



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0143738  
(43) 공개일자 2014년12월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C03B 40/02* (2006.01) *C09K 13/08* (2006.01)  
*C03C 21/00* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7017203
- (22) 출원일자(국제) 2012년11월14일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2014년06월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/064914
- (87) 국제공개번호 WO 2013/078038  
국제공개일자 2013년05월30일
- (30) 우선권주장  
61/563,192 2011년11월23일 미국(US)

- (71) 출원인  
코닝 인코포레이티드  
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트  
플라자
- (72) 발명자  
펭, 지양웨이  
미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 케이티 레인  
42
- 미첼, 자넷  
미국, 뉴욕 14904, 엘미라, 메릴 플레이스 408
- 우크라인씨지크, 레르카  
미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 웨스톤 레인  
108
- (74) 대리인  
청운특허법인

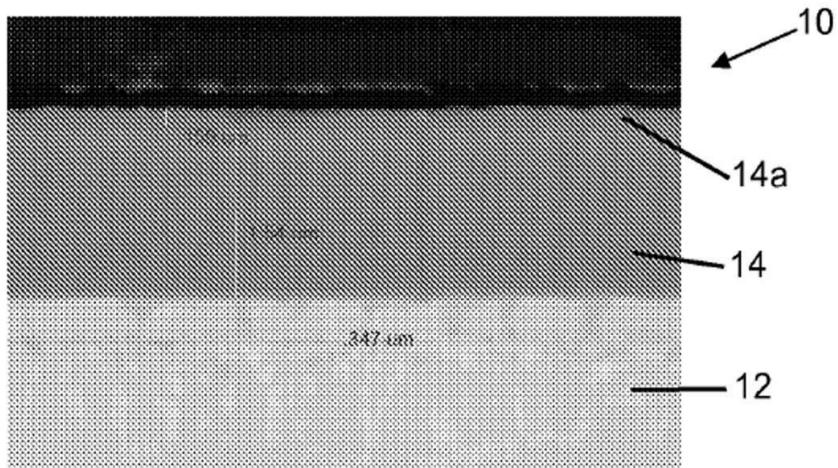
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 표면 산화된 티타늄-알루미늄-질화물 유리 이형 코팅을 구비한 재생 유리-형성 몰드

### (57) 요 약

티타늄 알루미늄 질화물 유리 이형 코팅 (14)을 포함하는 유리-형성 몰드 (10)는 재코팅 없이 복구된 유리 이형 특성을 갖는 몰드를 제공하기 위해 불소 및 인산염 이온을 포함하는 수성 무기산 용액으로 재생되어, 연장된 몰드 사용 기간에 걸쳐 고온에서 어그레시브 이온-교환-강화 가능한 고-알칼리 알루미노실리케이트 유리로부터 유리 제품의 몰딩을 허용한다.

**대 표 도** - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

몰드 상에 배치된 표면-산화된 티타늄-알루미늄-질화물-함유 유리 이형 코팅과 불소 및 인산염 이온을 포함하는 수성 무기산 용액을 접촉시키는 단계를 포함하는 표면-코팅 유리-형성 몰드의 재생방법.

### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 유리-형성 몰드는 금속 몰드 베이스를 포함하고, 상기 티타늄-알루미늄-질화물-함유 유리 이형 코팅은 적어도 TiAlN으로 대부분 구성된 고-온 이형 코팅인 표면-코팅 유리-형성 몰드의 재생방법.

### 청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 유리 이형 코팅은 TiAlN 단독으로 구성되거나 또는 하나 이상의 Si, Nb, Y 및 Zr로 합금된 표면-코팅 유리-형성 몰드의 재생방법.

### 청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 유리 이형 코팅은 TiAlN, TiAlSiN, TiAlSiNbN 및 TiAlNbN, TiAlZrN, TiAlYN 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 합금으로 필수적으로 이루어진 표면-코팅 유리-형성 몰드의 재생방법.

### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 유리 이형 코팅은 산소, 알루미늄, 실리콘 및 알칼리 금속을 포함하는 유리-부착 표면 산화층을 포함하는 표면-코팅 유리-형성 몰드의 재생방법.

### 청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 유리-부착 표면 산화층은 질소-공핍층인 표면-코팅 유리-형성 몰드의 재생방법.

### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 수성 무기산 용액은 HF, HCl 및 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 산 혼합물을 포함하는 표면-코팅 유리-형성 몰드의 재생방법.

### 청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 산 혼합물은 2-15M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 0.2-5M HF 및 0.2-0.8M HCl의 범위 내에 속하는 산 농도를 갖는 표면-코팅 유리-형성 몰드의 재생방법.

### 청구항 9

청구항 2에 있어서,

상기 금속 몰드 베이스는 니켈-계 금속 합금으로 구성된 표면-코팅 유리-형성 몰드의 재생방법.

### 청구항 10

청구항 1의 방법에 따라 제공된 재생 티타늄-알루미늄-질화물-계 이형 코팅을 지지하는 금속 몰드 베이스를 포함하는 유리-형성 몰드.

### 청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 재생 티타늄-알루미늄-질화물-계 이형 코팅은 질소 공핍이 실질적으로 없는 알칼리 금속, 실리콘, 알루미늄 및 산소를 포함하는 표면층을 갖는 유리-형성 몰드.

### 청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 금속 몰드 베이스는 니켈-계 금속 합금으로 형성된 유리-형성 몰드.

### 청구항 13

티타늄-알루미늄-질화물-계 유리 이형 코팅을 지지하는 금속 몰드 베이스를 갖는 유리-형성 몰드와 전하를 접촉하는 단계를 포함하는 이온-교환-강화가능한 고-알칼리 알루미노실리케이트 유리의 전하로부터 유리 제품을 형성하는 방법에 있어서, 상기 티타늄-질화물-계 유리 이형 코팅은 청구항 1의 방법에 따라 제공된 재생 코팅인 유리 제품의 형성방법.

