(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월17일
(11) 등록번호 10-1819747
(24) 등록일자 2018년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03B 17/06 (2006.01) *C04B 35/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0068759
(22) 출원일자 2011년07월12일
심사청구일자 2016년02월19일
(65) 공개번호 10-2012-0006455
(43) 공개일자 2012년01월18일
(30) 우선권주장
13/112,302 2011년05월20일 미국(US)
61/363,445 2010년07월12일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP10236866 A*
JP평성07315915 A
JP평성10067570 A
KR1020070112119 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
(72) 발명자
데네카, 매튜 제이.
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 엘리슨 로드 2385
한손, 벤자민 제트.
미국, 뉴욕 14814, 빅 플래츠, 우드랜드 드라이브 51
케트참, 토마스 디.
미국, 뉴욕 14845, 홀스레드스, 레마에 드라이브 147
(74) 대리인
청운특허법인

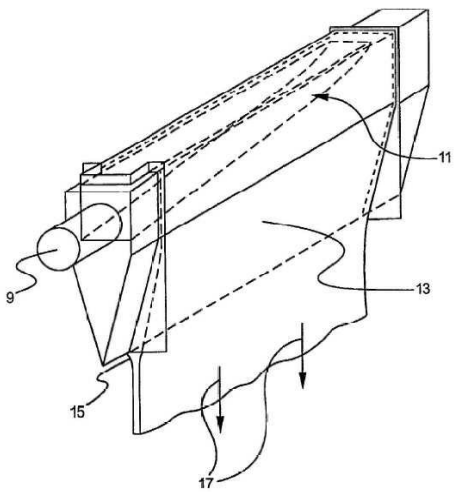
전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 홍상표

(54) 발명의 명칭 **주석 함유 유리에 사용하기 위한 알루미나 아이소파이프**

(57) 요 약

퓨전 공정을 사용하여 유리 시트를 제조하기 위한 아이소파이프(13)가 제공된다. 아이소파이프는 낮은 수준의 Sn과 함께 낮은 수준의 주기율표 IVB족의 원소, 즉 Ti, Zr, 및 Hf을 갖는 알루미나 재료로 제조된다. 이 방식에서, 알루미나 아이소파이프는 유리 시트, 구체적으로 시트의 융합선에서의 주석-함유 결함의 허용불가능한 수준을 만들어내는 일 없이 (예, 청징제로서 또는 용융 유리의 전기적 가열을 위한 주석 전극의 사용 결과로서) 주석을 함유하는 유리와 함께 사용될 수 있다. 본 명세서에 개시된 알루미나 아이소파이프는, 0.9 내지 1.1 사이의 $(RO+R_2O)/Al_2O_3$ 비 - 여기서 산화물 기준의 몰 %로서, $(RO+R_2O)$는 유리의 알칼리 토금속 및 알칼리 금속 산화물의 농도 합계이고, Al_2O_3는 유리의 알루미나 농도임 - 를 갖는 유리와 같이 낮은 주석 용해도를 나타내는 주석-함유 유리와 함께 사용될 때 특히 유용하다.

대 표 도 - 도1



명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 아이소파이프를 사용하여 용융 유리를 유리 리본으로 형성하고; 그리고

(b) 상기 유리 리본으로부터 유리 시트를 분리하는:

단계를 포함하는 퓨전 공정을 사용하여 유리 시트를 제조하는 방법으로서,

여기서:

(i) 상기 아이소파이프는 리본 형성 동안 용융 유리와 접촉하는 아이소파이프의 하나 이상의 표면의 적어도 일부를 형성하는 알루미나 내화재를 포함하고;

(ii) 유리 리본의 형성 동안 아이소파이프의 알루미나 내화재와 접촉하는 용융 유리의 최소 온도가 T_{min}이며;

(iii) 상기 용융 유리가 T_{min}에서 S_{tin}의 주석 용해도를 가지고;

(iv) 용융 유리 중의 주석 농도 C_{tin}은 다음의 관계식을 만족하고:

$C_{tin} \geq 0.5\ S_{tin}$;

(v) 산화물 기준으로 알루미나 내화재 중의 주석 농도가 1.0 중량% 이하이며; 그리고

(vi) 산화물 기준으로 알루미나 내화재 중의 티타늄, 지르코늄, 및 하프늄 농도의 합이 1.5 중량% 이하인, 퓨전 공정을 사용하여 유리 시트를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 산화물 기준으로 알루미나 내화재 중의 티타늄, 지르코늄, 및 하프늄 농도가 각각 1.5, 1.0, 및 1.0 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 유리 시트 제조 방법.

청구항 3

퓨전 공정에 사용하기 적합한 형태(configuration)를 갖는 바디를 포함하는 아이소파이프로서, 상기 바디는 아이소파이프의 사용 동안 용융 유리와 접촉하는 아이소파이프의 적어도 일 표면의 적어도 일부를 형성하는 알루미나 내화재를 포함하는 것이며, 여기서:

(i) 산화물 기준으로 알루미나 내화재 중의 주석 농도가 1.0 중량% 이하이며; 그리고

(ii) 산화물 기준으로 알루미나 내화재 중의 티타늄, 지르코늄, 및 하프늄 농도의 합이 1.5 중량% 이하인, 아이소파이프.

청구항 4

삭제

청구항 5

(a) 제3항에 따른 아이소파이프를 사용하여 1500㎜ 이상의 폭을 갖는 유리 리본을 형성하고;

(b) 상기 유리 리본으로부터 유리 시트를 분리하는:

단계를 포함하는 유리 시트의 제조 방법으로서,

상기 유리시트를 구성하는 유리는 5중량% 이상의 알칼리를 포함하는 것인, 유리 시트의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 2010년 7월에 출원된 미국 가출원번호 제61/363,445호 및 2011년 5월 20일에 출원된 미국출원번호 제13/112,302호에 대하여 우선권을 주장하며, 본 명세서에 참조로서 혼입된다.

[0002] 본 발명은 퓨전 공정(fusion process)에 의한 시트 유리 제조에 사용되는 아이소파이프에 관한 것이며, 특히, 유리 시트 내에 허용할 수 없는 수준의 주석 함유 결함을 발생시키지 않은 주석을 함유한 유리에 사용할 수 있는 알루미나 아이소파이프에 관한 것이다. 본 명세서에 개시된 알루미나 아이소파이프는 낮은 주석 용해도를 나타내는 주석 함유 유리에 사용하는데 특히 유용하다. 예컨대, 유리는 산화물 몰 퍼센트 기준으로, $(RO+R_2O)/Al_2O_3$ 비가 0.9 내지 1.1을 가지며, 여기서, $(RO+R_2O)$는 유리의 알칼리 토 및 알칼리 금속 산화물의 농도의 합이며, Al_2O_3는 유리의 알루미나 농도이다.

배 경 기 술

[0003] **A. 퓨전 공정**

[0004] 퓨전 공정은 시트 유리를 제조하는 유리 제조 기술에서 사용하는 기본 기술 중 하나이다. 예를 들면, Varshneya, Arun K.의 "플랫 유리",Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, Inc., Boston, 1994, Chapter 20, Section 4.2., 534-540를 참조하라. 당업계에 알려진 다른 공정, 예컨대, 플로우트(float) 및 슬롯(slot) 드로우 공정과 비교하여 보면, 퓨전 공정은 평편도(flatness) 및 매끈함(smoothness)면에서 더 우수한 표면을 갖는 유리 시트를 제조한다. 그 결과, 퓨전 공정이 다양한 전자 디바이스의 제조에서 사용되는 유리 시트의 제조에 특히 중요하다. 두 가지 예로서, 퓨전-제조된 유리 시트는 평면 패널 디스플레이 디바이스, 예컨대, 액정 크리스탈 디스플레이(LCDs)의 제조에서 기판으로, 및 모바일 전자 장치에서 화면, 예컨대, 터치 스크린으로 사용된다.

[0005] 퓨전 공정, 특히, 오버플로우 다운드로우 퓨전 공정(overflow downdraw fusion process)은 Stuart M. Dockerty에게 양도된 미국특허번호 제3,338,696호 및 제3,682,609호를 말하며, 그 내용은 참조로써 본 명세서에 혼입된다. 이들 특허의 공정의 개략도는 도 1에 나타난다. 도 1에 도시된 바와 같이, 이 시스템은 용융 유리가 프리-스페이스-스패닝(free-space spanning)에 형성된 집합 트로프(11)에 제공되는 공급 파이프(9), "아이소파이프"로 알려진 내화재 바디(13)를 포함한다.

[0006] 일단 정상상태 운전에 도달하면, 용융 유리는 공급 파이프로부터 트로프로 이동한 후, 위어(weir)(즉, 양쪽면상의 트로프의 상부)를 넘쳐 흘러서, 아이소파이프의 외부 표면을 따라 아래 및 안쪽으로 흐르는 두 개의 유리 시트를 형성한다. 상기 두 개의 시트는 아이소파이프의 바닥부 또는 루트(15)에서 만나며, 상기 바닥부 또는 루트는 단일 시트로 함께 융합(fuse)된다. 예컨대, 단일 시트의 두께는 ~700 마이크론이다. 그 다음 상기 단일 시트는 드로잉 장치로 공급되고(도 1에서 화살표 17로 개략적으로 나타냄), 시트를 루트로부터 떨어지게 드로잉하는 비율에 의하여 시트의 두께를 조절한다.

[0007] 도 1에서 도시된 바와 같이, 최종 유리 시트의 외부 표면은 공정의 어떤 파트(part) 동안 아이소파이프의 외부 표면의 어느 일부와 접촉하지 않는다. 오히려, 이들 표면은 단지 주위 분위기(ambient atmosphere)를 만난다. 최종 시트를 형성하는 두 개의 반쪽 시트의 내부 표면은 아이소파이프와 접촉하나, 이들 내부 표면은 아이소파이프의 루트에서 함께 융합된 후, 최종 시트의 바디에 묻힌 융합선(fuse line)이 된다. 이러한 방식으로, 최종 시트의 외부 표면의 성능이 우수하게 달성된다.

[0008] **B. 아이소파이프 요구 사항**

[0009] 전술한 내용으로부터 알 수 있듯이, 아이소파이프(13)는 형성 공정 동안 유리와 직접 접촉하게 되는 퓨전 공정의 결과에서 중요하다. 그러므로, 아이소파이프는 수명이 너무 짧지 않고 시트 유리 제품의 품질을 제공하는 엄격한 기계적 및 화학적 요구사항을 만족할 필요가 있다.

[0010] 기계적 요구사항에 관하여, 사용 동안, 수직 온도 구배(vertical temperature gradient)는 유리 시트로 형성되는 용융 유리의 점도를 유지하도록 아이소파이프에 부과된다. 특히, 아이소파이프의 루트에서, 유리 점도는 일반적으로 대략 100 내지 300 kP 범위가 요구되며, 이러한 점도는 수직 온도 구배가 예를 들면 50-100℃ 부근에서 달성된다. 이러한 정상 상태 온도 구배에 더하여, 아이소파이프는 또한, 히트-업(heat-up)동안 뿐만 아니라 유지 및 교체 운전, 예컨대 운전 온도로 파이프를 유지하는데 사용되는 하나 이상의 외부 가열 요소를 교체하는

동안 과도 구배(transient gradients)를 견딜 수 있어야 한다.

