



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0102911
(43) 공개일자 2017년09월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C03B 32/00 (2006.01) C03B 25/08 (2006.01)
 C03B 27/03 (2006.01) C03C 21/00 (2006.01)
 C03C 23/00 (2006.01) C03C 3/087 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C03B 32/00 (2013.01)
 C03B 25/08 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7021197
- (22) 출원일자(국제) 2015년12월30일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년07월27일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/068108
- (87) 국제공개번호 WO 2016/109697
 국제공개일자 2016년07월07일
- (30) 우선권주장
 62/098,711 2014년12월31일 미국(US)

- (71) 출원인
 코닝 인코포레이티드
 미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
- (72) 발명자
 엘리슨, 아담 제임스
 미국, 뉴욕 14830, 코닝, 이스트 5쓰 스트리트 70
 키젠스키, 티모시 제임스
 미국, 뉴욕 14830, 코닝, 스톤케이트 트레일 2362
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 청운특허법인

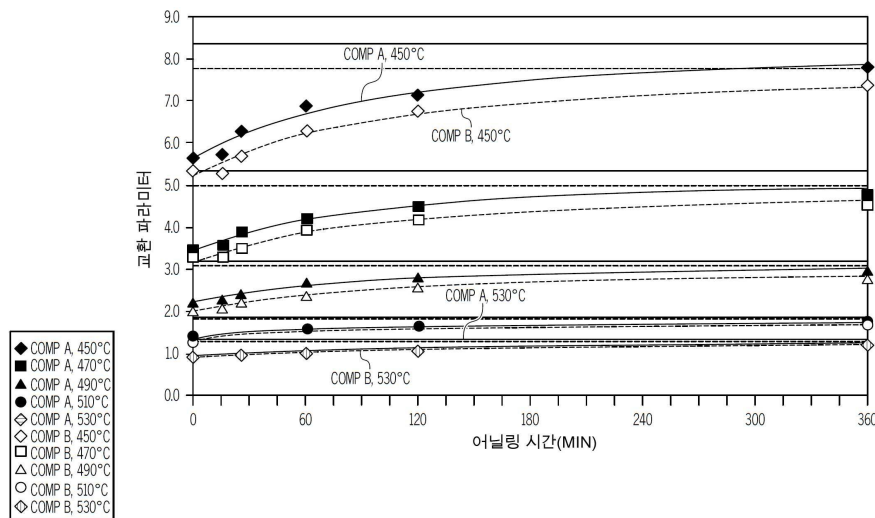
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 유리 제품을 열처리하는 방법

(57) 요약

하나의 구체 예에 따르면, 유리 제품을 열처리하는 방법은 5분 이상의 유지시간 동안 유리 제품의 어닐링 온도 $\pm 15^\circ\text{C}$ 와 동일한 처리 온도에서 유리 제품을 유지하는 단계를 포함할 수 있다. 그 후, 상기 유리 제품은 처리 온도로부터 유리 제품의 변형점을 거쳐 $0^\circ\text{C}/\text{min}$ 미만 및 $-20^\circ\text{C}/\text{min}$ 초과와 제1 냉각 속도 CR_1 로 냉각될 수 있고, 냉각 후에 상기 유리 제품의 밀도는 0.003 g/cc 이상이다. 상기 유리 제품은 이어서 제2 냉각 속도 CR_2 에서 변형점 아래로부터 냉각되며, 여기서 $|\text{CR}_2| > |\text{CR}_1|$ 이다.

대표도 - 도3a



(52) CPC특허분류

C03B 27/03 (2013.01)
C03C 21/002 (2013.01)
C03C 23/007 (2013.01)
C03C 3/087 (2013.01)
Y02P 40/57 (2015.11)

(72) 발명자

모리스, 스테파니 린

미국, 노스 캐롤라이나 28411, 윌밍턴, 퍼트넘 드
라이브 309

샤우트, 로버트 안토니

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 재클린 드라
이브 8

티트제, 스티븐 엘빈

미국, 뉴욕 14858, 린들리, 처치 크릭 로드 9769

명세서

청구범위

청구항 1

유리 제품을 열처리하는 방법으로서, 상기 방법은:

5분 이상의 유지시간 동안 유리 제품의 어닐링 온도 $\pm 15^{\circ}\text{C}$ 와 동일한 처리 온도에서 유리 제품을 유지하는 단계;

상기 유리 제품을 처리 온도로부터 유리 제품의 변형점을 거쳐 $0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 미만 및 $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 초과와 제1 냉각 속도 CR_1 로 냉각시켜 유리 제품의 밀도가 냉각 후에 $0.003 \text{ g}/\text{cc}$ 이상인, 냉각 단계; 및

상기 유리 제품을 제2 냉각 속도 CR_2 에서 변형점 아래로부터 냉각시키는 단계를 포함하며, 여기서 $|\text{CR}_2| > |\text{CR}_1|$ 인, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 냉각 속도 CR_1 는 약 $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 내지 약 $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 인, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 유지시간은 15분 이하인, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 처리 온도는 어닐링 온도로부터 어닐링 온도보다 10°C 이상 높은 범위인, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 유리 제품은 상기 제2 냉각 속도 CR_2 에서 실온으로 냉각되는, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 유리 제품을 제1 가열 속도 HR_1 에서 상기 처리 온도로 초기 가열하는 단계를 더욱 포함하며, 여기서 $|\text{HR}_1| > |\text{CR}_1|$ 인, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 유리 제품은 약 0.3 시간 내지 약 3시간까지 제1 냉각 속도 CR_1 로 냉각되는, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 유리 제품은 약 0.5시간 내지 약 1시간까지 제1 냉각 속도 CR_1 로 냉각되는, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 제1 냉각 속도 CR_1 는 일정한, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 유리 제품은, 열처리 전에, 처리-전 교환 파라미터 K_{50} ; 및

열처리 후에 처리-후 교환 파라미터 K_{*50} 을 가지며, 여기서 K_{50} 이 K_{*50} 을 초과하는, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 유리 제품은, 열처리 전에, 처리-전 가수분해 적정 값; 및

열처리 후에, 처리-후 가수분해 적정 값을 가지며, 여기서, 상기 처리-전 가수분해 적정 값은 상기 처리-후 가수분해 적정 값을 초과하는, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 유리 제품을 제2 냉각 속도 CR_2 로 냉각시킨 후에 KNO_3 를 포함하는 용융염 욕조에서 이온 교환시키는 단계를 더욱 포함하는, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 유리 제품은 약 530℃ 이하의 온도에서 이온 교환되는, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 14

청구항 12에 있어서,

상기 유리 제품은, 열처리 전에 처리-전 가수분해 적정 값;

열 처리 후에 처리-후 가수분해 적정 값; 및

이온 교환 후에 교환-후 가수분해 적정 값을 가지며, 여기서, 처리-전 가수분해 적정 값은 상기 처리-후 가수분해 적정 값을 초과하고, 상기 처리-후 가수분해 적정 값은 상기 교환-후 가수분해 적정 값을 초과하는, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 15

유리 제품을 열처리하는 방법으로서, 상기 방법은:

5분 이상 및 15분 이하의 유지시간 동안 유리 제품의 어닐링 온도 $\pm 15^\circ C$ 와 동일한 처리 온도에서 유리 제품을 유지하여, 상기 유리 제품이 열처리 전에 처리-전 교환 파라미터 K_{50} 을 갖는, 유지 단계;

상기 유리 제품을 처리 온도로부터 유리 제품의 변형점을 거쳐 $0^\circ C/min$ 미만 및 $-20^\circ C/min$ 초과의 제1 냉각 속도 CR_1 로 냉각시키는 단계; 및

상기 유리 제품을 제2 냉각 속도 CR_2 에서 변형점 아래로부터 냉각시키는 단계를 포함하며, 여기서 $|CR_2| > |CR_1|$ 이고, 상기 유리 제품은 열처리 후에 처리-후 교환 파라미터 K_{*50} 을 가지며, 여기서 K_{50} 은 K_{*50} 을 초과하는, 유리

제품을 열처리하는 방법.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 제1 냉각 속도 CR_1 은 약 $-1^\circ\text{C}/\text{min}$ 내지 약 $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ 인, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 17

청구항 15에 있어서,

상기 처리 온도는 어닐링 온도로부터 어닐링 온도보다 10°C 이상 높은 범위인, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 18

청구항 15에 있어서,

상기 유리 제품을 제1 가열 속도 HR_1 에서 상기 처리 온도로 초기 가열하는 단계를 더욱 포함하며, 여기서 $|HR_1| > |CR_1|$ 인, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 19

청구항 15에 있어서,

상기 유리 제품은 열처리 전에 처리-전 가수분해 적정 값; 및

열처리 후에 처리-후 가수분해 적정 값을 가지며, 여기서, 상기 처리-전 가수분해 적정 값이 상기 처리-후 가수분해 적정 값을 초과하는, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 20

청구항 15에 있어서,

상기 유리 제품을 제2 냉각 속도 CR_2 로 냉각시킨 후에 KNO_3 를 포함하는 용융염 욕조에서 이온 교환시키는 단계를 더욱 포함하는, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 21

청구항 20에 있어서,

상기 유리 제품은 약 530°C 이하의 온도에서 이온 교환되는, 유리 제품을 열처리하는 방법.

청구항 22

청구항 20에 있어서,

상기 유리 제품은, 열처리 전에 처리-전 가수분해 적정 값;

열 처리 후에 처리-후 가수분해 적정 값; 및

이온 교환 후에 교환-후 가수분해 적정 값을 가지며, 여기서, 처리-전 가수분해 적정 값은 상기 처리-후 가수분해 적정 값을 초과하고, 상기 처리-후 가수분해 적정 값은 상기 교환-후 가수분해 적정 값을 초과하는, 유리 제품을 열처리하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 2014년 12월 31일자로 출원된, 명칭이 "Methods for Thermally Treating Glass Articles"인 미국 가 특허출원 제62/098,711호의 우선권을 주장하며, 이의 전체적인 내용은 여기에서 참조로서 혼입된다.

[0002] 본 명세서는 일반적으로 유리 제품을 처리하는 방법에 관한 것으로, 좀 더 구체적으로는 유리 제품의 하나 이상

의 특성을 개선하기 위해 유리 제품을 처리하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 유리는 흔히 다른 타입의 물질에 비해 이의 독특한 특성으로 인해 다양한 상업적 및 소비자 적용에 사용된다. 예를 들어, 적어도 고분자 물질에 비해, 유리의 상대적 불활성 (inertness)은, 유리를, 포장 물질과 상호작용할 수 있는, 음식물이나 의약품과 같은, 포장 소모품에 사용하는데 매우 적합하게 만든다. 마찬가지로, 적어도 고분자 물질에 비해, 유리의 상대적인 경도 또는 내스크래치성은, 유리를 LCD 및 LED 디스플레이, 컴퓨터 모니터, ATM (automated teller machine) 등과 같은, 전자 장치의 커버 유리로 사용하기에 매우 적합하게 만든다.

