



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098473
(43) 공개일자 2018년09월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 21/00 (2006.01) *C03C 3/087* (2006.01)
C03C 3/091 (2006.01) *C03C 3/097* (2006.01)
C03C 4/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03C 21/002 (2013.01)
C03C 3/087 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7016471
- (22) 출원일자(국제) 2017년01월19일
 심사청구일자 2017년06월15일
- (85) 번역문제출일자 2017년06월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2017/001755
- (87) 국제공개번호 WO 2017/126607
 국제공개일자 2017년07월27일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2016-010002 2016년01월21일 일본(JP)
 JP-P-2016-204745 2016년10월18일 일본(JP)
- (71) 출원인
 에이지씨 가부시키가이샤
 일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 1쵸메 5방 1고
- (72) 발명자
 무라야마 스구루
 일본 1008405 도쿄도 지요다구 마루노우치 1쵸메
 5방 1고 아사히 가라스 가부시키가이샤 내
 오하라 세이키
 일본 1008405 도쿄도 지요다구 마루노우치 1쵸메
 5방 1고 아사히 가라스 가부시키가이샤 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 장수길, 이석재

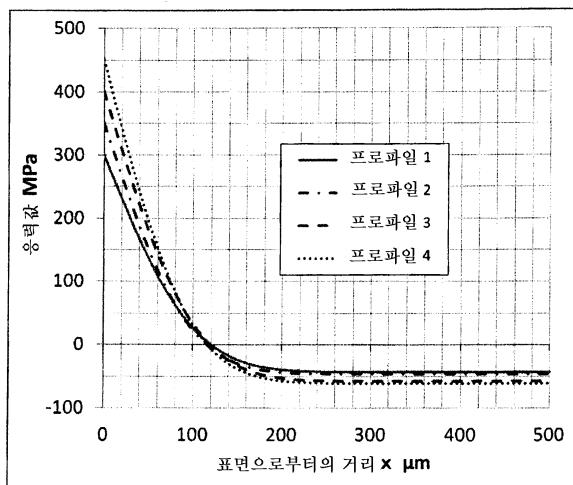
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 **화학 강화 유리 및 화학 강화용 유리**

(57) 요 약

본 발명의 일 형태에 의하면, 표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상이고, 또한, 유리 표면으로부터 $90\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₉₀)이 25MPa 이상, 또는, 유리 표면으로부터 $100\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₁₀₀)이 15MPa 이상인 화학 강화 유리이며, 상기 화학 강화 유리의 모조성에 있어서의 SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, P₂O₅, Li₂O, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, SrO, BaO 및 ZrO₂의 각 성분의 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 함유량을 사용하여, 명세서 중에 규정되는 X의 값이 30000 이상, 및/또는, 명세서 중에 규정되는 Z의 값이 20000 이상인 화학 강화 유리가 제공된다.

대 표 도 - 도14



(52) CPC특허분류

C03C 3/091 (2013.01)

C03C 3/097 (2013.01)

C03C 4/18 (2013.01)

(72) 발명자

리 청

일본 1008405 도쿄도 지요다구 마루노우치 1쵸메
5방 1고 아사히 가라스 가부시키가이샤 내

아키바 슈사쿠

일본 1008405 도쿄도 지요다구 마루노우치 1쵸메
5방 1고 아사히 가라스 가부시키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상인 화학 강화 유리이며,

유리 표면으로부터 90 μm 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₉₀)이 25MPa 이상, 또는, 유리 표면으로부터 100 μm 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₁₀₀)이 15MPa 이상이고,

상기 화학 강화 유리의 모조성에 있어서의 SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, P₂O₅, Li₂O, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, SrO, BaO 및 ZrO₂의 각 성분의 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 함유량을 사용하여, 하기 식에 기초하여 산출되는 X의 값이 30000 이상인, 화학 강화 유리.

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 73 \\ 3 + \text{ZrO}_2 \times 51.8$$

청구항 2

표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상인 화학 강화 유리이며,

유리 표면으로부터 90 μm 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₉₀)이 25MPa 이상, 또는, 유리 표면으로부터 100 μm 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₁₀₀)이 15MPa 이상이고,

상기 화학 강화 유리의 모조성에 있어서의 SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, P₂O₅, Li₂O, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, SrO, BaO 및 ZrO₂의 각 성분의 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 함유량을 사용하여, 하기 식에 기초하여 산출되는 Z의 값이 20000 이상인, 화학 강화 유리.

$$Z = \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 + \text{Na}_2\text{O} \times 44.2 + \text{K}_2\text{O} \times (-387) + \text{MgO} \times 660 + \text{CaO} \times 569 + \text{SrO} \times 291 + \\ \text{ZrO}_2 \times 510$$

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

판 두께 t가 2 mm 이하인 판상인, 화학 강화 유리.

청구항 4

표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상이고, 또한,

하기 식 (1) 및 (2)를 충족하는 화학 강화 유리.

$$StL(t) \geq a \times t + 7000 \quad (\text{단위: MPa} \cdot \mu\text{m}) \quad (1)$$

$$a \geq 30000 \quad (\text{단위: MPa} \cdot \mu\text{m}/\text{mm}) \quad (2)$$

(여기서, t는 판 두께(mm)이며, StL(t)은 판 두께 t일 때의 St Limit의 값임)

청구항 5

제4항에 있어서,

$a \geq 35000$ 인, 화학 강화 유리.

청구항 6

표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상이며, 또한,

하기 식 (3), (4) 및 (5)를 충족하는, 화학 강화 유리.

$$CTL(t) \geq -b \times \ln(t) + c \quad (\text{단위: MPa}) \quad (3)$$

$$b \geq 14 \quad (\text{단위: MPa}) \quad (4)$$

$$c \geq 48.4 \quad (\text{단위: MPa}) \quad (5)$$

(여기서, t 는 판 두께(mm)이며, $CTL(t)$ 은 판 두께 t 일 때의 CT Limit의 값임)

청구항 7

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 판 두께 t 가 2mm 이하인 판상인, 화학 강화 유리.

청구항 8

제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

유리 표면으로부터 $90\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{90})이 25MPa 이상, 또는, 유리 표면으로부터 $100\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{100})이 15MPa 이상인, 화학 강화 유리.

청구항 9

하기 조건에서의 모래 위 낙하 시험에 의한 평균 깨짐 높이가 250mm 이상이고,

하기 조건에서의 압자 압입 시험에 의한 파쇄수가 30개 이하이고,

판 두께 t 가 0.4 내지 2mm이고,

표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상이고, 또한,

압축 응력층의 깊이(DOL)가 100μm 이상인, 화학 강화 유리.

모래 위 낙하 시험 조건:

경질 나일론제의 MOC판($50\text{mm} \times 50\text{mm}$, 중량: 54g)에 화학 강화 유리($50\text{mm} \times 50\text{mm} \times$ 판 두께 $t(\text{mm})$)를 스펜지 양면 테이프($50\text{mm} \times 50\text{mm} \times$ 두께 3mm)를 개재해서 접합하여, 측정 시료를 제작한다. 이어서, 15cm \times 15cm 사이즈의 SUS 판 위에 1g의 규사(타케오리사 제조 5호 규사)를 균일해지도록 뿐리고, 제작한 측정 시료를, 화학 강화 유리를 아래로 하여, 규사가 뿐려진 SUS판의 표면에 소정의 높이(낙하 높이)로부터 낙하시킨다. 낙하 시험은, 낙하 높이: 10mm부터 개시하여, 10mm씩 높이를 높여서 실시하고, 화학 강화 유리가 깨진 높이를 깨짐 높이(단위mm)로 한다. 낙하 시험은 각 예에 대하여 5회 이상 실시하여, 낙하 시험에서의 깨짐 높이의 평균값을, 평균 깨짐 높이(단위: mm)로 한다.

압자 압입 시험 조건:

$25\text{mm} \times 25\text{mm} \times$ 판 두께 $t(\text{mm})$ 의 화학 강화 유리에 대하여, 대면각의 압자 각도 60도를 갖는 다이아몬드 압자를 사용하여, 3 내지 10kgf의 하중을 15초간 유지하는 압자 압입 시험에 의해, 화학 강화 유리를 파괴시켜서, 파괴 후의 화학 강화 유리의 파쇄수를 계측한다. $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 보다 큰 사이즈의 화학 강화 유리를 사용할 때에는, 화학 강화 유리 내에 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 의 영역을 표시하고, 그 영역 내에서 압자 압입 시험 및 파쇄수의 계측을 행한다. 화학 강화 유리가 곡면 형상을 가질 때에는, 투영 면적으로 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 의 사이즈를 화학 강화 유리의 곡면 위에 표시시키고, 그 영역 내에서 압자 압입 시험 및 파쇄수의 계측을 행한다.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

유리 표면으로부터 $100\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값과 판 두께 $t(\text{mm})$ 의 제곱의 곱($CS_{100} \times t^2$)이 $5\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 이상인, 화학 강화 유리.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,
압축 응력층의 면적 $Sc(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 가 $30000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상인, 화학 강화 유리.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,
내부의 압축 응력의 크기가 표면 압축 응력(CS)의 2분의 1이 되는 부분의 깊이 d_h 가 $8\mu\text{m}$ 이상인, 화학 강화 유리.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,
압축 응력이 최대가 되는 위치 d_h 이 유리 표면으로부터 $5\mu\text{m}$ 의 범위에 있는, 화학 강화 유리.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,
압축 응력층의 깊이(DOL)가 $110\mu\text{m}$ 이상인, 화학 강화 유리.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 화학 강화 유리의 모조성을 갖는 유리의 파괴 인성값(K_{1c})이 $0.7\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상인, 화학 강화 유리.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
내부 인장층의 면적 $St(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 가 $StL(t)(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 이하인, 화학 강화 유리.
(여기서, t 는 판 두께(mm)이며, $StL(t)$ 은 판 두께 t 일 때의 St Limit의 값임)

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,
내부 인장층 응력 $CT(\text{MPa})$ 가 $CTL(t)(\text{MPa})$ 이하인, 화학 강화 유리.
(여기서, t 는 판 두께(mm)이며, $CTL(t)$ 은 판 두께 t 일 때의 CT Limit의 값임)

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 화학 강화 유리의 모조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, SiO_2 를 50 내지 80%, Al_2O_3 을 1 내지 30%, B_2O_3 을 0 내지 5%, P_2O_5 를 0 내지 4%, Li_2O 를 0 내지 20%, Na_2O 를 0 내지 8%, K_2O 를 0 내지 10%, MgO 를 3 내지 20%, CaO 를 0 내지 20%, SrO 를 0 내지 20%, BaO 를 0 내지 15%, ZnO 를 0 내지 10%, TiO_2 를 0 내지 1%, ZrO_2 를 0 내지 8% 함유하는, 화학 강화 유리.

청구항 19

산화물 기준의 몰 백분율 표시로, SiO_2 를 63 내지 80%, Al_2O_3 을 7 내지 30%, B_2O_3 을 0 내지 5%, P_2O_5 를 0 내지 4%, Li_2O 를 5 내지 15%, Na_2O 를 4 내지 8%, K_2O 를 0 내지 2%, MgO 를 3 내지 10%, CaO 를 0 내지 5%, SrO 를 0 내지 20%, BaO 를 0 내지 15%, ZnO 를 0 내지 10%, TiO_2 를 0 내지 1%, ZrO_2 를 0 내지 8% 함유하고,

Ta₂O₅, Gd₂O₃, As₂O₃, Sb₂O₃을 함유하지 않고,

SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, P₂O₅, Li₂O, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, SrO, BaO 및 ZrO₂의 각 성분의 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 함유량을 사용하여, 하기 식에 기초하여 산출되는 X의 값이 30000 이상인, 화학 강화용 유리.

X=SiO₂×329+Al₂O₃×786+B₂O₃×627+P₂O₅×(-941)+Li₂O×927+Na₂O×47.5+K₂O×(-371)+MgO×1230+CaO×1154+SrO×733+ZrO₂×51.8

청구항 20

제19항에 있어서,

산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 ZrO₂의 함유량이 1.2% 이하인, 화학 강화용 유리.

청구항 21

제19항 또는 제20항에 있어서,

산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 K₂O의 함유량이 0.5% 이상인, 화학 강화용 유리.

청구항 22

제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 B₂O₃의 함유량이 1% 이하인, 화학 강화용 유리.

청구항 23

제19항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 Al₂O₃의 함유량이 11% 이하인, 화학 강화용 유리.

청구항 24

제19항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서,

실투 온도 T가, 점도가 10⁴dPa·s가 되는 온도 T4 이하인, 화학 강화용 유리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 화학 강화 유리에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어, 휴대 전화, 스마트폰, 휴대 정보 단말기(PDA), 태블릿 단말기 등의 모바일 기기의 디스플레이 장치의 보호 및 미관을 높이기 위해, 화학 강화 유리를 포함하는 커버 유리가 사용되고 있다.

[0003] 화학 강화 유리에 있어서는, 표면 압축 응력(값)(CS)이나 압축 응력층의 깊이(DOL)가 커질수록 강도가 높아지는 경향이 있다. 한편, 표면 압축 응력과의 균형을 유지하기 위해서, 유리 내부에는 내부 인장 응력(CT)이 발생하므로, CS나 DOL이 클수록 CT가 커진다. CT가 큰 유리가 깨질 때에는, 과편수가 많은 격렬한 깨짐 방식이 되어, 과편이 비산할 위험성이 커진다.

[0004] 그래서, 예를 들어 특허문현 1은 강화 유리의 내부 인장 응력의 허용 한계를 나타내는 식 (10)을 개시하고, 하기 CT'를 조절함으로써 화학 강화 유리의 강도를 크게 해도 과편의 비산이 적은 화학 강화 유리가 얻어진다고 하였다. 특허문현 1에 기재된 내부 인장 응력 CT'는 CS 및 DOL'의 측정값을 사용하여, 하기 식 (11)로 도출하고 있다.

[0005] $CT' \leq -38.7 \times \ln(t) + 48.2$ (10)

[0006] $CS \times DOL' = (t - 2 \times DOL') \times CT' \quad (11)$

[0007] 여기서, DOL'는 이온 교환층의 깊이에 상당한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 미국 특허 제8075999호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명자들의 연구에 의하면, 특허문헌 1의 방법으로는 화학 강화 유리의 강도가 부족한 경우가 있었다. 이것은, 유리 조성의 영향이 충분히 고려되어 있지 않은 것, CT'를 구하는 상기 식에서는, 응력 프로파일을 선형으로 근사하고 있는 것, 응력이 제로가 되는 점을 이온 확산층 깊이와 동등하다고 가정하고 있는 것 등이 원인이라고 생각된다. 본 발명은 이들 문제를 개선하여, 강도를 보다 높인 화학 강화 유리를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 제1 형태는, 표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상인 화학 강화 유리이며, 유리 표면으로부터 90 μm 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₉₀)이 25MPa 이상, 또는, 유리 표면으로부터 100 μm 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₁₀₀)이 15MPa 이상이고,

[0011] 상기 화학 강화 유리의 모조성에 있어서의 SiO₂, Al₂O₃, B₂O₅, P₂O₅, Li₂O, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, SrO, BaO 및 ZrO₂의 각 성분의 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 함유량을 사용하여, 하기 식에 기초하여 산출되는 X의 값이 30000 이상인 화학 강화 유리이다.

[0012] $X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_5 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 73 + \text{ZrO}_2 \times 51.8$

[0013] 본 발명의 제1 형태는, 표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상인 화학 강화 유리이며, 유리 표면으로부터 90 μm 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₉₀)이 25MPa 이상, 또는, 유리 표면으로부터 100 μm 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₁₀₀)이 15MPa 이상이고,

[0014] 상기 화학 강화 유리의 모조성에 있어서의 SiO₂, Al₂O₃, B₂O₅, P₂O₅, Li₂O, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, SrO, BaO 및 ZrO₂의 각 성분의 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 함유량을 사용하여, 하기 식에 기초하여 산출되는 Z의 값이 20000 이상인 화학 강화 유리여도 된다.

[0015] $Z = \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_5 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 + \text{Na}_2\text{O} \times 44.2 + \text{K}_2\text{O} \times (-387) + \text{MgO} \times 660 + \text{CaO} \times 569 + \text{SrO} \times 291 + \text{ZrO}_2 \times 510$

[0016] 제1 형태의 화학 강화 유리는, 판 두께 t가 2mm 이하인 판상인 것이 바람직하다.

[0017] 본 발명의 제2 형태는, 표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상이고, 또한, 하기 식 (1) 및 (2)를 충족하는 화학 강화 유리이다.

[0018] $StL(t) \geq a \times t + 7000 \quad (\text{단위: MPa} \cdot \mu\text{m}) \quad (1)$

[0019] $a \geq 30000 \quad (\text{단위: MPa} \cdot \mu\text{m}/\text{mm}) \quad (2)$

[0020] (여기서, t는 판 두께(mm)이며, StL(t)은 판 두께 t일 때의 St Limit의 값임)

[0021] 상기 제2 형태의 화학 강화 유리는, $a \geq 35000$ 인 것이 바람직하다.

[0022] 또한, 제2 형태는, 표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상의 화학 강화 유리이며, 하기 식 (3), (4) 및 (5)를 충족하

는 화학 강화 유리여도 된다.

[0023] $CTL(t) \geq -b \times \ln(t) + c$ (단위: MPa) (3)

[0024] $b \geq 14$ (단위: MPa) (4)

[0025] $c \geq 48.4$ (단위: MPa) (5)

[0026] (여기서, t 는 판 두께(mm)이며, $CTL(t)$ 은 판 두께 t 일 때의 CT Limit의 값임)

[0027] 제2 형태의 화학 강화 유리는, 판 두께 t 가 2mm 이하인 판상인 것이 바람직하다.

