



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월22일

(11) 등록번호 10-2113788

(24) 등록일자 2020년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/085 (2006.01) *C03C 21/00* (2006.01)
C03C 3/087 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7027230

(22) 출원일자(국제) 2013년02월27일

심사청구일자 2018년02월26일

(85) 번역문제출일자 2014년09월26일

(65) 공개번호 10-2014-0131376

(43) 공개일자 2014년11월12일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/028070

(87) 국제공개번호 WO 2013/130646

국제공개일자 2013년09월06일

(30) 우선권주장

13/408,169 2012년02월29일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1019900003447 B1*

WO2011149811 A1*

JP2010059038 A

JP2011057504 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

코닝 인코포레이티드

미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자

(72) 발명자

마우로, 존 크리스토퍼

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 스카이라인 드라이브 10712에이

스메드스크재르, 모르텐 매트럽

덴마크, 올보르그 덴마크 9000, 언더 리엔 12

포투작, 마셀

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 타운센드 애비뉴 16

(74) 대리인

청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

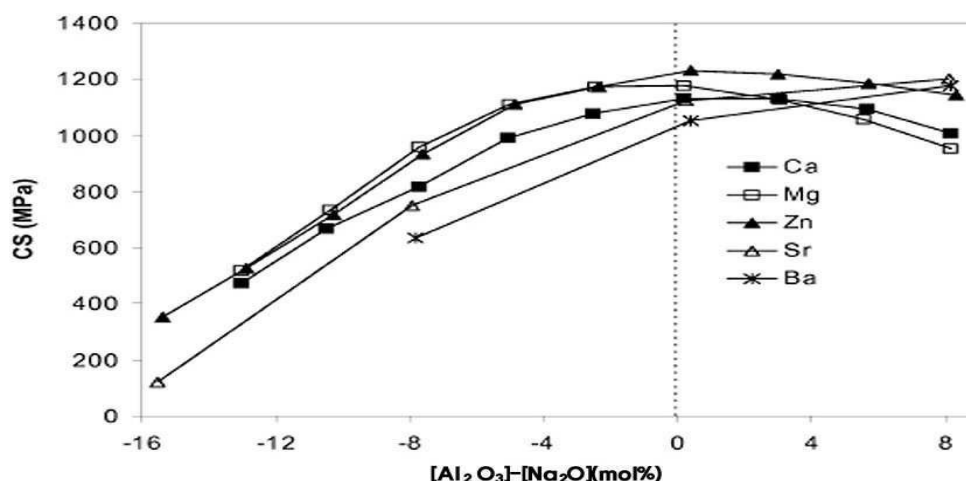
심사관 : 김은정

(54) 발명의 명칭 이온 교환을 위한 알루미늄실리케이트 유리

(57) 요약

유리 조성물은 이온 교환에 의해 화학적으로 강화된 유리 시트를 생산하는데 사용될 수 있다. 상기 유리 조성물은 높은 압축 응력 및 깊은 층의 깊이를 동시에 촉진하거나 또는, 선택적으로, 상기 유리를 미리결정된 압축 응력 및 층의 깊이로 생산하기 위한 이온 교환에 요구된 시간을 감소시키기 위해 선택된다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

알칼리 알루미늄오실리케이트 유리로서,

상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 14 mol% 내지 20 mol%의 Al_2O_3 및 12 mol% 내지 20 mol%의 적어도 하나의 알칼리 금속 산화물 R_2O 를 포함하고, 여기서 상기 적어도 하나의 알칼리 금속 산화물 R_2O 는 15 mol% 내지 20 mol%의 Na_2O , 및 철을 포함하며, $Al_2O_3(mol\%) - Na_2O(mol\%) \geq -4 mol\%$ 이고, 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 이온 교환가능한 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는: 55 mol% 내지 70 mol%의 SiO_2 ; 14 mol% 내지 20 mol%의 Al_2O_3 ; 0 mol% 내지 10 mol%의 B_2O_3 ; 0 mol% 내지 20 mol%의 Li_2O ; 15 mol% 내지 20 mol%의 Na_2O ; 0 mol% 내지 8 mol%의 K_2O ; 0 mol% 내지 10 mol%의 MgO ; 0 mol% 내지 10 mol%의 ZnO , 및 철을 포함하는 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

$12 mol\% \leq Li_2O + Na_2O + K_2O \leq 20 mol\%$ 인 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리.

청구항 4

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 적어도 하나의 이가 금속 산화물 RO 를 더욱 포함하고, 여기서 R은 Mg, Ca, Ba, Sr, 및 Zn 중 적어도 하나인 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 0% mol%의 B_2O_3 를 함유하는 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리.

청구항 6

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 이가 금속 산화물이 없는 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리.

청구항 7

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 이온 교환되고, 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리의 표면으로부터 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리의 층의 깊이로 확장하는 압축층을 갖는 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 압축층은 적어도 1 GPa의 압축 응력하에 있는 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 적어도 7 GPa의 나노경도를 갖는 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리.

청구항 10

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 적어도 하나의 청징제를 더욱 포함하며, 여기서 상기 청징제는 SnO_2 , As_2O_3 , 및 Sb_2O_3 중 적어도 하나를 포함하는 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2012년 2월 29에 출원한 미국 특허출원 제13/408169호의 우선권을 주장하고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 본 명세서에 혼입된다.

[0002] 본 개시는 이온 교환가능한 유리에 관한 것이다. 좀더 구체적으로, 본 개시는 이온 교환된 경우 적어도 약 1 GPa의 압축 응력 (compressive stress)하에 있는 표면층이 갖는, 이온 교환가능한 유리에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 상기 이온 교환 공정은 유리에서 Na^+ 와 같은 더 작은 알칼리 이온으로 염 욕에서의 K^+ 와 같은 상대적으로 더 큰 알칼리 이온을 대체하여 상기 유리 표면에 압축 응력을 생성시켜 유리를 강화시키는데 사용된다. 유리는 통상적으로 장력 (tension) 하에 약해지기 때문에, 상기 표면에 생성된 압축 응력은 상기 유리 강도를 개선한다. 따라서, 이온 교환된 유리는 터치-스크린 장치, 통신 및 오락기와 같은 휴대용 전자 장치, 건축 및 자동차 부품 등과 같은 다양한 적용에 사용된다.
- [0004] 이온 교환에 의해 강화된 경우, 유리는 표면 및 깊은 이온 교환층의 깊이에서 높은 압축 응력을 동시에 제공할 수 있다. 소다-라임 유리 (Soda-lime glasses)는 이온 교환에 의해 상당한 강도를 달성하기 위해 긴 염 욕 처리 시간을 요구하기 때문에 이온 교환에 의해 화학적으로 강화하는 것이 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 개시는 이온 교환에 의해 화학적으로 강화된 유리 시트를 생산하는데 사용될 수 있는 유리 조성물을 제공한다. 상기 유리 조성물은 높은 압축 응력 및 깊은 층의 깊이를 동시에 촉진하거나, 또는 선택적으로, 미리결정된 압축 응력 및 층의 깊이를 생산하기 위해 상기 유리를 이온 교환하는데 필요한 시간을 감소시키도록 선택된다.

과제의 해결 수단

- [0006] 따라서, 본 개시의 하나의 관점은 알칼리 알루미늄실리케이트 유리를 제공하는 것이다. 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 약 14 mol% 내지 약 20 mol%의 Al_2O_3 및 약 12 mol% 내지 약 20 mol%의 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , 및 Cs_2O 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 알칼리 금속 산화물 R_2O 를 포함하고, 여기서 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 이온 교환가능하다.
- [0007] 본 개시의 제2 관점은 알칼리 알루미늄실리케이트 유리를 제공하는 것이다. 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 약 55 mol% 내지 약 70 mol% SiO_2 ; 약 14 mol% 내지 약 20 mol% Al_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 10 mol% B_2O_3 ; 12 mol% 내지 약 20 mol% R_2O , 여기서 R_2O 는 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , 및 Cs_2O 으로 이루어진 군으로부터 선택됨; 0 mol% 내지 약 10 mol% MgO ; 및 0 mol% 내지 약 10 mol% ZnO 를 포함한다. 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리는 이온 교환되고, 상기 알칼리 알루미늄실리케이트 유리의 표면으로부터 상기 알루미늄실리케이트 유리의 층의 깊이로 확장된 압축층 (compressive layer)을 갖는다. 상기 압축층은 적어도 1 GPa의 압축 응력하에 있다.
- [0008] 이들 및 다른 관점, 장점, 및 두드러진 특색은 하기 상세한 설명, 첨부된 도면, 및 첨부된 청구항로부터 더욱 명백해 질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은 $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ - $[\text{R}_2\text{O}]$ 의 함수에 따른 압축 응력의 그래프;
- 도 2는 $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ - $[\text{Na}_2\text{O}]$ 의 함수에 따른 층의 깊이 (DOL)의 그래프;
- 도 3은 $[\text{MgO}]/([\text{MgO}]+[\text{CaO}])$ 비의 함수에 따른 50 μm 의 고정된 층의 깊이에 대한 압축 응력 (CS)의 그래프;
- 도 4는 본 명세서에 기재된 일련의 보로알루미늄실리케이트 (boroaluminosilicate) 유리 조성물의 함수에 따른 확산 계수 (diffusion coefficient) $D_{\text{Na-K}}$ 의 그래프;
- 도 5는 등온 확산 (isothermal diffusivity) 및 철 산화 환원 반응비 (iron redox ratio)의 조성물 의존성의 그래프;
- 도 6은 조성물의 함수에 따른 Fe-부재 및 Fe-함유 보로알루미늄실리케이트 유리들 모두의 압축 응력 (CS)의 그래프;
- 도 7은 표 6에서 철-부재 보로알루미늄실리케이트 유리 A117.5 상에서 수행된 실험의 하중 및 침투 깊이 조건의