[0004] 진술된 소비자 및 상업적 적용에 사용되는 유리 제품은, 손상이나 파손 없이 정기적인 접촉을 견딜 수 있을 정도로 충분히 견고해야 한다. 유리 제품을 강화하는데 사용될 수 있는, 이온 교환 공정과 같은, 강화 공정은, 이들을 일상적인 접촉으로 인한 파손에 대한 저항력을 강화시킨다. 그러나, 이러한 공정은 비용이 많이 들어서, 유리 제품뿐만 아니라 유리 제품을 혼입하는 생산품의 총비용을 증가시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 유리의 특성을 향상시키기 위한 대안적인 방법에 대한 필요성이 존재한다.

과제의 해결 수단

[0006] 하나의 구체 예에 따르면, 유리 제품을 열처리하는 방법은, 5분 이상의 유지시간 동안 유리 제품의 어닐링 온도 $\pm 15^{\circ}\text{C}$ 와 동일한 처리 온도에서 유리 제품을 유지하는 단계를 포함할 수 있다. 그 후, 상기 유리 제품은, 처리 온도로부터 유리 제품의 변형점을 거쳐 $0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 미만 및 $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 초과의 제1 냉각 속도 CR_1 로 냉각될 수 있어, 상기 유리 제품의 밀도는 냉각 후 $0.003 \text{ g}/\text{cc}$ 이상이다. 상기 유리 제품은 이어서 제2 냉각 속도 CR_2 에서 변형점 아래로부터 냉각되며, 여기서, $|\text{CR}_2| > |\text{CR}_1|$ 이다.

[0007] 다른 구체 예에서, 유리 제품을 열처리하는 방법은 5분 이상 및 15분 이하의 유지시간 동안 유리 제품의 어닐링 온도 $\pm 15^{\circ}\text{C}$ 와 동일한 처리 온도에서 유리 제품을 유지하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 유리 제품은 유리 제품을 열처리 전에 처리-전 교환 파라미터 K_{50} 을 가질 수 있다. 그 후, 상기 유리 제품은 유리 제품의 처리 온도로부터 변형점을 거쳐 $0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 미만 및 $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 초과의 제1 냉각 속도 CR_1 에서 냉각될 수 있다. 상기 유리 제품은 그 다음 제2 냉각 속도 CR_2 에서 변형점 아래로부터 냉각될 수 있으며, 여기서 $|\text{CR}_2| > |\text{CR}_1|$ 이다. 열처리 후에, 상기 유리 제품은 처리-후 교환 파라미터 K_{*50} 를 가질 수 있으며, 여기서 K_{*50} 은 K_{50} 을 초과한다.

[0008] 부가적인 특색 및 장점은 하기 상세한 설명에서 서술될 것이고, 부분적으로 하기 상세한 설명으로부터 기술분야의 당업자에게 명백하거나, 또는 하기 상세한 설명, 청구항뿐만 아니라 첨부된 도면을 포함하는, 여기에 기재된 구체 예를 실행시켜 용이하게 인지될 것이다.

[0009] 진술한 배경기술 및 하기 상세한 설명 모두는 다양한 구체 예를 설명하고, 청구된 주제의 본질 및 특징을 이해하기 위한 개요 또는 틀거리를 제공하도록 의도된 것으로 이해될 것이다. 수반되는 도면은 다양한 구체 예의 또 다른 이해를 제공하기 위해 포함되고, 본 명세서에 혼입되며, 본 명세서의 일부를 구성한다. 도면은 여기에 기재된 다양한 구체 예를 예시하고, 상세한 설명과 함께 청구된 주제의 원리 및 작동을 설명하기 위해 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1a는 100% KNO_3 의 이온 교환 욕조에 위치한 유리 제품의 유리 네트워크 (glass network)을 나타낸 개략도이다.

도 1b는 열 처리되지 않은 유리 제품의 유리 네트워크에서 알칼리 부분 (alkali site)을 나타낸 개략도이다.

도 1c는 열 처리된 유리 제품의 유리 네트워크에서 알칼리 부분을 나타낸 개략도이다.

도 2는 열처리 시간의 함수에 따른 유리 제품의 표면에서 압축 응력 및 유리 제품의 표면에서 칼륨 농도를 나타낸 그래프이다.

도 3a는 다른 이온 교환 시간 및 온도에서 이온 교환된 유리 제품에 대한 열처리 시간의 함수에 따른 교환 파라미터 (exchange parameter)를 나타낸 그래프이다.

도 3b는 더 큰 압축 응력 또는 층의 깊이가 이온 교환 온도 및/또는 열처리 시간을 변화시켜 동일하거나 적은 이온교환 시간에서 달성될 수 있는, 유리한 공정 공간의 영역을 나타낸 그래프이다.

도 3c는 동등한 총 공정 시간 및 동등한 공정 비용을 확인하는 도 3a의 데이터를 나타낸 그래프이다.

도 4a는 어닐링 온도 부근의 체류 시간보다 어닐링 온도로부터 변형점을 지나는 냉각 속도에 대한 유리 제품의 열 이력 (thermal history)의 의존성을 나타낸 그래프이다.

도 4b는 다른 온도에서 어닐링된 다른 조성의 유리 제품에 대한 어닐링 온도의 함수에 따른 교환 파라미터 (깊이 50 μ m까지 이온 교환 시간)를 나타낸 그래프이다.

도 5는 다양한 이온 교환 공정 조건 및 유리 조성물에 대한 열처리 시간의 함수에 따른 가수분해 적정 값 (hydrolytic titration value)을 나타낸 그래프이다.

도 6은 유리 용융물 (glass melt) 내에 칼륨 농도의 함수에 따른 용융된-대로의 (비-이온 교환된) 유리의 화학적 내구성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 동일한 가열 속도 및 다른 냉각 속도를 갖는 유리 샘플에 대한 시차 주사 열량계 데이터 (differential scanning calorimetry data)를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 이하 언급은 여기에 기재된 유리 제품을 처리하는 방법의 구체 예에 대해 상세히 이루어질 것이고, 이의 실시 예는 수반되는 도면에 예시된다. 가능한 한, 동일한 참조 번호는 동일하거나 또는 유사한 부분을 나타내는 것으로 도면 전체에 걸쳐 사용될 것이다. 하나의 구체 예에 따르면, 유리 제품을 열처리하는 방법은, 5분 이상의 유지시간 동안 유리 제품의 어닐링 온도 $\pm 15^{\circ}\text{C}$ 와 동일한 처리 온도에서 유리 제품을 유지하는 단계를 포함할 수 있다. 그 후, 상기 유리 제품은 처리 온도로부터 유리 제품의 변형점을 지나서 $0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 미만 및 $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 초과의 제1 냉각 속도 CR_1 로 냉각될 수 있고, 냉각 후에 상기 유리 제품의 밀도는 0.003 g/cc 이상이다. 상기 유리 제품은 이어서 제2 냉각 속도 CR_2 에서 변형점 아래로부터 냉각되며, 여기서 $|\text{CR}_2| > |\text{CR}_1|$ 이다. 유리 제품을 열처리하는 방법 및 이에 의해 처리된 유리 제품의 다양한 구체 예는 첨부된 도면을 참조하여 여기에서 좀 더 상세히 기재될 것이다.
- [0012] 여기에서 사용되는, 문구 "변형 온도" 또는 "변형점"은, 유리가 $1 \times 10^{14.5}$ poise의 점도를 갖는 온도를 나타낸다.
- [0013] 여기에서 사용되는, 문구 "어닐 온도" 또는 "어닐링 온도"는, 유리가 $1 \times 10^{13.0}$ poise의 점도를 갖는 온도를 나타낸다.
- [0014] 여기에서 사용되는 문구 "연화점"은, 유리가 $1 \times 10^{7.6}$ poise의 점도를 갖는 온도를 나타낸다.
- [0015] 여기에서 사용되는 문구 "유리 전이 온도"는, 유리가 약 $\log 13$ 내지 약 $\log 13.5$ poise의 점도를 갖는 온도를 나타낸다.
- [0016] 여기에서 사용되는 문구 "가상 온도 (fictive temperature)"는, 과냉각된 액체의 구조가 유리 내로 "동결"되는 온도를 의미한다. "가상 온도"는 외삽된 액체 (extrapolated liquid)와 유리 상태 선 (glass state lines)의 교차점으로 정의될 수도 있고, 이 지점에서, 유리 구조는 평형 상태에 있다.
- [0017] 여기에서 사용되는 용어 "화학적 내구성"은, 특정 화학적 조건에 노출시 열화에 저항하는 유리 조성물의 능력을 의미한다. 유리 조성물의 화학적 내구성은, 다양한 확립된 물질 시험 표준에 따라 평가될 수 있다: 2001년 3월의 DIN 12116, 명칭 "Testing of glass - Resistance to attack by a boiling aqueous solution of hydrochloric acid - Method of test and classification"; ISO 695:1991, 명칭 "Glass -- Resistance to attack by a boiling aqueous solution of mixed alkali -- Method of test and classification"; ISO 720:1985, 명칭 "Glass -- Hydrolytic resistance of glass grains at 121 degrees C -- Method of test and classification"; 및 ISO 719:1985 "Glass -- Hydrolytic resistance of glass grains at 98 degrees C -- Method of test and classification". 유리의 화학적 내구성은 또한, 유리의 표면의 화학적 내구성, 구체적으

로 유리의 표면의 표면 내가수분해성 (SHR)을 평가하는, USP <660> 명칭 "Surface Glass Test" 및/또는 유럽 약전 3.2.1, 명칭 "Glass Containers For Pharmaceutical Use"에 따라 각각 평가될 수 있다.

