリットサイズは < 300 nm、好ましくは < 80 nm であるべきである。この場合、ベータ石英固溶体を含むガラスセラミックでは、一般に小さなクリスタリットサイズを達成できる、というのは、キータイト固溶体への転移が微小構造をより粗くしてしまうからである。クリスタリットが基質材料表面において直接的であれば、表面粗度に対し決定的である。

【0026】

20

本発明の組成物がアルカリ金属酸化物 Na_2O 、 K_2O を含む結果、これらの成分に富むガラス質表面層がセラミック転化 (ceramicization) 中に、 $1.5 \mu m$ までの厚みで形成される。同様に、アルカリ土類金属酸化物 SrO 、 BaO 、 B_2O_3 を添加すると、ガラス質表層の形成を補助する。厚みが大きくなることを避けるべきである、というのは、熱膨張の差で生じる表面クラックのリスクがあるからである。ガラス質表面層は、原料ガラスと比較して、ガラスセラミックの表面粗度を 10 nm 未満、一般的に 5 nm 未満に増加させる効果を有する。その後、基質材料の表面粗度は、プレス成形中に用いられたプロセス条件で得られた表面粗度によって主に決定される。

【0027】

ある適用例において、可視領域のガラスセラミックを着色することが好ましい。冷光レフレクターとして使用するため、 $900 \sim 1800$ nm の近赤外領域における高透過率の利点は維持されるべきである。同様に、プレス成形されたガラス質成形体の信頼できる特性評価を達成するために、よい光透過率も維持されるべきである。 $0.1 \sim 0.5$ 質量% の着色酸化物 V_2O_5 は、ガラス質状態における良好な光透過率と、可視領域におけるガラスセラミックの着色と、近赤外領域におけるガラスセラミックの高透過率との組合わせに特に優れていることを示した。 V_2O_5 を添加すると、ガラスが若干緑色化し、近赤外において僅かな吸収があるけれども、セラミック転化中に強い着色が起こる。

30

【0028】

熱負荷に対するガラスセラミックの最大能力は、圧縮 (compaction) によって決定される。圧縮は、高い熱負荷にさらされるガラスセラミック基質材料の領域は、低熱負荷にさらされる領域よりも広い範囲に収縮 (contract) することを意味し、圧縮値は、圧縮された値である。この効果は、ガラスセラミックに関する温度/時間負荷の関数として、微小構造の変化の結果として生ずる。異なる温度/時間負荷、関係する圧縮は、特に相対的に大きな完成品またはアイテムの場合にその存在を感じさせる。圧縮が大きいと、高い熱負荷にさらされる物品の領域と、低い熱負荷に対するものとの間に許容できない高い圧縮ストレスを導く。極端な環境において、これは、高温で長期間使用した後割れを導くであろう。圧縮値は、長さが 100 mm の試料に基づいて、 $600^\circ C$ で 200 時間の熟成後、 $60 \mu m$ 未満であるべきである、というのは、これは極端に高い熱負荷を含む適用においてさえ満足するからである。

40

【0029】

50

冷光レフレクターとしての使用にとって、厚みが4 mmに対しIR透過率が $>85\%$ 、好ましくは $>87\%$ の場合に、 0.50 nm の波長ばかりでなく $900\sim1800\text{ nm}$ の全範囲においても有利である。この広い波長範囲は、大部分の光の強いタイプのランプおよびスペクトル分布の放射最大に対応する。これは、ガラスセラミック基質材料を使用の際に多面的に使用できるようにする。

【0030】

温度勾配および熱負荷に対する能力に課せられる要求がそんなに極端でない適用にとって、セラミック転化のプロセスステップを除くため、基質材料をガラス質として残すことが経済的に有利である。要求を満たすため、ガラスは、室温 $\sim300^\circ\text{C}$ の温度範囲において、 $<5\times10^{-6}/\text{K}$ 、好ましくは $<4.5\times10^{-6}/\text{K}$ の熱膨張および、 600°C を越える転移温度 T_g を有すべきである。IR透過率は、ガラスセラミックから公知である $900\sim1800\text{ nm}$ の波長範囲において、4 mmの厚みに対し、 $>85\%$ 、好ましくは $>87\%$ の高レベルに達するべきである。

