

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-33261
(P2020-33261A)

(43) 公開日 令和2年3月5日(2020.3.5)

(51) Int.Cl.
C03C 10/12 (2006.01)

F I
C03C 10/12

テーマコード(参考)
4G062

審査請求 有 請求項の数 19 O L (全 41 頁)

| | |
|---|--|
| <p>(21) 出願番号 特願2019-212061 (P2019-212061)</p> <p>(22) 出願日 令和1年11月25日 (2019.11.25)</p> <p>(62) 分割の表示 特願2017-518940 (P2017-518940) の分割</p> <p>原出願日 平成27年10月8日 (2015.10.8)</p> <p>(31) 優先権主張番号 62/061,385</p> <p>(32) 優先日 平成26年10月8日 (2014.10.8)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)</p> <p>(31) 優先権主張番号 62/205,120</p> <p>(32) 優先日 平成27年8月14日 (2015.8.14)</p> <p>(33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)</p> | <p>(71) 出願人 397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 31 コーニング リヴァーフロント プ ラザ 1</p> <p>(74) 代理人 100073184 弁理士 柳田 征史</p> <p>(72) 発明者 ジョージ ホールジー ビール アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 14 ビッグ フラッツ ウッドランド ドライヴ 16</p> <p>(72) 発明者 チアン フウ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 70 ペインテッド ポスト タラ プレ イス 7</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p> |
|---|--|

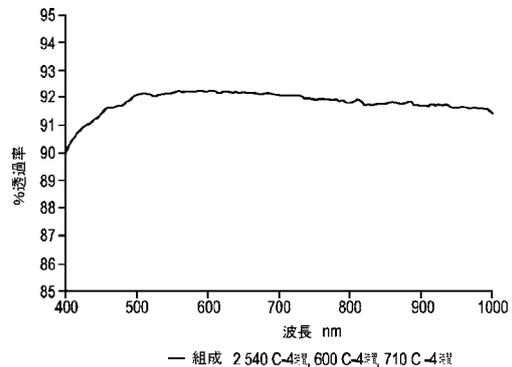
(54) 【発明の名称】 ペタライト及びリチウムシリケート構造を有する高強度ガラスセラミック

(57) 【要約】

【課題】 迅速なイオン交換可能性、及び高い破壊靱性を有する、透明又は半透明ガラスセラミック材料を提供する。

【解決手段】 5 - 14 重量%の Li_2O 、69 - 80 重量%の SiO_2 、および2 - 9 重量%の Al_2O_3 を含むガラスセラミック物品であって、20 - 70 重量%を構成するペタライト結晶質相を含み、透明であり、厚さ1 mmにおいて、400 nm ~ 1000 nmの波長範囲の光に対して少なくとも85%の透過率を有する。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

5 - 14 重量%の Li_2O , 69 - 80 重量%の SiO_2 , および 2 - 9 重量%の Al_2O_3 を含むガラスセラミック物品であって、

前記ガラスセラミック物品の 20 ~ 70 重量%を構成するペタライト結晶質相を含み、前記ガラスセラミック物品は透明であり、厚さ 1 mm において、400 nm ~ 1000 nm の波長範囲の光に対して少なくとも 85 % の透過率を有する、ガラスセラミック物品。

【請求項 2】

リチウムシリケート結晶質相をさらに含む、請求項 1 記載のガラスセラミック物品。 10

【請求項 3】

前記リチウムシリケート結晶質相が、前記ガラスセラミック物品の 20 ~ 60 重量%を構成する、請求項 2 記載のガラスセラミック物品。

【請求項 4】

前記リチウムシリケート結晶質相がリチウムジシリケート結晶質相である、請求項 2 記載のガラスセラミック物品。

【請求項 5】

前記リチウムシリケート結晶質相がリチウムメタシリケート結晶質相である、請求項 2 記載のガラスセラミック物品。

【請求項 6】

前記ガラスセラミック物品が、 $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ から $2.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の破壊靱性を有する、請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載のガラスセラミック物品。 20

【請求項 7】

前記ガラスセラミック物品が、 600 kgf/mm^2 (約 5884 N/mm^2) から 900 kgf/mm^2 (約 8826 N/mm^2) のビッカース硬度を有する、請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載のガラスセラミック物品。

【請求項 8】

さらに圧縮応力層を有する、請求項 1 から 7 いずれか 1 記載のガラスセラミック物品。

【請求項 9】

走査電子顕微鏡で測定して 100 nm 以下の最長寸法を有する粒子をさらに含む、請求項 1 から 8 いずれか 1 記載のガラスセラミック物品。 30

【請求項 10】

0 - 2 重量%の Na_2O , 0 - 2 重量%の K_2O , 0 - 12 重量%の B_2O_3 , 1.5 - 2.5 重量%の P_2O_5 , および 2 - 4 重量%の ZrO_2 をさらに含む、請求項 1 から 9 いずれか 1 項記載のガラスセラミック物品。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 いずれか 1 記載のガラスセラミック物品を有するカバーを含む電子デバイス。

【請求項 12】

5 - 14 重量%の Li_2O , 69 - 80 重量%の SiO_2 , 2 - 9 重量%の Al_2O_3 およびペタライト結晶質相を含むガラスセラミック物品であって、 40

前記ガラスセラミック物品は透明であり、厚さ 1 mm において、400 nm ~ 1000 nm の波長範囲の光に対して少なくとも 85 % の透過率を有し、 $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ から $2.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の破壊靱性を有する、ガラスセラミック物品。

【請求項 13】

リチウムジシリケート結晶質相をさらに含む、請求項 12 記載のガラスセラミック物品。

【請求項 14】

リチウムメタシリケート結晶質相をさらに含む、請求項 12 記載のガラスセラミック物品。 50

【請求項 15】

前記ガラスセラミック物品が、 600 kgf/mm^2 (約 5884 N/mm^2) から 900 kgf/mm^2 (約 8826 N/mm^2) のビッカース硬度を有する、請求項 12 から 14 いずれか 1 項記載のガラスセラミック物品。

【請求項 16】

さらに圧縮応力層を有する、請求項 12 から 15 いずれか 1 項記載のガラスセラミック物品。

【請求項 17】

走査電子顕微鏡で測定して 100 nm 以下の最長寸法を有する粒子をさらに含む、請求項 12 から 16 いずれか 1 項記載のガラスセラミック物品。

10

【請求項 18】

0 - 2 重量%の Na_2O , 0 - 2 重量%の K_2O , 0 - 12 重量%の B_2O_3 , 1 . 5 - 2 . 5 重量%の P_2O_5 , および 2 - 4 重量%の ZrO_2 をさらに含む、請求項 12 から 17 いずれか 1 項記載のガラスセラミック物品。

【請求項 19】

請求項 12 から 18 いずれか 1 項記載のガラスセラミック物品を有するカバーを含む電子デバイス。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、米国特許法第 119 条の下で、2014 年 10 月 8 日出願の米国仮特許出願第 62 / 061385 号、及び 2015 年 8 月 14 日出願の米国仮特許出願第 62 / 205120 号の優先権の利益を主張するものであり、上記仮特許出願それぞれの内容は信頼できるものであり、またその全体が参照によって本出願に援用される。

20

【技術分野】

【0002】

実施形態は、ガラス及びガラスセラミック組成物に関し、特にペタライト相とリチウムシリケート相との組み合わせを有する高強度ガラスセラミック組成物に関する。

【背景技術】

【0003】

SiO_2 Li_2O K_2O ZnO P_2O_5 Al_2O_3 ZrO_2 系のリチウムジシリケートガラスセラミックは、歯科用クラウン、ブリッジ及びオーバレイとしての使用のために開発及び販売されている。上記ガラスセラミックの、相互に連結した平板状結晶の微細構造は、高い機械的強度及び破壊靱性、並びに優れた耐化学性を提供する。この分野の組成物は、コーニング社において発明され、Beallらによって特許文献 1 (「799 特許」) として特許取得された。

30

【0004】

更に、公知のガラス系材料は、固有の脆性、又は割れの伝播に対する低い耐性を示すことが多い。例えば固有の低い破壊靱性 (例えば酸化物ガラス及びガラスセラミックに関して $0.5 \sim 1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) により、酸化物ガラスは、小さな欠陥及び傷に対する感受性を有する。比較点として、市販の単結晶基材は、約 $2.4 \sim 4.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の破壊靱性値を示す。例えばイオン交換プロセスによる化学的強化は、ガラス又はガラスセラミックに、表面からある深さ (例えば $50 \sim 100 \mu\text{m}$) まで、圧縮応力層を付与することにより、上記ガラス又はガラスセラミックの上記表面における割れの貫入に対するある程度の耐性を提供できるが、割れ貫入耐性は限定される場合があり、割れが上記圧縮応力層を通過してガラス又はガラスセラミックの体積内に貫入した後ではもはや有効でなくなる。上記強化は、割れの貫入に対するある程度の耐性を提供するものの、材料の固有の特性 ($k1c$) はイオン交換によって影響を受けない。特に損傷耐性及び破壊靱性に関する、ガラス系材料の機械的特性の改善には、焦点が当てられ続けている。従って、改善された損傷耐性及び破壊靱性を材料に提供することが必要とされている。

40

50

【0005】

イオン交換可能な、スポジューメン類のリチウム含有アルミノシリケートガラスセラミック物品が公知であり、これらは損傷耐性及び破壊靱性を提供する。しかしながら、スポジューメン系ガラスセラミックは一般に不透明であり、これにより、上記ガラスセラミックは、ディスプレイ関連用途、又は透明性若しくは半透明性を必要とするその他の用途について制約を有する。従って、迅速なイオン交換可能性、及び高い破壊靱性を有する、透明又は半透明ガラスセラミック材料に対する需要が存在する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第5219799号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

第1の態様は、ペタライト結晶質相及びリチウムシリケート結晶質相を有するガラスセラミック物品を含み、上記ペタライト結晶質相及び上記リチウムシリケート結晶質相は、上記ガラスセラミック物品中に存在する他の結晶質相よりも高い重量百分率を有する。いくつかの実施形態では、上記ペタライト結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の20~70重量%を構成し、また上記リチウムシリケート結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の20~60重量%を構成する。いくつかの実施形態では、上記ペタライト結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の45~70重量%を構成し、また上記リチウムシリケート結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の20~50重量%を構成する。いくつかの実施形態では、上記ペタライト結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の40~60重量%を構成し、また上記リチウムシリケート結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の20~50重量%を構成する。

【0008】

いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック物品は透明である。いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック物品は、400nm~1000nmの波長範囲の光に関して少なくとも85%の透過率を有する。いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック物品は、400nm~1000nmの波長範囲の光に関して少なくとも90%の透過率を有する。いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック物品は透明である。いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック物品は、500nm以下又は100nm以下の最長寸法を有する粒子を含む。

【0009】

いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック物品は、重量%で以下を含む組成を有する：

SiO₂ : 55 ~ 80 % ;
 Al₂O₃ : 2 ~ 20 % ;
 Li₂O : 5 ~ 20 % ;
 B₂O₃ : 0 ~ 10 % ;
 Na₂O : 0 ~ 5 % ;
 ZnO : 0 ~ 10 % ;
 P₂O₅ : 0 . 5 ~ 6 % ; 及び
 ZrO₂ : 0 . 2 ~ 15 % 。

【0010】

いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック物品は、重量%で以下の任意の追加の成分を更に含む組成を有する：

K₂O : 0 ~ 4 % ;
 MgO : 0 ~ 8 % ;
 TiO₂ : 0 ~ 5 % ;

10

20

30

40

50

CeO_2 : 0.04 % ; 及び
 SnO_2 : 0.05 0.5 %。

【0011】

いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック物品は、重量%で以下を含む組成を有する：

SiO_2 : 69 80 % ;
 Al_2O_3 : 6 9 % ;
 Li_2O : 10 14 % ;
 B_2O_3 : 0 2 % ;
 P_2O_5 : 1.5 2.5 % ; 及び
 ZrO_2 : 2 4 %。

10

【0012】

いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック物品は、重量%で以下を含む組成を有する：

SiO_2 : 69 80 % ;
 Al_2O_3 : 6 9 % ;
 Li_2O : 10 14 % ;
 Na_2O : 1 2 % ;
 K_2O : 1 2 % ;
 B_2O_3 : 0 12 % ;
 P_2O_5 : 1.5 2.5 % ; 及び
 ZrO_2 : 2 4 %。

20

【0013】

いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック物品は、重量%で以下を含む組成を有する：

SiO_2 : 65 80 % ;
 Al_2O_3 : 5 16 % ;
 Li_2O : 8 15 % ;
 Na_2O : 0 3 % ;
 K_2O : 0 3 % ;
 B_2O_3 : 0 6 % ;
 ZnO : 0 2 % ;
 P_2O_5 : 0.5 4 % ; 及び
 ZrO_2 : 0.2 6 %。

30

【0014】

いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック物品は、重量%で以下を含む組成を有する：

SiO_2 : 60 80 % ;
 Al_2O_3 : 5 20 % ;
 Li_2O : 5 20 % ;
 Na_2O : 0 3 % ;
 K_2O : 0 3 % ;
 B_2O_3 : 0 6 % ;
 ZnO : 0 4 % ;
 P_2O_5 : 0.5 4 % ; 及び
 ZrO_2 : 0.2 8 %。

40

【0015】

いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック組成物中の P_2O_5 及び ZrO_2 の重量百分率の合計は、3超である。

【0016】

50

いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック物品は、以下のうちの1つ以上を備える： $1\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上の破壊靱性；約 $600\text{ kgf}/\text{mm}^2$ （約 $5884\text{ N}/\text{mm}^2$ ）以上のビッカース硬度；又は少なくとも 300 MPa のリング・オン・リング強度。いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック物品は、少なくとも約 $30\mu\text{m}$ の層深さ（depth of layer：DOL）を有する、イオン交換によって形成された圧縮応力層を有する。いくつかの実施形態では、上記イオン交換されたガラスセラミック物品は脆性でない。

【0017】

第2の態様は、ガラスセラミック物品を形成する方法を含み、上記方法は、重量%で以下：

SiO₂：55 80%；
Al₂O₃：2 20%；
Li₂O：5 20%；
B₂O₃：0 10%；
Na₂O：0 5%；
ZnO：0 10%；
P₂O₅：0.5 6%；及び
ZrO₂：0.2 15%

を含むガラス組成物を形成するステップ；並びに

上記ガラス組成物をセラミック化（ceramming）して、ペタライト結晶質相及びリチウムシリケート結晶質相を含むガラスセラミック物品を形成するステップを含み、

上記ペタライト結晶質相及び上記リチウムシリケート結晶質相は、上記ガラスセラミック物品中に存在する他の結晶質相よりも高い重量百分率を有する。

【0018】

いくつかの実施形態では、上記方法は、重量百分率で以下を更に含むガラス組成物を形成するステップを含む：

K₂O：0 4%；
MgO：0 8%；
TiO₂：0 5%；
CeO₂：0 0.4%；及び
SnO₂：0.05 0.5%。

【0019】

いくつかの実施形態では、上記方法は、重量百分率で以下を更に含むガラス組成物を形成するステップを含む：

SiO₂：69 80%；
Al₂O₃：6 9%；
Li₂O：10 14%；
B₂O₃：0 2%；
P₂O₅：1.5 2.5%；及び
ZrO₂：2 4%。

【0020】

いくつかの実施形態では、上記方法は、重量百分率で以下を更に含むガラス組成物を形成するステップを含む：

SiO₂：69 80%；
Al₂O₃：6 9%；
Li₂O：10 14%；
Na₂O：1 2%；
K₂O：1 2%；
B₂O₃：0 12%；

P_2O_5 : 1.5 ~ 2.5 % ; 及び
 ZrO_2 : 2 ~ 4 % 。

【0021】

いくつかの実施形態では、上記方法は、重量百分率で以下を更に含むガラス組成物を形成するステップを含む：

SiO_2 : 65 ~ 80 % ;
 Al_2O_3 : 5 ~ 16 % ;
 Li_2O : 8 ~ 15 % ;
 Na_2O : 0 ~ 3 % ;
 K_2O : 0 ~ 3 % ;
 B_2O_3 : 0 ~ 6 % ;
 ZnO : 0 ~ 2 % ;
 P_2O_5 : 0.5 ~ 4 % ; 及び
 ZrO_2 : 0.2 ~ 6 % 。