### 청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 재생 티타늄-알루미늄-질화물-계 이형 코팅은 실질적으로 질소 공핍이 실질적으로 없는 알칼리 금속, 실리콘, 알루미늄 및 산소를 포함하는 표면층을 갖는 유리 제품의 형성방법.

### 청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 이온-교환-강화가능한 고-알칼리 알루미노실리케이트 유리는 적어도 10 중량%의 소듐을 포함하는 소듐 알루미노실리케이트 유리인 유리 제품의 형성방법.

## 명세서

### 기술분야

[0001] 본 출원은 2011년 11월 23일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/563192호의 우선권을 주장하고, 이의 전반적인 내용은 참조로서 본 명세서에 혼입된다.

[0002] 본 발명은 표면 산화된 티타늄-알루미늄-질화물 유리 이형 코팅을 구비한 재생 유리-형성 몰드에 관한 것이다.

### 배경기술

[0003] 높은 연화-점 알칼리-금속-함유 실리케이트 유리로부터 복합 유리 형상의 정밀한 몰딩은 이러한 유리의 내화성 본질 및 화학적으로 어그레시브 (aggressive) 특성에 의해 복잡하게 된다. 알칼리 알루미노실리케이트 유리의 높은 연화점 (종종 800°C 이상)은 정확한 형성에 위해 요구된 점탄성 (visco-elasticities)에 도달하기 위해 요구된 더 높은 작업 온도 때문에 몰딩을 어렵게 만든다. 더욱이, 이러한 유리의 알칼리 금속 구성분은 높은 이동성이 있고, 높은 작업 온도에서 몰드 표면과 반응하며, 몰드 표면 분해를 빠르게 유도하고, 몰딩된 유리 표면의 외관상 품질에 대한 손상을 결과한다. 이러한 몰드가 적용되는 극도의 열적 및 기계적 순환은 또한 이러한 몰딩 적용에 대해 선택될 수 있는 몰드 및 몰드 코팅 물질의 범위를 제한한다.

[0004] 주철, 스테인레스 스틸, 구리 합금 및 니켈 수퍼 합금과 같은 금속은 유리-형성 몰드를 제작하는데 빈번하게 사

용되지만, 대부분은 공기 중에서 600°C 이상의 온도에서 표면 산화에 적용된다. 부가적으로, 이러한 금속은 통상적 유리-형성 온도에서 용융된 유리에 존재하는 알칼리 이온과 반응할 수 있어, 유리-부착을 증가시키는 알칼리-개질된 몰드 표면을 생산한다. 상기 유리 및 몰드 표면 사이에서 최종 점착(sticking)은 형성될 몰드 및 유리 제품 모두의 표면 품질을 궁극적으로 저하시킨다. SiC, SiN, 및 사이알론(Sialon)(Si-Al-O-N) 세라믹과 같은 선택적 몰드 제작 물질은 이들 몇몇 문제를 다루기 위해 시도되었지만, 세라믹 몰드 물질은 기계보다 비싸고, 까다로우며, 높은-연화-점 알칼리-함유 유리의 형성 동안 부딪히는 점착 문제를 완전하게 제거하지 못한다.

[0005] 무-결함 몰딩된 표면을 갖는 내화성 알칼리 알루미노실리케이트 유리 제품의 형성을 용이하게 하기 위한 하나의 접근법은 티타늄-질화물-계(TiN) 이형 코팅, 즉, 티타늄 알루미늄 질화물(titanium aluminum nitride)(Ti-Al-N)과 같은, 내화성 코팅 물질로 주로 이루어진 몰드 표면 코팅의 사용이다. 일반적으로, 용융된 알칼리 알루미노실리케이트 유리에 대한 이러한 코팅의 연장된 유리 이형 특성 및 감소된 계면 반응성은 몰딩된 유리 표면 품질을 보존하고, 이러한 코팅의 우수한 표면 내마모성 및 더 높은 화학 안정성에 기인하여 다소 긴 사용 기간에 걸쳐 몰딩된 유리 제품에 대한 치수 공차의 근접 조절을 제공하는 것으로 확인되었다.

[0006] 불행하게도, 진보된 유리 이형 코팅의 사용에서도 수백의 유리-형성 사이클 이후 몰드 표면에 대한 유리 부착의 문제를 완벽하게 해결하는 데 실패하였다. 결국, 상기 몰드는 형성될 유리에 대하여 점착되어, 형성된 유리 제품에서 표면 결함을 유발하는 몰드 표면에 대해 유리 부착을 다시 유도한다. 따라서, 모든 경우에 있어서, 상당한 비용으로, 이러한 코팅된 몰드의 대체 또는 재표면화는 피할 수 없다.