10

【0031】

プレス成形体の信頼できる定性検査を許容するため、ガラスの光透過率は、4 mmの厚みに対し、少なくとも 85% であるべきである。この高い光透過率は、安全性に関連したまたは良好な光効率などの特定製品特性を損ねる欠陥を有する成形体を分類できる。これは経済的に有利である、というのは、次のプロセスが増加し、被覆した基質材料を含めて、最終検査が追加費用の原因となるからである。ガラスセラミックの光透過率は、セラミック転化中に生じるキズを同定し、さらなるプロセスステップの前に物品を分類するため、4 mmの厚みで測定して、少なくとも 50% 、好ましくは 85% を越えるべきである。高い光透過率のため、吸収効果および分散効果を減少する必要がある。吸収は、低い鉄含有と TiO_2 、 MgO 、 ZnO 含量の減少を組み合わせることにより、実質的に減少する。光分散を減少させるため、クリスタリットサイズを可視光線の波長より顕著に低下させ、結晶相と残留ガラス相との間の屈折率の差を低レベルに維持する必要がある。

20

【0032】

好適な実施態様において、ガラスセラミック基質材料は、レフレクター、すなわち、1以上のパラボラに似ている内面形状の形態である。光源がパラボラの焦点におけるスポット源として実質的に配列されると、内部形状は、反射光の平行配向性を達成するため、パラボラとしてデザインされる。デザインの理由から、光源がリニアな場合に、内部形状が1以上のパラボラに似ていることが技術的にしばしば有利である。

30

【0033】

冷光レフレクターを生産するために、ガラスセラミック基質材料は、IR透過ミラー被覆物で被覆される。アルミニウムなどの材料は、この目的には相対的に不適格である、というのは、それらは近IR領域で反射するからである。層の数、配列、厚み、および層の屈折率で最適化された種々の酸化物層の層配列は、光源の熱放射線をこれらの層配列で可視光線領域において良好に反射させるが、赤外において透過させる。 SiO_2 、 TiO_2 などの酸化物の層配列を使用することが好ましい。真空蒸着、スパッタリング、好ましくはPICVD被覆が、被覆プロセスとして使用できる。

40

【0034】

ベータ石英および／またはキータイト固溶体を含むガラスセラミックに転化しえる、ミラー被覆物で被覆されるガラス化基質材料の、本発明の製造方法において、成形はフィーダーを介して起こり、そこで所定量のドロップがプレス成形ダイに加えられる。平滑表面のラムは、基質材料の所定パラボラ外形を型押しするために使用される。ガラス化基質材料は、その後、プレス成形ダイから除かれ、冷却炉で熱ストレスレリーフを受ける。欠陥成形体を分類する定性検査を、その後、受ける。

【0035】

本発明のガラスは、被覆用のガラス化基質材料として、ベータ石英固溶体またはキータイト固溶体を含むガラスセラミックへ転化された後、主結晶相として使用され、温度勾配や熱負荷に対して高い能力を有するガラスセラミック基質材料である。

50

【0036】

プレス成形されたガラス化基質材料から主結晶相としてベータ石英固溶体を含むガラスセラミックへの転化の方法において、ガラスは、高い核密度を得るために630℃～750℃の温度で15分以上核とされ、その後、結晶化は700℃～850℃の温度で少なくとも30分間行われる。このプロセスのため、ガラスセラミックの平均クリスタリットサイズは80nm未満であり、20℃～300℃の温度範囲において、熱膨張は $0.5 \times 10^{-6}/K$ 未満である。

【0037】

プレス成形されたガラス化基質材料から主結晶相としてキータイト固溶体を含むガラスセラミックへ転化させるために、転化は780℃～1000℃の温度で生じ、この場合平均クリスタリットサイズは300nm未満であり、20℃～300℃の温度範囲における熱膨張は $1.2 \times 10^{-6}/K$ 未満である。主結晶相としてキータイト固溶体を備えるガラスセラミック基質材料は高い熱膨張を有し、そのため、主結晶相としてベータ石英固溶体を含むガラスセラミック基質材料と比較して、温度勾配に対する能力が減少する。平均クリスタリットサイズが大きいため、光透過率も低く、クリスタリットにおいて分散により生じた僅かな半透明な外観が観察される。主結晶相としてキータイト固溶体を含むガラスセラミック基質材料は、一般に、改良された温度／時間に関する耐荷力（圧縮）を有する。それらは、高温使用を含む適用に推薦できる。