10

【0022】

いくつかの実施形態では、上記方法は、重量百分率で以下を更に含むガラス組成物を形成するステップを含む：

SiO_2 : 60 ~ 80 % ;
 Al_2O_3 : 5 ~ 20 % ;
 Li_2O : 5 ~ 20 % ;
 Na_2O : 0 ~ 3 % ;
 K_2O : 0 ~ 3 % ;
 B_2O_3 : 0 ~ 6 % ;
 ZnO : 0 ~ 4 % ;
 P_2O_5 : 0.5 ~ 4 % ; 及び
 ZrO_2 : 0.2 ~ 8 % 。

20

【0023】

いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック組成物中の P_2O_5 及び ZrO_2 の重量百分率の合計は、3 超である。

【0024】

いくつかの実施形態では、上記方法は、上記ガラスセラミック物品をイオン交換して、少なくとも $30\ \mu m$ の層深さを有する圧縮応力層を生成するステップを更に含む。いくつかの実施形態では、上記イオン交換されたガラスセラミック物品は脆性でない。

30

【0025】

いくつかの実施形態では、上記セラミック化するステップは、以下の連続するステップ：上記ガラス組成物をガラス予備核形成温度まで加熱するステップ；上記ガラス予備核形成温度を所定の期間に亘って維持するステップ；上記組成物を核形成温度まで加熱するステップ；上記核形成温度を所定の期間に亘って維持するステップ；上記組成物を結晶化温度まで加熱するステップ；及び上記結晶化温度を所定の期間に亘って維持するステップを含む。

40

【0026】

いくつかの実施形態では、上記セラミック化するステップは、以下の連続するステップ：上記組成物を核形成温度まで加熱するステップ；上記核形成温度を所定の期間に亘って維持するステップ；上記組成物を結晶化温度まで加熱するステップ；及び上記結晶化温度を所定の期間に亘って維持するステップを含む。

【0027】

いくつかの実施形態では、上記方法は、ガラスセラミック物品を形成し、ここでペタライト結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の 20 ~ 70 重量% を構成し、またリチウムシリケート結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の 20 ~ 60 重量% を構成する。

【0028】

50

本発明の他の特徴及び利点は、添付の図面を参照して以下の詳細な説明を読むことにより明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】例示的なガラスセラミック組成物に関する示差走査熱量測定(DSC)トレースのプロット

【図2】試料厚さ1mmにおける、波長400nm~1000nmの光に関する例示的なガラスセラミック組成物の透過率のプロット

【図3A】200nmスケールでの、例示的なガラスセラミック組成物の走査電子顕微鏡(scanning electron microscope: SEM)画像

【図3B】100nmスケールでの、例示的なガラスセラミック組成物の走査電子顕微鏡(SEM)画像

【図4】例示的な非イオン交換ガラスセラミック組成物のリング・オン・リング(ring on ring: RoR)試験及び摩耗リング・オン・リング(abraded ring on ring: aRoR)試験の結果

【図5】例示的なガラスセラミック組成物に関する、Na₂Oの濃度(モルパーセント)対試料の厚さのプロット

【図6】イオン交換前及び後における、例示的なガラスセラミック組成物のRoR試験の結果

【図7】イオン交換された例示的なガラスセラミック組成物のaRoR試験の結果

【図8】異なる期間に亘ってイオン交換された例示的なガラスセラミック組成物のRoR試験の結果

【図9】イオン交換され、異なる圧力下で摩耗された、例示的なガラスセラミック組成物のaRoR試験の結果

【図10】異なる破断パターンを有するイオン交換ガラスセラミックシートを示す写真

【図11】例示的なガラスセラミック組成物に関する示差走査熱量測定(DSC)トレースのプロット

【図12】例示的なガラスセラミック組成物の結晶質相のX線回折(X-ray diffraction: XRD)スペクトル

【図13】例示的なガラスセラミック組成物のリング・オン・リング(RoR)試験の結果

【図14】例示的なガラスセラミック組成物に関する、Na₂Oの濃度(重量パーセント)対試料の厚さのプロット

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下の詳細な説明では、本明細書に記載の実施形態の完全な理解を提供するために、多数の具体的詳細が記載され得る。しかしながら、これらの具体的詳細の一部又は全てを用いずに実施形態を實踐してよいことは、当業者には明らかであろう。他の例では、公知の特徴又はプロセスについては、本開示を不必要に不明瞭にしないために、詳細には説明しない場合がある。更に、共通の又は同様の要素を識別するために、同様の又は同一の参照番号を使用する場合がある。更に、そうでないことが定義されていない限り、本明細書において使用される全ての技術的及び化学的用語は、本開示が属する分野における当業者が一般的に理解するものと同一の意味を有する。意味の衝突が生じる場合は、その定義を含む本明細書がそれを支配することになる。

【0031】

実施形態の實踐又は試験においてその他の方法及び材料も使用できるものの、本明細書では特定の好適な方法及び材料について説明する。

【0032】

開示されるのは、本開示の方法及び組成物と共に使用できる、本開示の方法及び組成物の準備に使用できる、又は本開示の方法及び組成物の実施形態である、材料、化合物、組

10

20

30

40

50

成物及び成分である。これらの及びその他の材料が本明細書において開示され、これらの材料の組み合わせ、サブセット、相互作用、グループ等が開示されている場合、これらの化合物の様々な個別の及び集合的な組み合わせ並びに順列それぞれが明示的に言及されない場合があるものの、これらそれぞれが本明細書において具体的に考慮され、説明されることを理解されたい。

【0033】

従って、置換基 A、B 及び C が、置換基のクラス D、E 及び F と共に開示され、組み合わせ実施形態の例 A D が開示されている場合、それぞれが個別に及び集合的に考慮される。従ってこの例では、A、B 及び / 又は C ; D、E 及び / 又は F ; 並びに例示的な組み合わせ A D の開示から、組み合わせ A E、A F、B D、B E、B F、C D、C E 及び C F が具体的に考慮され、開示されているものと見做されるものとする。同様に、これらのいずれのサブセット又は組み合わせも具体的に考慮され、開示される。従って例えば、A、B 及び / 又は C ; D、E 及び / 又は F ; 並びに例示的な組み合わせ A D の開示から、サブグループ A E、B F 及び C E も具体的に考慮され、開示されているものと見做されるものとする。この概念は、上記組成物のいずれの成分、並びに本開示の組成物を作製及び使用方法のステップを含むがこれらに限定されない、本開示の全ての態様に適用される。より具体的には、本明細書において挙げられる例示的な組成範囲は、本明細書の一部であることと見做され、また更に、例示的な数値範囲の端点を、それらが本文に具体的に含まれることとあらゆる点で同等なものとして提供するものと見做され、全ての組み合わせが具体的に考慮され、開示される。更に、実施可能な多様な追加のステップが存在する場合、これら追加のステップはそれぞれ、本開示の方法のいずれの具体的な実施形態又は実施形態の組み合わせと共に実施できること、及び上記組み合わせのそれぞれが具体的に考慮され、開示されているものと見做されるものとすることを理解されたい。

10

20

30

【0034】

更に、本明細書において上限値及び下限値を含むある数値の範囲が挙げられている場合、特定の状況下でそうでないことが明記されていない限り、上記範囲はその端点、並びに上記範囲内の全ての整数及び分数を含むことを意図したものである。ある範囲が定義されている場合、本開示の範囲を、挙げられている具体的な値に限定することは意図されていない。更に、量、濃度又は他の値若しくはパラメータが、範囲、1つ以上の好ましい範囲、又は好ましい上限値及び好ましい下限値のリストとして与えられている場合、これは、いずれの範囲上限又は好ましい値といずれの範囲下限又は好ましい値とのいずれのペアから形成される全ての範囲を、このようなペアが個々に開示されているかどうかにかかわらず、具体的に開示するものとして理解されたい。最後に、値又は範囲の端点を記載する際に用語「約 (a b o u t)」が使用されている場合、本開示は、言及されている上記具体的な値又は端点を含むものとして理解されるものとする。

40

40

【0035】

本明細書において使用される場合、用語「約 (a b o u t)」は、量、サイズ、処方、パラメータ、並びに他の量及び特徴が正確ではなく、かつ正確である必要がないものの、許容誤差、換算係数、丸め、測定誤差等、及び当業者に公知のその他の因子を反映して、おおよそのもの、及び / 又は必要に応じて大きい若しくは小さいものであってよいことを意味している。一般に、量、サイズ、処方、パラメータ、又は他の量若しくは特徴は、そのように明記されているかいないかにかかわらず、「約」又は「おおよそ (a p p r o x i m a t e)」のものである。

【0036】

本明細書において使用される場合、用語「又は (o r)」は、包含的なものであり ; より具体的には、句「A 又は B」は、「A、B 又は A 及び B の両方」を意味する。排他的な「又は」は、本明細書では例えば用語「A 又は B のいずれか (e i t h e r A o r B)」及び「A 又は B のうちの一方 (o n e o f A o r B)」によって示される。

50

【0037】

不定冠詞「a」及び「an」は、本開示の要素及び成分を説明するために使用される。これらの冠詞の使用は、1つ又は少なくとも1つのこれらの要素又は成分が存在することを意味している。これらの冠詞は従来、修飾されている名詞が単数名詞であることを意味するために使用されているが、本明細書において使用される場合、冠詞「a」及び「an」は、具体例においてそうでないことが明記されていない限り、複数も含む。同様に、本明細書において使用される場合、定冠詞「the」もまた、ここでも具体例においてそうでないことが明記されていない限り、修飾されている名詞が単数又は複数であり得ることを意味する。

【0038】

実施形態を説明する目的で、本明細書における、ある変数があるパラメータ又は別の変数の「関数 (function)」であるという言及は、上記変数が挙げられているパラメータ又は変数のみの関数であることを示すことを意図したものではないことに留意されたい。寧ろ、挙げられているパラメータの「関数」である変数に関する言及は、非制限的なものであることを意図しており、従って上記変数は、単一のパラメータ又は複数のパラメータの関数であり得る。

【0039】

本明細書において使用される場合、「好ましくは (preferably)」、「一般的に (commonly)」及び「典型的には (typically)」等の用語は、本開示の範囲を限定するために、又は本開示の構造若しくは機能にとって特定の特徴が決定的である、必須である、若しくは更に重要であることを暗示するために、使用されるのではないことに留意されたい。寧ろこれらの用語は単に、本開示のある実施形態の特定の態様を識別すること、又は本開示のある特定の実施形態において使用してもしなくてもよい代替的な若しくは追加の特徴を強調することを意図したものである。

【0040】

請求項のうちの1つ以上は、用語「ここで (wherein)」を、移行句として使用し得る。本開示を定義する目的のために、この用語は、構造の一連の特徴の列挙を導入するために使用される、非限定的な移行句として、請求項に導入されるものであり、より一般的に使用される非限定的な前提部分用語「...を含む/備える (comprising)」と同様の様式で解釈するべきものであることに留意されたい。

【0041】

本開示のガラス又はガラスセラミック組成物を製造するために使用される原材料及び/又は設備に起因するものとして、故意に添加されたものではない特定の不純物又は成分が、最終的なガラス又はガラスセラミック組成物中に存在し得る。このような材料は、上記ガラス又はガラスセラミック組成物中に微量存在し、本明細書中では「混入物 (tramp material)」と呼ぶ。

【0042】

本明細書において使用される場合、ある化合物を0重量%有するガラス又はガラスセラミック組成物は、上記化合物、分子又は元素は上記組成物に意図的に添加されなかったものの、それでもなお上記組成物が上記化合物を、典型的には微量又は僅かな量で含み得ることを意味するものとして定義される。同様に、「鉄非含有 (iron free)」、「ナトリウム非含有 (sodium free)」、「リチウム非含有 (lithium free)」、「ジルコニウム非含有 (zirconium free)」、「アルカリ土類金属非含有 (alkali earth metal free)」、又は「重金属非含有 (heavy metal free)」等は、上記化合物、分子又は元素は上記組成物に意図的に添加されなかったものの、それでもなお上記組成物が鉄、ナトリウム、リチウム、ジルコニウム、アルカリ土類金属又は重金属等を、ただしおおよそ微量又は僅かな量で、含み得ることを意味するものとして定義される。

【0043】

そうでないことが明記されていない限り、本明細書に記載される全ての成分の濃度は、

10

20

30

40

50

重量パーセント（重量％）で表される。

【 0 0 4 4 】

ガラス及びガラスセラミック

上述のように、ペタライト及びリチウムシリケートを一次結晶相として有する、透明又は半透明リチウム含有アルミノシリケートガラスセラミック組成物を得ることが望ましい。上記リチウムシリケート結晶相は、リチウムジシリケート又はリチウムメタシリケートであってよい。本明細書に開示されている上記ガラス及びガラスセラミック組成物の改善された特性としては、以下が挙げられる：1) 上記ガラスは低融点（1500 未満）を保持しながら、比較的高い液相粘度（ > 2000 ポアズ）、並びに従来の圧延、成形及びフロートプロセスに適合可能な幅広い加工範囲を提供する；2) リチウムシリケートは主要な結晶相として保持され、これは上記ガラスセラミックに、固有の高い機械的強度及び破壊靱性をもたらす；並びに3) ペタライトは、第2の主要な結晶相であり、ガラスセラミックの透明性又は半透明性に寄与する微細な粒径を有し、また、更なる機械的強度のためにイオン交換できる。更に上記材料は、ある形状へと最小の変形でセラミック化でき、正確な形状へと容易に機械加工でき、従来のセラミック機械加工工具を用いて切断、穿孔、面取り、タッパ、優れた光沢への研磨が可能であり、更には組成及び熱処理に応じて様々な度合いの半透明性を呈することができる。これらの特性により、上記ガラスセラミックは：カウナートップ及び他の表面；手持ちタイプ、デスクトップタイプ及び壁設置タイプの消費者向け電子デバイスのカバー；家庭用器具のドア及び外装；床のタイル；壁のパネル；天井のパネル；ホワイトボード；飲料ボトル等の材料貯蔵コンテナ（ホローウェア類）；食料販売及び貯蔵容器；軽量性、良好な耐摩耗性及び正確な寸法を必要とする機械部品といった、幅広い多数の用途に使用できる。上記ガラスセラミックは、その比較的低い粘度により、様々な方法を用いて3次元物品に形成できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