[0028] 제2 형태의 화학 강화 유리는, 유리 표면으로부터 $90\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{90})이 25MPa 이상, 또는, 유리 표면으로부터 $100\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{100})이 15MPa 이상인 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명의 제3 형태는, 후술하는 모래 위 낙하 시험에 의한 평균 깨짐 높이가 250mm 이상이고, 후술하는 압자 압입 시험에 의한 파쇄수가 30개 이하이고, 판 두께 t 가 0.4 내지 2mm이고, 표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상이고, 또한, 압축 응력층의 깊이(DOL)가 $100\mu\text{m}$ 이상인 화학 강화 유리이다.

[0030] 본 발명의 화학 강화 유리는, 유리 표면으로부터 $100\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값과 판 두께 t (mm)의 제곱의 곱($CS_{100} \times t^2$)이 5MPa · mm² 이상인 것이 바람직하다.

[0031] 본 발명의 화학 강화 유리는, 압축 응력층의 면적 $Sc(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 가 $30000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다.

[0032] 본 발명의 화학 강화 유리는, 내부의 압축 응력의 크기가 표면 압축 응력(CS)의 2분의 1이 되는 부분의 깊이 d_h 가 $8\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다.

[0033] 본 발명의 화학 강화 유리는, 압축 응력이 최대가 되는 위치 d_m 이 유리 표면으로부터 $5\mu\text{m}$ 의 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0034] 본 발명의 화학 강화 유리는, 압축 응력층의 깊이(DOL)가 $110\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다.

[0035] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리에 있어서는, DOL로부터 $20\mu\text{m}$ 유리 표면 층의 깊이에 있어서의 압축 응력값 CS_{DOL-20} 을 사용하여 하기 식에 의해 산출되는 ΔCS_{DOL-20} (단위: MPa/ μm)이 0.4 이상인 것이 바람직하다.

[0036] $\Delta CS_{DOL-20} = CS_{DOL-20}/20$

[0037] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리에 있어서는, CS_{90} 과 CS_{100} 을 사용하여 하기 식에 의해 산출되는 ΔCS_{100-90} (단위: MPa/ μm)이 0.4 이상인 것이 바람직하다.

[0038] $\Delta CS_{100-90} = (CS_{90} - CS_{100}) / (100 - 90)$

[0039] 본 발명의 화학 강화 유리에 있어서는, 화학 강화 유리의 모조성을 갖는 유리의 파괴 인성값(K_{1c})이 $0.7\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상인 것이 바람직하다.

[0040] 본 발명의 화학 강화 유리는, 내부 인장층의 면적 $St(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 이 $StL(t)(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 이하인 것이 바람직하다.

[0041] (여기서, t 는 판 두께(mm)이며, $StL(t)$ 은 판 두께 t 일 때의 St Limit의 값임)

[0042] 본 발명의 화학 강화 유리는, 내부 인장층 응력 $CT(\text{MPa})$ 이 $CTL(t)(\text{MPa})$ 이하인 것이 바람직하다.

[0043] (여기서, t 는 판 두께(mm)이며, $CTL(t)$ 은 판 두께 t 일 때의 CT Limit의 값임)

[0044] 본 발명의 화학 강화 유리는, 상기 화학 강화 유리의 모조성이, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, SiO_2 를 50 내지 80%, Al_2O_3 을 1 내지 30%, B_2O_3 을 0 내지 6%, P_2O_5 를 0 내지 6%, Li_2O 를 0 내지 20%, Na_2O 를 0 내지 8%, K_2O 를 0 내지 10%, MgO 를 0 내지 20%, CaO 를 0 내지 20%, SrO 를 0 내지 20%, BaO 를 0 내지 15%, ZnO 를 0 내지 10%, TiO_2 를 0 내지 5%, ZrO_2 를 0 내지 8% 함유하는 것이 바람직하다.

[0045] 또한, 본 발명은 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, SiO_2 를 63 내지 80%, Al_2O_3 을 7 내지 30%, B_2O_3 을 0 내지 5

%, P_2O_5 를 0 내지 4%, Li_2O 를 5 내지 15%, Na_2O 를 4 내지 8%, K_2O 를 0 내지 2%, MgO 를 3 내지 10%, CaO 를 0 내지 5%, SrO 를 0 내지 20%, BaO 를 0 내지 15%, ZnO 를 0 내지 10%, TiO_2 를 0 내지 1%, ZrO_2 를 0 내지 8% 함유하고,

[0046] Ta_2O_5 , Gd_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 을 함유하지 않고,

[0047] SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , P_2O_5 , Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , CaO , SrO , BaO 및 ZrO_2 의 각 성분의 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 함유량을 사용하여, 하기 식에 기초하여 산출되는 X의 값이 30000 이상인 화학 강화용 유리에 관한 것이기도 하다.

[0048] $X=SiO_2 \times 329 + Al_2O_3 \times 786 + B_2O_3 \times 627 + P_2O_5 \times (-941) + Li_2O \times 927 + Na_2O \times 47.5 + K_2O \times (-371) + MgO \times 1230 + CaO \times 1154 + SrO \times 733 + ZrO_2 \times 51.8$

[0049] 상기 화학 강화용 유리에 있어서는, 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 ZrO_2 의 함유량이 1.2% 이하인 것이 바람직하다.

[0050] 또한, 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 K_2O 의 함유량이 0.5% 이상인 것이 바람직하다.

[0051] 또한, 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 B_2O_3 의 함유량이 1% 이하인 것이 바람직하다.

[0052] 또한, 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 Al_2O_3 의 함유량이 11% 이하인 것이 바람직하다.

[0053] 또한, 실투 온도 T가, 점도가 $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 가 되는 온도 T4 이하인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0054] 본 발명은 파괴에 의한 파편의 비산이 억제된 고강도의 화학 강화 유리를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 화학 강화 유리의 응력 프로파일을 나타내는 개념도이며, (a)는 화학 강화 유리의 응력 프로파일의 일례를 도시하는 도면이고, (b)는 (a)의 응력 프로파일의 좌측 절반의 확대도이고, (c)는 프로파일 A 및 B 각각에 있어서의 압축 응력이 최대가 되는 위치의 깊이를 도시하는 도면이다.

도 2는 화학 강화 유리의 표면 압축 응력(CS)을 측정하기 위한 샘플을 제작하는 모습을 나타내는 개요도이며, (a)는 연마 전의 샘플을 도시하고, (b)는 연마 후의 박편화된 샘플을 도시한다.

도 3은 모래 위 낙하 시험의 시험 방법을 도시하는 모식도이다.

도 4는 화학 강화 유리 또는 유리의 DOL과 평균 깨짐 높이의 관계를 플롯한 그래프이다.

도 5는 화학 강화 유리 또는 유리의 CT와 평균 깨짐 높이의 관계를 플롯한 그래프이다.

도 6은 화학 강화 유리의 CT와 평균 깨짐 높이의 관계를 플롯한 그래프이다.

도 7은 화학 강화 유리 또는 유리의, 표면 압축 응력값 CS와 평균 깨짐 높이의 관계를 플롯한 그래프이다.

도 8은 화학 강화 유리 또는 유리의 압축 응력값 CS_{90} 과 평균 깨짐 높이의 관계를 플롯한 그래프이다.

도 9는 화학 강화 유리 또는 유리의, 압축 응력값 CS_{100} 과 평균 깨짐 높이의 관계를 플롯한 그래프이다.

도 10은 화학 강화 유리 또는 유리의, 압축 응력값 CS_{100} 과 판 두께 t의 제곱의 곱($CS_{100} \times t^2$)과 평균 깨짐 높이의 관계를 플롯한 그래프이다.

도 11은 화학 강화 유리에 관한, 4점 굽힘 시험의 시험 결과를 나타내는 그래프이다.

도 12는 화학 강화 유리에 관한, CS와 굽힘 강도의 관계를 플롯한 그래프이다.

도 13은 화학 강화 유리에 관한, DOL과, 굽힘 강도의 관계를 플롯한 그래프이다.

도 14는 가상적인 화학 강화 유리의 응력 프로파일을 나타내는 그래프이다.

도 15는 St Limit 및 CT Limit의 측정예를 나타내며, (a)는 내부 인장 응력층의 면적 St와 파쇄수의 관계를 나타내는 그래프이고, (b)는 (a) 중의 점선으로 둘러싸인 부분의 확대도이고, (c)는 내부 인장 응력 CT와 파쇄수의 관계를 나타내는 그래프이고, (d)는 (c) 중의 점선으로 둘러싸인 부분의 확대도이다.

도 16은 DCDC법에 의한 파괴 인성값 측정에 사용하는 샘플의 설명도이다.

도 17은 DCDC법에 의한 파괴 인성값 측정에 사용하는, 응력 확대 계수 K1과 크랙 진전 속도 v의 관계를 나타내는 K1-v 곡선을 나타내는 도면이다.

도 18은 화학 강화 유리에 관한, St Limit과 X값의 관계를 플롯한 그래프이다.

도 19는 화학 강화 유리에 관한, St Limit과 Z값의 관계를 플롯한 그래프이다.

도 20은 화학 강화 유리에 관한, St Limit과 영률의 관계를 플롯한 그래프이다.

도 21은 화학 강화 유리에 관한, X값과 Z값의 관계를 플롯한 그래프이다.

도 22는 화학 강화 유리의 ST Limit를 판 두께 t에 대하여 플롯한 그래프이다.

도 23은 화학 강화 유리의 CT Limit를 판 두께 t에 대하여 플롯한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056]

이하에 있어서, 본 발명의 화학 강화 유리에 대하여 상세하게 설명한다.

[0057]

<제1 형태>

[0058]

먼저, 제1 형태에 관한 화학 강화 유리에 대하여 설명한다.

[0059]

제1 형태는, 표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상이고, 또한, 유리 표면으로부터 90 μ m의 깊이 부분의 압축 응력값 (CS₉₀)이 25MPa 이상, 또는 유리 표면으로부터 100 μ m의 깊이 부분의 압축 응력값(CS₁₀₀)이 15MPa 이상인 화학 강화 유리이다.

[0060]

본 형태는, 상기 화학 강화 유리의 모조성에 있어서의 SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, P₂O₅, Li₂O, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, SrO, BaO 및 ZrO₂의 각 성분의 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 함유량을 사용하여, 하기 식에 기초하여 산출되는 X의 값이 30000 이상, 및/또는, 하기 식에 기초하여 산출되는 Z의 값이 20000 이상이다.

[0061]

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 73 \\ 3 + \text{ZrO}_2 \times 51.8$$

[0062]

$$Z = \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 + \text{Na}_2\text{O} \times 44.2 + \text{K}_2\text{O} \times (-387) + \text{MgO} \times 660 + \text{CaO} \times 569 + \text{SrO} \times 291 + \text{ZrO}_2 \times 51.0$$

[0063]

제1 형태의 화학 강화 유리는, 표면에 화학 강화 처리(이온 교환 처리)에 의해 형성된 압축 응력층을 갖는다. 화학 강화 처리에서는, 유리의 표면을 이온 교환하여, 압축 응력이 잔류하는 표면층을 형성시킨다. 구체적으로는, 유리 전이점 이하의 온도에서 이온 교환에 의해 유리판 표면 부근에 존재하는 이온 반경이 작은 알칼리 금속 이온(전형적으로는, Li 이온 또는 Na 이온)을 이온 반경이 보다 큰 알칼리 이온(전형적으로는, Li 이온에 대해서는 Na 이온 또는 K 이온이며, Na 이온에 대해서는 K 이온)으로 치환한다. 이에 의해, 유리의 표면에 압축 응력이 잔류하고, 유리의 강도가 향상된다.

[0064]

제1 형태에 있어서, 화학 강화 유리의 표면 압축 응력(CS)은 300MPa 이상이다. 스마트폰이나 태블릿 PC를 낙하시켰을 때에는, 커버 유리 표면에는 인장 응력이 발생하고, 그 크기는 350MPa 정도에 달한다. 이때, CS가 300MPa 이상이면 낙하에 의해 발생하는 인장 응력이 상쇄되기 때문에 파괴되기 어려워지므로 바람직하다. 화학 강화 유리의 CS는, 바람직하게는 350MPa 이상이고, 보다 바람직하게는 400MPa 이상이며, 더욱 바람직하게는 450MPa 이상이다.

[0065]

한편, 화학 강화 유리의 CS의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, CS가 너무 크면 만일 파괴가 발생한 경우에는, 파편이 흘날리는 등의 위험이 커지므로, 파괴 시의 안전상의 관점에서는, 예를 들어 2000MPa 이하이고, 바

람직하게는 1500MPa 이하이고, 보다 바람직하게는 1000MPa 이하이고, 더욱 바람직하게는 800MPa 이하이다.

[0066] 또한, 화학 강화 유리의 CS는, 화학 강화 조건이나 유리의 조성 등을 조정함으로써, 적절히 조정할 수 있다.

[0067] 또한, 제1 형태에 있어서의 화학 강화 유리의 CS는, 하기 2종류의 측정 방법에 의한 값 CS_F 및 CS_A 에 의해, 다음과 같이 정의된다. 유리 표면으로부터 $x\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_x)에 대해서도 마찬가지이다.

$$CS = CS_F = 1.28 \times CS_A$$

[0069] 여기서, CS_F 는 오리하라 세이사쿠쇼사 제조의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되어 표면 응력계의 부속 프로그램 $FsmV$ 에 의해 구해지는 값이다.

[0070] 또한, CS_A 는 가부시키가이샤 도쿄 인스트루먼츠 제조 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM을 사용하여 이하의 수순으로 측정되는 값이다. 도 2에 도시하는 바와 같이 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 사이즈 이상, 두께 0.2 내지 2mm 정도의 화학 강화 유리의 단면을 150 내지 $250\mu\text{m}$ 의 범위로 연마해 박편화를 행한다. 연마 수순으로서는 #1000 다이아 전착 지석에 의해 목적 두께의 플러스 $50\mu\text{m}$ 정도까지 연삭하고, 그 후 #2000 다이아 전착 지석을 사용하여 목적 두께의 플러스 $10\mu\text{m}$ 정도까지 연삭하고, 마지막으로 산화세륨에 의한 경면 가공을 행하여 목적 두께로 한다. 이상과 같이 제작한 $200\mu\text{m}$ 정도로 박편화된 샘플에 대하여, 광원에 $\lambda=546\text{nm}$ 의 단색광을 사용해서 투과광에서의 측정을 행하고, 복굴절 이미징 시스템에 의해, 화학 강화 유리가 갖는 위상차(리타데이션)의 측정을 행하여, 얻어진 값과 하기 식 (A)를 사용함으로써 응력을 산출한다.

$$F = \delta / (C \times t') \cdots \text{식 (A)}$$

[0072] 식 (A) 중, F는 응력(MPa), δ 는 위상차(리타데이션)(nm), C는 광탄성 상수($\text{nm cm}^{-1}\text{MPa}$), t' 는 샘플의 두께(cm)를 나타낸다.

[0073] 또한, 본 발명자들은, DOL이 소정값 이상이고, 또한 압축 응력층 내부의 소정 깊이에 있어서의 압축 응력값이 소정값 이상인 화학 강화 유리(이하, 고 DOL 유리라고도 함)는 우수한 모래 위 낙하 내성을 갖는 것을 알아내었다. 또한, 그러한 고 DOL 유리는, CT가 비교적 큰 경우에도 모래 위 낙하 내성이 높은 것을 알아내었다.

[0074] 이상의 관점에서, 제1 형태에 있어서는, 화학 강화 유리의, 유리 표면으로부터 $90\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{90})이 25MPa 이상인 것이 바람직하고, 30MPa 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 화학 강화 유리의, 유리 표면으로부터 $100\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{100})이 15MPa 이상인 것이 바람직하고, 20MPa 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 제1 형태의 화학 강화 유리에 있어서는, 유리 표면으로부터 $100\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값과 판 두께 $t(\text{mm})$ 의 제곱의 곱 $CS_{100} \times t^2$ 가 $5\text{MPa} \cdot \text{mm}^2$ 이상인 것이 바람직하다.

[0075] CS_{90} 이 25MPa 이상이면, 실용적인 장면에 있어서 화학 강화 유리에 충돌할 수 있는 모래 등의 예각물과의 충돌에 의해 발생하는 흠집에 기인하는 파괴에 대하여 충분한 내성을 가질 수 있으며, 즉, 모래 위 낙하 내성이 우수하다. 또한, 본 발명자들은, CS_{90} 이 25MPa 이상인 화학 강화 유리에 있어서는, CT가 비교적 크더라도 모래 위 낙하 내성이 높은 화학 강화 유리를 제공할 수 있음을 알아내었다.

[0076] CS_{90} 은, 보다 바람직하게는 30MPa 이상이고, 더욱 바람직하게는 35MPa 이상이고, 보다 더욱 바람직하게는 40MPa 이상이고, 특히 바람직하게는 45MPa 이상이고, 가장 바람직하게는 50MPa 이상이다.

[0077] 한편, CS_{90} 의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파괴 시의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 250MPa 이하이고, 바람직하게는 200MPa 이하이고, 더욱 바람직하게는 150MPa 이하이고, 특히 바람직하게는 100MPa 이하이고, 가장 바람직하게는 75MPa 이하이다.

[0078] 상기와 마찬가지로, CS_{100} 은, 보다 바람직하게는 20MPa 이상이고, 더욱 바람직하게는 23MPa 이상이고, 보다 더 바람직하게는 26MPa 이상이고, 특히 바람직하게는 30MPa 이상이고, 가장 바람직하게는 33MPa 이상이다. CS_{100} 의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파괴 시의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 200MPa 이하이고, 바람직하게는 150MPa 이하이고, 더욱 바람직하게는 100MPa 이하이고, 특히 바람직하게는 75MPa 이하이고, 가장 바람직하게는 50MPa 이하이다.

