



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월08일
(11) 등록번호 10-2356026
(24) 등록일자 2022년01월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 10/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03C 10/0027 (2013.01)
C03C 10/0009 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7004617
- (22) 출원일자(국제) 2019년07월12일
심사청구일자 2021년02월18일
- (85) 번역문제출일자 2021년02월16일
- (65) 공개번호 10-2021-0081321
- (43) 공개일자 2021년07월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2019/041737
- (87) 국제공개번호 WO 2020/018393
국제공개일자 2020년01월23일
- (30) 우선권주장
62/698,532 2018년07월16일 미국(US)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2017530933 A
- (73) 특허권자
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
- (72) 발명자
클릭, 캐롤 앤
미국, 뉴욕 14830, 코닝, #101, 파크 애비뉴 236
에드몬스톤, 제임스 하워드
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 이스트 4번 스트리트 130
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 29 항

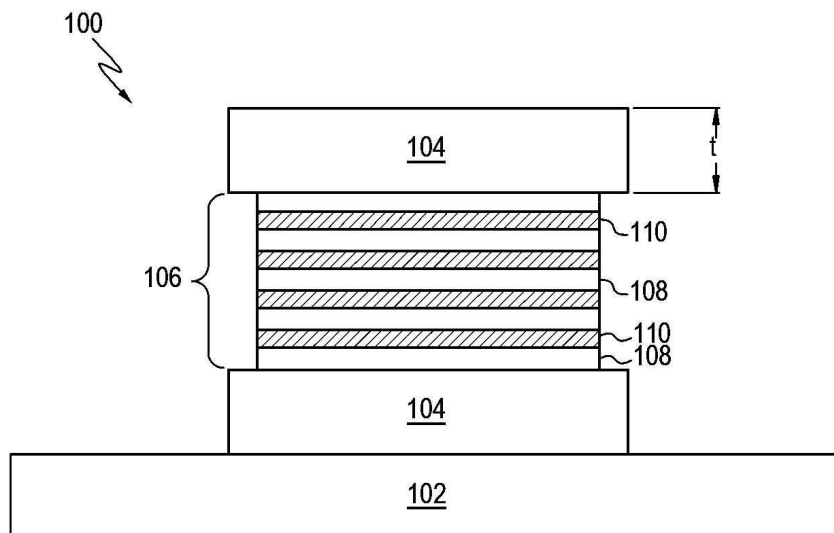
심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 개선된 특성을 갖는 유리 세라믹 물품 및 이의 제조 방법

(57) 요약

리튬 디실리케이트 결정질 상, 페달라이트 결정질 상 및 잔류 유리 상을 포함하는 유리 세라믹 물품. 상기 유리 세라믹 물품은, 휨(μm) < $(3.65 \times 10^{-9} / \mu\text{m} \times \text{대각선}^2)$, 여기서, 대각선은, μm 단위로 유리 세라믹 물품의 대각선 길이임; 유리 세라믹 물품 두께의 mm 당 30 nm 미만의 지연 응력; 헤이즈(%) < $0.0994t + 0.12$, 여기서, t는 mm 단위로 유리 세라믹 물품의 두께임; 및 광학 투과율(%) > 450 nm 내지 800 nm의 전자기파 파장의 $0.91 \times 10^{(2-0.03t)}$ 를 포함하고, 여기서, t는 mm 단위로 유리 세라믹 물품의 두께이다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
C03C 10/0072 (2013.01)
- (72) 발명자
푸, 치앙
 미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 타라 플레이스 7
홀, 질 마리
 미국, 뉴욕 14903, 엘미라, 브루크사이드 서클 16
허버트, 매튜 제라드 자퀴즈
 미국, 뉴욕 14830, 코닝, 웨스트 3번 스트리트. 아파트먼트 티7 13
조슈, 다하난제이
 미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 폰드 크레스트 13
키틀선, 앤드류 피터
 미국, 뉴욕 14472, 혼니오예 폴스, 로커스트 스트리트 7
크로머, 캐서린 웨버
 미국, 뉴욕 14845, 홀스헤드즈, 앤콕스 레인 18
무어, 켈란 그레고리
 미국, 뉴욕 14586, 웨스트 헨리에타, 웨이크 로빈 테라스 48
라이, 로잇
 미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 콘혹톤 로드 3480
릿지, 존 리차드
 미국, 뉴욕 14840, 해몬드스포트, 박스 483, 바인 스트리트 7
살츠어, 주니어, 존 로버트
 미국, 뉴욕 14812, 비버 댐즈, 포스트 크릭 로드 39
스미스, 찰린 마리
 미국, 뉴욕 14830, 코닝, 와타구아 애비뉴 222
스탬레톤, 에리카 린
 미국, 뉴욕 14858, 린들리, 셰이지타운 로드 10732
트로사, 매튜 다니엘
 미국, 뉴욕 14845, 홀스헤드즈, 블루 그라스 드라이브 436
우크레인치크, 르제르카
 미국, 뉴욕 14850, 이타카, 오차드 힐 로드 9
윌슨, 헬비 케린
 미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 웨스트 하이 스트리트 441
양, 빈
 미국, 오하이오 43017, 더블린, 브로디 블러바드 6790
정, 쩌밍
 미국, 뉴욕 14845, 홀스헤드즈, 웨스포드 레인 308
- (30) 우선권주장
 62/698,563 2018년07월16일 미국(US)
 62/698,582 2018년07월16일 미국(US)
 62/698,595 2018년07월16일 미국(US)
 62/698,623 2018년07월16일 미국(US)
 62/736,682 2018년09월26일 미국(US)
 62/749,815 2018년10월24일 미국(US)
 62/749,800 2018년10월24일 미국(US)
 62/749,808 2018년10월24일 미국(US)
 62/769,253 2018년11월19일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 디실리케이트 결정질 상;

페달라이트 결정질 상; 및

잔류 유리 상을 포함하는 유리 세라믹 물품으로서, 여기서,

상기 유리 세라믹 물품은:

휨(μm) < $(3.65 \times 10^{-9} / \mu\text{m} \times \text{대각선}^2)$, 여기서, 대각선은, μm 단위로 유리 세라믹 물품의 대각선 길이임;

유리 세라믹 물품 두께의 mm 당 30 nm 미만의 지연 응력;

헤이즈(%) < $0.0994t + 0.12$, 여기서, t는 mm 단위로 유리 세라믹 물품의 두께임; 및

광학 투과율(%) > 450 nm 내지 800 nm의 전자기파 파장의 $0.91 \times 10^{(2-0.03t)}$ 를 포함하고, 여기서, t는 mm 단위로 유리 세라믹 물품의 두께인, 유리 세라믹 물품.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, $1.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 내지 $2.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 의 범위에서 파괴 인성을 갖는, 유리 세라믹 물품.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 680 kgf를 초과하는 200 그램 하중에서 비커스 압입자에 의해 측정된 경도를 갖는, 유리 세라믹 물품.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 강화되고 175 MPa를 초과하는 압축 응력을 갖는, 유리 세라믹 물품.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 80 MPa 이상의 중심 장력을 갖는, 유리 세라믹 물품.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, $0 \times t$ 내지 $0.3 \times t$ 의 압축의 깊이를 가지며, 여기서, t는 유리 세라믹 물품의 두께인, 유리 세라믹 물품.

청구항 7

청구항 1-6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 리튬 디실리케이트 결정질 상을 20 wt%를 초과하여 포함하는, 유리 세라믹 물품.

청구항 8

청구항 1-6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 20 wt%를 초과하는 페탈라이트 결정질 상을 포함하는, 유리 세라믹 물품.

청구항 9

청구항 1-6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 5 wt% 내지 30 wt%의 잔류 유리 상을 포함하는, 유리 세라믹 물품.

청구항 10

청구항 1-6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 100 μm 미만의 156 mm x 76 mm의 유리 물품에 대해 측정된 힘을 포함하는, 유리 세라믹 물품.

청구항 11

청구항 1-6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 유리 세라믹 물품 두께의 mm 당 25 nm 미만의 지연 응력을 포함하는, 유리 세라믹 물품.

청구항 12

청구항 1-6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 0.20 미만의 0.8 mm 두께에서 측정된 헤이즈를 포함하는, 유리 세라믹 물품.

청구항 13

청구항 1-6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 85%를 초과하는 0.8 mm 두께에서 측정된 450 nm 내지 800 nm의 전자기파 파장의 광학 투과율을 포함하는, 유리 세라믹 물품.

청구항 14

청구항 1-6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 0.3 mm 내지 1.0 mm의 두께를 갖는, 유리 세라믹 물품.

청구항 15

청구항 1-6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 인산 리튬 결정질 상을 포함하는, 유리 세라믹 물품.

청구항 16

0.3 mm 내지 1.0 mm의 두께를 갖는 유리 세라믹 물품을 포함하는, 투명한 표면을 포함하는 전자 장치로서, 상기 유리 세라믹 물품은:

리튬 디실리케이트 결정질 상;

페탈라이트 결정질 상; 및

잔류 유리 상을 포함하고, 여기서,

상기 유리 세라믹 물품은:

$\text{휙}(\mu\text{m}) < (3.65 \times 10^{-9} / \mu\text{m} \times \text{대각선}^2)$, 여기서, 대각선은, μm 단위로 유리 세라믹 물품의 대각선 길이임;

유리 세라믹 물품 두께의 mm 당 30 nm 미만의 지연 응력;

헤이즈(%) $0.0994t + 0.12$, 여기서, t 는 mm 단위로 유리 세라믹 물품의 두께임; 및

광학 투과율(%) > 450 nm 내지 800 nm의 전자기파 파장의 $0.91 \times 10^{(2-0.03t)}$ 를 포함하고, 여기서, t 는 mm 단위로 유리 세라믹 물품의 두께인, 전자 장치.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, $1.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 내지 $2.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 의 범위에서 파괴 인성을 갖는, 전자 장치.

청구항 18

청구항 16에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 680 kgf를 초과하는 200 그램 하중에서 비커스 압입자에 의해 측정된 경도를 갖는, 전자 장치.

청구항 19

청구항 16에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 강화되고 175 MPa를 초과하는 압축 응력을 갖는, 전자 장치.

청구항 20

청구항 19에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 80 MPa 이상의 중심 장력을 갖는, 전자 장치.

청구항 21

청구항 19에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, $0*t$ 내지 $0.3*t$ 의 압축의 깊이를 가지며, 여기서, t 는 유리 세라믹 물품의 두께인, 전자 장치.

청구항 22

청구항 16-19 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은 리튬 디실리케이트 결정질 상을 20 wt%를 초과하여 포함하는, 전자 장치.

청구항 23

청구항 16-19 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 20 wt%를 초과하는 페달라이트 결정질 상을 포함하는, 전자 장치.

청구항 24

청구항 16-19 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 5 wt% 내지 30 wt%의 잔류 유리 상을 포함하는, 전자 장치.

청구항 25

청구항 16-19 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 100 μm 미만의 156 mm x 76 mm의 시트에 대해 측정된 힘을 포함하는, 전자 장치.

청구항 26

청구항 16-19 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 시트 두께의 mm 당 25 nm 미만의 지연 응력을 포함하는, 전자 장치.

청구항 27

청구항 16-19 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 0.20 미만의 0.8 mm 두께에서 측정된 헤이즈를 포함하는, 전자 장치.

청구항 28

청구항 16-19 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 85%를 초과하는 0.8 mm 두께에서 측정된 450 nm 내지 800 nm의 전자기파 파장의 광학 투과율을 포함하는, 전자 장치.

청구항 29

청구항 16-19 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리 세라믹 물품은, 0.3 mm 내지 1.0 mm의 두께를 갖는, 전자 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은, 2018년 7월 16일자에 출원된, 미국 가출원 제62/698,532호; 2018년 9월 26일자에 출원된, 미국 가출원 제62/736,682호; 2018년 7월 16일자에 출원된, 미국 가출원 제62/698,563호; 2018년 10월 24일자에 출원된, 미국 가출원 제62/749,815호; 2018년 7월 16일자에 출원된, 미국 가출원 제62/698,582호; 2018년 10월 24일자에 출원된, 미국 가출원 제62/749,808호; 2018년 7월 16일자에 출원된, 미국 가출원 제62/698,595호; 2018년 10월 24일자에 출원된, 미국 가출원 제62/749,800호; 2018년 7월 16일자에 출원된, 미국 가출원 제62/698,623호; 및 2018년 11월 19일자에 출원된, 미국 가출원 제62/769,253호의 우선권을 주장한다. 이들 출원들 각각의 전체적인 내용은 여기에 참조로서 병합된다.

[0002] 본 명세서는 일반적으로 유리 세라믹 물품에 관한 것으로, 특히, 낮은 휨(warp), 낮은 응력, 낮은 헤이즈(haze), 높은 투명도, 높은 파괴 인성(fracture toughness), 및 높은 경도와 같은, 개선된 특성을 갖는 유리 세라믹 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 휴대용 전자 장치용 고강도 유리에 대한 수요가 있다. 유리, 지르코니아(zirconia), 플라스틱, 금속, 및 유리 세라믹과 같은 여러 물질들은 현재 시장에서 활용되고 있다.

[0004] 유리 세라믹은 다른 물질에 비해 특정 장점들을 갖지만, 고강도 휴대용 장치에 필요한 특성을 갖는 유리 세라믹을 형성하는 것은 어려울 수 있다. 따라서, 개선된 특성을 갖는 유리 세라믹 물품 및 상기 유리 세라믹 물품을 제조하는 방법에 대한 요구가 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 개시는, 낮은 휨, 낮은 응력, 낮은 헤이즈, 높은 투명도, 높은 파괴 인성(fracture toughness), 및 높은 경도와 같은, 개선된 특성을 갖는 유리 세라믹 물품 및 이의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 제1 관점은: 리튬 디실리케이트 결정질 상(lithium disilicate crystalline phase); 페탈라이트(petalite) 결정질 상; 및 잔류 유리 상(residual glass phase)을 포함하는 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은: $\text{휨}(\mu\text{m}) < (3.65 \times 10^{-9} / \mu\text{m} \times \text{대각선}(\text{diagonal})^2)$, 여기서, 대각선은, μm 단위로 유리 세라믹 물품의 대각선 길이임; 유리 세라믹 물품 두께의 mm 당 30 nm 미만의 지연(retardation) 응력; 헤이즈(%) $< 0.0994t$

+ 0.12, 여기서, t는 mm 단위로 유리 세라믹 물품의 두께임; 및 광학 투과율(transmission)(%) > 450 nm 내지 800 nm의 전자기파 파장(electromagnetic radiation wavelengths)의 $0.91 \times 10^{(2-0.03t)}$ 를 포함하며, 여기서, t는 mm 단위로 유리 세라믹 물품의 두께이다.

- [0007] 제2 관점은, 제1 관점의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은 1.0 MPa√m 내지 2.0 MPa√m의 범위에서 파괴 인성을 갖는다.
- [0008] 제3 관점은, 전술된 관점들 중 어느 하나의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은 680 kgf를 초과하는 200 그램 하중에서 비커스 압입자(Vickers indenter)에 의해 측정된 경도를 갖는다.
- [0009] 제4 관점은, 전술된 관점들 중 어느 하나의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은 강화되고, 175 MPa를 초과하는 압축 응력(compressive stress)을 갖는다.
- [0010] 제5 관점은, 제4 관점의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은, 80 MPa 이상의 중심 장력(central tension)을 갖는다.
- [0011] 제6 관점은, 제4 또는 제5 관점의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은, 0*t 내지 0.3*t의 압축의 깊이를 가지며, 여기서, t는 유리 세라믹 물품의 두께이다.
- [0012] 제7 관점은, 전술된 관점들 중 어느 하나의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은 리튬 디실리케이트 결정질 상을 20 wt%를 초과하여 포함한다.
- [0013] 제8 관점은, 전술된 관점들 중 어느 하나의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은, 20 wt%를 초과하는 페달라이트 결정질 상을 포함한다.
- [0014] 제9 관점은, 전술된 관점들 중 어느 하나의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은, 5 wt% 내지 30 wt%의 잔류 유리 상을 포함한다.
- [0015] 제10 관점은, 전술된 관점들 중 어느 하나의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은 100 μm 미만의 156 mm x 76 mm의 유리 물품에 대해 측정된 힘을 포함한다.
- [0016] 제11 관점은, 전술된 관점들 중 어느 하나의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은 유리 세라믹 물품 두께의 mm 당 25 nm 미만의 지연 응력을 포함한다.
- [0017] 제12 관점은, 전술된 관점들 중 어느 하나의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은 0.20 미만의 0.8 mm 두께에서 측정된 헤이즈를 포함한다.
- [0018] 제13 관점은, 전술된 관점들 중 어느 하나의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은 85%를 초과하는 0.8 mm 두께에서 측정된 450 nm 내지 800 nm의 전자기파 파장의 광학 투과율을 포함한다.
- [0019] 제14 관점은, 전술된 관점들 중 어느 하나의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은 0.3 mm 내지 1.0 mm의 두께를 갖는다.
- [0020] 제15 관점은, 전술된 관점들 중 어느 하나의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은 인산 리튬(lithium phosphate) 결정질 상을 포함한다.
- [0021] 제16 관점은, 0.3 mm 내지 1.0 mm의 두께를 갖는 유리 세라믹 물품을 포함하는, 투명한 표면을 포함하는 전자 장치를 포함하며, 상기 유리 세라믹 물품은: 리튬 디실리케이트 결정질 상; 페달라이트 결정질 상; 및 잔류 유리 상을 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은: $\text{힘}(\mu\text{m}) < (3.65 \times 10^{-9} / \mu\text{m} \times \text{대각선}^2)$, 여기서, 대각선은, μm 단위로 유리 세라믹 물품의 대각선 길이임; 유리 세라믹 물품 두께의 mm 당 30 nm 미만의 지연 응력; 헤이즈 (%) < 0.0994t + 0.12, 여기서, t는 mm 단위로 유리 세라믹 물품의 두께임; 및 광학 투과율(%) > 450 nm 내지 800 nm의 전자기파 파장의 $0.91 \times 10^{(2-0.03t)}$ 를 포함하고, 여기서, t는 mm 단위로 유리 세라믹 물품의 두께이다.
- [0022] 제17 관점은, 제16 관점의 전자 장치를 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은, 1.0 MPa√m 내지 2.0 MPa√m의 범위에서 파괴 인성을 갖는다.
- [0023] 제18 관점은, 제16 또는 제17 관점 중 어느 하나의 전자 장치를 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은, 680 kgf를 초과하는 200 그램 하중에서 비커스 압입자에 의해 측정된 경도를 갖는다.
- [0024] 제19 관점은, 제16 내지 제18 관점 중 어느 하나의 전자 장치를 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은 강

화되고, 175 MPa를 초과하는 압축 응력을 갖는다.

- [0025] 제20 관점은, 제19 관점의 전자 장치를 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은, 80 MPa 이상의 중심 장력을 갖는다.
- [0026] 제21 관점은, 제19 또는 제20 관점 중 어느 하나의 전자 장치를 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은, $0 \times t$ 내지 $0.3 \times t$ 의 압축의 깊이를 가지며, 여기서, t 는 유리 세라믹 물품의 두께이다.
- [0027] 제22 관점은, 제16 내지 제21 관점 중 어느 하나의 전자 장치를 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은 리튬 디실리케이트 결정질 상을 20 wt%를 초과하여 포함한다.
- [0028] 제23 관점은, 제16 내지 제22 관점 중 어느 하나의 전자 장치를 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은, 20 wt%를 초과하는 페달라이트 결정질 상을 포함한다.
- [0029] 제24 관점은, 제16 내지 제23 관점 중 어느 하나의 전자 장치를 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은, 5 wt% 내지 30 wt%의 잔류 유리 상을 포함한다.
- [0030] 제25 관점은, 제16 내지 제24 관점 중 어느 하나의 전자 장치를 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은, 100 μm 미만의 156 mm x 76 mm의 시트에 대해 측정된 힘을 포함한다.
- [0031] 제26 관점은, 제16 내지 제25 관점 중 어느 하나의 전자 장치를 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은, 시트 두께의 mm 당 25 nm 미만의 지연 응력을 포함한다.
- [0032] 제27 관점은, 제16 내지 제26 관점 중 어느 하나의 전자 장치를 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은, 0.20 미만의 0.8 mm 두께에서 측정된 헤이즈를 포함한다.
- [0033] 제28 관점은, 제16 내지 제27 관점 중 어느 하나의 전자 장치를 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은, 85%를 초과하는 0.8 mm 두께에서 측정된 450 nm 내지 800 nm의 전자기파 파장의 광학 투과율을 포함한다.
- [0034] 제29 관점은, 제16 내지 제28 관점 중 어느 하나의 전자 장치를 포함하고, 여기서, 상기 유리 세라믹 물품은, 0.3 mm 내지 1.0 mm의 두께를 갖는다.
- [0035] 제30 관점은: 유리 물품을 가열 장치 내에 배치시키는 단계; 상기 유리 물품을 제1 미리결정된 가열 속도로 제1 유지 온도로 가열하는 단계; 상기 유리 물품을 제1 미리결정된 기간 동안 제1 유지 온도에서 유지시키는 단계, 여기서, 상기 유리 물품의 점도는 제1 미리결정된 기간 동안 목표 점도의 로그 점도 ± 1.0 poise(log of viscosity ± 1.0 poise) 내에서 유지됨; 상기 유리 물품을 제1 유지 온도로부터 제2 유지 온도로 제2 미리결정된 가열 속도로 가열하는 단계; 상기 유리 물품을 제2 유지 온도에서 제2 기간 동안 유지시키는 단계, 여기서, 상기 유리 물품의 밀도는 제1 유지 온도로부터 제2 기간까지 유리 물품의 가열 단계로부터 모니터링됨; 및 상기 유리 물품의 밀도 변화율의 절대 값이 0.10 (g/cm³)/분 이하일 때 제2 기간을 종료하는 단계를 포함하는 유리 물품을 유리-세라믹으로 세라믹화시키는 방법을 포함한다.
- [0036] 제31 관점은, 제30 관점의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제2 기간을 종료하는 단계는, 유리 물품의 밀도 변화율의 절대 값이 0.00 (g/cm³)/분일 때 발생한다.
- [0037] 제32 관점은, 제31 관점의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 미리결정된 기간 동안, 상기 유리 물품의 점도는 목표 점도의 로그 점도 ± 0.1 poise 내에서 유지된다.
- [0038] 제33 관점은, 제31 관점 또는 제32 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 유리 물품의 점도는, 제1 유지 온도로부터 제2 유지 온도까지 유리 물품의 가열 단계의 적어도 일부 동안 목표 점도의 로그 점도 ± 1.0 poise 내에서 유지된다.
- [0039] 제34 관점은, 제31 내지 제33 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 유리 물품의 점도는 자동 점도 제어(automatic viscosity control)를 사용하여 제1 미리결정된 기간 동안 목표 점도의 로그 점도 ± 1.0 poise 내에서 유지된다.
- [0040] 제35 관점은, 제30 내지 제34 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 유리 물품의 밀도는, 유리 물품을 제1 유지 온도로부터 제2 유지 온도로 가열하는 단계 및 제2 기간 동안 제2 유지 온도에서 유리 물품을 유지하는 단계 동안 인-시튜(in-situ) 모니터링된다.
- [0041] 제36 관점은, 제34 관점의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 유리 물품의 밀도는, 유리 물품을 제1 유지 온도로부터 제2 유지 온도로 제2 미리결정된 가열 속도로 가열하는 단계 및 팽창계(dilatometer)로 제2 기간 동안 제2

유지 온도에서 유리 물품을 유지하는 단계 동안 인-시튜 모니터링된다.

- [0042] 제37 관점은, 제31 내지 제36 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제2 기간은 유리 물품의 밀도가 적어도 50분 동안 일정할 때 종료된다.
- [0043] 제38 관점은, 제31 내지 제37 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제2 기간은 유리 물품의 밀도가 적어도 100분 동안 일정할 때 종료된다.
- [0044] 제39 관점은, 제31 내지 제38 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 미리결정된 가열 속도는, 자동 점도 제어 시스템의 성능에 적어도 부분적으로 기초하여 결정된다.
- [0045] 제40 관점은, 제31 내지 제39 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제2 미리결정된 가열 속도는, 자동 점도 제어 시스템의 성능에 적어도 부분적으로 기초하여 결정된다.
- [0046] 제41 관점은, 제31 내지 제40 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하며, 상기 유리 물품에 중량 구속력(weight constraining force)을 적용하는 단계를 더욱 포함한다.
- [0047] 제42 관점은, 제31 내지 제41 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 유리 물품은 유리 스택(stack)의 일부이다.
- [0048] 제43 관점은, 제42 관점의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 유리 스택은: 제1 세터(setter); 상기 제1 세터 상에 배치된 복수의 유리 시트; 및 상기 유리 시트의 스택 상에 제2 세터를 포함한다.
- [0049] 제44 관점은, 제42 내지 제43 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 복수의 유리 시트는 적어도 10개의 유리 시트를 포함한다.
- [0050] 제45 관점은, 제42 내지 제44 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 복수의 유리 시트는 적어도 20개의 유리 시트를 포함한다.
- [0051] 제46 관점은, 제31 내지 제45 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 미리결정된 기간 내에 프로그래밍된 온도로부터 유리 물품의 온도 차이는 $\pm 8^{\circ}\text{C}$ 이내이다.
- [0052] 제47 관점은, 제31 내지 제46 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 미리결정된 기간 내에 프로그래밍된 온도로부터 유리 물품의 온도 차이는 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 이내이다.
- [0053] 제48 관점은, 제31 내지 제47 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제2 기간 내에 프로그래밍된 온도로부터 유리 물품의 온도 차이는 $\pm 8^{\circ}\text{C}$ 이내이다.
- [0054] 제49 관점은, 제31 내지 제48 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제2 기간 내에 프로그래밍된 온도로부터 유리 물품의 온도 차이는 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 이내이다.
- [0055] 제50 관점은, 제31 내지 제49 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 제1 미리결정된 가열 속도로 유리 물품을 제1 유지 온도로 가열하는 단계는 다단계 가열을 포함한다.
- [0056] 제51 관점은, 제31 내지 제50 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 유리 물품을 제1 미리결정된 가열 속도로 제1 유지 온도에서 가열하는 동안, 상기 유리 물품의 점도는 로그 점도 11.0 poise 이상으로 유지된다.
- [0057] 제52 관점은, 제31 내지 제51 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 미리결정된 기간 동안, 상기 유리 물품의 점도는 로그 점도 11.0 poise 이상으로 유지된다.
- [0058] 제53 관점은, 제31 내지 제52 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 유리 물품을 제1 유지 온도로부터 제2 유지 온도로 가열하는 동안, 상기 유리 물품의 점도는 로그 점도 11.0 poise 이상으로 유지된다.
- [0059] 제54 관점은, 제31 내지 제53 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 유리 물품의 점도는, 전체 기간의 방법 동안 로그 점도 11.0 poise 이상으로 유지된다.
- [0060] 제55 관점은, 제31 내지 제54 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 미리결정된 기간 동안, 상기 유리 물품의 점도는 로그 점도 11.0 poise 미만으로 유지된다.
- [0061] 제56 관점은: 제1 표면; 제1 표면에 대향하는 제2 표면; 하나 이상의 결정질 상; 잔류 유리 상; 상기 제1 표면으로부터 압축의 깊이(DOC)까지 연장되는 압축 응력층; 90 MPa를 초과하는 최대 중심 장력; 22 J/m²를 초과하는

저장된 인장 에너지(stored tensile energy); 1.0 MPa√m을 초과하는 파괴 인성; 및 0.2 미만의 헤이즈를 포함하는 유리-세라믹 물품을 포함한다.

- [0062] 제57 관점은, 제56 관점의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 95 GPa를 초과하는 영률(Young's modulus)을 더욱 포함한다.
- [0063] 제58 관점은, 제56 및 제57 관점 중 어느 하나의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 파괴 인성은 1.0 MPa√m 초과 내지 2.0 MPa√m의 범위이다.
- [0064] 제59 관점은: 제1 표면; 제1 표면에 대향하는 제2 표면; 하나 이상의 결정질 상; 잔류 유리 상; 상기 제1 표면으로부터 압축의 깊이(DOC)까지 연장되는 압축 응력층; 90 MPa를 초과하는 최대 중심 장력; 22 J/m²를 초과하는 저장된 인장 에너지; 95 GPa를 초과하는 영률; 및 0.2 미만의 헤이즈를 포함하는 유리-세라믹 물품을 포함한다.
- [0065] 제60 관점은, 제59 관점의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, 상기 영률은 95 GPa 초과 내지 110 GPa의 범위이다.
- [0066] 제61 관점은, 제56 내지 제60 관점 중 어느 하나의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 여기서, Li₂O(mol%)/R₂O(mol%)의 비는 0.85를 초과하고, 여기서, R₂O는 알칼리 금속 산화물(alkali metal oxides)의 합이다.
- [0067] 제62 관점은, 제59 내지 제61 관점 중 어느 하나의 유리 세라믹 물품을 포함하고, 1.7 mol% 내지 4.5 mol%의 범위에서 ZrO₂를 더욱 포함한다.
- [0068] 제63 관점은: 제1 표면; 제1 표면에 대향하는 제2 표면; 하나 이상의 결정질 상; 잔류 유리 상; 상기 제1 표면으로부터 압축의 깊이(DOC)까지 연장되는 압축 응력층; 90 MPa를 초과하는 최대 중심 장력; 22 J/m²를 초과하는 저장된 인장 에너지; 1.7 mol% 내지 4.5 mol% 범위의 ZrO₂; 및 0.85를 초과하는 LiO₂(mol%)/R₂O(mol%)의 비를 포함하고, 여기서, R₂O는 알칼리 금속 산화물의 합인, 유리-세라믹 물품을 포함한다.
- [0069] 제64 관점은, 제56 내지 제63 관점 중 어느 하나의 유리 세라믹을 포함하고, 여기서, 상기 잔류 유리 상은 유리-세라믹 물품의 50 wt% 이하이다.
- [0070] 제65 관점은, 제56 내지 제64 관점 중 어느 하나의 유리 세라믹을 포함하고, 여기서, 상기 하나 이상의 결정질 상은, 페달라이트를 포함한다.
- [0071] 제66 관점은, 제56 내지 제65 관점 중 어느 하나의 유리 세라믹을 포함하고, 여기서, 상기 하나 이상의 결정질 상은 리튬 디실리케이트를 포함한다.
- [0072] 제67 관점은, 제56 내지 제66 관점 중 어느 하나의 유리 세라믹을 포함하고, 여기서, 리튬 디실리케이트 및 페달라이트 이외의 결정질 상의 함은 유리-세라믹 물품의 1 wt% 미만이다.
- [0073] 제68 관점은, 제56 내지 제67 관점 중 어느 하나의 유리 세라믹을 포함하고, 여기서, 상기 유리-세라믹 물품은 투명하고, 1 mm의 두께에서 450 nm 내지 800 nm 파장 범위의 광에 대해 적어도 85%의 투과율을 갖는다.
- [0074] 제69 관점은, 제56 내지 제68 관점 중 어느 하나의 유리 세라믹을 포함하고, 여기서, 상기 유리-세라믹 물품은 파편 시험(Fragment Test)을 적용된 경우 5개 미만의 파편으로 파단된다.
- [0075] 제70 관점은, 제56 내지 제69 관점 중 어느 하나의 유리 세라믹을 포함하고, 여기서, 상기 최대 중심 장력은 90 MPa 초과 내지 180 MPa의 범위이다.
- [0076] 제71 관점은, 제56 내지 제70 관점 중 어느 하나의 유리 세라믹을 포함하고, 여기서, 상기 저장된 인장 에너지는 22 J/m² 초과 내지 60 J/m²의 범위이다.
- [0077] 제72 관점은, 제56 관점의 유리 세라믹을 포함하고, 150 nm 이하의 가장 긴 치수를 갖는 결정립(grains)을 더욱 포함한다.
- [0078] 제73 관점은, 전면, 후면 및 측면을 포함하는 하우징; 상기 하우징 내에 적어도 부분적으로 제공되고, 적어도 컨트롤러(controller), 메모리, 및 상기 하우징의 전면 표면에 또는 전면에 인접한 디스플레이를 포함하는 전기 구성요소(electrical components); 및 상기 디스플레이 위에 배치된 커버 기판을 포함하는, 소비자 전자 제품을 포함하고, 여기서, 상기 하우징 또는 커버 기판의 일부 중 적어도 하나는, 전술된 관점들 중 어느 하나의 유리-

세라믹 물품을 포함한다.

- [0079] 제74 관점은, 유리-세라믹 물품을 형성하는 방법을 포함하며, 상기 방법은: 유리 조성물을 핵형성(nucleation) 온도로 가열하여 핵형성된 결정화 가능한 유리 조성물 생성하는, 가열 단계; 상기 핵형성된 결정화 가능한 유리 조성물을 결정화 온도로 가열하는 단계; 및 유리-세라믹 물품을 제조하기 위해 미리결정된 기간 동안 결정화 온도를 유지시키는 단계를 포함하고, 여기서, 상기 유리-세라믹 물품은: $1.0 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ 을 초과하는 파괴 인성 및 0.2 미만의 헤이즈를 포함한다.
- [0080] 제75 관점은, 제74 관점의 방법을 포함하고, 상기 핵형성된 결정화 가능한 유리 조성물을 생성하기 위해 미리결정된 기간 동안 핵형성 온도를 유지시키는 단계를 더욱 포함한다.
- [0081] 제76 관점은, 제75 관점의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 핵형성 온도를 유지하기 위한 기간은 1분 내지 6시간의 범위이다.
- [0082] 제77 관점은, 제74 내지 제76 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 유리 조성물은 핵형성 온도에서 유지되지 않는다.
- [0083] 제78 관점은, 제74 내지 제77 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고: 상기 핵형성된 결정화 가능한 유리 조성물을 핵형성 온도 보다 높고 결정화 온도보다 낮은 중간 온도로 가열하는 단계; 및 상기 핵형성된 결정화 가능한 유리 조성물을 중간 온도로부터 결정화 온도로 가열하는 단계를 더욱 포함한다.
- [0084] 제79 관점은, 제78 관점의 방법을 포함하고, 상기 중간 온도를 미리결정된 기간 동안 유지시키는 단계를 더욱 포함한다.
- [0085] 제80 관점은, 제78 또는 제79 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 핵형성된 결정화 가능한 유리 조성물을 핵형성 온도로부터 중간 온도로 가열하기 위한 가열 속도는, 핵형성된 결정화 가능한 유리 조성물을 중간 온도로부터 결정화 온도로 가열하기 위한 가열 속도와 다르다.
- [0086] 제81 관점은, 제80 관점의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 핵형성 결정화 가능한 유리 조성물은 중간 온도에서 유지되지 않는다.
- [0087] 제82 관점은, 제78 내지 제81 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고: 상기 유리-세라믹 물품의 제1 표면으로부터 압축의 깊이(DOC)까지 연장되는 압축 응력층을 생성시키기 위해 유리-세라믹 물품을 이온-교환 처리에 적용시키는 단계를 더욱 포함하며, 여기서, 상기 이온-교환 처리 후, 상기 유리-세라믹 물품은 90 MPa를 초과하는 최대 중심 장력 및 22 J/m^2 를 초과하는 저장된 인장 에너지를 갖는다.
- [0088] 제83 관점은, 제78 내지 제82 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 핵형성 온도는 550°C 내지 650°C 의 범위이다.
- [0089] 제84 관점은, 제78 내지 제83 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 핵형성 온도로 가열하는 단계는, $0.01^\circ\text{C}/\text{min}$ 내지 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 범위의 가열 속도로 실온으로부터 핵형성 온도로 가열하는 단계를 포함한다.
- [0090] 제85 관점은, 제78 내지 제84 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 결정화 온도는 680°C 내지 800°C 의 범위이다.
- [0091] 제86 관점은, 제78 내지 제85 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 결정화 온도를 유지하기 위한 미리결정된 기간은 1분 내지 4시간의 범위이다.
- [0092] 제87 관점은, 제78 내지 제86 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 결정화 온도로 가열하는 단계는, $0.01^\circ\text{C}/\text{min}$ 내지 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 범위의 가열 속도로 핵형성 온도로부터 결정화 온도로 가열하는 단계를 포함한다.
- [0093] 제88 관점은, 제78 내지 제87 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 제1 냉각 단계에서, 상기 유리-세라믹 물품을 제1 냉각 속도로 결정화 온도로부터 제1 온도로 냉각시키는 단계; 및 제2 냉각 단계에서, 상기 유리-세라믹 물품을 제2 냉각 속도로 제1 온도로부터 제2 온도로 냉각시키는 단계를 더욱 포함하며, 여기서, 상기 제1 냉각 속도는 제2 냉각 속도보다 느리다.
- [0094] 제89 관점은, 제78 내지 제88 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 제1 냉각 단계에서, 상기 유리-세라믹 물품을 제1 냉각 속도로 결정화 온도로부터 제1 온도로 냉각시키는 단계; 중간 냉각 단계에서, 상기 유리-세라믹 물품을 제2 냉각 속도로 제1 온도로부터 제2 온도로 냉각시키는 단계; 제2 냉각 단계에서, 상기 유리-세라믹 물

품을 제3 냉각 속도로 제2 온도로부터 제3 온도로 냉각시키는 단계를 더욱 포함하며, 여기서, (i) 상기 제1 냉각 속도는 제2 냉각 속도 및 제3 냉각 속도보다 느리고, (ii) 상기 제2 냉각 속도는 제3 냉각 속도보다 느리다.

[0095] 제90 관점은, 제78 내지 제89 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 유리-세라믹은 15 nm/mm 두께 미만의 광학 지연(optical retardance)을 갖는다.

[0096] 제91 관점은, 유리-세라믹 물품을 형성하는 방법을 포함하고, 상기 방법은: 유리 조성물을 핵형성 온도(T_N)로 가열하는 단계; 핵형성된 결정화 가능한 유리 조성물을 생성하기 위해 상기 핵형성 온도를 미리정해진 제1 기간(t_N) 동안 유지시키는 단계; 상기 핵형성된 결정화 가능한 유리 조성물을 결정화 온도(T_C)로 가열하는 단계; 및 유리-세라믹 물품을 제조하기 위해 제2 미리결정된 기간(t_C) 동안 결정화 온도를 유지하는 단계를 포함하며, 여기서, $(103 - 0.260T_N + 0.000203(T_N)^2 - 7.96t_N + 0.1532(t_N)^2 - 0.019T_C - 0.000008(T_C)^2 - 10.03t_C + 0.00597T_N*t_N + 0.00463t_N*T_C + 0.01342T_C*t_C) < 0.2$ 이다.

[0097] 제92 관점은, 유리-세라믹 물품의 헤이즈를 제어하는 방법을 포함하고, 상기 방법은, 핵형성 온도(T_N), 제1 미리결정된 기간(t_N), 결정화 온도(T_C), 및 제2 미리결정된 기간(t_C)을 선택하는 단계를 포함하며, $(103 - 0.260T_N + 0.000203(T_N)^2 - 7.96t_N + 0.1532(t_N)^2 - 0.019T_C - 0.000008(T_C)^2 - 10.03t_C + 0.00597T_N*t_N + 0.00463t_N*T_C + 0.01342T_C*t_C) < 0.2$ 이다.

[0098] 제93 관점은, 제92 관점의 방법을 포함하고, 유리 조성물을 핵형성 온도(T_N)로 가열하는 단계; 핵형성된 결정화 가능한 유리 조성물을 생성하기 위해 제1 미리결정된 기간(t_N) 동안 핵형성 온도를 유지시키는 단계; 상기 핵형성된 결정화 가능한 유리 조성물을 결정화 온도(T_C)로 가열하는 단계; 및 유리-세라믹 물품을 제조하기 위해 제2 미리결정된 기간(t_C) 동안 결정화 온도를 유지시키는 단계를 더욱 포함한다.

[0099] 제94 관점은: 유리 스택 배열(configuration)에서 제1 세터 플레이트(setter plate)와 제2 세터 플레이트 사이에 제1 스택에 복수의 유리 시트의 제1 부분 및 상기 제1 스택의 상부에 제2 세터 플레이트와 제3 세터 플레이트 사이에 제2 스택에 복수의 유리 시트의 제2 부분을 위치시키는 단계; 및 상기 복수의 유리 시트를 세라믹화하기 위해 세라믹 사이클(cerammig cycle)에 상기 유리 스택 배열을 노출시키는 단계를 포함하는 복수의 유리 시트의 세라믹화 방법을 포함하고, 여기서, 제1 스택 또는 제2 스택의 ΔT 는, 상기 유리 시트가 세라믹 사이클 동안 미리결정된 기간 동안 핵형성 온도로 가열될 때 10°C 미만이거나; 또는 여기서, 상기 제1 스택 또는 제2 스택의 ΔT 는, 유리 시트가 세라믹 사이클 동안 미리결정된 기간 동안 결정화 온도로 가열될 때 10°C 미만이다.

[0100] 제95 관점은, 제94 관점의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 복수의 유리 시트는 $21 \mu\text{m}$ 이하의 최대 두께 편차를 갖는다.

[0101] 제96 관점은, 제94 또는 제95 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 상기 복수의 유리 시트 각각에 에지 비드(edge beads)를 제거하는 단계를 더욱 포함한다.

[0102] 제97 관점은, 제94 내지 제96 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 복수의 유리 시트 중 하나와 복수의 유리 시트 중 인접한 하나 사이에 콜로이드(colloidal) 무기결합제 및 질화 붕소(boron nitride)의 수성 분산액(aqueous dispersion) 유래의 이형제 층(parting agent layer)을 형성시키는 단계를 더욱 포함한다.

[0103] 제98 관점은, 제94 내지 제97 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 복수의 유리 시트 중 하나와 제1 세터 플레이트, 제2 세터 플레이트, 또는 제3 세터 플레이트 중 인접한 하나 사이에 콜로이드 무기결합제 및 질화 붕소의 수성 분산액 유래의 이형제 층을 형성시키는 단계를 더욱 포함한다.

[0104] 제99 관점은, 제94 내지 제98 관점 중 어떤 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 유리 시트가 핵형성 온도에서 유지되는 미리결정된 기간 동안, 상기 유리 스택 배열은, 제1 세터 플레이트에 근접한 제1 스택의 하부와 제3 세터 플레이트에 근접한 제2 스택의 상부 사이에 2.2°C 이하의 ΔT 를 갖는다.

[0105] 제100 관점은, 제94 내지 제99 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 세라믹화 공정은, 세라믹화 공정에서 최대 온도로부터 약 450°C 의 온도까지 약 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 제어된 냉각 후, 대략 실온의 온도로의 쿨링 단계(quenching step)를 포함한다.

- [0106] 제101 관점은, 제94 내지 제100 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트, 제2 세터 플레이트, 및 제3 세터 플레이트 각각은 반응 결합된 탄화규소를 포함한다.
- [0107] 제102 관점은, 제94 내지 제101 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트, 제2 세터 플레이트, 및 제3 세터 플레이트 각각은, 약 100 μm 이하의 최대 평탄도(flatness)를 갖는다.
- [0108] 제103 관점은, 제94 내지 제102 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트, 제2 세터 플레이트, 제3 세터 플레이트 각각은, 약 25 μm 이하의 최대 평탄도를 갖는다.
- [0109] 제104 관점은, 제94 내지 제103 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트, 제2 세터 플레이트, 및 제3 세터 플레이트 각각은, 약 6.5 mm 내지 약 10 mm의 두께(t)를 갖는다.
- [0110] 제105 관점은, 제94 내지 제104 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 유리 스택 배열은 개방형 그리드 배열(open grid configuration)에서 강철(steel)을 포함하는 캐리어 플레이트(carrier plate) 상에 지지된다.
- [0111] 제106 관점은: 복수의 유리 시트에서 두께 변화를 감소시키는 단계; 유리 스택 배열에서 제1 세터 플레이트와 제2 세터 플레이트 사이에 복수의 유리 시트를 위치시키는 단계; 및 복수의 유리 시트를 세라믹화하기 위해 세라믹 사이클에 유리 스택 배열을 노출시키는 단계를 포함하는, 복수의 유리 시트를 세라믹화하는 방법을 포함한다.
- [0112] 제107 관점은, 제106 관점의 방법을 포함하고, 여기서, 복수의 유리 시트에서 두께 변화를 감소시키는 단계는, 21 μm 이하의 최대 두께 변화로 복수의 유리 시트에서 두께 변화를 감소시키는 단계를 포함한다.
- [0113] 제108 관점은, 제106 내지 제107 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 복수의 유리 시트 각각에 에지 비드를 제거하는 단계를 더욱 포함한다.
- [0114] 제109 관점은, 제106 내지 제108 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 복수의 유리 시트 중 하나와 복수의 유리 시트 중 인접한 하나 사이에 콜로이드 무기결합제 및 질화 붕소의 수성 분산액 유래의 이형제 층을 형성시키는 단계를 더욱 포함한다.
- [0115] 제110 관점은, 제106 내지 제109 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 유리 시트가 핵형성 온도에서 유지되는 미리결정된 기간 동안, 상기 유리 스택 배열은 제1 세터 플레이트에 근접한 유리 시트와 제2 세터 플레이트에 근접한 유리 시트 사이에 2.2°C 이하의 ΔT 를 갖는다.
- [0116] 제111 관점은, 제106 내지 제110 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 세라믹화 공정은 세라믹화 공정의 최대 온도로부터 약 450°C의 온도까지 약 4°C/min의 속도로 제어된 냉각 후, 대략 실온의 온도로의 워밍업 단계를 포함한다.
- [0117] 제112 관점은, 제106 내지 제111 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트 각각은 약 25 μm 이하의 최대 평탄도를 갖는다.
- [0118] 제113 관점은, 제106 내지 제112 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 유리 스택 배열은 개방형 그리드 배열에서 강철을 포함하는 캐리어 플레이트 상에 지지된다.
- [0119] 제114 관점은: 유리 스택 배열에서 제1 세터 플레이트와 제2 세터 플레이트 사이에 스택에 복수의 유리 시트를 위치시키는 단계; 및 복수의 유리 시트를 세라믹화하기 위해 세라믹 사이클에 유리 스택 배열을 노출시키는 단계를 포함하는 복수의 유리 시트를 세라믹화하는 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트 각각은: 실온에서 ASTM E1461에 따라 측정된 것으로, 약 670 J/kg*K 내지 약 850 J/kg*K의 비열 용량(specific heat capacity); ASTM C20에 따라 측정된 것으로, 약 2500 kg/m³를 초과하는 벌크 밀도(bulk density); 또는 약 2.50×10^{-5} m²/s를 초과하는 열 확산도(thermal diffusivity)를 갖는다.
- [0120] 제105 관점은, 제114 관점의 방법을 포함하며, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트는 각각 실온에서 ASTM E1461에 따라 측정된 것으로, 약 670 J/kg*K 내지 약 850 J/kg*K의 비열 용량 및 ASTM C20에 따라 측정된 것으로, 약 2500 kg/m³를 초과하는 벌크 밀도를 갖는다.
- [0121] 제116 관점은, 제114 내지 제115 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트는 각각 실온에서 ASTM E1461에 따라 측정된 것으로, 약 670 J/kg*K 내지 약 850 J/kg*K의 비

열 용량 및 약 $2.50 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 를 초과하는 열 확산도를 갖는다.

- [0122] 제117 관점은, 제114 내지 제116 관점 중 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트는 각각 ASTM C20에 따라 측정된 것으로, 약 2500 kg/m^3 를 초과하는 벌크 밀도 및 약 $2.50 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 를 초과하는 열 확산도를 갖는다.
- [0123] 제118 관점은, 제114 내지 제117 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트 중 적어도 하나는 적어도 85 wt%의 반응 결합된 탄화규소를 포함한다.
- [0124] 제119 관점은, 제114 내지 제118 관점 중 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트 중 적어도 하나는 약 1% 미만의 다공도(porosity)를 갖는다.
- [0125] 제120 관점은, 제114 내지 제119 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트 중 적어도 하나는 약 $100 \mu\text{m}$ 이하의 최대 평탄도를 갖는다.
- [0126] 제121 관점은, 제114 내지 제120 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트 중 적어도 하나는 약 $75 \mu\text{m}$ 이하의 최대 평탄도를 갖는다.
- [0127] 제122 관점은, 제114 내지 제121 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트 중 적어도 하나는 약 $50 \mu\text{m}$ 이하의 최대 평탄도를 갖는다.
- [0128] 제123 관점은, 제114 내지 제122 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트 중 적어도 하나는 약 $25 \mu\text{m}$ 이하의 최대 평탄도를 갖는다.
- [0129] 제124 관점은, 제114 내지 제123 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트 각각은 약 6.5 mm 내지 약 10 mm의 두께(t)를 갖는다.
- [0130] 제125 관점은, 제114 내지 제124 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트 각각은 실온에서 ASTM E1461에 따라 측정된 것으로, 약 $670 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 내지 약 $700 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 의 비열 용량을 갖는다.
- [0131] 제126 관점은, 제122 내지 제125 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트는 각각 ASTM C20에 따라 측정된 것으로, 약 3000 kg/m^3 내지 약 3500 kg/m^3 의 벌크 밀도를 갖는다.
- [0132] 제127 관점은, 제122 내지 제126 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트 각각은 약 $7.50 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 내지 약 $1.50 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 의 열 확산도를 갖는다.
- [0133] 제128 관점은, 제122 내지 제127 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 제1 세터 플레이트 및 제2 세터 플레이트 각각은 실온에서 ASTM E1461에 따라 측정된 것으로, 약 $180 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 내지 약 $250 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 의 열 전도도(thermal conductivity)를 갖는다.
- [0134] 제129 관점은: 세라믹화 공정 동안 복수의 유리 시트를 지지하기 위한 캐리어 플레이트; 및 상기 캐리어 플레이트에 의해 지지된 적어도 하나의 세터 플레이트를 포함하며, 상기 적어도 하나의 세터 플레이트는, 반응 결합된 탄화 규소를 포함하고, 약 $100 \mu\text{m}$ 이하의 최대 평탄도를 갖는, 복수의 유리 시트를 세라믹화하기 위한 시스템을 포함한다.
- [0135] 제130 관점은, 제129 관점 중 방법을 포함하고, 여기서, 상기 세터 플레이트는 약 $25 \mu\text{m}$ 이하의 최대 평탄도를 갖는다.
- [0136] 제131 관점은, 제129 내지 제130 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 세터 플레이트는: 실온에서 ASTM E1461에 따라 측정된 것으로, 약 $670 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 내지 약 $850 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 의 비열 용량; ASTM C20에 따라 측정된 것으로, 약 2500 kg/m^3 를 초과하는 벌크 밀도; 또는 약 $2.50 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 를 초과하는 열 확산도를 갖는다.
- [0137] 제132 관점은, 제129 내지 제131 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 캐리어 플레이트는 개방형 그리드 배열에 강철을 포함한다.
- [0138] 제133 관점은, 제129 내지 제132 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 세터 플레이트는 약 6.5 mm 내지 약 10 mm의 두께(t)를 갖는다.

- [0139] 제134 관점은, 유리 기판 상에 이형제를 갖는 유리 기판을 포함하고, 상기 이형제는 질화 붕소 및 콜로이달 무기결합제를 포함하는 수성 분산액으로 형성된, 코팅된 유리 물품을 포함한다.
- [0140] 제135 관점은, 제134 관점의 코팅된 유리 물품을 포함하고, 여기서, 상기 콜로이달 무기결합제는 산화 알루미늄을 포함한다.
- [0141] 제136 관점은, 제134 내지 제135 관점 중 어느 하나의 코팅된 유리 물품을 포함하고, 여기서, 상기 질화 붕소는 약 2 μm 내지 약 4 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 응집된 입자의 형태로 존재한다.
- [0142] 제137 관점은, 제134 내지 제136 관점 중 어느 하나의 코팅된 유리 물품을 포함하고, 여기서, 상기 수성 분산액은 휘발성 유기 용매가 실질적으로 없다.
- [0143] 제138 관점은, 제134 내지 제137 관점 중 어느 하나의 코팅된 유리 물품을 포함하고, 여기서, 상기 수성 분산액은 적어도 하나의 분산제를 더욱 포함한다.
- [0144] 제139 관점은, 제134 내지 제138 관점 중 어느 하나의 코팅된 유리 물품을 포함하며, 상기 이형제 층은 약 2 gsm 내지 약 6 gsm의 건조 코팅 중량(dry coat weight)을 갖는다.
- [0145] 제140 관점은, 제134 내지 제139 관점 중 어느 하나의 코팅된 유리 물품을 포함하고, 여기서, 상기 유리 기판은 유리 세라믹 기판을 포함한다.
- [0146] 제141 관점은, 제134 내지 제140 관점 중 어느 하나의 코팅된 유리 물품을 포함하고, 여기서, 상기 코팅된 유리 기판은 ASTM D1003에 따라 측정된 것으로 약 76% 내지 약 83%의 퍼센트 투과율(percent transmission)을 갖는다.
- [0147] 제142 관점은, 제140 내지 제141 관점 중 어떤 하나의 코팅된 유리 물품을 포함하고, 여기서, 상기 코팅된 유리 기판은 ASTM D1044에 따라 측정된 것으로, 약 25% 내지 약 38%의 퍼센트 헤이즈를 갖는다.
- [0148] 제143 관점은: 질화 붕소 및 콜로이달 무기결합제를 포함하는 수성 분산액을 복수의 유리 시트 중 하나 이상 및 세터 플레이트 중 적어도 하나에 분무 코팅시키는 단계; 상기 복수의 유리 시트를 유리 스택 배열에서 적어도 2개의 세터 플레이트들 사이에 위치시키는 단계; 및 상기 유리 스택 배열을 복수의 유리 시트를 세라믹화하기에 충분한 세라믹 사이클에 노출시키는 단계를 포함하는, 복수의 유리 시트를 세라믹화하는 방법을 포함한다.
- [0149] 제144 관점은, 제143 관점의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 콜로이달 무기결합제는 산화 알루미늄을 포함한다.
- [0150] 제145 관점은, 제143 내지 제144 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 질화 붕소는 약 2 μm 내지 약 4 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 응집된 입자의 형태로 존재한다.
- [0151] 제146 관점은, 제143 내지 제145 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 수성 분산액은 휘발성 유기 용매가 실질적으로 없다.
- [0152] 제147 관점은, 제143 내지 제145 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 수성 분산액은 약 1.0 내지 약 1.2의 비중을 갖는다.
- [0153] 제148 관점은, 제143 내지 제147 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 수성 분산액은 약 120 cP 내지 약 160 cP의 점도를 갖는다.
- [0154] 제149 관점은, 제143 내지 제148 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 수성 분산액은 약 3 내지 약 5의 pH를 갖는다.
- [0155] 제150 관점은, 제143 내지 제149 관점 중 어떤 한 방법을 포함하고, 여기서, 상기 수성 분산액은 이형제 층을 형성하기 위해 복수의 유리 시트 중 하나의 표면 상에 분무 코팅되고, 여기서, 적어도 2개의 세터 플레이트들 사이에 복수의 유리 시트를 위치시키는 단계는, 이형제 층이 인접한 유리 시트와 유리 시트의 표면 사이에 있도록 인접한 유리 시트 아래에 이형제 층을 갖는 유리 시트를 위치시키는 단계를 포함한다.
- [0156] 제151 관점은, 제143 내지 제150 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하고, 여기서, 상기 이형제 층은 약 2gsm 내지 약 6gsm의 건조 코팅 중량을 갖는다.
- [0157] 제152 관점은, 제143 내지 제151 관점 중 어느 하나의 방법을 포함하며, 여기서, 상기 유리 스택 배열을 세라믹 사이클에 노출시키는 단계 후에, 유리 시트 상에 이형제 층을 갖는 유리 시트는, ASTM D1003에 따라 측정된 것으로 약 76% 내지 약 83%의 퍼센트 투과율을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0158]

- 도 1은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리 스택을 개략적으로 도시한다.
- 도 2는, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 개방형 그리드 배열을 갖는 캐리어 플레이트의 개략도이다.
- 도 3은, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 중공(hollow) 플레이트 배열을 갖는 캐리어 플레이트의 개략도이다.
- 도 4는, 여기에 개시된 하나 이상의 구현 예에 따른 개방형 그리드 강철 캐리어 플레이트 및 탄화규소 중공 캐리어 플레이트에 대해 가열 시간의 함수(분; x-축)에 따라 모델링된 $\Delta T(^{\circ}C; y-축)$ 를 플로팅(plotting)한 그래프이다.
- 도 5는, 실시 예 A 및 비교 예 1 및 2의 세터 플레이트에 대한 가열 시간의 함수(분; x-축)에 따라 모델링된 $\Delta T(^{\circ}C; y-축)$ 를 플로팅한 그래프이다.
- 도 6은, 반응 결합된 탄화규소가 좌측에 사용되고 실리콘 내화성 보드(silicon refractory board)가 우측에 사용되는 2개의 다른 세터 물질에 대한 최대 응력(MPa; y-축)을 플로팅한 그래프이다.
- 도 7은, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 세라믹화 후 반응-결합된 탄화규소 세터 플레이트의 표면 상에 Si 결핍을 나타내는 EDX(에너지 분산 X-선)를 도시한다.
- 도 8은, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 다양한 유리 세라믹 물품의 XRD(X-선 회절)를 도시한다.
- 도 9는, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 다양한 세터 플레이트 평탄도 및 부가 중량에 대한 최대 휨($\mu m; y-축$)의 그래프이다.
- 도 10은, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 세터 플레이트의 평탄도의 CMM(좌표 측정기(coordinate measuring machine)) 측정을 위한 스캔 패턴을 예시하는 개략도이다.
- 도 11은, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 다양한 양의 적용된 힘에 대한 선 그래프로서 최대 응력(MPa; 우측 y-축) 및 다양한 양의 적용된 힘에 대한 유리 스택의 두께를 통해 막대 그래프로서 최대 휨($\mu m; 좌측 y-축$)을 예시하는 그래프이다.
- 도 12는, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 다양한 유리 스택에 대한 % 투과율(y-축)의 그래프이다.
- 도 13은, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 다양한 유리 스택에 대한 % 헤이즈(y-축)의 그래프이다.
- 도 14는, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 다양한 분무 헤드 간격을 사용하여 이형제 코팅의 도포를 위한 스택 위치의 함수(좌측으로부터 우측으로 스택 하부에서 스택 상부; x-축)에 따라 최대 휨($\mu m; y-축$)을 플로팅한 그래프이다.
- 도 15는, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 중간층 세터 플레이트를 포함하는 유리 스택 배열의 개략도이다.
- 도 16은, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 유리 스택에서 유리의 상부 시트 및 유리 스택에서 유리의 하부 시트에 대한 시간의 함수(x-축)에 따라 유리층 중심 온도($^{\circ}C; y-축$)를 플로팅한 그래프이다.
- 도 17은, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 유리 스택에서 유리의 상부 시트 및 유리 스택에서 유리의 하부 시트에 대한 세라믹화 공정 동안 시간의 함수(x-축)에 따라 유리층 온도($^{\circ}C; y-축$)를 플로팅한 그래프이다.
- 도 18은, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 중간층 세터 플레이트를 포함(우측)하고, 중간층 세터 플레이트가 없는(좌측) 유리 스택에 대한 선 그래프로서 최대 응력(MPa; 우측 y-축) 및 다양한 양의 적용된 힘에 대한 유리 스택의 두께를 통한 막대 그래프로서 최대 휨($\mu m; 좌측 y-축$)을 예시하는 그래프이다.
- 도 19는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 세라믹 사이클 동안 유리 세라믹 물품의 결정질 상을 그래프로 도시한다.
- 도 20은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 세라믹 사이클 동안 유리 세라믹 물품의 열량측정(calorimetry)을 그래프로 도시한다.

