

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
27. Januar 2011 (27.01.2011)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2011/009544 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation:  
**C03C 10/06** (2006.01) **C03C 10/14** (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/004250
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Juli 2010 (13.07.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2009 034 152.8 20. Juli 2009 (20.07.2009) DE  
10 2010 006 232.4  
28. Januar 2010 (28.01.2010) DE  
61/316,557 23. März 2010 (23.03.2010) US
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SCHOTT AG** [DE/DE]; Hattenbergstr. 10, 55122 Mainz (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GABEL, Falk** [DE/DE]; Krauskopfallee 38, 65388 Schlangabad (DE). **RUDIGIER-VOIGT, Eveline** [DE/DE]; Martin-Kirchner-Str. 28, 55128 Mainz (DE). **HENN, Christian** [DE/DE]; Schulstrasse 15, 55546 Frei-Laubersheim (DE).

**LEROUX, Roland** [DE/DE]; Rupt-Sur-Moselle-Strasse 26, 55271 Stadelcken-Elsheim (DE). **STRENGE, Lorenz** [DE/DE]; Aufhofstrasse 31, 55218 Ingelheim (DE). **DUDEK, Roland** [DE/DE]; Krötenpfuhler Weg 20, 55545 Bad Kreuznach (DE).

(74) Anwalt: **HERDEN, Andreas**; Blumbach & Zinngrebe, Alexandrastrasse 5, 65187 Wiesbaden (DE).

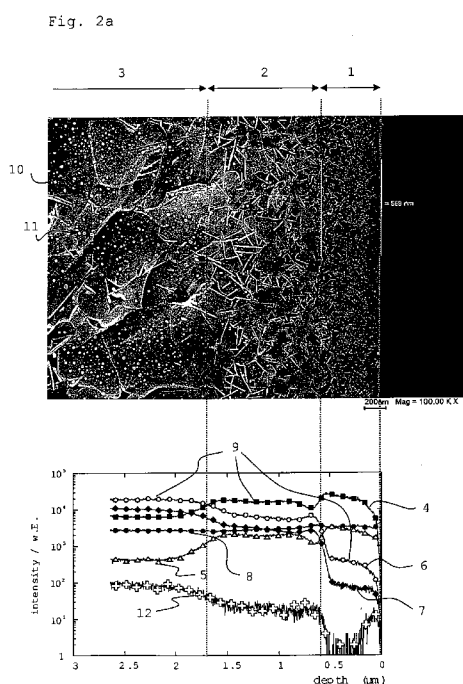
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HIGH-PERFORMANCE GLASS CERAMICS AND METHOD FOR PRODUCING HIGH-PERFORMANCE GLASS CERAMICS

(54) Bezeichnung : HOCHLEISTUNGSGLASKERAMIK UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER HOCHLEISTUNGSKERAMIK



(57) Abstract: The invention relates to high-performance glass ceramics and to a method for producing said glass ceramics. A glass or glass ceramic material is used as starting material, which may be a lithium-aluminium silicate (LAS) having a composition within the following limit values in weight %: 60-73 SiO<sub>2</sub>, 15-25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.2-5 Li<sub>2</sub>O, 0-5 CaO+SrO+BaO, 0-5 TiO<sub>2</sub>, 0-5 ZrO<sub>2</sub>, >0-4 ZnO, 0-3 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, >0-3 MgO, 0-3 SnO<sub>2</sub>, 0-9 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0-1.5 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, >0-1 Na<sub>2</sub>O, >0-0.5 K<sub>2</sub>O, >0-1.2 Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O and 0-1 colouring oxides. The green body is subjected to a thermal treatment for ceramization: room temperature 660°C at a heating rate of > 15 K/min, e.g. within 11 min at 58 K/min; up to about 20 min process time with the slow reduction of the heating rate to zero; 30 min constant at 790°C; heating to maximum temperature (1080-1300°C) at >10 K/min, e.g. 30 K/min; no holding time at maximum temperature; cooling to 400°C at a cooling rate of 15-350 K/min; cooling to room temperature. During tempering the temperature at the workpiece is preferably registered by sensors having a response time of less than 10 s. The kiln regulates the temperature accordingly with a response time of at most 10 s. The LAS glass ceramics produced in this way is characterised in the non-reworked state or processed state *inter alia* by a high impact resistance in the falling ball test of more than 15 cm (e.g. 56 ± 13 cm), an acid resistance according to DIN 12116 of 1 or 2 (e.g. 1) and a resistance to temperature differences (RTD) of more than 700°C. It is suitable as *inter alia* an oven cladding, oven window, stove top, chemically resistant laboratory vessel, white goods, translucent article with UV protection, etc.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Die Erfindung betrifft eine Hochleistungsglaskeramik und ein Verfahren zur Herstellung dieser Glaskeramik. Als Ausgangsmaterial wird ein Glas oder eine Glaskeramik genutzt, welche ein Lithium-Aluminium-Silikat (LAS) sein kann mit einer Zusammensetzung innerhalb der folgenden Grenzwerte in Gew.-%: 60-73 SiO<sub>2</sub>, 15-25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,2-5 Li<sub>2</sub>O, 0-5 CaO+SrO+BaO, 0-5 TiO<sub>2</sub>, 0-5 ZrO<sub>2</sub>, >0-4 ZnO, 0-3 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, >0-3 MgO, 0-3 SnO<sub>2</sub>, 0-9 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0-1,5 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, >0-1 Na<sub>2</sub>O, >0-0,5 K<sub>2</sub>O, >0-1,2 Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O und 0-1 färbende Oxide. Der Grünkörper wird einer Temperaturbehandlung zur Keramisierung unterzogen: - Raumtemperatur-660° C mit Heizrate >15 K/min, z.B. innerhalb von 11 min mit 58 K/min; - bis etwa 20 min Verfahrenszeit langsame Reduzierung der Heizrate auf null; - 30 min konstant bei 790° C; - Aufheizung auf Maximaltemperatur (1080-1300° C) mit >10 K/min, z.B. 30 K/min; - keine Haltezeit bei der Maximaltemperatur; - Kühlung auf 400° C mit Kühlrate von 15-350 K/min; - Kühlung auf Raumtemperatur. Während der Temperung wird die Temperatur am Werkstück vorzugsweise durch Sensoren mit einer Reaktionszeit von weniger als 10 s registriert. Der Ofen regelt die Temperatur dementsprechend mit einer Reaktionszeit von maximal 10 s. Die so hergestellte LAS-Glaskeramik zeichnet sich im nicht nachbearbeiteten oder weiterverarbeiteten Zustand unter anderem durch eine hohe Stoßfestigkeit im Kugelfalltest von mehr als 15 cm (z.B. 56 ± 13 cm), eine Säurebeständigkeit gemäß DIN 12116 von 1 oder 2 (z.B. 1) und eine Temperaturunterschiedsfestigkeit (TUF) von über 700° C aus. Sie eignet sich u.a. als Ofenauskleidung, Ofenfenster, Herdplatte, chemisch resistentes Laborgefäß, Weißware, transluzenter Gegenstand mit UV-Schutz, etc.

## **Hochleistungsglaskeramik und Verfahren zur Herstellung einer Hochleistungskeramik**

Die Erfindung bezieht sich auf Glaskeramiken, deren  
5 Herstellung und Verwendung, und insbesondere auf  
Hochleistungsglaskeramiken mit wesentlich verbesserten  
physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Aus dem Stand der Technik sind verschiedene Verfahren zur  
10 Herstellung von Glaskeramiken bekannt, die besonders die  
mechanischen Produkteigenschaften oder  
Produktionseigenschaften von glaskeramischen Gegenständen  
optimieren. Die wesentlichen Ausgangspunkte für diese  
Optimierung liegen in der Veränderung der Zusammensetzung  
15 der Ausgangsgläser oder in der Variation der Aufheizrate,  
die schneller oder langsamer gefahren werden kann.

Werden die Zusammensetzungen der Grüngläser verändert,  
liegt der Schwerpunkt der Optimierung oft auf der  
20 Verarbeitbarkeit der Glaskeramik, wobei beispielsweise  
niedrigere Verarbeitungstemperaturen angestrebt werden. Die  
Zusammensetzung hat aber auch Einfluss auf die  
Eigenschaften der Glaskeramik, da sie auch die  
Umwandlungsenthalpie und damit die  
25 Umwandlungsgeschwindigkeit des Systems beeinflusst.

Eine Herausforderung bei der Herstellung von Glaskeramik  
ist die Produktion von großformatigen oder sehr  
dünnwandigen Glaskeramik-Gegenständen. Bei der Umwandlung  
30 in eine Glaskeramik entsteht eine neue Kristall-Phase.  
Diese Umwandlung ist auch immer mit einer Volumenänderung  
des keramisierenden Gegenstands verbunden. Da die  
Umwandlung und damit die Volumenveränderung in

unterschiedlichen Bereichen des Gegenstands zu unterschiedlichen Zeiten und unterschiedlich schnell geschieht, werden Spannungen zwischen verschiedenen Bereichen des Gegenstands induziert. Diese Spannungen können insbesondere bei großformatigen Gegenständen, bei denen ein großes Glasvolumen umgewandelt werden muss oder bei sehr dünnwandigen Gegenständen, deren mechanische Beständigkeit schon durch ihre Dünnwandigkeit prekär ist, Ausmaße annehmen, die kaum beherrschbar sind. Ihre Produktion ist daher sehr schwierig und meist unwirtschaftlich.

Bei den oben genannten Produkten ist oft ihre vergleichsweise geringe Stoßfestigkeit nachteilig. Insbesondere bei opaken Glaskeramiken reicht diese häufig nicht aus, um produktspezifische Vorgaben erfüllen zu können. Soll beispielsweise eine Glaskeramik mit einem hohen Weißwert ( $L^* > 90$  im Lab-System) hergestellt werden, sind dafür Keramisierungstemperaturen von mehr als  $1000^{\circ}\text{C}$ , typischerweise sogar von mehr als  $1080^{\circ}\text{C}$  notwendig. Viele weiße opake Glaskeramiken, die bei Temperaturen von mehr als  $1080^{\circ}\text{C}$  umgewandelt wurden, weisen jedoch schon unmittelbar nach der Umwandlung ein stark ausgeprägtes Rissnetzwerk auf und haben daher nur eine sehr geringe oder nahezu gar keine Stoßfestigkeit.

Die EP 1170264 B1 lehrt die Herstellung von transluzenten Glaskeramiken mit einer vergleichsweise hohen Stoßfestigkeit, die auf eine in der Oberfläche erzeugte Druckspannung zurückgeführt wird. Diese Druckspannung wird durch eine Hochquarz-Mischkristall-Phase an der Oberfläche und eine Keatit-Mischkristall-Phase im Inneren der

Glaskeramik erzeugt. Da die Hochquarz-Mischkristall-Phase eine geringere thermische Ausdehnung aufweist als die Keatit-Mischkristall-Phase, wird bei der Abkühlung im Anschluss an die Phasenumwandlung in den  
5 Oberflächenbereichen eine Druckspannung induziert.

Die Hochquarz-Mischkristall-Phase kann jedoch einerseits hinsichtlich ihrer Säurebeständigkeit problematisch sein und ist andererseits nur durch eine sehr exakte  
10 Prozessführung zu erzielen. Es muss dabei beispielsweise sichergestellt sein, dass sich der enthaltene Hochquarz im oberflächennahen Bereich bei der Abkühlung nicht in eine tief-Quarz-Struktur umlagert. Auch ein zu hoher  $\text{SiO}_2$ -Gehalt kann zu einer Umwandlung in die tief-Quarz-Struktur führen.

15 Die DE 10 2005 019 247 B4 beschreibt ein Keramisierungsverfahren, das die Herstellung von Glaskeramiken mit hoher Temperaturunterschiedsfestigkeit (TUF) ermöglicht. Diese hohe TUF wird durch ein spezielles  
20 Keramisierungsverfahren erreicht, das durch hohe Heizraten gekennzeichnet ist. Angaben zur Stoßfestigkeit der hergestellten Glaskeramik werden jedoch nicht gemacht. Auch die Säurebeständigkeit wird nicht offenbart.

25 Darüber hinaus hat es sich als äußerst schwierig erwiesen, Glaskeramiken, wie sie in der DE 10 2005 019 247 B4 beschrieben sind, formtreu umzuwandeln. Diese Schrift lehrt die Umwandlung einer Hochquarz-Mischkristall-Phase in eine Keatit-Mischkristall-Phase bei vergleichsweise hohen  
30 Temperaturen in Verbindung mit hohen Heizraten. Ein solches Verfahren kann beispielsweise bei der Keramisierung von flachen, plattenförmigen Gegenständen schnell zu

Deformationen und Planitätsabweichungen führen. Um diese Verformung oder Verwerfung möglichst gering zu halten, werden im Allgemeinen bestimmte Haltezeiten bei einer Maximaltemperatur benötigt, die Planitätsabweichungen des Substrats reduzieren.

Sind jedoch geringe Verwerfungen beziehungsweise ist eine hohe Ebenheit der Platten gefordert, besteht die gängige Praxis meist darin, dies durch eine mechanische Nachbearbeitung oder sogar durch ein Herausschneiden von ebenen Bereichen aus einer größeren Platte zu kompensieren bzw. zu korrigieren.

Das Ausschneiden von ebenen Bereichen aus einer größeren Platte ist nicht nur aus Kostengründen nachteilig.

Innerhalb eines Glaskeramik-Gegenstands bildet sich eine bestimmte Gefügeabfolge aus, die zu den guten mechanischen Eigenschaften der Glaskeramik beiträgt. Wird diese Abfolge durch Nachbearbeiten wie beispielsweise durch Zuschneiden oder Abschleifen unterbrochen oder verändert, können in diesen Bereichen Schwachstellen entstehen. So kann beispielsweise die mechanische und chemische Beständigkeit bearbeiteter Glaskeramiken deutlich schlechter sein als die unbearbeiteter. Das innere glaskeramische Gefüge liegt dann offen und zum Teil mit Mikrorissen versehen an der Oberfläche zutage und ist nicht mehr durch das beständigere Oberflächengefüge vor Risswachstum oder vor dem Angriff aggressiver Chemikalien geschützt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Glaskeramik bereitzustellen, die verbesserte mechanische und chemische Eigenschaften, insbesondere eine höhere

Stoßfestigkeit und eine verbesserte Säurebeständigkeit, aufweist. Darüber hinaus soll ein Verfahren entwickelt werden, mit dem das erfindungsgemäße Produkt herstellbar ist.

5

Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand der unabhängigen Ansprüche gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen ausgeführt.

- 10 Ein erfindungsgemäßer Glaskeramik umfassender Gegenstand, der einstückig und nicht nachbearbeitet oder weiterverarbeitet ist, ist mit einem Verfahren herstellbar, bei dem zumindest ein Vorläufergegenstand zumindest teilweise zu einem Glaskeramik umfassenden Gegenstand
- 15 umgewandelt wird. Der Glaskeramik umfassende Gegenstand kann transluzent oder auch bevorzugt opak sein.