- [0018] 여기에서 사용되는, 문구 "가수분해 적정 값"은, 시험 액체 (test liquid)를 메틸 적색 지시약에 대한 비색 종말점 (colorimetric endpoint)까지 적정하는데 필요한 시험 액체 100mL당 0.1 M 염산의 부피 (mL)를 의미한다. 가수분해 적정 값은 USP <660> "Containers - Glass"에 기재된 "Surface Glass Test"에 따라 결정된다. 이 설명의 목적을 위해, 가수분해 적정 값은 처리-전 가수분해 적정 값 또는 처리-후 가수분해 적정 값으로서 표현될 수 있다. 처리-전 가수분해 적정 값은, 이의 형성된 대로의 상태 (즉, 유리 제품의 형성 후에, 그러나, 여기에 기재된 처리 방법에 노출 및/또는 유리 물품의 표면에 대한 임의의 코팅 물질의 적용을 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 유리 제품의 표면의 임의의 개질 이전의 상태)에서 유리 제품의 표면의 표면 내가수분해성의 특성이 다. 처리-후 가수분해 적정 값은, 여기에 기재된 처리 방법에 노출시킨 후에, 그러나, 유리 제품의 표면에 임의의 코팅 물질 (있는 경우)의 적용을 포함하여, 형성 뒤에 유리 제품의 표면에 임의의 다른 개질 이전에, 유리 제품의 표면의 표면 내가수분해성의 특성이 다. 높은 값의 가수분해 적정 값은, 더 낮은 표면 내가수분해성을 나타내는 반면, 더 낮은 가수분해 적정 값은, 더 큰 표면 내가수분해성을 나타낸다. 유리 제품이 유리 용기가 아니거나 또는 시험 액체를 함유할 수 없는 경우, 가수분해 적정 값은 USP <660>의 "Powdered Glass Test"에 따라 결정될 수 있다.
- [0019] 여기에서 사용되는, 문구 "교환 파라미터"는, 유리 제품이 특정 온도의 100% KNO₃의 욕조에서 이온 교환하는 동안 50 microns의 층의 깊이에 도달하는 시간 (분)을 의미한다. 이 설명의 목적을 위해, 교환 파라미터는 처리-전 교환 파라미터 K₅₀ 또는 처리-후 교환 파라미터 K_{*50}로 표현될 수 있다. 처리-전 교환 파라미터 K₅₀은, 유리 제품이 형성된-대로의 상태 (즉, 유리 제품의 형성 후에, 그러나 열처리, 어닐링, 및/또는 여기에 기재된 방법을 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 임의의 부가적인 공정 또는 열처리 이전의 상태)인 경우, 100% KNO₃의 욕조에서 이온 교환 동안 50 microns의 층의 깊이에 도달하는데 걸리는 시간의 특성이 다. 처리-후 교환 파라미터 K_{*50}은 형성된-대로의 유리 제품을 여기에 기재된 처리 방법에 노출시킨 후, 그러나 임의의 다른 공정 또는 처리 전에, 100% KNO₃의 욕조에서 이온 교환 동안 50 microns의 층의 깊이에 도달하는데 걸리는 시간의 특성이 다.
- [0020] 특정 이온교환 조건 (시간 및 온도)에 대한 층의 깊이 (DOL) 및 표면 압축 응력 (CS)은, 측정된 응력 광학 계수 (SOC)에 기초한 압축 응력 값과 함께, 기본 응력계 (FSM) 기구로 결정될 수 있다. 여기에 기재된 구체 예에서, 층의 깊이 및 표면 압축 응력은, 일본의 Luceo Co., Ltd.에 의해 제작된 FSM-6000 LE로 결정된다. FSM 기구는 복굴절 유리 표면의 안과 밖으로 광을 결합시킨다. 측정된 복굴절은 그 다음 응력-광학 또는 광탄성 계수 (SOC 또는 PEC), 물질 상수 (material constant)를 통한 응력과 관련되고, 및 두 파라미터는 얻어진다: 최대 표면 압축 응력 (CS) 및 교환된 층의 깊이 (DOL).
- [0021] 처리-후 교환 파라미터 K_{*50}과 처리-전 교환 파라미터 K₅₀ 사이에 비교와 같은, 여기에서 교환 파라미터가 비교되는 경우, 별도로 명시하지 않는 한, 비교는 동일한 이온 교환 온도에 대한 것이다. 교환 파라미터의 값이 낮을수록, 일반적으로 이온-교환 공정에 대한 속도가 빨라져 주어진 이온 교환 온도에 대해 등가의 유리 특성을 얻기 위한 시간이 단축되고 비용이 절감된다. 교환 파라미터의 더 낮은 값은 일반적으로 감소된 유리 밀도와 관련이 있다.
- [0022] 여기에 사용된 바와 같은, 문구 "형성된-대로의 상태"는, 유리 제품이 유리 스톡 (glass stock) 또는 용융물로부터 형성된 후에, 그러나, 유리 제품을, 열처리, 이온 교환 강화, 코팅, 산 에칭, 및/또는 임의의 표면 개질 등과 같은, 임의의 부가적인 처리 또는 공정 단계에 노출시키기 전의 유리 제품을 의미한다.
- [0023] 여기에 사용된 바와 같은, 문구 "유리 제품"은, 유리로 형성되고, 플레이트, 막대, 튜브, 용기 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 다양한 규칙적인 또는 불규칙한 기하학적 형상 및/또는 폼 팩터 (form factors) 중 어느 하나를 갖는 임의의 제품을 의미한다. 유리 제품이 유리 용기인 구체 예에서, 유리 용기는, 바이알 (vials), 진공 채혈기 (vacutainers), 카트리지, 시린지, 시린지 배럴 (syringe barrels), 앰플, 병, 플라스크, 약병 (phials), 튜브, 비커 또는 이와 유사한 것을 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 다양한 폼 팩터 중 임의의 하나를 가질 수 있다.
- [0024] 튜브를 바이알로 전환 또는 이와 유사한 것과 같은, 종래의 유리 제조 공정에서, 유리 제품은 어닐링 온도에서 또는 그 이상으로부터 변형점 이하로 -30°C/min 내지 -50°C/min 또는 그 이상의 냉각 속도에서와 같이, 비교적 빠르게 냉각될 수 있다. 냉각은 주변 온도에서 또는 유리 제품을, 예를 들어, 금속 또는 흑연 툴링 (tooling)과

같은 높은 열 전도성을 갖는 틀링에 근접하거나 또는 접촉을 일으켜 수행될 수 있다. 유리 제품의 인접한 영역들 사이에 냉각 속도의 차이는, 응력 및 응력 이질성 (heterogeneities)을 생성할 수 있으며, 응력 이질성을 제거하기 위해 부가적인 열처리를 필요하게 만든다. 부가적인 열처리 후에, 유리 제품은 다시 $-30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 내지 $-50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이상의 냉각 속도로, 빠르게 냉각될 수 있다. 그 후, 유리 제품은, 예를 들어, 이온 교환에 의해, 유리 제품의 표면에 압축 응력을 도입하고, 이에 의해 유리의 기계적 성질을 개선하기 위해, 더욱 처리될 수 있다. 그러나, 이러한 공정은 제조 공정에 시간과 비용 모두를 부가할 수 있어, 유리 제품의 전체 비용을 증가시킨다.

- [0025] 이제, 열처리의 파라미터가, 유리의 특성을 변화시키고, 이온 교환 공정과 같은, 다운 스트림 공정의 효율 및 비용 효과를 개선하기 위해 변경되고 조절될 수 있으며, 이에 의해 전체 제조 비용을 감소시키는 것으로 확인되었다. 또한, 열처리의 파라미터가 유리 제품의 특성을 향상시키기 위해 변경 및 조절될 수 있어, 유리 제품을 이온 교환에 의한 강화를 더 잘 받아드리고 및/또는 유리 제품의 표면 내가수분해성을 개선시키는 것으로 확인되었다. 이러한 열처리 방법은 여기에서 좀 더 상세하게 기재될 것이다.
- [0026] 여기에 기재된 열처리 방법의 구체 예에서, 유리 제품은 열 처리 전에 처리-전 가수분해 적정 값 및 처리-전 교환 파라미터를 갖는다. 여기에 기재된 열처리 방법은, 유리 제품이 처리-전 가수분해 적정 값 미만인 처리-후 가수분해 적정 값을 갖도록 유리의 특성을 변경시킨다.
- [0027] 여기에 기재된 구체 예에서, 열처리는, 5분 이상의 유지시간 동안 유리 제품의 어닐링 온도의 $\pm 15^{\circ}\text{C}$ 내에 처리 온도에서 유리 제품을 유지하는 단계를 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 처리 온도는, 유리 제품을 처리 온도보다 낮은 초기 온도로부터 가열 속도 HR_1 에서 처리 온도까지 가열하여 달성될 수 있다. 예를 들어, 초기 온도는 실온 (RT) 또는 실온과 처리 온도 사이의 중간 온도일 수 있다. 몇몇 다른 구체 예에서, 처리 온도는, 유리 제품을 처리 온도보다 높은 초기 온도에서 처리 온도로 냉각시켜 달성될 수 있다. 예를 들어, 초기 온도는, 열처리가 연속 제조 공정의 일부로서 수행되는 경우와 같이, 유리 제품이 형성 및/또는 성형되는, 온도일 수 있다.
- [0028] 처리 온도는 일반적으로 유리 제품의 어닐링 온도의 $\pm 15^{\circ}\text{C}$ 이내이다. 몇몇 구체 예에서, 처리 온도는 어닐링 온도의 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 이내이다. 몇몇 다른 구체 예에서, 처리 온도는 어닐링 온도의 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 이내이다. 또 다른 구체 예에서, 처리 온도는 어닐링 온도로부터 어닐링 온도보다 10°C 높은 범위 또는 어닐링 온도로부터 어닐링 온도보다 어닐링 온도보다 5°C 높은 범위이다.
- [0029] 유리 제품은 5분 이상의 유지시간 동안 처리 온도에서 유지된다. 몇몇 구체 예에서, 유지 시간은 약 5분 내지 약 15분의 범위일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유지 시간은 약 10분 내지 약 15분의 범위일 수 있다. 어닐링 온도에서 또는 근처에서 (및 유리 전이 온도 이상에서) 처리 온도로 유리 제품을 유지하면, 유리 내의 응력을 균질화시켜, 유리 제품의 형성 및/또는 성형 후에 불-균일한 냉각에 의해 유발되는 인접한 지역들 사이에 응력 구배 (stress gradients)를 효과적으로 제거한다.
- [0030] 유지시간이 경과된 후에, 유리 제품은 처리 온도로부터 유리의 변형점을 지나서 조절된 제1 냉각 속도 CR_1 로 냉각된다. 여기에 기재된 구체 예에서, 제1 냉각 속도 CR_1 은, $0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 미만 및 약 $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 초과이다. 예를 들어, 몇몇 구체 예에서, 제1 냉각 속도 CR_1 은, 약 $-1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 내지 약 $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이다. 여기에 기재된 몇몇 구체 예에서, 제1 냉각 속도 CR_1 은, 처리 온도와 변형점 사이에서 실질적으로 일정하다. 몇몇 다른 구체 예에서, 유리 제품의 온도가 변형점에 접근함에 따라, 제1 냉각 속도 CR_1 은, 가속될 수 있다. (종래의 공정의 좀 더 빠른 냉각 속도에 비해) 상대적으로 느린 제1 냉각 속도 CR_1 은, 유리의 가상 온도를 감소시키면서, 유리의 밀도를 증가시키며, 이들 각각은 최종 유리 제품의 특성을 향상시킨다.
- [0031] 구체 예에서, 유리 제품은, 유리 제품의 온도가 유리의 변형점 이하일 때까지 제1 냉각 속도 CR_1 로 냉각될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 유리 제품은 유리의 변형점 이하로 유리의 온도를 감소시키기 위해 약 0.3시간 내지 약 3시간의 제1 냉각 속도 CR_1 로 냉각될 수 있다. 몇몇 다른 구체 예에서, 유리 제품은 유리의 변형점 이하로 유리의 온도를 감소시키기 위해 약 0.5시간 내지 약 1시간의 제1 냉각 속도 CR_1 로 냉각될 수 있다.
- [0032] 유리 제품이 처리 온도보다 낮은 초기 온도로부터 처리 온도로 가열되는 구체 예에서, 초기 온도로부터 처리 온도까지 가열 속도 HR_1 의 절대 값은, 제1 냉각 속도 CR_1 의 절대 값보다 클 수 있다 (즉, $|\text{HR}_1| > |\text{CR}_1|$). 제1 냉각 속도 CR_1 과 가열 속도 HR_1 사이에 이러한 차이는, 유리의 구조적 완화 거동 (structural relaxation behavior)을 개선하여, 구조적 완화가 일어나는 온도를 증가시킨다. 대조적으로, 처리 온도로 급속 가열되고,

처리 온도에서 급속하게 냉각되는 유리 제품 (즉, $|HR_1| \sim |CR_1|$)은, 일반적으로 유리의 다른 특성에 악영향을 미칠 수 있는 상대적으로 더 저온에서 구조적 완화를 나타낸다.

