



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월22일
(11) 등록번호 10-1398337
(24) 등록일자 2014년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 10/14 (2006.01) C03C 3/085 (2006.01)
C03C 1/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7010874
(22) 출원일자(국제) 2007년10월25일
심사청구일자 2012년09월28일
(85) 번역문제출일자 2009년05월27일
(65) 공개번호 10-2009-0081002
(43) 공개일자 2009년07월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/061452
(87) 국제공개번호 WO 2008/049873
국제공개일자 2008년05월02일
(30) 우선권주장
0654585 2006년10월27일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
WO9102923 A1
JP49010134 B
JP54031416 A
US20050090377 A1

(73) 특허권자
유로케라
프랑스, 주아르 비. 피. 1 에프-77640
(72) 발명자
본드레첵, 로타르
독일, 디-91052, 에르란겐, 소피엔슈트라쎄 84
(74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

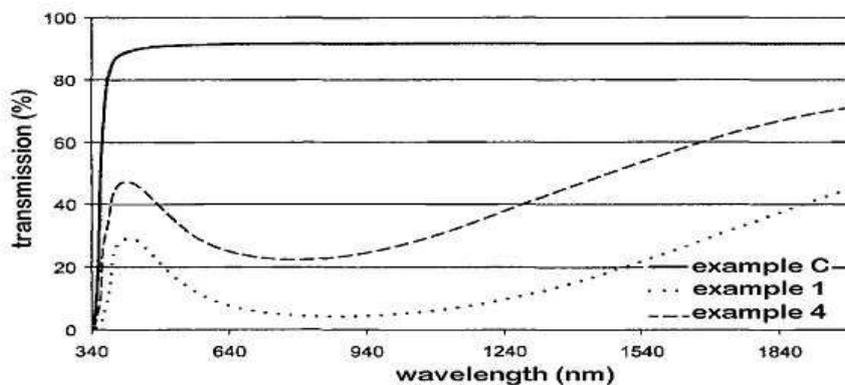
심사관 : 이정희

(54) 발명의 명칭 **청색 베타-석영 유리-세라믹 물질, 그 제품 및 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 주요 결정상으로써 β -석영 고형 용액을 포함하는 청색 투명 유리-세라믹 물질 및 그 제조방법을 개시한다. 상기 유리-세라믹은 TiO_2 (조해제), 황 및 적어도 하나의 산화물, 바람직하게는 MgO 및/또는 ZnO 를 포함한다. 상기 유리-세라믹 물질을 제조하는 방법은 유리-세라믹 물질의 전구체 유리를 용융하는 단계에서 환원제로 ZnS 및/또는 MgS 와 같은 금속 황화물을 포함한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

주결정상으로 β -석영 고용체를 포함하는 투명 청색 유리-세라믹 제품의 제조방법으로써,

TiO₂ 조핵제(nucleating agent) 및 적어도 하나의 유리 환원제를 포함하는 리튬 알루미늄노실리케이트 전구체 유리 (precursor glass) 제품을 제공하는 단계; 및

도재화(ceramming)를 위한 조건하에서 상기 전구체 유리를 가열하는 단계를 포함하며, 상기 전구체 유리는 유리 환원제로서 적어도 하나의 금속 황화물(sulphide)을 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 청색 유리-세라믹 제품의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 따른 제조방법에 의해 얻어지며, TiO₂, 황, MgO 및/또는 ZnO를 포함하면서 기본적으로 할라이드 및 포스페이트를 함유하지 않는 조성물을 갖는 β -석영 고용체를 주 결정상으로 포함한 청색, 투명 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 타입 유리-세라믹 물질.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 유리-세라믹 물질은 산화물 중량 퍼센트를 기준으로 하기의 조성을 갖는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 물질:

SiO ₂	65 - 72
Al ₂ O ₃	18 - 23
Li ₂ O	3 - 5
K ₂ O + Na ₂ O	0 - 2
MgO	0 - 3
SrO	0 - 2
BaO	0 - 2
ZnO	0.5 - 4
ZrO ₂	1 - 3.3
TiO ₂	0.4 - 5; 및

황 (SO₃ 형태) ≥ 0.01.

청구항 4

제 2항 또는 제 3항에 있어서,

상기 조성물은 산화제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 물질.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 유리-세라믹 물질은

- 최대 0.6 중량%의 SnO₂; 및/또는

- 최대 1 중량%의 CeO₂; 및/또는
- 최대 1 중량%의 WO₃을 포함하는 것을 특징으로 하는 유리-세라믹 물질.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 β-석영 유리-세라믹 물질, 이를 포함하는 제품 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 청색(blue color)을 지닌 β-석영 유리-세라믹 물질, 이러한 물질을 포함하는 제품 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 예를 들면, 쿡탑 플레이트(cooktop plate)를 제조하는데 유용하다.

배경기술

[0002] 주결정상으로 β-석영 고용체를 포함하며, 낮은 열팽창 계수를 지닌 투명한 유리-세라믹은 여러 간행물에서 설명되고 있다(특히 W. Hoeland 및 G. Beall의 Glass-Ceramic Technology, Am. Ceram. Soc., Westville(2002), pages 88-96). 이러한 유리-세라믹은 일반적으로 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂(LAS)타입의 조성물을 갖는 전구체 유리(보다 일반적으로는 상기 유리 구성요소의 혼합물)로부터 얻어진다.

