

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-155742
(P2016-155742A)

(43) 公開日 平成28年9月1日(2016.9.1)

| (51) Int.Cl. | | | F I | テーマコード (参考) |
|--------------|--------------|------------------|------------|-------------|
| C03C | 10/14 | (2006.01) | C03C 10/14 | 4G015 |
| C03C | 4/02 | (2006.01) | C03C 4/02 | 4G062 |
| C03B | 32/02 | (2006.01) | C03B 32/02 | |
| F24C | 15/10 | (2006.01) | F24C 15/10 | B |

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L 外国語出願 (全 84 頁)

(21) 出願番号 特願2015-249838 (P2015-249838)
 (22) 出願日 平成27年12月22日 (2015.12.22)
 (31) 優先権主張番号 10 2014 226 986.5
 (32) 優先日 平成26年12月23日 (2014.12.23)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 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ーセ 10
 Hattenbergstr. 10, D-55122 Mainz, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (72) 発明者 ファルク ガーベル
 ドイツ連邦共和国 シュランゲンバート
 クラウスコプフアレー 38
 最終頁に続く

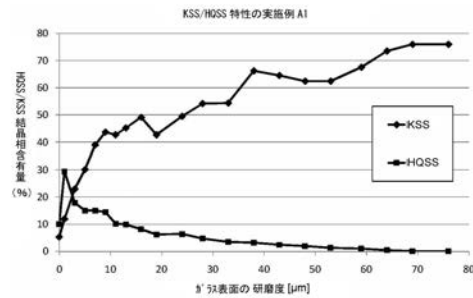
(54) 【発明の名称】 透明着色LASガラスセラミックで作られたガラスセラミック基材およびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 特定の組成および必要な場合には合計で最大1.0質量%までの更なる着色酸化物を有し、キータイト固溶体を含む勾配層と主結晶相として高石英固溶体を含む、その下にある核とを有する透明着色LASガラスセラミックで作られたガラスセラミック基材であって、10μm以上の深さのキータイト固溶体が、高石英固溶体比率とキータイト固溶体比率との合計の50%を超える透明着色LASガラスセラミックで作られたガラスセラミック基材に関する。

【解決手段】 セラミック化は、910°～980°の範囲の最大温度において1～25分の時間、高石英固溶体を一部だけキータイト固溶体に転移させる結晶転移ステップを含む。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の組成（質量％）：

| | | |
|--|-----------|----|
| Al ₂ O ₃ | 18～23 | |
| Li ₂ O | 3.0～4.2 | |
| SiO ₂ | 60～69 | |
| ZnO | 0～2 | |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0.2～1.5 | 10 |
| MgO | 0～1.5 | |
| CaO + SrO + BaO | 0～4 | |
| B ₂ O ₃ | 0～2 | |
| TiO ₂ | 2.3～4 | |
| ZrO ₂ | 0.5～2 | |
| P ₂ O ₅ | 0～3 | |
| SnO ₂ | 0～0.6未満 | 20 |
| Sb ₂ O ₃ | 0～1.5 | |
| As ₂ O ₃ | 0～1.5 | |
| TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ | 3.8～6 | |
| V ₂ O ₅ | 0.01～0.06 | |
| Fe ₂ O ₃ | 0.03～0.2 | |

および必要な場合には合計で最大1.0質量％までの更なる着色酸化物

30

を有し、勾配層とその下にある核とを有する透明着色LASガラスセラミックで作られたガラスセラミック基材であって、

前記LASガラスセラミックが、前記核中に主結晶相としてキータイト固溶体（KSS）を有し、前記勾配層中に主結晶相として高石英固溶体（HQSS）を有し、かつ

20μm以上の任意の深さにおけるKSSの結晶相比率が、HQSSとKSSの結晶相比率の合計の50％を超える、前記ガラスセラミック基材。

【請求項 2】

さらに、CIL値で表される前記ガラスセラミックの破壊強度が、周囲湿度が10％である場合に少なくとも0.8Nであり、かつ/または周囲湿度が1％である場合にCIL値が少なくとも0.98Nであることを特徴とする、請求項1に記載のガラスセラミック

40

【請求項 3】

以下の組成（質量％）：

| | |
|--|-----------|
| Al ₂ O ₃ | 18~23 |
| Li ₂ O | 3.0~4.2 |
| SiO ₂ | 60~69 |
| ZnO | 0~2 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0.2~1.5 |
| MgO | 0~1.5 |
| CaO + SrO + BaO | 0~4 |
| B ₂ O ₃ | 0~2 |
| TiO ₂ | 2.5~4 |
| ZrO ₂ | 0.5~2 |
| P ₂ O ₅ | 0~3 |
| SnO ₂ | 0~ 0.6未満 |
| Sb ₂ O ₃ | 0~1.5 |
| As ₂ O ₃ | 0~1.5 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ | 3.8~6 |
| V ₂ O ₅ | 0.01~0.06 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.03~0.2 |

10

20

および必要な場合には合計で最大1.0質量%までの更なる着色酸化物

を有し、勾配層とその下にある核とを有する透明着色LASガラスセラミックで作られたガラスセラミック基材であって、

前記LASガラスセラミックが、前記核中に主結晶相としてキータイト固溶体(KSS)を有し、前記勾配層中に主結晶相として高石英固溶体(HQSS)を有し、かつ

前記ガラスセラミックが、10%の周囲湿度で、CIL値で表される少なくとも0.8Nの強度を有し、かつ/または1%の周囲湿度で少なくとも0.98NのCIL値を有する、前記ガラスセラミック基材。

30

【請求項4】

請求項1から3のいずれか一項に記載のガラスセラミック基材であって、

($T_{max} = 910$; $t(T_{max}) = 25$ 分)、($T_{max} = 960$; $t(T_{max}) = 1$ 分)、($T_{max} = 980$; $t(T_{max}) = 1$ 分)、および($T_{max} = 965$; $t(T_{max}) = 25$ 分)というペアの値を有する4つの頂点を結ぶ4本の直線で区切られた温度-時間領域内で、最大温度 T_{max} による、また該最大温度の滞留時間 $t(T_{max})$ にわたるセラミック化が行われる間にHQSS結晶からKSS結晶へと相転移することによって、HQSSおよびKSSの結晶相比率の深さ分布及び/または前記強度が実現されることをさらに特徴とする、前記ガラスセラミック基材。

40

【請求項5】

厚さ4mmのガラスセラミックに標準化された場合の最大散乱比率(「曇り度」)が、470nmの波長において15%以下、好ましくは12%以下であることをさらに特徴とする、請求項1から4のいずれか一項に記載のガラスセラミック基材。

【請求項6】

厚さ4mmのガラスセラミックに標準化された場合の最大散乱比率が、400nm~500nmの波長範囲において、20%を超えないこと、好ましくは17%を超えないこと

50

をさらに特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のガラスセラミック基材。

【請求項 7】

不可避の痕跡量を除いてヒ素およびアンチモンを含まず、かつ少なくとも 0.1 質量%の SnO_2 を含む LAS ガラスから、前記ガラスセラミックが製造されることをさらに特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のガラスセラミック基材。

【請求項 8】

$1 < \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 < 8$ という条件をさらに特徴とする、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のガラスセラミック基材。

【請求項 9】

前記更なる着色酸化物が、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Se、Mo、W の元素、これらの酸化物、および希土類の金属酸化物からなる群からの物質を少なくとも 1 種含むことをさらに特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のガラスセラミック基材。

10

【請求項 10】

厚さ 4 mm のガラスセラミックに標準化された場合の可視域における積分球可視光透過率 vis., 4mm が 5% 以下であることをさらに特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のガラスセラミック基材。

【請求項 11】

厚さ 4 mm のガラスセラミックに標準化された場合の分光透過率が、470 nm の波長において 0.1% より大きく、かつ / または 550 nm の波長において 0.25% より大きいことをさらに特徴とする、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のガラスセラミック基材。

20

【請求項 12】

前記勾配層上にある、厚さが 300 ~ 1000 nm、好ましくは 300 ~ 800 nm のガラス状表面領域をさらに特徴とする、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載のガラスセラミック基材。

【請求項 13】

前記核における結晶比率が、82% 以下、好ましくは 80% 以下、もっとも好ましくは 76% 以下であることをさらに特徴とする、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載のガラスセラミック基材。

【請求項 14】

請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載のガラスセラミック基材の使用であって、加熱要素用のカバーとして、特に調理面またはロースト面として、白色陶磁器として、加熱要素カバーとして、グリル面として、暖炉パネルとして、窯業、ソーラー産業、医薬品産業、または医療技術における、特にクリーンルーム条件下での製造工程のための、支持板または炉のライニングとして、化学的または物理的コーティング法が実施される炉用のライニングとして、または化学的耐性のある実験室設備として、高温または極低温用途のガラスセラミック物品として、燃焼炉の炉窓として、熱い環境から遮蔽するための熱遮断体として、反射器用、投光照明器用、プロジェクター用、映写機用、コピー機用のカバーとして、熱機械的負荷が関係する用途のためのカバーとして、例えば暗視装置におけるカバーとして、またはウェハ基板として、紫外線防止性を備える半透明物品として、ハウジング部品用材料として、例えば電子デバイスのハウジング部品用材料として、及び / または IT 用ガラスカバースクリーンとして、例えば携帯電話、ノート型パソコン、スキャナーガラス板などのためのガラスカバースクリーンとして、またはファサード板として、難燃性グレーディングとして、または衝撃防護用部品としての、前記使用。

30

40

【請求項 15】

請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載のガラスセラミック基材を製造するためのセラミック化法であって、

以下の組成 (質量%) :

| | |
|--|-------------|
| Al ₂ O ₃ | 18 ~ 23 |
| Li ₂ O | 3.0 ~ 4.2 |
| SiO ₂ | 60 ~ 69 |
| ZnO | 0 ~ 2 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0.2 ~ 1.5 |
| MgO | 0 ~ 1.5 |
| CaO + SrO + BaO | 0 ~ 4 |
| B ₂ O ₃ | 0 ~ 2 |
| TiO ₂ | 2.3 ~ 4 |
| ZrO ₂ | 0.5 ~ 2 |
| P ₂ O ₅ | 0 ~ 3 |
| SnO ₂ | 0 ~ 0.6 未満 |
| Sb ₂ O ₃ | 0 ~ 1.5 |
| As ₂ O ₃ | 0 ~ 1.5 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ | 3.8 ~ 6 |
| V ₂ O ₅ | 0.01 ~ 0.06 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.03 ~ 0.2 |

10

20

および必要な場合には合計で最大1.0質量%までの更なる着色酸化物

を有するLi₂O - Al₂O₃ - SiO₂ガラス組成物をベースにした、主結晶相として高石英固溶体(HQSS)を有する事前に結晶化されたガラスセラミック中間体に対して結晶転移ステップを実行し、該ステップでHQSS結晶相がKSS結晶相に一部転移し、

前記転移ステップを、最大温度T_{max}で前記最大温度の滞留時間t(T_{max})にわたって、(T_{max} = 910 ; t(T_{max}) = 25分)、(T_{max} = 960 ; t(T_{max}) = 1分)、(T_{max} = 980 ; t(T_{max}) = 1分)、および(T_{max} = 965 ; t(T_{max}) = 25分)というペアの値を有する4つの頂点を結ぶ4本の直線で区切られた温度 - 時間領域内で実施する、前記セラミック化法。

30

【請求項16】

請求項1から13のいずれか一項に記載のガラスセラミック基材を製造するためのセラミック化法であって、

以下の組成(質量%):

| | | |
|--|-------------|----|
| Al_2O_3 | 18 ~ 23 | |
| Li_2O | 3.0 ~ 4.2 | |
| SiO_2 | 60 ~ 69 | |
| ZnO | 0 ~ 2 | |
| $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 0.2 ~ 1.5 | |
| MgO | 0 ~ 1.5 | |
| $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ | 0 ~ 4 | 10 |
| B_2O_3 | 0 ~ 2 | |
| TiO_2 | 2.3 ~ 4 | |
| ZrO_2 | 0.5 ~ 2 | |
| P_2O_5 | 0 ~ 3 | |
| SnO_2 | 0 ~ 0.6未満 | |
| Sb_2O_3 | 0 ~ 1.5 | |
| As_2O_3 | 0 ~ 1.5 | 20 |
| $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ | 3.8 ~ 6 | |
| V_2O_5 | 0.01 ~ 0.06 | |
| Fe_2O_3 | 0.03 ~ 0.2 | |

および必要な場合には合計で最大1.0質量%までの更なる着色酸化物

を有する $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ガラス組成物をベースにした前駆体ガラスに対して核形成ステップを実行し、その後、HQSが結晶核上に成長する結晶成長ステップを実行し、さらにその後、請求項15に記載の方法の特徴を用いた結晶転移ステップを実行する、前記セラミック化法。 30

【請求項17】

請求項1から13のいずれか一項に記載のガラスセラミック基材の製造方法であって、以下の組成（質量%）：

| | | |
|--|-----------|----|
| Al ₂ O ₃ | 18~23 | |
| Li ₂ O | 3.0~4.2 | |
| SiO ₂ | 60~69 | |
| ZnO | 0~2 | |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0.2~1.5 | |
| MgO | 0~1.5 | |
| CaO + SrO + BaO | 0~4 | 10 |
| B ₂ O ₃ | 0~2 | |
| TiO ₂ | 2.3~4 | |
| ZrO ₂ | 0.5~2 | |
| P ₂ O ₅ | 0~3 | |
| SnO ₂ | 0~0.6未満 | |
| Sb ₂ O ₃ | 0~1.5 | |
| As ₂ O ₃ | 0~1.5 | 20 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ | 3.8~6 | |
| V ₂ O ₅ | 0.01~0.06 | |
| Fe ₂ O ₃ | 0.03~0.2 | |

および必要な場合には合計で最大1.0質量%までの更なる着色酸化物

を有するLi₂O - Al₂O₃ - SiO₂ガラス組成物を溶融させるステップと、
前記ガラス溶融物を清澄化するステップと、

その後、前記溶融物を冷却して前駆体ガラスを形成させるステップと、

その後、請求項16に記載の方法の特徴にしたがって前記前駆体ガラスをセラミック化するステップと

を有する、前記製造方法。

【請求項18】

前記前駆体ガラスまたは前記ガラスセラミック中間体を、60分以下、好ましくは45分以下、もっとも好ましくは30分以下の時間をかけて、室温から前記最大温度T_{max}まで加熱することをさらに特徴とする、請求項15から17のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、勾配層とその下にある核とを有する、透明着色LASガラスセラミックで作られたガラスセラミック基材に関する。キータイト混晶または固溶体(KSS)は核中に主結晶相として存在し、高石英混晶または固溶体(HQSS)は勾配層中に主結晶相として存在する。本発明はさらに、ガラスセラミック基材を製造するための方法およびその使用法に関する。

【0002】

一般的なLASガラスセラミックは、複数の段階で製造される。その大規模な工業生産では、周知のように、Li₂O - Al₂O₃ - SiO₂系の結晶化可能な出発ガラスを最初に、通常1500 から1650 の間の温度で、破片と粉末バルク原料との混合物から溶融させる。典型的には、酸化ヒ素、酸化アンチモン、及び/または酸化スズなどの清澄剤が、溶融物の清澄剤として使用される。1700 を超える高温でSnO₂を使用して清

10

20

30

40

50

澄化することが、例えば、独国特許第19939787(C2)号明細書に記載されている。

【0003】

溶融および清澄化の後、板ガラスを製造するために、ガラスは普通、圧延による熱間成形またはフローティングが行われる。低い溶融温度および低い加工温度(PT)が望ましいが、その一方で、経済的に製造するためには、ガラスは形成時に失透してはならない。このことは、妨害性の結晶が形成されないであろうことを意味するが、妨害性の結晶の形成は、出発ガラスおよびそれから作られるガラスセラミックの強度および美観にとって不利となり得る。そのような形成は、ガラスの加工温度(PT)(粘度が 10^4 dPa s)の付近で起こるので、妨害性の結晶が形成されないようにするために、溶融物の失透温度上限が加工温度付近、好ましくは加工温度より下になるようにしなければならない。

10

【0004】

その後、出発ガラスを、制御された結晶化によって周知の方法でガラスセラミック物に転移させる。このセラミック化は普通、2段階の過程で行われる。最初に、核が、普通は ZrO_2/TiO_2 固溶体から、680 から800 の間の温度で核形成によって作られる。 SnO_2 も核形成に関与しうる。その後、温度を増大させると、高石英固溶体が最初にそうした核の上に成長する。高い結晶成長速度(経済的な急速セラミック化にとって望ましい速度など)が、850 ~ 1200 の温度範囲で構造タイプに応じて、ほとんどの組成物で実現される。この最大製造温度において、ガラスセラミックの内部構造は均質化され、ガラスセラミックの光学的性質、物理的性質および化学的性質が定まる。高石英固溶体は、文献では、同義語である「ベータ石英」または「ベータユークリプタイト」とも呼ばれている。

20

【0005】

$Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系中の高石英固溶体は、更なるセラミック化プロセスによってキータイト固溶体に転移させることができることも知られている。キータイト固溶体は、「ベータリチア輝石」とも呼ばれる。キータイト固溶体への転移は、ほとんどの組成の場合に、最大1200 までの温度で不可逆の再構成相転移によって起こる。周知のように、結晶子はこの相転移の間に著しく成長し、その結果、それらは散乱中心を形成し、そのためガラスセラミックは半透明または不透明になる。さらに、高石英固溶体からキータイト固溶体への転移には、ガラスセラミックの熱膨張係数の増大が伴う。

30

【0006】

本明細書に関して言えば、「透明」は、「半透明」または「不透明」ガラスセラミックとは対照的に、可視波長範囲の散乱光の比率が無視できるほどしかないガラスセラミックを表すものと理解される。したがって、透明性は、ガラスセラミックの曇り度とは対照的なその「透明度」も表す。この態様における透過損失は、結晶、相境界、または包有物による屈折に起因するため、これは波長依存性の体積効果である。「半透明」LASガラスセラミックは、波長470 nmで散乱光比率(「曇り度」)が20%より大きい(国際規格ISO 14782:1999(E)にしたがって測定し、厚さ4 mmのガラスセラミックに標準化した場合)ものを表すと理解されるが、「透明」LASガラスセラミックは、散乱光比率が20%以下のものを表すと理解される。

40

【0007】

LASガラスセラミックは、組成中の1種または数種の着色金属酸化物またはコロイドのせいで、可視波長範囲において吸収による透過損失を示す場合、本明細書に関して言えば「着色」されているとする。したがって、ここでもまた、波長依存性の体積効果が関係する。特に、着色があまりにも濃い、光っていない物体は、LASガラスセラミックを通して肉眼で認知できないが、それに反して光っている物体は見ることもできる。したがって、着色ガラスセラミックは不透明であるということが出来るが、同時に、上記の定義によれば「透明」であるとも言える。

【0008】

一般的なガラスセラミックの典型的な用途は、例えば、調理面であり、その要件は、実

50

際の使用において透過性の点で非常に独特であり、時には互いに相反することさえある。例えば、ガラスセラミック調理面の下にある目障りな技術的部品が見えないようにするため、また放射加熱要素（特に、明るいハロゲン加熱要素）によるまぶしさを防ぐために、ガラスセラミック調理面は、積分球透過率（integral transmission）が制限される。その一方で、操作時に、低出力であっても、放射加熱要素は十分に見えなければならない。表示が見えるためには、例えば、発光ダイオードが調理プレートの下に取り付けられている場合に、ある一定の光透過率も必要である。こうした要件を満たすために、普通、ガラスセラミック調理面の積分球透過率 τ_{vis} の値を 0.5% ~ 5% に調整する。これは、着色成分を加えることによって行える。上から見た場合、使用されている着色成分に関わらず、光透過率が低いため、ガラスセラミック調理面は外観が黒いが、普通は、調理面を通して見た場合、使用される着色成分に応じて、赤色、赤紫色、または茶色がかったオレンジ色である。

10

【0009】

以前のタイプのガラスセラミック調理面（Ceran Color（登録商標）という名称で知られており、SCHOTT AGが製造したものは、良好な着色表示能力を有していた。Ceran Color（登録商標）は、添加剤NiO、CoO、Fe₂O₃、およびMnOで着色され、Sb₂O₃で清澄化される。着色酸化物のこうした組合せにより、典型的には1.2%の積分球光透過率を、従来の厚さ4mmを有する調理面に合わせて調整する。380nm ~ 500nmの範囲での透過率は、波長に応じて0.1 ~ 2.8%である。赤色発光ダイオードの場合の従来の波長630nmでは、透過率は約6%である。この以前のタイプのガラスセラミック調理面の欠点として、使用される着色酸化物が、赤外線でも非常に強く吸収するという点がある。1600nmでのIR透過率は20%未満である。その結果、調理時の加熱速度が低下する。Ceran Color（登録商標）の透過率曲線が、“Low Thermal Expansion Glass Ceramics,” editor Hans Bach, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995という書籍（ISBN3-540-58598-2）の66ページに描かれている。組成は、“Glass-Ceramic Technology,” Wolfram Hoeland and George Beall, The American Ceramic Society 2002という書籍の第2 ~ 7表に挙げられている。

20

30

【0010】

さらに最近の強化ガラスセラミック調理面では、一般にV₂O₅が着色に使用されるが、それは、可視光線の範囲で特別な吸収特性を有しており、赤外線の範囲で透過率が高いからである。V₂O₅による着色は複雑なプロセスである。以前の研究（独国特許第19939787C2号明細書）で示されたように、酸化バナジウムを着色状態に変えるには、酸化還元プロセスを生じさせる必要がある。結晶化可能な出発ガラスでは、V₂O₅はいまだに比較的弱い着色剤であり、やや緑の色相になる。セラミック化の間に、酸化還元プロセスが生じ、バナジウムが還元され、酸化還元対象が酸化される。清澄剤は、主要な酸化還元対象として働く。このことは、Sb清澄組成物およびSn清澄組成物でのMoessbauerの研究によって示された。セラミック化の間に、出発ガラス中のSb³⁺またはSn²⁺の一部がそれぞれ高い酸化状態Sb⁵⁺またはSn⁴⁺に転換される。バナジウムが、還元された酸化状態でV⁴⁺またはV³⁺として単結晶に取り込まれ、電荷移動反応のせいの中で強く着色が行われると考えられる。更なる酸化還元対象として、TiO₂も酸化バナジウムによる着色を強化することができる。出発ガラス中の酸化還元対象の性質および量のほかに、溶融物の場合にはガラス中で調整される酸化還元状態も影響を及ぼす。低い酸素分圧pO₂（例えば、高い溶融温度で、還元されるよう調整された溶融物では）により、酸化バナジウムの着色効果は強化される。