[0033] 유리 제품이 변형점을 지나서 냉각된 후에, 가상 온도 및 밀도와 같은, 유리의 특성은 유리에서 효과적으로 "동결"된다. 이는 유리의 특성의 추가 변경 또는 응력 이질성의 도입 없이 유리를 더 빨리 냉각시키는 것을 가능하게 한다. 몇몇 구체 예에서, 유리 제품이 변형점을 지나서 냉각된 후에, 유리 제품은, 제2 냉각 속도 CR_2 로 더욱 냉각될 수 있고, 이의 절대 값은 제1 냉각 속도 CR_1 의 절대 값을 초과한다 (즉, $|CR_2| > |CR_1|$). 몇몇 구체 예에서, 유리 제품은 제2 냉각 속도 CR_2 에서 실온으로 냉각된다. 구체 예에서, 제2 냉각 속도 CR_2 는 $-100^\circ\text{C}/\text{min}$ 까지 또는 더 빠를 수 있다.

[0034] 여기에 기재된 구체 예에서, 유리 제품을 처리 온도로부터 상대적으로 느린 냉각 속도 CR_1 로 유리의 변형점으로 냉각시키는 것은, 완전히 어닐링된 유리를 제공하여, 유리의 가상 온도를 낮추며, 및 유리의 밀도를 증가시킨다. 구체 예에서, 유리의 밀도는 열처리 전에 0.003 g/cc 미만에서 여기에 기재된 방법에 따른 열처리 후에 0.003 g/cc 이상으로 증가될 수 있다.

[0035] 여기에 기재된 열처리는, 유리 제품의 이온 교환 특성을 개선시킨다. 특히, 열처리는 주어진 이온 교환 온도에 대해 특정 층의 깊이에 도달하는 데 필요한 시간을 줄인다. 즉, 열처리는 처리-전 교환 값 K_{50} 에 비해 유리의 처리-후 교환 값 K_{*50} 을 감소시킨다.

[0036] 구체적으로, 도 1a를 참조하면, 유리 제품 (100)의 원자 수준 네트워크 구조는, K^+ 이온 (202)을 포함하는 용융 염 옥조 (200) (즉, KNO_3 의 용융염 옥조) 내에 위치한 것으로 개략적으로 도시된다. 유리 제품 (100)은, 이온 교환을 받아드리는, 알칼리 알루미늄노실리케이트 유리 또는 이와 유사한 것과 같은, 알칼리 함유 유리로 형성된다. 도 1a에 도시된 구체 예에서, 유리 내의 알칼리 이온은, Na^+ 이온 (104)이다. 용융염 옥조 유래의 K^+ 이온 (202)은, 유리 제품 (100)의 표면 (102)으로 확산되고, 유리 네트워크 내에 Na^+ 이온 (104)에 대해 교환된다. 결국, Na^+ 이온 (104)은 유리 네트워크 밖으로 나와 용융염 옥조 (200) 내로 확산한다. 용융염 옥조 (200) 유래의 상대적으로 큰 K^+ 이온 (202)으로 유리 네트워크 내에 상대적으로 작은 Na^+ 이온 (104)의 대체는, 유리 제품 (100)의 표면에서 압축 응력을 생성한다. 즉, K^+ 및 Na^+ 이온이 유리에서 교환됨에 따라, 교환된 표면 (102)의 영역은, 더 큰 K^+ 이온을 수용하기 위해 팽창 (변형)된다. 그러나, 표면 (102)은 현저하게 변형될 수 없고, 그 대신에, 변경되지 않은 유리 벌크에 의해 이의 원래의 체적에 가깝게 유지된다. 벌크 (비-교환된) 유리에 의해 부과된 변형에 대한 저항성은, 2개의 영역에서 응력을 생성한다: 더 큰 체적으로 변형을 원하는 표면 (102)에 가장 가까운 영역에서 압축; 및 변경된 표면에 의해 더 큰 체적으로 당겨지는 표면 (102)으로부터 가장 먼 벌크 영역에서의 장력. 따라서, 응력이 표면 압축과 벌크 장력 사이에 힘 균형의 결과이기 때문에, 발생한 응력의 양은, 교환된 알칼리의 양 (Na-K 농도와 깊이)뿐만 아니라 유리 두께에 의존한다. 유리의 열처리 이력은 또한 응력의 발생을 초래한다.

[0037] 예로서 도 1b 및 도 1c를 참조하면, 도 1b는 열 처리되지 않는 유리 제품의 유리 네트워크에서 Na^+ 이온 (104)에 의해 점유된 알칼리 부분 (106)을 나타낸 개략도이다. 도 1c는 여기에 기재된 열처리 방법에 따라 열처리된 유리 제품의 유리 네트워크에서 Na^+ 이온 (104)에 의해 점유된 알칼리 부분 (107)을 나타낸 개략도이다. 열 처리되지 않는 유리 제품의 알칼리 부분 (106) (도 1b)과 열처리된 유리 제품의 알칼리 부분 (107) (도 1c) 사이에 상대적인 크기 차이는, 여기에 기재된 열처리에 의해 유리 제품에 부여된 더 큰 밀도에 기인한다. 열처리된 유리 제품의 알칼리 부분 (107)은 더 작고, 이로써, 이온 교환 동안 알칼리 부분 (107)의 더 작은 Na^+ 이온 (104)을 더 큰 K^+ 이온으로 대체는, 유리 네트워크에 더 많은 변형이 생성시켜, 교환된 이온에 대하여 더 많은 압축 응력을 발생시킨다. 이것은, 여기에 기재된 열처리가 일반적으로 이온 교환 동안 유리의 응력 발생 효율을 개선시킨다는 것을 나타낸다.

[0038] 부가적으로, 열처리의 시간은 또한 유리 제품의 표면에서 압축 응력의 생성을 초래하는 것으로 확인되었다. 예를 들어, 도 2는 다양한 시간에서 열처리되고, 및 그 후에, 100% KNO_3 옥조에서 490°C 로 5시간 동안 이온교환된, 몇 가지 알칼리-알루미늄노실리케이트 유리 샘플에 대한 열처리 시간 (x-좌표)의 함수에 따른 칼륨의

표면 농도 (좌측 y-좌표) 및 표면 압축 응력 (우측 y-좌표)을 나타낸 그래프이다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 이온 교환 동안 유리 표면에 혼입된 칼륨의 양은, 열처리 시간이 증가함에 따라 감소한다. 그러나, 표면 압축 응력은 열처리 시간이 증가함에 따라 증가한다. 이것은, 열처리 시간에 따라 유리 표면으로 교환된 원자당 유리에 부여된 압축의 양이 증가한다는 것을 나타낸다. 이는 또한 주어진 유리 조성물에 대해 일정한 것으로 이전에 믿었던, 격자 확장 계수 (lattice dilation coefficient)가 실제로 유리의 열 이력에 따라 변한다는 것을 나타낸다.

[0039] 더욱이, 여기에 기재된 열처리를 통해 유리의 가상 온도를 감소시키는 것은, 유리에서 응력 완화를 억제하고, 더 높은 온도 (열 처리되지 않은 유리에서 발생하는 현저한 응력 완화 때문에 이전에 가능한 것보다 더 높은 온도)에서 이온교환 처리를 가능하게 하여, 전체 이온교환 공정 시간을 감소시킨다. 즉, 이온 교환 공정의 동력학이 아레니우스 관계 (Arrhenius relationship)를 따르기 때문에, 이온 교환 온도의 증가는 이온 교환의 속도를 기하급수적으로 증가시키고, 이로써, 동일한 층의 깊이를 얻는데 필요한 시간의 양을 감소시킨다. 따라서, 여기에 기재된 열처리를 통한 응력 완화를 억제함으로써, 이온 교환 처리 온도를 더 높이는 것이 가능하고, 이는, 결국, 이온 교환 공정 시간을 감소시키고, 공정 처리량을 증가시켜, 일반적으로 이온 교환 공정의 전체 효율을 향상시킨다.

[0040] 더욱이, 여기에 기재된 열처리 방법에 의한 응력 완화의 억제는 또한 이온 교환 후에 추가적인 상승된 온도 처리를 받는 유리 제품에서 압축 응력을 유지하는 데 유익할 수 있다. 예를 들어, 유리 제품이 이온-교환 처리 후에 적층, 코팅, 또는 세정 공정의 일부로서 열 처리되는 경우, 상승된 온도에 대한 응력 완화의 억제는, 후속 상승된 온도 공정에 노출된 결과로서 표면 압축 응력의 손실을 완화시킬 것이다.

[0041] 전술한 내용에 기초하여, 여기에 기재된 열처리가 이온 교환 공정의 효율을 개선하고, 이에 의해 이온 교환 공정과 관련된 비용을 감소시키며, 이온 교환 처리량을 증가시키는 데 활용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 즉, 여기에 기재된 열처리는 교환된 이온당 유리에 부여되는 압축 응력의 양을 증가시키는데, 이는 동일한 양의 압축 응력 및 층의 깊이가 더 적은 교환 결과 (exchange events)에서 달성될 수 있음을 의미하며, 이에 의해 이온 교환 공정 시간을 감소시킨다. 추가적으로, 교환된 이온당 유리에 부여되는 압축 응력의 향상은, 용융염 욕조의 오염 속도를 감소시키는데, 이는 욕조 내에 용융염이 고갈되고 교체되기 전에, 더 많은 유리 제품이 처리될 수 있어, 공정 정지-시간을 감소시킨다는 것을 의미한다. 더욱이, 여기에 기재된 열처리는 또한 유리 내에 응력 완화를 억제하는데, 이는 더 높은 이온 교환 온도가 사용될 수 있어 동일한 압축 응력 및 층의 깊이를 좀 더 빠르게 얻어, 이온 교환 공정 시간을 더욱 줄일 수 있음을 의미한다.

[0042] 여기에 기재된 열처리는 또한 유리 제품에 대한 전체 공정 시간을 감소시킨다. 구체적으로, 여기에 기재된 열처리는 실제로 처리 온도에서 유지 후에 사용되는 상대적으로 느린 냉각 속도로 인해 유리 제품을 처리하는 공정에 시간을 부가한다. 그러나, 느린 냉각으로 인한 공정 시간 증가는, 열처리 동안 유리에 부여된 특성의 결과로서 이온 교환 시간의 감소에 의해 상쇄된다. 이로써, 총 공정 시간 (열처리 시간 + 이온 교환 시간)은 여기에 기재된 열처리 공정을 사용하여 최소화된다. 유사하게, 총 공정 비용 (열처리 시간*열처리 비용/시간 + 이온 교환 시간*이온 교환 비용/시간)은 또한 최소화된다.

