

51

Int. Cl.:

C 03 c, 21/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 32 b, 21/00

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1771 318

Aktenzeichen: P 17 71 318.7

Anmeldetag: 6. Mai 1968

Offenlegungstag: 25. November 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 8. Mai 1967

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 636602

54

Bezeichnung: Verfestigtes glaskeramisches Körpermaterial  
und Verfahren zu seiner Herstellung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Corning Glass Works, Corning, N. Y. V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Sturm, E., Dipl.-Chem. Dr. phil., Patentanwalt, 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Beall, George Halsey, Corning;  
Karstetter, Bruce Richard, Painted Post; N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 8. 4. 1970

DT 1771318

PATENTANWALT  
DR. ERNST STURM

Deutsche Bank AG. München Kto. Nr. 21/34120  
Postscheckkonto: München 917 07

1771318

.....CHEN 23, den 6.5.1968  
LEOPOLDSTR. 20/IV  
(Concordiahaus)  
Telefon 39 64 51  
Telegrammanschrift: Isarpotent

Anmelderin:

Corning Glass Works  
CORNING

Corning, New York, V.St.A.

Verfestigtes glaskeramisches Körpermaterial und Verfahren zu  
seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft ein verfestigtes (strengthened) Material mit Druckspannungen in einer äusseren Schicht und Zugspannungen im Inneren, bestehend aus einem glaskeramischen Material, das auf Oxydbases  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  enthält und eine feste Lösung von Beta-Quarz, die mit Magnesium- und Lithiumionen angefüllt ist, als primäre Kristallphase hat. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Materials.

Ein glaskeramischer Körper wird durch sorgfältig kontrollierte Hitzebehandlung eines Glaskörpers gebildet. Eine Glasgrundlage der gewünschten Zusammensetzung, der ein kernbildendes Mittel zugesetzt ist, wird geschmolzen und die Schmelze zu einem Glas und einem Körper bestimmter Form gekühlt. Darauf wird der Glaskörper einer besonderen Hitzebehandlung unterworfen, wobei zunächst Kerne im Glas gebildet werden, die Ansatzpunkte für das folgende Kristallwachstum bilden. Glas-

109848/0501

BAD ORIGINAL

keramische Körper sind normalerweise hoch kristallin, d.h., die Kristallphase stellt wenigstens 50 %, häufig mehr als 75 % des Körpers dar, so dass seine Eigenschaften im allgemeinen enger mit der Kristallphase als mit der übrigen glasartigen Matrix zusammenhängen. Hierüber ist in der US-Patentschrift 2 920 971 betreffend glaskeramische Stoffe und ihre Herstellung näher berichtet.

Das US-Patent 3 252 811 betrifft die Herstellung bestimmten transparenten glaskeramischen Materials, in dem angefüllter Beta-Quarz die Hauptkristallphase ist. Danach ist Beta-Quarz eine hexagonale trapezohedale Form von Kieselsäure, die zwischen etwa 573 - 870° C stabil und weiterhin durch einen schwach negativen Wärmeausdehnungskoeffizienten und eine sehr niedrige Doppelbrechung gekennzeichnet ist.

Beta-Quarz und der als Beta-Eucryptit ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) bekannte Kristall bilden eine vollständige Reihe von festen Lösungen, die als "gefüllte" (stuffed) Derivate von Beta-Quarz bezeichnet werden. Eine Kristallstruktur ist diesen festen Lösungen eigen, wobei einige der tetrahedralen Siliciumionen im üblichen Beta-Quarz durch Aluminiumionen ersetzt sind und der damit verbundene Mangel an Ionenladung durch Auffüllung (stuffing) der freien Zwischenräume in der doppelt helicoiden Kieselsäurestruktur mit Lithiumionen behoben ist.

Andere Ionen wie Magnesiumion können ebenfalls allein oder zusammen mit Lithiumionen in die Beta-Quarzstruktur eingefüllt

werden. Folglich ist der Einsatz von Aluminium für Silicium mit dem Auffüllen von Magnesium in die leeren Zwischenräume des Beta-Quarzes verbunden. Beim Ausgleich der Ionenladungen ist nur ein Magnesiumion für die Substitution von zwei Siliciumionen mit zwei Aluminiumionen erforderlich, während zwei Lithiumionen im Falle von Beta-Eucryptit sind. Diese Reihe von Beta-Quarzfestlösungskristallen, die mit Magnesium aufgefüllt sind, sind als "Mu-cordierit"-Reihe bezeichnet.

Alle erfindungsgemässen Zusammensetzungen enthalten einen Überschuss von Aluminiumoxyd über die Menge, die zur Kompensierung der modifizierenden Oxyde ( $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{MgO}$ ) erforderlich ist. Man nimmt an, dass einige der überschüssigen Aluminiumionen modifizierende Stellungen in der Beta-Quarzfestlösungsphase einnehmen, während eine bestimmte Menge in den geringeren Phasen, Mullit und Glas, auftreten können. Unbeachtet seiner Verteilung in diesen Phasen muss jedoch eine bestimmte Menge des Aluminiums in das Netzwerk modifizierenden Stellungen vorhanden sein, weil dort nicht genug grössere Kationen verfügbar sind, um elektrische Neutralität zu erhalten, wenn alle Aluminiumionen im Netzwerk-(tetrahedral)-Lagen vorliegen. Tatsächlich sind genau  $1/4$  aller überschüssigen Aluminiumionen, die zur Kompensierung der Lithium- und Magnesiumionen erforderlich sind, offenbar in solchen modifizierenden Stellungen, wahrscheinlich in octahedraler oder pseudo-octahedraler Zuordnung.