- 도 21a 및 21b는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 접착 유리 세라믹 물품에서 힘 및 차폐된 유리 세라믹 물품들의 응력 및 휨을 개략적으로 도시한다.
- 도 22는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 스택 내에 열전대의 위치들을 개략적으로 도시한다.
- 도 23은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹 사이클 동안 열전대에 의해 관독된 온도를 그래프로 도시한다.
- 도 24는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹 사이클 동안 열전대에 의해 관독된 온도를 그래프로 도시한다.
- 도 25는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹화 시트 및 유리 시트의 세라믹 사이클 동안 열전대에 의해 관독된 온도를 그래프로 도시한다.
- 도 26은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹화 시트 및 유리 시트의 세라믹 사이클 동안 열전대에 의해 관독된 온도를 그래프로 도시한다.
- 도 27은, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 다양한 두께 가변성(variability)을 갖는 유리 스택의 두께를 통한 최대 휨(μm ; y-축)을 예시하는 그래프이다.
- 도 28은, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예들에 따른 다양한 세터 플레이트 평탄도에 대한 유리 스택의 두께를 통한 최대 휨(μm ; y-축)을 예시하는 그래프이다.
- 도 29a는, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 에지 비드가 제거된 265 mm 유리 스트립의 휨의 그래픽 표현이다.
- 도 29b는, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 에지 비드가 존재하는 265 mm 유리 스트립의 휨의 그래픽 표현이다.
- 도 30은, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 에지 비드가 존재하는(상부) 및 에지 비드가 제거된(하부) 유리 세라믹 물품의 응력의 그래픽 표현이다.
- 도 31은, 여기에 기재된 하나 이상의 구현 예에 따른 다양한 길이 및 폭의 유리 세라믹 부품에 대한 부품 길이의 함수(mm; x-축)에 따라 임계 ΔT ($^{\circ}\text{C}$; y-축)를 플로팅한 그래프이다.
- 도 32는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 냉각 사이클의 대표적인 다이어그램(diagram)이다.
- 도 33은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 또 다른 냉각 사이클의 대표적인 다이어그램이다.
- 도 34는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹 사이클(ceram cycle)의 자동 점도 제어(AVC) 핵형성 단계에서 사용된 비례-적분-미분(proportional-integral-derivative: PID) 로직의 흐름도이다.
- 도 35a는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 세라믹 사이클의 핵형성 및 결정화(성장) 및 온도 대 시간 측정들을 그래프로 도시한다.
- 도 35b는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 세라믹 사이클에서 온도에 대한 핵형성 속도 및 결정 성장 속도를 그래프로 도시한다.
- 도 36은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹 사이클의 AVC 핵형성 단계를 작동시키는데 사용되는 시스템을 도시하는 블록 다이어그램이다.
- 도 37은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 세라믹 사이클의 분 단위 시간에 대한 poise 단위의 로그 점도를 그래프로 도시한다.
- 도 38은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹 사이클의 분 단위의 시간에 대한 섭씨 온도 단위의 온도를 그래프로 도시한다.
- 도 39는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 물품의 밀도를 측정하기 위해 인-시튜 사용될 수 있는 팽창계를 개략적으로 도시한다.
- 도 40은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹 사이클의 분 단위 시간에 대한 입방 센티미터 당 그램 단위의 밀도를 그래프로 도시한다.

- 도 41은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹 사이클의 분 단위 시간에 대한 입방 센티미터 당 그램 단위의 밀도를 그래프로 도시한다.
- 도 42는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 세라믹 사이클의 분 단위 시간에 대한 로그 10 poise 단위의 점도를 그래프로 도시한다.
- 도 43은, 여기에 기재되고 개시된 구현 예에 따른 세라믹 사이클의 x-축 상에 시간(시) 대 우측 y-축 상에 로그 10 poise 단위의 점도, 및 y-축 상에 시간(시)에 대한 좌측 y-축 상에 섭씨 온도 단위의 온도를 그래프로 도시한다.
- 도 44a는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 세라믹 사이클에 의해 세라믹화된 유리-세라믹 물품의 휨을 나타낸다.
- 도 44b는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹 사이클에 의해 세라믹화된 유리-세라믹 물품의 휨을 나타낸다.
- 도 44c는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 세라믹 사이클에 의해 세라믹화된 유리-세라믹 물품의 휨을 나타낸다.
- 도 45a는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹 사이클에 의해 세라믹화된 유리-세라믹 물품의 휨을 나타낸다.
- 도 45b는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 세라믹 사이클에 의해 세라믹화된 유리-세라믹 물품의 휨을 나타낸다.
- 도 45c는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹 사이클에 의해 세라믹화된 유리-세라믹 물품의 휨을 나타낸다.
- 도 46은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 세라믹 사이클에 의해 세라믹화된 유리-세라믹 물품의 mm 단위로 점성 새김(viscous sag) 대 mm 단위로 디스크 반경(disc radius)을 그래프로 도시한다.
- 도 47a는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 가열 장치의 챔버 내에 측정 장치들의 수평적 위치를 그래픽으로 도시한다.
- 도 47b는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 가열 장치의 챔버 내에 측정 장치들의 수직적 위치를 그래픽으로 도시한다.
- 도 48은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 가열 장치의 빈 챔버에서 측정 장치에 의한 기록으로서 온도(°C) 대 시간(초)을 그래프로 도시한다.
- 도 49는, 여기에 기재되고 개시된 구현 예에 따른 세라믹 사이클에 의해 세라믹화된 경우 x-축 상에 시간(초)에 대한 우측 y-축 상에 섭씨 온도로 유리 시트들 사이에 온도 차이 및 x-축 상에 시간(초)에 대한 좌측 y-축 상에 섭씨 온도로 유리 시트들의 온도를 그래프로 도시한다.
- 도 50은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹 사이클에 의해 세라믹화된 유리 물품들의 그래프의 다양한 부분들의 확대도들과 함께 시간(초)에 대한 유리 시트들의 온도(°C)를 그래프로 도시한다.
- 도 51은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 시간(분) 대 유리 시트의 온도 차이(°C)에 대한 다단계 가열의 효과를 그래프로 도시한다.
- 도 52는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 시간(분) 대 유리 시트의 온도 차이(°C)에 대한 다단계 가열의 효과를 그래프로 도시한다.
- 도 53은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 시간(분) 대 유리 시트의 온도 차이(°C)에 대한 다단계 가열의 효과를 그래프로 도시한다.
- 도 54는, 종래의 세라믹 사이클들 및 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹 사이클들의 시간(분) 대 온도(°C)를 그래프로 도시한다.
- 도 55는, 종래의 세라믹 사이클들 및 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹 사이클들의 시간(분) 대 밀도(입방 센티미터 당 그램 단위)를 그래프로 도시한다.

- 도 56은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 강화된 유리-세라믹 물품의 대표적인 단면도이다.
- 도 57a는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리-세라믹 물품 중 어느 하나를 혼입하는 대표적인 전자 장치의 평면도이다.
- 도 57b는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 대표적인 전자 장치의 사시도이다.
- 도 58은, 실시 예 1의 응력 프로파일의 플롯이다.
- 도 59는, 실시 예 2로부터 증가하는 이온 교환 기간에 대한 중심 장력의 플롯이다.
- 도 60은, 실시 예 3으로부터 유리-세라믹의 상 균집(phase assemblage)이다.
- 도 61은, 실시 예 3으로부터 유리-세라믹의 투과율의 플롯이다.
- 도 62는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 스택 내에 샘플들의 위치들을 개략적으로 도시한다.
- 도 63은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 시트로부터 절단된 유리 세라믹 물품의 위치를 개략적으로 도시한다.
- 도 64는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리 시트의 평탄도를 그래프로 도시한다.
- 도 65는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리 시트의 평탄도를 그래프로 도시한다.
- 도 66은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리 시트의 헤이즈를 그래프로 도시한다.
- 도 67은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 잔류 유리 상의 퍼센트를 그래프로 도시한다.
- 도 68은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 리튬 디실리케이트 결정질 상의 퍼센트를 그래프로 도시한다.
- 도 69는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 페달라이트의 퍼센트를 그래프로 도시한다.
- 도 70은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 라만 데이터(Raman data)를 그래프로 도시한다.
- 도 71은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리 시트의 압축 응력을 그래프로 도시한다.
- 도 72는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리 시트의 중심 장력을 그래프로 도시한다.
- 도 73은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리 시트의 압축의 깊이를 그래프로 도시한다.
- 도 74는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 경도를 그래프로 도시한다.
- 도 75는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리 시트의 응력을 그래프로 도시한다.
- 도 76은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 세라믹 사이클을 그래프로 도시한다.
- 도 77은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 헤이즈를 그래프로 도시한다.
- 도 78은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 잔류 유리 상의 퍼센트를 그래프로 도시한다.
- 도 79는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 퍼센트 리튬 디실리케이트를 그래프로 도시한다.
- 도 80은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 페달라이트의 퍼센트를 그래프로 도시한다.
- 도 81은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 경도를 그래프로 도시한다.
- 도 82는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 경도를 그래프로 도시한다.
- 도 83은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 경도를 그래프로 도시한다.
- 도 84는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리 시트의 투과율을 그래프로 도시한다.
- 도 85는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리 시트의 평탄도를 그래프로 도시한다.
- 도 86은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리 시트의 헤이즈를 그래프로 도시한다.
- 도 87은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 응력을 그래프로 도시한다.

- 도 88은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 헤이즈를 그래프로 도시한다.
- 도 89는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 헤이즈를 그래프로 도시한다.
- 도 90은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 헤이즈를 그래프로 도시한다.
- 도 91은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리 시트의 평탄도를 그래프로 도시한다.
- 도 92a-92c는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리 시트들의 헤이즈를 그래프로 도시한다.
- 도 93은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 결정질 상 및 유리 상을 그래프로 도시한다.
- 도 94는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 결정질 상 및 유리 상을 그래프로 도시한다.
- 도 95는, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리 시트의 임의의 강도(arbitrary intensity) 대 라만 시프트(Raman shift)를 그래프로 도시한다.
- 도 96은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 라만 강도 대 라만 시프트를 그래프로 도시한다.
- 도 97은, 여기에 개시되고 기재된 구현 예들에 따른 유리 시트의 라만 데이터를 그래프로 도시한다.
- 도 98은, 비교 예 및 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 적용된 파괴 응력(fracture stress)을 그래프로 도시한다.
- 도 99는, 비교 예 및 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 최대 낙하 높이를 그래프로 도시한다.
- 도 100은, 비교 예 및 여기에 개시되고 기재된 구현 예에 따른 유리 시트의 최대 낙하 높이를 그래프로 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0159] 이하 언급은, 유리한 특성을 갖는 세라믹화된 유리 물품, 유리 물품을 세라믹화하는 방법, 및 유리 물품을 세라믹화하는 시스템의 구현 예들에 대해 상세히 이루어질 것이며; 이들의 구현 예들은 수반되는 도면에 예시된다. 다양한 구현 예들은 첨부된 도면을 특별히 참조하여 여기에서 설명될 것이다.
- [0160] 정의 및 측정 기술
- [0161] 여기서 사용된 바와 같은, 용어 "유리-세라믹"은, 전구체 유리의 제어된 결정화에 의해 제조된 고체이며, 하나 이상의 결정질 상 및 잔류 유리 상을 갖는다.
- [0162] 여기서 사용된 바와 같은, "압축의 깊이" 또는 "DOC"는, 압축 응력(CS)층의 깊이를 지칭하며, 유리-세라믹 물품 내에 응력이 압축 응력으로부터 인장 응력으로 변경되는 깊이이고, 0의 응력 값을 갖는다. 기술분야에서 통상 사용되는 관례에 따르면, 압축 응력은 음의(<0) 응력으로 표현되고, 인장 응력은 양의(>0) 응력으로 표현된다. 그러나, 본 상세한 설명 전체에서, 별도로 언급되지 않는 한, CS는 양수 또는 절대 값 - 즉, 여기서 언급된 바와 같이, $CS = |CS|$ 이다.
- [0163] DOC 및 최대 중심 장력(CT) 값은, Estonia, Tallinn에 위치한, GlasStress Ltd.에서 구입할 수 있는 산란광 편광기(SCALP) 모델 번호 SCALP-04를 사용하여 측정된다.
- [0164] 표면 CS 측정 방법은, 이온 교환 동안 유리-세라믹 물품의 표면에 유리질 영역(vitreous region) 또는 층이 형성되는지 여부에 따라 다르다. 유리질 층 또는 영역이 없는 경우, 표면 CS는, Orihara Industrial Co., Ltd. (일본)에 의해 제작된, FSM-6000과 같은 상업적으로 구입 가능한 기구를 사용하는 표면 응력 측정기(FSM)로 측정된다. 표면 응력 측정은, 유리의 복굴절과 관련된, 응력 광학 계수(SOC)의 정확한 측정에 의존한다. SOC는, 궁극적으로, 명칭이 "Standard Test Method for Measurement of Glass Stress-Optical Coefficient"인, ASTM 표준 C770-16에 기재된 절차 C(유리 디스크 방법)에 따라 측정되며, 이의 전체적인 내용은 여기에 참조로 병합된다. 유리질 영역 또는 층이 형성된 경우, 그 다음 표면 CS (및 유리질 층 또는 영역의 CS)는, 프리즘 커플링 측정(prism coupling measurement)에서 유리질 영역의 제1 투과 (커플링) 공진(transmission (coupling) resonance)의 복굴절에 의해 측정되고, 제1 투과 공진과 제2 투과 공진 사이에 간격 또는 제1 투과 공진의 폭에 의해 유리질 영역의 층의 깊이를 측정한다.
- [0165] CS 영역의 나머지 부분에서 CS는, 명칭이 "Systems and methods for measuring a profile characteristic of a

glass sample"인, 미국 특허 제8,854,623호에 기재된 굴절된 근접-장(Refracted Near-field: RNF) 방법에 의해 측정되고, 이의 전체적인 내용은 여기에 참조로 병합된다. RNF 측정은 힘 균형을 이루고, SCALP 측정에 의해 제공되는 최대 CT 값으로 보정된다. 특히, RNF 방법은 기준 블록(reference block)에 인접하게 유리 물품을 배치하는 단계, 1Hz 내지 50Hz의 속도로 직교 편광들(orthogonal polarizations) 사이에서 전환되는 편광-전환된 광 빔(polarization-switched light beam)을 발생시키는 단계, 편광-전환된 광 빔의 전력량을 측정하는 단계 및 편광-전환된 기준 신호를 발생시키는 단계를 포함하며, 여기서, 각각의 직교 편광에서 측정된 전력량은 서로 50% 이내이다. 상기 방법은, 다른 깊이에 대한 기준 블록 및 유리 샘플을 통해 편광-전환된 광 빔을 유리 샘플 내로 전송시키는 단계, 그 다음, 전송된 편광-전환된 광 빔을 릴레이 광학 시스템(relay optical system)을 사용하여 신호 광검출기(signal photodetector)로 릴레이시키는 단계를 더욱 포함하며, 상기 신호 광검출기는 편광-전환된 검출기 신호를 발생시킨다. 상기 방법은 또한 검출기 신호를 기준 신호로 분할하여 정규화된 검출기 신호를 형성시키는 분할 단계 및 상기 정규화된 검출기 신호로부터 유리 샘플의 프로파일 특성을 결정하는 단계를 포함한다.

[0166] 응력 프로파일은, 내부 CS에 대한 RNF, CT 영역에 대한 SCALP, 및 표면 CS를 측정하는데 사용되는 방법을 조합하여 측정될 수 있다.

[0167] (J/m^2) 단위의 저장된 인장 에너지는 하기 수학적 식 1을 사용하여 계산된다:

[0168] [수학적 식 1]

[0169] 저장된 인장 에너지(J/m^2) = $[(1-\nu)/E] \int (\sigma^2)(dt)$

[0170] 여기서, ν 는 푸아송의 비이고, E는 영률이며, σ 는 응력이고, t는 두께이며, 및 적분은 인장 영역의 두께에 대해서만 계산된다.

[0171] 파괴 인성은, 쉐브론 노치 쇼트 바(Chevron Notch Short Bar: CNSB) ASTM E 1304-97 방법에 따라 측정된다. 측정된 샘플은, 원하는 조성물의 유리의 두꺼운 패티(patty)로부터 제조되고, 상자 가열로(box furnace)에서 관심의 세라믹 사이클(제시된 실시 예에서 "COR")로 세라믹화된다.

[0172] 경도는, 200 gram의 압입 하중 (유지 시간은 15초)으로 비커스 압입자를 갖는 MITUTOYO HM 114 경도 시험기를 사용하여 측정된다. 압입 대각선의 측정은, 보정된 광학 현미경을 사용하여 수행된다. 값은 샘플 당 5 압입으로부터 측정된 평균이다. 시험은 평면 평행면(plane parallel faces)을 가진 광학적으로 연마된 샘플에 대해 수행된다.

[0173] (이온 교환 전) 결정질 상 균집 및 결정질 상 및 잔류 유리 상의 중량 퍼센트는, 리트벨트 분석(Rietveld analysis)을 사용하여 X-선 회절(XRD)에 기초하여 결정된다.

[0174] 여기에서 "파편 시험"으로 지칭되는 다음의 절차는, 유리-세라믹 물품이 파괴시 파단되는 파편의 수를 결정하기 위해 사용된다. 이온-교환된 유리-세라믹 물품은, 50 mm x 50 mm x 0.8 mm의 치수를 갖고, 강철 표면 상에 배치된다. 40g의 중량을 갖는, (Fisher Scientific Industries로부터, 60도 원추-형 팁이 있는, 상표 TOSCO[®] 및 제조업체 식별 번호 #13-378 구입 가능한) 탄화텅스텐 팁을 갖는 스타일러스(stylus)는, 상기 스타일러스를 상하로 움직이는 기어 구동 메커니즘 상의 클램프에 연결된다. 스타일러스의 팁은, 유리-세라믹 물품과 접촉하여 배치된 다음, 기어 메커니즘은 유리-세라믹 물품이 파괴될 때까지 점진적으로 회전된다. 그 다음 파편의 수는 계산된다.

[0175] 파괴 인성 값(K_{IC})은, Y_m^* 이 Bubsey, R.T. et al., "Closed-Form Expressions for Crack-Mouth Displacement and Stress Intensity Factors for Chevron-Notched Short Bar and Short Rod Specimens Based on Experimental Compliance Measurements," NASA Technical Memorandum 83796, pp. 1-30 (October 1992)의 방정식 5를 사용하여 계산된 것을 제외하고는, Reddy, K.P.R. et al, "Fracture Toughness Measurement of Glass and Ceramic Materials Using Chevron-Notched Specimens," J. Am. Ceram. Soc., 71 [6], C-310-C-313 (1988)에 기재된 쉐브론 노치 쇼트 바(CNSB) 방법에 의해 측정된다. 얇은 시트의 경우, 파괴 인성은, Nihara et al.에 제시된 방법에 따라 500 gf 하중에서 비커스 압입자를 사용하여 측정될 수 있다.

[0176] 본 개시에 언급된 영률 값은, ASTM E2001-13에 서술된 일반적인 타입의 공명 초음파 분광법 기술에 의해 측정된 것으로의 값을 지칭한다.

[0177] 유리-세라믹 물품의 헤이즈는, ASTM D1003 또는 ASTM D1044와 같은, BYK Gardner Haze-Gard I과 같은, 헤이즈

미터를 사용하여 측정된다.

- [0178] 여기에 활용된 바와 같은, 투과율은 총 투과율을 지칭하며, 150 mm 적분구(integrating sphere)를 가진 Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR 분광광도계로 측정된다. 샘플은 상기 구의 입구 포트에 장착되어, 광각(wide angle) 산란광의 수집을 가능하게 한다. 총 투과율 데이터는, 상기 구의 출구 포트 위의 기준 Spectralon 반사 디스크를 사용하여 수집된다. 총 투과율의 퍼센트(%T)는, 개방형 빔 기준선 측정(open beam baseline measurement)과 관련하여 계산된다.
- [0179] 응력은, Wisconsin, Madison의 Stress Photonics Inc.에서 판매하는 GFP1400 (GFP = Gray Field Polarizer)에 의해 측정된 세라믹화 후 유리-세라믹의 지연(retardance)으로 측정된다. 유사한 측정은, 상용 시스템 (Axometrics, Inc.에서 판매하는 시스템) 또는 맞춤-형 시스템과 같은, 다른 시스템으로 이루어질 수 있다. 응력은 통상적으로 세라믹화 후 전체 시트에 대해 측정된다. 측정 구역은, 전체 시트의 치수에서 인바운드 ~ 5 mm 구역에 해당한다 (주어진 실시 예들에서 전체 시트의 치수는 ~ 245 x 641 (± 10 mm)이다). 선택적으로, 응력은 세라믹화 후 전체 시트에서 절단된 부품에 대해 측정될 수 있다. 시트의 표면에 존재하는 이형체는, 보고된 더 높은 응력 값으로 이어질 수 있다. 이형체는 측정 전에 (표면을 솔질하거나 또는 세척하여) 제거될 수 있다.
- [0180] 광학 투과율은, 2 nm의 테이더 간격으로, Perkin Elmer Lambda 950 분광광도계를 사용하여 평면 평행면을 가진 광학적으로 연마된 샘플에 대해 250-1000 nm 범위에서 측정된다. 투과율은, 임의의 코팅 또는 다른 적용 없이 유리 세라믹 물질 자체에 대해 측정된다.
- [0181] X-선 회절(XRD)은, Cu 방사선 및 LynxEye 검출기가 장착된 Bruker D4 Endeavour를 사용하여 측정된다. 리트벨트는 Bruker의 Topas 소프트웨어 패키지를 사용하여 수행된다.
- [0182] 라만 데이터는, Thermo Fisher로부터의 DXR2 SmartRaman을 사용하여 측정된다.
- [0183] 열 용량은, 실온 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위에서 ASTM E1461에 따라 측정된다.
- [0184] 밀도는 ASTM C20에 따라 측정된다.
- [0185] 열 전도도는 실온에서 ASTM E1461에 따라 측정된다.
- [0186] 광학 지연은, ASTM F218-13에 따라 측정될 수 있다.
- [0187] 별도로 명확히 언급되지 않는 한, 여기에 서술된 임의의 방법은, 이의 단계가 특정 순서로 수행되는 것을 요구하거나, 또는 임의의 장치와 함께 특정 방향이 요구되는 것으로 해석되지 않는다. 따라서, 방법 청구항이 이의 단계를 수반하는 순서를 사실상 열거하지 않거나, 또는 임의의 장치 청구항이 실제로 개별 구성요소에 대한 순서 또는 방향을 열거하지 않거나, 또는 상기 단계가 특정한 순서로 제한되거나, 또는 장치의 구성요소에 대한 순서 또는 방향을 열거하지 않은 것으로, 청구항 또는 상세한 설명에서 구체적으로 언급되지 않는 경우, 어떤 면에서, 어떤 순서 또는 방향으로 추정되는 것으로 의도되지 않는다. 이는, 단계의 배열, 작동 흐름, 구성요소의 순서, 또는 구성요소의 방향과 관련된 논리 문제; 문법적 구조 또는 구두법에서 파생된 일반 의미; 및 명세서에 기재된 구현 예의 수 또는 타입을 포함하는, 해석에 대한 어떤 가능한 비-표현적 근거에 대해서도 마찬가지이다.
- [0188] 여기에 사용된 바와 같은, 용어의 단수 형태는, 문맥 상 명백하게 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시 대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어, 단수 형태의 구성요소에 대한 언급은 문맥이 달리 명시하지 않는 한 둘 이상의 그러한 구성요소들을 갖는 관면을 포함한다.
- [0189] 여기에 사용된 바와 같은 방향 용어 - 예를 들어, 위, 아래, 우측, 좌측, 앞, 뒤, 상부, 하부 -는 오직 도시된 대로의 도면들을 참조하여 만들어진 것이고, 별도의 언급이 없는 한, 절대 방향을 의미하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0190] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "뿔" 및 "평탄도" - 및 이들의 임의의 변형 -는, 상호교환적으로 사용되며 동일한 의미를 갖는다.
- [0191] 여기에 사용된 임의의 범위는, 별도로 명확히 언급되지 않는 한, 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위 및 임의의 값을 포함한다.
- [0192] 유리-세라믹 물질의 일반 개요
- [0193] 이하 언급은, 바람직한 구현 예(들)에 대해 상세하게 이루어질 것이며, 이의 실시 예들은 수반되는 도면에 예시

된다. 가능한 한, 도면 전체에 걸쳐 동일하거나 유사한 부분을 지칭하기 위해 동일한 참조 번호는 사용될 것이다.

- [0194] 유리-세라믹 물품은, 모바일 전자 장치용 커버 기관 및/또는 하우징으로 사용하기 위해 조정될 수 있는 속성을 갖는다. 예를 들어, 이론에 의한 구속됨이 없이, 높은 파괴 인성 및/또는 영률을 갖는 유리-세라믹 물품은, 균열 침투 및 낙하 성능에 대한 내성을 제공할 수 있다. 이러한 유리-세라믹 물품이, 예를 들어, 이온 교환을 통해 화학적으로 강화되는 경우, 균열 침투 및 낙하 성능에 대한 내성은 더욱 향상될 수 있다. 그리고, 높은 파괴 인성 및/또는 영률은 또한 화학적 템퍼링(chemical tempering)을 통해 유리-세라믹 물품에 부여될 수 있는 최대 중심 장력 및 저장된 인장 에너지의 양을 증가시키면서, 파괴시 유리-세라믹 물품의 바람직한 파괴화를 유지할 수 있다. 또 다른 예로서, 투명도 및 헤이즈와 같은, 유리-세라믹 물품의 광학 특징은, 유리 물품을 유리-세라믹 물품으로 전환하는데 사용된 가열/세라믹화 일정의 조절을 통해, 뿐만 아니라 화학적 강화를 통해, 예컨대, 이온 교환을 통해 조정되어, 유리-세라믹 물품의 특성을 설계 또는 제어할 수 있다.
- [0195] 유리 세라믹 물품 형성을 위한 스택 배열
- [0196] 일반적으로, 유리-세라믹을 형성하는 공정은, 유리 물품을 형성하는 단계 및 유리 물품을 세라믹화하여 유리 물품을 유리-세라믹 형태로 전환시키는 세라믹화 단계를 포함한다. 도 1을 참조하면, 세라믹화를 위한 대표 스택 배열(100)은 예시된다. 스택 배열(100)은, 2개의 세터 플레이트(104)를 지지하는 캐리어 플레이트(102), 및 세터 플레이트들(104) 사이에 위치한 유리 스택(106)을 포함한다.
- [0197] 몇몇 구현 예에서, 절연층(미도시)은, 상단 세터 플레이트(104)의 상부 표면 및 하단 세터 플레이트(104)의 하부 표면 상에 위치될 수 있다. 절연층은, 낮은 열전도도를 갖는 임의의 물질로 형성될 수 있으며, 유리 스택(106)의 상부 및 하부에 대한 유리 시트(108)의 축방향 온도 구배(gradients)를 감소시키거나 또는 심지어 제거할 수 있다.
- [0198] 도 1에 나타낸 바와 같이, 유리 스택(106)은, 복수의 유리 시트(108)를 포함하고, 각 유리 시트(108)는 이형제 층(110)에 의해 인접한 유리 시트(108)로부터 분리된다. 이형제 층(110)은, 세라믹화 공정 동안 유리 스택(106)에서 유리 시트(108)의 점착(sticking)을 감소시키거나 또는 심지어 제거시킨다. 비록 도 1에 도시되지는 않았지만, 몇몇 구현 예에서, 유리 스택(106)은, 유리 시트(108)와 세터 플레이트(104) 사이에 이형제 층(110)을 더욱 포함할 수 있다. 이하 기재되는 다양한 구현 예와 같은, 다른 구현 예에서, 세터 플레이트(104)는, 유리 시트(108)와 반응하지 않는 물질로 만들어지고, 이형제 층(110)은, 유리 시트(108)와 세터 플레이트(104) 사이에 상호작용을 방지하도록 요구받지 않는다.
- [0199] 일반적으로, 유리-세라믹을 형성하기 위해, 유리 스택(106)은, 결정 핵("핵형성"이라고도 함)을 발생시키기에 충분한 시간 동안 이의 어닐링점 이상의 온도에서 가열된다. 열처리는, 예를 들어, 레어(lehr) 또는 가열로(furnace)에서 수행될 수 있다. 이의 어닐링점을 초과하여 가열된 후, 유리는 그 다음 보통 유리 어닐링점과 유리 연화점 사이에 더 높은 온도에서 더욱 가열되어, 결정질 상("성장" 또는 "결정화"라고도 함)을 발달시킨다. 다양한 구현 예에서, 열처리 또는 세라믹 공정은, 유리 스택을 핵형성 온도로 가열하는 단계, 상기 핵형성 온도를 미리결정된 기간 동안 유지시키는 단계, 상기 유리 스택을 결정화 온도로 가열하는 단계, 및 상기 결정화 온도를 미리결정된 기간 동안 유지시키는 단계를 포함한다.
- [0200] 유리 시트(108)의 유리 조성물이 유리-세라믹 물품의 기계적 및 광학적 특성을 부여할 수 있는 것으로 이해될지라도, 유리 시트(108)는 유리-세라믹 물품을 형성하기에 적절한 임의의 유리 조성물로 제조될 수 있다. 다양한 구현 예에서, 유리 조성물은, 그 결과로 생긴 유리-세라믹 물품이 페달라이트 결정질 상 및 리튬 실리케이트 결정질 상을 갖도록 선택되고, 여기서, 상기 페달라이트 결정질 상 및 리튬 실리케이트 결정질 상은, 유리-세라믹 물품에 존재하는 다른 결정질 상보다 더 높은 중량 퍼센트를 갖는다.
- [0201] 일반적으로 스택 배열(100)을 기재했을 바, 이하 부가적인 세부사항은, 스택 배열(100)의 구성요소에 관하여 제공될 것이다.
- [0202] 캐리어 플레이트
- [0203] 다양한 구현 예에서, 캐리어 플레이트(102)는, 둘 이상의 세터 플레이트(104)를 지지한다. 캐리어 플레이트(102)의 구조 및 물질은, 스택 배열(100)에서 이의 상부에 적재된 유리 시트의 열 균일도(thermal uniformity)를 제어하도록 선택될 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 캐리어 플레이트(102)는, (도 2에 나타낸) 개방형 캐리어 디자인을 갖는 반면, 다른 구현 예에서, 캐리어 플레이트(102)는, (도 3에 나타낸) 폐쇄 캐리어 디자인을 갖는다. 도 2에 도시된 구현 예에서, 캐리어 플레이트(102)는, 대략 17%의 고체 금속(예를 들어, 강철)인 반면, 도 3에

도시된 구현 예에서 캐리어 플레이트(102)는, 대략 45%의 고체 금속을 갖는 반응 결합된 탄화규소 빔으로 만들어진 중공 플레이트이다.

[0204] 캐리어 플레이트의 열적 영향을 평가하기 위해, 캐리어 플레이트 상에 9개의 스택 및 각 스택에 23개의 유리 시트로 생산 규모 용량을 가정한 열 모델 및 반응 결합된 탄화규소로 제조된 8 mm 세터 플레이트는 실행된다. 도 4에 모델링된 데이터에 나타난 바와 같이, 중공 캐리어 플레이트 상에 유리 스택은, 열 전달로 인해 개방형 강철 캐리어 플레이트 상에 유리 스택과 비교하여 감소된 열 균일도를 나타낸다. 특히, 탄화규소 빔으로 만들어진 캐리어(도 3)의 경우, 유리 온도가 낮은 경우 가열의 초기 단계를 제외하고는, 개방형 강철 그리드 디자인으로 제조된 캐리어(도 2)와 비교하여 더 큰 유리 스택 온도 변화는 예상된다. 부가적으로, 캐리어 플레이트에 의한 직접 복사(direct radiation)의 차단은, 반응-결합된 탄화규소가 강철보다 더 우수한 열 전도체라는 사실에도 불구하고, 전체 가열 시간을 증가시킨다.

[0205] 따라서, 비록 다양한 디자인 및 물질이 캐리어 플레이트(102)에 대해 사용될 수 있을지라도, 다양한 구현 예에서, 캐리어 플레이트는, 도 2에 도시된 바와 같이, 강철로 제조되고, 개방형 그리드 디자인을 갖는다.

[0206] 세터 플레이트

[0207] 도 1에 나타난 바와 같이, 다양한 구현 예에서, 캐리어 플레이트(102)는, 적어도 2개의 세터 플레이트(104)를 지지한다. 예를 들어, 도 1에 나타난 구현 예가 유리 스택(106) 위에 세터 플레이트(104)를 갖는 단일 유리 스택(106) 및 유리 스택(106)과 캐리어 플레이트(102) 사이에 세터 플레이트(104)를 포함할 지라도, 부가적인 세터 플레이트(104)가 포함될 수 있는데, 예컨대, 유리 스택(106) 내에 위치되고, 및/또는 캐리어 플레이트(102) 상에 다수의 유리 스택(106)을 위치시켜, 각 유리 스택(106)이 유리 스택(106) 위에 적어도 세터 플레이트(104) 및 유리 스택(106)과 캐리어 플레이트(102) 사이에 세터 플레이트(104)를 갖는 것으로 고려된다.

[0208] 대부분의 전통적인 세라믹 공정은, 세라믹 및 내화성 물질(refractory materials)을 사용하여 세터 플레이트를 형성하지만, 이러한 물질은 열 전달 및 열 용량 제한이 있어 특정 적용분야에 필요하거나 또는 요구되는 높은 광학 품질을 생성하는데 적합하지 않다. 부가적으로, 이러한 물질로 만들어진 세터 플레이트는, 열팽창, 산화, 및 크리프(creep)를 경험할 수 있으며, 궁극적으로 유리 세라믹 물품에서 휨으로 이어질 수 있다.

[0209] 게다가, 유리 스택(106)을 결합하는 세터 플레이트(104)는, 측면 열 전달 경로를 제공하여 가열 소자로부터 복사열을 확산시키며, 이는 평면-내(in-plane) 유리 시트 온도 변화를 낮출 수 있다. 온도 변화의 최소화는, 궁극적으로, 유리 세라믹 물품에서 평면-내 응력 및 휨의 감소로 이어질 수 있다. 따라서, 다양한 구현 예에서, 세터 플레이트(104)는 유리 시트 온도 변화의 감소를 최대화하도록 선택된다. 특히, 세터 플레이트(104)는, 특정 비열 용량, 밀도, 및 열 확산도를 갖도록 선택된다.

[0210] 다양한 구현 예에 따르면, 세터 플레이트는, 실온에서 ASTM E1461에 따라 측정된 것으로, 약 670 J/kg*K 내지 약 850 J/kg*K의 비열 용량(c_p)을 갖는다. 예를 들어, 세터 플레이트는, 실온 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위에서 ASTM E1461에 따라 측정된 것으로, 약 670 J/kg*K 내지 약 850 J/kg*K, 약 670 J/kg*K 내지 약 800 J/kg*K, 약 670 J/kg*K 내지 약 750 J/kg*K, 또는 약 670 J/kg*K 내지 약 700 J/kg*K의 비열 용량을 가질 수 있다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 비열 용량이 상기 범위를 벗어나면, 물질이 열을 포기하고 적절한 속도로 열을 받아들일 수 없어, 스택 배열에서 유리에 응력, 및 휨을 유발시키는 것으로 믿어진다.

[0211] 다양한 구현 예에서 세터 플레이트는, 부가적으로 또는 선택적으로 ASTM C20에 따라 측정된 것으로, 약 2500 kg/m³를 초과하는 벌크 밀도를 갖도록 선택될 수 있다. 예를 들어, 세터 플레이트는, ASTM C20에 따라 측정된 것으로, 약 2500 kg/m³ 내지 약 4000 kg/m³, 약 2750 kg/m³ 내지 약 3750 kg/m³, 또는 약 3000 kg/m³ 내지 약 3500 kg/m³ 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 벌크 밀도를 가질 수 있다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 이러한 범위에서 벌크 밀도를 갖는 물질은, 낮은 다공도를 가지며, 스택에서 중량을 크게 증가시키지 않는 것으로 믿어진다. 너무 낮은 벌크 밀도는, 시간에 따라 물질 열화 및 물질의 감소된 수명으로 이어질 수 있는 반면, 너무 높은 벌크 밀도는, 유리 상에 증가된 힘에 기인하여 스택에서 응력으로 이어질 수 있다.

[0212] 더욱이, 다양한 구현 예에서, 세터 플레이트는, 약 2.50×10^{-5} m²/s를 초과하는 열 확산도를 갖는다. 예를 들어, 세터 플레이트는, 약 2.50×10^{-5} m²/s 내지 약 5.50×10^{-4} m²/s, 약 3.0×10^{-5} m²/s 내지 약 5.00×10^{-4} m²/s, 약 4.0×10^{-5} m²/s 내지 약 4.50×10^{-4} m²/s, 약 4.50×10^{-5} m²/s 내지 약 4.00×10^{-4} m²/s, 약 5.00×10^{-5} m²/s 내지 약 3.50×10^{-4} m²/s, 약 5.50×10^{-5} m²/s 내지 약 3.00×10^{-4} m²/s, 약 6.00×10^{-5} m²/s 내

지 약 $2.50 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, 약 $6.50 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 내지 약 $2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, 약 $7.00 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 내지 약 $2.00 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, 또는 약 $7.50 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 내지 약 $1.50 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 열 확산도를 가질 수 있다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 열 확산도가 너무 낮으면, 물질은 가열 및 냉각되는데 너무 오래 걸려서 스택에 열 구배를 유발시켜, 응력 및 휨으로 이어질 것이다. 그러나, 열 확산도가 너무 높으면, 이것은 또한 스택에 열 구배를 부여하여 응력으로 이어질 수 있다. 세터 플레이트와 접촉하는 유리 시트는, 스택의 중앙에 있는 유리 시트와는 달리 다른 속도로 열 전달의 영향을 받을 것이다. 열 확산도(α)는, 하기 수학적식에 따라 정의할 수 있다:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p}$$

[0213]

[0214] 여기서, k 는 열전도도(W/m*K)이고, ρ 는 밀도(kg/m³)이며, 및 c_p 는 비열 용량(J/ kg*K)이다.

[0215] 따라서, 다양한 구현 예에서, 세터 플레이트는, 실온에서 ASTM E1461에 따라 측정된 것으로, 약 100 W/m-K 초과, 약 125 W/m-K 초과, 약 150 W/m-K 초과, 약 175 W/m-K 초과, 또는 심지어 약 180 W/m-K를 초과하는 열전도도(K)를 갖는다. 예를 들어, 세터 플레이트는, 실온에서 ASTM E1461에 따라 측정된 것으로, 약 100 W/m-K 내지 약 350 W/m-K, 약 125 W/m-K 내지 약 325 W/m-K, 약 150 W/m-K 내지 약 300 W/m-K, 약 175 W/m-K 내지 약 275 W/m-K, 또는 약 180 W/m-K 내지 약 250 W/m-K 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 열 전도도를 가질 수 있다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 너무 높거나 또는 너무 낮은 열전도도는, 스택에 열 구배를 유도하여 응력과 휨으로 이어질 수 있다.

[0216] 원하는 비열 용량, 밀도, 및 열 확산도를 갖는 다양한 물질은, 여기에 기재된 세터 플레이트를 형성하는데 사용하기에 적합할 수 있다. 특히 사용하기에 적합한 물질의 하나의 예로는, 반응-결합된 탄화규소(SiSiC)이다. 구현 예에서, 세터 플레이트(104)는, 약 85 wt% 내지 약 90 wt%의 반응 결합된 탄화규소를 포함할 수 있다. 세터 플레이트(104)는, 약 10 wt% 내지 약 15 wt%의 실리콘 금속(Si) 및 결합제를 더욱 포함할 수 있다. 세터 플레이트(104)를 형성하는데 사용하기에 적합할 수 있는 상업적으로 이용 가능한 반응 결합된 탄화규소 제품은, 제한 없는 예로서, Saint-Gobain Ceramic Materials로부터 구입 가능한 CRYSTAR RB™을 포함할 수 있다.

[0217] 세터 플레이트를 형성하는데 사용된 물질의 열적 특성의 영향을 확인하기 위해, 3개의 다른 물질은 8 mm의 두께를 갖는 세터 플레이트를 형성하는데 사용된다. 특히, 실시 예 A는 반응 결합된-탄화규소로 형성되고, 비교 예 1은 질화물 결합된 탄화규소를 사용하여 형성되며, 비교 예 2는 실리콘 내화성 보드를 사용하여 형성되었다. 이들 각각의 물질의 열적 특성은 표 1에 제공된다.

표 1

[0218]

세터 플레이트 물질의 열적 특성			
	질화물 결합된 SiC	반응 결합된 (SiSiC)	Si 내화성 보드
실온에서 열 전도도(W/m*K)	31	185	0.6
벌크 밀도(kg/m ³)	2200	3030	2100
실온에서 비열 (J/kg*K)	663	670	878
열 확산도(m ² /s)	2.13E-05	9.11E-05	3.25E-07

[0219] 가열 램프 업(ramp up) 동안 유리 스택의 ΔT 는 측정된다. 그 결과는 도 5에 나타난다. 특히, 도 5에 나타난 바와 같이, 반응 결합된 탄화규소는 공정 동안 감소된 가열 시간 및 감소된 ΔT 를 나타낸다. 실리콘 내화성 보드로 형성된 세터 플레이트를 사용하는 비교 예 2는, 아마도 이의 열악한 열 전도도 때문에, 상당히 큰 온도 변화를 나타냈다. 그러나, 실시 예 A 및 비교 예 1(질화물-결합된 탄화규소)의 더 큰 열 확산도는 좀 더 균일한 온도를 나타낸다.

[0220] 유리 스택에서 온도 변화를 감소시키는 것에 부가하여, 다양한 구현 예의 세터 플레이트(104)는, 종래의 물질에 비해 낮은 응력을 부여하는 물질로 제조된다. 예를 들어, 반응-결합된 탄화규소의 열 확산도는, 종래의 세터 플레이트 물질과 비교하여 세라믹화 열처리 후 유리 세라믹 물품에 더 낮은 응력을 부여한다. 도 6에 나타난 바와 같이, 반응 결합된 탄화규소는, 실리콘 내화성 보드 세터 플레이트(그래프의 우측)와 접촉하는 스택에 비해 스택(그래프의 좌측) 상에 더 낮은 최대 응력을 생성한다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 반응-결합된 탄화규소의 열 확산도로부터 결과하는 감소된 온도 델타는, 유리 세라믹 물품이 결정을 성장시키고 물품에서 상 변환(phase

transformation)이 일어남에 따라 유리 세라믹 물품에서 응력을 감소시키는 것으로 믿어진다. 응력 감소는, 유리 세라믹 물품에서 힘에 직접적인 영향을 미친다. 특히, 증가된 응력은 물품에서 더 높은 힘을 유도하고, 이는 휴대용 전자 디스플레이와 같은, 특정 적용들에서 사용 가능하지 않게 할 수 있다. 그러나, 반응 결합된 탄화규소의 사용은, 유리 세라믹 물품에서 응력을 감소시키고, 이에 의해 최종 제품의 낮은 힘을 제공한다.

- [0221] 다양한 구현 예에서, 세터 플레이트(104)를 형성하는데 사용되는 물질은, 캐리어 플레이트(102) 및 유리 세라믹 물품 모두와 이의 반응성의 결핍에 기초하여 더욱 선택된다. 반응 결합된 탄화규소는, 캐리어 플레이트(102)를 형성하기 위해 통상적으로 사용되는 물질과의 반응이 낮거나 또는 심지어 전혀 반응하지 않는 대표 물질이다. 특히, 스테인리스강 합금과 접촉하는 반응 결합된 탄화규소로 만들어진 세터 플레이트 및 Ni-계 초합금 금속 캐리어 플레이트는, 공기 중에서 최대 800℃까지 24시간 동안 및 100시간 동안 시험된다. 도 7에 나타낸 바와 같이, SEM(주사 전자 현미경) 및 EDX 검사는, 반응 결합된 탄화규소와 금속의 반응이 없음을 나타낸다. 구체적으로, 캐리어 플레이트 표면에서 발견된 Si의 결핍은, 반응 결합된 탄화규소 미세구조에서 자유 Si(free Si)와 반응이 없음을 나타낸다.
- [0222] 게다가, 열 세라믹화 공정 동안 반응 결합된 탄화규소 물질과 접촉하는 Li-계 유리 세라믹은, XRD 상 균집 특성에 따른, 어떤 표피 효과(skin effects)를 나타내지 않는다. 예를 들어, 도 8에 나타낸 바와 같이, 반응 결합된 탄화규소 세터 플레이트(A)와 접촉하는 유리는 벌크 유리(B)에 대한 상과 유사하다.
- [0223] 반응 결합된 탄화규소는, 다른 물질에 비해 개선된 열적 특성을 갖는 것에 부가하여, 낮은 다공도(<1%)를 가지며, 이는 산화, 균열, 및 다른 요소 및 물질과 확산을 통한 반응성에 대한 증가된 내성에 기인하여 열 순환 동안 세터 플레이트의 수명을 늘릴 수 있다.
- [0224] 다양한 구현 예에서, 세터 플레이트(104)는 또한 유리 세라믹 물품의 힘을 감소시키기 위한 특정 치수를 갖는다. 특히, 세터 플레이트(104)의 두께 및 세터 플레이트(104)의 평탄도는, 유리 세라믹에서 힘 및 응력 모두를 감소시키도록 제어된다.
- [0225] 세라믹화 공정 동안, 세터 플레이트(104)와 접촉하는, 유리 스택(106)을 형성하는 유리 시트(108)는, 세터 플레이트(104)의 평탄도에 대해 이동하고 일치한다. 다양한 구현 예에서, 세터 플레이트(104)는, 형성 후에 특정 평탄도를 얻기 위해 가공될 수 있다. 여기서 사용된 바와 같은, 용어 "평탄도"는, 표면이 놓이는 2개의 평행한 평면에 의해 정의된 공차 영역(tolerance zone)을 지칭한다. 예를 들어, 100 μm의 평탄도는, 표면이 최대 100 μm 떨어진 2개의 평행 평면들 사이에 완전히 놓여 있어야 함을 의미한다. 유리 세라믹 물품의 평탄도에 대한 세터 플레이트(104)의 평탄도의 영향은, 도 9에 나타낸다. 구체적으로, 도 9에 나타낸 바와 같이, 유리 세라믹 물품의 최대 힘은, 700 μm의 평탄도를 갖는 세터 플레이트에 비해 100 μm의 평탄도를 갖는 세터 플레이트의 경우 감소된다.
- [0226] 도 9는, 부가 중량(예를 들어, 샘플 세트 1에서 사용된 2배 중량)의 사용이 힘을 크게 감소시키지 않음을 더욱 입증한다. 예를 들어, 샘플 세트 1, 샘플 세트 2, 샘플 세트 3 각각에 대해, 각 세트의 처음 5개 샘플은, 평탄도가 100 μm인 세터를 사용하여 수행되는 반면, 각 세트의 마지막 5개 샘플은 평탄도가 700 μm인 세터를 사용하여 수행된다. 더 평평한 세터는, 동일한 중량을 각각 갖는, 샘플 세트 2 및 3과, 2배 중량을 갖는, 샘플 세트 1을 비교하여 나타낸 바와 같이, 중량과는 관계없이 대략적으로 동일한 양으로 힘을 감소시킨다.
- [0227] 다양한 구현 예에서, 세터 플레이트(104)는, 약 100 μm 이하, 약 75 μm 이하, 약 50 μm 이하, 약 45 μm 이하, 약 40 μm 이하, 약 35 μm 이하, 약 30 μm 이하, 또는 약 25 μm 이하의 최대 평탄도를 갖는다.
- [0228] 평탄도는, CMM 및 접촉 및/또는 비-접촉 프로브(non-touch probes)를 사용하여 측정될 수 있다. 다양한 구현 예에서, 측정 밀도는, 스위프 궤적(sweep trajectory) 전체에 걸쳐 1 포인트/mm이고, 측정 영역은 세터 플레이트의 측면으로부터 약 10 mm 인바운드이다. 정렬의 원점(origin of alignment)은, 도 10에 나타낸 바와 같이, 더 짧은 에지의 중심에 있다. 원점의 정확한 위치를 찾기 위해, CMM은, 세터 플레이트(104)의 모서리를 찾고, 두 모서리들 사이에 거리를 계산한다. 원점은 거리를 2로 나눈 값이다. 검사의 영역을 결정하기 위해, 프로브는, 원점에서 세터 플레이트의 에지에서 수평으로 10 mm 인바운드로 이동된다. 그 다음, 프로브는 시작점까지 약 325 mm 위로 이동된다. 그 지점에서 스위프는 시작한다. 각 선 사이에 간격은 약 15 mm이고, 세터 플레이트는, 도 10에 나타낸 바와 같이, 사형 패턴(serpentine pattern)으로 스캔된다. 평탄도는 최소 영역 방법(minimum zone method)을 사용하여 CMM에 의해 평가된다.
- [0229] (도 1에 나타낸) 세터 플레이트(104)의 두께(t)는, 적어도 부분적으로, 힘의 유인(inducement)과 유리 스택(106)에 대한 세터 플레이트(104)의 열적 효과와의 균형을 이루기 위해 선택된다. 특히, 두께는, 열 전달과 균

일도를 위해 최소화되지만, 강도 및 휨 저항(warp resistance)을 극대화되어야 한다. 따라서, 다양한 구현 예에서, 세터 플레이트(104)는, 약 6.5 mm 내지 약 10 mm, 또는 약 7 mm 내지 약 9.5 mm, 또는 약 7.5 mm 내지 약 9 mm, 또는 약 7.9 mm 내지 약 8.2 mm, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 두께(t)를 갖는다.

[0230] 세터 플레이트(104)를 형성하는데 사용되는 물질의 밀도 및 세터 플레이트(104)의 두께는, 유리 스택(106)에 적용된 힘에 기초하여 더욱 선택될 수 있다. 도 11은, 유리 스택에 대한 부가적인 힘이 유리 세라믹 물품에서 증가된 응력에 어떻게 기여할 수 있는지를 예시한다. 특히, 도 11에 나타낸 바와 같이, 중량의 부가는, 휨을 개선시키지 못할뿐만 아니라 (예를 들어, 최대 휨 감소), 유리 스택 내에 여러 지점에서 최대 응력을 더욱 증가시킨다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 부가적인 힘의 부가는, 세라믹화 공정 동안 수축이 일어날 때 유리 시트를 억제하는 것으로 믿어진다. 따라서, 세라믹화 공정 동안 자유롭게 이동하는 물질의 능력은 유리 세라믹 물품에서 휨을 감소시키는 것으로 믿어진다. 다양한 구현 예에서, 반응 결합된 탄화규소로 만들어진 세터 플레이트(104)는, 우수한 열 전달을 제공하면서 낮은 적용된 힘을 유지할 수 있고, 이에 의해 유리 세라믹 물품에서 낮은 휨 및 응력을 결과한다.