ペタライト、即ち $LiAlSi_4O_{10}$ は、Li 及び Al の四面体で連結された、折り畳まれた Si_2O_5 層を有する層状構造の三次元骨格構造を有する、単斜晶である。無機物ペタライトはリチウム源であり、ガラスセラミック又はセラミック部品の熱衝撃耐性を改善するために、低熱膨張相として使用される。更に、ペタライト相をベースとするガラスセラミック物品は、塩浴中で化学的に強化でき、その間に Na^+ （及び/又は K^+ ）がペタライト構造中の Li^+ を置換し、これが表面の圧縮及び強化を引き起こす。いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック組成物中の上記ペタライト結晶質相の重量百分率は、約20～約70重量％、約20～約65重量％、約20～約60重量％、約20～約55重量％、約20～約50重量％、約20～約45重量％、約20～約40重量％、約20～約35重量％、約20～約30重量％、約20～約25重量％、約25～約70重量％、約25～約65重量％、約25～約60重量％、約25～約55重量％、約25～約50重量％、約25～約45重量％、約25～約40重量％、約25～約35重量％、約25～約30重量％、約30～約70重量％、約30～約65重量％、約30～約60重量％、約30～約55重量％、約30～約50重量％、約30～約45重量％、約30～約40重量％、約30～約35重量％、約35～約70重量％、約35～約65重量％、約35～約60重量％、約35～約55重量％、約35～約50重量％、約35～約45重量％、約35～約40重量％、約40～約70重量％、約40～約65重量％、約40～約60重量％、約40～約55重量％、約40～約50重量％、約40～約45重量％、約45～約70重量％、約45～約65重量％、約45～約60重量％、約45～約55重量％、約45～約50重量％、約50～約70重量％、約50～約65重量％、約50～約60重量％、約50～約55重量％、約55～約70重量％、約55～約65重量％、約55～約60重量％、約60～約70重量％、約60～約65重量％、又は約65～約70重量％の範囲内とすることができる。いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミックは、約20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57

、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、又は70重量%のベタライト結晶質相を有する。

【0046】

上述のように、上記リチウムシリケート結晶質相は、リチウムジシリケート又はリチウムメタシリケートであってよい。リチウムジシリケート、即ち $Li_2Si_2O_5$ は、 $\{Si_2O_5\}$ 四面体アレイの波状シートをベースとする斜方晶である。上記結晶は、典型的には板状又はラス状の形状であり、顕著なへき開面を有する。リチウムジシリケートをベースとするガラスセラミックは、そのランダムに配向された相互に連結した結晶の微小構造即ちこれらの結晶の周囲の曲がりくねった経路を介して材料に割れを伝播させる結晶構造により、高い本体強度及び破壊靱性を含む極めて望ましい機械的特性を提供する。リチウムメタシリケート、即ち Li_2SiO_3 は、斜方晶対称性を有し、 (Si_2O_6) 鎖がc軸に平行に走行し、かつリチウムイオンによって一体に連結されている。リチウムメタシリケート結晶は、ガラスセラミックから希釈されたフッ化水素酸中に容易に溶解できる。いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック組成物中の上記リチウムシリケート結晶質相の重量百分率は、約20～約60重量%、約20～約55重量%、約20～約50重量%、約20～約45重量%、約20～約40重量%、約20～約35重量%、約20～約30重量%、約20～約25重量%、約25～約60重量%、約25～約55重量%、約25～約50重量%、約25～約45重量%、約25～約40重量%、約25～約35重量%、約25～約30重量%、約30～約60重量%、約30～約55重量%、約30～約50重量%、約30～約45重量%、約30～約40重量%、約30～約35重量%、約35～約60重量%、約35～約55重量%、約35～約50重量%、約35～約45重量%、約35～約40重量%、約40～約60重量%、約40～約55重量%、約40～約50重量%、約40～約45重量%、約45～約60重量%、約45～約55重量%、約45～約50重量%、約50～約60重量%、約50～約55重量%、又は約55～約60重量%の範囲内とすることができる。いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミックは、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30、31、32、33、34、35、36、37、38、39、40、41、42、43、44、45、46、47、48、49、50、51、52、53、54、55、56、57、58、59、又は60重量%のリチウムシリケート結晶質相を有する。

10

20

30

【0047】

リチウムジシリケートガラスセラミックの、2つの広範なファミリーが存在する。第1のグループは、セリア、及び銀等の貴金属でドーブされたものを含む。これらはUV光による光感受性の核形成が可能であり、またその後の熱処理によって、Photoceram（登録商標）のような強靱なガラスセラミックを製造できる。リチウムジシリケートガラスセラミックの第2のファミリーは、 P_2O_5 の添加によって核形成され、ここで核形成相は Li_3PO_4 である。 P_2O_5 核形成リチウムジシリケートガラスセラミックは、高温封止材料、コンピュータハードドライブ用ディスク、透明防護服、及び歯科用途といった幅広い用途のために開発されてきた。

【0048】

本明細書に記載のガラス及びガラスセラミックは、概してリチウム含有アルミノシリケートガラス又はガラスセラミックとして記載される場合が多く、また SiO_2 、 Al_2O_3 及び Li_2O を含む。 SiO_2 、 Al_2O_3 及び Li_2O に加えて、本明細書に記載のガラス及びガラスセラミックは、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 又は Cs_2O といったアルカリ塩、並びに P_2O_5 及び ZrO_2 、及び以下に記載の多数の他の成分を更に含有してよい。1つ以上の実施形態では、上記主要な結晶質相は、ベタライト及びリチウムシリケートを含むが、スボジュメンss、石英ss、リチウムホスフェート、クリストバライト及びルチルも、前駆体ガラスの組成に応じて少量の相として存在してよい。いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック組成物は、約5～約30重量%、約5～約25重量%、約5～約20重量%、約5～約15重量%、約5～約10重量%、約10～約30重量%、約10～約25重量%、約10～約20重量%、約10～約15重量%、約1

40

50

5～約30重量%、約15～約25重量%、約15～約20重量%、約20～約30重量%、約20～約25重量%、又は約25～約30重量%の残留ガラス含量を有する。いくつかの実施形態では、残留ガラス含量は5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、又は30重量%とすることができる。

【0049】

ガラスの形成に關与する酸化物である SiO_2 は、ガラス及びガラスセラミックのネットワーク構造を安定させるよう機能できる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約55～約80重量%の SiO_2 を含む。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は69～約80重量%の SiO_2 を含む。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約55～約80重量%、約55～約77重量%、約55～約75重量%、約55～約73重量%、60～約80重量%、約60～約77重量%、約60～約75重量%、約60～約73重量%、65～約80重量%、約65～約77重量%、約65～約75重量%、約65～約73重量%、69～約80重量%、約69～約77重量%、約69～約75重量%、約69～約73重量%、約70～約80重量%、約70～約77重量%、約70～約75重量%、約70～約73重量%、約73～約80重量%、約73～約77重量%、約73～約75重量%、約75～約80重量%、約75～約77重量%、又は約77～約80重量%の SiO_2 を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約55、56、57、58、59、60、61、62、63、64、65、66、67、68、69、70、71、72、73、74、75、76、77、78、79、又は80重量%の SiO_2 を含む。

【0050】

粘度及び機械的性能に關して、粘度及び機械的性能はガラス組成に影響される。上記ガラス及びガラスセラミックにおいて、 SiO_2 は、前駆体ガラスのための一次ガラス形成用酸化物として作用し、上記ガラス及びガラスセラミックのネットワーク構造を安定させるよう機能できる。 SiO_2 の濃度は、前駆体ガラスを熱処理してガラスセラミックに変換する際にペタライト結晶相が形成されるよう、十分に高くなくてはならない。純粋な SiO_2 又は高 SiO_2 ガラスの融点は望ましくないほど高いため、 SiO_2 の量を制限することによって、融点(200ポアズ温度)を制御できる。

【0051】

Al_2O_3 もまた、ネットワークに安定性をもたらすことができ、また改善された機械的特性及び耐化学性を提供する。しかしながら、 Al_2O_3 の量が多過ぎると、リチウムシリケート結晶の割合が、場合によっては相互連結構造を形成できない程度にまで、低下し得る。 Al_2O_3 の量を適合させることによって、粘度を制御できる。更に、 Al_2O_3 の量が多過ぎると、溶融物の粘度も一般に上昇する。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約2～約20重量%の Al_2O_3 を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約6～約9重量%の Al_2O_3 を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約2～約20%、約2～約18重量%、約2～約15重量%、約2～約12重量%、約2～約10重量%、約2～約9重量%、約2～約8重量%、約2～約5重量%、約5～約20%、約5～約18重量%、約5～約15重量%、約5～約12重量%、約5～約10重量%、約5～約9重量%、約5～約8重量%、約6～約20%、約6～約18重量%、約6～約15重量%、約6～約12重量%、約6～約10重量%、約6～約9重量%、約8～約20%、約8～約18重量%、約8～約15重量%、約8～約12重量%、約8～約10重量%、約10～約20%、約10～約18重量%、約10～約15重量%、約10～約12重量%、約12～約20%、約12～約18重量%、又は約12～約15重量%の Al_2O_3 を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、又は20重量%の Al_2O_3 を含

むことができる。

【0052】

本明細書に記載のガラス及びガラスセラミックにおいて、 Li_2O は、ペタライト結晶相及びリチウムシリケート結晶相の両方の形成を支援する。実際には、ペタライト及びリチウムシリケートを優勢な結晶相として得るために、上記組成物中に少なくとも約7重量%の Li_2O を有することが望ましい。更に、一度 Li_2O が多くなり過ぎる約15重量%と、上記組成物は高い流動性を有するようになることが分かった。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミックは、約5重量%～約20重量%の Li_2O を含むことができる。他の実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミックは、約10重量%～約14重量%の Li_2O を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約5～約20重量%、約5～約18重量%、約5～約16重量%、約5～約14重量%、約5～約12重量%、約5～約10重量%、約5～約8重量%、7～約20重量%、約7～約18重量%、約7～約16重量%、約7～約14重量%、約7～約12重量%、約7～約10重量%、10～約20重量%、約10～約18重量%、約10～約16重量%、約10～約14重量%、約10～約12重量%、12～約20重量%、約12～約18重量%、約12～約16重量%、約12～約14重量%、14～約20重量%、約14～約18重量%、約14～約16重量%、約16～約20重量%、約16～約18重量%、又は約18～約20重量%の Li_2O を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、又は20重量%の Li_2O を含むことができる。

10

20

【0053】

上述のように、 Li_2O は一般に、実施形態のガラスセラミックを形成するために有用であるが、他のアルカリ酸化物は、ガラスセラミック形成を低下させ、上記ガラスセラミック中にアルミノシリケート残留ガラスを形成する傾向を有する。約5重量%超の Na_2O 若しくは K_2O 、又はこれらの組み合わせは、望ましくない量の残留ガラスをもたらす、これは、結晶化中の変形、及び機械的特性に関して望ましくない微小構造につながり得ることが分かっている。上記残留ガラスの組成を適合させることによって、結晶化中の粘度を制御でき、変形若しくは望ましくない熱膨張を最小化でき、又は微小構造の特性を制御できる。従って一般に、本明細書に記載の組成物は、少量の非リチウムアルカリ酸化物を有する。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約0～約5重量%の R_2O を含むことができ、ここでRは、アルカリカチオンNa及びKのうちの1つ以上である。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約1～約3重量%の R_2O を含むことができ、ここでRは、アルカリカチオンNa及びKのうちの1つ以上である。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、0～約5重量%、0～4重量%、0～3重量%、0～約2重量%、0～約1重量%、>0～約5重量%、>0～約4重量%、>0～約3重量%、>0～約2重量%、>0～約1重量%、約1～約5重量%、約1～約4重量%、約1～約3重量%、約1～約2重量%、約2～約5重量%、約2～約4重量%、約2～約3重量%、約3～約5重量%、約3～約4重量%、又は約4～約5重量%の Na_2O 若しくは K_2O 、又はこれらの組み合わせを含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約0、>0、1、2、3、4、又は5重量%の R_2O を含むことができる。

30

40

【0054】

上記ガラス及びガラスセラミック組成物は、 P_2O_5 を含むことができる。 P_2O_5 は、バルク核形成を生成するための核形成材として機能できる。 P_2O_5 の濃度が低過ぎる場合、前駆体ガラスは結晶化するものの、それは(低い粘度により)高温において表面から内向きのみであり、脆弱で場合によっては変形した物体が得られる。しかしながら、 P_2O_5 が高過ぎる場合、前駆体ガラス形成中の冷却後の失透は制御が困難になり得る。実施形態は、>0～約6重量%の P_2O_5 を含むことができる。他の実施形態は、約2～約4重量%の P_2O_5 を含むことができる。更に他の実施形態は、約1.5～約2.5重

50

量%の P_2O_5 を含むことができる。実施形態の組成物は、0～約6重量%、0～約5.5重量%、0～約5重量%、0～約4.5重量%、0～約4重量%、0～約3.5重量%、0～約3重量%、0～約2.5重量%、0～約2重量%、0～約1.5重量%、0～約1重量%、>0～約6重量%、>0～約5.5重量%、>0～約5重量%、>0～約4.5重量%、>0～約4重量%、>0～約3.5重量%、>0～約3重量%、>0～約2.5重量%、>0～約2重量%、>0～約1.5重量%、>0～約1重量%、約0.5～約6重量%、約0.5～約5.5重量%、約0.5～約5重量%、約0.5～約4.5重量%、約0.5～約4重量%、約0.5～約3.5重量%、約0.5～約3重量%、約0.5～約2.5重量%、約0.5～約2重量%、約0.5～約1.5重量%、約0.5～約1重量%、約1～約6重量%、約1～約5.5重量%、約1～約5重量%、約1～約4.5重量%、約1～約4重量%、約1～約3.5重量%、約1～約3重量%、約1～約2.5重量%、約1～約2重量%、約1～約1.5重量%、約1.5～約6重量%、約1.5～約5.5重量%、約1.5～約5重量%、約1.5～約4.5重量%、約1.5～約4重量%、約1.5～約3.5重量%、約1.5～約3重量%、約1.5～約2.5重量%、約2～約6重量%、約2～約5.5重量%、約2～約5重量%、約2～約4.5重量%、約2～約4重量%、約2～約3.5重量%、約2～約3重量%、約2～約2.5重量%、約2.5～約6重量%、約2.5～約5.5重量%、約2.5～約5重量%、約2.5～約4.5重量%、約2.5～約4重量%、約2.5～約3.5重量%、約2.5～約3重量%、約3～約6重量%、約3～約5.5重量%、約3～約5重量%、約3～約4.5重量%、約3～約4重量%、約3～約3.5重量%、約3.5～約6重量%、約3.5～約5.5重量%、約3.5～約5重量%、約3.5～約4.5重量%、約3.5～約4重量%、約4～約6重量%、約4～約5.5重量%、約4～約5重量%、約4～約4.5重量%、約4.5～約6重量%、約4.5～約5.5重量%、約4.5～約5重量%、約5～約6重量%、約5～約5.5重量%、又は約5.5～約6重量%の P_2O_5 を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約0、>0、0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.5、又は6重量%の P_2O_5 を含むことができる。

10
20

【0055】

本明細書に記載のガラス及びガラスセラミックにおいて、一般に、 ZrO_2 が、形成中のガラスの失透を有意に低減して液相線温度を低下させることによって、 Li_2O Al_2O_3 SiO_2 P_2O_5 ガラスの安定性を改善できることが分かっている。8重量%超の濃度において、 $ZrSiO_4$ は、高温において一次液相を形成でき、これにより液相粘度が大幅に低下する。ガラスが2重量%を超える ZrO_2 を含有する場合、透明なガラスを形成できる。 ZrO_2 の添加はまた、ベタライト粒径の低減を補助でき、これは、透明なガラスセラミックの形成を支援する。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約0.2～約1.5重量%の ZrO_2 を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約2～約4重量%の ZrO_2 を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約0.2～約1.5重量%、約0.2～約1.2重量%、約0.2～約1.0重量%、約0.2～約8重量%、約0.2～6重量%、約0.2～約4重量%、0.5～約1.5重量%、約0.5～約1.2重量%、約0.5～約1.0重量%、約0.5～約8重量%、約0.5～6重量%、約0.5～約4重量%、1～約1.5重量%、約1～約1.2重量%、約1～約1.0重量%、約1～約8重量%、約1～6重量%、約1～約4重量%、2～約1.5重量%、約2～約1.2重量%、約2～約1.0重量%、約2～約8重量%、約2～6重量%、約2～約4重量%、約3～約1.5重量%、約3～約1.2重量%、約3～約1.0重量%、約3～約8重量%、約3～6重量%、約3～約4重量%、約4～約1.5重量%、約4～約1.2重量%、約4～約1.0重量%、約4～約8重量%、約4～6重量%、約8～約1.5重量%、約8～約1.2重量%、約8～約1.0重量%、約1.0～約1.5重量%、約1.0～約1.2重量%、又は約1.2～約1.5重量%の ZrO_2 を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約0.2、0.5、1、2、3、4、