[0011] 온도 구배를 견디는 능력에 더하여, 아이소파이프는 실질적으로 이의 사용 온도에서 일정한 형태(configuration)를 가질 필요가 있다. 아이소파이프의 구조의 변화가 퓨전 공정의 전반적인 결과에 영향을 미치기 때문에 치수 안정성(Dimensional stability)은 매우 중요하다. 예를 들면, Overman의 미국특허번호 제3,437,470호 및 일본특허공개번호 제11-246230호를 참조하라. 불행하게도, 사용된 아이소파이프의 조건에 따라 치수 변화가 민감하다. 그러므로, 아이소파이프는 1000℃ 이상의 상승된 온도에서 운전한다. 더군다나, 아이소파이프 자신의 중량 뿐만 아니라 아이소파이프의 측면 및 트로프 (11)에서 흘러넘치는 용융 유리의 중량 및 드로잉됨에 따라 융합된 유리를 통하여 아이소파이프로 이동되는 적어도 일부의 장력을 지지하면서 아이소파이프는 이들 상승된 온도에서 운전된다.

[0012] 생산될 유리 시트의 폭에 따라, 아이소파이프는 2 미터 이상의 지지되지 않은 길이(unsupported length)를 가질 수 있다. 현재 사업 경향은 유리 시트의 형성 동안 심지어 더 큰 아이소파이프를 요구하는 더 큰 유리 시트를 향해가고 있다. 눈대중으로 아이소파이프는 13 피트 정도이고, 지르콘으로 이루어진 아이소파이프의 무게(하기 참조)는 대략 15,000 파운드를 넘는다. 더욱이, 크리프에 기인하는 아이소파이프의 새그(sag)정도는 네 제곱한 길이에 비례하고, 높이의 제곱에 반비례한다. 따라서, 아이소파이프의 길이의 더블링(doubling)(동일한 수명 요구사항 및 온도 성능(temperature capability)와 함께)은 고유 크리프도의 16 배 감소 또는 높이의 4 배 증가를 요구한다는 분석이 나온다.

[0013] 전술한 기계적 요구사항에 더하여, 아이소파이프는 엄격한 화학적 요구사항을 만족하여야 한다. 특히, 아이소파이프는 유리내에서 결점의 원인으로부터 급격하게 공격받거나 유리내에서 결점의 원인이 있어서는 안 된다. 상업적 생산의 관점에서, 퓨전 공정에 의하여 생산된 유리 시트의 결점 수준은 극도로 낮아야 한다. 예컨대 대략 0.01 결점/파운드(defects/pound) 이하여야 한다. 유리 시트의 크기가 증가할수록 이들 낮은 결점 수준을 만족시키는 것이 중요하게 되며, 화학적으로 안정한 아이소파이프에 대한 필요성이 매우 중요하다.

[0014] **C. 아이소파이프 재료**

[0015] 상기 요구된 조건을 견디기 위하여, 아이소파이프(13)는 평형으로(isostatically) 프레스된 내화 재료의 블록으로부터 제조된다. 특히, St. Gobain-SEFPRO of Louisville, Kentucky에 의해 판매되는 것과 같은 평형으로-프레스된 지르콘 내화재는 퓨전 공정을 위한 아이소파이프를 형성하는데 사용된다.

[0016] 최근에, 지르콘 아이소파이프의 기계적 물성을 향상시키는 노력을 기울이고 있다. 특히, 지르콘 아이소파이프의 크리프 특성(creep properties)이 주요 관심 연구 대상이다. 예를 들면, Helfinstine et al에 양도된 미국특허 제6,974,786호 및 Tanner et al.에 양도된 공개번호 제WO 2006/073841호를 참조하고, 두 특허의 내용은 본 명세서에 참조로서 혼입된다.

[0017] 당업계에서 알려진 바와 같이, 크리프는 상승된 온도에서 통상 주어진 스트레스의 결과로 내화재 또는 그 밖의 재료의 물리적 형태에서의 영구 변경이다. 상기 크리프는 스트레스를 완화하는 방향으로 활동하며, 주로 그레인 바운더리 슬라이딩(grain boundary sliding) 또는 재료 확산(material diffusion)에 기여한다. 고온에서 실리카 리큐드 및 지르코니아로 분해되고 그레인 바운더리에서 실리카 리큐드의 존재가 크리프도를 증가시키기 때문에 지르콘은 크리프에 영향을 받는다.

[0018] 크리프를 겪은 아이소파이프는 중간에서 느슨해지고, 유리가 흐르는 위어 전체에서 변형된다. 위어가 더 이상 일직선이 아닌 경우, 아이소파이프의 길이를 따라 유리 흐름 분배를 방해하고, 이는 더욱 어렵게 되어서 결국에는 유리 시트의 형성을 유지하는 것을 불가능하게 하여 생산이 중단된다. 그러므로, 지르콘이 고온 성능의 내화재료이라고 하더라도, 실제로는 상업적으로 이용가능한 지르콘으로 이루어진 아이소파이프는 사용 수명이 한정된 치수 변경(dimensional change)을 나타낸다.

[0019] 2010년 7월 12일에 출원된 미국 가출원 번호 제61/363,445호 "High Static Fatigue Alumina Isopipes" (이하, "'445 출원"이라 함)에 기술된 바와 같이, 또한, 정적 피로(static fatigue)는 아이소파이프 재료의 중요한 물성이며, 일반적으로 아이소파이프 및 알루미나 아이소파이프 모두에서 특히 그러하다. 상기 기술된 바와 같이, 본 명세서에서 우선권을 주장한 '445 출원 및 그 내용은 본 명세서에 참조로서 혼입된다.

[0020] 화학적 안정성에 대하여, 지르콘은 아이소파이프의 위어 부근에 온도가 더 높은 영역에서 무-알칼리 유리(예컨대, LCD 유리)에 용해된 후, 루트 부근에 온도가 더 낮은 영역에 침전(precipitate)되어 제2차 지르콘 크리스탈을 형성하는 것으로 알려져 있다. 이들 크리스탈은 유리 흐름에 의해 전단 파괴(shear off)될 수 있고, 시트내 함유물(inclusion)이 될 수 있다. 드로잉된 유리내에 혼입된 제 2 크리스탈은 가시적인 결점이고, 이러한 결점

은 최종 LCD 패널에서 거절된다. 양도된 2003년 7월 3일 공개된 미국 특허번호 제2003/0121287호에 개시된 바는 본 명세서에 참조로서 혼입되며, 제 2 지르콘 침전물은 약 100℃보다 낮은 위어-루트 온도차로 제한함으로써 제어될 수 있다.

[0021] '445 출원에서, 지르콘 아이소파이프가 일부 알칼리 함유 유리에 사용될 수 있다고 하더라도 지르콘 아이소파이프는 다른 것과 양립할 수 없다. 특히, 높은 수준의 알칼리를 갖는 유리(예컨대, 산화물기준으로 Na_2O, K_2O, 및 Li_2O의 합이 10중량 퍼센트 이상인 유리; 이하, "고 알칼리 유리"라 함)에 노출된 경우, 지르콘은 블록화된 형상(blocky morphology) 및 지르코니아로 이루어지고 "피쉬-에그(fish-egg)" 외관을 갖는 표면 층으로 발전할 수 있다. 고 알칼리 유리로 지르콘 아이소파이프를 사용할 수 없는 것은 심각한 결함인데, 왜냐하면, 유리는 예컨대, 터치 스크린, 시계 크리스탈, 커버 플레이트, 태양열 집광기, 윈도우, 스크린, 컨테이너 등과 같은 칩(chip) 및 스크래치 저항성 유리 표면이 요구되는 어플리케이션에서 특히 유용하기 때문이다. 예를 들면, 양도된 미국특허번호 제7,666,511호, 미국 특허공개번호 제2009/0215607호, 및 미국 출원번호 제12/542946호는 본 명세서에 참조로서 그 내용이 혼입된다.

[0022] 지르콘에 더하여, 아이소파이프는 또한 알루미나로 이루어진다. 예를 들면, 양도된 미국특허번호 제4,018,965호는 본 명세서에 참조로서 혼입되며 이를 참조하라. 특히, 이의 지르콘 내화재 이외에, 켄터키 주, St. Gobain-SEFPRO of Louisville는 또한, 아이소파이프로 사용하기 위한 알루미나 내화재, 구체적으로, A1148 알루미나 내화재를 판매한다.

[0023] 처음엔, A1148는 더 낮은 크리프도를 가졌기 때문에, 아이소파이프에서 사용하는 지르콘보다 더 좋은 재료로 보였고, 퓨전 공정의 초기에 A1148는 선택 재료였다. 요즘에 아이소파이프는 전형적으로 두 개의 피스, 즉, 트로프를 포함하는 상부 및 슬로핑 슬라이드를 포함하는 낮은 부분으로 이루어졌고, 이는 일반적으로 현대식 아이소파이프보다 더 짧았다. 또한, 초기에 생산될 유리의 형성 온도는 오늘날 사용되는 온도, 예컨데, 약 1000℃ 이하, 예컨데, 800-1000℃ 형성 온도를 갖는 유리를 포함하는 퓨전 공정의 초기 어플리케이션보다 더 낮았으나, 오늘날의 유리는 전형적으로 1200-1230℃로, 1300℃만큼 높은 온도로 퓨전 드로우를 형성한다. 과거보다는 우세한 조건하에서, A1148는 성공적으로 수행되며 통상적으로 사용되었다.

[0024] 그러나, 오버 타임(over time) 및 특히, 디스플레이 어플리케이션용 무-알칼리 유리 기판을 제조하는 바람직한 방법으로서 퓨전 공정의 대중성을 성장과 관련하여, 알루미나는 단계적으로 줄어들고 지르콘으로 대체되었다. 오늘날, 퓨전 공정에 의하여 제조된 대부분의 디스플레이 기판은 지르콘 아이소파이프로 제조된다. 그러나, 상기 언급한 바와 같이, 지르콘 아이소파이프는 화학적으로 개인(휴대) 전자장치 분야에서 주로 이용되는 고 알칼리 유리와 양립할 수 없다.

[0025] 더욱이, '445 출원에서 기술된 바와 같이, 역사적으로 A1148 알루미나가 현대 조건하에서 아이소파이프 재료로 사용할 수 없다고 하더라도, A1148 알루미나는 열등한 재료이고, 실제로 잠재적으로 위험하다. 구체적으로, 정적 피로가 아이소파이프 재료의 후보에서 중요한 파라미터임을 인식함에 따라, A1148 알루미나의 정적 피로는 '445 출원에서 결정되었고, 아이소파이프의 사용 동안 만나게 되는 대표적인 조건하에서 A1148에 대한 시간-대-실패(times-to-failure)를 계산하는데 사용되었다. 이러한 분석은 A1148은 사용 동안 실패할 것이고, 특히, 예컨대, 아이소파이프를 가열하는데 사용된 가열 요소의 유지 및 회복(repair) 동안 피할 수 없는 조건하에서 실패할 것임을 보여주었다. 이러한 실패는 사실상 아이소파이프가 파트(part)로 깨어지는 원인이 되어서 아이소파이프의 아래로 놓이는 퓨전 기계의 일부분 뿐만 아니라 기계 근처에서 일하는 인원에게 위험할 수 있다.