- Die Charakterisierung, dass der Glaskeramik umfassende Gegenstand einstückig und nicht nachbearbeitet oder
- 20 weiterverarbeitet ist, dient im Wesentlichen zur Abgrenzung der Eigenschaften eines erfindungsgemäßen Glaskeramik umfassenden Gegenstands vom Stand der Technik. Es soll damit insbesondere klargestellt werden, dass die beschriebenen Eigenschaften nicht durch nachfolgende
- 25 Bearbeitungsschritte irgendeiner Art, beispielsweise durch Abschleifen oder Aufbringen einer Beschichtung oder ähnlichem, erzeugt werden, sondern dem Gegenstand im Zustand, der durch die Keramisierung hergestellt wird, immanent sind.

30

Dabei wird entweder ein Vorläufergegenstand aus Glas zu dem Glaskeramik umfassenden Gegenstand, der zumindest eine

erste Kristall-Phase umfasst, umgewandelt oder keramisiert.  
Oder es wird eine erste Kristall-Phase eines  
Vorläufergegenstandes, der zumindest diese erste Kristall-  
Phase umfasst, in eine zweite Kristall-Phase des  
5 Glaskeramik umfassenden Gegenstands umgewandelt.

Anders ausgedrückt soll unter dem Vorläufergegenstand im  
Rahmen dieser Erfindung ein Grünglas, bei dem der  
Kristallphasenanteil unter 10 Vol.% liegt, oder ein  
10 glaskeramischer Gegenstand verstanden werden, der durch das  
erfindungsgemäße Verfahren in einen Gegenstand mit einem  
(andersartigen) glaskeramischen Gefüge überführt oder  
weiter keramisiert wird, wobei zumindest eine  
Phasenumwandlung stattfindet.

15 Diese Phasenumwandlung kann aus der Keimbildung in einem  
Grünglas und der nachfolgenden Kristallisation und dem  
Wachstum von Kristalliten bestehen. Sie kann jedoch auch  
die Umwandlung einer bereits bestehenden ersten Kristall-  
20 Phase in einem vorkeramisierten Vorläufergegenstand in eine  
andersartige oder auch eine zweite Kristall-Phase bedeuten.  
Unter einer Umwandlung in eine andersartige oder auch eine  
zweite Kristall-Phase wird hier insbesondere eine Struktur-  
und Zusammensetzungsveränderung verstanden wie sie  
25 beispielsweise bei einem Übergang von einer Hochquarz-  
Mischkristall- in eine Keatit-Mischkristall-Phase erfolgt.

Wird der Glaskeramik umfassende Gegenstand aus einem  
bereits keramisierten Vorläufergegenstand hergestellt,  
30 schließt das nicht aus, dass auch für die Herstellung des  
Vorläufergegenstands das erfindungsgemäße Verfahren  
angewendet wurde. Es können also sowohl der



Vorläufergegenstand als auch der Glaskeramik umfassende Gegenstand mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden.

- 5 Wird ein glaskeramischer Vorläufergegenstand verwendet, kann dieser unabhängig, insbesondere zeitlich unabhängig, von der erfindungsgemäßen Umwandlung keramisiert worden sein. Der Vorläufergegenstand kann also zwischenzeitlich auf Raumtemperatur abgekühlt worden sein.

10

Die Erfindung erfasst jedoch auch den Fall, dass ein glaskeramischer Vorläufergegenstand direkt vor der erfindungsgemäßen Umwandlung hergestellt wurde und zwischenzeitlich nicht auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

15

Vorläufergegenstand und Glaskeramik umfassender Gegenstand können auch in einem fortlaufenden Prozess erstellt werden.

20

Ein Vorläufergegenstand kann färbende Metalloxide enthalten, so dass der Glaskeramik umfassende Gegenstand, der aus diesem Vorläufergegenstand hergestellt wird, volumengefärbt ist. Grundsätzlich ist die Zugabe von allen aus dem Stand der Technik bekannten färbenden Oxiden oder Dotierungen für Glaskeramiken möglich.

25

Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem „transluzenten“ Glaskeramik umfassenden Gegenstand ein Gegenstand mit einem Transmissionsgrad von 0,10 bis 0,95 im Bereich von 400 bis 1600 nm verstanden. Ein „opaker“ Glaskeramik umfassender Gegenstand weist dagegen praktisch keine Transmission auf; er hat einen Transmissionsgrad von 0 bis 0,10. Da ein glaskeramischer Gegenstand, der in unterschiedlichen Wandstärken auf gleiche Weise, d.h. mittels der gleichen

30

Verfahrensparameter, hergestellt wurde, durchaus bei geringer Dicke transluzent und bei größerer Dicke opak erscheinen kann, ist der Transmissionsgrad und damit die Bezeichnungen „transluzent“ und „opak“ auf eine Wandstärke von 4 mm bezogen zu verstehen.

Der Vorläufergegenstand wird während des Verfahrens auf eine Maximaltemperatur aufgeheizt. Die Heizrate zur Erreichung der Maximaltemperatur ist vorzugsweise größer als 10 K/min, und liegt bevorzugt zwischen 14 und 36 K/min. Grundsätzlich ist die Heizrate nicht verfahrensbedingt nach oben hin begrenzt, sondern abhängig von den technischen Möglichkeiten, z.B. der Leistungsfähigkeit des verwendeten Ofens.

Nach Erreichen der Maximaltemperatur schließt sich eine im Vergleich zum Stand der Technik sehr geringe Haltezeit der Maximaltemperatur von nicht mehr als zwei Minuten an. Bevorzugt wird überhaupt keine Haltezeit eingehalten, oder anders ausgedrückt: auf eine Haltezeit wird im Wesentlichen oder ganz verzichtet. Dies ist vorteilhaft, weil Prozesszeit eingespart wird. Haltezeiten im Bereich der Keimbildung sind jedoch möglich, ohne den erfindungsgemäßen Bereich zu verlassen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist grundsätzlich auf Glaskeramiken aller Zusammensetzungen anwendbar, da es sich auf allgemeingültige Problematiken der Glaskeramik-Herstellung bezieht, die im Folgenden näher beschrieben werden.

Wie bereits weiter oben beschrieben, ist insbesondere bei großformatigen oder dünnwandigen Gegenständen der Aufbau von internen Spannungen in einem Glaskeramik-Gegenstand problematisch, weil sie die Stoßfestigkeit und damit die Belastbarkeit und Haltbarkeit des Gegenstands

beeinträchtigen. Als großformatige Gegenstände werden im Rahmen dieser Beschreibung Formate mit einem Volumen von mehr als  $1 \text{ m}^3$ , als dünnwandige Gegenstände, solche, die eine Wandstärke von weniger als 3 mm aufweisen, bezeichnet.

Nach dem gängigen Verständnis beruht das Entstehen dieser Spannungen im Wesentlichen auf zwei Mechanismen.

Der erste Mechanismus beinhaltet, dass die Phasenumwandlung an unterschiedlichen Stellen des Vorläufergegenstands zu

unterschiedlichen Zeiten beginnt und unterschiedlich schnell verläuft. Die Phasenumwandlung generiert

Kristallisationswärme. Kann diese Wärme nicht schnell genug abgeführt werden, entstehen Temperaturüberhöhungen, die die Keramisierungsgeschwindigkeit lokal erhöhen. Da die

fortschreitende Umwandlung auch zu einer drastischen Viskositätserhöhung führt, sind die bereits umgewandelten oder kristallisierten Bereiche sehr viel weniger in der Lage auftretende Spannungen auszugleichen als die noch

nicht umgewandelten Bereiche. Insbesondere Spannungen, die gegen Ende des exothermen Umwandlungsbereichs auftreten, wenn durch die schon weit fortgeschrittene Umwandlung die Viskosität bereits stark erhöht ist, können nicht mehr ausreichend relaxiert werden. Der hergestellte

glaskeramische Gegenstand weist nur eine geringe

Festigkeit, insbesondere Stoßfestigkeit auf.

Eine bereits in der Einleitung genauer beschriebene Möglichkeit dieser Problematik zu begegnen ist die Verringerung der Aufheizrate oder Heizrate, die dazu führt, dass der Zeitraum der maximalen Kristallisation deutlich verlängert wird. Diese Verlangsamung erlaubt eine teilweise Relaxation der entstehenden Spannungen schon beim Keramisieren. Die generelle Verlangsamung der Heizrate bedingt jedoch auch deutlich verlängerte Prozesszeiten und damit einen geringeren Durchsatz und erhöhte Kosten.

10 Darüber hinaus keramisiert der glaskeramische Gegenstand nach Erreichen der Maximaltemperatur weiter.

Die zweite Möglichkeit bzw. der zweite Mechanismus, der in einem glaskeramischen Gefüge festigkeitskritische Spannungen erzeugen kann, beruht auf dem Gradienten im thermischen Ausdehnungskoeffizienten von verschiedenen Kristallphasen im glaskeramischen Gefüge. Es ist bekannt, dass es bei einer moderaten Umwandlungsgeschwindigkeit zu Stofftransporten zwischen den einzelnen Phasen im Gefügekorn kommen kann. Dadurch können sich einzelne Phasen mit verschiedenen Komponenten anreichern und so ihren Strukturtyp ändern. Diese Änderung des Strukturtyps geht einher mit einer Änderung des spezifischen Ausdehnungskoeffizienten. Beispielsweise kann in einem im Wesentlichen aus drei Haupt-Phasen, nämlich einem Keatit-Mischkristall als Hauptkristallphase im Inneren der Glaskeramik, einem Mischkristall des hoch-Quarz-Strukturtyps, der oberflächennah angeordnet ist und einer weitestgehend amorphen Randschicht aufgebauten Gefüge der Mischkristall des hoch-Quarz-Strukturtyps durch eine Silizium-Anreicherung in den tief-Quarz-Strukturtyp übergehen. Dies führt zu einer signifikanten Änderung des

mittleren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von etwa  $0,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  des hoch-Quarz-Strukturtyps auf mehr als  $5,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  des tief-Quarz-Strukturtyps. Dadurch entstehen kritische Zugspannungen im Inneren der Glaskeramik, die zu einer Rissbildung, in jedem Fall aber zu einer Festigkeitsminderung führen können.

Vermeidbar sind diese Umwandlungen durch die Anwendung des hier beschriebenen Herstellungs-Verfahrens, welches aufgrund der hohen Aufheizraten in Kombination mit nahezu keiner Verweil- oder Haltezeit im Bereich der Maximaltemperatur des Prozesses und einer rapiden Abkühlung sämtliche Phasenzustände einfriert und jegliche Form von Weiter-Kristallisation, Stoffanreicherung und Strukturtyp-Änderung verhindert oder zumindest in Hinblick auf die Eigenschaften auf ein unkritisches Maß reduziert.

Die Erfinder haben überraschender Weise festgestellt, dass sich mit vergleichsweise hohen Heizraten und insbesondere sehr geringen Haltezeiten Produkte mit einem neuartigen Gefüge herstellen lassen, die sich besonders durch ihre hohe Stoßfestigkeit und eine sehr gute Säurebeständigkeit auszeichnen. Eine ausführliche Beschreibung der Vorteile des erfindungsgemäßen Produkts folgt später.

Allerdings ist genau dieser Verfahrensschritt der Verkürzung beziehungsweise des Weglassens der Haltezeit im Bereich der Maximaltemperatur hinsichtlich der Ausgleichbarkeit von während der Phasenumwandlung auftretenden Produktverwerfungen auch sehr problematisch. Die Umwandlung einer Hochquarz-Mischkristall-Phase in eine

Keatit-Mischkristall-Phase ist beispielsweise mit einer deutlichen Volumenzunahme von 0,1 bis 2,0% verbunden.

Die Homogenität der Kristallisierung hängt nicht nur von der Größe und der Wandstärke des zu keramisierenden Gegenstands ab, sondern in besonderem Maße auch von der Homogenität des Wärmezutritts zum Gegenstand. Der keramisierende Vorläufer-Gegenstand sollte also möglichst gleichmäßig durchwärmt werden, um eine horizontal und vorzugsweise auch lateral möglichst gleichmäßig verlaufende Keramisierung zu gewährleisten. Ist die Durchwärmung dagegen ungleichmäßig, besteht die Gefahr einer Deformation oder Verwerfung des Glaskeramik umfassenden Gegenstands.

Eine Möglichkeit, diese Hochbiegungen oder Verwerfungen zumindest teilweise zu vermeiden, besteht darin, Haltezeiten bei einer Maximaltemperatur einzuhalten. Während der Haltezeit bei Maximaltemperatur kommt es zumindest zu einer leichten Verringerung der Viskosität im keramisierenden Material sowie zu einer Zunahme der jeweiligen Phasengehalte der vorhandenen Phasen und zu einem Abbau von Spannungen. Verwerfungen werden zumindest teilweise wieder nivelliert. Gleichzeitig reift aber der keramisierende Gegenstand, bestehende Gradienten werden abgebaut und aufgrund der Zunahme der Phasengehalte werden Strukturumwandlungen bzw. Strukturtypen-Änderungen begünstigt. Daher ist diese Vorgehensweise nicht geeignet, um Glaskeramik umfassende Gegenstände mit den erfindungsgemäßen Eigenschaften herzustellen.

Wird die Haltezeit, wie erfindungsgemäß vorgesehen, stark verkürzt oder ganz weggelassen, entfällt auch diese

Möglichkeit zur Nivellierung der Verwerfungen. Verschärft wird die beschriebene Problematik, wenn hohe Heizraten zur Erreichung der Maximaltemperatur gefahren werden. Je höher die Heizraten in dem Bereich, in dem die Phasenumwandlung oder Volumenkristallisation stattfindet, desto größer ist die Gefahr potentiell entstehender Temperaturunterschiede im keramisierenden Vorläufergegenstand und desto größer sind auch die potentiellen Verwerfungen des Produkts durch die Phasenumwandlung.

Zur Vermeidung dieser Problematik wird eine gleichmäßige Durchwärmung des keramisierenden Gegenstands auch bei hohen Heizraten angestrebt. Dies kann auf unterschiedliche Weisen erreicht werden. Beispielsweise können die Glaskeramik umfassenden Gegenstände in Einzelfertigung in Batch-Öfen hergestellt werden, die nur ein geringes Ofenvolumen aufweisen. Durch das geringe Ofenvolumen ist zum einen eine schnelle Temperaturregelung möglich. Andererseits bestehen keine Kamineffekte, die beispielsweise bei einer Fertigung im Rollenofen zu Temperaturunschärfen führen können. Damit soll allerdings eine Fertigung im Rollenofen nicht als nachteilig dargestellt werden. Hier ist nur der Aufwand zu Herstellung einer gleichmäßigen Durchwärmung größer. Es bietet sich in diesem Zusammenhang beispielsweise an, eine Beheizung des keramisierenden Gegenstands aus unterschiedlichen Richtungen vorzunehmen, um Temperaturunterschiede, die beispielsweise aufgrund der Geometrie des Ofens auftreten können, besser ausgleichen zu können. Beispielsweise kann auch eine Beheizung von Ober- und Unterseite des keramisierenden Vorläufer-Gegenstands vorgenommen werden.

