

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0008445

(43) 공개일자 2021년01월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 10/00 (2006.01) *C03B 32/02* (2006.01)
C03C 21/00 (2006.01) *C03C 3/093* (2006.01)
C03C 3/097 (2006.01) *C03C 4/00* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03C 10/0027 (2013.01)
C03B 32/02 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7001316(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2015년10월08일
 심사청구일자 2021년01월14일
- (62) 원출원 특허 10-2020-7031932
 원출원일자(국제) 2015년10월08일
 심사청구일자 2020년11월04일
- (85) 번역문제출일자 2021년01월14일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/054615
- (87) 국제공개번호 WO 2016/057748
 국제공개일자 2016년04월14일
- (30) 우선권주장
 62/061,385 2014년10월08일 미국(US)
 62/205,120 2015년08월14일 미국(US)
- (71) 출원인
 코닝 인코포레이티드
 미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
 플라자
- (72) 발명자
 빌, 조지 할시
 미국, 뉴욕 14814, 빅 플래츠, 우드랜드 드라이브
 16
 푸, 귀앙
 미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 타라 플레이
 스 7
 스미스, 찰린 마리
 미국, 뉴욕 14830, 코닝, 와타우가 애비뉴 222
- (74) 대리인
 청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 26 항

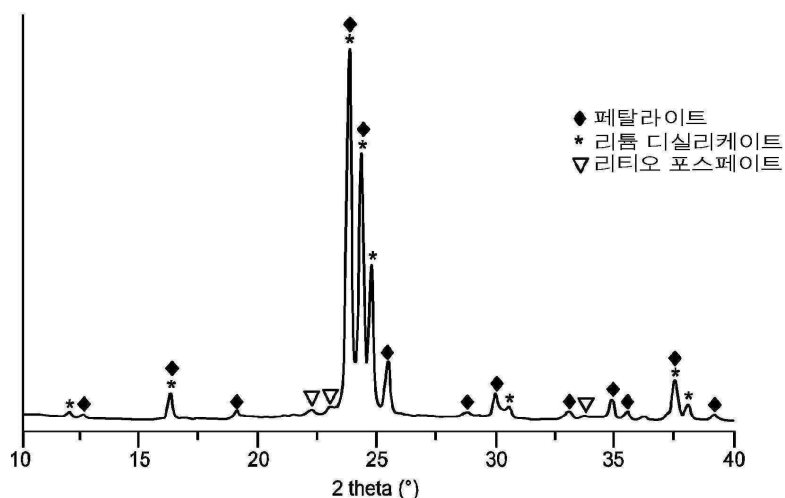
(54) 발명의 명칭 페탈라이트 및 리튬 실리케이트 구조를 갖는 고강도 유리-세라믹

(57) 요약

유리 및 유리 세라믹 조성물을 제조하는 방법과 함께 리튬 실리케이트 및 페탈라이트 결정질 상의 조합을 갖는 유리 및 유리 세라믹 조성물은 개시된다. 상기 조성물은 통상적인 롤링 및 플로우트 공정과 호환가능하고, 투명하거나 반투명하며, 높은 기계적 강도 및 내파단성을 갖는다. 더욱이, 상기 조성물은 심지어 다수의 적용에서 대형 기관으로 유용한 고강도의 유리 세라믹으로 화학적으로 템퍼링될 수 있다.

대표도 - 도12

조성물18에서 형성된 결정질 상의 X-선 회전 스펙트럼



(52) CPC특허분류

C03C 21/002 (2013.01)

C03C 3/093 (2013.01)

C03C 3/097 (2013.01)

C03C 4/0092 (2013.01)

Y02P 40/57 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

전구체 유리 조성물로서:

55 wt.% 내지 80 wt.% SiO_2 ;

2 wt.% 내지 20 wt.% Al_2O_3 ;

5 wt.% 내지 20 wt.% Li_2O ;

0 wt.% 초과 내지 3 wt.% Na_2O ;

0 wt.% 초과 4 wt.% 이하의 양의 P_2O_5 ; 및

0.2 wt.% 내지 15 wt.% ZrO_2 를 포함하는 전구체 유리 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 전구체 유리 조성물은 70 wt.% 내지 80 wt.%의 SiO_2 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전구체 유리 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 전구체 유리 조성물은 70 wt.% 내지 75 wt.%의 SiO_2 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전구체 유리 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 전구체 유리 조성물은 2 wt.% 내지 9 wt.%의 Al_2O_3 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전구체 유리 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체 유리 조성물은 1.5 wt.% 내지 4 wt.%의 P_2O_5 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전구체 유리 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체 유리 조성물은 0.5 wt.% 내지 8 wt.%의 ZrO_2 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전구체 유리 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,

ZrO_2 (wt.%) + P_2O_5 (wt.%)는 3 초과인 것을 특징으로 하는 전구체 유리 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체 유리 조성물은 10 wt.% 내지 20 wt.%의 Li_2O 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전구체 유리 조성물.

청구항 9

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체 유리 조성물은 0 wt.% 초과 SnO_2 를 포함하는 것을 특징으로 하는 전구체 유리 조성물.

청구항 10

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체 유리 조성물은 0.8 mm 내지 10 mm의 두께를 포함하는 것을 특징으로 하는 전구체 유리 조성물.

청구항 11

청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체 유리 조성물은 6 mm 이하의 두께를 포함하는 것을 특징으로 하는 전구체 유리 조성물.

청구항 12

유리-세라믹 제품으로서:

55 wt.% 내지 80 wt.% SiO_2 ;

2 wt.% 내지 20 wt.% Al_2O_3 ;

5 wt.% 내지 20 wt.% Li_2O ;

0 wt.% 초과 내지 3 wt.% Na_2O ;

0 wt.% 초과 4 wt.% 이하의 양의 P_2O_5 ; 및

0.2 wt.% 내지 15 wt.% ZrO_2 를 포함하며, 여기서:

ZrO_2 (wt.%) + P_2O_5 (wt.%)는 3 초과이고; 및

상기 유리-세라믹 제품은 결정립(grain)을 포함하며 상기 결정립은 100 nm 미만의 최대 치수를 갖는 유리-세라믹 제품.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 유리-세라믹 제품은

페달라이트 결정상; 및

일 이상의 리튬 실리케이트 결정상을 포함하는 상 군집(phase assemblage)을 포함하는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 제품.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 상 군집은 20 wt.% 내지 70 wt.%의 페달라이트 결정상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 제품.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 상 군집은 20 wt.% 내지 60 wt.%의 리튬 실리케이트 결정상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹

제품.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 리튬 실리케이트 결정상은 리튬 디실리케이트상 및 리튬 메타실리케이트 상을 포함하는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 제품.

청구항 17

청구항 12 내지 16 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-세라믹 제품은 100 MPa 내지 500 MPa의 표면 압축 응력을 포함하는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 제품.

청구항 18

청구항 12 내지 16 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-세라믹 제품은 적어도 10 MPa의 중심 장력을 포함하는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 제품.

청구항 19

청구항 12 내지 16 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-세라믹 제품은 30 μm 이상의 압축 층의 깊이를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 제품.

청구항 20

청구항 12 내지 16 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-세라믹 제품은 70 wt.% 내지 75 wt.%의 SiO_2 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 제품.

청구항 21

청구항 12 내지 16 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-세라믹 제품은 2 wt.% 내지 9 wt.%의 Al_2O_3 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 제품.

청구항 22

청구항 12 내지 16 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-세라믹 제품은 1.5 wt.% 내지 4 wt.%의 P_2O_5 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 제품.

청구항 23

청구항 12 내지 16 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-세라믹 제품은 0.5 wt.% 내지 8 wt.%의 ZrO_2 를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 제품.

청구항 24

청구항 12 내지 16 중 어느 한 항에 있어서,

ZrO_2 (wt.%) + P_2O_5 (wt.%)는 4 초과인 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 제품.

청구항 25

청구항 12 내지 16 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-세라믹 제품은 0.8 mm 내지 10 mm의 두께를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 제품.

청구항 26

청구항 12 내지 16 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-세라믹 제품은 6 mm 이하의 두께를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 제품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] *본 출원은 2014년 10월 8일자로 출원된 미국 가 특허출원 제62/061,385호 및 2015년 8월 14일 출원된 제 62/205,120호의 우선권을 주장하며, 각각의 내용은 그 전체가 참조로 여기에 혼입된다.

[0002] 구체 예는 유리 및 유리 세라믹 조성물에 관한 것으로, 특히, 페탈라이트 (petalite) 및 리튬 실리케이트 상 (lithium silicate phases)의 조합을 갖는 고강도 유리 세라믹 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 시스템에서 리튬 디실리케이트 유리-세라믹은 치과용 크라운, 교량 및 오버레이 (overlays)로 개발되고 판매되어 왔다. 이들의 인터로킹 평판 결정 (interlocking tabular crystals)의 미세구조 (microstructures)는 높은 기계적 강도 및 파괴 인성 (fracture toughness) 및 우수한 화학적 내구성을 제공한다. 이 분야에서 조성물은 코닝사 (Corning)에서 발명되었으며, Beall 등에 의해 US 5,219,799 ("799 특허")로 특허되었다.

[0004] 부가적으로, 공지된 유리-계 물질은 종종 내재적인 취성 또는 균열 전파에 대한 낮은 저항성을 나타낸다. 예를 들어, 본질적으로 낮은 파괴 인성 (예를 들어, 산화물 유리 및 유리 세라믹에 대해 $0.5\text{-}1.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)은 작은 결함 (defects) 및 흠 (flaws)의 존재에 대해 민감한 산화물 유리를 만든다. 비교 포인트로서, 상업적으로 이용 가능한 단-결정 기관은 약 2.4 내지 약 $4.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 범위에서 파괴 인성 값을 나타낸다. 예를 들어, 이온 교환 공정에 의한 화학적 강화는, 유리 또는 유리 세라믹에 압축 응력 층을 표면으로부터 깊이 (예를 들어, $50\text{-}100\mu\text{m}$)로 부과함으로써 유리 또는 유리 세라믹의 표면에서 균열 침투에 대한 약간의 저항성을 제공할 수 있다; 그러나, 균열 침투 저항성은 제한될 수 있으며, 일단 균열이 압축 응력 층을 통해 유리 또는 유리 세라믹의 벌크로 전파되면 더이상 효과적이지 않다. 강화가 균열 침투에 대해 약간의 저항성을 제공하지만, 물질 (kIc)의 고유 특성은 이온 교환에 의해 영향받지 않는다. 유리-계 물질의 기계적 특성, 특히 내손상성 및 파괴 인성에 대한 개선은 현재 진행 중이다. 따라서, 개선된 내손상성 및 파괴 인성을 갖는 물질을 제공할 필요가 있다.

[0005] β -스포듀멘 (β -spodumene) 계열에서 이온 교환 가능한 리튬-함유 알루미늄실리케이트 유리-세라믹 제품은, 내손상성 및 파괴 인성을 제공하는 것으로 알려져 있다. 그러나, β -스포듀멘계 유리-세라믹은 일반적으로 불투명하며, 이는 투명 또는 반투명을 필요로 하는 디스플레이-관련 또는 다른 적용으로부터 이들을 제약한다. 따라서, 빠른 이온-교환 능력 및 높은 파괴 인성을 갖는 투명 또는 반투명 유리-세라믹 물질에 대한 필요성이 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 제1 관점은 페탈라이트 결정질 상 (crystalline phase) 및 리튬 실리케이트 결정질 상을 갖는 유리-세라믹 제품을 포함하며, 여기서 페탈라이트 결정질 상 및 리튬 실리케이트 결정질 상은 유리-세라믹 제품에 존재하는 다른 결정질 상보다 더 높은 중량 퍼센트를 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 페탈라이트 결정질 상은 유리-세라믹 제품의 20 내지 70 wt%를 포함하고, 리튬 실리케이트 결정질 상은 유리-세라믹 제품의 20 내지 60 wt%를 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 페탈라이트 결정질 상은 유리-세라믹 제품의 45 내지 70 wt%를 포함하고, 리튬 실리케이트 결정질 상은 유리 세라믹 제품의 20 내지 50 wt%를 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 페탈라이트 결정질 상은 유리-세라믹 제품의 40 내지 60 wt%를 포함하고, 리튬 실리케이트 결정질 상은 유리-세라믹 제품의 20 내지 50 wt%를 포함한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 제품은 투명하다. 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 제품은 400nm 내지 1,000nm의 파장 범위에서 광에 대해 적어도 85%의 투과율을 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 제품은 400 nm 내지 1,000 nm의 파장 범위에서 광에 대해 적어도 90%의 투과율을 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 제품은 투명하다. 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 제품은 500 nm 이하 또는 선택적으로 100 nm 이하의 가장 긴 치수를 갖는 결정립 (grains)을 포함한다.
- [0008] 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹은, wt%로, 하기 성분을 포함하는 조성물을 갖는다:
- [0009] SiO_2 : 55-80%;
- [0010] Al_2O_3 : 2-20%;
- [0011] Li_2O : 5-20%;
- [0012] B_2O_3 : 0-10%;
- [0013] Na_2O : 0-5%;
- [0014] ZnO : 0-10%;
- [0015] P_2O_5 : 0.5-6%; 및
- [0016] ZrO_2 : 0.2-15%.
- [0017] 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 제품은, wt%로, 하기 선택적 부가 성분을 더욱 포함하는 조성물을 갖는다:
- [0018] K_2O : 0-4%;
- [0019] MgO : 0-8%;
- [0020] TiO_2 : 0-5%;
- [0021] CeO_2 : 0-0.4%; 및
- [0022] SnO_2 : 0.05-0.5%.
- [0023] 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 제품은, wt%로, 하기 성분을 포함하는 조성물을 갖는다:
- [0024] SiO_2 : 69-80%;
- [0025] Al_2O_3 : 6-9%;
- [0026] Li_2O : 10-14%;
- [0027] B_2O_3 : 0-2%;
- [0028] P_2O_5 : 1.5-2.5%; 및
- [0029] ZrO_2 : 2-4%.
- [0030] 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 제품은, wt%로, 하기 성분을 포함하는 조성물을 갖는다:
- [0031] SiO_2 : 69-80%;
- [0032] Al_2O_3 : 6-9%;
- [0033] Li_2O : 10-14%;
- [0034] Na_2O : 1-2%;
- [0035] K_2O : 1-2%;

- [0036] B_2O_3 : 0-12%;
- [0037] P_2O_5 : 1.5-2.5%; 및
- [0038] ZrO_2 : 2-4%.
- [0039] 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 제품은, wt%로, 하기 성분을 포함하는 조성물을 갖는다:
- [0040] SiO_2 : 65-80%;
- [0041] Al_2O_3 : 5-16%;
- [0042] Li_2O : 8-15%;
- [0043] Na_2O : 0-3%;
- [0044] K_2O : 0-3%;
- [0045] B_2O_3 : 0-6%;
- [0046] ZnO : 0-2%;
- [0047] P_2O_5 : 0.5-4%; 및
- [0048] ZrO_2 : 0.2-6%.
- [0049] 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 제품은, wt%로, 하기 성분을 포함하는 조성물을 갖는다:
- [0050] SiO_2 : 60-80%;
- [0051] Al_2O_3 : 5-20%;
- [0052] Li_2O : 5-20%;
- [0053] Na_2O : 0-3%;
- [0054] K_2O : 0-3%;
- [0055] B_2O_3 : 0-6%;
- [0056] ZnO : 0-4%;
- [0057] P_2O_5 : 0.5-4%; 및
- [0058] ZrO_2 : 0.2-8%.
- [0059] 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 조성물에서 P_2O_5 및 ZrO_2 의 중량 퍼센트의 합은 3을 초과한다.
- [0060] 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 제품은: $1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상의 파괴 인성, 약 600 kgf/mm^2 이상의 비커스 경도 (Vickers hardness) 또는 300MPa 이상의 링-온-링 강도 (ring-on-ring strength) 중 하나 이상을 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 제품은 적어도 약 $30\mu\text{m}$ 의 층의 깊이 (DOL)를 갖는 이온 교환에 의해 형성된 압축 응력 층을 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 이온-교환된 유리-세라믹 제품은 쉽게 깨지지 않는다.
- [0061] 제2 관점은 유리-세라믹 제품을 형성하는 방법을 포함하며, 상기 방법은, wt%로, 하기 성분을 포함하는 유리 조성물을 형성하는 단계:
- [0062] SiO_2 : 55-80%;
- [0063] Al_2O_3 : 2-20%;

- [0064] Li_2O : 5-20%;
- [0065] B_2O_3 : 0-10%;
- [0066] Na_2O : 0-5%;
- [0067] ZnO : 0-10%;
- [0068] P_2O_5 : 0.5-6%; 및
- [0069] ZrO_2 : 0.2 2-15%; 및
- [0070] 상기 유리 조성물을 세라믹화하고 페탈라이트 결정질 상 및 리튬 실리케이트 결정질 상을 포함하는 유리-세라믹 제품을 형성하는 세라믹화 단계를 포함하고, 여기서 상기 페탈라이트 결정질 상 및 상기 리튬 실리케이트 결정질 상은 상기 유리-세라믹 제품에 존재하는 다른 결정질 상보다 더 높은 중량 퍼센트를 갖는다.
- [0071] 몇몇 구체 예에서, 상기 방법은, wt%로, 하기 성분을 더욱 포함하는 유리 조성물을 형성하는 단계를 포함한다:
- [0072] K_2O : 0-4%;
- [0073] MgO : 0-8%;
- [0074] TiO_2 : 0-5%;
- [0075] CeO_2 : 0-0.4% and
- [0076] SnO_2 : 0.05-0.5%.
- [0077] 몇몇 구체 예에서, 상기 방법은, wt%로, 하기 성분을 포함하는 유리 조성물을 형성하는 단계를 포함한다:
- [0078] SiO_2 : 69-80%;
- [0079] Al_2O_3 : 6-9%;
- [0080] Li_2O : 10-14%;
- [0081] B_2O_3 : 0-2%;
- [0082] P_2O_5 : 1.5-2.5%; 및
- [0083] ZrO_2 : 2-4%.
- [0084] 몇몇 구체 예에서, 상기 방법은, wt%로, 하기 성분을 포함하는 유리 조성물을 형성하는 단계를 포함한다:
- [0085] SiO_2 : 69-80%;
- [0086] Al_2O_3 : 6-9%;
- [0087] Li_2O : 10-14%;
- [0088] Na_2O : 1-2%;
- [0089] K_2O : 1-2%;
- [0090] B_2O_3 : 0-12%;
- [0091] P_2O_5 : 1.5-2.5%; 및
- [0092] ZrO_2 : 2-4%.
- [0093] 몇몇 구체 예에서, 상기 방법은, wt%로, 하기 성분을 포함하는 유리 조성물을 형성하는 단계를 포함한다:

- [0094] SiO_2 : 65-80%;
- [0095] Al_2O_3 : 5-16%;
- [0096] Li_2O : 8-15%;
- [0097] Na_2O : 0-3%;
- [0098] K_2O : 0-3%;
- [0099] B_2O_3 : 0-6%;
- [0100] ZnO : 0-2%;
- [0101] P_2O_5 : 0.5-4%; 및
- [0102] ZrO_2 : 0.2-6%.
- [0103] 몇몇 구체 예에서, 상기 방법은, wt%로, 하기 성분을 포함하는 유리 조성물을 형성하는 단계를 포함한다:
- [0104] SiO_2 : 60-80%;
- [0105] Al_2O_3 : 5-20%;
- [0106] Li_2O : 5-20%;
- [0107] Na_2O : 0-3%;
- [0108] K_2O : 0-3%;
- [0109] B_2O_3 : 0-6%;
- [0110] ZnO : 0-4%;
- [0111] P_2O_5 : 0.5-4%; 및
- [0112] ZrO_2 : 0.2-8%.
- [0113] 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 조성물에서 P_2O_5 및 ZrO_2 의 중량 퍼센트의 합은 3을 초과한다.
- [0114] 몇몇 구체 예에서, 상기 방법은 적어도 $30\mu\text{m}$ 의 깊이의 층을 갖는 압축 응력 층을 생성하기 위해 유리-세라믹 제품을 이온-교환시키는 단계를 더욱 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 이온-교환된 유리-세라믹 제품은 쉽게 깨지지 않는다.
- [0115] 몇몇 구체 예에서, 세라믹화 단계는: 유리 조성물을 유리 예비-핵형성 온도로 가열하는 단계; 상기 유리 예비-핵형성 온도를 미리결정된 시간 동안 유지하는 단계; 상기 조성물을 핵형성 온도로 가열하는 단계; 상기 핵형성 온도를 미리결정된 시간 동안 유지하는 단계; 상기 조성물을 결정화 온도로 가열하는 단계; 및 상기 결정화 온도를 미리결정된 시간 동안 유지하는 단계를 순차적인 단계로 포함한다.
- [0116] 몇몇 구체 예에서, 세라믹화 단계는: 조성물을 핵형성 온도로 가열하는 단계; 상기 핵형성 온도를 미리결정된 시간 동안 유지하는 단계; 상기 조성물을 결정화 온도로 가열하는 단계; 상기 결정화 온도를 미리결정된 시간 동안 유지하는 단계를 순차적인 단계로 포함한다.
- [0117] 몇몇 구체 예에서, 상기 방법은 페달라이트 결정질 상이 유리-세라믹 제품의 20 내지 70 wt%를 포함하고, 리튬 실리케이트 결정질 상이 유리-세라믹 제품의 20 내지 60 wt%를 포함하는, 유리-세라믹 제품을 형성한다.
- [0118] 이들 및 다른 관점들, 장점들, 및 현저한 특성들은 하기 상세한 설명, 첨부 도면들 및 첨부된 청구항들로부터 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0119] 도 1은 대표적인 유리-세라믹 조성물에 대한 시차 열량계법 (DSC) 트레이스 (trace)의 플롯이다.
- 도 2는 1mm의 샘플 두께에서 400 nm 내지 1,000 nm의 파장을 갖는 광에 대한 대표적인 유리-세라믹 조성물의 투과율의 플롯이다.
- 도 3a는 200nm 스케일 (scale)에 대한 대표적인 유리-세라믹 조성물의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지이다.
- 도 3b는 100nm 스케일에 대한 대표적인 유리-세라믹 조성물의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지이다.
- 도 4는 대표적인 비-이온-교환된 유리-세라믹 조성물의 링-온-링 (RoR) 시험 및 마모된 링-온-링 (aRoR) 시험의 결과를 나타낸다.
- 도 5는 대표적인 유리-세라믹 조성물에 대한 물 퍼센트로 Na_2O 의 농도 대 샘플의 두께의 플롯을 나타낸다.
- 도 6은 이온 교환 전 및 후에 대표적인 유리-세라믹 조성물의 RoR 시험의 결과를 나타낸다.
- 도 7은 이온-교환된 대표적인 유리-세라믹 조성물의 aRoR 시험의 결과를 나타낸다.
- 도 8은 다른 시간 동안 이온-교환된 대표적인 유리-세라믹 조성물의 RoR 시험의 결과를 나타낸다.
- 도 9는 다른 압력하에서 이온 교환되고, 마모된 대표적인 유리-세라믹 조성물의 aRoR 시험의 결과를 나타낸다.
- 도 10은 다른 파괴 패턴 (break patterns)을 갖는 이온-교환된 유리-세라믹 시트를 나타내는 사진이다.
- 도 11은 대표적인 유리-세라믹 조성물에 대한 시차 열량계법 (DSC) 트레이스의 플롯이다.
- 도 12는 대표적인 유리-세라믹 조성물의 결정질 상의 X-선 회절 (XRD) 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 13은 대표적인 유리-세라믹 조성물의 링-온-링 (RoR) 시험의 결과를 나타낸다.
- 도 14는 대표적인 유리-세라믹 조성물에 대한 중량 퍼센트로 Na_2O 의 농도 대 샘플의 두께의 플롯을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0120] 하기 상세한 설명에서, 여기에 기재된 구체 예들의 완전한 이해를 제공하기 위해 다수의 특정 상세는 서술될 수 있다. 그러나, 구체 예가 이들 특정 상세의 일부 또는 전부 없이 실행될 수 있는 것은 당업자에게는 명백할 것이다. 다른 사례에서, 잘-알려진 특색들 또는 공정들은, 불필요하게 본 개시를 불명료하게 하지 않도록 상세하게 기재되지 않을 수 있다. 부가적으로, 동일하거나 유사한 요소를 식별하기 위해 같거나 또는 동일한 참조 번호는 사용될 수 있다. 더군다나, 별도로 정의되지 않는 한, 여기에 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는, 본 개시가 속하는 기술분야의 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 충돌하는 경우, 여기에서의 정의를 포함하는 본 명세서가 우선한다.
- [0121] 다른 방법 및 물질이 구체 예의 실시 또는 시험에 사용될 수 있지만, 특정의 적합한 방법 및 물질은 여기에 기재된다.
- [0122] 개시된 방법 및 조성물에 대해 사용될 수 있거나, 함께 사용될 수 있거나, 개시된 방법 및 조성물을 위한 제조에 사용될 수 있거나, 또는 개시된 방법 및 조성물의 구체 예인 물질, 화합물, 조성물, 및 성분은 개시된다. 이들 및 기타 물질은 여기에 개시되며, 이들 물질의 조합, 서브집합, 상호작용, 군, 등이 개시된 경우, 이들 화합물의 각각의 다양한 개별 및 집단 조합 및 치환에 대한 특별한 언급이 명시적으로 개시되지 않을 수 있지만, 각각은 여기에서 구체적으로 고려되고 기재된다.
- [0123] 따라서, 개시된 치환체 A, B 및 C의 부류뿐만 아니라 치환체 D, E 및 F의 부류, 및 조합 구현 예인 A-D의 실시예가 개시되면, 각각은 개별적으로 및 총괄적으로 고려된다. 따라서, 이 실시 예에서, 각각의 조합 A-E, A-F, B-D, B-E, B-F, C-D, C-E 및 C-F는 구체적으로 고려되고, A, B 및/또는 C; D, E 및/또는 F; 및 대표 조합 A-D의 개시로부터 개시된 것으로 고려되어야 한다. 마찬가지로, 이들의 임의의 부분집합 또는 조합 또한 구체적으로 고려되고 개시된다. 따라서, 예를 들어, A-E, B-F 및 C-E의 하위-그룹이 구체적으로 고려되며, A, B 및/또는 C; D, E 및/또는 F; 및 대표 조합 A-D의 개시로부터 개시된 것으로 고려되어야 한다. 이 개념은 개시된 조성물의 제조 방법 및 사용 방법에서 단계 및 조성물의 임의의 성분을 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 본 개시의 모든 관점에 적용된다. 좀 더 구체적으로, 여기에 주어진 대표 조성 범위는 본 명세서의 일부로 고려되며, 더욱이, 본 텍스트에서 특별한 포함에 대한 모든 점에서 동등한, 대표 수치 범위 종단점을 제공하는 것으로 고려되고, 모든 조합은 구체적으로 고려되고 개시된다. 더욱이, 수행될 수 있는 다양한 부가적인 단계가 있는 경우,

이들 각각의 부가적인 단계들은 임의의 특별한 구체 예 또는 개시된 방법의 구체 예의 조합으로 수행될 수 있으며, 각각의 이러한 조합은 구체적으로 고려되고, 개시된 것으로 고려되어야 한다.

- [0124] 게다가, 특별한 상황에서 별도로 언급되지 않는 한, 상한 및 하한값들을 포함하는, 수치 범위의 값이 여기에서 인용된 경우, 범위는 이의 말단, 및 범위 내에 모든 정수 및 분수를 포함하는 것으로 의도된다. 본 개시의 범주는 범위를 정의하는 경우 열거된 특정 값으로 제한되는 것으로 의도되지 않는다. 더욱이, 양, 농도, 또는 다른 값 또는 파라미터가 범위, 하나 이상의 바람직한 범위 또는 상한 바람직한 값 및 하한 바람직한 값의 리스트로서 주어지는 경우, 이는 임의의 상한 범위 한도 또는 바람직한 값 및 하한 범위 한도 또는 바람직한 값의 임의의 쌍으로부터 형성된 모든 범위를, 이러한 쌍이 개별적으로 개시되는 지의 여부에 관계없이, 구체적으로 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 마지막으로, 용어 "약"이 값 또는 범위의 말단-점을 기재하는데 사용될 때, 본 개시는 언급된 특정 값 또는 말단-점을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0125] 여기에서 사용된 바와 같은, 용어 "약"은 양, 크기, 제형, 파라미터, 및 기타 수량 및 특징이 정확하지는 않으며 정확할 필요는 없지만, 원하는 만큼, 허용 오차, 환산 계수, 반올림, 측정 오차, 등, 및 당업자에게 공지된 다른 인자를 반영하여, 대략적이거나 및/또는 크거나 작을 수 있음을 의미한다. 일반적으로, 양, 크기, 제형, 파라미터 또는 기타 수량 또는 특징은 명시적 또는 명시적이지 않든 "약" 또는 "대략"이다.
- [0126] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "또는"은 포괄적이며; 보다 구체적으로, 문구 "A 또는 B"는 "A, B, 또는 A 및 B 모두"를 의미한다. 배타적인 "또는"은, 예를 들어 "A 또는 B의 어느 하나" 및 "A 또는 B 중 하나"와 같은 용어로 여기에서 표기된다.
- [0127] 용어의 단수 형태는 본 개시의 요소 및 구성요소를 기재하기 위해 사용된다. 이 단수 형태는 이러한 요소 또는 구성요소 중 하나 또는 적어도 하나가 있음을 의미한다. 여기에서 사용된 바와 같은, 특별한 경우에 별도로 언급되지 않는 한, 단수 형태는 복수 형태를 포함한다.
- [0128] 구체 예를 설명하는 목적을 위해, 파라미터 또는 다른 변수의 "함수"인 변수에 대한 여기에서 언급은, 그 변수가 열거된 파라미터 또는 변수의 배타적인 함수인 것을 나타내는 것으로 의도되지 않는 점에 유의한다. 오히려, 열거된 파라미터의 "함수"인 변수에 대한 여기에서 언급은, 변수가 단일 파라미터 또는 복수의 파라미터의 함수일 수 있도록 개방형인 것으로 의도된다.
- [0129] 여기에서 활용되는 경우, "바람직하게", "일반적으로" 및 "통상적으로"와 같은 용어는, 본 개시의 범주를 제한하거나 또는 특정 특색이 본 개시의 구조 또는 기능에 임계적이거나, 필수적이거나, 또는 심지어 중요하다는 것을 암시하는데 활용되지 않는다는 점에 유의한다. 오히려, 이들 용어는 단지 본 개시의 구체 예의 특정 관점을 확인하거나 또는 본 개시의 특정 구체 예에서 활용될 수도 있고 활용되지 않을 수도 있는 대체 또는 부가적인 특색을 강조하기 위한 것으로 의도된다.
- [0130] 하나 이상의 청구항이 전환 문구로서 "여기서"라는 용어를 활용할 수 있다는 점에 유의한다. 본 개시를 정의할 목적을 위해, 이 용어가 구조의 일련의 특징의 인용을 도입하기 위해 사용된 계방-형 전환 문구로서 청구항에 도입되며, 좀 더 일반적으로 사용된 개방형 서문 용어는 "포함하는"과 같은 같은 방식으로 해석되어야 하는 점에 유의한다.
- [0131] 본 개시의 유리 또는 유리 세라믹 조성물을 생산하는데 사용된 원료 및/또는 장비의 결과로서, 의도적으로 첨가되지 않은 특정 불순물 또는 성분은, 최종 유리 또는 유리 세라믹 조성물에 존재할 수 있다. 이러한 물질은 소량으로 유리 또는 유리 세라믹 조성물에 존재하며, 여기에서 "트랩프 물질 (tramp materials)"로 불린다.
- [0132] 여기서 사용된 바와 같은, 0 wt%의 화합물을 갖는 유리 또는 유리 세라믹 조성물은, 화합물, 분자 또는 원소가 조성물에 의도적으로 첨가되지 않았지만, 상기 조성물은 여전히, 통상적으로 트랩프 또는 미량으로, 화합물을 포함할 수 있음을 의미하는 것으로 정의된다. 유사하게, "철이 없는", "나트륨이 없는", "리튬이 없는", "지르코늄이 없는", "알칼리 토금속이 없는", "중금속이 없는" 등은, 화합물, 분자, 또는 원소가 의도적으로 조성물에 첨가되지는 않았지만, 상기 조성물은 여전히, 대략 트랩프 또는 미량으로, 철, 나트륨, 리튬, 지르코늄, 알칼리 토금속 또는 중금속 등을 포함할 수 있다.
- [0133] 별도로 명시하지 않는 한, 여기에서 인용된 모든 구성분의 농도는 중량 퍼센트 (wt%)로 표시된다.
- [0134] 유리 및 유리 세라믹
- [0135] 전술한 바와 같이, 주된 결정질 상으로서 페달라이트 및 리튬 실리케이트를 갖는 투명 또는 반투명 리튬-함유 알루미늄실리케이트 유리 세라믹 조성물을 얻는 것이 바람직하다. 리튬 실리케이트 결정질 상은 리튬 디실리케

이트 또는 리튬 메타실리케이트일 수 있다. 여기에 개시된 유리 및 유리 세라믹 조성물의 개선된 특성은: 1) 유리가 낮은 용융 온도 (1500℃ 이하)를 보유하면서, 더 높은 액상선 점도 (> 2000 poise) 및 종래의 롤링, 몰당, 및 플로우트 공정과 양립할 수 있는 긴 작업 범위를 제공하고; 2) 리튬 실리케이트가 주요한 결정상 (crystal phase)으로 보유되어, 유리 세라믹에 본질적으로 높은 기계적 강도 및 파괴 인성을 제공하며; 및 3) 페달라이트가 제2 주요한 결정상이고, 유리 세라믹의 투명도 또는 반투명도에 기여하며, 또한 부가적인 기계적 강도를 위해 이온-교환될 수 있는, 미세한 결정립 크기를 갖는 것을, 포함한다. 부가적으로, 상기 물질은 최소 변형을 갖는 형상으로 세라믹화될 수 있고, 정밀한 형상으로 쉽게 기계 가공될 수 있으며, 종래의 세라믹 가공 공구로 절단, 천공, 모따기, 탭 처리되고, 높은 광택으로 마모되며, 및 조성물 및 열처리에 의존하여 다양한 투명도를 나타낼 수도 있다. 이러한 특성은 상기 유리 세라믹을 조리대 및 기타 표면, 휴대용, 데스크-탑, 및 벽에 장착된 소비자 전자 장치 덮개, 가전 문 및 외장, 바닥 타일, 벽 패널, 천장 타일, 화이트 보드; 음료 병, 식품 판매 및 저장 용기와 같은 물질 보관 용기 (중공), 경량, 우수한 내마모성 및 정밀한 치수를 요구하는 기계 부품과 같은 광범위한 적용에 유용하게 만든다. 유리 세라믹은 점도가 낮기 때문에 다양한 방법을 사용하여 3-차원 제품으로 형성될 수 있다.