[0026] **D. 퓨전 공정에 의하여 제조된 유리에서 주석의 용도**

[0027] 주석은 퓨전 공정에 의하여 제조된 유리의 주요 성분이다. 수년 동안, 주석 전극은 용융 유리를 전기적으로 가열하는데 사용되었고, 전극이 마모됨에 따라, 주석이 유리에 도입된다. 최근에 주석은 퓨전 공정에 의하여 제조된 유리의 배치 성분이 되었다. 구체적으로, "그린(green)" 유리를 제조하기 위한 노력으로, 비소 및 안티몬 청징제를 감소시키거나 퓨전 유리에서 제거되며 주석으로 대체되고 있다. 미국 특허 번호 제7,851,394호 및 제7,534,734호를 참조하라.

[0028] 따라서, 퓨전 유리내에 주석-함유 결점의 형성은 심각한 문제점이다. 왜냐하면, 유리로부터 주석을 제거하는 것이 새로운 전기 가열 시스템의 개발을 요구하고 그린 유리용 청징제로서 주석을 제거해야하기 때문이다. 하기에 논의하는 바와 같이, 아이소파이프가 주석-함유 결점을 유발하기 않으리라고 예상되는 낮은 주석 함량을 가진다고 하는 경우, 알루미나 아이소파이프가 퓨전 유리에서 주석 함유 결점의 소스(source)일 수 있다는 점을 발견한 것은 놀라운 점이다. 이러한 이상 거동이 잠재된 메카니즘이 이하에 제시될 뿐만 아니라 퓨전 유리에서 주석

-함유 결점 수준을 보증할 수 있는 기술이 허용가능한 한계 내에서 유지된다.

발명의 내용

[0029] **정의**

[0030] "아이소파이프"는 알반적으로 퓨전 다운드로우 공정(fusion downdraw process)에서 바디의 포메이션이 아이소프레싱(iso-pressing)을 포함하든지 아니든지 간에 바디의 건조(construction) 및 특정한 형상에 관계없이, 유리 형성 구조물로서 사용하는데 적합한 구성을 구비한 바디(body)를 말한다.

[0031] "유리"는 유리 및 유리-세라믹을 말한다.

[0032] "결점(defect)"은 디스플레이 및/또는 모바일 전자 디바이스의 제조업자가 시트의 상품성에 충분히 영향을 미칠 만한 유리 시트 내 또는 유리 시트 상의 온클루젼(onclusion) 또는 함유물(inclusion)을 말한다. 예컨대, 디스플레이 어플리케이션용은 10 마이크론 이상 또는 휴대용 전자 디바이스용 커버 유리용은 100 마이크론 이상의 주요 디멘젼(dimension)을 갖는 온클루젼 또는 함유물을 말한다.

[0033] "알루미나 물질" 및 "알루미나 내화재"은 서로 혼용하여 사용되고, 이는 적어도 90 부피 퍼센트의 내화재와 혼합하는 하나 이상의 Al_2O_3 상(phase)을 포함하는 내화 재료를 말한다.

[0034] "알루미나 아이소파이프"는 아이소파이프의 사용 동안 용융 유리와 접촉하러 들어오는 적어도 일 표면의 아이소파이프의 적어도 일부에 알루미나 물질이 형성되는 장소인 알루미나 물질을 포함하는 아이소파이프를 말한다.

[0035] "주석 함유 유리"는 솔루션(solution)내 및/또는 결점으로서 주석 또는 주석 산화물을 함유하는 유리를 말한다. 주석 산화물의 주석은 이의 +2 또는 +4 원자가 상태일 수 있으며, 즉, 산화물은 SnO 또는 SnO_2일 수 있다.

[0036] "유리 시트의 융합선(fusion line)은 반대편 아이소파이프 아래로 흘러내린 후 아이소파이프의 루트에서 단일 시트로 융합(fuse)되는 용융 유리의 두 시트 사이의 경계면을 말한다.

[0037] 발명의 상세한 설명 및 청구항에서 수치 범위로 설명한 경우, 그 범위는 이의 끝점을 포함한다.

[0038] 제 1 측면에 따라, 퓨전 공정을 사용하여 유리 시트를 제조하는 방법은,

[0039] (a) 아이소파이프를 사용하여 용융 유리를 유리 리본으로 형성하고;

[0040] (b) 상기 유리 리본으로부터 유리 시트를 분리하는:

[0041] 단계를 포함하며, 여기서:

[0042] (i) 상기 아이소파이프는 리본 형성 동안 용융 유리와 접촉하는 아이소파이프의 적어도 일 표면의 적어도 일부를 형성하는 알루미나 내화재를 포함하고;

[0043] (ii) 유리 리본의 형성 동안 아이소파이프의 알루미나 내화재와 접촉하는 용융 유리의 최소 온도가 T_{min}이며;

[0044] (iii) 상기 용융 유리가 T_{min}에서 S_{tin}의 주석 용해도를 가지고;

[0045] (iv) 상기 용융 유리 내의 주석 농도 C_{tin}은 다음의 관계식을 만족하고:

[0046] $C_{tin} \geq 0.5\ S_{tin}$;

[0047] (v) 산화물 기준으로 알루미나 내화재 내의 주석 농도가 1.0 중량% 이하이며;

[0048] (vi) 산화물 기준으로 알루미나 내화재 중의 티타늄, 지르코늄, 및 하프늄 농도의 합이 1.5 중량% 이하인 퓨전 공정을 사용하여 유리 시트를 제조하는 방법을 개시한다.

[0049] 제 2 측면에 따라, 본 방법은 퓨전 공정에 따라 제조된 유리 시트내 용융선 주석 함유 결점을 감소시키기 위한 방법을 개시하며, 상기 퓨전 공정은 퓨전 공정 동안 용융 유리와 접촉하는 아이소파이프의 적어도 일 표면의 적어도 일부를 형성하는 제 1 알루미나 내화재를 포함하는 아이소파이프를 사용하며, 상기 방법은:

[0050] (a) 제 1 알루미나 내화재에서 주기율표상의 Group IVB으로부터 제 1 원소의 농도를 결정하는 단계;

[0051] (b) 상기 (a) 단계에서 결정된 농도보다 낮은 농도로 제 1 원소의 농도를 갖는 제 2 알루미나 재화재를 사용하여 아이소파이프를 형성하는 단계, 상기 제 1 알루미나 내화재는 퓨전 공정 동안 용융 유리와 접촉하는 아이소파이프의 적어도 일 표면의 적어도 일부를 형성함; 및

[0052] (c) 상기 (b) 단계의 아이소파이프를 사용하여 퓨전 공정에 의하여 유리 시트를 제조하는 단계를 포함한다.

[0053] 제 3 측면에 따라, 아이소파이프는 퓨전 공정에서 사용하는데 적합한 형태(configuration)를 갖는 바디를 포함하며, 상기 바다는 아이소파이프의 사용 동안 용융 유리와 접촉하는 아이소파이프의 적어도 일 표면의 적어도 일부에서 형성되는 알루미나 내화재를 포함하며,

[0054] 여기서, (i) 산화물 기준으로 알루미나 내화재 내의 주석 농도가 1.0 중량% 이하이며;

[0055] (ii) 산화물 기준으로 알루미나 내화재 내의 티타늄, 지르코늄, 및 하프늄 농도의 합이 1.5 중량% 이하인 아이소파이프를 개시한다.

[0056] 본 발명의 추가적인 기술적 특징 및 이점은 후술할 발명의 상세한 설명에서 설명되고, 부분적으로 발명의 상세한 설명으로부터 당업자가 용이하게 알 수 있거나 본 발명의 발명의 상세한 설명에 예시적으로 나타낸 예를 실시함으로써 알 수 있다. 첨부된 도면은 본 발명을 더욱 이해할 수 있도록 제공하며, 본 명세서의 일부를 구성하며 이에 혼입된다. 전술한 일반적인 설명과 후술할 상세한 설명은 본 발명의 단지 대표적인 예에 불과하며 본 발명의 특성을 이해하기 위한 개관 및 뼈대를 제공할 의도이다. 또한, 본 명세서 및 도면에 개시된 본 발명의 다양한 기술적 특징은 임의의 및 모든 조합으로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0057] 도 1은 평면 유리 시트를 제조하는데 사용되는 오버플로우 다운드로우 퓨전 공정에서 사용하기 위한 아이소파이프에 대한 대표적인 구조를 나타낸 개략도이다. 도 1은 요소들의 축적 또는 상대 비율을 나타낸 것은 아니다.

도 2는 광학 현미경으로 측정한 석석(cassiterite) 결점을 나타낸 그림이다.

도 3은 수주 동안 시도하여 관찰한 유리의 파운드 당 석석 결점의 수(수직축)를 나타낸 플롯이다. 수평축은 결점이 관측되기 시작하는 시간을 시 단위로 나타낸다. 크기가 50 마이크론보다 작은 결점을 도 3에 플롯하였다.

도 4는 실시예 2-4의 퀀칭 용해도 테스트(quenched solubility test)에서 사용된 Pt 파우치 타입을 나타낸 개략도이다.

도 5는 알루미나, TiO_2, 및 SnO_2 크리스탈 및 Pt 파우치의 바닥부로부터 물질 상에서 EPMA 분석이 수행된 장소를 나타낸 SEM 사진이다(하기 실시예 3 참조).

도 6은 Pt 파우치의 바닥부에서 물질내 TiO_2 및 SnO_2 크리스탈을 나타낸 SEM 사진이다(하기 실시예 3 참조).

도 7은 Pt 파우치의 바닥부에서 물질내 알루미나, ZrO_2 및 SnO_2 크리스탈을 나타낸 SEM 사진이다(하기 실시예 4 참조).

도 8은 Pt 파우치의 바닥부에서 물질내 ZrO_2 및 SnO_2 크리스탈을 나타낸 SEM 사진이다(하기 실시예 4 참조).

도 9는 A1148 알루미나의 SEM 사진이다.

도 10은 유리내에서 석석(SnO_2) 침전물로 진행하지 않을 소결된 알루미나 샘플의 SEM 사진이다. 이 도면은 50배 확대한 사진이다. 1000배로 확대하는 경우, 물질 내에서 다공성 및 제 2 상이 부피 퍼센트로 4보다 낮게 관측될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 본 발명은 알루미나 아이소파이프를 사용하여 제조된 유리 시트내 주석-함유 결점의 문제점을 해결하는 것이다. 하기에 상세히 설명하는 바와 같이, 알루미나 아이소파이프는 아이소파이프의 알루미나 물질 내에 주기율표상의 Group IVB의 원소(예컨대, Ti, Zr, 및 Hf)의 존재의 결과로서, 특히, 시트의 융합선을 따라 유리 시트에서 주석-함유 결점이 생길 수 있다는 것을 발견하였다.(주기율표상의 Group IVB는 또한 러더퍼듐 (Rf)을 포함하나, 이러한 합성 원소는 안정하지 않다.)

[0059] 본 발명은 알루미나 아이소파이프 조성 및 퓨전 공정에 의하여 제조된 유리내 석석 (SnO_2) 침전물로 진행하지 않는 이러한 조성으로 제조된 아이소파이프를 제공한다. 상기 알루미나 조성은 상당한 함량의 TiO_2, ZrO_2, HfO_2 또는 SnO_2를 포함하지 않는다. 예컨대, TiO_2, ZrO_2, 및 HfO_2의 총 함량이 1.5 wt.% 이하(예컨대, 어떤 구체예에서, 1.0 wt.% 이하이고, 또 다른 구체예에서, 0.5 wt.% 이하임)이고, SnO_2 함량은 1.0 wt.% 이하(예컨대, 어떤 구체예에서 0.5 wt.%이하, 또 다른 구체예에서, 0.25 wt.%이하임)이다. 어떤 구체예에서, 1.5 wt.% 이하가 되는 이들 합에 더하여, 본 발명의 알루미나 아이소파이프 조성물내에 존재하는 Group IVB 원소의 개별 함량은 다음의 조건을 만족한다: 1.5 wt.% 이하의 TiO_2(예컨대, 어떤 구체예에서, 1.0 wt.% 이하, 및 또 다른 구체예에서, 0.5 wt.% 이하); 1.0 wt.% 이하의 ZrO_2 (예컨대, 어떤 구체예에서, 0.5 wt.% 이하, 및 또 다른 구체예에서, 0.25 wt.% 이하); 및 1.0 wt.% 이하의 HfO_2 (예컨대, 어떤 구체예에서, 0.5 wt.% 이하, 및 또 다른 구체예에서, 0.25 wt.% 이하)임.