30
40
50

5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、又は15重量%の ZrO_2 を含むことができる。

【0056】

B_2O_3 は、前駆体ガラスに低い融点をもたらすことに寄与する。更に、前駆体ガラス、従ってガラスセラミックへの、 B_2O_3 の添加は、相互に連結した結晶微小構造の達成を補助し、上記ガラスセラミックの損傷耐性も改善できる。残留ガラス中のホウ素が、アルカリ酸化物又は2価カチオン酸化物と電荷平衡状態となっていない場合、上記ホウ素は三方配位状態（即ち三配位ホウ素）であり、これはガラスの構造を開放する。これらの三配位ホウ素の周囲のネットワークは、四方配位状態の（即ち四配位）ホウ素ほど剛性ではない。理論によって束縛されるものではないが、三配位ホウ素を含む前駆体ガラス及びガラスセラミックは、割れが形成されるまでに、ある程度の変形に耐えることができると考えられる。ある程度の変形に耐えることにより、ピッカーズ圧子割れ開始値は上昇する。三配位ホウ素を含む前駆体ガラス及びガラスセラミックの破壊靱性もまた上昇し得る。理論によって束縛されるものではないが、ガラスセラミックの残留ガラス（及び前駆体ガラス）中のホウ素の存在により、残留ガラス（又は前駆体ガラス）の粘度は低下し、これによって、リチウムシリケート結晶、特に高いアスペクト比を有する大型の結晶の成長が促進されると考えられる。三配位ホウ素の量が（四配位ホウ素に対して）多くなると、より高いピッカーズ圧子割れ開始荷重を示すガラスセラミックが得られると考えられる。いくつかの実施形態では、（総 B_2O_3 の百分率としての）三配位ホウ素の量は、約40%以上、50%以上、75%以上、約85%以上、又は95%以上でさえあってよい。一般に、セラミック化されたバルクガラスセラミックの耐化学性及び機械的強度を維持するために、ホウ素の量を制御しなければならない。

10

20

【0057】

1つ以上の実施形態では、本明細書に記載のガラス及びガラスセラミックは、0～約10重量%又は0～約2重量%の B_2O_3 を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、0～約10重量%、0～約9重量%、0～約8重量%、0～約7重量%、0～約6重量%、0～約5重量%、0～約4重量%、0～約3重量%、0～約2重量%、0～約1重量%、>0～約10重量%、>0～約9重量%、>0～約8重量%、>0～約7重量%、>0～約6重量%、>0～約5重量%、>0～約4重量%、>0～約3重量%、>0～約2重量%、>0～約1重量%、約1～約10重量%、約1～約8重量%、約1～約6重量%、約1～約5重量%、約1～約4重量%、約1～約2重量%、約2～約10重量%、約2～約8重量%、約2～約6重量%、約2～約4重量%、約3～約10重量%、約3～約8重量%、約3～約6重量%、約3～約4重量%、約4～約5重量%、約5重量%～約8重量%、約5重量%～約7.5重量%、約5重量%～約6重量%、又は約5重量%～約5.5重量%の B_2O_3 を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約0、>0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10重量%の B_2O_3 を含むことができる。

30

【0058】

MgO は、部分固溶体においてペタライト結晶に入ることができる。1つ以上の実施形態では、本明細書に記載のガラス及びガラスセラミックは、0～約8重量%の MgO を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、0～約8重量%、0～約7重量%、0～約6重量%、0～約5重量%、0～約4重量%、0～約3重量%、0～約2重量%、0～約1重量%、約1～約8重量%、約1～約7重量%、約1～約6重量%、約1～約5重量%、約1～約4重量%、約1～約3重量%、約1～約2重量%、約2～約8重量%、約2～約7重量%、約2～約6重量%、約2～約5重量%、約2～約4重量%、約2～約3重量%、約3～約8重量%、約3～約7重量%、約3～約6重量%、約3～約5重量%、約3～約4重量%、約4～約8重量%、約4～約7重量%、約4～約6重量%、約4～約5重量%、約5～約8重量%、約5～約7重量%、約5～約6重量%、約6～約8重量%、約6～約7重量%、又は約7重量%～約8重量%の MgO を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミッ

40

50

ク組成物は、約0、>0、1、2、3、4、5、6、7、又は8重量%のMgOを含むことができる。

【0059】

ZnOは、部分固溶体においてペタライト結晶に入ることができる。1つ以上の実施形態では、本明細書に記載のガラス及びガラスセラミックは、0～約10重量%のZnOを含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、0～約10重量%、0～約9重量%、0～約8重量%、0～約7重量%、0～約6重量%、0～約5重量%、0～約4重量%、0～約3重量%、0～約2重量%、0～約1重量%、約1～約10重量%、約1～約9重量%、約1～約8重量%、約1～約7重量%、約1～約6重量%、約1～約5重量%、約1～約4重量%、約1～約3重量%、約1～約2重量%、約2～約10重量%、約2～約9重量%、約2～約8重量%、約2～約7重量%、約2～約6重量%、約2～約5重量%、約2～約4重量%、約2～約3重量%、約3～約10重量%、約3～約9重量%、約3～約8重量%、約3～約7重量%、約3～約6重量%、約3～約5重量%、約3～約4重量%、約4～約10重量%、約4～約9重量%、約4～約8重量%、約4～約7重量%、約4～約6重量%、約4～約5重量%、約5～約10重量%、約5～約9重量%、約5～約8重量%、約5～約7重量%、約5～約6重量%、約6～約10重量%、約6～約9重量%、約6～約8重量%、約6～約7重量%、約7～約10重量%、約7～約9重量%、約7重量%～約8重量%、約8～約10重量%、約8～約9重量%、又は約9～約10重量%のZnOを含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約0、>0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、又は10重量%のZnOを含むことができる。

10

20

【0060】

1つ以上の実施形態では、本明細書に記載のガラス及びガラスセラミックは、0～約5重量%のTiO₂を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、0～約5重量%、0～約4重量%、0～約3重量%、0～約2重量%、0～約1重量%、約1～約5重量%、約1～約4重量%、約1～約3重量%、約1～約2重量%、約2～約5重量%、約2～約4重量%、約2～約3重量%、約3～約5重量%、約3～約4重量%、又は約4～約5重量%のTiO₂を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約0、>0、1、2、3、4、又は5重量%のTiO₂を含むことができる。

30

【0061】

1つ以上の実施形態では、本明細書に記載のガラス及びガラスセラミックは、0～約0.4重量%のCeO₂を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、0～約0.4重量%、0～約0.3重量%、0～約0.2重量%、0～約0.1重量%、約0.1～約0.4重量%、約1～約0.3重量%、約1～約0.2重量%、約0.2～約0.4重量%、約0.2～約0.3重量%、又は約0.3～約0.4重量%のCeO₂を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約0、>0、0.1、0.2、0.3、又は0.4重量%のCeO₂を含むことができる。

40

【0062】

1つ以上の実施形態では、本明細書に記載のガラス及びガラスセラミックは、0～約0.5重量%のSnO₂を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、0～約0.5重量%、0～約0.4重量%、0～約0.3重量%、0～約0.2重量%、0～約0.1重量%、約0.05～約0.5重量%、0.05～約0.4重量%、0.05～約0.3重量%、0.05～約0.2重量%、0.05～約0.1重量%、約0.1～約0.5重量%、約0.1～約0.4重量%、約0.1～約0.3重量%、約0.1～約0.2重量%、約0.2～約0.5重量%、約0.2～約0.4重量%、約0.2～約0.3重量%、約0.3～約0.5重量%、約0.3～約0.4重量%、又は約0.4～約0.5重量%のSnO₂を含むことができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミック組成物は、約0、>0、0.05、0.1

50

、0.2、0.3、0.4、又は0.5重量%の SnO_2 を含むことができる。

【0063】

いくつかの実施形態では、本明細書において開示されるガラス及びガラスセラミック中の P_2O_5 及び ZrO_2 の重量百分率の合計は、約3重量%、4重量%、又は5重量%以上とすることができ、これによって核形成が増大する。核形成の増大は、より微小な粒子の生成をもたらす得る。

【0064】

いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミックは、可視光範囲に亘って透明性を示す（即ち上記ガラスセラミックは透明である）。いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミックの透明性は、光のインタロゲート（interrogating）波長の波長よりも小さい結晶を生成することによって、並びに残留ガラスの屈折率をペタライトの屈折率（1.51）及びリチウムジシリケートの屈折率（1.55）と適合させることによって、達成できる。いくつかの実施形態では、厚さ1mmの上記透明ガラスセラミックは、約400nm～約1000nmの波長範囲に亘る光の90%（表面反射損失を含む）の透過率を有することができる。1つ以上の実施形態では、透明ガラスセラミック物品に関する平均透過率は、厚さ1mmのガラスセラミック物品に関して、約400nm～約1000nmの波長範囲に亘る光の約85%以上、約86%以上、約87%以上、約88%以上、約89%以上、約90%以上、約91%以上、約92%以上、約93%以上（表面反射損失を含む）である。他の実施形態では、ガラスセラミックは、可視光範囲に亘って半透明であってよい。いくつかの実施形態では、半透明ガラスセラミックは、厚さ1mmのガラスセラミック物品に関して、約400nm～約1000nmの波長範囲に亘る光の約20%～約85%未満の範囲の平均透過率を有することができる。ガラスセラミックが半透明である実施形態では、上記ガラスセラミックは白色を有することができる。

【0065】

いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミック中の粒子のサイズが、透明性又は半透明性に影響し得る。いくつかの実施形態では、透明ガラスセラミックの粒子は、約100nm未満の最長寸法を有してよい。いくつかの実施形態では、半透明ガラスセラミックの粒子は、約100nm～約500nmの範囲の最長寸法を有してよい。いくつかの実施形態では、透明ガラスセラミックの粒子は、約2以上のアスペクト比を有してよい。いくつかの実施形態では、半透明ガラスセラミックの粒子は、約2以下のアスペクト比を有してよい。

【0066】

本開示のガラス又はガラスセラミック組成物を製造するために使用される原材料及び/又は設備に起因するものとして、故意に添加されたものではない特定の不純物又は成分が、最終的なガラス又はガラスセラミック組成物中に存在し得る。このような材料は、上記ガラス又はガラスセラミック組成物中に微量存在し、本明細書中では「混入物」と呼ぶ。

【0067】

本明細書において使用される場合、ある化合物を0重量%有するガラス又はガラスセラミック組成物は、上記化合物、分子又は元素は上記組成物に意図的に添加されなかったものの、それでもなお上記組成物が上記化合物を、典型的には微量又は僅かな量で含み得ることを意味するものとして定義される。同様に、「鉄非含有（iron free）」、「ナトリウム非含有（sodium free）」、「リチウム非含有（lithium free）」、「ジルコニウム非含有（zirconium free）」、「アルカリ土類金属非含有（alkali earth metal free）」、又は「重金属非含有（heavy metal free）」等は、上記化合物、分子又は元素は上記組成物に意図的に添加されなかったものの、それでもなお上記組成物が鉄、ナトリウム、リチウム、ジルコニウム、アルカリ土類金属又は重金属等を、ただしおおよそ微量又は僅かな量で、含み得ることを意味するものとして定義される。本明細書中の実施形態のガラス又はガラスセラミック中に見られる場合がある微量化合物としては、限定するものではないが、 Na_2O 、 TiO_2 、 MnO 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、

10

20

30

40

50

W O₃、Z r O₂、Y₂ O₃、L a₂ O₃、H f O₂、C d O、S n O₂、F e₂ O₃、C e O₂、A s₂ O₃、S b₂ O₃、硫酸等の硫黄系化合物、ハロゲン、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

【0068】

いくつかの実施形態では、抗菌成分を、上記ガラス又はガラスセラミック組成物に添加してよい。本明細書の実施形態のガラスセラミックは、台所又は食卓のカウンタートップといった、有害なバクテリアへの曝露が発生し得る用途において使用できるため、これは特に有利である。上記ガラス又はガラスセラミックに添加できる抗菌成分としては、限定するものではないが、A g、A g O、C u、C u O、C u₂ O等が挙げられる。いくつかの実施形態では、抗菌成分の濃度は、約3、2、1、又は0.5、>0重量%のレベルに維持される。いくつかの実施形態では、上記抗菌成分は>0~約3重量%である。いくつかの実施形態では、上記抗菌成分は>0~約1重量%である。

10

【0069】

いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミックは更に、化学清澄剤を含んでよい。このような清澄剤としては、限定するものではないが、S n O₂、A s₂ O₃、S b₂ O₃、F、C l及びB rが挙げられる。いくつかの実施形態では、化学清澄剤の濃度は、3、2、1、又は0.5、>0重量%のレベルに維持される。いくつかの実施形態では、上記清澄剤の量は、>0~約3重量%である。化学清澄剤としては、C e O₂、F e₂ O₃、及びM n O₂等の他の遷移金属の酸化物も挙げられる。これらの酸化物は、ガラス中での1つ以上の最終的な原子価状態における可視光吸収によって、上記ガラス又はガラスセラミックに望ましくない色を導入する場合があるため、上記酸化物が存在する場合、その濃度は通常、0.5、0.4、0.3、0.2、0.1又は>0重量%のレベルに維持される。

20

【0070】

上記ガラス又はガラスセラミックはまた、例えばS n O₂、S n O、S n C O₃、S n C₂ O₂等のスズ含有材料のバッチ化による、スズ酸化物電極を用いたジュール熱溶解の結果として、又は様々な物理的屬性、溶融屬性、着色屬性若しくは形成屬性の調整のための作用剤としてS n O₂を添加することによって、S n O₂を含有し得る。上記ガラス又はガラスセラミックは、0~約3重量%、0~約2重量%、0~約1重量%、0~0.5重量%、又は0~0.1重量%のS n O₂を含むことができる。

30

【0071】

いくつかの実施形態では、上記ガラス又はガラスセラミックは、S b₂ O₃、A s₂ O₃又はこれらの組み合わせを実質的に含まないものとすることができる。例えば、上記ガラス又はガラスセラミックは、0.05重量パーセント以下のS b₂ O₃若しくはA s₂ O₃若しくはこれらの組み合わせを含むことができ、上記ガラス若しくはガラスセラミックは、0重量%のS b₂ O₃若しくはA s₂ O₃若しくはこれらの組み合わせを含むことができ、又は上記ガラス又はガラスセラミックは例えば、いずれの意図的に添加されたS b₂ O₃若しくはA s₂ O₃若しくはこれらの組み合わせを含まないものとすることができる。

40

【0072】

追加の成分をガラス組成物に導入することによって、更なる便益を提供でき、あるいは、上記追加の成分は、市販用に調製されたガラス中に典型的に見られる汚染物質を更に含み得る。例えば、追加の成分を添加することによって、様々な物理的屬性、溶融屬性、及び形成屬性を調整できる。いくつかの実施形態によると、上記ガラスはまた、バッチ材料に関連する並びに/又は上記ガラスの製造に使用される溶融、清澄及び/若しくは形成設備によって上記ガラスに導入される、汚染物質(例えばZ r O₂)を含み得る。いくつかの実施形態では、上記ガラスは、紫外線放射吸収剤として有用な1つ以上の化合物を含んでよい。いくつかの実施形態では、上記ガラスは、3重量%以下のT i O₂、M n O、Z n O、N b₂ O₅、M o O₃、T a₂ O₅、W O₃、Z r O₂、Y₂ O₃、L a₂ O₃、H f O₂、C d O、F e₂ O₃、C e O₂、又はこれらの組み合わせを含むことができる