Es sind diese octahedral koordinierten Aluminiumionen, von denen man annimmt, dass sie zum Austausch mit Lithiumionen

~~ionen~~ aus einem Salzbad geeignet sind. Es ist unwahrscheinlich, dass tetrahedral koordinierte (Netzwerk bildende) Aluminiumionen zum Austausch bei Temperaturen weit unter der Schmelzzone geeignet sind.

Das im obigen erwähnte US-Patent 3 252 811 betrifft glaskeramische Stoffe, bei denen die Hauptkristallphase aus einer festen Lösung von Beta-Quarz besteht, die mit Magnesium ohne oder zusammen mit Lithium- oder Zinkionen aufgefüllt ist. Diese Kristalle wurden als "aufgefüllter" (Stuffed) Beta-Quarz entsprechend der mineralogischen Terminologie bezeichnet.

Das Verfestigen von Glasprodukten durch einen Ionenaustausch ist eine verhältnismässig neue Entwicklung, die einen beträchtlichen Eingang in der Glastechnologie gefunden hat. Zwei Hauptarten von Austauschreaktionen wurden beschrieben. Die US-Patentschrift 2 779 136 betrifft die Verfestigung von Natrium- und/oder Kaliumsilikatgläsern durch Zusammenbringen der Gläser bei bestimmter Temperatur über dem Dehnungspunkt (strainpoint) des Glases mit Lithiumionen (normalerweise einem Bad, enthaltend ein geschmolzenes Lithiumsalz), um einen Ersatz der Natrium- und/oder Kaliumionen in einer oberflächenschicht des Glases durch Lithiumionen zu bewirken. Da der Austausch bei einer über dem Dehnungspunkt des Glases liegenden Temperatur durchgeführt wird, tritt ein viskoses Fliessen ein, das zu einer Lithium haltigen Glasoberfläche führt, die einen niedrigeren Wärmeausdehnungskoeffizienten als das ursprüngliche Glas besitzt. Wenn daher der Glaskörper im An-

schluss an den Ionenaustausch auf Raumtemperatur abgekühlt wird, bildet diese Lithium enthaltende Glasoberfläche eine Druckschicht auf den Glaskörper, welches seine mechanische Festigkeit verbessert.

Die britische Patentschrift 917 338 beschreibt die Verfestigung von Alkalimetallsilikatgläsern durch Zusammenbringen derselben bei erhöhter Temperatur, jedoch unter dem Dehnungspunkt des Glases, mit Alkaliionen, die einen grösseren Ionenradius haben als das ursprüngliche Glas (in Form eines Bades, das ein geschmolzenes Salz des betreffenden Ions enthält), um den Austausch der Originalalkaliionen in einer Oberflächenschicht des Glaskörpers durch die grösseren Alkaliionen zu bewirken. Da der Austausch bei Temperaturen unter dem Dehnungspunkt des Glases erfolgt, tritt kein viskoses Fliessen ein, die grösseren Ionen sind daher in den vorher von den kleineren Alkaliionen besetzten Platz hineingedrängt ("crowded"). Hierdurch entsteht eine Oberflächendruckschicht auf dem Glaskörper.

Bei diesen beiden Verfahren ist scheinbar der Ionenaustausch durch Diffusion gesteuert, d.h. er ist abhängig von der Geschwindigkeit der Ionenwanderung im Glas. Auch verwenden diese Verfahren einwertige Kationen.

Die französische Patentschrift 1 439 341 beschreibt allgemein die Verfestigung von glaskeramischen Produkten durch Kationenaustausch in der Kristallphase, insbesondere die Verstärkung eines glaskeramischen Produkts, das eine feste Lösung von Beta-Spodumen als primäre Kristallphase enthält, durch Ersatz

109848/0501

des Lithiumions im Kristall durch ein grösseres Alkaliion, wobei eine Oberflächendruckschicht im Körper durch das Hineindrängen ("crowding") der grösseren Ionen in den vom Lithium besetzten Platz bewirkt wird. Die Möglichkeit, glaskeramische Körper durch Ionenaustausch in der Kristallphase zu verfestigen, war völlig überraschend, da frühere Versuche mit Ionenaustausch bei kristallinen keramischen Stoffen, d.h. solchen Stoffen, die durch Sinterung von keramischen Materialien erhalten werden, im wesentlichen nicht zu einer Verfestigung und häufig zum physikalischen Verfall des gesinterten Körpers führten. Man nahm daher an, dass die hochkristallinen glaskeramischen Körper sich ähnlich wie die gesinterten Produkte verhalten und nur eine kleine oder keine Verfestigung eintreten würde.