[0003] 상기 조성물은 다음과 같은 여러 이차 구성요소를 포함할 수 있다:

[0004] · 조핵제(nucleating agent)로 TiO₂ 및 ZrO₂;

[0005] · 융합 및 특히 미세구조를 최적화하기 위한 것으로 알칼리 토금속 및 포스페이트 또는 플루오르화물;

[0006] · 색상을 결정하기 위한 것으로 다음의 다가 이온(polyvalent ions) 산화물의 혼합물:

[0007] - 진한 자주색(burgundy)색의 경우 [Co₃O₄-NiO-Fe₂O₃](US 5 179 045)

[0008] - 옅은 갈색의 경우 [Fe₂O₃-CoO-Cr₂O₃-(MnO₂, V₂O₅)](US 4 526 872),

[0009] - 황갈색(amber champagne colour)의 경우 [Co₃O₄-Fe₂O₃](US 5 422 318),

[0010] - 검정 내지 암적갈색의 경우 [V₂O₅-(As₂O₃, Sb₂O₃)](US 5 070 045),

- [0011] - 회색 내지 동색의 경우 [CoO-Cr₂O₃-MoO₃-NiO](US 5 010 041); 및
- [0012] - 특정 색상을 원할 경우의 다른 물질들.
- [0013] · 용융된 유리 매스(molten glass mass)로부터 가스 포집을 제거하기 위한 적어도 하나의 청징제(finishing agent)(일반적으로 As₂O₃ 및/또는 Sb₂O₃).
- [0014] 상기 유리-세라믹은 전구체 유리 또는 상기 유리 구성요소의 혼합물을 열 처리하여 얻어진다(상기 유리의 전구체를 나타내는 것으로 미네랄 필러(mineral filler)란 용어를 사용할 수 있음). β-석영 유리 세라믹으로 된 제품의 제조는 통상적으로 하기처럼 주로 세 연속 단계를 포함한다:
- [0015] - 일반적으로 1550 내지 1700°C에서 수행되는 미네랄 유리(mineral glass) 또는 필러(상기 유리의 전구체)를 용융하는 제 1 단계,
- [0016] - 얻어진 용융 유리를 냉각 및 성형하는 제 2 단계, 및
- [0017] - 적절히 열처리 하여 냉각, 성형 유리를 결정화 또는 도재화(ceramming) 하는 제 3 단계.
- [0018] 상기 유리-세라믹은 다양한 분야에서 응용할 수 있으며, 특히 난로, 쿡탑, 보호렌즈, 안정유리용 유리 기관으로써 사용될 수 있다.
- [0019] 청색을 보이는 β-석영 유리-세라믹 물질을 개발하는 것은 흥미로운 일이다.

발명의 상세한 설명

- [0020] 요약
- [0021] 본 발명의 제 1 양태에 따르면, 본 발명은 주결정상으로 β-석영 고용체를 포함하는 투명 청색 유리-세라믹 제품의 제조방법에 관한 것으로, 그 제조방법은,
- [0022] - TiO₂ 조핵제(nucleating agent) 및 적어도 하나의 유리 환원제를 포함하는 리튬 알루미늄오실리케이트 전구체 유리 제품(precursor glass article)을 제공하는 단계; 및
- [0023] - 도재화(ceramming)를 위한 조건하에서 전구체 유리를 가열하는 단계를 포함하며;
- [0024] 상기 전구체 유리는 유리 환원제로 적어도 하나의 금속 황화물(sulphide)을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 본 방법 발명의 특정 구현예에 따르면, 상기 리튬 알루미늄오실리케이트 전구체 유리를 제공하는 단계는:
- [0026] - TiO₂ 전구체를 포함하는 상기 전구체 유리의 배치 혼합물(batch mixture)을 용융하여 전구체 유리를 형성하는 단계;
- [0027] - 상기 전구체 유리를 원하는 제품으로 성형(shaping)하는 단계를 포함하며, 적어도 하나의 금속 황화물이 상기 전구체 유리의 배치 혼합물에 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 방법 발명의 특정 구현예에 따르면, 상기 적어도 하나의 금속 황화물은 MgS, ZnS 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 본 방법 발명의 특정 구현예에 따르면, 상기 전구체 유리는 ZnS에 대해 적어도 0.02 중량% 황을 포함하거나, 상기 배치 혼합물은 상기 배치 혼합물 총 중량에 대해 0.5 내지 3 중량%, 바람직하게는 1 내지 2 중량%의 ZnS를 포함한다.
- [0030] 본 방법 발명의 특정 구현예에 따르면, 상기 유리 또는 상기 배치 혼합물은 적어도 하나의 산화제(oxidant)를 포함한다.
- [0031] 본 방법 발명의 특정 구현예에 따르면, 상기 유리 또는 상기 배치 혼합물은
- [0032] - 최대 0.6 중량%의 SnO₂; 및/또는
- [0033] - 최대 1 중량%의 CeO₂; 및/또는