[0007] 몰드 대체는 미코팅된 몰드에 대한 점착 문제에 대해 유일한 해법을 제공할 수 있는 반면, 코팅된 몰드의 경우에 있어서, 몰드 재표면화 방법은 사용될 수 있다. 현재까지, 코팅된 몰드를 재표면화시키기 위한 가장 효과적인 방법은 새로운 코팅층의 적용이 뒤따르는, 예를 들어, 기계적 또는 화학적 용해에 의해, 얇은 코팅을 제거하는 단계를 포함한다. 그러나, 폐 코팅(exhausted coatings)을 대체하기 위해 요구된 제거 및 재코팅 단계는 많은 시간을 소비하고 비경제적이다. 따라서, 단단한, 화학적으로 어그레시브 유리(aggressive glasses)의 형상화를 위해 사용된 유리 형성 몰드의 사용 기간을 연장하기 위한 더욱 효과적이고, 경제적인 방법은 요구된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 개시에 따르면, 유리 형성 몰드의 표면상에 배치된 티타늄 알루미늄 질화물 유리 이형 코팅(titanium aluminum nitride glass release coating)을 대체하는 대신에 재생하는(reconditioning) 방법은 제공된다. 상기 방법은 고온 알칼리-함유 유리와 반복된 접촉 후에 이러한 코팅에 대한 유리 부착의 기본적인 원인의 발견으로부터 부분적으로 유도된다. 이론에 제한되는 것을 의도하지는 않지만, 증거는 이들 코팅의 상부 표면이 사용하는 동안 산화되어 얇지만 치밀한 산화알루미늄층(aluminum oxide layer)을 형성한다는 것을 암시한다. 이러한 층은 사용 동안 코팅으로 산소 확산을 지연시키는 것을 돋지만, 동시에 Na<sub>2</sub>O 및 SiO<sub>2</sub> 쪽으로 강하게 반응하여, 몰딩 동안 고온 유리와 상호작용하여 Ti-Al-N 코팅상에 소듐 풍부 알루미늄 실리케이트 표면층을 형성하는 것을 확인하였고, 이러한 유리 성분 풍부 코팅 상부 산화물은 상대적으로 낮은 액상 상(liquidus phase)을 가지며, 형성 동안 몰드 코팅에 유리 점착을 결과할 수 있어 증가된 코팅 점착성(coating stickiness)은 궁극적으로 몰딩된 유리 제품에서 열화된 표면 외관 및 코팅의 실패를 유도한다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 개시에 따라 제공된 본 발명의 다양한 구현 예들 중에서, 표면-산화된 티타늄 알루미늄 질화물 이형 코팅을 포함하는 표면-코팅된 유리-형성 몰드를 재생시키는 방법이 있다. 이들 방법에 따르면, 유리-형성 몰드의 표면상에 배치된 표면-산화된 티타늄-알루미늄-질화물-함유 유리 이형 코팅은 불소(fluoride) 및 인산염(phosphate) 이온의 조합을 포함하는 수성 무기산 용액으로 접촉된다. 특별한 구현 예에 있어서, 접촉될 상기 표면-산화된 이형 코팅은 산소, 알루미늄, 및 알칼리 금속을 포함하는 유리-부착(glass-adhering) 표면 산화층(oxidation layer)을 포함한다. 이들 및 다른 구현 예에 있어서, 상기 표면 산화층은 질소-공핍층(nitrogen-depleted layer), 및/또는 실리콘 및 소듐 및 알루미늄을 포함하는 표면 산화층이다.

[0010] 또 다른 구현 예에 있어서, 본 발명은 본 명세서에 개시된 방법에 따라 가공된 재생된 티타늄-알루미늄-질화물-계 이형 코팅을 지지하는 유리-형성 몰드를 포함한다. 본 발명의 구현 예에 따라 제공된 재생 코팅은 표면 질소 공핍이 실질적으로 없지만, 확산된 알칼리 금속, 실리콘, 및 산소의 측정가능한 표면 농도를 포함하여, 새롭게-증착된 티타늄-알루미늄-질화물-계 이형 코팅, 및 알칼리, 실리콘 및 산소의 높은 표면 농도를 나타내는 폐코팅 (exhausted coating) 모두와 구별된다.

[0011] 또 다른 구현 예에 있어서, 본 발명은 이온-교환-강화가능한 고-알칼리 알루미노실리케이트 유리로부터 유리 제품을 형성하기 위한 방법을 포함한다. 이러한 방법은 티타늄-질화물-계 유리 이형 코팅을 지지하는 금속 몰드 베이스 (metal mold base)를 갖는 유리-형성 몰드와 상기 유리를 접촉 및 형상화하는 단계를 포함하고, 여기서 상기 티타늄-질화물-계 이형 코팅은 표면 질소 공핍이 실질적으로 없지만, 확산된 알칼리 금속, 실리콘, 및 산소의 측정가능한 표면 농도를 포함하는 재생 코팅이다.

### 도면의 간단한 설명

[0012] 개시된 발명의 특별한 구현 예는 첨부된 도면을 참조하여 하기에 더욱 설명될 것이고, 여기서:

도 1은 Ti-Al-N 코팅 유리-형성 몰드의 전자 현미경사진이다;

도 2는 Ti-Al-N 유리 이형 코팅에서 산소 표면 농도의 그래프이다;

도 3은 Ti-Al-N 유리 이형 코팅에서 확산된 알칼리 금속 표면 농도의 그래프이다;

도 4는 Ti-Al-N 유리 이형 코팅에서 확산된 실리콘 표면 농도의 그래프이다;

도 5는 Ti-Al-N 유리 이형 코팅에서 질소 공핍을 예시하는 그래프이다;

도 6은 금속 합금 유리-형성 몰드로부터 물질 제거의 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명의 방법이 광범위한 몰드가능한 유리 조성물을 몰딩하는데 사용된 재생 유리 이형 코팅에 유용하게 적용될 수 있지만, 이들은 고-용융 ("단단한") 알칼리 알루미노실리케이트 유리의 형성을 위해 사용된 코팅을 재생하는데 특히 장점이 있다. 따라서, 본 방법은 이러한 유리의 형성에서 유리 점착의 주원인 Ti-Al-N-계 이형 코팅으로부터 외부 확산된 알칼리 (예를 들어, 소듐), 알칼리 토 및 실리콘을 효과적으로 제거한다. 본 개시에 따르면, Ti-Al-N-계 코팅은 그들의 거의 원래의 조성물로 회복되어, 코팅 사용 기간을 크게 연장하고, 따라서 코팅 대체에 대한 필요를 감소시킨다.