그래프; 및

도 8은 철-함유 및 철-부재 보로알루미늄노실리케이트 유리에 대한 98 mN 하중력 (load force)에서 나노경도 (nanohardness) (H_{nano})의 조성물 의존성의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 하기 상세한 설명에 있어서, 유사한 참조 문자는 유사하거나 또는 도면에서 도시된 몇 가지 시각에 걸쳐 상응하는 부분을 지정한다. 또한, 특별한 언급이 없는 한, "상부", "하부", "외부" "내부" 및 이와 유사한 용어는 제한 용어가 아닌, 편의의 용어로 사용되는 것으로 이해된다. 부가적으로, 그룹이 요소의 그룹 및 이의 조합 중 적어도 하나를 포함하는 것으로 기재되는 경우, 상기 그룹은 개별적으로 또는 서로 조합하여, 어떤 수의 인용된 이들 요소를 포함하거나, 필수적으로 이루어지거나, 또는 이루어질 수 있는 것으로 이해된다. 유사하게, 그룹이 요소의 그룹 및 이의 조합 중 적어도 하나로 이루어지는 것으로서 기재되는 경우, 상기 그룹은 개별적으로 또는 서로 조합하여, 어떤 수의 인용된 이들 요소로 이루어질 수 있는 것으로 이해된다. 특별한 언급이 없는 한, 값의 범위가 인용된 경우, 이들 사이의 어떤 범위뿐만 아니라 상기 범위의 상한 및 하한 모두를 포함한다. 본 명세서에 사용된 바와 같은 단수 및 복수는, 특별한 언급이 없는 한, "적어도 하나" 또는 "하나 이상"을 의미한다. 본 명세서에 사용된 바와 같은, 용어 "유리"는 특별한 언급이 없는 한, 알칼리 알루미늄노실리케이트 및 /또는 보로알루미늄노실리케이트 유리를 의미한다.
- [0011] 일반적으로 도면, 특히, 도 1을 참조하여, 예시는 특정한 구현 예를 설명하려는 목적을 위한 것이지, 본 개시 또는 이에 첨부된 청구항을 제한하려는 의도가 없는 것으로 이해될 것이다. 도면들은 척도가 필수적인 것은 아니고, 어떤 특색 및 어떤 도면의 시각은 관심의 명확성 및 간결성에서 개략적으로 또는 척도에서 확대하여 도시될 수 있다.
- [0012] 본 개시는 이온 교환할 수 있는 -또는 이온 교환에 의해 강화된- 이온 교환가능한 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리의 일반적인 분야에 관한 것이다. 상기 이온 교환 공정은 상기 유리에서 더 작은 알칼리 이온 (예를 들어, Na^+)으로 염 욕에서 상대적으로 더 큰 알칼리 이온 (예를 들어, K^+)을 대체시켜 상기 유리 표면에 압축 응력을 생성시키는데 사용된다. 유리는 통상적으로 장력 하에서 약해지기 때문에, 상기 표면에 생성된 압축 응력은 상기 유리 강도를 개선한다. 따라서, 이온 교환된 유리는 터치-스크린 장치, 통신 및 오락기와 같은 휴대용 전자 장치, 건축 및 자동차 부품, 등과 같은 다양한 적용에서 확인된다.
- [0013] 이온 교환가능한 유리 조성물은 상기 표면에서 높은 압축 응력 (CS) 및 깊은 상기 이온 교환 층의 깊이 (층의 깊이, 또는 "DOL")을 동시에 제공하도록 설계될 수 있다. 소다-라임 유리는 통상적으로, 이러한 교환에 의해 상당한 강도를 달성하기 위해 긴 염 욕 처리 시간을 요구하기 때문에, 이온 교환에 의해 화학적으로 강화하는 것이 어렵다.
- [0014] 본 명세서에 기재된 다양한 유리 조성물은 이온 교환에 의해 화학적으로 강화된 유리 시트를 생산하는데 사용될 수 있다. 이들 유리 조성물은 동시에 높은 압축 응력 및 깊은 층의 깊이를 촉진하거나, 또는 선택적으로 이온 교환 시간을 감소시키기 위해 선택된다. 본 명세서에 기재된 유리 조성물은 융합 형성가능한 또는 다운 인발가능한 (예를 들어, 융합 인발 또는 슬롯 인발) 것이 필수적인 것은 아니고, 기술 분야에서 알려진 다른 형성 방법: 예를 들어, 플로우트 유리 공정 (float glass process)을 사용하여 생산될 수 있다.
- [0015] 본 명세서에 기재된 유리는 약 14 mol% 내지 약 20 mol%의 Al_2O_3 및 약 12 mol% 내지 약 20 mol%의 Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , 및 Cs_2O 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 알칼리 금속 산화물 R_2O 를 포함하는 이온 교환가능한 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리이다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 적어도 하나의 알칼리 금속 산화물은 Na_2O , 및 Al_2O_3 (mol%) - Na_2O (mol%) \geq 약 - 4 mol%를 포함한다.
- [0016] 몇몇 구현 예에 있어서, 본 명세서에 기재된 유리는, 이온 교환에 의해 강화된 경우, 상기 유리의 표면으로부터 상기 유리의 몸체에 층의 깊이 (DOL)로 확장하는 압축 응력 (압축층, CS)하에 있는 영역을 갖는다. 상기 강화된 유리의 압축 응력은 적어도 약 1 GPa이다. 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 압축 응력은 적어도 약 1GPa이고, Al_2O_3 (mol%) - Na_2O (mol%) \geq 약 - 4 mol%이다.
- [0017] 몇몇 구현 예에 있어서, 상기 유리는: 약 55 mol% 내지 약 70 mol% SiO_2 ; 약 14 mol% 내지 약 20 mol% Al_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 10 mol% B_2O_3 ; 0 mol% 내지 약 20 mol% Li_2O ; 0 mol% 내지 약 20 mol% Na_2O ; 0 mol% 내지 약 8

mol% K₂O; 0 mol% 내지 약 10 mol% MgO; 및 0 mol% 내지 약 10 mol% ZnO를 포함한다. 특별한 구현 예에 있어서, $12 \text{ mol\%} \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 20 \text{ mol\%}$ 이다.

[0018] 하나의 관점에 있어서, 상기 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 실리카-대-알루미나 비 ($[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$)가 고정된 것이 아니라, 대신 변화할 수 있는 "이가 산화 금속" 또는 간단히 "이가 산화물"로서 본 명세서에 언급된, 이가 양이온 산화물 RO의 다른 타입을 더욱 포함하는, 소듐 알루미늄오실리케이트 유리이다. 이러한 이가 금속 산화물 RO는, 하나의 구현 예에 있어서, MgO, ZnO, CaO, SrO, 및 BaO를 포함한다. 일반식 $(76-x) \text{ mol\% SiO}_2$, $x \text{ mol\% Al}_2\text{O}_3$, $16 \text{ mol\% Na}_2\text{O}$, 및 8 mol\% RO , 여기서, $x = 0, 2.7, 5.3, 8, 10.7, 13.3, 16, 18.7, 21.3$, 및 24를 갖는 이러한 조성물의 비-제한 예, 및 각각 조성물과 연관된 특성은, $R = \text{Mg}$, $R = \text{Zn}$, 및 $R = \text{Ca}$ 각각에 대하여, 표 1, 2 및 3에서 나타낸다. mol%로 표시되며, 여기서 $(76-x)\text{SiO}_2 - x\text{Al}_2\text{O}_3 - 16\text{Na}_2\text{O} - 8\text{RO}$, 여기서 $x = 0, 8, 16$, 및 24인, 이러한 조성물의 비-제한 예 및 $R = \text{Sr}$ 및 Ba 에 대한 이러한 조성물과 연관된 특성은 표 5에 열거된다. $x = 16$ 인 경우, 0.25, 0.67, 1.5, 및 4와 동일한 $[\text{MgO}]/[\text{CaO}]$ 비를 갖는 네 개의 유리는 K₂O-대-Na₂O (K₂O-for-Na₂O) 치환 및 더 높은 SiO₂ 함량을 갖는 유리에 부가하여, 또한 연구된다 (표 4). 몇몇 구현 예에 있어서, 이들 유리는 붕소 및 붕소-함유 화합물, 예를 들어, B₂O₃가 없다 (즉, 0 mol% 함유).