- [0034] - 최대 1 중량%의 WO_3 를 포함한다.
- [0035] 본 방법 발명의 특정 구현예에 따르면, 상기 유리 또는 상기 배치 혼합물은 실질적으로 비소 산화물(arsenic oxide) 및 안티몬 산화물(antimony oxide)이 없다.
- [0036] 본 발명의 두 번째 양태에 따르면, 본 발명은 상기 요약적으로 설명한 제조방법에 의해 얻을 수 있는 주결정상으로 β -석영 고용체를 포함하는 청색, 투명 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 타입 유리-세라믹 물질에 관한 것으로, 그 조성물은
- [0037] TiO_2 , 황, 적어도 하나의 금속산화물, 바람직하게는 MgO 및/또는 ZnO 을 포함하면서; 및
- [0038] 실질적으로 할라이드 및 포스페이트가 없다.
- [0039] 본 유리 세라믹 물질 발명의 특정 구현예에 따르면, 상기 유리-세라믹 물질은 산화물 중량%를 기준으로 하기의 조성을 갖는다:
- | | | |
|--------|------------------------------|------------|
| [0040] | SiO_2 | 65 - 72 |
| [0041] | Al_2O_3 | 18 - 23 |
| [0042] | Li_2O | 3 - 5 |
| [0043] | $K_2O + Na_2O$ | 0 - 2 |
| [0044] | MgO | 0 - 3 |
| [0045] | SrO | 0 - 2 |
| [0046] | BaO | 0 - 2 |
| [0047] | ZnO | 0.5 - 4 |
| [0048] | ZrO_2 | 1 - 3.3 |
| [0049] | TiO_2 | 0.4 - 5; 및 |
| [0050] | 황 (SO_3 형태) ≥ 0.01 . | |
- [0051] 본 유리 세라믹 물질 발명의 특정 구현예에 따르면, 상기 유리-세라믹 물질의 조성물은 산화제를 더 포함한다.
- [0052] 본 유리 세라믹 물질 발명의 특정 구현예에 따르면, 상기 유리-세라믹 물질의 조성물은
- [0053] - 최대 0.6 중량%의 SnO_2 ; 및/또는
- [0054] - 최대 1 중량%의 CeO_2 ; 및/또는
- [0055] - 최대 1 중량%의 WO_3 를 포함한다.
- [0056] 본 발명의 하나 이상의 구현예는 다음의 하나 이상의 장점을 가지고 있다:
- [0057] 상기 유리-세라믹은 낮은 열 팽창 계수를 가지고; 둘째, 상기 유리-세라믹은 다양한 강도의 청색을 갖을 수 있다.
- [0058] 발명의 상세한 설명
- [0059] 본 발명은 보다 진하거나 얇은 청색을 갖는 β -석영 유리-세라믹 분야에 해당한다. 본 발명의 보다 상세한 목적은 주결정상으로 β -석영 고용체를 포함하는 투명 청색 유리-세라믹을 제조하는 방법; 상기 유리-세라믹으로 된 제품을 제조하는 방법; 주결정상으로 β -석영 고용체를 포함하는 신규한 투명 청색 유리-세라믹; 상기 신규한 유리-세라믹으로 된 제품; 및 상기 신규한 유리-세라믹에 대한 전구체 유리이다.
- [0060] 본 발명은 상기 유리-세라믹 조성물 내에서 청색을 부여하는 화합물의 작용에 기초한 것이다.