Eine besonders bevorzugte Weiterbildung der Erfindung sieht daher vor, dass der Temperaturgradient zwischen Ober- und Unterseite des Vorläufergegenstands möglichst gering gehalten wird. Die Temperaturabweichungen zwischen Ober- und Unterseite sollten daher bevorzugt nicht mehr als  
5 +/- 1 K von einer mittleren Temperatur in dem Vorläufergegenstand abweichen. Deformationen und Planitätsabweichungen können so stark verringert oder sogar gänzlich vermieden werden.

10

Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht weiterhin vor, dass Temperaturveränderungen des Vorläufergegenstands vorzugsweise kontinuierlich und insbesondere im kritischen Zeitraum der  
15 Volumenkristallisation, d.h. im Bereich der exothermen Phasenumwandlung, gemessen werden. Kritische Abweichungen von einer mittleren Temperatur im keramisierenden Vorläufergegenstand können so erkannt und durch Korrektur oder Anpassung der Ofenbeheizung entsprechend vorgegebenen  
20 Sollwerten geregelt werden.

Darüber hinaus kann neben der vertikalen Temperaturkontrolle im keramisierenden Vorläufergegenstand vorteilhaft auch eine horizontale Temperaturkontrolle  
25 vorgenommen werden. Dabei wird die Beheizung des Ofens oder der Kammer, in der die Phasenumwandlung durchgeführt wird, so geregelt, dass die Temperaturverteilung über die Breite und/oder die Länge des sich umwandelnden Vorläufergegenstands zumindest während der Phasenumwandlung  
30 maximal +/- 5 K von einer mittleren Temperatur im sich umwandelnden Vorläufergegenstand abweicht.



Die vertikalen oder horizontalen Temperaturveränderungen können beispielsweise mittels Temperaturfühlern aufgenommen werden, die in nächster Nähe zum keramisierenden Vorläufergegenstand angeordnet sind. In einer besonders bevorzugten Weiterbildung weisen diese Temperaturfühler eine Reaktionszeit von weniger als zehn Sekunden, bevorzugt von maximal einer Sekunde auf.

Auch die Beheizung sollte sich vorzugsweise innerhalb von 10 Sekunden, besonders bevorzugt innerhalb von einer Sekunde regeln lassen. Da die Phasenumwandlung exotherm und bei hohen Heizraten auch innerhalb weniger Minuten ablaufen kann, sind schnelle Reaktionszeiten wichtig für eine wirkungsvolle Temperaturregelung.

Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Formtreue, die zwischen dem Vorläufergegenstand und dem Glaskeramik umfassenden Gegenstand besteht. Abgesehen von der Volumenänderung durch die Phasenumwandlung, ändert der Vorläufergegenstand während der Umwandlung kaum seine Form. Dies ist insbesondere auch dann vorteilhaft, wenn geformte Körper, beispielsweise Schalen für einen Wok, keramisiert werden. Besonders vorteilhaft kann hier ein bereits keramisierte Vorläufergegenstand verwendet werden, der dann einer erfindungsgemäßen Phasenumwandlung unterzogen wird. Da der Gegenstand bereits eine zumindest teilkristalline Struktur besitzt, sind die minimalen Viskositäten um Größenordnungen höher als bei der Umwandlung eines Grünglases in eine transparente Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallphase, so dass es nicht zu einem Zusammensacken der hochstehenden Wände oder zu einer Wölbung des Bodens beim Keramisieren kommt. Die

Form des Woks entspricht im Wesentlichen, d.h. ohne Berücksichtigung der Volumenänderung durch die Phasenumwandlung, der Form, die der Wok vor der Keramisierung hatte.

5

Besonders bevorzugt wird ein erfindungsgemäßer Glaskeramik umfassender Gegenstand mittels eines Verfahrens, wie oben beschrieben, hergestellt.

- 10 Ein Glaskeramik umfassender Gegenstand ist dadurch charakterisiert, dass er im nicht nachbearbeiteten oder weiterverarbeiteten Zustand zumindest drei verschiedenartige Gefüge umfasst. Diese Gefüge können sich in der Anzahl und/oder der Größe der enthaltenen
- 15 Kristallite pro Volumen und/oder der Zusammensetzung der Kristallite und/oder der Zusammensetzung ihrer Restglasphasen unterscheiden.

- Die zumindest drei unterschiedlichen Gefüge lassen sich
- 20 beispielsweise anhand unterschiedlicher Ionen-Gehalte im Querprofil voneinander unterscheiden. Werden die Ionen-Gehaltsverläufe senkrecht zu den Übergangsbereichen zwischen den einzelnen Gefügen gemessen, so ergeben sich charakteristische Unterschiede für die einzelnen Gefüge.

25

- Die relativen Ionen-Gehaltsverläufe können mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie ermittelten Intensitäten bestimmt werden. Die genannten Intensitäten geben keine absoluten Ionen-Gehalte wieder; sie können jedoch als
- 30 relative Gehaltsveränderung interpretiert werden. Anstelle von „relativen Ionen-Gehaltsverläufen“ wird im Folgenden

vereinfacht auch nur von „Ionen-Gehaltsverläufen“  
gesprochen.

5 Besonders bevorzugt weisen die zumindest drei  
verschiedenartigen Gefüge jeweils unterschiedliche  
Intensitätsplateaus für einzelne Ionen auf. „Einzelne  
Ionen“ sind vorzugsweise Kationen, die an der Bildung der  
wichtigsten Phasen oder Haupt-Phasen des erfindungsgemäßen  
Glaskeramik umfassenden Gegenstands beteiligt sind. Handelt  
10 es sich beispielsweise um eine LAS-Glaskeramik, sind Ionen,  
die Intensitätsplateaus zeigen beispielsweise Na-, K-, Li-  
und Mg-Kationen. Solche Intensitätsplateaus für einzelne  
Ionen in verschiedenen Gefüge-Bereichen sind aus dem Stand  
der Technik nicht bekannt.

15 Die Übergänge zwischen Bereichen mit unterschiedlichen  
Gefügen bilden typischer Weise die Morphologie der  
Grenzflächen, d.h. seine Konturen oder Kanten zur Umgebung  
nach, wobei die Bereiche unterschiedlicher Gefüge vom Rand  
zum Inneren des Glaskeramik umfassenden Gegenstands  
20 aufeinander folgen. Die verschiedenen Gefüge sind also nach  
Art einer russischen Puppe ineinander geschachtelt.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform, lassen  
25 sich die Gefüge auch anhand des Verhältnisses von  
Kristalliten zu Restglasphase voneinander abgrenzen. Ein  
äußerer, die Grenzfläche zur Umgebung umfassender Bereich  
des Glaskeramik umfassenden Gegenstands weist ein  
weitestgehend amorphes erstes Gefüge auf. Unter einer  
30 weitestgehend amorphen Randschicht oder einem weitestgehend  
amorphen ersten Gefüge soll ein oberflächennaher  
Gefügebereich verstanden werden, der eine Dicke von 30 bis

6000 nm aufweisen kann und weniger als 10 Vol.-%  
Kristallite enthält. Insbesondere weist dieser Gefüge-  
Bereich bevorzugt gar keine Kristallite der Hauptkristall-  
Phasen des Glaskeramik-Gegenstands auf. In jedem Fall  
5 gehören jedoch max. 10 Vol.-% der im amorphen Randbereich  
enthaltenen Kristallite den oder der Hauptkristall-Phase  
an.

Ein zweiter, an den ersten angrenzender Bereich, umfasst  
10 ein zweites Gefüge, das einen Kristallit-Gehalt zwischen 10  
und 80 Vol.-% aufweist.

Ein dritter, an den zweiten angrenzender Bereich, umfasst  
ein drittes Gefüge, das einen Kristallit-Gehalt von über 80  
15 Vol.-% aufweist. Dieses Gefüge bildet das Innere des  
Glaskeramik umfassenden Gegenstands.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des Glaskeramik  
umfassenden Gegenstands hat eine Säurebeständigkeit gemäß  
20 DIN 12 116 von Klasse 1 oder 2. Ein solcher Glaskeramik-  
Gegenstand kann daher vorteilhaft in Produktionsprozessen,  
beispielsweise als Laborgerät oder zur Innenverkleidung von  
Öfen oder Ähnlichem verwendet werden, in denen aggressive  
Substanzen zum Einsatz kommen.

25 Insbesondere vorteilhaft ist die hohe Stoßfestigkeit des  
Glaskeramik umfassenden Gegenstands. Im Kugelfalltest zeigt  
sich, dass ein Glaskeramik umfassender Gegenstand mit den  
Maßen 200 x 200 x 4 mm Bruchfallhöhen von mehr als 15 cm,  
30 vorzugsweise mehr als 20 cm und besonders bevorzugt mehr  
als 25 cm (5%-Fraktil der Weibull-Verteilung) aufweist. In  
diesem Test wird eine 535 g schwere Stahlkugel aus einer

definierten Höhe im Freifall auf die Mitte einer Probe fallen gelassen. Die Fallhöhe wird stufenweise gesteigert bis der Bruch eintritt. Die Stoßfestigkeit ist eine statistische Größe und stellt den Mittelwert der an etwa 30 Proben ausgeführten Bruchfallhöhen dar. Der Test ist an den Kugelfalltest nach DIN 52306 angelehnt.

Die chemische Beständigkeit lässt sich auch anhand des S-Tests belegen, indem ein erfindungsgemäßer Glaskeramik umfassender Gegenstand für 30 Minuten einem Angriff von konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 370°C ausgesetzt wird. Bei einem anschließenden Kugelfalltest wie oben beschrieben weisen die Gegenstände immer noch Bruchfallhöhen von größer 15 cm, bevorzugt sogar von größer als 20 cm (5% Fraktil) auf.

Darüber hinaus weist ein erfindungsgemäßer opaker Glaskeramik umfassender Gegenstand vorteilhaft eine Temperaturunterschiedsfestigkeit von mehr als 700°C auf. Eine solche Temperaturunterschiedsfestigkeit ist für Glaskeramiken, die als Hauptkristall-Phase Hochquarz-Mischkristalle umfasst nichts Ungewöhnliches.

Glaskeramiken, deren Hauptkristall-Phase aus Keatit-Mischkristallen besteht und deren Weißwerte über  $L^* = 95$  liegen, sind dagegen nach derzeitigem Kenntnisstand nur durch eine Keramisierung bei Temperaturen zwischen 1070 und 1090°C, bevorzugt bei 1080°C herstellbar, wobei die Verweildauer bei maximaler Temperatur zwischen 10 und 40 Minuten beträgt. Die stoßfeste Herstellung insbesondere solcher Keatit-Mischkristall-Glaskeramiken mit einem hohen Weißwert und einer hohen Temperaturunterschiedsfestigkeit

ist nicht trivial, da Glaskeramiken, die nach dem Stand der Technik hergestellt wurden, häufig schon innerhalb von 48 Stunden nach der Keramisierung ohne äußeren Anlass ein starkes Rissnetzwerk aufweisen. Dieses Rissnetzwerk wird auf das Vorhandensein von starken inneren Spannungen in Verbindung mit kleinsten Verletzungen der Glaskeramik-Oberfläche zurückgeführt.

Überraschender Weise erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren, namentlich eine hohe Heizrate (größer als 10 K/min, bevorzugt 14 bis 36 K/min) in Verbindung mit einer sehr kurzen Haltezeit (0 - 2 min, bevorzugt gar keine Haltezeit) bei Maximaltemperaturen von 900°C bis 1300°C eine industriell verwertbare Herstellung von Glaskeramik-Gegenständen, die im Falle bestimmter Zusammensetzungen eine Hauptkristall-Phase aus Keatit-Mischkristallen und einen Weißwert von  $L^*$  größer als 95, bevorzugt sogar größer als 97 aufweisen. Es wird vermutet, dass mittels der oben genannten Parameter die beschriebene neue Gefügestruktur erzielt wird.

Wahrscheinlich beruhen die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielten hohen Stoß- und Temperaturunterschiedsfestigkeiten u.a. darauf, dass so gut wie keine Mischkristalle mit einer tief-Quarz-Struktur mehr in oberflächennahen Bereichen vorliegen. Untersuchungen haben gezeigt, dass Glaskeramiken, die nach dem Stand der Technik hergestellt wurden, häufig unterhalb des auch im erfindungsgemäßen Produkt vorhandenen randständigen oder weitestgehend amorphen Bereichs einen zusätzlichen Bereich aufweisen, in dem Mischkristalle mit einer tief-Quarz-

Struktur vorliegen. Dieser Bereich entfällt erfindungsgemäß.

Dieser Bereich mit Mischkristallen in tief-Quarz-Struktur weist einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von größer als  $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  auf und ist somit deutlich höher als der thermische Ausdehnungskoeffizient im Inneren des Glaskeramik-Gegenstands von etwa  $1,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und auch höher als der thermische Ausdehnungskoeffizient des weitestgehend amorphen randständigen Bereichs von etwa  $4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ist. Bei der Abkühlung am Ende des Keramisierungsprozesses kommt es so zu einer deutlich höheren Volumenkontraktion im Bereich mit der tief-Quarz-Struktur als in den angrenzenden Bereichen. Es wird vermutet, dass diese Unterschiede im Ausdehnungsverhalten in den unterschiedlichen Bereichen Spannungen induzieren, die zu Oberflächenrissen führen können.

Ein mit dem beschriebenen Verfahren herstellbarer erfindungsgemäßer Glaskeramik umfassender Gegenstand kann beispielsweise folgende mechanischen oder chemischen Eigenschaften aufweisen:

- Maximaler Temperaturgradient: 400 - 800 K
- TUF: > 700°C
- Thermischer Ausdehnungskoeffizient: siehe Abb. 4
- Elastizitätsmodus E gem. ASTM C-1259:  $84 - 95 \times 10^3 \text{ MPa}$
- Knoop Härte  $HK_{0,1/20}$  gem. ISO 9385: 570 - 680
- Biegefestigkeit  $\sigma_{bb}$  gem. DIN EN 1288, Teil 5, R 45: 100 - 160 MPa

Die hohen Stoß- und Temperaturunterschiedsfestigkeiten ermöglichen den Einsatz erfindungsgemäßer Glaskeramik umfassender Gegenstände in Bereichen, in denen auf kurzen Distanzen starke Temperaturunterschiede bestehen. Es kann sich dabei beispielsweise um Kochflächen, Ofenscheiben, aber auch Weißware oder glaskeramische Kochgefäße handeln. Die Verwendung als Kochgefäß ist beispielsweise erst durch die Stoßfestigkeit der erfindungsgemäßen Glaskeramik umfassenden Gegenstände sinnvoll. Besonders vorteilhaft ist in diesem Zusammenhang auch, dass im visuellen Wellenlängenbereich opake erfindungsgemäße Gegenstände im infraroten Wellenlängenbereich eine Transparenz von > 70% aufweisen können.

Eine hohe mechanische und u.v. auch thermische Stabilität führt auch dazu, dass die erfindungsgemäß hergestellten Artikel nahezu keine Partikel und Stoffe/Zusammensetzungsbestandteile abgeben. Daher können sie in der pharmazeutischen Industrie als Behälter oder Anlagenbestandteile, in thermischen Anlagen z. B. als Ofenauskleidungen von Temperöfen und chemischen oder physikalischen Beschichtungsanlagen in der Solarindustrie sowie als Hochleistungskeramiken eingesetzt werden. Letzteres wird vor allem dadurch begünstigt, dass die dafür geforderten Geometrien leicht herstellbar und mit glatten Oberflächen versehen sind.