[0043] 전술한 유리 제품의 특성의 개선은 처리-전 교환 파라미터 K_{50} 및 처리-후 교환 파라미터 K_{*50} 를 특징으로 할 수 있다. 여기에 언급된 바와 같이, 교환 파라미터는, 열처리 전 또는 열처리 후에, 특정 온도의 100% KNO_3 의 욕조에서 이온 교환하는 동안, 유리 제품이 50 microns의 층의 깊이에 도달하는 시간 (분)을 의미한다. 여기에 기재된 구체 예에서, 처리-후 교환 파라미터 K_{*50} 은 처리-전 교환 파라미터 K_{50} 미만이다. 교환 파라미터에서 감소는, 먼저 형성된-대로의 상태에서 유리 제품의 제1세트에 대해 처리-전 교환 파라미터 K_{50} 을 결정하고, 이 값을, 동일한 유리 조성물로부터 형성된 유리 제품의 제2세트를 여기에 기재된 방법에 따라 처리한 후에, 상기 유리 제품의 제2세트에 대한 처리-후 교환 파라미터 K_{*50} 과 비교하여 평가될 수 있다. 여기에 기재된 구체 예에서, 처리-후 교환 파라미터는, 처리-전 교환 파라미터 미만인데, 이는 유리의 가상 온도가 감소되고, 유리의 밀도가 증가된 것을 나타낸다.

[0044] 구체적으로, 여기에 기재된 열처리로 인한 이온 교환 특성의 향상을 평가하기 위해, 동일한 유리 조성물을 갖고, 형성된-대로의 상태의 동일한 유리 제품의 세트는 제1 서브세트 및 제2 서브세트로 무작위로 나누어지고, 각 서브세트는 동일한 수의 부재 (members)를 갖는다. 유리 용기의 제1 서브세트의 처리-전 교환 파라미터 K_{50} 은, 특정 이온교환 온도 (예를 들어, 450°C 또는 이와 유사한 것)에 대해 50 microns의 층의 깊이에 도달하는 이온 교환 시간을 결정하기 위해 제1 서브세트의 이온 교환 부재에 의해 결정된다. 층의 깊이와 표면 압축 응력

은 여기에 기재된 대로 측정된다. 유리 용기의 제2 서브세트는 여기에 기재된 바와 같은 열처리에 노출된다. 그 후, 유리 용기의 제1 서브세트의 처리-후 교환 파라미터 K_{*50} 은, 유리 용기의 제1 서브세트와 동일한 조건 (즉, 이온 교환 온도)하에서 50 microns의 층의 깊이에 도달하는 이온 교환 시간을 결정하기 위해, 제1 서브세트의 이온 교환 부재에 의해 결정된다. 층의 깊이와 표면 압축 응력은 여기에 기재된 대로 측정된다. 전술한 바와 같이, 처리-후 교환 파라미터 K_{*50} 은 여기에 기재된 구체 예에서 처리-전 교환 파라미터 K_{50} 미만이며, 이는 유리 용기가, 적어도 50 microns의 층의 깊이에 도달하는데 요구된 시간에 대하여, 개선된 이온 교환 특성을 갖는다는 것을 나타낸다.

[0045] 또한, 여기에 기재된 열처리가 유리 제품의 표면 내가수분해성을 개선시키는 것으로 확인되었다. 즉, 여기에 기재된 열처리는 유리 제품의 처리-전 가수분해 적정 값에 비해 유리 제품의 처리-후 가수분해 적정 값을 감소시킨다. (표면 내가수분해성에서 증가에 상응하는) 가수분해 적정 값에서 감소는, IOX 상한 임계 온도 (threshold temperature)까지의 이온 교환 온도에서 유리 제품의 이온 교환 후에 유리 제품에서 지속된다.

[0046] 구체적으로, 여기에 기재된 열처리가 이온 교환 공정에 노출되기 전에 유리의 가상 온도를 감소시키는 것으로 확인되었다. 가상 온도에서 감소는, 유리에서 구조적 완화 모드가 IOX 상한 임계 온도를 초과하는 온도로 활성화되는 온도를 증가시킨다. 결과적으로, 이온 교환 온도가 IOX 상한 임계 온도를 초과하지 않는다면, 유리의 표면 내가수분해성에서 개선은 이온 교환 공정을 지나서 보존된다. 몇몇 구체 예에서, 교환-후 가수분해 적정 값 (즉, 유리 제품을 이온 교환한 후에 가수분해 적정 값)은, 처리-전 가수분해 적정 값 및 처리-후 가수분해 적정 값 미만이고, 이는 이온 교환 공정이 표면 내가수분해성을 더욱 향상시키는 데 사용될 수 있다는 것을 나타낸다.

[0047] 여기에 기재된 구체 예에서, 유리 제품의 표면 내가수분해성에서 개선은, IOX 상한 임계 온도까지 이온교환 온도가 증가함에 따라 감소하며, 이 시점에서 표면 가수분해 성능은, 동일한 열처리에 노출된 비-이온 교환된 유리 제품의 표면 가수분해 성능에 비해 떨어진다. 이온 교환 공정은, 예를 들어, 100% KNO_3 의 용융염 욕조 (또는 KNO_3 및 $NaNO_3$ 의 혼합 염 욕조)에서 유리 제품을 5시간 이하, 또는 심지어 4.5 시간 이하의 시간 동안, 약 300 °C 내지 IOX 상한 임계 온도까지의 범위의 온도에서 이온 교환시켜 수행될 수 있다. 여기에 기재된 구체 예에서, IOX 상한 임계 온도는, 약 575°C 이하 또는 심지어 약 550°C 이하와 같은, 약 600°C 이하일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, IOX 상한 임계 온도는, 약 530°C 이하 또는 심지어 약 520°C 이하와 같은, 약 540°C 이하일 수 있다.

[0048] 특정 이론에 구속되는 것을 원하지는 않지만, 표면 내가수분해성 (및 화학적 내구성)의 향상은 전통적인 유리 용융 및 형성 공정과는 다른 경로를 통해 이온 교환이 생성된 후에 칼륨이 풍부한 유리 표면으로부터 결과하는 것으로 믿어진다. 즉, 표면 내가수분해성에서 향상을 야기하는 것은, 유리 표면에 칼륨의 존재가 아니라, 오히려 어떻게 칼륨이 풍부한 유리 표면이 형성되었는 지이다. 열처리와 이온 교환 공정의 조합은, 용융 및 성형에 의해 생성될 수 없는 원자 구조 및 화학적 성질을 생성하며, 따라서 이들 경로를 통해 달성 가능한 것보다 다른 특성을 생성할 것이다. 따라서, 표면 내가수분해성 및 화학적 내구성 모두의 개선은, 열처리 및 이온 교환 공정의 결과로서, 유리의 열 이력으로 인해 생성된 표면의 구조, 화학적 성질 및 반응성의 실제 변화의 결과이다.

[0049] 표면 내가수분해성에서 개선은 유리 제품의 제1세트에 대한 처리-전 가수분해 적정 값을 결정하고, 이 값을, 동일한 유리 조성물로 형성된 유리 제품의 제2세트를 여기에 기재된 방법에 따라 처리한 후에, 상기 유리 제품의 제2세트에 대한 처리-후 가수분해 적정 값과 비교하여 특징화될 수 있다. 여기에 기재된 구체 예에서, 처리-후 가수분해 적정 값은, 처리 전 가수분해 적정 값 미만이며, 이는 여기에 기재된 열처리가 유리 용기의 표면 내가수분해성을 개선시킨다는 것을 나타낸다. 몇몇 구체 예에서, 교환-후 가수분해 적정 값 (즉, 유리 제품을 이온 교환한 후에 가수분해 적정 값)은, 처리-전 가수분해 적정 값 및 처리-후 가수분해 적정 값 미만이다.

[0050] 구체적으로, 표면 내가수분해성에서 개선을 평가하기 위해, 동일한 유리 조성물을 가지며, 형성된-대로의 상태에서 동일한 유리 제품 (즉, 유리 용기)의 세트는 제1 서브세트 및 제2 서브세트로 무작위로 나누어지고, 각 서브세트는 동일한 수의 부재를 갖는다. 각각의 제1 서브세트 및 제2 서브세트에서 용기의 수는 USP <660>의 표면 처리 시험에 따라 적어도 하나의 표면 가수분해 측정을 생성하기에 충분하다. 예를 들어, 3 mL 바이알은 대략 4.9 mL의 액체를 담고 있으므로, 50 mL의 시험 유체를 생성하기 위해 적어도 11개의 바이알이 필요하고, 100 mL의 시험 유체를 생성하기 위해 적어도 22개가 필요하다. 유리 제품의 제1 서브세트의 처리-전 가수분해 적정 값은, 전술한 바와 같이, USP <660>에 따라 결정된다. 유리 제품이 유리 용기인 경우, USP <660>의 표면 유리 시험 (Surface Glass Test)은 사용된다. 유리 제품이 그 안에 시험 용액을 포함할 수 없는 경우, USP <660>의 분

말 유리 시험 (Powdered Glass Test)은 사용된다. 유리 용기의 경우에서, 제1 서브세트에 대한 처리-전 가수분해 적정 값은, USP <660>에 따라 단일 측정을 위해 개별 용액들을 모으기 때문에, 제1 서브세트의 모든 유리 제품의 평균 가수분해 값이다. 유리 제품의 제2 서브세트는, 여기에 기재된 바와 같이 열처리에 노출된다. 그 후, 유리 제품의 제2 서브세트의 처리-후 가수분해 적정 값은, USP <660>에 따라 서브세트 내에 각 유리 제품에 대한 가수분해 적정 값을 결정하여 결정된다. 유리 용기의 경우에서, 제2 서브세트에 대한 처리-후 가수분해 적정 값은, USP <660>에 따라 단일 측정을 위해 개별 용액을 모으기 때문에, 제2 서브세트의 모든 유리 제품의 평균 가수분해 값이다. 진술한 바와 같이, 처리-후 가수분해 적정 값은, 처리-전 가수분해 적정 값 미만이며, 이는 유리 제품이 열처리 후에 개선된 표면 가수분해 성능을 갖는다는 것을 나타낸다. 유사한 시험 프로토콜을 사용하여 유리 제품이 이온 교환된 후에 교환-후 가수분해 적정 값을 결정할 수 있다.

[0051] 진술한 바에 기초하여, 여기에 기재된 열처리가 유리 제품의 이온 교환 성능 및 표면 내가수분해성을 개선하는데 활용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 특히, 여기에 기재된 열처리는, 주어진 이온 교환 온도에서 특정 층의 깊이 및 표면 압축 응력을 달성하는데 필요한 이온 교환 시간을 감소시키는데 활용될 수 있어, 공정 효율을 증가시키고, 비용을 감소시킨다.

[0052] 유리 제품이 노출되는 열 이력은, 유리 제품의 시차 주사 열량계 (DSC) 분석에 의해 결정될 수 있다. DSC에서 유래된 데이터를 사용하여 유리 제품에 적용된 열처리를 재구성할 수 있다.

[0053] 실시 예

[0054] 여기에 기재된 구체 예는 하기 실시 예에 의해 더욱 명확해질 것이다.