10

【0038】

ガラス化基質材料と、主結晶相としてベータ石英とキータイトを含むガラスセラミックが同じ組成から製造できると経済的に利点がある、というのは、それらは異なる特性プロファイルおよび製造コストを有するからである。

20

【0039】

本発明のガラスセラミック基質材料は、レフレクター、特に冷光レフレクター(cold-light reflector)として、ミラー被覆物用の基質材料として、照明エンジニアリングにおける、特に、高発光力のため、温度差と組合わせた高放射熱に耐性が必要である場合に、補助プレートとして、用いることが好ましい。ガラス化基質材料は、熱負荷および温度勾配に対する能力に関する要求が減少した経済的に好適な解答を提供するけれども、ガラスセラミック基質材料はこれらの特性に関する極端に高い要求を満足する。これらの基質材料は高い赤外透過率を有するので、冷光レフレクター類として使用できる。

30

【0040】

【実施例】

本発明について、実施例および図面を参照してさらに説明する。

【0041】

原料ガラスを溶融し、ガラス産業で一般的な原料を用いて1620℃で精錬した。焼結溶融シリカからつくられたルツボで溶融した後、溶融物を白金ルツボに注ぎ、1580℃で30分間攪拌することによって均質化した。1640℃で2時間放置した後、140×100×30mmの大きさでキャスティングを行い、650℃から初めて冷却炉で室温まで冷却して、熱誘導ストレスを減少した。試験片、たとえば熱膨張係数を測定するための棒、透過率を測定するための小プレートは、これらのキャスティングから製造した。これらのガラス質試料は、ガラスセラミックに関して実施されるテストに求められる大きさであり、核形成および結晶化条件で使用されるガラスセラミックに転化した。

40

【0042】

表1は本発明のガラス組成を示す。実施例6、7、8、9は比較実施例であって、従来技術を越える本発明の利点を示す。

【0043】

使用された原料由来の鉄含量はppmで与えられる。H₂O含量は赤外線測定で決定され、モル／リットルで与えられる。

【0044】

転移温度T_g、作用点V_A、20℃～300℃の温度範囲における熱膨張、密度、EN4

50

10による可視光線領域における光透過度 τ 、および厚さ4mm、波長1050および1800nmにおける赤外透過率は、溶融ガラスで測定した。

【0045】

失透挙動を測定するために、ガラスを白金ルツボで溶融した。白金ルツボは、その後、作用点領域の種々の温度で5時間保持した。ガラス溶融物の最初の結晶が白金ルツボと接触した最も高い温度が、失透温度上限（UDL＝上限失透限度）を決定する。失透中に生じる臨界結晶相は、表にリストされる。

【0046】

DTA測定は、ベータ石英固溶体を含むガラスセラミックの転移用およびキータイト固溶体を含むガラスセラミックの転移温度用のガラス結晶化温度を示す。均一、一定加熱速度である5K/minが用いられた。ベータ固溶体ガラスセラミックの結晶化用およびキータイト固溶体を含むガラスセラミックの転移用の温度が表にリストされる。

【0047】

表1から明らかなように、本発明のガラスNo. 1～5は、プレス成形で成形され、ガラス質のミラー被覆物を用いる被覆用の基質材料として用いられるガラスに課せられる要求を満たした。

【0048】

作用点 V_A は、1300℃より低く、ある場合には1270℃よりも低かった。上限失透温度UDLは、ガラスの作用点 V_A よりも最大で50℃高く、ある場合にはそれよりも低かった。

【0049】

室温から300℃の温度範囲におけるガラスの熱膨張は $5 \times 10^{-6}/K$ 未満であった。転移温度 T_g は600℃以上であった。ガラスの光透過率は、これは特性評価に特に重要であるが、厚み4mmに対し、85%を越えた。

【0050】

ガラス質形態のミラー基質材料としての使用に対し、ガラスは、1050nmにおいて、厚み4mmで、>85%の高いIR透過率を有する。これらの良好な透過率は、同様に、900～1800nmの波長範囲においても得られた。