- [0061] 청색과 관련하여, 당업계에서 기술을 가진자는 Ti^{4+} 이온이 본질적으로 무색이지만, 즉 이를 포함하는 기질(액체, 유리)에 색상을 부여하지 않지만, Ti^{3+} 이온은 $d \rightarrow d$ 전자 이동 때문에 상기 기질에 청색을 부여한다는 것을 알고 있다(Phys. Chem. Glass. 42(2001) 231-239). 따라서 티타늄을 포함하는 유리 또는 유리 세라믹 내에서 청색을 야기시키는 공지 수단은 Ti^{4+} 이온을 환원하도록 하는 것이다.
- [0062] 반대로, 산화는 초기에 Ti^{3+} 이온이 포함된 기질로부터 색상을 제거한다.
- [0063] 따라서 낮은 열 팽창 계수를 가지면서, 그 조성물이 TiO_2 을 포함하는 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ (LAS) 타입의 유리-세라믹에 있어서, Ti^{4+} 이온 일부를 Ti^{3+} 이온으로 환원하여 청색을 얻도록 하는 것이 US 4 084 974, 5 064 460 및 5 064 461에 개시되어 있다.
- [0064] 특허 US 4 084 974의 교시에 따르면, 상기 환원은 탄소, 설탕 및 전분으로부터 선택된 탄소 환원제 작용을 통해서 수행된다. 산업적 규모로 할 경우, 이러한 작용은 문제를 야기하며, 특히 청정(finishing) 및 유리 균질과 관련하여 문제를 야기한다.
- [0065] 특허 US 5 064 460의 교시에 따르면, 상기 환원은 수소-함유 포스페이트, Ti_2O_3 및/또는 염소 중에서 선택된 환원제의 작용을 통해서 수행된다. 상기 염소 작용은 다음과 같은 문제를 야기한다.
- [0066] · 도제화 후의 잔류 유리상의 양을 증가시키며,
- [0067] · 방출이 제어되어야하는 휘발성 염소화 가스인 $ZnCl_2$ 의 형성을 야기하며 전구체 유리에 있어서 ZnO 내의 그 성분을 낮추어 열 팽창을 증가시키고,
- [0068] · 또한 염소를 소비시켜($ZnCl_2$ 의 휘발성 때문), 사용하여야 하는 출발 양이 상당히 많아야 하며(6 중량%), 이는 부식, 정제 등과 관련하여 문제가 없지 않다.
- [0069] 특허 US 5 064 461의 교시에 따르면, 상기 환원은 상기 언급된 문제들을 최소화 한 특정 조건하에서 염소를 이용하여 수행된다. 따라서 초기 출발 필러(filler)의 조성물은 특히 $ZnCl_2$ 휘발성 문제와 관련하여 제한된다. 따라서 아연이 없다. 또 원하는 색상을 얻기 위하여 2 내지 6 중량 퍼센트의 염소를 사용할 것을 필요로 한다. 이는 상기 나타낸 것처럼 가스 처리, 부식, 청정 문제를 야기하며, 도제화를 하는데 있어서 영향을 갖는다.
- [0070] 이러한 맥락에서, 발명자들은 낮은 열 팽창 계수를 갖는 투명 청색 유리 세라믹을 얻도록 하는데 특히 흥미로운 원천 루트를 제안하고자 한다.
- [0071] 일반적으로 상기 유리 세라믹 샘플 1 mm 두께는 “CIE 1976 Lab” (국제 조명 위원회)에서 규정된 색 공간(colour space)에서 L^* (밝기), a^* 및 b^* (색 좌표) 파라미터에 대하여 아래에 주어진 값을 갖는다:
- [0072]
$$10 < L^* < 90$$
- [0073]
$$-128 < a^* < + 60, \text{ 및}$$
- [0074]
$$- 128 < b^* < 0.$$
- [0075] 또, 본 발명의 유리-세라믹은 일반적으로 $-15 \times 10^{-7} K^{-1}$ 및 $+20 \times 10^{-7} K^{-1}$ 사이의 열 팽창계수를 갖는다(25-700 °C에서 측정됨).
- [0076] 본 발명의 제 1 목적은 주결정상으로 β -석영 고용체를 포함하는 투명 청색 유리-세라믹을 제조하는 원천 방법에 관한 것이다(상기 β -석영 고용체는 적어도 결정상의 3분의 2을 나타낸다). 상기 방법은 통상적으로 도제화를 위한 조건하에서 리튬 알루미늄실리케이트 유리(LAS 유리) 또는 상기 유리 전구체인 필러를 열처리하는 단계를 포함하며; 상기 유리 또는 필러는 조핵제로써 TiO_2 , 또는 TiO_2 소스 및 적어도 하나의 유리 환원제를 포함한다.
- [0077] 상기 방법을 수행하는데 있어서, 특징적으로 적어도 하나의 금속황화물을 유리 환원제로 사용하며; 바람직하게는 단일의 금속 황화물을 단일 유리 환원제로 사용한다.

- [0078] 본 발명의 제 2 목적은 주결정상으로 β -석영 고용체를 포함하는 투명 청색 유리-세라믹으로 된 제품을 제조하는 방법에 관한 것이다(상기 β -석영 고용체는 적어도 결정상의 3분의 2을 나타낸다). 상기 방법은 통상적으로
- [0079] - 리튬 알루미늄오실리케이트 유리(LAS 유리) 또는 상기 유리의 전구체인 무기물 필러를 용융하는 단계,
- [0080] - 얻어진 용융된 유리를 냉각하고, 동시에 이를 의도된 최종 제품에 따라 원하는 형상으로 성형하는 단계, 및
- [0081] - 상기 성형된 유리를 도재화하는 단계를 포함하는 것으로,
- [0082] 상기 유리 또는 상기 필러는 조핵제로써 TiO_2 또는 Ti_2O_3 소스 및 적어도 하나의 유리 환원제를 포함한다.
- [0083] 상기 방법을 수행하는데 있어서, 특징적으로 적어도 하나의 금속황화물을 유리 환원제로 사용하며; 바람직하게는 단일의 금속 황화물을 단일 유리 환원제로 사용한다.
- [0084] 상기 두개의 방법(이미 알려진 방법: Ti^{4+} 이온의 적어도 일부를 Ti^{3+} 이온으로 연역적으로 환원시킬수 있도록 TiO_2 및 환원제를 포함하는 조성물상에서 수행되는 도재화 방법)을 수행하는데 있어서, 적어도 하나의 금속 황화물을 유리 환원제로써 원천적이면서 특징적인 수단으로 사용한다.
- [0085] 상기 금속 황화물은 단독으로 사용할 수 있거나, 다른 금속 황화물 및/또는 다른 타입의 적어도 하나의 다른 유리 환원제와 결합하여 사용할 수 있다(상기 참조).
- [0086] 본 방법 발명을 수행하는데 있어서, 다른 타입의 환원제를 사용하지 않는 것이 바람직하며, 가장 바람직하게는 단일 금속 황화물을 단일 유리 환원제로 사용한다.
- [0087] 본 방법 발명을 수행하는데 있어서, 상기 적어도 하나의 금속 황화물은 일반적으로 MgS, ZnS 및 이들의 혼합물 중에서 선택되며 Na_2S 의 사용도 가능하다. 바람직하게는 ZnS가 사용되며 가장 바람직하게는 단일 환원제로써 사용된다.
- [0088] 본 발명에 따르면, 청색은 도재화할 조성물에 적어도 하나의 금속 황화물을 첨가함으로써 얻어지는 것을 특징으로 한다. 상기 특정된 바람직한 변형으로써-ZnS를 첨가하여- 청색을 얻는 것은 다음의 알려진 반응을 기초로 한다:
- [0089]
$$ZnS + 6TiO_2 \rightarrow 3Ti_2O_3 + ZnO + SO_x \text{ (SO}_2 \text{ 및/또는 SO}_3\text{)}$$
- [0090] 상기 적어도 하나의 금속 황화물의 사용된 양은 비록 최적화 되었어도, 다음 사항과 관련하여 조정된다:
- [0091] - 상기 적어도 하나의 금속 황화물이 단일 금속 환원제이거나 또는 단일 금속 환원제가 아닌지 여부;
- [0092] - 금속 황화물이 필러에 첨가되거나 또는 미리 형성된 전구체 유리에 존재하는지 여부;
- [0093] - 보다 진하거나 보다 얇은 청색을 얻는 것이 바람직한지 여부.
- [0094] 상기 사항을 고려하여 조정 및 최적화하는 것은 당업계에 기술을 가진자의 범주내에 있다.
- [0095] 본 방법 발명을 수행하는데 있어서 본 발명의 수단으로써 만약 ZnS를 단일 유리 환원제로 사용한다면, 일반적으로
- [0096] - ZnS에 대해 적어도 0.02 wt.%의 황을 포함하는 유리; 또는
- [0097] - 0.5 내지 3 wt.%, 바람직하게는 1 내지 2 wt.% ZnS을 포함하는 필러를 사용한다. 상기 적어도 하나의 금속 황화물과 함께, 상기 전구체 유리 또는 전구체 필러는 적어도 하나의 산화제를 포함할 수 있다. 상기 산화제는 상기 적어도 하나의 금속 황화물의 환원 작용을 감소시키는데 적당하고, 따라서 보다 진하거나 보다 얇은 최종 청색을 “제어” 할 수 있다. 상기 산화제는 특히 SnO_2 , CeO_2 , WO_3 및 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다.
- [0098] 상기 유리 또는 상기 전구체 필러는 특히
- [0099] - 최대 0.6 wt.% SnO_2 ; 및/또는
- [0100] - 최대 1 wt.% CeO_2 ; 및/또는
- [0101] - 최대 1 wt.% WO_3 를 포함할 수 있다.