40

【0011】

KSSを有するLASガラスセラミックおよび主結晶相としてHQSSを有するLASガラスセラミックは両方とも、様々な応用分野で長い間知られてきた。例えば、LASガ

50

ラスセラミックからなる市販の調理面の大多数は、主結晶相としてHQS Sを有する。そうしたガラスセラミックの結晶相比率は一般に、55～80体積%の間にある。HQS Sの平均結晶子サイズは、平均すると50nmより小さい。それゆえにこうしたガラスセラミックは透明であり、着色成分(上述したようなものなど)によって着色できる。

【0012】

あまりないことだが、主結晶相としてKSSを有するLASガラスセラミックからなる調理面が使用される。そのようなガラスセラミックは、特に380nm～500nmの間の波長範囲では透明ではなく、むしろ半透明または不透明である。特に、経済的な工業プロセスでの相転移が十分に急速に起こる高温では、135nmより大きいオーダーの結晶子が形成され、それにより、記述すべき強い光散乱が材料中で起こる。主結晶相としてKSSを有する半透明または不透明ガラスセラミックの結晶種の相含有量は、70～95体積%の間である。

10

【0013】

具体的には、例えば、主結晶相としてKSSを有する半透明LASガラスセラミックならびにその製造方法は、米国特許第4,218,512号明細書から知られている。それに記載されている方法は、セラミック化されていない前駆体ガラスから出発するもので、700より高い第1温度までガラス製品を加熱するステップを含んでおり、その温度で、主結晶相としてHQS Sを有するガラスセラミックへの転移が引き起こされる。その後、温度を、860より高い第2の値まで上昇させ、その温度で、高石英固溶体がキータイト固溶体へ転移する。この段階での加熱時間および滞留時間は合計で数時間に達する。この処理手順は、合計処理時間が10時間より長いので、経済的に不利である。挙げられている例示的实施形態では、実際に20時間が示されている。厚さが約40μmの相を表面上にこのようにして保持でき、HQS Sが主結晶相として存在し続けることもこの明細書から知られている。高石英固溶体は、キータイト固溶体よりも熱膨張係数が小さいことがこの明細書からさらに知られている。

20

【0014】

主結晶相としてKSSを有する別の半透明ガラスセラミックが、欧州特許第1170264(A1)号明細書から知られている。この明細書によれば、セラミック化は、最初、HQS S相を形成させるために750～900の結晶化温度で行われ、900～1200の範囲のさらなる温度上昇の後に、それはKSS相に転移する。この明細書も、高石英固溶体の主結晶相として表面に形成されることを示している。この場合、表面での過度の応力を防ぐために、表面において深い石英構造への転移がないことが特に注目される。その応力は、場合によっては、表面での亀裂形成の傾向を生み出し、そのため材料の脆弱化につながりうる。

30

【0015】

主な相としてKSSを有する半透明ガラスセラミックの一般的なタイプを扱っている別の明細書は、独国特許出願公開第102004024583(A1)号明細書であり、その場合、ガラスセラミックのセラミック化も2つのステップで行われる。最初に、高石英固溶体の結晶化が、840の温度で行われ、その後、1070から1094の間の最大温度で行われ、キータイト固溶体への転移が完了する。このようにして製造されるガラスセラミック製品の衝撃強度は、厚さ4mmのガラスセラミックシートに対するボール落下試験で求める。その試験では、100×100mm²の試験片の切り取り部分に質量200gの鋼球を落下させる。25～29cmの間の落下破壊硬度をこのようにして求めた。

40

【0016】

主結晶相としてKSSを有する半透明または不透明ガラスセラミックは、米国特許出願公開2007/0213192(A1)号明細書からも知られており、それには、900～1050の最大温度および少なくとも10分の滞留時間でのセラミック化が提案されている。

【0017】

50

主結晶相としてキータイト固溶体を有するLASガラスセラミックは、着色ガラスセラミックとして調理面のような用途に適していることも、米国特許第4,211,820号明細書から知られている。一般に知られているように、この明細書は、ガラスセラミックの核中に主結晶相としてKSSが形成され、その表面に主結晶相としてHQSSが存在すると、応力が分散されるためガラスセラミック全体が強化されることにつながることも明らかにしている。さらに、最大900～950のセラミック化温度において、非常に弱い散乱が始まるのを観察できることが見出されている。一般に、この明細書によれば、ベータリチア輝石結晶の成長は、表面に近い領域において防がなければならない。そうしなければ、半透明の製品、さらには不透明の製品さえ生じることになるであろう。実際、この明細書では、基本的に透明のガラスセラミックを扱っている。しかし、測定された結晶サイズが、1μm未満、あるいはほとんど500nm未満であることが示されており、これは、実際には、上記の定義からすると半透明ガラスセラミックであることを示している。

10

【0018】

核中に主結晶相としてKSSを有し、勾配層中に主結晶相としてHQSSを有する半透明ガラスセラミックを扱っているさらに別の明細書は、独国特許出願公開第102010006232(A1)号明細書である。セラミック化の間に、ガラス製品を急激に1080～1300の最大温度まで急激に加熱し、長くても2分間、最大温度に維持するか、好ましくは直ちに室温まで冷やして戻す。このようにして、明度値 L^* が95より大きく、衝撃強度および耐熱温度差が高いガラスセラミックを製造することが可能である。

20

【0019】

最後に、米国特許出願公開第2014/0238971(A1)号明細書は、主結晶相としてキータイト固溶体を有するガラスセラミックを扱っている。この明細書では、ガラスセラミックが、ある比率の高石英固溶体も含みうることを認めている。セラミック化は、5～15分間の時間をかけて最大温度950～1060で行われる。ガラス組成物は、着色成分として Cr_2O_3 と一緒に Fe_2O_3 を含むが、これは、セラミック化の後に茶色がかった灰色に着色するためである。このプロセスでは、25から45の間の明度値 L^* (すなわち、半透明乃至不透明のガラスセラミック)にしようとしている。

【0020】

核中に主結晶相としてKSSを有する半透明ガラスセラミックに関する上記の例示的明細書のリストの場合のように、核中に主結晶相としてHQSSを有するガラスセラミックに関する開示物も多数ある。例として、ここでは独国特許出願公開第102008050263(A1)号明細書のみを参照されたい。そこに開示されているガラスセラミックは着色された透明のものである。セラミック化は、最大温度940で、15分以下の滞留時間の間に行われる。

30

【0021】

さらに、主結晶相としてキータイト固溶体を有する透明なLASガラスセラミックを製造することも可能であることが、独国特許出願公開第102007025893(A1)号明細書から知られている。さらに具体的には、その明細書には、その対象として、主結晶相としてキータイト固溶体を60～98体積%の比率で有するガラスセラミックが含まれており、これは耐衝撃装甲であるため、特に高強度が必要とされる。同時に、その明細書では、出発ガラスの適切な選択およびセラミック化時の温度制御により、Andrejev-HoppeモデルならびにRayleigh-Ganzモデルの観点から透明であるガラスセラミックを製造することも可能であることが明らかにされている。この場合、平均結晶半径が30nm未満である小さな結晶が形成されることが、透明性の理由であるとされている。さらに、KSSの屈折値とガラス相の残り部分の屈折値との差を、特に、成分ZnOによって調整することが可能であり、そのことも、透明性を最適化するのに役立つ。ガラスセラミックは着色されない。

40

【0022】

結果を要約すると、セラミック化条件はKSS形成に関連した光散乱に影響を及ぼすが

50

、その一方で、セラミック化温度が高く、セラミック化時間が長いと、存在する酸化バナジウムのせいで着色がさらに濃くなることを認めることができる。それらはどちらも表示能力には悪影響を及ぼしうる。さらに、着色ガラスセラミックの透過挙動は、どちらの側面においても波長に左右される。そのため、できるだけ多くの可能なカラーデザインのある多色ディスプレイを用いて、電化製品の操作の快適性および技術的機能を改善しようとする努力、及び/または電化製品の製造業者がカラーデザインによって差別化を行うことが可能になるようにしようとする努力は、繰り返し技術的困難に遭遇している。吸収をうまく調整することに加えて、材料の光散乱を少なくすることも、例えば、いわゆる「7分割ディスプレイ」またはTFTディスプレイの表示能力にとって重要であろう。材料中にあまりに多くの散乱中心があると、表示がぼやけることになり、それゆえにこの用途にとって不利になる。

10

【0023】

調理面用のガラスセラミックは、透明性および着色性のほかに、更なる様々な特性を持っていなければならない。特に、熱膨張係数（CTEまたはとも呼ばれる）ができるだけ小さいことも重要である。というのは、必要な耐熱温度差（TUF）がこのような仕方で強く影響を受けるからである。主結晶相としてHQSSを有するLASガラスセラミックは、CTE（20/700）が非常に低くて約0～0.5ppm/Kであるという特徴があり、主結晶相としてKSSを有するLASガラスセラミックは、CTE（20/700）がやや高くて約0.8～1.5ppm/Kであるという特徴がある。

20

【0024】

さらに、調理面の機械的強度（まず何よりも、衝撃強度）は、大きな役割を果たす。国内および国際安全規格（例えば、EN 60335またはUL 858またはCSA 22.2）などに準拠した衝撃強度の要件を満たすために、LASガラスセラミックで作られた調理面は普通、材料の厚さが3.8mm以上であることが求められる。基本的に言って、平面ガラスが薄ければ、材料の節減という理由だけを考えれば望ましいであろう。しかし、厚さに伴って衝撃に耐える力も減少する。衝撃荷重とそれに関連した下側の引張り応力が加わった場合に生じる調理面のへこみは、調理面の厚さが減少すると著しく増大する。それゆえに、それでもなお衝撃強度の標準的な要件を満たすために、（引張り応力が大きくなってもそれに耐えるのに十分な）調理面の下側の強度の増強が求められる。

30

【0025】

したがって本発明の目的は、投入原料ができるだけ少なく、その上、多数の用途において十分な光透過性および着色能を示すガラスセラミックおよびその製造方法を得られるようにすることである。

【0026】

この目的は、以下の組成（質量%）：

| | |
|--|-----------|
| Al ₂ O ₃ | 18~23 |
| Li ₂ O | 3.0~4.2 |
| SiO ₂ | 60~69 |
| ZnO | 0~2 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0.2~1.5 |
| MgO | 0~1.5 |
| CaO + SrO + BaO | 0~4 |
| B ₂ O ₃ | 0~2 |
| TiO ₂ | 2.3~4 |
| ZrO ₂ | 0.5~2 |
| P ₂ O ₅ | 0~3 |
| SnO ₂ | 0~0.6 未満 |
| Sb ₂ O ₃ | 0~1.5 |
| As ₂ O ₃ | 0~1.5 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ | 3.8~6 |
| V ₂ O ₅ | 0.01~0.06 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.03~0.2 |

10

20

および必要な場合には合計で最大1.0質量%までの更なる着色酸化物

を有し、表面に近い勾配層とその下にある核とを有する透明着色LASガラスセラミックで作られたガラスセラミック基材であって、

30

LASガラスセラミックが、核中に主結晶相としてキータイト固溶体(KSS)を有し、勾配層中に主結晶相として高石英固溶体(HQSS)を有し、さらに、20μm以上の任意の深さ、好ましくは15μm以上の任意の深さ、もっとも好ましくは10μm以上の任意の深さにおけるKSS結晶相比率が、HQSSとKSSの結晶相比率の合計の50%を超える、透明着色LASガラスセラミックで作られたガラスセラミック基材によって達成される。

【0027】

以下においては、簡単にするため、「本発明によるガラスセラミック基材」の代わりに、「本発明によるガラスセラミック」と述べることにするが、材料である「ガラスセラミック」を意味するわけではなく、ただ単にそれから製造される基材を意味する。

40

【0028】

驚くべきことに、結晶層状構造または特性が上記のように調整され、以下に記載の方法によって製造されたLASガラスセラミックから、これまで記載されたことのない高強度と可視波長範囲における好適な着色能との組合せを有し、同時に散乱(曇り度)の小さなガラスセラミック基材を製造できることが見出された。このため、本発明による基材は、3.8mmより薄く、好ましくは厚さが3.2mm以下であり、かつ光インジケータまたはディスプレイにとって十分な光透過性を有する調理面としての用途に特に適している。

【0029】

上記の組成を有しかつ表面に近接した勾配層とその下にある核を有する透明着色LAS

50

ガラスセラミックで作られたガラスセラミック基材であって、LASガラスセラミックが、核中に主結晶相としてキータイト固溶体(KSS)を有しかつ勾配層中に主結晶相として高石英固溶体(HQSS)を有する本発明によるガラスセラミック基材は、それゆえに、少なくとも0.8Nの「CIL」値で表される衝撃強度によっても定義でき、ここで、CIL値は、10%の周囲湿度下でピッカーズ圧子をガラスセラミックの表面に押し込むときの前記少なくとも0.8Nの荷重に相当し、また、少なくとも10回の試験で、こうして作られたくぼみの端から発生する亀裂が平均して2つ生じる。

【0030】

物理的過程である応力腐食割れのため、周囲湿度がCIL値に影響することが当業者に知られている。例えば、この結果として、同じガラスセラミック基材を低い周囲湿度で測定すると、周囲湿度が高い場合よりもCIL値が大きくなる。したがって、本発明によるガラスセラミック基材は、好ましくは、周囲湿度が1%である場合にCIL値が少なくとも0.98Nである。

10

【0031】

比強度が増大するため、厚さ4mmの従来ガラスセラミック板の場合と同じ耐荷重性を有する、わずか3mmの厚さ(どんな場合でも、3.2mm以下)の透明着色ガラスセラミックを製造することが初めて可能になった。その結果、少なくとも20%の材料の節減が可能となるか、または同じ厚さで対応する強度の増大がもたらされる。

【0032】

さらに、調理面の底部側の(特に、強度を増大させるために通常用いられる)「荒ずり(knobbing)」の手間を省くことができる。したがって、本発明によるガラスセラミック基材は、より好ましくは、両側が滑らかにされる。

20

【0033】

本発明によるガラスセラミック基材および本発明による方法の、上記および更なる利点ならびに特性を、図に基づいて以下に説明する。示してある図は以下のとおりである。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】「CIL」試験による破壊強度の測定を説明するための図である。

【図2a】10%の周囲湿度のもとでのCIL試験による測定破壊強度、本発明による2つの試料でのボール落下試験によるもの、および比較試料でのボール落下試験によるものを比較する図である。

30

【図2b】1%の周囲湿度のもとでのCIL試験による測定破壊強度、本発明による2つの試料でのボール落下試験によるもの、および比較試料でのボール落下試験によるものを比較する図である。

【図3】本発明による最初の試料で測定した、深さとの関係で示したHQSSおよびKSSの結晶相比率の図である(薄膜XRDで測定)。

【図4】本発明による2番目の試料で測定した、深さとの関係で示したHQSSおよびKSSの結晶相比率の図である(薄膜XRDで測定)。

【図5】比較試料で測定した、深さとの関係で示したHQSSおよびKSSの結晶相比率の図である(薄膜XRDで測定)。

40

【図6】本発明によるガラスセラミックの2つの試料および2つの比較試料での散乱光(「曇り度」)の測定図である。

【図7】本発明によるガラスセラミックの製造に必要なセラミック化パラメータを説明するための温度-時間図である。

【0035】

破壊強度を測定するために、「亀裂発生荷重」(「CIL」)試験法(これ自体は知られている)を何よりもまず使用する。例えば、米国特許第8,765,262A号明細書を参照されたい。その試験では、保持器(好ましくは窒素洗浄しておく)の所定の位置に固定したガラスセラミック試料に対して、V-I-O3ピッカーズ圧子を有する材料試験装置(CSMのMicro-Combi Tester)で点荷重を加える。指定荷重を

50

、選択した最大値まで30秒間の間に直線的に増大させ、その後、停止させることなく同じ時間をかけて減少させる。荷重のせいで、ピッカーズ圧子によるピラミッド状のくぼみの角から、0～4個の亀裂がガラスセラミックに生じうる。それぞれのくぼみで、4個の亀裂が生じるまで、荷重の選択最大値を段階的に増大させる。亀裂形成のばらつきを理解するためにそれぞれの力で少なくとも10回測定するが、亀裂形成は、(損傷前の)既存の表面によっても左右される。同じ力で生じた亀裂の数から平均値を得る。

【0036】

試料は、好ましくは、測定の間、亀裂のカウントが完了するまで保持器に残す。周囲空気の湿気のせいで、それほど大きくない亀裂の成長が起こるのをできるだけ防ぐため、検査は、好ましくは窒素雰囲気下で実施する。

10

【0037】

したがって、数回の試験のそれぞれで求めるものは、加えた荷重に応じて変化する、ピッカーズ圧子によるくぼみから生じる亀裂の数である。求めた亀裂の数を図において圧子の力との関係でプロットし、図1に示すように、荷重/亀裂曲線をBol tzmann関数に当てはめる。最後に、平均して2個の亀裂が生じる荷重のCIL値を、衝撃強度の特徴値としてこの曲線および出力から読み取る。3つの測定点を、例として図1に示す。

【0038】

本発明によれば、周囲湿度10%で測定される荷重は少なくとも0.8Nであり、周囲湿度1%で測定される荷重は少なくとも0.98Nである。しかし、調理面のガラスセラミック基材にとって重要な本発明によるガラスセラミックの強度(特に、衝撃強度)(EN 60335、UL 858、またはCSA 22.2を参照)は、別の仕方で測定できる。

20

【0039】

認定されている別の衝撃強度測定の実験法は、いわゆるボール落下試験である(例えば、独国特許出願公開第102004024583(A1)号明細書を参照)。この試験は、試験対象のガラスセラミックパネルの正方形切り取り片(100mm×100mmのサイズ)に対して行う。衝撃強度の測定は、DIN 52306に基づいて行う。この場合、測定試料を試験フレームに入れ、鋼球(重さが200g、直径が36mm)を試料の中心に落下させる。落下高度は、破損が生じるまで段階的に増やす。衝撃強度の統計的特性ゆえに、この試験は一連の少なくとも10個の試料で行う。測定値分布の平均値、標準偏差、及び/または5%フラクタイルを、強度の特性値として求めた。最後の値は、試験試料の5%が破損する落下高度を示す。

30

【0040】

ガラスまたはガラスセラミック製の板の衝撃強度は、大なり小なり偶発的な表面損傷によってとりわけ左右されることが知られている。こうした表面損傷は強度に影響を及ぼすが、表面損傷はその偶発性ゆえに制御するのが難しく、通常は、それによって測定値分布の標準偏差が大きくなり、それゆえに、異なる試験ロットの衝撃強度の比較評価をひどくゆがめてしまうことがある。可能な改善策は、試験の統計的範囲を拡大することであり、こうした状況では、相当の努力が必要となりかねない。ほかに行えることは、専門家の仲間の間で確立されているものであるが、ガラスまたはガラスセラミック製の板の表面に対して、定められた事前損傷の形で表面前処理(すべての試験ロットで同一のもの)を実施することである。以下に記載する実施例では、この事前損傷は、一つのかき傷を付けることであり、これは、ボールが衝撃を与える上側の接触点とは反対側の、測定試料の底側の中心に付ける。かき傷は、ダイヤモンドポイント(この場合、ヌーブ圧子である)で付けるが、これは、0.12Nの一定圧力を加え、20mm/分の一定速度で、測定試料の表面の少なくとも10mmの直線の長さにならってこのダイヤモンドポイントを長軸と平行に進ませることにより付ける。

40

【0041】

この種の接触損傷を施したLASガラスセラミックの衝撃強度は、上記のようにしてボール落下試験で求めることができる。典型的には10%未満である標準偏差は、やはり比

50

較的ごく小さく、その測定は信頼できる統計的評価に使用でき、同時に試験ロットの妥当な範囲が得られる。

【0042】

事前損傷させた試料に対する既述のC I L試験および既述のボール落下試験を用いて求めた測定結果は、互いに比較するため図2 aおよび2 bとして2つの図でプロットしてある。それぞれの場合に、本発明による2つのガラスセラミックまたはガラスセラミック基材A 1およびA 2および1つの比較セラミックB 1(核中に主結晶相としてH Q S Sを有する)を試験した。図2 aにしたがったC I L測定は、10%の周囲湿度で実施したが、図2 bにしたがったC I L測定は1%の周囲湿度で行った。ボール落下試験は通常の日常条件下で約50%の周囲湿度において行い、変化させなかった。というのは、周囲湿度はボール衝撃強度に著しい影響を及ぼさないからである。C I L試験の結果は、それぞれx軸から読み取り、ボール落下試験の結果はy軸から読み取る。ボール落下試験で求めた平均値(丸い測定点で示してあり、実線で結んである)、および5%フラクタイル(三角の測定点で示してあり、破線で結んである)の両方をプロットしてある。2つの方法で測定した特性値が、かなり一致していることが分かる。5%フラクタイルは、予想通り、それぞれに割り当てられた落下高度の平均値よりもいくらか低い値である。左側の測定点の一对は、比較セラミックB 1を表し、2つの右側の測定点の一对はそれぞれ例示的实施形態A 1およびA 2の一方を表す。どちらの測定方法においても、層状構造を有する本発明による2つのガラスセラミックは、比較セラミックよりも破壊強度が著しく大きいことが判明した。こうして、本発明による例示的实施形態A 1のボール落下試験での厚さ4 mmの調理面の場合、衝撃強度が 46 ± 6 cm(平均値 \pm 標準偏差)および37 cm(5%フラクタイル)であることが判明した。それとは対照的に、透明着色ガラスセラミックで作られた比較品B 1(これも核中に主結晶相としてH Q S Sを有する)の場合、ほんの 19 ± 3 cm(平均値 \pm 標準偏差)および14 cm(5%フラクタイル)であることが判明した。A 2の落下高度はおよそ90%比較例よりも増大するであろうし、A 1の場合は、実際およそ142%増大するであろう。本発明による実施例はどちらも、必要とされるC I L限界値である周囲湿度10%の場合の0.8 N、または周囲湿度1%の場合の0.98 Nを著しく超えている。