【0051】

ベータ石英固溶体の結晶化およびキータイト固溶体への転移に対するDTAピーク温度は、少なくとも40℃離れていた。

【0052】

それらの組成のため、比較実施例8と9は極めて低い粘度を有する。転移温度 T_g は低い。

【0053】

比較実施例8において、失透安定性は要求を満たさない。

【0054】

【表1】

10

20

30

実施例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ガラス No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Li ₂ O(質量%)	4.60	4.56	4.55	4.30	4.75	4.00	3.70	5.00	3.93
Na ₂ O(質量%)	0.60	0.60	0.60	0.90	0.60	0.20	0.50		0.80
K ₂ O(質量%)	0.40	0.40	0.40		0.38	0.80		0.70	0.55
MgO(質量%)	0.25	0.25			0.10	0.10	0.45	1.80	1.80
CaO(質量%)								0.10	
SrO(質量%)	0.75			1.00		0.30			
BaO(質量%)		1.11	1.10		1.16	1.50	2.00		
ZnO(質量%)				0.20		0.10	1.70	0.95	0.97
B ₂ O ₃ (質量%)	2.00	2.0	2.00	1.00	2.10			2.80	2.70
Al ₂ O ₃ (質量%)	23.00	22.90	22.95	23.20	19.70	24.5	21.80	23.00	22.50
SiO ₂ (質量%)	60.50	60.28	60.35	59.80	62.85	58.0	64.30	57.95	59.20
TiO ₂ (質量%)	2.50	2.50	2.55	3.20	2.66	3.80	2.40	2.50	3.40
ZrO ₂ (質量%)	1.60	1.60	1.55	1.10	1.63	1.00	1.70	1.65	0.98
P ₂ O ₅ (質量%)	2.20	2.20	2.35	4.00	2.40	4.00		1.75	1.89
As ₂ O ₃ (質量%)				1.30				0.80	0.28
Sb ₂ O ₃ (質量%)	1.60	1.60	1.60		1.67	1.50	1.45		
F(質量%)						0.20		1.00	1.00
Fe ₂ O ₃ (ppm)	58	87	84	64	73	140	470	81	110
H ₂ O (mol/l)	0.035	0.040	0.039	0.030	0.036	0.031	0.028	0.026	0.039

【 0 0 5 5 】

【表 2】

実施例 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ガラス No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ガラス特性									
Tg(°C)	643	644	650	655	625	661	680	580	601
V _A (°C)	1245	1245	1257	1278	1269	1273	1288	1163	1203
$\alpha_{20/300}(10^{-6}/K)$	4.8	4.7	4.7	4.5	4.9	4.3	4.1	4.9	4.5
密度(g/cm ³)	2.435	2.443	2.436	2.420	2.421	2.460	2.496	2.443	2.434
光透過率 厚み 4mm τ (%)	91.3	91.4	91.1	91.1	90.9	90.6	89.4	90.9	89.7
IR 透過率 1050nm(%)	91.6	91.6	91.4	91.2	91.5	90.5	87.1	91.7	91.5
1800nm(%)	91.6	91.5	91.3	91.3	91.4	90.7	88.4	91.9	91.5
失透挙動									
UDL(°C)	1250	1255	1230	1215	1260	1315	1325	1230	1130
結晶相	ハデレ アイト	ハデレ アイト	ハデレ アイト	ムライト	ハデレ アイト	ムライト	ムライト	ハデレ アイト	キータイト
結晶化挙動									
DTA ピーク 温度									
ハータ石英 SS(°C)	812	815	825	850	824	837	829	751	765
キータイト SS(°C)	912	917	926	981	865	1013	1013	797	847

【 0 0 5 6 】

表 3, 4 は、表 1、2 のガラス No. に対応するセラミシゼーション用の原料ガラスをリストする。実施例 16、17 および 18 は比較ガラスセラミックである。

【0057】

セラミック転化、すなわち、ガラスのガラスセラミックへの転化は、表3、4にリストされた核形成および結晶化の条件下で生じた。ガラスは、室温から500℃に、5 K/minの速度で加熱した。リストされた核形成温度への加熱は、4 K/minで起こった。核形成温度および核形成時間は表3、4に示される。核形成温度から結晶化温度への増加は、加熱速度1.5 K/minで実施した。与えられた結晶化温度およびリストされた期間で、ガラスは結晶化した。冷却は500℃まで、冷却速度約4 K/minで、その後、炉の電気をオフとして行った。