[0019] 다른 구현 예에 있어서, 본 명세서에 기재된 알칼리 알루미늄오실리케이트 유리는 실리카-대-알루미나 비를 변화시켜 약 10 mol%의 B₂O₃까지 포함하는 보로알루미늄오실리케이트 유리이다. 몇몇 구현 예에 있어서, 이러한 보로알루미늄오실리케이트 유리는 본 명세서에 기재된 바와 같은, 이가 금속 산화물 RO가 없을 수 있다 (즉, 0 mol% 함유). mol%로 표시되며, $(80-y) \text{ mol\% SiO}_2$, $y \text{ mol\% Al}_2\text{O}_3$, $15 \text{ mol\% Na}_2\text{O}$, 및 $5 \text{ mol\% B}_2\text{O}_3$, 여기서 $y = 0, 1, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5$, 및 20인, 명목상 조성물을 갖는 이러한 보로알루미늄오실리케이트 유리의 비-제한 예 및 연관된 특성은 표 6에 열거된다.

[0020] 본 명세서에 기재된 유리 조성물에 있어서, SiO₂는 주로 유리-형성 산화물로서 제공된다. SiO₂의 농도는 터치 적용을 위해 적절한 충분히 높은 화학적 내구성을 갖는 유리를 제공하기 위하여 충분하게 높아야 한다. 그러나, 순수 SiO₂ 또는 높은-SiO₂ 유리의 용융 온도 (즉, 200 poise 온도)가 너무 높아서, 미세 버블과 같은 결함이 나타날 수 있기 때문에, 대부분 제작 공정을 실행할 수 없다. 더군다나, 산화 붕소 (B₂O₃)를 제외한 모든 산화물과 비교한 경우, SiO₂는 이온 교환에 의해 생성된 압축 응력을 감소시킨다.

[0021] 알루미나 (Al₂O₃)는 본 명세서에 기재된 유리에서 유리 형성체로서 제공될 수 있다. SiO₂와 같이, 알루미나는 일반적으로 용융의 점도를 증가시키고, 상기 유리에서 알칼리 또는 알칼 토 (alkaline earths)와 비교하여 Al₂O₃의 증가는 일반적으로 개선된 내구성을 결과한다. 알루미늄 이온의 구조적 역할은 상기 유리 조성에 의존한다. 알칼리 금속 산화물 [R₂O]의 농도가 알루미늄 [Al₂O₃]의 농도보다 큰 경우, 모든 알루미늄은 전하-밸런서 (charge-balancers)로서 작용하는 알칼리 이온을 갖는 사면체 배위에서 주로 발견된다. $[\text{Al}_2\text{O}_3] > [\text{R}_2\text{O}]$ 인 경우, 사면체 배위에서 모든 알루미늄의 전하 균형을 위해서는 알칼리 금속 산화물의 불충분한 양이다. 그러나, 이가 양이온 산화물 (RO)은 또한 정도 (degree)를 변화시켜 사면체 알루미늄의 전하 균형을 잡을 수 있다. 칼슘, 스트론튬, 및 바륨은 두 알칼리 이온에 대한 어느 정도의 균등물로 주로 거동하는 반면, 높은 전계 강도 (high field strength) 마그네슘 및 아연 이온은 사면체 배위에서 알루미늄을 충분히 전하 균형잡지 못하고, 5- 및 6-배 배위 알루미늄의 형성을 결과한다. Al₂O₃는 알칼리 이온의 상대적으로 빠른 확산을 가능하게 하는 반면, 강한 네트워크 백본 (즉, 높은 변형점)을 제공하거나 또는 가능하게 하기 때문에, 일반적으로 이온-교환가능한 유리에서 중요한 역할을 한다. 8시간 동안 410°C에서 공업용 (technical grade) KNO₃에서 이온 교환 후 표 1-5에 열거된 상기 유리 조성물에 대하여, 도 1에서 $[\text{Al}_2\text{O}_3] - [\text{R}_2\text{O}]$ 의 함수에 따른 압축 응력의 그래프에 의해 입증된 바와 같이, 사면체 알루미늄의 존재는 높은 압축 응력을 촉진한다. 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 압축 응력 CS는 일반적으로 알루미늄 함량을 증가함에 따라, 그리고 이가 양이온의 크기를 감소시킴에 따라 증가한다. 과알루미늄질 체제 (peraluminous regime)에 있어서, 더 큰 이가 양이온을 갖는 것으로부터의 장점이 있다. 대부분 이들 양이온이 사면체 알루미늄의 전하 균형을 위해 작용하는 반면, MgO 및 ZnO에서 더 작은 이가 양이온은 동일한 함량에 대해 작용하지 않는다. 그러나, 과량의 마그네슘 및 아연을 갖는 유리에 있어서, 알루미나의 첨가는, $[\text{Al}_2\text{O}_3] > [\text{R}_2\text{O}]$ 경우, 제공된 이온 교환 시간에 대해 상기 압축 층의 깊이를 감소시킨다.

- [0022] 비록 B_2O_3 가 유리-형성 산화물일지라도, 이것은 점도 및 액상 온도를 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 일반적으로, B_2O_3 의 1 mol% 감소는 상기 유리 조성물의 상세 및 관심의 점도에 의존하여, 10-14°C 만큼 증가 점도 (equivalent viscosity)에서 온도를 감소시킨다. 그러나, B_2O_3 는 mol% 당 18-22°C 만큼 액상 온도를 더 낮출 수 있고, 따라서 이것이 점도를 감소시키는 것보다 더 빠르게 액상 온도를 감소시키는 효과를 가지며, 이에 의해 액상 점도를 증가시킨다. 더군다나, B_2O_3 는 베이스 유리 (base glass)의 본래의 내손상성 (damage resistance)에 긍정적인 영향을 갖는다. 그러나, B_2O_3 는 이온 교환 성능에 부정적 영향을 가져, 확산 및 압축 응력 모두를 감소시킨다. 예를 들어, B_2O_3 에 대한 SiO_2 의 치환은 이온 교환 성능은 증가시키지만, 동시에 용융 점도를 증가시킨다.
- [0023] 알칼리 금속 산화물 (Li_2O , Na_2O , 및 K_2O)은 낮은 용융 온도 및 낮은 액상 온도의 달성을 돕기 위해 제공된다. 그러나, 알칼리 금속 산화물의 첨가는 열팽창계수 (CTE)를 극적으로 증가시키고, 화학적 내구성을 낮춘다.
- [0024] Li_2O 및/또는 Na_2O 와 같은 작은 알칼리 금속 산화물의 존재는 염 옥으로부터 이온 교환을 수행하기 위해 더 큰 알칼리 이온 (예를 들어, K^+)과 교환되는 것이 필요하고, 따라서 상기 유리에서 표면 압축 응력의 원하는 수준을 달성한다. 이온 교환의 세 가지 타입은 일반적으로 깊은 층의 깊이이지만, 낮은 압축 응력을 결과하는, Na^+ -대- Li^+ 교환; 작은 층의 깊이이지만, 상대적으로 큰 압축 응력을 결과하는, K^+ -대- Li^+ 교환; 및 중간 층의 깊이 및 압축 응력을 결과하는, K^+ -대- Na^+ 교환을 수행할 수 있다. 작은 알칼리 금속 산화물의 충분히 높은 농도는, 압축 응력이 상기 유리의 밖으로 교환된 다수의 알칼리 금속 이온의 수에 비례하기 때문에, 상기 유리에서 큰 압축 응력을 생산하기 위해 필요하다. 작은 양의 K_2O 의 존재는 일반적으로 확산을 개선하고, 상기 액상 온도를 낮추지만, 상기 CTE를 증가시킨다.
- [0025] 알칼리 토 산화물 및 ZnO 와 같은, 그러나 이에 제한이 되지는 않는, 이가 양이온 산화물 RO는 상기 유리의 용융 거동을 또한 개선시킨다. 그러나, 이온 교환 성능과 관련하여, 이가 양이온의 존재는 알칼리 금속 이온 이동을 감소시키도록 작용한다. 이온 교환 성능에 대한 효과는, 도 2에서 예시된 바와 같이, 예를 들어, Sr^{2+} 및 Ba^{2+} 와 같은, 더 큰 이가 양이온에서 특히 명백하고, 도 2는 조성물 (76-x) mol% SiO_2 , x mol% Al_2O_3 , 16 mol% Na_2O , 및 8 mol% RO를 갖는 이온 교환된 유리에 대해 $[Al_2O_3]$ - $[Na_2O]$ 의 함수에 따른 층의 깊이의 그래프이며, 여기서 R = Mg (표 1), Zn (표 2), 및 Ca (표 3)에 대하여, x = 0, 2.7, 5.3, 8, 10.7, 13.3, 16, 18.7, 21.3 및 24이고, R = Sr 및 Ba (표 5)에 대하여 x = 0, 8, 16, 및 24이다. 상기 이온 교환은 8시간 동안 410°C에서 공업용 KNO_3 의 용융염 욕에서 수행된다. 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, DOL은, 특히 과알루미늄질 체제에서 MgO 및 ZnO를 함유하는 유리에 대해, 알루미나 함량을 증가에 따라 일반적으로 감소한다. 더군다나, 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 더 작은 이가 양이온 산화물은 일반적으로 더 큰 이가 양이온 산화물보다 더 큰 압축 응력을 돕는다. 본 명세서에 기재된 유리에 있어서, SrO 및 BaO의 농도는 특별히 최소로 유지된다.
- [0026] MgO 및 ZnO는 개선된 응력 완화에 대하여 몇 가지 장점을 제공하면서, 알칼리 확산의 역효과를 최소화한다. 그러나, 상기 유리에서 MgO 및 ZnO의 양이 높은 경우, 이들 산화물은 포스테라이트 (forsterite) (Mg_2SiO_4) 및 가나이트 (gahnite) ($ZnAl_2O_4$), 또는 규산아연석 (willemite) (Zn_2SiO_4)을 형성하는 경향이 있고, 따라서, MgO 및 ZnO 함량에 따라 매우 가파르게 상승하는 액상 온도를 유발한다. 더군다나, 조성 60 mol% SiO_2 , 16 mol% Al_2O_3 , 16 mol% Na_2O , 및 8 mol% RO를 갖는 이온 교환된 유리에 대해 $[MgO]/([MgO]+[CaO])$ 비의 함수에 따른 50 μm 의 고정된 층의 깊이에 대한 압축 응력 (CS)의 그래프인, 도 3에 예시된 바와 같이, 두 개의 알칼리 토 산화물의 혼합물을 갖는 몇몇 장점이 있을 수 있다. 상기 유리는 다른 기간 동안 410°C에서 공업용 KNO_3 의 용융염 욕에서 이온 교환된다. 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 50 μm 에서 압축 응력 CS는 일반적으로 산화마그네슘 함량의 증가에 따라 증가하지만, 고-MgO 체제에서 CaO 및 MgO의 혼합물을 갖는 것으로부터의 장점이 있다.
- [0027] 전술된 산화물에 부가하여, 다른 산화물은 상기 유리 내에 결함을 제거 및 감소시키기 위해 본 명세서에 기재된 유리에 첨가될 수 있다. 예를 들어, SnO_2 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , 등은 청정제 (fining agents)로서 상기 유리에 포함될 수 있다. SnO_2 , As_2O_3 , 또는 Sb_2O_3 의 농도의 증가는 일반적으로 상기 청정 능력을 개선시키지만, 이들이 비교적