10

20

【0043】

しかし、核中に主結晶相としてH Q S Sを有する比較セラミックB 1の場合だけでなく、主結晶相としてK S Sを有する周知の半透明または不透明ガラスセラミックの場合も、衝撃強度は、定められた事前損傷の後では、本発明によるガラスセラミックまたはガラスセラミック基材の場合より著しく低い範囲にある。例えば、第2表の中で以下に挙げている例のB 2およびB 3については、上述の種類 of ボール落下試験では、落下高度がほんの 29 ± 6 cmであることが既述の仕方で明らかになった。

30

【0044】

周囲湿度10%の場合のC I L限界値0.8 Nまたは周囲湿度1%の場合のC I L限界値0.98 Nは、ボール落下試験での約32 cmの平均高さおよび約26 cmの5%フラクタイルに相当する。好ましくは、本発明によるガラスセラミック(定められた上記の事前損傷を施してあるもの)に対するボール落下試験で測定されるボール落下高度は、それゆえに、少なくとも30 cm(平均値)及び/または25 cm(5%フラクタイル)、もっとも好ましくは少なくとも40 cm(平均値)及び/または35 cm(5%フラクタイル)である。

40

【0045】

衝撃強度の測定は、調理面の標準規格として直接関係しているが(もう一度E N 60335、U L 858、またはC S A 22.2を参照されたい)、機械的強度を特徴付けるための別の特性値である曲げ強度については規格の規定はない。それでも、曲げ強度の測定は、更なる適切なパラメータ測定であり、それに基づいて、本発明による方法によって強度が増大することを実証できる。(そのため、場合によっては追加的に実施される)曲げ強度試験は、E N 1288 Part 5(R 45)に準拠した二重リング試験

50

として実施される。本発明による厚さ4 mmの設計のガラスセラミック調理面では、ワイブルモデルによるその後の評価により、曲げ強度試験においてワイブル係数が6.0の場合に236 MPaという特性曲げ強度が達成される。核中に主結晶相としてHQSSを有する同じ厚さの比較セラミック(ワイブル係数7.3の場合、特性曲げ強度が171 MPaである)と比較して、これはかなりの増大であり、本発明による層状構造および結晶含有量の全体的な強度増大効果を確認している。強度測定の実験的解析にワイブルモデルを使用することは、専門家の間では、例えば、W. Weibull, "A statistical theory of the strength of materials," Ingenioersvetenskapsakademiens Handlingar No. 151, 1-45 (1939)から一般に知られている。

10

【0046】

比較のため、B2についても曲げ強度をこの方法で測定した。結果は、同じ点を確認している。ワイブル分析により、131 MPaの値が得られたが、これは実際にHQSSガラスセラミックの値より下である。

【0047】

こうしてすべての分析法において、比強度(特に、比衝撃強度)(これは、調理面としての用途に非常に関係がある)が、本発明によるガラスセラミック基材では並外れて高いことが判明し、厚さ4 mmの従来のガラスセラミック板の耐荷重性に(3.0 mm以下の厚さから始めた場合でさえ)匹敵する耐荷重性を実現できることが確認される。

【0048】

20

こうしたことの主な理由となるのは、ガラスセラミックの特定の結晶層状構造または特性であり、その測定については以下に説明する。KSS結晶相比率およびHQSS結晶相比率は、深さに応じて測定する。結晶相比率はここでは常に体積%で示し、平均結晶子サイズはnmで示す。結晶相比率は、ガラスセラミックの無損傷試料については薄膜XRD(X線回折)で測定し、無損傷試料から製造された粉末については粉末XRDで測定する。それぞれの結晶相(HQSSまたはKSS)に独特の反射を測定し、結晶相比率は、反射の積分面積から求めた。こうした積分面積は、知られている相含有量を有する標準試料のものと関連づけられ、結晶相の比率およびX線では非晶質である他の相の比率を、それによって求めた。ここで示す結晶子サイズは、標準と関係したいわゆるシェラーの式にしたがった反射の増幅によって求めた。経験によれば、測定の実験誤差は、相含有量に関しては10%であり、結晶子サイズに関しては5%である。

30

【0049】

図3~5はそれぞれ、本発明による試料の第1実施例A1(図3)、本発明による試料の第2実施例A2(図4)、およびセラミックB1(核中に主結晶相としてHQSSを有する)の比較例(図5)で測定した、深さとの関係で示したHQSSおよびKSSの結晶相比率の図または深さ分布を示す。結晶相比率をそれぞれy方向(%)にプロットし、深さ(ガラスセラミック試料の表面からの深さ)はx方向(μm)である。ガラスセラミックはそれぞれ0.5°のすれすれの入射で、X線回折によって測定した。そのような測定値の深さ情報は、経験によれば約2 μm である。その後、もっと深い層にある対応する相含有量を求めるために、試料を次々に磨き、XRDを再度測定した。

40

【0050】

例示的実施形態A1およびA2では、第1セグメントでHQSS比率が最初少しだけ増大することを、図は示している。この増大は、数百nmから最大で1 μm の厚さであるガラスセラミックの表面の(結晶子が存在しない)周知のガラス状領域に起因しうる。しかし、XRD測定は、各測定ステップで約2 μm の深さ情報全体にわたって積分されるので、最初の2 μm の範囲内のHQSSの含有量は、表面の測定値に入り、それゆえにそれは、0%の測定誤差の範囲では求められない。その後、HQSS相の比率は、その都度、核の方向に連続的に減少する。これとは反対に、KSSの比率はその都度、核の方向に増大する。A1の場合、約76 μm のKSSの比率はおおよそ75%の「バルク値」の比率(2000 μm の深さで測定される)に相当する。同時に、76 μm のHQSSは、2000

50

μm の深さでのバルク値0%に低下する。例示的实施形態A2の場合、HQSSの比率は10%に低下するだけであり、2000 μm の深さのバルク値には、ここでは約56 μm で到達する。それに応じて、この深さでは、KSSの最大値59%に達する。さらに、いわゆるX線非晶相(すなわち、X線回折では検出できない相であり、そのような相は特に、ガラス相も含む)が層内にある。

【0051】

どちらの例示的实施形態も、HQSS相比率およびKSS相比率を表す曲線の交点が、0から10 μm の間、さらに具体的には、2から8 μm の間にあり、したがって、どんな場合でも10 μm より下であることを示している。言い換えれば、KSS結晶相比率は、遅くとも10 μm 以上の深さで、HQSSおよびKSS結晶相比率の合計の50%を超える。

10

【0052】

それとは対照的に、比較例B1では、材料中にKSSは存在せず、HQSSは29 μm で、2000 μm の深さの最大バルク値の70%にすでに達していることをはっきり見ることができる。

【0053】

同時に、核にKSSが形成されているにもかかわらず、本発明によるガラスセラミックは透明であり、したがって、多色ディスプレイにも(特に、邪魔になる散乱中心が存在しない状態で)基本的に十分に適している。透明性は、国際規格ISO 14782:1999(E)(それぞれの場合に厚さ4mmのガラスセラミックに標準化される)にしたがって散乱光測定によって測定される。380nm~1000nmの波長範囲でのこの散乱光測定の結果を図6の図に示す。本発明による2つの試料A1およびA2および2つの標準試料B1およびB3で、測定を行った。ガラスセラミックの核中に主結晶相としてHQSSを有する比較試料B1は、予想されるように、散乱光比率(本明細書では、「曇り度」と呼ぶ)が470nmの波長でおよそ4%と低いが、ガラスセラミックの核中に主結晶相としてKSSを有する半透明の比較試料B3の値は、非常に高く、およそ27%である。これとは対照的に、波長470nmでの本発明によるガラスセラミックA1およびA2の最大散乱光比率はそれぞれ、およそ9%およびおよそ13%(それぞれの場合に、図6に示す測定曲線に当てはめて求めた)である。400nm~500nmの波長範囲全体の最大散乱比率は、どちらも17%の値を超えず、したがって、透明の範囲内にある。

20

30

【0054】

多色ディスプレイにとって適したガラスセラミックとなるためには、国際規格のISO 14782:1999(E)(波長470nmであり、厚さ4mmのガラスセラミックに標準化される)にしたがって測定した最大散乱光比率(「曇り度」)は、それゆえに、好ましくは15%以下、もっとも好ましくは12%以下である。

【0055】

さらに好ましいのは、国際規格ISO 14782:1999(E)(厚さ4mmのガラスセラミックに標準化される)にしたがって測定した最大散乱光比率(「曇り度」)は、400nm~500nmの波長範囲で20%を超えないこと、もっとも好ましくは17%を超えないことである。

40

【0056】

透明性に加えて、ガラスセラミックはまた、良好な表示能力を考慮に入れて、十分に着色されなければならない。すなわち、可視波長範囲の吸収によって透過損失をもたらさなければならない。着色は特に十分に濃くならず、光っていない物体は、肉眼ではLASガラスセラミックを通して認知できないが、光っている物体は見ることでなければならない。この性質を表す測定パラメータは、可視スペクトル範囲の積分球透過率 v_{is} である。 v_{is} (Y、「明度」、または「輝度」とも呼ばれる)は、波長範囲380nm~780nmの透過スペクトルから計算される。この目的のために、測定スペクトルは、標準光源(D65)の発光スペクトル、およびCIE表色系のいわゆる「三刺激」の緑色比率によって畳み込まれる。

50

【 0 0 5 7 】

可視スペクトル範囲における本発明によるガラスセラミック（厚さ 4 mm のガラスセラミックに標準化したもの）の積分球透過率については、好ましくは、 $v_{is, 4mm}$ 5 % が維持される。

【 0 0 5 8 】

このパラメータ調整により、ガラスセラミックの下に置かれている、光っていない部品が十分に暗くなるようにされる。

【 0 0 5 9 】

さらに、厚さ 4 mm のガラスセラミックに標準化した本発明によるガラスセラミックの分光透過率 $_{470nm, 4mm}$ は、好ましくは 0.1 % (470 nm の波長) より大きい。

10

【 0 0 6 0 】

最後に、厚さ 4 mm のガラスセラミックに標準化した本発明によるガラスセラミックの分光透過率 $_{550nm, 4mm}$ は、好ましくは 0.25 % (550 nm の波長) より大きい。

【 0 0 6 1 】

最後に述べた 2 つのパラメータ調整により、特別に優れたカラーディスプレイ能力と共に、改善された表示能力が個別に確保される。したがって、本発明により、初めて、これまで両立できなかった特性、一方では高強度といった特性、他方では（低散乱および好適な透過特性による）良好な表示能力といった特性が兼ね備えられることになる。それゆえに、かなりの美的感覚が求められる用途（調理面または表示・コントロールパネルなど）に特別に適している。この方法では、材料の衝撃強度を増大させることができ、さらに、例えば 3 mm という薄い厚さの材料で（EN 60335 または UL 858 または CSA 22.2 にしたがって述べられている要件を満たす）調理面を製造できる。

20

【 0 0 6 2 】

こうした（見かけ上、幾分相反している）特性が、一方ではガラスセラミックの組成、他方ではセラミック化法に関して、それらの相互作用を調整することにより得られる。

【 0 0 6 3 】

ガラス溶融物から出発して、上記の組成の LAS ガラスから本発明によるガラスセラミック基材を製造するための本発明による方法は、ガラス溶融物の清澄化ステップ、溶融物を冷却して前駆体ガラスを形成させるステップ、こうして製造された前駆体ガラスに対して核形成ステップを実行するステップ、さらにその後、結晶核上に HQSS を成長させる結晶成長ステップ、主結晶相として高石英固溶体（HQSS）を有するこの形態に事前結晶化されたガラスセラミック中間体に対して結晶転移ステップ（ここでは、HQSS 結晶相が KSS 結晶相に一部転移される）を実施するステップを有するものであって、結晶転移ステップを、最大温度 T_{max} においてその最大温度の滞留時間 $t(T_{max})$ にわたって、温度 - 時間領域内で実施し、その領域は、（ $T_{max} = 910$; $t(T_{max}) = 25$ 分）、（ $T_{max} = 960$; $t(T_{max}) = 1$ 分）、（ $T_{max} = 980$; $t(T_{max}) = 1$ 分）、および（ $T_{max} = 965$; $t(T_{max}) = 25$ 分）というペアの値を有する 4 つの頂点を結ぶ 4 本の直線で区切られているものである。

30

【 0 0 6 4 】

主結晶相として高石英固溶体（HQSS）を有する事前に結晶化されたガラスセラミック中間体から始める本発明による方法は、それに応じて結晶成長ステップから始める。また前駆体ガラスから始める本発明による方法は、それに応じて核形成ステップから開始し、その後、結晶成長ステップおよび結晶転移ステップを行う。

40

【 0 0 6 5 】

ガラスセラミック組成と製造方法との組合せにより、上述した層状構造および結晶含有量ならびに本発明による透過特性（したがって、有利な物質特性）を作り出すことが可能になる。ガラスセラミックの主結晶相は、その場合、 $Li_{(1-2x-2y)}Mg_xZn_yAlSi_2O_6 - Li_{(1-2x-2y)}Mg_{(x)}Zn_{(y)}AlSi_4O_{10}$ （ただし、 $0 \leq x \leq 0.5$; $0 \leq y \leq 0.5$ および $0 \leq x + y \leq 0.5$ ）の組成範囲内にある KSS から構成される。

【 0 0 6 6 】

50

本発明による結晶転移のセラミック化プログラムについて、図7に基づいて説明する。本発明者らは、既述の組成を有するガラスセラミックでは、図7に示す台形の温度 - 時間領域内にある条件下でセラミック化される場合にのみ、所望の特性が組み合わさることを見出した。その領域は、以下の第1表（最大セラミック化温度 T_{max} ; 滞留時間 $t(T_{max})$ ）に示すペアの値を有する4つの頂点の間にある4本の直線で区切られるものである。好ましい値も第1表に示す。

【表1】

第1表

| | T_{max} [°C] | $t(T_{max})$ [分] |
|-----|-------------------|------------------|
| 角点1 | 910, 好ましくは 920 | 25, 好ましくは 20 |
| 角点2 | 960 | 1, 好ましくは 2 |
| 角点3 | 980 | 1, 好ましくは 2 |
| 角点4 | 965 | 25, 好ましくは 20 |

10

【0067】

20

例を挙げれば、滞留時間 $t(T_{max})$ が最大セラミック化温度 T_{max} に対してプロットされている図7の図には、本発明によるセラミックスA1～A7および本発明の範囲外にある比較例B1およびB3が示されている。本発明によるセラミック化パラメータの温度 - 時間領域は、台形領域に閉じ込められており、その角は第1表にある座標を有する。

【0068】

好ましくは、本発明による方法は、前駆体ガラスまたはガラスセラミック中間体を、60分以下、好ましくは45分以下、もっとも好ましくは30分以下の時間をかけて、室温から最大温度 T_{max} まで加熱するので、向上している。

【0069】

滞留時間 $t(T_{max})$ および最大セラミック化温度 T_{max} というセラミック化条件は、製品特性に関係するものであり、その条件でセラミック化プロセス（とりわけ相転移）が特別に制御された仕方で進行するが、上記の向上の利点は、そのセラミック化条件に迅速に到達し、加熱時にすでに十分にセラミック化が進行することはない（したがって、それほど制御されない仕方で進行することはない）という点にある。

30

【0070】

KSSを含む透明高強度ガラスセラミックの製造のために、いっそう速いゆえに極めて経済的なセラミック化法が開発された。これは、例えば、米国特許出願公開第20140238971A号明細書に記載の方法と比べることから生まれている。780の温度まで冷却するための時間を含む本発明による方法では、全体で60分未満、好ましくは50分未満が必要だが、先行技術で記載されているセラミック化法は、いわゆる冷却曲線の領域（すなわち、最大温度の後の相）の同等温度に達するのに少なくとも80分かかる。

40

【0071】

T_{max} での滞留時間が短いおかげで、光散乱が少ない（それゆえに本発明の透過率となる）と同時に高強度が可能になるような粒度分布、平均全体サイズ、および相比率で、KSSが形成されることが保証される。これは、本発明によるこうしたセラミック化条件を、先行技術に記載されたものよりいっそう経済的かつ速い方法と組み合わせることでもできるという点で、さらにいっそう驚くべきことである。

【0072】

SnO_2 は、結晶形成プロセスおよび結晶成長プロセスに、成核剤として大きく関与するとも思われる。それゆえに、着色されていないSn含有透明ガラス体から不透明ガラス

50

セラミックへの転移は、As 清澄ガラス体と比べて著しく抑制されることが観察された。このことは、本発明による材料および方法にも当てはまると思われる。その理由で、380 nm ~ 500 nm の波長範囲で高比率のキータイト相を同時に有する透明ガラスセラミックを製造することも可能である。これは、結晶成長の遅れとその結果の小さな結晶サイズに基づく。

【0073】

製造は、よりいっそうのプロセス信頼性をもって実施でき、以下に説明する好ましいパラメータを維持するときに必要な製品特性を改良できる。ガラスセラミックは、好ましくは、不可避の痕跡量を除いてヒ素およびアンチモンを含まず、少なくとも0.1質量%のSnO₂を有するLASガラスから製造される。

10

【0074】

基本的に、(Sb₂O₃またはAs₂O₃とは対照的に)SnO₂を清澄時に環境適合性のある還元剤として使用すること、またガラスセラミックを着色するために着色酸化物(例えば、V₂O₅及び/またはFe₂O₃など)の酸化還元対象として使用することは、独国特許第19939787(C2)号明細書から知られている。特に、1700より上の高温清澄と組み合わせると、際だった着色効果および気泡品質を得ることができる。

【0075】

着色に関しては、組成物中の成分Fe₂O₃およびV₂O₅に関して、 $1 < Fe_2O_3 / V_2O_5 < 8$ という条件を維持するのが、特に好ましい。

【0076】

さらに着色に関して、セラミック化条件のT_{max}およびt(T_{max})は、すでに着色されたガラスセラミックが後で暗色化することがないように最適なものを選ぶ。着色および散乱に寄与しうる3つの領域を通るとしても、成核剤の分離時間が短くなり、かつ体積結晶化が短くなると共に、0.5%の ν_{vis} を下回ることはない。最終的には、どんな散乱も防止されるが、これは、短いセラミック化期間によって多かれ少なかれ低散乱状態が「凍結」されるからである。

20

【0077】

組成物中の更なる着色酸化物は、元素Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Se、Mo、W、それらの酸化物、および希土類の金属酸化物からなる群からの少なくとも1種の物質を含む。特に、それらは、Cr₂O₃、MnO₂、MnO、CoO、Co₂O₃、NiO、Ni₂O₃、CuO、Cu₂O、SeO、希土類の更なる金属酸化物、およびモリブデン化合物である。こうした着色物質により、必要な場合には、色の位置及び/または透過率値の調整を、より目標をしぼった仕方で行うことができる。好ましくは、特に380 nm ~ 500 nm のスペクトル範囲において、あまりに強く透過率を制限しないために、Cr₂O₃の含有量は100 ppmより小さくすべきである。そうしないと、白色および青色LEDまたはカラーディスプレイの表示能力に悪影響が及ぶという結果になるであろう。

30

【0078】

有利には、ZnO含有量は少なくとも0.2質量%である。ZnOは、結晶相とガラス相との間で屈折率を一致させることに関して有利であり、したがって、散乱を最小限に抑えることで透過特性に好ましい効果がある。さらに、着色されていないガラスセラミックにおいてZnで誘起されるガーナイト形成は、明度L*を高めるのに役立つ。

40

【0079】

MgO含有量は、好ましくは少なくとも0.1質量%、もっとも好ましくは少なくとも0.25質量%である。MgO含有量の上限は好ましくは1質量%である。

【0080】

好ましくは、Al₂O₃含有量は19 ~ 23質量%である。Al₂O₃含有量は、KSSならびにHQSSにおけるAl/Si比率を調整する上で重要な役割を果たす。このようにして、例えば、ガラスセラミックの熱膨張係数を調整することが可能である。Al₂O₃はさらに、ガラスセラミックの耐薬品性に対して良い影響を及ぼす。

【0081】

50

さらに、 TiO_2 含有量が2.5~4質量%であるときに、有利であることが見出された。

【0082】

ZrO_2 含有量は、好ましくは0.5~1.9質量%、より好ましくは0.5~1.8質量%、もっとも好ましくは0.5~1.7質量%である。

【0083】

TiO_2 および ZrO_2 のこうした制限内においては、核形成挙動が特に好ましい。一方、迅速かつ均質なセラミック化が確実に行われるようにするためには、十分な成核剤(チタン酸ジルコニウム)が存在するようにしなければならない。その一方で、 TiO_2 の含有量および特に ZrO_2 の含有量があまりに多いと、前駆体ガラスの形成時にすでに失透または自然発生的核形成が起こり、これも均質なセラミック化および良好な透明性を妨害することになる。

10

【0084】

好ましくは、ガラスセラミック基材は、勾配層上に、厚さが50~1000nm、好ましくは50~800nm、もっとも好ましくは300~800nmのガラス状表面領域を有する。この層は、拡散過程によって、特にパルクまたは核へのLiの拡散によって形成され、したがって結晶の内部でのLiの濃縮および結晶の表面領域でLiの枯渇をもたらすが、これは、(特に化学的攻撃プロセスの観点から)好ましい効果をもたらすと評価される。