[0136]

페달라이트인, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ 은 Li와 Al 사면체 (tetrahedra)에 의해 연결된 접힌 Si_2O_5 층을 갖는 층 구조를 가진 3-차원 골격 구조를 보유하는 단사정계 결정 (monoclinic crystal)이다. Li는 산소와 사면체 배위에 있다. 광물 페달라이트는 리튬 소스이며, 유리-세라믹 또는 세라믹 부품의 열 다운쇼크 저항성 (thermal downshock resistance)을 개선하기 위한 낮은 열 팽창 상 (low thermal expansion phase)으로 사용된다. 게다가, 페달라이트 상에 기초한 유리 세라믹 제품은, Na^+ (및/또는 K^+)가 페달라이트 구조에서 Li^+ 를 대체하는 염욕에서 화학적으로 강화될 수 있으며, 이는 표면 압축 및 강화를 유발한다. 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 조성물에서 페달라이트 결정질 상의 중량 퍼센트는 약 20 내지 약 70 wt%, 약 20 내지 약 65 wt%, 약 20 내지 약 60 wt%, 약 20 내지 약 55 wt%, 약 20 내지 약 50 wt%, 약 20 내지 약 45 wt%, 약 20 내지 약 40 wt%, 약 20 내지 약 35 wt%, 약 20 내지 약 30 wt%, 약 20 내지 약 25 wt%, 약 25 내지 약 70 wt%, 약 25 내지 약 65 wt%, 약 25 내지 약 60 wt%, 약 25 내지 약 55 wt%, 약 25 내지 약 50 wt%, 약 25 내지 약 45 wt%, 약 25 내지 약 40 wt%, 약 25 내지 약 35 wt%, 약 25 내지 약 30 wt%, 약 30 내지 약 70 wt%, 약 30 내지 약 65 wt%, 약 30 내지 약 60 wt%, 약 30 내지 약 55 wt%, 약 30 내지 약 50 wt%, 약 30 내지 약 45 wt%, 약 30 내지 약 40 wt%, 약 30 내지 약 35 wt%, 약 35 내지 약 70 wt%, 약 35 내지 약 65 wt%, 약 35 내지 약 60 wt%, 약 35 내지 약 55 wt%, 약 35 내지 약 50 wt%, 약 35 내지 약 45 wt%, 약 35 내지 약 40 wt%, 약 40 내지 약 70 wt%, 약 40 내지 약 65 wt%, 약 40 내지 약 60 wt%, 약 40 내지 약 55 wt%, 약 40 내지 약 50 wt%, 약 40 내지 약 45 wt%, 약 45 내지 약 70 wt%, 약 45 내지 약 65 wt%, 약 45 내지 약 60 wt%, 약 45 내지 약 55 wt%, 약 45 내지 약 50 wt%, 약 50 내지 약 70 wt%, 약 50 내지 약 65 wt%, 약 50 내지 약 60 wt%, 약 50 내지 약 55 wt%, 약 55 내지 약 70 wt%, 약 55 내지 약 65 wt%, 약 55 내지 약 60 wt%, 약 60 내지 약 70 wt%, 약 60 내지 약 65 wt%, 또는 약 65 내지 약 70 wt%의 범위일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리-세라믹은 약 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, 또는 70 wt%의 페달라이트 결정질 상을 갖는다.

[0137]

전술한 바와 같이, 리튬 실리케이트 결정질 상은 리튬 디실리케이트 또는 리튬 메타실리케이트일 수 있다. 리튬 디실리케이트인, $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 은 $\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$ 사면체 배열의 파형판 (corrugated sheets)에 기초한 사방정계 결정 (orthorhombic crystal)이다. 결정은 통상적으로, 뚜렷한 벽개 평면 (cleavage planes)을 갖는, 판-형 또는 라스-형 (lath-like) 형태이다. 리튬 디실리케이트에 기초한 유리-세라믹은, 무작위로-배향된 인터로킹된 결정 (interlocked crystals) - 이들 결정 주위의 구불구불한 경로를 통하여 균열이 물질을 통해 전파되도록 하는 결정 구조의 이들의 미세구조로 인하여, 높은 몸체 강도와 파괴 인성을 포함하는, 매우 바람직한 기계적 성질을 제공한다. 리튬 메타실리케이트인, Li_2SiO_3 는 c 축에 평행하고 리튬 이온에 의해 함께 연결된 (Si_2O_6) 사슬과 사방정계 대칭성을 갖는다. 리튬 메타실리케이트 결정은 물은 불화수소산에서 유리-세라믹으로부터 쉽게 용해될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹 조성물 내의 리튬 실리케이트 결정질 상의 중량 퍼센트는, 약 20 내지 약 60 wt%, 약 20 내지 약 55 wt%, 약 20 내지 약 50 wt%, 약 20 내지 약 45 wt%, 약 20 내지 약 40 wt%, 약 20 내지 약 35 wt%, 약 20 내지 약 30 wt%, 약 20 내지 약 25 wt%, 약 25 내지 약 60 wt%, 약 25 내지 약 55 wt%, 약 25 내지 약 50 wt%, 약 25 내지 약 45 wt%, 약 25 내지 약 40 wt%, 약 25 내지 약 35 wt%, 약 25 내지 약 30 wt%, 약 30 내지 약 60 wt%, 약 30 내지 약 55 wt%, 약 30 내지 약 50 wt%, 약 30 내지 약 45 wt%, 약 30 내지 약 40 wt%, 약 30 내지 약 35 wt%, 약 35 내지 약 60 wt%, 약 35 내지 약 55 wt%, 약 35 내지 약 50 wt%

wt%, 약 35 내지 약 45 wt%, 약 35 내지 약 40 wt%, 약 40 내지 약 60 wt%, 약 40 내지 약 55 wt%, 약 40 내지 약 50 wt%, 약 40 내지 약 45 wt%, 약 45 내지 약 60 wt%, 약 45 내지 약 55 wt%, 약 45 내지 약 50 wt%, 약 50 내지 약 60 wt%, 약 50 내지 약 55 wt%, 또는 약 55 내지 약 60 wt%의 범위일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리-세라믹은 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, 또는 60 wt%의 리튬 실리케이트 결정질 상을 갖는다.

[0138] 리튬 디실리케이트 유리-세라믹의 두 가지 계열이 있다. 제1그룹은 세리아 및 은과 같은 귀금속으로 도핑된 그룹을 포함한다. UV 광을 통해 광감성적으로 핵형성될 수 있고, 이후 열처리되어 Fotoceram[®]과 같은 강한 유리-세라믹을 생성할 수 있다. 리튬 디실리케이트 유리-세라믹의 제2 계열은 P₂O₅의 첨가에 의해 핵형성되고, 여기서 핵형성 상은 Li₃PO₄이다. P₂O₅-핵형성 리튬 디실리케이트 유리-세라믹은, 고-온 밀봉 물질, 컴퓨터 하드 드라이브 디스크, 투명한 방호구 (transparent armor) 및 치과용 적용과 같은 다양한 적용을 위해 개발되었다.

[0139] 여기에 기재된 유리 및 유리 세라믹은 일반적으로 리튬-함유 알루미늄 디실리케이트 유리 또는 유리 세라믹으로 기재될 수 있고, SiO₂, Al₂O₃, 및 Li₂O를 포함한다. SiO₂, Al₂O₃, 및 Li₂O에 부가하여, 여기에 구체화된 유리 및 유리 세라믹은, Na₂O, K₂O, Rb₂O, 또는 Cs₂O, 뿐만 아니라 P₂O₅, 및 ZrO₂와 같은 알칼리염 및 하기에 기재된 다수의 다른 성분을 더욱 함유할 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 주요 결정질 상은 페달라이트 및 리튬 실리케이트를 포함하지만, β-스포듀멘 ss (solid solution), β-석영 ss, 인산 리튬, 크리스토팔석 및 루틸은 또한 전구체 유리의 조성물에 따라 부 상들 (minor phases)으로 존재할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리-세라믹 조성물은, 약 5 내지 약 30 wt%, 약 5 내지 약 25 wt%, 약 5 내지 약 20 wt%, 약 5 내지 약 15 wt%, 약 5 내지 약 10 wt%, 약 10 내지 약 30 wt%, 약 10 내지 약 25 wt%, 약 10 내지 약 20 wt%, 약 10 내지 약 15 wt%, 약 15 내지 약 30 wt%, 약 15 내지 약 25 wt%, 약 15 내지 약 20 wt%, 약 20 내지 약 30 wt%, 약 20 내지 약 25 wt%, 또는 약 25 내지 약 30 wt%의 잔류 유리 (residual glass) 함량을 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 상기 잔류 유리 함량은 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, 또는 30 wt%일 수 있다.

[0140] 유리의 형성에 관련된 산화물인 SiO₂는, 유리 및 유리 세라믹의 네트워킹 구조를 안정화시키는 기능을 할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 55 내지 약 80 wt%의 SiO₂를 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 69 내지 약 80 wt%의 SiO₂를 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리 또는 유리 세라믹 조성물은, 약 55 내지 약 80 wt%, 약 55 내지 약 77 wt%, 약 55 내지 약 75 wt%, 약 55 내지 약 73 wt%, 60 내지 약 80 wt%, 약 60 내지 약 77 wt%, 약 60 내지 약 75 wt%, 약 60 내지 약 73 wt%, 65 내지 약 80 wt%, 약 65 내지 약 77 wt%, 약 65 내지 약 75 wt%, 약 65 내지 약 73 wt%, 약 69 내지 약 80 wt%, 약 69 내지 약 77 wt%, 약 69 내지 약 75 wt%, 약 69 내지 약 73 wt%, 약 70 내지 약 80 wt%, 약 70 내지 약 77 wt%, 약 70 내지 약 75 wt%, 약 70 내지 약 73 wt%, 약 73 내지 약 80 wt%, 약 73 내지 약 77 wt%, 약 73 내지 약 75 wt%, 약 75 내지 약 80 wt%, 약 75 내지 약 77 wt%, 또는 약 77 내지 약 80 wt%의 SiO₂를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리 또는 유리 세라믹 조성물은, 약 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, 또는 80 wt%의 SiO₂를 포함한다.

[0141] 점도 및 기계적 성능과 관련하여, 점도 및 기계적 성능은 유리 조성물에 의해 영향을 받는다. 유리 및 유리 세라믹에서, SiO₂는 전구체 유리에 대해 주된 유리-형성 산화물로서 작용하며, 유리 및 유리 세라믹의 네트워킹 구조를 안정화시키는 기능을 할 수 있다. 전구체 유리가 열처리되어 유리 세라믹으로 전환되는 경우, 페달라이트 결정상을 형성하기 위해서 SiO₂의 농도는 충분히 높아야 한다. 순수한 SiO₂ 또는 고-SiO₂ 유리의 용융 온도가 바람직하지 않게 높기 때문에, SiO₂의 양은 용융 온도 (200 포이즈 온도)를 조절하기 위해 제한될 수 있다.

[0142] Al₂O₃는 또한 네트워킹에 안정화를 제공할 수 있으며, 또한 개선된 기계적 특성 및 화학적 내구성을 제공한다. 그러나, Al₂O₃의 양이 너무 많으면, 인터로킹 구조가 형성될 수 없을 정도로 리튬 실리케이트 결정의 분율 (fraction)이 감소될 수 있다. Al₂O₃의 양은 점도를 조절하기 위해 조정될 수 있다. 더욱이, Al₂O₃의 양이 너무 많으면, 용융물의 점도는 또한 일반적으로 증가된다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 2 내지 약 20 wt%의 Al₂O₃를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 6 내지 약 9

wt%의 Al_2O_3 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은, 약 2 내지 약 20%, 약 2 내지 약 18 wt%, 약 2 내지 약 15 wt%, 약 2 내지 약 12 wt%, 약 2 내지 약 10 wt%, 약 2 내지 약 9 wt%, 약 2 내지 약 8 wt%, 약 2 내지 약 5 wt%, 약 5 내지 약 20%, 약 5 내지 약 18 wt%, 약 5 내지 약 15 wt%, 약 5 내지 약 12 wt%, 약 5 내지 약 10 wt%, 약 5 내지 약 9 wt%, 약 5 내지 약 8 wt%, 약 6 내지 약 20%, 약 6 내지 약 18 wt%, 약 6 내지 약 15 wt%, 약 6 내지 약 12 wt%, 약 6 내지 약 10 wt%, 약 6 내지 약 9 wt%, 약 8 내지 약 20%, 약 8 내지 약 18 wt%, 약 8 내지 약 15 wt%, 약 8 내지 약 12 wt%, 약 8 내지 약 10 wt%, 약 10 내지 약 20%, 약 10 내지 약 18 wt%, 약 10 내지 약 15 wt%, 약 10 내지 약 12 wt%, 약 12 내지 약 20%, 약 12 내지 약 18 wt%, 또는 약 12 내지 약 15 wt%의 Al_2O_3 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 또는 20 wt%의 Al_2O_3 를 포함할 수 있다.

[0143] 여기에서의 유리 및 유리 세라믹에서, Li_2O 는 페달라이트 및 리튬 실리케이트 결정질 상 모두를 형성하는 것을 돕는다. 실제로, 주된 결정질 상으로서 페달라이트 및 리튬 실리케이트를 얻기 위해, 조성물에 적어도 약 7 wt%의 Li_2O 를 갖는 것이 바람직하다. 부가적으로, Li_2O 가 약 15 wt%보다 너무 높아지면, 조성물은 매우 유동적으로 되는 것으로 밝혀졌다. 몇몇 구체화된 조성물에서, 유리 또는 유리 세라믹은 약 5 wt% 내지 약 20 wt%의 Li_2O 를 포함할 수 있다. 다른 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹은 약 10 wt% 내지 약 14 wt%의 Li_2O 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은, 약 5 내지 약 20 wt%, 약 5 내지 약 18 wt%, 약 5 내지 약 16 wt%, 약 5 내지 약 14 wt%, 약 5 내지 약 12 wt%, 약 5 내지 약 10 wt%, 약 5 내지 약 8 wt%, 7 내지 약 20 wt%, 약 7 내지 약 18 wt%, 약 7 내지 약 16 wt%, 약 7 내지 약 14 wt%, 약 7 내지 약 12 wt%, 약 7 내지 약 10 wt%, 10 내지 약 20 wt%, 약 10 내지 약 18 wt%, 약 10 내지 약 16 wt%, 약 10 내지 약 14 wt%, 약 10 내지 약 12 wt%, 12 내지 약 20 wt%, 약 12 내지 약 18 wt%, 약 12 내지 약 16 wt%, 약 12 내지 약 14 wt%, 14 내지 약 20 wt%, 약 14 내지 약 18 wt%, 약 14 내지 약 16 wt%, 약 16 내지 약 20 wt%, 약 16 내지 약 18 wt%, 또는 약 18 내지 약 20 wt%의 Li_2O 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 또는 20 wt%의 Li_2O 를 포함할 수 있다.

[0144] 전술한 바와 같이, Li_2O 는 일반적으로 구체화된 유리 세라믹을 형성하는데 유용하지만, 다른 알칼리 산화물은 유리 세라믹 형성을 감소시키고 유리-세라믹 내에 알루미노실리케이트 잔류 유리를 형성하는 경향이 있다. 약 5 wt% 초과인 Na_2O 또는 K_2O , 또는 이들의 조합은, 바람직하지 않은 양의 잔류 유리를 유도하여 결정화 동안 변형 및 기계적 특성 관점에서 바람직하지 않은 미세구조를 유도할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 잔류 유리의 조성물은 결정화 동안의 점도를 조절하여, 변형 또는 바람직하지 않은 열팽창을 최소화하거나, 또는 미세구조 특성을 조절하기 위해 조정될 수 있다. 따라서, 일반적으로, 여기에 기재된 조성물은, 적은 양의 비-리튬 알칼리 산화물을 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 0 내지 약 5 wt%의 R_2O 를 포함할 수 있으며, 여기서 R은 알칼리 양이온인 Na 및 K 중 하나 이상이다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 1 내지 약 3 wt% R_2O 를 포함할 수 있으며, 여기서 R은 알칼리 양이온인 Na 및 K 중 하나 이상이다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은, 0 내지 약 5 wt%, 0 to 4 wt%, 0 to 3 wt%, 0 내지 약 2 wt%, 0 내지 약 1 wt%, >0 내지 약 5 wt%, >0 내지 약 4 wt%, >0 내지 약 3 wt%, >0 내지 약 2 wt%, >0 내지 약 1 wt%, 약 1 내지 약 5 wt%, 약 1 내지 약 4 wt%, 약 1 내지 약 3 wt%, 약 1 내지 약 2 wt%, 약 2 내지 약 5 wt%, 약 2 내지 약 4 wt%, 약 2 내지 약 3 wt%, 약 3 내지 약 5 wt%, 약 3 내지 약 4 wt%, 또는 약 4 내지 약 5 wt%의 Na_2O 또는 K_2O 또는 이의 조합을 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은, 약 0, >0, 1, 2, 3, 4, 또는 5 wt%의 R_2O 를 포함할 수 있다.