[0014] 몰드 및 몰드-이형-코팅된 표면상에 축적된 유리 잔류물을 용해를 위한 이전의 처리는 알칼리 알루미노실리케이트 유리의 몰딩 과정에서 도입된 알칼리, 실리콘 및 산소의 조합으로 축적된 표면을 갖는 Ti-Al-N 이형 코팅을 재생하는데 성공적인 입증을 가지지 못했다. 몇몇 경우에 있어서, 이러한 처리는 유용한 낮은 수준으로 유리 성분의 농도를 감소시키는데 비효과적이면서, 다른 경우에 있어서, 상기 처리는 기초가 되는 금속 몰드 물질을 손상시킨다. 본 발명의 선택된 구현 예는 특히 적어도 티타늄-알루미늄 질화물로 주로 구성된 (즉, 총 50 원자 퍼센트 초과의 티타늄, 알루미늄 및 질소로 이루어진) 고온 이형 코팅을 지지하는 금속 몰드 베이스를 포함하는 유리-형성 툴링 (tooling)의 복구를 위해 적절히 채택되고, 여기서 상기 이형 코팅은 주로 산소, 알루미늄, 실리콘 및 알칼리 금속 및 다른 알칼리 토 원소를 포함하는 유리-부착 표면 산화층을 포함한다.

[0015] 특별한 구현 예에 있어서, 본 발명의 방법은 툴링 상에서 이형 코팅을 복구하는데 사용되고, 여기서 상기 몰드는 니켈-계 금속 합금으로 제작된 금속 몰드 베이스를 포함한다. 이러한 몰드의 특이 구현 예는 Inconel™ 합금과 같은 니켈-크롬-철-계 금속 합금을 포함한다. 다수의 이를 합금은 Mo, Nb, Co, Mn, Cu, 및 이와 유사한 것과 같은 다른 구성분의 부가 첨가와 함께 니켈, 크롬 및 철로 원칙적으로 이루어지고 (총 중량의 적어도 80%), 이러한 금속 몰드 베이스의 특정한 구현 예는 Inconel™718 합금으로 제작된 것이다.

[0016] 본 개시에 따라 처리될 Ti-Al-N 이형 코팅에 존재하는 코팅 구성분의 특이적 조합은 매우 광범위할 수 있고, 다수의 이러한 재형은 금속 유리-형성 몰드의 유리 이형 특징을 개선하기 위해 종래의 기술에서 사용되어 왔다. 티타늄 알루미늄 질화물 단독 또는 최소 비율의 Si, Nb, Y, 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택된 구성분과의 합금으로 구성된 코팅은 고온 형성 공정 동안 금속 유리-형성 몰드 및 용융 유리 사이에서 계면 반응을 최소화하는데 효과적인 것으로 나타내고, 성공적으로 처리될 수 있다. 우수한 항-점착 특성과 함께 우수한 내산화성을

제공하는 이러한 이형 코팅의 특정한 예는 TiAlN, TiAlSiN, TiAlNbN, TiAlSiNbN, TiAlZrN, TiAlYN 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 합금으로 필수적으로 이루어진 코팅을 포함한다.

[0017] 물당된 알칼리 알루미노실리케이트 유리 제품을 형성하는데 이러한 이형 코팅의 사용을 수반하는 코팅 분해의 방식은 현재 다음과 같이 이해된다. 높은 형성 온도에서, TiAlN 코팅은 그 하부에  $TiO_2$ 와 상부에서  $Al_2O_3$ 로 구성된 산화물의 자기-제한 층 (self-limiting layer)을 상부 형성한다. 높은 알칼리 유리로 열적 형성 동안, Na, Si, Ca, Mg, 등과 같은 유리 성분은 코팅 상부 산화물로 확산하는데, 특히 Si 및 Na가 코팅 산화물로 상당히 축적되어, 상대적으로 더 낮은 액상 상 (liquidus phase)을 갖는 소듐 풍부 알루미나 실리케이트의 형성을 유도한다. 이것은 형성될 용융 알루미노실리케이트 유리에 대하여 점진적으로 "끈적거림"이 된다.

[0018] 본 발명의 구현 예에 따라 처리된 종류의 이형-코팅된 금속 유리-형성 몰드는 도면들에서 도 1에 예시된다. 도 1은 상기 몰드 표면상에 대략 1.7  $\mu m$  두께의 Ti-Al-N 이형 코팅 (14)이 제공된 Inconel<sup>TM</sup>718 니켈 합금 몰드 베이스 (12)로 이루어진 금속 유리-형성 몰드 (10)의 단면의 전자 현미경사진을 포함한다. 도 1에 나타낸 코팅된 몰드는 알칼리 알루미노실리케이트 유리로부터 유리 제품의 몰딩 과정에서 200 열적 유리-형성 사이클에 적용된 몰드이다. 이러한 사용의 결과로서, 이형 코팅 (14)은, 용융 알칼리 알루미노실리케이트 유리에 상당한 부착을 나타내는 충인, 이형 코팅 (14)의 표면상에 대략 0.159  $\mu m$  두께의 표면 산화층 (14a)으로 진행한다. 이 같은 코팅 분해를 유발할 수 있는 알루미노실리케이트 유리 중에서 도 1에 나타낸 것은 적어도 10중량%의 소듐을 포함하는, 예를 들어, 소듐 알루미노실리케이트 유리를 포함하는, 이온-교환-강화 가능한, 고-알칼리 알루미노실리케이트 유리이다. 본 발명의 방법의 특히 유용한 구현 예는 이러한 유리의 몰딩을 위해 사용된 분해된 티타늄-알루미늄 몰드 코팅을 효과적으로 재생할 수 있는 이들 처리법이다.