50

。いくつかの実施形態では、上記ガラスは、0～約3重量%、0～約2重量%、0～約1重量%、0～0.5重量%、0～0.1重量%、0～0.05重量%、又は0～0.01重量%の、 TiO_2 、 MnO 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 MoO_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 HfO_2 、 CdO 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 CeO_2 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 又はこれらの組み合わせを含むことができる。

【0073】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のガラスは、スロットドロワー、フロート、圧延、及び当業者に公知の他のシート形成プロセスを含むがこれらに限定されないプロセスによって、シート状に製作できる。あるいはガラス組成物を、当該技術分野において公知のフロート又は圧延プロセスによって形成してよい。

10

【0074】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載のガラス組成物を、液相粘度の調整によって、フロートタイプ形成プロセスに適合させてよい。いくつかの実施形態では、上記ガラス組成物は、約1500P(150Pa·s)～約3000P(300Pa·s)の液相粘度を有することができる。いくつかの実施形態では、上記ガラス組成物は、約1000、1200、1500、2000、2500、又は3000P(約100、120、150、200、250、又は300Pa·s)の液相粘度を有することができる。

いくつかの実施形態では、上記ガラスは、約 50×10^{-7} /K以上、約 50×10^{-7} /K以上、約 60×10^{-7} /K以上、約 61×10^{-7} /K以上、約 62×10^{-7} /K以上、約 63×10^{-7} /K以上、約 64×10^{-7} /K以上、約 65×10^{-7} /K以上、約 66×10^{-7} /K以上、約 67×10^{-7} /K以上、約 68×10^{-7} /K以上、約 69×10^{-7} /K以上、約 70×10^{-7} /K以上、約 71×10^{-7} /K以上、約 72×10^{-7} /K以上、約 73×10^{-7} /K以上、約 74×10^{-7} /K以上、約 75×10^{-7} /K以上、約 76×10^{-7} /K以上、約 77×10^{-7} /K以上、約 78×10^{-7} /K以上、約 79×10^{-7} /K以上、又は約 80×10^{-7} /K以上の熱膨張係数を有することができる。

20

【0075】

本明細書に記載のガラス及びガラスセラミックから形成される物品は、合理的に使用できるいずれの厚さのものとすることができる。ガラスシート及び/又はガラスセラミック実施形態は、約0.8mm～約10mmのいずれの厚さを有してよい。いくつかの実施形態は、約6mm以下、約5mm以下、約3mm以下、約1.0mm以下、約750 μ m以下、約500 μ m以下、又は約250 μ m以下の厚さを有する。いくつかのガラス又はラスセラミックシート実施形態は、約200 μ m～約5mm、約500 μ m～約5mm、約200 μ m～約4mm、約200 μ m～約2mm、約400 μ m～約5mm、又は約400 μ m～約2mmの厚さを有してよい。いくつかの実施形態では、上記厚さは、約3mm～約6mm又は約0.8mm～約3mmであってよい。

30

【0076】

いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミックは、1mm厚のガラスセラミックにおいて、約300MPa以上、約325MPa以上、約350MPa以上、約375MPa以上、約400MPa以上、約425MPa以上、又は約450MPa以上の等二軸曲げ強度を有する。等二軸曲げ強度は、リング・オン・リング(RoR)強度と呼ぶこともでき、これは、米国公開特許第2013/0045375号明細書の段落[0027](参照により本出願に援用される)に概説されているように、試験装置及び試験条件に若干の変更を加えて、ASTM:C1499-05に記載の手順に従って測定される。上記ガラスセラミックが初めに、典型的にはシリコンカーバイド粒子を用いた摩擦に供される場合、摩耗リング・オン・リング(aRoR)強度もまた、上述の手順を用いて測定できる。いくつかの実施形態は、曲げ強度の上昇をもたらすペタライト相を有する、化学強化可能なガラスセラミックも含む。このような実施形態では、RoR強度は約500MPa以上、約550MPa以上、約600MPa以上、約650MPa以上、約700MPa以上、約750MPa以上、又は約800MPa以上となり得る。

40

50

【0077】

ガラスセラミックのいくつかの実施形態は、高い破壊靱性及び固有の損傷耐性を示す。上述のように、ガラスセラミックのいくつかの実施形態は、相互に連結したリチウムシリケート結晶を含み、これは高い破壊靱性をもたらす。1つ以上の実施形態のガラスセラミックは、ホウ素を含んでよく、これは上記ガラスセラミックの残留ガラス相中に三配位ホウ素として存在し得る。このような実施形態では、上記三配位ホウ素は、前駆体ガラスに B_2O_3 を含めることによって提供される。上記三配位ホウ素は、上記ガラス又はガラスセラミックを圧子荷重に供した場合の高密度化機序を提供する。

【0078】

1つ以上の実施形態では、上記ガラスセラミックは、約 $1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、約 $1.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、 $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、 $1.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、 $1.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、 $1.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、 $1.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、 $1.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、 $1.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、 $1.9 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、又は $2.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の破壊靱性を示す。いくつかの実施形態では、上記破壊靱性は約 $1 \sim 2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ の範囲である。上記破壊靱性は、当該技術分野において公知の方法を用いて、例えばASTM C1421-10「環境温度におけるファインセラミックの破壊靱性の決定のための標準試験方法」に従ってシェブロン切欠き試験片を用いて、測定してよい。

【0079】

1つ以上の実施形態では、上記ガラスセラミックは、あるピッカース硬度を示すことにより、高い割れ及び引っ掻き耐性を有する。いくつかの実施形態では、非イオン交換ガラスセラミックは、約 $600 \sim 900 \text{ kgf/mm}^2$ (約 $5884 \sim 8826 \text{ N/mm}^2$)、約 $600 \sim 875 \text{ kgf/mm}^2$ (約 $5884 \sim 8581 \text{ N/mm}^2$)、約 $600 \sim 850 \text{ kgf/mm}^2$ (約 $5884 \sim 8335 \text{ N/mm}^2$)、約 $600 \sim 825 \text{ kgf/mm}^2$ (約 $5884 \sim 8090 \text{ N/mm}^2$)、約 $600 \sim 800 \text{ kgf/mm}^2$ (約 $5884 \sim 7845 \text{ N/mm}^2$)、約 $600 \sim 775 \text{ kgf/mm}^2$ (約 $5884 \sim 7600 \text{ N/mm}^2$)、約 $600 \sim 750 \text{ kgf/mm}^2$ (約 $5884 \sim 7355 \text{ N/mm}^2$)、約 $600 \sim 725 \text{ kgf/mm}^2$ (約 $5884 \sim 7110 \text{ N/mm}^2$)、約 $600 \sim 700 \text{ kgf/mm}^2$ (約 $5884 \sim 6865 \text{ N/mm}^2$)、約 $700 \sim 900 \text{ kgf/mm}^2$ (約 $6865 \sim 8826 \text{ N/mm}^2$)、約 $700 \sim 875 \text{ kgf/mm}^2$ (約 $6865 \sim 8581 \text{ N/mm}^2$)、約 $700 \sim 850 \text{ kgf/mm}^2$ (約 $6865 \sim 8335 \text{ N/mm}^2$)、約 $700 \sim 825 \text{ kgf/mm}^2$ (約 $6865 \sim 8090 \text{ N/mm}^2$)、又は約 $700 \sim 800 \text{ kgf/mm}^2$ (約 $6865 \sim 7845 \text{ N/mm}^2$)のピッカース硬度を示す。いくつかの実施形態では、ピッカース硬度は、 600 kgf/mm^2 (約 5884 N/mm^2)以上、 625 kgf/mm^2 (約 6129 N/mm^2)以上、 650 kgf/mm^2 (約 6374 N/mm^2)以上、 675 kgf/mm^2 (約 6619 N/mm^2)以上、 700 kgf/mm^2 (約 6865 N/mm^2)以上、 725 kgf/mm^2 (約 7110 N/mm^2)以上、 750 kgf/mm^2 (約 7355 N/mm^2)以上、 775 kgf/mm^2 (約 7600 N/mm^2)以上、 800 kgf/mm^2 (約 7845 N/mm^2)以上、 825 kgf/mm^2 (約 8090 N/mm^2)以上、 850 kgf/mm^2 (約 8335 N/mm^2)以上、 875 kgf/mm^2 (約 8581 N/mm^2)以上、又は 900 kgf/mm^2 (約 8826 N/mm^2)以上である。ピッカース硬度は、ASTM C1326及びC1327 (及びその従属項；これらは全て参照により本出願に援用される)「ファインセラミックのピッカース圧子硬度のための標準試験方法」(ASTM International、米国ペンシルバニア州コンショホッケン)を用いて測定してよい。いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミックは、イオン交換による化学強化後に、このようなピッカース圧子割れ開始荷重値を示す。

【0080】

いくつかの実施形態では、本明細書において開示されるガラスセラミックは、イオン交

10

20

30

40

50

換後に脆性でない。本明細書において使用される場合、用語「脆性の (frangible)」及び「脆性 (fragility)」は、ガラスセラミック板又はシートの、物体による点衝撃、又は上記ガラスセラミック板を複数の小片に破断するために十分な力での硬い表面への落下を受けた場合の、エネルギー的破壊 (energetic fracture) を指し、これは：上記ガラス中の複数の割れ分岐 (即ち初期割れからの5つ以上の割れ分岐)；片の原位置から少なくとも2インチ (約5 cm) の突出；上記板の、約5つ以上の断片 / cm^2 という断片化密度；又はこれら3つの条件のいずれの組み合わせのうちのいずれかを伴う。反対に、ガラスセラミック板は、物体による点衝撃、又は上記ガラスセラミック板を複数の小片に破断するために十分な力での固体表面への落下を受けた場合に、破断しないか、又は初期割れからの割れ分岐が5つ未満の状態、片がその原位置から2インチ (約5 cm) 未満突出して破断するかのいずれかであれば、脆性でないと見做される。

10

【0081】

それぞれ厚さ0.5 mmの5 cm x 5 cmガラスセラミック板に関して観察される、脆性及び非脆性挙動を、図10に示す。ガラスセラミック板aは、2インチ (約5 cm) 超突出する複数の小片、及び上記小片を生成する、程度の高い初期割れからの割れ分岐を証拠とする、脆性挙動を示す。ガラスセラミック板aとは対照的に、ガラスセラミック板b、c、及びdは脆性挙動を示さない。これらの例において、上記ガラスセラミック板は、原位置から2インチ (約5 cm) 鋭く突出しない少数の大型片へと破断する (「X」は、破砕前のガラス板のおおよその中心である)。ガラスセラミック板bは、割れ分岐を伴わずに2つの大型の片へと破断され；ガラスセラミック板cは、初期割れからの2つの割れ分岐を伴って4つの片へと破断され、ガラスセラミック板dは、初期割れからの2つの割れ分岐を伴って4つの片へと破断される。

20

【0082】

更に、全ての組成物並びにガラス及び/又はガラスセラミック組成物は、当該技術分野で広く知られた方法によってイオン交換可能である。典型的なイオン交換プロセスでは、ガラス中の比較的小さな金属イオンを、上記ガラス及び/又はガラスセラミックの外側表面付近の層内の同原子価の比較的大きな金属イオンによって置換又は「交換 (exchange)」する。比較的大きな金属イオンによる比較的小さな金属イオンの置換は、上記ガラス及び/又はガラスセラミックの上記層内に圧縮応力を生成する。一実施形態では、これらの金属イオンは、1価アルカリ金属イオン (例えば Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等) であり、イオン交換は、上記ガラス及び/又はガラスセラミックを、上記ガラス中の上記比較的小さな金属イオンを置換することになる上記比較的大きな金属イオンの少なくとも1つの溶融塩を含む浴に浸漬することによって達成される。あるいは、1価イオンを Ag^+ 、 Tl^+ 、 Cu^+ 等の他の1価イオンに取り替えてもよい。上記ガラス及び/又はガラスセラミックを強化するために使用される1つ以上のイオン交換プロセスとしては、限定するものではないが、浸漬と浸漬との間の洗浄及び/又はアニーリングステップを伴う、同様の又は異なる複数の組成物の単一の浴又は複数の浴への浸漬を挙げることができる。1つ以上の実施形態では、上記ガラス及び/又はガラスセラミックは、約430の溶融 NaNO_3 への曝露によってイオン交換してよい。このような実施形態では、 Na^+ イオンが、上記ガラスセラミック中の Li^+ イオンの一部を置換して、表面圧縮層を成長させ、高い割れ耐性を示す。得られた圧縮応力層は、約2時間で上記ガラスの表面に少なくとも100 μm の深さ (「層深さ」とも呼ぶ) を有し得る。このような実施形態では、層深さは、 Na_2O 濃度プロファイルから決定できる。他の例では、実施形態は、2時間に亘る410の溶融 KNO_3 への曝露によってイオン交換してよく、これによって、少なくとも約100 μm の層深さを有する圧縮応力層が生成される。いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミックは、約30 μm 以上、約40 μm 以上、約50 μm 以上、約60 μm 以上、約70 μm 以上、約80 μm 以上、約90 μm 以上、又は約100 μm 以上の層深さを達成するようイオン交換してよい。他の実施形態では、上記ガラスをイオン交換することによって、少なくとも10 MPaの中央張力が達成される。この表面圧縮層の成

30

40

50

長は、非イオン交換材料に比べて良好な割れ耐性及び高い曲げ強度を達成するために有益である。上記表面圧縮層は、ガラスセラミック物品の本体（即ち表面圧縮層を含まない領域）に関してガラスセラミック物品内へと交換されたイオンの濃度に比べて、ガラスセラミック物品内へと交換されたイオンの濃度が高い。

【0083】

いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミックは、約100MPa～約500MPa、約100MPa～約450MPa、約100MPa～約400MPa、約100MPa～約350MPa、約100MPa～約300MPa、約100MPa～約250MPa、約100MPa～約200MPa、約100MPa～約150MPa、150MPa～約500MPa、約150MPa～約450MPa、約150MPa～約400MPa、約150MPa～約350MPa、約150MPa～約300MPa、約150MPa～約250MPa、約150MPa～約200MPa、200MPa～約500MPa、約200MPa～約450MPa、約200MPa～約400MPa、約200MPa～約350MPa、約200MPa～約300MPa、約200MPa～約250MPa、250MPa～約500MPa、約250MPa～約450MPa、約250MPa～約400MPa、約250MPa～約350MPa、約250MPa～約300MPa、300MPa～約500MPa、約300MPa～約450MPa、約300MPa～約400MPa、約300MPa～約350MPa、350MPa～約500MPa、約350MPa～約450MPa、約350MPa～約400MPa、400MPa～約500MPa、約400MPa～約450MPa、又は約450MPa～約500MPaの範囲の表面圧縮応力を有することができる。いくつかの実施形態では、上記ガラスセラミックは、約100MPa以上、約150MPa以上、約200MPa以上、約250MPa以上、約300MPa以上、約350MPa以上、約400MPa以上、約450MPa以上、又は500MPa以上の表面圧縮応力を有することができる。圧縮応力層の圧縮応力及び深さ（「DOL」）は、当該技術分野において公知の手段を用いて測定される。DOLは、株式会社ルケオ（日本、東京）製のFSM 6000等の市販の機器等を用いて、表面応力メータ（FSM）によって決定され、またCS及び層深さの測定方法は、ASTM 1422C 99「化学強化平板ガラスに関する標準仕様」、及びASTM 1279 . 19779「アニーリングされ、熱強化され、完全に強化された平板ガラスの縁部及び表面応力の非破壊光弾性測定のための標準試験方法」に記載されており、これらの内容は参照によりその全体が本出願に援用される。表面応力測定は、応力光係数（stress optical coefficient：SOC）の正確な測定に依存し、これはガラスの複屈折に関連する。SOCは、ASTM規格C770 98（2008年）「ガラスの応力光係数の測定のための標準試験方法」（その内容は参照によりその全体が本出願に援用される）に記載のファイバ法及び4点曲げ法、並びにバルクシリング法といった、当該技術分野において公知の方法によって測定される。