Bevorzugte Anwendungsbereiche sind:

- als Brennhilfsmittel und/oder Trägerplatten im Allgemeinen und beispielsweise für die Keramik- oder Solarindustrie;



- als Fassadenplatten, die zusätzlich mit funktionalen Oberflächen, beispielsweise zur Stickoxidbindung versehen werden können;
- als keramische Artikel für Hochtemperatur-und extreme  
5 Niedrigtemperatur-Anwendungen, beispielsweise zum Einsatz in der chemischen Industrie;
- als Ofenauskleidungen, deren Vorteil gegenüber keramischen Materialien der ist, dass sie keine Partikel/Stäube freisetzen und so für hochreine Anwendungen  
10 eingesetzt werden können;
- als Trägerplatten, die aufgrund ihrer hohen Reinheit, chemischen Resistenz und der sicher nicht oder kaum vorhandenen Stoffabgabe für Produktionsprozesse in der pharmazeutischen Industrie und in der Medizintechnik  
15 eingesetzt werden können;
- als chemisch resistente Laborausstattung
- als Auskleidung, sowohl flach als auch geformt, für chemische Anlagen, die chemisch und thermisch hochresistent sein müssen, z.B. in CVD- und PVD-Anlagen in der  
20 Beschichtungsindustrie;
- als Wafersubstrat,
- als Hitzeschild zur Abschirmung heißer Umgebungen;
- als Abdeckung für Heizelemente, insbesondere als Koch- oder Bratfläche und als Weißware;
- 25 - als Fenster für Verbrennungsöfen;
- als Heizkörperabdeckungen;
- als Abdeckung für Reflektoren, Flutlichter, Projektoren, Beamer, Fotokopierer;
- für Anwendungen mit thermo-mechanischer Belastung,  
30 beispielsweise in Nachtsichtgeräten;
- als transluzenter Gegenstand mit UV-Schutz
- als Fassadenabdeckung.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann ein Glaskeramik umfassender Gegenstand folgende Zusammensetzung aufweisen:

5	60 - 73,0 Gew.-%	SiO <sub>2</sub> ,
	15 - 25,0 Gew.-%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
	2,2 - 5,0 Gew.-%	Li <sub>2</sub> O,
	0 - 5,0 Gew.-%	CaO + SrO + BaO,
	0 - 5,0 Gew.-%	TiO <sub>2</sub> ,
10	0 - 5,0 Gew.-%	ZrO <sub>2</sub> ,
	0 - 4,0 Gew.-%	ZnO
	0 - 3,0 Gew.-%	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
	0 - 3,0 Gew.-%	MgO,
	0 - 3,0 Gew.-%	SnO <sub>2</sub> .
15	0 - 9,0 Gew.-%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,
	0 - 1,5 Gew.-%	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
	0 - 1,2 Gew.-%	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O, wobei die jeweiligen
		Anteile innerhalb der nachfolgend
		angegebenen Bereiche liegen,
20	0 - 1,0 Gew.-%	Na <sub>2</sub> O,
	0 - 0,5 Gew.-%	K <sub>2</sub> O sowie
	0 - 1,0 Gew.-%	färbende Oxide.

Ein Glaskeramik umfassender Gegenstand, der einer der oben  
 25 genannten Zusammensetzungen entspricht, kann ein erstes  
 weitestgehend amorphes Gefüge aufweisen, das relativ zum  
 zweiten und dritten Gefüge an Li- und Mg-Ionen verarmt  
 sowie an Na- und K-Ionen angereichert ist. Ebenso wie in  
 den beiden folgenden Gefügen zeigen die beschriebenen  
 30 Ionen-Gehaltsverläufe in den verschiedenen Gefügen  
 unterschiedliche Intensitätsplateaus. Die beschriebenen  
 relativen An- oder Abreicherungen beziehen sich dabei auf

die Niveaus der Intensitätsplateaus in den verschiedenen Gefügen.

5 Ein zweites Gefüge, das sich an das erste weitestgehend amorphe Gefüge anschließt, kann vorteilhaft relativ zum ersten Gefüge an Li- und Mg-Ionen angereichert sein. Die Kationen Na und K sind relativ zum ersten Gefüge abgereichert.

10 Im dritten Gefüge sind Li- und Mg-Ionen relativ zu den ersten beiden Gefügen angereichert. Na- und K-Ionen sind dagegen relativ zu den beiden anderen Gefügen abgereichert.

15 Bevorzugt weisen die beiden ersten Gefügebereiche eine Dicke oder Mächtigkeit senkrecht zu den Übergangsbereichen der Gefüge von maximal 10 µm und bevorzugt von maximal 5 µm auf, wobei sich die Gefüge anhand der Ionen-Gehaltsverläufe unterscheiden lassen.

20 Gemäß einer besonders bevorzugten Weiterbildung der Erfindung umfasst zumindest das dritte Gefüge des Glaskeramik umfassenden Gegenstands eine Hauptkristall-Phase aus Keatit-Mischkristallen und eine zweite Kristall-Phase aus Hochquarz-Mischkristallen, wobei das Verhältnis  
25 zwischen der Hochquarz-Mischkristall-Phase und der Keatit-Mischkristall-Phase zum Rand des Glaskeramik umfassenden Gegenstands kontinuierlich oder in Stufen zunimmt. Da die Hochquarz-Mischkristall-Phase einen geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als die Keatit-Mischkristall-Phase  
30 aufweist, entstehen Spannungen, die von innen nach außen vergleichsweise kontinuierlich zunehmen. Diese vergleichsweise kontinuierliche Zunahme von innen nach

außen ist insbesondere im Gegensatz zum Stand der Technik zu sehen, in dem Hochquarz-Mischkristall-reiche Bereiche oder Schichten oberflächennah vorliegen. Zwischen diesen Hochquarz-Mischkristall-reichen Schichten und dem Keatit-Mischkristall-Inneren befindet sich jedoch ein abrupter  
5 Übergang der thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der sich nachteilig auf die Spannungsverteilung im Glaskeramik-Gegenstand auswirken kann.

10 Darüber hinaus können in einem erfindungsgemäßen Glaskeramik umfassenden Gegenstand Minoritäts-Kristall-Phasen wie beispielsweise Gahnit-Mischkristalle oder Zirkontitanat-Mischkristalle enthalten sein. Gahnit-Mischkristalle insbesondere im ersten weitestgehend  
15 amorphen Gefüge-Bereich und gegebenenfalls auch in allen weiteren Gefüge-Bereichen in geringeren Mengen, kennzeichnen eine besonders bevorzugte Ausführungsform. Die Erfinder gehen davon aus, dass Gahnit-Mischkristall-Gehalte insbesondere im ersten Gefüge-Bereich, die mit einer  
20 Gahnit-Dotierung gleichgesetzt werden können, vorteilhaft die Säurebeständigkeit des Glaskeramik umfassenden Gegenstands erhöhen. Die Erfinder nehmen an, dass dieser Gahnit-Mischkristall-Gehalt, insbesondere in Kombination mit einem relativ dicken amorphen Randbereich, für die im  
25 Vergleich zum Stand der Technik sehr gute Säurebeständigkeit des Glaskeramik umfassenden Gegenstands verantwortlich ist.

Demgemäß umfasst ein besonders bevorzugter Glaskeramik  
30 umfassender Gegenstand einen randständigen Bereich des ersten weitestgehend amorphen Gefüges, der an Gahnit-Mischkristallen angereichert ist. Gemäß einer zusätzlichen

Weiterbildung der Erfindung liegt im randständigen Bereich des ersten weitestgehend amorphen Gefüges zumindest eine Gahnit-Dotierung vor.

- 5 Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen im Detail erläutert. Gleiche oder ähnliche Merkmale sind in den Figuren mit den gleichen Bezugszeichen versehen. Es zeigen
- 10 Fig. 1: ein Temperatur-Zeit-Diagramm eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung einer opaken Keatit-Mischkristall-Keramik;
- 15 Fig. 2a: die verschiedenen Gefügebereiche eines erfindungsgemäßen Glaskeramik umfassenden Gegenstands im Profilschnitt der Oberseite und den zugehörigen Ionen-Gehaltsverlauf;
- 20 Fig. 2b: die verschiedenen Gefügebereiche eines erfindungsgemäßen Glaskeramik umfassenden Gegenstands im Profilschnitt der Unterseite und den zugehörigen Ionen-Gehaltsverlauf;
- 25 Fig. 3: Dünnschichtröntgenbeugungsmessungen (DS-XRD) aus verschiedenen Tiefenbereichen (Figs. 3a - 3c) eines erfindungsgemäßen Glaskeramik umfassenden Gegenstands;
- 30 Fig. 4: relative Längenänderung von Glaskeramik umfassenden Gegenständen unterschiedlicher Zusammensetzung für den Temperaturbereich zwischen 0 und etwa 950°C.

In Fig. 1 ist ein Temperatur-Zeit-Diagramm eines erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt, mit dem ein opaker Glaskeramik umfassender Gegenstand aus einem Grün-  
 5 Glas-Vorläufergegenstand herstellbar ist. Auf der x-Achse ist die Zeit, auf der y-Achse die Temperatur dargestellt.

Grundsätzlich kann das Verfahren auch mit einem vorkeramisierten Vorläufergegenstand, der zeitlich und optional örtlich getrennt von der Herstellung des Glaskeramik umfassenden Gegenstands hergestellt wurde, durchgeführt werden.

15 Ein Grün- Glas-Vorläufergegenstand mit einer Lithium-Aluminium-Silikat (LAS)-Zusammensetzung wird zunächst in einen Vorläufergegenstand mit einer Hochquarz-Mischkristall-Phase und anschließend in einen Glaskeramik umfassenden Gegenstand, der zumindest eine Keatit-Mischkristall-Phase umfasst, umgewandelt.  
 20

Das Grün- Glas kann eine Zusammensetzung aus dem Bereich

	60 - 73,0 Gew.-%	$\text{SiO}_2$ ,
	15 - 25,0 Gew.-%	$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
25	2,2 - 5,0 Gew.-%	$\text{Li}_2\text{O}$ ,
	0 - 5,0 Gew.-%	$\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ ,
	0 - 5,0 Gew.-%	$\text{TiO}_2$ ,
	0 - 5,0 Gew.-%	$\text{ZrO}_2$ ,
	0 - 4,0 Gew.-%	$\text{ZnO}$
30	0 - 3,0 Gew.-%	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,
	0 - 3,0 Gew.-%	$\text{MgO}$ ,
	0 - 3,0 Gew.-%	$\text{SnO}_2$ .

0 - 9,0 Gew.-%  $P_2O_5$ ,  
0 - 1,5 Gew.-%  $As_2O_3$ ,  
0 - 1,2 Gew.-%  $Na_2O + K_2O$ , wobei die jeweiligen  
Anteile innerhalb der nachfolgend angegebenen  
Bereiche liegen,

0 - 1,0 Gew.-%  $Na_2O$ ,  
0 - 0,5 Gew.-%  $K_2O$  und  
aufweisen. Optional können 1,0 Gew.-% färbende Oxide  
enthalten sein.

10

Zunächst wird der Vorläufergegenstand von Raumtemperatur  
auf etwa 660°C innerhalb von 11 Minuten mit einer Heizrate  
von 58 K/min oder sogar mit bis zu 150 K/min aufgeheizt.  
Die Heizrate kann in diesem ersten Bereich der Aufheizung  
generell so hoch wie möglich gewählt werden, da hier die  
Viskosität des Vorläufergegenstands so niedrig ist, dass  
kaum interne Spannungen entstehen. Aus  
verfahrensökonomischen Gründen sollte sie jedoch größer als  
15 K/min und bevorzugt größer als 30 K/min sein.

20

Bis etwa 20 Minuten Verfahrenszeit wird die Heizrate dann  
langsam auf null abgesenkt, so dass entweder eine  
Volumenkristallisation der Hochquarz-Mischkristall-Phase  
bspw. bei konstanten 790°C oder aber eine Homogenisierung  
der Temperatur des zu keramisierenden Artikels stattfindet.  
Diese Homogenisierungsphase ist aber nur optional, d.h. sie  
ist nicht zwingend prozessspezifisch und daher nicht  
zwingend notwendig. Die Haltezeit während dieses  
Prozessschritts beträgt etwa 30 Minuten.

30

Grundsätzlich kann ein Vorläufergegenstand mit einer  
Hochquarz-Mischkristall-Phase mit jedem Verfahren, das eine

solche Mischkristall-Phase erzeugt, hergestellt werden. Der Verfahrensbereich bis zum Abschluss dieser Volumenkristallisation ist nicht kritisch. Die oben beschriebenen Verfahrensschritte sind jedoch bevorzugt, da es sich um ein vergleichsweise schnelles Verfahren handelt. Grundsätzlich kann das Verfahren an dieser Stelle unterbrochen werden und der Hochquarz-Mischkristall umfassende Gegenstand auf Raumtemperatur abgekühlt werden. So wäre eine zeitlich getrennte Umwandlung in die Keatit-Mischkristall-Phase möglich.

Anschließend wird der keramisierende Vorläufergegenstand mit einer Heizrate von etwa 30 K/min auf eine Maximaltemperatur von 1080°C - 1300°C, bevorzugt 1100 - 1150°C und besonders bevorzugt, wie im Ausführungsbeispiel dargestellt, auf 1120°C erhitzt. Die Heizrate in diesem Verfahrenszeitraum sollte allgemein größer als 10 K/min und besonders bevorzugt zwischen 14 und 36 K/min liegen, wobei die obere Begrenzung der Heizrate durch die technischen Möglichkeiten bedingt ist. Die vergleichsweise hohen Heizraten in diesem Verfahrenszeitraum führen zu einer Verschiebung der Umwandlung der Hochquarz-Mischkristall-Phase in die Keatit-Mischkristall-Phase zu höheren Temperaturen. Gleichzeitig führen sie zu einer extrem schnellen Umwandlung, die in der Regel innerhalb von ein bis sechs, bevorzugt zwischen ein und vier und besonders bevorzugt zwischen ein bis zwei Minuten erfolgt.

Anders ausgedrückt bedeutet dies, dass der Vorläufergegenstand auf eine Maximaltemperatur aufgeheizt wird, wobei zumindest 80% der Volumenänderung, die der Vorläufergegenstand während der Umwandlung der Hochquarz-



Mischkristall-Phase in die Keatit-Mischkristall-Phase des Glaskeramik umfassenden Gegenstands erfährt, innerhalb eines ein bis sechs Minuten, bevorzugt innerhalb eines ein bis vier Minuten und besonders bevorzugt innerhalb eines  
5 ein bis zwei Minuten umfassenden Zeitfensters abgeschlossen ist und dabei eine Heizrate zur Erreichung der Maximaltemperatur größer 10 K/min, vorzugsweise zwischen 14 und 36 K/min gefahren wird.