- [0079] 또한, $CS_{100} \times t^2$ 는, 바람직하게는 $5 \text{ MPa} \cdot \text{mm}^2$ 이상이고, 보다 바람직하게는 $7 \text{ MPa} \cdot \text{mm}^2$ 이상이고, 더욱 바람직하게는 $10 \text{ MPa} \cdot \text{mm}^2$ 이상이고, 특히 바람직하게 $15 \text{ MPa} \cdot \text{mm}^2$ 이상이고, 가장 바람직하게는 $20 \text{ MPa} \cdot \text{mm}^2$ 이상이다. $CS_{100} \times t^2$ 의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파괴 시의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 $120 \text{ MPa} \cdot \text{mm}^2$ 이하이고, 바람직하게는 $100 \text{ MPa} \cdot \text{mm}^2$ 이하이고, 더욱 바람직하게는 $80 \text{ MPa} \cdot \text{mm}^2$ 이하이고, 특히 바람직하게는 $60 \text{ MPa} \cdot \text{mm}^2$ 이하이고, 가장 바람직하게는 $40 \text{ MPa} \cdot \text{mm}^2$ 이하이다.
- [0080] 제1 형태의 화학 강화 유리에 있어서는, 내부의 압축 응력의 크기가 표면 압축 응력(CS)의 2분의 1이 되는 부분의 깊이 d_h (도 1의 (b) 참조)가 $8 \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다. d_h 가 $8 \mu\text{m}$ 이상이면, 흠집을 냈을 때의 굽힘 강도의 강도 저하에 대한 내성이 향상된다. d_h 는 바람직하게는 $8 \mu\text{m}$ 이상이고, 보다 바람직하게는 $10 \mu\text{m}$ 이상이고, 더욱 바람직하게는 $12 \mu\text{m}$ 이상이고, 특히 바람직하게는 $15 \mu\text{m}$ 이상이다. 한편, d_h 의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파괴 시의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 $70 \mu\text{m}$ 이하이고, 바람직하게는 $60 \mu\text{m}$ 이하이고, 보다 바람직하게는 $50 \mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $40 \mu\text{m}$ 이하이고, 특히 바람직하게는 $30 \mu\text{m}$ 이하이다.
- [0081] 제1 형태의 화학 강화 유리에 있어서는, 압축 응력이 최대가 되는 위치의 깊이 d_M (도 1의 (c) 참조)이 유리 표면으로부터 $10 \mu\text{m}$ 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다. d_M 이 유리 표면으로부터 $10 \mu\text{m}$ 보다 깊은 부분에 위치하는 경우, 화학 강화 처리에 의한 굽힘 강도 향상의 효과를 충분히 얻지 못하여, 굽힘 강도 저하로 이어질 우려가 있다. d_M 은 바람직하게는 $10 \mu\text{m}$ 이하이고, 보다 바람직하게는 $8 \mu\text{m}$ 이하이고, 더욱 바람직하게는 $5 \mu\text{m}$ 이하이다.
- [0082] 제1 형태에 있어서, DOL은 $100 \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다. DOL이 $100 \mu\text{m}$ 이상이면, 실용적인 장면에 있어서 화학 강화 유리에 충돌할 수 있는 모래 등의 예각물과의 충돌에 의해 발생하는 흠집에 기인하는 파괴에 대하여 충분한 내성을 가질 수 있다. DOL은, 보다 바람직하게는 $110 \mu\text{m}$ 이상이고, 더욱 바람직하게는 $120 \mu\text{m}$ 이상이고, 특히 바람직하게는 $130 \mu\text{m}$ 이상이다.
- [0083] 한편, DOL의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파괴 시의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 $200 \mu\text{m}$ 이하이고, 바람직하게는 $180 \mu\text{m}$ 이하이고, 더욱 바람직하게는 $160 \mu\text{m}$ 이하이고, 특히 바람직하게는 $150 \mu\text{m}$ 이하이다.
- [0084] 또한, DOL은, 화학 강화 조건이나 유리의 조성 등을 조정함으로써, 적절히 조정할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 화학 강화 유리에 있어서는, DOL로부터 $20 \mu\text{m}$ 유리 표면 측의 깊이에 있어서의 압축 응력값 CS_{DOL-20} 을 사용하여 하기 식에 의해 산출되는 ΔCS_{DOL-20} (단위: $\text{MPa}/\mu\text{m}$)이 0.4 이상인 것이 바람직하다.
- [0086] $\Delta CS_{DOL-20} = CS_{DOL-20}/20$
- [0087] ΔCS_{DOL-20} 을 0.4 이상으로 함으로써, 예각물로 흠집을 낸 후의 굽힘 강도(흡집을 낸 후 굽힘 강도)를 높일 수 있다. ΔCS_{DOL-20} 은, 보다 바람직하게는, 이하, 단계적으로 0.5 이상, 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상, 0.9 이상, 1.0 이상, 1.2 이상, 1.4 이상, 1.5 이상이다. 한편, ΔCS_{DOL-20} 의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파쇄의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 4.0 이하이고, 바람직하게는 3.0 이하, 보다 바람직하게는 2.0 이하, 더욱 바람직하게는 1.7 이하, 전형적으로는 1.6 이하이다.
- [0088] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리에 있어서는, CS_{90} 과 CS_{100} 을 사용하여 하기 식에 의해 산출되는 ΔCS_{100-90} (단위: $\text{MPa}/\mu\text{m}$)이 0.4 이상인 것이 바람직하다.
- [0089] $\Delta CS_{100-90} = (CS_{90} - CS_{100})/(100 - 90)$
- [0090] ΔCS_{100-90} 을 0.4 이상으로 함으로써, 예각물로 흠집을 낸 후의 굽힘 강도(흡집을 낸 후 굽힘 강도)를 높일 수 있다. ΔCS_{100-90} 은, 보다 바람직하게는, 이하, 단계적으로 0.5 이상, 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상, 0.9 이상, 1.0 이상, 1.2 이상, 1.4 이상, 1.5 이상이다. 한편, ΔCS_{100-90} 의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 파쇄의 안전성의 관점에서는, 예를 들어 4.0 이하이고, 바람직하게는 3.0 이하, 보다 바람직하게는 2.0 이하, 더욱 바람직하게는 1.7 이하, 전형적으로는 1.6 이하이다.
- [0091] 또한, 제1 형태에 있어서의 화학 강화 유리의 DOL은 응력 프로파일 중에서 응력이 제로가 되는 부분의 유리 표면으로부터의 깊이이며, 오리하라 세이사쿠쇼사 제조의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되어 부속 프로그램

FsmV에 의해 해석되는 값이다. 또한, 가부시키가이샤 도쿄 인스트루먼츠 제조 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM을 사용하여 도 2의 (b)에 도시되는 바와 같은 박편화 샘플을 사용하여 측정할 수도 있다.

[0092] 제1 형태의 화학 강화 유리에 있어서는, 압축 응력층의 면적 $Sc(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 의 값은 $30000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다. 압축 응력층의 면적 $Sc(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 의 값이 $30000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상이면, 보다 큰 CS 및 DOL을 도입함으로써, 실용적인 장면에 있어서 화학 강화 유리에 충돌할 수 있는 모래 등의 예각물과의 충돌에 의해 발생하는 흠집에 기인하는 파괴에 대하여, 충분한 내성을 갖는 화학 강화 유리를 얻을 수 있다. Sc 는 $32000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하고, 이하, 단계적으로 $34000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상, $36000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상, $38000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상, $40000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상, $42000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상, $44000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상, $46000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상이 더욱 바람직하다.

[0093] 또한, 제1 형태에 있어서의 화학 강화 유리의 $Sc(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 는 하기 2종류의 측정 방법에 의한 값 Sc_F 및 Sc_A 에 의해, 다음과 같이 정의된다.

$$Sc = Sc_F = 1.515 \times Sc_A$$

[0095] 여기서, Sc_F 는 오리하라 세이사쿠쇼사 제조의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되어 부속 프로그램 FsmV에 의해 해석되는 값을 사용해서 산출한 값이며, Sc_A 는 상술한 CS_A 측정과 마찬가지의 수법인, 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM 및 박편화 샘플을 사용한 측정에 의해 얻어지는 값이다.

[0096] 또한, 제1 형태에 있어서의 화학 강화 유리의 내부 인장층의 면적 $St(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 는 하기 2종류의 측정 방법에 의한 값 St_F 및 St_A 에 의해, 다음과 같이 정의된다.

$$St = St_F = 1.515 \times St_A$$

[0098] 여기서, St_F 는 오리하라 세이사쿠쇼사 제조의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되어 부속 프로그램 FsmV에 의해 해석되는 값을 사용하여 산출한 값이며, St_A 는 상술한 CS_A 측정과 마찬가지의 수법인, 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM 및 박편화 샘플을 사용한 측정에 의해 얻어지는 값이다. 상기와 마찬가지로 두 수법에 의해 응력 프로파일을 제작하고, St_F 또는 St_A 를 산출하여 St 를 얻을 수 있다.

[0099] 도 1의 (a)에 Sc 와 St 의 개념도를 도시한다. Sc 와 St 는 원리적으로 동등한 값이며, $0.95 < Sc/St < 1.05$ 가 되도록 산출하는 것이 바람직하다.

[0100] 또한, 제1 형태에 있어서는, 화학 강화 유리의 모조성에 있어서의 SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, P₂O₅, Li₂O, Na₂O, K₂O, MgO, CaO, SrO, BaO 및 ZrO₂의 각 성분의 산화물 기준의 몰 백분율 표시에 의한 함유량을 사용하여, 하기 식에 기초하여 산출되는 하기 X의 값이 30000 이상, 및/또는, 하기 식에 기초하여 산출되는 하기 Z의 값이 20000 이상이다.

[0101] 또한, 화학 강화 유리의 모조성이란, 화학 강화 전의 유리(이하, 화학 강화용 유리라고도 함)의 조성이다. 여기서, 화학 강화 유리의 인장 응력을 갖는 부분(이하, 인장 응력 부분이라고도 함)은 이온 교환되어 있지 않은 부분이다. 그리고, 화학 강화 유리의 두께가 충분히 큰 경우에는, 화학 강화 유리의 인장 응력 부분은, 화학 강화 전의 유리와 동일한 조성을 갖고 있다. 그 경우에는, 인장 응력 부분의 조성을 모조성이라 간주할 수 있다. 또한, 화학 강화 유리의 모조성의 바람직한 형태에 대해서는 후술한다.

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 73 \\ 3 + \text{ZrO}_2 \times 51.8$$

$$Z = \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 + \text{Na}_2\text{O} \times 44.2 + \text{K}_2\text{O} \times (-387) + \text{MgO} \times 660 + \text{CaO} \times 569 + \text{SrO} \times 291 + \text{ZrO}_2 \times 51.0$$

[0104] 본 발명자들은, 상기 식에 기초하여 산출되는 X값 및 Z값이, 화학 강화 유리의 파괴(파쇄) 시에 발생하는 파편의 수(파쇄수)와 잘 상관되고, X값 및 Z값이 커질수록, 유리의 파괴 시의 파쇄수가 적어지는 경향이 있음을 실험적으로 알아내었다.

[0105] 상기 지면에 기초하여, 파쇄수가 적고 보다 안전성이 높은 유리로 하는 관점에서, 제1 형태의 화학 강화 유리에 있어서는, X값은 $30000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, 이하, 단계적으로 $32000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상, $34000\text{MPa} \cdot \mu\text{m}$ 이상,

36000MPa · μm 이상, 38000MPa · μm 이상, 40000MPa · μm 이상, 42000MPa · μm 이상, 44000MPa · μm 이상, 45000MPa · μm 이상, 46000MPa · μm 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0106] 또한, 마찬가지의 관점에서, Z값은 20000MPa · μm 이상인 것이 바람직하고, 이하, 단계적으로 22000MPa · μm 이상, 24000MPa · μm 이상, 26000MPa · μm 이상, 28000MPa · μm 이상, 29000MPa · μm 이상, 30000MPa · μm 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0107] X값 및 Z값은 화학 강화 유리의 모조성에 있어서의 상기 각 성분량에 의해 조정할 수 있다. 제1 형태에 있어서, 화학 강화 유리의 모조성은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 화학 강화 후의 유리에 상술한 화학 강화 특성을 부여하는 화학 강화 처리를 적용 가능하고, 또한, 상기 X의 값이 30000 이상, 및/또는, 상기 Z의 값이 20000 이상이 되는 유리 조성을 적절히 선택하면 된다.

[0108] 또한, 하기 식에 기초하여 산출되는 Y값이, 화학 강화 유리의 파괴(파쇄) 시에 발생하는 파편의 수(파쇄수)와 상관되고, Y값이 커질수록, 유리의 파괴 시의 파쇄수가 적어지는 경향이 있음을 실험적으로 알아내었다.

[0109]
$$Y = \text{SiO}_2 \times 0.00884 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.0120 + \text{B}_2\text{O}_3 \times (-0.00373) + \text{P}_2\text{O}_5 \times 0.000681 + \text{Li}_2\text{O} \times 0.00735 + \text{Na}_2\text{O} \times (-0.00234) + \text{K}_2\text{O} \times (-0.00608) + \text{MgO} \times 0.0105 + \text{CaO} \times 0.00789 + \text{SrO} \times 0.00752 + \text{BaO} \times 0.00472 + \text{ZrO}_2 \times 0.0202$$

[0110] 상기 지면에 기초하여, 유리가 파괴되는 경우이더라도 파쇄수가 적고 보다 안전성이 높은 유리로 하는 관점에서, 제1 형태의 화학 강화 유리에 있어서는, Y값은 0.7 이상인 것이 바람직하고, 0.75 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.77 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.80 이상인 것이 특히 바람직하고, 0.82 이상인 것이 가장 바람직하다.

[0111] 본 발명의 화학 강화용 유리는, 실투 온도 T가, 점도가 $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 가 되는 온도 T4 이하인 것이 바람직하다. 실투 온도 T가 T4보다 높은 경우에는, 플로트법 등에 의한 유리판 성형 시에 실투에 의한 품질 저하가 발생하기 쉽기 때문이다.

[0112] 제1 형태의 화학 강화 유리는, 판상(유리판)일 경우, 그 판 두께 (t)는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 화학 강화의 효과를 높이기 위해서는, 예를 들어 2mm 이하이고, 바람직하게는 1.5mm 이하이고, 보다 바람직하게는 1mm 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.9mm 이하이고, 특히 바람직하게는 0.8mm 이하이고, 가장 바람직하게는 0.7mm 이하이다. 또한, 당해 판 두께는, 화학 강화 처리에 의한 충분한 강도 향상의 효과를 얻는 관점에서는, 예를 들어 0.1mm 이상이고, 바람직하게는 0.2mm 이상이고, 보다 바람직하게는 0.4mm 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.5mm 이상이다.

[0113] 또한, 제1 형태의 화학 강화 유리는, 적용되는 제품이나 용도 등에 따라, 판상 이외의 형상이어도 된다. 또한 유리판은, 외주의 두께가 상이한 테두리 형상 등을 갖고 있어도 된다. 또한, 상기 유리판은, 2개의 주면과, 이것들에 인접하여 판 두께를 형성하는 단면을 갖고, 2개의 주면은 서로 평행한 평탄면을 형성하고 있어도 된다. 단, 유리판의 형태는 이것들에 한정되지 않고, 예를 들어 2개의 주면은 서로 평행하지 않아도 되며, 또한, 2개의 주면의 한쪽 또는 양쪽 전부 또는 일부가 곡면이어도 된다. 보다 구체적으로는, 유리판은, 예를 들어 휨이 없는 평판 형상의 유리판이어도 되고, 또한, 만곡된 표면을 갖는 곡면 유리판이어도 된다.

[0114] 제1 형태에 의하면, CT 또는 St가 커도 파쇄수가 보다 적고, 안전성이 높은 화학 강화 유리가 얻어진다.

[0115] 예를 들어, 스마트폰 등의 모바일 기기는, 잘못하여 낙하했을 때, 모래 등의, 각도가 작은 충돌 부분을 갖는 충돌물(이하, 예각물이라고도 함)에 충돌하여, 커버 유리로서의 화학 강화 유리가 파손되어 버릴 기회가 비교적 많기 때문에, 예각물에 충돌했을 경우에도 파손되기 어려운 화학 강화 유리가 요구되고 있다.

[0116] 제1 형태에 관한 화학 강화 유리는, 실용적인 장면에 있어서 충돌할 수 있는 모래 등의 예각물과의 충돌에 의해 발생하는 흠집에 기인하는 파괴에 대한 내성(모래 위 낙하 내성)도 우수하다.

[0117] <제2 형태>

[0118] 계속해서, 제2 형태에 관한 화학 강화 유리에 대하여 설명한다.

[0119] 제2 형태의 화학 강화 유리 중 하나는, 표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상이고, 또한, 하기 식 (1) 및 (2)를 충족하는 화학 강화 유리이다.

[0120]
$$StL(t) \geq a \times t + 7000 \quad (\text{단위: MPa} \cdot \mu\text{m}) \quad (1)$$

[0121] $a \geq 30000$ (단위: MPa · μm/mm) (2)

[0122] (여기서, t는 판 두께(mm)이며, StL(t)은 판 두께 t일 때의 St Limit의 값임)

[0123] 여기서, StL(t)은 다음 측정에 의해 구해지는 값이다. 25mm×25mm×판 두께 t(mm)의 유리에 대하여, 내부 인장 응력 면적(St; 단위 MPa · μm)이 변화되도록 다양한 화학 강화 처리 조건에서 화학 강화 처리를 행하여, 다양한 내부 인장 응력 면적(St; 단위 MPa · μm)을 갖는 화학 강화 유리를 제작한다. 그리고, 대면각의 압자 각도 60도를 갖는 다이아몬드 압자를 사용하여, 3 내지 10kgf의 하중을 15초간 유지하는 압자 압입 시험에 의해, 이들 화학 강화 유리를 각각 파괴시켜서, 파괴 후의 화학 강화 유리의 파편의 수(파쇄수)를 각각 계측한다. 그리고, 파쇄수가 10개가 된 내부 인장 응력 면적(St; 단위 MPa · μm)을, 판 두께 t(mm)일 때의 St Limit값=StL(t)로 규정한다. 파쇄수가 10개를 넘을 경우, 10개 미만이 되는 최대 파쇄수 n개의 St 값인 Stn값과, 10개 초과가 되는 최소 파쇄수 m개의 St 값인 Stm값을 사용하여, 하기 식에 의해 StL(t)값을 규정한다.