Während dieses Verfahren speziell den Austausch von einwertigen Kationen "grosse für kleine" betrifft, behandelt die französische Patentschrift 1 450 524 die Verfestigung von glaskeramischem Material aus aufgefülltem Beta-Quarz, enthaltend Magnesiumionen mit oder ohne Lithium- und/oder Zinkionen, wobei zwei Lithiumionen ein Magnesiumion in der Kristallstruktur ersetzen. Bei Durchführung des Austausches zwischen zwei- und einwertigen Ionen wurde der glaskeramische Körper mit austauschbaren Lithiumionen (in Form eines Bades von geschmolzenem Lithiumsalz) bei etwa 800 - 850° C zusammengebracht, um den Austausch wenigstens eines Teiles der Magnesiumionen, die in die Beta-Quarzphase hineingedrängt waren, durch Lithiumionen in einer Oberflächenschicht des Körpers zu bewirken.

109848/0501

BAD ORIGINAL

Auf der Grundlage dieser früheren Kenntnisse können glaskeramische Produkte hergestellt werden, die sehr niedrige Ausdehnungskoeffizienten und mechanische Festigkeiten bis zu  $1050 \text{ kg/cm}^2$  haben. Es liegt ein Bedürfnis vor, insbesondere für Anwendungen wie Auskleidungen von elektrischen Öfen und Brennerplatten von Gasöfen, nach solchen glaskeramischen Stoffen, die grössere Festigkeiten besitzen und auch diese beim Arbeiten unter hohen Temperaturen beibehalten. Die Erfindung löst das Problem zur Herstellung derartiger Stoffe.

Die Erfindung betrifft daher verfestigtes Körpermaterial, das Druckspannungen in einer Oberflächenschicht und Zugspannungen im Inneren besitzt, und das aus einem glaskeramischen Material besteht, das auf Oxydbasis  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  enthält, und eine feste Lösung von Beta-Quarz, die mit Magnesium- und Lithiumionen gefüllt ist, als primäre Kristallphase hat, das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Konzentration der Lithiumionen in der festen Lösung von Beta-Quarz der Oberflächenschicht grösser ist als in der festen Lösung von Beta-Quarz im inneren Teil, und dass die Konzentration der Aluminiumionen in der festen Lösung von Beta-Quarz im inneren Teil grösser ist als in der festen Lösung von Beta-Quarz in der Oberflächenschicht.

Es wurde gefunden, dass eine kleine Gruppe von Glaszusammensetzungen mit hohem Aluminiumoxydgehalt nach der Kristallisation in situ zu feinkörnigen gefüllten Beta-Quarz-Glaskera-



miken und nach einem spezifischen Ionenaustausch niedrige Wärmeausdehnungskoeffizienten, ausgezeichnete Aufrechterhaltung der Festigkeit bei hohen Temperaturen und gute chemische Haltbarkeit zeigt.

Ein Körper mit diesen Eigenschaften kann dadurch hergestellt werden, dass man ihn äusserlich austauschbaren Lithiumionen bei einer solchen Temperatur und solange aussetzt, dass ein Austausch von wenigstens einem Teil der Aluminiumionen durch Lithiumionen in der gefüllten Beta-Quarzstruktur der Oberflächenschicht des Körpers eintritt. Es wurde gefunden, dass Temperaturen zwischen etwa 900 - 1175° C für diesen Austausch erforderlich sind.

Die erfindungsgemässen glaskeramischen Stoffe werden hergestellt durch Schmelzen von Glasgrundlagen, die im wesentlichen, berechnet auf Oxydbasis, aus etwa 55 - 70 %  $\text{SiO}_2$ , 23 - 35 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1 - 5 %  $\text{MgO}$ , 1 - 3 %  $\text{Li}_2\text{O}$  und 3 - 7 %  $\text{ZrO}_2$  bestehen, durch gleichzeitiges Kühlen und Formen der Schmelze zu einem Glaskörper der gewünschten Gestalt, wobei die Kühlung wenigstens bis unter den Umformungspunkt des Glases erfolgt, d.h. die Temperatur, bei der eine flüssige Schmelze vermutlich zu einem festen amorphen Körper wird, und wobei diese Temperatur im allgemeinen in der Nähe des Temperungspunktes des Glases liegt, der bei den erfindungsgemässen Gläsern zwischen 675 und 800° C variiert, dass weiterhin der Glaskörper einer Temperatur von wenigstens etwa 750°, jedoch nicht über etwa 1200° C, ausreichend lange ausgesetzt wird, um die gewünschte

Kernbildung und das Kristallwachstum zu erreichen, worauf schliesslich der kristallisierte Körper auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Da die Umwandlung des Glaskörpers in einen glaskeramischen Körper von Zeit und Temperatur abhängig ist, ist die Hitzebehandlung wechselbar. Daher sind am kühleren Ende des Hitzebehandlungsbereiches relativ lange Behandlungszeiten erforderlich, um einen hoch kristallisierten Körper zu bilden, ggf. bis zu 24 Stunden und eventuell noch länger, während am heisseren Ende des Temperaturbereiches Behandlungszeiten von etwa 15 Minuten ausreichen können. Beim Kristallisationsprozess werden zunächst Kerne gebildet, die Punkte für das Kristallwachstum darstellen. Im allgemeinen wird der Glaskörper zuerst auf eine Temperatur zwischen etwa dem Temperungspunkt und dem Erweichungspunkt des Glases erhitzt und bei dieser Temperatur eine Zeitlang gehalten, um eine gute Kernbildung im Glas zu erhalten. Anschliessend wird der Glaskörper über den Erweichungspunkt für ein schnelles Kristallwachstum an den Kernen erhitzt. Wenn ein glaskeramischer Körper mit sehr gleichmässigen feinkörnigen Kristallen erwünscht ist, können eine oder mehrere Verweilzeiten bei der Kernbildungstemperatur angewandt werden, da mehr Kristallisationspunkte gebildet werden und so die Bildung von zufällig grossen Kristallen verhindert wird. Der Kristallgehalt der glaskeramischen Stoffe hängt ab von dem Ausmass, in dem die Glasgrundlagenbestandteile zur Bildung von Kristallphasen geeignet sind, und der