【0085】

20

核中の全結晶相の結晶比率が、90%以下、好ましくは85%以下、もっとも好ましくは80%以下であるときに有利であることが見出された。有利な下限としては、少なくとも69%を挙げることができる。さらに2次結晶相は、HQSS、ルチル、ガーナイト、およびチタン酸ジルコニウムである。全キータイト比率が80%未満であるときに有利であることも見出された。

【0086】

結晶子比率は、ガラスセラミックの特性(特に熱膨張)を調整するのに重要である。KSSはHQSSよりも熱膨張が大きいので、特にKSS比率を既述の方法で制限する必要がある。

【0087】

30

ガラスセラミック基材の十分な透明性を確保するために、ガラスセラミックの核中のKSS相の結晶子は、好ましくは130nm未満(XRD/X線回折測定により、上記のようにして測定)である。

【0088】

得られたガラスセラミックの熱膨張係数 $_{20/700}$ は、好ましくは $1.3 \times 10^{-6} / K$ 未満である。その結果、それは、主結晶相としてKSSを有する周知の半透明LASガラスセラミックの範囲内にある。

【0089】

本発明によるガラスセラミック基材の耐熱温度差は、好ましくは800より大きい。それとは対照的に、半透明のKSSガラスセラミックの耐熱温度差は、典型的には700である。

40

【0090】

耐熱温度差(TUF)は、局所的な温度勾配に対するガラス製またはガラスセラミック製の板状物体の抵抗力を表す。調理面としての用途に関連して、耐熱温度差の試験を以下のように定める:試験試料として、試験するガラスセラミックパネルの正方形切り取り片(250mm x 250mmのサイズ)を、放射加熱要素(用途に典型的なものであり、外径が 180 ± 3 mmである)上に水平に配置する。その際に、放射加熱要素にぴったり置かれるように、また測定試料の各辺の4つの中間点が加熱要素の外縁部全体に 25 ± 2 mm、 35 ± 2 mm、 35 ± 2 mm、 45 ± 2 mmだけ突き出るようにして非対称的に配置する。例えば、特性が2300W/220VであるCeramaspeed Ltd.の

50

加熱要素タイプ 200N8-D2830R が、放射加熱要素として適している。加熱要素を操作すると、測定試料の加熱領域と冷たい外縁部との間に温度勾配が生じる。加熱要素の加熱プロセスは、 5.0 ± 0.5 分後に温度勾配のせいで破壊が生じるように制御する。加熱要素の反対側に位置する測定試料の表面でそのようにして到達する最大温度を、耐熱温度差の特性値として記録する。耐熱温度差の統計的性質に基づいて、この試験は少なくとも 10 個の一連の試料に対して実施する。測定値分布の平均値を、試験ロットの耐熱温度差と見なす。

【0091】

機械的または熱的に生じた引張り応力に関するガラス製またはガラスセラミック製の板の強度は、とりわけ、大なり小なり偶発的な表面損傷によって左右されることが知られている。調理面としての用途に関連して、ガラス製またはガラスセラミック製の板は、実際に使用しているうちに、特に研磨洗浄、料理道具などによって表面が損傷すると想定される。それゆえに、耐熱温度差に言及する場合、それが、意図した用途に関連している限り、必然的に、実際に普通に使用した後に生じる表面損傷に相当する、測定試料のいくらかの事前損傷を想定している。経験によれば、 1.2 N/cm^2 の加圧力下で、番手 220 の SiC 紙やすりによって測定試料の表面を研磨することにより、これを実現することができる。当業者は、研磨が破壊の発生に大きく影響するのは、研磨が、特に、試験中に引張り応力が発生する領域で（つまり、それぞれの主な応力方向に対して垂直である研磨方向に）行われるときだけであることをよく知っている。これには、特に、各辺の中間の領域で、かつ測定試料の外縁部に垂直である領域の中の、測定試料の冷たい端部の研磨が含まれる。

10

20

【0092】

本発明による上述のタイプのガラスセラミック基材は、特に好ましくは、加熱要素用のカバー（特に、調理面またはロースト面など）として、白色陶磁器として、加熱要素カバーとして、グリル面として、または暖炉パネルとして、窯業、ソーラー産業、医薬品産業、または医療技術における、特にクリーンルーム条件下での製造工程のための、支持板または炉のライニングとして、化学的または物理的コーティング法が実施される炉用のライニングとして、または化学的耐性のある実験室設備として、高温または極低温用途のガラスセラミック物品として、燃焼炉の炉窓として、熱い環境から遮蔽するための熱遮断体として、反射器用、投光照明器用、プロジェクター用、映写機用、コピー機用のカバーとして、熱機械的負荷が関係する用途におけるカバーとして、例えば暗視装置におけるカバーとして、またはウェハ基板として、紫外線防止性の半透明物品として、ハウジング部品用材料として、例えば電子デバイスのハウジング部品用材料として、及び/または IT 用のガラスカバースクリーンとして、例えば携帯電話、ノート型パソコン、スキャナーガラス板などのためのガラスカバースクリーンとして、またはファサード板として、難燃性グレージングとして、または衝撃防護用部品として使用される。

30

【0093】

本発明者らの研究によれば、本発明によるガラスセラミックまたはそれからなるガラスセラミック基材の必須特性がなくなるようにするには、ただ 1 種の組成成分、セラミック化の間の最大温度またはセラミック化時間が、本発明で規定する範囲から逸脱するだけで十分であろう。相互作用するパラメータが結果に及ぼす影響は、以下の第 2 表から分かる。

40

【0094】

第 2 表は、8 つの例示的实施形態 A0 ~ A7 を、4 つの比較例 B1 ~ B4 と比較している。LAS ガラスセラミックの組成の下に、セラミック化の関連パラメータ、つまり、最大セラミック化温度 T_{max} ()、処理時間 (DLZ) (分)、最大セラミック化温度 t における滞留時間 $t @ T_{\text{max}}$ (分)、および T_{max} までの加熱速度 (ケルビン/分) が示されている。パラメータである処理時間、滞留時間、および加熱速度はそれぞれ最初に「実際」の値として示されている。具体的に言えば、これは、それぞれの例のセラミック化を実施した仕方を意味する。本発明によるそれぞれの実施例の特定の組成および特定の最大

50

セラミック化温度について、セラミック化が功を奏するこれら3つのパラメータの「好ましい範囲」を、それらの後に示す。以下に挙げてあるものは、上述の方法にしたがって測定した製品パラメータであり、以下の順序になっている：HQS相の相含有量(%)；KSS相の相含有量(%)；HQSの平均結晶子サイズ(nm)、KSSの平均結晶子サイズ(nm)（相含有量ならびに結晶子サイズはそれぞれガラスセラミックの核(バルク)に関連して示してあり、粉末試料で測定したものである)；主観的な視覚の透過特性(着色、非着色)；470nmの波長での測定透過率(厚さ4mmのガラスセラミックに標準化されている)(%)；可視スペクトル範囲での測定積分球透過率 τ_{vis} (厚さ4mmのガラスセラミックに標準化されている)(%)；470nmの波長での最大散乱比率(「曇り度」)(厚さ4mmのガラスセラミックに標準化されている)；20から700の間の熱膨張係数 $\alpha_{20/700}$ (1/K)；耐熱温度差(TUF)()；および衝撃強度(ボール落下試験で測定し、平均値および5%フラクタイルで示したものの(それぞれcm単位)、およびCIL法で測定しNで示したものの)。

10

【0095】

すべての例示的实施形態は、本発明の観点から言えばKSSを形成する。つまりそれは、核のKSS相比率が大きいということである。このことは、比較例B2およびB3にも当てはまる。他の比較例では、少しもKSSを形成しないか、またはわずかな程度しか形成しない。それに対して、実施例B2およびB3では、結晶が余りに大きくなることを示すが、これは、最大セラミック化温度と滞留時間とに起因する。この結果、こうしたガラスセラミックは、十分には透明ではなく、むしろ半透明である。実施例B1は、KSSの形成が少しだけであるため、強度増強効果が生じないことを示している。そのためこの実施例は、表示能力が不十分である。

20

【表 2 - 1】

表 2

| 実施例 | | A (例示の実施形態) | | | |
|--------------------------------|---|-------------|--------|--------|--------|
| | | A0 | A1 | A2 | A3 |
| 組成 | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | % | 20.780 | 20.780 | 20.780 | 20.500 |
| As ₂ O ₃ | % | | | | |
| BaO | % | 2.260 | 2.260 | 2.260 | 2.380 |
| CaO | % | 0.430 | 0.430 | 0.430 | 0.360 |
| CeO ₂ | % | | | | |
| Cr ₂ O ₃ | % | | | | 0.030 |
| F | % | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | % | 0.094 | 0.094 | 0.094 | 0.088 |
| K ₂ O | % | 0.260 | 0.260 | 0.260 | 0.220 |
| Li ₂ O | % | 3.900 | 3.900 | 3.900 | 3.830 |
| MgO | % | 0.310 | 0.310 | 0.310 | 0.200 |
| MnO ₂ | % | | | | |
| Na ₂ O | % | 0.620 | 0.620 | 0.620 | 0.500 |
| Nd ₂ O ₃ | % | | | | |
| NiO | % | | | | |
| P ₂ O ₅ | % | 0.092 | 0.092 | 0.092 | 0.093 |
| Sb ₂ O ₃ | % | 0.018 | 0.018 | 0.018 | |
| SiO ₂ | % | 64.840 | 64.840 | 64.840 | 65.500 |
| SnO ₂ | % | 0.260 | 0.260 | 0.260 | 0.290 |
| SrO | % | 0.017 | 0.017 | 0.017 | |
| TiO ₂ | % | 3.120 | 3.120 | 3.120 | 3.030 |
| V ₂ O ₅ | % | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.016 |
| ZnO | % | 1.490 | 1.490 | 1.490 | 1.500 |
| ZrO ₂ | % | 1.410 | 1.410 | 1.410 | 1.380 |
| TOTAL | | 99.926 | 99.926 | 99.926 | 99.917 |

10

20

30

【表 2 - 2】

表 2 (続き)

| 実施例 | | A (例示の実施形態) | | | |
|--------------------------------|---|-------------|--------|--------|--------|
| | | A4 | A5 | A6 | A7 |
| 組成 | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | % | 21.000 | 18.000 | 21.500 | 21.400 |
| As ₂ O ₃ | % | 0.240 | 1.440 | 0.720 | 0.970 |
| BaO | % | 0.850 | 1.860 | 1.740 | 2.100 |
| CaO | % | 0.480 | | 0.440 | |
| CeO ₂ | % | 1.200 | | | |
| Cr ₂ O ₃ | % | | | | |
| F | % | | 0.200 | | 0.080 |
| Fe ₂ O ₃ | % | 0.170 | 0.057 | 0.130 | 0.064 |
| K ₂ O | % | 0.150 | 0.190 | 0.220 | 0.480 |
| Li ₂ O | % | 3.860 | 3.140 | 4.030 | 3.830 |
| MgO | % | 0.570 | 0.980 | 0.470 | 0.600 |
| MnO ₂ | % | | | | |
| Na ₂ O | % | 0.450 | 0.370 | 0.640 | 0.440 |
| Nd ₂ O ₃ | % | | | | |
| NiO | % | | | | |
| P ₂ O ₅ | % | 1.060 | 0.082 | 0.910 | 1.188 |
| Sb ₂ O ₃ | % | | 0.440 | | |
| SiO ₂ | % | 63.800 | 67.500 | 63.100 | 63.200 |
| SnO ₂ | % | 0.210 | | | |
| SrO | % | | | | |
| TiO ₂ | % | 2.960 | 2.460 | 3.020 | 2.920 |
| V ₂ O ₅ | % | 0.130 | 0.240 | 0.170 | 0.110 |
| ZnO | % | 1.180 | 1.330 | 1.330 | 1.330 |
| ZrO ₂ | % | 1.600 | 1.630 | 1.480 | 1.190 |
| TOTAL | | 99.910 | 99.919 | 99.900 | 99.902 |

10

20

30

【表 2 - 3】

表 2 (続き)

| 実施例 | | B (比較例) | | | |
|--------------------------------|---|---------|---------------|---------------|--------|
| | | B1 | B2 (712-8) | B3 (712-6) | B4 |
| 組成 | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | % | 20.780 | 20.780 | 20.780 | 22.000 |
| As ₂ O ₃ | % | | | | |
| BaO | % | 2.260 | 2.260 | 2.260 | 1.180 |
| CaO | % | 0.430 | 0.430 | 0.430 | 0.035 |
| CeO ₂ | % | | | | |
| Cr ₂ O ₃ | % | | | | |
| F | % | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | % | 0.094 | 0.094 | 0.094 | 0.014 |
| K ₂ O | % | 0.260 | 0.260 | 0.260 | 0.300 |
| Li ₂ O | % | 3.900 | 3.900 | 3.900 | 3.780 |
| MgO | % | 0.310 | 0.310 | 0.310 | 0.720 |
| MnO ₂ | % | | | | |
| Na ₂ O | % | 0.620 | 0.620 | 0.620 | 0.380 |
| Nd ₂ O ₃ | % | | | | |
| NiO | % | | | | |
| P ₂ O ₅ | % | 0.092 | 0.092 | 0.092 | 1.470 |
| Sb ₂ O ₃ | % | 0.018 | 0.018 | 0.018 | |
| SiO ₂ | % | 64.840 | 64.840 | 64.840 | 65.500 |
| SnO ₂ | % | 0.260 | 0.260 | 0.260 | 0.300 |
| SrO | % | 0.017 | 0.017 | 0.017 | |
| TiO ₂ | % | 3.120 | 3.120 | 3.120 | 2.090 |
| V ₂ O ₅ | % | 0.025 | 0.025 | 0.025 | |
| ZnO | % | 1.490 | 1.490 | 1.490 | |
| ZrO ₂ | % | 1.410 | 1.410 | 1.410 | 2.230 |
| TOTAL | | 99.926 | 99.926 | 99.926 | 99.999 |

10

20

30

【表 2 - 4】

表 2 (続き)

| 実施例 | | A (例示的实施形態) | | | |
|------------------------|-----|-------------|-------------|-------------|-------|
| | | A0 | A1 | A2 | A3 |
| セラミック化のパラメータ | | | | | |
| Tmax. | °C | 930 | 965 | 965 | 930 |
| DLZ (実際) | 分 | 139.4 | 45.4 | 45.4 | 139.4 |
| t@Tmax. (実際) | 分 | 18 | 6 | 4 | 18 |
| Tmax. までの加熱速度 (実際) | K/分 | 25 | 30 | 18 | 25 |
| DLZ (好ましい範囲) | 分 | < 150 | < 50 | < 50 | < 150 |
| t@Tmax. (好ましい範囲) | 分 | < 25 | < 10 | < 8 | < 25 |
| Tmax. までの加熱速度 (好ましい範囲) | K/分 | > 15 | > 3 | > 10 | > 15 |
| 体積中の構造/バルク | | | | | |
| HQS Sの相含有量 | % | 15 | - | 12 | 21 |
| KSSの相含有量 | % | 57 | 78 | 57 | 53 |
| HQS Sの結晶子サイズ | nm | 測定せず | | 測定せず | 測定せず |
| KSSの結晶子サイズ | nm | 128 | | 128 | 128 |
| 透過率 (厚さ 4 mm に対して) | | | | | |
| @ 470 nm | % | 0.360% | 0.450% | 0.370% | |
| @ 400-500 nm | % | | | | |
| τ_{vis} | | 1.200% | 1.500% | 1.300% | |
| 雲り度 | | | | | |
| @ 470 nm | | | 9% | 13% | |
| α_{20-700} | | 0.18 | 1.08 | 0.68 | |
| TUF | | | | | |
| | °C | | > 800°C | > 800°C | |
| 衝撃強度 | | | | | |
| 平均値 | cm | 48.3 ± 3.8 | 46.2 ± 5.6 | 36.0 ± 3.8 | |
| 5%フラクタイル | cm | 42 | 37 | 30 | |
| 10%周囲湿度でのCIL | | | | | |
| | N | > 1.00 | 0.98 ± 0.06 | 0.84 ± 0.07 | |
| 1%周囲湿度でのCIL | | | | | |
| | N | 1.75 | 1.20 | 1.03 | 1.26 |

10

20

30

40

【表 2 - 5】

表 2 (続き)

| 実施例 | | A (例示的实施形態) | | | |
|------------------------|-----|-------------|-------|-------|-------|
| | | A4 | A5 | A6 | A7 |
| セラミック化のパラメータ | | | | | |
| Tmax. | °C | 930 | 930 | 930 | 930 |
| DLZ (実際) | 分 | 139.4 | 139.4 | 139.4 | 139.4 |
| t@Tmax. (実際) | 分 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| Tmax. までの加熱速度 (実際) | K/分 | 25 | 25 | 25 | 25 |
| DLZ (好ましい範囲) | 分 | < 150 | < 150 | < 150 | < 150 |
| t@Tmax. (好ましい範囲) | 分 | < 25 | < 25 | < 25 | < 25 |
| Tmax. までの加熱速度 (好ましい範囲) | K/分 | > 15 | > 15 | > 15 | > 15 |
| 体積中の構造/バルク | | | | | |
| HQSSの相含有量 | % | - | 23 | - | - |
| KSSの相含有量 | % | 79 | 51 | 77 | 74 |
| HQSSの結晶子サイズ | nm | - | 測定せず | - | - |
| KSSの結晶子サイズ | nm | 130 | 測定せず | 130 | 132 |
| 透過率 (厚さ 4 mm に対して) | | | | | |
| @ 470 nm | % | | | | |
| @ 400-500 nm | % | | | | |
| τ_{vis} | | | | | |
| 曇り度 | | | | | |
| @ 470 nm | | | | | |
| α_{20-700} | | | | | |
| TUF | °C | | | | |
| 衝撃強度 | | | | | |
| 平均値 | cm | | | | |
| 5%フラクタイル | cm | | | | |
| 10%周囲湿度でのCIL | N | | | | |
| 1%周囲湿度でのCIL | N | 1.81 | 2.08 | 2.13 | 2.76 |

10

20

30

40

【表 2 - 6】

表 2 (続き)

| 実施例 | | B (比較例) | | | |
|---------------------------|-----|-------------|---------------|---------------|------------|
| | | B1 | B2 (712-8) | B3 (712-6) | B4 |
| セラミック化のパラメータ | | | | | |
| Tmax. | °C | 930 | 1120 | 1000 | 930 |
| DLZ (実際) | 分 | 45.4 | 120.0 | 120.0 | 139.4 |
| t@Tmax. (実際) | 分 | 4 | 1 | 1 | 18 |
| Tmax. までの加熱速度 (実際) | K/分 | 15 | 40 | 40 | 25 |
| DLZ (好ましい範囲) | 分 | | | | |
| t@Tmax. (好ましい範囲) | 分 | | | | |
| Tmax. までの加熱速度 (好ましい範囲) | K/分 | | | | |
| 体積中の構造/バルク | | | | | |
| HQSSの相含有量 | % | 69 | - | - | 57 |
| KSSの相含有量 | % | 3 | 82 | 81 | 7 |
| HQSSの結晶子サイズ | nm | 51 | - | - | |
| KSSの結晶子サイズ | nm | 測定せず | 164 | 138 | |
| 透過率 (厚さ 4 mm に対して) | | | | | |
| @ 470 nm | % | 0.440% | 0.000% | 0.000% | |
| @ 400-500 nm | % | | | | |
| τ_{vis} | | 1.500% | 0.000% | | |
| 雲り度 | | | | | |
| @ 470 nm | | 4% | | 27% | |
| α_{20-700} | | 0.11 | 1.29 | 1.29 | |
| TUF | °C | > 800°C | 550°C | 500°C | |
| 衝撃強度 | | | | | |
| 平均値 | cm | 19.0 ± 2.7 | 29.0 ± 6.0 | 29.0 ± 6.0 | 21.2 ± 7.0 |
| 5%フラクタイル | cm | 15 | 18 | 18 | 10 |
| 10%周囲湿度でのCIL | N | 0.69 ± 0.05 | | | |
| 1%周囲湿度でのCIL | N | 0.84 | | | |