[0124] $StL(t) = Stn + (10-n) \times (Stm - Stn) / (m-n)$

[0125] 25mm×25mm보다 큰 사이즈의 화학 강화 유리를 사용할 때에는, 화학 강화 유리 내에 25mm×25mm의 영역을 표시하고, 그 영역 내에서 상기 StL(t) 측정을 행한다.

[0126] 또한, StL(t)은 판 두께 t(mm) 및 a에 의존하고, a는 유리 조성에 의존하는 파라미터이다. StL(t)은 t에 대하여 선형적으로 변화하고, 또한 그 기울기는 조성으로 변화하는 파라미터 a로 기술할 수 있다. 또한, a의 값은 30000MPa · μm/mm 이상으로 함으로써, 보다 큰 CS 및 DOL을 도입했을 때에도, 보다 파쇄수가 적고 안전성이 높은 파쇄 양식으로 할 수 있다.

[0127] a의 값은, 보다 바람직하게는 32000MPa · μm/mm 이상이며, 이하, 단계적으로 34000MPa · μm/mm 이상, 36000MPa · μm/mm 이상, 38000MPa · μm/mm 이상, 40000MPa · μm/mm 이상, 42000MPa · μm/mm 이상, 44000MPa · μm/mm 이상, 46000MPa · μm/mm 이상, 48000MPa · μm/mm 이상, 50000MPa · μm/mm 이상이 보다 바람직하다.

[0128] 또한, 본 실시 형태의 화학 강화 유리에 있어서, a가 53000MPa · μm/mm보다 큰 경우에는, 유리의 실투 온도가 높아지고, 유리 제조에 있어서 생산성이 악화될 우려가 있다. 따라서, a의 값은 53000MPa · μm/mm 이하인 것이 바람직하다.

[0129] 또한, 제2 형태의 화학 강화 유리 중 하나는, 표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상이고, 또한, 하기 식 (3), (4) 및 (5)를 충족하는 화학 강화 유리이다.

[0130] $CTL(t) \geq -b \times \ln(t) + c$ (단위: MPa) (3)

[0131] $b \geq 14$ (단위: MPa) (4)

[0132] $c \geq 48.4$ (단위: MPa) (5)

[0133] (여기서, t는 판 두께(mm)이며, CTL(t)은 판 두께 t일 때의 CT Limit의 값임)

[0134] 여기서, CTL(t)은 다음 측정에 의해 구해지는 값이다. 구체적으로는, 25mm×25mm×판 두께 t(mm)의 유리에 대하여, 내부 인장 응력 CT(단위: MPa)가 변화되도록 다양한 화학 강화 처리 조건에서 화학 강화 처리를 행하고, 다양한 내부 인장 응력 CT(단위: MPa)를 갖는 화학 강화 유리를 제작한다. 그리고, 대면각의 압자 각도 60도를 갖는 다이아몬드 압자를 사용하여, 3 내지 10kgf의 하중을 15초간 유지하는 압자 압입 시험에 의해, 이들 화학 강화 유리를 각각 파괴시켜서, 파괴 후의 화학 강화 유리의 파편의 수(파쇄수)를 각각 계측한다. 그리고, 파쇄수가 10개가 된 내부 인장 응력 CT(단위: MPa)를, 판 두께 t(mm)일 때의 CT Limit값=CTL(t)로 규정한다. 파쇄수가 10개를 넘을 경우, 10개 미만이 되는 최대 파쇄수 n개의 CT 값인 CTn값과, 10개 초과가 되는 최소 파쇄수 m개의 CT 값인 CTm값을 사용하여, 하기 식에 의해 CTL(t)값을 규정한다.

[0135] $CTL(t) = CTn + (10-n) \times (CTm - CTn) / (m-n)$

[0136] 25mm×25mm보다 큰 사이즈의 화학 강화 유리를 사용할 때에는, 화학 강화 유리 내에 25mm×25mm의 영역을 표시하고, 그 영역 내에서 상기 CTL(t) 측정을 행한다.

[0137] 또한, CTL(t)은 판 두께 t(mm), b 및 c에 의존하고, b 및 c는 유리 조성에 의존하는 파라미터이다. CTL(t)은 t의 증가에 대하여 감소하고, 식 (3)과 같이 자연대수를 사용하여 기술할 수 있다. 본 실시 형태에 따르면, b 및 c의 값을 각각 14MPa 이상 및 48.4MPa 이상으로 함으로써, 종래보다도 큰 CS 및 DOL을 도입했을 때에도, 보다 파쇄수가 적고 안전성이 높은 파쇄 양식으로 할 수 있다.

- [0138] b의 값은, 보다 바람직하게는 14MPa 이상이고, 이하, 단계적으로 15MPa 이상, 16MPa 이상, 17MPa 이상, 18MPa 이상, 19MPa 이상, 20MPa 이상, 21MPa 이상, 22MPa 이상, 23MPa 이상, 24MPa 이상, 25MPa 이상, 26MPa 이상, 27MPa 이상, 28MPa 이상, 29MPa 이상, 30MPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0139] c의 값은, 보다 바람직하게는 48.4MPa 이상이고, 이하, 단계적으로 49MPa 이상, 50MPa 이상, 51MPa 이상, 52MPa 이상, 53MPa 이상, 54MPa 이상, 55MPa 이상, 56MPa 이상, 57MPa 이상, 58MPa 이상, 59MPa 이상, 60MPa 이상, 61MPa 이상, 62MPa 이상, 63MPa 이상, 64MPa 이상, 65MPa 이상인 것이 바람직하다.
- [0140] 본 실시 형태의 화학 강화 유리에 있어서, b가 35MPa보다 크고, 또한 c가 75MPa보다 큰 경우, 일반적으로 유리의 실크성이 나빠지고, 유리 제조에 있어서 생산성이 악화될 우려가 있다. 따라서, $CTL(t) = -35 \times \ln(t) + 75$ 보다 작은 편이 바람직하다.
- [0141] 또한, St 및 CT 값은, 오리하라 세이사쿠쇼사 제조의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되어 부속 프로그램 FsmV에 의해 해석되는 값 St_F 및 CT_F , 또는 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM 및 박편화 샘플을 사용한 측정에 의해 얻어지는 값 St_A 및 CT_A 를 사용해서, 각각 다음과 같이 정의된다.
- [0142] $St = St_F = 1.515 \times St_A$
- [0143] $CT = CT_F = 1.28 \times CT_A$
- [0144] 여기서, CT_F 는 FsmV로 해석되는 값 CT_{CV} 와 동등한 값이며, 하기 식 (11)로 구해지는 CT' 와는 상이한 것이다.
- [0145] $CS \times DOL' = (t - 2 \times DOL') \times CT' \quad (11)$
- [0146] 여기서, DOL' 는 이온 교환층의 깊이에 상당한다. CT' 를 구하는 상기 식은, 응력 프로파일을 선형으로 근사하고 있으며, 또한, 응력이 제로가 되는 점을 이온 확산층 깊이와 동등하다고 가정하고 있기 때문에, 실제의 내부 인장 응력보다도 크게 견적되어 벼린다는 문제가 있어, 본 실시 형태에 있어서의 내부 인장 응력의 지표로는 부적합하다.
- [0147] 제2 형태의 화학 강화 유리는, 표면에 화학 강화 처리(이온 교환 처리)에 의해 형성된 압축 응력층을 갖는다.
- [0148] 제2 형태의 화학 강화 유리는, 표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상이다. 여기서, 제2 형태의 화학 강화 유리에 있어서의 CS의 한정 이유 및 바람직한 수치 범위는 제1 형태와 마찬가지이다.
- [0149] 또한, 제2 형태의 화학 강화 유리에 있어서의 CS_{90} , CS_{100} 및 $CS_{100} \times t^2$ 의 바람직한 수치 범위 및 그것에 부수되는 기술적 효과는, 제1 형태와 마찬가지이다. 특히, 유리 표면으로부터 $90\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{90})이 25MPa 이상, 또는, 유리 표면으로부터 $100\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_{100})이 15MPa 이상이면, 실용적인 장면에 있어서 화학 강화 유리에 충돌할 수 있는 모래 등의 예각물과의 충돌에 의해 발생하는 흠집에 기인하는 파괴에 대하여, 충분한 내성을 가질 수 있고, 즉, 모래 위 낙하 내성도 우수한 화학 강화 유리로 만들 수 있다.
- [0150] 또한, 제2 형태의 화학 강화 유리에 있어서의 d_h 및 d_m 의 바람직한 수치 범위 및 그것에 부수되는 기술적 효과는, 제1 형태와 마찬가지이다.
- [0151] 또한, 제2 형태의 화학 강화 유리에 있어서의 DOL의 바람직한 수치 범위 및 그것에 부수되는 기술적 효과는, 제1 형태와 마찬가지이다.
- [0152] 또한, 제2 형태의 화학 강화 유리에 있어서의 Sc 및 St 의 바람직한 수치 범위 및 그것에 부수되는 기술적 효과는, 제1 형태와 마찬가지이다.
- [0153] 또한, 제2 형태의 화학 강화 유리는, 판 두께 t 가 2mm 이하인 판상인 것이 바람직하다. 제2 형태의 화학 강화 유리에 있어서의 판 두께 t 의 바람직한 수치 범위 및 그것에 부수되는 기술적 효과는, 제1 형태와 마찬가지이다.
- [0154] 또한, 제2 형태의 화학 강화 유리는, 제1 형태의 화학 강화 유리와 마찬가지로, 판상 이외의 각종 형상을 취할 수 있다.
- [0155] <제3 형태>

- [0156] 계속해서, 제3 형태에 관한 화학 강화 유리에 대하여 설명한다.
- [0157] 제3 형태는, 하기 조건에서의 모래 위 낙하 시험에 의한 평균 깨짐 높이가 250mm 이상이며,
- [0158] 하기 조건에서의 압자 압입 시험에 의한 파쇄수가 30개 이하이고,
- [0159] 판 두께 t 가 0.4 내지 2mm이고,
- [0160] 표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상이며, 또한,
- [0161] 압축 응력총의 깊이(DOL)가 100μm 이상인 화학 강화 유리에 관한 것이다.
- [0162] 제3 형태에 있어서의 화학 강화 유리의 모래 위 낙하 시험에 의한 평균 깨짐 높이는, 우수한 모래 위 낙하 내성을 갖는다는 관점에서, 250mm 이상이고, 바람직하게는 300mm 이상이고, 보다 바람직하게는 350mm 이상이다. 여기서, 제3 형태에 있어서의 화학 강화 유리의 평균 깨짐 높이는, 하기 조건에서의 모래 위 낙하 시험에 의해 측정되는 것으로 한다.
- [0163] 모래 위 낙하 시험 조건:
- [0164] 경질 나일론제의 MOC판(50mm×50mm, 중량: 54g)에 화학 강화 유리(50mm×50mm×판 두께 t (mm))를 스펜지 양면 테이프(50mm×50mm×두께 3mm)를 개재해서 접합하여, 측정 시료를 제작한다. 이어서, 15cm×15cm의 사이즈의 SUS판 위에 1g의 규사(타케오리사 제조 5호 규사)를 균일해지도록 뿐리고, 제작한 측정 시료를, 화학 강화 유리를 아래로 하여, 규사가 뿐려진 SUS판의 표면에 소정의 높이(낙하 높이)로부터 낙하시킨다. 낙하 시험은 낙하 높이: 10mm부터 개시하여, 10mm씩 높이를 높여서 실시하고, 화학 강화 유리가 깨진 높이를 깨짐 높이(단위mm)로 한다. 낙하 시험은 각 예에 대하여 5회 이상 실시하고, 낙하 시험에서의 깨짐 높이의 평균값을, 평균 깨짐 높이(단위: mm)로 한다.
- [0165] 또한, 제3 형태에 있어서의 화학 강화 유리의 압자 압입 시험에 의한 파쇄수는, 만일 파괴(파쇄)되어도 보다 안전한 파괴(파쇄)가 된다는 관점에서, 30개 이하이고, 바람직하게는 20개 이하이고, 보다 바람직하게는 10개 이하이고, 더욱 바람직하게는 5개 이하이고, 특히 바람직하게는 2개 이하이다. 여기서, 제3 형태에 있어서의 화학 강화 유리의 파괴수는, 하기 조건에서의 압자 압입 시험에 의해 측정되는 것으로 한다.
- [0166] 압자 압입 시험 조건:
- [0167] 25mm×25mm×판 두께 t (mm)의 화학 강화 유리에 대하여, 대면각의 압자 각도 60도를 갖는 다이아몬드 압자를 사용하여, 3 내지 10kgf의 하중을 15초간 유지하는 압자 압입 시험에 의해, 화학 강화 유리를 파괴시켜서, 파괴 후의 화학 강화 유리의 파쇄수를 계측한다. 25mm×25mm보다 큰 사이즈의 화학 강화 유리를 사용할 때에는, 화학 강화 유리 내에 25mm×25mm의 영역을 표시하고, 그 영역 내에서 압자 압입 시험 및 파쇄수의 계측을 행한다. 화학 강화 유리가 곡면 형상을 가질 때에는, 투영 면적으로 25mm×25mm의 사이즈를 화학 강화 유리의 곡면 위에 표시시키고, 그 영역 내에서 압자 압입 시험 및 파쇄수의 계측을 행한다.
- [0168] 또한, 제3 형태의 화학 강화 유리는, 판상(유리판)이며, 그 판 두께 (t)는 화학 강화에 의해 현저한 강도 향상을 가능하게 한다는 관점에서, 예를 들어 2mm 이하이고, 바람직하게는 1.5mm 이하이고, 보다 바람직하게는 1mm 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.9mm 이하이고, 특히 바람직하게는 0.8mm 이하이고, 가장 바람직하게는 0.7mm 이하이다. 또한, 당해 판 두께는, 화학 강화 처리에 의한 충분한 강도 향상의 효과를 얻는 관점에서는, 예를 들어 0.3mm 이상이고, 바람직하게는 0.4mm 이상이고, 보다 바람직하게는 0.5mm 이상이다.
- [0169] 제3 형태의 화학 강화 유리는, 표면 압축 응력(CS)이 300MPa 이상이다. 여기서, 제3 형태의 화학 강화 유리에 있어서의 CS의 한정 이유 및 바람직한 수치 범위는 제1 형태와 마찬가지이다.
- [0170] 또한, 제3 형태의 화학 강화 유리에 있어서의 DOL은, 실용적인 장면에 있어서 화학 강화 유리에 충돌할 수 있는 모래 등의 예각물과의 충돌에 의해 발생하는 흠집에 기인하는 파괴에 대하여 충분한 내성을 갖는다는 관점에서, 100μm 이상이다. DOL은, 보다 바람직하게는 110μm 이상이고, 더욱 바람직하게는 120μm 이상이고, 특히 바람직하게는 130μm 이상이다.
- [0171] 또한, 제3 형태의 화학 강화 유리에 있어서의 CS_{90} , CS_{100} 및 $CS_{100} \times t^2$ 의 바람직한 수치 범위 및 그것에 부수되는 기술적 효과는, 제1 형태와 마찬가지이다.
- [0172] 또한, 제3 형태의 화학 강화 유리에 있어서의 d_h 및 d_m 의 바람직한 수치 범위 및 그것에 부수되는 기술적

효과는, 제1 형태와 마찬가지이다.

[0173] 또한, 제3 형태의 화학 강화 유리에 있어서의 Sc 및 St의 바람직한 수치 범위 및 그것에 부수되는 기술적 효과도, 제1 형태와 마찬가지이다.

[0174] 제3 형태에 관한 화학 강화 유리는, CT 또는 St가 커도 파쇄수가 적고, 안전성이 높은 화학 강화 유리이다.

[0175] <화학 강화용 유리>

[0176] 계속해서, 본 발명의 화학 강화용 유리에 대하여 설명한다.

[0177] 이하에 있어서 화학 강화용 유리의 유리 조성을, 화학 강화 유리의 모조성이라고 하는 경우가 있다.

[0178] 화학 강화 유리의 두께가 충분히 큰 경우에는, 화학 강화 유리의 인장 응력을 갖는 부분(이하, 인장 응력 부분이라고도 함)은 이온 교환되지 않은 부분이기 때문에, 화학 강화 유리의 인장 응력 부분은, 화학 강화 전의 유리와 동일한 조성을 갖고 있다. 그 경우에는, 화학 강화 유리의, 인장 응력 부분의 조성을 화학 강화 유리의 모조성이라 간주할 수 있다.

[0179] 유리의 조성은, 간이적으로는 형광 액스선법에 의한 반정량 분석에 의해 구하는 것도 가능하지만, 보다 정확하게는, ICP 발광 분석 등의 습식 분석법에 의해 측정할 수 있다.

[0180] 또한, 각 성분의 함유량은, 특별히 언급하지 않는 한, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로 나타내기로 한다.

[0181] 본 발명의 화학 강화용 유리용의 조성(본 발명의 화학 강화 유리의 모조성)으로서는, 예를 들어 SiO_2 를 50 내지 80%, Al_2O_3 을 1 내지 30%, B_2O_3 을 0 내지 5%, P_2O_5 를 0 내지 4%, Li_2O 를 3 내지 20%, Na_2O 를 0 내지 8%, K_2O 를 0 내지 10%, MgO 를 3 내지 20%, CaO 를 0 내지 20%, SrO 를 0 내지 20%, BaO 를 0 내지 15%, ZnO 를 0 내지 10%, TiO_2 를 0 내지 1%, ZrO_2 를 0 내지 8% 함유하는 것이 바람직하다.

[0182] 예를 들어, SiO_2 를 63 내지 80%, Al_2O_3 을 7 내지 30%, B_2O_3 을 0 내지 5%, P_2O_5 를 0 내지 4%, Li_2O 를 5 내지 15%, Na_2O 를 4 내지 8%, K_2O 를 0 내지 2%, MgO 를 3 내지 10%, CaO 를 0 내지 5%, SrO 를 0 내지 20%, BaO 를 0 내지 15%, ZnO 를 0 내지 10%, TiO_2 를 0 내지 1%, ZrO_2 를 0 내지 8% 함유하고, Ta_2O_5 , Gd_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 을 함유하지 않는 유리를 들 수 있다.