Hitzebehandlung des ursprünglichen Glaskörpers. Vorzugsweise werden die Glaskörper im Kernbildungsbereich ( $750 - 850^{\circ} \text{C}$ ) etwa 2 - 10 Stunden gehalten und dann die Temperatur auf  $900 - 1200^{\circ} \text{C}$  etwa 2 - 8 Stunden erhöht.

Tabelle I zeigt Glaszusammensetzungen auf Oxydbasis in Gewichtsprozent, wobei die Grundbestandteile nach dem Vermahlen in einer Kugelmühle zur besseren Glashomogenität in offenen Platintiegeln bei  $1600 - 1650^{\circ} \text{C}$  etwa 16 Stunden lang geschmolzen wurden. Die Schmelzen wurden 30 Minuten lang durchgerührt und dann 30 Minuten lang zum Klären ruhengelassen. Rohre von etwa 0,64 cm im Durchmesser wurden mit Hand gezogen und die Schmelzen in Stahlformen gegossen und zu einer Temperung bei  $700^{\circ} \text{C}$  überführt. Diese Glaskörper wurden auf Raumtemperatur gekühlt, um sie einer visuellen Prüfung auf Qualität zu unterziehen. Die Glasrohre und Formen wurden dann in einem Brennofen eingestellt und entsprechend den Hitzebereichen nach Tabelle II behandelt. Hierbei wurden die Glaskörper mit einem Temperaturanstieg von  $5^{\circ} \text{C}/\text{Minute}$  bis zur ersten Kernbildungsstufe erhitzt, hierbei während der angegebenen Zeit gehalten, dann mit einer Geschwindigkeit von  $5^{\circ} \text{C}/\text{Minute}$  wahlweise auf eine zweite Kernbildungsstufe erhitzt und dabei auf der angegebenen Zeit gehalten, worauf die Temperatur bis zur Kristallisationsstufe gesteigert und dabei die angegebene Zeit gehalten wurde. Die glaskeramischen Körper wurden auf Raumtemperatur durch Entnahme aus dem Ofen in der freien Luft abgekühlt.

Selbstverständlich ist die Erhitzungsgeschwindigkeit der Glaskörper delimited durch den dem Glas innewohnenden Widerstand gegen Wärmestösse, die Form und Gestalt des Glasproduktes, sowie die Geschwindigkeit, mit der sich die Kristallisation im Glas während der Hitzebehandlung entwickelt. Die erfindungsgemässen Gläser haben relativ niedrige Wärmeausdehnungskoeffizienten. In Formen von kleinem Querschnitt können sie wesentlich schneller als  $5^{\circ}\text{C}/\text{Minute}$  erhitzt werden, ohne dass eine Rissbildung oder ein Zerschlagen zu befürchten wäre. Wenn jedoch der Glaskörper über den Umformungspunkt erhitzt wird, kann eine Erweichung und Deformierung eintreten. Aber der Deformierungspunkt des glaskeramischen Körpers liegt beträchtlich höher als der des Originalglases. Wenn daher die Erhitzungsgeschwindigkeit des Glaskörpers über den Umformungspunkt mit der Geschwindigkeit, bei der die Kristalle gebildet werden, in Übereinstimmung gebracht ist, wird eine Kristallstruktur gebildet, die den Körper gegen Deformierung schützt. Da die Kristallisation wesentlich schneller fortschreitet als der Glaskörper die "Solidustemperatur" erreicht ( die Temperatur, bei der ein erstes Schmelzen für stabile Kristallaggregate mit derselben Zusammensetzung wie Glas auftritt), werden im praktischen Betrieb die Glasprodukte bei Temperaturen behandelt, die wesentlich höher liegen als die Temperaturen, bei denen eine Kristallisation zuerst auftritt. Obwohl schnellere Erhitzungsgeschwindigkeiten angewandt werden können, besonders wenn sehr lange Halteperioden am unteren Ende des Erhitzungsbereiches verwendet werden, wird erfindungsgemäss vorzugsweise die Temperatur nicht bei Geschwindigkeiten über  $5^{\circ}\text{C}/\text{Minute}$

gesteigert, um eine gleichmässige feinkörnige Kristallisation unter Vermeidung einer wesentlichen Deformierung des Körpers bei Erhitzung über den Erweichungspunkt des Glases zu erzielen. Schnellere Erhitzungsgeschwindigkeiten können praktisch angewandt werden, wenn physikalische Träger, wie verschiedene Formen von Ofeneinrichtungen für den Körper vorgesehen sind.