[0102] 설명하건데, TiO₂의 존재하에서 ZnS 및 SnO₂를 함께 사용하는 경우 다음의 두개의 반응이 서로 경쟁할 수 있음이 알려져 있다:



[0105] 본 발명의 도제화 방법은 -이미 알려진 방법으로 Ti⁴⁺ 이온의 적어도 일부를 Ti³⁺ 이온으로 환원시킬 수 있는 원천적인 환원제를 사용함- 일반적으로 실제로 도제화하는데 앞서서 용융된 유리를 청징(fining)하는 단계를 포함한다. 본 발명자는 본 발명하에서 선택적으로 적어도 하나의 산화제를 결합하여 사용하는 적어도 하나의 금속 황화물은 SO_x의 형태(SO₂ 및/또는 SO₃)를 경유해 청징제로 작용한다. 따라서 본 방법 발명을 수행시 As₂O₃, Sb₂O₃ 및 할라이드와 같은 통상의 청징제 출현을 최소화, 때로는 없애는 것도 가능하다. 이는 관련된 산물(As, Sb)의 독성 측면에서 매우 바람직하며 및/또는 상기 방법을 수행하는 것을 촉진시킨다(할라이드로 휘발성 산물, 부식을 취급하는 문제). 따라서, 본 발명의 도제화 방법을 수행하는데 있어서 바람직한 하나의 특정 변형에 따르면, 유리 또는 유리-세라믹의 전구체인 전구체 필터 또는 관련된 유리-세라믹으로 된 제품은 피치못할 미량을 제외하고는 아센산화물(As₂O₃) 또는 안티몬산화물(Sb₂O₃)을 포함하지 않는다. 당업계에 기술을 가진자는 상기 유리-세라믹에 '제어된' 청색을 부여하도록 제안된 신규의 접근법인(적어도 하나의 산화제의 선택적인 존재하에 ZnS, MgS, Na₂S과 같은 적어도 하나의 금속 황화물의 존재) 본 발명의 이점을 이미 이해할 것이다. 이러한 신규한 접근법은 특별히 탄소, 포스페이트 또는 할라이드를 사용할 것을 요구하지 않으나, 이것이 아연의 출현을 배제하는 것은 아니다. 청징(fining)을 수행하는데 있어서 이는 이점이 있다(상기 참조). 이는 일반적으로 Co, Cr, Ni와 같은 중금속을 포함하는 혼합 산화물(oxide cocktaile)을 사용하지 않고도 -보다 진하거나 얇은- 청색이 얻어지도록 할 수 있다. 이러한 신규의 접근법은 유리-세라믹의 투명성 및/또는 열 팽창성을 훼손하지 않는다.

[0106] 본 발명의 제 3 목적은 상기-기술된 방법(본 발명의 제 1 목적)을 사용하여 얻을 수 있는 투명 청색 유리-세라믹과 관련된다.

[0107] 본 발명의 제 4 목적은 상기-기술된 방법(본 발명의 제 2 목적)을 사용하여 얻을 수 있는 투명 청색 유리-세라믹으로 된 제품과 관련된다.