[0183] 본 화학 강화용 유리는, $\text{X} = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8$ 에 기초하여 산출되는 X의 값이 30000 이상인 것이 바람직하다.

[0184] 또한, $\text{Z} = \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 + \text{Na}_2\text{O} \times 44.2 + \text{K}_2\text{O} \times (-387) + \text{MgO} \times 660 + \text{CaO} \times 569 + \text{SrO} \times 291 + \text{ZrO}_2 \times 510$ 에 기초하여 산출되는 Z의 값이 20000 이상인 것이 바람직하다.

[0185] SiO_2 는 유리의 골격을 구성하는 성분이다. 또한, 화학적 내구성을 높이는 성분이고, 유리 표면에 흠집(암흔)이 생겼을 때의 크랙 발생을 저감시키는 성분이며, SiO_2 의 함유량은 50% 이상인 것이 바람직하다. SiO_2 의 함유량은, 보다 바람직하게는, 이하, 단계적으로 54% 이상, 58% 이상, 60% 이상, 63% 이상, 66% 이상, 68% 이상이다. 한편, SiO_2 의 함유량이 80% 초과이면 용융성이 현저하게 저하된다. SiO_2 의 함유량은 80% 이하이고, 보다 바람직하게는 78% 이하, 더욱 바람직하게는 76% 이하, 특히 바람직하게는 74% 이하, 가장 바람직하게는 72% 이하이다.

[0186] Al_2O_3 은 화학 강화 유리의 파쇄성을 향상시키는 성분이다. 여기서 유리의 파쇄성이 높다란, 유리가 깨졌을 때의 파편수가 적은 것을 말한다. 파쇄성이 높은 유리는, 파괴되었을 때 파편이 훌날리기 어려운 점에서, 안전성이 높다고 할 수 있다. 또한, Al_2O_3 은 화학 강화 시의 이온 교환 성능을 향상시키고, 강화 후의 표면 압축 응력을 크게 하기 위해 유효한 성분이기 때문에, Al_2O_3 의 함유량은 1% 이상인 것이 바람직하다. Al_2O_3 은 유리의 Tg를 높이는 성분이며, 영률을 높이는 성분이기도 하다. Al_2O_3 의 함유량은, 보다 바람직하게는, 이하, 단계적으로 3% 이상, 5% 이상, 7% 이상, 8% 이상, 9% 이상, 10% 이상, 11% 이상, 12% 이상, 13% 이상이다. 한편, Al_2O_3 의 함유량이 30% 초과이면 유리의 내산성이 저하되거나, 또는 실투 온도가 높아진다. 또한, 유리의 점성

이 증대되어 용융성이 저하된다. Al_2O_3 의 함유량은, 바람직하게는 30% 이하이고, 보다 바람직하게는 25% 이하, 더욱 바람직하게는 20% 이하, 특히 바람직하게는 18% 이하, 가장 바람직하게는 15% 이하이다. 한편, Al_2O_3 의 함유량이 큰 경우에는 유리 용융 시의 온도가 커져 생산성이 저하된다. 유리의 생산성을 고려하는 경우에는, Al_2O_3 의 함유량은 바람직하게는 11% 이하이고, 이하, 단계적으로 10% 이하, 9% 이하, 8% 이하, 7% 이하인 것이 바람직하다.

[0187] B_2O_3 은, 화학 강화용 유리 또는 화학 강화 유리의 침평 내성을 향상시키고, 또한 용융성을 향상시키는 성분이다. B_2O_3 은 필수적이지는 않지만, B_2O_3 을 함유시키는 경우의 함유량은, 용융성을 향상시키기 위해 바람직하게는 0.5% 이상이고, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 2% 이상이다. 한편, B_2O_3 의 함유량이 5%를 초과하면 용융 시에 맥리가 발생하여 화학 강화용 유리의 품질이 떨어지기 쉽기 때문에 5% 이하가 바람직하다. B_2O_3 의 함유량은, 보다 바람직하게는 4% 이하, 더욱 바람직하게는 3% 이하이고, 특히 바람직하게는 1% 이하이다. 내산성을 높이기 위해서는 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0188] P_2O_5 는, 이온 교환 성능 및 침평 내성을 향상시키는 성분이다. P_2O_5 는 함유시키지 않아도 되지만, P_2O_5 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이며, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 2% 이상이다. 한편, P_2O_5 의 함유량이 4% 초과이면, 화학 강화 유리의 파쇄성이 저하되고, 또한 내산성이 현저하게 저하된다. P_2O_5 의 함유량은, 바람직하게는 4% 이하, 보다 바람직하게는 3% 이하, 더욱 바람직하게는 2% 이하, 특히 바람직하게는 1% 이하이다. 내산성을 높이기 위해서는 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0189] Li_2O 는, 또한 이온 교환에 의해 표면 압축 응력을 형성시키는 성분이며, 화학 강화 유리의 파쇄성을 개선시키는 성분이다.

[0190] 유리 표면의 Li 이온을 Na 이온으로 교환하고, 상기 CS_{90} 이 30MPa 이상이 되는 화학 강화 처리를 행하는 경우, Li_2O 의 함유량은, 바람직하게는 3% 이상이며, 보다 바람직하게는 4% 이상, 더욱 바람직하게는 5% 이상, 특히 바람직하게는 6% 이상, 전형적으로는 7% 이상이다. 한편, Li_2O 의 함유량이 20% 초과이면 유리의 내산성이 현저하게 저하된다. Li_2O 의 함유량은 20% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 18% 이하, 더욱 바람직하게는 16% 이하, 특히 바람직하게는 15% 이하, 가장 바람직하게는 13% 이하이다.

[0191] 한편, 유리 표면의 Na 이온을 K 이온으로 교환하고, 상기 CS_{90} 이 30MPa 이상이 되는 화학 강화 처리를 행하는 경우, Li_2O 의 함유량이 3% 초과이면, 압축 응력의 크기가 저하되고, CS_{90} 이 30MPa 이상을 달성하는 것이 어려워진다. 이 경우, Li_2O 의 함유량은 3% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2% 이하, 더욱 바람직하게는 1% 이하, 특히 바람직하게는 0.5% 이하이고, 가장 바람직하게는 Li_2O 를 실질적으로 함유하지 않는다.

[0192] 또한, 본 명세서에 있어서 「실질적으로 함유하지 않는다」란, 원재료 등에 포함되는 불가피한 불순물을 제외하여 함유하지 않는, 즉, 의도적으로 함유시킨 것이 아닌 것을 의미한다. 구체적으로는, 유리 조성 중의 함유량이 0.1몰% 미만인 것을 가리킨다.

[0193] Na_2O 는 이온 교환에 의해 표면 압축 응력층을 형성시키고, 또한 유리의 용융성을 향상시키는 성분이다.

[0194] 유리 표면의 Li 이온을 Na 이온으로 교환하고, 상기 CS_{90} 이 30MPa 이상이 되는 화학 강화 처리를 행하는 경우, Na_2O 는 함유하지 않아도 되지만, 유리의 용융성을 중시하는 경우에는 함유해도 된다. Na_2O 를 함유시키는 경우의 함유량은 1% 이상이면 바람직하다. Na_2O 의 함유량은, 보다 바람직하게는 2% 이상, 더욱 바람직하게는 3% 이상이다. 한편, Na_2O 의 함유량이 8% 초과이면 이온 교환에 의해 형성되는 표면 압축 응력이 현저하게 저하된다. Na_2O 의 함유량은, 바람직하게는 8% 이하이고, 보다 바람직하게는 7% 이하, 더욱 바람직하게는 6% 이하, 특히 바람직하게는 5% 이하, 가장 바람직하게는 4% 이하이다.

[0195] 한편, 유리 표면의 Na 이온을 K 이온으로 교환하고, 상기 CS_{90} 이 30MPa 이상이 되는 화학 강화 처리를 행하는 경우에는 Na 는 필수적이며, 그 함유량은 5% 이상이다. Na_2O 의 함유량은, 바람직하게는 5% 이상이고, 보다 바람직하게는 7% 이상, 더욱 바람직하게는 9% 이상, 특히 바람직하게는 11% 이상, 가장 바람직하게는 12% 이상

이다. 한편, Na_2O 의 함유량이 20% 초과이면 유리의 내산성이 현저하게 저하된다. Na_2O 의 함유량은, 바람직하게는 20% 이하이고, 보다 바람직하게는 18% 이하, 더욱 바람직하게는 16% 이하, 특히 바람직하게는 15% 이하, 가장 바람직하게는 14% 이하이다.

[0196] 질산칼륨과 질산나트륨의 혼합 용융염에 침지하는 등의 방법에 의해, 유리 표면의 Li 이온과 Na 이온, Na 이온과 K 이온을 동시에 이온 교환하는 경우에는, Na_2O 의 함유량은, 바람직하게는 10% 이하이고, 보다 바람직하게는 9% 이하, 더욱 바람직하게는 7% 이하, 특히 바람직하게는 6% 이하, 가장 바람직하게는 5% 이하이다. 또한, Na_2O 의 함유량은, 바람직하게는 2% 이상, 보다 바람직하게는 3% 이상, 더욱 바람직하게는 4% 이상이다.

[0197] K_2O 는, 이온 교환 성능을 향상시키는 등을 위해 함유시켜도 된다. K_2O 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이며, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 2% 이상, 특히 바람직하게는 3% 이상이다. 한편, K_2O 의 함유량이 10% 초과이면, 화학 강화 유리의 파쇄성이 저하되기 때문에, K_2O 의 함유량은 10% 이하인 것이 바람직하다. K_2O 의 함유량은, 보다 바람직하게는 8% 이하이고, 더욱 바람직하게는 6% 이하이고, 특히 바람직하게는 4% 이하이고, 가장 바람직하게는 2% 이하이다.

[0198] MgO 는, 화학 강화 유리의 표면 압축 응력을 증대시키는 성분이고, 파쇄성을 개선시키는 성분이며, 함유시키는 것이 바람직하다. MgO 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 3% 이상이고, 보다 바람직하게는, 이하, 단계적으로 4% 이상, 5% 이상, 6% 이상, 7% 이상, 8% 이상이다. 한편, MgO 의 함유량이 20% 초과이면 화학 강화용 유리가 용융 시에 실투하기 쉬워진다. MgO 의 함유량은 20% 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는, 이하, 단계적으로 18% 이하, 15% 이하, 14% 이하, 13% 이하, 12% 이하, 11% 이하, 10% 이하이다.

[0199] CaO 는, 화학 강화용 유리의 용융성을 향상시키는 성분이고, 화학 강화 유리의 파쇄성을 개선시키는 성분이며, 함유시켜도 된다. CaO 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이고, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 2% 이상이고, 특히 바람직하게는 3% 이상, 가장 바람직하게는 5% 이상이다. 한편, CaO 의 함유량이 20% 초과가 되면 이온 교환 성능이 현저하게 저하되기 때문에 20% 이하가 바람직하다. CaO 의 함유량은, 보다 바람직하게는 14% 이하이고, 더욱 바람직하게는, 이하, 단계적으로 10% 이하, 8% 이하, 6% 이하, 3% 이하, 1% 이하이다.

[0200] SrO 는, 화학 강화용 유리의 용융성을 향상시키는 성분이고, 화학 강화 유리의 파쇄성을 개선시키는 성분이며, 함유시켜도 된다. SrO 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이고, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 2% 이상이며, 특히 바람직하게는 3% 이상, 가장 바람직하게는 5% 이상이다. 한편, SrO 의 함유량이 20% 초과가 되면 이온 교환 성능이 현저하게 저하되기 때문에 20% 이하가 바람직하다. SrO 의 함유량은, 보다 바람직하게는 14% 이하이고, 더욱 바람직하게는, 이하, 단계적으로 10% 이하, 8% 이하, 6% 이하, 3% 이하, 1% 이하이다.

[0201] BaO 는, 화학 강화용 유리의 용융성을 향상시키는 성분이고, 화학 강화 유리의 파쇄성을 개선시키는 성분이며, 함유시켜도 된다. BaO 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이고, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 2% 이상이며, 특히 바람직하게는 3% 이상, 가장 바람직하게는 5% 이상이다. 한편, BaO 의 함유량이 15% 초과가 되면 이온 교환 성능이 현저하게 저하된다. BaO 의 함유량은 15% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는, 이하, 단계적으로 10% 이하, 8% 이하, 6% 이하, 3% 이하, 1% 이하이다.

[0202] ZnO 는 유리의 용융성을 향상시키는 성분이며, 함유시켜도 된다. ZnO 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.25% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.5% 이상이다. 한편, ZnO 의 함유량이 10% 초과가 되면 유리의 내후성이 현저하게 저하된다. ZnO 의 함유량은 10% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 7% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하이고, 특히 바람직하게는 2% 이하이고, 가장 바람직하게는 1% 이하이다.

[0203] TiO_2 는, 화학 강화 유리의 파쇄성을 개선시키는 성분이며, 함유시켜도 된다. TiO_2 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.1% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.15% 이상, 더욱 바람직하게는 0.2% 이상이다. 한편, TiO_2 의 함유량이 5% 초과이면 용융 시에 실투하기 쉬워져, 화학 강화 유리의 품질이 저하될 우려가 있다. TiO_2 의 함유량은 1% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5% 이하, 더욱 바람직하게는 0.25% 이하이다.

[0204] ZrO_2 는, 이온 교환에 의한 표면 압축 응력을 증대시키는 성분이고, 화학 강화용 유리의 파쇄성을 개선시키는 효과가 있으며, 함유시켜도 된다. ZrO_2 를 함유시키는 경우의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이고, 보다 바람

직하게는 1% 이상이다. 한편, ZrO_2 의 함유량이 8% 초과이면 용융 시에 실투하기 쉬워져, 화학 강화 유리의 품질이 저하될 우려가 있다. ZrO_2 의 함유량은 8% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6% 이하, 더욱 바람직하게는 4% 이하이고, 특히 바람직하게는 2% 이하이고, 가장 바람직하게는 1.2% 이하이다.

[0205] Y_2O_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 는, 화학 강화 유리의 파쇄성을 개선시키는 성분이며, 함유시켜도 된다. 이들 성분을 함유시키는 경우의 각각의 함유량은, 바람직하게는 0.5% 이상이고, 보다 바람직하게는 1% 이상, 더욱 바람직하게는 1.5% 이상이고, 특히 바람직하게는 2% 이상, 가장 바람직하게는 2.5% 이상이다. 한편, Y_2O_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 의 함유량은 각각 8% 초과이면 용융 시에 유리가 실투하기 쉬워져 화학 강화 유리의 품질이 저하될 우려가 있다. Y_2O_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 의 함유량은 각각 8% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 6% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하이고, 특히 바람직하게는 4% 이하이고, 가장 바람직하게는 3% 이하이다.

[0206] Ta_2O_5 , Gd_2O_3 은, 화학 강화 유리의 파쇄성을 개선하기 위해 소량 함유해도 되지만, 굴절률이나 반사율이 높아지므로 1% 이하가 바람직하고, 0.5% 이하가 보다 바람직하고, 함유하지 않는 것이 더욱 바람직하다.

[0207] 또한, 유리에 착색을 행하여 사용할 때에는, 원하는 화학 특성의 달성을 저해하지 않는 범위에서 착색 성분을 첨가해도 된다. 착색 성분으로서는, 예를 들어 Co_3O_4 , MnO_2 , Fe_2O_3 , NiO , CuO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , Bi_2O_3 , SeO_2 , TiO_2 , CeO_2 , Er_2O_3 , Nd_2O_3 등을 적합한 것으로서 들 수 있다.

[0208] 착색 성분의 함유량은, 산화물 기준의 몰 백분율 표시로, 합계 7% 이하의 범위가 바람직하다. 7%를 초과하면 유리가 실투되기 쉬워져 바람직하지 않다.

[0209] 이 함유량은 바람직하게는 5% 이하이고, 보다 바람직하게는 3% 이하이고, 더욱 바람직하게는 1% 이하이다. 유리의 가시광 투과율을 우선시키는 경우에는, 이들 성분은 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0210] 유리의 용융 시의 청정제로서, SO_3 , 염화물, 불화물 등을 적절히 함유해도 된다. As_2O_3 은 함유하지 않는 것이 바람직하다. Sb_2O_3 을 함유하는 경우에는, 0.3% 이하가 바람직하고, 0.1% 이하가 보다 바람직하고, 함유하지 않는 것이 가장 바람직하다.

[0211] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리는, 은 이온을 표면에 가짐으로써, 항균성을 부여할 수 있다.

[0212] 또한, 본 발명의 화학 강화용 유리는, 파괴 인성값(K1c)이 $0.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상인 것이 바람직하고, $0.75 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $0.77 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상인 것이 더욱 바람직하고, $0.80 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상인 것이 특히 바람직하고, $0.82 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상인 것이 가장 바람직하다. 당해 파괴 인성값(K1c)이 $0.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이상이면 유리의 파괴 시의 파쇄수를 효과적으로 억제할 수 있다.

[0213] 또한, 본 명세서에 있어서의 파괴 인성값(K1c)이란, 후술하는 실시예에서 상세하게 설명되는 DCDC법에 의해 K1-v 곡선을 측정하여 구해지는 파괴 인성값이다.

[0214] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리는, 내부 인장층의 면적 $St(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 이 $StL(t)(\text{MPa} \cdot \mu\text{m})$ 이하인 것이 바람직하다. St 가 $StL(t)$ 이하이면, 실제로 파괴되어도 파쇄수가 적어진다.

[0215] 또한, 본 발명의 화학 강화 유리에 있어서는, 내부 인장 응력 $CT(\text{MPa})$ 가, $CTL(t)(\text{MPa})$ 이하인 것이 바람직하다. CT 가 $CTL(t)$ 이하이면, 실제로 파괴되어도 파쇄수가 적어진다.