Da die Wärmeausdehnungskoeffizienten der glaskeramischen Stoffe ziemlich niedrig sind, ist die Abkühlungsgeschwindigkeit der kristallisierten Körper auf Raumtemperatur nach der Hitzebehandlung fast unbegrenzt. Die Körper können daher zum Abkühlen in der Luft direkt aus dem Ofen entnommen werden.

Die Temperatur, bei der der Ionenaustausch zur Verfestigung erfolgt, ist ein kritischer Faktor. Es wurde festgestellt, dass Temperaturen von wenigstens  $900^{\circ}\text{C}$ , jedoch nicht höher als etwa  $1175^{\circ}\text{C}$ , erforderlich sind, um den Austausch von Aluminiumionen in der Beta-Quarzstruktur mit Lithiumionen zu bewirken. Dass dieser Austausch in der Oberflächenschicht der glaskeramischen Körper eintritt, wurde durch X-Strahlendiffraktion und chemische Analysen der Oberflächenschicht nachgewiesen. So ist die molare Konzentration der Aluminiumionen in dieser Oberflächenschicht im Verhältnis zur molaren Konzentration anderer modifizierenden Ionen geringer als im Kern oder inneren Teil des Körpers. Dieser Austausch von Lithiumionen für Aluminium- und Magnesiumionen erhöht die Druckspannung in der Oberflächenschicht, die im Gleichgewicht mit dem in Dehnung befindlichen inneren Mutterteil steht.

Tabelle I bezeichnet Glaszusammensetzungen auf Oxydbasis mit Anschluss von kleineren Verunreinigungen, die im Ausgangsmaterial vorhanden sein können, die zur Durchführung der Erfindung geeignet sind. Die Bestandteile können aus irgendeinem Material entweder Oxyden oder anderen Verbindungen bestehen, das nach dem Zusammenschmelzen die gewünschten Oxydverbindungen im geeigneten Verhältnis ergibt. Obwohl diese Schmelzen eine niedrige Viskosität haben, kann ein Feinungsmittel wie  $\text{As}_2\text{O}_5$  entsprechend der üblichen Glaspraxis zugesetzt werden. Da der im Glas verbleibende Anteil nach dem Schmelzen so gering ist, dass keine wesentliche Wirkung auf die grundlegenden Eigenschaften des Glases eintritt, ist dieser Bestandteil nicht in Tabelle I aufgeführt.

Die Mengen von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{ZrO}_2$  sind kritisch für die Herstellung von glaskeramischen Körpern, die durch Ionenaustausch gemäss der Erfindung verfestigt werden können und diese Festigkeit bei hohen Gebrauchstemperaturen beibehalten. Verschiedene verträgliche Metalloxyde und Fluoride können als Schmelz- und Formungshilfe für das Glas zugesetzt werden. Derartige Zusätze werden jedoch vorzugsweise bei weniger als 5 Gewichtsprozent, berechnet auf das Gesamtgewicht, gehalten. Verträgliche Metalloxyde sind  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$ . Der Gesamtbetrag an  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  soll vorzugsweise nicht über 3 Gewichtsprozent liegen, andernfalls wird der Festigkeitsgrad bei hohen Gebrauchstemperaturen stark herabgesetzt.

T a b e l l e I

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
SiO <sub>2</sub>	60,7 %	61,3 %	56,6 %	60,4 %	59,8 %	60,4 %	61,3 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,5	28,8	33,0	28,8	29,0	28,8	27,8
MgO	2,8	2,8	2,8	2,8	3,3	3,3	3,3
Li <sub>2</sub> O	1,5	1,5	2,0	2,4	1,9	1,9	2,0
ZrO <sub>2</sub>	6,5	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>
SiO <sub>2</sub>	61,3 %	61,8 %	62,8 %	63,8 %	64,8 %	66,3 %	60,2 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,1	26,9	26,7	25,7	24,7	24,0	27,4
MgO	2,8	3,3	3,8	3,8	3,8	3,9	1,8
Li <sub>2</sub> O	2,2	2,4	1,9	1,9	1,9	2,0	2,1
ZrO <sub>2</sub>	5,6	5,6	4,8	4,8	4,8	3,8	5,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	2,8

Tabelle II enthält die Hitzebehandlungsbereiche, die durch X-Strahlendiffraktion bestimmten vorliegenden Kristallphasen, sowie Messwerte der Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen 0 und 300° C ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ). Diese Werte wurden auf übliche Weise erhalten. Feste Lösungen von Beta-Quarz stellten den Hauptteil der anwesenden Kristalle dar, obwohl sehr geringere Mengen der anderen bezeichneten Kristalle festgestellt wurden.