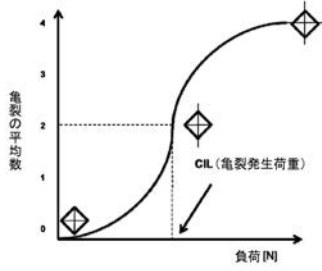
10

20

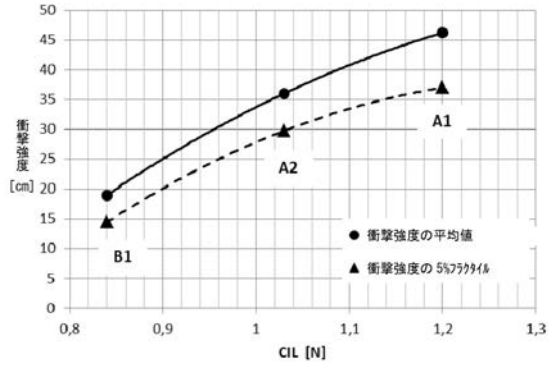
30

40

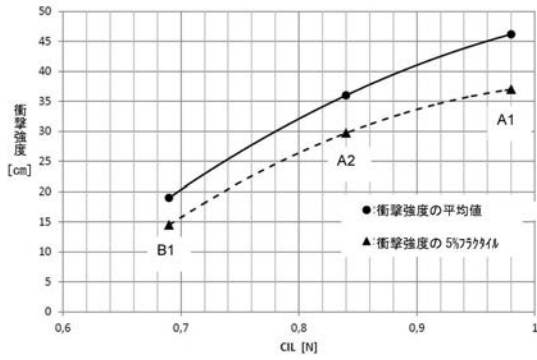
【図 1】



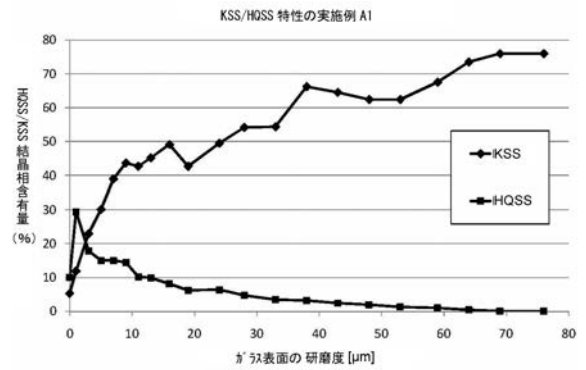
【図 2 b】



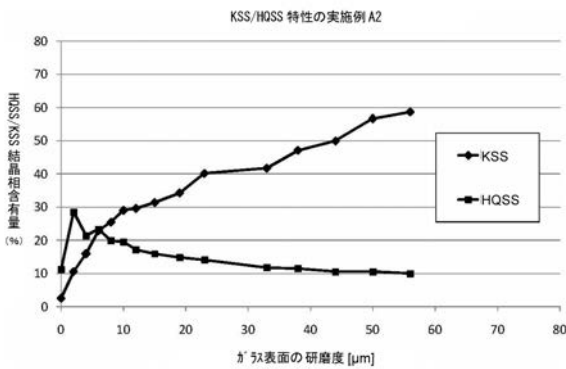
【図 2 a】



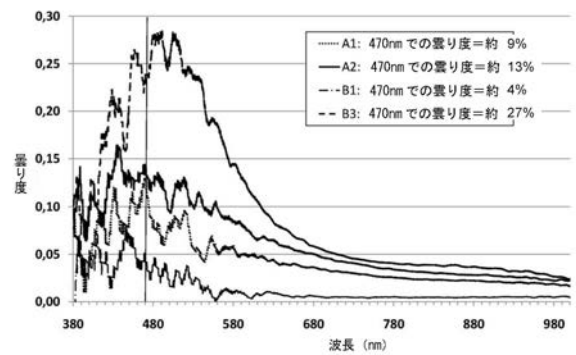
【図 3】



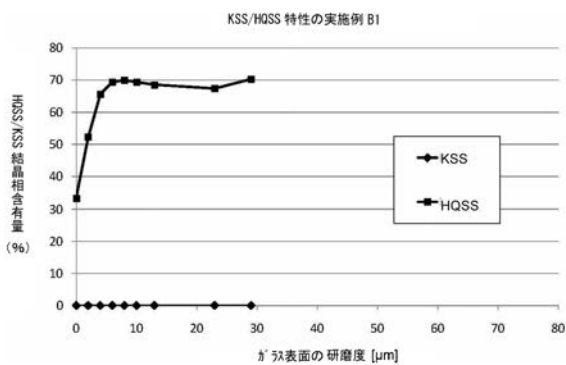
【図 4】



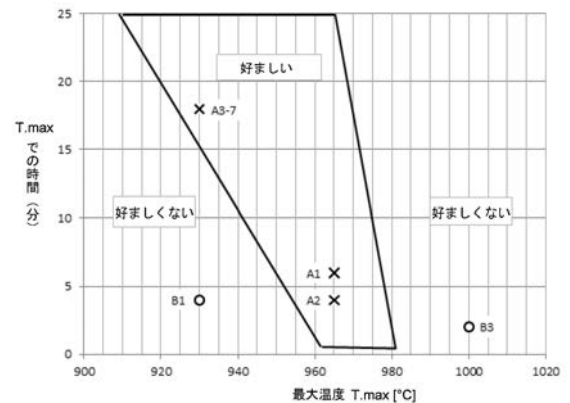
【図 6】



【図 5】



【図 7】



 フロントページの続き

- (72)発明者 オリヴァー ホーホライン
ドイツ連邦共和国 マインツ アム フルートグラーベン 7
- (72)発明者 エーフェリン ヴァイス
ドイツ連邦共和国 マインツ ヴァイトマンシュトラッセ 14
- (72)発明者 ローラント ドゥーデク
ドイツ連邦共和国 バート・クロイツナハ クレーテンプファーラー ヴェーク 20
- (72)発明者 ウーヴェ マーテンス
ドイツ連邦共和国 マインツ - カステル アントン - ツェー - シュトラッセ 19エル

Fターム(参考) 4G015 EA02

4G062 AA11 BB01 BB06 CC09 DA06 DB04 DC01 DC02 DC03 DD01
DD02 DD03 DE01 DE02 DE03 DF01 EA03 EB01 EB02 EB03
EC01 EC02 EC03 ED01 ED02 ED03 EE01 EE02 EE03 EF01
EG01 EG02 EG03 FA01 FB03 FC02 FC03 FD01 FE01 FE02
FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GB01 GC01 GD01
GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH08 HH09 HH10 HH12 HH13
HH15 HH17 JJ01 JJ03 JJ04 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03
KK05 KK07 KK10 NN05 NN29 NN33 NN34 QQ02

【外国語明細書】

Glass Ceramic Substrate Made of a Transparent, Colored LAS Glass Ceramic and Method for Producing It

Description

The invention relates to a glass ceramic substrate made of a transparent, colored LAS glass ceramic and having a gradient layer and an underlying core. Keatite mixed crystals or solid solution (KSS) is present in the core as predominant crystal phase and high-quartz mixed crystals or solid solution (HQSS) is present in the gradient layer as predominant crystal phase. The invention further relates to a method for producing the glass ceramic substrate and the use thereof.

The production of generic LAS glass ceramics occurs in a plurality of stages. In large-scale industrial production thereof, as is known, the crystallizable starting glass of the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ is first of all fused from a mixture of shards and powdered bulk raw materials at temperatures of usually between 1500°C and 1650°C . Typically, refining agents such as arsenic oxide, antimony oxide, and/or tin oxide are employed as refining agents in the melt. The use of SnO_2 in conjunction with high-temperature refining above 1700°C is described, by way of example, in DE 199 39 787 C2.

After fusion and refining, the glass usually undergoes hot forming by rolling or floating in order to produce plates. On the one hand, a low melting temperature and a low processing temperature PT are desired and, on the other hand, the glass may not exhibit any devitrification during forming, in order to achieve an economical production. This means that no interfering crystals, which may be detrimental to the strength and aesthetic appearance of the starting glasses and the glass ceramics produced from them may form. Because the forming takes

place in the vicinity of the processing temperature P_T (viscosity 10^4 dPas) of the glass, it must be ensured that the upper devitrification temperature of the melt lies in the vicinity of and favorably below the processing temperature, in order to prevent the formation of interfering crystals.

Afterwards, the starting glass is transformed in a known way by controlled crystallization into the glass ceramic article. This ceramization usually occurs in a two-stage process, in which, first of all, nuclei are created by nucleation at a temperature of between 680°C and 800°C , usually from $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ solid solutions. SnO_2 can also participate in the nucleation. When the temperature is subsequently increased, the high-quartz solid solutions grow first of all on these nuclei. High crystal growth rates, such as those desired for an economical, rapid ceramization, are achieved for most compositions, depending on the type of structure, in the temperature range from 850°C to 1200°C . At this maximum production temperature, the internal structure of the glass ceramic is homogenized and the optical, physical, and chemical properties of the glass ceramic are established. High-quartz solid solution is also referred to in the literature by the synonym "beta quartz" or "beta eucryptite."

It is also known that the high-quartz solid solutions in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system can undergo transformation into a keatite solid solution by a further ceramization process. Keatite solid solution is also referred to as "beta spodumene." The transformation into keatite solid solutions occurs for most compositions at temperatures up to 1200°C by a reconstructive, irreversible phase transformation. As is known, the crystallites grow markedly during this phase transformation and, as a result of this, they form scattering centers, which lead to a translucence or opacity of the glass ceramics. Moreover, the transition from high-quartz solid solutions to keatite solid solutions is accompanied by an increase in the coefficient of thermal expansion of the glass ceramic.

"Transparent" in terms of this specification is understood to refer to glass ceramics that, in distinction to "translucent" or "opaque" glass ceramics, have only negligible proportions of scattered light in the visible wavelength range. Thus, transparency also refers to the "clearness" of the glass ceramic in contrast to the haze thereof. Under this aspect, transmission losses are ascribed to refraction at the crystals, phase boundaries, or inclusions and are therefore wavelength-dependent volume effects. Whereas a "translucent" LAS glass ceramic is understood to refer to one with a scattered-light proportion ("haze") of greater than 20% at a wavelength of 470 nm, measured in accordance with International Standard ISO 14782: 1999(E), standardized to a glass ceramic with a thickness of 4 mm, a "transparent" LAS glass ceramic is understood to refer to one with a scattered-light proportion of no more than 20%.

The LAS glass ceramic is referred to as "colored" in terms of this specification when, owing to one or a plurality of coloring metal oxides or colloids in its composition, it exhibits transmission losses in the visible wavelength range due to absorption. Here, too, wavelength-dependent volume effects are thus involved. In particular, the coloring can be so dark that non-luminous objects are not perceptible through the LAS glass ceramic with the naked eye, but, by contrast, luminous objects are visible. Accordingly, a colored glass ceramic can be referred to as being nontransparent and, according to the above definition, at the same time as being "transparent."

A typical application for the generic glass ceramic is, for example, cooktops, the requirements of which in practical use are very specific in terms of transmission properties and are even at times opposed to one another. For example, in order to block any interfering view of the technical components beneath the glass ceramic cooktop and to prevent the blinding effect of radiant heating elements, in particular bright halogen heating elements, glass ceramic cooktops are limited in terms of their integral transmission. On the other hand, during operation, even

at low power, the radiant heating elements should be well visible. A certain light transmission is also required for display capability when, for example, light-emitting diodes are installed beneath the cooking plate. In order to satisfy these requirements, glass ceramic cooktops are usually adjusted to values of the integral transmission τ_{vis} of 0.5% to 5%. This is achieved by additions of coloring elements. When viewed from above, glass ceramic cooktops are then black in appearance, regardless of the coloring element used, on account of the low light transmission, but usually red, reddish violet, or brownish orange, depending on the coloring elements used, when viewed through the cooktop.

An earlier type of glass ceramic cooktops, known under the names Ceran Color®, manufactured by SCHOTT AG, possessed a good colored display capability. Ceran Color® is colored by additives of NiO, CoO, Fe₂O₃, and MnO and refined by Sb₂O₃. Through this combination of coloring oxides, an integral light transmission of typically 1.2% is adjusted for cooktops with a conventional thickness of 4 mm. The transmission in the range from 380 nm to 500 nm is 0.1 – 2.8%, depending on the wavelength. For a conventional wavelength of 630 nm in the case of red light-emitting diodes, the transmission is about 6%. A drawback of this earlier type of glass ceramic cooktops is that the coloring oxides used also absorb very strongly in the infrared. The IR transmission at 1600 nm is less than 20%. As a result, the rate of heating during cooking is reduced. The transmission curve of Ceran Color® is depicted in the book "Low Thermal Expansion Glass Ceramics," editor Hans Bach, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1995, on page 66 (ISBN 3-540-58598-2). The composition is listed in the book "Glass-Ceramic Technology," Wolfram Höland and George Beall, The American Ceramic Society 2002, in Table 2-7.

In more recent, enhanced glass ceramic cooktops, V₂O₅ is generally used for coloring, because it possesses the special property of absorption in the range of visible light and allows a high transmission in the range of infrared radiation. The

coloring by V_2O_5 is a complex process. As has been shown in earlier investigations (DE 199 39 787 C2), the conversion of vanadium oxide to the coloring state requires a redox process to occur. In the crystallizable starting glass, the V_2O_5 is still a relatively weak colorant and results in a slightly greenish hue. During ceramization, the redox process occurs, the vanadium is reduced, and the redox partner is oxidized. The refining agent serves as the primary redox partner. This was shown by Mössbauer investigations on Sb-refined compositions as well as on Sn-refined compositions. During ceramization, a portion of the Sb^{3+} or Sn^{2+} in the starting glass is converted into the higher oxidation state Sb^{5+} or Sn^{4+} , respectively. It may be assumed that the vanadium is incorporated into the single crystal in the reduced oxidation state as V^{4+} or V^{3+} and colors intensively therein owing to electron charge-transfer reactions. As a further redox partner, TiO_2 can also enhance the coloring by vanadium oxide. Besides the nature and amount of the redox partner in the starting glass, the redox state that is adjusted in the glass in the case of the melt also has an influence. A low oxygen partial pressure pO_2 – for example, in a melt adjusted by high melting temperatures to be reducing – enhances the coloring effect of the vanadium oxide.

Both the LAS glass ceramics having KSS as well as those having HQSS as predominant crystal phase have long been known from various fields of application. For example, the majority of commercially available cooktops composed of LAS glass ceramic have HQSS as predominant crystal phase. The crystal phase proportion of these glass ceramics generally lies between 55 and 80 vol %. The mean crystallite sizes of the HQSS lie on average below 50 nm. These glass ceramics are therefore transparent and can be colored by color-imparting components such as those described above.

More seldom, cooktops composed of LAS glass ceramics having KSS as main crystal phase are employed. Such glass ceramics are not transparent, in

particular in the wavelength range between 380 nm and 500 nm, but rather are translucent to opaque. Especially at high temperatures, at which the phase transformation for an economic industrial process takes place sufficiently rapidly, crystallites in the order of magnitude of > 135 nm are formed, which lead to the strong light scattering described in the material. The phase content of the crystalline species of the translucent or opaque glass ceramic having KSS as main crystal phase lies between 70 and 95 vol %.

In concrete terms, for example, a translucent LAS glass ceramic with KSS as predominant crystal phase as well as a method for the production thereof is known from the specification US 4,218,512 A. Starting from a non-ceramized precursor glass, the method described therein comprises the steps of heating the glass product to a first temperature of greater than 700°C , at which a transformation into a glass ceramic with HQSS as predominant crystal phase is induced. Afterwards, the temperature is raised to a second value of greater than 860°C , at which the high-quartz solid solutions are transformed into keatite solid solutions, with the heating time and residence time in this phase amounting to several hours. This processing procedure has economic drawbacks, because the total processing time is > 10 hours. For the cited exemplary embodiment, 20 hours were given in fact. It is also known from this specification that, in this way, it is possible to keep a layer of about $40\ \mu\text{m}$ in thickness on the surface, in which the HQSS continues to be present as predominant crystal phase. It is further known from this specification that high-quartz solid solutions have a smaller coefficient of thermal expansion than keatite solid solutions.

Another translucent glass ceramic having KSS as predominant crystal phase is known from the specification EP 1 170 264 A1. According to this specification, the ceramization took place initially at a crystallization temperature of 750°C to 900°C for creation of the HQSS phase and, after a further temperature increase in a range of 900°C to 1200°C for transformation of the latter into a KSS phase.

This specification, too, indicates that high-quartz solid solutions form on the surface as dominant crystal phase. In this case, special attention is paid to the absence of any transformation into a deep-quartz structure at the surface, so as to prevent stresses that are too high in the surface, which might in some cases result in a tendency toward crack formation in the surface and thus could lead to weakening of the material.

Another specification, which deals with the generic type of translucent glass ceramic having KSS as main phase, is DE 10 2004 024 583 A1, in which the ceramization of the glass ceramic also occurs in two steps. First of all, the crystallization of high-quartz solid solutions is carried out at a temperature of 840°C and, subsequently, at a maximum temperature of between 1070°C and 1094°C, a transformation into keatite solid solutions is completed. The impact strength of the glass ceramic product produced in this way is determined by a ball drop test on a glass ceramic sheet that is 4 mm in thickness by means of a steel ball with a weight of 200 g, which is allowed to drop onto a 100 x 100 mm² cutout section of a test piece. Fracture drop heights of between 25 and 29 cm were determined in this way.

Translucent or opaque glass ceramics having KSS as predominant crystal phase are also known from Patent Application US 2007/0213192 A1, which proposes a ceramization at a maximum temperature of 900°C to 1050°C and a residence time of at least 10 min.

It is also known from the specification US 4,211,820 that LAS glass ceramics having keatite solid solution as predominant crystal phase are suitable as colored glass ceramic for use as a cooktop. As is generally known, this specification also reveals that the formation of KSS as dominant crystal phase in the core of the glass ceramic and the presence of HQSS as dominant crystal phase in the surface thereof leads to a strengthening of the entire glass ceramic

on account of the stress distribution. Moreover, it is found that, at ceramization temperatures of a maximum of 900°C to 950°C, it is possible to observe the onset of a very weak scattering. In general, according to the specification, the growth of beta-spodumene crystals must be prevented in the region close to the surface, since this would otherwise result in translucent or even opaque products. In fact, the specification addresses an essentially transparent glass ceramic. However, the determined crystal sizes are given as being less than 1 µm or mostly less than 500 nm, which indeed indicates a translucent glass ceramic in terms of the above definition.

Yet another specification, which deals with a translucent glass ceramic having KSS as dominant crystal phase in the core and HQSS as dominant crystal phase in a gradient layer, is DE 10 2010 006 232 A1. The glass product is heated rapidly during the ceramization to a maximum temperature of 1080°C to 1300°C, held at the maximum temperature for at most 2 min, or preferably immediately cooled back to room temperature. It is possible in this way to manufacture glass ceramics with high impact strength and a high temperature difference strength and having a lightness value of $L^* > 95$.

Finally, the specification US 2014/0238971 A1 deals with a glass ceramic having keatite solid solutions as main crystal phase. In the specification, it is recognized that the glass ceramic can also contain a proportion of high-quartz solid solution. The ceramization takes place at a maximum temperature of 950°C to 1060°C over a time period of 5 to 15 min. The glass composition contains Fe_2O_3 in combination with Cr_2O_3 as coloring components, in order to obtain a brownish-gray coloration after the ceramization. In the process a lightness value L^* of between 25 and 45 is sought, that is, a translucent to opaque glass ceramic.

As in the case of the above list of exemplary specifications relating to translucent glass ceramics with KSS as main crystal phase in the core, there are also a large number of disclosures regarding glass ceramics with HQSS as predominant crystal phase in the core. By way of example, reference is made here only to the specification DE 10 2008 050 263 A1. The glass ceramic disclosed therein is transparent and colored. The ceramization takes place at a maximum temperature of 940°C for a residence time of 15 min at most.

Moreover, it is known from the specification DE 10 2007 025 893 A1 that it is also possible to produce LAS glass ceramics having keatite solid solution as predominant crystal phase that are transparent. More specifically, the specification has as its subject a glass ceramic with keatite solid solutions as predominant crystal phase in a proportion of 60 to 98 vol %, which is intended for antiballistic armor and therefore requires an especially high strength. At the same time, it is established in the specification that, through appropriate choice of the starting glass and temperature control during the ceramization, it is also possible to produce such a glass ceramic that is transparent in terms of the Andrejev-Hoppe model as well as in terms of the Rayleigh-Ganz model. Made responsible for the transparency in this case is the formation of small crystals with a mean crystal radius of < 30 nm. Furthermore, it is possible to adjust the difference in refraction value of the KSS from that of the remainder of the glass phase, in particular, by means of the component ZnO, this also being helpful in order to optimize the transparency. The glass ceramic is not colored.

Summarizing the results, it can be established that the ceramization conditions have an influence on the light scattering associated with KSS formation, on the one hand, and, on the other hand, high ceramization temperatures and longer ceramization times lead to a more intense coloring due to the vanadium oxide that is present. Both can have a negative effect on the display capability. In addition, the transmission behavior of colored glass ceramics is, under both

aspects, dependent on wavelength. Efforts to improve the operating comfort and the technical functions of appliances by use of multicolored displays of as many possible color designs as possible and/or to afford appliance manufacturers the possibility for differentiation due to the color design therefore repeatedly encounter technical difficulties. Besides a good adjustment of the absorption, also a low light scattering in the material would be important for the display capability of, for example, so-called “seven segment displays” or TFT displays. Too many scattering centers in the material lead to blurriness of the display and are therefore detrimental to this application.

Glass ceramics for cooktops must include a variety of further properties in addition to transparency and coloring. In particular, a coefficient of thermal expansion (referred to as CTE or also α) that is as small as possible is important, because, in this way, the requisite temperature difference strength (TUF) is strongly influenced. LAS glass ceramics with HQSS as main crystal phase are characterized by a very low CTE(20/700°C) of about 0 – 0.5 ppm/K; LAS glass ceramics with KSS as main crystal phase are characterized by a slightly higher CTE(20/700°C) of about 0.8 – 1.5 ppm/K.

Furthermore, the mechanical strength – first and foremost, the impact strength – of cooktops plays a large role. In order to fulfill the requirements placed on their impact strength in accordance with national and international safety standards, such as, for example, EN 60335 or UL 858 or CSA 22.2, cooktops made of LAS glass ceramics usually require material thicknesses of ≥ 3.8 mm. Fundamentally, thinner flat glasses would be desirable just on account of material savings. However, the ability to withstand impacts also decreases with the thickness. The indentation of the cooktop that arises in the case of an impact load and the tensile stresses on the underside thereof associated with it increase markedly with decreasing thickness of the cooktop. In order to fulfill nonetheless the standard requirements placed on impact strength, therefore, an increased

strength of the underside of the cooktop, which is sufficient to withstand the higher tensile stresses, is required.

Accordingly, the object of the present invention is to make available a glass ceramic, as well as a method for the production thereof, that has a material input that is as small as possible and, moreover, exhibits adequate optical transparency and coloring capability for a large number of applications.

The object is achieved by a glass ceramic substrate made of a transparent, colored LAS glass ceramic with the following composition (in wt %):

| | |
|--|-------------|
| Al ₂ O ₃ | 18 – 23 |
| Li ₂ O | 3.0 – 4.2 |
| SiO ₂ | 60 – 69 |
| ZnO | 0 – 2 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0.2 – 1.5 |
| MgO | 0 – 1.5 |
| CaO + SrO + BaO | 0 – 4 |
| B ₂ O ₃ | 0 – 2 |
| TiO ₂ | 2.3 – 4 |
| ZrO ₂ | 0.5 – 2 |
| P ₂ O ₅ | 0 – 3 |
| SnO ₂ | 0 - < 0.6 |
| Sb ₂ O ₃ | 0 – 1.5 |
| As ₂ O ₃ | 0 – 1.5 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ | 3.8 – 6 |
| V ₂ O ₅ | 0.01 – 0.06 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.03 – 0.2 |

and, if need be, further coloring oxides, in sum total up to a maximum of 1.0 wt %,

having a gradient layer close to the surface and an underlying core, wherein the LAS glass ceramic has keatite solid solution (KSS) in the core as predominant crystal phase and high-quartz solid solution (HQSS) in the gradient layer as predominant crystal phase, and wherein the KSS crystal phase proportion in any depth $\geq 20 \mu\text{m}$, preferably in any depth $\geq 15 \mu\text{m}$, and most preferably in any depth $\geq 10 \mu\text{m}$, exceeds 50% of the sum total of the HQSS and KSS crystal phase proportions.