[0145] 유리 및 유리 세라믹 조성물은 P_2O_5 를 포함할 수 있다. P_2O_5 는 벌크 핵형성 (bulk nucleation)을 생성하는 핵형성제 (nucleating agent)로서 기능할 수 있다. P_2O_5 의 농도가 너무 낮으면, 전구체 유리는 결정화되지만, 오직 (더 낮은 점도에 기인한) 더 높은 온도에서 및 표면 안쪽으로부터, 약하고 종종 변형된 물체를 산출하고; 그러나, P_2O_5 의 농도가 너무 높은 경우, 전구체 유리 형성 동안 냉각시, 실투 (devitrification)는 조절하기 어려울 수 있다. 구체 예는 >0 내지 약 6 wt%의 P_2O_5 를 포함할 수 있다. 다른 구체 예는 약 2% 내지 약 4 wt%의 P_2O_5 를 포함할 수 있다. 또 다른 구체 예는 약 1.5 내지 약 2.5 wt%의 P_2O_5 를 포함할 수 있다. 구체화된 조성물은 0 내

지 약 6 wt%, 0 내지 약 5.5 wt%, 0 내지 약 5 wt%, 0 내지 약 4.5 wt%, 0 내지 약 4 wt%, 0 내지 약 3.5 wt%, 0 내지 약 3 wt%, 0 내지 약 2.5 wt%, 0 내지 약 2 wt%, 0 내지 약 1.5 wt%, 0 내지 약 1 wt%, >0 내지 약 6 wt%, >0 내지 약 5.5 wt%, >0 내지 약 5 wt%, >0 내지 약 4.5 wt%, >0 내지 약 4 wt%, >0 내지 약 3.5 wt%, >0 내지 약 3 wt%, >0 내지 약 2.5 wt%, >0 내지 약 2 wt%, >0 내지 약 1.5 wt%, >0 내지 약 1 wt%, 약 0.5 내지 약 6 wt%, 약 0.5 내지 약 5.5 wt%, 약 0.5 내지 약 5 wt%, 약 0.5 내지 약 4.5 wt%, 약 0.5 내지 약 4 wt%, 약 0.5 내지 약 3.5 wt, 약 0.5 내지 약 3 wt%, 약 0.5 내지 약 2.5 wt%, 약 0.5 내지 약 2 wt%, 약 0.5 내지 약 1.5 wt%, 약 0.5 내지 약 1 wt%, 약 1 내지 약 6 wt%, 약 1 내지 약 5.5 wt%, 약 1 내지 약 5 wt%, 약 1 내지 약 4.5 wt%, 약 1 내지 약 4 wt%, 약 1 내지 약 3.5 wt%, 약 1 내지 약 3 wt%, 약 1 내지 약 2.5 wt%, 약 1 내지 약 2 wt%, 약 1 내지 약 1.5 wt%, 약 1.5 내지 약 6 wt%, 약 1.5 내지 약 5.5 wt%, 약 1.5 내지 약 5 wt%, 약 1.5 내지 약 4.5 wt%, 약 1.5 내지 약 4 wt%, 약 1.5 내지 약 3.5 wt%, 약 1.5 내지 약 3 wt%, 약 1.5 내지 약 2.5 wt%, 약 1.5 내지 약 2 wt%, 약 2 내지 약 6 wt%, 약 2 내지 약 5.5 wt%, 약 2 내지 약 5 wt%, 약 2 내지 약 4.5 wt%, 약 2 내지 약 4 wt%, 약 2 내지 약 3.5 wt%, 약 2 내지 약 3 wt%, 약 2 내지 약 2.5 wt%, 약 2.5 내지 약 6 wt%, 약 2.5 내지 약 5.5 wt%, 약 2.5 내지 약 5 wt%, 약 2.5 내지 약 4.5 wt%, 약 2.5 내지 약 4 wt%, 약 2.5 내지 약 3.5 wt%, 약 2.5 내지 약 3 wt%, 약 3 내지 약 6 wt%, 약 3 내지 약 5.5 wt%, 약 3 내지 약 5 wt%, 약 3 내지 약 4.5 wt%, 약 3 내지 약 4 wt%, 약 3 내지 약 3.5 wt%, 약 3.5 내지 약 6 wt%, 약 3.5 내지 약 5.5 wt%, 약 3.5 내지 약 5 wt%, 약 3.5 내지 약 4.5 wt%, 약 3.5 내지 약 4 wt%, 약 4 내지 약 6 wt%, 약 4 내지 약 5.5 wt%, 약 4 내지 약 5 wt%, 약 4 내지 약 4.5 wt%, 약 4.5 내지 약 6 wt%, 약 4.5 내지 약 5.5 wt%, 약 4.5 내지 약 5 wt%, 약 5 내지 약 6 wt%, 약 5 내지 약 5.5 wt%, 또는 약 5.5 내지 약 6 wt%의 P_2O_5 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 및 유리 세라믹 조성물은 약 0, >0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 또는 6 wt%의 P_2O_5 를 포함할 수 있다.

[0146] 여기에서의 유리 및 유리 세라믹에서, 일반적으로 ZrO_2 는 형성 동안 유리 실투를 현저하게 감소시키고 액상선 온도를 낮춤으로써 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5$ 유리의 안정성을 개선시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 8 wt% 이상의 농도에서, $ZrSiO_4$ 는 고온에서 주된 액상선 상 (liquidus phase)을 형성할 수 있어, 액상선 점도를 현저히 낮춘다. 투명 유리는 유리가 2 wt% 이상의 ZrO_2 를 함유할 때 형성될 수 있다. ZrO_2 의 첨가는 또한, 투명 유리-세라믹의 형성을 돕는, 페달라이트 결정립 크기를 감소시키는 것을 도울 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 0.2 내지 약 15 wt% ZrO_2 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성은 약 2% 내지 4 wt%의 ZrO_2 일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은, 약 0.2 내지 약 15 wt%, 약 0.2 내지 약 12 wt%, 약 0.2 내지 약 10 wt%, 약 0.2 내지 약 8 wt%, 약 0.2 to 6 wt%, 약 0.2 내지 약 4 wt%, 0.5 내지 약 15 wt%, 약 0.5 내지 약 12 wt%, 약 0.5 내지 약 10 wt%, 약 0.5 내지 약 8 wt%, 약 0.5 to 6 wt%, 약 0.5 내지 약 4 wt%, 1 내지 약 15 wt%, 약 1 내지 약 12 wt%, 약 1 내지 약 10 wt%, 약 1 내지 약 8 wt%, 약 1 to 6 wt%, 약 1 내지 약 4 wt%, 2 내지 약 15 wt%, 약 2 내지 약 12 wt%, 약 2 내지 약 10 wt%, 약 2 내지 약 8 wt%, 약 2 to 6 wt%, 약 2 내지 약 4 wt%, 약 3 내지 약 15 wt%, 약 3 내지 약 12 wt%, 약 3 내지 약 10 wt%, 약 3 내지 약 8 wt%, 약 3 내지 약 6 wt%, 약 3 내지 약 4 wt%, 약 4 내지 약 15 wt%, 약 4 내지 약 12 wt%, 약 4 내지 약 10 wt%, 약 4 내지 약 8 wt%, 약 4 내지 약 6 wt%, 약 8 내지 약 15 wt%, 약 8 내지 약 12 wt%, 약 8 내지 약 10 wt%, 약 10 내지 약 15 wt%, 약 10 내지 약 12 wt%, 또는 약 12 내지 약 15 wt%의 ZrO_2 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 또는 15 wt%의 ZrO_2 를 포함할 수 있다.

[0147] B_2O_3 는 낮은 용융 온도를 갖는 전구체 유리를 제공하는데 도움이 된다. 다군다나, 전구체 유리 및 따라서 유리-세라믹에 B_2O_3 의 첨가는, 유리-세라믹이 인터로킹 결정 미세구조를 달성하는 것을 돕고, 또한 유리 세라믹의 내손상성을 개선할 수 있다. 잔류 유리에서 붕소가 알칼리 산화물 또는 2가 양이온 산화물에 의해 전하가 균형을 이루지 않을 때, 이것은, 유리의 구조를 개방하는, 삼각-배위 상태 (trigonal-coordination state) (또는 3-배위 붕소)가 될 것이다. 이 3-배위 붕소를 둘러싼 네트워크는 사면체 배위된 (또는 4-배위) 붕소만큼 단단하지 않다. 이론에 구애됨이 없이, 3-배위된 붕소를 포함하는 전구체 유리 및 유리 세라믹은, 균열 형성 전에 어느 정도의 변형을 허용할 수 있는 것으로 믿어진다. 약간의 변형을 허용함으로써, 비커스 압입 균열 개시 값은 증가된다. 3-배위 결합된 붕소를 포함하는 전구체 유리 및 유리 세라믹의 파괴 인성도 또한 증가될 수 있다. 이론에 구애됨이 없이, 유리 세라믹 (및 전구체 유리)의 잔류 유리에 붕소의 존재는, 잔류 유리 (또는 전구체 유리)의 점도를 낮추고, 이는 리튬 실리케이트 결정, 특히 높은 중형비를 갖는 큰 결정의 성장을 촉진하는 것으로

믿어진다. (4-배위 붕소에 배해) 더 많은 양의 3-배위 붕소는 더 큰 비커스 압입 균열 개시 하중을 나타내는 유리 세라믹을 결과하는 것으로 믿어진다. (총 B_2O_3 의 퍼센트로서) 3-배위된 붕소의 양은, 약 40% 이상, 50% 이상, 75% 이상, 약 85% 이상 또는 심지어 약 95% 이상일 수 있다. 일반적으로 붕소의 양은, 세라믹화된 벌크 유리 세라믹의 화학적 내구성 및 기계적 강도를 유지하기 위해 조절되어야 한다.

[0148] 하나 이상의 구체 예에서, 여기에서 유리 및 유리 세라믹은 0 내지 약 10 wt% 또는 0 내지 2 wt%의 B_2O_3 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 0 내지 약 10 wt%, 0 내지 약 9 wt%, 0 내지 약 8 wt%, 0 내지 약 7 wt%, 0 내지 약 6 wt%, 0 내지 약 5 wt%, 0 내지 약 4 wt%, 0 내지 약 3 wt%, 0 내지 약 2 wt%, 0 내지 약 1 wt%, >0 내지 약 10 wt%, >0 내지 약 9 wt%, >0 내지 약 8 wt%, >0 내지 약 7 wt%, >0 내지 약 6 wt%, >0 내지 약 5 wt%, >0 내지 약 4 wt%, >0 내지 약 3 wt%, >0 내지 약 2 wt%, >0 내지 약 1 wt%, 약 1 내지 약 10 wt%, 약 1 내지 약 8 wt%, 약 1 내지 약 6 wt%, 약 1 내지 약 5 wt%, 약 1 내지 약 4 wt%, 약 1 내지 약 2 wt%, 약 2 내지 약 10 wt%, 약 2 내지 약 8 wt%, 약 2 내지 약 6 wt%, 약 2 내지 약 4 wt%, 약 3 내지 약 10 wt%, 약 3 내지 약 8 wt%, 약 3 내지 약 6 wt%, 약 3 내지 약 4 wt%, 약 4 내지 약 5 wt%, 약 5 wt% 내지 약 8 wt%, 약 5 wt% 내지 약 7.5 wt%, 약 5 wt% 내지 약 6 wt%, 또는 약 5 wt% 내지 약 5.5 wt%의 B_2O_3 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 0, >0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10 wt%의 B_2O_3 를 포함할 수 있다.

[0149] MgO 는 부분 고용체 (solid solution)에서 페탈라이트 결정에 진입할 수 있다. 하나 이상의 구현 예에서, 여기에서 유리 및 유리 세라믹은 0 내지 약 8 wt%의 MgO 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 0 내지 약 8 wt%, 0 내지 약 7 wt%, 0 내지 약 6 wt%, 0 내지 약 5 wt%, 0 내지 약 4 wt%, 0 내지 약 3 wt%, 0 내지 약 2 wt%, 0 내지 약 1 wt%, 약 1 내지 약 8 wt%, 약 1 내지 약 7 wt%, 약 1 내지 약 6 wt%, 약 1 내지 약 5 wt%, 약 1 내지 약 4 wt%, 약 1 내지 약 3 wt%, 약 1 내지 약 2 wt%, 약 2 내지 약 8 wt%, 약 2 내지 약 7 wt%, 약 2 내지 약 6 wt%, 약 2 내지 약 5 wt%, 약 2 내지 약 4 wt%, 약 2 내지 약 3 wt%, 약 3 내지 약 8 wt%, 약 3 내지 약 7 wt%, 약 3 내지 약 6 wt%, 약 3 내지 약 5 wt%, 약 3 내지 약 4 wt%, 약 4 내지 약 8 wt%, 약 4 내지 약 7 wt%, 약 4 내지 약 6 wt%, 약 4 내지 약 5 wt%, 약 5 내지 약 8 wt%, 약 5 내지 약 7 wt%, 약 5 내지 약 6 wt%, 약 6 내지 약 8 wt%, 약 6 내지 약 7 wt%, 또는 약 7 wt% 내지 약 8 wt%의 MgO 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 0, >0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 또는 8 wt%의 MgO 를 포함할 수 있다.

[0150] ZnO 는 부분 고용체에서 페탈라이트 결정으로 진입할 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 여기에서 유리 및 유리 세라믹은 0 내지 약 10 wt%의 ZnO 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은, 0 내지 약 10 wt%, 0 내지 약 9 wt%, 0 내지 약 8 wt%, 0 내지 약 7 wt%, 0 내지 약 6 wt%, 0 내지 약 5 wt%, 0 내지 약 4 wt%, 0 내지 약 3 wt%, 0 내지 약 2 wt%, 0 내지 약 1 wt%, 약 1 내지 약 10 wt%, 약 1 내지 약 9 wt%, 약 1 내지 약 8 wt%, 약 1 내지 약 7 wt%, 약 1 내지 약 6 wt%, 약 1 내지 약 5 wt%, 약 1 내지 약 4 wt%, 약 1 내지 약 3 wt%, 약 1 내지 약 2 wt%, 약 2 내지 약 10 wt%, 약 2 내지 약 9 wt%, 약 2 내지 약 8 wt%, 약 2 내지 약 7 wt%, 약 2 내지 약 6 wt%, 약 2 내지 약 5 wt%, 약 2 내지 약 4 wt%, 약 2 내지 약 3 wt%, 약 3 내지 약 10 wt%, 약 3 내지 약 9 wt%, 약 3 내지 약 8 wt%, 약 3 내지 약 7 wt%, 약 3 내지 약 6 wt%, 약 3 내지 약 5 wt%, 약 3 내지 약 4 wt%, 약 4 내지 약 10 wt%, 약 4 내지 약 9 wt%, 약 4 내지 약 8 wt%, 약 4 내지 약 7 wt%, 약 4 내지 약 6 wt%, 약 4 내지 약 5 wt%, 약 5 내지 약 10 wt%, 약 5 내지 약 9 wt%, 약 5 내지 약 8 wt%, 약 5 내지 약 7 wt%, 약 5 내지 약 6 wt%, 약 6 내지 약 10 wt%, 약 6 내지 약 9 wt%, 약 6 내지 약 8 wt%, 약 6 내지 약 7 wt%, 약 7 내지 약 10 wt%, 약 7 내지 약 9 wt%, 약 7 wt% 내지 약 8 wt%, 약 8 내지 약 10 wt%, 약 8 내지 약 9 wt%, 또는 약 9 내지 약 10 wt%의 ZnO 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 0, >0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 또는 10 wt%의 ZnO 를 포함할 수 있다.

[0151] 하나 이상의 구현 예에서, 여기에서 유리 및 유리 세라믹은 0 내지 5wt%의 TiO_2 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 0 내지 약 5 wt%, 0 내지 약 4 wt%, 0 내지 약 3 wt%, 0 내지 약 2 wt%, 0 내지 약 1 wt%, 약 1 내지 약 5 wt%, 약 1 내지 약 4 wt%, 약 1 내지 약 3 wt%, 약 1 내지 약 2 wt%, 약 2 내지 약 5 wt%, 약 2 내지 약 4 wt%, 약 2 내지 약 3 wt%, 약 3 내지 약 5 wt%, 약 3 내지 약 4 wt%, 또는 약 4 내지 약 5 wt%의 TiO_2 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 0, >0, 1, 2, 3, 4, 또는 5 wt%의 TiO_2 를 포함할 수 있다.

- [0152] 하나 이상의 구형 예에서, 여기에서 유리 및 유리 세라믹은 0 내지 약 0.4 wt%의 CeO_2 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 0 내지 약 0.4 wt%, 0 내지 약 0.3 wt%, 0 내지 약 0.2 wt%, 0 내지 약 0.1 wt%, 약 0.1 내지 약 0.4 wt%, 약 1 내지 약 0.3 wt%, 약 1 내지 약 0.2 wt%, 약 0.2 내지 약 0.4 wt%, 약 0.2 내지 약 0.3 wt%, 또는 약 0.3 내지 약 0.4 wt%의 CeO_2 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 0, >0, 0.1, 0.2, 0.3, 또는 0.4 wt%의 CeO_2 를 포함할 수 있다.
- [0153] 하나 이상의 구체 예에서, 여기에 유리 및 유리 세라믹은 0 내지 0.5 wt%의 SnO_2 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 0 내지 약 0.5 wt%, 0 내지 약 0.4 wt%, 0 내지 약 0.3 wt%, 0 내지 약 0.2 wt%, 0 내지 약 0.1 wt%, 약 0.05 내지 약 0.5 wt%, 0.05 내지 약 0.4 wt%, 0.05 내지 약 0.3 wt%, 0.05 내지 약 0.2 wt%, 0.05 내지 약 0.1 wt%, 약 0.1 내지 약 0.5 wt%, 약 0.1 내지 약 0.4 wt%, 약 0.1 내지 약 0.3 wt%, 약 0.1 내지 약 0.2 wt%, 약 0.2 내지 약 0.5 wt%, 약 0.2 내지 약 0.4 wt%, 약 0.2 내지 약 0.3 wt%, 약 0.3 내지 약 0.5 wt%, 약 0.3 내지 약 0.4 wt%, 또는 약 0.4 내지 약 0.5 wt%의 SnO_2 를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 약 0, >0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 또는 0.5 wt%의 SnO_2 를 포함할 수 있다.
- [0154] 몇몇 구체 예에서, 여기에 개시된 유리 및 유리 세라믹에서 P_2O_5 및 ZrO_2 의 중량 퍼센트의 합은 핵형성을 증가시키기 위해 약 3 wt% 이상, 4 wt% 이상 또는 5 wt% 이상일 수 있다. 핵형성의 증가는 미세 결정립의 생성을 유도할 수 있다.
- [0155] 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹은 가시광선 범위에 걸쳐 투명도 (즉, 유리-세라믹이 투명함)를 나타낸다. 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹의 투명도는 광의 문의신호 파장 (interrogating wavelength)의 파장보다 더 작은 결정을 생성하여 및 잔류 유리의 굴절률을 페달라이트 (1.51) 및 리튬 디실리케이트 (1.55)의 것과 일치시켜 달성될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 두께가 1mm인 투명한 유리-세라믹은, 약 400nm 내지 약 1,000nm의 파장 범위에서 걸쳐 (표면 반사 손실을 포함하는) 광의 $\geq 90\%$ 의 투과율을 가질 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 투명 유리-세라믹 제품에 대한 평균 투과율은, 1mm 두께를 갖는 유리-세라믹 제품에 대해 약 400nm 내지 약 1000nm의 파장 범위에 걸쳐 광의 (표면 반사 손실을 포함하여) 약 85% 이상, 약 86% 이상, 약 87% 이상, 약 88% 이상, 약 89% 이상, 약 90% 이상, 약 91% 이상, 약 92% 이상, 약 93% 이상이다. 다른 구체 예에서, 유리-세라믹은 가시광선 범위에 걸쳐 반투명일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 반투명 유리-세라믹은 약 400nm 내지 약 1000nm의 파장 범위에 걸쳐 광의 약 20% 내지 약 85% 미만의 범위에서 평균 투과율을 가질 수 있다. 유리-세라믹이 반투명한 구체 예에서, 유리-세라믹은 백색을 가질 수 있다.
- [0156] 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹에서 결정립의 크기가 투명도 또는 반투명도에 영향을 미칠 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 투명한 유리-세라믹의 결정립은 약 100nm 미만의 가장 긴 치수를 가질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 반투명 유리-세라믹의 결정립은 약 100nm 내지 500nm 범위에서 가장 긴 치수를 가질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 투명한 유리-세라믹의 결정립은 중형비가 약 2 이상일 수 있다. 반투명 유리-세라믹의 결정은 중형비가 약 2 이하일 수 있다.
- [0157] 본 개시의 유리 또는 유리 세라믹 조성물을 생산하는데 사용된 원료 및/또는 장비의 결과로서, 의도적으로 첨가되지 않은 특정 불순물 또는 성분은, 최종 유리 또는 유리 세라믹 조성물에 존재할 수 있다. 이러한 물질은 소량으로 유리 또는 유리 세라믹 조성물에 존재하며, 여기에서 "트랩프 물질"로 불린다.
- [0158] 여기에 사용된 바와 같이, 0 wt%의 화합물을 갖는 유리 또는 유리 세라믹 조성물은 화합물, 분자, 또는 원소가 조성물에 의도적으로 첨가되지 않았지만, 조성물이 여전히, 통상적으로 트랩프 또는 미량으로, 화합물을 포함할 수 있다는 것을 의미하는 것으로 정의된다. 유사하게, "철이 없는", "나트륨이 없는", "리튬이 없는", "지르코늄이 없는", "알칼리 토금속이 없는", "중금속이 없는" 등은, 화합물, 분자, 또는 원소가 의도적으로 조성물에 첨가되지는 않았지만, 상기 조성물은 여전히, 대략 트랩프 또는 미량으로, 철, 나트륨, 리튬, 지르코늄, 알칼리 토금속 또는 중금속 등을 포함할 수 있다. 여기에서 구체화된 유리 또는 유리 세라믹에서 확인될 수 있는 트랩프 화합물은, Na_2O , 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 , 황산염, 할로젠과 같은 황-계 화합물, 또는 이들의 조합을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0159] 몇몇 구체 예에서, 항균 성분은 유리 또는 유리 세라믹 조성물에 첨가될 수 있다. 이는 여기에서 구체화된 유리