[0231] 이형제 층

[0232] 전술한 바와 같이, 다양한 구현 예에서, 이형제 층(110)은, 유리 스택(106)에서 인접한 유리 시트들(108) 사이에 침착된다. 몇몇 구현 예에서, 이형제 층(110)은 또한 세터 플레이트(104)와 유리 스택(106) 사이에 침착될 수 있다. 예를 들어, 이형제 층(110)은 세터 플레이트(104) 상으로 코팅될 수 있거나, 또는 유리 스택(106)의 상부 및/또는 하부에서 유리 시트(108)의 표면 상에 침착될 수 있다.

[0233] 다양한 구현 예에서, 이형제 층(110)은 이형제 조성물로 형성되고, 이는 질화 붕소 및 콜로이달 무기결합제를 포함하는 수성 분산액을 포함한다. 구현 예에서, 이형제 조성물은 휘발성 유기 용매가 실질적으로 없다. 따라서, 이형제 조성물을 사용하는 공정은, 알코올-계 제품을 사용하는 종래의 공정보다 유해 폐기물을 덜 발생시킬 수 있다.

[0234] 다양한 구현 예에 따르면, 이형제 조성물은 윤활제로서 질화 붕소를 포함한다. 질화 붕소의 사용은, 이형제 조성물을, 대안적인 윤활제로는 불가능할 수 있는, 고온(예를 들어, >500°C) 적용들에 사용하는 것을 가능하게 한다. 부가적으로, 질화 붕소는, 세라믹화 공정 전체에 걸쳐 이의 윤활 특성을 유지하기 때문에 다양한 구현 예에서 윤활제로 사용하기에 특히 적합할 수 있다. 다양한 구현 예의 이형제 조성물에서, 질화 붕소는, 약 2 μm 내지 약 4 μm의 평균 입자 크기를 갖는 응집 입자의 형태로 존재한다. 비록 입자 크기가 사용된 특정 구현 예에 따라 달라질 수 있지만, 입자 크기는 일반적으로 표면 거칠기를 감소시키고, 초-박형(예를 들어, 2gsm 건조 중량) 코팅층의 형성을 가능하게 하도록 약 4 μm를 초과하지 않아야 한다.

[0235] 전술된 바와 같이, 이형제 조성물은 콜로이달 무기결합제를 더욱 포함한다. 콜로이달 무기결합제는, 제한 없는 예로서, 산화 알루미늄(AlO_x)을 포함할 수 있다. 다른 콜로이달 무기결합제는, 이들이 열처리(예를 들어, 세라믹화) 공정 동안 완전히 분해되지 않는 한 사용될 수 있다.

[0236] 몇몇 구현 예에서, 이형제 조성물은 선택적으로 하나 이상의 분산제 또는 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 향균 첨가제는 사용될 수 있다. 적합한 분산제는 질산 또는 당 업계에 공지되고 사용되는 다른 분산제를 포함한다. 그러나, 다른 구현 예에서, 이형제 조성물은, 이형제 층(110)과 유리 시트(108) 및/또는 세터 플레이트(104) 사이에 반응의 가능성을 감소시키기 위해 부가적인 성분이 실질적으로 없을 수 있다.

[0237] 이형제 조성물은, 주사기를 사용하여 미리결정된 부피의 이형제 조성물을 빼내고 그 부피를 칭량하기 위해 측정된 것으로 약 1.0 내지 약 1.2의 비중을 갖는다. 구체적으로, 비중을 측정하기 위해, 20 mL 주사기는, 약 10 mL의 이형제 조성물을 주사기로 빼내고 다시 밀어내어 기포를 배출하는데 사용된다. 주사기는 그 다음 깨끗하게 닦고, 저울 위에 놓고, 저울은 0으로 설정된다. 그 다음, 정확히 20 mL의 이형제 조성물은 주사기로 빼내지며; 주사기는 깨끗하게 닦고, 저울에 올려 놓아 주사기에서 그램 단위로 중량을 얻는다. 중량은 그 다음 20으로 나누어 비중을 얻는다.

[0238] 부가적으로 또는 선택적으로, 다양한 구현 예에서, 이형제 조성물은, Brookfield DV2TLV 점도계, 4개의 스펠들에 대해 측정된 것으로 약 120 centipoise(cP) 내지 약 160 cP의 점도, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위를 갖는다. 비록 점도가 특정 구현 예에 따라 달라질 수 있지만, 160 cP 초과 또는 120 cP 미만의 점도는, 유리 시트에 대한 조성물의 적용에 악영향을 미칠 수 있으며, 고르지 않은 이형제 층을 결과할 수 있다.

[0239] 다양한 구현 예에서, 이형제 조성물은, 약 3 내지 약 5의 pH 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 pH를 갖는다. 특히, 이형제 조성물이 이러한 범위에서 pH를 갖는 경우, 조성물은 표면에 구멍을 뚫거나 에칭할 염려없

이 유리 시트의 표면에 적용하기에 적합하다. 적합한 상업적으로 이용 가능한 이형제는, Zyp Coatings (Tennessee)으로부터 이용 가능한 것을 포함한다.

[0240] 전술한 바와 같이, 이형제 조성물은, 유리 시트(108) 및/또는 세터 플레이트(104)의 하나 이상의 표면에 도포되어 이형제 층(110)을 형성할 수 있다. 다양한 구현 예에서, 이형제 조성물은, 회전 무화(rotary atomization) 및/또는 공기 보조 분무 분산과 같은, 분무 분산 기술을 통해 적용된다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 롤러 코팅, 딥핑(dipping), 및 초음파 분말 적용을 포함하지만 이에 제한되지 않는, 다른 적용 기술들은, 다양한 구현 예에 의한 원하는 층 두께 및 균일도를 달성하는 것이 가능하지 않은 것으로 믿어진다. 따라서, 다양한 구현 예에서, 이형제 조성물은, 건조되어 약 2gsm 내지 약 6gsm 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 건조 코팅 중량을 갖는 이형제 층(110)을 형성한다. 비록 이형제 층(110)의 두께가 특정 구현 예에 따라 달라질 수 있지만, 일반적으로 약 2gsm 미만의 건조 코팅 중량은 증가된 점착의 위험을 가질 수 있는 것으로 예상된다. 부가적으로, 다양한 구현 예에서, 이형제 층(110)은, 유리 시트(108) 및/또는 세터 플레이트(104)의 표면 상에 실질적으로 균일한 분포를 갖는다.

[0241] 여기에 기재된 구현 예에서, 코팅 균일도는, (투과율의 경우) ASTM D 1003 및 (헤이즈의 경우) ASTM D 1044에 따라 Paul N. Gardner Company, Inc.의 BYK Haze-Gard Plus 기기를 사용한 퍼센트 헤이즈 및 퍼센트 투과율을 특징으로 한다. Haze-Gard Plus는 총 투과율, 헤이즈 및 선명도(clarity)를 직접 결정할 수 있다. 상기 기기는 6774 K의 상관 색 온도(correlated color temperature)로 평균 일광을 나타내는 Illuminant C 광원을 활용한다. 다양한 구현 예에서, 하나의 표면에 이형제 층(110)을 갖는 세라믹화된 유리 시트(100)는, ASTM D1003에 따라 측정된 것으로 약 76% 내지 약 83%의 퍼센트 투과율 및 ASTM D1044에 따라 측정된 것으로 약 25% 내지 약 38%의 퍼센트 헤이즈를 갖는다.

[0242] 도 12는, 퍼센트 투과율(y-축) 대 샘플의 수용도(acceptability: x-축)의 플롯이다. 특히, 퍼센트 투과율은, 이형제 층을 포함하는 Li-계 유리 세라믹 물품에 대해 나타낸다. 도 12에 나타낸 바와 같이, 너무 두꺼운 코팅(예를 들어, 약 6gsm 초과)은, 70% 미만의 퍼센트 투과율을 나타내는 반면, 너무 얇은 코팅(예를 들어, 약 2gsm 미만)은, 약 85%의 퍼센트 투과율을 나타내지만, 유리는 인접한 유리 시트에 점착된다. 그러나, 다른 방법으로 수용 가능한 샘플은, ASTM D1003에 따라 측정된 것으로 약 76% 내지 약 83%의 퍼센트 투과율을 나타낸다.

[0243] 도 13은, 퍼센트 헤이즈(y-축) 대 샘플의 수용도(x-축)의 플롯이다. 너무 두꺼운 코팅을 갖는 샘플(예를 들어, 약 6gsm 초과)의 경우, 퍼센트 헤이즈는 약 40%를 초과하는 반면, 너무 얇은 코팅을 갖는 샘플(예를 들어, 약 2gsm 미만)의 경우, 퍼센트 헤이즈는 약 25% 미만이었고 샘플은 점착을 나타낸다. 그러나, 다른 방법으로 수용 가능한 샘플은, ASTM D1044에 따라 측정된 것으로 약 25% 내지 약 38%의 퍼센트 헤이즈를 나타낸다.

[0244] 다양한 구현 예에서, 이형제 층(110)을 포함하는 유리 세라믹 물품은, 이형제 층(110)없이 형성된 유리 세라믹 물품보다 덜한 힘을 나타낸다. 다시 말하면, 유리 시트(108)와 인접한 유리 시트(108) 및/또는 세터 플레이트(104) 사이에 점착을 감소시키는 것에 부가하여, 이형제 층(110)은, 최종 유리 세라믹 물품에서 힘을 감소시킬 수 있다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 여기에 기재된 바와 같은 이형제 층(110)의 적용은, 유리 세라믹 물품에서 힘에 기여하는 국소적인 점착을 방지할 수 있는 것으로 믿어진다. 특히, 세라믹화 공정 동안, 유리는 상 변화 및 결정 성장 동안 수축을 경험하고, 이형제 층(110)의 존재는 유리가 유리 스택(106)에서 억제없이 자유롭게 이동하는 것을 가능하게 한다.

[0245] 도 14는, 유리 스택 위치의 함수(x-축)에 따른 최대 힘(μm ; y-축)의 그래프이다. 코팅은, 1.5" 분무 헤드 간격(실선) 및 3.0" 분무 헤드 간격(점선)으로 적용된다. 도 14는, 최대 힘이 유리 스택의 하부(좌측)로부터 유리 스택의 상부(우측)로 증가하는 것을 나타낸다. 부가적으로, 코팅이 코팅층의 두께 및 균일도에서 약간의 변화와 함께 적용된 구현 예(3.0" 분무 헤드 간격)에서, 최대 힘은, 1.5" 분무 헤드 간격으로 약 2gsm의 건조 코팅 중량으로 균일한 적용의 코팅층에 비해 유리 스택의 전체 두께에 걸쳐 증가한다. 따라서, 도 14에 제시된 데이터에 의해 입증된, 점착은, 유리 세라믹 물품의 낮은 수율과 물리적 열화를 유발하고, 국소적인 점착은 유리를 억제하여, 최종 제품에서 힘을 증가시킨다.

[0246] 유리 세라믹 물품의 힘을 감소시키는 것에 부가하여, 여기에 기재된 다양한 구현 예의 이형제 층(110)은, 유리 세라믹 물품의 상 균집을 변화시키지 않은 채로 남겨 두는 것으로 밝혀졌다. 도 8은, 연마 후 (D) 및 세라믹화된 (C) 대로 이형제 층(110)을 포함하는 유리 세라믹 물품의 XRD이다. 표면층 효과는 약 1 μm 미만인 것으로 측정된다.

[0247] 따라서, 다양한 구현 예에서, 이형제 층(110)은, 유리 시트(108)와 세터 플레이트(104) 사이에 CTE 불일치를 감

소시키고, 스커핑(scuffing)을 감소시키며, 마모를 감소시켜 세터 플레이트(104)의 수명을 연장할 수 있다. 예를 들어, 유리 시트(108)와 세터 플레이트(104) 사이에 CTE 불일치는, 유리 시트(108)가 세터 플레이트(104)에 점착하는 경우 스커핑으로 이어질 수 있는 것으로 믿어진다. 그러나, 이형제 조성물, 특히 콜로이드 결합체의 다양한 구현 예는, 열 공정 동안 완전히 분해되지 않는다. 따라서, 이형제 조성물은, 세터 플레이트(104)가 재-코팅되는 것이 요구되기 전에 다중 사용(예를 들어, 약 25 초과의 사이클) 동안 세터 플레이트(104)를 코팅하는데 사용될 수 있다. 따라서, 다양한 구현 예에서, 이형제 층(110)은, 초-박형 및 균일한 층으로 적용될 때, 고온 유리-유리 스택킹 배열에서 점착을 방지하고, 이는, 결국, 최종 유리 세라믹 물품의 휨을 감소시킬 수 있다.

[0248] 유리 스택 배열

[0249] 여기에 기재된 다양한 구현 예에서, 다중 유리 시트(108)는, 세라믹화 공정 동안 유리 스택(106)에 정렬된다. 최종 유리 세라믹 물품의 휨 및 응력에 영향을 미치는 것으로 전술된 변수에 부가하여, 유리-스택킹 배열의 다양한 요소가 유리 세라믹 물품의 휨 및 응력에 영향을 미치는 것으로 더욱 발견되었다.

[0250] 따라서, 다양한 구현 예에서, 중간층 세터 플레이트(112)는, 도 15에 나타난 바와 같이, 유리 스택(106) 내에 배치될 수 있다. 중간층 세터 플레이트(112)의 포함은, 열 전달을 증가시키고 유리 스택의 상부로부터 유리 스택의 하부까지의 온도 지연(temperature lag)을 감소시킬 수 있다. 도 16에 나타난 바와 같이, 세라믹화 공정의 핵형성 단계 동안 3개의 중간층 세터 플레이트를 포함하는 스택에서 각 유리 시트의 온도를 측정하면, 상부 스택의 상부층과 하부 스택의 하부층 사이에 2.2°C의 가변성이 있다. 게다가, 도 17에 나타난 바와 같이, 세라믹화 공정의 램핑 기간 동안 온도 차이가 존재하지만, 유리 스택에 중간층 세터 플레이트의 포함은, 소우킹 기간(soaking periods) 동안 유리 스택 전체에서 온도 균일도를 달성한다.

[0251] 부가적으로, 중간층 세터 플레이트(112)의 포함은, 도 18에 나타난 바와 같이, 휨을 감소시키고, 유리 세라믹 물품에서 응력에 큰 영향을 미치지 않는다. 구체적으로, 도 18은, 중간층 세터 플레이트(112)의 포함(그래프의 우측)이 중간층 세터 플레이트가 없는 유리 스택(그래프의 좌측)의 증가하는 휨과 비교하여 각 중간층 세터 플레이트에서 부가 휨을 재설정할 수 있음을 나타낸다. 최대 응력은, 선 그래프로 도 18에 나타내고, 이는 중간층 세터 플레이트의 부가로 증가되지 않는다.

[0252] 유리 스택(106) 내에 중간층 세터 플레이트(112)를 포함하는 것에 부가하여, 유리 세라믹 물품에서 휨 및 응력은, 유리 스택에 혼입된 유리 시트의 수를 제한하여 더욱 제어되거나 또는 감소될 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구현 예에서, 유리 스택은, 세터 플레이트(104)로부터 세터 플레이트(104)까지 6 내지 24의 유리 시트, 또는 10 내지 20의 유리 시트일 수 있다. 중간층 세터 플레이트가 유리 스택 내에 배치되는 구현 예에서, 각 중간층 세터 플레이트 사이에 유리 시트의 수는, 5의 유리 시트 내지 15의 유리 시트, 또는 6의 유리 시트 내지 10의 유리 시트일 수 있다.

[0253] 스택 질량(Stack Mass)

[0254] 이하 논의되는 바와 같이, 유리 세라믹을 형성할 때 유리의 결정화는, 유리 스택(106) 내에서 국소적인 가열을 일으킬 수 있는 발열 과정(exothermic process)이다. 이러한 국소적인 가열은, 스택의 모든 방향에서 스택 내에 열 구배를 일으킬 수 있다. 이하 좀 더 상세히 나타내지만, 이러한 열 구배는 스택에 존재하는 유리 시트에서 휨, 또는 감소된 평탄도로 이어질 수 있다. 구현 예에 따르면, 유리 스택에서 유리의 질량은, 예를 들어, 유리 스택의 높이를 변경하는 것과 같이 제어될 수 있어, 유리의 결정화에 의해 유발된 열 구배를 제어한다.

[0255] 세라믹 사이클은, 구현 예에 따르면, 주어진 온도에서 핵형성 단계에 이어, 더 높은 온도에서 성장 단계를 포함할 것이다. 전구체 유리 조성물과 세라믹 사이클은, 최종 제품에서 상 균집을 결정할 것이다. 구현 예들에 따르면, 세라믹화를 위한 사이클의 기록(COR)은, 전구체 유리 조성물을 570°C로 가열하는 단계, 그 온도에서 4시간 동안 유지한 다음 740°C로 가열하는 단계 및 그 온도에서 1시간 동안 유지하는 단계를 포함한다.

[0256] 도 19에 나타난 바와 같이, 전구체 유리가 COR로 세라믹화된 경우, 유리는, 핵형성으로부터 성장으로의 램프에 해당하는, 680°C 내지 700°C 범위의 온도 범위에서 결정질 상의 급격한 증가와 함께, 약 620°C에서 시작하여 침전되는 결정질 상의 양에서 증가를 나타낸다. 570°C 내지 740°C에서, 물질의 결정질 상의 양은, (리트벨트 방법에 의해 분석된, COR의 세라믹화 동안 샘플 표면의 고-온 XRD 분석으로 측정된 것으로) 10 wt% 미만으로부터 70 wt% 초과까지 증가한다. 이러한 현상은, wt%로 결정질 상의 급격한 증가에 의해, 특히 약 660°C로부터 약 710°C까지 급격한 증가로, 도 19에서 그래프로 나타낸다. 유사하게, 도 20은, 세라믹 사이클 내에 특정 온도에서 결정화로부터 방출된 에너지를 나타내는, 온도에 대한 시차 주사 열량계를 나타낸다. 도 20에 나타난 바와 같이, 구현 예에 따르면, 결정화로부터 방출되는 에너지는, 약 700°C의 온도에서 급격히 증가하는데, 여기서, 결정질

상 형성은 (도 20에 나타낸 바와 같이) 급격히 증가한다. 따라서, 도 19 및 도 20의 그래프는, 결정질 형성이, 전술된 바와 같이, 유리 스택에서 온도 구배를 유발할 수 있는, 발열 과정을 나타낸다.

[0257] 이하, 도 21a 및 21b를 참조하면, 이것은 핵형성으로부터 성장으로의 램프 동안 유리 시트에 열 구배(ΔT_s)가 존재할 때, 유리 시트가 구현 예에서 세라믹 사이클 동안 저중량(underweight)으로 억제되지 않으면, 형성된 유리 세라믹 시트에 휨이 발생될 수 있음을 나타낸다. 게다가, 유리 시트가 세라믹 사이클 동안 저중량으로 억제 되면, 유리 시트는 휘지 않을 수 있지만, 내부 응력은 ΔT_s 로 인해 유발될 수 있다. 이것은, 도 21a 내지 도 21b에서 입증되며, 여기서, 2개의 샘플은 낮은 ΔT_s 로 형성되고, 2개의 샘플은 높은 ΔT_s 에서 형성된다(총 4개의 샘플). 높은 ΔT_s 에 있는 하나의 샘플 및 낮은 ΔT_s 에 있는 하나의 샘플은, 유리 시트에 적용된 힘을 가지며, 이는 도 21a 및 도 21b에서 "Force in Contact(접촉력)"으로 표시되어 있다. 부가적으로, 높은 ΔT_s 에 있는 하나의 샘플 및 낮은 ΔT_s 에 있는 하나의 샘플은, 유리 시트에 힘이 적용되지 않는 구성요소를 갖지만, 유리 시트의 표면으로부터 미리결정된 거리에 배치된 세터를 가지며, 이에 의해 유리 시트에서 휨의 양을 억제하고; 이들 샘플은 도 21a 및 도 21b에서 "Shielded(차폐된)"로 표시된다.

[0258] 도 21a 및 21b는, 접촉력이 있는 유리 시트 및 차폐된 유리 시트의 낮은 ΔT_s 에 대한 세라믹-전 조건을 나타낸다. 도 21a 및 21b는 또한 이러한 유리 시트에서 휨 및 응력을 나타낸다. 차폐된 유리 시트의 휨은 20 μm 이고, 차폐된 유리 시트의 평균 응력은 3.34 MPa이며, 접촉력 유리 시트의 휨은 37 μm 이고, 접촉력 유리 시트에서 평균 응력은 2.10 MPa이다. 도 21a 및 21b는, 접촉력이 있는 유리 시트 및 차폐된 유리 시트의 낮은 ΔT_s 에 대한 세라믹-후 조건을 나타낸다. 도 21a 및 21b는 또한 이러한 유리 시트에서 휨 및 응력을 나타낸다. 차폐된 유리 시트의 휨은 110 μm 이고, 차폐된 유리 시트의 평균 응력은 1.06 MPa이며, 접촉력 유리 시트의 휨은 111 μm 이고, 접촉력 유리 시트에서 평균 응력은 0.87 MPa이다. 도 21a 및 21b는, 세라믹-후 차폐된 유리 시트의 휨 및 세라믹-후 접촉력 유리 시트의 휨을 그래프로 도시한다.

[0259] 도 21a 및 21b는, 접촉력이 있는 유리 시트 및 차폐된 유리 시트의 높은 ΔT_s 에 대한 세라믹-전 조건을 나타낸다. 도 21a 및 21b는 또한 이러한 유리 시트에서 휨 및 응력을 나타낸다. 차폐된 유리 시트의 휨은 33 μm 이고, 차폐된 유리 시트의 평균 응력은 2.02 MPa이며, 접촉력 유리 시트의 휨은 56 μm 이고, 접촉력 유리 시트에서 평균 응력은 1.98 MPa이다. 도 21a 및 21b는 접촉력이 있는 유리 시트 및 차폐된 유리 시트의 높은 ΔT_s 에 대한 세라믹-후 조건을 나타낸다. 도 21a 및 21b는 또한 이러한 유리 시트에서 휨 및 응력을 나타낸다. 차폐된 유리 시트의 휨은 1517 μm 이고, 차폐된 유리 시트의 평균 응력은 8.10 MPa이며, 접촉력 유리 시트의 휨은 34 μm 이고, 접촉력 유리 시트에서 평균 응력은 12.43 MPa이다. 도 21a 및 21b는, 세라믹-후 차폐된 유리 시트의 휨 및 세라믹-후 접촉력 유리 시트의 휨을 그래프로 도시한다.

[0260] 도 21a 및 도 21b에 나타낸 바와 같이, 세라믹화 동안 유리 시트에서 열 구배(ΔT_s)는 유리 시트에서 휨 및/또는 응력을 일으킬 수 있다. 어떤 특정 이론에 의한 구속됨이 없이, 이러한 열 구배는 세라믹 공정 동안 발열 결정화로 인해 일어날 수 있다.

[0261] 유리 시트의 스택을 세라믹화하는 동안, 핵형성 단계로부터 결정화 단계로 가열하는 단계 동안 유리 스택 내에 온도 증가는, 유리 스택을 둘러싼 가열 챔버에 분위기에서 온도 증가를 초과한다. 도 22는, 유리 스택 내에 열전대 2-6의 배치를 나타낸다. 즉, 열전대 2 및 6은, 각각 스택의 좌측과 우측에 위치되고, 열전대 3-5는 각각 스택의 하부, 중간, 및 상부에서 스택의 중앙에 위치된다. 부가적으로, 열전대 1 및 7은, 스택 외부의 가열 챔버의 분위기에 배치된다. 도 23은, 세라믹 사이클 동안 열전대의 온도 판독값을 나타낸다. 도 23에서 볼 수 있듯이, 유리 스택의 열전대(열전대 2-6)는, 약 7:20으로부터 약 7:30까지인, 결정화 단계 동안 가열 챔버의 분위기에서 스택 외부의 열전대 (열전대 1 및 7)보다 훨씬 높은 온도를 나타내고 있다. 결정화 단계에서 온도를 유지하는 동안, 유리 스택에서 열전대의 온도 판독값은, 유리 외부의 열전대의 온도 판독값에 접근되는데, 이는 유리 시트의 발열 결정화가 핵형성 단계로부터 결정화 단계로의 가열 단계 동안 스택 온도에서 급격히 상승함을 나타낸다.

[0262] 유리 스택과 가열 챔버의 분위기 사이에 이러한 온도 차이는, 스택 높이가 증가함에 따라 증가하고, 또는 다시 말하면, 스택 내에 유리의 질량이 증가함에 따라 증가한다. 표 2는, 다른 스택 높이 및 그에 따라, 다른 질량 지수를 갖는 6개의 스택 배열을 나타낸다 (질량 지수는, 유리 시트의 두께에 스택에서 시트의 수를 곱한 값이다).

표 2

실행	스택 배열 (스택에서 시트의 수)	각 시트의 두께 (mm)	질량 지수
1	23	1.11	25.3
2	23	1.11	25.3
3	10	1.11	11.0
4	15	1.11	16.5
5	23	1.11	25.3
6	3	4.3	12.9

[0263]

위에서 개시된 COR 세라믹 사이클은, 상기 표 2에 개시된 배열을 갖는 스택에 대해 실행된다. 도 24는, 260 mm x 680 mm의 - 두께 이외의 - 치수를 갖는 시트에 대해 수행된, 본 시험의 결과를 그래픽으로 도시한다. 전술된 바와 같이, COR 세라믹 사이클은, 예를 들어, 레어 또는 오븐과 같은, 가열 챔버의 분위기를 약 540°C의 핵형성 유지로부터 740°C의 결정질 성장 온도로 가열하고, 여기서, 가열 챔버의 분위기는 지속 기간 동안 740°C로 유지된다. 따라서, 발열 결정화의 영향이 가장 적은 유리 스택은 740°C에 가장 가까운 최대 온도를 가질 것이다. 도 24에 나타난 바와 같이, 더 낮은 질량 지수를 갖는 유리 스택은, 최대 온도를 가질 것이다. 특히, 11.0 및 16.5의 질량 지수를 각각 갖는 스택을 포함하는, 표 2에서 실행 3 및 4는, 23의 질량 지수를 갖는 스택을 모두 포함하는, 실행 1, 2, 및 5보다 740°C에 가까운 최대 온도를 갖는다. 이러한 데이터는, 더 낮은 질량 지수를 갖는 스택이 발열 결정화의 영향을 덜 미칠 것이고, 이에 의해 적은 온도 구배 및 적은 휨을 갖게 될 것을 나타낸다.

[0265]

발열 결정화의 영향은, 상기 표 2에서 실행 6의 배열을 사용하는 2개의 사이클을 비교하여 더욱 확인된다. 제1 사이클에서, 핵형성 및 결정화를 겪은 유리 시트는 사용되고, 제2 사이클에서 제1 사이클 동안 사용된 동일한 결정화된 유리 시트는 다시 사이클에 적용된다. 이러한 방식에서, 비교는, 제1 사이클에서 결정화를 겪는 시트 및 -시트가 이미 제1 사이클에서 결정화되었기 때문에- 제2 사이클에서 결정화를 겪지 않은 시트로 만들어진다. 따라서, 시트가 이미 결정화를 겪었고, 재차 결정화되지 않을 것이기 때문에, 제2 사이클에서 거의 발열 결정화는 없는 것으로 예상된다. 이것은, 사이클 동안 스택 온도의 결과를 그래픽으로 도시하는, 도 25에 나타난 바와 같이 확인된다. 도 25에서, 유리 시트는 사이클 동안 (특히 결정화 단계 동안) 증가된 온도를 나타내는 반면, 결정화된 시트는 사이클 동안 증가된 온도를 나타내지 않는다. 그러나, 유리 스택의 온도와 결정화된 스택의 온도는, 사이클의 다른 부분 동안에 상대적으로 유사하고, 오직 핵형성 단계로부터 성장 단계(즉, 상당한 결정화 이벤트(events) 및 발열 반응이 일어나는 것으로 알려진 온도 범위)까지 가열하는 단계 동안 상당히 다르다. 도 26은, 도 22에 개시된 열전대 배열을 사용하여 스택 내에 열전대의 온도 관독값과 스택 외부의 열전대의 온도 관독값을 그래프로 비교한다. 도 26에 나타난 바와 같이, 스택 내에 온도는, 이러한 결정화된 시트에 대해 스택을 둘러싼 공기의 온도를 초과하지 않는다.

[0266]

발열 결정화는 또한 스택을 가로지르는 온도 구배에 영향을 미칠 수 있다. 도 22에 개시된 열전대 배열을 사용하여, 스택 내에 여러 위치의 온도는, 사이클 동안 측정된다. 결정화된 시트의 스택의 경우, 온도는, 도 26에 나타난 바와 같이, 스택 전체에서 더 균일하다. 따라서, 스택 전체에서 열 구배의 크기는 오버슈트(overshoot)의 크기가 증가함에 따라 증가한다. 이러한 열처리 동안에 결정화로 인한 발열 반응을 경험하는, 유리 시트 스택은, 700°C를 넘는 증가된 열 구배를 나타낸다. 위에서 나타난 바와 같이, 유리 시트에서 열 구배는, 시트에서 증가된 휨 및/또는 응력으로 이어질 수 있다.

[0267]

세라믹 사이클 동안 일어나는 온도 구배를 완화시키기 위해, 구현 예에서, 유리 시트의 스택은, 35 이하, 예컨대, 34 이하, 33 이하, 32 이하, 31 이하, 30 이하, 29 이하, 28 이하, 27 이하, 26 이하, 25 이하, 24 이하, 23 이하, 22 이하, 21 이하, 20 이하, 19 이하, 18 이하, 17 이하, 16 이하, 15 이하, 14 이하, 13 이하, 12 이하, 11 이하, 또는 10 이하의 질량 지수를 갖는다. 최소 질량 지수는 제한되지 않으며, 0보다 큰 임의의 수일 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0268]

시트 배열

[0269]

여기에서의 다양한 구현 예에 따르면, 유리 시트(108)의 두께 균일도는, 유리 세라믹 물품의 휨을 감소시키기 위해 제어된다. 도 27에서, 압연된-대로의(as-rolled) 유리 및 랩핑된(lapped) 유리 모두에 대해 10개의 유리 시트 및 24개의 유리 시트의 유리 스택에 대한 최대 휨을 나타낸다. 도 27에 나타난 바와 같이, 최대 두께 편차가 64 μm인 압연된-대로의 유리 시트를 포함하는 유리 스택의 경우, 최대 휨은, 최대 두께 편차가 21 μm인 랩핑

된 유리 시트를 포함하는 유리 스택과 비교하여 크게 증가된다. 부가적으로, 도 28의 데이터에 의해 입증된 바와 같이, (전술된 바와 같은) 세터 플레이트(104)의 평탄도는, 유리 시트의 두께의 가변성에 의해 제한되는 영향을 갖는다. 특히, 도 28은, 압연된-대로의 유리의 10-유리 시트 스택 배열의 경우, 세터 플레이트의 평탄도에서 78 μm 감소는 유리 세라믹 물품의 휨에 제한적인 영향을 가짐을 나타낸다. 따라서, 시트 형성 후, 다양한 구현 예에서, 유리 시트는, 유리 시트의 두께 가변성을 감소시키기 위해 기계 가공되거나 또는 그렇지 않으면 가공될 수 있다.

[0270] 다양한 구현 예에서, 에지 비드는, 유리 세라믹 물품에서 관찰되는 휨의 양을 감소시키기 위해 유리 시트로부터 제거될 수 있다. 에지 비드는 두께 불-균일도가 더 높으며, 따라서 세라믹화 공정 동안에 휨에 원인이 되는 것으로 믿어진다. 특히, 단일 유리 시트가 (예를 들어, 유리 스택 내로 혼입되지 않은) 세라믹화 공정을 거치는 구현 예에서, 에지 비드의 제거는, 유리 시트에서 휨을 감소시킬 수 있다. 도 29a에 나타난 바와 같이, 에지 비드의 제거(유리 시트의 각 측면에서 대략 10 mm)는, 에지 비드가 제거되지 않은 유리 시트에 비해 56 μm 만큼 최대 평탄도를 감소시킨다(도 29b). 부가적으로, 도 30에 나타난 바와 같이, 유리 세라믹 물품에서 응력은, 유리 세라믹 물품이 비드를 포함하여 세라믹화된 경우(상부)와 비교하여 비드가 제거된 경우(하부) 감소된다. 그러나, 예기치 않게, 세라믹화 공정 동안 유리 스택 내로 혼입된 유리 시트로부터 에지 비드의 제거는, 이형제 층이 유리 스택 내로 혼입되지 않는 구현 예에서 증가된 휨을 결과한다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 인접한 유리 시트의 에지 비드의 제거로부터 결과하는 표면적 접촉에서 증가는, 짐착이 일어날 부가적인 구역을 제공하는 것으로 믿어진다. 따라서, 에지 비드가 제거되고 유리 시트가 유리 스택 내로 혼입되는 구현 예에서, 이형제 층은 혼입된다.

[0271] 다양한 구현 예에서, 부품 크기는 또한 유리 세라믹 물품에서 휨 및 응력을 제어하기 위해 고려된다. 도 31에 나타난 바와 같이, 임계 ΔT 는 부품 크기에 따라 감소한다. 특히, 임계 ΔT 는, 다양한 부품 길이와 폭에 대해 응력 및 휨이 유발될 수 있는 ΔT 이다. 따라서, 더 큰 부품의 경우, 최종 유리 세라믹 물품 내로 휨이나 버클링(buckling)을 유발하지 않고 더 큰 ΔT 는 수용 가능할 수 있다.

[0272] 따라서, 다양한 구현 예에서, 유리 시트의 두께 변화는, 유리 세라믹 물품에 부여되는 휨 및 응력을 감소시키기 위해, 예컨대, 에지 비드 제거 및 랩핑에 의해, 유리 스택이 전체적으로 및 개별적으로 제어될 수 있다.

[0273] 유리 또는 유리 세라믹 전구체의 조성물

[0274] 유리 또는 유리 세라믹 전구체 조성물의 구현 예는, 이하 중량 퍼센트(wt%) 및 몰 퍼센트(mol%) 모두로 제공된다. 조성물은 산화물 기준으로 이들 각각의 퍼센트로 제공된다.

[0275] 중량 퍼센트로 조성물

[0276] 비록 유리 시트(108)의 유리 조성물이 유리 세라믹 물품의 기계적 및 광학적 특성에 영향을 미칠 수 있는 것으로 이해되어야 할지라도, 유리 시트(108)는, 유리 세라믹 물품을 형성하는데 적합한 임의의 유리 조성물로 제조될 수 있다. 다양한 구현 예에서, 유리 조성물은, 그 결과로 생긴 유리 세라믹 물품이 페탈라이트 결정질 상 및 리튬 실리케이트 결정질 상을 갖도록 선택되고, 여기서, 페탈라이트 결정질 상 및 리튬 실리케이트 결정질 상은 유리 세라믹 물품에 존재하는 다른 결정질 상보다 더 높은 중량 퍼센트를 갖는다.

[0277] 제한이 아닌 예로서, 다양한 구현 예에서, 유리 시트(108)는, 약 55 wt% 내지 약 80 wt%의 SiO_2 , 약 0 wt% 내지 약 20 wt%의 Al_2O_3 , 약 5 wt% 내지 약 20 wt%의 Li_2O , 약 0 wt% 내지 약 10 wt%의 B_2O_3 , 약 0 wt% 내지 약 5 wt%의 Na_2O , 약 0 wt% 내지 약 10 wt%의 ZnO , 약 0.5 wt% 내지 약 6 wt%의 P_2O_5 , 및 약 0.2 wt% 내지 약 15 wt%의 ZrO_2 를 포함하는 유리 조성물로부터 형성될 수 있다. 구현 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 전구체는, K_2O , Rb_2O , 또는 Cs_2O 와 같은, 알칼리 염을 포함할 수 있다.

[0278] 유리의 형성에 포함된 산화물인, SiO_2 는, 유리 및 유리-세라믹의 네트워킹 구조(networking structure)를 안정화시키는 기능을 할 수 있다. 다양한 유리 조성물에서, 유리 시트가 유리-세라믹으로 전환되도록 열처리될 때, SiO_2 의 농도는, 페탈라이트 결정 상을 형성하기 위해서 충분히 높아야 한다. 순수한 SiO_2 또는 고- SiO_2 유리의 용융 온도가 바람직하지 않게 높기 때문에, SiO_2 의 양은, 유리의 용융 온도를 제어하기 위해 제한될 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 55 wt% 내지 약 80 wt%의 SiO_2 를 포함한다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 69 wt% 내지 약 80 wt%의 SiO_2 를 포함한다. 몇몇 구현 예에서, 유

리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 55 wt% 내지 약 80 wt%, 약 55 wt% 내지 약 77 wt%, 약 55 wt% 내지 약 75 wt%, 약 55 wt% 내지 약 73 wt%, 약 60 wt% 내지 약 80 wt%, 약 60 wt% 내지 약 77 wt%, 약 60 wt% 내지 약 75 wt%, 약 60 wt% 내지 약 73 wt%, 약 69 wt% 내지 약 80 wt%, 약 69 wt% 내지 약 77 wt%, 약 69 wt% 내지 약 75 wt%, 약 69 wt% 내지 약 73 wt%, 약 70 wt% 내지 약 80 wt%, 약 70 wt% 내지 약 77 wt%, 약 70 wt% 내지 약 75 wt%, 약 70 wt% 내지 약 73 wt%, 약 73 wt% 내지 약 80 wt%, 약 73 wt% 내지 약 77 wt%, 약 73 wt% 내지 약 75 wt%, 약 75 wt% 내지 약 80 wt%, 약 75 wt% 내지 약 77 wt%, 또는 약 77 wt% 내지 약 80 wt%의 SiO₂를 포함할 수 있다.

[0279] Al₂O₃는 또한 네트워크에 안정화를 제공할 수 있으며, 또한 개선된 기계적 특성 및 화학적 내구성을 제공한다. 그러나, Al₂O₃의 양이 너무 많으면, 리튬 실리케이트 결정의 분율(fraction)은, 아마도 인터로킹(interlocking) 구조가 형성되지 않을 수 있는 정도로, 감소될 수 있다. Al₂O₃의 양은, 점도를 제어하기 위해 조정될 수 있다. 더욱이, Al₂O₃의 양이 너무 많으면, 용융물의 점도는 또한 일반적으로 증가된다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 0 wt% 내지 약 20 wt%의 Al₂O₃를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 6 wt% 내지 약 9 wt%의 Al₂O₃를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 2 wt% 내지 약 20 wt%, 약 2 wt% 내지 약 18 wt%, 약 2 wt% 내지 약 15 wt%, 약 2 wt% 내지 약 12 wt%, 약 2 wt% 내지 약 10 wt%, 약 2 wt% 내지 약 9 wt%, 약 2 wt% 내지 약 8 wt%, 약 2 wt% 내지 약 5 wt%, 약 5 wt% 내지 약 20 wt%, 약 5 wt% 내지 약 18 wt%, 약 5 wt% 내지 약 15 wt%, 약 5 wt% 내지 약 12 wt%, 약 5 wt% 내지 약 10 wt%, 약 5 wt% 내지 약 9 wt%, 약 5 wt% 내지 약 8 wt%, 6 wt% 내지 약 20 wt%, 약 6 wt% 내지 약 18 wt%, 약 6 wt% 내지 약 15 wt%, 약 6 wt% 내지 약 12 wt%, 약 6 wt% 내지 약 10 wt%, 약 6 wt% 내지 약 9 wt%, 8 wt% 내지 약 20 wt%, 약 8 wt% 내지 약 18 wt%, 약 8 wt% 내지 약 15 wt%, 약 8 wt% 내지 약 12 wt%, 약 8 wt% 내지 약 10 wt%, 10 wt% 내지 약 20 wt%, 약 10 wt% 내지 약 18 wt%, 약 10 wt% 내지 약 15 wt%, 약 10 wt% 내지 약 12 wt%, 약 12 wt% 내지 약 20 wt%, 약 12 wt% 내지 약 18 wt%, 또는 약 12 wt% 내지 약 15 wt%의 Al₂O₃를 포함할 수 있다.

[0280] 여기에서의 유리 및 유리-세라믹에서, Li₂O는, 페탈라이트 및 리튬 실리케이트 결정 상 모두를 형성하는데 도움을 준다. 실제로, 주된 결정 상으로서 페탈라이트 및 리튬 실리케이트를 얻기 위해서, 조성물에서 Li₂O를 적어도 약 7 wt%로 갖는 것이 바람직하다. 부가적으로, Li₂O가 너무 많으면 (약 15 wt% 초과), 조성물은 매우 유동적으로 되는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 5 wt% 내지 약 20 wt%의 Li₂O를 포함할 수 있다. 다른 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 10 wt% 내지 약 14 wt%의 Li₂O를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 5 wt% 내지 약 20 wt%, 약 5 wt% 내지 약 18 wt%, 약 5 wt% 내지 약 16 wt%, 약 5 wt% 내지 약 14 wt%, 약 5 wt% 내지 약 12 wt%, 약 5 wt% 내지 약 10 wt%, 약 5 wt% 내지 약 8 wt%, 약 7 wt% 내지 약 20 wt%, 약 7 wt% 내지 약 18 wt%, 약 7 wt% 내지 약 16 wt%, 약 7 wt% 내지 약 14 wt%, 약 7 wt% 내지 약 12 wt%, 약 7 wt% 내지 약 10 wt%, 약 10 wt% 내지 약 20 wt%, 약 10 wt% 내지 약 18 wt%, 약 10 wt% 내지 약 16 wt%, 약 10 wt% 내지 약 14 wt%, 약 10 wt% 내지 약 12 wt%, 약 12 wt% 내지 약 20 wt%, 약 12 wt% 내지 약 18 wt%, 약 12 wt% 내지 약 16 wt%, 약 12 wt% 내지 약 14 wt%, 약 14 wt% 내지 약 20 wt%, 약 14 wt% 내지 약 18 wt%, 약 14 wt% 내지 약 16 wt%, 약 16 wt% 내지 약 20 wt%, 약 16 wt% 내지 약 18 wt%, 또는 약 18 wt% 내지 약 20 wt%의 Li₂O를 포함할 수 있다.

[0281] 위에서 언급된 바와 같이, Li₂O는 일반적으로 다양한 유리-세라믹을 형성하는데 유용하지만, 다른 알칼리 산화물은 유리-세라믹 형성을 감소시키고, 유리-세라믹에 알루미늄실리케이트 잔류 유리를 형성하는 경향이 있다. 약 5 wt%를 초과하는 Na₂O 또는 K₂O, 또는 이들의 조합은, 결정화 동안 변형 및 기계적 특성 관점에서 바람직하지 않은 미세구조로 이어질 수 있는, 바람직하지 않은 양의 잔류 유리로 이어지는 것으로 밝혀졌다. 잔류 유리의 조성물은, 결정화 동안 점도를 제어하고, 변형 또는 바람직하지 않은 열팽창을 최소화하거나, 또는 미세구조 특성을 제어하기 위해 조정될 수 있다. 따라서, 일반적으로, 유리 시트는 적은 양의 비-리튬 알칼리 산화물을 갖는 유리 조성물로부터 제조될 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 0 wt% 내지 약 5 wt%의 R₂O를 포함할 수 있으며, 여기서, R은 알칼리 양이온인 Na 및 K 중 하나 이상이다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 1 wt% 내지 약 3 wt%의 R₂O를 포함할 수 있으며, 여기서, R은 알칼리 양이온인 Na 및 K 중 하나 이상이다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 0 wt% 내지 약 5 wt%, 0

wt% 내지 약 4 wt%, 0 wt% 내지 약 3 wt%, 0 wt% 내지 약 2 wt%, 0 wt% 내지 약 1 wt%, >0 wt% 내지 약 5 wt%, >0 wt% 내지 약 4 wt%, >0 wt% 내지 약 3 wt%, >0 wt% 내지 약 2 wt%, >0 wt% 내지 약 1 wt%, 약 1 wt% 내지 약 5 wt%, 약 1 wt% 내지 약 4 wt%, 약 1 wt% 내지 약 3 wt%, 약 1 wt% 내지 약 2 wt%, 약 2 wt% 내지 약 5 wt%, 약 2 wt% 내지 약 4 wt%, 약 2 wt% 내지 약 3 wt%, 약 3 wt% 내지 약 5 wt%, 약 3 wt% 내지 약 4 wt%, 또는 약 4 wt% 내지 약 5 wt%의 Na_2O , K_2O , 또는 이의 조합을 포함할 수 있다.

[0282]

유리 및 유리-세라믹 조성물은 P_2O_5 를 포함할 수 있다. P_2O_5 는 벌크 핵형성을 생성하기 위한 핵형성제 (nucleating agent)로서 기능할 수 있다. P_2O_5 의 농도가 너무 낮으면, 전구체 유리는 결정화되지만, 오직 더 높은 온도에서 (낮은 점도로 인해) 및 안쪽 표면으로부터, 약하고 종종 변형된 물체를 산출한다. 그러나, P_2O_5 의 농도가 너무 높으면, 유리 시트의 형성 동안 냉각시, 실투(devitrification)는, 제어하기가 어려울 수 있다. 구현 예는, >0 wt% 내지 약 6 wt%의 P_2O_5 를 포함할 수 있다. 다른 구현 예는, 약 2 wt% 내지 약 4 wt%의 P_2O_5 를 포함할 수 있다. 또 다른 구현 예는 약 1.5 wt% 내지 약 2.5 wt%의 P_2O_5 를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 0 wt% 내지 약 6 wt%, 0 wt% 내지 약 5.5 wt%, 0 wt% 내지 5 wt%, 0 wt% 내지 약 4.5 wt%, 0 wt% 내지 약 4 wt%, 0 wt% 내지 약 3.5 wt%, 0 wt% 내지 약 3 wt%, 0 wt% 내지 약 2.5 wt%, 0 wt% 내지 약 2 wt%, 0 wt% 내지 약 1.5 wt%, 0 wt% 내지 약 1 wt%, >0 wt% 내지 약 6 wt%, >0 wt% 내지 약 5.5 wt%, >0 wt% 내지 5 wt%, >0 wt% 내지 약 4.5 wt%, >0 wt% 내지 약 4 wt%, >0 wt% 내지 약 3.5 wt%, >0 wt% 내지 약 3 wt%, >0 wt% 내지 약 >2.5 wt%, 0 wt% 내지 약 2 wt%, >0 wt% 내지 약 1.5 wt%, >0 wt% 내지 약 1 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 6 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 5.5 wt%, 약 0.5 wt% 내지 5 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 4.5 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 4 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 3.5 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 3 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 2.5 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 2 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 1.5 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 1 wt%, 약 1 wt% 내지 약 6 wt%, 약 1 wt% 내지 약 5.5 wt%, 약 1 wt% 내지 5 wt%, 약 1 wt% 내지 약 4.5 wt%, 약 1 wt% 내지 약 4 wt%, 약 1 wt% 내지 약 3.5 wt%, 약 1 wt% 내지 약 3 wt%, 약 1 wt% 내지 약 2.5 wt%, 약 1 wt% 내지 약 2 wt%, 약 1 wt% 내지 약 1.5 wt%, 약 1.5 wt% 내지 약 6 wt%, 약 1.5 wt% 내지 약 5.5 wt%, 약 1.5 wt% 내지 5 wt%, 약 1.5 wt% 내지 약 4.5 wt%, 약 1.5 wt% 내지 약 4 wt%, 약 1.5 wt% 내지 약 3.5 wt%, 약 1.5 wt% 내지 약 3 wt%, 약 1.5 wt% 내지 약 2.5 wt%, 약 1.5 wt% 내지 약 2 wt%, 약 2 wt% 내지 약 6 wt%, 약 2 wt% 내지 약 5.5 wt%, 약 2 wt% 내지 5 wt%, 약 2 wt% 내지 약 4.5 wt%, 약 2 wt% 내지 약 4 wt%, 약 2 wt% 내지 약 3.5 wt%, 약 2 wt% 내지 약 3 wt%, 약 2 wt% 내지 약 2.5 wt%, 약 2.5 wt% 내지 약 6 wt%, 약 2.5 wt% 내지 약 5.5 wt%, 약 2.5 wt% 내지 5 wt%, 약 2.5 wt% 내지 약 4.5 wt%, 약 2.5 wt% 내지 약 4 wt%, 약 2.5 wt% 내지 약 3.5 wt%, 약 2.5 wt% 내지 약 3 wt%, 약 3 wt% 내지 약 6 wt%, 약 3 wt% 내지 약 5.5 wt%, 약 3 wt% 내지 5 wt%, 약 3 wt% 내지 약 4.5 wt%, 약 3 wt% 내지 약 4 wt%, 약 3 wt% 내지 약 3.5 wt%, 약 3.5 wt% 내지 약 6 wt%, 약 3.5 wt% 내지 약 5.5 wt%, 약 3.5 wt% 내지 5 wt%, 약 3.5 wt% 내지 약 4.5 wt%, 약 3.5 wt% 내지 약 4 wt%, 약 4 wt% 내지 약 6 wt%, 약 4 wt% 내지 약 5.5 wt%, 약 4 wt% 내지 5 wt%, 약 4 wt% 내지 약 4.5 wt%, 약 4.5 wt% 내지 약 6 wt%, 약 4.5 wt% 내지 약 5.5 wt%, 약 4.5 wt% 내지 5 wt%, 약 5 wt% 내지 약 6 wt%, 약 5 wt% 내지 약 5.5 wt%, 또는 약 5.5 wt% 내지 약 6 wt%의 P_2O_5 를 포함할 수 있다.

[0283]

다양한 유리 및 유리-세라믹 조성물에서, 일반적으로 ZrO_2 는 액상선 온도(liquidus temperature)를 낮추고, 형성 동안 유리 실투를 현저히 줄여서, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 유리의 안정성을 개선시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. 8wt%를 넘는 농도에서, ZrSiO_4 는, 고온에서 1차 액상선 상을 형성할 수 있으며, 이는 액상선 점도를 현저히 낮춘다. 투명한 유리는, 유리가 2 wt%를 넘는 ZrO_2 를 함유할 때 형성될 수 있다. ZrO_2 의 첨가는 또한 투명한 유리-세라믹의 형성에 도움이 되는, 페달라이트 결정립 크기를 줄이는데 도움이 될 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 0.2 wt% 내지 약 15 wt%의 ZrO_2 를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 2 wt% 내지 약 4 wt%의 ZrO_2 를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 0.2 wt% 내지 약 15 wt%, 약 0.2 wt% 내지 약 12 wt%, 약 0.2 wt% 내지 약 10 wt%, 약 0.2 wt% 내지 약 8 wt%, 약 0.2 wt% 내지 약 6 wt%, 약 0.2 wt% 내지 약 4 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 15 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 12 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 10 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 8 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 6 wt%, 약 0.5 wt% 내지 약 4 wt%, 약 1 wt% 내지 약 15 wt%, 약 1 wt% 내지 약 12 wt%, 약 1 wt% 내지 약 10 wt%, 약 1 wt% 내지 약 8 wt%, 약 1 wt% 내지 약 6 wt%, 약 1 wt% 내지 약 4 wt%, 약 2 wt% 내지 약 15 wt%, 약 2 wt% 내지 약 12 wt%, 약 2 wt% 내지 약 10 wt%, 약 2 wt% 내지 약 8 wt%, 약 2 wt% 내지 약 6 wt%, 약 2

wt% 내지 약 4 wt%, 약 3 wt% 내지 약 15 wt%, 약 3 wt% 내지 약 12 wt%, 약 3 wt% 내지 약 10 wt%, 약 3 wt% 내지 약 8 wt%, 약 3 wt% 내지 약 6 wt%, 약 3 wt% 내지 약 4 wt%, 약 4 wt% 내지 약 15 wt%, 약 4 wt% 내지 약 12 wt%, 약 4 wt% 내지 약 10 wt%, 약 4 wt% 내지 약 8 wt%, 약 4 wt% 내지 약 6 wt%, 약 8 wt% 내지 약 15 wt%, 약 8 wt% 내지 약 12 wt%, 약 8 wt% 내지 약 10 wt%, 약 10 wt% 내지 약 15 wt%, 약 10 wt% 내지 약 12 wt%, 또는 약 12 wt% 내지 약 15 wt%의 ZrO_2 를 포함할 수 있다.

[0284] B_2O_3 는, 낮은 용융 온도를 갖는 유리 시트를 제공하는 데 도움이 된다. 더군다나, 유리 시트 및 따라서 유리-세라믹 물품에 B_2O_3 의 첨가는, 인터로킹 결정 미세구조를 달성하는데 도움이 되며, 또한 유리-세라믹 물품의 내손상성을 개선시킬 수 있다. 잔류 유리에서 붕소가 알칼리 산화물이나 또는 2가 양이온 산화물에 의해 전하 균형을 이루지 않으면, 이것은 유리의 구조를 개방시키는 삼각-배위 상태 (또는 3-배위 붕소)가 될 것이다. 이러한 3-배위된 붕소 주변의 네트워크는, 사면체 배위 (또는 4-배위된) 붕소만큼 단단하지 않다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 3-배위 붕소를 포함하는 유리 시트 및 유리-세라믹은, 균열 형성 전에 어느 정도의 변형을 견딜 수 있는 것으로 믿어진다. 약간의 변형을 허용함으로써, 비커스 압입 균열 개시 값은 증가된다. 3-배위 붕소를 포함하는 유리 시트 및 유리-세라믹의 파괴 인성은 또한 증가될 수 있다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 유리-세라믹 (및 유리 시트)의 잔류 유리에 붕소의 존재는, 잔류 유리 (또는 유리 시트)의 점도를 낮추어, 리튬 실리케이트 결정, 특히 높은 종횡비(aspect ratio)를 갖는 큰 결정의 성장을 용이하게 하는 것으로 믿어진다. (4-배위 붕소에 비례하여) 더 많은 양의 3-배위 붕소는, 더 큰 비커스 압입 균열 개시 하중을 나타내는 유리-세라믹을 결과하는 것으로 믿어진다. 몇몇 구현 예에서, (총 B_2O_3 의 퍼센트로서) 3-배위 붕소의 양은 약 40% 이상, 50% 이상, 75% 이상, 85% 이상, 또는 심지어 95% 이상일 수 있다. 붕소의 양은 일반적으로 세라믹화된 벌크 유리-세라믹의 화학적 내구성 및 기계적 강도를 유지하기 위해 제어되어야 한다.

[0285] 하나 이상의 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 0 wt% 내지 약 10 wt% 또는 0 wt% 내지 약 2 wt%의 B_2O_3 를 포함한다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 0 wt% 내지 약 10 wt%, 0 wt% 내지 약 9 wt%, 0 wt% 내지 약 8 wt%, 0 wt% 내지 약 7 wt%, 0 wt% 내지 약 6 wt%, 0 wt% 내지 약 5 wt%, 0 wt% 내지 약 4 wt%, 0 wt% 내지 약 3 wt%, 0 wt% 내지 약 2 wt%, 0 wt% 내지 약 1 wt%, >0 wt% 내지 약 10 wt%, >0 wt% 내지 약 9 wt%, >0 wt% 내지 약 8 wt%, >0 wt% 내지 약 7 wt%, >0 wt% 내지 약 6 wt%, >0 wt% 내지 약 5 wt%, >0 wt% 내지 약 4 wt%, >0 wt% 내지 약 3 wt%, >0 wt% 내지 약 2 wt%, >0 wt% 내지 약 1 wt%, 약 1 wt% 내지 약 10 wt%, 약 1 wt% 내지 약 8 wt%, 약 1 wt% 내지 약 6 wt%, 약 1 wt% 내지 약 5 wt%, 약 1 wt% 내지 약 4 wt%, 약 1 wt% 내지 약 2 wt%, 약 2 wt% 내지 약 10 wt%, 약 2 wt% 내지 약 8 wt%, 약 2 wt% 내지 약 6 wt%, 약 2 wt% 내지 약 4 wt%, 약 3 wt% 내지 약 10 wt%, 약 3 wt% 내지 약 8 wt%, 약 3 wt% 내지 약 6 wt%, 약 3 wt% 내지 약 4 wt%, 약 4 wt% 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.