T a b e l l e II

Beispiel	Hitzebehandlung	Kristallphasen	Ausdehnung
1	780°C - 4 Std. 830°C - 4 " 930°C - 4 "	Beta-Quarz Tetragonal. ZrO <sub>2</sub>	30,7
1	780°C - 4 Std. 830°C - 4 " 1100°C - 4 "	Beta-Quarz, Mullit Tetragonal. ZrO <sub>2</sub> Cristobalit	28,4
1	780°C - 4 Std. 830°C - 4 " 1150°C - 4 "	Beta Quarz, Mullit Tetragonal. ZrO <sub>2</sub> Cristobalit	28,0
2	780°C - 4 Std. 830°C - 4 " 1050°C - 4 "	Beta-Quarz Tetragonal. ZrO <sub>2</sub> Mullit	
3	800°C - 4 Std. 1100°C - 4 "	Beta-Quarz, Mullit tetragonal. ZrO <sub>2</sub>	
4	800°C - 4 Std. 1145°C - 4 "	Beta-Quarz, Mullit tetragonal. ZrO <sub>2</sub> Beta-Spodumen-feste Lösung	21,2
5	825°C - 4 Std. 1150°C - 4 "	Beta-Quarz, Mullit tetragonal. ZrO <sub>2</sub> Beta-Spodumen, feste Lösung	23,3
6	825°C - 4 Std. 1150°C - 4 "	Beta-Quarz, Mullit tetragonal. ZrO <sub>2</sub> Beta-Spodumen, feste Lösung	23,2
7	825°C - 4 Std. 1150°C - 4 "	Beta-Quarz, Mullit tetragonal. ZrO <sub>2</sub>	22,8
8	830°C - 4 Std. 1150°C - 4 "	Beta-Quarz, Mullit tetragonal. ZrO <sub>2</sub>	21,2
9	830°C - 4 Std. 1150°C - 4 "	Beta-Quarz, Mullit tetragonal. ZrO <sub>2</sub> <del>Beta-Spodumen, feste Lösung</del>	19,5
10	810°C - 4 Std. 1130°C - 4 Std.	Beta-Quarz, Mullit tetragonal. ZrO <sub>2</sub>	22,2
11	825°C - 4 Std. 1140°C - 4 Std.	Beta-Quarz, Mullit tetragonal. ZrO <sub>2</sub>	22,2



Beispiel	Hitzebehandlung	Kristallphasen	Ausdehnung
12	830°C - 4 Std. 1170°C - 4 "	Beta-Quarz, Mullit tetragonal. ZrO <sub>2</sub>	20,3
13	830°C - 4 Std. 1170°C - 4 Std.	Beta-Quarz, Mullit tetragonal. ZrO <sub>2</sub>	
14	825°C - 4 Std. 1150°C - 4 "	Beta-Quarz, Mullit tetragonal. ZrO <sub>2</sub>	21,7

Tabelle III zeigt die Werte der Ionenaustauschverfestigung. In jedem Falle wurde ein Bad von geschmolzenem LiSO<sub>4</sub> als Austauschmittel angewandt. Jedoch können auch andere Lithiumsalze, die sich in der Schmelze bei den erforderlichen erhöhten Temperaturen nicht zersetzen, verwendet werden, ebenso Mischungen von Lithiumsalzen mit anderen hochschmelzenden Salzen. Bruchmodulmessungen, die in üblicher Weise an abgeschliffenen Rohrmustern mit einem Durchmesser von 0,64 cm durchgeführt wurden, zeigen eine 2 bis 4-fache Verbesserung der mechanischen Festigkeit über die der originalen abgeschliffenen glaskeramischen Rohrmuster, die bei etwa 700 - 1050 kg/cm<sup>2</sup> liegen. Die Festigkeit eines glaskeramischen Körpers wird in einem gewissen Grade durch Kratzer, Löcher und andere Materialfehler in der Oberfläche beeinflusst. Beim praktischen Gebrauch kann die Oberfläche eines glaskeramischen Körpers durch Stoss oder Reiben gegen andere Gegenstände beschädigt werden. Deshalb hängt die Gebrauchsfestigkeit eines glaskeramischen Körpers von der Festigkeit ab, die er aufweist, wenn die Oberfläche fehlerhaft geworden ist. Demgemäss wurden Standardabriebversuche angestellt, um bekannte Gebrauchsbedingungen nachzuahmen. Ein Test, der in zweckmässiger Weise durch eine Kombination von Abrieb und Stoss hervorgerufene Materialfehler wiedergibt, wird als "Polierabrieb" (tumble abrasion) bezeichnet. Hierbei werden 10

Glasrohre oder Stäbe von etwa 10,2 x 0,64 cm im Durchmesser in ein Nr. 0-Kugelmühlgefäß unter Zugabe von 200 ccm SiC-Teilchen (30 grit) gegeben und die Mühle 15 Minuten bei 90 - 100 Umdrehungen/Minute gedreht. Diesem Test wurden die Rohrmuster dieser Beispiele unterworfen, bevor ihr Bruchmodul festgestellt wurde. Im allgemeinen ist eine Austauschzeit von wenigstens 1 Stunde nötig, um eine Oberflächenschicht von ausreichender Tiefe zu erhalten, die dem im normalen Betrieb erfolgenden Abrieb widerstehen kann, so dass die verbesserte Festigkeit unter Gebrauchsbedingungen bestehen bleibt. Wesentlich längere Zeiten, z.B. 24 Stunden und darüber, sind anwendbar, aber nicht rationell. Die Oberflächentiefe beträgt vorzugsweise wenigstens 5 Mikron.