[0055] 실시 예 1

[0056] 여기에 기재된 방법에 따라 열처리된 유리의 이온 교환 특성의 개선을 예시하기 위해, 2개의 다른 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물 (조성물 A 및 조성물 B)로부터 형성된 유리 튜브는, 다른 조건하에 열 처리되고, 처리-전 및 처리-후 교환 값은 다른 이온 교환 조건 (시간 및 온도)에 대해 결정된다. 조성물 A는 76.8 mol.% SiO₂; 6 mol.% Al₂O₃; 11.6 mol.% Na₂O; 0.1 mol.% K₂O; 4.8 mol.% MgO; 0.5 mol.% CaO; 및 0.2 mol.% SnO₂를 포함한다. 조성물 B는 76.3 mol.% SiO₂; 6.35 mol.% Al₂O₃; 11.67 mol.% Na₂O; 0.02 mol.% K₂O; 5.3 mol.% MgO; 0.16 mol.% CaO; 및 0.2 mol.% SnO₂를 포함한다. 구체적으로, 인발된-대로의 열 이력 (높은 가상 온도, 낮은 밀도)을 가진 유리 튜브는, 형성된-대로의 상태를 나타내기 위해 수령된-대로 사용된다. 동일한 초기 열 이력의 다른 튜브는 유리의 어닐링 온도에 가까운 최대 설정 점 (set point)을 갖는 연속 작동 유리 용해로 (motion lehr)를 통해 열 처리된다. 유리는, 어닐링 온도와 변형점 사이에서 제어된 냉각 속도를 경험하기 전에 최대 온도에서 전체 유리 용해로 시간의 10%까지 경험한다. 온도가 변형점 아래로 50°C 이상 떨어지면, 샘플은 실온으로 빠르게 냉각된다. 열처리의 지속 기간과 범위를 체계적으로 변화시키기 위해 여러 가지 유리 용해로 속도는 사용된다. 다른 경계 사례 (boundary case)는 잘-단열된 박스 가열로 (box furnace)에서 어닐링된 튜브 샘플이다. 어닐링 온도에서 대략 2시간 유지한 후, 샘플은 어닐링 온도와 변형점 사이에서 -0.1 0°C/min 미만으로 냉각된다.

[0057] 다양한 열처리를 받은 이들 튜브 샘플은 그 다음 100% KNO₃의 용융염 욕조에서 다양한 온도 및 시간에서 이온 교환에 적용된다. 시간은 통상적인 확산 깊이 (40μm, 50μm, 60μm)를 일괄하여 다루도록 선택된다. 응력 장 (stress fields)은 그 다음 표면 압축 응력 (CS, MPa)과 압축 층의 깊이 (DOL, μm)를 결정하기 위해, FSM-6000LE를 사용하여 측정된다. 이러한 측정 결과들 그 다음 평균화하고 모델링하여 등가 DOL (즉, 50 μm)에서 결과를 보간한다 (interpolate). 결과는 그 다음 이러한 조건에 대해 생성된 동등한 DOL 및 압축 응력을 달성하기 위한 이온 교환 시간이다.

[0058] 도 3a는 열 이력 (0시간 = 열처리되지 않음)의 함수에 따른 특정 깊이에 대한 이온교환 시간의 변화를 나타낸 그래프이다. 데이터는 50μm DOL에 대한 보간, 및 그 조건의 세트에 대한 CS를 나타낸다. 선들은 지수 적합 (exponential fit)이며, 데드 어닐링 (dead anneal) (수평선)과 점근선 (asymptotic)이다. 실선 (및 채워진 기호)은 조성물 A에 대한 것이고, 파선 (및 개방 기호)은 조성물 B에 대한 것이다. 데이터는 이온 교환 온도가 450°C에서 530°C로 증가함에 따라 이온 교환 시간이 감소하는 것을 보여준다.

[0059] 이 데이터는 동등하거나 감소된 이온 교환 시간으로 동등하거나 더 우수한 생산품 속성의 영역의 윤곽을 나타내는데 사용될 수 있다. 이는 동등하거나 감소된 이온 교환 비용을 갖는 공정 공간의 영역을 나타낸다. 도 3b는 임의적인 조건의 세트 (25분 열처리, 6.5시간 동안 450°C에서의 이온 교환)에 대한 속성 및 이온 교환 공간에

대해 "동일하거나 더 우수한" 것으로 식별된 영역을 나타낸다. 도 3b는 이온 교환 온도 및 열처리 시간을 변화시켜 이온 교환 시간이 같거나 적을 때 달성될 수 있는 개선된 속성 (더 높은 CS 또는 더 깊은 DOL)의 넓은 면적이 있음을 입증한다. 두 영역은 다른 유리 조성물에 대한 유리한 공정 공간을 보여준다.

[0060] 도 3a의 데이터를 해석하는 또 다른 방법은, 열처리의 비용에 비례하여 이온 교환의 비용을 고려한 것이다. 일반적으로, 이온 교환 공정의 시간당 비용은 열처리의 비용보다 좀 더 비싸다. 그러나, 예시의 목적을 위해, 도 3c는, 동일한 비용 기준 (즉, 이온 교환 비용의 시간은 열처리의 시간과 동일)에 대한 열처리 및 이온 교환 공정을 나타낸다. 도 3c에서, 대각선은 동등한 총 공정 시간을 나타낸다. 즉, 한 선 (line)상에 놓여 있는 공정은 동일한 비용을 부담하게 된다. 만일, 도 3b 및 도 3c가 오버레이되면 (overlaid), 공정 공간의 영역은, 동등하거나 유리한 공정 속성 및 전체적으로 감소된 공정 비용 (이온 교환 및 열처리)으로 식별된다. 또한, 이들 선들은 전체 비용을 최소화하는 방법을 식별하는데, 여기서 기울어진 선들은 도 3c 내에 영역의 곡률 (curvature)에 접하고 있다.

[0061] 실시 예 2

[0062] 여기에 기재된 구체 예에 따른 열처리 프로파일은, 일반적으로 가열 램프, 유지시간, 어닐링 온도와 변형점 사이에 초기 냉각 속도, 및 최종 냉각 속도의 4개의 다른 부분으로 이루어진다. 일반적으로, 가열 램프 속도 (heating ramp rate)는 가열로 성능 및 유리 두께에 의해 제한된다. 얇은 유리 제품 (두께 2mm 미만)의 경우, 가열 속도가 100K/min 이상인 경우가 일반적이지만, 이 가열 속도는, 유리 온도가 $0.85 \cdot T_g$ (유리 전이 온도)를 초과할 때까지 열 이력에 영향을 미치지 않는다. 가열 램프는 $T_{anneal} + 5^\circ\text{C}$ 까지 제품을 다룬다. 유지 시간은 변형 없이 유리 제품 내에 응력을 제거하는데 필요한 시간이다. 얇은 유리 제품 (두께 2mm 미만)의 경우, 일반적으로 유지 시간은 대략 몇 분이다. 그러나, 부품 두께가 증가하면, 유지 시간도 증가한다. 유지 시간의 종료 시점에서, 존재했던 임의의 응력은 해결되어야 한다. 그 다음, 유리 제품은 약 $(T_{anneal} + 5^\circ\text{C})$ 내지 약 $(T_{strain} - 50^\circ\text{C})$ 로 제어된 속도로 냉각되기 시작한다. 냉각 속도가 느릴수록, 최종 유리 제품의 가상 온도는 낮아진다. 유리가 변형점 아래로 충분히 냉각되자마자, 응력 및 구조적 완화의 속도는 충분히 억제되어 실온에 도달하는 냉각 속도를 상당히 높인다.

[0063] 초기 가열 및 최종 냉각 단계가 유리의 열 이력에 크게 영향을 미치지 않으므로, 유지 시간 및 초기 냉각 속도의 상대적인 영향을 이해하는 것이 가장 중요하다. 설정된 시간 동안 다양한 처리 온도에서 열처리한 다음, 동일한 속도로 냉각하여 이러한 효과를 분리하도록 실험은 설계된다. 도 4a는 열 사이클의 개략도를 나타낸다. 도 4b는 최대 어닐링 온도의 함수에 따른 교환 파라미터 (즉, $50\mu\text{m}$ 깊이까지의 교환 시간)를 나타낸다. 도 4b에서 데이터는, 선택된 특정 냉각 속도 ($\sim 1\text{-}5^\circ\text{C}/\text{min}$)에 대해, 이온-교환 속성에 영향을 미치지 않았음을 나타낸다. 이것은 열 이력이 열 사이클의 유지 부분이 아닌, 사이클의 냉각 속도 부분에 의해 확립된다는 것을 나타낸다.

[0064] 실시 예 3

[0065] 유리 제품에 대한 다양한 열처리의 효과 (또는 이의 결핍)를 평가하기 위해, 2개의 다른 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물 (상기 조성물 A 및 조성물 B)로부터 형성된 유리 용기 (3 mL 유리 바이알)에 대한 처리-전 및 처리-후 가수분해 적정 값은, 이온 교환 이전에, 다른 열처리 조건 및 다른 이온-교환 상태 (즉, 다른 이온 교환 시간 및 온도)에 대해 결정된다. 비교의 목적을 위해, 2개의 보로실리케이트 유리 조성물 (보로실리케이트 A 및 보로실리케이트 B)으로부터 형성된 유리 용기 (3 mL 유리 바이알)에 대한 처리-전 및 처리-후 가수분해 적정 값은 또한 결정된다.

[0066] 구체적으로, 2개의 다른 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물로 형성된 3 mL 유리 용기의 개별 모집단은 다음의 열처리에 적용된다: 모집단 1 - 열처리 없음; 모집단 2 - BF 열처리 ($T_{anneal}+10^\circ\text{C}$ 및 ~ 20 분 전체 공정에서 작동하는 연속 유리 용해로); 모집단 3 - 120 열처리 ($T_{anneal}-15^\circ\text{C}$ 및 120분 전체 공정에서 작동하는 연속 유리 용해로); 및 모집단 4 - 테드 어닐링 ($(T_{anneal} + 5^\circ\text{C})$ 과 $(T_{strain} - 50^\circ\text{C})$ 사이에서 0.25°C 냉각 속도). 그 후, 각 모집단의 서브-모집단은 다음 조건하에서 이온 교환된다: 비-이온 교환; 450°C 에서 5시간 동안 이온교환; 450°C 에서 11시간 동안 이온교환; 490°C 에서 2시간 동안 이온교환; 490°C 에서 5시간 동안 이온교환; 530°C 에서 0.75시간 동안 이온교환; 및 530°C 에서 2시간 이온교환. 그 후, USP <660>의 표면 유리 시험에 따라 각 서브-모집단에 대한 가수분해 적정 값은 결정된다.

[0067] 도 5는 (가수분해 적정 값으로 표시된 대로의) 표면 내가수분해성은, 열 이력 및 이온 교환 공정 조건에 따라 어떻게 변하는지를 나타낸다. 실선 막대 (solid bars)은 조성물 A로부터 형성된 유리 용기를 나타내고, 인접한

줄무늬 막대 (striped bars)는 조성물 B로부터 형성된 유리 용기를 나타낸다. 도 5는 (열 처리되거나 이온 교환되지 않은) 형성된-대로의 상태의 유리 용기가 ~1.6-1.7 mL의 상대적으로 높은 가수분해 적정 값을 가지며, 및 열 처리 시간이 증가함에 따라 가수분해 적정 값이 감소한다는 것을 보여준다. 데이터는 또한 가수분해 적정 값이 이온 교환 온도가 증가함에 따라 증가하는 것을 나타낸다. 부가적으로, 상기 데이터는, 중간 열처리의 경우, 가수분해 처리 값이 530°C의 어닐링 온도에서 증가하여, 이들 유리 조성물에 대한 IOX 상한 임계 온도가 대략 530°C임을 나타내는 것을 보여준다.