[0286] MgO 는, 부분 고용체(solid solution)에서 페달라이트 결정에 진입할 수 있다. 하나 이상의 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 0 wt% 내지 약 8 wt%의 MgO 를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 0 wt% 내지 약 8 wt%, 0 wt% 내지 약 7 wt%, 0 wt% 내지 약 6 wt%, 0 wt% 내지 약 5 wt%, 0 wt% 내지 약 4 wt%, 0 wt% 내지 약 3 wt%, 0 wt% 내지 약 2 wt%, 0 wt% 내지 약 1 wt%, 약 1 wt% 내지 약 8 wt%, 약 1 wt% 내지 약 7 wt%, 약 1 wt% 내지 약 6 wt%, 약 1 wt% 내지 약 5 wt%, 약 1 wt% 내지 약 4 wt%, 약 1 wt% 내지 약 3 wt%, 약 1 wt% 내지 약 2 wt%, 약 2 wt% 내지 약 8 wt%, 약 2 wt% 내지 약 7 wt%, 약 2 wt% 내지 약 6 wt%, 약 2 wt% 내지 약 5 wt%, 약 2 wt% 내지 약 4 wt%, 약 2 wt% 내지 약 3 wt%, 약 3 wt% 내지 약 8 wt%, 약 3 wt% 내지 약 7 wt%, 약 3 wt% 내지 약 6 wt%, 약 3 wt% 내지 약 5 wt%, 약 3 wt% 내지 약 4 wt%, 약 4 wt% 내지 약 8 wt%, 약 4 wt% 내지 약 7 wt%, 약 4 wt% 내지 약 6 wt%, 약 4 wt% 내지 약 5 wt%, 약 5 wt% 내지 약 8 wt%, 약 5 wt% 내지 약 7 wt%, 약 5 wt% 내지 약 6 wt%, 약 6 wt% 내지 약 8 wt%, 약 6 wt% 내지 약 7 wt%, 또는 약 7 wt% 내지 약 8 wt%의 MgO 를 포함할 수 있다.

[0287] ZnO 는, 부분 고용체에서 페달라이트 결정에 진입할 수 있다. 하나 이상의 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 0 wt% 내지 약 10 wt%의 ZnO 를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 0 wt% 내지 약 10 wt%, 0 wt% 내지 약 9 wt%, 0 wt% 내지 약 8 wt%, 0 wt% 내지 약 7 wt%, 0 wt% 내지 약 6 wt%, 0 wt% 내지 약 5 wt%, 0 wt% 내지 약 4 wt%, 0 wt% 내지 약 3 wt%, 0 wt% 내지 약 2 wt%, 0 wt% 내지 약 1 wt%, 약 1 wt% 내지 약 10 wt%, 약 1 wt% 내지 약 9 wt%, 약 1 wt% 내지 약 8 wt%, 약 1 wt% 내지 약 7 wt%, 약 1 wt% 내지 약 6 wt%, 약 1 wt% 내지 약 5 wt%, 약 1 wt% 내지 약 4 wt%, 약 1 wt% 내지 약 3 wt%, 약 1 wt% 내지 약 2 wt%, 약 2 wt% 내지 약 10 wt%, 약 2 wt% 내지 약 9 wt%, 약 2 wt% 내지 약 8 wt%, 약 2 wt% 내

지 약 7 wt%, 약 2 wt% 내지 약 6 wt%, 약 2 wt% 내지 약 5 wt%, 약 2 wt% 내지 약 4 wt%, 약 2 wt% 내지 약 3 wt%, 약 3 wt% 내지 약 10 wt%, 약 3 wt% 내지 약 9 wt%, 약 3 wt% 내지 약 8 wt%, 약 3 wt% 내지 약 7 wt%, 약 3 wt% 내지 약 6 wt%, 약 3 wt% 내지 약 5 wt%, 약 3 wt% 내지 약 4 wt%, 약 4 wt% 내지 약 10 wt%, 약 4 wt% 내지 약 9 wt%, 약 4 wt% 내지 약 8 wt%, 약 4 wt% 내지 약 7 wt%, 약 4 wt% 내지 약 6 wt%, 약 4 wt% 내지 약 5 wt%, 약 5 wt% 내지 약 10 wt%, 약 5 wt% 내지 약 9 wt%, 약 5 wt% 내지 약 8 wt%, 약 5 wt% 내지 약 7 wt%, 약 5 wt% 내지 약 6 wt%, 약 6 wt% 내지 약 10 wt%, 약 6 wt% 내지 약 9 wt%, 약 6 wt% 내지 약 8 wt%, 약 6 wt% 내지 약 7 wt%, 약 7 wt% 내지 약 10 wt%, 약 7 wt% 내지 약 9 wt%, 약 7 wt% 내지 약 8 wt%, 약 8 wt% 내지 약 10 wt%, 약 8 wt% 내지 약 9 wt%, 또는 약 9 wt% 내지 약 10 wt%의 ZnO를 포함할 수 있다.

[0288] 다양한 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 제한이 아닌 예로서, TiO₂, CeO₂, 및 SnO₂와 같은, 하나 이상의 구성분을 더욱 포함할 수 있다. 부가적으로 또는 선택적으로, 평균 성분은 유리 또는 유리-세라믹 조성물에 첨가될 수 있다. 유리 또는 유리-세라믹에 첨가될 수 있는 평균 성분은, Ag, AgO, Cu, CuO, Cu₂O, 및 이와 유사한 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 화학 청정제(finishing agent)를 더욱 포함할 수 있다. 이러한 청정제는, SnO₂, As₂O₃, Sb₂O₃, F, Cl, 및 Br을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 다양한 구현 예에 사용하기에 적합한 유리 및/또는 유리-세라믹 조성물에 대한 부가적인 세부사항은, 예를 들어, 2015년 10월 8일자에 출원되고, 발명의 명칭이 "High Strength Glass-Ceramics Having Petalite and Lithium Silicate Structures"이며, 이의 전체적인 내용이 참조로서 여기에 병합된, 미국 특허출원 공개 제2016/0102010호에서 확인할 수 있다.

[0289] 물 퍼센트로 조성물

[0290] 구현 예에서, 유리 또는 유리 세라믹 조성물은, 전술한 바와 같이 wt%가 아닌 mol%로 표현될 수 있다. 이러한 구현 예에서, 여기에 기재된 전구체 유리 및 유리-세라믹은 일반적으로 리튬-함유 알루미늄노실리케이트 유리 또는 유리-세라믹으로 기재될 수 있으며, SiO₂, Al₂O₃, 및 Li₂O를 포함한다. SiO₂, Al₂O₃, 및 Li₂O에 부가하여, 여기에 구현된 유리 및 유리-세라믹은, Na₂O, K₂O, Rb₂O, 또는 Cs₂O와 같은, 알칼리 염들 뿐만 아니라 P₂O₅, 및 ZrO₂ 및 이하 기재된 바와 같은 다수의 기타 성분들을 더욱 함유할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, (세라믹화 전) 전구체 유리 및/또는 (세라믹화 후) 유리-세라믹은, 산화물 기준의 물 퍼센트로 다음 조성물을 가질 수 있다:

[0291] SiO₂: 60-72%;

[0292] Al₂O₃: 0-6%;

[0293] Li₂O: 20-32%;

[0294] B₂O₃: 0-2%;

[0295] Na₂O: 0-2%;

[0296] K₂O: 0-2%;

[0297] P₂O₅: 0.7-2.2%; 및

[0298] ZrO₂: 1.7-4.5%.

[0299] 몇몇 구현 예에서, 전구체 유리 및/또는 유리-세라믹은, 산화물 기준의 물 퍼센트로 다음의 선택적 부가적인 성분들을 가질 수 있다:

[0300] SnO₂: 0.05-0.5%;

[0301] Fe₂O₃: 0-0.5%;

[0302] MgO: 0-1%;

[0303] ZnO: 0-1%;

[0304] BaO: 0-1%;

- [0305] SrO: 0-1%;
- [0306] La₂O₃: 0-1%;
- [0307] GeO₂: 0-1%; 및
- [0308] Ta₂O₅: 0-1%.
- [0309] 대표적인 전구체 유리 및 유리-세라믹 조성물은, 금속 산화물 기준의 mol%로, 하기 표 3에 열거된다.

표 3

조성물	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂ (mol%)	70.52	62	70.7	69.3	69.8	70.5	70.3
Al ₂ O ₃ (mol%)	4.27	0	4.3	4.2	4.3	4.3	4.3
B ₂ O ₃ (mol%)	0	0	0	1.5	0	0	0
Li ₂ O (mol%)	22.07	31	22.1	22.1	22	22	22
Na ₂ O (mol%)	0.05	1.5	0	0.1	0	0.2	0.5
K ₂ O (mol%)	0.09	0	0	0	0	0	0
P ₂ O ₅ (mol%)	0.85	2	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9
ZrO ₂ (mol%)	1.97	3	2	1.9	3	2	2
SnO ₂ (mol%)	0.15	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃ (mol%)	0.02	0	0	0	0	0	0
Li ₂ O/ R ₂ O	0.99	0.95	1.00	1.00	1.00	0.99	0.98
조성물	8	9	10	11	12	13	
SiO ₂ (mol%)	70	71.2	70.9	70.3	70.2	70.30	
Al ₂ O ₃ (mol%)	4.3	4.6	4.9	3.8	4.3	4.23	
B ₂ O ₃ (mol%)	0	0	0	0	0	0	
Li ₂ O (mol%)	21.9	21.2	21.3	22	21.9	21.36	
Na ₂ O (mol%)	1	0	0	0	0	1.51	
K ₂ O (mol%)	0	0	0	0	0	0	
P ₂ O ₅ (mol%)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.87	
ZrO ₂ (mol%)	2	2	2	3	2.7	1.66	
SnO ₂ (mol%)	0	0	0	0	0	0	
Fe ₂ O ₃ (mol%)	0	0	0	0	0	0	
Li ₂ O/ R ₂ O	0.96	1.00	1.00	1.00	1.00	0.93	

- [0311] 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 60 내지 약 72 mol%의 SiO₂를 포함한다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 60 내지 약 72 mol%, 약 60 내지 약 70 mol%, 약 60 내지 약 67 mol%, 약 60 내지 약 65 mol%, 65 내지 약 72 mol%, 약 65 내지 약 70 mol%, 약 65 내지 약 67 mol%, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 SiO₂를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 또는 72 mol%의 SiO₂를 포함한다.
- [0312] 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 0 내지 약 6 mol% 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 Al₂O₃를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 1, 2, 3, 4, 5, 또는 6 mol%의 Al₂O₃를 포함할 수 있다.
- [0313] 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 20 내지 약 32 mol%, 약 20 내지 약 30 mol%, 약 20 내지 약 27 mol%, 약 20 내지 약 25 mol%, 약 25 내지 약 32 mol%, 약 25 내지 약 30 mol%, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 Li₂O를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 20, 21,

22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 또는 32 mol%의 Li_2O 를 포함할 수 있다.

[0314] 위에서 언급된 바와 같이, Li_2O 는 일반적으로 구현된 유리-세라믹을 형성하는데 유용하지만, 다른 알칼리 산화물은 유리-세라믹 형성을 감소시키고, 유리-세라믹에서 알루미늄실리케이트 잔류 유리를 형성하는 경향이 있다. Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O 와 같은, 기타 알칼리 금속 산화물의 양이 너무 많으면, 결정화 동안에 변형 및 기계적 특성 관점에서 바람직하지 않은 미세구조로 이어질 수 있는, 바람직하지 않은 양의 잔류 유리가 있을 수 있는 것으로 밝혀졌다. 잔류 유리의 조성물은, 결정화 동안에 점도를 제어하여, 변형 또는 바람직하지 않은 열팽창을 최소화하거나, 또는 미세구조 특성을 제어하도록 조정될 수 있다. 따라서, 일반적으로, 여기서 기재된 조성물은 적은 양의 비-리튬 알칼리 산화물을 갖는다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 0.85 초과 내지 1.0, 0.85 초과 내지 0.97, 0.85 초과 내지 0.95, 0.86 내지 1.0, 0.86 내지 0.97, 0.86 내지 0.95, 0.87 내지 1.0, 0.87 내지 0.97, 0.87 내지 0.95, 0.88 내지 1.0, 0.88 내지 0.97, 0.88 내지 0.95, 0.89 내지 1.0, 0.89 내지 0.97, 0.89 내지 0.95, 0.9 내지 1.0, 0.9 내지 0.97, 0.9 내지 0.95, 0.91 내지 1.0, 0.91 내지 0.97, 0.91 내지 0.95, 0.92 내지 1.0, 0.92 내지 0.97, 0.93 내지 1.0, 0.93 내지 0.97, 0.94 내지 1.0, 0.95 내지 1.0, 0.96 내지 1.0, 0.97 내지 1.0 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 Li_2O (mol%)/ R_2O (mol%)의 비를 포함할 수 있다. R_2O 는, Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , 및 Cs_2O 를 포함하는 모든 알칼리 금속 산화물의 합이다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 0.85 이상, 0.86, 0.87, 0.88, 0.89, 0.9, 0.91, 0.92, 0.93, 0.94, 0.95, 0.96, 0.97, 0.98, 또는 0.99 이상의 Li_2O (mol%)/ R_2O (mol%)의 비를 포함할 수 있다.

[0315] 유리 및 유리-세라믹 조성물은 P_2O_5 를 포함할 수 있다. P_2O_5 는 벌크 핵형성을 생성하는 핵형성체로서 기능할 수 있다. P_2O_5 의 농도가 너무 낮으면, 전구체 유리는 결정화되지만, 오직 더 높은 온도에서 (낮은 점도로 인해) 및 안쪽 표면으로부터, 약하고 종종 변형된 물체를 산출하지만; 그러나, P_2O_5 의 농도가 너무 높으면, 전구체 유리 형성 동안 냉각시, 실투는 제어하기가 어려울 수 있다. 구현된 조성물은, 0.7 내지 약 2.2 mol%, 0.7 내지 약 2 mol%, 0.7 내지 약 1.5 mol%, 0.7 내지 약 1 mol%, 약 1 내지 약 2.2 mol%, 약 1 내지 약 2 mol%, 약 1.5 내지 약 2.2 mol%, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 P_2O_5 를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 또는 2.2 mol%의 P_2O_5 를 포함할 수 있다.

[0316] 여기에서의 유리 및 유리-세라믹에서, 일반적으로 ZrO_2 는 액상선 온도를 낮추고, 형성 동안 유리 실투를 현저히 줄여서, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 유리의 안정성을 개선시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다. ZrO_2 의 첨가는 또한 결정의 결정립 크기를 줄이는데 도움이 될 수 있으며, 이는 투명한 유리-세라믹의 형성을 돕는다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 1.7 내지 약 4.5 mol%, 약 1.7 내지 약 4 mol%, 약 1.7 내지 약 3.5 mol%, 약 1.7 내지 약 3 mol%, 약 1.7 내지 2.5 mol%, 약 2 내지 약 4.5 mol%, 2 내지 약 4 mol%, 약 2 내지 약 3.5 mol%, 약 2 내지 약 3 mol%, 약 2.5 내지 약 4.5 mol%, 약 2.5 내지 4 mol%, 약 2.5 내지 약 3.5 mol%, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 ZrO_2 를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8, 3.9, 4.0, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 또는 4.5 mol%의 ZrO_2 를 포함할 수 있다.

[0317] B_2O_3 는, 낮은 용융 온도를 갖는 전구체 유리를 제공하는데 도움이 된다. 더군다나, 전구체 유리 및 따라서 유리-세라믹에 B_2O_3 의 첨가는, 인터코킹 결정 미세구조를 달성하는데 도움이 되며, 또한 유리-세라믹의 내손상성을 개선시킬 수 있다. 잔류 유리에서 붕소가 알칼리 산화물이나 또는 2가 양이온 산화물에 의해 전하 균형을 이루지 않으면, 이것은 유리의 구조를 개방시키는, 삼각-배위 상태 (또는 3-배위 붕소)가 될 것이다. 이러한 3-배위된 붕소 주변의 네트워크는, 사면체 배위 (또는 4-배위된) 붕소만큼 단단하지 않다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 3-배위 붕소를 포함하는 전구체 유리 및 유리-세라믹은, 균열 형성 전에 어느 정도의 변형을 견딜 수 있는 것으로 믿어진다. 약간의 변형을 허용함으로써, 비커스 압입 균열 개시 값은 증가된다. 3-배위 붕소를 포함하는 전구체 유리 및 유리-세라믹의 파괴 인성은 또한 증가될 수 있다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 유리-세라믹 (및 전구체 유리)의 잔류 유리에 붕소의 존재는, 잔류 유리 (및 전구체 유리)의 점도를 낮추어, 리튬 실리케이트 결정, 특히 높은 총횡비를 갖는 큰 결정의 성장을 용이하게 하는 것으로 믿어진다. (4-배위 붕소에 비례하여) 더 많은 양의 3-배위 붕소는, 더 큰 비커스 압입 균열 개시 하중을 나타내는 유리-세라믹을 결과하는 것으로 믿어

진다. 몇몇 구현 예에서, (총 B₂O₃의 퍼센트로서) 3-배위 붕소의 양은 약 40% 이상, 50% 이상, 75% 이상, 85% 이상, 또는 심지어 95% 이상일 수 있다. 붕소의 양은 일반적으로 세라믹화된 벌크 유리-세라믹의 화학적 내구성 및 기계적 강도를 유지하기 위해 제어되어야 한다.

[0318] 하나 이상의 구현 예에서, 여기에서의 유리 및 유리-세라믹은, 0 내지 약 2 mol% 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 B₂O₃을 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 0, >0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 또는 2 mol%의 B₂O₃을 포함할 수 있다.

[0319] 하나 이상의 구현 예에서, 여기에서 유리 및 유리-세라믹은, 0 내지 약 0.5 mol%의 SnO₂를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 0 내지 약 0.5 mol%, 0 내지 약 0.4 mol%, 0 내지 약 0.3 mol%, 0 내지 약 0.2 mol%, 0 내지 약 0.1 mol%, 약 0.05 내지 약 0.5 mol%, 0.05 내지 약 0.4 mol%, 0.05 내지 약 0.3 mol%, 0.05 내지 약 0.2 mol%, 0.05 내지 약 0.1 mol%, 약 0.1 내지 약 0.5 mol%, 약 0.1 내지 약 0.4 mol%, 약 0.1 내지 약 0.3 mol%, 약 0.1 내지 약 0.2 mol%, 약 0.2 내지 약 0.5 mol%, 약 0.2 내지 약 0.4 mol%, 약 0.2 내지 약 0.3 mol%, 약 0.3 내지 약 0.5 mol%, 약 0.3 내지 약 0.4 mol%, 약 0.4 내지 약 0.5 mol%, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 SnO₂를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리 또는 유리-세라믹 조성물은, 약 0, >0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 또는 0.5 mol%의 SnO₂를 포함할 수 있다.

[0320] 투과성 금속 산화물(transmission metal oxides), 예를 들어, Fe₂O₃의 양이 너무 많으면, 이들은 유리-세라믹의 색상에 영향을 미칠 수 있고, 이에 의해 유리-세라믹의 투명도에 영향을 미친다. 몇몇 구현 예에서, 유리 및/또는 유리-세라믹 조성물은, 0.5 mol% 미만, 0.4 mol%, 0.3 mol%, 0.2 mol%, 0.1 mol%, 또는 0.05 mol% 미만의 Fe₂O₃를 포함할 수 있다.

[0321] 다양한 구현 예에서, 유리 조성물은, 슬롯 인발(slot draw), 플로우트, 롤링(rolling), 및 기술분야의 당업자에게 공지된 기타 시트-형성 공정을 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 공정을 통해 시트로 제작될 수 있다. 또한, 여기에 개시된 조성물(wt% 또는 mol%)은, 별도로 명확히 언급하지 않는 한, 세라믹화 공정 전에 전구체 유리 또는 유리 세라믹 조성물의 산화물 기준인 것으로 이해되어야 한다.

[0322] 유리 세라믹 물품 형성을 위한 가열 조건

[0323] 하나 이상의 구현 예에서, 유리-세라믹을 제조하는 공정은, (예를 들어, 하나 이상의 조성물, 양, 모폴로지, 크기 또는 크기 분포, 등을 갖는) 하나 이상의 결정질 상의 유리 균질화 및 결정화를 유도하기 위해 하나 이상의 미리결정된 시간 동안 하나 이상의 미리결정된 온도에서 전구체 유리를 열처리하는 단계를 포함한다. 몇몇 구현 예에서, 열처리하는, (i) 핵형성 온도(T_n)까지 0.01-50°C/min의 속도로 전구체 유리를 가열하는 단계; (ii) 결정화 가능한 유리를 핵형성된 결정화 가능한 유리 조성물을 생성하기 위해 제1 미리결정된 시간(t₁) 동안 핵형성 온도에서 유지하는 단계; (iii) 핵형성된 결정화 가능한 유리를 약 0.01°C/min 내지 약 50°C/min 범위의 속도로 결정화 온도(T_c)까지 가열하는 단계; (iv) 여기에 기재된 유리-세라믹 물품을 생성하기 위해 제2 미리결정된 시간(t₂) 동안 결정화 온도에서 핵형성된 결정화 가능한 유리를 유지하는 단계; 및 (v) 형성된 유리-세라믹을 실 온으로 냉각시키는 단계를 포함할 수 있다. 전술한 구현 예에서, 용어 "세라믹" 또는 "세라믹화"는, 단계들 (iii), (iv) 및 선택적으로 (v)를 집합적으로 지칭하는데 사용될 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 핵형성 온도는, 500°C 내지 650°C의 범위(예를 들어, 500°C, 510°C, 520°C, 530°C, 540°C, 550°C, 560°C, 570°C, 580°C, 590°C, 600°C, 610°C, 620°C, 630°C, 640°C, 또는 650°C) 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위일 수 있고, 및/또는 결정화 온도는, 680°C 내지 800°C의 범위(예를 들어, 680°C, 690°C, 700°C, 710°C, 720°C, 730°C, 740°C, 750°C, 760°C, 770°C, 780°C, 790°C 또는 800°C) 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위일 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 핵형성 온도를 유지하기 위한 제1 미리결정된 기간은, 1분 내지 6시간의 범위(예를 들어 1분, 5분, 10분, 20분, 30분, 40분, 50분, 1시간, 1.5시간, 2시간, 2.5시간, 3시간, 3.5시간, 4시간, 4.5시간, 5시간, 5.5시간, 또는 6 시간) 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위일 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 결정화 온도를 유지하기 위한 제2 미리결정된 기간은, 1분 내지 4시간(예를 들어 1분, 5분, 10분, 20분, 30분, 40분, 50분, 1시간, 1.5시간, 2시간, 2.5시간, 3시간, 3.5시간, 또는 4시간)의 범위 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위일 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 결정화 온도는, 투명 또는 반투명/불투명 유리-세라믹이 요구되는지 여부에 따라 달라진다. 몇몇 구현 예에서, 약 750°C 이하의 결정화 온도는, 투명한 유리-세라믹을 결과할 것이고, 약 750°C를 넘는 결정화 온도는, 반투명/불투명한 유리-세라믹을 결과할 것이다. 몇몇 구현 예에서, 유리는, 5°C/min

의 속도로 실온으로부터 570℃의 핵형성 온도까지 가열될 수 있고, 핵형성 온도에서 4시간 동안 유지된 다음, 5℃/min의 속도로 740℃의 결정화 온도로 가열되며, 1시간 동안 결정화 온도에서 유지된다.

[0324] 몇몇 구현 예에서, 핵형성 온도와 결정화 온도 사이에 하나 이상의 부가적인 온도 유지는 있을 수 있다. 따라서, 몇몇 구현 예에서, 물품을 핵형성 온도에서 유지한 후, 물품은 하나 이상의 중간 온도로 가열될 수 있고 (여기서, 중간 온도는 핵형성 온도와 결정화 온도 사이에 범위임), 미리결정된 기간(예를 들어, 1시간 내지 4시간 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위) 동안 하나 이상의 중간 온도에서 유지되며, 그 다음 결정화 온도까지 가열된다. 하기 실시 예 5는, 중간 온도 유지를 갖는 대표적인 3-단계 열처리 사이클을 보여준다.

[0325] 몇몇 구현 예에서, 일단 조성물이 핵형성 온도로 가열되면, 조성물은 핵형성 온도에서 유지되지 않고 대신에 결정화 온도에 도달할 때까지 하나 이상의 중간 온도로 연속적으로 가열된다 (즉, 온도는 중간 온도 또는 핵형성 온도 중 어느 하나에서 유지되지 않는다). 몇몇 구현 예에서, 실온으로부터 핵형성 온도까지 가열 속도, 핵형성 온도로부터 중간 온도까지 가열 속도, 중간 온도로부터 결정화 온도까지 가열 속도는 다양하다. 다수의 중간 온도가 있는 구현 예에서, 개별 중간 온도들 사이에 가열 속도는 또한 가변적일 수 있다. 하기 실시 예 6은, 이러한 대표적인 열처리 일정을 보여준다. 몇몇 구현 예에서, 가열 속도는 가변적일 수 있으며, 약 0.01℃/min 내지 약 50℃/min, 약 0.01℃/min, 약 0.1℃/min, 약 0.5℃/min, 약 1℃/min, 약 2℃/min, 약 3℃/min, 약 4℃/min, 약 5℃/min, 약 10℃/min, 약 15℃/min, 약 20℃/min, 약 25℃/min, 약 30℃/min, 약 40℃/min, 약 45℃/min, 약 50℃/min의 범위, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위일 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 가열 속도는, 하나의 가열 속도로부터 또 다른 가열 속도로 증가할 수 있다. 다른 구현 예에서, 가열 속도는, 하나의 가열 속도로부터 또 다른 가열 속도로 감소할 수 있다.

[0326] 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹 물품은, 결정화 온도에서 유지된 후 냉각된다. 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹 물품은, 일정한 냉각 속도로 단일 단계로, 각각 다른 냉각 속도를 갖는 2단계로, 또는 각각 다른 냉각 속도를 갖는 셋 이상의 단계로, 실온으로 냉각될 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹 물품은, 물품을 가로지르는 온도 구배를 최소화할 뿐만 아니라 물품을 가로지르는 잔류 응력을 최소화하기 위해, 결정화 온도로부터 제어된 속도로 냉각된다. 온도 구배 및 잔류 응력에서 차이는, 냉각 동안 물품의 휨으로 이어질 수 있다. 따라서, 온도 구배 및 잔류 응력을 제어하기 위해 냉각의 제어는 또한 유리-세라믹 물품의 휨을 최소화할 수 있다.

[0327] 몇몇 구현 예에서, 도 32에서 예를 들어 나타낸 바와 같이, 냉각은 2개의 냉각 단계에서 일어날 수 있다. 이러한 구현 예에서, 제1 냉각 단계에서, 온도는 제1 냉각 속도로 T_{max} (즉, T_c -결정화 온도)로부터 T_1 으로 냉각된다. 제2 냉각 단계에서, 온도는 제2 냉각 속도로 T_1 으로부터 약 실온(T_{Room})으로 냉각된다. 도 32에 나타낸 바와 같이, 제1 냉각 속도는 제2 냉각 속도보다 느리다. 제1 단계 동안 제1 냉각 속도는, 유리-세라믹 물품을 가로지르는 온도 구배를 최소화하기 위해 느리다. 몇몇 구현 예에서, 제1 냉각 단계로부터 제2 냉각 단계로 전환이 일어나는 온도(T_1)는, 유리-세라믹 물품이 탄성 물질(elastic material)로 거동하는 온도 미만의 온도에 기초하여 결정된다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 제1 냉각 단계의 더 느린 냉각 속도는, 오직 유리-세라믹 물품이 탄성 물질로 거동하는 온도 미만의 온도에 도달할 때까지 온도 구배를 제어하기 위해 요구되는 것으로 믿어진다. 몇몇 구현 예에서, 온도(T_1)는 450℃ 내지 550℃의 범위 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위일 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 온도(T_1)는 550℃ 이하, 540℃, 530℃, 520℃, 510℃, 500℃, 490℃, 480℃, 470℃, 460℃, 또는 450℃ 이하일 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 제1 냉각 단계($T_{max}-T_1$)에서 온도 강하는, 제2 냉각 단계(T_1-T_{Room})에서 온도 강하 미만이다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 제1 냉각 단계에서 발생하는 온도 구배는, 제2 냉각 단계에서 발생한 온도 구배보다 (광학 지연의 형태로) 실온에 도달시 유리-세라믹 물품에서 잔류 응력(따라서, 휨)에 더 큰 영향을 미친다고 믿어진다. 따라서, 몇몇 구현 예에서, 제1 냉각 단계에서 제어된 냉각 후에, 유리-세라믹 물품은 제어되지 않은 냉각 환경에서 실온으로의 냉각이 허용될 수 있다.

[0328] 몇몇 구현 예에서, 도 33에 예를 들어 나타낸 바와 같이, 냉각 사이클은, 총 3개의 냉각 단계의 경우 제1 냉각 단계과 제2 냉각 단계 사이에 중간 냉각 단계를 가질 수 있다. 이러한 구현 예에서, 제1 냉각 단계에서, 온도는 제1 냉각 속도로 T_{max} (즉, T_c -결정화 온도)로부터 T_1 으로 냉각된다. 중간 냉각 단계에서, 온도는 제2 냉각 속도로 T_1 으로부터 T_2 로 냉각된다. 제2 단계에서, 온도는 제3 냉각 속도로 T_2 로부터 약 실온(T_{Room})으로 냉각된다. 도 34에 나타낸 바와 같이, 냉각 속도는, (i) 제1 냉각 단계 동안 제1 냉각 속도가 중간 냉각 단계 동안에 제2 냉각 속도 및 제2 냉각 단계 동안에 제3 냉각 속도 미만이고, (ii) 중간 냉각 단계 동안에 제2 냉각 속도가 제2 냉각 단계 동안에 제3 냉각 속도 미만이 되도록 각 단계에 따라 증가한다. 몇몇 구현 예에서, (i) 제1 냉각 단계

($T_{max}-T_1$)에서 온도 강하는, 중간 냉각 단계(T_1-T_2)에서 온도 강하 및 제2 냉각 단계(T_2-T_{Room})에서 온도 강하 미만이고, (ii) 중간 냉각 단계(T_1-T_2)에서 온도 강하는, 제2 냉각 단계(T_2-T_{Room})에서 온도 강하 미만이다. 중간 냉각 단계는, 더 빠른 냉각 사이클을 가능하게 하면서 온도 구배 및 잔류 응력을 여전히 최소화시킨다. 몇몇 구현 예에서, T_{max} 는 약 740°C일 수 있고, T_1 은 약 640°C일 수 있으며, T_2 는 약 580°C일 수 있다.

[0329] 몇몇 구현 예에서, 냉각 사이클에서 다중 냉각 단계를 갖는 경우, 제1 냉각 단계 동안에 유리-세라믹 물품을 가열시키는 온도 구배는, 15°C 미만, 14°C 미만, 13°C 미만, 12°C 미만, 11°C 미만, 10°C 미만, 9°C 미만, 8°C 미만, 7°C 미만, 6°C 미만, 5°C 미만, 4°C 미만, 또는 3°C 미만일 수 있고, 및/또는 실온에서 광학 지연은, 15 nm 미만/mm의 두께, 14 nm 미만/mm의 두께, 13 nm 미만/mm의 두께, 12 nm 미만/mm의 두께, 11 nm 미만/mm의 두께, 10 nm 미만/mm의 두께, 9 nm 미만/mm의 두께, 8 nm 미만/mm의 두께, 7 nm 미만/mm의 두께, 6 nm 미만/mm의 두께, 5 nm 미만/mm의 두께, 4 nm 미만/mm의 두께, 또는 3 nm 미만/mm의 두께일 수 있다. 광학 지연은 ASTM F218-13에 따라 측정될 수 있다.

[0330] 전구체 유리에 대해 상기 열처리를 수행시, 그 결과로 생긴 유리-세라믹은, 하나 이상의 결정질 상 및 잔류 유리 상을 갖는다. 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹은, 다음의 대표적인 결정질 상: 리튬 디실리케이트, 페달라이트, β -스포듀멘 고용체, β -석영 고용체, 리튬 메타실리케이트, 버질라이트, 크리스토팔라이트, 인산 리튬, 바델라이트(baddeleyite) 및 지르코니아 및 이들의 임의의 조합을 함유한다.

[0331] 몇몇 구현 예에서, 리튬 디실리케이트는 가장 높은 중량 퍼센트를 갖는 결정질 상이다. 리튬 디실리케이트인, $Li_2Si_2O_5$ 는, $\{Si_2O_5\}$ 사면체 배열(tetrahedral arrays)의 파형판(corrugated sheet)에 기초한 사방정계 결정이다. 결정은 통상적으로 명확한 벽개면(pronounced cleavage planes)을 갖는, 평판-형 또는 라스-형(lath-like) 형상이다. 리튬 디실리케이트에 기초한 유리-세라믹은, 결정 주변의 구불구불한 경로를 통해 물질을 통한 균열이 전파되도록 하는 결정 구조인 - 이들의 랜덤-배향된 인터로킹 결정의 미세구조 때문에, 높은 몸체 강도 및 파괴 인성을 포함하는, 매우 바람직한 기계적 특성을 제공한다. 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹 조성물에서 리튬 디실리케이트 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%, 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 40 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 구현 예에서, 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 디실리케이트 결정질 상을 갖는다.

[0332] 몇몇 구현 예에서, 페달라이트는 가장 높은 중량 퍼센트를 갖는 결정질 상이다. 페달라이트인, $LiAlSi_4O_{10}$ 은, Li 및 Al 사면체로 연결된 접힌 Si_2O_5 층을 가진 층상 구조를 가진 3-차원 골격 구조를 갖는 단사정 결정이다. Li는 산소와 사면체 배위에 있다. 광물 페달라이트는, 리튬 공급원이며, 유리-세라믹 또는 세라믹 부품의 열 다운쇼크 저항(thermal downshock resistance)을 개선하기 위해 낮은 열팽창 상(thermal expansion phase)으로 사용된다. 게다가, 페달라이트 상에 기초한 유리-세라믹 물품은, 염 욕조(salt bath)에서 페달라이트 구조 내에 Li^+ 를 Na^+ (및/또는 K^+)가 대체하여, 화학적으로 강화될 수 있으며, 이는 표면 압축 및 강화를 일으킨다. 몇몇 구현 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%

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 구현 예에서, 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.

[0333] 따라서, 구현 예에서, 유리 세라믹은, 40 wt% 이상, 예컨대, 42 wt% 이상, 44 wt% 이상, 46 wt% 이상, 48 wt% 이상, 50 wt% 이상, 52 wt% 이상, 54 wt% 이상, 56 wt% 이상, 58 wt% 이상, 60 wt% 이상, 62 wt% 이상, 64 wt% 이상, 66 wt% 이상, 68 wt% 이상, 70 wt% 이상, 72 wt% 이상, 74 wt% 이상, 76 wt% 이상, 78 wt% 이상, 80 wt% 이상, 82 wt% 이상, 84 wt% 이상, 또는 85 wt% 이상인 리튬 디실리케이트 및 페달라이트 결정질 상의 조합된 중량 퍼센트를 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 리튬 디실리케이트 및 페달라이트 이외의 결정질 상은, 5 wt% 미만, 4 wt% 미만, 3 wt% 미만, 2 wt% 미만, 또는 1 wt% 미만의 유리-세라믹 물품에서 총 wt%를 갖는다.

[0334] 구현 예에서, 유리 세라믹은, 제3 결정질 상으로서 인산 리튬을 포함할 수 있다. 구현 예에서, 유리 세라믹에 존재하는 인산염의 적어도 80%는 인산 리튬으로 존재하며, 예컨대, 적어도 85%, 적어도 90%, 또는 적어도 95%이다. 페달라이트 대 인산 리튬의 라만 피크 높이 비는, 구현 예에서, 1.1 내지 1.3이고, 리튬 디실리케이트 대 인산 리튬의 라만 피크 높이 비는 1.0 내지 1.2이다.

[0335] 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹은, 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 50 wt%, 약 10 내지 약 45 wt%, 약 10 내지 약 40 wt%, 약 10 내지 약 35 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 50 wt%, 약 15 내지 약 45 wt%, 약 15 내지 약 40 wt%, 약 15 내지 약 35 wt%, 약 15 내지 약 30 wt%, 약 15 내지 약 25 wt%, 약 15 내지 약 20 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 30 wt%, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 잔류 유리 함량을 갖는다. 몇몇 구현 예에서 잔류 유리 함량은, 30 이하, 25, 20, 19, 18, 17, 16, 15, 14, 13, 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 또는 1 wt% 이하일 수 있다.

[0336] 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹은, 20 wt% 초과 내지 100 wt%, 20 wt% 초과 내지 90 wt%, 20 wt% 초과 내지 80 wt%, 20 wt% 초과 내지 70 wt%, 30 wt% 내지 100 wt%, 30 wt% 내지 90 wt%, 30 wt% 내지 80 wt%, 30 wt% 내지 70 wt%, 40 wt% 내지 100 wt%, 40 wt% 내지 90 wt%, 40 wt% 내지 80 wt%, 40 wt% 내지 70 wt%, 50 wt% 내지 100 wt%, 50 wt% 내지 90 wt%, 50 wt% 내지 80 wt%, 50 wt% 내지 70 wt%의 범위, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위에서 결정의 중량 퍼센트를 가질 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 내부 영역은, 20 wt% 초과, 25 wt%, 30 wt%, 35 wt%, 40 wt%, 45 wt%, 50 wt%, 55 wt%, 60 wt%, 65 wt%, 70 wt%, 75 wt%, 80 wt%, 85 wt%, 또는 90 wt%를 초과하는 결정의 중량 퍼센트를 가질 수 있다.

[0337] 결정질 상에서 결정의 결정립 크기는 유리-세라믹의 투명도에 영향을 미치는 요인이다. 몇몇 구현 예에서, 결정립은, 약 5 nm 내지 약 150 nm, 약 5 nm 내지 약 125 nm, 약 5 nm 내지 약 100 nm, 약 5 nm 내지 약 75 nm, 약 5 nm 내지 약 50 nm, 약 25 nm 내지 약 150 nm, 약 25 nm 내지 약 125 nm, 약 25 nm 내지 약 100 nm, 약 25 nm 내지 약 75 nm, 약 50 nm 내지 약 150 nm, 약 50 nm 내지 약 125 nm, 약 50 nm 내지 약 100 nm의 범위, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위에서 가장 긴 치수를 갖는다. 몇몇 구현 예에서, 결정립의 가장 긴 치수는, 150 nm 미만, 125 nm 미만, 100 nm 미만, 75 nm 미만, 50 nm 미만, 또는 25 nm 미만이다. 결정립의 가장 긴 치수는 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 측정된다.

[0338] 몇몇 구현 예에서, 상 균집 및 열처리 조건은, 모바일 전자 장치용 커버 유리로 사용하기 위해, 투명도 및 낮은 헤이즈와 같은, 적절한 광학 특성을 갖는 유리-세라믹 물품을 생성하기 위해 선택된다. 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹 물품은, 1 mm의 두께를 갖는 유리-세라믹 물품의 경우 450 nm 내지 600 nm의 파장 범위에 걸쳐 광의 (표면 반사 손실을 포함하여) 85% 이상, 86% 이상, 87% 이상, 88% 이상, 89% 이상, 90% 이상, 91% 이상, 92% 이상, 93% 이상의 평균 투과율을 갖는다는 점에서 투명하다. 다른 구현 예에서, 유리-세라믹은, 450 nm 내지 600 nm의 파장 범위에 걸쳐 반투명일 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 반투명 유리-세라믹은, 1 mm의 두께를 갖는 유리-세라믹 물품의 경우 약 450 nm 내지 약 800 nm의 파장 범위에 걸쳐 광의 약 20% 내지 약 85% 미만의 범위에서 평균 투과율을 가질 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹 물품은, 0.2 미만, 0.19, 0.18, 0.17, 0.16,

0.15, 0.14, 0.13, 0.12, 0.11, 또는 0.1 미만의 헤이즈를 갖는다.

[0339] 하기 수학적 식 2는, 핵형성 온도(T_N), 핵형성 유지 시간(t_N), 결정화 온도(T_C), 및 결정화 유지 시간(t_C)에 기초하여 유리-세라믹 물품의 헤이즈를 평가한다.

[0340] [수학적 식 2]

[0341] 추정된 헤이즈 = $103 - 0.260T_N + 0.000203(T_N)^2 - 7.96t_N + 0.1532(t_N)^2 - 0.019T_C - 0.000008(T_C)^2 - 10.03t_C + 0.00597T_N*t_N + 0.00463t_N*T_C + 0.01342T_C*t_C$

[0342] 몇몇 구현 예에서, 열처리 사이클에 대한 핵형성 온도(T_N), 핵형성 유지 시간(t_N), 결정화 온도(T_C), 및 결정화 유지 시간(t_C)은, 0.2 미만, 0.19, 0.18, 0.17, 0.16, 0.15, 0.14, 0.13, 0.12, 0.11, 또는 0.1 미만의 추정된 헤이즈를 갖도록 수학적 식 2에 의해 제공되는 추정된 헤이즈에 기초하여 선택될 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 열처리는, (i) 핵형성 온도(T_N)까지 0.01-50°C/min의 속도로 전구체 유리를 가열하는 단계; (ii) 핵형성된 결정화 가능한 유리 조성물을 생성하기 위해 제1 미리결정된 기간(t_N) 동안 핵형성 온도에서 결정화 가능한 유리를 유지하는 단계; (iii) 핵형성된 결정화 가능한 유리를 약 0.01°C/min 내지 약 50°C/min 범위의 속도로 결정화 온도(T_C)까지 가열하는 단계; (iv) 여기에 기재된 유리-세라믹 물품을 제조하기 위해 제2 미리결정된 기간(t_C) 동안 결정화 온도에서 핵형성된 결정화 가능한 유리를 유지하는 단계; 및 (v) 수학적 식 2의 값이 0.2 미만, 0.19, 0.18, 0.17, 0.16, 0.15, 0.14, 0.13, 0.12, 0.11, 또는 0.1 미만이 되도록, 형성된 유리-세라믹을 실온으로 냉각하는 단계를 포함할 수 있다.

[0343] 세라믹화 사이클을 결정하는 방법

[0344] 원하는 유리-세라믹 물품을 제조하기 위해 제어된 벌크 핵형성 및 성장은 필요하다. 벌크 핵형성(균질 및 이중 모두)은, 도 35a에 나타난 바와 같이, 특정 시간 동안 상승된 온도에서 수행된다. 역사적으로, 핵형성 온도 및 시간은, 도 35b에 나타난 바와 같이, 유리 전이 온도(T_g) 또는 어닐링 온도를 초과하여 경험적으로 선택된다. 유사하게, 성장 온도 및 시간은 핵형성 온도를 초과하여 경험적으로 선택된다. 최적화 시간 및 온도는, 공정의 성장 및 핵형성 단계들에 대한 시간 및 온도 모두를 변화시켜 달성될 수 있다. 핵형성 및 결정 성장 이벤트는 종종 중첩된다. 따라서, 점도와 같은 물리적 특성은, 핵형성 및 성장 단계 모두에서 시간의 함수에 따라 발달한다. 그러나, 밀도 및/또는 점도에서 증가의 속도는, 핵형성 단계로부터 성장 단계로 전환될 때 변화된다. 밀도 및/또는 점도에서 증가의 속도가 크게 변화할 때, 세라믹화 공정은 원하는 최종 유리-세라믹 물품을 산출하지 못할 수 있다.

[0345] 새깅(sagging), 점착, 또는 점성 변형을 피하기 위해, 사이클의 시간 및 온도는 제어되어야 한다. 대부분의 종래의 방법은, 물질 특성화 방법에 의해 개선된, 직관적으로 설계된 열적 사이클의 시행 착오 기반 시험으로 이루어진다. 이러한 특성화 방법의 몇몇 예로는, 시간에 따른 X-선 회절 피크의 인-시튜 분석 또는 시차 주사 열량분석법으로 어닐링 시간의 함수에 따른 결정화 피크의 열 흐름의 측정이 있다. 이들 방법의 대부분은 개발자가 치수 안정성을 위한 최적의 조건을 찾는 데 도움이 되지 않으며, 매우 노동 집약적이고 시간-소모적이다. 이러한 모든 단점을 극복하기 위해, 여기에 개시되고 기재된 유리 물품을 세라믹화하기 위한 구현 예는, 원하는 유리-세라믹 물품을 결과할 세라믹화 사이클을 자동적으로 결정한다. 세라믹화를 위한 방법의 구현 예들은, 2가지 분석 도구를 포함한다: (1) 핵형성 단계에서 및 핵형성으로부터 결정 성장까지 전환 가열 단계에서, 사이클을 결정하기 위한 자동 점도 조절기(AVC); 및 (2) 결정 성장의 기간을 결정하는 비-접촉 인-시튜 밀도 측정 방법. 전체적인 세라믹화 사이클은, 이들 2가지 방법을 사용하여 직접 얻어진다.

[0346] 자동 점도 제어(AVC)의 목적은, 유리를 일정한 점도로 유지하여 유리 세라믹화 사이클 동안 새깅을 최소화하는 시간-온도 사이클을 정의하는 데 있다. 이러한 실행에서, 일정한 점도는, a) 3-점 빔 굽힘 설정(3-point beam bending set-up)에서 일정한 응력하에서 유리 빔의 처짐률(deflection rate)을 사용하여 순간 점도를 계산하는 단계, 및 b) 가열로에 주어진 전력 출력(power output)을 정의하는 비례-적분-미분(PID) 제어 루프를 사용하여 동력학적으로 가열/냉각 속도를 변화시키는 단계에 의해 유지된다. 유리 물품의 점도가 증가하는 경우, PID 로직이 자동으로 온도를 증가시키고, 유리 물품의 점도가 감소하는 경우, PID 로직은 온도를 낮춘다. PID 제어 루프는, 목표 점도로부터의 편차에 따라 다양한 전력 출력을 보장하여 오버슈트를 방지한다. 도 34는, AVC 소프트웨어 로직의 실행의 구현 예를 나타낸다. 도 34는, 현재, 측정된 점도에 대하여 목표 점도에 대한 PID 제어 루프를 사용하여 순간 램프 속도가 먼저 계산되는 것을 나타내는 PID 흐름도이다. 나중에, PID 로직은 컨트롤러

설정값을 계산하기 위해 램프 속도를 계산한다. 다음으로, 이것은 이전에 계산된 설정값이 마지막 세트로부터 변경되었는지 여부를 결정한다. 계산된 설정값이 변경되면, 그 다음 컨트롤러 설정값은 변경되고, PID 로직은 종료되고 재설정된다. 계산된 설정값이 변경되지 않은 경우, 그 다음 PID 로직은 종료되고 재설정된다.

[0347] 도 36은, 구현 예에 따른 소프트웨어 로직-가열로와 측정 설정 사이에 통신을 나타낸다. 이러한 방법은, 일정한 응력, 알려진 기하학적 구조 및 다양한 가열로 온도의 개념에 기초하여 3-점 굽힘 점도계에 적용된다. 도 36에 나타낸 바와 같이, PC와 같은, 컴퓨터는, 가열로 컨트롤러 및 아날로그 입력 장치 모두에 연결된다. 가열로 컨트롤러는, 예를 들어, PC로부터 받은 입력에 기초한 온도와 같은, 가열로 내에 파라미터를 변경한다. 가열로는 또한 온도, 점도 등과 관련된 출력과 같은, 가열로로부터 출력을 수집하고, 이러한 데이터를 아날로그 입력 장치로 전송하는, 선형 가변 차동 컨트롤러(LVDT)에 연결된다. 앞서 언급된 바와 같이, PC는 아날로그 입력 장치로부터 데이터를 수신하고 온도 설정값과 같은, 설정값을 계산하여, 가열로 컨트롤러로 보낸다. 이러한 제어를 사용하여, 유리 물품의 점도는, 핵형성 단계 동안 (로그 점도 ± 1.0 poise 이내와 같이) 상대적으로 일정하게 유지될 수 있다.

[0348] 시간-온도 사이클은, 유리 물품이 유지될 일정한 목표 점도를 정의하여 얻어진다. 이러한 단계 -및 구현 예에 따르면- 최대 온도, 최대 가열 속도, 목표 점도, 샘플 기하학적 구조, 샘플 치수, 샘플 밀도, 총 적용 하중, 3-점 굽힘 설정의 스패 크기(span size)는 소프트웨어에서 유일한 입력이다. 그 다음, 도 34를 참조하여 설명된 바와 같이, 소프트웨어 로직 후에, AVC는 빔 처짐(유리 점도)이 측정 범위를 벗어날 때까지 시간-온도 일정을 자동으로 정의한다. 점도 측정 범위는 통상적으로 핵형성 단계 및 핵형성으로부터 결정 성장 단계로의 전환(가열 범위 변경)을 포착하는데 적합하다. 그러나, 점도 측정은, 결정 성장 단계 자체를 정확하게 포착하지 못한다.

[0349] AVC에 의해 3개의 다른 점도에 대해 정의된 방법의 구현 예는 도 37에 나타낸다. 목표 점도(예를 들어, 도 37에서 대략 11.00)에 도달한 후, 점도는, 결정 성장 속도가 가속될 때까지 (예를 들어, 약 305분) AVC에 의해 유지된다. 결정 성장 단계에서, AVC 가열 속도는, 일정한 점도를 유지할 수 없으며, 점도는 증가하기 시작한다. 처짐이 측정가능한 범위 아래로 내려가면, 점도 데이터의 제한된 신뢰성으로 인해 점도의 변동은 관찰된다. 따라서, AVC에서 정의된 시간-온도 사이클은, 점도가 유지될 수 없는 때의 시간으로 제한되어야 한다.

[0350] 도 38은, 10.7, 10.8, 10.9, 11.0, 및 11.1의 5개의 로그 점도에 대해 AVC에 의해 정의된 시간-온도 사이클의 예를 나타낸다. 도 38에서, 소프트웨어에서 최대 온도로 800°C가 입력되었기 때문에, 모든 사이클은 동일한 최대 온도에 도달한다. 이 온도를 넘으면, AVC는 점도를 제어할 것으로 예상되지 않으며, 따라서, 구현 예에서 모니터링되거나 또는 제어되지 않는다. 유사하게, 전환이 완료된 후, 가열 속도는, 각 조성물에 대해 동일한 값 및 선형이다. 이는, 처짐률(점도)이 측정 범위를 벗어날 때, 과열을 피하기 위해 소프트웨어에 제공된 최대 가열 속도 값에 해당한다. 따라서, AVC로부터 얻은 데이터는, 비-선형 전환 범위 및 초기 핵형성에서 범위로 제한된다. 다시 말하지만, 이 데이터는 결정 성장 단계 동안 공정을 정확하게 묘사하지 않는다. 결정 성장 단계 동안 공정을 측정하기 위해, 인-시튜 밀도는 모니터링된다.

[0351] 인-시튜 밀도는, 시간 및 온도의 함수에 따른 1 차원에서 변형을 측정하고, 유리 세라믹 공정이 등방성이라고 가정하여, 하나 이상의 구현 예에 따라, 계산된다. 따라서, 부피와 1-차원 변형 사이에 선형 상관관계가 있는 것으로 믿어진다. 비-접촉 팽창계 측정은, TA Instruments 모델 DIL806으로 구입한 광학 팽창 계를 사용하여 수행된다. 도 39는, 디스크 가열로 및 유리 샘플로 빛을 방출하는 광원을 포함하는, 측정 장치를 개략적으로 나타낸다. 방출된 빛이 유리 샘플과 접촉한 후, 나중에 샘플의 밀도를 측정하는데 사용될 수 있는, 그 안에 수신된 빛의 변화를 결정할 수 있는 검출기로 빛은 전송된다. 기본적으로, 이 방법은 샘플이 가열로에서 열처리되는 동안 샘플의 그림자의 양 말단에 대한 측정을 포함한다. 광원은, 검출기로부터 가열로의 반대편에 있으며, 그림자의 이동은 결정 성장 공정 동안에 밀도 변화와 관련이 있다. 종래의 팽창계와 달리, 샘플은 샘플 홀더 상에 독립되어 서 있으며, 외부 힘이 가해지지 않는다. 구현 예에 따른 세라믹화 공정은, 중력으로 인한 점성 유동(viscous flow)이 공정 기간에서 무시할 수 있는 로그 점도 9-12 poise의 점도 범위에서 종종 일어난다.

[0352] 구현 예에 따르면, AVC 정의된 핵형성 및 전환 시간-온도 사이클은, 광학 팽창계 소프트웨어에 제공된다. 그 다음, 최종 결정 성장 온도는 변경되고, 등은 단계 입력은 결정 성장 공정이 완료되는 것을 보장하기 위해 어떤 예상된 결정 성장 기간보다 더 오래 제공된다. 밀도 증가가 포화점에 도달하면, 결정 크기에서 상당한 변화가 없는 것으로 고려되고, 따라서, 점도 및 밀도는 시간의 함수에 따라 일정하다. 이러한 단계는 요구된 성장 온도보다 더 높은 온도에서 임의의 원하지 않는 결정 형성 또는 예상치 못한 점도 저하를 확인하는데 도움이 된다. 유리-세라믹의 최종 균집 및 상은 결정되고, 밀도 측정으로부터 수집된 데이터와 비교하여 공정이 유리-세라믹

의 균집 및 상에 어떻게 영향을 미치는지를 결정할 수 있다.

[0353] 여기에 사용된 바와 같이, 일정한 밀도는, 0.10 (g/cm³)/min 이하, 예컨대, 0.09 (g/cm³)/min 이하, 0.08 (g/cm³)/min 이하, 0.07 (g/cm³)/min 이하, 0.06 (g/cm³)/min 이하, 0.05 (g/cm³)/min 이하, 0.04 (g/cm³)/min 이하, 0.03 (g/cm³)/min 이하, 0.02 (g/cm³)/min 이하, 0.01 (g/cm³)/min 이하, 또는 0.00 (g/cm³)/min인 밀도율(density rate)의 절대값을 지칭한다. 이들 범위는 광범위하게 개시된 범위에 포함된 모든 범위 및 서브범위를 포함한다.

[0354] 도 40은, 구현 예에 따른 6개의 다른 성장 온도에서 밀도의 전개(evolution)를 나타낸다. 밀도가 안정기에 도달하면, 공정은 완료되었거나 또는 거의 완료된 것으로 고려되며, X-선 회절(XRD)과 같은 다른 특성화 방법의 도움으로, 이것은 세라믹화 공정의 마지막 단계의 기간으로 확인 및 사용될 수 있다. 고온(즉, 780°C 및 800°C)에서, 원하지 않는 상의 형성 또는 상 분리가 가능하기 때문에 밀도에서 비-단조적 변화(non-monotonic change)가 있다.