In the following, for simplicity instead of the “glass ceramic substrate according to the invention,” a “glass ceramic according to the invention” will be mentioned, even though the material “glass ceramic” is not meant, but just the substrate produced from it.

Surprisingly, it has been found that, from an LAS glass ceramic, the crystal layer structure or profile of which is adjusted as above and was produced using the method described below, it is possible to produce a glass ceramic substrate that has a hitherto not described combination of high strength and suitable coloring capability in the visible wavelength range with, at the same time, a low scatter (haze). Because of this, the substrate according to the invention is particularly suitable for application as a cooktop, thinner than 3.8 mm, preferably with a thickness of no more than 3.2 mm, and with sufficient optical transparency for light indicators and displays.

The glass ceramic substrate according to the invention, made of a transparent, colored LAS glass ceramic with the above composition and with a gradient layer close to the surface and an underlying core, wherein the LAS glass ceramic has a keatite solid solution (KSS) in the core as predominant crystal phase and a high-quartz solid solution (HQSS) in the gradient layer as predominant crystal phase, can therefore also be defined by an impact strength, expressed by a

“CIL” value of at least 0.8 N, wherein the CIL value corresponds to a load of said at least 0.8 N with which, under an ambient humidity of 10%, a Vickers indenter is pressed into the surface of the glass ceramic, wherein, in at least 10 tests, 2 cracks arise on average starting from the edges of an indent created in this way.

It is known to the person skilled in the art that the ambient humidity has an influence on the CIL value due to the physical process of stress crack corrosion. For example, this leads to the fact that the same glass-ceramic substrate measured under a lower ambient humidity has a higher CIL value than in the case of a higher ambient humidity. The glass-ceramic substrate according to the invention accordingly preferably has a CIL value of at least 0.98 N in the case of an ambient humidity of 1%.

On account of the increased specific strength, it is possible for the first time to produce a transparent, colored glass ceramic with a thickness of only 3 mm and in any case no greater than 3.2 mm with the same total load capability as that of conventional glass ceramic panels with a thickness of 4 mm. This results in a potential material savings of at least 20 % or a corresponding increase in strength for the same thickness.

Further, it is possible to dispense with a “knobbing” on the bottom side of the cooktop, which is ordinarily employed among other things for the purpose of increasing strength. The glass-ceramic substrate according to the invention is accordingly more preferably made to be smooth on both sides.

These and further advantages and properties of the glass ceramic substrate according to the invention and of the method according to the invention will be explained below on the basis of figures. Shown are:

- Figure 1 a diagram for illustrating the determination of fracture strength according to the “CIL” test;
- Figure 2a a diagram for comparing the determined fracture strength according to the CIL test under an ambient humidity of 10% and according to a ball drop test on two samples according to the invention and on a comparative sample;
- Figure 2b a diagram for comparing the determined fracture strength according to the CIL test under an ambient humidity of 1% and according to a ball drop test on two samples according to the invention and on a comparative sample;
- Figure 3 a diagram of the crystal phase proportions of HQSS and KSS as a function of the depth, measured on a first sample according to the invention, measured by means of thin-layer XRD;
- Figure 4 a diagram of the crystal phase proportions of HQSS and KSS as a function of the depth, measured on a second sample according to the invention, measured by means of thin-layer XRD;
- Figure 5 a diagram of the crystal phase proportions of HQSS and KSS as a function of the depth, measured on a comparative sample, measured by means of thin-layer XRD;
- Figure 6 a diagram of the measurement of scattered light (“haze”) on two samples of the glass ceramic according to the invention and two comparative samples; and

Figure 7 a temperature-time diagram for illustration of the ceramization parameters required for the production of the glass ceramic according to the invention.

For measurement of the fracture strength, the “crack initiation load” (“CIL”) test method, which is known as such, is employed first and foremost; see, for example, US 8,765,262 A. It provides that a sample of the glass ceramic fixed in placed in a holder, which has preferably been flushed with nitrogen, is subjected to a point load by means of a material testing device (Micro-Combi Tester of CSM) with a V-I-O3 Vickers indenter. The specified load is increased linearly within 30 seconds to a chosen maximum value and then reduced in the same time without any residence time. On account of the load, starting from the corners of the pyramidal indent of the Vicker indenter, 0 to 4 cracks can form in the glass ceramic. The chosen maximum value of the load is increased in steps until, with each indent, 4 cracks arise. At each force, at least 10 measurements are performed in order to be able to recognize variation of crack formation, which is also dependent on the existing surface (prior damage). The mean value is obtained from the number of cracks at the same force.

The sample preferably remains in the holder during the measurement until counting of the cracks is complete. The investigation is preferably carried out under nitrogen atmosphere in order to prevent as much as possible any subcritical crack growth due to the moisture of the ambient air.

What is thus determined each time in several tests is the number of cracks starting from the corners of the indent of the Vicker indenter as a function of the applied load. The determined numbers of cracks are plotted in a diagram in relation to the indent force and the load/crack curve is fitted to a Boltzmann function, as is illustrated in Figure 1. Finally, the CIL value of the load at which 2 cracks arise on average is read off this curve and output as characteristic value

for the impact strength. Three measurement points are illustrated in Figure 1 by way of example.

According to the invention, the load that is determined under an ambient humidity of 10% is at least 0.8 N, and the load that is determined under an ambient humidity of 1% is at least 0.98 N. The strength of the glass ceramic according to the invention and, in particular, the impact strength, which is important for the glass ceramic substrate of a cooktop (cf. EN 60335, UL 858, or CSA 22.2), however, can be determined in another way.

An alternative certified test method for determining the impact strength is the so-called ball drop test (see, for example, DE 10 2004 024 583 A1). The test is performed on square cutout pieces of the size 100 mm x 100 mm of a glass ceramic panel to be tested. The measurement of the impact strength is carried out based on DIN 52306. In this case, the measured sample is placed in a test frame and a steel ball weighing 200 g and having a diameter of 36 mm is allowed to drop onto the center of the sample. The drop height is increased in steps until fracture occurs. On account of the statistical character of the impact strength, this test is conducted on a series of at least 10 samples. The mean value, the standard deviation, and/or the 5% fractile of the measured value distribution are or is determined as the characteristic values for strength. The last value gives the drop height at which 5% of the tested samples are fractured.

It is known that the impact strength of a plate made of glass or glass ceramic is governed, among other things, by more or less incidental surface damage. These surface damage influences on the strength, which are difficult to control because of their incidental nature, usually lead to a high standard deviation of the measured value distribution and can thus severely falsify any comparative evaluation of the impact strength of different test lots. A possible recourse is to enlarge the statistical scope of the test, which, under these circumstances, may

entail a substantial effort. Another possibility, which has become established among circles of experts consists in subjecting the surface of the plate made of glass or glass ceramic to surface pretreatment, which is identical for all test lots, in the form of defined prior damage. In the examples described below, this prior damage consists of a single scratch, which is made in the center on the bottom side of the measured sample opposite the contact point of the ball impact on the top side. The scratch is made with a diamond point, which, in this case, is a Knoop indenter, by passing this diamond point parallel to its longer axis with a constant applied force of 0.12 N and at a constant speed of 20 mm/min over a length of at least 10 mm in a straight line over the surface of the measured sample.

The impact strength of the LAS glass ceramic that has been subjected to contact damage of this kind can be determined by means of the ball drop test in the way described above. The standard deviation of typically less than 10% is only relatively still small, so that the measurement is available for a reliable statistical evaluation, while, at the same time, allowing a reasonable scope of test lots.

The measurement results determined using the described CIL test and the described ball drop test on samples subjected to prior damage are plotted in Figures 2a and 2b in two diagrams for comparison with one another. In each case, two glass ceramics or glass ceramic substrates A1 and A2 according to the invention and one comparative ceramic B1 with HQSS as predominant crystal phase in the core were tested. Whereas the CIL measurements according to Figure 2a were conducted under an ambient humidity of 10%, the CIL measurements according to Figure 2b were taken under an ambient humidity of 1%. The ball drop tests were carried out under ordinary every day conditions at an ambient humidity of about 50% and were not varied, since the ambient humidity has no significant influence on the ball impact strength. The

results of the CIL tests are each read off the x-axis, those of the ball drop test off the y-axis. Both the mean value determined in the ball drop test, shown as round measured points and connected by a solid line, and also the 5% fractile, shown as triangular measured points and connected with a dashed line, are plotted. A significant agreement of the characteristic values determined by the two methods is found. The 5% fractile lies, as expected, at a somewhat lower value than the respectively assigned mean value of the drop height. The left measured point pair represents the comparative ceramic B1; the two right measured point pairs each represent one of the exemplary embodiments A1 and A2. In both measurement methods, the two glass ceramics with the layer structure according to the invention proved to have a markedly higher fracture strength than the comparative ceramic. Thus, for a cooktop with a thickness of 4 mm in the ball drop test for the exemplary embodiment A1 according to the invention, an impact strength of 46 ± 6 cm (mean value \pm standard deviation) and 37 cm (5% fractile) was determined. For the comparative product B1 made of a transparent, colored glass ceramic also with HQSS as predominant crystal phase in the core, by contrast, only 19 ± 3 cm (mean value \pm standard deviation) and 14 cm (5% fractile) was determined. The drop height for A2 could be increased relative to the comparative example by approximately 90% and for A1 by approximately 142% in fact. Both of the examples according to the invention markedly exceed the required CIL limit value of 0.8 N for 10% ambient humidity or of 0.98 N for 1% ambient humidity.

But not just for the comparative ceramic B1 with HQSS as predominant crystal phase in the core, but also for known translucent or opaque glass ceramics with KSS as main crystal phase, the impact strength lies in a markedly lower range after defined prior damage than for the glass ceramic according to the invention or the glass ceramic substrate. For example, a drop height of only 29 ± 6 cm was determined in the described way in the ball drop test of the above-described kind for the examples B2 and B3 mentioned below in Table 2.

The CIL limit value of 0.8 N for 10% ambient humidity or of 0.98 N for 1% ambient humidity corresponds to a mean height in the ball drop test of about 32 cm and a 5% fractile of about 26 cm. Preferably, the ball drop height determined in the ball drop test on a glass ceramic according to the invention, which has been subjected to defined prior damage as described above, is therefore at least 30 cm (mean value) and/or 25 cm (5% fractile) and most preferably at least 40 cm (mean value) and/or 35 cm (5% fractile).

Whereas the determination of the impact strength has direct relevance as the standard specification for cooktops – reference is once again made to EN 60335, UL 858, or CSA 22.2 – there is no stipulation of a standard for the bending strength as another characteristic value for characterization of the mechanical strength. Nonetheless, the determination of the bending strength is another appropriate parameter measurement, on the basis of which it is possible to demonstrate an increase in strength due to the process according to the invention. The bending strength test, which is therefore carried out additionally in some cases, is conducted as a double ring test in accordance with EN 1288 Part 5 (R45). A glass ceramic cooktop with a thickness of 4 mm in the design according to the invention achieves a characteristic bending strength of 236 MPa for a Weibull modulus of 6.0 in the bending strength test with subsequent evaluation according to the Weibull model. In comparison to the comparative ceramic with HQSS as predominant crystal phase in the core of the same thickness with a characteristic bending strength of 171 MPa for a Weibull modulus of 7.3, this is a significant increase and confirms the overall strength-enhancing effect of the layer structure according to the invention and the crystal content. The use of the Weibull model for the statistical analysis of strength measurements is generally known among circles of experts from, for example: W. Weibull, “A statistical theory of the strength of materials,” *Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar* No. 151, 1-45 (1939).

The bending strength was also determined in this way on B2 for comparison. The result is a confirmation: the Weibull analysis gave a value of 131 MPa, which in fact lies below the value for the HQSS glass ceramic.

All analysis methods thus confirm that the specific strength and, in particular, the specific impact strength, which is very relevant for application as a cooktop, turns out to be extraordinarily high for the glass ceramic of the substrate according to the invention and enables a total load capability that is comparable to that for conventional glass ceramic panels with a thickness of 4 mm, even starting at a thickness of no more than 3.0 mm.

Responsible for this is the specific crystal layer structure or the profile of the glass ceramic, the determination of which is explained below. The KSS crystal phase proportion and the HQSS crystal phase proportion are measured as a function of the depth. The crystal phase proportions are given here always in vol % and the mean crystallite sizes in nm. The crystal phase proportions are determined by means of thin-layer XRD (X-ray diffraction) on intact samples of the glass ceramics or by means of powder XRD on powders prepared from them. The reflections that are characteristic for the respective crystal phase (HQSS or KSS) were measured and the crystal phase proportion was determined from the integral areas of the reflections. These integral areas were related to those of standard samples with known phase content and the proportions of the crystal phases and of the other phases amorphous to X-rays were thereby determined. The crystallite sizes given herein were determined via the reflection broadening according to the so-called Scherrer formula in relation to a standard. According to experience, the relative errors in measurement lie at 10% with respect to the phase content and at 5% with respect to the crystallite size.

Figures 3 to 5 each show a diagram or depth profile of the crystal phase proportions of HQSS and KSS as a function of the depth, measured on a first example of a sample according to the invention, A1 (Figure 3), a second example of a sample according to the invention, A2 (Figure 4), and a comparative example of a ceramic B1 with HQSS as predominant crystal phase in the core (Figure 5). The crystal phase proportions are each plotted in the y-direction in %, and the depth, starting from the surface of the glass ceramic sample, in the x-direction in μm . The glass ceramics were each measured in grazing incidence of less than 0.5° by means of X-ray diffraction. The depth information of such a measurement lies at about $2 \mu\text{m}$ according to experience. Afterwards, the samples were polished in succession and measured once again by means of XRD in order to determine the corresponding phase contents in deeper layers.

The diagrams show that, for the exemplary embodiments A1 and A2, the HQSS proportion initially increases slightly in a first segment. This increase may be ascribed to the known glassy zone of the surface of the glass ceramic that is several 100 nm to maximally $1 \mu\text{m}$ thick, in which no crystallites are present. However, because the XRD measurement is integrated in each measurement step over a depth information of about $2 \mu\text{m}$, the content of HQSS within the first $2 \mu\text{m}$ enters into the measured value at the surface, which, accordingly, is not determined with 0% in the scope of measurement error. The proportion of the HQSS phase then decreases each time successively in the direction of the core. In opposition to this, the proportion of the KSS in the direction of the core increases each time. In the case of A1, the proportion of the KSS at about $76 \mu\text{m}$ corresponds to the proportion of the "bulk value" of approximately 75%, which is determined in a depth of $2000 \mu\text{m}$. The HQSS at $76 \mu\text{m}$ has, at the same time, dropped to the bulk value of 0% at a depth of $2000 \mu\text{m}$. In the case of the exemplary embodiment A2, the proportion of HQSS drops only to 10%, and the bulk value in a depth of $2000 \mu\text{m}$ is reached here at about $56 \mu\text{m}$.

Correspondingly, at this depth, the maximum value for KSS is reached at 59%. Moreover, so-called X-ray-amorphous phases lie in the layers, that is, phases that cannot be detected by means of X-ray diffraction, such phases also including, in particular, the glass phase.

Both exemplary embodiments show that the intersection point of the curves that represent the HQSS phase proportion and the KSS phase proportion lies between 0 and 10 μm and, more specifically, between 2 and 8 μm and thus, in any case, lies below 10 μm . In other words, the KSS crystal phase proportion exceeds 50% of the sum of the HQSS and KSS crystal phase proportions at the latest in a depth of 10 μm and beyond.

In the comparative example B1, by contrast, it can clearly be seen that no KSS is present in the material, and the HQSS already reaches its maximum bulk value of 70% in a depth of 2000 μm at 29 μm .

At the same time, in spite of the KSS formation in the core, the glass ceramic according to the invention is transparent and thus is also fundamentally well suited for multicolored displays, in particular, in the absence of interfering scattering centers. The transparency is determined by means of a scattered-light measurement in accordance with International Standard ISO 14782: 1999(E), standardized in each case to a glass ceramic with a thickness of 4 mm. The result of this scattered-light measurement in a wavelength range from 380 nm to 1000 nm is illustrated in a diagram in Figure 6. The measurement was carried out on the two samples A1 and A2 according to the invention and two reference samples B1 and B3. Whereas, as expected, the comparative sample B1 with HQSS as predominant crystal phase in the core of the glass ceramic exhibits a lower scattered-light proportion, referred to herein as "haze," of approximately 4% at a wavelength of 470 nm, the value for the translucent comparative sample B3 with KSS as predominant crystal phase in the core of

the glass ceramic is very high at approximately 27%. In contrast to this, the maximum scattered-light proportion of the glass ceramics A1 and A2 according to the invention at a wavelength of 470 nm is approximately 9% and approximately 13%, respectively, determined in each case on a fit to the measurement curves illustrated in Figure 6. The maximum scattered proportion in the entire wavelength range from 400 nm to 500 nm does not exceed the value of 17 %, either, and thus lies in the range of transparency.

In order to arrive at the suitability of the glass ceramic for multicolored displays, the maximum scattered-light proportion (“haze”), determined in accordance with International Standard ISO 14782: 1999(E), standardized to a glass ceramic with a thickness of 4 mm and at a wavelength of 470 nm, is therefore preferably at most 15 %, most preferably at most 12 %.

It is further preferred that the maximum scattered-light proportion (“haze”), determined in accordance with International Standard ISO 14782: 1999(E), standardized to a glass ceramic with a thickness of 4 mm, does not exceed 20 % in a wavelength range from 400 nm to 500 nm and most preferably does not exceed 17 %.

Besides the transparency, the glass ceramic must have an adequate coloring as well, taking into consideration a good display capability; that is, it must bring about transmission losses through absorption in the visible wavelength range. The coloring should, in particular, be so dark that non-luminous objects are not perceptible with the naked eye through the LAS glass ceramic, but luminous objects are visible. A measurement parameter that represents this property is the integral transmission τ_{vis} in the visual spectral range. τ_{vis} , also referred to as Y, “brightness,” or “luminance,” is calculated from the transmission spectrum in the wavelength range 380 nm to 780 nm. To this end, the measured spectrum is

convoluted with the emission spectrum of a standard light source (D65) and with the green proportion of the so-called “tristimulus” of the CIE color system.

For the integral transmission of the glass ceramic according to the invention in the visible spectral range, standardized to a glass ceramic with a thickness of 4 mm, the following preferably holds: $\tau_{\text{vis}, 4\text{mm}} \leq 5\%$.

This parameter adjustment ensures an adequate darkening of the non-luminous components located beneath the glass ceramic.

Furthermore, the spectral transmission $\tau_{470\text{nm}, 4\text{mm}}$ of the glass ceramic according to the invention, standardized to a glass ceramic with a thickness of 4 mm, is preferably greater than 0.1 % at a wavelength of 470 nm.

Finally, the spectral transmission $\tau_{550\text{nm}, 4\text{mm}}$ of the glass ceramic according to the invention, standardized to a glass ceramic with a thickness of 4 mm, is preferably greater than 0.25 % at a wavelength of 550 nm.

The two last-mentioned parameter adjustments ensure separately an improved display capability and together an especially good color display capability. The invention thus combines for the first time properties that were until now not held to be reconcilable, such as a high strength, on the one hand, and a good display capability, owing to a low scatter and suitable transmission properties, on the other hand. It is therefore suitable to a special degree for applications with high aesthetic demand, such as cooktops or display and control panels. In the process, it makes possible an increase in the impact strength of the material as well as the manufacture of cooktops with lower material thicknesses of 3 mm, for example, which fulfill the requirements set forth in accordance with EN 60335 or UL 858 or CSA 22.2.

These properties, which are apparently in part opposed to one another, are obtained by a coordinated interplay between the composition of the glass ceramic, on the one hand, and the ceramization method, on the other hand.

The method according to the invention for the production of the glass ceramic substrate according to the invention from an LAS glass with the above composition, starting from the glass melt, provides the following steps: refinement of the glass melt, forming of the precursor glass with cooling of the melt, subjection of the precursor glass produced in this way to a nucleation step and subsequently a crystal growth step, in which the HQSS grows on the crystal nuclei, subjection of the glass ceramic intermediate product pre-crystallized to this form with high-quartz solid solution (HQSS) as predominant crystal phase to a crystal transformation step, in which the HQSS crystal phase is transformed in part into a KSS crystal phase, wherein the crystal transformation step is carried out with a maximum temperature T_{\max} and over a residence time $t(T_{\max})$ for this maximum temperature in a temperature-time region that is delimited by four straight lines, which connect the four corner points with the value pairs ($T_{\max} = 910^{\circ}\text{C}$; $t(T_{\max}) = 25$ minutes), ($T_{\max} = 960^{\circ}\text{C}$; $t(T_{\max}) = 1$ minute), ($T_{\max} = 980^{\circ}\text{C}$; $t(T_{\max}) = 1$ minute), and ($T_{\max} = 965^{\circ}\text{C}$; $t(T_{\max}) = 25$ minutes).

Starting from a precrystallized glass ceramic intermediate product with high-quartz solid solution (HQSS) as predominant crystal phase, the method according to the invention correspondingly begins with the crystal growth step. And starting from a precursor glass, the method according to the invention correspondingly begins with the nucleation step, which is followed by the crystal growth step and the crystal transformation step.