값비싼 원료임에 따라, 적절하게 낮은 수준으로 가스성 함유물을 유도하도록 요구된 것 이하로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0028] 실리케이트 용융에서 주요 형성/안정화 양이온 및 분자는 Si^{4+} , Al, B, Fe^{3+} , Ti, P, 등을 포함한다. 주요 네트워킹 개질 양이온 및 분자는, 비록 구조를 한정하는 이들의 역할이 종종 논쟁이 많을지라도, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , F^- , Cl^- , 및 H_2O 를 포함한다. Fe^{3+} (제3 철 (ferric iron))로서 철은 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 비에 의존하여, 배위수 (coordination number) IV 또는 V을 갖는 네트워킹 형성체 및/또는 배위수 V 또는 VI을 갖는 네트워킹 개질제일 수 있는 반면, Fe^{2+} (제2 철 (ferrous)) 철은 네트워킹 개질제로 일반적으로 고려된다. 제3 철 및 제2 철 이온 모두가 액상에서 존재할 수 있기 때문에, 철의 산화상태에서의 변화는 이들의 중합의 정도에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 사면체 당 비-가교 (non-bridging) 산소의 수 ((NBO)/T)에 의존하는, 어떤 용융 특성은 또한 비 $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 에 의해 영향받을 수 있다. Si 및 Al의 상당한 부분은 대기압에서 5-배 배위에 존재할 수 있다.

[0029] 상기 보로알루미노실리케이트 유리에 나트륨으로 채워진 다른 구조적 역할을 분석하기 위하여, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2]$ 비의 변화를 갖는 10 개의 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 유리는 나트륨 거동의 다른 체제에 접근하도록 설계된다. 동일한 베이스 조성을 갖지만, 1 mol% Fe_2O_3 로 도핑된 10 개의 부가적인 10 개 유리는 또한 이온 교환 특성에 대한 Fe_2O_3 의 효과를 연구하기 위해 준비된다. 이들 유리의 조성물은, 분석된 조성이 배치 조성과 다소 다르게, x mol% Al_2O_3 , 5 mol% B_2O_3 , (80-x) mol% SiO_2 , 및 15 mol% Na_2O 로 지정되고, 여기서 x = 0, 1, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 및 20이다. 표 6에서 제공된, x Al_2O_3 에 기초한 본래의 명명 규칙 (naming convention)은 유지된다. 이러한 작업의 결과로서, 상기 네트워킹-형성 양이온 (Si, B, 및 Al)에 대한 나트륨의 다른 역할/효과는 명확하게 되고 수량화된다. Na < Al인 경우, 모든 나트륨은, 상기 유리에 또한 존재하고, 상기 유리에서 나트륨의 불충분한 양에 기인하여 전하 보상자 (charge compensators)로서 작용하는, $[\text{AlO}_4]$, 및 $[\text{AlO}_5]$ 그룹을 전하 보상하는데 사용된다. Na > Al인 경우, 나트륨은 먼저 $[\text{AlO}_4]$ 을 전하 보상하고, 모든 Al은 따라서 4-배위되며, 다른 조성적 변화에 의해 영향을 받지 않는다. 과잉의 나트륨은 $[\text{BO}_3]$ 을 $[\text{BO}_4]$ 로 전환하는데 사용되거나, 또는 이들 메커니즘 간에 경쟁으로, Si 또는 B에 대해 비-가교 산소 (NBOs)를 생성한다.

[0030] 이온 교환 실험은 본 명세서에 기재된 유리에서 압축 응력 (CS) 및 Na^+ 및 K^+ 사이의 효과적인 상호확산 계수 (interdiffusion coefficient) $\bar{D}_{\text{Na-K}}$ 를 얻기 위해 실행된다. 이온 교환은 8시간 동안 410°C에서 공업용 KNO_3 의 용융염 욕에 연마된 25 mm × 25 mm × 1 mm 유리 샘플을 침지시켜 수행된다. 이온 교환 후, 칼륨 이온의 침투 깊이는 FSM-6000 표면 응력 미터 (surface stress meter) (FSM)를 사용하여 측정된다. K^+ -대- Na^+ 이온 교환은 내부보다 더 높은 굴절률을 유리 표면에 제공한다; 즉, 상기 표면은 도파관 (waveguide)으로 작용한다. 이것은, 칼륨의 확산 깊이에 상응하는, 굴절률 프로파일의 포화 깊이를 측정하기 위해 상기 FSM 기기에서 활용된다. 총 8개의 FSM 측정은 (면당 네 개의 90° 회전을 사용하여) 각 샘플에서 수행된다.

[0031] 이들 이온 교환 실험의 결과는 $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 또는 $[\text{SiO}_2]/\Sigma[\text{Oxi}]$ 증가에 따라 알칼리 확산에서 감소를 나타내고, 여기서 철-함유 및 철-부재 유리 모두에 대하여 $\Sigma[\text{Oxi}] = [\text{SiO}_2] + [\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{B}_2\text{O}_3] + [\text{Fe}_2\text{O}_3] + [\text{As}_2\text{O}_3]$ 비이다. 도 4는 본 명세서에 기재된 유리의 보로알루미노실리케이트 시리즈의 조성물의 함수에 따른 확산 계수 $\bar{D}_{\text{Na-K}}$ 의 그래프이다. 도 4에서 그래프화된 데이터는 나트륨 및 붕소의 역할이 $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 비 변화에 따라 변화하는 것을 나타낸다. 이러한 추세는 두 개의 인자에 속하는 것으로 생각할 수 있을 것이다. 첫째, 나트륨 확산에 영향을 주는 나트륨의 구조적 역할은 $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 비에 의존한다. 높은 Al_2O_3 함량에 대하여, Na^+ 는 4-배 알루미늄 종들의 전하 보상을 위해 사용된다. 이러한 경우에 있어서, Na^+ 의 확산은, 도 5에서 나타낸 바와 같이, 상대적으로 빠르고, 도 5는 410°C에서 이온 교환 실험에 의해 결정된 바와 같은, 등은 확산 (K^+ -대- Na^+ 효과적인 상호확산 계수 ($\bar{D}_{\text{Na-K}}$)), 및 ^{57}Fe 뫼스바우어 분광법 (Mossbauer spectroscopy)에 의해 결정된 바