[0355] 구현 예들에 따르면, 최소 힘을 달성하기 위해 유리-세라믹 세라믹화 사이클을 변경하는 것은 바람직하다. 다양한 세라믹화 일정에 대한 세라믹화 공정 동안에 유리-세라믹의 인-시튜 밀도 측정은 도 41에 나타낸다. 도 41에서, (y-축 상에 측정된 바와 같은) 입방 센티미터 당 그램 단위의 밀도는 (x-축 상에 측정된 바와 같은) 분 단위의 시간에 대해 플롯팅된다. 도 41은, 유리 물품이 온도 의존적 열팽창 및 수축을 겪을 뿐만 아니라, 핵형성, 램핑, 및 성장 단계들 동안에 동적, 시간 의존적 비-열 수축을 겪는 것을 나타낸다. 도 41에 나타낸 바와 같이, 일정한 온도에서 핵형성 유지(즉, 약 100분 내지 약 350분) 동안, 밀도 증가에 의해 나타난, 물질 변화로 인해 부품은 수축되고 있다. 핵형성으로부터 성장으로 램핑 동안, 밀도는 먼저 감소한 다음 빠르게 증가하는 것으로 보이며, 후자는 빠른 결정화 유도 물질 수축에 대한 반응이다.

[0356] 도 42는, 도 41에 기재된 구현 예에 따른 다양한 세라믹화 사이클에 대한 세라믹화 공정 동안에 유리-세라믹의 인-시튜 점도 측정을 나타낸다. 도 42에서, y-축은 로그 점도(log 10) poise를 나타내고, x-축은 분 단위의 시험 시간을 나타낸다. 점도는, 핵형성 단계 동안에 유사한 온도 의존적 및 시간 의존적 비-열적 거동을 갖는다. 핵형성이 일정한 온도로 유지되는 동안, 점도는 핵형성 온도에 의존하는 속도에 따라 증가한다. 램핑 동안, 점도는 먼저 감소한 다음 증가하여, 딥핑(dipping) 및 국소 최소값을 생성한다. 전구체 유리 및 세라믹에 대한 빔 굽힘 점도(BBV) 측정 데이터는, 도 43에 나타낸 바와 같은, 통합된 세라믹화 점도 모델을 발생시키기 위해, 인-시튜 점도 측정 데이터와 함께 사용된다. 도 42에 나타낸 유리의 조성물은 하기 표 4에 나타낸다.

표 4

[0357]

조성물	Wt%
SiO ₂	73.89
Al ₂ O ₃	7.60
P ₂ O ₅	2.11
Li ₂ O	11.50
Na ₂ O	0.05
K ₂ O	0.15
ZrO ₂	4.24
SnO ₂	0.40
Fe ₂ O ₃	0.06

[0358] 점탄성 수치 시뮬레이션은 그 다음 구현 예에서 수행되어 힘에 대한 이들 점도 변화의 영향을 이해한다. 수치 모델링은, 램핑 동안에 발생된 평면-내 온도 구배와 조합된, 국소 최소 점도가 점성 버클링(viscous buckling)을 촉발시키고, 힘을 유발할 수 있음을 밝혀냈다. 도 44a-44c는, 3개의 가상 사이클(A, B, C)에 대한 힘을 나타낸다. 사이클 A는 기본 사례이며, 사이클 B는 핵형성 동안에 더 빠른 점도 증가 속도를 갖고 램핑 동안에 더 높은 최소 점도를 가지며, 사이클 C는 핵형성 동안에 더 느린 점도 증가 속도를 갖고 램핑 동안에 더 낮은 최소 점도를 갖는다. 이들 경우들에 대한 힘 값은: (각각 도 44c, 도 44a, 및 도 44b에 나타낸) C > A > B이다. 더 낮은 최소 점도는, 더 큰 점성 버클링 힘을 발생시킬 것이다. 다시 말해서, 최소 점도를 증가시키면 버클링 힘을 감소시키는데 이롭다.

- [0359] 도 45a-45c는, $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 핵형성 온도 및 성장 온도에 상응하는 3개의 세라믹화 사이클에 대한 힘을 나타낸다. (도 45a에 나타낸) 사이클 A는 560°C 핵형성 온도 4시간, 730°C 성장 온도 1시간에서 수행되고, (도 45b에 나타낸) 사이클 D는 570°C 핵형성 온도 4시간, 740°C 성장 온도 1시간에서 수행되며, (도 45c에 나타낸) 사이클 E는 580°C 핵형성 온도 4시간, 750°C 성장 온도 1시간에서 수행된다. 이러한 경우의 힘 값은: $E < D < A$ 이다. 다시, 이것은 최소 점도를 증가시키면 버클링 힘이 감소할 것이라는 동일한 경향을 나타낸다. 램핑 동안에 최소 점도가 로그 점도 11.0 poise 를 넘겨 유지되는, 사이클 E에서, 결과된 힘은, $< 1\mu\text{m}$ 과 같이, 매우 작다.
- [0360] 목적이 최소 힘을 갖는 평평한 유리 조각을 세라믹화하는 경우, 사이클 E는, 몇몇 구현 예에서, 성장 램프 동안에 낮은 최소 점도 값으로 인해 다른 사이클보다 바람직할 것이다. 핵형성 단계 동안에 사이클 E의 경우 더 낮은 점도는, (온도 램프의 기간과 비교된) 온도 유지의 기간 동안 더 낮은 ΔT 때문에, 버클링을 일으킬 가능성이 덜하다는 점이 주의된다.
- [0361] 좀 더 일반적으로, "성장으로 램프" 단계 -여기서, 최고 ΔT 가 관찰됨- 동안에 더 높은 "최소 점도"를 발생시키는 사이클은, 몇몇 구현 예에서, 버클링과 관련된 힘을 최소화하는데 바람직할 수 있다. 이것은 램프 단계 동안에 "최소 점도"로 지칭될 수 있으며, 모델링은 스크리닝 도구로서 최종 힘에 관한 최소 값의 영향을 예측하는데 사용될 수 있다.
- [0362] 버클링 힘을 줄이기 위해 국소적 최소 점도를 증가시키는 것 외에, 버클링 임계값을 높이기 위해 약간의 중량 구속력(weight constraining force)을 적용하는 것도 가능하다. 스택 배열에서, 유리의 가장 높은 조각의 버클링을 방지하는데 충분한 스택의 상부 상에 중량을 갖는 것은, 밑에 있는 층이 또한 버클링되지 않는 것을 보장할 것이다.
- [0363] 부품이 세터 물질에 대해 수평으로 놓이기 때문에, 세터가 평평하지 않은 경우, 점성 버클링이 힘을 유도하는 것 외에, 중력은 또한 힘을 발생시킬 수 있다. 점성 새깅 분석은 도 46에 나타낸다. 직경 30 mm 의 구역에서, 로그 점도 11.0 poise 및 0.5 시간에서, 점성 새깅은 약 $100 \mu\text{m}$ 에 도달할 것이다. 도 46은, 더 큰 구역($>30 \text{ mm}$ 직경)/낮은 점도(로그 점도 $< 11 \text{ poise}$)/긴 기간(>0.5 시간)이 $>100 \mu\text{m}$ 의 점성 새깅을 발생시킬 것을 제시한다. 세터의 평탄도가 $100 \mu\text{m}$ 를 초과하면, 유리는 새깅될 것이고 이들 조건에서 세터에 합치할 것이다. 세터의 평탄도가 $100 \mu\text{m}$ 보다 큰 경우, 점성 새깅은 또한 $100 \mu\text{m}$ 보다 더 커질 것이다. 따라서, 세터는 중력으로 인한 힘을 최소화하기 위해 평탄해야 한다(예를 들어, 100 microns 이하).
- [0364] 목적이 유리를 3D 형상으로 형성하는 것인 경우, 몇몇 구현 예에서, 더 낮은 점도를 갖는 사이클이 바람직할 것이고, 형성 압력의 적용은 사이클 동안 낮은 점도의 기간과 일치할 것이다. 3D 형성은 핵형성 전, 핵형성 동안, 성장으로-핵형성 램프 동안에, 몇몇 경우에서, 심지어 성장 유지 단계 동안에 수행될 수 있다. 올바른 선택은 형성될 3D 기하학적 구조, (온도, 시간 및 램프 속도에 의존하는) 각 단계 동안에 점도, 및 힘과 같은, 다양한 요인에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 3D 형성된 유리의 세라믹화가 상당한 힘으로 이어질 수 있음에 따라, 핵형성-전 유리를 형성하는 것은, 3D 물품의 최종 세라믹-후 힘을 감소시키는 수단일 수 있다.
- [0365] 핵형성 유지 동안에 3D 형성이 수행되어야 하는 경우, (도 45a-45c를 참조하여 전송된) 사이클 E는, 몇몇 구현 예에서, 핵형성 유지의 초반에서 시작하여 약 100분 동안 다른 사이클보다 더 낮은 점도를 갖기 때문에 사이클 A 및 D보다, 바람직할 수 있다. 도 46의 결과는, 곡선 E의 경우, 점도가 60분 내에서 중력 하에 수 밀리미터의 새깅을 유발할 만큼 충분히 낮음을 나타낸다. 따라서, 핵형성 유지 단계 동안에 부가적인 형성 압력의 도움으로 이러한 조건 하에서 많은 3D 형상은 형성될 수 있다. 단일-몰드 성형의 경우, 이러한 압력은 몰드의 측면 상에 부분 또는 완전 진공 형태일 수 있거나 또는 성형 몰드의 다른 측면 상에 양의 가스 압력(통상적으로 N_2 또는 공기)일 수 있다. 둘 (또는 다중-) 몰드 프레스링(mold pressing)의 경우, 압력은 양 측면으로부터 적용된다.
- [0366] 선택적으로, 구현 예에서, 3D 형성은 핵형성에서 성장 램프 단계에서 전적으로 수행될 수 있다. 이러한 경우, 사이클 A는, 몇몇 구현 예에서, 사이클 D 및 E보다 바람직할 것이다. 이 경우, 버클링 위험은 몰드 접촉/형성 압력 구속력으로 인해 여전히 관리된다.
- [0367] 새로운 사이클은 또한 핵형성 동안 형성을 위해 고려될 수 있다. 예를 들어, 핵형성 온도는, 사이클의 제1 부분 동안, 예컨대, 590°C , 600°C , 또는 심지어 610°C 까지 더욱 증가되고, 3D 형성이 완성될 충분한 시간 동안 유지되며, 그 다음 사이클의 종료시 최종 결정 함량이 기본 사이클 A의 경우와 동일하게 존재하도록, 사이클의 나머지 (만약 필요하다면, 핵형성 유지의 짧아진 기간) 동안 낮춰질 수 있다. 더 높은 온도는, 초기에 더 낮은 점도를 생성할 것이고, 더 짧은 시간 내에 더 어려운 형상으로 형성을 가능하게 한다. 기본 경우와 동일한 결정 함량을 갖는 것은, 바람직한 상 분포를 갖는 것 말고도, 성장으로의 램프 동안 곡선 A의 낮은 점도가 반복되어 완

전한 3D 형성을 위한 또 다른 기회를 제공할 수 있음을 의미한다.

- [0368] 3D 형성 및 세라믹화는, 동일한 사이클 또는 여러 사이클에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 일 구현 예에서, 전구체 유리는 3D 형상으로 형성될 수 있고, 그 다음 개별 사이클은 3D 물품을 세라믹화하는데 사용될 수 있다. 또 다른 구현 예에서, 유리 프리폼(preform)은, 제1 사이클에서 부분적으로 또는 완전히 "핵형성-전"일 수 있고, 그 다음 제2 사이클에서 3D가 형성될 수 있으며, 그 다음 세라믹화는 제2 사이클 또는 제3의, 개별 사이클에서 완료될 수 있다. 3D 형성은 한 번에 하나의 유리 물품만 수행할 수 있기 때문에, 동일한 사이클에서 핵형성 및 3D 형성에 비해 - 유리 프리폼을 사전-핵형성하는 것은, 핵형성에서 스택 배열을 허용하여 처리량을 증가시킬 수 있다.
- [0369] 성장으로 온도 램프는, 유리 프리폼이 완전히 사전-핵형성되는 경우, 3D 형성에 대한 자연스러운 선택이다. 앞서 언급된 바와 같이, 사이클 A는, 몇몇 구현 예에서, 성장으로의 램프 동안 더 낮은 점도 때문에, 이러한 경우에서 사이클 D 또는 E보다 바람직할 수 있다. 유리가 부분적으로만 사전-핵형성되는 경우, 3D 형성은, 핵형성 동안에, 성장으로 램프 동안에, 또는 부분적으로 핵형성 동안 및 부분적으로 성장으로 램프 동안에 수행될 수 있다.
- [0370] 세라믹화 사이클 동안 3D 물품의 휨을 방지하기 위해, 세라믹화는, 몰드 (원피스(one piece), 투피스, 또는 쓰리피스)에서 수행될 수 있으며, 온도 구배는 (예를 들어, 흑연 또는 SiC와 같은 높은 열전도율 물질의 몰드를 사용하여) 낮게 유지되어야 하고, 하중은 세라믹화 동안 몰드에 일치되어 유지되도록 3D 물품에 힘이 적용되어야 한다.
- [0371] 전술한 바와 같이, 유리 물품 온도의 정밀한 제어는, 원하는 유리-세라믹 물품을 달성하는데 요구된다. 따라서, 예를 들어, 레어 또는 가열로와 같은, 가열 장치 내, 및 유리 스택 내에 열 균일도는, 구현 예에 따른, 공정의 중요한 속성이다. 예를 들어, 구현 예에서, 스택에 부여되는 온도는, $\pm 8^{\circ}\text{C}$ 이하, 예컨대, $\pm 7^{\circ}\text{C}$ 이하, $\pm 6^{\circ}\text{C}$ 이하, $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 이하, 또는 $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 이하 만큼 변하고, 여기서 온도는 유리 시트 자체에 대해 측정된다.
- [0372] 전술된 열 균일도도를 달성하기 위해, 열 매핑(mapping)은, 가열 장치 내로 (캐리어, 세터, 및 유리 스택과 같은) 고정물(fixtures)을 삽입하기 전에 빈 가열 장치의 내부 챔버에 대해 수행된다. 빈 가열 장치 챔버의 열 매핑은, 원하는 공차 내에서 열 균일도를 유지할 수 있는 공간을 정의하여 가열 장치 챔버 내에 사용 가능한 가열 공간을 결정하기 위해 수행된다. 예를 들어, 프로그래밍된 사이클 온도로부터 $\pm 8^{\circ}\text{C}$ 이하의 열 균일도를 유지할 수 없는 가열 장치 챔버의 부분은, 유리 스택이 놓일 수 있는 가열 공간에서 배제될 것이다. 빈 가열 장치 챔버를 매핑하여 사용 가능한 가열 공간을 결정한 다음에, 고정물은 현재-정의된 가열 공간 내로 배치되고, 유리 스택에 대한 열 균일도는 주어진 유리 스택 내에 유리 시트가 프로그래밍된 사이클 온도의 원하는 온도 공차 내에서 유지될 수 있는지의 여부를 결정하기 위해 측정된다. 열 균일도가 결정되면, 유리 스택은 얻어진 열 균일도 측정의 장점을 취하는 방식으로 가열 공간 내로 배열 및 배치될 수 있다.
- [0373] 이하, 가열 장치의 내부 챔버 내에 열 균일도를 결정하는 방법은, 도 47a 및 도 47b를 참조하여 설명될 것이다. 가열 장치의 챔버 내에 (예를 들어, 열전대와 같은) 측정 장치의 배치는, 구현 예에서, 예를 들어, 가열 장치의 챔버의 벽, 문, 가열 소자, 통풍구, 등과 같은, 가열 장치 디자인을 고려하여야 한다. 측정 장치는, 열 매핑 공정 동안에 이러한 디자인 요소에 의해 유발된 임의의 열 불-균일도가 개선되도록, 디자인 요소에서 떨어진 위치에 배치되어야 한다. 부가하여, 측정 장치는, 전체 가열 공간의 열 균일도가 결정될 수 있는 방식으로 가열 장치의 챔버에 배치되어야 한다. 예를 들어, 측정 장치는 가열 장치 챔버 내에 배치되어야 하며, 이러한 측정은 가열 장치의 챔버 내에 수 많은 위치에서 이루어져 "사점(dead spots)" 또는 측정이 없는 위치를 최소화시킨다.
- [0374] 도 47a 및 도 47b는, 가열 장치의 챔버 내에 측정 장치의 수평 및 수직 배치를 각각 나타낸다. 처음에, (도 47a 및 도 47b에서 점선 내에 공간으로 나타낸) 예상된 가열 공간(310)은, 가열 장치의 챔버의 디자인 요소를 고려하여 근사치가 계산된다. 도 47a 및 도 47b에 나타낸 바와 같이, 예상된 가열 공간(310)은, 가열 장치의 챔버의 상부, 하부, 및 측벽 사이에 공간이 있도록 선택된다. 도 47a는, 구현 예에 따른 측정 장치의 수평 배치(즉, 가열 장치의 챔버의 상부 또는 하부에서 본 도)를 나타낸다. 도 47a에 나타낸 바와 같이, 가열 장치의 챔버의 각 수평 단-면에서 이격된 배열로 배치된 15개의 측정 장치 (요소 1-15)가 있다. 도 47a에 도시된 구현 예에 따른 가열 장치의 챔버에서 측정 장치(1-15)의 수평 배치는, 가열 장치의 챔버의 수평 공간의 적절한 열 매핑을 제공할 것으로 예상될 것이다. 그러나, 측정 장치의 다른 수평 배열이 선택적인 구현 예에서 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.
- [0375] 유사하게, 도 47b는, 가열 장치의 챔버에서 측정 장치의 수직 배치(즉, 측면도)를 나타낸다. 도 47a에 나타낸

바와 같이, 측정 장치의 3개 열-도 47b에서 "T", "M", 및 "B"로 각각 나타낸 상부, 중간 및 하부-는, 이격된 배열로 가열 장치의 챔버 내로 배치된다. 도 47b에 도시된 구현 예에 따른 가열 장치의 챔버 내에 상부, 중간 및 하부 열들에 측정 장치의 수직 배치는, 가열 장치의 챔버의 수직 공간의 적절한 열 매핑을 제공할 것으로 예상될 것이다. 그러나, 측정 장치의 다른 수평 배열이 선택적인 구현 예에서 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 함께 볼 때, 도 47a 및 도 4b는, 예상된 가열 공간(310)의 열적 특성을 적절하게 매핑할 것으로 예상되는 이격된 배열에서 45개의 측정 장치(3개 열들-상부, 중간, 및 하부-의 15개의 측정 장치들)를 나타낸다. 그러나, 측정 장치의 다른 배열이 선택적인 구현 예에 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0376] 구현 예에서, 측정 장치는 예상된 가열 공간 내에 최소한의 각 코너, 모든 중심선, 및 부피점(volume points)의 모든 중심에 정렬된다. 열적으로 불-균일한 디자인 요소가 존재하는 경우, 부가적인 측정 장치는, 이러한 요소 근처에 배치되어 열 균일도에 대한 이들 요소의 효과를 매핑할 수 있고, 가열 공간이 이들 열적으로 불-균일한 디자인 요소에 얼마나 가까이 올 수 있는지 결정할 수 있다. 측정 장치의 수직 배치는, 구현 예에서, 가열 장치의 챔버 내에 배치될 수 있는 유리 스택 및/또는 고정물의 높이를 감안되어야 하고, 높이에 영향을 미칠 것이다. 가열 장치의 챔버의 상부 또는 하부 표면이 가열되거나 또는 가열되지 않은 경우, 인접한 측정 장치는, 측정 장치의 열 반응을 방해하거나 망칠 수 있는 임의의 다른 비-평면 표면 및 가열 소자 위치를 감안하여야 한다. 가열 장치의 빈 챔버의 수직 간격은, 하나 이상의 구현 예에서, 가열 장치의 챔버의 하부(320)으로부터 가열 장치의 챔버의 상부(330)로부터 50 내지 100 mm인 거리까지 매 25 mm이다.

[0377] 측정 장치가 가열 장치의 빈 챔버에 배치되면, 가열 사이클은 수행된다. 구현 예들에 따르면, 가열 사이클은, 유리 물품을 세라믹화하기 위한 사이클과 동일한 가열 조건을 포함할 수 있다. 이러한 가열 사이클 동안, 측정 장치는 가열 장치의 챔버 내에 이들의 각각의 위치에서 온도를 주기적으로 또는 지속적으로 측정한다. 측정 장치에 의해 측정된 이들 온도는 그 다음 분석되고 비교되어 가열 장치의 챔버 내에 하나 이상의 위치가 프로그래밍된 사이클 온도의, 예를 들어 $\pm 8^{\circ}\text{C}$ 와 같이, 원하는 공차 내에 속하는지의 여부를 결정할 수 있다. 가열 장치의 챔버의 하나 이상의 위치가 원하는 공차 내에 속하지 않는 경우, 가열 장치의 챔버의 위치는, 세라믹화 사이클에 사용될 수 있는 가열 공간으로부터 배제될 것이다. 구현 예들에서, 가열 장치의 챔버의 하나 이상의 위치가 원하는 공차 내에 속하지 않는 경우, 부가적인 열 매핑은, 하나 이상의 부가적인 가열 사이클 실행하고, 원하는 공차 내에 속하지 않는 가열 장치의 챔버 내에 위치를 배제하기 위해 측정 장치를 이동시켜 수행될 수 있다. 이러한 공정은, 원하는 공차 내에서 유지될 수 있는 가열 장치의 챔버 내에 가열 공간을 결정하기 위해 여러 번 반복될 수 있다.

[0378] 측정 장치가 가열 장치의 챔버의 모든 측정된 위치가 원하는 공차 내에 속하는 위치에 있으면, 측정 장치에 의해 정의된 가열 장치의 챔버 내에 공간은 가열 공간으로 고려될 것이다. 구현 예들에서, 가열 공간이 결정되면, 유리 스택 및 (예를 들어, 캐리어와 같은) 고정물은, 가열 공간 내에 맞도록 디자인 및/또는 배열될 수 있다. 디자인된 유리 스택 및 고정물은 그 다음 가열 장치의 챔버 내에 가열 공간에 로딩되고, 가열 공간의 중앙에 측정 장치는 고정물을 수용하기 위해 제거된다. 구현 예들에서, 가열 공간을 결정하는데 사용되는 가열 사이클과 동일한 가열 사이클은, 가열 공간 내에 열 균일도에 대해 고정물이 갖는 효과를 결정하기 위해 수행된다. 조정은, 그 다음, 고정물 및 유리 스택의 효과를 수용하기 위해 프로그래밍된 열 프로파일(thermal profile)에 대해 만들어질 수 있다.

[0379] 구현 예들에 따르면, 가열 장치의 챔버 내에 가열 공간 및 열 반응에 대한 유리 스택 및 고정물의 효과가 결정된 후, 유리 스택 내에 열 균일도는, 유리 스택 내로 측정 장치를 배치하는 단계, 및 열 반응성에 대한 유리 스택 및 고정물의 효과 및 가열 공간을 결정하는 이전 단계에서 사용된 임의의 측정 장치를 제거하는 단계에 의해 확인될 수 있다.

[0380] 구현 예에 따르면, 유리 스택 내에 측정 장치 배치는, 신뢰할 수 있고 반복 가능한 데이터를 제공하는데 중요하다. 유리의 열전도도는 각 층에 대해 감안되어야 하고, 따라서, 세터와 측정 장치 사이에 오직 하나의 유리 시트를 갖는 것은, 유리 시트의 충분한 열 특성을 제공할 것이고, 스택에 대한 세터의 열 영향을 포착할 것이다. 따라서, 유리 스택에 포함된 측정 장치의 수는, 유리 스택의 물리적 치수 및 열 매핑의 원하는 세부사항에 따라 구현 예에서 변할 것이다. 예를 들어, 하나 이상의 구현 예에서, 9개의 측정 장치는, 스택에 배치될 수 있으며, 여기서, 3개의 측정 장치는 상부 세터 아래에 있는 유리 시트의 중심선을 따라 배치되고; 3개의 측정 장치는 유리 스택의 기하학적 중심에 있는 유리 시트의 중심선을 따라 배치되며; 3개의 측정 장치는 하부 세터 위에 하나의 시트인 유리 시트의 중심선을 따라 배치된다. 본 실시 예에서 사용된 바와 같은, 중심선은, 유리 시트의 두 예지에 실질적으로 평행하고, 유리 시트의 다른 두 예지에 실질적으로 수직이며, 유리 시트의 기하학적 중심과 교차하는 유리 시트를 가로질러 세로로 그려진 선이다. 여기에서 사용된 바와 같은 "실질적으로 평행한" 및 "실

질적으로 수직인"은, 중심선이 제작으로부터 에지의 불규칙성을 감안하여 이러한 에지에, 각각 평행 또는 수직인 것을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 3개의 측정 장치가 유리 시트의 중심선을 따라 배치되는 위에서 개시된 구현 예에서, (예를 들어, 열전대와 같은) 하나의 측정 장치는, 유리 시트의 좌측 근처의 중심선에 배치되고, 하나의 측정 장치는 유리 시트의 기하학적 중심에 배치되며, 하나의 측정 장치는 유리 시트의 우측 근처의 유리 시트의 중심선을 따라 배치된다. 이러한 배열은 해당 유리 시트 3개 모두에 적용된다. 스택의 중간층은 통상적으로 전체 스택의 중앙값 기준을 제공한다. 전술된 측정 장치의 배열은 단지 대표적인 것이고, 원하는 열 매핑의 원하는 특이성에 따라 구현 예에서 다른 배열이 사용될 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 열 균일도가 엄격하게 제어되어야 하는 구현 예에서, 더 상세한 열 매핑을 얻기 위해 더 많은 측정 장치는 각 유리 시트에 대해 배치될 것이다. 측정 장치의 수가 유리 시트의 열 프로파일에 실질적으로 방해하지 않는 한, 많은 측정 장치는 유리 스택에 사용될 수 있다. 모든 층의 측정은 그 다음 측정될 수 있어, 아래에서 상세히 논의되는 것처럼, 프로그래밍된 대로의 열 프로파일에 대한 유리 반응의 열 프로파일을 이해할 수 있다.

[0381] 도 48은, 각각의 유리 시트의 기하학적 중심에 또는 그 근처에 위치한 측정 장치에 의해 측정된 대로의 유리 시트의 상부(즉, 상부 세터 아래의 유리 시트), 중간(즉, 유리 스택의 기하학적 중심에 있는 유리 시트), 및 하부(즉, 하부 세터 위의 유리 시트) 사이에 스택 유리 온도 차이(ΔT)를 나타낸다. 이러한 그래프는, 온도 편차의 크기와 위치를 이해하는데 사용될 수 있다. 도 48은, 2개의 각각의 세터들 사이에 6개의 유리 시트가 있도록 스택 내에 분산된 18개의 유리 시트 및 3개의 세터를 갖는 유리 스택의 온도를 나타낸다. 도 48에 나타난 바와 같이, 유리 스택의 하부 근처에 위치한 유리 시트는, 유리 스택의 중간 근처에 위치한 유리 시트 및 유리 스택의 상부 근처에 위치한 유리 시트 모두보다 더 낮은 온도를 갖는다. 색상, 헤이즈, 응력, 상 균집, 등과 같은, 예상된 속성의 세라믹화-후 계측 가변성이 유리 물품이 세라믹화되는 시간 및 온도에 의해 영향을 받을 수 있기 때문에 이러한 결정은 필수적이게 된다. 따라서, 유리 스택에서 유리 시트들 사이에 온도 차이를 이해하고 제어하는 것은, 유리-세라믹 물품의 최종 특성에 영향을 미친다.

[0382] 예상된 열 프로파일과의 온도 차이는, 구현 예에서, 수직 및 수평 평면 모두에서 측정 및 분석된다. 수직 ΔT 는, 통상적으로 세터 물질 선택, 유리 스택 높이, 및 공정 장비의 가열 및 냉각 속도에 의해 영향을 받는다. 수평 ΔT 는, 통상적으로 공정 장비의 불-균일성, 가열 공간 내에 유리 스택의 배치, 및 가열 디자인(열이 유리 스택에 전달되는 방식)에 의해 영향을 받는다. 구현 예들에 따르면, 스택 내에 ΔT 를 제어하는 것은, 높은 처리량에서 유리 시트의 균일성을 얻기 위해 중요하다. ΔT 에 대한 공차는, 최종 유리-세라믹 물품의 원하는 속성뿐만 아니라 유리 조성물에 따라 달라질 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0383] 유리 물품이 여기에 개시되고 기재된 바와 같은 유리 조성물을 갖는 구현 예에서, 유리 스택 내에 ΔT 는, 세라믹화 공정(즉, 핵형성 단계 및 성장 단계에 해당하는 단계)의 등은 유지(또한 "소우킹"이라고도 함) 단계 동안에 프로그래밍된 온도 프로파일의 $\pm 5^\circ\text{C}$ 내에서 유지될 수 있다. ΔT 가 핵형성 및 성장 단계 동안에 등은 유지에서 이러한 공차를 벗어난 경우, 그 결과로 생긴 세라믹화 공정의 다양한 유리-세라믹 시트는, 휨, 바우(bow), 헤이즈, 등과 같은, 바람직하지 않은 속성을 가질 수 있다. 도 49는, 18개의 측정 장치를 포함하는 유리 스택의 결과를 나타낸다. 도 49에서, x-축은 초 단위로 측정된 시간이고, 우측 y-축은 $^\circ\text{C}$ 로 ΔT 이며, 좌측 y-축은 $^\circ\text{C}$ 로 유리 시트의 온도이다. 플롯팅된 선의 촘촘한 그룹핑은, (좌측 y-축에 해당하는) 유리 시트의 온도를 나타내고, 플롯팅된 선의 더 넓은 그룹핑은 (우측 y-축에 해당하는) 유리 시트의 ΔT 를 나타낸다. 도 49에 나타난 바와 같이, 유리 스택이 주변 온도로부터 약 570°C 로 가열되는 제1 램핑 사이클 동안, 유리 스택 내에 몇몇 유리 시트에 대한 -프로그래밍된 세라믹화 온도로부터 측정된 대로의- ΔT 는 40°C 를 초과한다. 그러나, 램핑 사이클이 완료되고 등은 유지가 시작된 후, 유리 시트의 ΔT 는 떨어지고, 등은 유지 동안 $\pm 5^\circ\text{C}$ 이하로 유지된다. 구현 예에서, 세라믹화 사이클은 얻어진 ΔT 측정치를 기반으로 변경된다.

[0384] 예를 들어, 하나 이상의 구현 예에서, 프로그래밍된 등은 유지의 기간 동안 ΔT 가 $\pm 5^\circ\text{C}$ 내에서 수행되는 것이 바람직하다. 도 49에 나타난 바와 같이, 유리 스택의 ΔT 가 프로그래밍된 세라믹화 사이클의 $\pm 5^\circ\text{C}$ 내에 있기에 약 570°C 에서 등은 유지는 시작된다. 따라서, 프로그래밍된 등은 유지는, ΔT 가 $\pm 5^\circ\text{C}$ 내인 경우 등은 유지의 원래 기간이 수행되도록 연장될 수 있다. 비-제한적인 예로서, 약 570°C 에서 등은 유지가 원래 4시간의 기간을 갖도록 프로그래밍된 경우, 유리 스택을 4시간의 기간 동안 $\pm 5^\circ\text{C}$ 내에서 ΔT 로 유지하는 것이 바람직할 수 있다(즉, 원래 프로그래밍된 등은 유지 기간과 일치). 이를 달성하기 위해, 유리 스택이 $\pm 5^\circ\text{C}$ 내에서 ΔT 에 도달하는데 걸리는 시간을 감안하여 등은 유지는 4시간을 넘어 연장될 수도 있다. 등은 유지가 변경되는 시간의 양은, 도 49에 나타난 방식으로 수집된 데이터를 사용하고, $\pm 5^\circ\text{C}$ 이내인 것으로 전체 유리 스택의 ΔT 에 대해 걸리는 시간의 양을 결정하여 결정될 수 있다. 하나 이상의 구현 예에서, 핵형성 단계 동안에 등은 유지의 기간은, 예컨대, +9%, +8%, +7%, +6%, +5%, +4%, +3%, +2%, 또는 +1%와 같이, +10% 만큼 변경될 수 있다.

[0385] 위에서의 설명과 유사하게, 도 49는, 약 570℃로부터 약 750℃까지의 램프 사이클 동안 ΔT가 ±5℃를 초과하고, 유리 스택 내에 특정 유리 시트에서 20℃를 초과하여 도달할 수 있음을 나타낸다. 그러나, 약 570℃에서 핵형성 단계 동안에 등은 유지에서와 같이, ΔT는 성장 단계 동안에 약 750℃로 등은 유지하는 얼마 동안 후 ±5℃ 이내로 돌아간다. 약 570℃에서 등은 유지의 경우와 같이, 구현 예에서, 성장 단계 동안에 등은 유지의 원래 프로그램 기간 동안 ±5℃ 내에 ΔT에서 유리 스택을 유지하는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 성장 단계 등은 유지의 기간은, 위에서 기재된 대로 변경될 수 있어서 유리 스택이 성장 단계 등은 유지의 원래 프로그램된 기간 동안 ±5℃ 내에 ΔT에서 유지된다. 하나 이상의 구현 예에서, 성장 단계 동안에 등은 유지의 기간은, +9%, +8%, +7%, +6%, +5%, +4%, +3%, +2%, 또는 +1%와 같이, +10% 만큼 변경될 수 있다.

[0386] 도 50은, 구현 예들에 따른 유리 스택의 열 반응에 대한 상세한 모양을 나타낸다. 다양한 램핑 사이클 및 냉각 사이클 동안에 유리 스택에서 개별 시트의 온도 차이는, 도 50의 그래프 내에 확대도에 나타낸다. 이러한 정보는, 유리 스택이 프로그래밍된 대로의 가열 프로파일에 열적으로 반응하는 방식을 이해하는데 도움이 된다. 전환 동안에 프로그래밍된 대로의 가열 프로파일로부터 측정된 유리 시트의 온도의 편차는, 유리 속성에 영향을 미칠 수 있고 또는 그렇지 않을 수도 있지만, 열적 가공 장비가 원하는 열 프로파일을 달성하기 위해 100% 전력 출력에서 또는 거의 100% 출력에서 작동하는 경우 공정을 제한할 수 있다. 이러한 데이터는, 최종 유리-세라믹 물품의 속성을 개선하거나 또는 유지하기 위해 열 프로파일을 미세 조정하는데 사용될 수 있다.

[0387] 가열 장치의 챔버 내에 및 유리 스택 내에 온도 프로파일은, 다양한 구현 예에서, 세라믹화 사이클 동안 사용되는 프로그래밍된 가열 프로파일을 변경하는데 사용될 수 있는 중요한 정보를 제공한다. 몇몇 구현 예에서, 프로그래밍된 가열 프로파일에 대한 이러한 변경은, 예를 들어, 휨, 바우, 헤이즈, 선명도, 등과 같은, 최종 유리-세라믹 물품의 속성을 개선시킬 것이다. 그러나, 다른 구현 예에서, 프로그래밍된 가열 사이클에 대한 이러한 변경은, 최종 유리-세라믹 물품의 속성에 영향을 미치지 않을 수 있지만, 세라믹화 공정의 처리량을 개선시킬 수 있다. 그러나, 다른 구현 예에서, 측정된 온도 균일도에 기초하여 프로그래밍된 가열 사이클을 변경할 필요가 없을 수 있다. 예를 들어, 몇몇 최종 제품은 매우 선명하고, 평평한 유리 물품을 요구하는 매우 까다로운 공차를 갖는다. 이러한 제품의 경우, 프로그래밍된 가열 사이클을 변경하는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 다른 최종 제품은, 유리 선명도, 색상, 평탄도, 및 응력에 대해 더 넓은 공차를 가질 수 있다. 이러한 제품의 경우, 유리 스택 내에 열 균일도에 기초하여 프로그래밍된 가열 사이클을 변경하는 것이 바람직하지 않을 수 있다.

[0388] 위에서 상세히 논의된 바와 같이, 구현 예들에서, 수집된 열 균일도 데이터를 고려하여 프로그래밍된 가열 사이클을 변경하는 것이 바람직할 수 있다. 그러나, 유리 스택 내에 열 균일도를 제어하는 것도 가능할 수 있다. 위에서 언급된 바와 같이, 수직 ΔT는, 스택 배열, 세터 물질, 세터 배열 (예컨대, 세터 물질로 만들어진 중간층을 상부 세터와 하부 세터 사이에 삽입), 등을 변경하여 제어될 수 있다. 유리 스택 내에 열 균일도가 제어될 수 있는 또 다른 방법은, 세라믹화 사이클에서 다단계 가열을 사용하는 것이다. 다단계 가열을 사용하여 핵형성 및/또는 성장 단계 동안에 램프 속도를 늦추면, 유리 스택이 더 느리게 가열될 것이고, 따라서, 유리 시트의 열 균일도는 증가될 것이다. 다단계 가열의 대표적인 구현 예는 이하 논의된다.

[0389] 유리 시트 열 균일도는, 가열 속도 조절에 기인한 가열 동안에 다중의 중간 수준에서 가열원(예를 들어, 복사 히터, 대류 히터, 등)을 설정하여 개선될 수 있다. 이러한 다단계 가열 운전의 효과는, 단일 캐리어에 대한 각 스택에 9개의 스택 및 23개의 유리 시트를 갖는 용량을 가정한 전체 규모의 레어 열 모델을 사용하여 평가될 수 있다. 실온으로부터 핵형성 조건까지 가열하는 경우, 9-단계 가열 방식은 검토되고, 각 단계에서 제어된 히터 온도 수준은 표 5에 요약된다. 유리 시트 온도 변화에서 상당한 감소는, 570℃의 핵형성 온도로 히터가 설정된 단일 단계 가열과 비교하여 도 51에 나타낸다. 다단계 가열을 사용하면, 가열 속도는 낮아지고, 목표 핵형성 온도를 달성하기 위해 더 긴 가열 시간이 요구된다. 언급된 바와 같은 9-단계 가열의 경우, 핵형성 온도에 도달하는데 180분이 소요되는 반면, 단일 단계 가열은 100분 동안 수행된다. 다단계 가열은, 상당한 양의 가열 시간을 추가하지 않고도 열 변화를 원하는 수준 아래로 낮추기 위해 최적화될 수 있다.

표 5

단계	1	2	3	4	5	6	7	8	9
다단계 (°C)	400	450	500	500	530	530	540	560	570
단일 단계 (°C)	570								

[0391] 다단계 히터 설정은, 유리 시트의 열 가변성을 줄이기 위해 성장 단계 가열에도 적용될 수 있다. 동일한 효과는, 3-단계 히터 설정으로 최대 유리 시트 온도 변화가 40℃ 초과로부터 약 25℃로 감소됨을 나타내는, 도

52에 예시된다. 3-단계 가열의 실제 히터 온도 설정은, 620℃, 680℃, 및 740℃이고, 히터는 단일 단계 가열의 경우 740℃의 일정 수준으로 설정된다.

[0392] 성장 후 냉각 동안 낮은 수준에서 열 가변성을 유지하는 것은, 구현 예에서, 유리-세라믹 제품 응력 및 휨 요건을 충족하는데 중요하다. 고온의 유리 스택이 열을 방출하는 열 환경을 제어하여, 냉각 속도는 조절될 수 있으며, 이는 잠재적으로 유리 시트 열 가변성을 낮춘다. 레어 작동에서, 이는 냉각 단계 동안에 다수의 중간 수준으로 히터를 설정하여 실행될 수 있다. 다-단계 냉각의 효과는, 대량 생산 능력을 가정한 전체 규모의 레어 열 모델을 사용하여 평가된다. 유리 시트 온도 가변성에서 현저한 감소는, 단일 단계 냉각과 비교하여 도 53에 나타난 바와 같이 달성된다. 다단계 냉각은 4 단계로 수행되며, 히터는 각각 665℃, 590℃, 515℃, 및 440℃로 제어된다. 단일 단계 냉각의 경우, 히터는 300℃로 설정된다. 다단계 냉각의 하나의 교환 조건(tradeoff)은, 냉각 속도가 더 낮거나, 또는 목표 출구 온도를 달성하는데 더 긴 시간이 요구되는 것이다. 언급한 바와 같은 4-단계 냉각의 경우, 평균 냉각 속도는 3.3℃로, 단일 단계 냉각 경우의 5.3℃보다 낮다.

[0393] 위에서 개시의 측면에서, 유리 스택의 열 균일도는, 유리 스택, 세터, 및 중간층의 배열에 의해 부분적으로 제어될 수 있다. 부가하여, 유리 스택의 열 균일도는, 유리 스택을 핵형성 및 성장 온도로 가열하는데 사용되는 가열 사이클에 의해 부분적으로 제어될 수 있다. 이들 제어들 중 하나 이상은, ΔT를 ±5℃ 이내로 제어하는 것이 바람직한 경우와 같이, 열 균일도에 대한 공차가 작은, 세라믹화 사이클에서 사용될 수 있다.

[0394] 도 54는, 다양한 목표 점도에 대한 AVC 사이클과 비교하여 2개의 등은 단계 및 선형 가열 속도를 갖는 (COR로 표시된) 전통적으로 얻어진 세라믹화 사이클을 나타낸다. 중첩 핵형성 및 성장 단계들에서 나타난 바와 같이, AVC 방법에서 등은 단계는 없으며, 온도는 전환 단계보다 상대적으로 느린 속도로 증가한다. 이것은 또한 전체 세라믹화 기간을 단축시키는데 도움이 된다.

[0395] 도 55는, 도 54에 나타난 바와 같이 동일한 종래의 COR 사이클 및 AVC 사이클에 대한 밀도의 전개를 나타낸다. 예상된 대로, 밀도는 핵형성 단계 동안에 일정하게 유지되고, 그래서, 결정이 성장하기 시작할 때까지 최소 변형/유동 구배가 관찰된다. 그 다음, 밀도에서 급격한 저하로 피할 수 없는 비-단조적 거동이 관찰되는 종래의 방법과 달리 전환은 더 수월한 경향을 따른다.

[0396] 유리 세라믹 물품의 특성

[0397] 구현 예에서, 유리 세라믹 물품은, 이의 하나 이상의 표면 상에 압축 응력층을 갖도록 강화될 수 있다. 이하 도 56을 참조하면, 두께(t)에 의해 분리된 제1 표면(102) 및 대향하는 제2 표면(104)을 갖는, 강화된 유리-세라믹 물품(100)의 대표적인 측면면도는 도시된다. 구현 예에서, 강화된 유리-세라믹 물품(100)은 이온 교환되고, 제1 표면(102)으로부터 압축의 깊이(DOC)까지 연장되는 압축 응력(CS)층(106) (또는 제1 영역)을 갖는다. 몇몇 구현 예에서, 도 56에 나타난 바와 같이, 유리-세라믹 물품(100)은 또한 제2 표면(104)으로부터 압축의 깊이(DOC')까지 연장되는 압축 응력(CS)층(108)을 갖는다. 또한, DOC와 DOC' 사이에 인장 응력 하에 중심 인장 영역(110)이 있다. 몇몇 구현 예에서, DOC 및 DOC'는, 0*t 초과 내지 0.3*t, 0*t 내지 0.25*t, 0*t 내지 0.2*t, 0*t 내지 0.15*t, 0*t 내지 0.1*t, 0*t 내지 0.05*t, 0.05*t 내지 0.3*t, 0.05*t 내지 0.25*t, 0.05*t 내지 0.2*t, 0.05*t 내지 0.15*t, 0.05*t 내지 0.1*t, 0.1*t 내지 0.3*t, 0.1*t 내지 0.25*t, 0.1*t 내지 0.2*t, 0.1*t 내지 0.15*t의 범위, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위의 범위일 수 있고, 여기서, t는 유리 세라믹 물품(100)의 두께이다. 예를 들어, 압축 응력층(DOC, DOC')의 깊이는, 0.05*t 초과, 0.06*t, 0.07*t, 0.08*t, 0.09*t, 0.1*t, 0.11*t, 0.12*t, 0.13*t, 0.14*t, 0.15*t, 0.16*t, 0.17*t, 0.18*t, 0.19*t, 0.2*t, 0.21*t, 0.22*t, 0.23*t, 0.24*t, 0.25*t, 0.26*t, 0.27*t, 0.28*t, 0.29*t, 또는 0.3*t 초과일 수 있다. 다른 구현 예에서, 압축 응력층(DOC, DOC')의 깊이는, 0.05 mm 내지 0.6 mm, 0.05 mm 내지 0.5 mm, 0.05 mm 내지 0.4 mm, 0.05 mm 내지 0.3 mm, 0.05 mm 내지 0.2 mm, 0.05 mm 내지 0.1 mm, 0.1 mm 내지 0.6 mm, 0.1 mm 내지 0.5 mm, 0.1 mm 내지 0.4 mm, 0.1 mm 내지 0.3 mm, 0.2 mm 내지 0.6 mm, 0.2 mm 내지 0.5 mm, 0.2 mm 내지 0.4 mm의 범위, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위이다. 몇몇 구현 예에서, 압축 응력층의 깊이는, 0.05 mm 이상, 0.06 mm, 0.07 mm, 0.08 mm, 0.09 mm, 0.1 mm, 0.15 mm, 0.2 mm, 0.25 mm, 0.3 mm, 0.35 mm, 0.4 mm, 0.45 mm, 0.5 mm, 0.55 mm, 또는 0.6mm 이상이다. 몇몇 구현 예에서 DOC는 DOC'와 동일할 수 있다. 다른 구현 예에서, DOC는 DOC'와 다를 수 있다.

[0398] 구현 예에서, 유리 세라믹 물품은, 175 MPa 초과, 예컨대, 180 MPa 초과, 185 MPa 초과, 190 MPa 초과, 195 MPa 초과, 200 MPa 초과, 205 MPa 초과, 210 MPa 초과, 215 MPa 초과, 220 MPa 초과, 225 MPa 초과, 230 MPa 초과, 235 MPa 초과, 240 MPa 초과, 245 MPa 초과, 또는 250 MPa를 초과하는 압축 응력(CS)을 가질 수 있다. 구현 예에서, 유리 세라믹 물품은, 175 MPa 내지 250 MPa, 예컨대, 180 MPa 내지 250 MPa, 185 MPa 내지 250

MPa, 190 MPa 내지 250 MPa, 195 MPa 내지 250 MPa, 200 MPa 내지 250 MPa, 205 MPa 내지 250 MPa, 210 MPa 내지 250 MPa, 215 MPa 내지 250 MPa, 220 MPa 내지 250 MPa, 225 MPa 내지 250 MPa, 230 MPa 내지 250 MPa, 235 MPa 내지 250 MPa, 240 MPa 내지 250 MPa, 또는 245 MPa 내지 250 MPa의 CS를 가질 수 있다. 구현 예에서, 유리 세라믹 물품은, 175 MPa 내지 250 MPa, 예컨대, 200 MPa 내지 250 MPa, 200 MPa 내지 245 MPa, 200 MPa 내지 240 MPa, 200 MPa 내지 235 MPa, 200 MPa 내지 230 MPa, 200 MPa 내지 225 MPa, 200 MPa 내지 220 MPa, 200 MPa 내지 215 MPa, 200 MPa 내지 210 MPa, 또는 200 MPa 내지 205 MPa의 CS를 가질 수 있다.

[0399] 몇몇 구현 예에서, 최대 중심 장력(CT)은, 80 MPa 초과 내지 180 MPa의 범위이다. 몇몇 구현 예에서, 최대 CT는, 80 MPa 이상, 90 MPa, 100 MPa, 110 MPa, 120 MPa, 130 MPa, 140 MPa, 150 MPa, 160 MPa, 또는 170 MPa 이상이다. 몇몇 구현 예에서, 최대 CT는, 80 MPa 초과 내지 180 MPa, 80 MPa 초과 내지 170 MPa, 80 MPa 초과 내지 160 MPa, 80 MPa 초과 내지 150 MPa, 80 MPa 초과 내지 140 MPa, 100 MPa 내지 180 MPa, 100 MPa 내지 170 MPa, 100 MPa 내지 160 MPa, 100 MPa 내지 150 MPa, 100 MPa 내지 140 MPa, 110 MPa 내지 180 MPa, 110 MPa 내지 170 MPa, 110 MPa 내지 160 MPa, 110 MPa 내지 150 MPa, 110 MPa 내지 140 MPa, 120 MPa 내지 180 MPa, 120 MPa 내지 170 MPa, 120 MPa 내지 160 MPa, 120 MPa 내지 150 MPa, 120 MPa 내지 140 MPa, 130 MPa 내지 180 MPa, 130 MPa 내지 170 MPa, 130 MPa 내지 150 MPa의 범위, 또는 이들 사이에 어떤 범위 및 서브범위일 수 있다.

[0400] 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹 물품의 저장된 인장 에너지는, 22 J/m² 초과 내지 60 J/m², 22 J/m² 초과 내지 55 J/m², 22 J/m² 초과 내지 50 J/m², 22 J/m² 초과 내지 45 J/m², 22 J/m² 초과 내지 40 J/m², 22 J/m² 초과 내지 35 J/m², 22 J/m² 초과 내지 30 J/m², 25 J/m² 내지 60 J/m², 25 J/m² 내지 55 J/m², 25 J/m² 내지 50 J/m², 25 J/m² 내지 45 J/m², 25 J/m² 내지 40 J/m², 25 J/m² 내지 35 J/m², 25 J/m² 내지 30 J/m², 30 J/m² 내지 60 J/m², 30 J/m² 내지 55 J/m², 30 J/m² 내지 50 J/m², 30 J/m² 내지 45 J/m², 30 J/m² 내지 40 J/m², 30 J/m² 내지 35 J/m², 35 J/m² 내지 60 J/m², 35 J/m² 내지 55 J/m², 35 J/m² 내지 50 J/m², 35 J/m² 내지 45 J/m², 35 J/m² 내지 40 J/m², 40 J/m² 내지 60 J/m², 40 J/m² 내지 55 J/m², 40 J/m² 내지 50 J/m², 40 J/m² 내지 45 J/m², 45 J/m² 내지 60 J/m², 45 J/m² 내지 55 J/m², 45 J/m² 내지 50 J/m²의 범위, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위이다. 몇몇 구현 예에서, 저장된 인장 에너지는, 22 J/m² 이상, 23 J/m², 24 J/m², 25 J/m², 30 J/m², 35 J/m², 40 J/m², 45 J/m², 50 J/m², 또는 55 J/m² 이상일 수 있다.

[0401] 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹 물품은, 0.2 mm 내지 4 mm, 0.2 mm 내지 3 mm, 0.2 mm 내지 2 mm, 0.2 mm 내지 1.5 mm, 0.2 mm 내지 1 mm, 0.2 mm 내지 0.9 mm, 0.2 mm 내지 0.8 mm, 0.2 mm 내지 0.7 mm, 0.2 mm 내지 0.6 mm, 0.2 mm 내지 0.5 mm, 0.3 mm 내지 4 mm, 0.3 mm 내지 3 mm, 0.3 mm 내지 2 mm, 0.3 mm 내지 1.5 mm, 0.3 mm 내지 1 mm, 0.3 mm 내지 0.9 mm, 0.3 mm 내지 0.8 mm, 0.3 mm 내지 0.7 mm, 0.3 mm 내지 0.6 mm, 0.3 mm 내지 0.5 mm, 0.4 mm 내지 4 mm, 0.4 mm 내지 3 mm, 0.4 mm 내지 2 mm, 0.4 mm 내지 1.5 mm, 0.4 mm 내지 1 mm, 0.4 mm 내지 0.9 mm, 0.4 mm 내지 0.8 mm, 0.4 mm 내지 0.7 mm, 0.4 mm 내지 0.6 mm, 0.5 mm 내지 4 mm, 0.5 mm 내지 3 mm, 0.5 mm 내지 2 mm, 0.5 mm 내지 1.5 mm, 0.5 mm 내지 1 mm, 0.5 mm 내지 0.9 mm, 0.5 mm 내지 0.8 mm, 0.5 mm 내지 0.7 mm, 0.8 mm 내지 4 mm, 0.8 mm 내지 3 mm, 0.8 mm 내지 2 mm, 0.8 mm 내지 1.5 mm, 0.8 mm 내지 1 mm, 1 mm 내지 2 mm, 1 mm 내지 1.5 mm의 범위, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위에서 두께 (t)를 갖는다. 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹 물품은 실질적으로 평면이고 평평할 수 있다. 다른 구현 예에서, 유리-세라믹 물품은 형상화될 수 있으며, 예를 들어, 이것은 2.5D 또는 3D 형상을 가질 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹 물품은, 균일한 두께를 가질 수 있고, 다른 구현 예에서, 유리-세라믹 물품은 균일한 두께를 갖지 않을 수 있다.

[0402] 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹 물품의 파괴 인성은, 1.0 MPa√m 내지 2.0 MPa√m, 1.1 MPa√m 내지 2.0 MPa√m, 1.2 MPa√m 내지 2.0 MPa√m, 1.3 MPa√m 내지 2.0 MPa√m, 1.4 MPa√m 내지 2.0 MPa√m, 1.5 MPa√m 내지 2.0 MPa√m, 1.0 MPa√m 내지 1.9 MPa√m, 1.1 MPa√m 내지 1.9 MPa√m, 1.2 MPa√m 내지 1.9 MPa√m, 1.3 MPa√m 내지 1.9 MPa√m, 1.4 MPa√m 내지 1.9 MPa√m, 1.5 MPa√m 내지 1.9 MPa√m, 1.0 MPa√m 내지 1.8 MPa√m, 1.1 MPa√m 내지 1.8 MPa√m, 1.2 MPa√m 내지 1.8 MPa√m, 1.3 MPa√m 내지 1.8 MPa√m, 1.4 MPa√m 내지 1.8 MPa√m, 1.5 MPa√m 내지 1.8 MPa√m의 범위, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위이다. 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹 물품의 파괴 인성은, 1.0 MPa√m 이상, 1.1 MPa√m, 1.2 MPa√m, 1.3 MPa√m, 1.4 MPa√m, 1.5 MPa√m, 1.6 MPa√m, 1.7 MPa√m, 1.8 MPa√m, 또는 1.9 MPa√m 이상이다.

[0403] 몇몇 구체예에서, 유리-세라믹 물품의 영률은, 95 GPa 내지 110 GPa, 95 GPa 내지 105 GPa, 95 GPa 내지 100 GPa, 100 GPa 내지 110 GPa, 100 GPa 내지 105 GPa, 105 GPa 내지 110 GPa의 범위, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위이다. 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹 물품의 영률은, 95 GPa 이상, 96 GPa, 97 GPa, 98 GPa, 99

GPa, 100 GPa, 101 GPa, 102 GPa, 103 GPa, 104 GPa, 105 GPa, 106 GPa, 107 GPa, 108 GPa, 또는 109 GPa 이상이다.

[0404] 몇몇 구현 예에서, 전술된 (50 mm x 50 mm x 0.8 mm 샘플에 기초한) 파편 시험의 적용시, 유리-세라믹 물품은 5개 미만의 파편, 4개 미만의 파편, 또는 3개 미만의 파편으로 파단된다.