10 Ohne Einhaltung einer Haltezeit bei der Maximaltemperatur wird der Vorläufergegenstand dann auf etwa 400°C, mit einer durchschnittlichen Kühlrate von etwa 350 K/min bis 15 K/min, bevorzugt von 50 K/min bis 20 K/min und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

15 Es wird vermutet, dass die relativ hohen Heizraten und die dadurch bewirkte Verschiebung der Umwandlung zu höheren Temperaturen in Kombination mit dem Weglassen einer Haltezeit bei Maximaltemperatur und die anschließende  
20 schnelle Abkühlung die guten Eigenschaften, insbesondere die hohe Stoßfestigkeit, aber auch eine hohe TUF und eine sehr gute chemische Beständigkeit, bedingen. Zumindest kann nachgewiesen werden, dass die Glaskeramiken, die das verfahrensbedingte Gefüge aufweisen, auch die genannten  
25 Eigenschaften zeigen.

Um einen möglichst geringen internen Spannungsaufbau zu erreichen, sollte der Vorläufergegenstand zumindest während des exothermen Bereichs der Phasenumwandlung möglichst  
30 gleichmäßig durchwärmt werden. Vorzugsweise sollte der Temperaturgradient über die Dicke der Platte maximal +/- 1

K von einer mittleren Temperatur im sich umwandelnden Vorläufergegenstand abweichen.

5 Bevorzugt wird die gewünschte homogene Durchwärmung des keramisierenden Vorläufer-Gegenstands mittels Sensoren überwacht und die Ofentemperatur in Abhängigkeit von den gemessenen Werten geregelt. Eine effektive Regelung der Ofentemperatur setzt jedoch aufgrund der sehr geringen Umwandlungszeiten von wenigen Minuten voraus, dass die  
10 Regelung innerhalb kürzester Zeit erfolgt. Daher weisen die Temperaturfühler oder Sensoren bevorzugt eine Reaktionszeit von weniger als zehn Sekunden, besonders bevorzugt von maximal einer Sekunde auf. Die Regelung der Beheizung erfolgt vorzugsweise innerhalb von 10 Sekunden und  
15 besonders bevorzugt innerhalb von einer Sekunde.

Die Figs. 2a und 2b zeigen eine REM-Aufnahme eines erfindungsgemäßen Glaskeramik umfassenden Gegenstands sowie die dazugehörigen Ionen-Gehaltsverläufe, die mittels SIMS-  
20 Messungen ermittelt wurden. Die SIMS-Messungen sind in einem Koordinaten-System dargestellt, das auf der x-Achse die Tiefe vom Rand des Glaskeramik umfassenden Gegenstands zur Mitte hin zeigt und auf der y-Achse die Intensität in logarithmischer Darstellung.

25

Es sind drei unterschiedlichen Gefüge-Bereiche 1, 2, 3 im Profilschnitt sowie die zugehörigen Ionen-Gehaltsverläufe der Oberseite (Fig. 2a) und der Unterseite (Fig. 2b) eines Glaskeramik umfassenden Gegenstands zu erkennen. Der  
30 allgemeine Gefügebau wird im Folgenden anhand von Fig. 2a erläutert, während Fig. 2b dazu dient die Ähnlichkeit

der Gefüge-Ausbildungen von Ober- und Unterseite eines Glaskeramik umfassenden Gegenstands zu belegen.

Ein erster weitestgehend amorpher Gefüge-Bereich 1 befindet sich am Rand des Glaskeramik umfassenden Gegenstands.

Dieser Bereich 1 kann bis zu sechs Mikrometer dick sein. In dem in Fig. 2a dargestellten Beispiel weist er eine Dicke von ca. 570 nm auf. Dieser Gefüge-Bereich 1 ist durch eine glasige, also im Wesentlichen amorphe, Matrix gekennzeichnet, die maximal 10 Vol.-% Kristallite umfasst.

Na- 4 und K-Ionen 5 sind in diesem ersten weitestgehend amorphen Bereich 1 relativ zu den beiden anderen Bereichen 2, 3 angereichert, während Li- 6 und Mg-Ionen 7 abgereichert sind. Zn-Ionen 12 sind insbesondere im oberflächlichen Bereich, d.h. in den randständigen 100 bis 200 nm angereichert und nehmen dann bis zum Übergang in den Gefüge-Bereich 2 stark ab.

Die beschriebenen Ionen-Gehaltsverläufe zeigen innerhalb der einzelnen Gefüge 1, 2, 3 Intensitätsplateaus 9. Unter einem Intensitätsplateau 9 wird in diesem Zusammenhang nicht ein im engeren Sinne konstanter Ionen-Gehaltsverlauf verstanden; sondern es soll in erster Linie der Gegensatz zwischen stärker ansteigenden oder abfallenden Gehalten, beispielsweise in den Übergangsbereichen zwischen den einzelnen Gefügen und sich nur langsam oder geringfügig verändernden Gehalten einzelner Ionen innerhalb der Gefüge betont werden.

Im Fall der Ionen-Gehaltsverläufe von Li 6 und Mg 7 im ersten Gefüge-Bereich 1 ist beispielsweise eine leichte

Gehaltszunahme zum Inneren des Glaskeramik umfassenden Gegenstands zu erkennen. Im Vergleich zu den Übergangsbereichen zwischen dem ersten 1 und dem zweiten Gefüge-Bereich 2 oder dem zweiten 2 und dem dritten Gefüge-Bereich 3 ist die Zunahme jedoch sehr moderat und wird deshalb als Intensitätsplateau 9 beschrieben. Ein solcher Gefügebau, der durch Intensitätsplateaus 9 gekennzeichnet ist, ist aus dem Stand der Technik nicht bekannt.

10

Der sich zum Inneren an den ersten weitestgehend amorphen Gefüge-Bereich 1 hin anschließende Bereich 2 ist durch einen Kristallit-Gehalt von 10 bis 80 Vol.-% charakterisiert, wobei die Kristallit-Größen von Außen nach Innen hin zunehmen. Die Größenzunahme ebenso wie eine Zunahme des Verhältnisses Vol.-% Kristallite zu Vol.-% Restglas-Phase zum Inneren hin, scheint kontinuierlich zu erfolgen.

15

20 Der Ionen-Gehaltsverlauf dieses zweiten Gefüge-Bereichs 2 zeigt eine relative Anreicherung von Li- 6, Mg- 7 und Zn-Ionen 12 im Vergleich zum ersten weitestgehend amorphen Gefüge-Bereich 1.

Im Gegensatz zu den Li- 6 und Mg-Ionen 7 sind die Na- 4 und K-Ionen 5 im Vergleich zum ersten weitestgehend amorphen Gefüge-Bereich 1 abgereichert. Der zweite Gefüge-Bereich 2 umfasst in diesem konkreten Fall etwa einen Mikrometer, kann jedoch generell im Bereich von 0,03 bis 5,00 µm liegen.

25

30

Der dritte Gefüge-Bereich 3 zeichnet sich durch einen Kristallit-Gehalt von größer als 80 Vol.-% aus. Die

Kristallite sind mit 0,05 - 100 µm deutlich größer als in den beiden anderen Gefüge-Bereichen 1, 2. Dieser dritte Gefüge-Bereich 3 bildet das Innere des Glaskeramik umfassenden Gegenstands.

5

Die Gehaltsverläufe zeigen für diesen dritten Gefüge-Bereich 3 eine relative Anreicherung von Li- 6, Mg- 7 und Zn-Ionen 12 sowie eine relative Abreicherung von Na- 4 und K-Ionen 5 im Vergleich zu den beiden anderen Gefüge-

10

Bereichen 1, 2 oder Gefügen.

Der Si-Ionen-Gehalt 8 ist abgesehen von einem ganz leichten Trend zu abnehmenden relativen Gehalten im Wesentlichen vom ersten 1 bis zum dritten Gefüge 3 hin konstant, d.h. er

15

zeigt kaum Gefüge-spezifischen Veränderungen.

Als auffälligste sekundäre Kristall-Phasen sind nadel- oder stäbchenförmig Gahnit-Mischkristalle 10 und kubisch oder würfelige Zirkontitanat-Mischkristalle 11 in allen drei

20

Gefüge-Bereichen 1, 2, 3 enthalten. Daneben können Phasen wie Rutil-Mischkristalle als Minoritätsbestandteile

verteilt über das gesamte Gefüge auftreten. Die Gahnit-Mischkristalle 10 scheinen die Kristall-Phase im ersten weitestgehend amorphen Gefüge-Bereich 1 zu dominieren. Wie

25

bereits beschrieben, zeigt der Zn-Ionen-Gehaltsverlauf 12 insbesondere im randständigen oder oberflächennahen Bereich des ersten Gefüge-Bereichs 1 eine Anreicherung. Es kann davon ausgegangen werden, dass der Zn-Gehalt der Glaskeramik im Wesentlichen den Zn-Gehalt der Gahnit-

30

Mischkristalle 10 widerspiegelt.

Die Erfinder vermuten, dass die relative Anreicherung von Gahnit-Mischkristallen im randständigen Bereich zumindest teilweise die verbesserte chemische Beständigkeit des erfindungsgemäßen Glaskeramik-Gegenstands erklären kann, da Gahnit eine gute Säurebeständigkeit aufweist. Insbesondere in Kombination mit einem relativ dicken amorphen Randbereich (bis zu 6  $\mu\text{m}$ ) ergibt sich hier eine „Versiegelung“ mit doppeltem Wirkmechanismus, die das Innere des Glaskeramik-Gegenstands insbesondere vor Säureangriffen schützt.

In Fig. 3 sind DS-XRD-Messungen für die Tiefen 0 bis 2,5  $\mu\text{m}$  (Fig. 3a), 0 bis 5  $\mu\text{m}$  (Fig. 3b) und 0 bis 10  $\mu\text{m}$  (Fig. 3c), von der Oberfläche gemessen, dargestellt. Auf der x-Achse dieser Figuren ist der Beugungswinkel, auf der y-Achse die Intensität aufgetragen. Die Figuren 3a - 3c zeigen die Anwesenheit von Si-reichen Hochquarz-Mischkristallen 13 und Keatit-Mischkristallen 14 als Hauptkristall-Phasen sowie von Zirkontitanat-Mischkristalle 15 als Nebenbestandteil an. Das Verhältnis der Intensität des Hochquarz-Mischkristall-Hauptpeaks bei ca.  $26,2^\circ$  zu der des Keatit-Mischkristall-Hauptpeaks bei etwa  $25,8^\circ$  nimmt von innen (Fig. 3c) nach außen (Fig. 3a) zu. Es kann eine kontinuierliche Zunahme des relativen Gehalts von Si-reichen Hochquarz-Mischkristallen 13 von innen nach außen postuliert werden. Da weder von dem zweiten 2 noch vom ersten weitestgehend amorphen Gefüge-Bereich 1 DS-XRD-Messungen möglich waren, handelt es sich hierbei lediglich um eine Vermutung.

Sollte diese Vermutung zutreffen, würde sich eine kontinuierliche Abnahme des thermischen

Ausdehnungskoeffizienten zumindest innerhalb des dritten 3  
und zweiten Gefüge-Bereichs 2, von innen nach außen  
ergeben. Dies könnte einen gleichmäßigen von innen nach  
außen zunehmenden internen Spannungsaufbau zumindest in  
5 diesen Bereichen 2, 3 bewirken und damit die guten  
mechanischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen  
Glaskeramik umfassenden Gegenstands erklären.

Es könnte jedoch auch sein, dass die relativen Gehalte der  
10 Si-reichen Hochquarz-Mischkristall-Phase 13 nicht  
kontinuierlich, sondern unregelmäßig oder sogar in vielen  
einzelnen Stufen von innen nach außen zunehmen. Für diese  
Vermutung liegen jedoch keine weiteren Hinweise in den  
verfügbaren Daten vor.

15

In der DE 10 2005 019 247 B4 wird ein Verfahren zur  
Herstellung einer Keatit- oder Hochquarz-Mischkristall und  
Keatit-Mischkristall enthaltenden Glaskeramik beschrieben.  
Die mit dem in der Patentschrift beschriebenen Verfahren  
20 hergestellte Glaskeramik benötigt im Gegensatz zum in der  
Patentschrift angeführten Stand der Technik keine  
oberflächennahe Hochquarz-Mischkristall-Schicht, um eine  
Druckspannung in der Oberfläche zu erzeugen und so eine  
hohe Temperaturunterschiedsfestigkeit zu gewährleisten.  
25 Erfindungsgemäß garantiert das Verfahren bestimmte  
chemische Gradienten, durch die ein unterschiedlicher  
Temperatur-Ausdehnungskoeffizient zwischen der Oberfläche  
und dem Inneren verursacht wird. Diese unterschiedlichen  
Temperatur-Ausdehnungskoeffizienten wiederum bedingen eine  
30 oberflächennahe Druckspannung, die die erwünschte TUF  
ermöglicht.

Die Glaskeramik weist einen Oberflächendickenbereich auf, der durch Gradienten von K-, Na-, Zn- und Li-Ionen charakterisiert ist und bis zu 100 µm oder sogar bis zu 160 µm dick sein kann. Im Gegensatz zu dem erfindungsgemäßen Glaskeramik umfassenden Gegenstand zeigen die dargestellten relativen Ionen-Gehaltsverläufe keine Intensitätsplateaus, sondern nehmen von außen nach innen kontinuierlich ab oder zu.

10 Darüber hinaus weist ein Glaskeramik umfassender Gegenstand mit einer LAS-Zusammensetzung, der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, im Gegensatz zu diesem Stand der Technik einen von innen nach außen zunehmenden Gehalt einer Hochquarz-Mischkristall-Phase 13  
15 im Vergleich zu einer Keatit-Mischkristall-Phase 14 auf. Das Innere des Glaskeramik umfassenden Gegenstands wird von einer Keatit-Mischkristall-Phase 14 mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von etwa  $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  dominiert. Mit zunehmendem relativem Hochquarz-Mischkristall-Gehalt 13  
20 nach außen hin nimmt dieser thermische Ausdehnungskoeffizient bis zu einem Wert zwischen 0 und  $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ab. Der weitestgehend amorphe erste Gefügebereich 1 weist dagegen einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von etwa  $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  auf.  
25 Unabhängig davon, ob der Anteil der Hochquarz-Mischkristall-Phase 13 kontinuierlich oder in Stufen zunimmt, wird eine gleichmäßigere oder jedenfalls weniger sprunghaft zunehmende Druckspannung zu den oberflächennahen Bereichen hin aufgebaut. Dies steht im Gegensatz zum Stand  
30 der Technik. Die US 4,218,512 offenbart beispielsweise eine Glaskeramik mit einem zweistufigen Gefüge, einem Keatit-Mischkristall-Bereich im Inneren und einem Hochquarz-



Mischkristall-Bereich Außen. Der Übergang zwischen diesen beiden Bereichen wird als abrupt beschrieben. Es scheint kein vermittelnder Übergang zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten vorzuliegen.