[0060] 알루미나계 아이소파이프에서 TiO_2, ZrO_2, 및/또는 HfO_2의 존재는 아이소파이프를 사용하여 시트 형태로 제조될 용융 유리내 SnO_2 용해도가 상당히 낮을 수 있다. 아이소파이프 내 상당한 양으로 존재하는 경우, TiO_2, ZrO_2 및/또는 HfO_2는 아이소파이프 전체에 걸쳐 흐르는 유리에 용해되고 유리내에서 SnO_2의 용해도 한계(solubility limit)가 낮아진다(예컨대, 청징제로서 사용된 SnO_2 및/또는 유리를 가열하는 SnO_2 전극의 사용에 기인하여 존재하는 SnO_2). 온도에 따라 유리내의 SnO_2의 용해도 한계는 유리내 및 아이소파이프상의 SnO_2 니들(needles)(TiO_2 및/또는 ZrO_2 고용체(solid solutions)와 함께)이 침전되기에 충분할 만큼 낮아질 수 있다.

[0061] 알루미나계 아이소파이프내 SnO_2의 존재는 아이소파이프 트로프 및 위어 전체에 걸쳐 흐르는 유리가 SnO_2로 포화(saturate)되는 원인이 될 수 있다. 즉, 유리 확산 바운더리(diffusion boundary) 층이 아이소파이프의 트로프 및 위어 영역내 유리의 온도에서 SnO_2 용해도에 상응하는 SnO_2 수준을 획득할 것이다. 유리가 아이소파이프의 루트에 근접하여 냉각되어서 온도가 아이소파이프의 표면을 따라 감소하는 경우, SnO_2의 용해도 한계는 SnO_2의 일부가 침전 및 결점을 형성하도록 야기하여 감소될 것이다.

[0062] 주석 결점의 영향에 더하여, TiO_2, ZrO_2, 및 HfO_2가 알루미나계 아이소파이프에 존재하는 경우, 이들은 아이소파이프의 트로프/위어 부분의 더 높은 온도에서 용융 유리를 포화시킨 후 루트 부분의 더 낮은 온도에서 침전시킬 수 있다는 점에서 유사하게 행동할 수 있다. 실제로, TiO_2, ZrO_2, HfO_2, 및/또는 SnO_2의 고용체는 하나 이상의 이들 산화물이 이의 용해도 한계에서 존재하는 경우 침전될 수 있다.

[0063] 알루미나 아이소파이프로 인한 주석 결점의 문제점은 A1148 알루미나로 구성된 아이소파이프를 사용하여 유리 시트를 제조하는 것과 연관하여 발견되었다. 형성된 유리는 표 1에 그 조성을 나타내었다. 예상치 못하게, 상당한 수의 석석(SnO_2) 크리스탈이 시트의 융합선을 따라 발견되었다. 하기 실시예 1은 A1148 알루미나 아이소파이프로 제조된 높은 수준의 주석-함유 결점을 증명하는데 사용되는 실험 프로토콜을 상세하게 기술한다. 도 2는 상기 실험에서 발견된 석석 크리스탈(2)을 대표적으로 보여주고, 도 3은 수 주 기간의 연속한 운전에 걸쳐 관측된 결점의 수준을 나타낸다.

[0064] 실시예 1의 실험에서 사용된 A1148 알루미나는 본질적으로 주석이 없었다(하기 실시예 5 참조). 따라서, 이러한 아이소파이프에 의한 주석 결점의 생성은 이례적인데, 이는 아이소파이프 자체가 결점의 소스를 가지고 있지 않기 때문이다. 상기 문제점의 하나의 해법은 아이소파이프에서 처리될 유리로부터 주석을 제거하는 것이다. 그러나, 상기 기술한 바와 같이, 이것은 전기적으로 유리를 가열하는데 사용되는 시스템으로부터 주석 전극을 제거한다는 의미일 뿐만 아니라 처리될 유리로부터 청징제로서 주석을 제거한다는 의미이며, 이들 모두는 고가이고, 시간 낭비이며, 일반적으로 바람직하지 않다.

[0065] 유리로부터 주석을 제거하는 과감한 단계를 거치지 않고 이 문제를 해결하는 방법은 아이소파이프가 주석을 포함하지 않았다고 하더라도 아이소파이프로 인한 결점의 형성에 대한 메카니즘(이하, "경쟁 메카니즘"이라 함)의 개념의 형태로 접근하였다. 경쟁 메카니즘에 따라서, 알루미나 아이소파이프로부터 티타늄 및 지르코늄 뿐만 아니라 지르코늄을 함유하는 어떤 물질내 일반적으로 존재하는 하프늄은 용융 유리에 들어가고 용액으로부터 주석을 용액 밖으로 억지로 밀어 넣는다. 운전의 어떤 특정한 이론에 의해야 하는 것은 아니라고 하더라도, 상기 메카니즘은 다음에 의하여 뒷받침된다. 4가의 Ti, Zr, 및 Hf는 각각 0.61, 0.72, 및 0.71Å의 이온반경을 갖는다.

이들 이온이 동일한 전하를 가지고, 이들 이온이 0.69Å의 Sn^{4+} 이온반경과 유사하기 때문에, 이들은 유리 및 크리스탈에서 동일한 자리를 놓고 경쟁할 수 있다. 4+자리가 Ti, Zr, 또는 Hf으로 채워지는 경우, 그 후, Sn^{4+}가 들어갈 수 있는 자리가 더 적어지고, Sn^{4+}는 유리가 냉각되면서 결정화되어 제거될 수 있을 것이다.

[0066] 경쟁 메카니즘에 기초하여, 알루미나 아이소파이프를 사용하여 제조된 유리 시트내 주석 결점의 수준은 상기 아이소파이프내 Ti, Zr, 및/또는 Hf의 수준을 감소시켜 직접 감소시킬 수 있다. 또한, 주석 침전에 영향을 받기 쉬운 유리에 더 많은 주석을 첨가하는 것은 주석 결점 문제를 더욱 악화시킬 것이기 때문에, 상기 아이소파이프내 낮은 주석 수준은 유리할 수 있다. 예컨대, 상기 기술한 바와 같이, 아이소파이프의 트로프/위어내 유리를 주석으로 포화시킨 다음 상기 유리의 온도가 더 낮아지는 루트 영역에서 주석이 침전될 수 있기 때문이다.

[0067] 하기 실시예 2-4의 실험은 경쟁 메카니즘을 확인한다. 특히, 이들 실험은 유리의 주석 용해도를 더 낮출 수 있는 용융 유리에 티타늄 및 지르코늄의 도입을 나타낸다. 이들 실시예의 실험에서 사용된 설비는 도 4에 나타나는데, 여기서, 41은 플래티늄 포일(platinum foil)로 형성된 파우치를 나타내고, 42는 표 1의 유리의 샘플이며, 43은 테스트 조성물로, 즉, 실시예 2에서는 알루미나(강옥) 및 주석(석석) 크리스탈의 혼합물이고, 실시예 3에서는 알루미나(강옥), 주석(석석) 및 TiO_2 크리스탈의 혼합물이며, 실시예 4에서는 알루미나(강옥), 주석(석석) 및 ZrO_2 크리스탈의 혼합물이다.

[0068] 파우치의 전하로 파우치는 가열되었고 상승된 온도로 용융 유리를 흐르도록 한 뒤 테스트 조성물(test composition)과 상호작용하도록 하였다. 그 뒤 조성물 측정은 테스트 조성과 상호작용하지 않은 유리의 샘플 상부 및 테스트 조성의 크리스탈로부터 떨어진 위치에서의 테스트 조성의 바디안 모두에서 냉각된 샘플에서 수행되었다. 전반적인 결과는 표 2에 나타내며, 표 3은 구체적으로 두 측정 지점(유리의 상부 및 실험 조성의 바디안)에서 실험에 대한 주석 농도를 나타낸다.

[0069] 표 3의 열 "강옥 + 석석 + 표 1 유리"에서 나타낸 바와 같이, 알루미나 크리스탈의 존재는 실질상 유리에서 주석 농도를 변화시키지 않았다. 즉, 알루미나의 존재는 주석을 침전시키는데 영향을 미치지 않았다. 이러한 중요한 결과는 변칙적인 주석 결점의 소스가 알루미나 자체가 아니라는 것을 보여주기 때문이다.

[0070] 표 3의 열 "강옥 + 석석 + TiO_2 + 표 1 유리"에서 나타낸 바와 같이, 테스트 조성에 TiO_2 크리스탈의 첨가는 실질상 유리내 주석 농도를 변화시켰다(감소시켰다). 그러므로, 유리상 내에서 주석 농도는 유리 내에서 티타늄의 존재의 결과로서, 샘플의 상부에서 제조된 측정에 대하여 0.27에서부터 테스트 조성물의 바디 내에 만들어진 측정에 대하여 0.17까지, 즉, 37%까지 떨어졌다. 즉, 티타늄이 결정상(crystalline phase)으로 침전하는데 원인이 되었고, 그 결과 티타늄의 농도는 유리 상(glass phase)에서 감소하였다. 표 3의 열 "강옥 + 석석 + ZrO_2 + 표 1 유리"는 ZrO_2 크리스탈의 첨가가 실질상 TiO_2 크리스탈과 동일한 영향을 미친다는 것을 나타낸다. 즉, 유리 상에서 주석 농도가 유리내 지르코늄의 존재의 결과로서 25%까지 떨어진다. 비록 테스트하지는 않았지만, 실질적으로 동일한 결과가 하프늄에서도 일어날 것이다.

[0071] 그러므로, 실시예 3-4는 알루미나 아이소파이프에서 티타늄 및 지르코늄(및, 하프늄 내포에 의해)은 아이소파이프와 접촉하여 유리내 주석 함유 결점을 발생시킬 수 있음이 증명된다. 스토리를 완결하기 위하여, 실시예 5는 A1148 알루미나의 조성을 결정하기 위하여 A1148 알루미나에서 수행된 분석의 결과는 나타낸다. 여기서 나타난 바와 같이, A1148은 상당한 함량의 티타늄 및 지르코늄을 함유한다. 그러므로, 실시예 1-5는 실시예 1에서 제조된 유리 시트의 융합선을 따라 발견된 변칙적인 주석-함유 결점이 아이소파이프 재료로서 알루미나 그 자체의 사용의 결과가 아니라 오히려 알루미나 재료 내 Group IVB 원소의 존재의 결과라는 것을 나타낸다. 상기 원소는 용융 유리로 들어갔고, 도 2에서 나타난 타입의 주석 크리스탈을 형성하는 원인이 되는 주석 원자에 배치되었다.