세라믹이 유해한 박테리아에 노출될 가능성이 있는 부엌 또는 식당용 조리대와 같은 적용에 사용될 수 있기 때문에 특히 유리하다. 유리 또는 유리 세라믹에 첨가될 수 있는 항균 성분은 Ag, AgO, Cu, CuO, Cu₂O, 및 이와 유사한 것을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 몇몇 구체 예에서, 항균 성분의 농도는 약 3, 2, 1, 또는 0.5, > 0 wt%의 수준으로 유지된다. 몇몇 구체 예에서, 항균 성분은 >0 내지 약 3 wt%이다. 몇몇 구체 예에서, 항균 성분은 >0 내지 약 1 wt%이다.

[0160] 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹은 화학적 청정제를 더욱 포함할 수 있다. 이러한 청정제는 SnO₂, As₂O₃, Sb₂O₃, F, Cl 및 Br을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 몇몇 구체 예에서, 화학적 청정제의 농도는 3, 2, 1, 또는 0.5, >0 wt%의 수준으로 유지된다. 몇몇 구체 예에서, 청정제의 양은 >0 내지 약 3 wt%이다. 화학적 청정제는 또한 CeO₂, Fe₂O₃, 및 다른 전이 금속의 산화물, 예를 들어, MnO₂를 포함할 수 있다. 이들 산화물은 유리 내의 최종 원자가 상태에서 가시적인 흡수를 통해 유리 또는 유리 세라믹에 원하지 않는 색을 도입할 수 있으며, 따라서, 존재하는 경우, 이들의 농도는 일반적으로 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1 또는 >0 wt%의 수준으로 유지된다.

[0161] 유리 또는 유리 세라믹은 또한, 주석-산화물 전극을 사용하는 줄 용해 (Joule melting)의 결과로서, 주석 함유 물질, 예를 들어, SnO₂, SnO, SnCO₃, SnC₂O₂, 등의 배치 (batching)을 통해, 또는 다양한 물리적, 용융, 색상 또는 형성 특성을 조정하는 제제 (agent)로 SnO₂의 첨가를 통해, SnO₂를 함유할 수 있다. 유리 또는 유리 세라믹은 0 내지 약 3 wt%, 0 내지 약 2 wt%, 0 내지 약 1 wt%, 0 내지 0.5 wt%, 또는 0 내지 0.1 wt%의 SnO₂를 포함할 수 있다.

[0162] 몇몇 구체 예에서, 유리 또는 유리 세라믹은 Sb₂O₃, As₂O₃, 또는 이들의 조합이 실질적으로 없을 수 있다. 예를 들어, 유리 또는 유리 세라믹은 0.05 wt% 이하의 Sb₂O₃, 또는 As₂O₃ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있거나, 유리 또는 유리 세라믹은 0 wt%의 Sb₂O₃, As₂O₃, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있거나, 또는 유리 또는 유리 세라믹은, 예를 들어, 임의의 의도적으로 첨가된 Sb₂O₃, As₂O₃, 또는 이들의 조합이 없을 수 있다.

[0163] 부가적인 성분은 부가적인 이점을 제공하기 위해 유리 조성물에 혼입될 수 있거나, 또는 선택적으로, 상업적으로-제조된 유리에서 통상적으로 발견되는 오염 물질을 더욱 포함할 수 있다. 예를 들어, 다양한 물리적, 용융, 및 형성 속성을 조정하기 위해 부가적인 성분은 첨가될 수 있다. 유리는 또한, 몇몇 구체 예에 따르면, 배치 물질과 관련된 다양한 오염물을 포함할 수 있고 및/또는 유리를 제조하는데 사용된 용융, 청정 및/또는 성형 장비 (예를 들어, ZrO₂)에 의해 유리 내로 도입될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리는 자외선 흡수제로서 유용한 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리는 3 wt% 이하의 TiO₂, MnO, ZnO, Nb₂O₅, MoO₃, Ta₂O₅, WO₃, ZrO₂, Y₂O₃, La₂O₃, HfO₂, CdO, Fe₂O₃, CeO₂, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리는 0 내지 약 3 wt%, 0 내지 약 2 wt%, 0 내지 약 1 wt%, 0 내지 0.5 wt%, 0 내지 0.1 wt%, 0 내지 0.05 wt%, 또는 0 내지 0.01 wt%의 TiO₂, MnO, ZnO, Nb₂O₅, MoO₃, Ta₂O₅, WO₃, ZrO₂, Y₂O₃, La₂O₃, HfO₂, CdO, SnO₂, Fe₂O₃, CeO₂, As₂O₃, Sb₂O₃ 또는 이의 조합을 포함할 수 있다.

[0164] 여기에 기재된 유리는 슬롯 인발 (slot draw), 플로우트 (float), 롤링 (rolling) 및 기술분야의 당업자에게 공지된 다른 시트-형성 공정을 포함하는, 공정을 통해 시트로 제조될 수 있다. 선택적으로, 유리 조성물은 당 업계에 공지된 플로우트 또는 롤링 공정을 통해 형성될 수 있다.

[0165] 몇몇 구체 예에서, 여기에 기재된 유리 조성물은 액상선 점도를 조정하여 플로우트-타입 형성 공정과 양립할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 조성물은 약 1500 P 내지 약 3000 P의 액상선 점도를 가질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 조성물은 약 1000, 1200, 1500, 2000, 2500 또는 3000 P의 액상선 점도를 가질 수 있다.

[0166] 몇몇 구체 예에서, 유리는, 약 $50 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $50 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $60 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $61 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $62 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $63 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $64 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $65 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $66 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $67 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $68 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $69 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $70 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $71 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $72 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $73 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $74 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $75 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $76 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $77 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $78 \times 10^{-7}/K$ 이상, 약 $79 \times 10^{-7}/K$ 이상, 또는 약 $80 \times 10^{-7}/K$ 이상의 열팽창계수

를 가질 수 있다.

- [0167] 여기에 기재된 유리 및 유리 세라믹으로부터 형성된 제품은, 합리적으로 유용한 임의의 두께일 수 있다. 유리 시트 및/또는 유리 세라믹 구체 예는, 약 0.8mm 내지 약 10mm의 두께를 가질 수 있다. 몇몇 구체 예는 약 6mm 이하, 약 5mm 이하, 약 3mm 이하, 약 1.0mm 이하, 약 750 μ m 이하, 약 500 μ m 이하, 또는 약 250 μ m 이하의 두께를 갖는다. 몇몇 유리 또는 유리 세라믹 시트의 구체 예는 약 200 μ m 내지 약 5mm, 약 500 μ m 내지 약 5mm, 약 200 μ m 내지 약 4mm, 약 200 μ m 내지 약 2mm, 약 400 μ m 내지 약 5mm, 또는 약 400 μ m 내지 약 2mm의 두께를 가질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 두께는 약 3mm 내지 약 6mm 또는 약 0.8mm 내지 약 3mm일 수 있다.
- [0168] 몇몇 구체 예에서, 유리 세라믹은, 1mm 두께의 유리-세라믹에 대해, 약 300 MPa 이상, 약 325 MPa 이상, 약 350 MPa 이상, 약 375 MPa 이상, 약 400 MPa 이상, 약 425 MPa 이상 또는 약 450 MPa 이상의 동이축 휨 강도 (equibiaxial flexural strength)를 갖는다. 동이축 휨 강도는 또한, 미국 공개특허 제2013/0045375호의 단락 [0027]에 개요된 바와 같은 시험 기구 (fixtures) 및 시험 조건을 약간 변경한, ASTM: C1499-05에 서술된 절차에 따라 측정된, 링-온-링 (RoR) 강도로 언급될 수 있으며, 이는 여기에 참조로서 혼입된다. 마모된 링-온-링 (aRoR) 강도는 또한 유리-세라믹이, 통상적으로 탄화규소 입자 (particles)로, 마모에 처음 적용된 경우, 전술한 절차를 사용하여 측정될 수 있다. 몇몇 구체 예는 또한 증가된 휨 강도를 유도하는 페탈라이트 상을 갖는 화학적으로-강화 가능한 유리 세라믹을 포함한다. 이러한 구체 예에서, RoR 강도는 약 500MPa 이상, 약 550MPa 이상, 약 600MPa 이상, 약 650MPa 이상, 약 700MPa 이상, 약 750MPa 이상 또는 약 800MPa 이상일 수 있다.
- [0169] 유리 세라믹의 몇몇 구체 예는 높은 파괴 인성 및 고유의 내손상성을 나타낸다. 전술한 바와 같이, 유리 세라믹의 몇몇 구체 예는 인터로킹 리튬 실리케이트 결정을 포함하며, 이는 높은 파괴 인성을 결과한다. 하나 이상의 구체 예의 유리 세라믹은, 유리 세라믹의 잔류 유리 상에 3-배위 붕소로서 존재할 수 있는, 붕소를 포함할 수 있다. 이러한 구체 예에서, 3-배위 붕소는 B₂O₃를 전구체 유리에 포함시켜 제공된다. 유리 또는 유리 세라믹이 압입 하중에 적용된 경우 3-배위 붕소는 치밀화 메커니즘 (densification mechanism)을 제공한다.
- [0170] 하나 이상의 구체 예에서, 유리 세라믹은 약 1.0 MPa $\cdot$ m^{1/2} 이상, 약 1.1 MPa $\cdot$ m^{1/2} 이상, 1.2 MPa $\cdot$ m^{1/2} 이상, 1.3 MPa $\cdot$ m^{1/2} 이상, 1.4 MPa $\cdot$ m^{1/2} 이상, 1.5 MPa $\cdot$ m^{1/2} 이상, 1.6 MPa $\cdot$ m^{1/2} 이상, 1.7 MPa $\cdot$ m^{1/2} 이상, 1.8 MPa $\cdot$ m^{1/2} 이상, 1.9 MPa $\cdot$ m^{1/2} 이상, 또는 약 2.0 MPa $\cdot$ m^{1/2}의 파괴 인성을 나타낸다. 몇몇 구체 예에서, 상기 파괴 인성은 약 1 내지 약 2 MPa $\cdot$ m^{1/2}의 범위이다. 파괴 인성은 당 업계의 공지된 방법을 사용하여, 예를 들어, ASTM C1421-10 "Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature"에 따라, 셰브론 노치 쇼트 빔 (chevron notch short beam)을 사용하여, 측정될 수 있다.
- [0171] 하나 이상의 구체 예에서, 유리 세라믹은 비커스 경도를 나타내는 것에 의해 높은 내균열성 및 내스크래치성을 갖는다. 몇몇 구체 예에서, 비-이온 교환 유리 세라믹은 약 600 내지 약 900 kgf/mm², 약 600 내지 약 875 kgf/mm², 약 600 내지 약 850 kgf/mm², 약 600 내지 약 825 kgf/mm², 약 600 내지 약 800 kgf/mm², 약 600 내지 약 775 kgf/mm², 약 600 내지 약 750 kgf/mm², 약 600 내지 약 725 kgf/mm², 약 600 내지 약 700 kgf/mm², 약 700 내지 약 900 kgf/mm², 약 700 내지 약 875 kgf/mm², 약 700 내지 약 850 kgf/mm², 약 700 내지 약 825 kgf/mm², 또는 약 700 내지 약 800 kgf/mm² 범위에서 비커스 경도를 나타낸다. 몇몇 구체 예에서, 비커스 경도는 600 kgf/mm² 이상, 625 kgf/mm² 이상, 650 kgf/mm² 이상, 675 kgf/mm² 이상, 700 kgf/mm² 이상, 725 kgf/mm² 이상, 750 kgf/mm² 이상, 775 kgf/mm² 이상, 800 kgf/mm² 이상, 825 kgf/mm² 이상, 850 kgf/mm² 이상, 875 kgf/mm² 이상, 또는 900 kgf/mm² 이상이다. 비커스 경도는 ASTM C1326 및 C1327 (및 이의 부록, 여기에 참조로서 모두 혼입됨), "Standard Test Methods for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics," ASTM International, Conshohocken, PA, US를 사용하여 측정될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 세라믹은 이온 교환을 통해 화학적으로 강화된 후에 비커스 압입 균열 개시 하중 값을 나타낸다.
- [0172] 몇몇 구체 예에서, 여기에 개시된 유리 세라믹은 이온-교환시 쉽게 깨지지 않는다. 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "쉽게 깨지는" 및 "취약성 (fragibility)"은, 유리 세라믹 플레이트를 다수의 작은 조각으로 파괴시키기에 충분한 힘으로 고체 표면상으로 낙하 또는 물체에 의한 지점 충격 (point impact)을 가했을 경우, 유리에 다수의 균열 분기 (branching) (즉, 초기 균열로부터 분기하는 5개 초과와 다중 균열), 조각을 적어도 2인치 (약 5cm)의 원래 위치에서 분출, 플레이트의 약 5 단편/cm²를 초과하는 단편화 밀도 (fragmentation density), 또는 이들 3 조건의 임의의 조합을 갖는, 유리 세라믹 플레이트 또는 시트의 강력한 파단을 의미한다. 반대로, 유리 세라믹 플레이트는, 유리 세라믹 플레이트를 파괴시키기에 충분한 힘으로 고체 표면상으로 낙하 또는 물체에 의한 지점 충격을 가했을 경우, 초기 균열로부터 이들의 원래의 위치에서 2인치 미만으로 분출된 조각으로 분기하

는 5개 미만의 다수 균열로 파괴되거나 또는 파괴되지 않으면, 쉽게 깨지지 않은 것으로 간주된다.

[0173] 각 0.5mm의 두께를 갖는, 5 cm×5 cm의 유리 세라믹 플레이트에 대해 관찰된 쉽게 깨지는 및 쉽게 깨지지 않는 거동의 실시 예는 도 10에 나타낸다. 유리 세라믹 플레이트 a는, 2인치를 초과하여 분출된 여러 개의 작은 조각, 및 작은 조각을 생성하기 위해 초기 균열로부터 분기하는 큰 정도의 균열에 의해 입증된 것으로, 쉽게 깨지는 거동을 나타낸다. 유리 세라믹 플레이트 a와는 달리, 유리 세라믹 플레이트 b, c 및 d는 쉽게 깨지는 거동을 나타내지 않는다. 이 사례에서, 유리 세라믹 플레이트는 원래 위치 ("X"는 파단 전에 유리 플레이트 a의 대략적인 중심)에서 2인치 정도로 격렬하게 분출되지 않는 작은 수의 큰 조각으로 파괴된다. 유리 세라믹 플레이트 b는 균열 분기가 없는 두 개의 큰 조각으로 파괴되었고; 유리 세라믹 플레이트 c는 초기 균열로부터 분기하는 2개의 균열로 4개의 조각으로 파괴되었으며; 유리 세라믹 플레이트 d는 초기 균열로부터 분기하는 2개의 균열로 4개의 조각으로 파괴되었다.