5

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber dem Stand der Technik wie er beispielsweise in der EP 1170264 B1 gelehrt wird, ist, dass der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der vorhandenen Hochquarz-Mischkristalle nicht kritisch ist. Im vorgenannten Stand der Technik muss das Verfahren genau gesteuert werden, um zu erreichen, dass der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der Hochquarz-Mischkristalle einen Grenzwert nicht übersteigt, damit beim Abkühlen nicht eine Umwandlung in die tief-Quarz-Struktur erfolgt. Die Hochquarz-Mischkristalle, die in einem erfindungsgemäßen Glaskeramik umfassenden Gegenstand enthalten sein können, sind relikttischer Natur, d.h. die Keramisierung wurde beendet bevor diese Hochquarz-Mischkristalle in Keatit-Mischkristalle umgewandelt werden konnten. Somit ist das beschriebene Verfahren deutlich robuster als das im Stand der Technik gelehrt Verfahren, da Ungenauigkeiten in der Verfahrensführung lediglich eine mehr oder weniger umfängliche Umwandlung in Keatit-Mischkristalle zur Folge haben. Es besteht somit nicht die Gefahr, dass sich Hochquarz-Mischkristalle bilden, die sich beim Abkühlen in die tief-Quarz-Struktur umlagern.

Ein mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellter Glaskeramik umfassender Gegenstand mit 4 mm Wandstärke hat beispielsweise folgende mechanische und chemische Eigenschaften, wobei  $x \pm s$  einen Mittelwert  $x$  und die zugehörige Standardabweichung  $s$  kennzeichnet:

30

	Stoßfestigkeit $h_B$ :	
	$x \pm s$	$56 \pm 13$ cm
	5%-Fraktil	33 cm
5	Biegefestigkeit $s_{BB}$ :	
	$x \pm s$	$118 \pm 18$ MPa
	TUF	
	$x \pm s$	$> 787^\circ\text{C}$
	thermische Ausdehnung:	siehe Fig. 4
10	Transmission :	
	400 nm	0,0 %
	600 nm	0,0 %
	700 nm	0,2 %
	1600 nm	72,0 %
15	Chemische Beständigkeit:	
	Wasser (DIN/ISO 719)	HGB 1
	Säure (DIN 12 116)	1
	Lauge (ISO 695)	A 1
20	Darüber hinaus gibt ein erfindungsgemäßer Glaskeramik	
	umfassender Gegenstand wenig bis gar keine Partikel ab.	
	Eine Abgabe von sonstige Materialbestandteilen wie	
	beispielsweise Alkali- oder Erdalkali-Ionen etc. ist nur	
	unter extremen Bedingungen, höchsten Temperaturen und	
25	extrem langen Einsatzzeiten bei schwefelhaltiger	
	Atmosphäre, denkbar. Diese geringe Stoffabgabe ermöglicht	
	den Einsatz dieser Glaskeramik generell in Bereichen, in	
	denen höchste Reinheitsvorschriften bestehen,	
	beispielsweise bei der Herstellung von Solarzellen oder	
30	auch in der medizinischen und pharmazeutischen Industrie.	
	Zum Teil kann diese geringe Stoffabgabe mit einer sehr	
	geringen Porendichte auf der weitestgehend amorphen	

Oberfläche erklärt werden, die das Ausdiffundieren von Ionen beispielsweise unter Hochtemperaturbelastung deutlich vermindert. Gleichzeitig führt eine geringe Porendichte auch zu einer sehr glatten Oberfläche, die nicht  
5 nachbearbeitet werden muss.

Figur 4 zeigt die relative Längenänderung von Glaskeramik umfassenden Gegenständen in Abhängigkeit von der Temperatur für einen Temperaturbereich zwischen null und etwa 950°C.  
10 Es wird deutlich, dass sich ein Glaskeramik umfassender Gegenstand maximal um 0,16 % verlängert, wenn er von null auf etwa 950°C erhitzt wird. Für diesen Temperaturbereich liegt der maximale durchschnittliche thermische Ausdehnungskoeffizient bei etwa  $1,7 \cdot 10^{-6}/K$  und der  
15 minimale thermische Ausdehnungskoeffizient bei etwa  $1,1 \cdot 10^{-6}/K$  der dargestellten Glaskeramik umfassenden Gegenstände.

Patentansprüche

1. Glaskeramik umfassender Gegenstand, dadurch gekennzeichnet, dass der einstückige, nicht  
5 nachbearbeitete oder weiterverarbeitete Glaskeramik umfassende Gegenstand zumindest drei verschiedenartige Gefüge (1, 2, 3) umfasst, wobei

sich die Gefüge (1, 2, 3) in der Anzahl und/oder der Größe der enthaltenen Kristallite pro Volumen  
10 und/oder der Zusammensetzung der Kristallite und/oder der Zusammensetzung der Restglasphasen unterscheiden, und wobei

die unterschiedlichen Gefüge (1, 2, 3) im Querprofil senkrecht zu den Übergangsbereichen durch  
15 unterschiedliche relative Ionen-Gehaltsverläufe charakterisiert sind, wobei insbesondere

die relativen Ionen-Gehaltsverläufe anhand von mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie ermittelten Intensitäten bestimmt werden, und

20 vorzugsweise die zumindest drei verschiedenartigen Gefüge (1, 2, 3) jeweils unterschiedliche Intensitätsplateaus (9) für einzelne Ionen aufweisen, bei welchen die einzelnen Ionen Bestandteile der Hauptkristall-Phasen sind.

25  
2. Glaskeramik umfassender Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Übergänge zwischen Bereichen unterschiedlicher Gefüge (1, 2, 3) die Morphologie der Grenzflächen zur Umgebung des  
30 Glaskeramik umfassenden Gegenstands, d.h. die Konturen des Glaskeramik umfassenden Gegenstands, nachbilden und die Bereiche unterschiedlicher Gefüge (1, 2, 3)

vom Rand zum Inneren des Glaskeramik umfassenden Gegenstands aufeinander folgen.

- 5 3. Glaskeramik umfassender Gegenstand nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein äußerer, die Grenzfläche zur Umgebung umfassender Bereich des Glaskeramik umfassenden Gegenstands ein weitestgehend amorphes erstes Gefüge (1) aufweist, wobei der Kristallit-Gehalt dieses Bereichs maximal 10  
10 Vol.-% beträgt.
4. Glaskeramik umfassender Gegenstand nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein zweites, an das erste angrenzendes Gefüge (2)  
15 einen Kristallit-Gehalt zwischen 10 und 80 Vol.-% aufweist.
5. Glaskeramik umfassender Gegenstand nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
20 ein drittes, an das zweite angrenzendes Gefüge (3) einen Kristallit-Gehalt von über 80 Vol.-% aufweist.
6. Glaskeramik umfassender Gegenstand nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass  
25 der Glaskeramik umfassende Gegenstand eine Stoßfestigkeit von größer 15 cm, vorzugsweise größer 20 cm Bruchfallhöhe im Kugelfalltest aufweist, wobei die angegebenen Werte dem 5%-Fraktil der Weibull-Verteilung entsprechen und sich auf eine Probengröße  
30 von 200 x 200 x 4 mm beziehen, auf die eine 535 g schwere Stahlkugel fällt.

7. Glaskeramik umfassender Gegenstand nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Glaskeramik umfassende Gegenstand eine Säurebeständigkeit gemäß DIN 12 116 von Klasse 1 oder 2 aufweist.
8. Glaskeramik umfassender Gegenstand nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Glaskeramik umfassende Gegenstand nach einem 30-minütigen Angriff von konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 370°C und einem anschließend ausgeführten Kugelfalltest eine Bruchfallhöhe von mehr als 15 cm und bevorzugt mehr als 20 cm aufweist.
9. Glaskeramik umfassender Gegenstand nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Glaskeramik umfassende Gegenstand eine Zusammensetzung aus dem Bereich
- |                  |   |
|------------------|---|
| 60 - 73,0 Gew.-% | $\text{SiO}_2$ ,  |
| 15 - 25,0 Gew.-% | $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,   |
| 2,2 - 5,0 Gew.-% | $\text{Li}_2\text{O}$ ,   |
| 0 - 5,0 Gew.-%   | $\text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$ ,  |
| 0 - 5,0 Gew.-%   | $\text{TiO}_2$ ,  |
| 0 - 5,0 Gew.-%   | $\text{ZrO}_2$ ,  |
| 0 - 4,0 Gew.-%   | $\text{ZnO}$  |
| 0 - 3,0 Gew.-%   | $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,   |
| 0 - 3,0 Gew.-%   | $\text{MgO}$ ,  |
| 0 - 3,0 Gew.-%   | $\text{SnO}_2$ .  |
| 0 - 2,0 Gew.-%   | $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  |
| 0 - 1,5 Gew.-%   | $\text{As}_2\text{O}_3$ ,   |
| 0 - 1,2 Gew.-%   | $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ , wobei die jeweiligen Anteile innerhalb der nachfolgend |

angegebenen Bereiche liegen,

0 - 1,0 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

0 - 0,5 Gew.-%  $\text{K}_2\text{O}$  und

0 - 1,0 Gew.-% färbende Oxide

5 aufweist.

10. Glaskeramik umfassender Gegenstand nach dem vorstehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das erste glasige Gefüge (1) relativ zum zweiten und dritten Gefüge (2, 3) an Li- (6) und Mg-Ionen (7) verarmt und an Na- (4) und K-Ionen (5) angereichert ist.
11. Glaskeramik umfassender Gegenstand nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass im zweiten Gefüge (2) Li- (6) und Mg-Ionen (7) relativ zum ersten Gefüge (1) angereichert sind, während Na- (4) und K-Ionen (5) relativ zum ersten Gefüge (1) abgereichert sind.
12. Glaskeramik umfassender Gegenstand nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass im dritten Gefüge (3) Li- (6) und Mg-Ionen (7) relativ zu den beiden anderen Gefügen (1, 2) angereichert sind und Na- (4) und K-Ionen (5) relativ zu den beiden anderen Gefügen (1, 2) abgereichert sind.
13. Glaskeramik umfassender Gegenstand nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass ein randständiger Bereich des ersten weitestgehend amorphen Gefüge-Bereichs an Gahnit-Mischkristallen angereichert und/oder ein nicht randständiger Bereich

des ersten weitestgehend amorphen Gefüge-Bereichs an Gahnit-Mischkristallen abgereichert ist.

5 14. Glaskeramik umfassender Gegenstand nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das erste (1) und das zweite Gefüge (2), charakterisiert durch die Ionengehalts-Verläufe, eine Dicke von maximal 10 µm und bevorzugt von maximal 5 µm aufweisen.

10

15 15. Glaskeramik umfassender Gegenstand nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest das dritte Gefüge (3) des Glaskeramik umfassenden Gegenstands eine Hauptkristall-Phase aus Keatit-Mischkristallen (14) und eine zweite Kristall-Phase aus Hochquarz-Mischkristallen (13) aufweist, wobei das Verhältnis zwischen der Hochquarz-Mischkristall-Phase (13) und der Keatit-Mischkristall-Phase (14) zum Rand des Glaskeramik umfassenden Gegenstands kontinuierlich oder in Stufen zunimmt.

20

16. Verfahren zur Herstellung eines Glaskeramik umfassenden Gegenstands, bei dem zumindest ein Vorläufergegenstand zumindest teilweise zu einem Glaskeramik umfassenden Gegenstand umgewandelt wird, wobei

25

entweder ein erster Vorläufergegenstand aus Glas zu dem Glaskeramik umfassenden Gegenstand keramisiert wird oder

30 zumindest eine erste Kristall-Phase eines zweiten Vorläufergegenstands in eine zweite Kristall-Phase des



Glaskeramik umfassenden Gegenstands weiter keramisiert wird, und wobei

der Vorläufergegenstand auf eine Maximaltemperatur aufgeheizt wird, wobei eine Temperaturverteilung zwischen Oberseite und Unterseite des Vorläufergegenstands zumindest während eines exothermen Bereichs der Phasenumwandlung maximal  $\pm 1$  K von einer mittleren Temperatur im sich umwandelnden Vorläufergegenstand abweicht, und

die Maximaltemperatur höchstens zwei Minuten gehalten wird oder wobei bevorzugt direkt nach Erreichen der Maximaltemperatur gekühlt wird, ohne dass eine Haltezeit bei dieser Maximaltemperatur eingehalten wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass eine Heizrate zur Erreichung der Maximaltemperatur gefahren wird, die größer als 10 K/min ist und bevorzugt zwischen 14 und 36 K/min liegt.

18. Verfahren zur Herstellung eines Glaskeramik umfassenden Gegenstands, insbesondere nach einem der Ansprüche 16 oder 17, bei dem zumindest ein Vorläufergegenstand zu einem Glaskeramik umfassenden Gegenstand keramisiert wird, wobei

entweder ein Vorläufergegenstand aus Glas zu einem Glaskeramik umfassenden Gegenstand keramisiert wird oder

zumindest eine erste Kristall-Phase eines Vorläufergegenstands in eine zweite Kristall-Phase des

Glaskeramik umfassenden Gegenstands weiter keramisiert wird, wobei

der Vorläufergegenstand auf eine Maximaltemperatur aufgeheizt wird, und wobei

5           zumindest 80% einer Volumenänderung, die der Vorläufergegenstand während der Keramisierung in die erste oder zweite Kristall-Phase des Glaskeramik umfassenden Gegenstands erfährt, innerhalb eines ein bis sechs Minuten, bevorzugt innerhalb eines ein bis vier Minuten und besonders bevorzugt innerhalb eines ein bis zwei Minuten umfassenden Zeitfensters abgeschlossen ist und dabei eine Heizrate zur Erreichung der Maximaltemperatur von größer als 10 K/min, vorzugsweise zwischen 14 und 36 K/min  
10           gefahren wird.

19. Glaskeramik umfassender Gegenstand, hergestellt oder herstellbar mit einem Verfahren gemäß Anspruch 16 bis

20   20. Verwendung eines Glaskeramik umfassenden Gegenstands nach einem der Ansprüche 1 bis 15 als Trägerplatte oder Ofenauskleidung in der Keramik-, Solar- oder Pharmaindustrie oder der Medizintechnik, insbesondere für Produktionsprozesse unter hochreinen Bedingungen,  
25   als Auskleidung von Öfen, in denen chemische oder physikalische Beschichtungsverfahren durchgeführt werden oder als chemisch resistente Laborausstattung, als glaskeramischer Gegenstand für Hoch- oder extreme Niedrigtemperaturanwendungen, als Ofenfenster für  
30   Verbrennungsöfen, als Hitzeschild zur Abschirmung heißer Umgebungen, als Abdeckung für Reflektoren, Flutlichter, Projektoren, Beamer, Fotokopierer, für

Anwendungen mit thermo-mechanischer Belastung,  
beispielsweise in Nachtsichtgeräten oder als Abdeckung  
für Heizelemente, insbesondere als Koch- oder  
Bratfläche, als Weißware, als Heizkörperabdeckung, als  
5      Wafersubstrat, als transluzenter Gegenstand mit UV-  
Schutz oder als Fassadenplatte.