[0216] 또한, 본 발명에 있어서는, 화학 강화용 유리의 영률이 70GPa 이상임과 함께, 화학 강화 유리의 최표면에 있어서의 압축 응력값(CS_0)과 유리 표면으로부터 $1\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값(CS_1)의 차가 50MPa 이하인 것이 바람직하다. 이와 같이 하면, 화학 강화 처리 후에 유리 표면의 연마 처리를 행했을 때의 힘이 발생하기 어려우므로 바람직하다.

[0217] 화학 강화용 유리의 영률은, 보다 바람직하게는 74GPa 이상, 특히 바람직하게는 78GPa 이상, 더욱 바람직하게는 82GPa 이상이다. 영률의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 90GPa 이하이고, 바람직하게는 88GPa 이하이다. 영률은, 예를 들어 초음파 펄스법에 의해 측정할 수 있다.

[0218] 또한, CS_0 과 CS_1 의 차는, 바람직하게는 50MPa 이하이고, 보다 바람직하게는 40MPa 이하이고, 더욱 바람직하게는 30

MPa 이하이다.

[0219] 또한, CS₀은, 바람직하게는 300MPa 이상이고, 보다 바람직하게는 350MPa 이상이고, 더욱 바람직하게는 400MPa 이상이다. 한편, CS₀의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 1200MPa 이하이고, 바람직하게는 1000MPa 이하이고, 더욱 바람직하게는 800MPa 이하이다.

[0220] 또한, CS₁은, 바람직하게는 250MPa 이상이고, 보다 바람직하게는 300MPa 이상이고, 더욱 바람직하게는 350MPa 이상이다. 한편, CS₁의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 1150MPa 이하이고, 바람직하게는 1100MPa 이하이고, 더욱 바람직하게는 1050MPa 이하이다.

[0221] 본 발명의 화학 강화 유리는, 예를 들어 이하와 같이 하여 제조할 수 있다.

[0222] 먼저, 화학 강화 처리에 제공할 유리를 준비한다. 화학 강화 처리에 제공할 유리는, 본 발명의 화학 강화용 유리가 바람직하다. 화학 강화 처리에 제공할 유리는 통상의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 유리의 각 성분의 원료를 조합하고, 유리 용융 가마에서 가열 용융한다. 그 후, 공지된 방법에 의해 유리를 균질화하고, 유리판 등의 원하는 형상으로 성형하여 서냉한다.

[0223] 유리판의 성형법으로서는, 예를 들어 플로트법, 프레스법, 퓨전법 및 다운드로우법을 들 수 있다. 특히, 대량 생산에 적합한 플로트법이 바람직하다. 또한, 플로트법 이외의 연속 성형법, 즉, 퓨전법 및 다운드로우법도 바람직하다.

[0224] 그 후, 성형한 유리를 필요에 따라서 연삭 및 연마 처리하고, 유리 기판을 형성한다. 또한, 유리 기판을 소정의 형상 및 크기로 절단하거나, 유리 기판의 모따기 가공을 행하는 경우, 후술하는 화학 강화 처리를 실시하기 전에, 유리 기판의 절단이나 모따기 가공을 행하면, 그 후의 화학 강화 처리에 의해 단면에도 압축 응력층이 형성되기 때문에 바람직하다.

[0225] 얻어진 유리판에 화학 강화 처리를 실시한 후, 세정 및 건조함으로써, 본 발명의 화학 강화 유리를 제조할 수 있다.

[0226] 화학 강화 처리는, 종래 공지된 방법에 의해 행할 수 있다. 화학 강화 처리에 있어서는, 큰 이온 반경의 금속 이온(전형적으로는, K 이온)을 포함하는 금속염(예를 들어, 질산칼륨)의 용액에, 침지 등에 의해 유리판을 접촉 시킴으로써, 유리판 내의 작은 이온 반경의 금속 이온(전형적으로는, Na 이온 또는 Li 이온)이 큰 이온 반경의 금속 이온으로 치환된다.

[0227] 화학 강화 처리(이온 교환 처리)는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 360 내지 600°C로 가열된 질산칼륨 등의 용융염 내에, 유리판을 0.1 내지 500시간 침지함으로써 행할 수 있다. 또한, 용융염의 가열 온도로서는, 375 내지 500°C가 바람직하고, 또한, 용융염 내로의 유리판의 침지 시간은, 0.3 내지 200시간인 것이 바람직하다.

[0228] 화학 강화 처리를 행하기 위한 용융염으로서는, 질산염, 황산염, 탄산염, 염화물 등을 들 수 있다. 이 중 질산염으로서는, 질산리튬, 질산나트륨, 질산칼륨, 질산세슘, 질산은 등을 들 수 있다. 황산염으로서는, 황산리튬, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산세슘, 황산은 등을 들 수 있다. 탄산염으로서는, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨 등을 들 수 있다. 염화물로서는, 염화리튬, 염화나트륨, 염화칼륨, 염화세슘, 염화은 등을 들 수 있다. 이들 용융염은 단독으로 사용해도 되고, 복수종을 조합하여 사용해도 된다.

[0229] 본 발명에 있어서, 화학 강화 처리의 처리 조건은 특별히 한정되지 않고, 유리의 특성 · 조성이나 용융염의 종류, 그리고 최종적으로 얻어지는 화학 강화 유리에 원하는 표면 압축 응력(CS)이나 압축 응력층의 깊이(DOL) 등의 화학 강화 특성 등을 고려하여 적절한 조건을 선택하면 된다.

[0230] 또한, 본 발명에 있어서는, 화학 강화 처리를 1회만 행해도 되고, 또는 2 이상의 상이한 조건에서 복수회의 화학 강화 처리(다단 강화)를 행해도 된다. 여기서, 예를 들어 1단계의 화학 강화 처리로서, CS가 상대적으로 낮아지는 조건에서 화학 강화 처리를 행한 후에, 2단계의 화학 강화 처리로서, CS가 상대적으로 높아지는 조건에서 화학 강화 처리를 행하면, 화학 강화 유리의 최표면의 CS를 높이면서, 내부 인장 응력 면적(St)을 억제 할 수 있고, 결과적으로 내부 인장 응력(CT)을 조금 낮게 억제할 수 있다.

[0231] 본 발명의 화학 강화 유리는, 휴대 전화, 스마트폰, 휴대 정보 단말기(PDA), 태블릿 단말기 등의 모바일 기기 등에 사용되는 커버 유리로서 특히 유용하다. 또한, 휴대를 목적으로 하지 않는, 텔레비전(TV), 퍼스널 컴퓨터

(PC), 터치 패널 등의 디스플레이 장치의 커버 유리, 엘리베이터 벽면, 가옥이나 빌딩 등의 건축물의 벽면(전체 면 디스플레이), 창 유리 등의 건축용 자재, 테이블 텁, 자동차나 비행기 등의 내장 등이나 그것들의 커버 유리로서, 또한 굽힘 가공이나 성형에 의해 판상이 아닌 곡면 형상을 갖는 하우징 등의 용도에도 유용하다.

[0232] [실시예]

[0233] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 설명하지만, 본 발명은 이것들에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 표 중의 각 측정 결과에 대해서, 공란은 미측정인 것을 나타낸다.

[0234] (화학 강화 유리의 제작)

[0235] 표 1 내지 9에 나타나는 예 S-1 내지 S-13, S-15 내지 S-29 및 S-31 내지 S-53의 각 화학 강화 유리와, 예 S-14 및 S-30의 유리를, 이하와 같이 하여 제작하였다.

[0236] 먼저, 예 S-1 내지 S-6, S-13 내지 S-23, S-30 내지 S-33에 대해서, 표 중에 나타나는 산화물 기준의 몰 백분율 표시의 각 유리 조성이 되도록 유리판을 플로트 가마에서 제작하였다. 산화물, 수산화물, 탄산염 또는 질산염 등 일반적으로 사용되고 있는 유리 원료를 적절히 선택하여 용해 가마에서 용해하고, 플로트법으로 판 두께가 1.1 내지 1.3mm가 되도록 성형하였다. 얻어진 판유리를 절단, 연삭하고, 마지막으로 양면을 경면으로 가공하여, 세로 50mm×가로 50mm×판 두께 t(mm)의 판상 유리를 얻었다. 또한, 판 두께 t(mm)는 표 중에 나타나 있다.

[0237] 또한, 예 S-7 내지 S-12, S-24 내지 S-29, S-34 내지 S-53의 유리에 대해서, 표 중에 나타나는 산화물 기준의 몰 백분율 표시의 각 유리 조성이 되도록 유리판을 백금 도가니 용융으로 제작하였다. 산화물, 수산화물, 탄산염 또는 질산염 등 일반적으로 사용되고 있는 유리 원료를 적절히 선택하고, 유리로서 1000g이 되도록 청량하였다. 이어서, 혼합한 원료를 백금 도가니에 넣고, 1500 내지 1700°C의 저항 가열식 전기로에 투입하여 3시간 정도 용융하고, 탈포, 균질화하였다. 얻어진 용융 유리를 형재에 유입하고, 유리 전이점 +50°C의 온도에 있어서 1시간 유지한 후, 0.5°C/분의 속도로 실온까지 냉각하여, 유리 블력을 얻었다. 얻어진 유리 블력을 절단, 연삭하고, 마지막으로 양면을 경면으로 가공하여, 세로 50mm×가로 50mm×판 두께 t(mm)의 판상 유리를 얻었다. 또한, 판 두께 t(mm)는 표 중에 나타나 있다.

[0238] 계속해서, 예 S-1 내지 S-13, S-15 내지 S-29 및 S-31 내지 S-53의 각 유리에 대하여 화학 강화 처리를 행함으로써, 화학 강화 유리를 얻었다. 각 유리의 화학 강화 처리 조건에 대해서는, 표 중에 나타나 있다.

[0239] 또한, 예 S-14 및 S-30의 유리에 대해서는, 화학 강화 처리는 행하지 않았다.

[0240] 예 S-1 내지 S-13 및 S-15 내지 S-27의 각 화학 강화 유리에 대해서, 표면 압축 응력 CS(단위: MPa), 압축 응력 층의 두께 DOL(단위: μm), 내부 인장 응력 CT(단위: MPa), 유리 표면으로부터 $x_{\mu m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값 CS_x (단위: MPa), 유리 표면으로부터 $x_{\mu m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값과 판 두께 t(mm)의 제곱의 곱 $CS_x \times t^2$ (단위: MPa · mm²), 압축 응력값이 표면 압축 응력의 2분의 1이 되는 유리 표면으로부터의 깊이 d_h (단위: μm)를, 오리하라 세이사쿠쇼사 제조의 표면 응력계 FSM-6000 및 부속 프로그램 FsmV에 의해 측정하였다. 예 S-28 내지 S-29 및 S-31 내지 S-37, S-39, S-42, S-44에 대해서는, 상술한 가부시키가이샤 도쿄 인스트루먼츠 제조 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM 및 박편 샘플을 사용한 수법에 의해, CS, DOL, CT, CS_x , $CS_x \times t^2$, d_h 를 측정하였다. S-38, S-40, S-41, S-43, S-45 내지 S-53에 대해서는, 오리하라 세이사쿠쇼사 제조의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 CS를 측정하고, 또한, 상술한 Abrio-IM 및 박편 샘플을 사용한 수법에 의해, DOL, CT, CS_x , $CS_x \times t^2$, d_h 를 측정하였다. 이를 결과를 표 중에 나타낸다.

[0241] 또한, 몇 가지 예에 대해서는, Sc값(단위: MPa · μm), ΔCS_{100-90} (단위: MPa/μm), CS_{DOL-20} (단위: MPa/μm)을 합하여 나타낸다.

[0242] 또한, 예 S-1 내지 S-53의 각 예에 대해서, 유리의 조성에 기초하여, X, Z값을 산출하였다. 또한, 예 S-1 내지 S-13, S-15 내지 S-29 및 S-31 내지 S-53의 각 화학 강화 유리에 대해서는, 화학 강화 처리 전의 유리 조성(화학 강화 유리의 모조성)에 기초하여 X, Z값을 산출하였다. 이를 결과를 표 중에 나타낸다.

[0243] <실투 온도 T>

[0244] 화학 강화 전의 유리를 분쇄하여, 4mm 메쉬와 2mm 메쉬의 체를 사용하여 분급하고, 순수로 세정한 후, 건조하여

파유리를 얻었다. 2 내지 5g의 파유리를 백금 접시에 올려서 일정 온도로 유지한 전기로 내에서 17시간 유지하고, 실온의 대기 중으로 취출하여 냉각한 후, 편광 현미경으로 실투의 유무를 관찰하는 조작을 반복하여, 실투 온도 T를 견적하였다. 그 결과를 표 1 중에 나타낸다. 여기서, 실투 온도 T가 T1 내지 T2라는 기재는, T1가 실투 있음, T2가 실투 없음을 의미한다.

[0245] <T4>

[0246] 화학 강화 전의 유리에 대해서, 회전 점도계(ASTM C 965-96에 준함)에 의해 점도가 $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 가 되는 온도 T4를 측정하였다. 결과를 표 중에 나타낸다. 또한, *를 붙인 수치는 계산값이다.

[0247] <모래 위 낙하 시험>

[0248] 계속해서, 예 S-1 내지 S-13, S-15 내지 S-29 및 S-31 내지 S-45의 각 화학 강화 유리 및 예 S-14, S-30의 유리에 대해서, 이하의 시험 방법에 의해 모래 위 낙하 시험을 행하고, 평균 깨짐 높이(단위: mm)를 측정하였다.

[0249] 도 3에 모래 위 낙하 시험의 시험 방법을 나타내는 모식도를 도시한다. 또한, 이하의 모래 위 낙하 시험의 시험 방법에 관한 설명에 있어서는, 화학 강화 유리에 대해서도 「유리」라고 기재한다.

[0250] 먼저, 경질 나일론제의 MOC판(11)(50mm × 50mm × 두께 18mm, 중량: 54g)에 유리(13)(50mm × 50mm × 판 두께 t(mm))를 스펜지 양면 테이프(12)(세키스이 가가쿠사 제조의 #2310, 50mm × 50mm × 두께 3mm)를 개재하여 접합하고, 측정 시료(1)(총중량: 61g)를 제작하였다. 이어서, 15cm × 15cm 사이즈의 SUS판(21) 위에 1g의 규사(22)(타케오리사 제조 5호 규사)를 균일해지도록 뿐리고, 제작한 측정 시료(1)를, 유리(13)를 아래로 하여 규사(22)가 뿐려진 SUS판(21)의 표면에 소정의 높이(낙하 높이)로부터 낙하시켰다. 낙하 시험은, 낙하 높이: 10mm부터 개시하여, 10mm씩 높이를 높여 실시하고, 유리(13)가 깨진 높이를 깨짐 높이(단위 mm)로 하였다. 낙하 시험은 각 예에 대하여 5 내지 10회 실시하고, 낙하 시험에서의 깨짐 높이의 평균값을, 평균 깨짐 높이(단위: mm)로 하였다. 이를 결과를 표 중에 나타낸다.

[0251] 도 4에 예 S-1 내지 S-35의 화학 강화 유리 또는 유리의 DOL(단위: μm)과 평균 깨짐 높이(단위: mm)의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다.

[0252] 도 5에 예 S-1 내지 S-35의 화학 강화 유리 또는 유리의 CT(단위: MPa)와 평균 깨짐 높이(단위: mm)의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다.

[0253] 또한, 도 6에 예 S-1 내지 S-35의 화학 강화 유리 중, DOL이 $50\mu\text{m}$ 미만인 예에 대해서, 유리의 CT(단위: MPa)와 평균 깨짐 높이(단위: mm)의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다.

[0254] 도 7에 예 S-1 내지 S-35의 화학 강화 유리 또는 유리의, 표면 압축 응력값 CS(단위: MPa)와 평균 깨짐 높이(단위: mm)의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다. 또한, 도 8에 예 S-1 내지 S-35의 화학 강화 유리 또는 유리의, 유리 표면으로부터 $90\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값 CS₉₀(단위: MPa)과 평균 깨짐 높이(단위: mm)의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다. 또한, 도 9에 예 S-1 내지 S-35의 화학 강화 유리 또는 유리의, 유리 표면으로부터 $100\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값 CS₁₀₀(단위: MPa)과 평균 깨짐 높이(단위: mm)의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다.

[0255] 도 10에, 예 S-1 내지 S-35의 화학 강화 유리 또는 유리의, 유리 표면으로부터 $100\mu\text{m}$ 의 깊이 부분의 압축 응력값 CS₁₀₀(단위: MPa)과 판 두께 t(mm)의 제곱의 곱($CS_{100} \times t^2$)(단위: MPa · mm²)과 평균 깨짐 높이(단위: mm)의 관계를 플롯한 그래프를 나타낸다.