【0084】

1つ以上の実施形態では、上記ガラスセラミックを作製するためのプロセスは、ガラスの均質化、並びに（例えば1つ以上の組成、量、形態、サイズ又はサイズ分布等を有する）1つ以上の結晶質相の結晶化（即ち核形成及び成長）を誘発するための、1つ以上の事前に選択された時間に亘る、1つ以上の事前に選択された温度における前駆体ガラスの熱処理を含む。いくつかの実施形態では、上記熱処理は：（i）前駆体ガラスを110/分の速度でガラス予備核形成温度まで加熱するステップ；（ii）結晶化性ガラスを、約1/4時間～約4時間の時間に亘って上記ガラス予備核形成温度に維持することにより、予備核形成済みの結晶化性ガラスを生成するステップ；（iii）上記予備核形成済みの結晶化性ガラスを、110/分の速度で核形成温度（ T_n ）まで加熱するステップ；（iv）上記結晶化性ガラスを、約1/4時間～約4時間の時間に亘って上記核形成温度に維持することにより、核形成済みの結晶化性ガラスを生成するステップ；（v）上記核形成済みの結晶化性ガラスを、約1/分～約10/分の速度で結晶化温度（ T_c ）まで加熱するステップ；（vi）上記核形成済みの結晶化性ガラスを、約1/4時間～約

4時間の時間に亘って上記結晶化温度に維持することにより、本明細書に記載のガラスセラミックを生成するステップ；及び(v i i)形成された上記ガラスセラミックを室温まで冷却するステップを含むことができる。本明細書において使用される場合、用語「結晶化温度は、セラミック化温度と相互交換可能なものとして使用され得る。更に、これらの実施形態において、用語「セラミック化」は、ステップ(v)、(v i)及び任意に(v i i)を集合的に指すために使用され得る。いくつかの実施形態では、上記ガラス予備核形成温度は540であってよく、上記核形成温度は600であってよく、上記結晶化温度は630～730の範囲内であってよい。他の実施形態では、上記熱処理は、上記結晶化性ガラスをガラス予備核形成温度に維持するステップを含まない。従って、上記熱処理は：(i)前駆体ガラスを1/10分の速度で核形成温度(T_n)まで加熱するステップ；(i i)上記結晶化性ガラスを、約1/4時間～約4時間の時間に亘って上記核形成温度に維持することにより、核形成済みの結晶化性ガラスを生成するステップ；(i i i)上記核形成済みの結晶化性ガラスを、約1/分～約10/分の速度で結晶化温度(T_c)まで加熱するステップ；(i v)上記核形成済みの結晶化性ガラスを、約1/4時間～約4時間の時間に亘って上記結晶化温度に維持することにより、本明細書に記載のガラスセラミックを生成するステップ；及び(v)形成された上記ガラスセラミックを室温まで冷却するステップを含んでよい。以上の実施形態において、用語「セラミック化」は、ステップ(i i i)、(i v)及び任意に(v)を集合的に指すために使用され得る。いくつかの実施形態では、上記核形成温度は約700であってよく、上記結晶化温度は約800であってよい。いくつかの実施形態では、結晶化温度が高いほど、少量の結晶質相として、より多くのスボジュメン s s が生成される。

【0085】

前駆体ガラス組成物に加えて、結晶化温度への加熱及び結晶化温度における温度の維持という熱処理ステップの温度 時間的プロファイルを慎重に処方することにより、以下の所望の属性のうちの一つ以上を生成する：上記ガラスセラミックの一つ以上の結晶質相；一つ以上の主要な結晶質相及び/又は一つ以上の少量の結晶質相並びに残留ガラスの割合；一つ以上の優勢な結晶質相及び/又は一つ以上の少量の結晶質相並びに残留ガラスの結晶相の構成；並びに一つ以上の主要な結晶質相及び/又は一つ以上の少量の結晶質相の粒径又は粒径分布。これらは、結果として形成されるガラスセラミックの最終的な完全性、品質、色及び/又は不透明度に影響を及ぼし得る。

【0086】

結果として得られるガラスセラミックは、シートとして提供でき、これは続いて、プレス、ブローイング、曲げ、サギング、真空成形、又は他の手段によって、均一な厚さの湾曲又は屈曲した片へと再形成できる。再形成は熱処理前に実施でき、又は成形ステップは、形成及び熱処理を略同時に実施する熱処理ステップとしても作用し得る。

【0087】

更に他の実施形態では、上記ガラスセラミックを形成するために使用される前駆体ガラス組成物は例えば、一つ以上のイオン交換技法を用いて上記ガラスセラミックを化学強化できるように、処方できる。これらの実施形態では、イオン交換は、上記ガラスセラミックの一つ以上の表面を、特定の組成及び温度を有する一つ以上のイオン交換浴に、指定された期間に亘って供することによって実施でき、これにより、上記一つ以上の表面に一つ以上の圧縮応力層が付与される。上記圧縮応力層は、一つ以上の平均表面圧縮応力(compressive stress:CS)、及び/又は一つ以上の層深さを含むことができる。

【実施例】

【0088】

数(例えば量、温度等)に関して精度を保証するための努力は行われているが、多少の誤差及び偏差は含まれるものとする。そうでないことが示されていない限り、温度はで表されるか、又は環境温度であり、圧力は大気圧又は大気圧付近である。組成自体は、酸化物ベースの重量%で与えられ、100%に標準化されている。反応条件、例えば成分濃

度、温度、圧力、並びに本明細書に記載のプロセスから得られる製品の純度及び収率を最適化するために使用できる他の反応範囲及び条件の多数の変形例及び組み合わせが存在する。このようなプロセス条件の最適化には、合理的かつ慣用の実験しか必要とされない。

【0089】

実施例 1

透明ガラスセラミックを得るための例示的なガラス及びガラスセラミックの組成（重量％）及び特性を表 1 に記載する。これらは、ガラス分野において慣用の技法に従って決定された。表 1 に列挙した組成 1 ~ 16 を有する前駆体ガラスを形成した。次にこれらの前駆体ガラスをセラミック化サイクルに供し、ここでは、ガラス均質化のために 4 時間に亘って 540 に保持し、核形成のために 4 時間に亘って 600 に保持し、結晶化のために 4 時間に亘って 630 ~ 730 の温度範囲に保持した。表 1 では、上記セラミック化サイクルを説明するために以下の術語を用いた：ガラス均質化温度 保持時間 / 核形成温度 保持時間 / 結晶化温度 保持時間。

10

【0090】

液相温度とは、標準勾配ポート液相線測定（ASTM C829 81 及びその従属項）において最初の結晶が観察される温度である。これは、白金製ポート内に粉碎したガラス粒子を置くステップ、ある領域の勾配温度を有する炉内に上記ポートを置くステップ、上記ポートを 24 又は 72 時間に亘って適切な温度領域で加熱するステップ、及び上記ガラスの内部に結晶が現れる最高温度を、微視的検査によって決定するステップを伴う。より詳細には、ガラス試料を Pt ポートから 1 片取り出し、偏光顕微鏡を用いて検査して、Pt と空気との境界に対して、及び試料の内部において形成された結晶の位置及び性質を識別する。炉の勾配は十分に公知であるため、温度対位置は、5 ~ 10 以内で十分に推定可能である。試料の内部に結晶が観察される温度を、（対応する試験期間に関して）ガラスの液相線を表すものとして理解する。場合によっては、よりゆっくりと成長する相を観察するために、試験をより長時間（例えば 72 時間）実施する。液相粘度（ポアズ）を、上記液相線温度及びフルヒャーの式の係数から決定した。

20

【0091】

【表 1 - 1】

表 1

| 組成 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SiO ₂ (重量%) | 78.3 | 78.3 | 78.3 | 78.3 | 78.3 | 78.3 | 78.3 | 78.3 |
| Al ₂ O ₃ (重量%) | 7.5 | 8.1 | 8.7 | 8.1 | 8.1 | 8.1 | 8.1 | 8.1 |
| B ₂ O ₃ (重量%) | 0.0 | 0.2 | 0.4 | 1.0 | 2.0 | 4.0 | 5.0 | 6.0 |
| Li ₂ O (重量%) | 12.5 | 11.9 | 11.3 | 11.9 | 11.9 | 11.9 | 11.9 | 11.9 |
| Na ₂ O (重量%) | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 |
| K ₂ O (重量%) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| ZnO (重量%) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| ZrO ₂ (重量%) | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| P ₂ O ₅ (重量%) | 2.0 | 2.2 | 2.4 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 |
| セラミック化 サイクル | 540°C-4 時間 /600°C-4 時間 /730°C-4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /710°C- 4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /730°C- 4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /690°C- 4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /650°C- 4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /630°C- 4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /630°C- 4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /630°C- 4 時間 |
| 相の構成 | ペタライ ト、リチ ウムジシ リケート | ペタラ イト、リ チウム ジシリ ケート | ペタラ イト、 リチウ ムジシ リケート | ペタラ イト、リ チウム ジシリ ケート | ペタラ イト、リ チウム ジシリ ケート | ペタラ イト、リ チウム ジシリ ケート | ペタラ イト、リ チウム ジシリ ケート | ペタラ イト、リ チウム ジシリ ケート |
| 外観 | 若干の曇 り、透明 | クリア、 透明 | 若干の 曇り、 透明 | クリア、 透明 | クリア、 透明 | 若干の 曇り、 透明 | 若干の 曇り、 透明 | 若干の 曇り、 透明 |
| 液相線温度 (°C) | 1030 | 1050 | 1070 | -- | -- | -- | -- | -- |
| 液相粘度 (ポアズ) | 3700 | 3800 | 3800 | -- | -- | -- | -- | -- |

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

【表 1 - 2】

表 1、続き

| 組成 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|--------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| SiO ₂ (重量%) | 76.3 | 74.3 | 72.3 | 70.3 | 78.3 | 78.3 | 78.3 | 78.3 |
| Al ₂ O ₃ (重量%) | 10.1 | 12.1 | 14.1 | 16.1 | 8.1 | 8.1 | 8.1 | 8.1 |
| B ₂ O ₃ (重量%) | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| Li ₂ O (重量%) | 11.9 | 11.9 | 11.9 | 11.9 | 11.9 | 11.9 | 11.9 | 11.9 |
| Na ₂ O (重量%) | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| K ₂ O (重量%) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.5 | 3.0 | 0.0 | 0.0 |
| ZnO (重量%) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.5 | 3.0 |
| ZrO ₂ (重量%) | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| P ₂ O ₅ (重量%) | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 |
| セラミック化 サイクル | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /710°C- 4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /710°C- 4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /710°C- 4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /710°C- 4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /690°C- 4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /690°C- 4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /690°C- 4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /690°C- 4 時間 |
| 相の構成 | ペタラ イト、リ チウム ジシリ ケート | ペタラ イト、リ チウム ジシリ ケート | ペタラ イト、 リチウ ムジシ リケート | ペタラ イト、リ チウム ジシリ ケート | ペタラ イト、リ チウム ジシリ ケート | ペタラ イト、リ チウム ジシリ ケート | ペタラ イト、リ チウム ジシリ ケート | ペタラ イト、リ チウム ジシリ ケート |
| 外観 | 若干の 曇り、 透明 | 曇り、透 明 | 半透明 白色 | 半透明 乳白色 | クリア、 透明 | 若干の 曇り、 透明 | 若干の 曇り、 透明 | 半透明 白色 |
| 液相線温度 (°C) | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| 液相粘度 (ポアズ) | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |

【0093】

セラミック化後の組成 2 に対して複数回の試験を実施して、組成 2 のガラスセラミックに関する様々な特性を決定した。図 1 に示すように、組成 2 に関して示差走査熱量測定 (DSC) トレースを実施し、DSC / (mW / mg) 対温度 () をプロットした。このトレースを用いて、結晶化温度に対して低温でのセラミック化によって、微粒子化された微小構造を達成できることが示された。

【0094】

厚さ 1 mm のガラスセラミック組成 2 の透過率を、400 nm ~ 1000 nm の光に関して測定した。図 2 に示すように、可視光波長におけるガラスセラミック組成 2 の平均透過率は 90 % 超である。

10

20

30

40

50

【0095】

走査電子顕微鏡 (SEM) を用いてガラスセラミック組成2の試料を観察し、ペタライトの粒径を決定した。図3Aは200nmスケールでのSEMを示し、図3Bは100nmスケールでのSEMを示す。ペタライト粒子は、50~100nmのオーダーである。粒子の細かさは、図2において証明されるガラスセラミックの透明度に寄与すると考えられる。

【0096】

ガラスセラミック組成2の2つの50mm×50mm×1mm試料を、上述のようなリング・オン・リング試験に供して、試料の強度を決定した。一方の試料を摩耗 (15psi (103421.4Pa)) に供し、もう一方の試料は摩耗に供しなかった。図4は、このリング・オン・リング試験の結果を示す。上記リング・オン・リング試験に関して、514MPaの強度が達成された。

10

【0097】

ガラスセラミック組成2の試料の破壊靱性を、シェブロン切欠き試験片測定を用いて測定した。破壊靱性は1.13MPa・m^{1/2}であった。

【0098】

ガラスセラミック組成物の試料の硬度を測定し、Instron社から入手可能なModel 5948 Micro Testerを用いて、上述のようにピッカース硬度を決定した。ピッカース硬度はおよそ750kgf/mm² (約7355N/mm²) であった。

20

【0099】

組成2のガラスセラミックをイオン交換プロセスに供した。ここでは上記試料を、2時間、4時間、8時間及び16時間に亘って、430の溶融NaNO₃浴中に置いた。図5に示すように、100μm超の層深さが達成された。図5はまた、各イオン交換処理に関して、Na₂Oの濃度 (モルパーセント) 対試料の厚さのプロットも示す。確認できるように、層深さは、イオン交換処理の期間が増大するに従って増大した。また、16時間に亘るイオン交換後、放物線状のNa₂Oが達成された。

【0100】

組成2のガラスセラミックの2つの50mm×50mm×1mm試料を、イオン交換した。一方の試料を、2時間に亘って430の溶融NaNO₃浴中でイオン交換し、もう一方の試料を、2時間に亘って430の溶融KNO₃浴中でイオン交換した。これら2つのイオン交換された組成2のガラスセラミックの50mm×50mm×1mm試料を、上述のようなリング・オン・リング試験に供した。結果を図6に示す。このガラスセラミックの強度は、NaNO₃を用いたイオン交換後におよそ30%増大し、またKNO₃を用いたイオン交換後におよそ2倍になった。KNO₃浴を用いたイオン交換では、イオン交換中に試料表面に形成される圧縮応力層の層深さ (DOL) がより大きいと考えられる。