와 같은, 철 산화 환원 반응 상태 (redox state)의 조성적 의존성의 그래프이다. 이러한 빠른 Na의 확산 속도는 Na^+ 가 상기 유리 네트워크의 단단한 부분이 아니기 때문일 수 있다. 낮은 Al_2O_3 조성물 체제에 있어서, 몇몇의 상기 나트륨 이온은 Si-O 또는 B-O과 결합된 NBOs를 생성하고, 이들 나트륨 이온은 덜 이동한다. 둘째, 붕소 종형성 (speciation) 및 화학적 조성물에서 차이는 상기 유리 네트워크의 원자 팩킹 (atomic packing)에서 차이를 유도한다. 상기 네트워크는 $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 비를 증가시켜 좀더 치밀하게 팩킹되고, 이것은 상기 알칼리 확산율을 낮추는 데 기여한다. 도 5는 또한 상기 알칼리 확산이 철-함유 유리보다 철-부재 유리에서 더 크다는 것을 나타낸다. 더군다나, 철-부재 및 철-함유 유리 사이의 알칼리 확산율에서 차이는 $[\text{SiO}_2]/[\text{Al}_2\text{O}_3]$ 비를 증가시켜 감소되는 반면, 동시에 상기 $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}]_{\text{총}}$ 비는 증가한다 (도 5에서 제2 y-축을 참조). 따라서, Fe^{2+} 는 Fe^{3+} 보다 알칼리 확산율에 대해 큰 장애이다. 다시 말해서, 철이 Fe^{3+} 로 존재하는 경우, 알칼리 확산율에서 감소가 없거나 거의 없다. 알칼리 확산율에 대한 철의 영향은 두 개 인자에 속할 수 있는 것으로 생각할 수 있다. 첫째, AlO_4^- 및 BO_4^- 유닛의 전하 보상을 위한 양이온 사이에 경쟁이 있다. 비록 알칼리 이온이 Fe^{2+} 보다 좀더 효과적인 전하 보상일지라도, Fe^{2+} 는 알루미늄실리케이트 유리에서 AlO_4^- 유닛을 전하 보상할 수 있는 것으로 나타난다. 따라서, 몇몇 Fe^{2+} 이온은, 사면체 실리콘 또는 삼면체 붕소에 대해 NBO를 생성하기 위해 약간의 나트륨의 이온을 유발할 수 있는, AlO_4^- (및 가능한 또한 BO_4^-)를 전하 보상하기 위해 Na^+ 이온과 경쟁할 수 있는 것이 가능하다. 전술된 바에 따르면, 이것은 상기 알칼리 확산율을 낮출 것이다. 둘째, 상대적으로 느리게 이동하는 이가 양이온의 존재는 빠르게 이동하는 일가 알칼리 양이온의 이동성을 낮춘다. Fe^{2+} 이온은 상기 유리 네트워크에서 네트워크-개질제로 역할을 하고, 따라서, (알칼리 확산에 대한 알칼리 토 이온의 영향과 유사하게) 빠르게 이동하는 Na^+ 이온의 확산 경로를 차단할 수 있다. 다른 한편으로, Fe^{3+} 이온은 상기 네트워크에서 좀더 네트워크-형성 역할을 하고, 이들은 따라서 Na^+ 이온이 확산을 위해 사용될 수 있는 부위를 차지하지 않는다.

[0032] 도 6은 조성물 (즉, $[\text{Al}_2\text{O}_3] - [\text{Na}_2\text{O}]$)의 함수에 따른 Fe-부재 및 Fe-함유 보로알루미늄실리케이트 유리 모두의 압축 응력 (CS)의 그래프이다. CS는, 8시간 동안 410°C에서 공융용 KNO_3 염 욕의 용융염 욕에서 화학적으로 강화된, 어닐링된 샘플에 대해 FSM에 의해 측정된다. 도 6에 나타난 바와 같이, 이온 교환에 의해 생성된 압축 응력은 보로알루미늄실리케이트 유리에서 Al_2O_3 농도의 증가에 따라 단순 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 발견은 다른 이가 양이온을 갖는 나트륨 알루미늄실리케이트 유리에 대해 상기 보고된 것과 일치한다. 상기 철-함유 유리는 또한 철-부재 유리에 상응하는, 특히 과알칼리 체제에서보다 더 높은 CS를 갖는다.

[0033] 부가적으로, 각 조성물에 대한 나노-압입 기술 (nano-indentation technique)을 사용하는 8 개의 경도 측정은 또한 본 명세서에 기재된 몇몇 유리에 대해 수행된다. 표 6에서 보고된 경도 값은 598 nm 내지 998 nm 범위의 압입 깊이로부터 계산된다. 도 7은, 표 6에 열거된, 샘플 A117.5에 대해 수행된 실험의 하중 및 침투 깊이 조건의 그래프이다. 철-함유 및 철-부재 보로알루미늄실리케이트 유리에 대한 98 mN 하중력에서 나노-경도 (H_{nano})의 조성물적 의존성은 도 8에서 그래프로 나타낸다. 도 8에서 회색 및 검정 도식은, 공융용 KNO_3 용융염 욕에서 8시간 동안 410°C에서 이온 교환된, 각각 이온 교환 전 및 후의 유리를 나타낸다. 상기 나노-압입 경도 기술은, 8시간 동안 410°C에서 KNO_3 염 욕에서 화학적으로 강화된 전 또는 후에서, 철-부재 및 철-함유 유리에 대한 경도에서 큰 차이를 나타내지 않는다. 몇몇 구현 예에 있어서, 본 명세서에 기재된 유리는 이온 교환 후 적어도 약 7 GPa의 나노경도를 갖는다. 그럼에도 불구하고, 상기 이온 교환된 과알루미늄질 (peraluminous) ($\text{Al} > \text{Na}$) 유리 말단 부재는 화학적으로 강화된 표면 없는 유리와 비교하여 약 1.5 GPa의 나노-경도에서 조직적 증가 (systematic increase)를 나타낸다. 상기 과알칼리 (peralkaline) ($\text{Al} < \text{Na}$) 이온 교환된 말단 부재는 또한 화학적으로 강화된 표면을 가지지 않는 유리하고 비교된 경우, 나노-경도에서 증가를 보이지만, 상기 차이는 오직 약 0.5 GPa이다. 이것은 이들 과알칼리 조성물에서 생성된 더 낮은 압축 응력에 기인할 수 있다 (도 6).

[0034] 통상적인 구현 예는 예시의 목적을 위해 서술된 것인 반면, 전술된 상세한 설명은 본 개시 또는 첨부된 청구항의 범주에 제한을 의도하지는 않는다. 따라서, 다양한 변형, 적용, 및 대안은 본 개시 또는 첨부된 청구항의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 기술분야의 당업자에 의해 발생할 수 있다.

표 1

[0035] MgO를 함유하는 이온-교환가능한 유리 조성물의 예. 압축 응력 (CS) 및 층의 깊이 (DOL)는 공업용 KNO₃에서 16시간 동안 410℃에서 어닐링된 샘플의 처리의 결과로서 얻어진다.

조성 (mol%)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	75.83	73.70	70.88	68.07	65.33	62.77	59.92	56.62	54.64	52.02
Al ₂ O ₃	0.07	2.71	5.32	7.99	10.72	13.31	15.98	18.63	21.33	23.97
Na ₂ O	15.63	15.73	15.68	15.71	15.74	15.78	15.77	15.55	15.78	15.82
K ₂ O										
MgO	8.11	7.62	7.88	7.98	7.95	7.90	8.08	8.94	7.99	7.93
ZnO										
CaO	0.19	0.07	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09
SrO										
BaO										
SnO ₂	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16
특성	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
어닐링 점 (℃):	507	541	578	617	652	683	698	712	723	732
변형점 (℃):	462	495	530	568	601	632	648	662	674	685
밀도 (g/cm ³):	2.415	2.424	2.437	2.448	2.461	2.47	2.49	2.501	2.513	2.527
CTE (x 10 ⁻⁷ /℃):	87.4	86.2	86.1	85.8	84.1	82.80	80.50	76.2	74.5	70.3
연화점 (℃):	708.7	748.7	791.8	836.1	875.1	909.40	924.90	936.8	939.7	938.6
24-h 액상 (℃):	985	실투 없음	실투 없음	실투 없음	1180	>1250	1250	>1385	>1385	>1385
주된 실투 상:	인규석				포스테라이트	포스테라이트	포스테라이트	포스테라이트	모름	모름
액상 점도 (Poise):	30364				21433		11390	<1517	<1010	<813
프와송비:	0.212	0.215	0.204	0.219	0.206	0.22	0.22	0.215	0.225	0.22
전단 탄성률 (GPa):	27.59	28.06	28.70	29.22	30.00	30.54	31.16	31.92	32.66	33.38
영률 (GPa):	66.89	68.20	69.09	71.24	72.36	74.44	76.16	77.59	80.03	81.46
굴절률:	1.4971	1.4992	1.5011	1.5034	1.5061	1.5090	1.5123	1.5160	1.5196	1.5234
SOC (nm/cm/MPa):	28.49	28.66	28.54	28.67	28.75	28.60	28.36	27.96	27.5	27.14
CS (MPa):	128	441	663	876	1062	1154	1192	1166	1124	1056
DOL (μm):	44.19	48.63	47.90	46.45	46.33	43.88	39.59	32.26	24.96	19.21

표 2

[0036] ZnO를 함유하는 이온-교환가능한 유리 조성물의 예. 압축 응력 (CS) 및 층의 깊이 (DOL)는 공업용 KNO₃에서 16시간 동안 410℃에서 어닐링된 샘플의 처리의 결과로서 얻어진다.