[0405] 몇몇 구현 예에서, 유리-세라믹 물품은, 하나 이상의 이온 교환 기술을 사용하여 화학적으로 강화될 수 있다. 이러한 구현 예에서, 이온 교환은, 이러한 유리-세라믹 물품의 하나 이상의 표면을 특정한 기간 동안, 특정 조성물 및 온도를 갖는, 하나 이상의 이온 교환 매체(예를 들어, 용융된 염 용조)에 적용시켜 일어날 수 있어, 하나 이상의 표면에 압축 응력층(들)을 부여한다. 몇몇 구현 예에서, 이온 교환 매체는, 유리-세라믹 물품에 존재하는 이온(예를 들어, 알칼리 금속 이온)보다 큰 이온(예를 들어, 알칼리 금속 이온)을 함유하는 용융 용조이며, 여기서, 용융 용조 유래의 더 큰 이온은 유리-세라믹 물품에서 더 작은 이온과 교환되어, 유리-세라믹 물품에 압축 응력을 부여하고, 이에 의해 유리-세라믹 물품의 강도를 증가시킨다.

[0406] 몇몇 구현 예에서, 1 단계 이온 교환 공정은 사용될 수 있고, 다른 구현 예에서, 다단계 이온 교환 공정이 사용될 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 1 단계 및 다단계 이온 교환 공정 모두의 경우, 이온 교환 매체(예를 들어, 용융 용조)는, 100 wt%의 나트륨-함유 염(예를 들어, NaNO₃)을 포함할 수 있거나 또는 혼합된 염 용조, 예를 들어, 나트륨-함유 염(예를 들어, NaNO₃) 및 칼륨-함유 염(예를 들어, KNO₃)의 조합을 포함할 수 있다. 몇몇 구현 예에서, 용융된 염 용조는, 3 wt% 내지 100 wt%, 3 wt% 내지 95 wt%, 3 wt% 내지 90 wt%, 3 wt% 내지 85 wt%, 3 wt% 내지 80 wt%, 3 wt% 내지 75 wt%, 5 wt% 내지 100 wt%, 5 wt% 내지 95 wt%, 5 wt% 내지 90 wt%, 5 wt% 내지 85 wt%, 5 wt% 내지 80 wt%, 5 wt% 내지 75 wt%, 10 wt% 내지 100 wt%, 10 wt% 내지 95 wt%, 10 wt% 내지 90 wt%, 10 wt% 내지 85 wt%, 10 wt% 내지 80 wt%, 10 wt% 내지 75 wt%, 20 wt% 내지 100 wt%, 20 wt% 내지 95 wt%, 20 wt% 내지 90 wt%, 20 wt% 내지 85 wt%, 20 wt% 내지 80 wt%, 20 wt% 내지 75 wt%, 30 wt% 내지 100 wt%, 30 wt% 내지 95 wt%, 30 wt% 내지 90 wt%, 30 wt% 내지 85 wt%, 30 wt% 내지 80 wt%, 30 wt% 내지 75 wt%의 범위, 및 이들 사이에 모든 범위 및 서브범위에서 나트륨-함유 염(예를 들어, NaNO₃)을 함유한다. 몇몇 구현 예에서, 예를 들어, 나트륨 또는 칼륨 아질산염, 인산염, 또는 황산염과 같은, 다른 나트륨 및 칼륨 염은 이온 교환 용액에 사용될 수 있다.

[0407] 이온 교환 공정이 수행된 후, 유리-세라믹의 표면에서 조성물은, 형성된-대로의 유리-세라믹(즉, 이온 교환 공정을 거치기 전의 유리-세라믹)의 조성물과 다를 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 이는, 예를 들어, Li⁺ 또는 Na⁺와 같은, 형성된-대로의 유리-세라믹에서 하나의 타입의 알칼리 금속 이온이, 각각, 예를 들어 Na⁺ 또는 K⁺와 같은, 더 큰 알칼리 금속 이온으로 대체된 결과이다. 그러나, 유리-세라믹 물품의 깊이의 중앙에서 또는 그 근처에서 유리-세라믹의 조성물은, 구현 예에서, 형성된-대로의 유리-세라믹의 조성물을 여전히 가질 것이다.

[0408] 구현 예에서, 유리 세라믹 물품의 휨은, 휨이 결정되는 유리 세라믹 물품의 대각선 측정의 함수에 따라 측정될 수 있다. 대각선은 가장 큰 표면적을 갖는 유리 세라믹 물품의 표면에 대해 측정된다. 예를 들어, 유리 세라믹 물품이 본질적으로 직사각형 형상(예를 들어, 둥근 모서리 또는 이와 유사한 것을 갖는 직사각형)을 갖는 경우, 휨 측정에서 언급되는 대각선은 본질적으로 직사각형 표면의 대각선으로 측정될 것이다. 다른 예로서, 유리 물품이 원형 표면을 갖는 경우, 대각선은 원의 직경이다. 또 다른 예로서, 유리 물품이 타원형 표면을 갖는 경우, 대각선은 타원-형 표면의 원주 상에 한 지점으로부터 타원-형 표면 상에 또 다른 지점까지 그어질 수 있는 가장 긴 직선이다. 따라서, 여기에 개시되고 기재된 세라믹화 사이클, 유리 전구체 조성물, 세터 배열, 및 스택 배열을 사용하는 구현 예에서, 형성된 유리 세라믹 물품은 다음을 충족하는 휨을 가질 수 있다:

[0409] $\text{휨}(\mu\text{m}) < (3.65 \times 10^{-9} / \mu\text{m} \times \text{대각선}^2)$.

[0410] 휨 값에 대한 단위는, μm 와 같이, 대각선이 측정되는 단위에 기초되는 것으로 이해되어야 한다.

[0411] 유리 세라믹 물품의 대각선에 기초한 상기 휨의 측정에 부합하여, 구현 예에서, 여기에 개시되고 기재된 세라믹화 사이클, 유리 전구체 조성물, 세터 배열, 및 스택 배열을 사용하여, 형성된 유리 세라믹 물품은, 110 μm 미만, 예컨대, 105 μm 미만, 100 μm 미만, 95 μm 미만, 90 μm 미만, 85 μm 미만, 80 μm 미만, 75 μm 미만, 70 μm 미만, 65 μm 미만, 60 μm 미만, 55 μm 미만, 또는 50 μm 미만의 156 mm x 76 mm 시트에 대해 측정된 휨을 가질 수 있다. 구현 예에서, 형성된 유리 세라믹 물품은, 45 μm 내지 100 μm , 예컨대, 50 μm 내지 100 μm , 55 μm 내지 100 μm , 60 μm 내지 100 μm , 65 μm 내지 100 μm , 70 μm 내지 100 μm , 75 μm 내지 100 μm , 80 μm 내지 100 μm , 85 μm 내지 100 μm , 50 μm 내지 90 μm , 또는 95 μm 내지 100 μm 의 156 mm x 76 mm 시트에 대해 측정된 휨

을 가질 수 있다. 구현 예에서, 형성된 유리 세라믹 물품은, 45 μm 내지 95 μm , 예컨대, 45 μm 내지 90 μm , 45 μm 내지 85 μm , 45 μm 내지 80 μm , 45 μm 내지 75 μm , 45 μm 내지 70 μm , 45 μm 내지 65 μm , 45 μm 내지 60 μm , 45 μm 내지 55 μm , 또는 45 μm 내지 50 μm 의 156 mm x 76 mm 시트에 대해 측정된 휨을 가질 수 있다.

[0412] 구현 예에서, 여기에 개시되고 기재된 세라믹화 사이클, 유리 전구체 조성물, 세터 배열, 및 스택 배열을 사용하여, 형성된 유리 세라믹 물품은, 시트 두께의 mm 당 30 nm 미만의 지연 응력, 예컨대, 시트 두께의 mm 당 28 nm 미만의 지연 응력, 시트 두께의 mm 당 26 nm 미만의 지연 응력, 시트 두께의 mm 당 25 nm 미만의 지연 응력, 시트 두께의 mm 당 24 nm 미만의 지연 응력, 시트 두께의 mm 당 22 nm 미만의 지연 응력, 시트 두께의 mm 당 20 nm 미만의 지연 응력, 시트 두께의 mm 당 18 nm 미만의 지연 응력, 시트 두께의 mm 당 16 nm 미만의 지연 응력, 또는 시트 두께의 mm 당 15 nm 미만의 지연 응력을 가질 수 있다. 구현 예에서, 형성된 유리 세라믹 물품은, 시트 두께의 mm 당 15 nm 내지 30 nm의 지연 응력, 예컨대, 시트 두께의 mm 당 18 nm 내지 30 nm의 지연 응력, 시트 두께의 mm 당 20 nm 내지 30 nm의 지연 응력, 시트 두께의 mm 당 22 nm 내지 30 nm의 지연 응력, 시트 두께의 mm 당 24 nm 내지 30 nm의 지연 응력, 또는 시트 두께의 mm 당 28 nm 내지 30 nm의 지연 응력을 가질 수 있다. 구현 예에서, 형성된 유리 세라믹 물품은, 시트 두께의 mm 당 15 nm 내지 25 nm의 지연 응력, 시트 두께의 mm 당 18 nm 내지 25 nm의 지연 응력, 시트 두께의 mm 당 20 nm 내지 25 nm의 지연 응력, 또는 시트 두께의 mm 당 22 nm 내지 25 nm의 지연 응력을 가질 수 있다.

[0413] 구현 예에서, 여기에 개시되고 기재된 세라믹화 사이클, 유리 전구체 조성물, 세터 배열, 및 스택 배열을 사용하여, 형성된 유리 세라믹 물품은, 하기 수학적식을 충족시키는 헤이즈를 가질 수 있다:

[0414]
$$\text{헤이즈}(\%) < 0.0994t + 0.12.$$

[0415] 상기 수학적식에서, t는 유리 세라믹 물품의 두께(mm)이다.

[0416] 상기 수학적식은, 도 89에 나타난 바와 같이 실험적으로 결정된다. 구현 예에 따르면, 여기에 개시되고 기재된 세라믹화 사이클, 유리 전구체 조성물, 세터 배열, 및 스택 배열을 사용하여, 형성된 유리 세라믹 물품은, 0.8 mm 두께에서 0.30 미만, 예컨대, 0.8 mm 두께에서 0.28 미만, 0.8 mm 두께에서 0.26 미만, 0.8 mm 두께에서 0.24 미만, 0.8 mm 두께에서 0.22 미만, 0.8 mm 두께에서 0.20 미만, 0.8 mm 두께에서 0.18 미만, 0.8 mm 두께에서 0.16 미만, 0.8 mm 두께에서 0.14 미만, 0.8 mm 두께에서 0.12 미만, 또는 0.8 mm 두께에서 0.10 미만의 헤이즈를 가질 수 있다. 구현 예에서, 형성된 유리 세라믹 물품은, 0.8 mm 두께에서 0.10 내지 0.28, 예컨대, 0.8 mm 두께에서 0.10 내지 0.26, 0.8 mm 두께에서 0.10 내지 0.24, 0.8 mm 두께에서 0.10 내지 0.22, 0.8 mm 두께에서 0.10 내지 0.20, 0.8 mm 두께에서 0.10 내지 0.18, 0.8 mm 두께에서 0.10 내지 0.16, 0.8 mm 두께에서 0.10 내지 0.14, 또는 0.8 mm 두께에서 0.10 내지 0.12의 헤이즈를 가질 수 있다. 구현 예에서, 형성된 유리 세라믹 물품은, 0.8 mm 두께에서 0.10 내지 0.20의 헤이즈를 가질 수 있다. 유리 세라믹 물품의 헤이즈는, 코팅 또는 기타 변경없이 유리 세라믹 물품 자체에 대해 측정된다.

[0417] 구현 예에서, 여기에 개시되고 기재된 세라믹화 사이클, 유리 전구체 조성물, 세터 배열, 및 스택 배열을 사용하여, 형성된 유리 세라믹 물품은 하기 수학적식을 충족시키는 투과율을 가질 수 있다:

[0418]
$$\text{투과율}(\%) > 0.91 \times 10^{(2-0.03t)}.$$

[0419] 상기 수학적식에서, t는 유리 세라믹 물품의 두께(mm)이다.

[0420] 구현 예에 따르면, 여기에 개시되고 기재된 세라믹화 사이클, 유리 전구체 조성물, 세터 배열, 및 스택 배열을 사용하여, 형성된 유리 세라믹 물품은, 85% 초과, 88% 초과, 90% 초과, 93% 초과, 95% 초과, 또는 98%를 초과하는 0.8 mm의 두께에서 측정된 450 nm 내지 800 nm의 전자기파 파장의 광 투과율을 가질 수 있다. 구현 예에서, 형성된 유리 세라믹 물품은, 75% 초과 내지 95%, 예컨대, 75% 초과 내지 93%, 75% 초과 내지 90%, 75% 초과 내지 88%, 75% 초과 내지 85%, 75% 초과 내지 83%, 75% 초과 내지 80%, 또는 75% 초과 내지 78%의 0.8 mm의 두께에서 측정된 450 nm 내지 800 nm의 전자기파 파장의 광 투과율을 가질 수 있다. 여기에서 앞서 논의된 바와 같이, 유리 세라믹 물품의 투과율은, 코팅 또는 다른 변경없이 유리 세라믹 물품 자체에 대해 측정된다. 부가하여, 여기에 개시된 투과율 퍼센트는, 450 nm 내지 800 nm 범위 내에 전자기파의 각 파장에서 전자기파의 투과율의 퍼센트이다.

[0421] 구현 예에서, 여기에 개시되고 기재된 세라믹화 사이클, 유리 전구체 조성물, 세터 배열, 및 스택 배열을 사용하여, 형성된 유리 세라믹 물품은, 680 kgf 초과, 예컨대, 685 kgf 초과, 690 kgf 초과, 695 kgf 초과, 700 kgf 초과, 705 kgf 초과, 710 kgf 초과, 715 kgf 초과, 720 kgf 초과, 725 kgf 초과, 730 kgf 초과, 735 kgf

초과, 740 kgf 초과, 745 kgf 초과, 또는 750 kgf를 초과하는 200 gram 하중에서 비커스 압입자에 의해 측정된 경도를 가질 수 있다. 구현 예에서, 형성된 유리 세라믹 물품은, 680 kgf 초과 내지 750 kgf, 예컨대, 685 kgf 내지 750 kgf, 690 kgf 내지 750 kgf, 695 kgf 내지 750 kgf, 700 kgf 내지 750 kgf, 705 kgf 내지 750 kgf, 710 kgf 내지 750 kgf, 715 kgf 내지 750 kgf, 720 kgf 내지 750 kgf, 720 kgf 내지 750 kgf, 725 kgf 내지 750 kgf, 730 kgf 내지 750 kgf, 735 kgf 내지 750 kgf, 740 kgf 내지 750 kgf, 또는 745 kgf 내지 750 kgf의 200 gram 하중에서 비커스 압입자에 의해 측정된 경도를 가질 수 있다.

[0422] 최종 제품

[0423] 여기에 개시된 유리-세라믹 물품은, 디스플레이를 갖는 물품 (또는 디스플레이 물품)(예를 들어, 휴대폰, 태블릿, 컴퓨터, 네비게이션 시스템, 웨어러블 장치(예를 들어, 시계) 및 이와 유사한 것을 포함하는, 소비자 전자 장치), 건축용 물품, 수송용 물품(예를 들어, 자동차, 기차, 항공기, 선박 등, 예를 들어, 내부 디스플레이 커버, 창, 또는 전면유리에 사용), 가전 물품, 또는 투명도, 내-스크래치성, 내마모성 또는 이들의 조합을 요구하는 임의의 물품과 같은, 또 다른 물품에 혼입될 수 있다. 여기에 개시된 강화된 유리-세라믹 물품 중 어느 하나를 혼입하는 대표적인 물품은, 도 57a 및 57b에 나타낸다. 구체적으로, 도 57a 및 57b는, 전면(204), 후면(206), 및 측면(208)을 갖는 하우징(202); 상기 하우징 내부에 적어도 부분적으로 또는 전체적으로 있고, 적어도 컨트롤러, 메모리, 및 상기 하우징의 전면 또는 인접한 디스플레이(210)를 포함하는, 전기 구성요소(도시되지 않음); 및 상기 디스플레이 위에 있도록 하우징의 전면 또는 그 위에 커버 기판(212)을 포함하는, 소비자 전자 장치(200)를 나타낸다. 몇몇 구현 예에서, 커버 기판(212) 또는 하우징(202)의 일부 중 적어도 하나는, 여기에 개시된 유리-세라믹 강화 물품 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0424] 따라서, 여기에 기재된 다양한 구현 예는, 종래 기술에 따라 세라믹화된 유리 물품과 비교하여 유리 세라믹 물품에서 응력이 악영향을 미치지 않거나, 또는 심지어 역으로 개선하지 않으면서 우수한 광학 품질 및 감소된 힘을 갖는 유리 세라믹 물품을 생성하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 유리 세라믹 물품은, 이들의 강도 성능 및 높은 투과율 값으로 인해 휴대용 전자 장치에 사용하는데 특히 적합할 수 있다.

[0425] 실시 예

[0426] 다양한 구현 예는 하기 실시 예에 의해 더욱 명확해질 것이다.

[0427] 실시 예 1

[0428] 상기 표 3에 열거된 조성물 3의 조성물을 갖는, 0.8 mm의 두께를 갖는 전구체 유리 샘플은 형성된다. 샘플은, 5 °C/min의 가열 속도로 실온으로부터 약 560°C까지 가열되고, 4시간 동안 유지된다. 그 다음, 샘플은 5°C/min의 가열 속도로 730°C까지 가열되고, 1시간 동안 유지되어, 유리-세라믹 물품은 형성된다. 유리-세라믹 샘플은 그 다음 470°C에서 95 wt%의 NaNO₃ 및 5 wt%의 KNO₃를 함유하는 용융염 욕조에서 이온 교환된다. 제1 샘플은 2시간 동안 이온 교환되고, 제2 샘플은 4시간 동안 이온 교환되며, 제3 샘플은 7시간 동안 이온 교환되고, 제4 샘플은 16시간 동안 이온 교환되며, 및 제5 샘플은 24시간 동안 이온 교환된다. 각각의 샘플에 대한 응력 프로파일은, 양의 응력으로 나타낸 CT 및 음의 응력으로 나타낸 CS로, 도 58에 나타낸다. 16시간 동안 교환된 샘플 이온은, 최대 CT가 약 135 MPa이고, 저장된 인장 응력이 약 37 J/m²이며, 파편 시험에 적용된 경우 2개의 파편으로 파단된다.

[0429] 실시 예 2

[0430] 표 3에 열거된 조성물 3의 조성물 및 하기 표 6에 열거된 비교 조성물 1을 갖는, 0.8 mm의 두께를 갖는 전구체 유리 샘플은 형성된다.

표 6

[0431]

조성물	비교 조성물 1
SiO ₂ (mol%)	70.30
Al ₂ O ₃ (mol%)	4.23
B ₂ O ₃ (mol%)	0
Li ₂ O (mol%)	21.36
Na ₂ O (mol%)	1.51
K ₂ O (mol%)	0

P ₂ O ₅ (mol%)	0.87
ZrO ₂ (mol%)	1.66
Li ₂ O/R ₂ O	0.93

[0432] 유리 샘플은 5°C/min의 가열 속도로 실온으로부터 약 560°C까지 가열되고, 4시간 동안 유지된다. 그 다음, 샘플은 5°C/min의 가열 속도로 730°C로 가열되고, 1시간 동안 유지되어 유리-세라믹 물품은 형성된다. 유리-세라믹 샘플은 그 다음 470°C에서 95 wt%의 NaNO₃ 및 5 wt%의 KNO₃를 함유하는 용융염 욕조에서 이온 교환된다. 제1 세트 샘플은 2시간 동안 이온 교환되고, 제2 샘플 세트는 4시간 동안 이온 교환되며, 제3 세트는 7시간 동안 이온 교환되고, 제4 세트는 16시간 동안 이온 교환되며, (오직 조성물 3에 대해) 제5 샘플은 24시간 동안 이온 교환된다. 도 59는, y-축 상에 각 샘플의 최대 CT 대 x-축 상에 이온 교환 시간을 나타내는 플롯이다. 조성물 3으로 제조된 유리-세라믹 물품은, 대략 135 MPa의 최대 CT를 달성한 반면, 비교 조성물 1로 제조된 유리-세라믹 물품은, 90 MPa를 초과하는 원하는 최대 CT를 달성하지 못했다(약 70 MPa에 도달). 이론에 의한 구속됨이 없이, 조성물 3에서 더 높은 mol%의 ZrO₂는, 조성물 3으로 만들어진 유리-세라믹이 더 높은 CT를 달성하는 것을 가능하게 하는 것으로 믿어진다. 이론에 의한 구속됨이 없이, 1.7 mol% 이상의 ZrO₂ 농도는, 최대 CT가 90 MPa를 초과하고, 저장된 인장 에너지가 22 J/m²를 초과하는 이온-교환된 유리-세라믹 물품을 결과하는 것으로 믿어진다.

[0433] 실시 예 3

[0434] 상기 표 3에 열거된 조성물 1의 조성물을 갖는, 0.8 mm 두께의 전구체 유리 샘플은 형성된다. 샘플은, 5°C/min의 가열 속도로 실온으로부터 약 570°C까지 가열되고, 4시간 동안 유지된다. 그 다음, 샘플은 5°C/min의 가열 속도로 740°C까지 가열되고, 1시간 동안 유지되며, 유리-세라믹 물품은 형성된다. 유리-세라믹 물품은, 5°C/min의 냉각 속도로 실온으로 냉각된다. 유리-세라믹 물품의 상 균집은, 약 12±2 wt%의 잔류 유리; 44±2 wt%의 페달라이트 결정질 상, 및 44±2 wt%의 리튬 디실리케이트 결정질 상이다. 다른 모든 결정질 상(예를 들어, 페달라이트 및 리튬 디실리케이트 제외)의 함은 1 wt% 미만이다. 도 60은, 상 균집에 대한 리트벨트 분석을 이용한 X-선 회절(XRD) 결과이다. 유리-세라믹은, 도 61에 나타난 바와 같이 가시 파장에서 90% 투과율을 갖는다.

[0435] 실시 예 4

[0436] 상기 표 3에 열거된 조성물 1의 조성물을 갖는, 0.8의 두께를 갖는 전구체 유리 샘플은 형성된다. 샘플은 상 균집 및 헤이즈와 함께 하기 표 7에 나타난 열처리 사이클에 적용된다. 볼 수 있는 바와 같이, 열처리 사이클은 상 균집과 헤이즈에 영향을 미친다. 특히, 리튬 디실리케이트 및 페달라이트 이외의 결정질 상의 wt%가 유리-세라믹 물품의 1 wt% 미만일 때 헤이즈는 0.2 미만이다.

표 7

[0437]

샘플	핵형성 온도 (°C)	핵형성 시간 (시)	결정화 온도(°C)	결정화 시간 (시)	잔류 유리 상 (wt%)	리튬 디실리케이트 (wt%)	페달라이트 (wt%)	리튬 메타실리케이트 (wt%)	버질라이트 (wt%)	크리스토타라이트 (wt%)	헤이즈
1	570	4	725	1.5	13	43	44				0.14
2	570	4	730	1	14	43	43				0.16
3	580	4	730	1	13	43	44				0.16
4	580	3	730	1	14	43	43				0.16
5	585	2.75	740	1	13	44	43				0.13
6	585	2.75	740	1	13	44	43				0.14
7	585	2.75	740	1	13	44	43				0.14
8	585	2.75	740	1	12	44	44				0.14
9	585	2.75	740	1	12	44	44				0.14
10	585	2.75	740	2	13	44	44				0.14
11	585	2.75	740	1	14	43	44				0.14
12	585	2.75	740	1	12	44	43				0.15
13	585	2.75	740	1	13	45	42				0.16
14	585	2.75	740	1	12	45	43				0.16
15	580	2	740	1	12	44	44				0.17
16	580	2	750	1	13	43	44				0.20

17	580	3	755	0.5	13	44	42				0.13
18	600	2	755	0.25	13	44	43		<1		0.14
19	570	4	755	1.5	13	45	42	-	-	-	0.16
20	570	4	755	0.5	12	44	44				0.16
21	600	2	755	0.75	13	43	44		<1		0.16
22	600	1.5	755	0.5	13	43	45		-		0.17
23	600	1.5	755	1.5	13	42	44		<1		0.2
24	600	1	765	0.25	13	42	45		미량		0.17
25	600	2	765	0.5	13	43	45		<1		0.18
26	590	1	765	0.25	13	42	45		미량		0.19
27	605	2	770	0.5	12	43	44		<1		0.15
28	600	2	770	0.25	12	42	45		<1		0.17
29	610	1	770	0.01	13	43	44				0.18
30	605	2	770	0.01	12	44	44		<1		0.18
31	600	1	770	0.25	13	43	44		미량		0.18
32	600	2	775	0.25	13	43	44		1		0.2
33	610	1	780	0.01	12	42	45		<1		0.20
34	590	2	730	1	14	41	45				0.19
35	580	2	730	1	11	41	46	2		-	0.19
36	600	4	755	0.5	13	45	41		1		0.18
37	600	2.5	770	0.25	13	43	43		1		0.18
38	585	2.75	770	1	13	43	43		<1		0.22
39	590	1	770	0.25	13	44	43		<1		0.23
40	600	2	775	0.75	13	42	43		2		0.28
41	605	2	780	0.5	13	41	42		3		0.38
42	585	2.75	710	1	14	36	46	3			0.37
43	600	4	725	1.5	15	39	45	2	-	-	0.2
44	600	1.5	725	1.5	13	39	46	2			0.23
45	570	4	725	0.5	14	45	42	4			0.23
46	600	4	725	0.5	16	35	45	4		-	0.24
47	600	1.5	725	0.5	12	40	42	3		3	0.28
48	570	1.5	725	1.5	15	36	45	4			0.37
49	570	1.5	725	0.5	18	26	46	8	-	2	1.53
50	560	4	730	1	12	39	46	3			0.29
51	585	5.25	740	1	13	43	44	4			0.23
52	585	2.75	740	0.01	11	38	46	3		<1	0.24
53	615	2.75	740	1	15	37	45	2	1	미량	0.27
54	555	2.75	740	1	17	32	46	5	<1	미량	0.70
55	585	0.25	740	1	16	28	47	5	<1	4	2.29
56	570	1.5	755	0.5	13	43	43	-	1	-	0.21
57	600	4	755	1.5	13	42	43	-	1	-	0.25
58	570	1.5	755	1.5	14	41	44	-	1	-	0.38
59	600	2분	755	0.5분	22	15	48	10		6	7.45

[0438] 실시 예 5

[0439] 상기 표 3에 열거된 조성물 1의 조성물을 갖는, 0.8의 두께를 갖는 전구체 유리 샘플은 형성된다. 샘플은 하기 표 8에 나타낸 열처리 사이클을 거쳤고, 상 균집은 하기 표 9에 나타낸다. 본 실시 예에서 열처리 사이클은, 2-단계 가열 사이클 대신 3-단계 가열 사이클이라는 점에서 실시 예 4의 열처리 사이클과 다르다. 특히, 샘플은 중간 온도에서 유지되며, 여기서 중간 온도는 핵형성 온도보다 높고 결정화 온도보다 낮다. 본 실시 예는, 리튬 디실리케이트 및 페달라이트 이외의 결정질 상의 wt%가 유리-세라믹 물품의 1 wt% 미만인 원하는 상 균집이 2-단계 열처리 사이클 대신 3-단계 열처리 사이클로 달성될 수 있음을 입증한다.

표 8

[0440]

샘플	핵형성 온도 (°C)	핵형성 시간 (hours)	중간 단계 온도 (°C)	중간 단계 시간 (hours)	결정화 온도 (°C)	결정화 시간 (hours)
1	570	3	680	0.5	740	0.5
2	570	3	680	1	740	1
3	570	4	680	1	740	0.01
4	570	4	680	0.5	740	0.5
5	570	4	680	1	740	1
6	570	4	650	1	740	1
7	570	4	670	0.5	740	1

표 9

[0441]

샘플	잔류 유리 상 (wt%)	리튬 디실리케이트 (wt%)	페탈라이트 (wt%)	리튬 메타실리케이트 (wt%)	버질라이트 (wt%)	크리스토파라이트 (wt%)
1	12	44	44	-	-	-
2	13	43	44	-	-	-
3	14	42	43	-	-	-
4	13	44	43	-	-	-
5	13	44	43	-	-	-
6	13	44	43	-	-	-
7	12	46	42	-	-	-

[0442]

실시 예 6

[0443]

상기 표 3에 열거된 조성물 1의 조성물을 갖는, 0.8 mm의 두께를 갖는 전구체 유리 샘플은 형성된다. 샘플은 하기 표 10에 나타낸 열처리 사이클을 거치며, 상 균집은 하기 표 11에 나타낸다. 본 실시 예에서 열처리 사이클은, 샘플이 핵형성 온도에서 유지되지 않고, 결정화 온도에 도달할 때까지 다양한 가열 속도로 다양한 온도로 가열된다는 점에서 실시 예 4의 열처리 사이클과 다르다. 본 실시 예는 리튬 디실리케이트 및 페탈라이트 이외의 결정질 상의 wt%가 유리-세라믹 물품의 1 wt% 미만인 원하는 상 균집이 이러한 대체 열처리 사이클로 달성될 수 있음을 입증한다.

표 10

[0444]

단계 #	사이클 A 온도 변화	사이클 B 가열 속도 (°C/min)	사이클 B 온도 변화	사이클 B 가열 속도 (°C/min)
1	실온에서 560°C	5	실온에서 550°C	5
2	560°C에서 590°C	0.25	555°C에서 580°C	0.2
3	590°C에서 600°C	0.55	580°C에서 590°C	0.3
4	600°C에서 610°C	1	590°C에서 610°C	0.6
5	610°C에서 620°C	1.25	610°C에서 620°C	1
6	620°C에서 640°C	1.65	620°C에서 630°C	1.5
7	640°C에서 740°C	3	630°C에서 740°C	3
8	740°C에서 1시간 동안 등온		740°C에서 1시간 동안 등온	

표 11

[0445]

사이클	잔류 유리 상 (wt%)	리튬 디실리케이트 (wt%)	페탈라이트 (wt%)	리튬 메타실리케이트 (wt%)	버질라이트 (wt%)	크리스토파라이트 (wt%)
A	12	46	42	-	-	-
B	12	45	44	-	-	-

[0446]

실시 예 7

[0447] 유리-세라믹 시트는 "세라믹화 사이클"로 이들을 열처리하기 전에 유리의 시트를 서로의 상부 상에 쌓아서 제조되어, 가능한 부 결정질 상으로, 적어도 2개의 주 결정질 상인, 페달라이트와 리튬 디실리케이트, 및 잔류 유리 상을 포함하는 유리-세라믹의 형성으로 이어진다. 유리-세라믹 시트는, 유리의 시트가, 여기에 개시되고 기재된 바와 같은, 하부 세터, 서로의 상부 상에 유리 시트, 및 상부 세터를 포함하는 스택에서, 평평한 세터들 사이에 쌓이는 공정을 사용하여 제조된다. 스택은 또한 하나 또는 여러 개의 중간층(즉, 여기에 기재된 바와 같이 유리의 시트들 사이에 배치된 추가적인 세터)을 포함할 수 있다. 열처리 공정 동안에 유리의 시트들 사이에 접촉을 피하고, 세라믹화 후에 낮은 응력 및 낮은 휨을 가능하게 하기 위해, 유리 시트는 스택킹되기 전에 여기에 개시된 바와 같이 이형제로 코팅된다. 열처리 파라미터(세라믹화 동안 관련된 다른 단계들의 시간 및 온도), 뿐만 아니라, 세라믹화 동안에 스택 전체의 열 균질성은 또한 낮은 휨 및 낮은 응력, 및 광학 및 기계적 속성의 원하는 조합을 갖는 시트의 생산에 중요하다.

[0448] 여기에 기재된 유리-세라믹에 대한 속성의 조합은, 하기 표 12에 나타낸 조성물의 시트에 대해 나타내며, 사이클 "COR"(위에서 기재된 570C/4h + 740C/1h)로 10-시트 높이의 스택에서 세라믹화된다. 스택 배열은 하부 세터, 10 시트, 및 상부 세터를 포함한다. 이들 결과의 표현을 위해, 시트는 하부(시트 1)로부터 상부(시트 10)까지 번호가 매겨진다. 본 실시 예에서, 세라믹화는, 위에서 논의된 세라믹화 사이클 "COR"를 따르도록 설정된 레어를 통해 보내진 캐리어 상에 3개의 유리 스택을 배치하여 수행된다. 세라믹화-전 초기 유리 시트 치수는 640 x 250 x 1.11mm이다. 샘플은, 도 62에 도시된 바와 같이, 스택으로부터 다른 위치에서 취해지고, 평탄도(휨), 헤이즈, XRD에 의한 상 균집 및 경도에 대해 측정된다.

표 12

[0449]	조성물 A (wt%)	조성물 B (wt%)
SiO ₂	74.21	74.41
Al ₂ O ₃	7.53	7.56
P ₂ O ₅	2.12	2.1
Na ₂ O	0.06	0.05
K ₂ O	0.12	0.123
Li ₂ O	11.30	11.2
ZrO ₂	4.22	4.31
Fe ₂ O ₃	0.06	0.059
SnO ₂	0.40	0.02

[0450] 제조된 시트의 평탄도는, EMD 게이지를 사용하여 부품 크기에 대해 측정된다. 세라믹화 후에 유리-세라믹의 시트는, 도 63에 도시된 패턴에 따라 치수 156 x 76 mm (세라믹화된 시트의 초기 두께에 의존하는 두께)의 12개의 부품으로 절단된다. 스택에 다른 위치(스택의 하부로부터 상부까지)에서 시트에 대해 부품 1, 3, 5, 10 및 12에 대해 측정된 부품 크기 평탄도(PSF)는, 도 64 및 도 65에 제시된다.

[0451] 도 63에 도시된 다른 위치에서 취한 샘플은, 0.8 mm 두께로 연마된다. 헤이즈 미터(BYK Gardner Haze-Gard i)를 사용하여, 부품에 대해 측정된 헤이즈는, 도 66에 나타낸 바와 같이, 스택에서 다른 위치에 모든 부품에 대해 0.2 미만이다.

[0452] 샘플은 또한 스택에 서로 다른 위치로부터 취하여 분말로 분쇄되고, X-선 회절(XRD)에 의해 측정된다. 리트벨트 방법은 결정질 상 균집을 정량화하기 위해 적용된다. 스택 전체에서, 유리-세라믹은, 10 wt% 내지 20 wt%의 잔류 유리 상(도 67), 39 wt%를 넘는 리튬 디실리케이트(도 68) 및 페달라이트(도 69), 및 3 wt% 미만의 전술된 바와 같은 임의의 기타 결정질 상을 포함한다. 본 실시 예에서 기재된 유리-세라믹에 대한 XRD 회절 패턴은, 도 70에 제공된다.

[0453] 도 62에 도시된 위치로부터 취하고 0.8 mm 두께로 연마된 샘플은, 이온 교환되고, 압축 응력(CS), 중심 장력(CT), 및 압축 층의 깊이(DOC)는 측정된다(405 nm에서 작동하는 Orihara SLP 2000). 결과는, 각각, 도 71-73에 나타내며, 270 MPa를 초과하는 CS, 90 MPa를 초과하는 CT, 130 μm를 초과하는 DOC를 나타낸다.

[0454] COR 사이클로 세라믹화된 스택에 다른 위치에서 채취한 샘플의 경우 0.8 mm 두께의 이온-교환된 샘플 상에 측정

된 비커스 경도(비커스 압입자, 200 gr 하중)는, 도 74에 나타난 바와 같이, 모든 샘플에 대해 700 kgf를 넘는다.

[0455] mm 단위의 지연으로 표현되는, 복굴절에 의한 응력은, GFP 광학 게이지(GFP optical gauge)를 사용하여 스택에서 세라믹화된 전체 시트에서 측정된다. 1.1 mm 두께의 450 시트 상에 측정된 최대 및 평균 응력에 대한 결과는, 도 75에 제시되며, 최대 응력 값은 통상적으로 해당 두께에서 <25 mm이다.

[0456] 조성물 A로부터 제조되고, 박스 가열로(box furnace)에서 "COR" 사이클로 세라믹화된 유리-세라믹 샘플에 대해 쉐브론 노치 쇼트 바(CNSB)(로드셀을 갖는 MTS Sintech 2/G 기계: 50 lb)를 통해 측정된 파괴 인성(Critical Stress Intensity, KIC)은, 표 13에 나타난 바와 같이, 평균 1.14 MPa*m^{1/2}이다.

표 13

시료 #	KIC_1304 Mpa√m
1	1.129
2	1.146
3	1.130
4	1.147
6	1.157
8	1.149
9	1.129
평균	1.141
표준 편차	0.011
% COV	0.99

[0458] 또 다른 실시 예에서, 샘플은, 진술된 중간층 배열로 세라믹화 사이클 SC20(도 76 참조)로 세라믹화된 조성물 A의 시트의 스택으로부터 다른 위치에서 취해진다. 0.8 mm 두께로 연마된 샘플은, BYK Gardner Haze-guard를 사용하여 헤이즈(도 77)에 대해 측정되며, 모든 샘플에 대해 <0.2의 헤이즈를 나타낸다. 분말화된 샘플은, 제조된 유리-세라믹 시트에서 잔류 유리 상(도 78), 리튬 디실리케이트(도 79), 및 페달라이트(도 80)를 정량화하기 위해, 리트벨트 방법으로 XRD에 대해 측정된다. 이온-교환 전 및 다른 세라믹화 사이클의 경우, 0.8 mm 두께로 연마된 샘플에 대해 측정된 경도는 도 81에 나타낸다. 다른 세라믹화 사이클로 세라믹화된 유리-세라믹 시트의 스택에서 시트 내에 다른 위치, 및 다른 시트로부터 취한 이온-교환된 샘플에 대한 경도는, 도 82 및 도 83에 나타내고, 모두 >700 kgf(비커스 압입자, 200 gr 하중)의 비커스 경도 값을 나타낸다. 스택킹 배열에서 제조된 이들 모든 유리-세라믹은, 본 개시에서 기재된 속성의 조합을 나타낸다.

[0459] 진술된 모든 속성에 부가하여, 제조된 유리-세라믹은, 450-800 nm 범위에서 >85%의 광학 투과율을 특징으로 하는, 높은 광학 투명도를 나타낸다(도 84 참조).

[0460] COR 사이클로 4-시트 높이의 스택으로 스택킹된 2.55 mm 두께의 유리 시트로부터 제조된 유리-세라믹 시트에 대해 측정된 부품 크기 평탄도, 헤이즈(2.3 mm의 두께), 및 복굴절에 의한 응력은, 각각, 도 85-87에 제시된다.

[0461] 이들 유리-세라믹의 헤이즈는 측정된 샘플의 두께에 의존하는데, SC32 사이클(도 76 참조)로 중간층 8+6 배열(하부 세터/8 시트/중간층 세터/6 시트/상부 세터)을 갖는 스택에서 세라믹화된 1.82 mm 두께의 시트로부터 취한 샘플에 대한 헤이즈 값을 나타내는, 도 88에 예시된 바와 같이, 헤이즈%는 샘플의 두께에 따라 증가한다. 샘플은, 먼저 1.5 mm 두께로 준비되고, 헤이즈를 측정한다 다음, 0.8 mm 두께로 얇게 만들고, 헤이즈를 다시 측정한다. 더 얇은 샘플에 대해 측정된 경우 헤이즈가 더 낮아지는 것을 명확히 볼 수 있다. 본 발명에 기재된 유리-세라믹에 대한 헤이즈는, 이들 물질에 대한 두께(헤이즈를 측정하는데 사용된 연마된 샘플의 두께에 해당하는 두께)에 따른 헤이즈의 전개를 나타내는, 도 89에 제시된 추이 곡선보다 더 낮다. 다른 세라믹화 사이클의 경우 다른 두께에서 측정된 헤이즈는, 도 90에 나타낸다.

[0462] 본 개시에 따라 제조된 유리-세라믹에 대해 측정된 기타 특성들도 또한 두께-의존성인 점이 주목된다. 특히, 복굴절에 의한 응력은 측정된 샘플의 두께에 비례한다. 본 발명의 경우, 이러한 응력은 측정된 시트의 두께의 mm 당 25 mm 미만의 지연을 유지한다.

[0463] 또 다른 실시 예로서, 도 76에 나타난 SC32 사이클로 스택킹 배열 12+12(하부 세터/12 시트/중간층 세터/12 시

트/상부 세터)에서 1.11 mm 두께의 시트를 스택킹하여 세라믹화된 샘플에 대한 부품 크기 평탄도 데이터는 도 91에 나타난다. 평탄도는, 도 91에 나타난 바와 같이, 100 μm(= 0.1mm) 이하로 유지된다. 0.8 mm 두께로 연마된 샘플에 대한 헤이즈는, 스택의 다른 위치에서 <0.2로 유지되고(도 92a-92c), 상 균집은, XRD에 의해 측정된 것으로, 10wt% 내지 20wt%의 잔류 유리상, >39 wt%의 각각의 상 1 및 상 2(각각, 리튬 디실리케이트 및 페달라이트), 및 <3 wt%의 임의의 기타 상으로 존재한다(도 93). 이 사이클로 세라믹화된 샘플에 대한 경도 데이터는, 도 81-83에 나타난다.

[0464] 다른 세라믹 사이클 및 주석이 있거나 또는 없는 (조성물 A 및 B) 유리 조성물 변형에 대한 XRD 리트벨트 결과의 다른 실시 예는 도 94에 나타난다. 이들 모든 경우에, 페달라이트 및 리튬 디실리케이트상은 >39 wt%에 이르고, 기타 결정질 상은 <3 wt%이며, 잔류 유리 상은 10 내지 20 wt%를 나타낸다 (분말화된 샘플에서 측정).

[0465] 라만 분광법은 또한 얻어진 유리-세라믹에서 상 균집을 특징화하는데 사용된다. 다른 세라믹화 사이클로 제조된 유리-세라믹에 대해 측정되고, 결정질 상들인, 페달라이트, 리튬 디실리케이트(LS2), 리튬 실리케이트(LS) 및 인산 리튬(Li₃PO₄)에 대한 특징적인 피크를 나타내는 스펙트럼의 예는 도 95에 나타난다. 인산 리튬 상은, 이들 유리-세라믹에 대해 XRD 방법으로 검출되지 않지만, 라만에 의해 나타난다. 라만 스펙트럼은, 얻어진 결정질 상의 피크 특징에 대한 피크 높이 및 이들의 비율을 사용하여, 제조된 유리-세라믹에서 다른 상들을 정량화하는데 사용될 수 있다. 피크 높이 측정의 예는 도 96에 나타난다. 도 97에 나타난 세라믹화 사이클로 제조된 유리-세라믹은, 페달라이트 대 인산 리튬에 대한 라만 피크 높이 비가 1.1 내지 1.3이고, 리튬 디실리케이트 대 인산 리튬의 라만 피크 높이 비는 1 내지 1.2이다(도 97 참조).

[0466] 본 개시에 기재된 유리-세라믹의 기계적 성능은, 도 98-100에 제시된다. 1000 그릿(grit), 180 그릿 및 80 그릿에서 표면 충격 장비를 사용하여 손상 도입 후 4-점에 의해 결정된 바와 같은 적용된 파괴 응력은, 0.75 mm의 두께에서 비교 유리에 비해 이들 유리 세라믹의 개선된 성능을 나타낸다(도 98). 180 및 80 그릿 상에 증분 평면 강하인, 도 99는, 0.6 mm 및 0.65 mm 두께에서의 이들 유리-세라믹의 성능이 Corning ClubMehd 낙하 시험 펙(puck)을 사용한 180 그릿 및 80 그릿 샌드페이퍼 모두에 대해 0.75 mm에서의 비교 예의 성능을 초과하는 것을 나타낸다. 제조된 유리-세라믹은, 더 낮은 두께에 대해, 도 100에서 나타난 바와 같이, 80 그릿 샌드페이퍼에 대해, 본 실시 예보다 더 높은 CT를 갖는, 비교 유리에 비해 Corning ClubMehd 펙을 사용한 낙하 성능에서 >50% 개선을 나타낸다.

[0467] 고강도의 더 얇은 커버 유리를 가능하게 하는 개선된 낙하 및 슬래퍼(slapper) 성능을 보여주는, 9726를 넘는 CT 및 높은 파괴 인성을 갖는 유리와 Maxwell GC를 비교한 이온 교환 조건, 응력 프로파일 특성 및 기계적 결과는, 표 14 및 15에 나타난다.

표 14

구현 예에 따른 유리 세라믹

[0468]

두께 (mm)	KNO ₃ (wt%)	NaNO ₃ (wt%)	LiNO ₃ (wt%)	온도(°C)	시간 (hrs)	압축 응력 (MPa)	중심 장력 (MPa)	압축의 깊이 (μm)	80 그릿 평균 낙하 높이 (cm)	80 그릿 슬래퍼 적용된 파괴 응력 (MPa)
0.5	60	40	0.1	500	5	284	115	104	119	
0.6	60	40	0.1	500	6	298	115	137	165	305
0.65	60	40	0.1	500	7	286	113	150	183	303
0.75	60	40	0.1	500	8	303	108	170	162	
0.8	60	40	0.1	500	8	342	112	181	215	330

표 15

비교 샘플에 따른 유리 세라믹

[0469]

두께 (mm)	KNO ₃ (wt%)	NaNO ₃ (wt%)	LiNO ₃ (wt%)	온도(°C)	시간 (hrs)	압축 응력 (MPa)	중심 장력 (MPa)	압축의 깊이 (μm)	80 그릿 평균 낙하 높이 (cm)	80 그릿 슬래퍼 적용된 파괴 응력 (MPa)
0.50	88.8	10	1.2	447	7	621	135	122	56	
0.60	88.6	10	1.4	447	7.33	630	123	140	96	

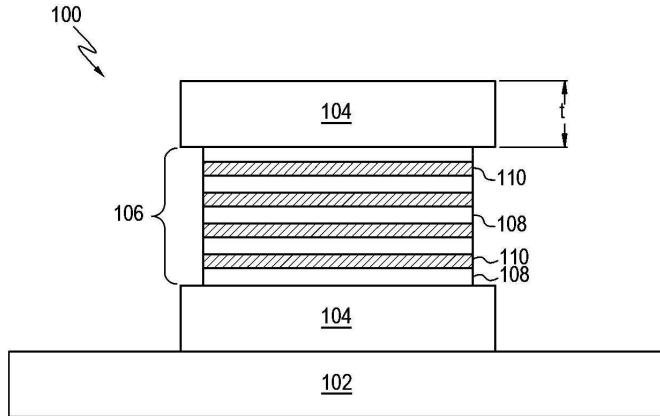
0.75	86.2	11.8	2	450	8.4	607	105	166	121	243
0.80	86.2	11.8	2	450	8.4	603	102	174	135	238

[0470]

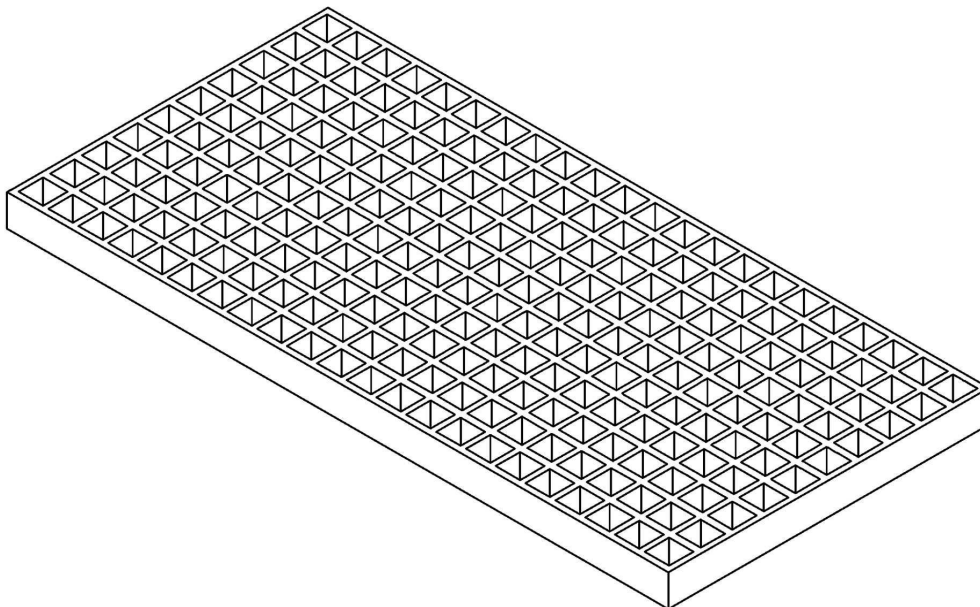
청구된 주제의 사상 및 범주를 벗어나지 않고, 여기에 기재된 구현 예에 대해 다양한 변경 및 변화가 이루어질 수 있다는 것은 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 본 명세서는, 첨부된 청구범위 및 이의 균등물의 범주 안에 이러한 변경 및 변화가 있다면, 여기에 기재된 다양한 구현 예의 변경 및 변화를 포함하는 것으로 의도된다.