[0174] 부가적으로, 모든 조성물 및 유리 및/또는 유리 세라믹 조성물은, 당 업계에 널리 공지된 방법에 의해 이온 교환 가능하다. 통상적인 이온 교환 공정에서, 유리 내에 더 작은 금속 이온은, 유리 및/또는 유리 세라믹의 외부 표면에 가까운 층 내에 동일한 원자의 더 큰 금속 이온에 의해 대체되거나 "교환"된다. 더 작은 이온을 더 큰 이온으로 대체는, 유리 및/또는 유리 세라믹의 층 내에 압축 응력을 생성시킨다. 하나의 구체 예에서, 금속 이온은 1가 알칼리 금속이온 (예를 들어, Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ 및 이와 유사한 것)이고, 이온 교환은, 유리 내에 더 작은 금속 이온을 대체할 더 큰 금속 이온의 적어도 하나의 용융염을 포함하는 욕조에 유리 및/또는 유리 세라믹을 침지시켜 달성된다. 선택적으로, Ag^+ , Tl^+ , Cu^+ , 및 이와 유사한 것과 같은 다른 1가 이온은 1가 이온에 대해 교환될 수 있다. 유리 및/또는 유리 세라믹을 강화시키는데 사용된 이온 교환 공정 또는 공정들은 침지 사이에 세척 및/또는 어닐링 단계를 갖는 동일 또는 다른 조성물의 단일 욕조 또는 다수의 욕조에서 침지를 포함할 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 하나 이상의 구체 예에서, 유리 및/또는 유리-세라믹은 약 430℃의 온도에서 용융 NaNO_3 에 노출시켜 이온 교환될 수 있다. 이러한 구체 예에서, Na^+ 이온은 유리 세라믹 내에 Li 이온의 일부를 대체하여 표면 압축 층을 발달시키고 높은 내균열성을 나타낸다. 최종 압축 응력 층은 약 2시간 내에 유리의 표면에 적어도 100 μm 의 깊이 (또한 "층의 깊이"라고도 함)를 가질 수 있다. 이러한 구체 예에서, 층의 깊이는 Na_2O 농도 프로파일로부터 결정될 수 있다. 다른 실시 예들에서, 구체 예들은 410℃의 온도에서 2 시간 동안 용융 KNO_3 에 노출시켜 이온 교환될 수 있어 적어도 약 100 μm 의 층의 깊이를 갖는 압축 응력 층을 생성한다. 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹은 약 30 μm 이상, 약 40 μm 이상, 약 50 μm 이상, 약 60 μm 이상, 약 70 μm 이상, 약 80 μm 이상, 약 90 μm 이상, 또는 약 100 μm 이상의 층의 깊이를 달성하기 위해 이온 교환될 수 있다. 다른 구체 예에서, 유리는 적어도 10 MPa의 중심 장력을 달성하기 위해 이온 교환된다. 이 표면 압축 층의 발달은 비-이온-교환된 물질에 비해 더 우수한 내균열성 및 더 높은 휨 강도를 달성하는데 유리하다. 표면 압축 층은, 유리-세라믹 제품의 몸체 (즉, 표면 압축을 포함하지 않는 구역)에 대한 유리-세라믹 제품으로 교환된 이온의 농도와 비교하여 유리-세라믹 제품으로 교환된 이온의 더 높은 농도를 갖는다.

[0175] 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹은, 약 100 MPa 내지 약 500 MPa, 약 100 MPa 내지 약 450 MPa, 약 100 MPa 내지 약 400 MPa, 약 100 MPa 내지 약 350 MPa, 약 100 MPa 내지 약 300 MPa, 약 100 MPa 내지 약 250 MPa, 약 100 MPa 내지 약 200 MPa, 약 100 MPa 내지 약 150 MPa, 150 MPa 내지 약 500 MPa, 약 150 MPa 내지 약 450 MPa, 약 150 MPa 내지 약 400 MPa, 약 150 MPa 내지 약 350 MPa, 약 150 MPa 내지 약 300 MPa, 약 150 MPa 내지 약 250 MPa, 약 150 MPa 내지 약 200 MPa, 200 MPa 내지 약 500 MPa, 약 200 MPa 내지 약 450 MPa, 약 200 MPa 내지 약 400 MPa, 약 200 MPa 내지 약 350 MPa, 약 200 MPa 내지 약 300 MPa, 약 200 MPa 내지 약 250 MPa, 250 MPa 내지 약 500 MPa, 약 250 MPa 내지 약 450 MPa, 약 250 MPa 내지 약 400 MPa, 약 250 MPa 내지 약 350 MPa, 약 250 MPa 내지 약 300 MPa, 300 MPa 내지 약 500 MPa, 약 300 MPa 내지 약 450 MPa, 약 300 MPa 내지 약 400 MPa, 약 300 MPa 내지 약 350 MPa, 350 MPa 내지 약 500 MPa, 약 350 MPa 내지 약 450 MPa, 약 350 MPa 내지 약 400 MPa, 400 MPa 내지 약 500 MPa, 약 400 MPa 내지 약 450 MPa, 또는 약 450 MPa 내지 약 500 MPa의 범위에서 표면 압축 응력을 가질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리-세라믹은 약 100 MPa 이상, 약 150 MPa 이상, 약 200 MPa 이상, 약 250 MPa 이상, 약 300 MPa 이상, 약 350 MPa 이상, 약 400 MPa 이상, 약 450 MPa 이상, 또는 약 500 MPa 이상의 표면 압축 응력을 가질 수 있다. 압축 응력 및 압축 응력 층의 깊이 ("DOL")은 당 업계에 공지된 수단을 사용하여 측정된다. DOC는 Luceo Co., Ltd. (Tokyo, Japan)에 의해 제조된 FSM-6000, 또는 이와 유사한 것과 같은 상업적으로 이용 가능한 기구를 사용하는 표면 응력 계측기 (surface stress meter, FSM)에 의해 결정되고, CS 및 층의 깊이를 측정하는 방법은, 명칭이 "Standard Specification for Chemically Strengthened Flat Glass"인, ASTM 1422C-99, 및 ASTM 1279.19779 "Standard Test Method for

Non-Destructive Photoelastic Measurement of Edge and Surface Stresses in Annealed, Heat-Strengthened, and Fully-Tempered Flat Glass"에 기재되며, 이들의 내용은 그 전체적으로 여기에 참조로서 혼입된다. 표면 응력 측정은, 유리의 복굴절률과 관련된, 응력 광학 계수 (SOC)의 정확한 측정에 의존한다. SOC는 결과적으로 섬 유 및 4점 굽힘 방법과 같은, 당 업계에 공지된 방법에 의해 측정되며, 이들 모두는, 명칭이 "Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient"인, ASTM 표준 C770-98 (2008), 이들의 내용은 전체적으로 참조로서 여기에 혼입됨, 및 "벌크 실린더 (bulk cylinder)" 방법에 기재된다.

[0176] 하나 이상의 구체 예에서, 유리 세라믹을 제조하는 공정은, 하나 이상의 미리선택된 시간 동안 하나 이상의 미리선택된 온도에서 전구체 유리를 열처리하여 (예를 들어, 하나 이상의 조성물, 양, 모폴로지, 크기 또는 크기 분포, 등을 갖는) 유리 균질화 및 하나 이상의 결정질 상의 결정화 (즉, 핵형성 및 성장)를 유도하는 단계를 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 상기 열처리하는, (i) 전구체 유리를 1-10°C/min의 속도로 유리 예비-핵형성 온도까지 가열하는 단계; (ii) 결정화 가능한 유리를 유리 예비-핵형성 온도에서 약 ¼hr 내지 약 4hr의 범위의 시간 동안 유지하여 미리-핵형성된 결정화 가능한 유리를 생성하는 단계; (iii) 상기 예비-결정화된 결정화 가능한 유리를 핵형성 온도 (T_n)까지 1-10°C/분의 속도로 가열하는 단계; (iv) 상기 결정화 가능한 유리를 핵형성 온도에서 약 ¼hr 내지 약 4hr 범위의 시간 동안 유지시켜 핵형성된 결정화 가능한 유리를 생성하는 단계; (v) 상기 핵형성된 결정화 가능한 유리를 약 1°C/분 내지 약 10°C/분 범위의 속도로 결정화 온도 (T_c)까지 가열하는 단계; (vi) 상기 핵형성된 결정화 가능한 유리를 결정화 온도에서 약 ¼hr 내지 약 4hr 범위의 시간 동안 유지시켜 여기에 기재된 유리 세라믹을 생성하는 단계; 및 (vii) 형성된 유리 세라믹을 실온으로 냉각시키는 단계를 포함한다. 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "결정화 온도"는 세라믹 또는 세라믹화 온도와 상호교환 가능하게 사용될 수 있다. 부가적으로, 이들 구체 예에서, 용어 "세라믹" 또는 "세라믹화"는 단계 (v), (vi) 및 선택적으로 (vii)를 총괄하여 지칭하는 것으로 사용될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 유리 예비-핵형성 온도는 540°C일 수 있고, 상기 핵형성 온도는 600°C일 수 있으며, 및 상기 결정화 온도는 630°C 내지 730°C일 수 있다. 다른 구체 예에서, 열처리하는 유리 예비-핵형성 온도에서 결정화 가능한 유리를 유지하는 단계를 포함하지 않는다. 따라서, 열처리하는 (i) 1-10°C/분의 속도로 전구체 유리를 핵형성 온도 (T_n)까지 가열하는 단계; (ii) 결정화 가능한 유리를 약 ¼hr 내지 약 4hr 범위의 시간 동안 핵형성 온도에서 유지시켜 핵형성된 결정화 가능한 유리를 생성시키는 단계; (iii) 상기 핵형성된 결정화 가능한 유리를 약 1°C/분 내지 약 10°C/분 범위의 속도로 결정화 온도 (T_c)까지 가열하는 단계; (iv) 상기 핵형성된 결정화 가능한 유리를 약 ¼hr 내지 약 4hr 범위의 시간 동안 유지하여 여기에 기재된 유리 세라믹을 생성하는 단계; 및 (v) 형성된 유리 세라믹을 실온으로 냉각시키는 단계를 포함한다. 앞선 구체 예에서 용어 "세라믹" 또는 "세라믹화"는 단계 (iii), (iv) 및 선택적으로 (v)를 총괄하여 지칭하는 것으로 사용될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 상기 핵형성 온도는 약 700°C일 수 있고, 상기 결정화 온도는 약 800°C일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 결정화 온도가 높을수록, 더 많은 β-스포듀멘 ss는 부 결정질 상으로 생성된다.

[0177] 전구체 유리 조성물에 부가하여 결정화 온도로 가열하는 단계 및 상기 결정화 온도에서 온도를 유지하는 단계의 열처리 단계들의 온도-시간 프로파일은, 다음의 원하는 속성 중 하나 이상을 생성하도록 신중하게 처방된다: 최종 형성된 유리 세라믹의, 최종 무결성 (final integrity), 품질, 색상 및/또는 불투명도에 결과적으로 영향을 줄 수 있는, 유리 세라믹의 결정질 상(들), 하나 이상의 주요한 결정질 상 및/또는 하나 이상의 부 결정질 상 및 잔여 유리의 비율, 하나 이상의 주된 결정질 상 및/또는 하나 이상의 부 결정질 상 및 잔류 유리의 결정질 상 군집 (assemblages), 및 하나 이상의 주 결정질 상 및/또는 하나 이상의 미세 결정질 상 중에 결정립 크기 또는 결정립 크기 분포.

[0178] 최종 유리 세라믹은 시트로서 제공될 수 있으며, 그 다음 시트를 가압, 블로잉 (blowing), 굽힘, 새김 (sagging), 진공 성형, 또는 다른 수단에 의해 일정한 두께의 곡선화된 또는 굽은 조각으로 변형될 수 있다. 변형은 열처리 전에 수행될 수 있거나 또는 형성 단계는 또한 형성 단계 및 열처리 단계가 실질적으로 동시에 수행되는 열처리 단계로서 작용할 수 있다.

[0179] 또 다른 구체 예에서, 유리 세라믹을 형성하는데 사용된 전구체 유리 조성물은, 예를 들어, 유리 세라믹이 하나 이상의 이온 교환 기술을 사용하여 화학적으로 강화될 수 있도록 체형화될 수 있다. 이러한 구체 예에서, 이온 교환은, 이러한 유리 세라믹의 하나 이상의 표면을, 특정 시간 동안, 특정 조성 및 온도를 갖는, 하나 이상의 이온 교환 욕조에 적용하여 압축 응력 층(들)을 하나 이상의 표면에 부여할 수 있다. 압축 응력 층은 하나 이상의 평균 표면 압축 응력 (CS) 및/또는 하나 이상의 층의 깊이를 포함할 수 있다.

[0180] 실시 예

[0181] 수치 (예를 들어, 양, 온도, 등)에 대한 정확성을 보장하기 위한 노력이 이루어졌지만, 일부 오류 및 편차는 고려되어야 한다. 별도의 언급이 없는 한, 온도는℃ 또는 대기 온도이며, 압력은 대기압 또는 대기압 부근이다. 조성물 자체는 산화물 기준으로 wt%로 제공되며, 100%로 정규화된다. 개시된 공정으로부터 얻은 생성물 순도 및 수율을 최적화하는데 사용될 수 있는 반응 조건, 예를 들어, 성분 농도, 온도, 압력 및 다른 반응 범위 및 조건의 수많은 변형 및 조합이 있다. 이러한 공정 조건을 최적화하기 위해 오직 합리적이고 일상적인 실험은 요구될 것이다.

[0182] 실시 예 1

[0183] 대표 유리 및 유리 세라믹 조성물 (wt% 기준) 및 투명 유리 세라믹을 얻기 위한 특성은 표 1에 서술되며, 유리 분야의 전통적인 기술에 따라 결정된다. 표 1에 열거된 조성물 1-16을 갖는 전구체 유리는 형성된다. 전구체 유리는 그 다음 540℃에서 4시간 동안 유지되는 유리 균질화, 600℃에서 4시간 동안 유지되는 핵형성, 및 630 내지 730℃의 온도에서 4시간 동안 유지되는 결정화를 갖는 세라믹화 사이클에 적용된다. 세라믹화 사이클을 기재하기 위해 표 1에서 다음의 명명법은 사용된다: 유리 균질화 온도-유지 시간/핵형성 온도-유지 시간/결정화 온도-유지 시간.

[0184] 액상선 온도는 제1 결정이 표준 구배 보트 액상선 측정 (standard gradient boat liquidus measurement) (ASTM C829-81 및 이의 부록)에서 관찰되는 온도이다. 이것은 분쇄된 유리 입자를 백금 보트에 놓는 단계, 구배 온도 영역을 갖는 가열로에 상기 보트를 놓는 단계, 24 또는 72시간 동안 적절한 온도 영역에서 상기 보트를 가열하는 단계, 및 현미경 검사를 통해 결정이 유리의 내부에 나타나는 가장 높은 온도를 결정하는 단계를 포함한다. 좀 더 구체적으로, 유리 샘플을 Pt 보트로부터 한 조각으로 꺼내, 편광 현미경을 사용하여 조사하여 Pt 및 공기 계면에 대하여, 및 샘플 내부에 형성된 결정의 위치와 성질을 확인한다. 가열로의 구배가 잘 알려져 있기 때문에, 온도 대 위치는 5-10℃ 내에서, 잘 추정될 수 있다. 결정이 샘플의 내부 부분에서 관찰되는 온도는, (해당 시험 기간 동안) 유리의 액상선을 나타내기 위해 취해진다. 더 느리게 성장하는 상들을 관찰하기 위해, 때때로 긴 시간 (예를 들어, 72시간)으로 시험은 수행된다. poise로 액상선 점도는 액상선 온도와 Fulcher 방정식의 계수로부터 결정된다.

표 1

[0185]

조성물	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂ (wt%)	78.3	78.3	78.3	78.3	78.3	78.3	78.3	78.3
Al ₂ O ₃ (wt%)	7.5	8.1	8.7	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
B ₂ O ₃ (wt%)	0.0	0.2	0.4	1.0	2.0	4.0	5.0	6.0
Li ₂ O (wt%)	12.5	11.9	11.3	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
Na ₂ O (wt%)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
K ₂ O (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZnO (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂ (wt%)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
P ₂ O ₅ (wt%)	2.0	2.2	2.4	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
세라믹화 사이클	540℃-4hr/600℃-4hr/730℃-4hr	540℃-4hr/600℃-4hr/710℃-4hr	540℃-4hr/600℃-4hr/730℃-4hr	540℃-4hr/600℃-4hr/690℃-4hr	540℃-4hr/600℃-4hr/650℃-4hr	540℃-4hr/600℃-4hr/630℃-4hr	540℃-4hr/600℃-4hr/630℃-4hr	540℃-4hr/600℃-4hr/630℃-4hr
상 균집	페탈라이트, 리튬 디실리케이트	페탈라이트, 리튬 디실리케이트	페탈라이트, 리튬 디실리케이트	페탈라이트, 리튬 디실리케이트	페탈라이트, 리튬 디실리케이트	페탈라이트, 리튬 디실리케이트	페탈라이트, 리튬 디실리케이트	페탈라이트, 리튬 디실리케이트
외관	약간 흐릿한, 투명	깨끗한, 투명	약간 흐릿한, 투명	깨끗한, 투명	깨끗한, 투명	약간 흐릿한, 투명	약간 흐릿한, 투명	약간 흐릿한, 투명
액상선 온도 (℃)	1030	1050	1070	--	--	--	--	--
액상선 점도 (poise)	3700	3800	3800	--	--	--	--	--

[0186] [표 1 계속]

조성물	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂ (wt%)	76.3	74.3	72.3	70.3	78.3	78.3	78.3	78.3
Al ₂ O ₃ (wt%)	10.1	12.1	14.1	16.1	8.1	8.1	8.1	8.1
B ₂ O ₃ (wt%)	0.2	0.2	0.2	0.2	2.0	2.0	2.0	2.0
Li ₂ O (wt%)	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9	11.9
Na ₂ O (wt%)	1.7	1.7	1.7	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0
K ₂ O (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	3.0	0.0	0.0
ZnO (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	3.0
ZrO ₂ (wt%)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
P ₂ O ₅ (wt%)	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
세라믹화 사이클	540℃-4hr /600℃-4hr /710℃-4hr	540℃-4hr /600℃-4hr /710℃-4hr	540℃-4hr /600℃-4hr /710℃-4hr	540℃-4hr /600℃-4hr /710℃-4hr	540℃-4hr /600℃-4hr /690℃-4hr	540℃-4hr /600℃-4hr /690℃-4hr	540℃-4hr /600℃-4hr /690℃-4hr	540℃-4hr /600℃-4hr /690℃-4hr
상 균질	페달라이트, 리튬 디실리케이트	페달라이트, 리튬 디실리케이트	페달라이트, 리튬 디실리케이트	페달라이트, 리튬 디실리케이트	페달라이트, 리튬 디실리케이트	페달라이트, 리튬 디실리케이트	페달라이트, 리튬 디실리케이트	페달라이트, 리튬 디실리케이트
외관	약간 흐릿한, 투명	흐릿한, 투명	반투명한 백색	반투명한 크림 백색	깨끗한, 투명	약간 흐릿한, 투명	약간 흐릿한, 투명	반투명한 백색
액상선 온도 (℃)	--	--	--	--	--	--	--	--
액상선 점도 (poise)	--	--	--	--	--	--	--	--

[0187]

[0188] 조성물 2의 유리-세라믹에 대한 다양한 특성을 결정하기 위해 세라믹화 후에 조성물 2에 대해 몇 가지 시험은 수행된다. 도 1에 나타난 바와 같이, 시차 열량계법 (DSC) 트레이스는 DSC/(mW/mg) 대 섭씨 온도의 온도로 플롯팅하여 조성물 2에 대해 수행된다. 상기 트레이스는 결정화 온도에 비해 저온에서 세라믹화에 의해 미세-결정립 미세구조가 달성될 수 있음을 보여주기 위해 사용된다.