[0108] 상기 유리-세라믹 및 유리-세라믹으로 된 제품은 동일한 것을 얻도록 하기 위하여 다음의 공정상의 규칙을 따른다:

[0109] - 그 조성물은 황화물으로써 사용되는 적어도 하나의 금속의 산화물을 포함하며; 따라서 일반적으로 마그네슘 및/또는 아연의 산화물을 포함하며, 바람직하게는 아연 산화물을 포함한다. 아연 산화물 성분은 일반적으로 0.5 및 4 중량 퍼센트 내에 있다;

[0110] - 그 조성물은 황을 포함한다. 황 성분은 본질적으로 SO₂ 및/또는 SO₃의 휘발성을 지니지는 않으나, 적어도 하나의 금속 황화물의 작용을 지닌 성분이 없지는 않다. SO₃에 대해 이는 일반적으로 0.01 중량 퍼센트 또는 그 이상이다(SO₃에 대해 일반적으로 0.25 중량 퍼센트 또는 그 이하이다).

[0111] - 그 조성물은 피치못할 미량을 제외하고는 할라이드 및 포스페이트가 없다. 여기서 이들은 도입부에서 언급한 세 개의 미국 특허법의 조성물과 구별된다. 상기 도입부에서, 바람직하게는 할라이드가 없음이 이해될 수 있다. 포스페이트와 관련하여 그 존재는 비균질성 및 유리-세라믹의 불투명을 증가하는 것으로 알려져 있다.

[0112] 또, 바람직하게는 그 조성물은 피치못할 미량을 제외하고는 아센 산화물 및 안티몬 산화물이 없다. 다른 청징제가 사용될 수 있으며, 청색을 내기 위해서 포함된 적어도 하나의 금속 황화물이 보다 훌륭하게 청징제의 역할을 할 수 있다. 청징에 있어서, 상기 적어도 하나의 금속 황화물은 다른 타입(아센 산화물 또는 안티몬 산화물과 다른)의 적어도 하나의 청징제와 결합하여 사용하는 것을 배제하지 않는다.

[0113] 본 발명의 청색 유리-세라믹을 갖는 제품은 다른 타입일 수 있다. 이는 특히 쿡탑(cook-top), 주방기구(cooking utensile), 전자레인지용 플레이트, 벽난로용 창(fireplace window), 내화 문(fire door) 또는 내화 창(fire window), 열분해 오븐용 창 또는 촉매 오븐용 창(view windows of pyrolysis or catalysis ovens), 렌즈 또는 식탁용 식기류 아이템일 수 있으나, 이에 제한되는 것이 아니다.

[0114] 제 3의 목적하에서, 본 발명은 특히 주결정상으로 β -고용체를 포함하는 투명 청색 유리-세라믹에 관련된 것으로, 산화물 중량 퍼센트를 기준으로 그 조성물은:

[0115] SiO_2 65 - 72

[0116] Al_2O_3 18 - 23

[0117] Li_2O 3 - 5

[0118] $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 0 - 2

[0119] MgO 0 - 3

[0120] SrO 0 - 2

[0121] BaO 0 - 2

[0122] ZnO 0.5 - 4

[0123] ZrO_2 1 - 3.3

[0124] TiO_2 0.4 - 5;

[0125] 이 필수적으로 구성되고 있으며, 그 조성물은 또한 SO_3 에 대해 황을 적어도 0.01 중량 퍼센트 포함하며, 피치못할 미량을 제외하고는 할라이드 및 포스페이트가 없다.

[0126] 상기 조성물은 상기 퍼센트의 산화물을 “필수적으로 구성” 하는 것으로 나타났다. 이는 유리-세라믹에서, 상기 나열된 산화물의 합이 적어도 95 중량%이며, 일반적으로는 적어도 98 중량%임을 나타내는 것이다.

[0127] 유리-세라믹내에서 La_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 및 색제(청색 빛깔을 위해 작용하는 Nd_2O_3 및 Er_2O_3 와 같은 것)처럼 적은 양으로 발견될 수 있는 다른 화합물을 실제로 배제하는 것은 아니다.

[0128] 상기 조성물과 관련되어, 이는 다음처럼 특정할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

[0129] · 고려되는 유리-세라믹은 LAS 타입이다. 이는 필수적인 β -석영 고용체 성분으로, Li_2O , SiO_2 및 Al_2O_3 을 포함하며, 이는 투명 및 낮은 열 팽창 계수를 부여한다.

[0130] · 이는 아연 산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 아연 산화물은 그 제조 방법에 있어서 ZnS의 작용을 의미한다. 이는 특히 용해를 개선하고, 열 팽창 계수를 최적화하는데 있어서 원료 물질로써 어떠한 아연 산화물이 사용되는 것을 배제하지 않는다.

[0131] · 조핵제로 0.4 내지 5 중량% 성분의 TiO_2 가 사용된다. 바람직하게는 2 내지 3 중량 %의 성분이 사용되며, 가장 바람직하게는 2.1 내지 2.8 중량%가 사용된다. 만약 TiO_2 의 양이 너무 적을 경우, 결정은 균질하지 않으며, 결정 크기는 증가하게 되고, 불투명성이 발생한다. 청색을 얻는데 있어서 일반적으로 0.1 내지 10%의 티타늄이 Ti^{3+} 로 환원된다.

[0132] · 상기 유리-세라믹은 다른 조핵제로써 ZrO_2 를 포함한다. ZrO_2 성분은 바람직하게는 2 중량% 미만이다. 용융된 유리내에서의 ZrO_2 의 분해는 문제를 야기할 수 있다.