[0019] 표면 산화, 표면 질소 공핍, 및 Ti-Al-N-계 몰드 코팅의 표면상에 형성된 알칼리 및 실리콘은 몰딩될 유리가 상당한 농도의 소듐을 함유하는 단단한 알칼리 알루미노실리케이트 유리인 경우에 상대적으로 소수의 몰딩 사이클 이후에 중요하게 될 수 있다. 상기 도면들에서 도 2-5는 이러한 유리와 접촉하여 60 몰딩 사이클 전 및 후에서 Ti-Al-N-계 유리 이형 코팅의 노출 (산화) 표면에 근접한 얇은 코팅 깊이에 존재하는 선택된 화학 종에 대한 표면 농도 프로파일을 반영하는 그래프를 포함한다. 도 2-5에 나타낸 종은 각각, 산소, 실리콘, 소듐 및 질소이다. 이들 종의 각각의 상대 농도는 코팅 깊이의 함수에 따른 신호의 상대 강도를 나타내는 곡선에 의해 반영된다. 상기 강도는 표준 SIMS (secondary ion mass spectrometry) 분석에 의해 발생된 바와 같이 초당 카운트 (counts)로 보고된다.

[0020] 도 2-5를 좀더 상세히 참조하면, 분석된 종의 각각에 대해 도면들의 각각에 존재된 SIMS 곡선의 세트는 용융된 유리에 대한 코팅의 노출 전에 종 농도를 반영하는 곡선 (20), 60 유리 몰딩 사이클에 노출한 후에 표면-산화된 코팅에서 농도를 반영하는 곡선 (22), 및 5개의 다른 처리 방법들 중 하나에 의해 표면-산화된 코팅의 처리 이후에 종 농도를 각각 반영하는 곡선 (1, 2, 3, 4 및 5)을 포함한다. 도면 곡선에 상응하는 숫자를 갖는, 이들 방법은 다음과 같다:

[0021] 방법 1: 15분 동안 60°C에서 초음파 욕에 KOH계 세정제 (pH 13)에 노출;

[0022] 방법 2: 15분 동안 120°C 45% KOH, 및 그 다음 40분 동안 실온 5% HCl에서 함침;

[0023] 방법 3: 15분 동안 70 °C에서 10 ml HCl, 150 ml  $H_3PO_4$  및 10 ml HF의 혼합물에 함침;

[0024] 방법 4: 30분 동안 실온에서 10 ml HCl, 10 ml HF 및 180 ml DI수의 혼합물에 함침; 및

[0025] 방법 5: 15분 동안  $CH_2F_2$ 에 건조 애칭.

[0026] 상기 이형 코팅 표면으로 상당한 산소 확산이 상기 용융된 유리에 상대적으로 짧은 60-사이클 노출 내에도 발생하는 점은 도면들에서 도 2에서 산소 농도 곡선들 (20 및 22)의 비교로부터 명백해진다. 이러한 산소 풍부는 상기 도면들에서 도 5에서 곡선들 (20 및 22)의 비교에 의해 명백해진 바와 같이 상기 코팅의 표면 영역으로부터 질소의 공핍에 의해 달성된다. 이러한 제한된 몰딩 간격에 걸쳐 발생하는 질소 공핍은 이미 대략 40 nm의 코팅 깊이로 확장한다.

[0027] 상기 도면들에서 도 3 및 4는 산화된 Ti-Al-N-계 코팅으로 실리콘 및 알칼리 이주의 정도를 반영한다. 도 4에 곡선 (22)은, 도 2에 나타낸 산화층에 크게 놓축된 소듐인, 곡선 (20)의 적용-그대로의 코팅에서 알 수 있는 것 보다 70 nm의 코팅 깊이 내에서 대략 100배 더 높은 사이클된 코팅에서 소듐 농도를 나타낸다. 산화 코팅 표면에서 실리콘 농도에서 유사한 증가는 상기 도면들에서 도 3에서 곡선들 (20 및 22)에 의해 나타낸다.

[0028] 상기 도면들에서 도 2-5의 각각에 포함된 곡선 1-5는 이들 도면들에서 곡선 (22)에 의해 표시된 수준으로 산소, 실리콘 및 알칼리로 오염된 질소-공핍 Ti-Al-N-계 이형 코팅의 재생이 목표인 상기 기재된 상용하는 처리 방법의 효율성의 지표이다. 상기 방법 1 및 2의 실행에 사용된 바와 같은 KOH 세정제 용액의 사용은 이러한 코팅으로부터 산화/오염 표면층의 제거하는데 가장 덜 효과적인 반면, 방법 5에 의해 실행된 바와 같은 건조 CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> 에 청제의 사용은 비-균일 산화층 제거를 결과한다. 오염된 몰드 코팅의 옛지부는 방법 5를 따른 건조 에칭에 의해 효과적으로 재생될 수 있는 반면, 표면 산화에서 가시적 감소는 동일한 코팅의 중심-위치 영역에 걸쳐 관찰되지 않는다.