[0072] 알루미나 아이소파이프 내 존재하는 Group IVB 원소에 의하여 야기되는 주석 결점의 문제점은 유리 내에서의 주석 농도 C_{tin}가 용해도 제한 S_{tin} 부근인 경우의 모든 유리에서 일어날 수 있다. 즉, $C_{tin} = 0.5\ S_{tin}$ (예컨대, 어떤 구체예에서, $C_{tin} = 0.7\ S_{tin}$, 및, 또 다른 구체예에서, $C_{tin} = 0.9\ S_{tin}$임). 일반적인 용어로, 주석 용해도는 온도가 감소함에 따라 감소된다. 그래서, 임계 주석 용해도(critical tin solubility)는 최소 온도에서 용융 유리가 아이소파이프 전체를 지나갈 때 겪게 될 것이다(T_{min}). 전형적으로, T_{min}는 아이소파이프의 루트에서 발생할 것이다. 당업계에서 알려진 바와 같이, 아이소파이프 전체에 흐르는 유리의 온도 프로파일은 예를 들면, 열전지

(thermocouples) 및/또는 적외선 측정(infrared measurements)을 사용하여 쉽게 측정할 수 있다. 이와 유사하게, 통상적인 실험은 주어진 유리 조성에 대하여 주석 용해도 대 온도 커브를 결정하는데 사용될 수 있다. 예를 들면, 어떤 특정한 유리 조성에 대한 온도의 함수로서 주석 용해도는 일련의 평형 온도에서 수행된 실시예 2에서 사용된 타입의 과정을 사용하여 결정될 수 있다. T_{min}을 사용하여, 주석 용해도 커브, 및 특정한 유리내 예상되는 최대 주석 농도, 특정한 유리에 대한 적절한 알루미나 아이소파이프 재료는 본 명세서에 개시된 내용을 바탕으로 당업자가 용이하게 선택할 수 있다. 대안적으로, 가장 어려운 경우(즉, 주석 결함으로 이어질 가능성이 가장 큰 유리 조성/프로세싱 온도 조합)에 적합한 알루미나 아이소파이프 재료가 선택되고 일반적으로 영향을 받기 쉬운 유리 및 영향을 받기 쉽지 않은 유리 모두에 일반적으로 사용될 수 있다.

[0073] 주석 결점의 문제에 특히 영향을 받기 쉬운 유리는 $(RO+R_2O)/Al_2O_3$ 비가 0.9 내지 1.1 범위 (예컨대, 0.95 내지 1.06 범위)를 가지며, 여기서, 산화물 기준으로 몰 퍼센트 단위이며, $(RO+R_2O)$는 유리의 알칼리 토 및 알칼리 금속 산화물의 농도의 합이고, Al_2O_3는 유리의 알루미나 농도이다. 0.9 내지 1.1 범위의 $(RO+R_2O)/Al_2O_3$ 비를 갖는 유리는 낮은 주석 용해도를 가지는 경향이 있으며(예컨대, 주석 용해도는 0.4 wt.% SnO_2 이하임), 그래서 상기 유리는 청징제 및 주석 전극으로 전기적 가열을 통하여 도입되는데 사용되는 주석에 기초하여 결점 형성의 가장자리에서 종종 적절하다. 따라서, 이들 타입의 유리에 대하여, 심지어 알루미나 아이소파이프로부터 소량의 Group IVB 원소 또는 아이소파이프 재료내 소량의 주석은 고 수준의 결점(예컨대, 결점수준이 도 3에서 도시된 바와 유사함)이 유리내에서 나타나도록 가장자리 위로 유리를 밀 수 있다.

[0074] 주석 및 Group IVB 원소의 함량 이외에, 본 명세서에 개시된 아이소파이프의 알루미나 재료는 다양한 조성을 가질 수 있다. 예를 들면, 재료는 '445 출원에 개시된 타입의 조성을 가질 수 있다. 더욱 일반적으로, 상기 정의에서 설명한 바와 같이, 알루미나 재료는 적어도 90 부피 퍼센트 알루미나 상(예컨대, 어떤 구체예에서, 적어도 95 부피 퍼센트 알루미나 상, 및 또 다른 구체예에서, 적어도 98 부피 퍼센트 알루미나 상)을 함유할 것이다. 이에 더하여, 알루미나 재료는 유리상, 예컨대, 부피 퍼센트 기준으로, 알루미나 재료의 5 부피% 이하(어떤 구체예에서, 알루미나 재료의 2 부피% 이하임)로 구성될 수 있는 알칼리 또는 알칼리 토 알루미노실리케이트로 이루어진 유리상을 일반적으로 포함한다. 알칼리 금속(Group IA)의 초과한 함량의 산화물(10 mole% 이상)이 알루미나 바디내 존재하는 경우, 실리카와 함께 낮은 점도 유리가 형성될 수 있다. 낮은 점도 유리는 사용 동안 아이소파이프가 형태를 잃고 느슨해질 수 있거나 그레인 슬라이딩(grain sliding) 및 캐비테이션(cavitation)에 의하여 보조된 느린 크랙 성장률(crack growth)에 의하여 크랙(crack)될 수 있는 지점에 대한 고온 기계적 특성에 영향을 줄 수 있다. 다공성 함량이 커질수록, 캐비테이션 및 그레인 바운더리 슬라이딩에 대한 경향이 더 커진다. 더 많은 함량의 낮은 점도 유리는 실제적으로 일부 미세한 그레인 세라믹을 수퍼-플라스틱처럼(super-plastically) 변형시킬 수 있다. 그러므로, 10 mole%보다 높은 더 많은 함량의 group IA 원소/산화물은 피해야만 한다. 다른 성분의 알루미나 재료는 Group IIA 원소/산화물 및/또는 희토 원소/산화물을 포함할 수 있다. 이들 원소/산화물은 그레인 성장 방해자로서 제공되는 각각의 상을 만들 수 있어서 소결을 촉진할 수 있다. 이들 낮은 수준의 주석 및 Group IVB 원소에 더하여, 어떤 구체예에서, 알루미나 재료는 또한 유리에 색을 나타낼 수 있는 낮은 수준의 원소 및/또는 이들의 산화물(예컨대, Fe, Ni, Co, 및 Cr) 뿐만 아니라 낮은 수준의 독성 또는 위험 원소 및/또는 이들의 산화물 (예컨대, As, Sb, Hg, 및 Pb)을 가질 수 있다.

[0075] 아이소파이프는 당업계에 알려지거나 이후 개발된 다양한 제조 기술을 사용하여 본 명세서에 개시된 낮은 SnO_2/낮은 Group IVB 알루미나 재료로부터 제조될 수 있다. 예를 들면, '445 출원에 개시된 타입의 제조 기술이 사용될 수 있다. 다수의 경우에 있어서, 5 KPSI 이하에서부터 40 KPSI 보다 높은 압력을 사용하여 그린 바디를 형성하는 콜드 아이소-프레싱(cold iso-pressing)을 거친 다음 약 1150℃에서부터 1750℃ 이상에서 공기중에서 30분 동안 수 주 소결하는 것은 아이소파이프 형태(예컨대, 도 1에서 나타난 타입의 형태)로 후속하여 기계 가동하는데 적합한 내화재 블록(예컨대, 2.0 미터보다 큰 길이를 갖는 블록)을 제공할 것이다. 물론, 또 다른 기술이 바람직한 경우 사용될 수 있다.

[0076]

[0077] **실시예**

[0078] 후술할 실시예에 제한하지 않고, 본 명세서에 개시된 알루미나 재료뿐만 아니라 A1148 알루미나 재료에 존재하는 다양한 문제점을 갖는 알루미나 재료가 예시된다.

[0079] **실시예 1**

[0080] 본 실시예는 A1148 알루미나로 이루어진 아이소파이프를 사용하여 제조된 유리시트의 융합선을 따라 주석-함유 결점의 형성을 나타낸다. 소규모 연구 용융 작업을 위한 크기의 아이소파이프가 A1148 알루미나의 블록 밖으로 가공되었다. 상기 아이소파이프의 형태는 실질적으로 도 1에 나타내었다. 수주 기간이 경과한 후, 표 1에 나타난 조성을 갖는 알칼리 함유 유리의 작은 폭 시트가 대략 1215℃ 온도의 아이소파이프 트로프 및 대략 1110℃ 온도의 아이소파이프 루트를 사용하여 다운드로우 퓨전 공정에 의하여 형성되었다. 표 1 유리는 청징제용 배치된(batched) SnO_2 및 유리의 용융 동안 Joule 가열을 위한 유리를 통하여 전류가 흐르는데 사용되는 SnO_2 전극의 부식으로부터 소량의 SnO_2로 거의 포화되었다.

[0081] 도 2는 공정을 따라 제조된 유리 시트 중 하나의 융합선을 따라 형성된 대표적인 석석 결점을 광학 현미경으로 측정한 현미경 사진이다.

[0082] 도 3은 시간의 함수에 따른 파운드 당 유리 시트내에서 발견된 석석 결점의 수를 나타낸다. 특히, 이 도면은 50 마이크론보다 작은 결점에 대한 파운드 당 결점의 수를 나타낸다. 대부분의 이들 결점은 융합선을 따라 발견되었고, 아이소파이프 재료와 유리의 상호작용의 결과로 나왔다. 도 3에서 나타난 바와 같이, 이들 결점의 수는 다수의 경우에서 100 결점/파운드(defects/pound) 이상을 나타내었다. 50 마이크론보다 큰 주석-함유 결점은 또한, 유리시트의 바디내(함유물) 및 표면상(온클루저)에 존재하였으며, 아이소파이프의 주석 응축 업스트림(tin condensation upstream)을 따라갔다(trace).

[0083] 상기 장시간 실험은 종래 기술 A1148 알루미나 아이소파이프 재료가 SnO_2-함유 유리내 특히, SnO_2 및 알칼리 함유 유리에서 석석 결점을 형성하는 것을 나타낸다.

[0084] **실시예 2**

[0085] 석석(SnO_2) 및 강옥(Al_2O_3) 크리스탈의 존재에서 표 1의 유리 내 SnO_2의 평형 용해도는 다음과 같이 결정하였다.

[0086] 표 1의 조성을 갖는 유리 시트로부터 컷팅된 다량의 유리 슬라이드의 형태로 파우치는 Pt 포일 바깥에 형성되었으며, 코닝사의 상업 퓨전 드로우 설비로 제조되었다. 상기 Pt는 HCl로 세척되었고, 완전히 헹궈졌다. 각각의 수 그람의 석석 및 강옥 파우더는 Pt 파우치의 바닥부에 배치된 후, 다수의 유리 슬라이드는 파우더 상에 파우치에 슬라이드되었다. 전체 전하(entire charge)는 파우치의 바닥부에서 일부의 크리스탈이 용해되도록 공기 중에서 24시간 동안 1400℃까지 가열된 후, 1110℃까지 냉각되어 120 시간 동안 평형을 유지하였다. 상기 샘플은 실온에서 퀀칭(quench)된 후 섹션(section) 되고 전자 마이크로프로브(electron microprobe, EPMA)로 분석하기 위해 준비되었다.

[0087] 파우치 상부 근처 유리(Pt로부터 떨어짐)는 휘발성 원소의 손실을 체크하기 위하여 분석되었다. 그 후, 30 마이크론 이내로 분리된 크리스탈 사이에 파우치의 바닥부에서 유리는 확산 평형(diffusive equilibration)이 일어나는지 확인하기 위해 분석되었다. Pt 포일 파우치로부터 떨어진 중간의 전하(charge)에서 유리를 조심스럽게 분석하였다. 이들 분석은 20 um 스폿(spot) 디포커스된(defocused) 20 nA 전자빔을 사용하여 수행되었다. K_2O는 EPMA 소프트웨어에서 "고정" 값을 정하였고, 붕소는 차감법으로(by difference) 계산되었다. 전자 빔 조건은 빔에 노출 동안 알칼리 손실이 무시가능할 정도가 되도록 선택되었다.