Fig. 1

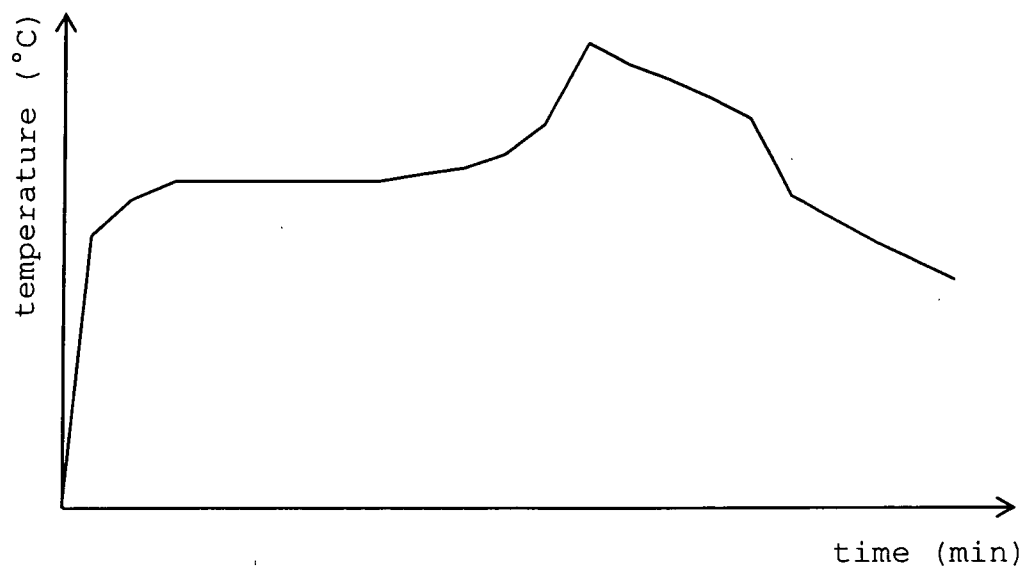


Fig. 2a

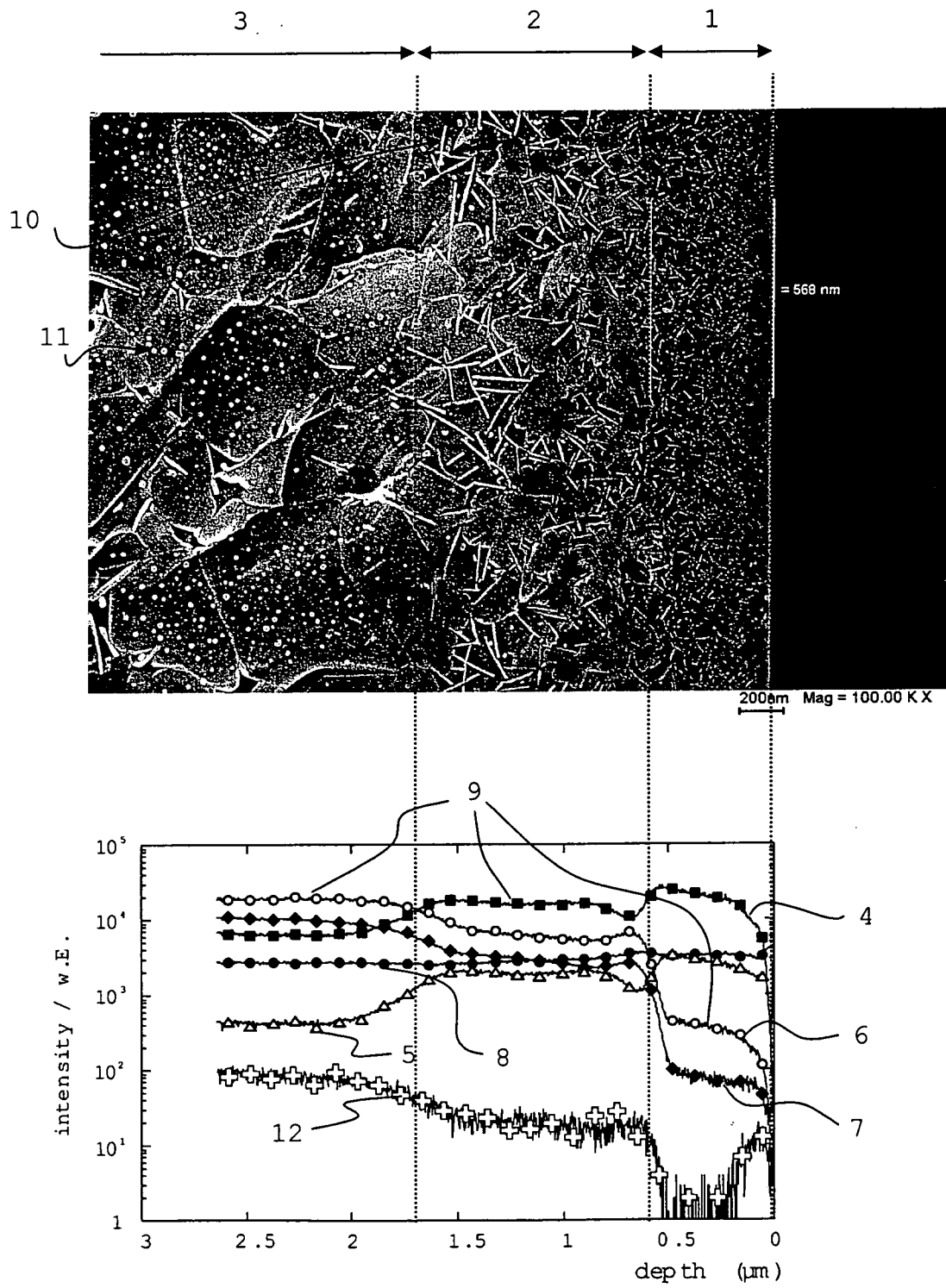


Fig. 2b

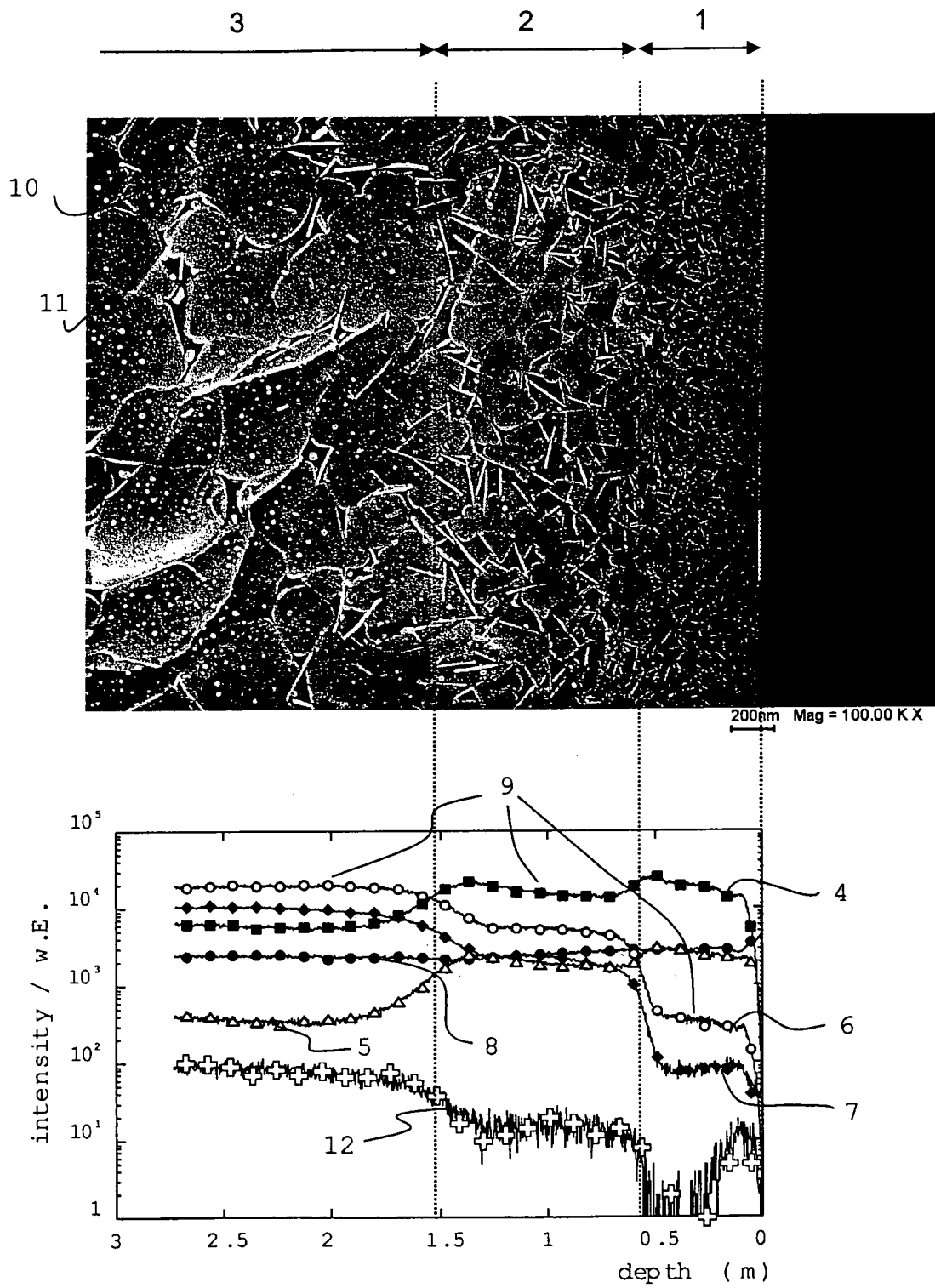


Fig. 3a

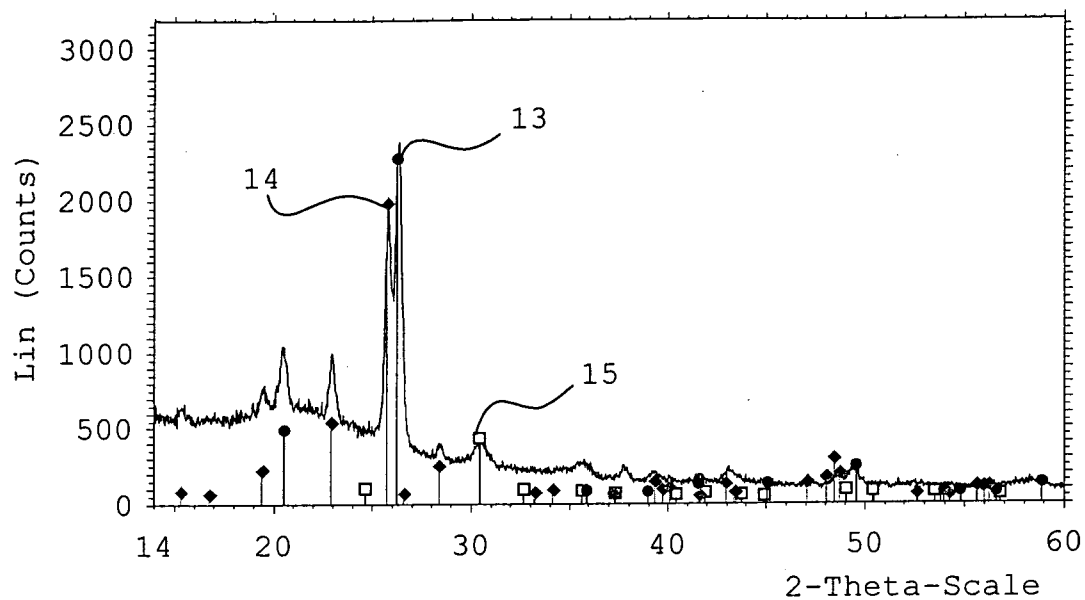


Fig. 3b

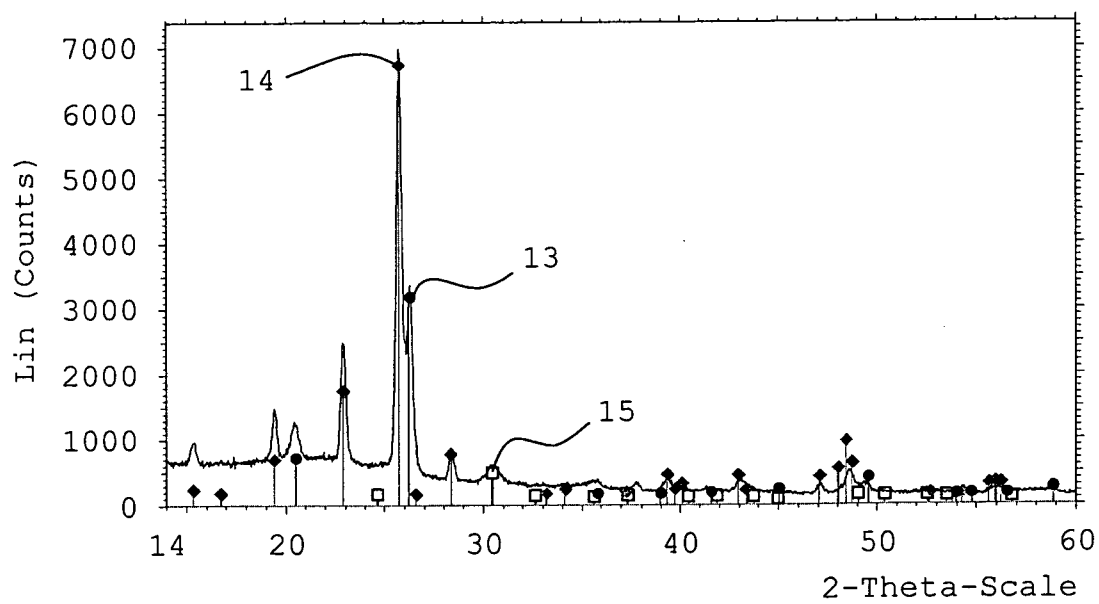


Fig. 3c

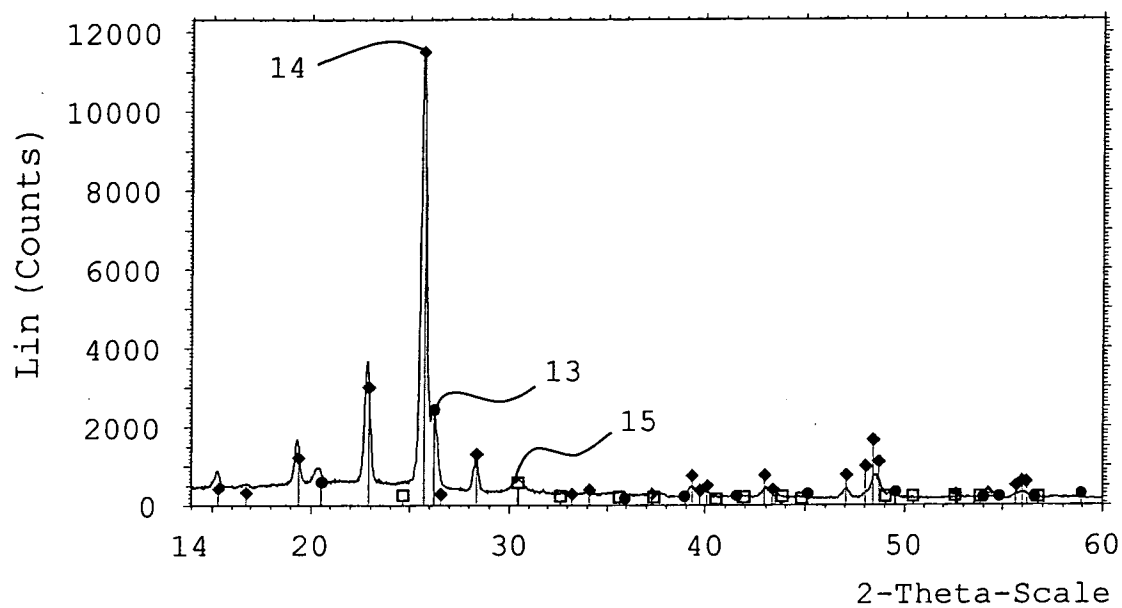
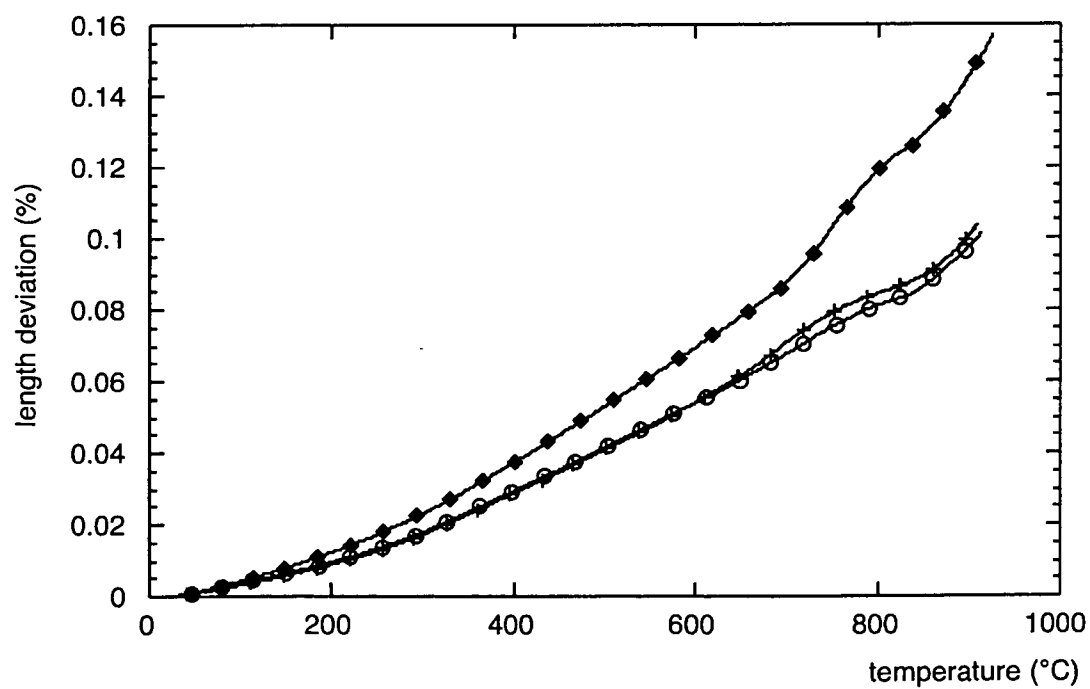


Fig. 4





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/004250

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C03C10/06 C03C10/14  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 170 264 A1 (SCHOTT GLAS [DE]) 9 January 2002 (2002-01-09) cited in the application paragraphs [0001], [00 4], [0 11], [0 12], [0 20], [0 38]; claims 14, 16	9-15, 18-20
X	DE 10 2005 019247 A1 (SCHOTT AG [DE]) 8 December 2005 (2005-12-08) cited in the application paragraphs [0001], [0 17], [0 25], [0 26], [0 44], [0 46], [0 50]; table 1	9-20
X	US 3 809 543 A (GASKELL P ET AL) 7 May 1974 (1974-05-07) column 1, lines 16-19; examples 14, 25; table 1 column 11, lines 65-73 column 16, lines 28-39	9-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 November 2010

Date of mailing of the international search report

19/11/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Flügel, Alexander

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2010/004250

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: **Claims 1-8 (in full); 9-20 (in part)**  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
**See further document PCT/ISA/210**
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## Continuation of Box II.2

## Claims 1-8 (in full); 9-20 (in part)

The claims 1-8 and 10-15 do not meet the requirements of PCT Article 6 because the subject matter for which protection is sought is not clearly defined. In the claims, the attempt is made to define the subject matter by the result to be achieved (formation of two surface layers having a thickness of in each case maximally 10 micrometers, having crystal phases and crystal contents other than in the interior, specific ion concentration courses, specific crystal phase concentration profiles, impact resistance, acid resistance), but in so doing the problem to be solved is only stated without mentioning the technical features required for achieving said result. Contrary to PCT Article 5, the present application is not disclosed in a sufficiently clear and complete manner so that a person skilled in the art could reproduce it. The reasons are the following: 1) No concrete embodiment is described in the application. This includes the composition of the green glass, the dimensions of the green glass and the temperature-time programme. In the present application, a person skilled in the art thus depends on general embodiments and other technical features. 2) Apart from the result to be achieved, no feature is described as being essential in both the description and the claims. A person skilled in the art would have to consider essential either all features or at least those features which were in his opinion regarded as important (which are described in the present application as being optional, preferable or exemplary) in order to avoid carrying out complex series of experiments and inventive step. 3) If a person skilled in the art considered the mentioned features essential, particularly the temperature-time programme and those features which relate to the formation of preferred crystal phases and ion concentration profiles, other essential features would be the result which were neither disclosed in the present application nor generally known. If a person skilled in the art aimed at achieving e.g. gahnite (= zinc spinel) or specific concentration profiles of Mg, Na and K ions, as described in the claims 10-13, ZnO, MgO, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O would have to be essential constituents of the green glass. The present application, however, does not contain any indication in this respect. Consequently, a person skilled in the art would have to consider the optional presence of ZnO, MgO, Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O essential in order to avoid carrying out complex series of experiments and inventive step and choose concentration values of more than 0%. The claims 1-20 are likewise inconsistent with the requirements of PCT Article 6 because they are unclear due to the above-mentioned lack of disclosure. It therefore appears to be impossible to carry out a complete search of all features of the claims 1-20. The search was therefore restricted as follows, wherein all features listed below (derived from the description, of the present application, see page 29, line 2, to page 32, line 15) were considered essential:

1) composition of the green glass in weight %: 60-73 SiO<sub>2</sub>, 15-25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.2-5 Li<sub>2</sub>O, 0-5 CaO+SrO+BaO, 0-5 TiO<sub>2</sub>, 0-5 ZrO<sub>2</sub>, >0-4 ZnO, 0-3 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, >0-3 MgO, 0-3 SnO<sub>2</sub>, 0-9 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0-1.5 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, >0-1 Na<sub>2</sub>O, >0-0.5 K<sub>2</sub>O, >0-1.2 Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O and 0-1 colouring oxides; 2) Temperature-time programme: room temperature 660° C at a heating rate of > 15 K/min, e.g. within 11 min at 58 K/min; - up to about 20 min process time with the slow reduction of the heating rate to zero; - 30 min constant at 790°C; - heating to maximum temperature T<sub>max</sub> (1080-1300° C) at >10 K/min, e.g. 30 K/min; - no holding time at maximum temperature; - cooling to 400° C at a cooling rate of 15-350 K/min; - cooling to room temperature. 3) During tempering the temperature at the workpiece is preferably registered by sensors having a response time of less than 10 s. The kiln regulates the temperature accordingly with a response time of at most 10 s.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/004250

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1170264	A1	09-01-2002	AT 248780 T 15-09-2003
		DE 50003541 D1 09-10-2003	
		ES 2201976 T3 01-04-2004	
		JP 2002179437 A 26-06-2002	
		PL 348410 A1 14-01-2002	
		US 2002026932 A1 07-03-2002	
-----			
DE 102005019247	A1	08-12-2005	NONE
-----			
US 3809543	A	07-05-1974	AU 471608 B2 29-04-1976
		AU 3914272 A 23-08-1973	
		BE 779555 A1 18-08-1972	
		CA 967368 A1 13-05-1975	
		CS 170179 B2 27-08-1976	
		DD 97643 A5 12-05-1973	