[0029] 방법 4는 표면 산소 수준을 감소시키고, 표면 질소 공핍을 반전시키는데 상대적으로 비효율적이다. 반대로, 불소 및 인산염 이온 모두를 포함하는 산 용액의 사용을 포함하는 방법 3은 산소, 실리콘 및 알칼리 수준의 관점에서 적용된-그대로의 이형 코팅에 가장 밀접하게 가까운 재생된 코팅 표면을 생산하는 반면, 동시에 상기 재생 코팅 표면에서 질소 공핍을 효과적으로 다룬다. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HCl 및 HF의 조합을 포함하는 산 용액으로 표면-산화된 이형 코팅 표면의 처리를 포함하는 개시된 방법의 특정 구현 예는 본 명세서에 기재된 바와 같은 Ti-Al-N-계 이형 코팅의 유리-이형 특성을 복구하는 단계 및 표면 오염을 제거하는 단계 모두에서 예상치않게 효과적이라는 것을 확인하였다.

[0030] 이들 세 개의 산을 포함하는 산성 용액으로 처리된 이형 코팅은 새롭게-증착된 티타늄-알루미늄-질화물-계 이형 코팅 및 알칼리, 실리콘 및 산소 오염원의 높은 표면 농도를 나타내는 폐 (표면-산화된) 코팅 모두로부터 분명하게 구별가능하다. 따라서, 이들 구현 예에 따라 제공된 재생 코팅은 새롭게 적용된 질화물 이형 코팅에 존재하지 않는 확산된 알칼리 금속, 실리콘, 및 산소의 검출가능한 서브표면 (subsurface) 농도를 포함하는데, 상기 코팅은 이들 농도의 존재에도 불구하고 우수한 유리 이형 특징을 나타낸다. 동시에, 상기 도면들에서 도 1-5에서 곡선 (22)에 의해 특징화된 바와 같은 폐 또는 표면-산화 질화물 이형 코팅과 달리, 상기-개시된 구현 예에 따라 제공된 재생 이형 코팅은 상기 도면들에서 도 5에서 곡선 (3)에 의해 나타낸 바와 같은 표면 및 서브표면 질소 공핍이 실질적으로 없다. 재생된 질화물 이형 코팅이 도 5에서 곡선 (3)에 의해 전형화된 바와 같이, 질소 공핍이 실질적으로 없는, 본 기재의 목적을 위하여, 상기 코팅의 SIMS 분석은 상기 코팅 표면 및 코팅 서브표면 영역 사이가 상기 분석의 측정 정확도 내인, 그 표면의 200 nm 내임에 따라 질소 농도에서 체계적인 차이가 없는 것을 증명한다.

[0031] 불소 및 인산염 이온의 조합, 선택적으로 염소 이온과의 또 다른 조합을 포함하는 산성 재생 용액의 또 다른 장점은, 금속 몰드 베이스 물질의 공격에 대한 감소된 경향이다. 몰드 베이스 물질 손실을 최소화하는 것은 재생 동안 몰드 형상에서 변화를 피하기 위하여 중요하다. 상당한 물질 손실은 몰딩된 유리 생산물에서 형상 정밀도가 요구되는 경우 허용가능하지 않는 몰드 형상 변화를 결과할 수 있다. 상기 도면들에서 도 6은 KOH 세정제 용액 및 산성 HCl 및 HCl-HF 에칭 용액 모두와 염소-불소-인산염 재생 용액을 이들 용액에서 용해시켜 가해진 Inconel™718 금속 합금 몰드 베이스 물질에 대한 손상의 관점에서 비교한다. 불소-염소-인산염 용액은 이형 코팅 재생 동안 몰드 베이스 물질 손실을 피하기 위한 다른 후보 재생 용액에 보다 현저하게 우수하다는 것을 확인하였다.

[0032] 몇몇 적용을 위하여, 표면-산화된 질화물 유리 이형 코팅으로부터 물질 제거의 속도를 최대화하는 것은, 몰드 베이스 물질 손실을 최소화할 뿐만 아니라 공정 비용을 감소시킬 수 있어 중요하다. 하기 표 1은 산화된 질화물 이형 코팅으로부터 표면 산화 물질을 제거하기 위한 다양한 산성 불소-염소-인산염 처리 용액의 효율을 비교한다. 상기 비교는 상기 용액에 노출된 코팅의 처리된 및 미처리된 색션 사이의 단계 높이의 관점이다.

### 표 1

몰드 코팅 재생 동안 에칭 단계 높이

	에칭 단계 높이 ( $\mu\text{m}$ )
10ml HCl/10ml HF/150ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /30ml DI	0.08
10ml HCl/10ml HF/100ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /80ml DI	0.01
10ml HCl/5ml HF/150ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /30ml DI	0.05
10ml HCl/0ml HF/150ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /30ml DI	0.02
10ml HCl/0ml HF/100ml H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /90ml DI	0.01

[0034] 상기 표 1에 보고된 바와 같은 데이터의 분석은 인산염 이온 농도, 및 더 적은 정도의 불소 이온 농도가, 알칼리- 및 실리콘-함유 산화 이형 코팅 표면으로부터 표면 제거의 속도에 중요한 변화가능한 영향이 있다는 것을 나타낸다. 이러한 분석에 기초하여, 약 2-15M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 0.5-5M HF, 및 0.2-0.8M HCl의 농도에서 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HF, HCl 및 물로 필수적으로 이루어진 처리 용액을 사용하는 재생 방법은 빠른 재생이 요구되는 특별한 장점을 제공한다. 약 50-100°C의 범위, 또는 몇몇 구현 예에 있어서, 70-80°C의 범위의 처리 온도에서 이러한 용액에 노출은 특히 효과적일 수 있다.