도면

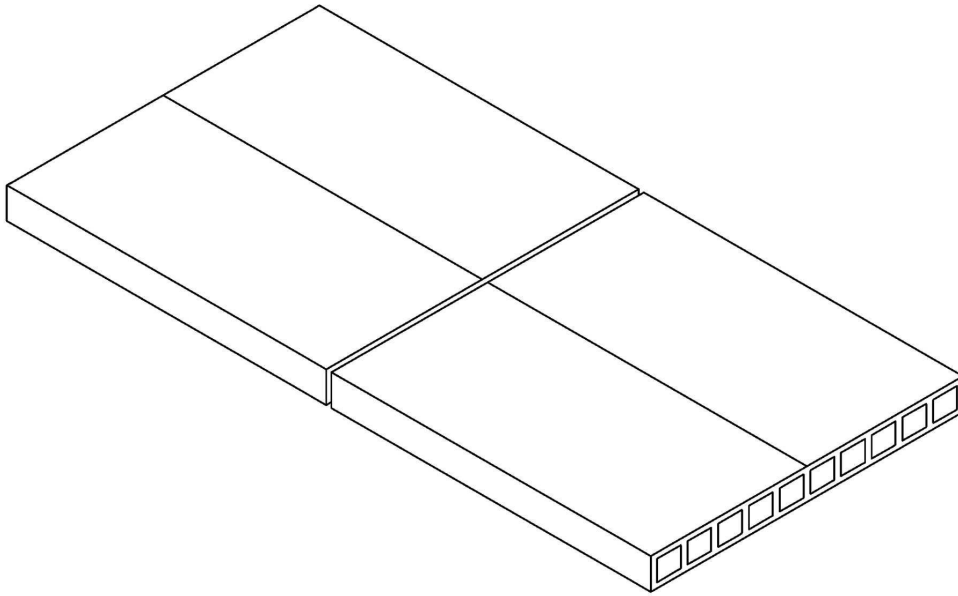
도면1



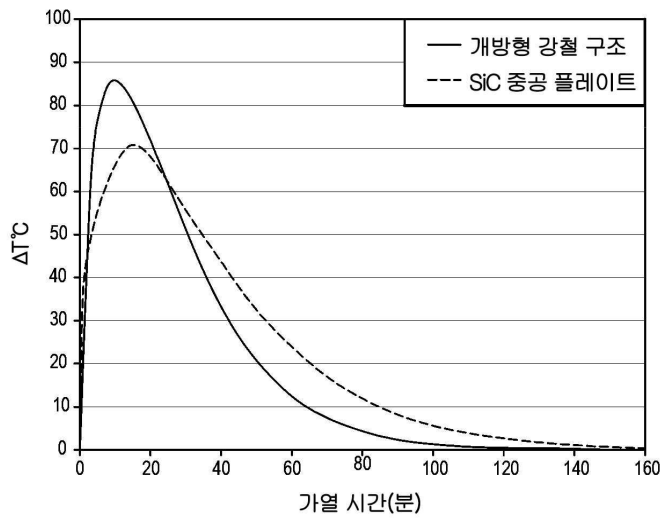
도면2



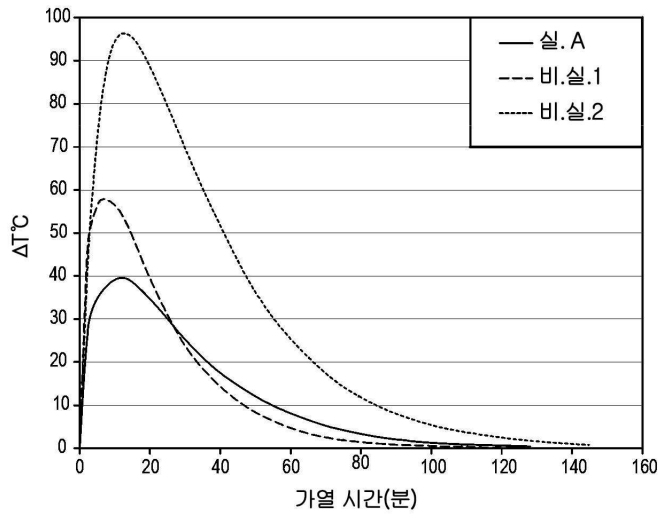
도면3



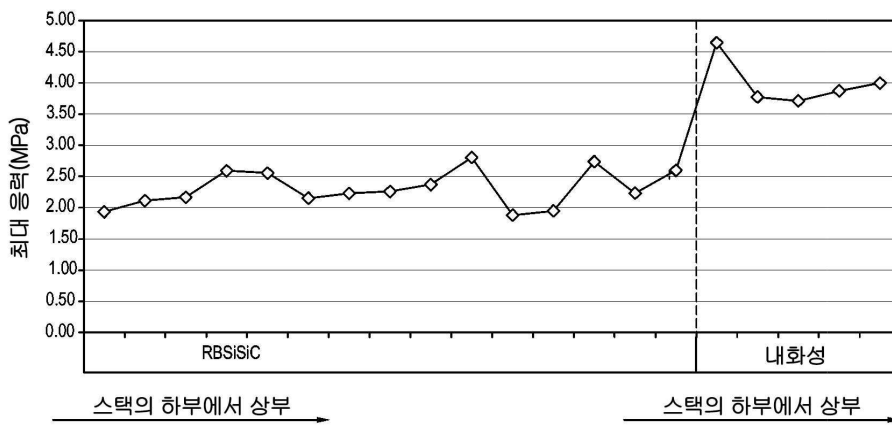
도면4



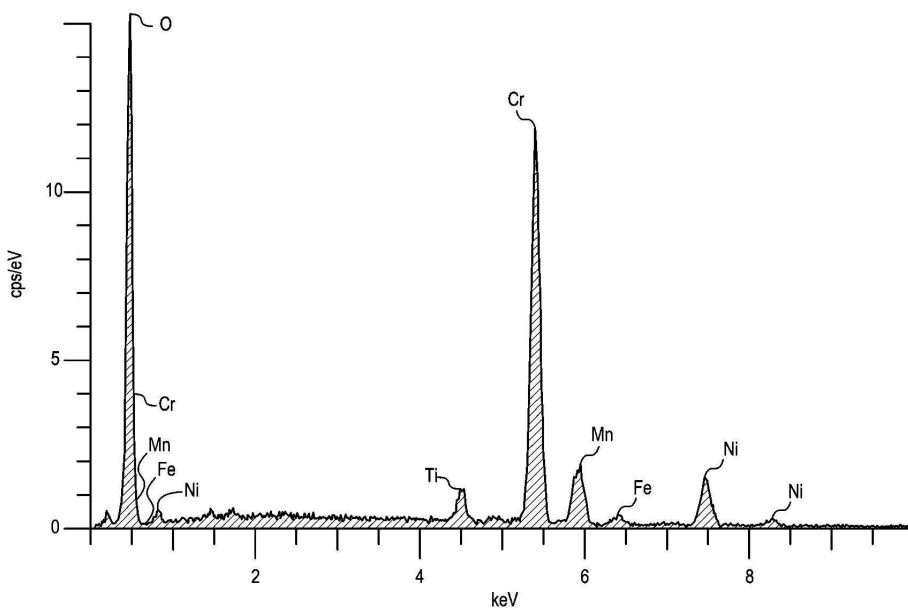
도면5



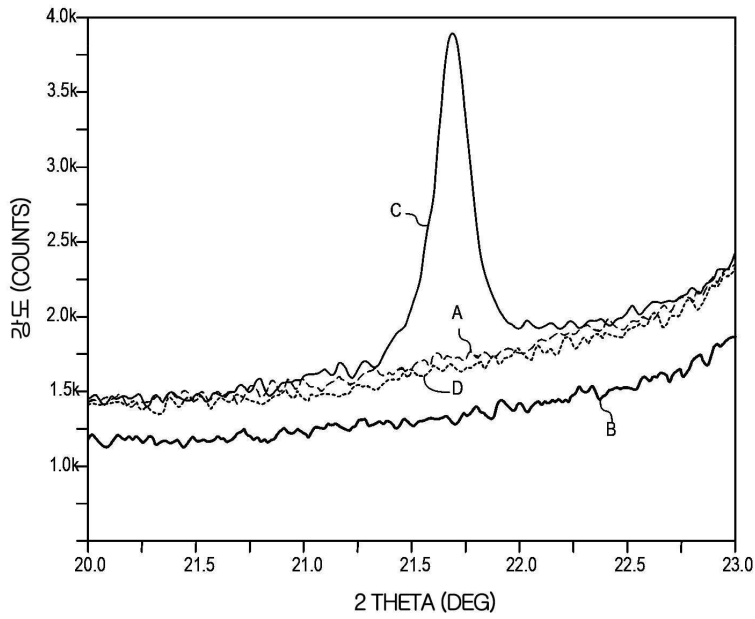
도면6



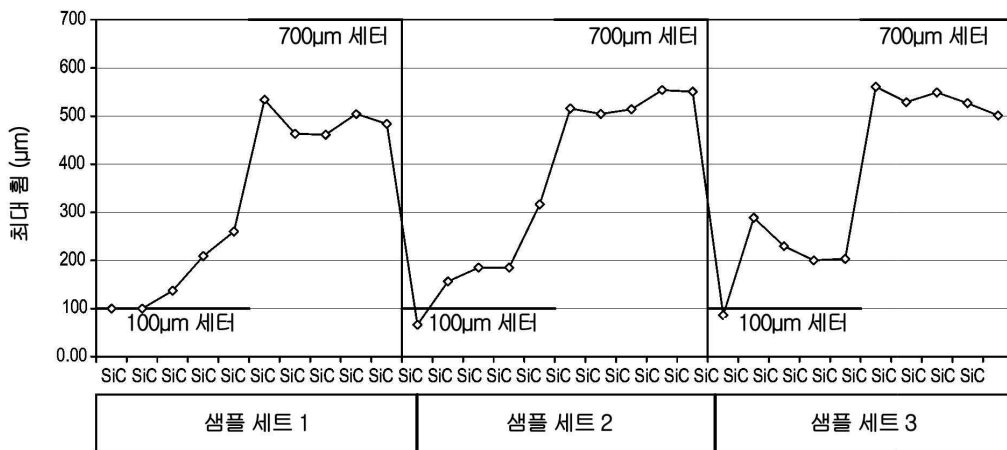
도면7



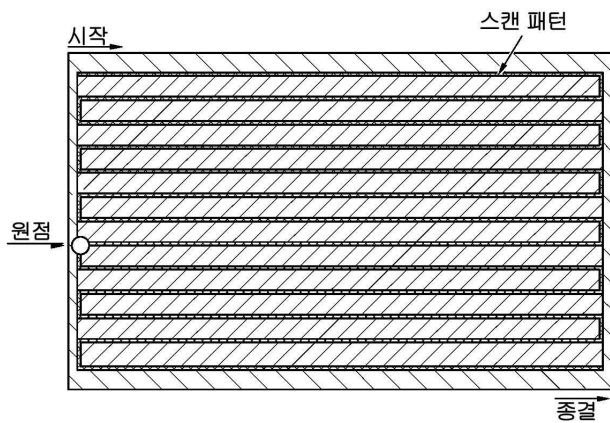
도면8



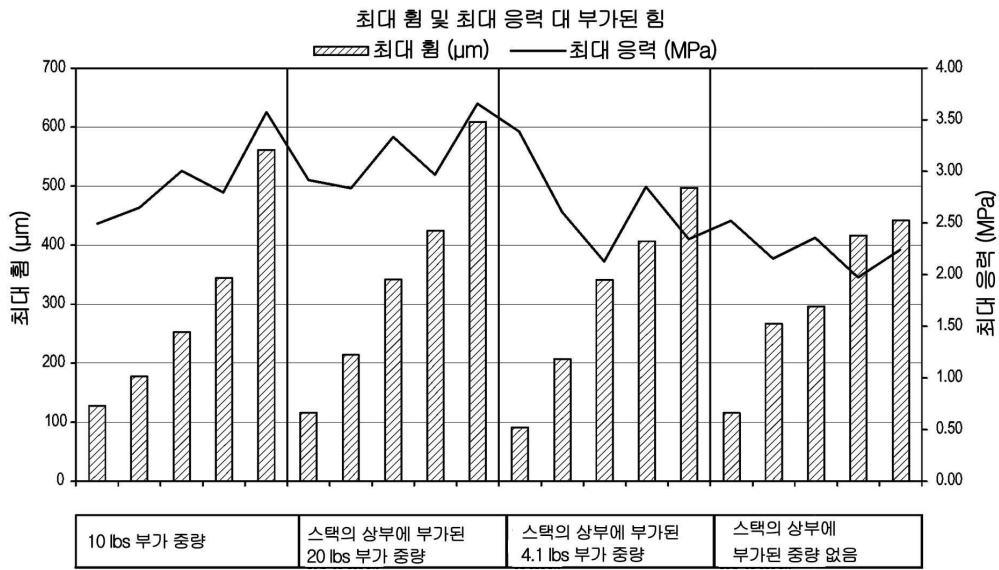
도면9



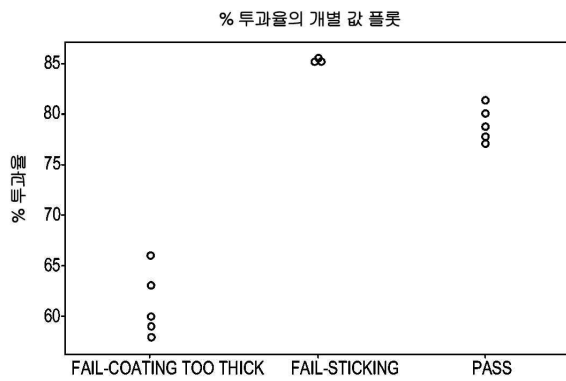
도면10



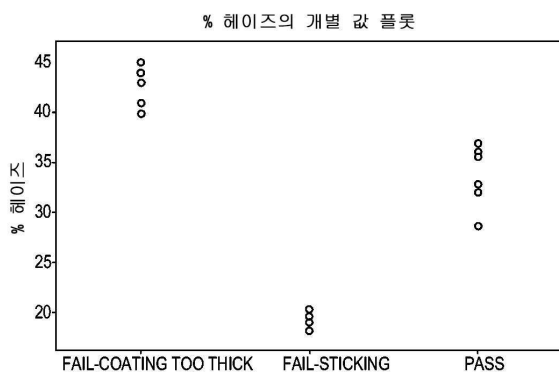
도면11



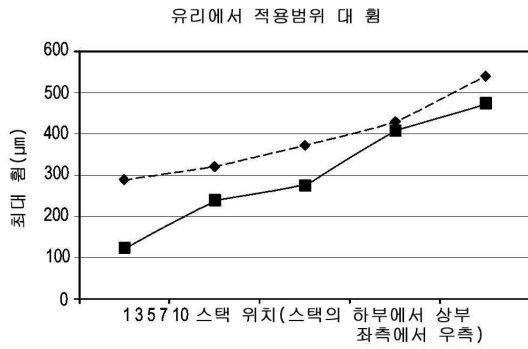
도면12



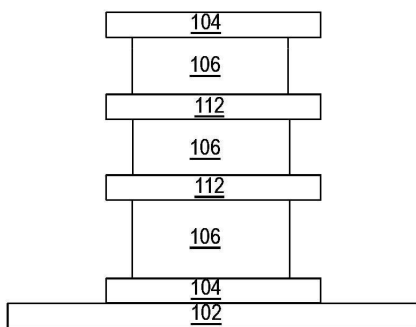
도면13



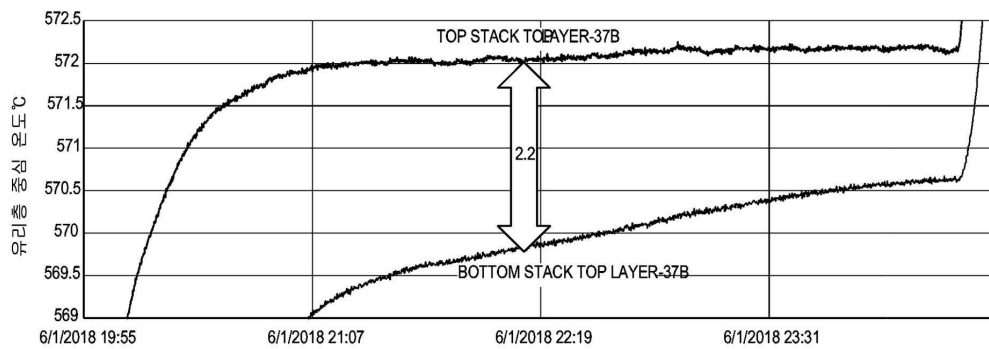
도면14



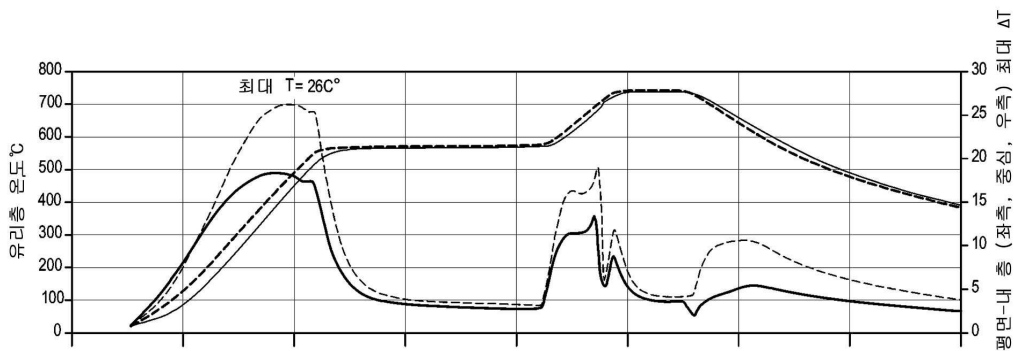
도면15



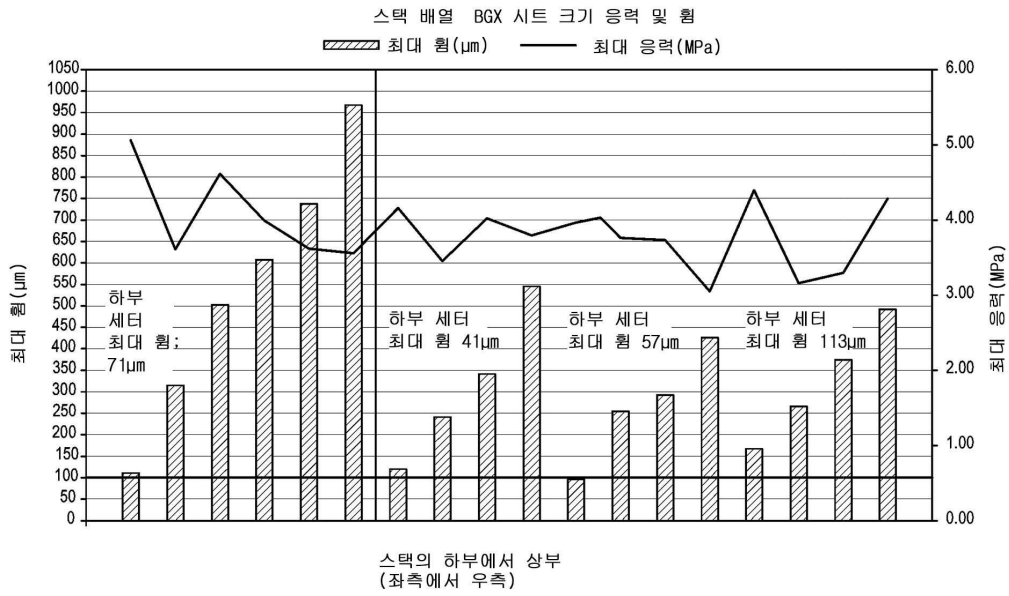
도면16



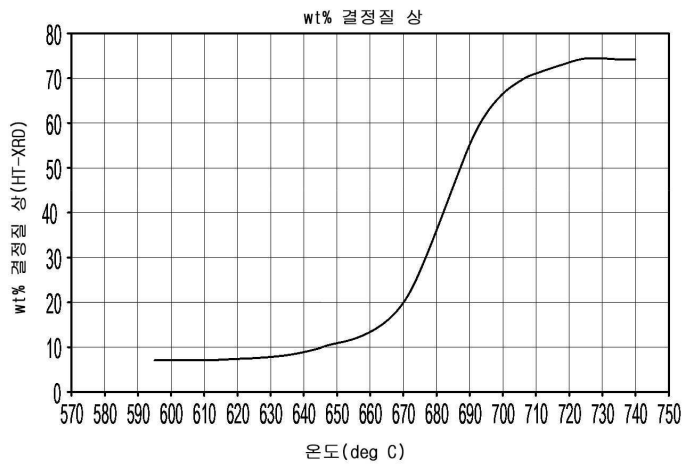
도면17



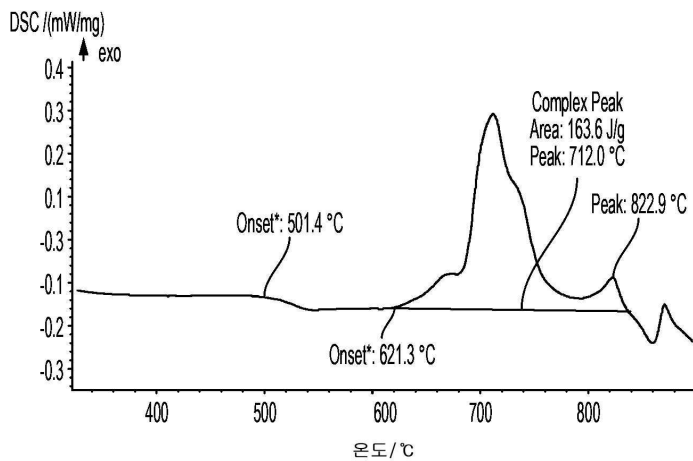
도면18



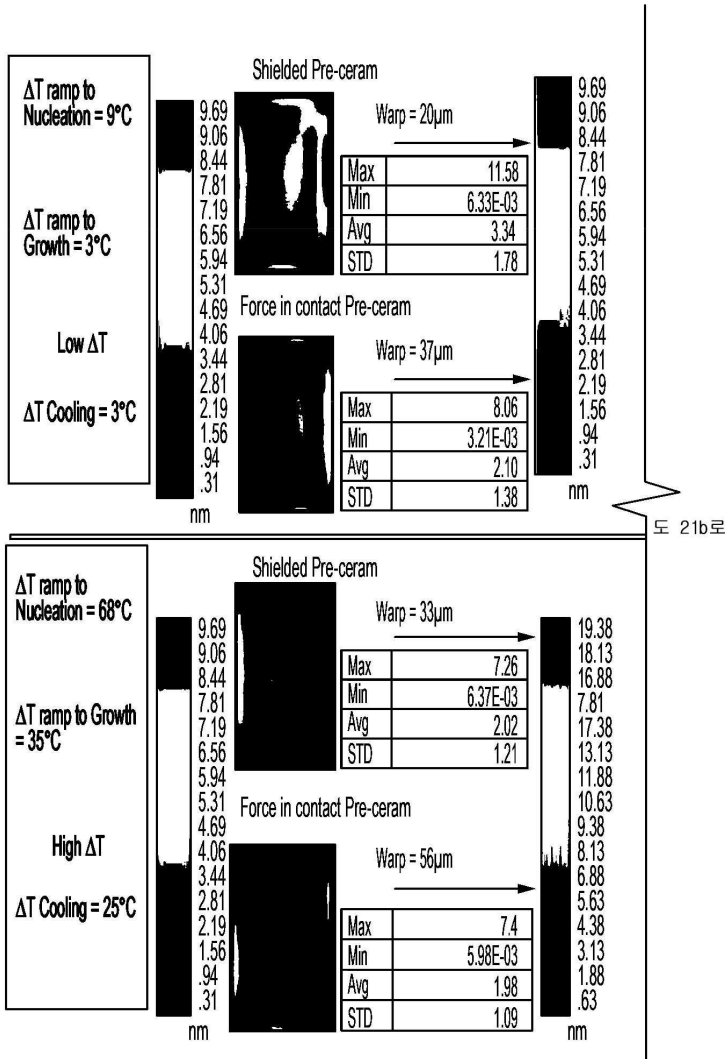
도면19



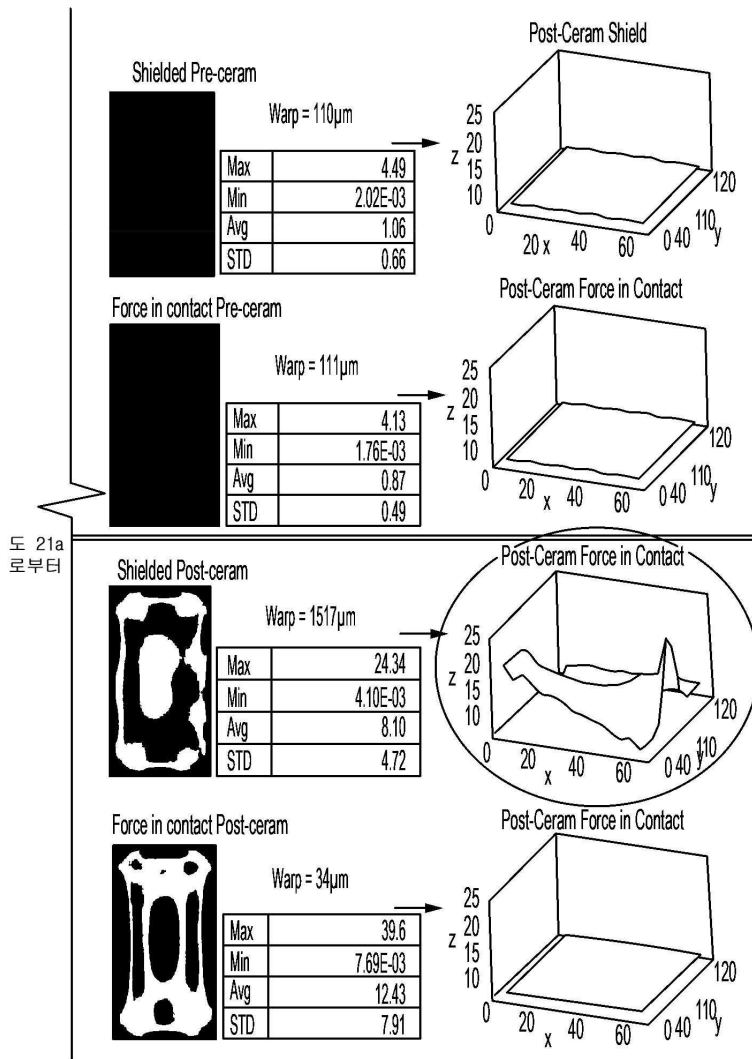
도면20



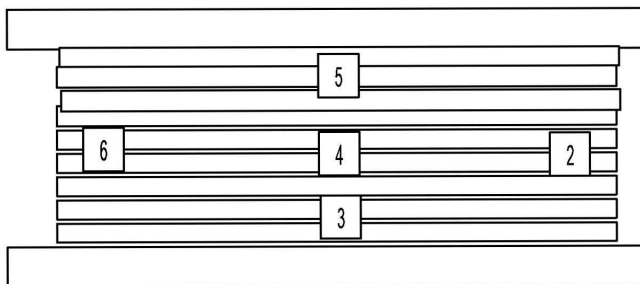
도면21a



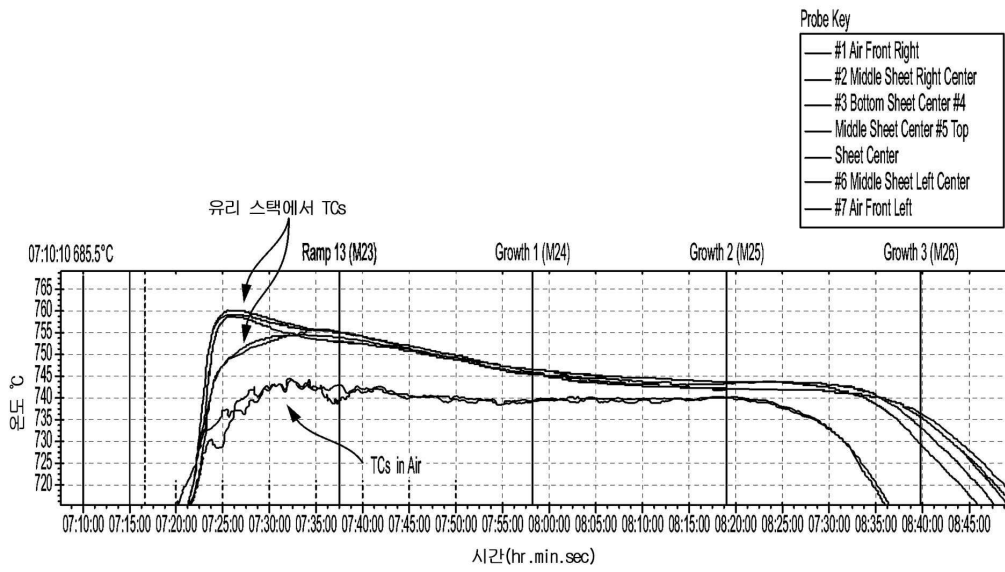
도면21b



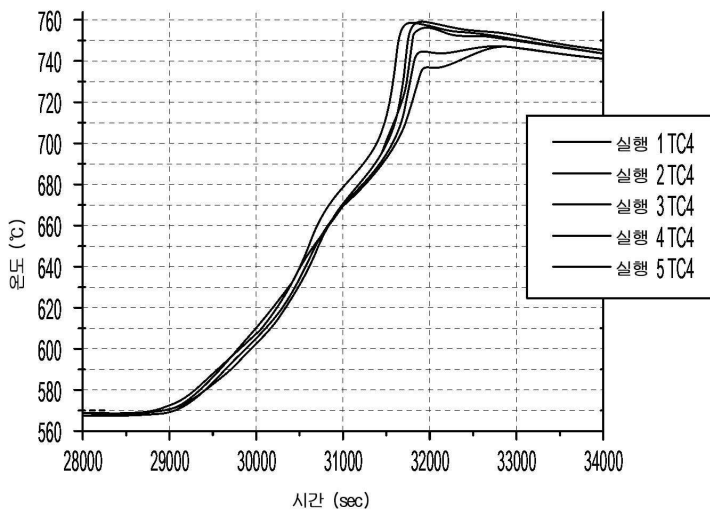
도면22



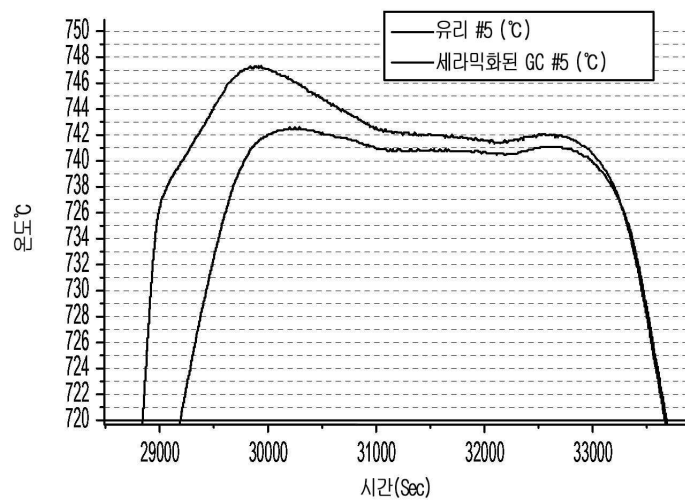
도면23



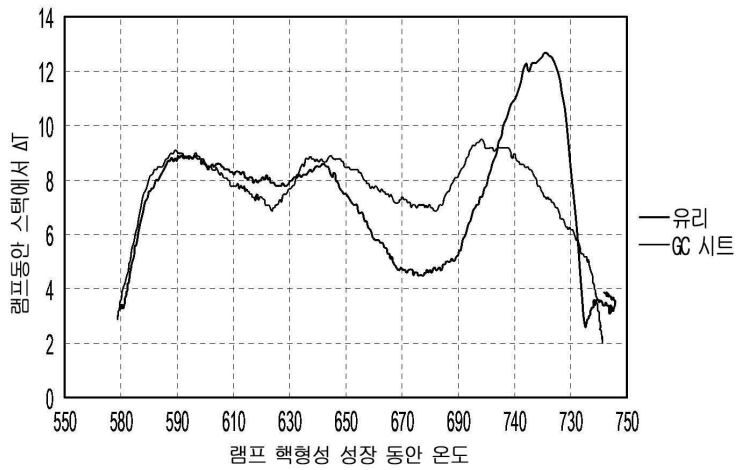
도면24



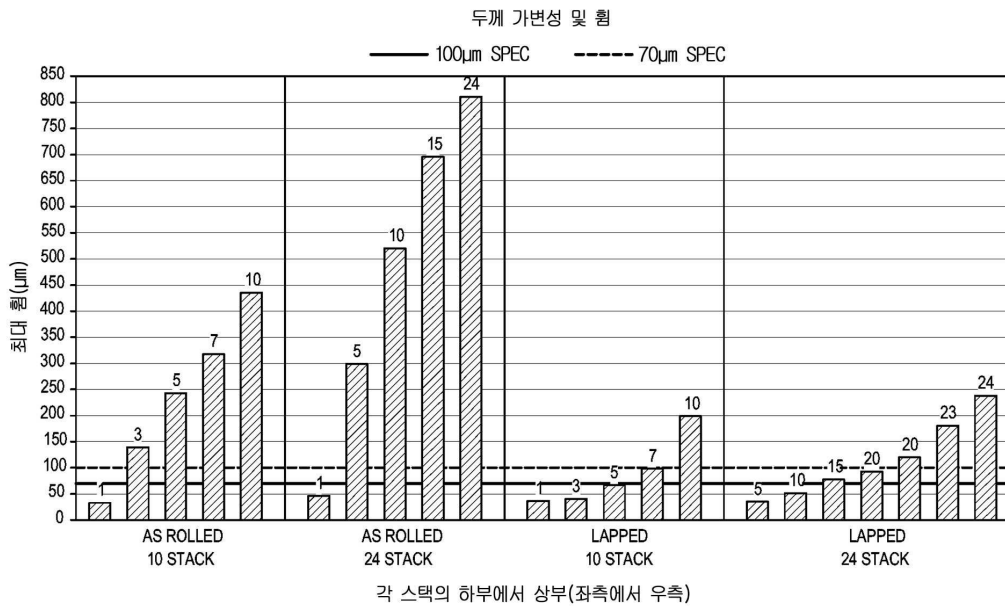
도면25



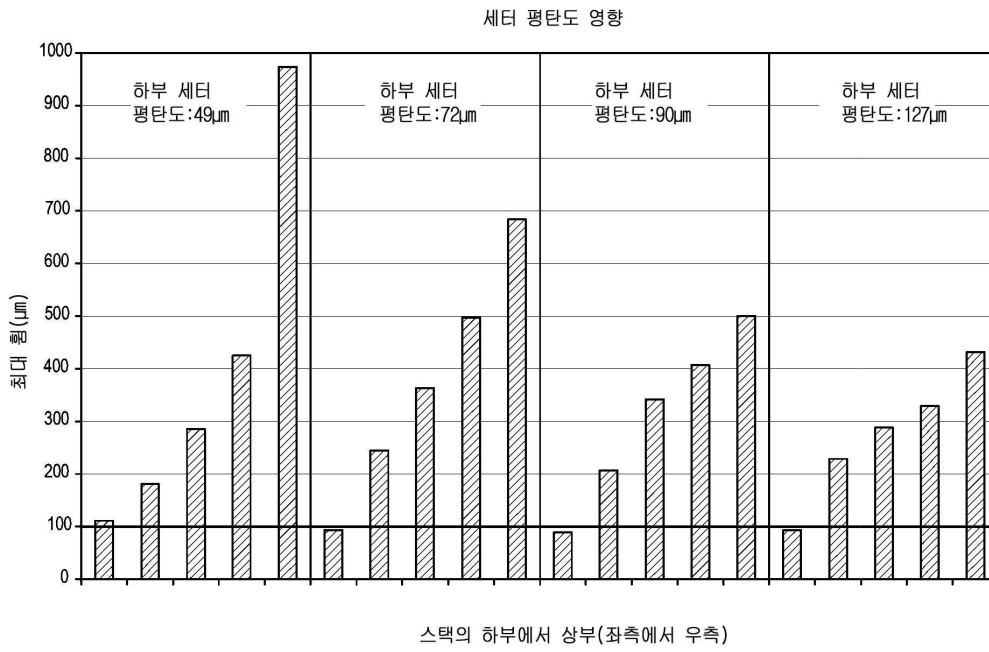
도면26



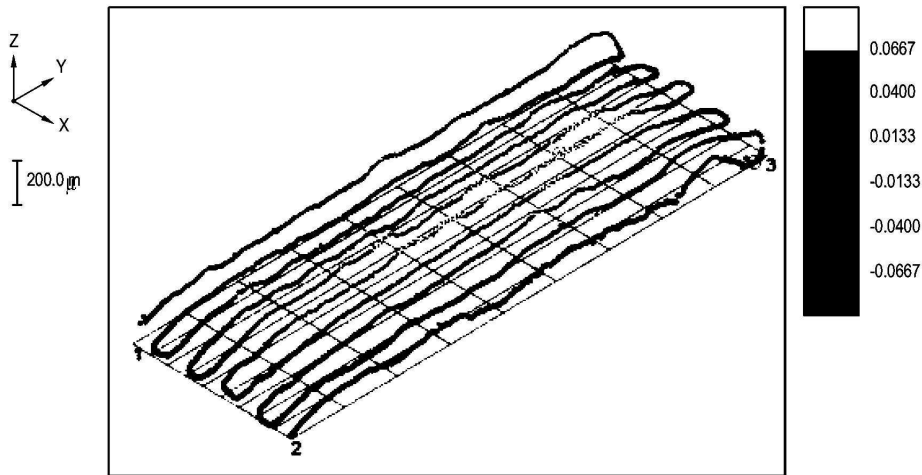
도면27



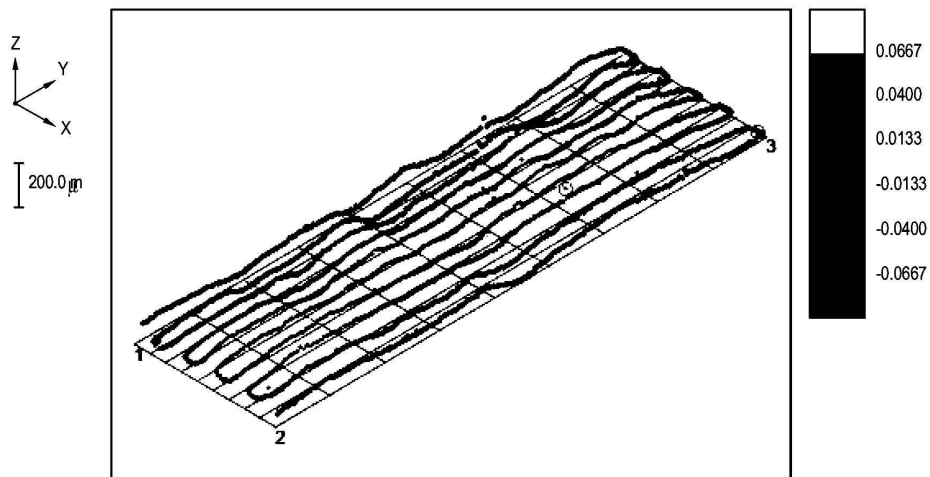
도면28



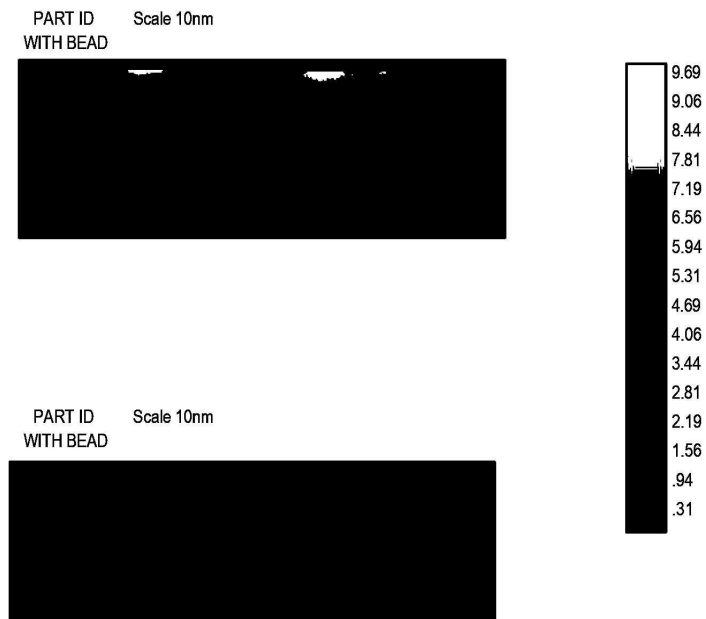
도면29a



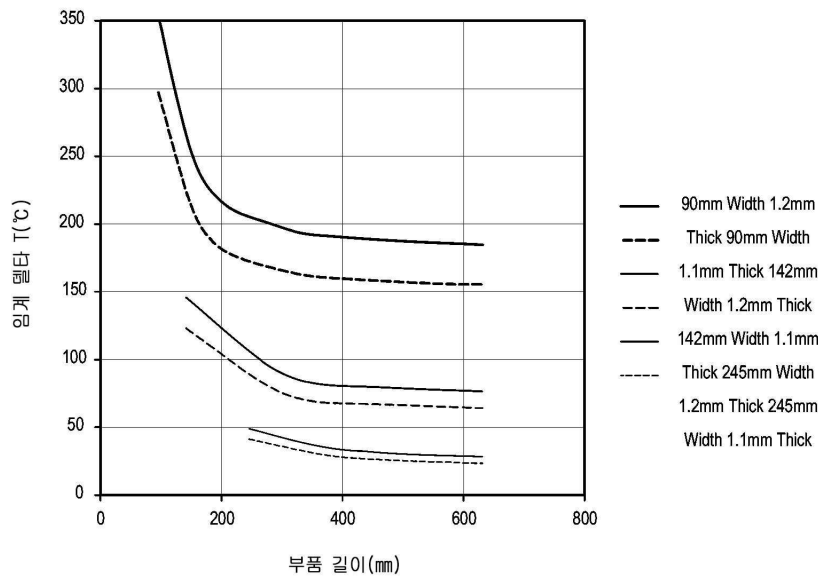
도면29b



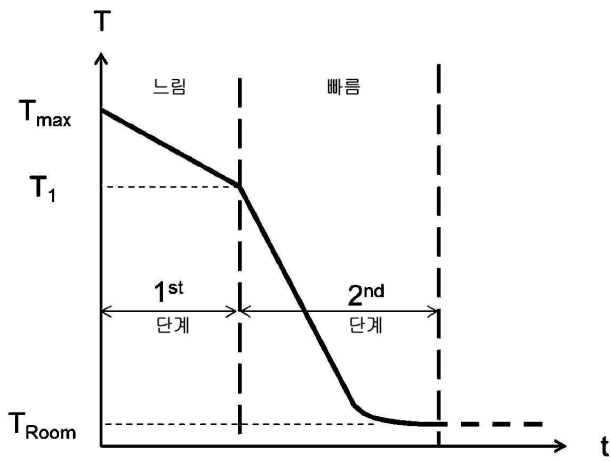
도면30



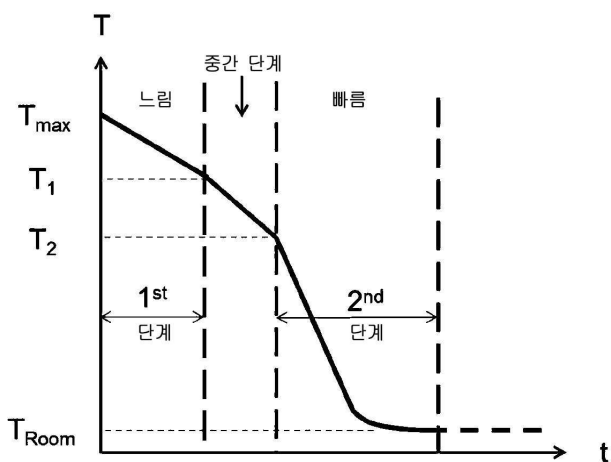
도면31



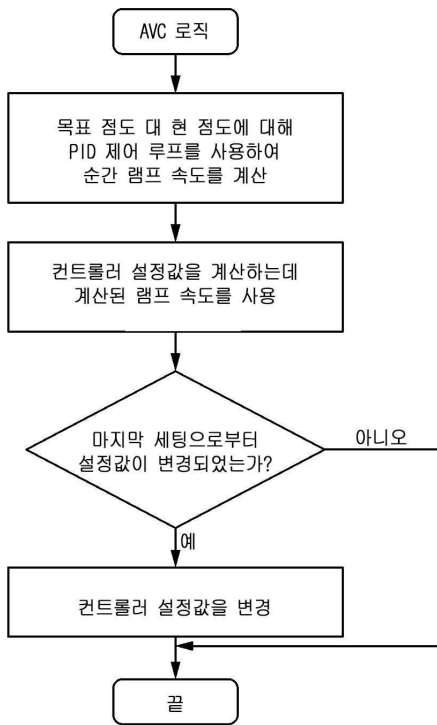
도면32



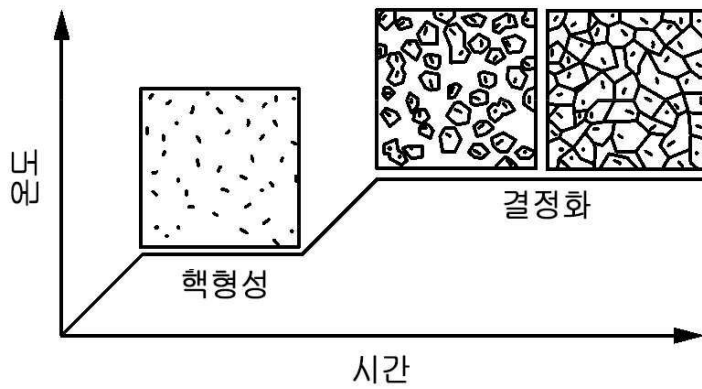
도면33



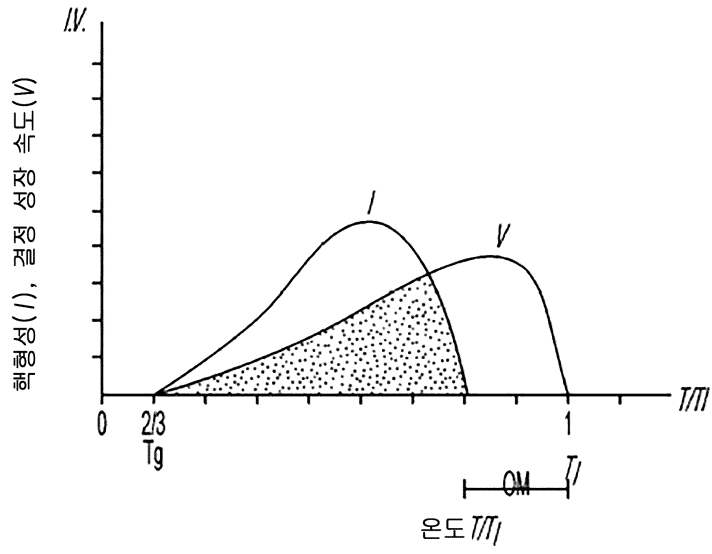
도면34



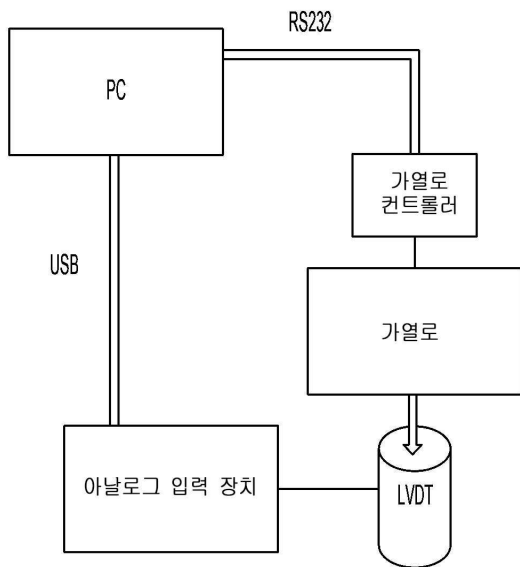
도면35a



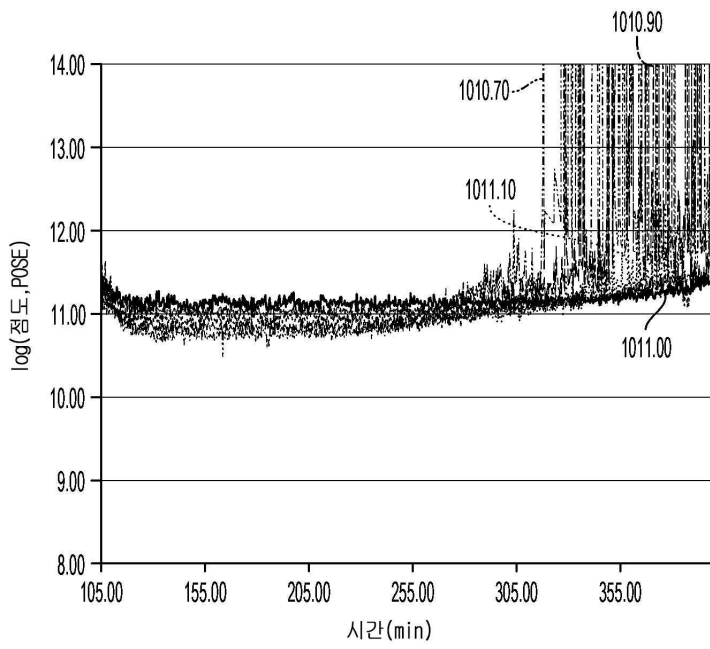
도면35b



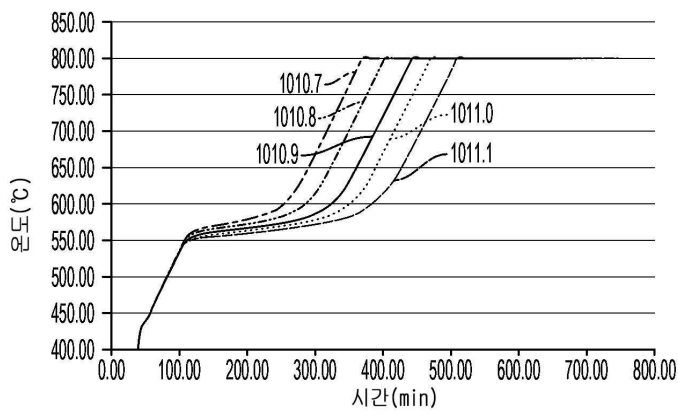
도면36



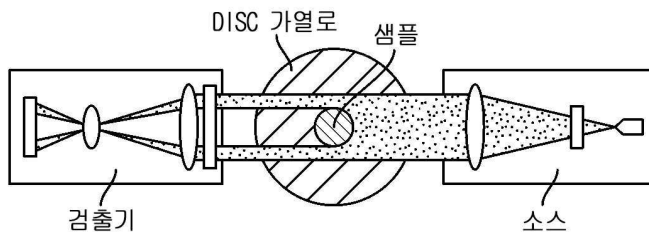
도면37



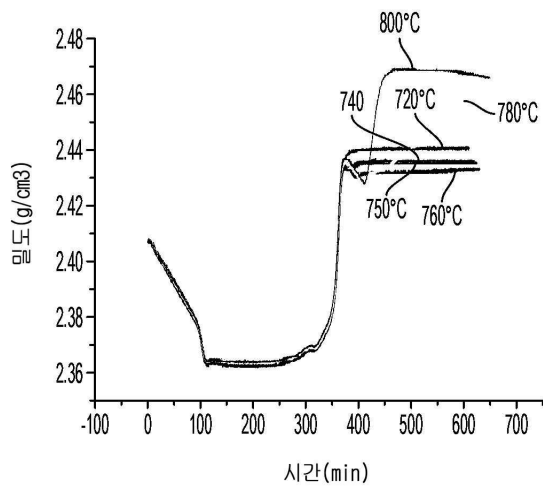
도면38



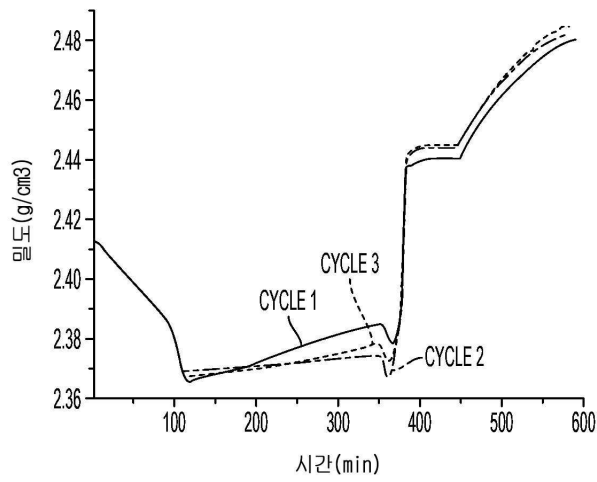
도면39



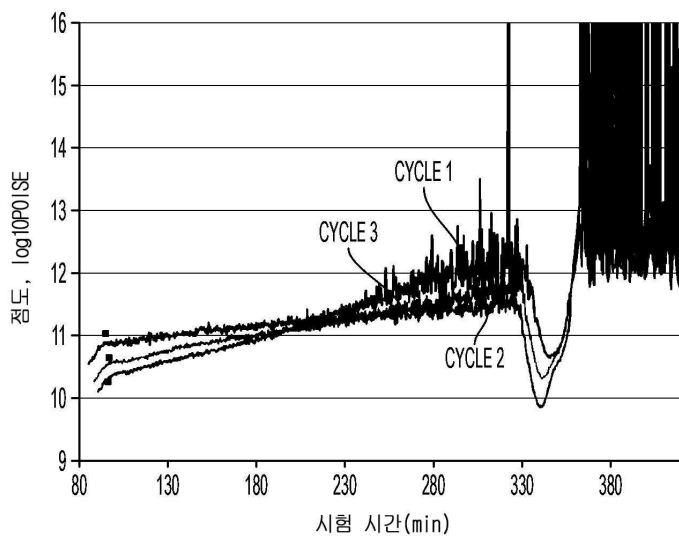
도면40



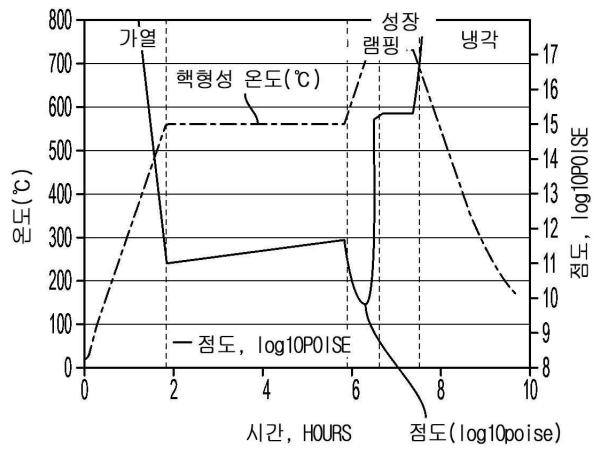
도면41



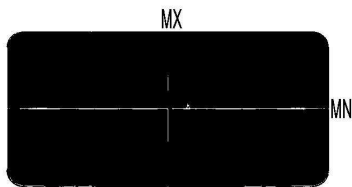
도면42



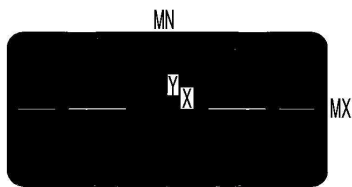
도면43



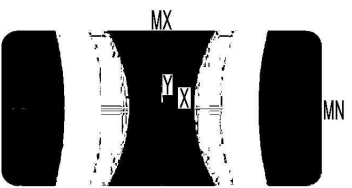
도면44a



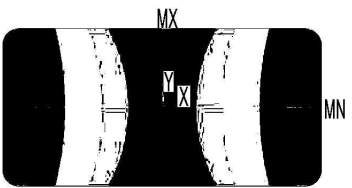
도면44b



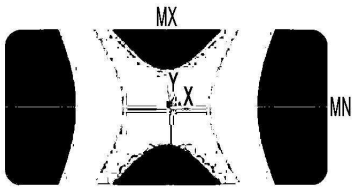
도면44c



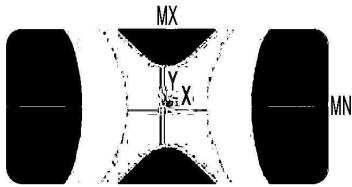
도면45a



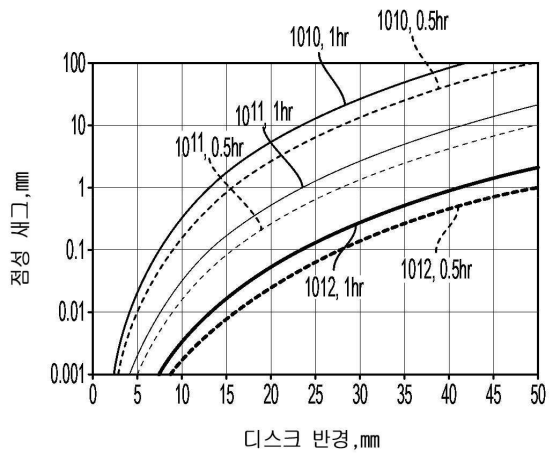
도면45b



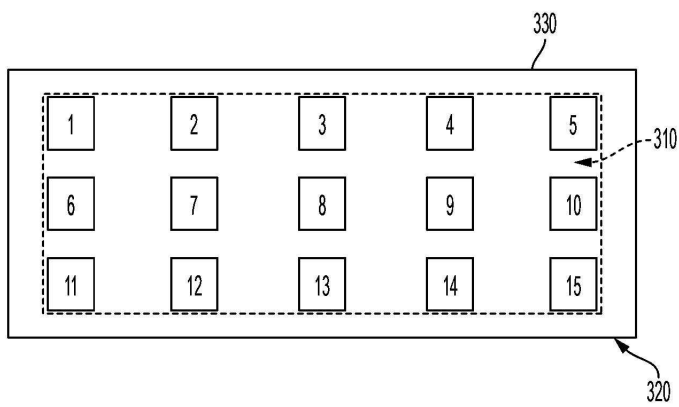
도면45c



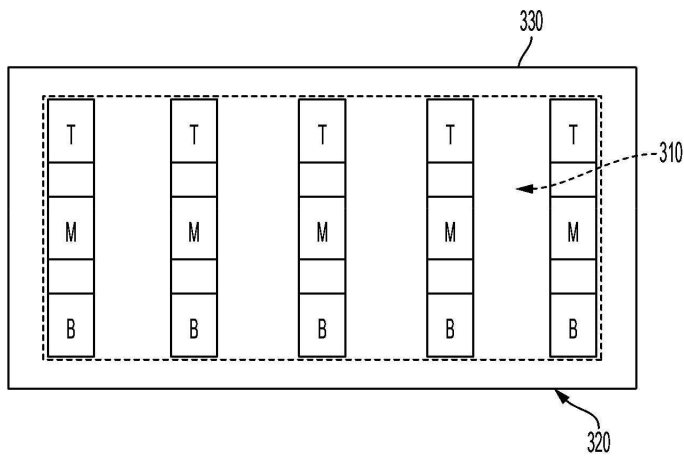
도면46



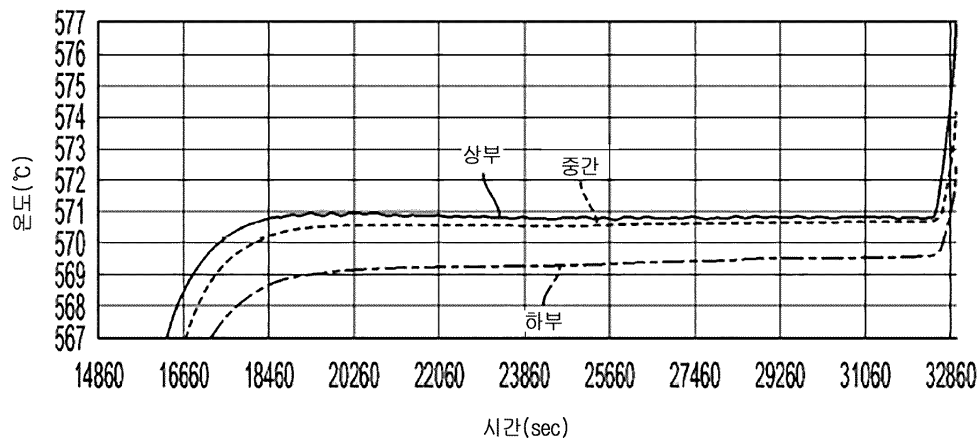
도면47a



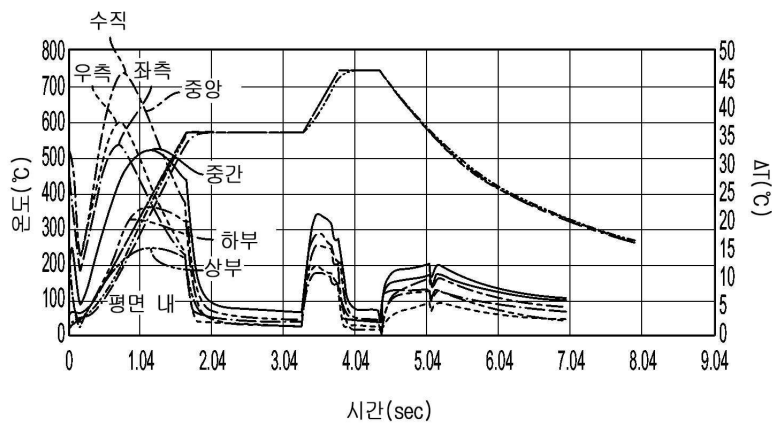
도면47b