[0088] 실험 결과를 표 2 및 3에 나타낸다. 상기 논의한 바와 같이, 이 데이터는 알루미나 크리스탈의 존재가 실질적으로 유리내에서 주석 농도를 변화시키지 않았다는 것을 나타낸다. 이에 더하여, 상기 데이터는 실시예 1에서 사용된 SnO_2의 수준은 A1148 아이소파이프가 석석 결점에 책임이 있다고 나타난 유리의 용해도 한계 아래였다.

[0089] **실시예 3**

[0090] 표 1의 유리에서 SnO_2, TiO_2 및 Al_2O_3의 평형 용해도는 SnO_2-, TiO_2-, 및 Al_2O_3-베어링 상(bearing phases)의 존재하에서 결정되었다. 파우더가 석석 및 강옥 크리스탈에 더하여 TiO_2 크리스탈을 함유한 Pt 파우치의 바닥부에 배치된 것을 제외하고, 실시예 2에서 사용된 동일한 프로토콜 및 분석 기술이 사용되었다. 결정상은 포커스된 전자 빔을 사용하여 분석되었다.

[0091] 유리 분석 결과는 표 2 및 3에 나타난다. 최종 텍스쳐(textures)는 도 5에 나타나며, 여기서, 51은 강옥 크리스탈을 나타내며, 53은 TiO_2 및 석석 크리스탈을 나타내고, 52는 EPMA 스카(scar)를 나타낸다. 도 6의 위치 61 및

62에서 중량 퍼센트 단위로 결정성 조성물은 각각 표 4 및 5에 나타난다. 이들 도 및 표는 3 개의 서로 다른 솔리드 상이 파우치의 바닥부에 존재하였음을 나타낸다: (1) 강옥, (2) 대략 18 wt.% SnO_2 함유하는 높은 TiO_2 상, 및 (3) 대략 4 wt.% TiO 함유하는 높은 SnO_2 상. 후자 두 개 상은 파우치의 바닥부에서 솔리드 상으로 SnO_2 및 TiO_2 사이에 상당한 고용체(solid solution)가 있음을 나타낸다.

[0092] 상기 논의한 바와 같이, 이 실험은 TiO_2의 존재가 유리내에서, SnO_2의 평형 용해도가 낮아짐을 나타낸다. 구체적으로, 이 실험에서, TiO_2-자유 전하에서 0.27±0.01 wt.%에서부터 TiO_2-함유 전하에서 0.17±0.02 wt.%까지 임.

[0093] **실시예 4**

[0094] 표 1의 유리에서 SnO_2, ZrO_2 및 Al_2O_3의 평형 용해도는 SnO_2-, ZrO_2-, 및 Al_2O_3-베어링 상의 존재에서 결정되었다. 파우더가 TiO_2 크리스탈을 대신에서 ZrO_2 크리스탈을 함유한 Pt 파우치의 바닥부에 배치되는 것을 제외하고 실시예 3에서 사용한 것과 동일한 프로토콜 및 분석 기술을 사용하였다.

[0095] 표 2 및 3에 상기 유리 분석 결과를 나타낸다. 도 7에 최종 텍스쳐를 나타내며, 여기서, 72는 강옥 크리스탈을 나타내며, 71은 ZrO_2 및 석석 크리스탈을 나타낸다. 도 8의 위치 81 및 82에서 중량 퍼센트 단위로 상기 결정성 조성은 각각 표 6 및 7에 나타낸다. 이들 도 및 표에서 나타낸 바와 같이, 3 개의 서로 다른 솔리드 상이 파우치의 바닥부에 존재하였다: (1) 강옥, (2) 대략 2 wt.% 내지 대략 10 wt.% SnO_2 함유하는 높은 ZrO_2 상, 및 (3) 대략 3 내지 대략 13 wt.% ZrO_2 함유하는 높은 SnO_2 상. 후자 두 개 상은 파우치의 바닥부에서 솔리드 상으로 SnO_2 및 ZrO_2 사이에 상당한 고용체(solid solution)가 있음을 나타낸다.

[0096] 상기 논의한 바와 같이, 이 실험은 ZrO_2의 존재가 유리내에서, SnO_2의 평형 용해도가 낮아짐을 나타낸다. 구체적으로, 이 실험에서, ZrO_2-자유 전하에서 0.24±0.02 wt.%에서부터 ZrO_2-함유 전하에서 0.18±0.02 wt.%까지 임.

[0097] **실시예 5**

[0098] A1148 아이소파이프 재료는 조성, 상, 및 다공성을 분석하였다. 도 9는 A1148의 공극 (91) (도 9에서 검은색), Al_2O_3 상 (94)(도 9에서 어두운 회색), 멀라이트 상(mullite phase) (95) (도 9에서 중간 회색), 유리상 (92) (도 9에서 밝은 회색) 및 Zr-Ti-Al 산화물 상 (93) (도 9에서 흰색)을 포함하는 A1148 전체 구조를 나타내는 SEM 후방산란 전자 이미지(SEM backscatter electron image)이다.

[0099] 표 8은 SEM 이미지에서 이의 영역에 관하여 A1148 상을 정량한다. 이들 영역 값은 직접 부피 퍼센트에 대응된다. 이 표에서 나타난 바와 같이, TiO_2, ZrO_2 함유 상이 존재할 뿐만 아니라 상당한 다공성, 멀라이트 및 알칼리 알루미노 실리케이트 유리가 존재함을 나타낸다. A1148에서 1.4 -1.5 vol.%의 Zr, Ti, Al 산화물을 나타낸다. 표 9 및 10은 A1148 알루미나의 유리 상의 전자 마이크로프로브(EMPA) 분석의 결과를 나타내며, 표 9는 중량 퍼센트 단위이고, 표 10은 몰 퍼센트 단위이다. 이들에서 나타낸 바와 같이, 유리는 EMPA로 측정하여 1.6 mole % TiO_2 및 0.26 mole % ZrO_2을 함유한다.

[0100] 실시예 2-4는 실시예 1 및 5의 A1148 아이소파이프내 TiO_2 및 ZrO_2는 유리내에서 이미 용해된 SnO_2의 평형 용해도를 낮춤으로써 표 1의 유리내에서 석석 침전으로 침전됨을 나타낸다. 이는 Sn이 보통 차지하는 유리 구조에서 구조 사이트를 취하는 Ti 및 Zr에 의하여 발생한다. 1110℃에서 표 1 유리의 평형 용해도는 알루미나 존재하에서 약 0.25 wt.%이나, 결정성 알루미나 및 티타니아 상 또는 알루미나 및 지르코니아 상의 존재에서 이는 단지 약 0.17 wt.%이다.

[0101] **실시예 6**

[0102] APA 및 AHPA 알루미나 파우더는 Ceralox/Sasol으로부터 얻었다. 이들 파우더는 0.2 wt.% 이하의 낮은 불순물 함량을 가지며, 이는 바인더 및 가소제와 함께 건조된 스프레이로 구입될 수 있다. 특히, 이들 파우더는 소결하는 보조제/그레인 성장 억제제(sintering aid/grain growth inhibitor)로서 첨가된 소량의 MgO ($MgAl_2O_4$으로 첨가됨), 300 ppm을 포함한다. A16 SG 및 A1000 SG 알루미나 파우더(0.2% 이하의 불순물 포함)은 Almatis으로부터 구입하였다. 메탄올에 마그네슘 아세테이트를 용해하고, 폴리머 비커 또는 얕은 폴리머 트레이에 알루미나 파우더를 첨가하며, 건조시킨 A16 SG 및 A1000 SG 파우더에 0.2 wt% MgO를 첨가하였다. 상기 건조된 A16 SG 및

A1000 SG 파우더 (첨가된 마그네슘 아세테이트와 함께)는 수 시간 동안 바이브로-밀(vibro-mill)에서 폴리에틸렌 병(매질이 없음(with no media))에서 쉐이킹하였다.

[0103] APA, AHPA, A16 SG 및 A1000 SG 파우더는 고무 몰드(rubber mold)내 ~ 3 gram 디스크 및 ~ 0.5 및 5 파운드 스퀘어(pound square) 및 라운드 단면의 ~ 15 인치까지의 길이의 막대(rod)/빌렛(billets)로 ~18 Kpsi에서 콜드 아이소-프레싱(cold iso-pressed)되었다. 이들은 여기서 80 시간 이상 더 큰 막대로 가열 스케줄과 함께 다양한 가열 스케줄을 사용하여 소결되었다.

[0104] Ceralox/Sasol APA 파우더로부터 소결된 샘플의 마이크로구조는 도 10에 나타난다. 제 2 상을 함유하는 TiO_2, ZrO_2, HfO_2 및 SnO_2의 부족을 주의한다. AHPA Ceralox/Sasol 파우더 뿐만 아니라 Mg 아세테이트로부터 MgO와 함께 A16 SG 및 A1000 SG 알루미나 파우더로부터 얻은 샘플은 또한, 제 2 상을 함유하는 어떤 TiO_2, ZrO_2, HfO_2 및 SnO_2도 가지고 있지 않았다. A16 SG 및 A1000 SG 샘플은 Ceralox/Sasol 파우더 샘플과 유사한 마이크로구조를 가지고 있었으나, 더 많은 $MgAl_2O_4$ 제 2 상 및 일부 추가적인 다공성, 즉, ~1-2 vol% 보다 많은 다공성을 가졌다.

[0105] 표 11 및 12는 각 제조업자에 의해 보고된 바와 같이 Ceralox/Sasol AHPA-RTP SB 및 APA-RTP SB 파우더 및 Almatis A16 SG 및 A1000 SG 파우더의 조성을 나타낸다.

[0106] **실시예 7**

[0107] 알루미나 그린 바디는 대략 10 분 동안 16000 psi의 압력에서 파우더를 콜드 아이소프레싱하여 실시예 6의 APA 알루미나 파우더로부터 제조된다. 그 후, 상기 그린 바디는 1550℃에서 24시간 동안 소결된다. 상기 소결된 그린 바디는 2.0 미터보다 큰 길이, 0.25 미터보다 큰 높이, 및 0.1 미터보다 큰 깊이를 갖는다.

[0108] 상기 소결된 그린 바디는 아이소파이프 형태로 기계 가공된다. 상기 가공된(machined) 아이소파이프는 퓨전 기계에 마운트(mount)되고, 퓨전 공정에 사용되어 리본의 유리로 제조되고, 상기 유리는 시트로 컷팅된 후, 마감처리 후, 화면으로 사용하기 위한 휴대 전자 디바이스의 제조업자에게 공급된다. 상기 유리 조성은 표 1에 나타낸다. 상기 용융 유리는 상승된 온도로 상당한 기간 동안 아이소파이프와 접촉을 유지한다. 평균이 100개의 연속 시트에 걸쳐서 얻어지며(taken over), 융합선을 따라 상기 최종처리된 유리 시트가 파운드 당 1.0 결점 미만의 평균 결점(SnO_2-함유 결점 포함)수준을 나타낸다는 점에서, 아이소파이프의 표면은 상기 용융 유리와 융화(compatible)할 수 있음을 알았다.