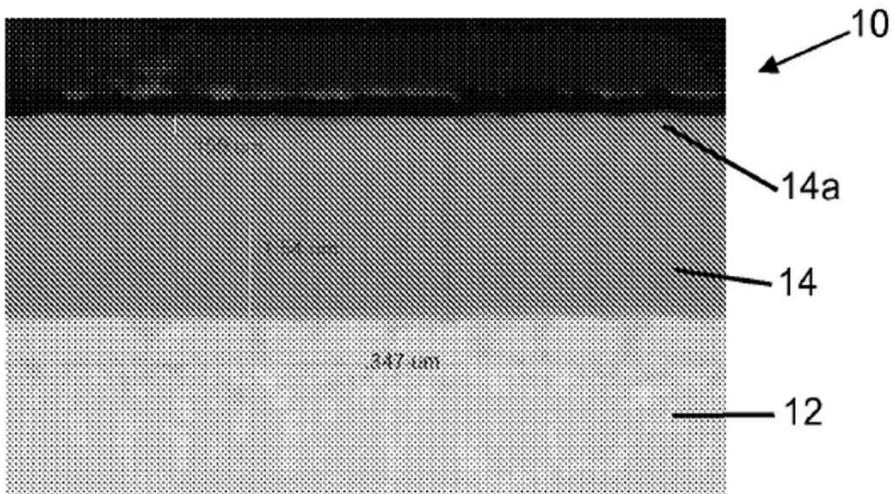
[0035] 본 발명은 본 명세서에 따라 제공된 특별한 방법의 구현 예, 코팅 및 몰드 방법을 참조하여 상기에서 기재되었고, 이것은 이러한 구현 예가 오직 예시의 목적을 위해 제공되고, 이들 및 다른 구현 예의 다양한 변형이 첨부된 청구항의 범주 내에서 본 발명의 실행을 위한 장점으로 채택될 수 있는 것으로 인지될 것이다.

### 부호의 설명

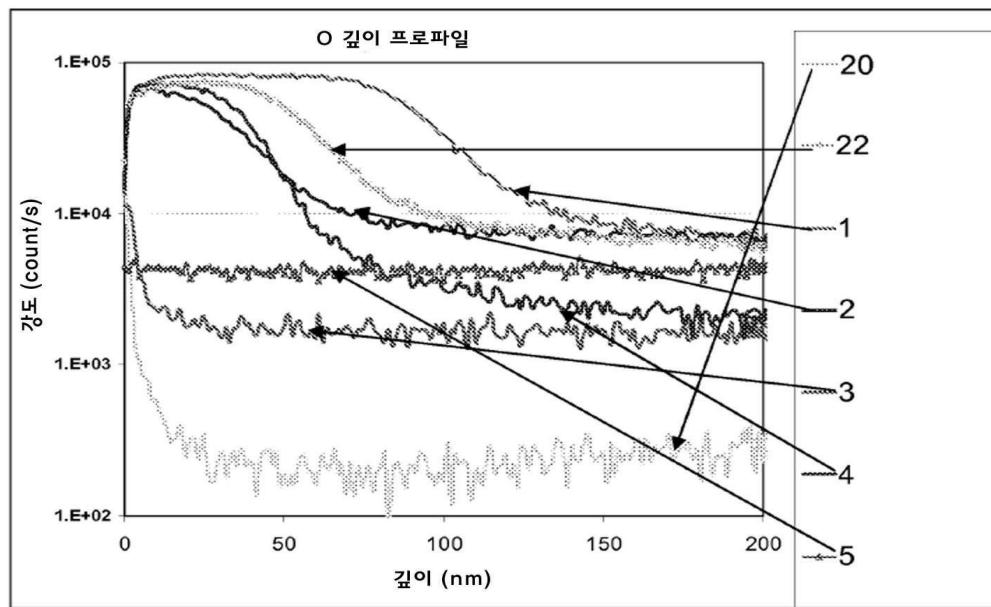
- |                        |               |
|------------------------|---------------|
| [0036] 10: 금속 유리-형성 몰드 | 12: 합금 몰드 베이스 |
| 14: 이형 코팅              | 14a: 표면 산화층   |