[0133] · 알카리-토금속 산화물은 용해 성질을 증가, 유리상을 안정화 및 상기 유리-세라믹의 미세구조상에서의 작용하는데 사용될 수 있다. 만약 그 양을 초과하여 사용하면, 열 팽창은 해로운 값에 도달 할 수 있다. 적은 양의 MgO , 바람직하게는 1 중량% 미만, 때론 0.7 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 MgO 는 결정화 크기를 감소시킴으로써 분산을 감소시킬수 있음이 증명되었다. BaO 및 SrO 은 미세구조, 잔류 유리의 굴절률 및 열 팽창 계수상에 영향을 미치는데 사용될 수 있다. Li_2O 이외의 알카리 산화물 즉, Na_2O 및 K_2O 은 유동제(flow agents)로 사용될 수 있고, 열 팽창을 증가시킨다. 본 발명의 유리-세라믹은 바람직하게는 0 내지 1 중량%의 K_2O 및 Na_2O 성분을 가진다. 바람직하게는 이들은 Na_2O 을 포함하지 않는다.

[0134] · 본 발명의 유리-세라믹은 황을 포함한다(이는 ZnS 및 선택적으로 적어도 하나의 다른 황의 작용에 기인하는

데, 이는 제조 공정 동안에 환원제로 사용되는지를 불문한다). 이는 일반적으로 SO₂ 및 SO₃을 포함하지 않는다 (이는 이들이 휘발성이기 때문이다). SO₃에 대해 황 성분은 적어도 0.01 중량% 이다. 상기 황 성분은 일반적으로 0.01 내지 0.25 중량%의 범위이나 이에 제한되지는 않는다.

[0135] · 본 발명의 유리-세라믹은 피치못할 미량을 제외하고는 할라이드 및 포스페이트를 포함하지 않는다.

[0136] · 또 상기 유리-세라믹은 적어도 하나의 산화제를 포함할 수 있다.

[0137] 적어도 하나의 산화제가 사용되는 경우 그 퍼센트는 바람직하게는

[0138] - 최대 0.6 중량% SnO₂; 및/또는

[0139] - 최대 1 중량% CeO₂; 및/또는

[0140] - 최대 1 중량% WO₃로 나타난다.

[0141] · 마지막으로, 상기의 관점에서, 상기 유리-세라믹은, 그 조성물이 상기처럼 특정되고 이는 바람직하게는 피치 못할 미량을 제외하고는 아센 산화물 및 안티몬 산화물이 없음을 이해하여야 한다.

[0142] 제 4 목적하에서, 본 발명은 그 성분이 상기에 제시된 바와 같으며, 특히 주결정상으로 β-석영 고용체를 포함 하는 투명 청색 유리-세라믹을 갖는 제품에 관련된다. 상기 제품은 특히 쿡탑(cook-top), 주방기구(cooking utensil), 전자레인지용 플레이트, 벽난로용 창(fireplace window), 내화 문(fire door) 또는 내화 창(fire window), 열분해 오븐용 창 또는 촉매 오븐용 창(view windows of pyrolysis or catalysis ovens), 렌즈 또는 식탁용 식기류 아이템일 수 있으나, 이에 제한되는 것이 아니다.

[0143] 제 4 및 마지막 목적에 따르면, 본 발명은 리튬 알루미늄노실리케이트 유리, 상기의 조성물을 갖는 유리-세라믹의 전구체에 관한 것이다. 상기 유리는 나타낸 조성물을 갖는다.

[0144] 본 발명은 다음의 실시예 및 첨부된 도에서 설명된다.

[0145] 보다 상세하게는, 실시예 C는 비교예로써 주어지며, 실시예 1 내지 4는 상기 발명을 나타낸다.

[0146] 첨부된 도는 1 mm 두께의 유리-세라믹 샘플 즉, 실시예 C, 1 및 4(하기 참조)의 경우 과장과 관련된(나노미터로 표현된) 투과(%로 나타냄)를 보여준다. 얻은 유리-세라믹의 슬라브(slab)를 직경 32 mm 디스크로 절단하여 상기 샘플을 준비하였다. 이후 상기 디스크(두께 4 mm: 하기 참조)를 1 mm 이하가 될 때까지 양 면을 연마시켰다.

[0147] 실시예 1 및 4의 실시예에서 얻은 곡선은 상기 샘플이 청색 특징을 나타내는 것이다.

실시예

[0149] 하기 표 1의 제 1 부분에 표시된 양으로 된 원료물질 1000 g으 배치[산화물(실시예 C), 산화물 + ZnS(실시예 1 내지 4)]를 혼합하여 균질 혼합물을 준비하였다.

[0150] 상기 혼합물을 용융시키기 위해 백금도가니에 두었다. 채워진 도가니를 1400℃에서 예열된 용광로 속에 두었다. 다음의 용융 사이클을 수행하였다:

[0151] - 2℃/min의 가열 속도로 1630℃ 온도까지 상승;

[0152] - 1630℃에서 3시간 동안 온도 유지.

[0153] 이후 도가니를 용광로에서 제거하고, 용융 유리를 예열된 강판(steel plate)에 부었다. 상기 유리를 4 mm의 두께로 굴러 약 20 cm x 30 cm의 유리 슬라브(slab)를 얻었다. 상기 유리 슬라브를 650℃에서 어닐링한 뒤 서서히 냉각하였다.

[0154] 얻어진 유리 슬라브의 색상은 옅은 노랑에서부터 진한보라까지 다양하였다.