30

【0101】

組成2のガラスセラミックの50mm×50mm×1mm試料を、2時間に亘って430の溶融NaNO₃浴中でイオン交換した。ガラスAの50mm×50mm×1mm試料を、5.5時間に亘って420の溶融KNO₃浴中でイオン交換した。ガラスBの50mm×50mm×1mm試料を、8時間に亘って540の32%KNO₃溶融浴中でイオン交換した後、15分に亘って390の100%KNO₃溶融浴中でイオン交換した。これらの試料を全て15psi (103421.4Pa) で摩耗し、上述のような摩耗リング・オン・リング試験に供した。結果を図7に示す。上記ガラスセラミックは、ガラスAより高い強度を有し、ガラスBに近い強度を有していた。従って、このイオン交換ガラスセラミックは、イオン交換ガラスと全く同等の、又は若干高い強度を有することができる。

40

【0102】

組成2のガラスセラミックの50mm×50mm×1mm試料を、2時間、4時間、8

50

時間及び16時間に亘って430 の溶融NaNO₃浴中でイオン交換した。次に、イオン交換した試料と、イオン交換していない組成2のガラスセラミック試料とを、上述のようなリング・オン・リング試験に供した。結果を図8に示す。上記ガラスセラミックの強度は、イオン交換の期間に基づいて増大した。

【0103】

組成2のガラスセラミックの50mm×50mm×1mm試料を、16時間に亘って430 の溶融NaNO₃浴中でイオン交換した。試料を15psi(103421.4Pa)、25psi(172369Pa)又は45psi(310264.2Pa)で摩耗し、上述のような摩耗リング・オン・リング試験に供した。結果を図9に示す。15psi(103421.4Pa)で摩耗した試料は、約253MPaの荷重による破壊を示し、25psi(172369Pa)で摩耗した試料は、約240MPaの荷重による破壊を示し、45psi(310264.2Pa)で摩耗した試料は、約201MPaの荷重による破壊を示した。

10

【0104】

実施例2

半透明ガラスセラミックを得るための例示的なガラス及びガラスセラミックの組成(重量%)及び特性を表2に記載する。これらは、ガラス分野において慣用の技法に従って決定された。表2に列挙した組成17~29を有する前駆体ガラスを形成した。次にこれらの前駆体ガラスを、以下の表2に示すセラミック化サイクルに供した。

【0105】

20

【表 2 - 1】
表 2

| 組成 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|--|---|
| SiO ₂ (重量%) | 78.3 | 78.3 | 78.3 | 78.3 | 78.3 | 78.3 | 76.3 |
| Al ₂ O ₃ (重量%) | 10.5 | 9.3 | 9.3 | 9.3 | 7.5 | 8.1 | 8.7 |
| B ₂ O ₃ (重量%) | 1 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.0 | 0.2 | 0.4 |
| Li ₂ O (重量%) | 9.5 | 10.7 | 10.7 | 10.7 | 12.5 | 11.9 | 11.3 |
| Na ₂ O (重量%) | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 |
| K ₂ O (重量%) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| ZnO (重量%) | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| ZrO ₂ (重量%) | 4.0 | 4.0 | 6.0 | 8.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |
| P ₂ O ₅ (重量%) | 3.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.2 | 2.4 |
| セラミック 化サイクル | 700°C-0. 5 時間 /800°C-0 .5 時間 | 700°C-0 .5 時間 /800°C- 0.5 時間 | 700°C-0 .5 時間 /800°C- 0.5 時間 | 700°C-0 .5 時間 /800°C- 0.5 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /730°C- 4 時間 | 540°C-4 時 間 /600°C- 4 時間 /740°C- 4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C- 4 時間 /730°C- 4 時間 |
| 相の構成 | ペタライト、リチウムジシリケート、リチオホスフェート | ペタライト、リチウムジシリケート、リチオホスフェート | ペタライト、リチウムジシリケート、β石英、リチオホスフェート | ペタライト、リチウムジシリケート、クリストバライト、リチオホスフェート | ペタライト、リチウムジシリケート | ペタライト、リチウムジシリケート、β石英 | ペタライト、リチウムジシリケート |
| 外観 | 半透明 白色 | 半透明 白色 | 半透明 白色 | 半透明 白色 | 若干の 曇り、 透明 | 透明 | 若干の 曇り、 透明 |
| 液相線温度 (°C) | 1070 | 1060 | 1055 | 1220 | 1030 | 1050 | 1070 |
| 液相粘度 (ポアズ) | 9800 | 5900 | 6100 | 880 | 3700 | 3800 | 3800 |

10

20

30

40

【 0 1 0 6 】

【表 2 - 2】

表 2、続き

| 組成 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 |
|--------------------------------------|---|---|---|---|---|---|
| SiO ₂ (重量%) | 72.3 | 78.3 | 78.3 | 78.3 | 78.3 | 78.3 |
| Al ₂ O ₃ (重量%) | 14.1 | 10.5 | 8.1 | 10.1 | 11.1 | 12.1 |
| B ₂ O ₃ (重量%) | 0.2 | 1 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| Li ₂ O (重量%) | 11.9 | 9.5 | 11.9 | 11.9 | 11.9 | 11.9 |
| Na ₂ O (重量%) | 1.7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| K ₂ O (重量%) | 0.0 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.7 |
| ZnO (重量%) | 0.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| ZrO ₂ (重量%) | 4.0 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| P ₂ O ₅ (重量%) | 2.2 | 3 | 2.2 | 2.2 | 2.2 | 2.2 |
| セラミック化 サイクル | 540°C-4 時間 /600°C-4 時間 /630°C-4 時間 | 540°C-4 時間 /600°C-4 時間 /680°C-2 時間 | 540°C-4 時間 /600°C-4 時間 /680°C-2 時間 | 540°C-4 時間 /600°C-4 時間 /680°C-2 時間 | 540°C-4 時間 /600°C-4 時間 /680°C-2 時間 | 540°C-4 時間 /600°C-4 時間 /680°C-2 時間 |
| 相の構成 | β 石英、 ペタライト、リチ ウムメタ シリケ- ト | -- | -- | -- | -- | -- |
| 外観 | 半透明 白色 | 半透明 白色 | 透明 | 透明 | 若干の曇 り、透明 | 若干の曇 り、透明 |
| 液相線温度 (°C) | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| 液相粘度 (ポアズ) | -- | -- | -- | -- | -- | -- |

10

20

30

40

【0107】

ガラスセラミック組成 17、18 及び 22 の試料の破壊靱性を、シェブロン切欠き試験片測定を用いて測定した。破壊靱性はそれぞれ $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $1.13 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、及び $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。

【0108】

図 11 に示すように、組成 18 に関して示差走査熱量測定 (DSC) トレースを実施し、DSC / (mW / mg) 対温度 () をプロットした。図 12 は、組成 18 中に形成される結晶質相の X 線回折 (XRD) スペクトルである。この XRD スペクトルから、ペタライト及びリチウムジシリケートが主要な結晶質相であることが確認できる。

50

【0109】

ガラスセラミック組成19、20、及び21の50mm×50mm×1mm試料を、上述のようなリング・オン・リング試験に供し、試料の強度を決定した。図13は、このリング・オン・リング試験の結果を示す。上記リング・オン・リング試験に関して、それぞれ352MPa、304MPa、及び313MPaの強度が達成された。従って、本明細書において開示される半透明ガラスセラミックに関して、300MPa超の強度を達成できる。

【0110】

濃度1.4モル%のNa₂Oをバルクガラス中にバッチ化することによって形成された、組成18のガラスセラミックを、イオン交換プロセスに供した。ここでは試料を、4時間亘って430の溶融NaNO₃浴中に置いた。図14に示すように、100μm超の層深さが達成された。図14はまた、Na₂Oの濃度(重量パーセント)対試料の厚さのプロットも示す。

10

【0111】

例示を目的として複数の実施形態及び実施例を挙げたが、以上の説明を、本開示又は添付の請求項の範囲に対する限定と見做してはならない。従って、当業者は、本開示又は添付の請求項の精神及び範囲から逸脱することなく、様々な修正例、適合例及び代替例を想起できる。

【0112】

以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。

20

【0113】

実施形態1

ベタライト結晶質相；及び
リチウムシリケート結晶質相

を含む、ガラスセラミック物品であって、

上記ベタライト結晶質相及び上記リチウムシリケート結晶質相は、上記ガラスセラミック物品中に存在する他の結晶質相よりも高い重量百分率を有する、ガラスセラミック物品。

【0114】

実施形態2

上記ベタライト結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の20～70重量%を構成し、また上記リチウムシリケート結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の20～60重量%を構成する、実施形態1に記載のガラスセラミック物品。

30

【0115】

実施形態3

上記ベタライト結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の45～70重量%を構成し、また上記リチウムシリケート結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の20～50重量%を構成する、実施形態2に記載のガラスセラミック物品。

【0116】

実施形態4

上記ベタライト結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の40～60重量%を構成し、また上記リチウムシリケート結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の20～50重量%を構成する、実施形態2に記載のガラスセラミック物品。

40

【0117】

実施形態5

上記リチウムシリケート結晶質相は、リチウムジシリケート結晶質相又はリチウムメタシリケート結晶質相である、実施形態1～4のいずれか1つに記載のガラスセラミック物品。

【0118】

実施形態6

50

上記物品は透明である、実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載のガラスセラミック物品。

【0119】

実施形態 7

上記物品は、厚さ 1 mm において、400 nm ~ 1000 nm の波長範囲の光に関して少なくとも 85 % の透過率を有する、実施形態 6 に記載のガラスセラミック物品。

【0120】

実施形態 8

上記物品は、厚さ 1 mm において、400 nm ~ 1000 nm の波長範囲の光に関して少なくとも 90 % の透過率を有する、実施形態 6 に記載のガラスセラミック物品。

10

【0121】

実施形態 9

上記物品は半透明であり、厚さ 1 mm において、400 nm ~ 1000 nm の波長範囲の光に関して 20 ~ 85 % 未満の範囲の透過率を有する、実施形態 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載のガラスセラミック物品。

【0122】

実施形態 10

上記ガラスセラミック物品は、重量 % で：

SiO_2 : 55 ~ 80 % ;

Al_2O_3 : 2 ~ 20 % ;

Li_2O : 5 ~ 20 % ;

B_2O_3 : 0 ~ 10 % ;

Na_2O : 0 ~ 5 % ;

ZnO : 0 ~ 10 % ;

P_2O_5 : 0.5 ~ 6 % ; 及び

ZrO_2 : 0.2 ~ 15 %

を含む組成を有する、実施形態 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載のガラスセラミック物品。

20

【0123】

実施形態 11

上記ガラスセラミック物品は、重量 % で：

K_2O : 0 ~ 4 % ;

MgO : 0 ~ 8 % ;

TiO_2 : 0 ~ 5 % ;

CeO_2 : 0 ~ 0.4 % ; 及び

SnO_2 : 0.05 ~ 0.5 %

を更に含む組成を有する、実施形態 10 に記載のガラスセラミック物品。

30

【0124】

実施形態 12

上記ガラスセラミック物品は、重量 % で：

SiO_2 : 69 ~ 80 % ;

Al_2O_3 : 6 ~ 9 % ;

Li_2O : 10 ~ 14 % ;

B_2O_3 : 0 ~ 12 % ;

P_2O_5 : 1.5 ~ 2.5 % ; 及び

ZrO_2 : 2 ~ 4 %

を含む組成を有する、実施形態 10 に記載のガラスセラミック物品。

40

【0125】

実施形態 13

上記ガラスセラミック物品は、重量 % で：

SiO_2 : 69 ~ 80 % ;

50

Al_2O_3 : 6 9 % ;
 Li_2O : 1 0 1 4 % ;
 Na_2O : 1 2 % ;
 K_2O : 1 2 % ;
 B_2O_3 : 0 1 2 % ;
 P_2O_5 : 1 . 5 2 . 5 % ; 及び
 ZrO_2 : 2 4 %

を含む組成を有する、実施形態 1 0 に記載のガラスセラミック物品。

【 0 1 2 6 】

実施形態 1 4

10

上記ガラスセラミック物品は、重量 % で :

SiO_2 : 6 5 8 0 % ;
 Al_2O_3 : 5 1 6 % ;
 Li_2O : 8 1 5 % ;
 Na_2O : 0 3 % ;
 K_2O : 0 3 % ;
 B_2O_3 : 0 6 % ;
 ZnO : 0 2 % ;
 P_2O_5 : 0 . 5 4 % ; 及び
 ZrO_2 : 0 . 2 6 %

20

を含む組成を有する、実施形態 1 0 に記載のガラスセラミック物品。

【 0 1 2 7 】

実施形態 1 5

上記ガラスセラミック物品は、重量 % で :

SiO_2 : 6 0 8 0 % ;
 Al_2O_3 : 5 2 0 % ;
 Li_2O : 5 2 0 % ;
 Na_2O : 0 3 % ;
 K_2O : 0 3 % ;
 B_2O_3 : 0 6 % ;
 ZnO : 0 4 % ;
 P_2O_5 : 0 . 5 4 % ; 及び
 ZrO_2 : 0 . 2 8 %

30

を含む組成を有する、実施形態 1 0 に記載のガラスセラミック物品。

【 0 1 2 8 】

実施形態 1 6

P_2O_5 及び ZrO_2 の重量百分率の合計は、3 超である、実施形態 1 0 に記載のガラスセラミック物品。

【 0 1 2 9 】

実施形態 1 7

40

上記ガラスセラミック物品は、 $1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上の破壊靱性を有する、実施形態 1 ~ 1 6 のいずれか 1 つに記載のガラスセラミック物品。

【 0 1 3 0 】

実施形態 1 8

上記ガラスセラミック物品は、約 600 kgf/mm^2 (約 5884 N/mm^2) 以上のビッカース硬度を有する、実施形態 1 ~ 1 7 のいずれか 1 つに記載のガラスセラミック物品。

【 0 1 3 1 】

実施形態 1 9

上記ガラスセラミック物品は、約 100 MPa ~ 約 500 MPa の範囲の表面圧縮応力

50

を有する、実施形態 1 ~ 18 のいずれか 1 つに記載のガラスセラミック物品。

【0132】

実施形態 20

少なくとも約 30 μm の層深さ (depth of layer : DOL) を有する圧縮応力層を更に備える、実施形態 1 ~ 19 のいずれか 1 つに記載のガラスセラミック物品。

【0133】

実施形態 21

上記ガラスセラミック物品は脆性でない、実施形態 20 に記載のガラスセラミック物品。

10

【0134】

実施形態 22

最長寸法 500 nm 以下の粒子を更に含む、実施形態 1 ~ 21 のいずれか 1 つに記載のガラスセラミック物品。

【0135】

実施形態 23

最長寸法 100 nm 以下の粒子を更に含む、実施形態 1 ~ 22 のいずれか 1 つに記載のガラスセラミック物品。

【0136】

実施形態 24

上記ガラスセラミック物品は、少なくとも 300 MPa のリング・オン・リング強度を有する、実施形態 1 ~ 23 のいずれか 1 つに記載のガラスセラミック物品。

20

【0137】

実施形態 25

ガラスセラミック物品を形成する方法であって、

上記方法は：

重量%で：

SiO₂ : 55 ~ 80 % ;

Al₂O₃ : 2 ~ 20 % ;

Li₂O : 5 ~ 20 % ;

B₂O₃ : 0 ~ 10 % ;

Na₂O : 0 ~ 5 % ;

ZnO : 0 ~ 10 % ;

P₂O₅ : 0 ~ 5 ~ 6 % ; 及び

ZrO₂ : 0 ~ 2 ~ 15 %

30

を含むガラス組成物を形成するステップ；並びに

上記ガラス組成物をセラミック化して、ペタライト結晶質相及びリチウムシリケート結晶質相を含むガラスセラミック物品を形成するステップ

を含み、

上記ペタライト結晶質相及び上記リチウムシリケート結晶質相は、上記ガラスセラミック物品中に存在する他の結晶質相よりも高い重量百分率を有する、方法。

40

【0138】

実施形態 26

上記ガラス組成物は、重量%で：

K₂O : 0 ~ 4 % ;