The glass ceramic composition in conjunction with the production method makes possible the creation of the above-mentioned layer structure and the crystal content as well as the transmission characteristic according to the invention and

thus the advantageous material properties. The main crystal phase of the glass ceramic is then composed of KSS that is present in the composition range $\text{Li}_{(1-2x-2y)}\text{Mg}_x\text{Zn}_y\text{AlSi}_2\text{O}_6 - \text{Li}_{(1-2x-2y)}\text{Mg}_{(x)}\text{Zn}_{(y)}\text{AlSi}_4\text{O}_{10}$ with ($0 \leq x \leq 0.5$; $0 \leq y \leq 0.5$ and $0 \leq x+y \leq 0.5$).

The ceramization program for crystal transformation according to the invention will be explained on the basis of Figure 7. The inventors found that glass ceramics with the mentioned composition combine the desired properties only when they are ceramized under conditions that lie within the trapezoidal temperature-time region illustrated in Figure 7, which is delimited by four straight lines that lie between the four corner points with the value pairs given in the following Table 1 (maximum ceramization temperature T_{\max} ; residence time $t(T_{\max})$). Preferred values are also given in Table 1.

Table 1

| | T_{\max} [°C] | $t(T_{\max})$ [min] |
|----------------|------------------------|----------------------|
| Corner point 1 | 910, preferably 920 | 25, preferably 20 |
| Corner point 2 | 960 | 1, preferably 2 |
| Corner point 3 | 980 | 1, preferably 2 |
| Corner point 4 | 965 | 25, preferably 20 |

By way of example, in the diagram according to Figure 7, in which the residence time $t(T_{\max})$ is plotted versus the maximum ceramization temperature T_{\max} , the ceramics A1 to A7 according to the invention and the comparative examples B1 and B3 lying outside of the invention are entered. The temperature-time region of the ceramization parameters according to the invention is enclosed in a trapezoidal area, the corners of which have the coordinates from Table 1.

Preferably, the method according to the invention is enhanced in that the precursor glass or the glass ceramic intermediate product is heated over a time period of at most 60 minutes, preferably at most 45 minutes, and most preferably at most 30 minutes from room temperature to the maximum temperature T_{\max} .

The advantage of this enhancement is that the ceramization conditions of the residence time $t(T_{\max})$ and the maximum ceramization temperature T_{\max} , which are relevant to the product properties and at which the ceramization processes and, above all, the phase transformation proceed in an especially controlled manner, are reached rapidly and the ceramization does not proceed already during the heating and thus in a less controlled manner.

A ceramization method that is markedly more economic, because it is more rapid, was developed for the production of a transparent, high-strength glass ceramic containing KSS. This ensues, for example, from the comparison with the method described in US 20140238971 A. Whereas the method according to the invention, including the time period for cooling to a temperature of 780°C, requires overall less than 60 min and preferably less than 50 min, ceramization methods that have been described in the prior art take at least 80 minutes to reach a comparable temperature in the region of the so-called cooling curve, that is, in the phase after the maximum temperature.

Owing to the short residence time at T_{\max} , it is then guaranteed that the KSS is formed in a size distribution, in a mean overall size, and with a phase proportion that make possible the high strength together with a low light scattering and thus a transmission according to the invention. This is all the more surprising in that these ceramization conditions according to the invention could also be

combined with a more economical and more rapid method than is described in the prior art.

It also appears that SnO₂ engages crucially as nucleating agent in the crystal formation process and crystal growth process. Thus, it was observed that the transformation from an Sn-containing, uncolored, transparent glass body to an opaque glass ceramic is markedly retarded in comparison to an As-refined glass body. This also appears to be the case for the material and process according to the invention, for which reason it is also possible in the wavelength range of 380 nm – 500 nm to produce transparent glass ceramics that, at the same time, have a high proportion of keatite phase. This is ascribed to the retarded crystal growth and the resulting small crystallite sizes.

The production can be conducted with even more process reliability and the required product properties can be refined when the preferred parameters discussed below are maintained. The glass ceramic is preferably produced from an LAS glass that is free, apart from unavoidable traces, of arsenic and antimony and has at least 0.1 wt % SnO₂.

Fundamentally, the use of SnO₂ as an environmentally compatible reductant (in contrast to Sb₂O₃ or As₂O₃) during the refinement and as a redox partner for a coloring oxide, such as, for example, V₂O₅ and/or Fe₂O₃, for coloring of the glass ceramic is known from DE 199 39 787 C2. In particular, outstanding color effects and bubble qualities can be obtained in combination with a high-temperature refinement above 1700°C.

In regard to the coloring, it is especially preferred when, for the components Fe₂O₃ and V₂O₅ in the composition, the following condition is maintained: $1 < \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 < 8$.

Also in regard to the coloring, the ceramization conditions T_{\max} and $t(T_{\max})$ are chosen in an optimum way such that a post-darkening of the already colored glass ceramic does not occur. Together with a shorter separation time for the nucleating agent and a shorter volume crystallization, a τ_{vis} of 0.5% is not undershot, even though passage through three regions that can contribute to the coloring and scattering occurs. Finally, any scattering is prevented, because the short ceramization period more or less “freezes” the low-scattering state.

The further coloring oxides in the composition comprise at least one substance from the group composed of the elements Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Se, Mo, W, the oxides thereof, and metal oxides of rare earths. In particular, these are Cr_2O_3 , MnO_2 , MnO , CoO , Co_2O_3 , NiO , Ni_2O_3 , CuO , Cu_2O , SeO , further metal oxides of the rare earths, and molybdenum compounds. These coloring substances enable the color locations and/or transmission values to be adjusted in a more targeted manner in case of need. Preferably, the content of Cr_2O_3 should be < 100 ppm in order not to restrict too strongly the transmission particularly in the spectral range from 380 nm to 500 nm; otherwise, there would ensue a negative effect on the display capability for white and blue LEDs or color displays.

Advantageously, the ZnO content is at least 0.2 wt %. ZnO is advantageous in regard to matching of the index of refraction between crystal phase and glass phase and thus has a positive effect on the transmission properties by minimization of the scatter. Moreover, the Zn-induced gahnite formation in non-colored glass ceramics serves to improve the lightness value L^* .

The MgO content is preferably at least 0.1 wt % and most preferably at least 0.25 wt %. The upper limit of the MgO content lies at preferably 1 wt %.

Preferably, the Al_2O_3 content is 19 – 23 wt %. The Al_2O_3 content plays a crucial role in adjusting the Al/Si ratio in the KSS as well in the HQSS. In this way, it is possible, for example, to adjust the coefficient of thermal expansion of the glass

ceramic. Al_2O_3 further has a positive effect on the chemical resistance of the glass ceramic.

Furthermore, it has been found to be advantageous when the TiO_2 content is 2.5 – 4 wt %.

The ZrO_2 content is preferably 0.5 – 1.9 wt %, more preferably 0.5 – 1.8 wt %, and most preferably 0.5 – 1.7 wt %.

Within these limits for TiO_2 and ZrO_2 , the nucleation behavior is especially favorable. On the one hand, it needs to be ensured that sufficient nucleating agent (zirconium titanate) is present in order to ensure a rapid and homogeneous ceramization. On the other hand, contents of TiO_2 and, in particular, ZrO_2 that are too high lead to a devitrification or spontaneous nucleation already during forming of the precursor glasses, which also opposes a homogeneous ceramization and good transparency.

Preferably, the glass ceramic substrate has a glassy surface zone on the gradient layer with a thickness of 50 – 1000 nm, preferably 50– 800 nm, most preferably 300 – 800 nm. This layer, which is formed by diffusion processes, particularly by diffusion of Li into the bulk or core, and thus brings about a Li enrichment in the interior and a depletion in the surface zone of the crystal, is to be evaluated as being positive in effect, particularly in terms of chemical attack processes.

It has been found to be advantageous when the crystal proportion of all crystalline phases in the core is at most 90%, preferably at most 85%, most preferably at most 80%. An advantageous lower limit of at least 69 % can be given. Further crystalline secondary phases are HQSS, rutile, gahnite, and

zirconium titanate. It has also been found to be advantageous when the total keatite proportion is less than 80%.

The crystallite proportion is important for the adjustment of the properties of the glass ceramic, in particular the thermal expansion. Because KSS exhibits a higher thermal expansion than HQSS, especially the KSS proportion needs to be limited in the way mentioned.

In order that an adequate transparency of the glass ceramic substrate is ensured, the crystallites of the KSS phase in the core of the glass ceramic are preferably < 130 nm, determined as above by XRD/X-ray diffraction measurement.

The coefficient of thermal expansion $\alpha_{20/700}$ of the resulting glass ceramic is preferably less than $1.3 \times 10^{-6}/\text{K}$. As a result, it lies in the range of known translucent LAS glass ceramics with KSS as main crystal phase.

The temperature difference strength of the glass ceramic substrate according to the invention lies preferably at > 800 °C. The temperature difference strength of translucent KSS glass ceramics lies, by contrast, at typically 700°C.

The temperature difference strength (TUF) describes the resistance of a plate-shaped object made of glass or glass ceramic to local temperature gradients. In conjunction with the application as a cooktop, the test of the temperature difference strength is defined as follows: As test sample, a square cutout piece of the size 250 mm x 250 mm of the glass ceramic panel to be tested is laid horizontally on a radiant heat element, which is typical of application and has an outer diameter of 180 ± 3 mm, so as to lie tightly against it and is positioned asymmetrically in such that the four midpoints of each side of the measured sample protrude by 25 ± 2 mm, 35 ± 2 mm, 35 ± 2 mm, 45 ± 2 mm over the

outer edge of the heating element. The heating element type 200N8-D2830R of the company Ceramaspeed Ltd. with the characteristics 2300 W / 220 V is suited as a radiant heating element, for example. If the heating element is operated, a temperature gradient is created between the heated region and the cold outer edge of the measured sample. The heating process of the heating element is controlled in such a way that, after 5.0 ± 0.5 minutes, fracture occurs owing to the temperature gradient. The maximum temperature thereby reached on the surface of the measured sample lying opposite the heating element is recorded as the characteristic value of the temperature difference strength. Based on the statistical nature of the temperature difference strength, this test is conducted on a series of at least 10 samples. The mean value of the measured value distribution is taken as the temperature difference strength of the test lot.

It is known that the strength of a plate made of glass or glass ceramic with respect to mechanically or thermally created tensile stresses is governed, among other things, by more or less incidental surface damage. In conjunction with the application as a cooktop, it may be assumed that the plate made of glass or glass ceramic experiences surface damage in the course of practical use, in particular by abrasive cleaning, cookware, etc. Any statement about the temperature difference strength, insofar as this is relevant to the intended use, therefore presumes of necessity some prior damage to the measured sample that corresponds to surface damage following conventional use in practice. According to experience, this can be achieved by sanding the surface of the measured sample with SiC sandpaper of 220 grain under an applied pressure of 1.2 N/cm^2 . The person skilled in the art is familiar with the fact that the sanding is only fully effective on the occurrence of fracture when the sanding occurs particularly in those regions in which tensile stresses are created during the test, namely, in a sanding direction that is perpendicular to the respective main stress direction. This includes, in particular, a sanding of the cold edge of the

measured sample in the region of its midpoints on each side and perpendicular to the outer edges thereof.

The glass ceramic substrate of the above-described type according to the invention finds application especially preferably as a covering for heating elements, in particular as a cooktop or roast top, as whiteware, as a heating element cover, as a grill top or fireplace panel, as a support plate or oven lining in the ceramic, solar, or pharmaceutical industry or in medical technology, in particular for production processes under cleanroom conditions, as a lining for ovens in which chemical or physical coating methods are carried out or as chemically resistant laboratory fixtures, as a glass ceramic article for high-temperature or extremely low-temperature applications, as a furnace window for combustion furnaces, as a heat shield for shielding of hot surroundings, as a cover for reflectors, floodlights, projectors, beamers, photocopiers, for applications involving thermomechanical loads, such as, for example, in night vision devices, or as wafer substrates, as translucent articles with UV protection, as material for housing components, for example, of electronic devices, and/or as glass cover screens for IT, such as cell phones, laptops, scanner glass plates, etc., or as facade plates, fire-resistant glazing, or as components for ballistic protection.

According to the investigations of the inventors, it may even be sufficient that only one composition component, the maximum temperature during the ceramization or the ceramization time, departs from the range stipulated by the invention for the required properties of the glass ceramic according to the invention or the glass ceramic substrate composed of it to be absent. The influence that the interacting parameters have on the result is seen from the following Table 2.

Table 2 compares 8 exemplary embodiments A0 to A7 to 4 comparative examples B1 to B4. Presented under the composition of the LAS glass ceramic are the relevant parameters of the ceramization, namely, the maximum ceramization temperature T_{\max} in °C, the processing time (DLZ) in minutes, the residence time at the maximum ceramization temperature $t@T_{\max}$ in minutes, and the heating rate to T_{\max} in Kelvin/minute. The parameters of processing time, residence time, and heating rate are each given initially as “actual” values; specifically, this means the way in which the ceramization of the respective example was carried out. The “preferred ranges” of these three parameters within which the ceramization has a successful outcome for the specific composition and the specific maximum ceramization temperature of the respective examples according to the invention follow below them. Listed underneath are the product parameters measured according to the above-described method in the following sequence: the phase content of the HQSS phase in %; the phase content of the KSS phase in %; the average crystallite size of the HQSS in nm, the average crystallite size of the KSS in nm (the phase contents as well as the crystallite sizes are each given in relation to the core (bulk) of the glass ceramic, measured on powdered samples); subjective optical transmission properties (colored, not colored); the measured transmission at a wavelength of 470 nm, standardized to a glass ceramic with a thickness of 4 mm, in %; the measured integral transmission τ_{vis} in the visible spectral range, standardized to a glass ceramic with a thickness of 4 mm, in %; the maximum scattered proportion (“haze”), standardized to a glass ceramic with a thickness of 4 mm, at a wavelength of 470 nm; the coefficient of thermal expansion $\alpha_{20/700^\circ\text{C}}$ between 20 and 700°C in 1/K; the temperature difference strength (TUF) in °C; and the impact strength, determined in the ball drop test and given as mean value and as 5% fractile, each in cm, as well as determined in the CIL method and given in N.

All exemplary embodiments are KSS-forming in terms of the invention, which means that they have a dominant KSS phase proportion in the core. This also applies to the comparative examples B2 and B3. The other comparative examples do not form any KSS or only form it to a slight extent. By contrast, examples B2 and B3 show that the crystals become too large, this being ascribed to the maximum ceramization temperature in conjunction with the residence time. It results from this that these glass ceramics are not sufficiently transparent, but rather are instead translucent. Example B1 shows that, owing to the slight formation of KSS, the strength-increasing effect does not occur. The example is therefore deficient in display capability.

Table 2

| Example | | A (Exemplary embodiments) | | | |
|--------------------------------|---|---------------------------|--------|--------|--------|
| | | A0 | A1 | A2 | A3 |
| Composition | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | % | 20.780 | 20.780 | 20.780 | 20.500 |
| As ₂ O ₃ | % | | | | |
| BaO | % | 2.260 | 2.260 | 2.260 | 2.380 |
| CaO | % | 0.430 | 0.430 | 0.430 | 0.360 |
| CeO ₂ | % | | | | |
| Cr ₂ O ₃ | % | | | | 0.030 |
| F | % | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | % | 0.094 | 0.094 | 0.094 | 0.088 |
| K ₂ O | % | 0.260 | 0.260 | 0.260 | 0.220 |
| Li ₂ O | % | 3.900 | 3.900 | 3.900 | 3.830 |
| MgO | % | 0.310 | 0.310 | 0.310 | 0.200 |
| MnO ₂ | % | | | | |
| Na ₂ O | % | 0.620 | 0.620 | 0.620 | 0.500 |
| Nd ₂ O ₃ | % | | | | |
| NiO | % | | | | |
| P ₂ O ₅ | % | 0.092 | 0.092 | 0.092 | 0.093 |
| Sb ₂ O ₃ | % | 0.018 | 0.018 | 0.018 | |
| SiO ₂ | % | 64.840 | 64.840 | 64.840 | 65.500 |
| SnO ₂ | % | 0.260 | 0.260 | 0.260 | 0.290 |
| SrO | % | 0.017 | 0.017 | 0.017 | |
| TiO ₂ | % | 3.120 | 3.120 | 3.120 | 3.030 |
| V ₂ O ₅ | % | 0.025 | 0.025 | 0.025 | 0.016 |
| ZnO | % | 1.490 | 1.490 | 1.490 | 1.500 |
| ZrO ₂ | % | 1.410 | 1.410 | 1.410 | 1.380 |
| TOTAL | | 99.926 | 99.926 | 99.926 | 99.917 |

Table 2 (continued)

| Example | | A (Exemplary embodiments) | | | |
|--------------------------------|---|---------------------------|--------|--------|--------|
| | | A4 | A5 | A6 | A7 |
| Composition | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | % | 21.000 | 18.000 | 21.500 | 21.400 |
| As ₂ O ₃ | % | 0.240 | 1.440 | 0.720 | 0.970 |
| BaO | % | 0.850 | 1.860 | 1.740 | 2.100 |
| CaO | % | 0.480 | | 0.440 | |
| CeO ₂ | % | 1.200 | | | |
| Cr ₂ O ₃ | % | | | | |
| F | % | | 0.200 | | 0.080 |
| Fe ₂ O ₃ | % | 0.170 | 0.057 | 0.130 | 0.064 |
| K ₂ O | % | 0.150 | 0.190 | 0.220 | 0.480 |
| Li ₂ O | % | 3.860 | 3.140 | 4.030 | 3.830 |
| MgO | % | 0.570 | 0.980 | 0.470 | 0.600 |
| MnO ₂ | % | | | | |
| Na ₂ O | % | 0.450 | 0.370 | 0.640 | 0.440 |
| Nd ₂ O ₃ | % | | | | |
| NiO | % | | | | |
| P ₂ O ₅ | % | 1.060 | 0.082 | 0.910 | 1.188 |
| Sb ₂ O ₃ | % | | 0.440 | | |
| SiO ₂ | % | 63.800 | 67.500 | 63.100 | 63.200 |
| SnO ₂ | % | 0.210 | | | |
| SrO | % | | | | |
| TiO ₂ | % | 2.960 | 2.460 | 3.020 | 2.920 |
| V ₂ O ₅ | % | 0.130 | 0.240 | 0.170 | 0.110 |
| ZnO | % | 1.180 | 1.330 | 1.330 | 1.330 |
| ZrO ₂ | % | 1.600 | 1.630 | 1.480 | 1.190 |
| TOTAL | | 99.910 | 99.919 | 99.900 | 99.902 |

Table 2 (continued)

| Example | | B (Comparative examples) | | | |
|--------------------------------|---|--------------------------|---------------|---------------|--------|
| | | B1 | B2 (712-8) | B3 (712-6) | B4 |
| Composition | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | % | 20.780 | 20.780 | 20.780 | 22.000 |
| As ₂ O ₃ | % | | | | |
| BaO | % | 2.260 | 2.260 | 2.260 | 1.180 |
| CaO | % | 0.430 | 0.430 | 0.430 | 0.035 |
| CeO ₂ | % | | | | |
| Cr ₂ O ₃ | % | | | | |
| F | % | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | % | 0.094 | 0.094 | 0.094 | 0.014 |
| K ₂ O | % | 0.260 | 0.260 | 0.260 | 0.300 |
| Li ₂ O | % | 3.900 | 3.900 | 3.900 | 3.780 |
| MgO | % | 0.310 | 0.310 | 0.310 | 0.720 |
| MnO ₂ | % | | | | |
| Na ₂ O | % | 0.620 | 0.620 | 0.620 | 0.380 |
| Nd ₂ O ₃ | % | | | | |
| NiO | % | | | | |
| P ₂ O ₅ | % | 0.092 | 0.092 | 0.092 | 1.470 |
| Sb ₂ O ₃ | % | 0.018 | 0.018 | 0.018 | |
| SiO ₂ | % | 64.840 | 64.840 | 64.840 | 65.500 |
| SnO ₂ | % | 0.260 | 0.260 | 0.260 | 0.300 |
| SrO | % | 0.017 | 0.017 | 0.017 | |
| TiO ₂ | % | 3.120 | 3.120 | 3.120 | 2.090 |
| V ₂ O ₅ | % | 0.025 | 0.025 | 0.025 | |
| ZnO | % | 1.490 | 1.490 | 1.490 | |
| ZrO ₂ | % | 1.410 | 1.410 | 1.410 | 2.230 |
| TOTAL | | 99.926 | 99.926 | 99.926 | 99.999 |

Table 2 (continued)

| Example | | A (Exemplary embodiments) | | | |
|---|-------|---------------------------|-------------|----------------|----------------|
| | | A0 | A1 | A2 | A3 |
| Parameters of the ceramization | | | | | |
| Tmax. | °C | 930 | 965 | 965 | 930 |
| DLZ (actual) | min | 139.4 | 45.4 | 45.4 | 139.4 |
| t@Tmax. (actual) | min | 18 | 6 | 4 | 18 |
| Heating rate to Tmax. (actual) | K/min | 25 | 30 | 18 | 25 |
| DLZ (preferred range) | min | < 150 | < 50 | < 50 | < 150 |
| t@Tmax. (preferred range) | min | < 25 | < 10 | < 8 | < 25 |
| Heating rate to Tmax. (preferred range) | K/min | > 15 | > 3 | > 10 | > 15 |
| Structure in the volume / bulk | | | | | |
| Phase content HQSS | % | 15 | - | 12 | 21 |
| Phase content KSS | % | 57 | 78 | 57 | 53 |
| Phase content HQSS | nm | not determined | | not determined | not determined |
| Crystallite size KSS | nm | 128 | | 128 | 128 |
| Transmission (in relation to thickness 4 mm) | | | | | |
| @ 470 nm | % | 0.360% | 0.450% | 0.370% | |
| @ 400-500 nm | % | | | | |
| τ_{vis} | | 1.200% | 1.500% | 1.300% | |
| Haze | | | | | |
| @ 470 nm | | | 9% | 13% | |
| α_{20-700} | | 0.18 | 1.08 | 0.68 | |
| TUF | | | | | |
| | °C | | > 800°C | > 800°C | |
| Impact strength | | | | | |
| Mean value | cm | 48.3 ± 3.8 | 46.2 ± 5.6 | 36.0 ± 3.8 | |
| 5%-Fractile | cm | 42 | 37 | 30 | |
| CIL at 10% ambient humidity | | | | | |
| | N | > 1.00 | 0.98 ± 0.06 | 0.84 ± 0.07 | |
| CIL at 1% ambient humidity | | | | | |
| | N | 1.75 | 1.20 | 1.03 | 1.26 |