조성 (mol%)	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
SiO ₂	76.35	73.53	71.04	68.24	65.50	62.91	60.03	57.34	54.70	52.01
Al ₂ O ₃	0.02	2.72	5.34	8.03	10.74	13.38	16.02	18.80	21.36	24.05
Na ₂ O	15.42	15.61	15.61	15.64	15.57	15.74	15.62	15.79	15.66	15.74
K ₂ O										
MgO										
ZnO	8.06	7.98	7.86	7.93	8.03	7.82	8.17	7.92	8.12	8.04
CaO										
SrO										

BaO										
SnO ₂	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
특성	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
어닐링점 (℃):	513	544	577	609	639	658	673	684	696	708
변형점(℃):	467	497	528	562	589	609	625	635	647	660
밀도(g/cm ³):	2.541	2.558	2.566	2.570	2.581	2.585	2.600	2.611	2.623	2.636
CTE (x 10 ⁻⁷ /℃):	86.4	85.6	85.7	84.8	83.4	81.8	78.3	75.8	71.7	68.9
연화점(℃):	706	742	779	819	857	885	902	909	910	915
24-h 액상 (℃):	1040	no devit	870	935	no devit	1070	1370	>1390	>1390	>1390
주된 실태 상:	인규석		조장석	조장석		모름	스핀넬	모름	모름	모름
액상 점도 (Poise):	8634		1912534	872342		199960	1849	<1231	<909	<10
프와송비:	0.218	0.214	0.216	0.217	0.223	0.22	0.23	0.228	0.226	0.24100
전단 탄성률 (GPa):	27.02	27.78	28.65	29.04	29.50	30.21	30.77	31.53	32.31	32.96
영률 (GPa):	65.81	67.48	69.00	70.69	72.13	73.79	75.50	77.41	79.22	81.82
굴절률:	1.5080	1.5102	1.5123	1.5141	1.5161	1.5345	1.5215	1.5247	1.5286	1.5325
SOC (nm/cm/MPa):	33.08	32.94	32.99	32.74	32.22	31.65	31.01	30.36	29.67	29.10
CS (MPa):		467	659	872	1070	1134	1186	1165	1123	1023
DOL (μm):		50.01	49.50	47.01	45.57	44.24	39.31	32.32	25.63	19.65

표 3

[0037]

CaO를 함유하는 이온-교환가능한 유리 조성물의 예. 압축 응력 (CS) 및 층의 깊이 (DOL)는 공업용 KNO₃에서 16시간 동안 410℃에서 어닐링된 샘플의 처리의 결과로서 얻어진다.

조성(mol%)	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
SiO ₂	75.88	73.19	70.73	68.08	65.20	62.58	59.83	57.18	54.26	51.82
Al ₂ O ₃	0.03	2.71	5.30	8.02	10.72	13.29	16.01	18.71	21.34	23.97
Na ₂ O	15.72	15.76	15.78	15.72	15.77	15.80	15.79	15.68	15.70	15.81
K ₂ O										
MgO	0.10	0.10	0.11	0.09	0.12	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13
ZnO										
CaO	8.11	8.10	7.91	7.92	8.03	8.05	8.08	8.15	8.40	8.11
SrO										
BaO										
SnO ₂	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.15	0.16	0.16
특성	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
어닐링점 (℃):	525	548	567	591	619	647	678	710	738	756
변형점(℃):	483	505	524	547	574	601	630	661	690	709
밀도(g/cm ³):	2.474	2.485	2.491	2.499	2.509	2.52	2.52	2.528	2.537	2.547
CTE (x 10 ⁻⁷ /℃):	92.5	90.9	89.4	88.2	87.7	87.00	85.40	82.8	80.2	77.3
연화점(℃):	700.2	725.1	749.9	779.5	811	845.00	882.10	921.5		
24-h 액상 (℃):	990	900	990	1070	1250	1250	1155	1245	1300	1295
주된 실태 상:	인규석	트데비 트라이	트데비 트라이	트데비 트라이	회장석	회장석	하석	하석	모름	모름

액상 점도 (Poise):	10657				2165	3704	29476	10457	4955	4573
프와송비:	0.212	0.212	0.223	0.221	0.223	0.23	0.22	0.237	0.238	0.221
전단 탄성률 (GPa):	28.78	29.28	29.70	30.10	30.53	30.91	31.25	31.62	32.16	32.82
영률(GPa):	69.75	71.00	72.62	73.48	74.66	75.70	76.47	78.24	79.64	80.17
굴절률:	1.5119	1.5138	1.5150	1.5166	1.5183	1.5198	1.5218	1.5235	1.5259	1.5292
SOC (nm/cm/MPa):	27.33	27.41	27.5	27.49	27.36	27.39	27.45	27.35	27.11	26.71
CS(MPa):		381	601	738	911	1037	1123	1152	1139	1068
DOL(μm):		25.18	24.85	25.90	26.98	28.10	27.81	25.83	22.11	18.07

표 4

[0038]

MgO 및 CaO를 함유하는 이온-교환가능한 유리 조성물의 예. 압축 응력 (CS) 및 층의 깊이 (DOL)는 공업용 KNO₃에서 16시간 동안 410℃에서 어닐링된 샘플의 처리의 결과로서 얻어진다.

조성(mol %)	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
SiO ₂	59.85	59.81	59.73	59.91	60.11	59.93	60.08	60.00	61.92	63.96
Al ₂ O ₃	15.97	16.02	16.00	15.99	15.96	15.98	15.99	15.99	15.18	14.39
Na ₂ O	15.85	15.70	15.75	15.79	15.82	15.83	14.67	13.86	15.00	14.21
K ₂ O							1.07	1.87		
MgO	1.65	3.41	5.14	5.76	6.39	7.33	5.65	5.74	5.46	5.14
ZnO										
CaO	6.52	4.90	3.23	2.40	1.57	0.78	2.38	2.39	2.28	2.14
SrO										
BaO										
SnO ₂	0.16	0.16	0.15	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16	0.15
특성	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
어닐링점 (℃):	677	681	683	686	692	695	684	685	689	693
변형점(℃):	629	632	633	637	642	645	635	635	639	641
밀도(g/cm ³):	2.516	2.507	2.5	2.496	2.492	2.49	2.50	2.495	2.485	2.472
CTE (x10 ⁻⁷ /℃):	84.5	82.9	82.4	81.8	81.7	81.60	84.10	85.2	78.9	76.5
연화점(℃):	889	901	910	914	919	922	917	920	923	934
24-h 액상 (℃):	1150	1160	1150	1160	1190	1240	1160	1185	1165	1160
주된 실패 상:	하석	하석	하석	포스테 라이트	포스테 라이트	포스테 라이트	포스테 라이트	포스테 라이트	포스테 라이트	포스테 라이트
액상 점도 (Poise):	37523	49496	58629	53212		13399	58464	38735	63867	98439
프와송비:	0.229	0.225	0.222	0.229	0.226	0.225	0.227	0.227	0.22	0.216
전단 탄성률 (GPa):	31.2	31.3	31.4	31.3	31.3	31.3	31.5	31.5	31.1	31.0
영률(GPa):	76.8	76.6	76.6	77.0	76.7	76.7	77.2	77.3	76.0	75.3
굴절률:	1.5198	1.5177	1.5159	1.5151	1.5138	1.5132	1.5149	1.5149	1.5128	1.5102
SOC (nm/cm/MPa):	27.61	27.79	27.94	28.04	28.14	28.16	27.93	27.94	28.38	28.68
CS (MPa):	1168	1196	1210	1212	1202	1197	1140	1088	1172	1136
DOL (μm):	29.31	31.62	33.19	34.60	37.27	38.52	41.24	45.69	36.11	38.15

표 5

[0039]

SrO 또는 BaO를 함유하는 이온-교환가능한 유리 조성물의 예. 압축 응력 (CS) 및 층의 깊이 (DOL)는 공업용

KNO₃에서 16시간 동안 410℃에서 어닐링된 샘플의 처리의 결과로서 얻어진다.