[0155] 이후 상기 유리 슬라브를 660 내지 900℃ 도재화(결정화)하였다. 보다 상세하게는

[0156] - 처음에 660℃ 내지 820℃에서 45분간 열 처리한 뒤

[0157] - 900℃에서 15분간 열 처리하였다.

[0158] 얻어진 유리-세라믹은 틴트(tint)를 가지며, 하기의 표 1의 제 2 부분에 제시된 것과 같은 성질을 갖는다.

[0159] 5개의 배치는 다음과 같이 열 처리되었다:

[0160] - 실시예 C(비교예)에 상응하는 배치는 ZnS를 포함하지 않는다(황이 없다);

[0161] - 실시예 1, 2 및 4에 상응하는 배치는 각각 1.6, 2 및 1.8 중량%의 ZnS를 포함한다.

[0162] - 실시예 3에 상응하는 배치는 2 중량 %의 ZnS 및 0.1 중량 %의 CeO₂를 포함한다.

[0163] [표 1]

실시예	C	1	2	3	4
조성물 (중량%)					
SiO ₂	67.5	67.9	67.5	67.4	67.4
Al ₂ O ₃	20.3	20.4	20.3	20.3	20.3
Li ₂ O	3.5	3.6	3.5	3.5	3.5
MgO	-	0.7	-	-	-
ZnO	2.0	-	-	-	0.2
ZnS	-	1.6	2.0	2.0	1.8
SrO	1.0	-	1.0	1.0	1.0
TiO ₂	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
ZrO ₂	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
BaO	1.4	1.5	1.4	1.4	1.4
CeO ₂	-	-	-	0.1	-
도재화시킨 후 성질					
·색상	노랑	진한 청색	매우 진한 청색	청색	청색
·색상 포인트(L)					
L*	95.6	43.5			62.9
a*	-0.7	0.6			-0.1
b*	3.0	-25.2			-15.9
·CTE (25-700°C) (x 10 ⁻⁷ K ⁻¹)	-7	-2.5	-7		

[0164]

[0165] (1) 값은 “CIE 1976 Lab” 색 공간(colour space)에 따라 주어졌으므로, L*은 밝기(lightness)를 나타내며, a*, b*는 색 좌표이다. 상기 좌표는 표준 “C” 조명기를 사용하여 얻어졌다. 시험 샘플은 1 mm의 두께를 가졌다.

[0166] · 실시예 C의 유리-세라믹은 이러한 타입의 유리-세라믹(TiO₂을 포함하는 LAS 유리 세라믹 [Li₂O-Al₂O₃-SiO₂])에 있어서 흔히 얻어지는 노란색을 가지고 있다. 그 투과 스펙트럼(340 내지 2000 nm)은 첨부된 도 1에서 보여진다.

[0167] · 실시예 1에 따른 본 발명의 유리-세라믹은 진한 청색이다. 그 투과 스펙트럼(340 내지 2000 nm)은 첨부된 도 1에서 보여진다.

[0168] (총)황 성분(SO₃로 표현)은 유리를 용융시킨 뒤, 부식법(humic method)으로 그 성분을 결정할 수 있었으며(이미 공지된 방법임), 이를 실시예 C의 유리-세라믹 성분과 비교하였다.

[0169] 실시예 1의 유리의 경우, 총 황 성분(SO₃로 표현된)은 0.06 중량% 이고, S²⁻ / S_총 는 0.88이었다.

[0170] 상기 유리 및 실시예 C에서의 유리-세라믹의 경우, 상기 방법을 통해 어떠한 황도 검출할 수 없었다.

[0171] 본 발명의 수단으로 ZnS를 사용할 경우 물질 내부에 미량의 황(S)이 남음을 명백하게 이해하여야 한다.

[0172] 열 팽창 계수 및 결정화한 뒤에 실시한 X-선 회절 분석을 사용하면, 실시예 1에서의 유리-세라믹의 결정화율은 약 80%로 측정된다. 이러한 값은 원료 물질내에 ZnS를 사용하지 않고 상기와 동일한 방법으로 준비된 동일한 타입의 유리-세라믹을 가지고 얻은 것과 실질적으로 다르지 않다. 통상적으로, 미세구조 분석은 약 75 중량%의 β -석영상의 경우 25-35 nm의 결정크기 및 18-22%의 보상 비정질 분율(amorphous fraction)을 나타낸다. 또, 다른 결정상이 종종 미량으로 관찰되며, 특히 알려진 바와 같이, 조핵상(nucleating phase)은 필수적으로 TiO_2 및 ZrO_2 로 구성된다.

[0173] · 실시예 2의 유리-세라믹은 실시예 1의 유리-세라믹과는 다른 청색을 갖는다. 상기 청색은 매우 진하다.

[0174] · 실시예 3의 유리-세라믹은 산화제(CeO_2)을 사용하는 한 실시예 2의 유리-세라믹보다 옅은 청색을 갖는다.

[0175] · 실시예 4의 유리-세라믹은 보다 적은 ZnS를 사용하는 한, 실시예 2의 것보다 옅은 청색을 갖는다. 그 투과 스펙트럼(340 내지 2000 nm)은 첨부된 도 1에 보여진다.

도면의 간단한 설명

[0148] 첨부된 도면은 본 발명 및 비교예에 따른 일련의 유리-세라믹 제품들의 투과 곡선(transmission curve)를 보여 준다.

도면

도면1