표 1

No.		예 S-1	예 S-2	예 S-3	예 S-4	예 S-5	예 S-6
샘플 관 두께 (mm)		0.55	0.558	0.558	0.558	0.558	0.558
조성성분 m o - %	SiO ₂	67.58	67.58	67.58	67.58	67.58	67.58
	Al ₂ O ₃	10.08	10.08	10.08	10.08	10.08	10.08
	B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Li ₂ O						
	Na ₂ O	14.17	14.17	14.17	14.17	14.17	14.17
	K ₂ O	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	MgO	8.01	8.01	8.01	8.01	8.01	8.01
	CaO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	SrO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	BaO						
	ZnO						
	TiO ₂						
	ZrO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	SUM	100	100	100	100	100	100
X 값		40738	40738	40738	40738	40738	40738
Z 값		27245	27245	27245	27245	27245	27245
T(°C)		1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220	1210-1220
T4(°C)		1263	1263	1263	1263	1263	1263
1단계 화학 강화 조건	KN03 농도(wt%)	100	100	100	100	50	40
	NaN03 농도(wt%)					50	60
	강화 온도(°C)	425	550	450	500	450	450
	강화 시간(h)	4	19	133	40	270	340
2단계 화학 강화 조건	KN03 농도(wt%)						80
	NaN03 농도(wt%)						20
	강화 온도(°C)						450
	강화 시간(h)						4
강화 프로파일	CS(MPa)	1014.0	259.5	586.1	376.1	153.7	408.4
	DOL(μm)	27.7	142.5	109.0	123.3	111.4	104.8
	CT(MPa)	56.8	211.6	223.8	203.7	59.3	88.0
	dh(μm)		76	50	58	53	17
	Sc 값		38911	61103	44740	16568	22306
	CS@DOL120um(MPa)		46.7	-44.5	8.6	-9.9	-15.4
	CS@DOL110um(MPa)		66.5	-4.2	35.5	1.6	-4.2
	CS@DOL100um(MPa)		85.9	39.2	63.3	13.7	9.1
	CS@DOL90um(MPa)		104.7	85.4	92.0	26.3	20.0
	CS@DOL50um(MPa)		176.0	294.1	214.0	80.7	69.9
	CS@DOL30um(MPa)		209.8	408.5	278.1	109.5	118.7
	CS@DOL120um*(t^2)		14.5	-13.8	2.7	-3.1	-4.8
	CS@DOL110um*(t^2)		20.7	-1.3	11.1	0.5	-1.3
	CS@DOL100um*(t^2)		26.7	12.2	19.7	4.3	2.8
	CS@DOL90um*(t^2)		32.6	26.6	28.7	8.2	6.2
	CS@DOL50um*(t^2)		54.8	91.6	66.6	25.1	21.8
	CS@DOL30um*(t^2)		65.3	127.2	86.6	34.1	37.0
모래 위 낙하 시 힘 깨짐 낙하 높이 평균값(mm)		104.0	432.5	420.0	541.0	228.0	270.0
Δ CS ₁₀₀₋₅₀ (MPa/μm)			1.88	4.63	2.87	1.26	1.08

[0256]

표 2

No.	예 S-7	예 S-8	예 S-9	예 S-10	예 S-11	예 S-12
샘플 판 두께 (mm)	0.55	0.55	0.55	0.8	0.8	0.8
조성성분 m o - %						
SiO ₂	68	68	68	68	68	68
Al ₂ O ₃	10	10	10	10	10	10
B ₂ O ₃						
P ₂ O ₅						
Li ₂ O						
Na ₂ O	8	8	8	8	8	8
K ₂ O						
MgO	14	14	14	14	14	14
CaO						
SrO						
BaO						
ZnO						
TiO ₂						
ZrO ₂						
SUM	100	100	100	100	100	100
X값	47832	47832	47832	47832	47832	47832
Z값	30950	30950	30950	30950	30950	30950
T(°C)	1400 이상	1400 이상	1400 이상	1400 이상	1400 이상	1400 이상
T4(°C)	※1312	※1312	※1312	※1312	※1312	※1312
1단계 화학 강화 조건	KN03농도(wt%)	80	80	80	80	80
	NaNO ₃ 농도(wt%)	20	20	20	20	20
	강화 온도(°C)	500	500	500	500	500
	강화 시간(h)	578	578	578	578	578
2단계 화학 강화 조건	KN03농도(wt%)		100	100	100	100
	NaNO ₃ 농도(wt%)					
	강화 온도(°C)	500	500		500	500
	강화 시간(h)	1	3		1	3
강화 프로파일	CS(MPa)	334.6	600.0	588.6	294.1	600.0
	DOL(μm)	110.7	112.0	113.6	127.0	130.0
	CT(MPa)	136.4		163.1	70.5	
	dh(μm)	64		19	56	
	Sc값					
	CS@DOL120um(MPa)	-21.6		-12.2	11.6	
	CS@DOL110um(MPa)	1.6		7.0	29.5	
	CS@DOL100um(MPa)	26.4		26.8	48.9	
	CS@DOL90um(MPa)	52.6		47.2	69.6	
	CS@DOL50um(MPa)	170.2		134.5	162.9	
	CS@DOL30um(MPa)	234.5		206.9	214.2	
	CS@DOL120um*(t^2)	-6.5		-3.7	7.4	
	CS@DOL110um*(t^2)	0.5		2.1	18.9	
	CS@DOL100um*(t^2)	8.0		8.1	31.3	
	CS@DOL90um*(t^2)	15.9		14.3	44.5	
	CS@DOL50um*(t^2)	51.5		40.7	104.2	
	CS@DOL30um*(t^2)	70.9		62.6	137.1	
보래 위 낙하 시 험 깨짐 낙하 높이 평균값(mm)	438.0	480.0	576.7	532.0	485.0	600.0
△CS ₁₀₀₋₈₀ (MPa/μm)	2.63		2.04	2.07		2.15

표 3

No.	예S-13	예S-14	예S-15	예S-16	예S-17	예S-18
샘플 관 두께 (mm)	0.78	0.825	0.825	0.825	0.825	0.809
조성성분 m o - %	SiO ₂	67.58	67.58	67.58	67.58	67.58
	Al ₂ O ₃	10.08	10.08	10.08	10.08	10.08
	B ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Li ₂ O					
	Na ₂ O	14.17	14.17	14.17	14.17	14.17
	K ₂ O	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	MgO	8.01	8.01	8.01	8.01	8.01
	CaO	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	SrO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	BaO					
	ZnO					
	TiO ₂					
	ZrO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	SUM	100	100	100	100	100
X 값	40738	40738	40738	40738	40738	40738
Z 값	27245	27245	27245	27245	27245	27245
T(°C)	1210~1220	1210~1220	1210~1220	1210~1220	1210~1220	1210~1220
T4(°C)	1263	1263	1263	1263	1263	1263
1단계 화학 강화 조건	KN03농도(wt%)	50	강화 처리 없음	100	100	100
	NaNO ₃ 농도(wt%)	50	강화 처리 없음			30
	강화 온도(°C)	450		450	450	450
	강화 시간(h)	270		4hr	6hr	159
2단계 화학 강화 조건	KN03농도(wt%)					
	NaNO ₃ 농도(wt%)					
	강화 온도(°C)					
	강화 시간(h)					
강화 프로파일	CS(MPa)	208.0	0.0	957.3	920.0	602.8
	DOL(μm)	118.1	0.0	34.6	46.9	145.5
	CT(MPa)	67.5	0.0	34.5	59.0	177.3
	dh(μm)	59		16		67
	Sc 값	34238		31334		82538
	CS@DOL120um(MPa)	-2.4	0.0	0.0		86.6
	CS@DOL110um(MPa)	7.4	0.0	0.0		123.7
	CS@DOL100um(MPa)	32.5	0.0	0.0		162.3
	CS@DOL90um(MPa)	48.0	0.0	0.0		202.4
	CS@DOL50um(MPa)	121.8	0.0	0.0		373.8
	CS@DOL30um(MPa)	158.4	0.0	104.2		464.3
	CS@DOL120um*(t^2)	-1.5	0.0	0.0		58.9
	CS@DOL110um*(t^2)	4.5	0.0	0.0		84.2
	CS@DOL100um*(t^2)	19.8	0.0	0.0		110.5
	CS@DOL90um*(t^2)	29.2	0.0	0.0		137.7
	CS@DOL50um*(t^2)	74.1	0.0	0.0		254.4
	CS@DOL30um*(t^2)	96.3	0.0	70.9		316.0
도래 위 낙하 시험 깨짐 낙하 높이 평균값(mm)		422.5	139.0	129.0	91.0	449.0
25mm × 25mm 사이즈 파쇄 수(개)						
△CS _{100~90} (MPa/μm)		1.55			4.00	2.17

[0258]

표 4

No.	예 S-19	예 S-20	예 S-21	예 S-22	예 S-23	예 S-24
샘플 판 두께 (mm)	0.979	0.75	0.75	0.75	0.75	0.8
조성성분 m/o-%	SiO ₂	67.58	64.2	64.2	64.2	64.48
	Al ₂ O ₃	10.08	8	8	8	14.38
	B ₂ O ₃	0.00				5.06
	P ₂ O ₅	0.00				
	Li ₂ O					
	Na ₂ O	14.17	12.5	12.5	12.5	13.7
	K ₂ O	0.05	4	4	4	0.01
	MgO	8.01	10.5	10.5	10.5	2.31
	CaO	0.06	0.1	0.1	0.1	0.04
	SrO	0.01	0.1	0.1	0.1	
	BaO		0.1	0.1	0.1	
	ZnO					
	TiO ₂					
	ZrO ₂	0.04	0.5	0.5	0.5	
SUM		100	100	100	100	99.98
X 값		40738				39224
Z 값		27245				26120
T(°C)		1210~1220	1154 이하	1154 이하	1154 이하	
T4(°C)		1263	1178	1178	1176	1176
1단계 화학 강화 조건	KNO ₃ 농도 (wt%)	50	100	100	100	100
	NaNO ₃ 농도 (wt%)	50				
	강화 온도 (°C)	450	450	450	450	450
	강화 시간 (h)	217				3hr
2단계 화학 강화 조건	KNO ₃ 농도 (wt%)					
	NaNO ₃ 농도 (wt%)					
	강화 온도 (°C)					
	강화 시간 (h)					
강화 프로파일	CS(MPa)	216.0	401.4	322.7	631.4	600.0
	DOL(μm)	124.5	90.7	117.2	95.9	150.0
	CT(MPa)	35.8	54.3	82.3	107.1	200.0
	dh(μm)	55	29	53	38	
	Sc 값	24747	26914	35176	51737	
	CS@DOL120um(MPa)	5.2	-45.1	-5.7	-72.9	
	CS@DOL110um(MPa)	17.8	-34.0	14.9	-45.3	
	CS@DOL100um(MPa)	31.7	-18.5	37.1	-14.4	
	CS@DOL90um(MPa)	46.9	1.3	60.8	21.4	
	CS@DOL50um(MPa)	116.7	118.8	169.0	231.3	
	CS@DOL30um(MPa)	155.5	195.3	229.0	377.7	
	CS@DOL120um*(t^2)	4.9	-25.4	-3.2	-41.0	
	CS@DOL110um*(t^2)	17.1	-19.1	8.4	-25.5	
	CS@DOL100um*(t^2)	30.4	-10.4	20.9	-8.1	
	CS@DOL90um*(t^2)	44.9	0.7	34.2	12.0	
	CS@DOL50um*(t^2)	111.8	66.8	95.1	130.1	
	CS@DOL30um*(t^2)	149.0	109.9	128.8	212.5	
모래 위 낙하 시험 깨짐 낙하 높이 평균값(mm)		401.0	172.0	370.0	203.0	390.0
25mm × 25mm 사이즈 파체수(개)		2				
Δ CS ₁₀₀₋₈₀ (MPa/μm)		1.51	1.98	2.38	3.57	

[0259]

표 5

No.	예 S-25	예 S-26	예 S-27	예 S-28	예 S-29	예 S-30
샘플 판 두께 (mm)	0.8	0.817	0.843	0.6	0.6	1.1
조성성분 m o l %	SiO ₂	64.48	56.12	56.12	70	70
	Al ₂ O ₃	14.38	17.18	17.18	6	6
	B ₂ O ₃	5.06			0	0
	P ₂ O ₅		6.84	6.84		
	Li ₂ O				16	16
	Na ₂ O	13.7	16.77	16.77	4	4
	K ₂ O	0.01	0.30	0.30	0	0
	MgO	2.31	2.66	2.66	2	2
	CaO	0.04			0	0
	SrO				0	0
	BaO				0	0
	ZnO					
	TiO ₂					
	ZrO ₂				2	2
X 값	SUM	99.98	99.88	99.88	100	100
		39224	29493	29493	45332	45332
T(°C)	Z 값	26120	19516	19516	30859	30859
					1000 이하	1000이하
	T4(°C)				1037	1037
1단계 화학 강화 조건	KNO ₃ 농도(wt%)	80	99.5	50		강화 처리 없음
	NaNO ₃ 농도(wt%)	20	0.5	50	100	강화 처리 없음
	강화 온도(°C)	450	400	450		
	강화 시간(h)	230hr	2	20		
2단계 화학 강화 조건	KNO ₃ 농도(wt%)			96		
	NaNO ₃ 농도(wt%)					
	강화 온도(°C)			400		
	강화 시간(h)			0.33		
강화 프로파일	CS(MPa)	430	1000	887	360	300
	DOL(μm)	139	21	94.3	102	150
	CT(MPa)	133.0	27.1	45.0		
	dh(μm)	70		7		
	Sc 값	62383		28077		
	CS@DOL120um(MPa)	74.8		-37.5		0
	CS@DOL110um(MPa)	100.3		-24.0		0
	CS@DOL100um(MPa)	94.8		-9.2		0
	CS@DOL90um(MPa)	156.9		7.4		0
	CS@DOL50um(MPa)	263.9		96.8		0
	CS@DOL30um(MPa)	343.0		154.4		0
	CS@DOL120um*(t^2)	47.9		-26.6		0
	CS@DOL110um*(t^2)	64.2		-17.1		0
	CS@DOL100um*(t^2)	60.7		-6.6		0
	CS@DOL90um*(t^2)	100.4		5.2		0
	CS@DOL50um*(t^2)	168.9		68.6		0
	CS@DOL30um*(t^2)	219.5		109.7		0
모래 위 낙하 시험 깨짐 낙하 높이 평균값 (mm)		514.0	136.0	150.0	129.0	436.0
△CS ₁₀₀₋₂₀ (MPa/μm)		6.21		1.66		
CS _{DOL-20} (MPa)				34.3		
△CS _{DOL-20} (MPa/μm)				1.72		

[0260]

표 6

No.		예 S-31	예 S-32	예 S-33	예 S-34	예 S-35
샘플 판 두께 (mm)		1.1	0.8	0.8	0.6	0.6
조성성분 m o - %	SiO ₂	64.5	64.5	64.5	65.67	65.67
	Al ₂ O ₃	12	12	12	11.67	11.67
	B ₂ O ₃	0	0	0	0.41	0.41
	P ₂ O ₅					
	Li ₂ O	12.8	12.8	12.8	10.69	10.69
	Na ₂ O	5.5	5.5	5.5	9.60	9.60
	K ₂ O	3.4	3.4	3.4	0.07	0.07
	MgO	0	0	0	0.00	0.00
	CaO	0	0	0	0.83	0.83
	SrO	0	0	0	0.00	0.00
	BaO	0	0	0		
	ZnO					
	TiO ₂					
	ZrO ₂	1.8	1.8	1.8	1.07	1.07
SUM		100	100	100	100	100
X 값		41611	41611	41611	42387	42387
Z 값		28306	28306	28306	28937	28937
T(°C)		1000~1050	1000~1050	1000~1050		
T4(°C)		1063	1063	1063		
1단계 화학 강화 조건	KNO ₃ 농도 (wt%)		95	95	95	95
	NaNO ₃ 농도 (wt%)	100	5	5	5	5
	강화 온도 (°C)	425	380	380	380	380
	강화 시간 (h)	6	8	15	8	15
2단계 화학 강화 조건	KNO ₃ 농도 (wt%)					
	NaNO ₃ 농도 (wt%)					
	강화 온도 (°C)					
	강화 시간 (h)					
강화 프로파일	CS(MPa)	300	432.0	339.4	457.4	452.6
	DOL(μm)	150	100.7	129.5	116.6	118.6
	CT(MPa)		34.3	41.5	55.5	50.4
	dh(μm)		6.5	13.5	4	4.5
	Sc 값					
	CS@DOL120um(MPa)		-12.6	4.4	-4.5	-2.9
	CS@DOL110um(MPa)		-8.4	12.1	4.3	3.9
	CS@DOL100um(MPa)		4.2	18.1	11.1	11.8
	CS@DOL90um(MPa)		9.4	27.8	18.5	17.7
	CS@DOL50um(MPa)		56.8	67.3	59.7	45.9
	CS@DOL30um(MPa)		92.0	90.2	84.2	59.0
	CS@DOL120um*(t^2)		-8.1	2.8	-1.6	-1.1
	CS@DOL110um*(t^2)		-5.4	7.8	1.6	1.4
	CS@DOL100um*(t^2)		2.7	11.6	4.0	4.2
	CS@DOL90um*(t^2)		6.0	17.8	6.6	6.4
	CS@DOL50um*(t^2)		36.4	43.1	21.5	16.5
	CS@DOL30um*(t^2)		58.9	57.7	30.3	21.2
모래 위 낙하 시험 깨짐 낙하 높이 평균값(mm)		548.0	256.0	222.0	232.0	204.0
Δ CS _{100~90} (MPa/μm)			0.52	0.97	0.74	0.59
CS _{DOL~20} (MPa)			18.6	14.1	13.9	12.7
Δ CS _{DOL~20} (MPa/μm)			0.93	0.70	0.70	0.64

[0261]

표 7

No.		예 S-36	예 S-37	예 S-38	예 S-39	예 S-40
샘플 판 두께 (mm)		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
조성성분 m o i %	SiO ₂	70	70	70	70	70
	Al ₂ O ₃	10	10	10	10	10
	B ₂ O ₃					
	P ₂ O ₅					
	Li ₂ O	10	10	10	10	10
	Na ₂ O	3	3	3	3	3
	K ₂ O	1	1	1	1	1
	MgO	5	5	5	5	5
	CaO					
	SrO					
	BaO					
	ZnO					
	TiO ₂					
	ZrO ₂	1	1.00	1.00	1	1
SUM		100	100	100	100	100
X 값		46133	46133	46133	46133	46133
Z 값		30766	30766	30766	30766	30766
T(°C)		1194-1200	1194-1200	1194-1200	1194-1200	1194-1200
T4(°C)		1211	1211	1211	1211	1211
1단계 화학 강화 조건	KN03 농도(wt%)	100	98	98	98	96.5
	NaNO ₃ 농도(wt%)		2	2	2	3.5
	강화 온도 (°C)	450	400	450	450	450
	강화 시간 (h)	6	6	6	6	6
2단계 화학 강화 조건	KN03 농도(wt%)					
	NaNO ₃ 농도(wt%)	100	100	100	100	100
	강화 온도 (°C)	425	425	425	425	425
	강화 시간 (h)	5	1	3	3.25	2.5
강화 프로파일	CS(MPa)	416	298	537	310	484
	DOL(μm)	124	115	127	124	130
	CT(MPa)	-61	-69	-61	-73	-77
	dh(μm)					
	Sc 값	31703	34235	27916	32402	32098
	CS@DOL120um(MPa)					
	CS@DOL110um(MPa)					
	CS@DOL100um(MPa)	22.8	16.5	23.5	26.0	29.2
	CS@DOL90um(MPa)	36.9	28.9	31.8	38.4	40.0
	CS@DOL50um(MPa)					
	CS@DOL30um(MPa)					
	CS@DOL120um*(t^2)					
	CS@DOL110um*(t^2)					
	CS@DOL100um*(t^2)	14.6	10.5	15.0	16.7	18.7
	CS@DOL90um*(t^2)	23.6	18.5	20.4	24.6	25.6
	CS@DOL50um*(t^2)					
	CS@DOL30um*(t^2)					
모래 위 낙하 시험 깨짐 낙하 높이 평균값(mm)		488.0	413.0	460.0	478.0	496.7
25mm × 25mm 사이즈 파쇄수(개)		4	2	2	12	6
Δ CS ₁₀₀₋₉₀ (MPa/μm)		1.41	1.25	0.83	1.24	1.08
CS _{DOL-20} (MPa)		21.4	25.0	17.3	20.5	16.4
Δ CS _{DOL-20} (MPa/μm)		1.07	1.25	0.86	1.02	0.82