Table 2 (continued)

| | | A (Exemplary embodiments) | | | |
|---|-------|---------------------------|----------------|-------|-------|
| Example | | A4 | A5 | A6 | A7 |
| Parameters of the ceramization | | | | | |
| Tmax. | °C | 930 | 930 | 930 | 930 |
| DLZ (actual) | min | 139.4 | 139.4 | 139.4 | 139.4 |
| t@Tmax. (actual) | min | 18 | 18 | 18 | 18 |
| Heating rate to Tmax. (actual) | K/min | 25 | 25 | 25 | 25 |
| DLZ (preferred range) | min | < 150 | < 150 | < 150 | < 150 |
| t@Tmax. (preferred range) | min | < 25 | < 25 | < 25 | < 25 |
| Heating rate to Tmax. (preferred range) | K/min | > 15 | > 15 | > 15 | > 15 |
| Structure in the volume / bulk | | | | | |
| Phase content HQSS | % | - | 23 | - | - |
| Phase content KSS | % | 79 | 51 | 77 | 74 |
| Phase content HQSS | nm | - | not determined | - | - |
| Crystallite size KSS | nm | 130 | not determined | 130 | 132 |
| Transmission (in relation to thickness 4 mm) | | | | | |
| @ 470 nm | % | | | | |
| @ 400-500 nm | % | | | | |
| τ_{vis} | | | | | |
| Haze | | | | | |
| @ 470 nm | | | | | |
| $\alpha_{2.0-700}$ | | | | | |
| TUF | °C | | | | |
| Impact strength | | | | | |
| Mean value | cm | | | | |
| 5%-Fractile | cm | | | | |
| CIL at 10% ambient humidity | | | | | |
| CIL at 1% ambient humidity | N | 1.81 | 2.08 | 2.13 | 2.76 |

Table 2 (continued)

| Example | | B (Comparative examples) | | | |
|---|-------|--------------------------|---------------|---------------|------------|
| | | B1 | B2 (712-8) | B3 (712-6) | B4 |
| Parameters of the ceramization | | | | | |
| Tmax. | °C | 930 | 1120 | 1000 | 930 |
| DLZ (actual) | min | 45.4 | 120.0 | 120.0 | 139.4 |
| t@Tmax. (actual) | min | 4 | 1 | 1 | 18 |
| Heating rate to Tmax. (actual) | K/min | 15 | 40 | 40 | 25 |
| DLZ (preferred range) | min | | | | |
| t@Tmax. (preferred range) | min | | | | |
| Heating rate to Tmax. (preferred range) | K/min | | | | |
| Structure in the volume / bulk | | | | | |
| Phase content HQSS | % | 69 | - | - | 57 |
| Phase content KSS | % | 3 | 82 | 81 | 7 |
| Phase content HQSS | nm | 51 | - | - | |
| Crystallite size KSS | nm | not determined | 164 | 138 | |
| Transmission (in relation to thickness 4 mm) | | | | | |
| @ 470 nm | % | 0.440% | 0.000% | 0.000% | |
| @ 400-500 nm | % | | | | |
| τ_{vis} | | 1.500% | 0.000% | | |
| Haze | | | | | |
| @ 470 nm | | 4% | | 27% | |
| α_{20-700} | | 0.11 | 1.29 | 1.29 | |
| TUF | °C | > 800°C | 550°C | 500°C | |
| Impact strength | | | | | |
| Mean value | cm | 19.0 ± 2.7 | 29.0 ± 6.0 | 29.0 ± 6.0 | 21.2 ± 7.0 |
| 5%-Fractile | cm | 15 | 18 | 18 | 10 |
| CIL at 10% ambient humidity | N | 0.69 ± 0.05 | | | |
| CIL at 1% ambient humidity | N | 0.84 | | | |

Patent Claims

1. A glass ceramic substrate made of a transparent, colored LAS glass ceramic with the following composition (in wt %):

| | |
|--|-------------|
| Al ₂ O ₃ | 18 – 23 |
| Li ₂ O | 3.0 – 4.2 |
| SiO ₂ | 60 – 69 |
| ZnO | 0 – 2 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0.2 – 1.5 |
| MgO | 0 – 1.5 |
| CaO + SrO + BaO | 0 – 4 |
| B ₂ O ₃ | 0 – 2 |
| TiO ₂ | 2.3 – 4 |
| ZrO ₂ | 0.5 – 2 |
| P ₂ O ₅ | 0 – 3 |
| SnO ₂ | 0 - < 0.6 |
| Sb ₂ O ₃ | 0 – 1.5 |
| As ₂ O ₃ | 0 – 1.5 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ | 3.8 – 6 |
| V ₂ O ₅ | 0.01 – 0.06 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.03 – 0.2 |

and, if need be, further coloring oxides, in sum total to a maximum of 1.0 wt %,

having a gradient layer and an underlying core,
 wherein the LAS glass ceramic has keatite solid solution (KSS) as predominant crystal phase in the core and high-quartz solid solution (HQSS) as predominant crystal phase in the gradient layer
 and

wherein the KSS crystal phase proportion in any depth $\geq 20 \mu\text{m}$ exceeds 50% of the sum of the HQSS and KSS crystal phase proportions.

2. The glass ceramic substrate according to claim 1.
further characterized by
a fracture strength of the glass ceramic, expressed in a CIL value, of at least 0.8 N in the case of an ambient humidity of 10% and/or a CIL value of at least 0.98 N in the case of an ambient humidity of 1%.
3. The glass ceramic substrate made of a transparent, colored LAS glass ceramic with the following composition (in wt %):

| | |
|--|-------------|
| Al_2O_3 | 18 – 23 |
| Li_2O | 3.0 – 4.2 |
| SiO_2 | 60 – 69 |
| ZnO | 0 – 2 |
| $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 0.2 – 1.5 |
| MgO | 0 – 1.5 |
| $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ | 0 – 4 |
| B_2O_3 | 0 – 2 |
| TiO_2 | 2.5 – 4 |
| ZrO_2 | 0.5 – 2 |
| P_2O_5 | 0 – 3 |
| SnO_2 | 0 - < 0.6 |
| Sb_2O_3 | 0 – 1.5 |
| As_2O_3 | 0 – 1.5 |
| $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ | 3.8 – 6 |
| V_2O_5 | 0.01 – 0.06 |
| Fe_2O_3 | 0.03 – 0.2 |

and, if need be, further coloring oxides, in sum total to a maximum of 1.0 wt %,

having a gradient layer and an underlying core,

wherein the LAS glass ceramic has keatite solid solution (KSS) as predominant crystal phase in the core and high-quartz solid solution (HQSS) as predominant crystal phase in the gradient layer

and

wherein the glass ceramic has a strength, expressed in a CIL value, of at least 0.8 N at an ambient humidity of 10% and/or a CIL value of at least 0.98 N at an ambient humidity of 1%.

4. The glass ceramic substrate according to one of the preceding claims, **further characterized** in that the depth profile of the HQSS and KSS crystal phase proportions and/or the strength is achieved by phase transformation of HQSS crystals to KSS crystals during ceramization with a maximum temperature T_{\max} and over a residence time $t(T_{\max})$ of this maximum temperature in a temperature-time region that is delimited by four straight lines, which connect the four corner points with the value pairs ($T_{\max} = 910^{\circ}\text{C}$; $t(T_{\max}) = 25$ minutes), ($T_{\max} = 960^{\circ}\text{C}$; $t(T_{\max}) = 1$ minute), ($T_{\max} = 980^{\circ}\text{C}$; $t(T_{\max}) = 1$ minute), and ($T_{\max} = 965^{\circ}\text{C}$; $t(T_{\max}) = 25$ minutes).
5. The glass ceramic substrate according to one of the preceding claims, **further characterized** in that the maximum scattered proportion ("haze"), standardized to a glass ceramic with a thickness of 4 mm, is at most 15 %, preferably at most 12 %, at a wavelength of 470 nm.
6. The glass ceramic substrate according to one of the preceding claims,

further characterized

in that the maximum scattered proportion, standardized to a glass ceramic with a thickness of 4 mm, does not exceed 20 %, preferably 17 %, in a wavelength range from 400 nm to 500 nm.

7. The glass ceramic substrate according to one of the preceding claims,

further characterized

in that the glass ceramic is produced from an LAS glass that is free of arsenic and antimony, apart from unavoidable traces, and contains at least 0.1 wt % SnO₂.

8. The glass ceramic substrate according to one of the preceding claims,

further characterized by

the condition $1 < \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 < 8$.

9. The glass ceramic substrate according to one of the preceding claims,

further characterized

in that the further coloring oxides comprise at least one substance from the group composed of the elements Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Se, Mo, W, the oxides thereof, and metal oxides of the rare earths.

10. The glass ceramic substrate according to one of the preceding claims,

further characterized

in that the integral visual transmission in the visible range, standardized to a glass ceramic with a thickness of 4 mm, is $\tau_{\text{vis}, 4\text{mm}} \leq 5\%$.

11. The glass ceramic substrate according to one of the preceding claims,

further characterized

- in that the spectral transmission, standardized to a glass ceramic with a thickness of 4 mm, is > 0.1 % at a wavelength of 470 nm, and/or > 0.25 % at a wavelength of 550 nm.
12. The glass ceramic substrate according to one of the preceding claims, **further characterized by** a glassy surface zone on the gradient layer with a thickness of 300 – 1000 nm, preferably 300 – 800 nm.
 13. The glass ceramic substrate according to one of the preceding claims, **further characterized** in that the crystal proportion in the core is at most 82%, preferably at most 80%, most preferably at most 76 %.
 14. Use of a glass ceramic substrate according to one of the preceding claims as a covering for heating elements, in particular as a cooktop or roast top, as whiteware, as a heating element cover, as a grill top, as a fireplace panel, as a support plate or oven lining in the ceramic, solar, or pharmaceutical industry or in medical technology, in particular for production processes under cleanroom conditions, as a lining for ovens in which chemical or physical coating methods are carried out or as chemically resistant laboratory fixtures, as a glass ceramic article for high-temperature or extremely low-temperature applications, as a furnace window for combustion furnaces, as a heat shield for shielding of hot surroundings, as a cover for reflectors, floodlights, projectors, beamers, photocopiers, for applications involving thermomechanical loads, for example, in night vision devices, or as wafer substrates, as translucent articles with UV protection, as a material for housing components, for example, of electronic devices, and/or as glass cover screens for IT, such

as cell phones, laptops, scanner glass plates, etc., or as facade plates, fire-resistant glazing, or as components for ballistic protection.

15. A ceramization method for the production of a glass ceramic substrate according to one of claims 1 to 13, in which a precrystallized glass ceramic intermediate product with high-quartz solid solution (HQSS) as predominant crystal phase based on a $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass composition containing (in wt %):

| | |
|--|-------------|
| Al_2O_3 | 18 – 23 |
| Li_2O | 3.0 – 4.2 |
| SiO_2 | 60 – 69 |
| ZnO | 0 – 2 |
| $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 0.2 – 1.5 |
| MgO | 0 – 1.5 |
| $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ | 0 – 4 |
| B_2O_3 | 0 – 2 |
| TiO_2 | 2.3 – 4 |
| ZrO_2 | 0.5 – 2 |
| P_2O_5 | 0 – 3 |
| SnO_2 | 0 - < 0.6 |
| Sb_2O_3 | 0 – 1.5 |
| As_2O_3 | 0 – 1.5 |
| $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ | 3.8 – 6 |
| V_2O_5 | 0.01 – 0.06 |
| Fe_2O_3 | 0.03 – 0.2 |

and, if need be, further coloring oxides, in sum total up to a maximum of 1.0 wt %,

is subjected to a crystal transformation step, in which the HQSS crystal phase is transformed in part into a KSS crystal phase, wherein the transformation step is carried out with a maximum temperature T_{max} and

over a residence time $t(T_{\max})$ of this maximum temperature in a temperature-time region that is delimited by four straight lines, which connect the four corner points with the value pairs ($T_{\max} = 910^{\circ}\text{C}$; $t(T_{\max}) = 25$ minutes), ($T_{\max} = 960^{\circ}\text{C}$; $t(T_{\max}) = 1$ minute), ($T_{\max} = 980^{\circ}\text{C}$; $t(T_{\max}) = 1$ minute), and ($T_{\max} = 965^{\circ}\text{C}$; $t(T_{\max}) = 25$ minutes).

16. A ceramization method for the production of a glass ceramic substrate according to one of claims 1 to 13, in which a precursor glass based on a $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass composition containing (in wt %):

| | |
|--|-------------|
| Al_2O_3 | 18 – 23 |
| Li_2O | 3.0 – 4.2 |
| SiO_2 | 60 – 69 |
| ZnO | 0 – 2 |
| $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 0.2 – 1.5 |
| MgO | 0 – 1.5 |
| $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ | 0 – 4 |
| B_2O_3 | 0 – 2 |
| TiO_2 | 2.3 – 4 |
| ZrO_2 | 0.5 – 2 |
| P_2O_5 | 0 – 3 |
| SnO_2 | 0 - < 0.6 |
| Sb_2O_3 | 0 – 1.5 |
| As_2O_3 | 0 – 1.5 |
| $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ | 3.8 – 6 |
| V_2O_5 | 0.01 – 0.06 |
| Fe_2O_3 | 0.03 – 0.2 |

and, if need be, further coloring oxides, in sum total up to a maximum of 1.0 wt %,

is subjected to a nucleation step,

subsequently, a crystal growth step, in which HQSS grows on the crystal nuclei, and
 subsequently, a crystal transformation step using the method features according to claim 15.

17. A method for the production of a glass ceramic substrate according to one of claims 1 to 13 with the steps:

fusing of a $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass composition containing (in wt %):

| | |
|--|-------------|
| Al_2O_3 | 18 – 23 |
| Li_2O | 3.0 – 4.2 |
| SiO_2 | 60 – 69 |
| ZnO | 0 – 2 |
| $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ | 0.2 – 1.5 |
| MgO | 0 – 1.5 |
| $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ | 0 – 4 |
| B_2O_3 | 0 – 2 |
| TiO_2 | 2.3 – 4 |
| ZrO_2 | 0.5 – 2 |
| P_2O_5 | 0 – 3 |
| SnO_2 | 0 - < 0.6 |
| Sb_2O_3 | 0 – 1.5 |
| As_2O_3 | 0 – 1.5 |
| $\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ | 3.8 – 6 |
| V_2O_5 | 0.01 – 0.06 |
| Fe_2O_3 | 0.03 – 0.2 |

and, if need be, further coloring oxides, in sum total up to a maximum of 1.0 wt %,

refining of the glass melt,

subsequently, forming a precursor glass with cooling of the melt,

subsequently, ceramization of the precursor glass according to the method features according to claim 16.

18. The method according to one of claims 15 to 17

further characterized

in that the precursor glass or the glass ceramic intermediate product is heated over a time period of at most 60 minutes, preferably at most 45 minutes, and most preferably at most 30 minutes from room temperature to the maximum temperature T_{\max} .

Abstract

The invention relates to a glass ceramic substrate made of a transparent, colored LAS glass ceramic with the composition (in wt %):

| | |
|--|-------------|
| Al ₂ O ₃ | 18 – 23 |
| Li ₂ O | 3.0 – 4.2 |
| SiO ₂ | 60 – 69 |
| ZnO | 0 – 2 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0.2 – 1.5 |
| MgO | 0 – 1.5 |
| CaO + SrO + BaO | 0 – 4 |
| B ₂ O ₃ | 0 – 2 |
| TiO ₂ | 2.3 – 4 |
| ZrO ₂ | 0.5 – 2 |
| P ₂ O ₅ | 0 – 3 |
| SnO ₂ | 0 - < 0.6 |
| Sb ₂ O ₃ | 0 – 1.5 |
| As ₂ O ₃ | 0 – 1.5 |
| TiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂ | 3.8 – 6 |
| V ₂ O ₅ | 0.01 – 0.06 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.03 – 0.2 |

having a gradient layer with keatite solid solution and an underlying core with high-quartz solid solution as predominant crystal phase, wherein the keatite solid solution in a depth of 10 μm or greater exceeds 50% of the sum of the high-quartz solid solution proportion and keatite solid solution proportion. For this purpose, the ceramization comprises a crystal transformation step, in which the high-quartz solid solution is transformed at a maximum temperature in the range of 910° to 980° and a time period of between 1 and 25 minutes in part into the keatite solid solution.

[Fig. 3]

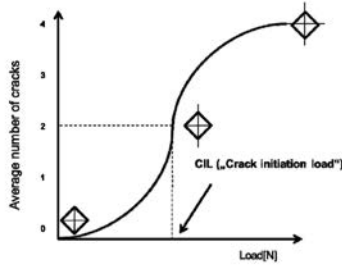


Fig. 1

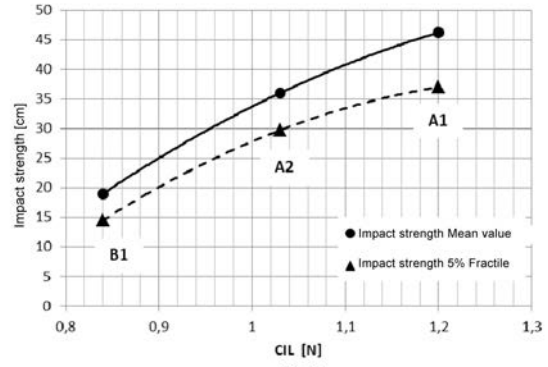


Fig. 2b

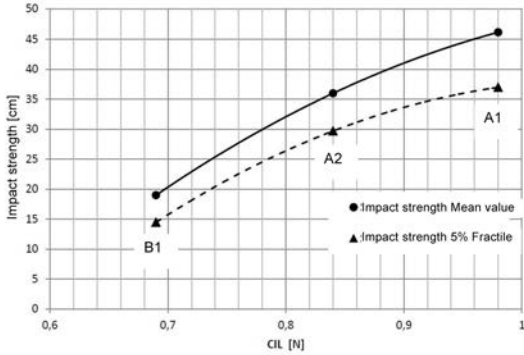


Fig. 2a

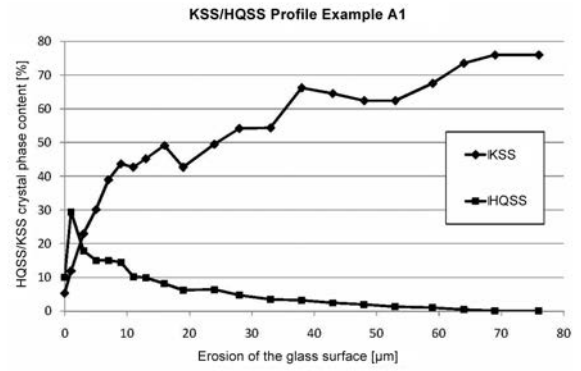


Fig. 3

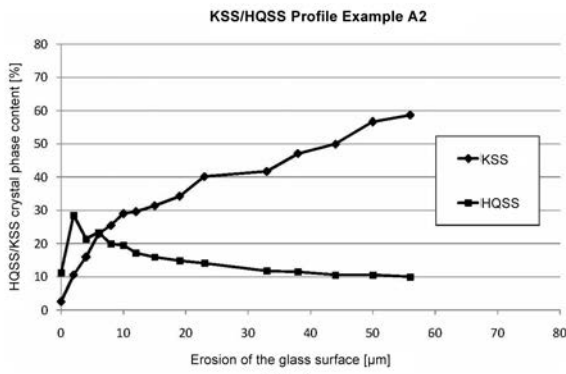


Fig. 4

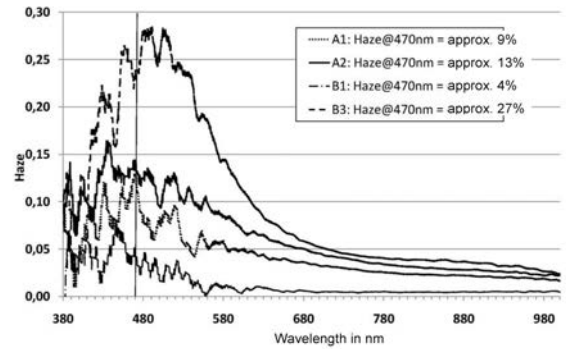


Fig. 6

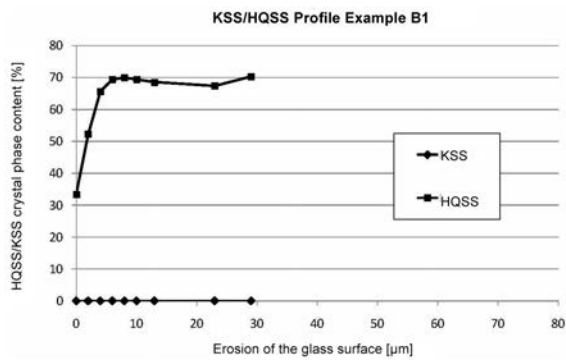


Fig. 5

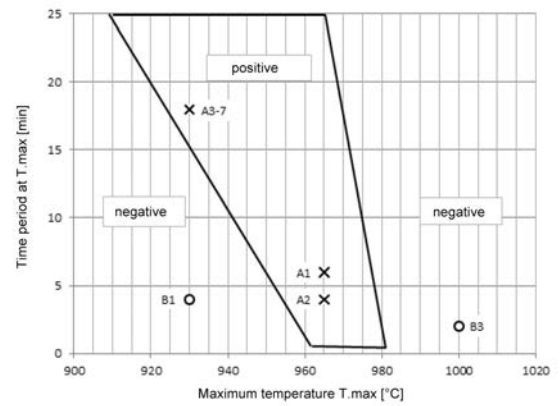


Fig. 7