### 도면

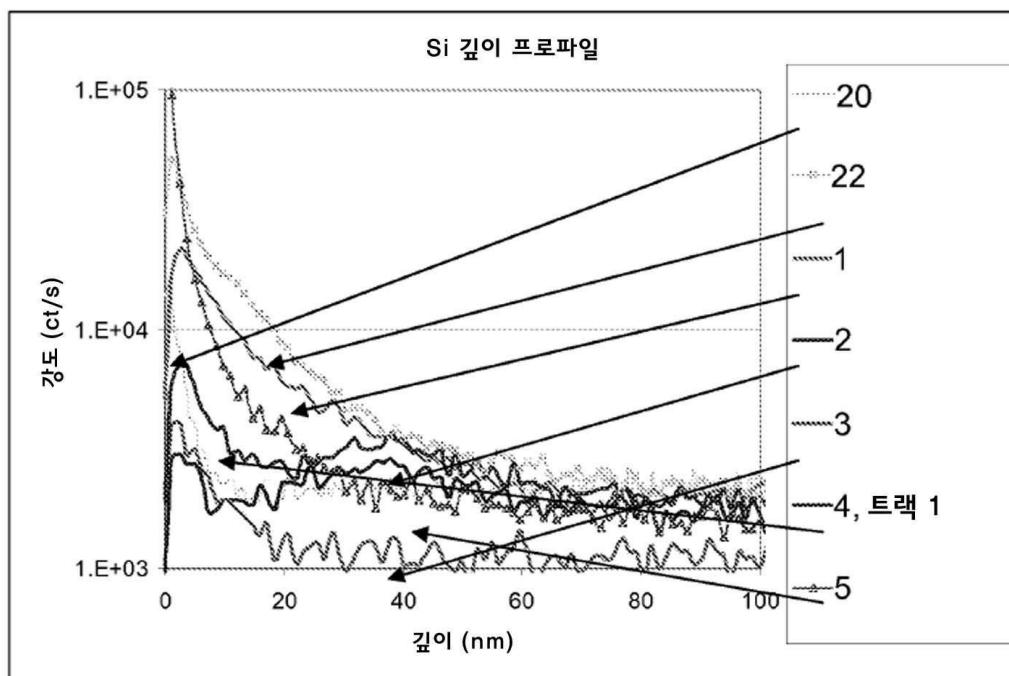
#### 도면1



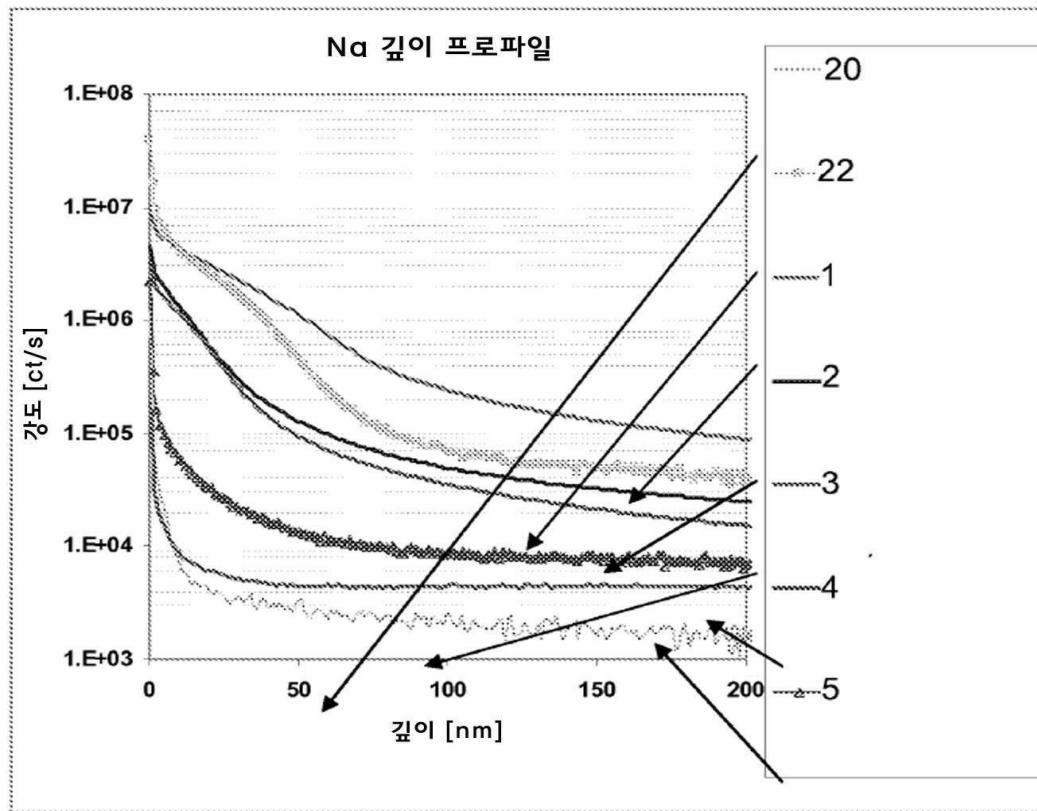
## 도면2



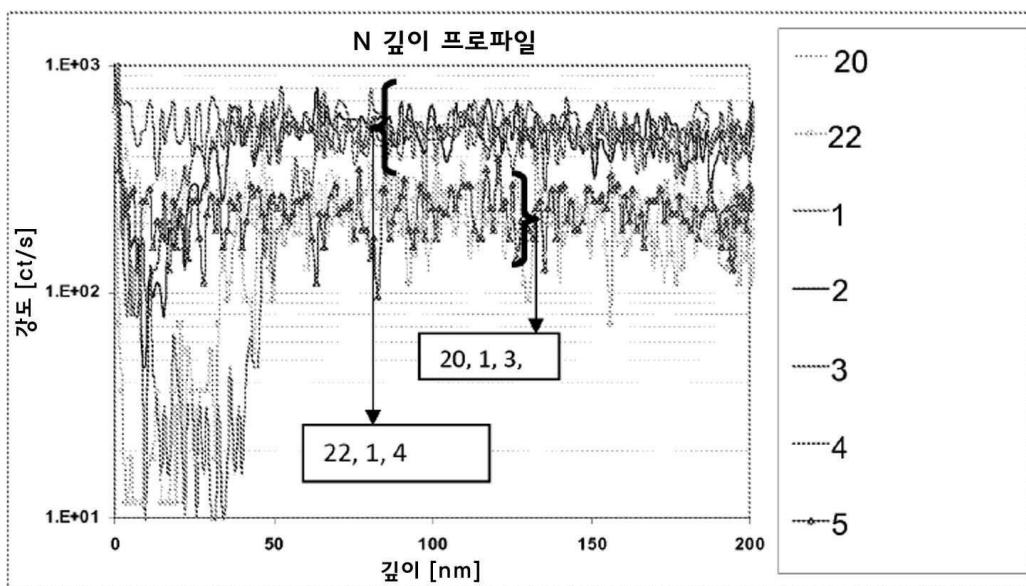
## 도면3



## 도면4



## 도면5



## 도면6