조성 (mol %)	41	42	43	44	45	46	47	48
SiO ₂	76.26	67.91	60.22	52.01	75.99	67.70	60.27	51.86
Al ₂ O ₃	0.03	7.96	15.94	23.96	0.03	8.07	15.98	24.05
Na ₂ O	15.58	15.90	15.72	15.87	15.62	15.89	15.60	15.88
K ₂ O								
MgO								
ZnO								
CaO								
SrO	7.99	8.09	7.98	8.02				
BaO					8.21	8.17	7.99	8.05
SnO ₂	0.14	0.14	0.14	0.15	0.16	0.17	0.16	0.16
특성	41	42	43	44	45	46	47	48
어닐링점 (℃):	501	565	659	773	470	539	633	774
변형점 (℃):	460	520	610	721	431	496	585	725
밀도 (g/cm ³):	2.605	2.635	2.646	2.66	2.732	2.75	2.75	2.764
CTE (x10 ⁻⁷ /℃):	96.8	91.2	90	81	100.7	93.90	87.60	86.3
연화점 (℃):	676	751	867		648	722	849	
24-h 액상 (℃):	990	1000	1165	>1390	980	860	1240	1360
주된 실투 상:	인규석	모름	모름	모름	인규석	조장석	모름	모름
액상 점도 (Poise):	7898	33812	19965	<1645	5587	517914	10	3545
프와송비:	0.225	0.23	0.229	0.232	0.228	0.23		0.23
전단 탄성률 (GPa):	27.65	29.59	31.10	32.28	26.53	28.66		31.67
영률 (GPa):	67.77	72.77	76.46	79.57	65.16	70.66		77.92
굴절률:	1.5150	1.5212	1.5251	1.5310	1.5242	1.5296	1.5326	1.5370
SOC (nm/cm/MPa):	26.82	26.62	26.73	25.92	25.43	25.44	25.74	26.35
CS (MPa):		695	1137	1093		571	1053	1040
DOL (μm):		21.46	20.43	18.41		17.40	15.71	18.18

표 6

[0040]

비 [SiO₂]/[Al₂O₃]가 변경된 보로알루미노실리케이트 유리의 분석 조성 및 선택된 특성. 철 산화환원 반응비는

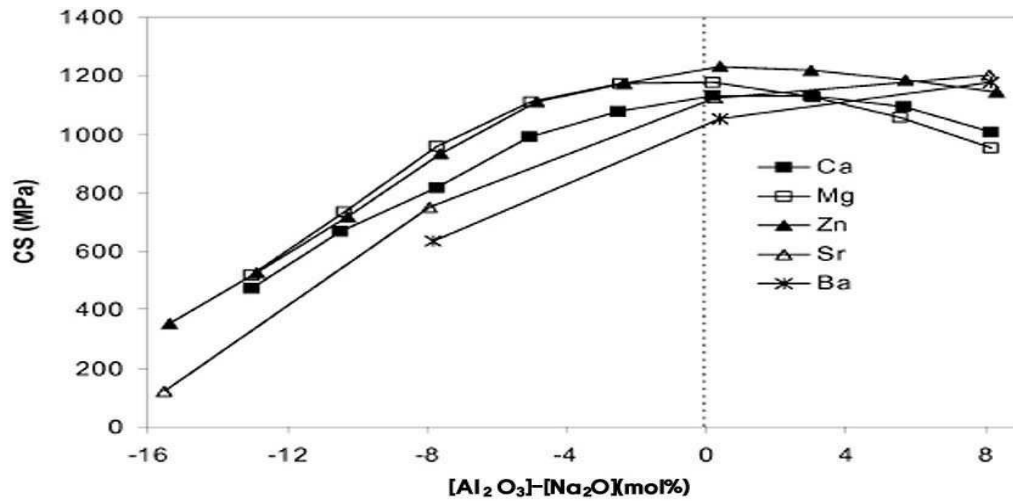
철-함유 유리 상에 ⁵⁷Fe 포스바우어 분광법에 의해 결정된다.

유리 ID	화학 조성(mol%)						CS (MPa)	N4 (at%)	log 확산 (cm ² /s)	[Fe ³⁺]/[Fe _{tot}] (at%)	경도 H _{nano} (Gpa)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	As ₂ O ₃					
A10*	79.4	0.3	14.6	4.9	0.9	0	390	n/a	-10.63	n/a	7.25
A11*	78.9	0.7	14.5	4.9	0.9	0	421.7	n/a	-10.67	n/a	7.21
A12.5*	77.4	2.2	14.6	4.9	0.9	0	451	n/a	-10.74	94	7.74
A15*	74.7	4.7	14.6	5	1	0	558.6	n/a	-10.72	92	7.91
A17.5*	71.8	7.6	14.7	4.9	1	0	688.3	n/a	-10.59	90	7.85
A110*	68.9	10.3	14.8	5	1	0	789	n/a	-10.46	81	7.85
A112.5*	67.1	12.6	14.3	5	1	0	906.8	n/a	-10.26	78	7.78
A115*	64.1	15.6	14.3	5	1	0	995	n/a	-10.16	76	7.46
A117.5*	62.3	17.9	13.7	5.1	0.9	0	1073.3	n/a	-10.35	n/a	7.30
A120*	61.1	19.4	13.6	5	0.9	0	1041.4	n/a	-10.54	n/a	7.27
A10	80.1	0.2	14.8	4.8	0	0.2	364.8	95	-10.46	n/a	7.08
A11	79.4	1.2	14.5	4.9	0	0.1	400.4	92	-10.55	n/a	7.19
A12.5	78.8	2	14.4	4.7	0	0.1	370.6	90	-10.57	n/a	7.45
A15	78.1	4	13.6	4.2	0	0.1	445.8	87	-10.65	n/a	7.57
A17.5	76.9	5.7	13	4.3	0	0.1	557	77	-10.64	n/a	8.03

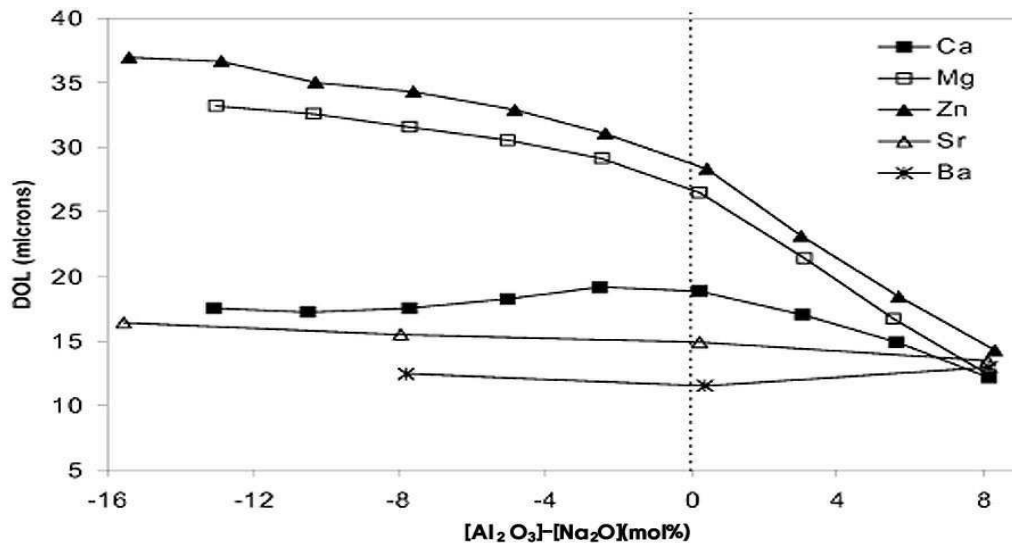
Al10	75.9	7.5	12.3	4.3	0	0.1	602.1	68	-10.52	n/a	7.92
Al12.5	72	10.4	13.1	4.4	0	0.1	760.5	39	-10.31	n/a	7.92
Al15	69.2	12.7	13.5	4.6	0	0.1	869	17	-10.12	n/a	7.79
Al17.5	63	17.2	14.7	5	0	0.1	1058.9	0	-10.17	n/a	7.27
Al20	60.5	19.6	14.7	5	0	0.1	1018	0	-10.42	n/a	7.35