[0068] 요약하면, 이러한 바이알 모집단의 이온 교환은, SHR 성능에서 다양한 개선 상태 (및 열화)를 나타낸다. 가장 낮은 이온 교환 온도 (제시된 데이터에서 450°C이지만, 더 낮은 온도도 가능)에서, 비-이온 교환된 유리 용기와 이온 교환된 유리 용기 사이에서 표면 내가수분해성의 가장 큰 개선은 관찰된다. 부가적으로, 테드-어닐링된 열 이력을 저-온 이온교환 공정과 연결은, 최상의 SHR 성능에 해당하는 전체적인 최저 가수분해 적정 값을 생성한다. SHR 성능에서 아주 적은 개선은 중간 열처리 조건에서 유사하게 관찰된다. 데이터는 또한 이온-교환 온도가 증가함에 따라 이온 교환시 SHR 성능의 향상이 감소한다는 것을 입증한다. 예를 들어, 490°C에서 수행된 이온-교환은, 유사한 열 이력의 비-이온 교환된 바이알에 비해 향상된 SHR 성능을 생성하지만, 더 낮은 이온 교환 온도에 비해 저하된 SHR 성능을 생성한다. 유사하게, 530°C에서 수행된 이온-교환은, 비-이온 교환된 유리 용기의 경우, 및 더 낮은 이온 교환 온도에 비해 SHR 성능에서 더욱 저하된다.

[0069] 실시 예 4

[0070] (DIN 12116 및 ISO 695에 따라 결정된 대로의) 화학적 내구성을 평가하기 위해, 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물은, 다른 (증가하는) 양의 칼륨으로 용융된다. 칼륨의 증가는 나트륨 농도의 상응하는 감소가 수반된다. DIN 12116 및 ISO 695에 따른 화학적 내구성은 그 다음 결정된다.

[0071] 도 6은 이온 교환 없는 용융된-대로의 유리 조성물의 함수에 따른 DIN 12116 및 ISO 695에 따라 화학적 내구성을 나타낸다. 데이터는 칼륨 함량이 증가함에 따라 내구성이 감소함 (즉, 더 높은 중량 손실 값)을 나타낸다. 이것은 이온 교환시 화학적 성질에서 변화가, 그 자체로, 비-이온 교환 및 이온 교환된 유리 제품 사이에서 관찰되는 화학적 내구성의 향상에 대한 원인이 아닌 것을 나타낸다. 사실, 데이터는, 이온 교환-후 화학 내구성이 칼륨-함유 유리의 감소된 내구성에 의해 이온 교환-전보다 더 나쁘다는 것을 시사한다.

[0072] 실시 예 5

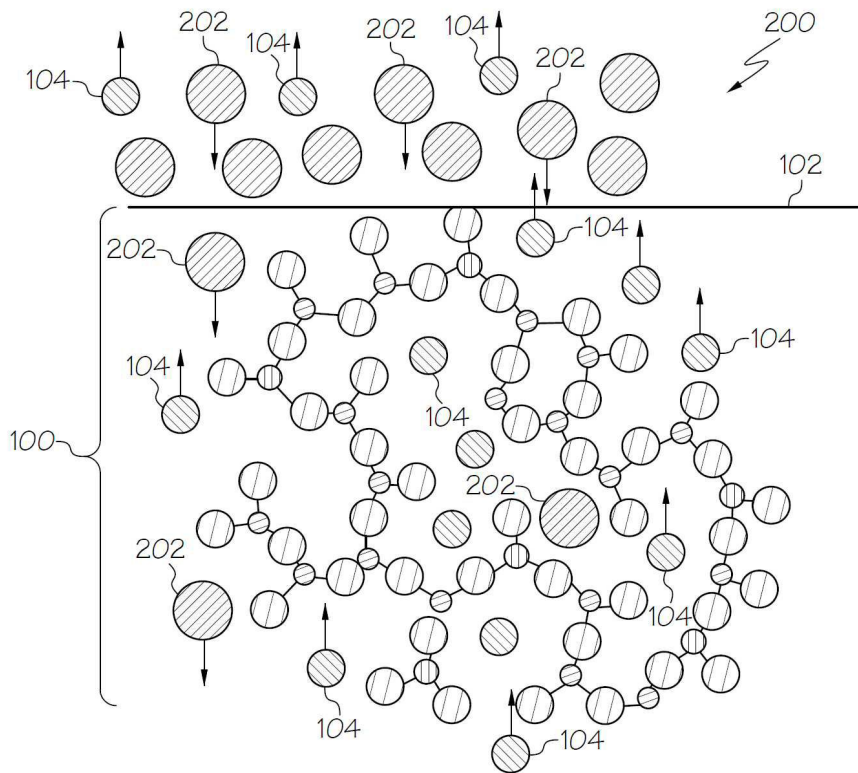
[0073] 구조적 완화에 대한 냉각 속도의 영향을 평가하기 위해, 동일한 알칼리 알루미늄실리케이트 유리 조성물 (상기 조성물 A)의 두 샘플은, 동일한 가열 속도로 가열된 다음, 다른 속도로 변형점을 지나서 냉각된다. 샘플은 그 다음 시차 주사 열량계 (DSC)로 분석된다.

[0074] 도 7은 동일한 가열 속도 (10K/min)로 분석된 두 샘플에 대한 DSC 가열 스캔을 나타낸다. 결과는, 변형점이 550°C를 초과하고, 어닐링점이 615°C를 초과함에도 불구하고, 훨씬 더 낮은 온도에서 열 처리되지 않은 샘플에서 실질적인 완화 모드가 존재함을 나타낸다. 데이터는 또한 이들 모드의 몇몇이 이온-교환 온도 (450°C) 근처의 온도까지 확장되는 것을 나타낸다. 이는, 이들 온도 (450°C 초과)에서 이온 교환된 열 처리되지 않은 샘플의 경우, 이온 교환 공정 동안 발생하는 상당한 구조적 완화가 있어, 결과적으로, 열적으로 처리된 유리 제품에 비해 유리의 특성을 변화시킬 수 있음을 의미한다. 즉, 유리 제품은, 이온 교환 온도에서 발생하는 구조적 완화 때문에, 이온 교환시 동일한 압축 응력을 보유하지 못한다.

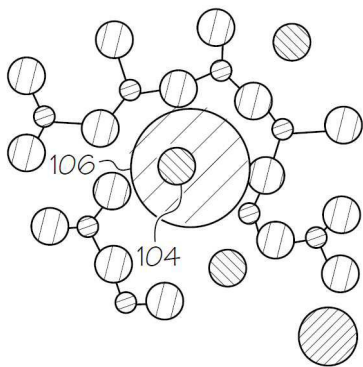
[0075] 다양한 변형 및 변화가 청구된 주제의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 여기에 기재된 구체 예에 대해 만들어질 수 있음은 기술분야의 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 명세서는, 이러한 변형 및 변화가 첨부된 청구항 및 이들의 균등물의 범주 내에 속한다면, 여기에 기재된 구체 예의 변형 및 변화를 포함하는 것으로 의도된다.