[0109] **실시예 8**

[0110] 알루미나 아이소파이프는 10 wt.% SnO_2로 제조되었다. SnO_2 그레인은 마이크로-구조물에서 쉽게 관찰된다. SnO_2-함유 알루미나 재료는 소규모 연구 용융 작업을 위하여 치수화된 아이소파이프로 제조된다. 수주의 기간에 거쳐, 알칼리 함유 유리(즉 표 1의 유리)의 작은 폭 시트는 약 1215℃의 아이소파이프 트로프(trough) 온도와 약 1110℃의 아이소파이프 루트 온도를 갖는 다운드로우 퓨전 공정으로 형성되었다. 표 1 유리는 유리의 용융 동안 사용되는 SnO_2-계 전기 가열 전극의 사용으로부터 약간의 비트(bit) 및 청징을 위하여 배치된(batched) SnO_2로 거의 포화된다. 대량의 석석(cassiterite) 결함이 시간의 함수로서 유리에서 발견된다. 특히, 50마이크론 미만의 수많은 결함이 발견된다. 이들 작은 결함의 대부분은 융합선을 따라 발견되고 아이소파이프 재료와 유리 상호 작용으로부터 생긴다. 이러한 석석 결함들의 광학 현미경, SEM 및 EPMA 분석이 확인용으로 실시되었다. 이 실험은 SnO_2 함유 알루미나 아이소파이프 재료가 알칼리와 SnO_2를 함유하는 유리의 석석 결함을 형성할 수 있다는 것을 설명한다.

[0111] 이상으로부터, 아이소파이프를 사용하여 형성된 유리 시트의 융합선을 따라 (SnO_2, TiO_2, ZrO_2 및/또는 HfO_2 침전을 포함하는) 결함 형성 경향이 없는 알루미나 아이소파이프가 제공되었음을 확인할 수 있다. 이러한 아이소파이프는 더 높은 유리 품질, 낮은 불량 유리, 및 이로 인한 상당한 비용 절감을 이끌 수 있다. 융합선 석석 결함을 만들 수 있는 통상적인 알루미나 아이소파이프에 비하여, 본 명세서에 개시된 아이소파이프는 구매 특성과 제조효율성을 획득하는 데 유용한 유리 조성 공간을 현저히 넓힌다.

[0112] 본 발명의 범위 및 의도를 벗어나지 않은 다양한 변경이 전술한 개시로부터 당업자에게 명백할 것이다. 후술하는 청구항은 본 명세서의 특정한 구체예를 포함할 의도이며, 이들 구체예의 수정, 변경, 및 균등물을 포함할

의도이다.

[0113] 따라서, 본 명세서의 개시 내용은 특히 다음의 비-제한적인 측면 및/또는 구체예를 포함한다:

[0114] C1. (a) 아이소파이프를 사용하여 용융 유리를 유리 리본으로 형성하고;

[0115] (b) 상기 유리 리본으로부터 유리 시트를 분리하는:

[0116] 단계를 포함하는 퓨전 공정을 사용하여 유리 시트를 제조하는 방법으로서,

[0117] 여기서:

[0118] (i) 상기 아이소파이프는 리본 형성 동안 용융 유리와 접촉하는 아이소파이프의 하나 이상의 표면의 적어도 일부를 형성하는 알루미나 내화재를 포함하고;

[0119] (ii) 유리 리본의 형성 동안 아이소파이프의 알루미나 내화재와 접촉하는 용융 유리의 최소 온도가 T_{min}이며;

[0120] (iii) 상기 용융 유리가 T_{min}에서 S_{tin}의 주석 용해도를 가지고;

[0121] (iv) 용융 유리 중의 주석 농도 C_{tin}은 다음의 관계식을 만족하고:

[0122] $C_{tin} \geq 0.5\ S_{tin}$;

[0123] (v) 산화물 기준으로 알루미나 내화재 내의 주석 농도가 1.0 중량% 이하이며;

[0124] (vi) 산화물 기준으로 알루미나 내화재 내의 티타늄, 지르코늄, 및 하프늄 농도의 합이 1.5 중량% 이하이다.

[0125] C2. C1에 있어서, C_{tin}은 다음의 관계식을 만족하는 방법:

[0126] $$C_{tin} \geq 0.9\ S_{tin}.$$

[0127] C3. C1 또는 C2에 있어서, T_{min}은 1250℃ 이하인 방법.

[0128] C4. C1 내지 C3 중 어느 하나에 있어서, 유리 시트를 구성하는 유리는 알칼리 함유 유리인 방법.

[0129] C5. C1 내지 C4 중 어느 하나에 있어서, 유리는 적어도 5.0중량% 이상의 알칼리를 포함하는 방법.

[0130] C6. C1 내지 C5 중 어느 하나에 있어서, 유리 시트를 구성하는 유리는 다음 관계식을 충족하는 것인 방법:

[0131] $0.9 \leq (RO+R_2O)/Al_2O_3 \leq 1.1$,

[0132] 상기 식에서, 산화물 기준으로 몰 % 단위로서, $(RO+R_2O)$는 알칼리 토금속 및 알칼리 금속 산화물의 농도 합이고, Al_2O_3는 유리의 알루미나 농도임.

[0133] C7. C1 내지 C6 중 어느 하나에 있어서, 산화물 기준으로 알루미나 내화재 내의 주석 농도가 0.25 중량% 이하인 방법.

[0134] C8. C1 내지 C7 중 어느 하나에 있어서, 산화물 기준으로 알루미나 내화재 내의 티타늄, 지르코늄, 및 하프늄 농도의 합이 0.5중량% 이하인 방법.

[0135] C9. C1 내지 C8 중 어느 하나에 있어서, 산화물 기준으로 알루미나 내화재 내의 티타늄, 지르코늄, 및 하프늄 농도가 각각 1.5, 1.0, 및 1.0 중량% 이하인 방법.

[0136] C10. C9에 있어서, 산화물 기준으로 알루미나 내화재 중의 티타늄, 지르코늄, 및 하프늄 농도가 각각 0.5, 0.25, 및 0.25 중량% 이하인 방법.

[0137] C11. 퓨전 공정에 의하여 제조된 유리 시트 중의 융합선(fusion line) 주석-함유 결합을 감소시키는 방법으로서, 상기 퓨전 공정은 퓨전 공정 동안 용융 유리와 접촉하는 적어도 일 표면의 아이소파이프의 적어도 일부를 형성하는 제1 알루미나 내화재를 포함하는 아이소파이프를 사용하는 것이며, 상기 방법은:

[0138] (a) 제1 알루미나 내화재 내에서 주기율표의 Group IVB으로부터의 제1 원소의 농도를 결정하고;

[0139] (b) 단계 (a)에서 결정된 농도 미만의 상기 제1 원소의 농도를 갖는 제2 알루미나 내화재를 사용하여 아이소파이프를 형성하고, 상기 제2 알루미나 내화재는 퓨전 공정 동안 용융 유리와 접촉하는 적어도 일 표면의 아이소

파이프의 적어도 일부를 형성하는 것임; 그리고

[0140] (c) 퓨전 공정에 의하여 유리 시트를 제조하기 위하여 단계 (b)의 아이소파이프를 사용하는:

[0141] 단계를 포함하는 것임.

[0142] C12. C11에 있어서, 제2 알루미나 내화재 중 상기 제1 원소의 농도는 산화물 기준으로 1.5중량% 미만인 방법.

[0143] C13. C11 또는 C12에 있어서, 상기 제1 원소는 티타늄인 방법.

[0144] C14. C11 내지 C13 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 원소는 지르코늄인 방법.

[0145] C15. C11 내지 C14 중 어느 하나에 있어서,

[0146] (i) 단계 (a)에서, 제1 알루미나 재료내에서 주기율표의 Group IVB으로부터의 제2 원소의 농도를 결정하고; 그리고

[0147] (ii) 제2 알루미나 내화재가 단계 (a)에서 결정된 원소의 농도보다 낮은 상기 제2 원소의 농도를 갖는 것인 방법.

[0148] C16. C15에 있어서, 제2 알루미나 내화재 내의 상기 제1 및 제2 원소 각각의 농도가 산화물 기준으로 1.0중량% 미만인 방법.

[0149] C17. C11 내지 C16 중 어느 하나에 있어서, 단계 (c)에서 생성된 유리 시트 내의 주석 함유 융합선 결함의 평균 수준이 파운드 당 1.0 결함 미만이며, 여기서 평균은 100개의 연속된 시트에 걸쳐 얻어진 것인 방법.

[0150] C18. 퓨전 공정에 사용하기 적합한 형태(configuration)를 갖는 바디(body)를 포함하는 아이소파이프로서, 상기 바디는 아이소파이프의 사용 동안 용융 유리와 접촉하는 아이소파이프의 하나 이상의 표면 중 적어도 일부를 형성하는 알루미나 내화재를 포함하는 것이며, 여기서:

[0151] (i) 산화물 기준으로 알루미나 내화재 중의 주석 농도가 1.0 중량% 이하이며;

[0152] (ii) 산화물 기준으로 알루미나 내화재 중의 티타늄, 지르코늄, 및 하프늄 농도의 합이 1.5 중량% 이하인, 아이소파이프.

[0153] C19. C18에 따른 아이소파이프를 제조하기 적합한 내화재 블록으로서, 상기 블록은 2m보다 긴 길이를 가지고, 알루미나 내화재를 포함하며, 여기서:

[0154] (i) 산화물 기준으로 알루미나 내화재 중의 주석 농도가 0.25 중량% 이하이며;

[0155] (ii) 산화물 기준으로 알루미나 내화재 중의 티타늄, 지르코늄, 및 하프늄 농도의 합이 0.5 중량% 이하인, 내화재 블록.

[0156] C20. C18 또는 C19에 따른 아이소파이프를 사용하여 1500mm 이상의 폭을 갖는 유리 리본을 형성하고;

[0157] (b) 상기 유리 리본으로부터 유리 시트를 분리하는:

[0158] 단계를 포함하는 유리 시트의 제조 방법으로서, 유리시트를 구성하는 유리는 5중량% 이상의 알칼리를 포함하는 것인, 유리 시트의 제조 방법.