도면

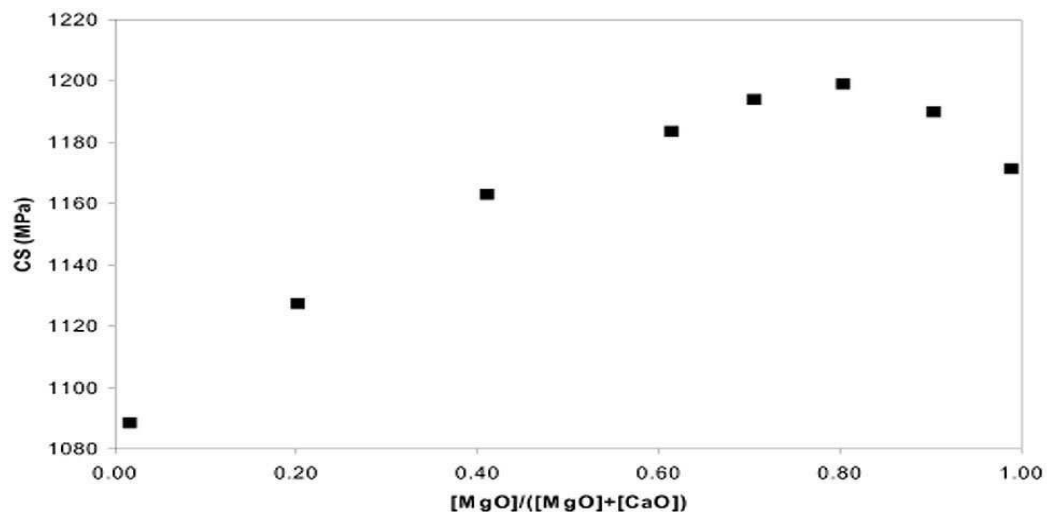
도면1



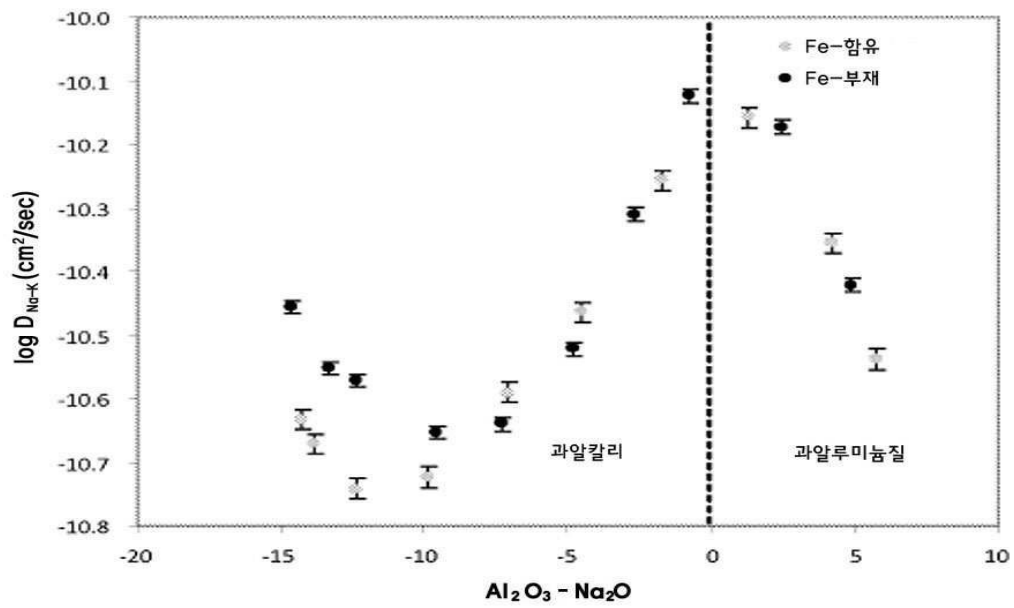
도면2



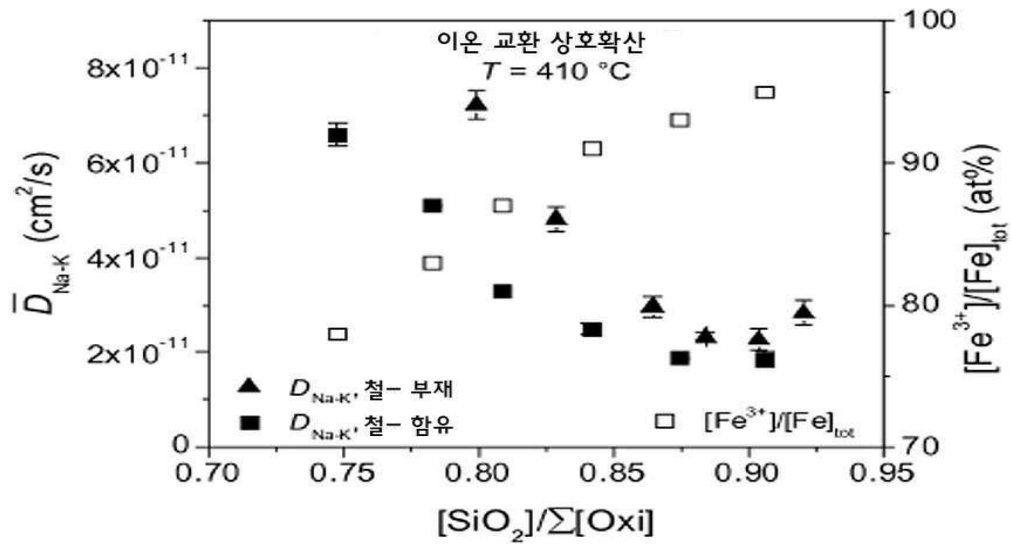
도면3



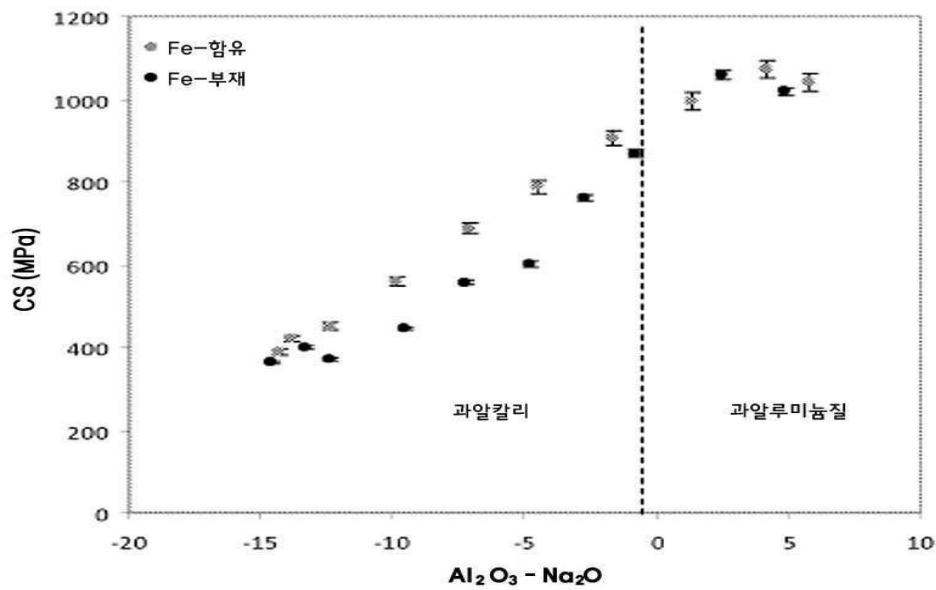
도면4



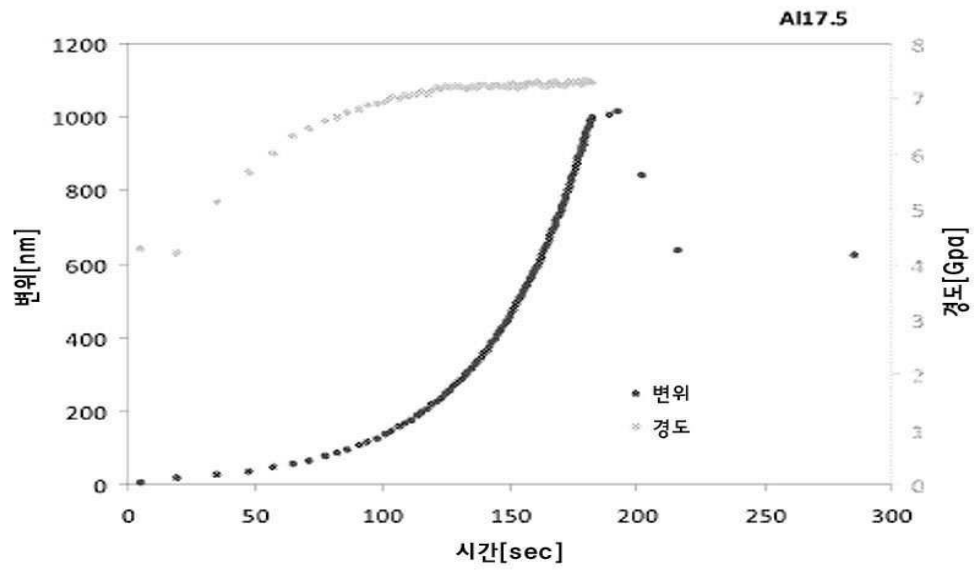
도면5



도면6



도면7



도면8