[0189] 두께가 1mm인 유리-세라믹 조성물 2의 투과율을 400 nm 내지 1,000 nm의 파장을 갖는 광에 대해 측정된다. 도 2에 나타난 바와 같이, 가시광 파장에서 유리-세라믹 조성물 2의 평균 투과율은 90%를 초과한다.

[0190] 유리-세라믹 조성물 2의 샘플은, 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 페달라이트의 결정립 크기를 결정하기 위해 관찰된다. 도 3a는 200nm 스케일에 대한 SEM을 나타내고, 도 3b는 100nm 스케일에 대한 SEM을 나타낸다. 페달라이트 결정립은 대략 50 내지 100nm 정도이다. 상기 결정립의 분말도 (fineness)는 도 2에서 입증된 유리-유리의 투명도에 기여하는 것으로 믿어진다.

[0191] 유리-세라믹 조성물 2의 두 개의 50mm×50mm×1mm의 샘플은 전술한 바와 같은 링-온-링 시험에 적용되어 샘플의 강도를 결정한다. 하나의 샘플은 마모 (15 psi)에 적용되고 하나의 샘플은 그렇지 않다. 도 4는 링-온-링 시험의 결과를 나타낸다. 링-온-링 시험에 대해 514 MPa의 강도는 달성된다.

[0192] 유리-세라믹 조성물 2의 샘플의 파괴 인성은 셰브론 노치 쇼트 빔 측정을 사용하여 측정된다. 파괴 인성은 1.13 MPa·m^{1/2}이다.

[0193] 유리-세라믹 조성물의 샘플의 경도는 인스트론사 (Instron)로부터 이용 가능한, Model 5948 MicroTester를 사용하여 측정되어 전술한 바와 같이 비커스 경도를 결정한다. 비커스 경도는 대략 750kgf/mm²이다.

[0194] 조성물 2의 유리-세라믹은 이온-교환 공정에 적용되고, 여기서 샘플은 용융 NaNO₃ 욕조에서 430℃로 2시간, 4시간, 8시간 및 16시간 동안 처리된다. 도 5에 나타난 바와 같이, 100μm 이상의 층의 깊이는 달성된다. 도 5는 또한 각각의 이온-교환 처리에 대한 몰 퍼센트로 Na₂O의 농도 대 샘플의 두께의 플롯을 나타낸다. 알 수 있는 바와 같이, 이온-교환 처리 기간이 증가함에 따라 층의 깊이는 증가한다. 또한, 포물선 Na₂O 농도는 16시간 동안 이온-교환 후에 달성된다.

[0195] 유리-세라믹 조성물 2의 두 개의 50mm×50mm×1mm의 샘플은 이온-교환된다. 하나의 샘플은 용융된 NaNO₃ 욕조에

서 430℃에서 2시간 동안 이온-교환되고, 다른 샘플은 430℃에서 2시간 동안 용융된 KNO₃ 욕조에서 이온-교환된다. 2개의 이온-교환된 샘플과 50 mm×50 mm×1mm 크기의 비-이온 교환된 조성물 2의 유리-세라믹의 샘플은 전술한 바와 같은 링-온-링 시험에 적용된다. 그 결과는 도 6에 나타낸다. 유리-세라믹의 강도는 NaNO₃로 이온-교환한 후에 대략 30% 증가했으며, KNO₃로 이온-교환한 후에 대략 2배 증가했다. KNO₃ 욕조로 이온-교환은 이온 교환 동안에 샘플의 표면에 형성된 압축 응력 층에 대해 더 큰 층의 깊이 (DOL)을 결과하는 것으로 믿어진다.

[0196] 조성물 2의 유리-세라믹의 50mm×50mm×1mm 샘플은 430℃의 용융 NaNO₃ 욕조에서 2시간 동안 이온-교환된다. 유리 A의 50mm×50mm×1mm 샘플은 420℃의 용융 KNO₃ 욕조에서 5.5시간 동안 이온-교환된다. 50mm×50mm×1mm의 유리 B의 샘플은 540℃에서 8시간 동안 32% KNO₃ 용융 욕조에서 이온-교환된 후에, 390℃의 100% KNO₃ 용융 욕조에서 15분 동안 이온-교환된다. 샘플을 모두 15 psi에서 마모되고, 전술한 바와 같은, 마모된 링-온-링 시험에 적용된다. 그 결과는 도 7에 나타낸다. 유리-세라믹은 유리 A보다 더 높은 강도를 갖고, 유리 B에 근접하는 강도를 갖는다. 따라서, 이온-교환된 유리 세라믹은 이온-교환 유리 만큼 같거나 또는 더 강할 수 있다.

[0197] 조성물 2의 유리-세라믹의 50mm×50mm×1mm 샘플은 430℃의 용융 NaNO₃ 욕조에서 2시간, 4시간, 8시간 및 16시간 동안 이온-교환된다. 조성물 2의 비-이온-교환된 유리-세라믹 샘플뿐만 아니라 상기 이온-교환된 샘플은 그 다음 전술한 바와 같은 링-온-링 시험에 적용된다. 그 결과는 도 8에 나타낸다. 유리-세라믹의 강도는 이온-교환의 기간에 기초하여 증가한다.

[0198] 조성물 2의 유리-세라믹의 50mm×50mm×1mm 샘플은 430℃의 용융 NaNO₃ 욕조에서 16시간 동안 이온-교환된다. 샘플은 15psi, 25psi 또는 45psi에서 마모되고, 전술한 바와 같은 마모된 링-링 시험에 적용된다. 그 결과는 도 9에 나타낸다. 15psi에서 마모된 샘플은 약 253MPa의 하중 파손 (load failure)을 가지며, 25psi에서 마모된 샘플은 약 240MPa의 하중 파손을 갖고, 45psi에서 마모된 샘플은 약 201MPa의 하중 파손을 갖는다.

[0199] 실시 예 2

[0200] 대표 유리 및 유리 세라믹 조성물 (wt% 기준) 및 반투명 유리 세라믹을 달성하기 위한 특성은, 표 2 및 표 3에 서술되며, 유리 분야의 전통적인 기술에 따라 결정된다. 표 2 및 표 3에 열거된 조성물 17-29를 갖는 전구체 유리는 형성된다. 전구체 유리는 그 다음 하기 표 2 및 표 3에 나타낸 세라믹화 사이클에 적용된다.

표 2

[0201]

조성물	17	18	19	20	21	22	23
SiO ₂ (wt%)	78.3	78.3	78.3	78.3	78.3	78.3	76.3
Al ₂ O ₃ (wt%)	10.5	9.3	9.3	9.3	7.5	8.1	8.7
B ₂ O ₃ (wt%)	1	0.6	0.6	0.6	0.0	0.2	0.4
Li ₂ O (wt%)	9.5	10.7	10.7	10.7	12.5	11.9	11.3
Na ₂ O (wt%)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
K ₂ O (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZnO (wt%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ZrO ₂ (wt%)	4.0	4.0	6.0	8.0	4.0	4.0	4.0
P ₂ O ₅ (wt%)	3.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.2	2.4
세라믹화 사이클	700℃-0.5hr/800℃-0.5hr	700℃-0.5hr/800℃-0.5hr	700℃-0.5hr/800℃-0.5hr	700℃-0.5hr/800℃-0.5hr	540℃-4hr/600℃-4hr/730℃-4hr	540℃-4hr/600℃-4hr/740℃-4hr	540℃-4hr/600℃-4hr/730℃-4hr
상 균질	페달라이트, 리튬 디실리케이트, 리티오포스페이트	페달라이트, 리튬 디실리케이트, 리티오포스페이트	페달라이트, 리튬 디실리케이트, β-석영 리티오포스페이트	페달라이트, 리튬 디실리케이트, 크리스토팔석, 리티오포스페이트	페달라이트, 리튬 디실리케이트	페달라이트, 리튬 디실리케이트, β-석영	페달라이트, 리튬 디실리케이트
외관	반투명한 백색	반투명한 백색	반투명한 백색	반투명한 백색	약간 흐릿한, 투명	투명	약간 흐릿한, 투명
액상선 온도 (℃)	1070	1060	1055	1220	1030	1050	1070

액상선 점도 (poise)	9800	5900	6100	880	3700	3800	3800
----------------	------	------	------	-----	------	------	------

표 3

표 2 계속

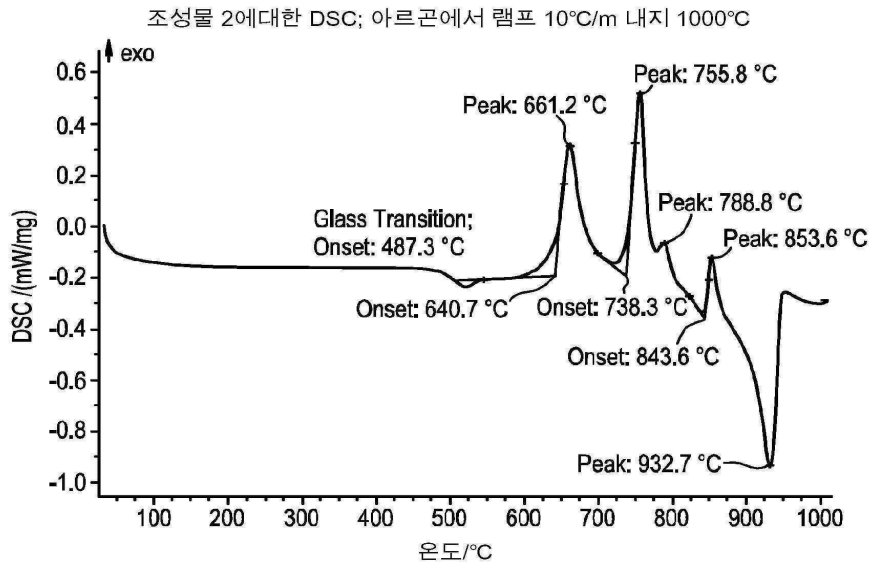
조성물	24	25	26	27	28	29
SiO ₂ (wt%)	72.3	78.3	78.3	78.3	78.3	78.3
Al ₂ O ₃ (wt%)	14.1	10.5	8.1	10.1	11.1	12.1
B ₂ O ₃ (wt%)	0.2	1	0.2	0.2	0.2	0.2
Li ₂ O (wt%)	11.9	9.5	11.9	11.9	11.9	11.9
Na ₂ O (wt%)	1.7	0	0	0	0	0
K ₂ O (wt%)	0.0	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
ZnO (wt%)	0.0	0	0	0	0	0
ZrO ₂ (wt%)	4.0	4	4	4	4	4
P ₂ O ₅ (wt%)	2.2	3	2.2	2.2	2.2	2.2
세라믹화 사이클	540℃-4hr/600℃-4hr/630℃-4hr	540℃-4hr/600℃-4hr/680℃-2hr	540℃-4hr/600℃-4hr/680℃-2hr	540℃-4hr/600℃-4hr/680℃-2hr	540℃-4hr/600℃-4hr/680℃-2hr	540℃-4hr/600℃-4hr/680℃-2hr
상 균질	β-석영, 페탈라이트, 리튬 메타실리케이트	--	--	--	--	--
외관	반투명한 백색	반투명한 백색	투명	투명	약간 흐릿한, 투명	약간 흐릿한, 투명
액상선 온도 (°C)	--	--	--	--	--	--
액상선 점도 (poise)	--	--	--	--	--	--

[0203] 유리-세라믹 조성물 17, 18 및 22의 샘플의 파단 인성은 웨브론 노치 쇼트 빔 측정을 사용하여 측정된다. 파괴 인성은 각각 $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $1.13 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 및 $1.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이다. 도 11에 나타낸 바와 같이, 시차 주사 열량계법 (DSC) 트레이스는 조성물 18에 대해 수행되어 DSC/(mW/mg) 대 섭씨 온도의 온도로 플롯팅된다. 도 12는 조성물 18에서 형성된 결정질 상의 X-선 회절 (XRD) 스펙트럼이다. XRD 스펙트럼으로부터 알 수 있는 바와 같이, 페탈라이트 및 리튬 디실리케이트는 주요 결정질 상이다. 유리-세라믹 조성물 19, 20, 및 21의 50mm×50mm×1mm 샘플은, 전술된 바와 같이 링-온링 시험에 적용되어 샘플의 강도를 결정한다. 도 13은 링-온-링 시험의 결과를 나타낸다. 링-온-링 시험에 대해 각각 352 MPa, 304 MPa 및 313 MPa의 강도는 달성된다. 따라서, 여기에 개시된 반투명 유리 세라믹에 대해 300 MPa를 초과하는 강도는 달성될 수 있다. 벌크 유리로 1.4 mol%의 Na₂O 농도를 배치하여 (batching) 형성된 조성물 18의 유리-세라믹은 이온-교환 공정에 적용되고, 여기서 상기 샘플은 용융 NaNO₃ 욕조에서 430℃에서 4시간 동안 놓아둔다. 도 14에 나타낸 바와 같이, 100μm 이상의 층의 깊이는 달성된다. 도 14는 또한 중량 퍼센트로 Na₂O의 농도 대 샘플의 두께의 플롯을 나타낸다.

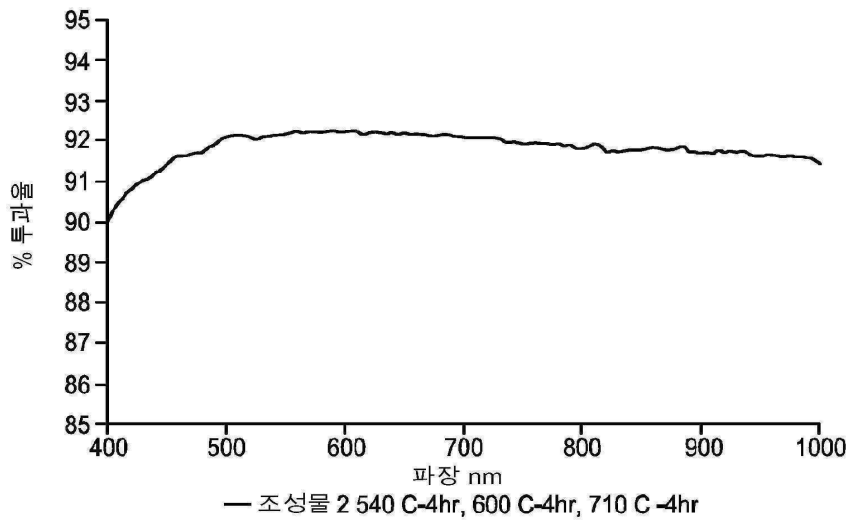
[0204] 구체 예들 및 실시 예들이 예시의 목적을 위해 서술되었지만, 전술한 상세한 설명은 본 개시 또는 첨부된 청구항들의 범주를 제한으로 것으로 간주되지 않아야 한다. 따라서, 본 개시 또는 첨부된 청구항들의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 기술분야의 당업자에게 다양한 변경, 채택 및 대안은 발생할 수 있다.