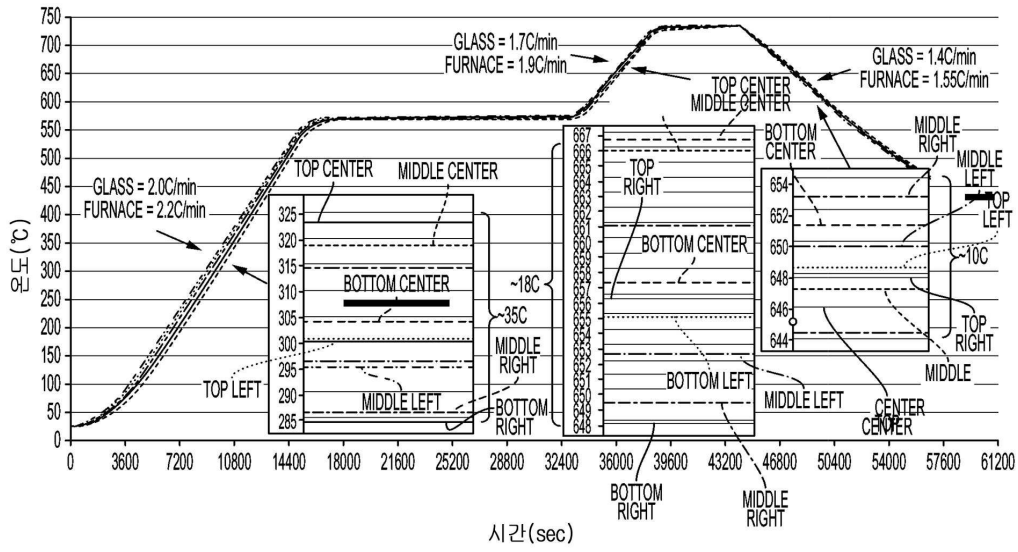
도면48



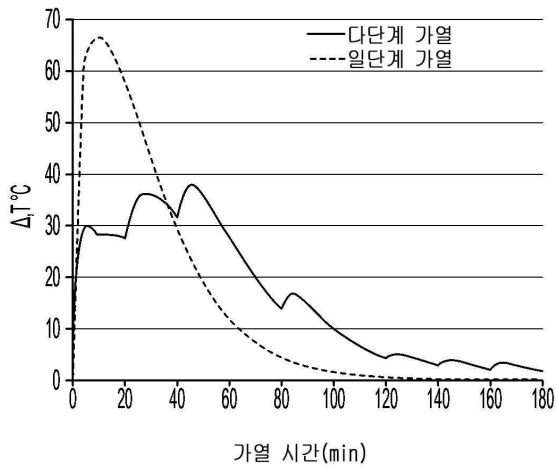
도면49



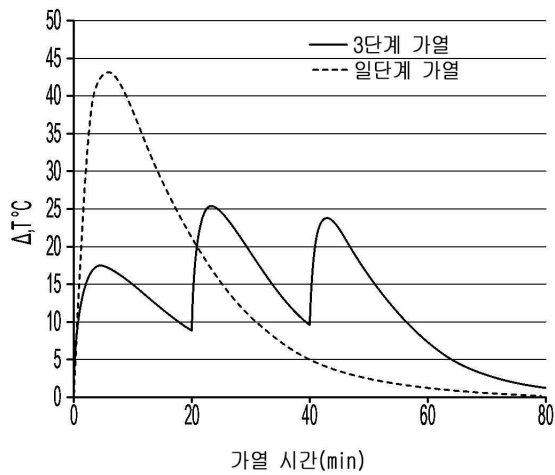
도면50



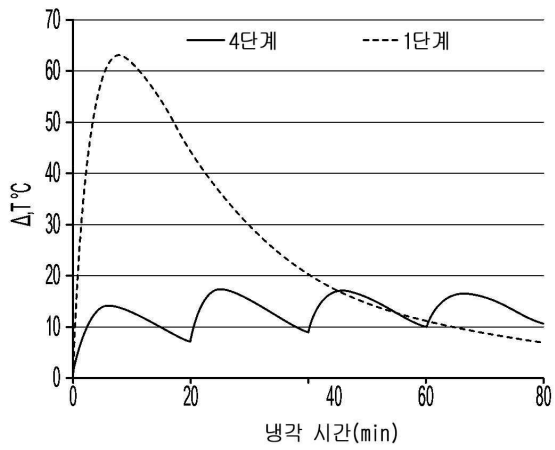
도면51



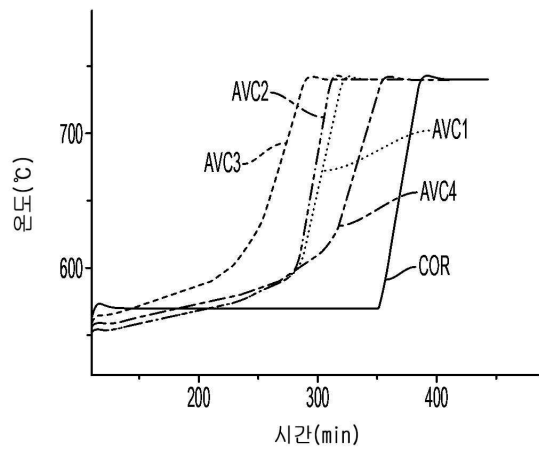
도면52



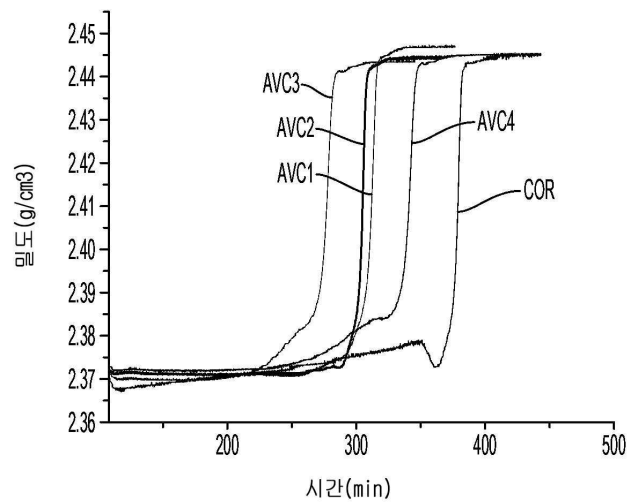
도면53



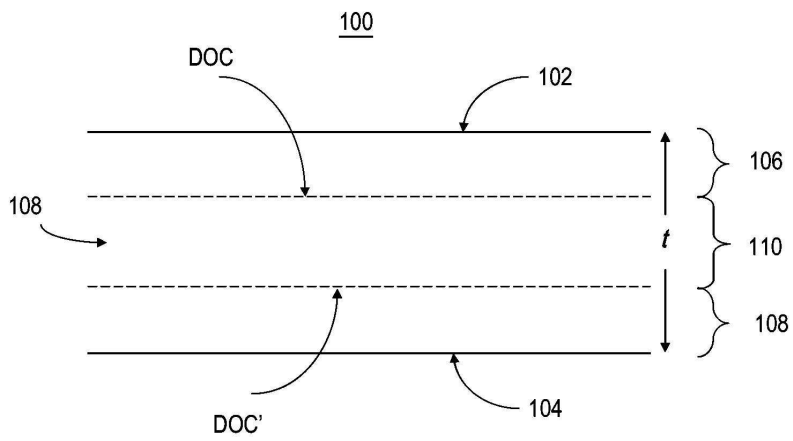
도면54



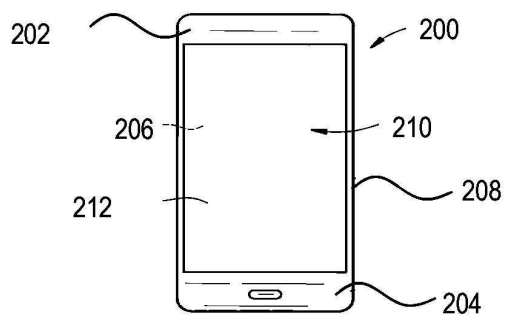
도면55



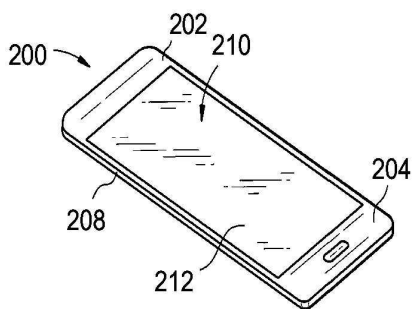
도면56



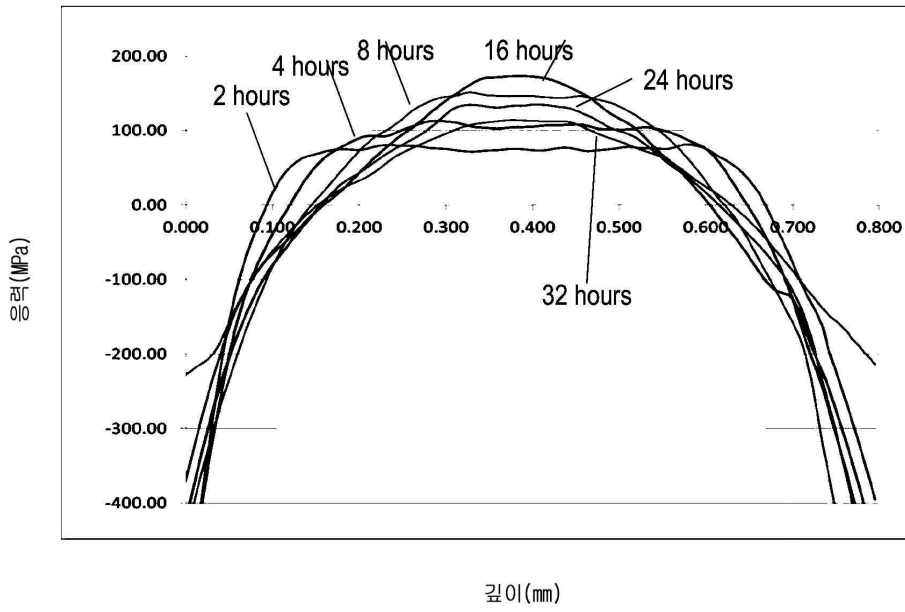
도면57a



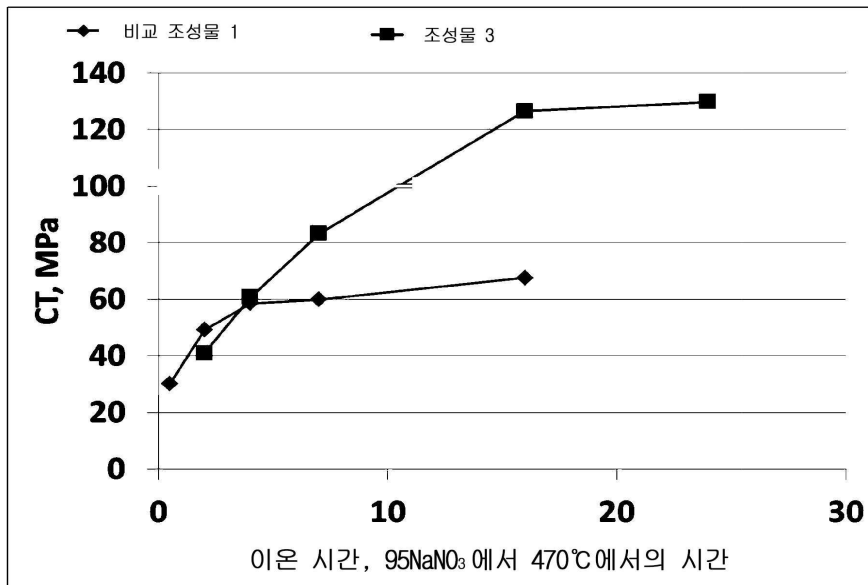
도면57b



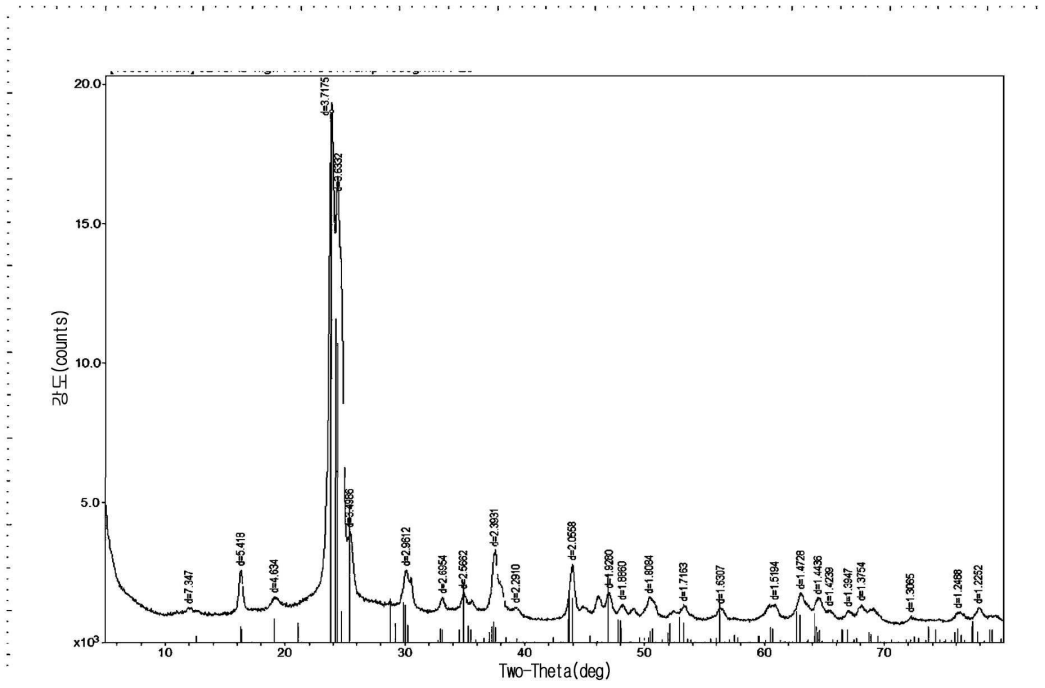
도면58



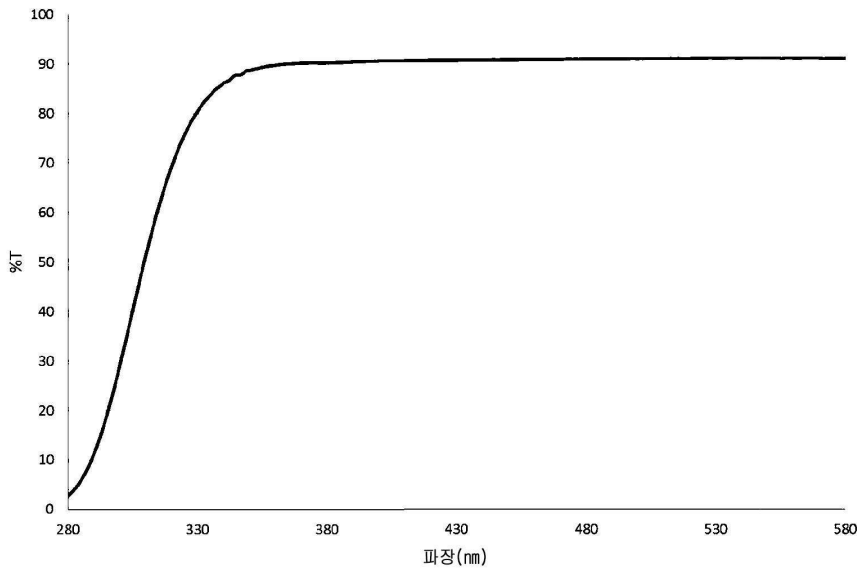
도면59



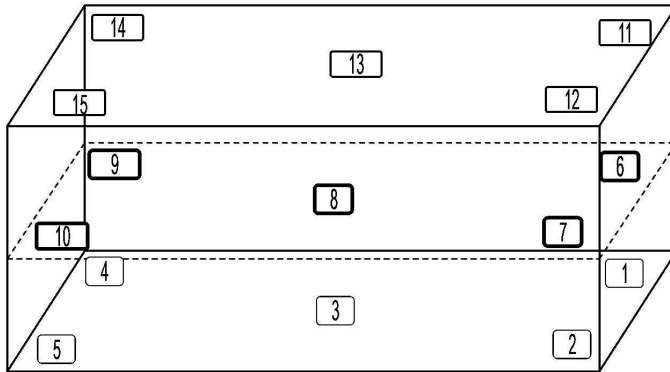
도면60



도면61



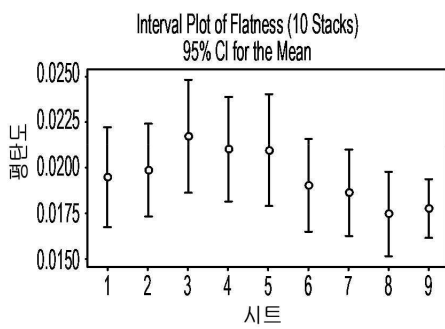
도면62



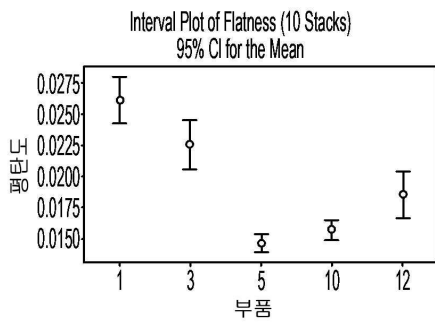
도면63

	2	
4		6
7	8	9
	11	

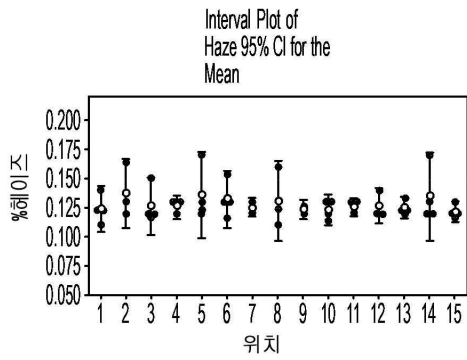
도면64



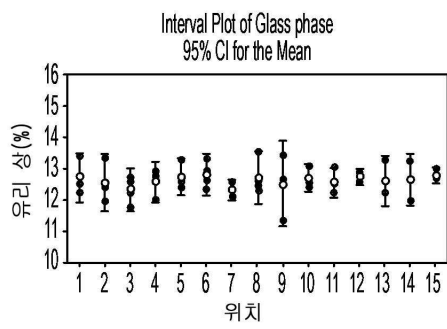
도면65



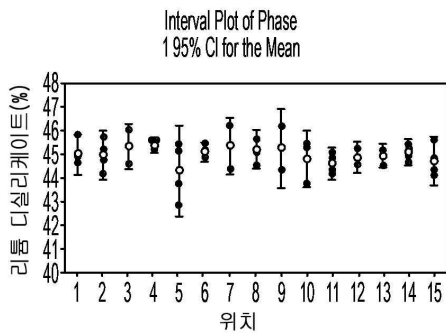
도면66



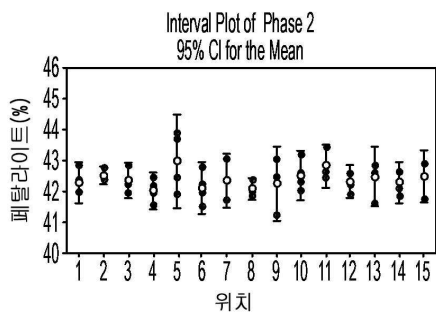
도면67



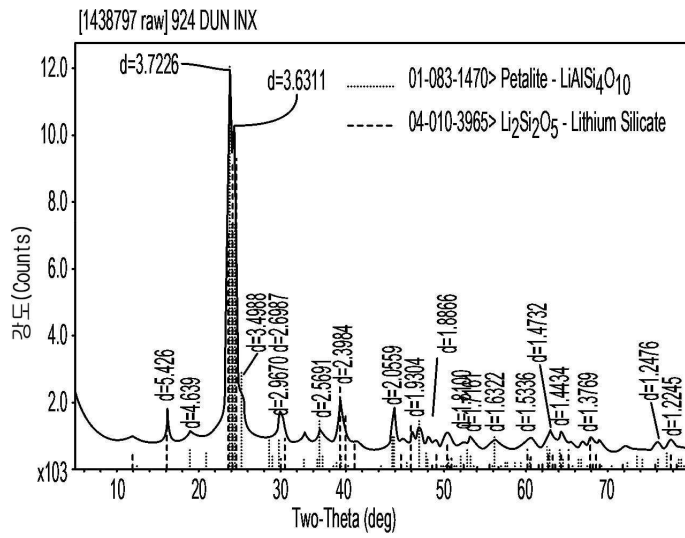
도면68



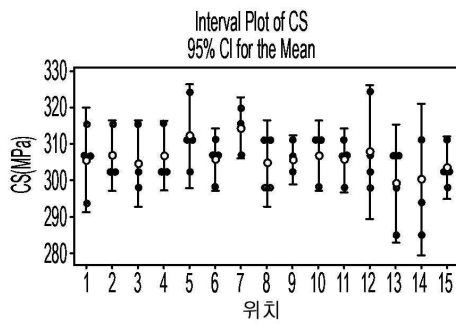
도면69



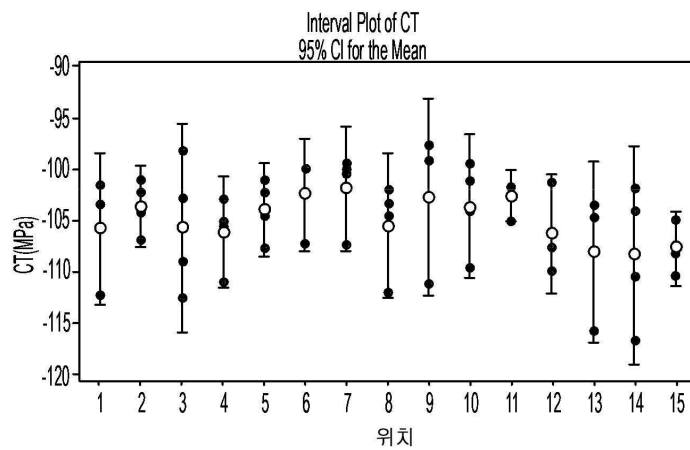
도면70



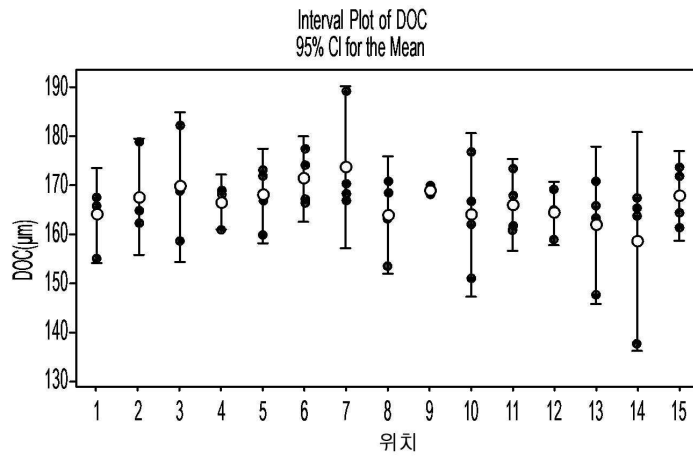
도면71



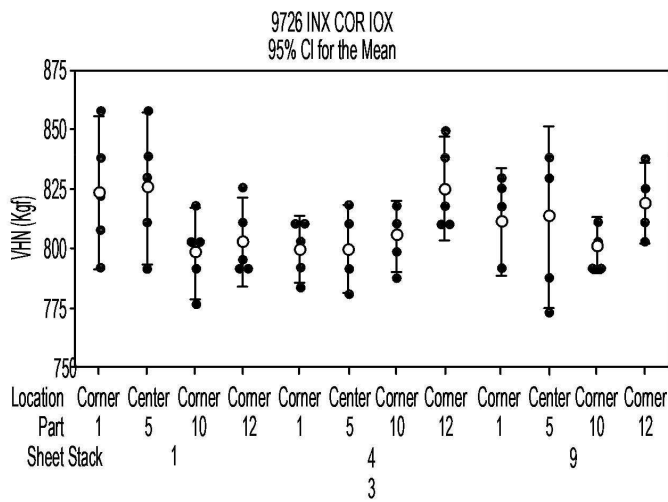
도면72



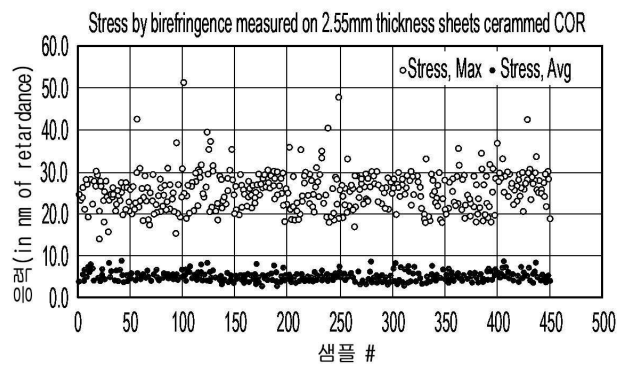
도면73



도면74

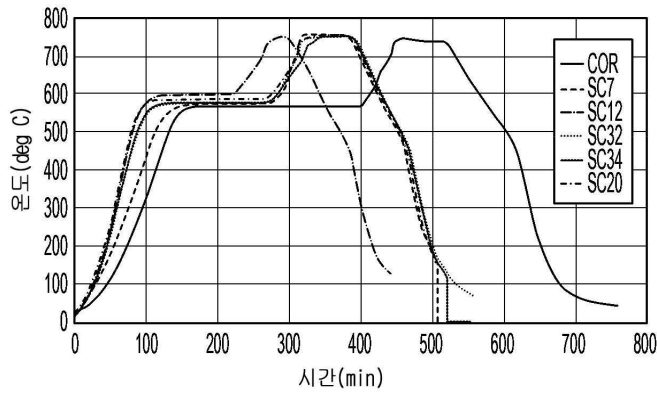


도면75



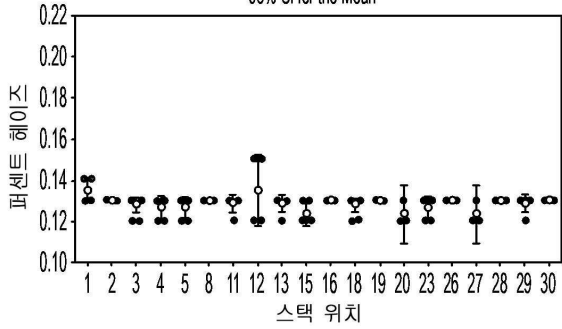
도면76

세라믹화 사이클



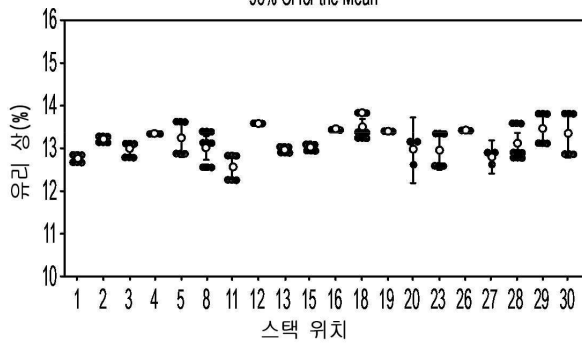
도면77

Interval Plot of Percent Haze
95% CI for the Mean

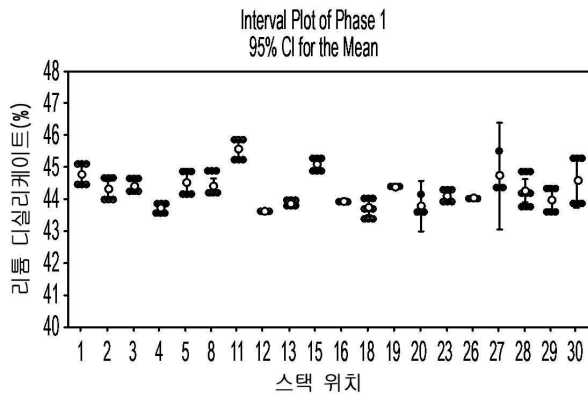


도면78

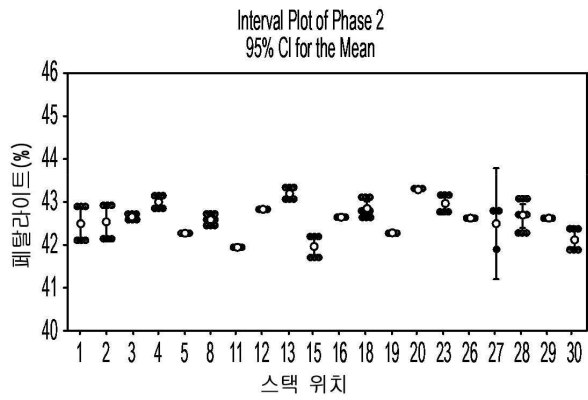
Interval Plot of Glass Phase
95% CI for the Mean



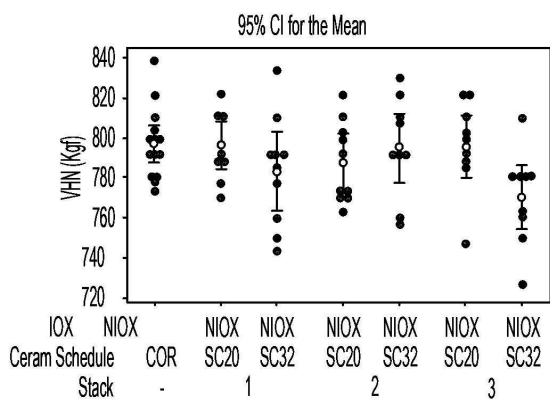
도면79



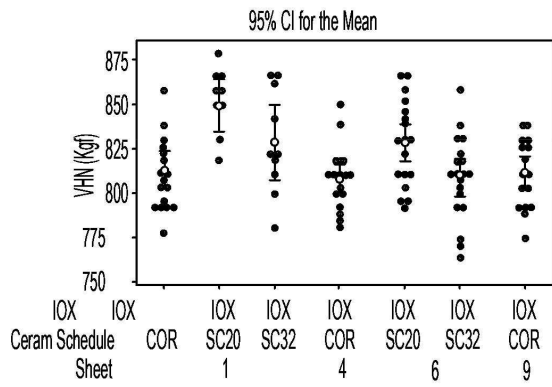
도면80



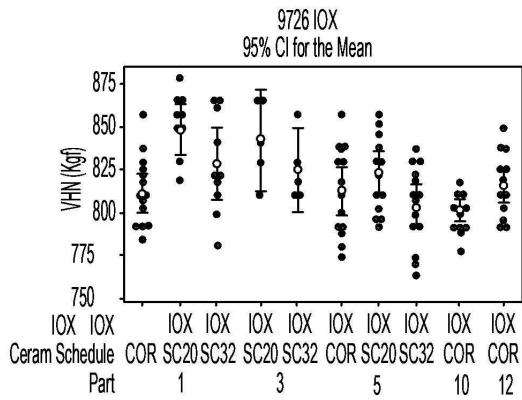
도면81



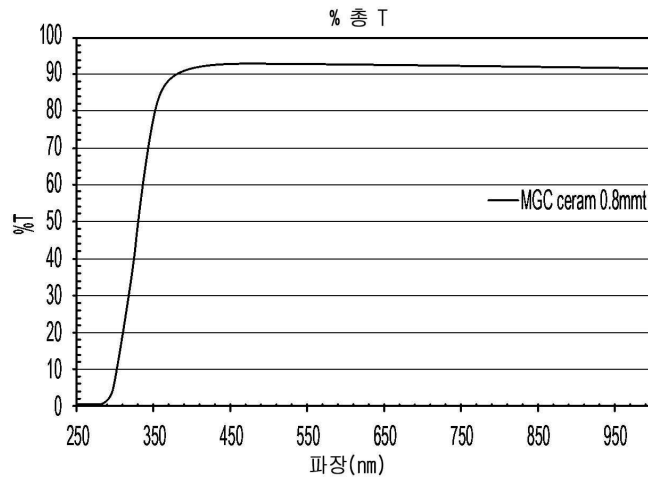
도면82



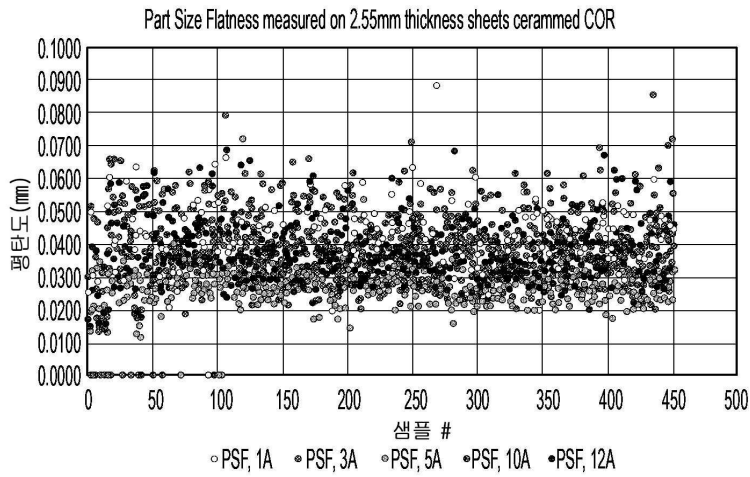
도면83



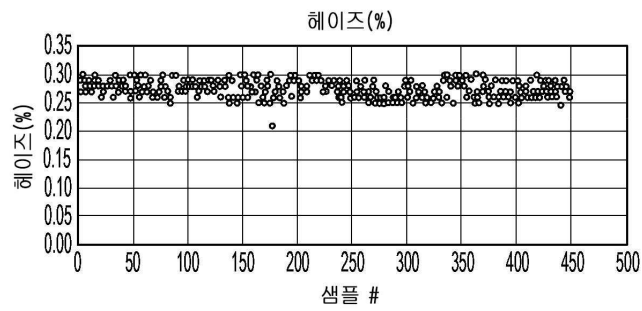
도면84



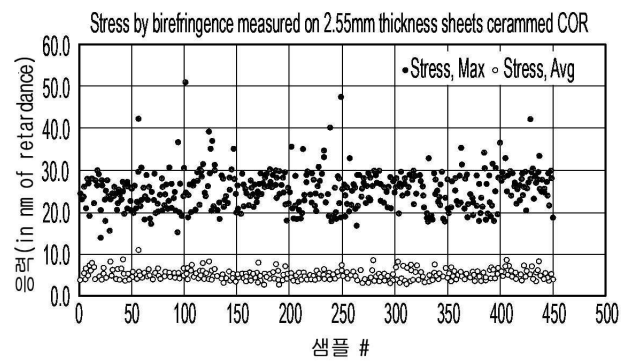
도면85



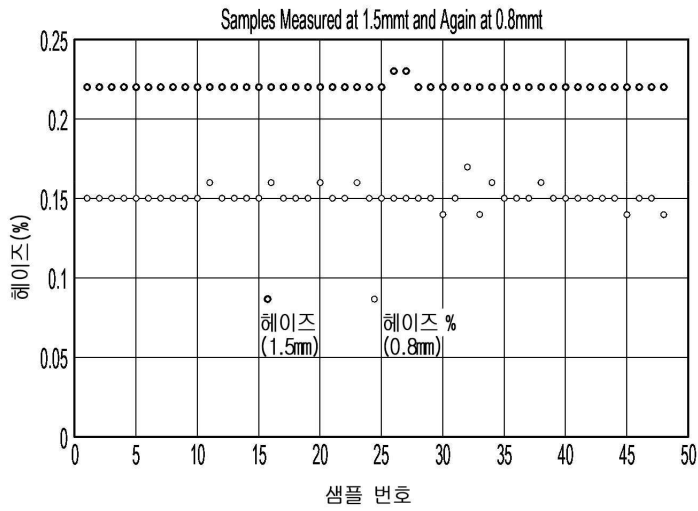
도면86



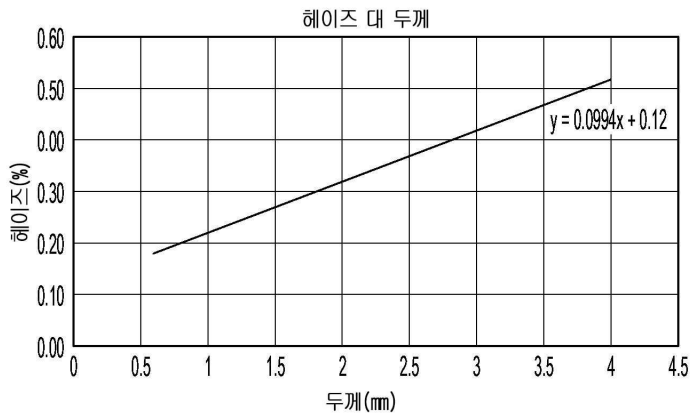
도면87



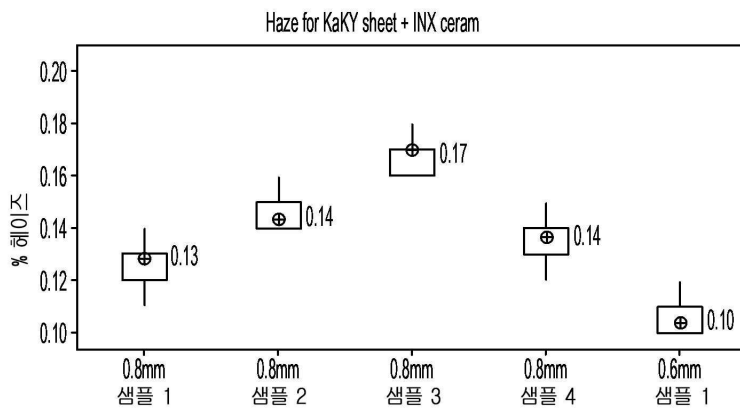
도면88



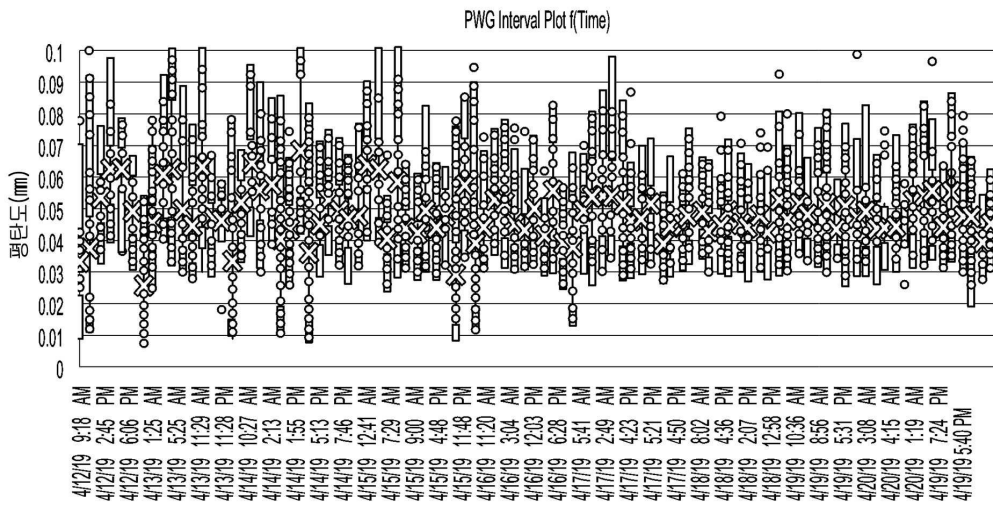
도면89



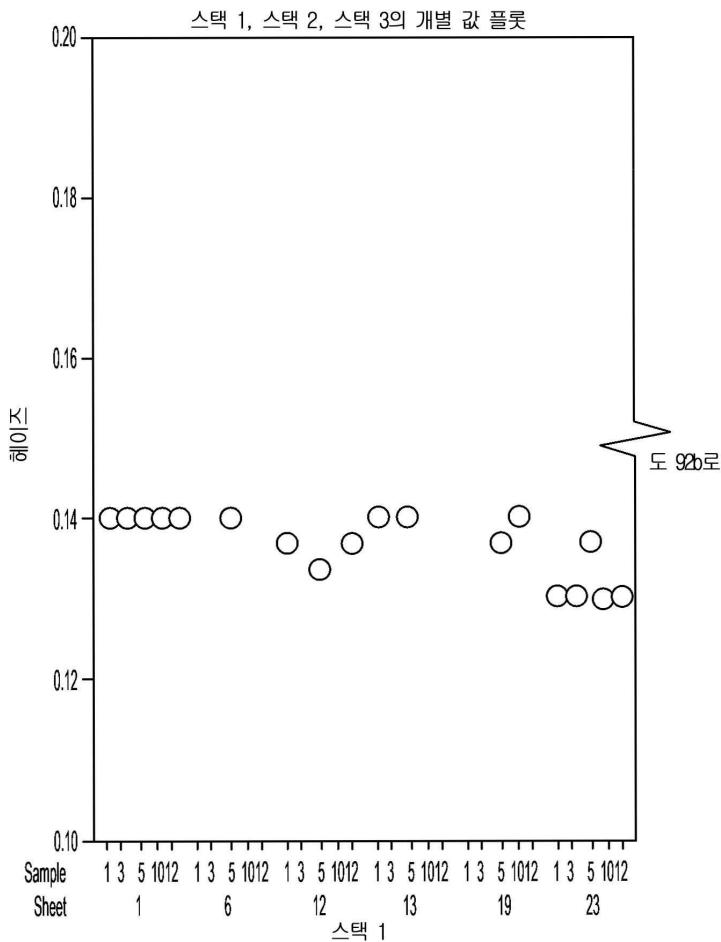
도면90



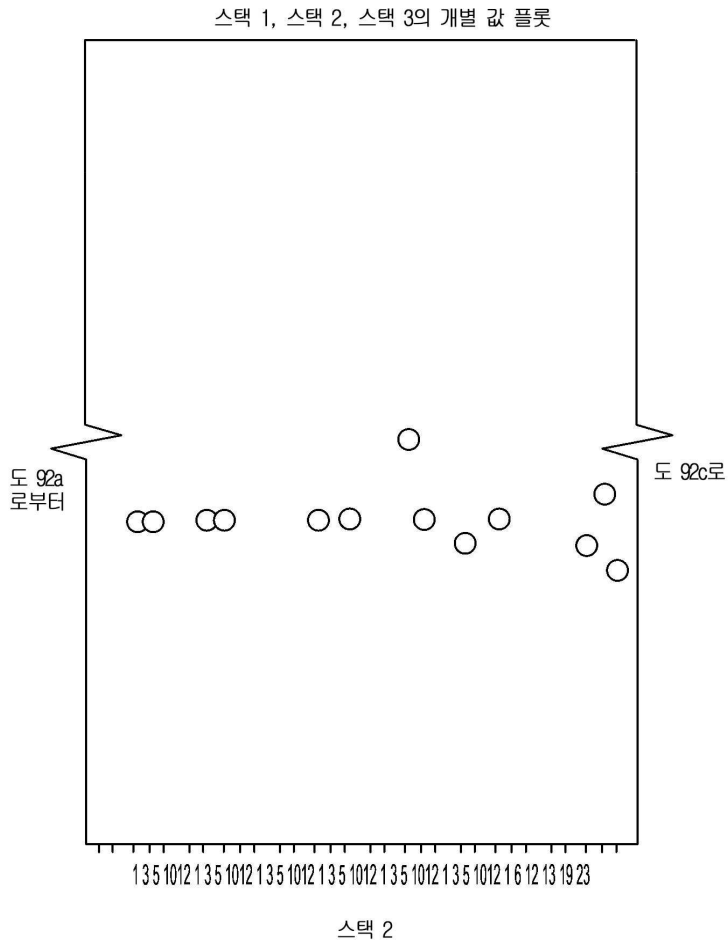
도면91



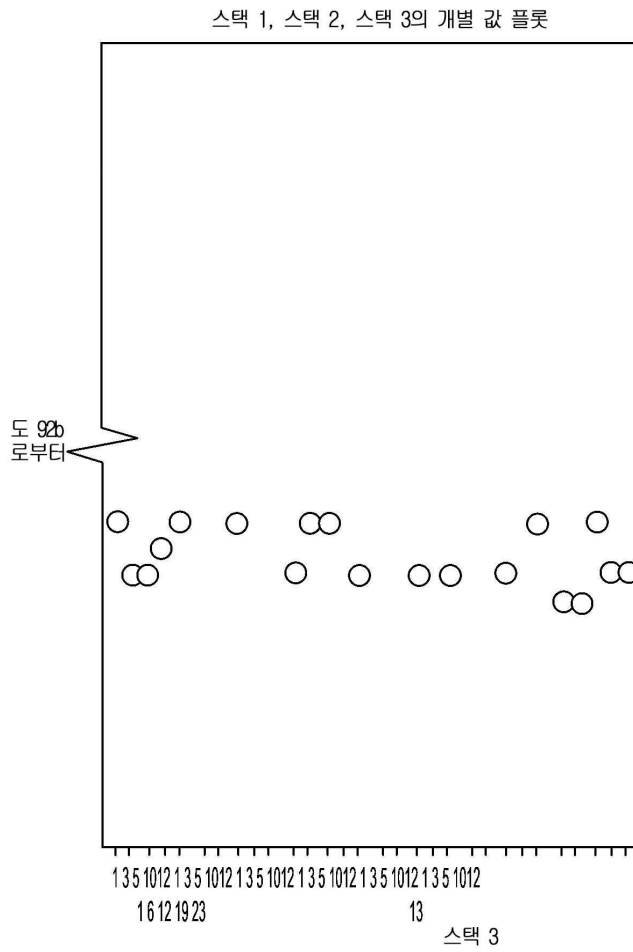
도면92a



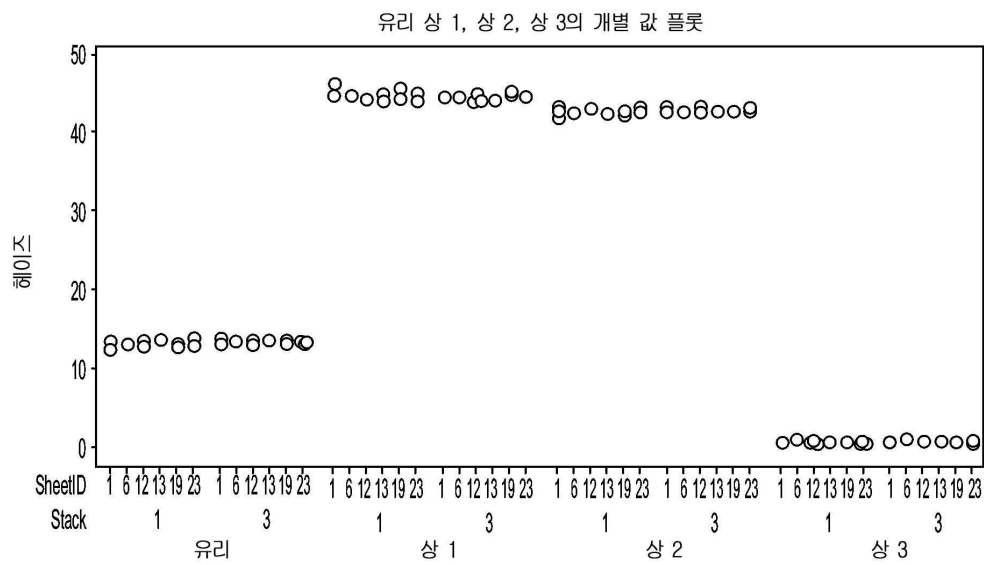
도면 92b



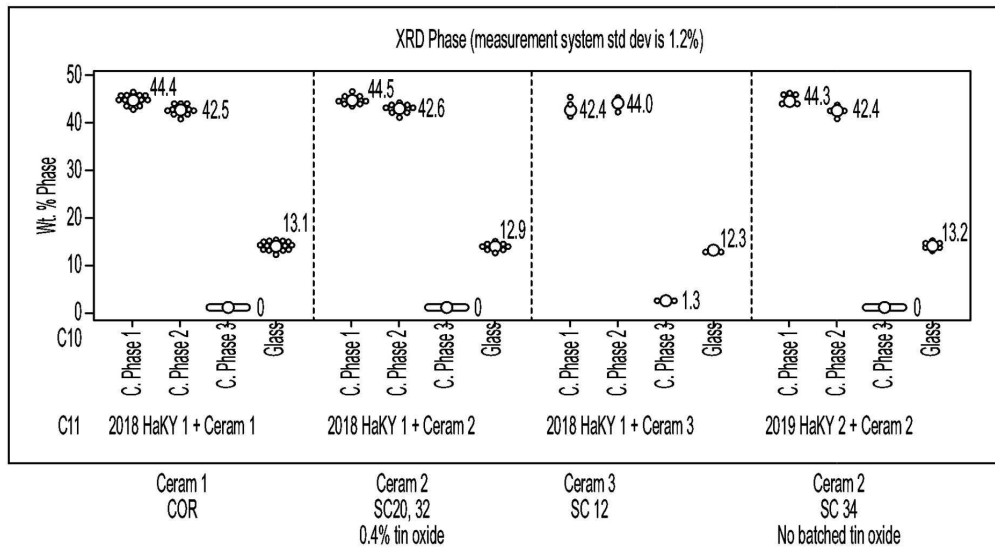
도면92c



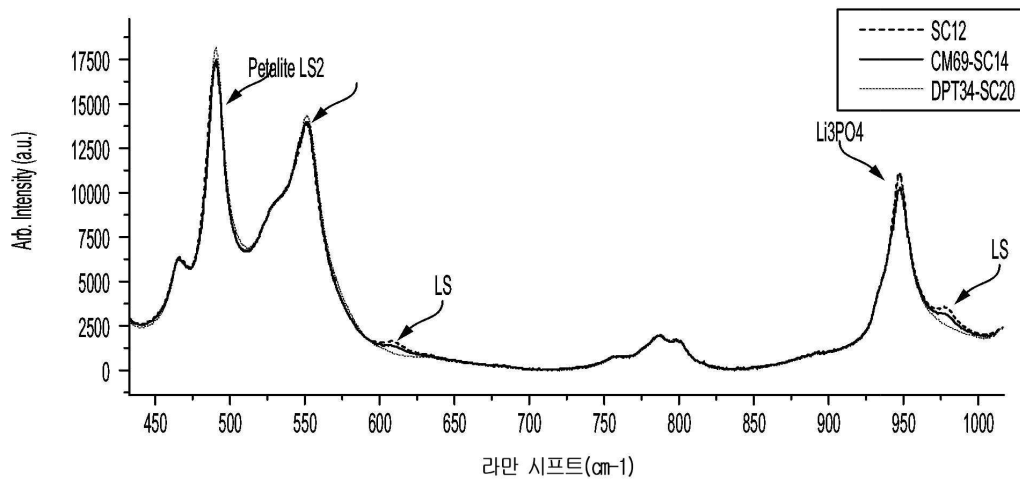
도면93



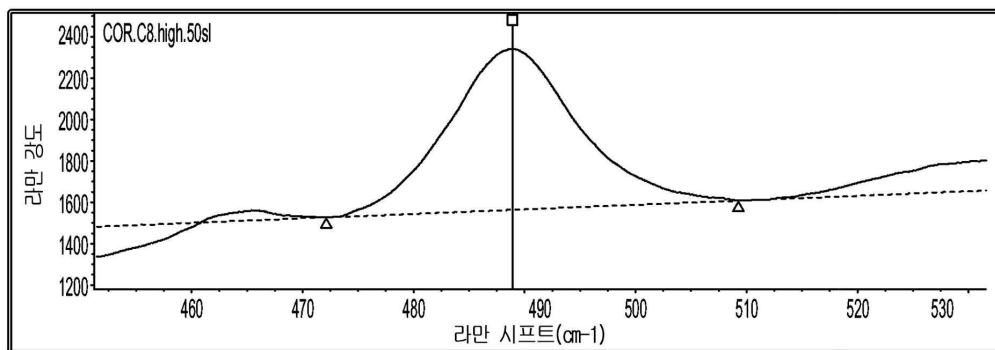
도면94



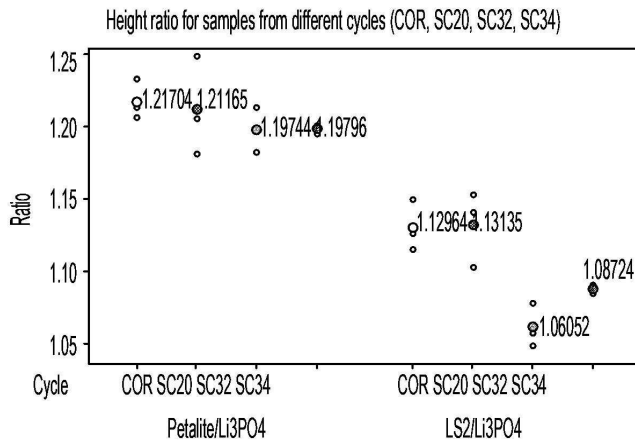
도면95



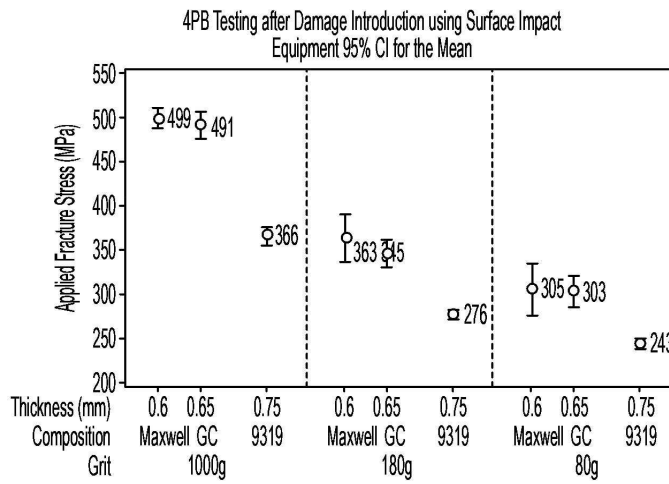
도면96



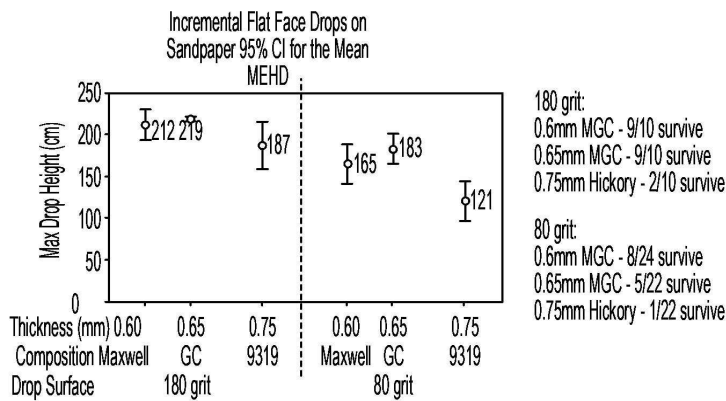
도면97



도면98



도면99



도면100