【0058】

実施例12および15は、主結晶相としてキータイト固溶体を有する白色／半透明なガラスセラミックへ転化したガラスセラミックを示す。本発明の残りの実施例は、主結晶相としてベータ石英固溶体を有する。

【0059】

結晶相の割合、主結晶相の平均クリスタリットサイズは、X線回折により決定された。

【0060】

本発明の実施例は、20℃～300℃の温度範囲において測定された熱膨張に対する所定の低い値を有する。

【0061】

【表3】

【表3】

実施例 No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
ガラス No.	1	2	2	3	4	5	6	7	9
セラミック 転化条件 核形成 結晶化 転化	700℃, 1h 780℃, 1h -	700℃, 1h 780℃, 1h -	700℃, 1h - 825℃, 1h	700℃, 1h 785℃, 1h -	685℃, 3h 820℃, 1h -	680℃, 1h - 780℃, 1h	630℃, 1h 830℃, 1h -	740℃, 1h 850℃, 1h -	665℃, 1h 725℃, 1h -
主結晶相 相の割合 ベータ石 英 SS(%) キータイト SS(%) 平均 クリスタリット サイズ(nm)	β -QSS 75 - 42	β -QSS 71 - 43	キータイト SS - 93 120	β -QSS 72 - 39	β -QSS 74 - 36	キータイト SS 25 75 100	β -QSS 70 - 38	β -QSS 72 - 37	β -QSS 68 1 55
セラミック 転化特性 透明性	透明	透明	白-半 透明	透明	透明	白-半 透明	透明	透明	白-半 透明
熱膨張 係数 20-300℃ (10 ⁻⁶ /K)	-0.4	-0.4	+1.0	-0.6	-0.1	+0.6	-0.2	-0.4	+0.5

【0062】

【表4】

10

20

30

【表4】

実施例 No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18
ガラス No.	1	2	2	3	4	5	6	7	9
IR 透過率 厚み 4mm 1050nm(%)	90.2	91.0	87.5	89.8	90.7	85.3	88.6	84.8	91.1
1800nm(%)	90.8	91.3	90.3	90.1	90.4	90.4	88.7	83.2	91.6
表面の粗度 Ra (nm)									
原料ガラス	0.45	0.30	0.30	0.37	0.25	0.60	0.19	0.41	表面 スケーリング
ガラスセラミック	0.43	0.40	0.61	0.42	0.27	0.40	0.49	0.46	
光透過率 厚み 4mm τ (%)	87.9	87	53	86.5	88.6	54.2	83.7	68.0	82.6
600℃, 200 h 後の 圧縮値 ($\mu\text{m}/100\text{mm}$)	51	53	16	49	18	n.d.	13	6	164

略称:

 β -Q SS: ベータ石英固溶体

n.d.: 測定せず

【0063】

図面は図1と図2とを含む。図1は波長を関数としてガラスセラミックの透過率曲線を示す。

【0064】

図1はガラス番号2、およびそれから得られた主結晶相としてベータ石英固溶体またはキータイト固溶体を含むガラスセラミック（実施例11と12）の透過率曲線を示す。高透過率は、900～1800nmの間で達成された。それに対し、比較ガラスセラミック、実施例17は、セラミサイズ状態で、高い鉄含量に起因する約1050nmおよび1800nmにおいてブロードな吸収バンドを有する。本発明の実施例は、所定の高いIR透過率を達成する。本発明のガラスセラミックの光透過率は、特性検査に重要な高い値を有する。

【0065】

図2は本発明のガラスセラミックのLi、Na、KおよびBaのSIMS深さプロファイルを示す。

【0066】

ガラスセラミックの表面粗度を測定するために、ほぼ同じサイズの複数の試料であって、表面が $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 、厚みが約0.5cmのものは、ガラスのキャスティング中に形成されるように、火造り表面のキャスティングから製造される。一つの試料は比較目的のためガラス質に留まり、その一方、その他はリストされたセラミック転化条件でガラスセラミックに転化される。試料の表面粗度Raは、サイド長さ50 μm のスクエアー測定領域において、原子力顕微鏡（AFM）を用いて測定する。火造り表面は上記のような方法で測定に使用される、というのは、これは表面がプレス成形中に用いられたプロセス条件で影響を受けないことを意味するからである。低粗度は、ガラスセラミックのガラス質表面層の存在に起因する。比較ガラスセラミック実施例18において、スケーリングが表層に生じたので、表面粗度の測定は不可能であった。