도면

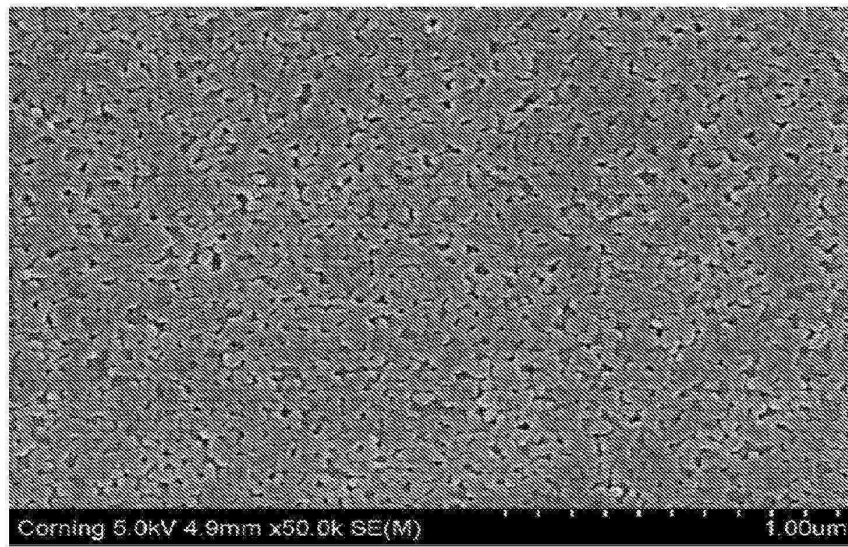
도면1



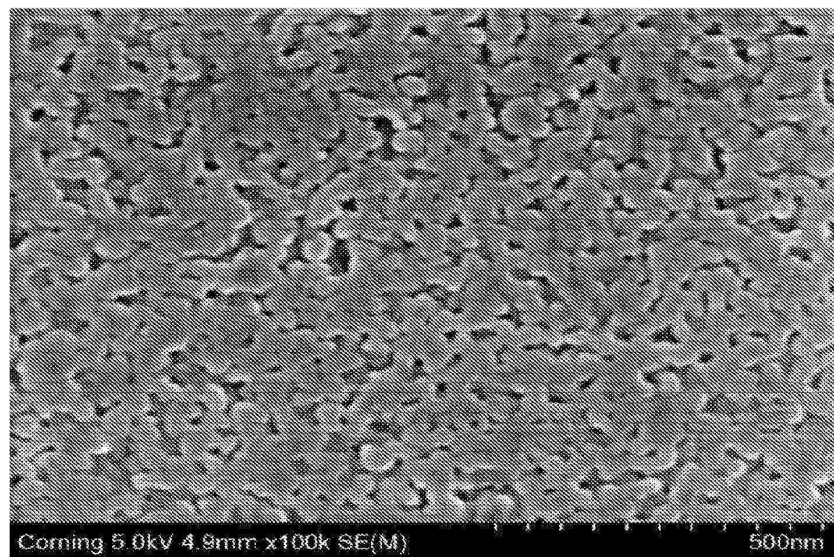
도면2



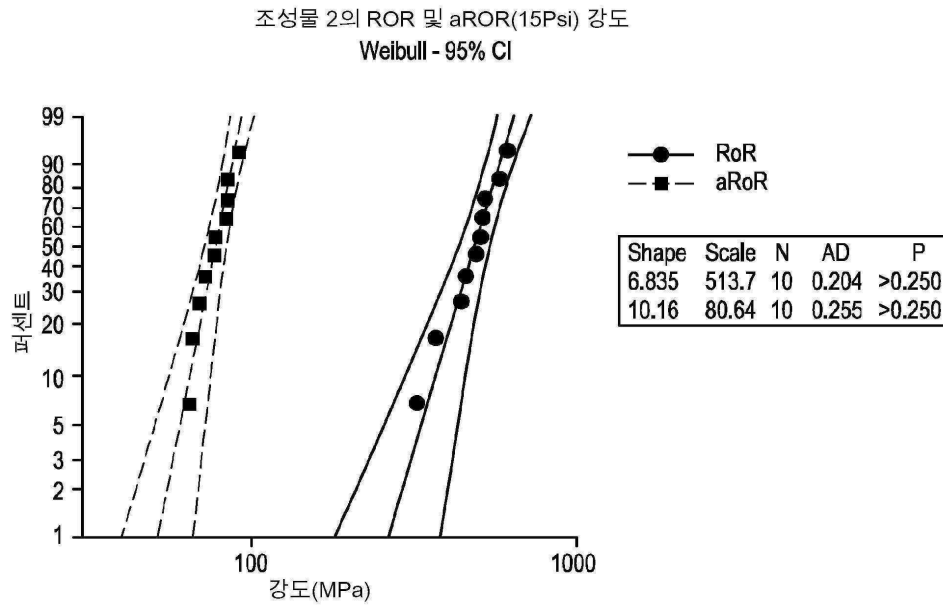
도면3a



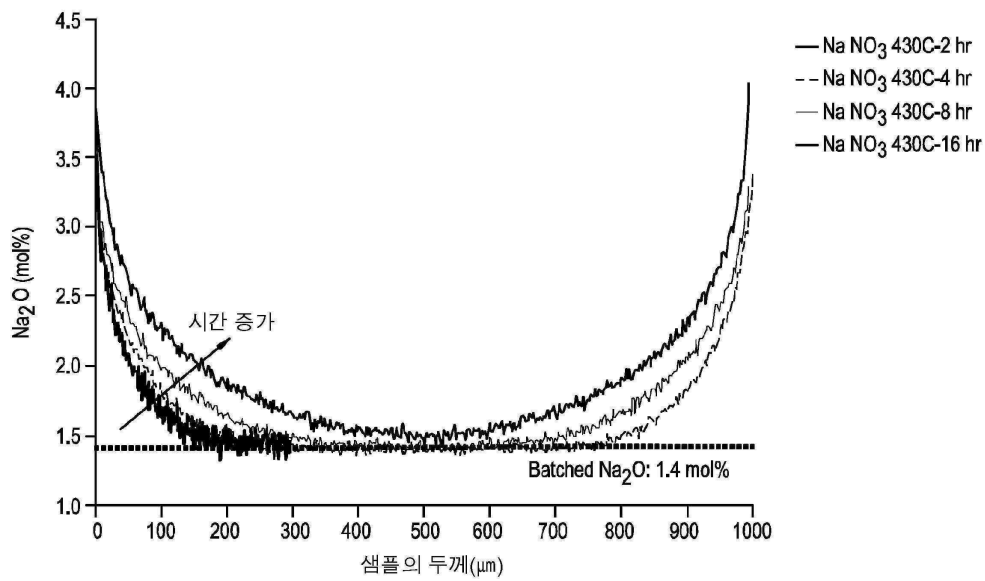
도면3b



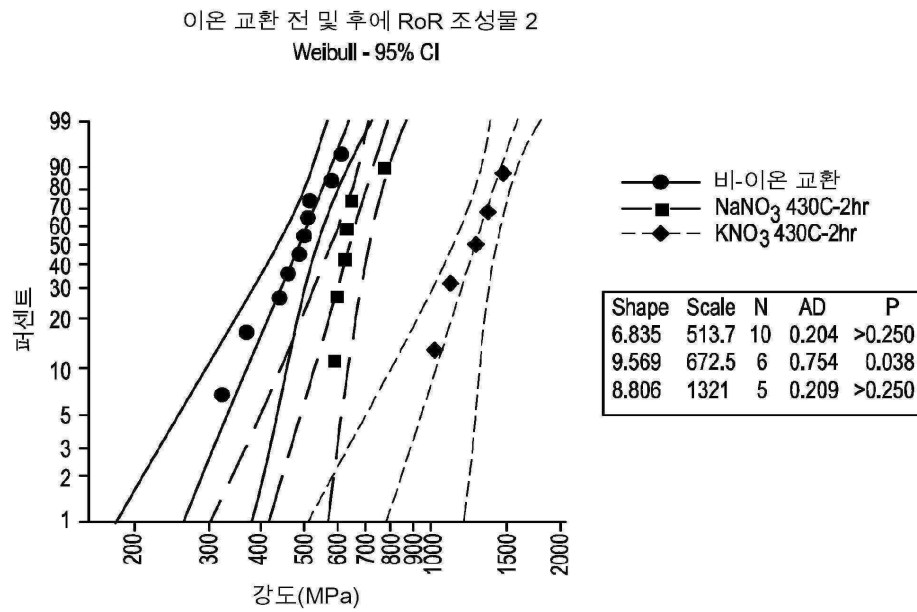
도면4



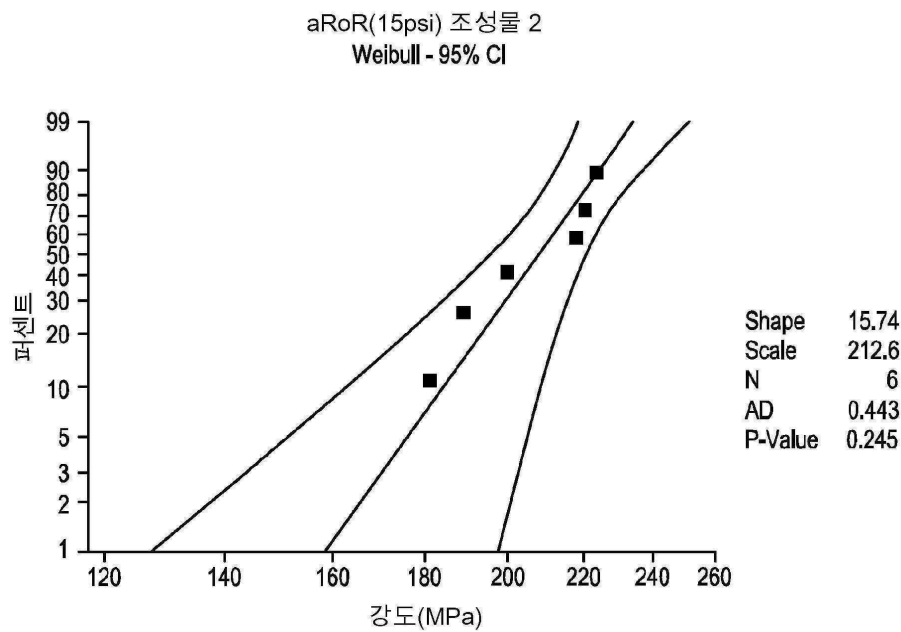
도면5



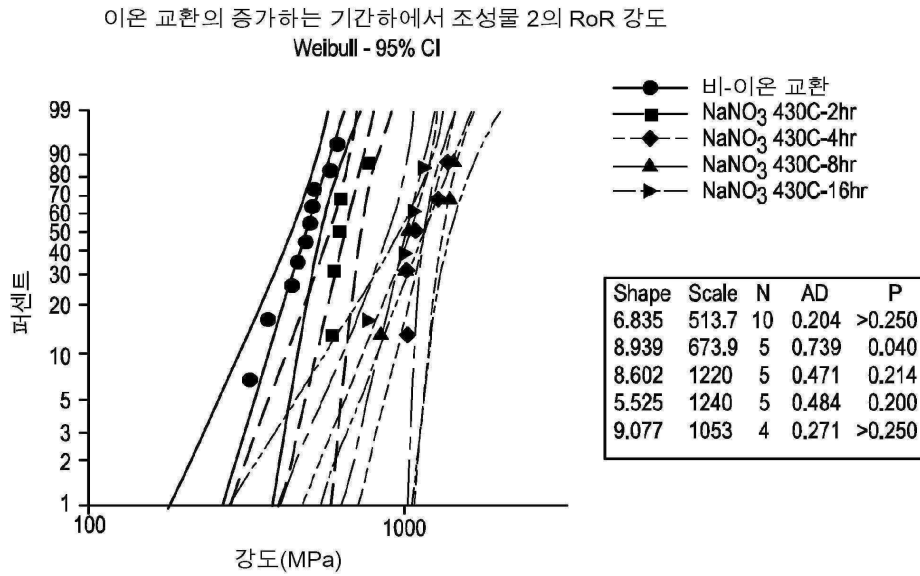
도면6



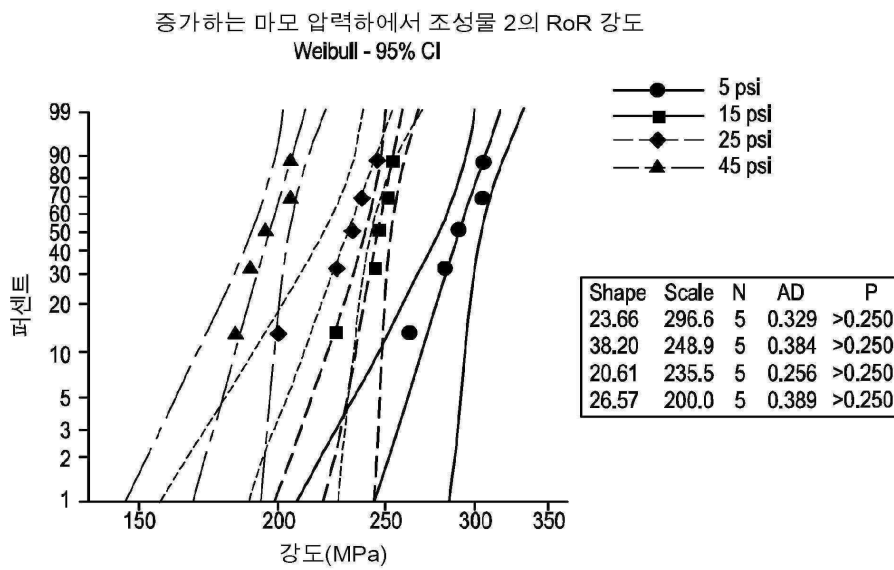
도면7



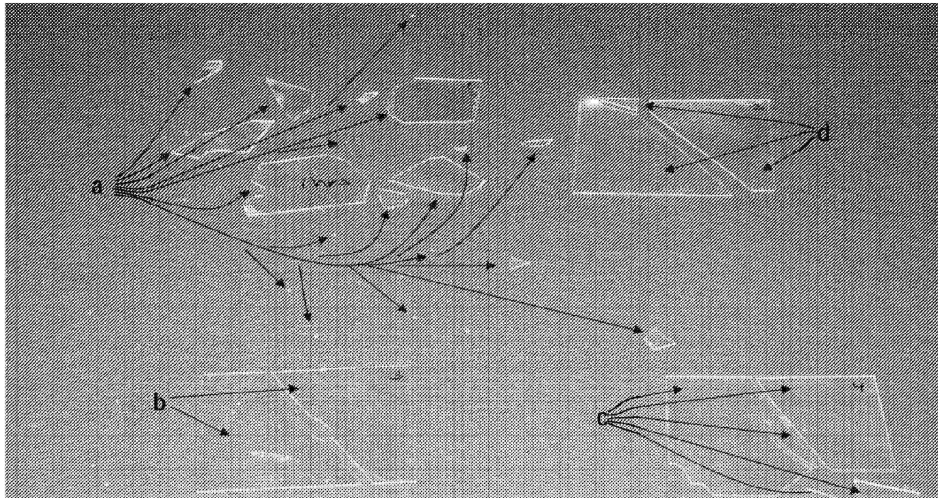
도면8



도면9

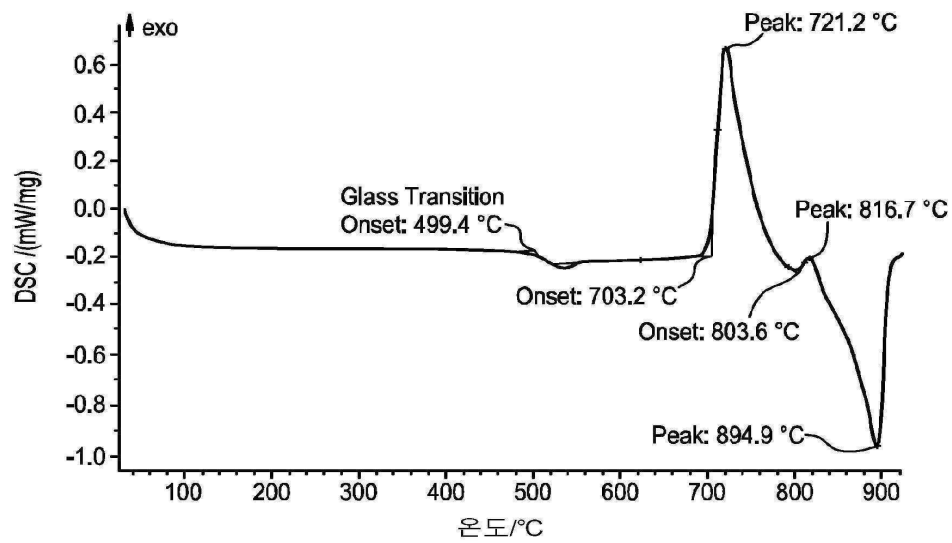


도면10

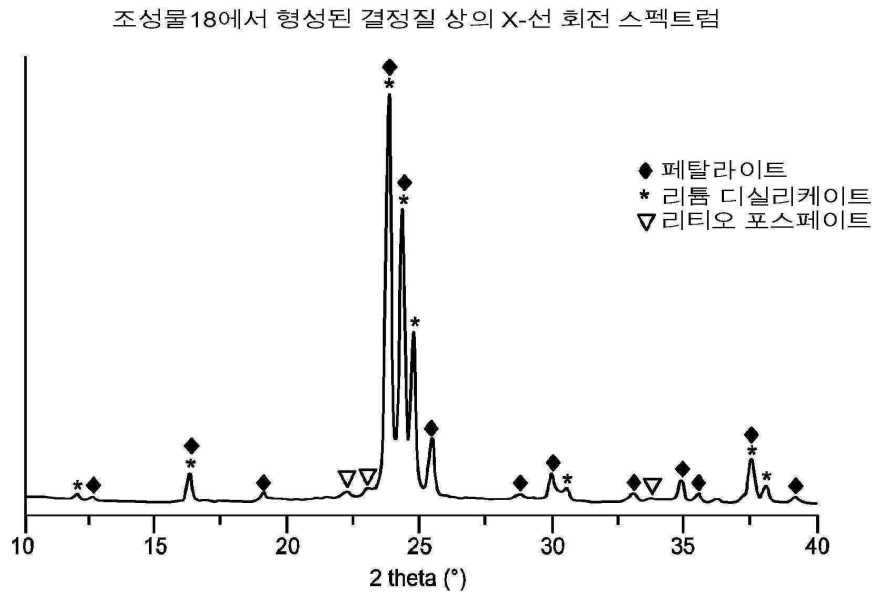


도면11

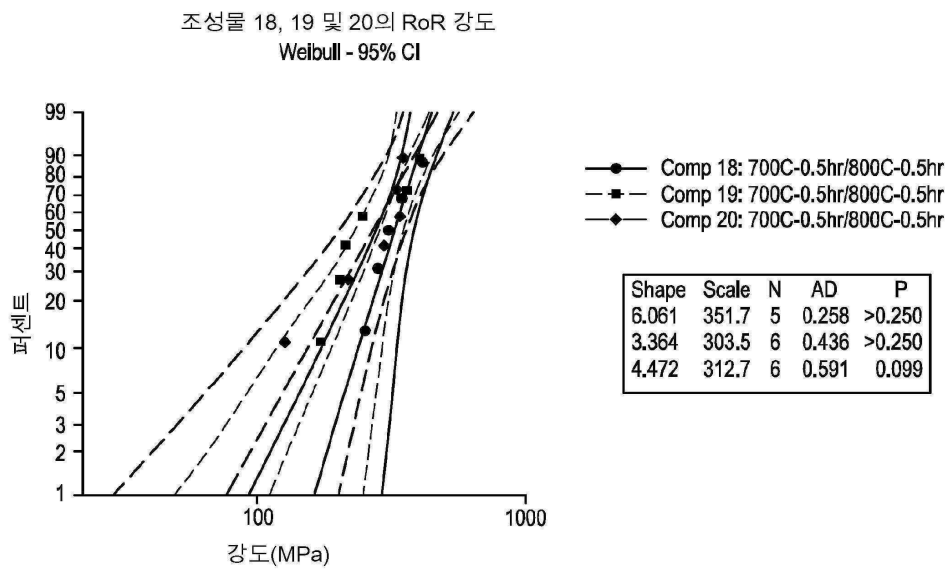
조성물 18에 대한 DSC; 아르곤에서 램프 10°C/m 내지 900°C



도면12



도면13



도면14