표 1

[0159]

성분	몰 %
SiO_2	64.2
Al_2O_3	13.9
B_2O_3	7.1
Na_2O	14.0
K_2O	0.5
MgO	0.1
CaO	0.1
SrO	0.0
SnO_2	0.1

$(RO + R_2O)/Al_2O_3$	1.06

표 2

[0160]

			유리 조성 (중량%)								
	위치		SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	SnO_2	ZrO_2	TiO_2	B_2O_3	K_2O	합계
1	상부 유리	평균	57.4	20.9	13.12	0.26	NA	NA	7.67	0.71	100
		Stdev	0.4	0.1	0.06	0.01	NA	NA			
2	크리스탈 사이	평균	52.9	25.5	14.06	0.25	NA	NA	6.56	0.71	100
		Stdev	0.6	0.8	0.12	0.03	NA	NA			
3	상부 유리	평균	57.7	21.1	12.59	0.27	NA	0.06	7.56	0.71	100
		Stdev	0.4	0.1	0.06	0.01	NA	0.02			
4	크리스탈 사이	평균	51.7	24.7	10.47	0.17	NA	3.27	9.02	0.71	100
		Stdev	0.6	0.2	0.16	0.02	NA	0.15			
5	상부 유리	평균	58.3	21.3	12.86	0.24	0.01	NA	6.63	0.71	100
		Stdev	0.4	0.1	0.06	0.02	0.01	NA			
6	크리스탈 사이	평균	53.5	24.8	13.53	0.18	0.53	NA	6.72	0.71	100
		Stdev	0.6	0.3	0.11	0.02	0.07	NA			

[0161] 샘플 1 및 2 = 강옥(Corundum) + 석석(Cassiterite) + 표 1 유리

[0162] 샘플 3 및 4 = 강옥 + 석석 + TiO_2 + 표 1 유리

[0163] 샘플 5 및 6 = 강옥 + 석석 + ZrO_2 + 표 1 유리

[0164] Stdev: 표준편차

[0165] 각 30회 분석

[0166] K_2O 고정

[0167] B_2O_3 차감법에 의함(by difference)

표 3

[0168]

샘플	위치	SnO_2 (wt. %)
강옥 + 석석 + 표 1 유리	상부 유리	0.26 ± 0.01
	크리스탈 사이	0.25 ± 0.03
강옥 + 석석 + TiO_2 +표 1 유리	상부 유리	0.27 ± 0.01
	크리스탈 사이	0.17 ± 0.02
강옥 + 석석 + ZrO_2 + 표 1 유리	상부 유리	0.24 ± 0.02
	크리스탈 사이	0.18 ± 0.02

[0169] 도 6의 61에서의 전자빔 분석(중량%)

표 4

[0170]

SnO_2	TiO_2	합계
17.50	82.73	100.23
17.66	82.25	99.91
18.22	83.93	102.15
17.46	83.30	100.77
14.00	85.11	99.11

[0171] 도 6의 62에서의 전자빔 분석(중량%)

표 5

[0172]

SnO_2	TiO_2	합계
91.98	4.00	95.97
93.29	3.72	97.01
93.07	4.26	97.34
93.71	3.87	97.59
94.49	4.07	98.56

[0173] 도 8의 81에서의 전자빔 분석(중량%)

표 6

[0174]

SnO_2	ZrO_2	합계
8.4	90.5	98.9
9.7	89.8	99.6
9.5	89.6	99.1
8.8	90.0	98.8
2.3	96.1	98.4

[0175] 도 8의 82에서 전자빔 분석(중량%)

표 7

[0176]

SnO_2	ZrO_2	합계
86.3	12.9	99.2
86.9	12.0	98.9
90.0	9.0	99.0
96.5	2.7	99.2
91.0	9.1	100.1

[0177] A1148 퍼센트 영역

표 8

[0178]

	공극	Al_2O_3	멀라이트	유리	Zr-Ti-Al 산화물	합계
평균	8.40	86.49	1.40	1.41	1.44	99.14
Min	7.95	85.21	0.99	1.32	1.26	
Max	8.97	87.60	1.65	1.48	1.53	

[0179] A1148 유리 상(중량%)

표 9

[0180]

성분	A1148
SiO_2	64.8 ± 0.7
Al_2O_3	21.6 ± 0.8
TiO_2	1.9 ± 0.3
K_2O	0.11 ± 0.01
Na_2O	5.6 ± 0.5
CaO	3.3 ± 0.1
MgO	0.08 ± 0.01
Fe_2O_3	0.53 ± 0.05
ZrO_2	0.48 ± 0.06
합계	98.52

[0181] A1148 유리 상

[0182] (몰 %)

표 10

[0183]

성분	A1148
SiO_2*	73.66
Al_2O_3	14.12
TiO_2	1.59
K_2O	0.08
Na_2O	6.02
CaO	3.92
MgO	0.13
Fe_2O_3	0.22
ZrO_2	0.26
합계	100.00

[0184] * 차감법에 의함

표 11

[0185]

	주요 불순물 (ppm)	주요 불순물 (ppm)
	AHPA-RTP SB	APA-RTP SB
Al_2O_3 순도	>99.99%	99.94%
Na	15	10
Si	20	105
Fe	10	110
Ca	5	10
Mg*	300	300
Ga	<5	40
Cr	<2	10
Ni	<2	5
Ti	15	30
Zn	<2	45

Zr	<2	3

[0186] *고순도 마그네슘 알루미네이트 스피넬의 첨가로부터 얻어진 Mg 수준

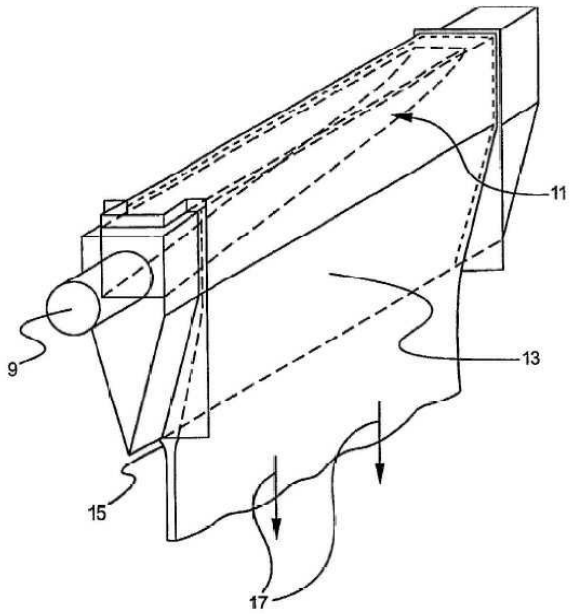
표 12

[0187]

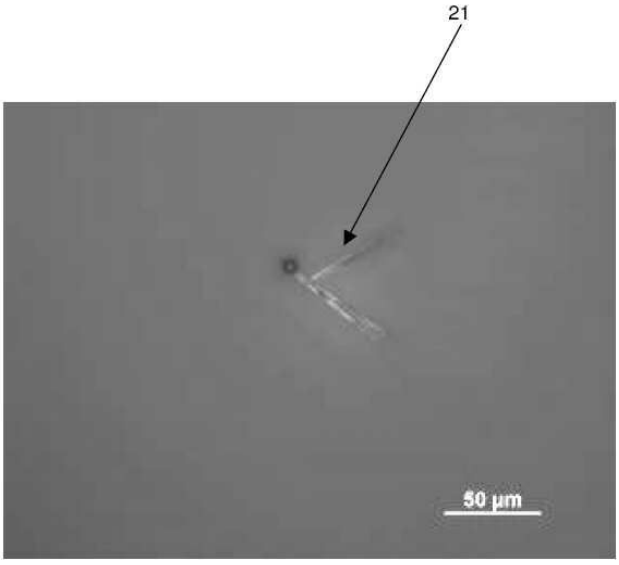
화학적 조성(wt. %)	A16 SG	A1000 SG
차감법에 의한 Al_2O_3	99.8	99.8
Na_2O	0.07	0.07
Fe_2O_3	0.02	0.02
MgO	0.05	0.05
SiO_2	0.03	0.03
CaO	0.02	0.02
B_2O_3	<0.005	<0.01

도면

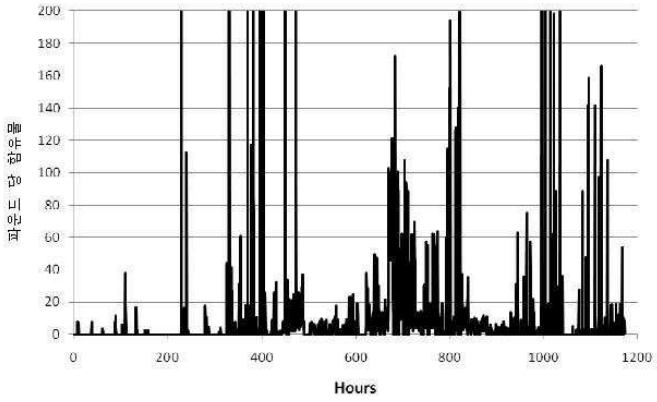
도면1



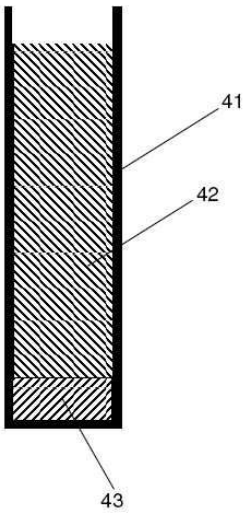
도면2


21
50 μm

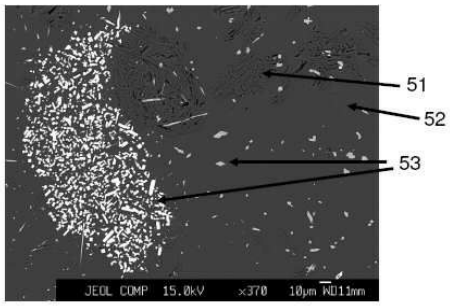
도면3


200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
200
400
600
800
1000
1200
Hours

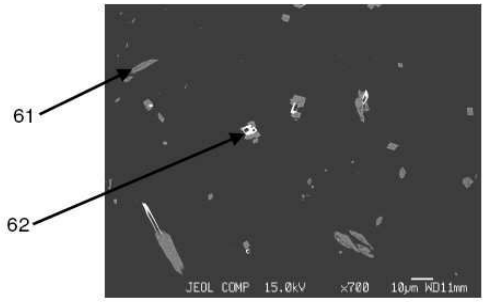
도면4


41
42
43

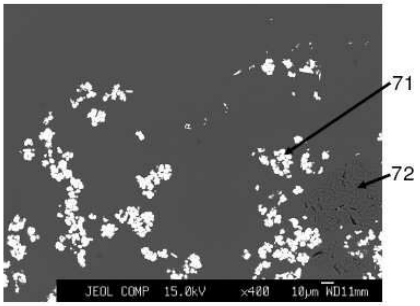
도면5



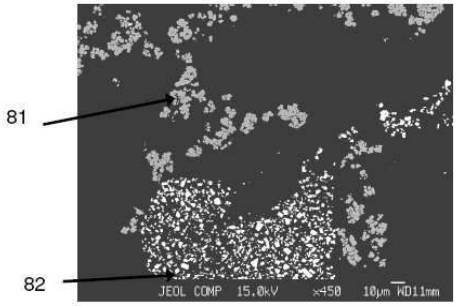
도면6



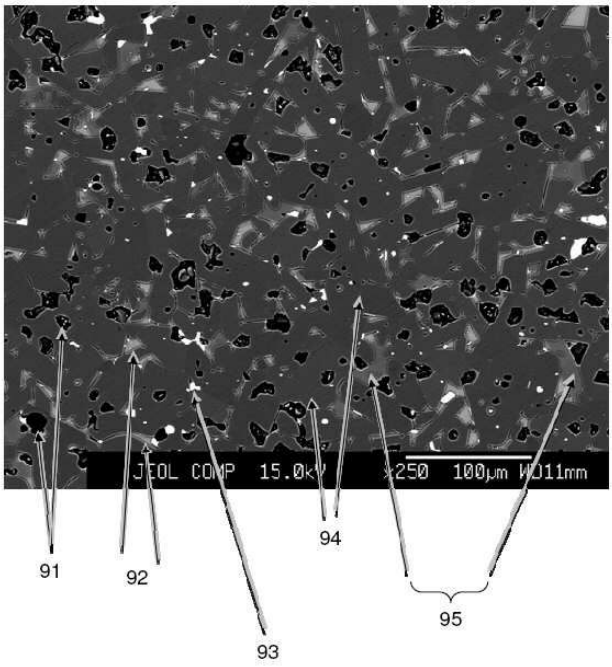
도면7



도면8



도면9



도면10