Zur Durchführung des Ionenaustausches wurden die galskeramischen Körper auf etwa 900° C vorgeheizt und dann in eine  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ -Bad bei den angegebenen Temperaturen eingetaucht und darin bestimmte Zeiten gehalten. Die Körper wurden dann aus dem Bad genommen, in der Luft abgekühlt und mit Wasser von anhaftendem Salz befreit.

T a b e l l e III

Beispiel	Glaskeramische Hitzebehandlung	Ionenaustausch	Bruchmodul
1	780°C - 4 Std. 830°C - 4 " 930°C - 4 "	850°C - 4 Std.	840 kg/cm <sup>2</sup>
1	780°C - 4 Std. 830°C - 4 " 930°C - 4 "	1050°C - 4 Std.	2590 kg/cm <sup>2</sup>
1	780°C - 4 Std. 830°C - 4 " 930°C - 4 "	1050°C - 8 Std.	3360 kg/cm <sup>2</sup>
1	780°C - 4 Std. 830°C - 4 Std. 930°C - 4 Std.	1050°C - 24 Std.	3990 kg/cm <sup>2</sup>
1	780°C - 4 Std. 830°C - 4 " 1150°C - 4 "	950°C - 24 Std.	3220 kg/cm <sup>2</sup>
1	780°C - 4 Std. 830°C - 4 " 1150°C - 4 "	1150°C - 24 Std.	1540 kg/cm <sup>2</sup>
2	780°C - 4 Std. 830°C - 4 " 1050°C - 4 "	1050°C - 24 Std.	4480 kg/cm <sup>2</sup>
3	825°C - 4 Std. 1150°C - 4 Std.	1045°C - 24 Std.	4340 kg/cm <sup>2</sup>
5	825°C - 4 Std. 1150°C - 4 Std.	1048°C - 24 Std.	2800 kg/cm <sup>2</sup>
6	825°C - 4 Std. 1150°C - 4 "	1050°C - 24 Std.	3150 kg/cm <sup>2</sup>
7	825°C - 4 Std. 1150°C - 4 Std.	1050°C - 24 Std.	2800 kg/cm <sup>2</sup>
11	825°C - 4 Std. 1140°C - 4 "	1050°C - 24 Std.	3780 kg/cm <sup>2</sup>
12	825°C - 4 Std. 1150°C - 4 "	1050°C - 24 Std.	2520 kg/cm <sup>2</sup>
13	825°C - 4 Std. 1150°C - 4 "	1047°C - 24 Std.	2730 kg/cm <sup>2</sup>
14	825°C - 4 Std. 1150°C - 4 "	950°C - 24 Std.	3400 kg/cm <sup>2</sup>
14	825°C - 4 Std. 1150°C - 4 "	1050°C - 24 Std.	3530 kg/cm <sup>2</sup>

109848/0501

Diese Tabelle zeigt klar die grosse Wirkung, die der Ionenaustausch gemäss der Erfindung auf die Festigkeit von glaskeramischem Material ausübt, das in situ aus den bestimmten Gläsern hergestellt wurde. Die Tabelle zeigt auch an Beispiel 1, wie kritisch die Austauschtemperaturen sind, da bei 850° C nur eine geringe Wirkung erkennbar ist, während bei 1150° C ein Maximum an Festigkeit erreicht wurde.

Tabelle IV zeigt die Fähigkeit der erfindungsgemässen Produkte, eine hohe Festigkeit selbst nach langanhaltendem Wiedererhitzen bei hohen Temperaturen zu behalten. Der Ionenaustausch erfolgte auf die gleiche Weise wie nach Tabelle III unter Verwendung eines Bades aus geschmolzenem  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .

BAD ORIGINAL

10984870501

T a b e l l e IV

Beispiel	Glaskeram. Hitzebehandlung	Ionen- austausch	Wiedererhit- zung in Luft	Bruchmodul
1	780°C-4 Std. 820°C-4 " 925°C-4 "	1050°C-24 Std.	keine	3290 kg/cm <sup>2</sup>
1	780°C-4 Std. 820°C-4 " 925°C-4 "	1050°C-24 Std.	900°C - 1 Std.	3080 kg/cm <sup>2</sup>
1	780°C-4 Std. 820°C-4 " 925°C-4 "	1050°C-24 Std.	900°C - 10 Std.	3150 kg/cm <sup>2</sup>
1	780°C-4 Std. 820°C-4 " 925°C-4 "	1050°C-24 Std.	900°C - 99 Std.	2380 kg/cm <sup>2</sup>
1	780°C-4 Std. 820°C-4 " 925°C-4 "	1050°C-24 Std.	1000°C- 1 Std.	3220 kg/cm <sup>2</sup>
1	780°C-4 Std. 820°C-4 " 925°C-4 "	1050°C-24 Std.	1000°C- 10 Std.	2660 kg/cm <sup>2</sup>
1	780°C-4 Std. 820°C-4 " 925°C-4 "	1050°C-24 Std.	1000°C- 99 Std.	1260 kg/cm <sup>2</sup>
1	780°C-4 Std. 835°C-4 " 1075°C-4 "	1050°C-43 Std.	keine	3430 kg/cm <sup>2</sup>
1	780°C-4 Std. 835°C-4 " 1075°C-4 "	1050°C-43 Std.	800°C - 99 Std.	3360 kg/cm <sup>2</sup>
1	780°C-4 Std. 835°C-4 " 1075°C-4 "	1050°C-43 Std.	850°C - 99 Std.	3080 kg/cm <sup>2</sup>
1	780°C-4 Std. 835°C-4 " 1075°C-4 "	1050°C-43 Std.	930°C - 99 Std.	2100 kg/cm <sup>2</sup>
7	825°C-4 Std. 1150°C-4 "	1048°C-24 Std.	keine	3360 kg/cm <sup>2</sup>
7	825°C-4 Std. 1150°C-4 "	1048°C-24 Std.	850°C - 100 Std.	2030 kg/cm <sup>2</sup>
7	825°C-4 Std. 1150°C-4 "	1048°C-24 Std.	900°C - 100 Std.	1540 kg/cm <sup>2</sup>