【0067】

図2は、実施例13の横区分について測定されたLi、Na、K、Baの元素濃度に関する深度プロファイルを示す。アルカリ金属およびアルカリ土類金属元素の濃度プロファイルから、実施例において約400nmの厚みを有するガラス質表面層は、良好な表面粗度を得る観点からは好適であり、形成されたことがわかる。Li深さプロファイルは、好適に組み込まれる結晶の存在に相関がある。

【0068】

圧縮値は、600℃、200時間の熟成中に、100mm長さの棒の長さ変化として測定される。この温度において、この温度は通常使用される条件よりも高いが、ガラスセラミックの温度/時間耐荷力は促進時間テストで改造される。比較ガラスセラミック実施例18は高い値を有するけれども、所定の低い圧縮値が得られる。

10

20

30

40

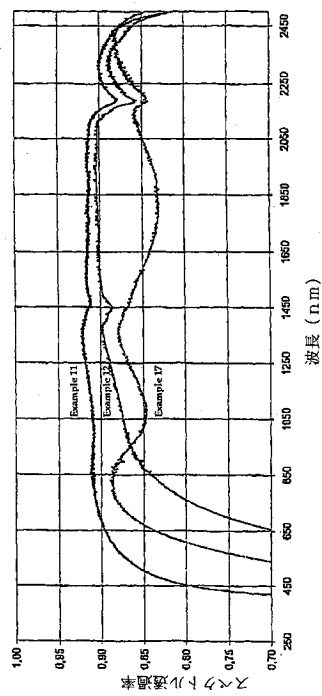
50

【図面の簡単な説明】

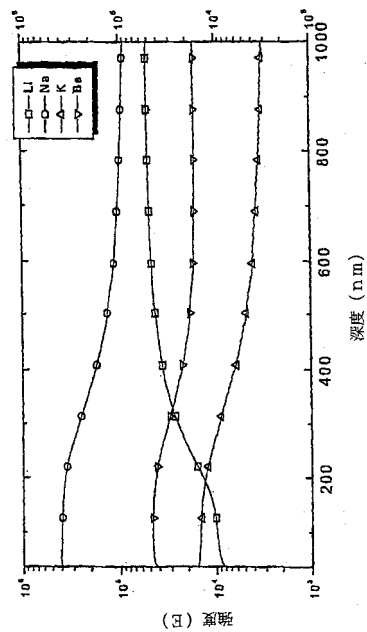
【図 1】は、波長を関数としてガラスセラミックの透過率曲線を示すグラフである。

【図 2】は、本発明のガラスセラミックの Li、Na、K および Ba の SIMS の深さプロファイルを示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 フリードリッヒ ジーバース
ドイツ、ディー-55283 ニールシュタイン、ビンツァーシュトラッセ 7
- (72)発明者 ハンスーベルナー ボイトト
ドイツ、ディー-65187 ビースバーデン、ブレンタノシュトラッセ 30
- (72)発明者 ディルク スプレnger
ドイツ、ディー-55271 シュタデッケン-エルシェイム、アウフ デル ランクバイト 47

審査官 山崎 直也

- (56)参考文献 特開平07-172862 (JP, A)
特開2001-048582 (JP, A)
特公平07-037334 (JP, B2)
特開2000-247681 (JP, A)
特公平07-092527 (JP, B2)
実開平06-064201 (JP, U)
作花済夫 他, ガラスハンドブック, 日本, 株式会社朝倉書店, 1975年 9月30日, 初版, 第202-205頁
二宮正幸、和田正道, 結晶化によるガラス物性の革新 (I) 「ゼロ膨張結晶化ガラス」, NEW GLASS, 日本, 1995年, Vol. 10 No. 4, 第45-51頁
山根正之 他, ガラス工学ハンドブック, 日本, 株式会社朝倉書店, 1999年 7月 5日, 初版, 第580-582頁

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 1/00-14/00