		DE 2207727 A1 07-09-1972	
		ES 399913 A1 16-06-1975	
		FR 2125587 A1 29-09-1972	
		GB 1383201 A 05-02-1975	
		IT 949427 B 11-06-1973	
		LU 64794 A1 08-11-1972	
		NL 7202159 A 22-08-1972	
		ZA 7200987 A 26-09-1973	
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/004250

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C03C10/06 C03C10/14

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C03C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 170 264 A1 (SCHOTT GLAS [DE]) 9. Januar 2002 (2002-01-09) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001], [00 4], [0 11], [0 12], [0 20], [0 38]; Ansprüche 14, 16 -----	9-15, 18-20
X	DE 10 2005 019247 A1 (SCHOTT AG [DE]) 8. Dezember 2005 (2005-12-08) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001], [0 17], [0 25], [0 26], [0 44], [0 46], [0 50]; Tabelle 1 -----	9-20
X	US 3 809 543 A (GASKELL P ET AL) 7. Mai 1974 (1974-05-07) Spalte 1, Zeilen 16-19; Beispiele 14, 25; Tabelle 1 Spalte 11, Zeilen 65-73 Spalte 16, Zeilen 28-39 -----	9-20

☐

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. November 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/11/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Flügel, Alexander

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2010/004250

## Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich \_\_\_\_\_
  
2. ☒ Ansprüche Nr. **1-8(vollständig); 9-20(teilweise)**  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
**siehe BEIBLATT PCT/ISA/210**
  
3. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

## Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
  
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.
  
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_
  
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst: \_\_\_\_\_

### Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchegebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- ☐ Die zusätzlichen Recherchegebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- ☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-8(vollständig); 9-20(teilweise)

Die Ansprüche 1-8 und 10-15 entsprechen nicht den Erfordernissen des Artikels 6 PCT, da der Gegenstand des Schutzbegehrens nicht klar definiert ist. In den Ansprüchen wird versucht, den Gegenstand durch das zu erreichende Ergebnis zu definieren (Ausbildung von zwei Oberflächenschichten mit einer Dicke von maximal jeweils 10 Mikrometern mit anderen Kristallphasen und Kristallgehalten als im Inneren, gewisse Ionenkonzentrationsverläufe, gewisse Kristallphasen-Konzentrationsverläufe, Stoßfestigkeit, Säurebeständigkeit). Damit wird aber lediglich die zu lösende Aufgabe angegeben, ohne die für die Erzielung dieses Ergebnisses notwendigen technischen Merkmale zu nennen. Im Widerspruch zu Artikel 5 PCT ist die vorliegende Anmeldung nicht ausreichend klar und vollständig offenbart, um von einem Fachmann nachvollzogen werden zu können. Die Gründe hierfür sind die folgenden: 1) In der Anmeldung wird kein konkretes Ausführungsbeispiel beschrieben, einschließlich der Grünglaszusammensetzung, der Dimensionen des Grünglases und des Temperatur-Zeit-Programms. Ein Fachmann ist somit auf allgemeine Ausführungsformen und weitere technischen Merkmale in der vorliegenden Anmeldung angewiesen. 2) Abgesehen von dem zu erreichenden Ergebnis wird kein Merkmal in der Beschreibung und den Ansprüchen übereinstimmend als essentiell dargestellt. Ein Fachmann müsste, um aufwendige Experimentierreihen und erfinderische Tätigkeit zu meiden, entweder alle oder zumindest die von ihm als wichtig angenommen Merkmale (die in der vorliegenden Anmeldung als optional, bevorzugt oder beispielhaft dargestellt sind) als essentiell betrachten. 3) Würde ein Fachmann diese genannten Merkmale als essentiell betrachten, vor allem das Temperatur-Zeit-Programm und diejenigen Merkmale, welche mit der Ausbildung bevorzugter Kristallphasen und Ionenkonzentrationsverläufe im Zusammenhang stehen, ergäben sich weitere essentielle Merkmale, die in der vorliegenden Anmeldung weder offenbart noch allgemein bekannt sind. Würde ein Fachmann z.B. Gahnit (= Zinkspinel), oder gewisse Konzentrationsverläufe von Mg-, Na- und K-Ionen anstreben, wie in den Ansprüchen 10-13 dargestellt, müssten ZnO, MgO, Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O essentielle Bestandteile des Grünglases sein. Die vorliegende Anmeldung enthält jedoch keinerlei Hinweise in diese Richtung. Ein Fachmann müsste folglich wiederum, um aufwendige Experimentierreihen und erfinderische Tätigkeit zu meiden, das optionale Vorhandensein von ZnO, MgO, Na<sub>2</sub>O und K<sub>2</sub>O als essentiell betrachten und Konzentrationswerte von über 0% wählen. Die Ansprüche 1-20 widersprechen ebenfalls den Anforderungen von Artikel 6 PCT, weil sie infolge der oben genannten mangelnden Offenbarung unklar sind. Es erscheint somit als unmöglich, eine vollständige Recherche aller Merkmale der Ansprüche 1-20 durchzuführen. Die Recherche wurde deshalb wie folgt beschränkt, wobei alle der nun aufgelisteten Merkmale (abgeleitet aus der Beschreibung der vorliegenden Anmeldung auf S. 28, Zeile 2 bis S. 32, Zeile 15) als essentiell betrachtet wurden: 1) Zusammensetzung des Grünglases in Gew.-%: 60-73 SiO<sub>2</sub>, 15-25 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,2-5 Li<sub>2</sub>O, 0-5 CaO+SrO+BaO, 0-5 TiO<sub>2</sub>, 0-5 ZrO<sub>2</sub>, >0-4 ZnO, 0-3 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, >0-3 MgO, 0-3 SnO<sub>2</sub>, 0-9 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0-1,5 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, >0-1 Na<sub>2</sub>O, >0-0,5 K<sub>2</sub>O, >0-1,2 Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O und 0-1 färbende Oxide 2) Temperatur-Zeit Programm: -

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/004250

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1170264	A1	09-01-2002	AT 248780 T 15-09-2003
		DE 50003541 D1	09-10-2003
		ES 2201976 T3	01-04-2004
		JP 2002179437 A	26-06-2002
		PL 348410 A1	14-01-2002
		US 2002026932 A1	07-03-2002
DE 102005019247	A1	08-12-2005	KEINE
US 3809543	A	07-05-1974	AU 471608 B2 29-04-1976
		AU 3914272 A	23-08-1973
		BE 779555 A1	18-08-1972
		CA 967368 A1	13-05-1975
		CS 170179 B2	27-08-1976
		DD 97643 A5	12-05-1973
		DE 2207727 A1	07-09-1972
		ES 399913 A1	16-06-1975
		FR 2125587 A1	29-09-1972
		GB 1383201 A	05-02-1975
		IT 949427 B	11-06-1973
		LU 64794 A1	08-11-1972
		NL 7202159 A	22-08-1972
		ZA 7200987 A	26-09-1973