T a b e l l e IV  
(Fortsetzung)

Beispiel	Glaskeram. Hitzebehandlung	Ionen- Austausch	Wiedererhit- zung in Luft	Bruchmodul
11	825°C-4 Std. 1140°C-4 "	1053°C-24 Std.	keine	3780 kg/cm <sup>2</sup>
<del>11</del> 11	825°C-4 Std. 1140°C-4 "	1053°C-24 Std.	810°C-100 Std.	3430 kg/cm <sup>2</sup>
11	825°C-4 Std. 1140°C-4 "	1053°C-24 Std.	820°C-100 Std.	3220 kg/cm <sup>2</sup>
11	825°C-4 Std. 1140°C-4 "	1053°C-24 Std.	850°C-100 Std.	2800 kg/cm <sup>2</sup>
11	825°C-4 Std. 1140°C-4 "	1053°C-24 Std.	900°C-100 Std.	1820 kg/cm <sup>2</sup>

Gemäss der Erfindung werden glaskeramische Körper erhalten, die einen niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten in Verbindung mit einer wesentlich über 1050 kg/cm<sup>2</sup> liegenden Festigkeit besitzen. Diese Körper sind geeignet, einen Wärmeschock und mechanischer Abnutzung, der derartige Körper wie Ofenauskleidungen und Brennerplatten bei Gebrauch ausgesetzt sind, zu widerstehen. Sie können einen Aufschlag (upshock) von etwa 7,7 Watt/cm<sup>2</sup> mit einer relativ kalten Grenze (edge) aushalten und ein Abschrecken in Wasser (downshock) von 700 - 800° C auf Raumtemperatur. Sie halten ihre Widerstandsfähigkeit gegen Stösse während einer langen Gebrauchsdauer bei Temperaturen von 700 - 900°C bei. Schliesslich sind sie widerstandsfähig gegen Futterbeizen (foodstaining), Oberflächenätzung bei erhöhten Temperaturen und Rückstände von Reinigungsmittelfilmen, die während des Gebrauchs eingebrannt sind.

Beispiel 11 stellt eine vorzugsweise angewandte Zusammensetzung

bezüglich Schmelzbarkeit, Formfähigkeit und Entwicklung von Festigkeit dar.

Patentansprüche

- ① Verfestigtes Körpermaterial mit Druckspannungen in einer Oberflächenschicht und Zugspannungen im Innern, bestehend aus einem glaskeramischen Material, das auf Oxydbasis  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{Li}_2\text{O}$  enthält und eine feste Lösung aus Beta-Quarz, die mit Magnesium- und Lithiumionen aufgefüllt ist, als primäre Kristallphase hat, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der Lithiumionen in der festen Lösung von Beta-Quarz der Oberflächenschicht grösser ist als in der festen Lösung von Beta-Quarz in dem inneren Teil, und dass die Konzentration der Aluminiumionen in der festen Lösung des Beta-Quarzes im inneren Teil grösser ist als in der festen Lösung des Beta-Quarzes in der Oberflächenschicht.
2. Verfestigtes Körpermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumionen in der Zusammensetzung des glaskeramischen Materials die Gesamtmenge der Lithiumionen plus zweimal die Magnesiumionen übersteigen.
3. Verfestigtes Körpermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung des inneren Teiles des Körpers 55 - 70 %  $\text{SiO}_2$ , 23 - 35 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1 - 5 %  $\text{MgO}$ , 1 - 3 %  $\text{Li}_2\text{O}$  und 3 - 7 %  $\text{ZrO}_2$  enthält und die Gesamtmenge dieser Oxyde wenigstens 95 % beträgt.
4. Verfestigtes Körpermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,



zeichnet, dass die Oberflächenschicht eine Tiefe von wenigstens 5 Mikron hat.

5. Verfahren zur Herstellung eines verfestigten Körpermaterials nach Anspruch 1 - 4, wobei die Oberfläche des Körpers mit einem Material in Kontakt gebracht wird, das austauschbare Lithiumionen enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche in einem Temperaturbereich von  $900 - 1175^{\circ} \text{C}$  während einer Zeit in Kontakt gebracht wird, die zum Ionenaustausch von Aluminiumionen in der Oberflächenschicht des Körpers gegen Lithiumionen im Kontaktmaterial ausreicht.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Kontaktzeit 1 - 24 Stunden beträgt.