MgO : 0 ~ 8 % ;

TiO₂ : 0 ~ 5 % ;

CeO₂ : 0 ~ 0 ~ 4 % ; 及び

SnO₂ : 0 ~ 0.5 ~ 0.5 %

を更に含む、実施形態 25 に記載の方法。

50

【0139】

実施形態27

上記ガラス組成物は、重量%で：

SiO₂：69.80%；
 Al₂O₃：6.9%；
 Li₂O：10.14%；
 B₂O₃：0.12%；
 P₂O₅：1.52.5%；及び
 ZrO₂：2.4%

を含む、実施形態25に記載の方法。

10

【0140】

実施形態28

上記ガラス組成物は、重量%で：

SiO₂：69.80%；
 Al₂O₃：6.9%；
 Li₂O：10.14%；
 Na₂O：1.2%；
 K₂O：1.2%；
 B₂O₃：0.12%；
 P₂O₅：1.52.5%；及び
 ZrO₂：2.4%

を含む、実施形態25に記載の方法。

20

【0141】

実施形態29

上記ガラス組成物は、重量%で：

SiO₂：65.80%；
 Al₂O₃：5.16%；
 Li₂O：8.15%；
 Na₂O：0.3%；
 K₂O：0.3%；
 B₂O₃：0.6%；
 ZnO：0.2%；
 P₂O₅：0.54%；及び
 ZrO₂：0.26%

を含む、実施形態25に記載の方法。

30

【0142】

実施形態30

上記ガラス組成物は、重量%で：

SiO₂：60.80%；
 Al₂O₃：5.20%；
 Li₂O：5.20%；
 Na₂O：0.3%；
 K₂O：0.3%；
 B₂O₃：0.6%；
 ZnO：0.4%；
 P₂O₅：0.54%；及び
 ZrO₂：0.28%

を含む、実施形態25に記載の方法。

40

【0143】

実施形態31

50

P_2O_5 及び ZrO_2 の重量百分率の合計は、3 超である、実施形態 25 ~ 30 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0144】

実施形態 3 2

上記ガラスセラミック物品をイオン交換して、少なくとも $30 \mu m$ の層深さを有する圧縮応力層を生成するステップを更に含む、実施形態 25 ~ 31 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0145】

実施形態 3 3

上記セラミック化するステップは、以下の連続するステップ： 10
 上記ガラス組成物をガラス予備核形成温度まで加熱するステップ；
 上記ガラス予備核形成温度を所定の期間に亘って維持するステップ；
 上記組成物を核形成温度まで加熱するステップ；
 上記核形成温度を所定の期間に亘って維持するステップ；
 上記組成物を結晶化温度まで加熱するステップ；及び
 上記結晶化温度を所定の期間に亘って維持するステップ
 を含む、実施形態 25 ~ 32 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0146】

実施形態 3 4

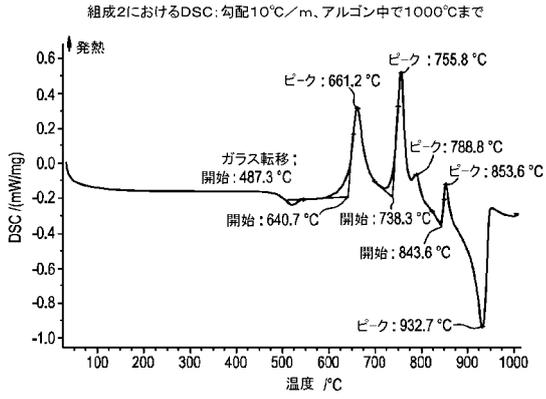
上記セラミック化するステップは、以下の連続するステップ： 20
 上記組成物を核形成温度まで加熱するステップ；
 上記核形成温度を所定の期間に亘って維持するステップ；
 上記組成物を結晶化温度まで加熱するステップ；及び
 上記結晶化温度を所定の期間に亘って維持するステップ
 を含む、実施形態 25 ~ 30 のいずれか 1 つに記載の方法。

【0147】

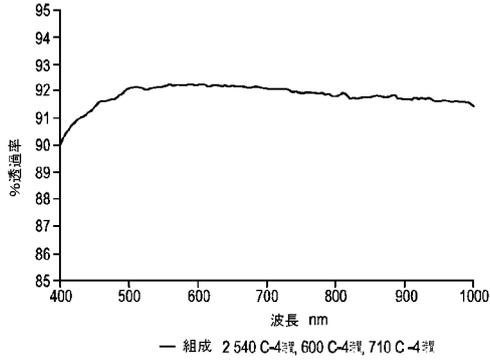
実施形態 3 5

上記ベタライト結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の 20 ~ 70 重量%を構成し、
 またリチウムシリケート結晶質相は、上記ガラスセラミック物品の 20 ~ 60 重量%を構成する、実施形態 25 ~ 33 のいずれか 1 つに記載の方法。 30

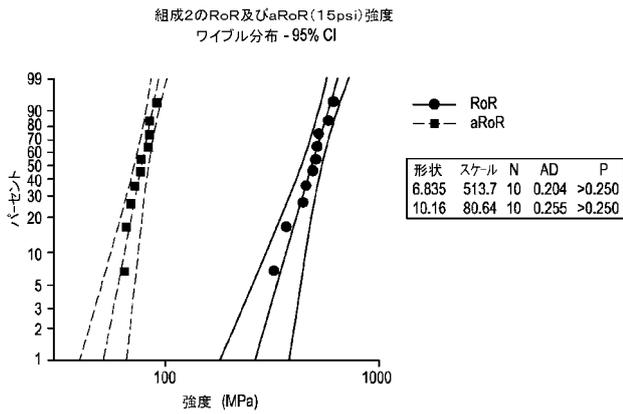
【 図 1 】



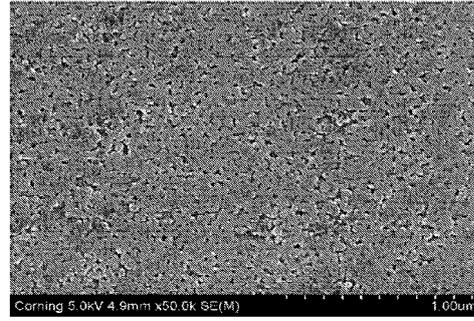
【 図 2 】



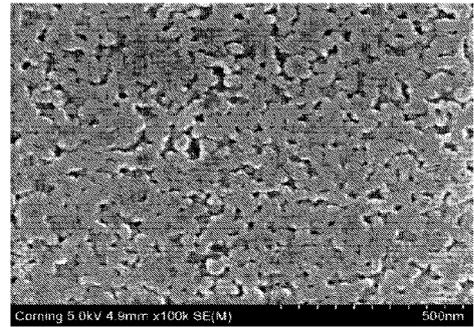
【 図 4 】



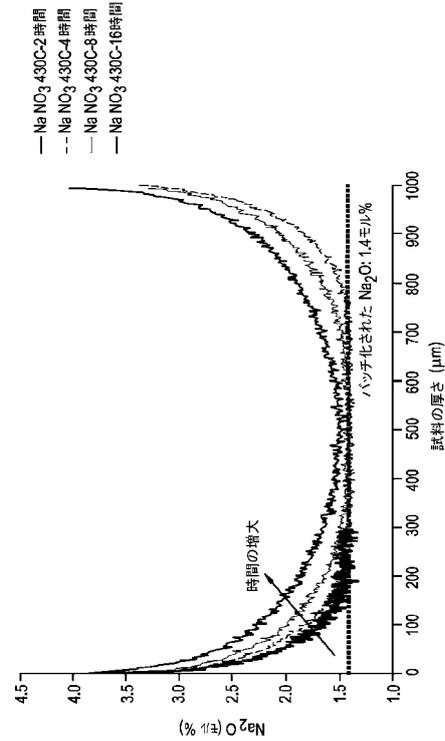
【 図 3 A 】



【 図 3 B 】

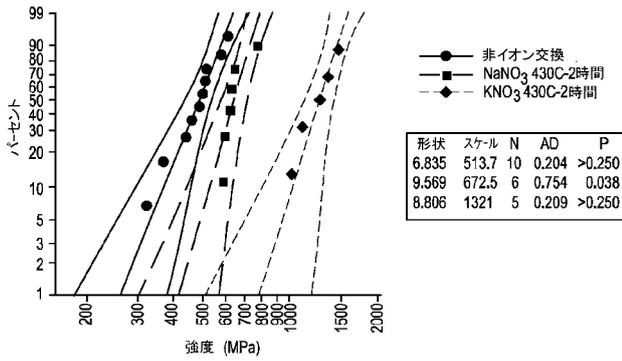


【 図 5 】



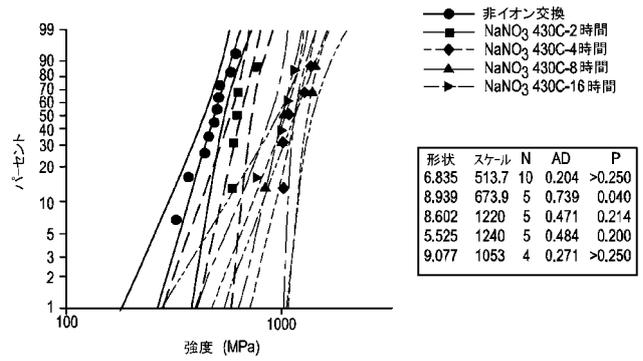
【 図 6 】

イオン交換前及び後の組成2のRoR
ワイブル分布 - 95% CI



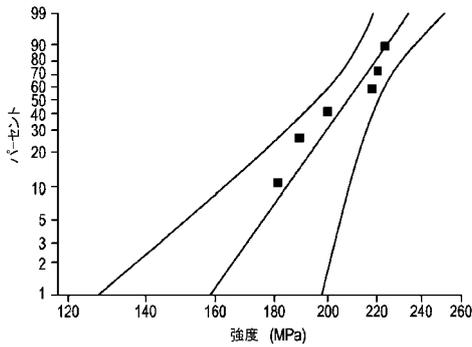
【 図 8 】

イオン交換期間を増大させた場合の組成2のRoR強度
ワイブル分布 - 95% CI



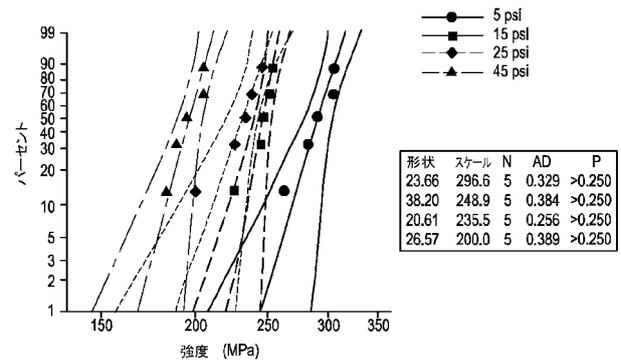
【 図 7 】

組成2のaRoR (15psi)
ワイブル分布 - 95% CI

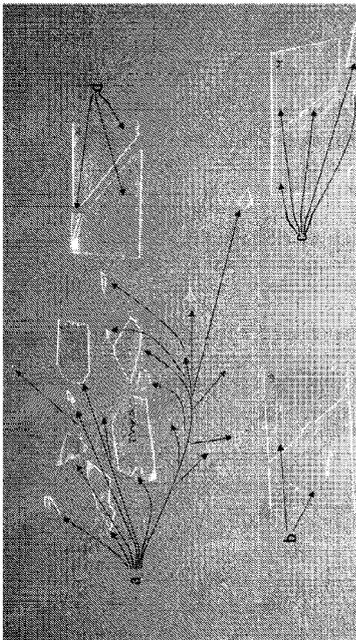


【 図 9 】

摩擦圧力を増大させた場合の組成2のaRoR強度
ワイブル分布 - 95% CI

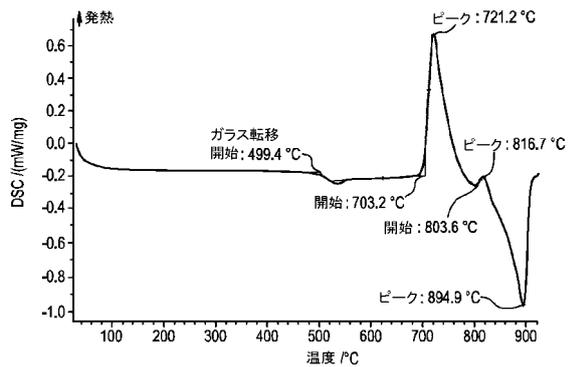


【 図 1 0 】



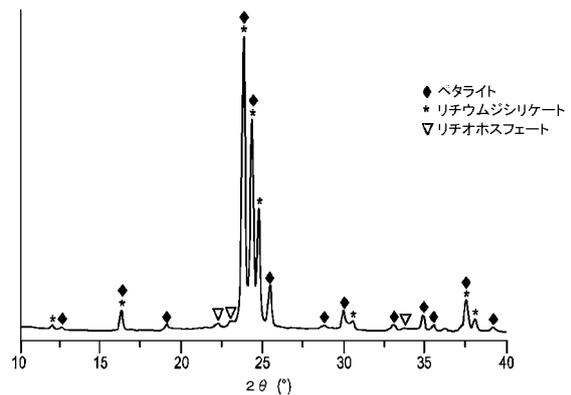
【 図 1 1 】

組成18におけるDSC: 勾配10°C/m、アルゴン中で1000°Cまで

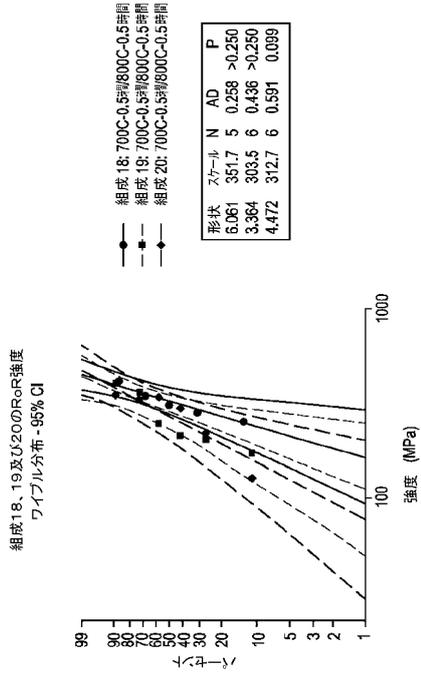


【 図 1 2 】

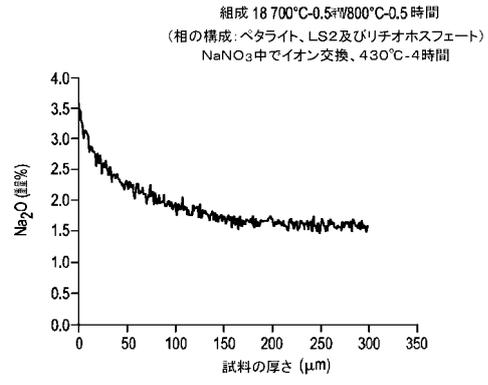
組成18中に形成される結晶質相のX線回折スペクトル



【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 シャーリーン マリー スミス

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング ワタウガ アヴェニュー 2 2 2

Fターム(参考) 4G062 AA11 BB01 DA06 DA07 DB03 DC01 DC02 DC03 DC04 DD01
DD02 DD03 DE01 DF01 EA03 EA04 EB01 EB02 EB03 EC01
EC02 EC03 EC04 ED01 EE01 EF01 EG01 FA01 FA10 FB01
FC01 FC02 FC03 FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01
FL01 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05
HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05
JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM23 NN33 QQ09