도면

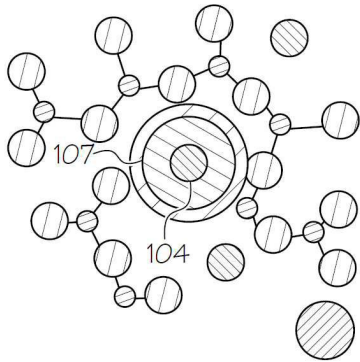
도면1a



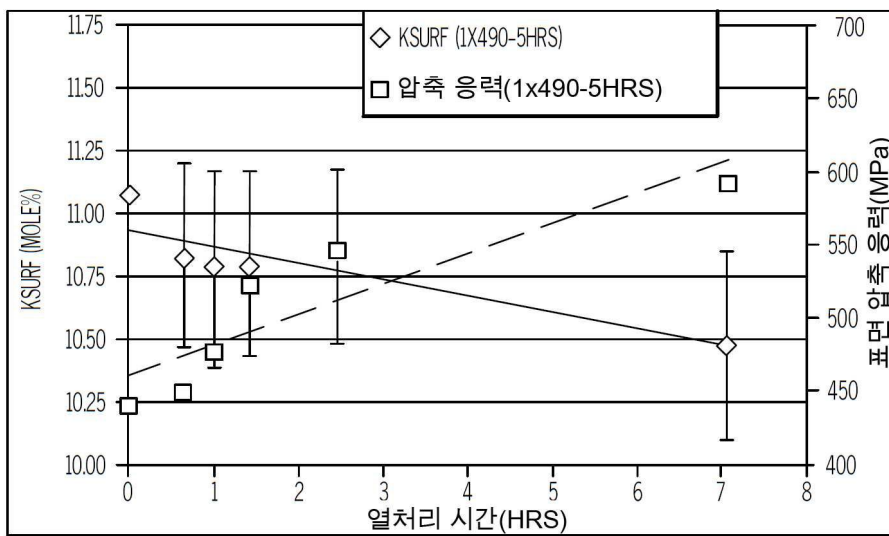
도면1b



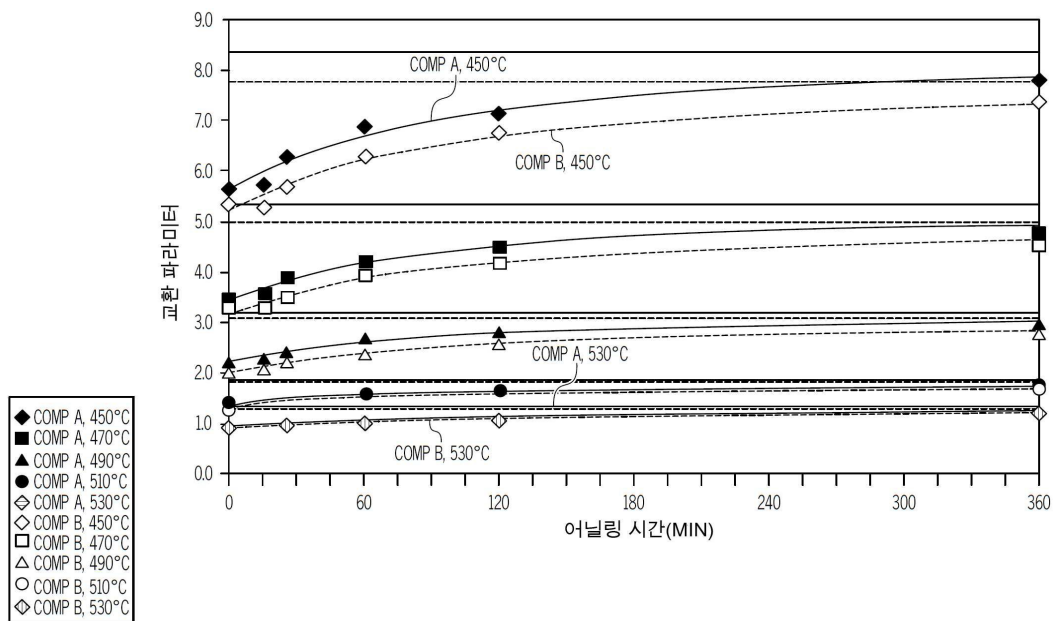
도면1c



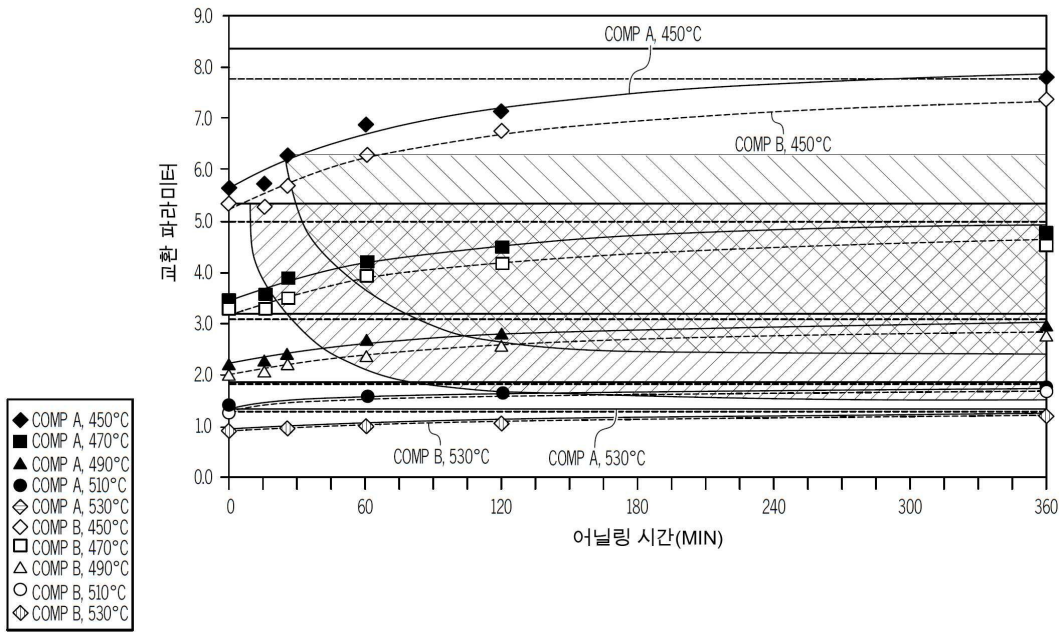
도면2



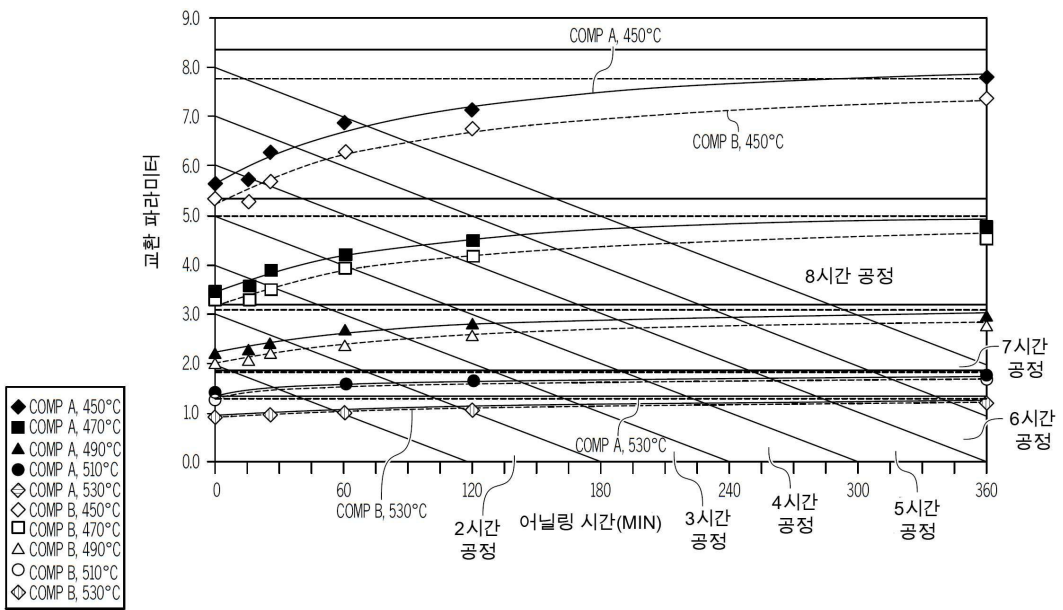
도면3a



도면3b

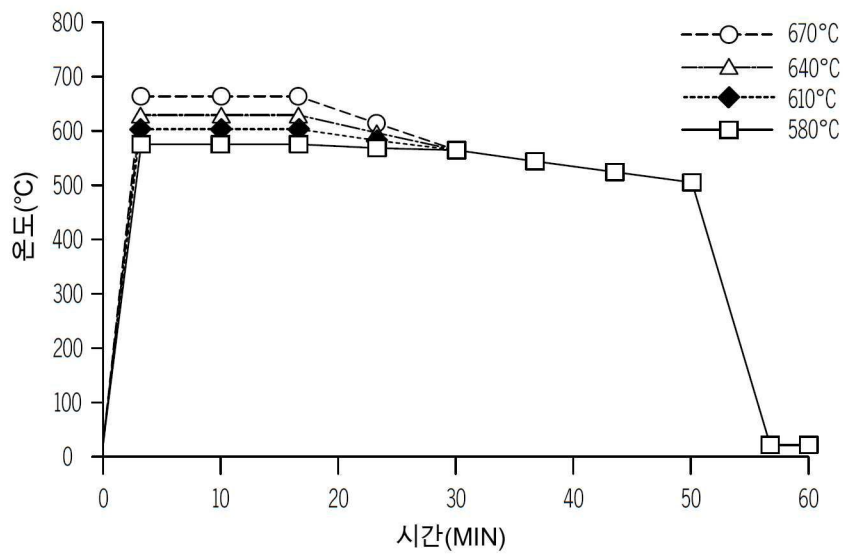


도면3c

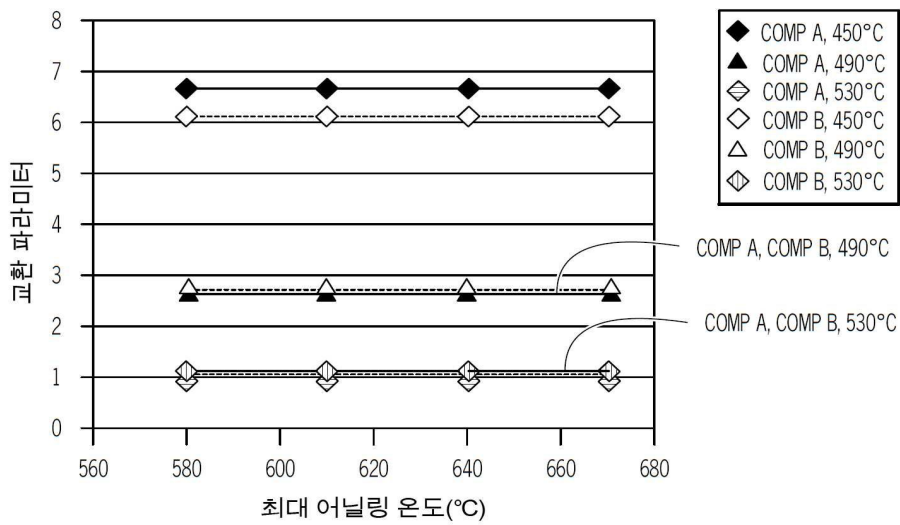


도면4a

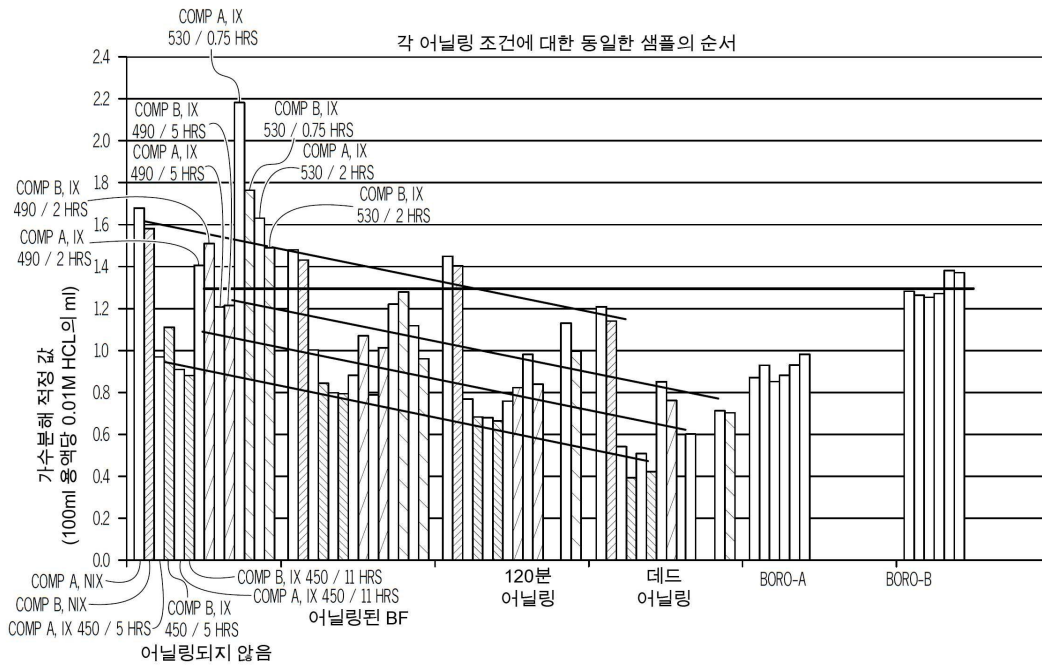
어닐링 프로파일: 최대 온도



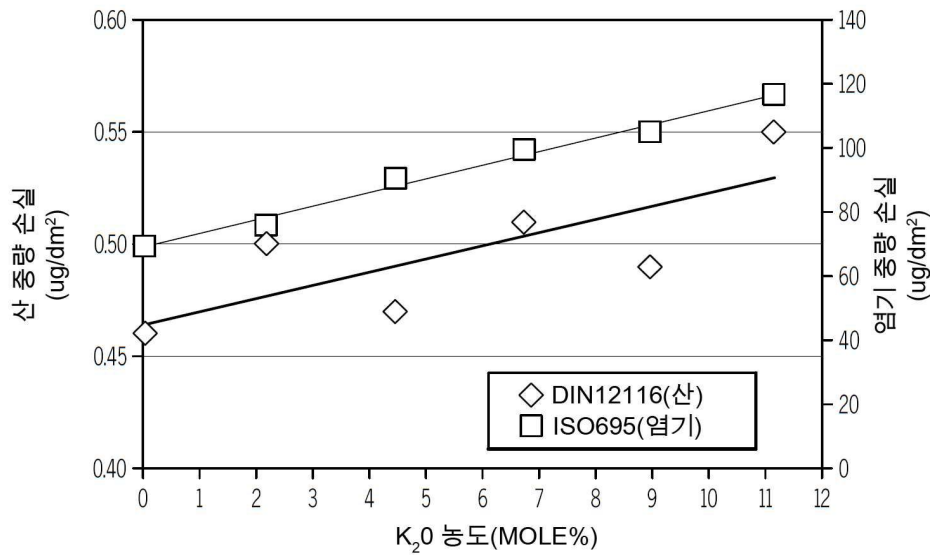
도면4b



도면5



도면6



도면7