표 8

No.	예 S-41	예 S-42	예 S-43	예 S-44	예 S-45
샘플 관 두께 (mm)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
조성 성분 m o - %	SiO ₂	70	70	70	70
	Al ₂ O ₃	10	10	10	10
	B ₂ O ₃				
	P ₂ O ₅				
	Li ₂ O	10	10	10	10
	Na ₂ O	3	3	3	3
	K ₂ O	1	1	1	1
	MgO	5	5	5	5
	CaO				
	SrO				
	BaO				
	ZnO				
	TiO ₂				
	ZrO ₂	1	1	1	1.00
1단계 화학 강화 조건	SUM	100	100	100	100
	X 값	46133	46133	46133	46133
	Z 값	30766	30766	30766	30766
	T(°C)	1194-1200	1194-1200	1194-1200	1194-1200
	T4(°C)	1211	1211	1211	1211
	KN03농도 (wt%)	95		95	92.5
2단계 화학 강화 조건	NaNO ₃ 농도 (wt%)	5	100	5	7.5
	강화 온도 (°C)	450	425	450	450
	강화 시간 (h)	6	1.5	7.5	2.5
	KN03농도 (wt%)		95		
강화 프로파일	NaNO ₃ 농도 (wt%)	100	5		
	강화 온도 (°C)	425	450		
	강화 시간 (h)	2	6		
	CS(MPa)	554	469	691	715
	DOL(μm)	149	173	164	129
	CT(MPa)	-83	-77	-44	-73
	dh(μm)				-55
	Sc 값	38570	29319	18731	34849
	CS@DOL120um(MPa)				33479
	CS@DOL110um(MPa)				
	CS@DOL100um(MPa)	41.0	51.7	37.8	34.2
	CS@DOL90um(MPa)	52.3	55.3	42.0	47.6
	CS@DOL50um(MPa)				42.0
	CS@DOL30um(MPa)				
	CS@DOL120um*(t^2)				
	CS@DOL110um*(t^2)				
	CS@DOL100um*(t^2)	26.2	33.1	24.2	21.9
	CS@DOL90um*(t^2)	33.5	35.4	26.9	30.5
	CS@DOL50um*(t^2)				26.9
	CS@DOL30um*(t^2)				
모래 위 낙하 시험 깨진 낙하 높이 평균값(mm)		509.0	360.0	456.0	313.0
25mm × 25mm 사이즈 평균값(개)		322	2	2	6
△ CS ₁₀₀₋₉₀ (MPa/μm)		1.14	0.36	0.42	1.34
CS _{DOL-20} (MPa)		17.2	10.6	14.6	23.0
△ CS _{DOL-20} (MPa/μm)		0.86	0.53	0.73	1.15
					1.35

표 9

No.	예 S-46	예 S-47	예 S-48	예 S-49	예 S-50	예 S-51	예 S-52	예 S-53
샘플 판 두께 (mm)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
조성 분모-%								
SiO ₂	69	69	69	69	70	70	70	70
Al ₂ O ₃	9	9	9	9	7.5	7.5	7.5	7.5
B ₂ O ₃								
P ₂ O ₅								
Li ₂ O	9.5	9.5	9.5	9.5	8	8	8	8
Na ₂ O	4.5	4.5	4.5	4.5	5.3	5.3	5.3	5.3
K ₂ O	1	1	1	1	1	1	1	1
MgO	6	6	6	6	7	7	7	7
CaO					0.2	0.2	0.2	0.2
SrO								
BaO								
ZnO								
TiO ₂	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
ZrO ₂	1	1.00	1.00	1	1	1	1	1
SUM	100.04	100.04	100.04	100.04	100.04	100.04	100.04	100.04
X 값	45856	45856	45856	45856	45114	45114	45114	45114
Z 값	30462	30462	30462	30462	29915	29915	29915	29915
T(°C)	1116-1130	1116-1130	1116-1130	1116-1130	1090-1100	1090-1100	1090-1100	1090-1100
T4(°C)	1163	1163	1163	1163	1159	1159	1159	1159
1단계 화학 강화 조건								
KN03 농도(wt%)	100	100	100	100	100	100	100	100
강화 온도(°C)	450	450	450	450	450	450	450	450
강화 시간(h)	1	1	1	1	1	1	1	1
2단계 화학 강화 조건								
KN03 농도(wt%)	100	99	98	95	100	99	98	95
NaNO ₃ 농도(wt%)		1	2	5		1	2	5
강화 온도(°C)	450	450	450	450	450	450	450	450
강화 시간(h)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
강화 프로파일								
CS(MPa)	910	862	859	792	885	851	821	749
DOL(μm)	149	143	147	142	134	139	135	132
CT(MPa)	56	63	57	67	48	49	49	53
dh(μm)								
Sc 값	23020	29456	24529	32824	19597	20477	20660	24574
CS@DOL120um(MPa)	22.1	25.3	22.0	21.0	9.5	10.7	12.0	11.1
CS@DOL110um(MPa)	29.9	32.7	30.0	33.6	16.7	19.1	17.6	19.3
CS@DOL100um(MPa)	39.5	43.9	41.3	48.1	23.6	27.3	27.6	29.3
CS@DOL90um(MPa)	46.9	54.2	49.8	60.3	31.2	35.5	37.6	38.7
CS@DOL50um(MPa)	79.0	101.5	84.4	119.0	59.7	67.6	74.8	89.8
CS@DOL30um(MPa)	88.3	121.7	94.3	152.1	68.8	77.5	91.0	119.3
CS@DOL120um*(t ²)	14.2	16.2	14.1	13.5	6.1	6.9	7.7	7.1
CS@DOL110um*(t ²)	19.1	20.9	19.2	21.5	10.7	12.2	11.3	12.4
CS@DOL100um*(t ²)	25.3	28.1	26.4	30.8	15.1	17.5	17.7	18.7
CS@DOL90um*(t ²)	30.0	34.7	31.9	38.6	19.9	22.7	24.1	24.7
CS@DOL50um*(t ²)	50.6	65.0	54.0	76.1	38.2	43.3	47.9	57.4
CS@DOL30um*(t ²)	56.5	77.9	60.3	97.3	44.1	49.6	58.3	78.4
도래 위 낙하 시험 깨짐 날이 평균값(mm)								
25mm×25mm 사이즈 과제 수(개)	2	2	2	2	2	2	2	2
ΔCS ₁₀₀₋₅₀ (MPa/μm)	0.74	1.03	0.85	1.22	0.76	0.82	1.00	0.94
CS _{DOL-20} (MPa)	13.8	19.6	15.3	19.0	13.6	13.5	15.1	17.6
ΔCS _{DOL-20} (MPa/μm)	0.69	0.98	0.77	0.95	0.68	0.68	0.76	0.88

[0264]

[0265] 표 1 내지 9 및 도 4 내지 6의 결과로부터, DOL이 0 내지 50 μm 부근인 영역에서는, DOL이 커짐에 따라서 평균 깨짐 높이는 약간 낮아지는 경향이 있음이 파악된다. 또한, DOL이 50 μm 미만인 영역에서는, CT가 커질수록 평균 깨짐 높이가 낮아지는 경향을 알 수 있다. 한편, DOL이 100 μm 이상인 예에서는, 평균 깨짐 높이가 높아진 경향이 있음이 파악된다.

[0266]

도 7 내지 9로부터, 평균 깨짐 높이는 CS와의 상관성이 작고, 내부의 압축 응력 CS₉₀, CS₁₀₀과의 상관성이 높은 것을 알 수 있다. CS₉₀, CS₁₀₀이 각각, 30MPa, 20MPa를 초과하면 평균 깨짐 높이가 300mm 정도 이상이 되어, 대폭적인 강도 향상을 달성할 수 있음을 알 수 있다.

[0267]

도 10으로부터, 평균 깨짐 높이는 CS₁₀₀ × t² 와의 상관성이 높은 것을 알 수 있다. CS₁₀₀ × t² 가 5MPa · mm²를 초과하면 평균 깨짐 높이가 300mm 정도 이상이 되고, 대폭적인 강도 향상을 달성할 수 있음을 알 수 있다.

[0268]

<압자 압입 시험>

[0269]

25mm × 25mm × 판 두께 t(mm)의 사이즈를 갖는 예 S-19 및 예 S-36 내지 S-53의 화학 강화 유리에 대하여, 대면각의 압자 각도 60도를 갖는 다이아몬드 압자를 사용해서, 3 내지 10kgf의 하중을 15초간 유지하는 압자 압입 시험에 의해, 화학 강화 유리를 파괴시켜서, 파괴 후의 화학 강화 유리의 과쇄수를 계측하였다. 이들 결과를 표 4 및 표 7 내지 9에 나타낸다.

[0270]

<흡집을 낸 후 또는 흡집을 내지 않았을 때의 4점 굽힘 시험>

[0271]

예 S-1과 동일한 유리 조성을 갖고, 두께 1.1 내지 1.3mm의 유리판을, 예 S-1과 동일 조건에서 플로트법에 의해 제작하였다. 얻어진 판유리를 절단, 연삭하고, 마지막으로 양면 경면으로 가공하여, 세로 5mm × 가로 40mm × 두

께 1.0mm의 판상 유리를 얻었다. 그 후, 표 10의 예 4PB-1 내지 4PB-6의 란에 나타나는 각 화학 강화 조건에서 화학 강화 처리를 행하여 예 4PB-1 내지 4PB-6의 각 화학 강화 유리를 제작하였다.

[0272] 또한, 예 S-7과 동일한 유리 조성을 갖는 유리 블럭을, 예 S-7과 동일 조건에서 백금 도가니 용융에 의해 제작하였다. 얻어진 유리 블럭을 절단, 연삭하고, 마지막으로 양면을 경면으로 가공하여, 세로 5mm×가로 40mm×두께 0.8mm의 판상 유리를 얻었다. 그 후, 하기 표 10의 예 4PB-7 내지 4PB-9의 란에 나타나는 각 화학 강화 조건에서 화학 강화 처리를 행하여, 예 4PB-7 내지 4PB-9의 각 화학 강화 유리를 제작하였다.

[0273] 또한, 표 10 중의 강화 온도(단위: °C)란, 화학 강화 처리 시의 용융염의 온도이다. 또한, 염 농도란, 화학 강화 처리 시에 사용한 용융염 중의 중량 기준에서의 KNO_3 의 비율= $(\text{KNO}_3/\text{KNO}_3+\text{Na}_2\text{O}) \times 100$ (단위: %)을 나타낸다. 또한, 강화 시간이란, 용융염 중으로의 유리의 침지 시간(단위: 시간)을 나타낸다.

[0274] 또한, 예 4PB-1 내지 4PB-9의 각 화학 강화 유리에 대해서, 표면 압축 응력(CS, 단위: MPa) 및 압축 응력총의 두께(DOL, 단위: μm)를 오리하라 세이사쿠쇼사 제조의 표면 응력계 FSM-6000 및 부속 프로그램 FsmV에 의해 측정하였다. 또한, 얻어진 CS 및 DOL에 기초하여, 내부 인장 응력(CT, 단위: MPa)을 산출하였다. 이들 결과를 표 10 및 표 11에 나타낸다.

표 10

No.	판두께	강화 온도1	열 솔도1	강화 시간1	강화 온도2	열 솔도2	강화 시간2	CS	DOL	CT	dh
예 4PB-1	1.0	550	80	18				239	138	66.7	
예 4PB-2	1.0	550	100	13				352	127	82.9	
예 4PB-3	1.0	550	80	37				185	162	71.6	
예 4PB-4	1.0	500	100	40				475	153	161	
예 4PB-5	1.0	450	50	4				270	26	9.8	13
예 4PB-6	1.0	550	80	6				320	91	43.9	
예 4PB-7	0.8	500	80	578				294	127	70	56
예 4PB-8	0.8	500	80	578	500	100	1	655	124	86	13.5
예 4PB-9	0.8	500	80	578	500	100	3	647	140	113	

[0275]

[0276] 예 4PB-1 내지 4PB-9의 각 화학 강화 유리에 대하여 다이아몬드 압자(대면각의 압자 각도: 110°)를 하중 0.5Kgf, 1Kgf, 1.5Kgf 또는 2Kgf로 15초간 밀어붙임으로써, 유리 표면에 흠집을 냈다. 이어서, 하측 스판 30mm, 상측 스판 10mm, 크로스헤드 속도 0.5mm/분의 조건에서 4점 굽힘 시험을 행하고, 각 흠집 내기 조건에 있어서의 파괴 응력(MPa)을 측정하였다. 흠집을 내지 않았을 때, 및 각 압자 압입 하중 시의 4점 굽힘 시험을 행한 경우의 파괴 응력값(굽힘 강도, 단위: MPa)을 표 1 1 및 도 11에 나타낸다. 또한, 도 11 중, (a) 내지 (i)는 각각, 예 4PB-1 내지 4PB-9의 각 화학 강화 유리에 대한 시험 결과를 나타내고 있다.

표 11

	예 4PB-1	예 4PB-2	예 4PB-3	예 4PB-4	예 4PB-5	예 4PB-6	예 4PB-7	예 4PB-8	예 4PB-9
CS	239	352	185	475	270	320	294	655	647
DOL	138	127	162	153	26	91	127	124	140
CT	66.7	82.9	71.6	160.5	9.8	43.9	70	86	113
dh					13	56.0	13.5	22.0	
홈집을 내지 않았을 때의 굽힘 강도 MPa	254	465	223	654	526	400	346	646	653
0.5kgf 흄집을 냈을 때의 굽힘 강도 MPa	253	450	222	634	86	403	340	459	616
1kgf 흄집을 냈을 때의 굽힘 강도 MPa	257	493	221	624	69	301	339	335	344
2kgf 흄집을 냈을 때의 굽힘 강도 MPa	254	480	222	613	52	0	311	281	330

[0277]

[0278]

도 12에 흄집을 내지 않았을 때의 파괴 강도와 CS의 관계를 플롯한 것을 나타낸다. 도 12로부터, CS가 300MPa 이상이면 흄집을 내지 않았을 때의 파괴 강도는 350MPa 이상을 달성할 수 있음을 알 수 있다. 스마트폰이나 태블릿 PC를 낙하시켰을 때에는, 커버 유리 표면에는 인장 응력이 발생하고, 그 크기는 350MPa 정도에 달한다. 이 때문에, CS가 300MPa 이상인 것이 바람직하다. 도 13에 예 4PB-1 내지 4PB-9의 2kgf 흄집을 냈을 때의 파괴 강도와 DOL의 관계를 플롯한 것을 나타낸다. DOL이 100 μ m 이상인 화학 강화 유리에서는, 다이아몬드 압자(대면각의 압자 각도: 110°)에 의한 2kgf로 흄집을 낸 후에 있어서도 파괴 강도가 200MPa 이상이며, 보다 높은 하중으로 흄집을 낸 후에 있어서도 보다 높은 파괴 강도를 유지하며, 가령 흄집이 난 상태에서도 커버 유리로서 보다 높은 신뢰성을 가지는 것이 나타난다. DOL은, 바람직하게는 100 μ m 이상이고, 보다 바람직하게는 110 μ m 이상, 더욱 바람직하게는 120 μ m 이상, 특히 바람직하게는 130 μ m 이상이다.

[0279]

이상의 결과로부터, CS₉₀, CS₁₀₀ 및 CS₁₀₀ × t²가 각각, 30MPa 초과, 20MPa 초과, 5MPa · mm² 초과일 때, 모래 위 낙하

시험에 대하여 명확한 강도 향상을 달성할 수 있음을 알 수 있다. 또한, CS_{90} , CS_{100} 및 $CS_{100} \times t^2$ 가 각각, 50MPa 초과, 30MPa 초과, 7MPa · μm^2 초과일 때, 모래 위 낙하 시험에 대하여 대폭적인 강도 향상을 달성할 수 있음을 알 수 있다. 또한, CS가 300MPa 초과일 때, 파괴 강도가 350MPa를 충분히 초과하고, 커버 유리로서 충분한 파괴 강도를 달성할 수 있음을 알 수 있다.

[0280] 도 14에 판 두께 1mm의 가상적인 화학 강화 유리의 응력 프로파일을 나타낸다. 또한, 표 12에 각각의 프로파일의 CS, DOL, CT, Sc, St를 나타낸다. 도 14 및 표 12의 강화 프로파일은 하기 식에 의해 작성한 것이다.

$$F(x) = a + ERFC(\beta \times x) - CT$$

[0282] 또한, x는 유리 표면으로부터의 깊이, 함수 ERFC(c)는 상보 오차 함수이다. 상수 a, β의 값은 표 12에 나타내고 있다.

표 12

	α	β	CS MPa	DOL μm	CT MPa	CS90 MPa	CS100 MPa	압축 응력총의 면적 Sc MPa · μm	내부 인장 응력총의 면적 St MPa · μm
프로파일 1	344	0.009	300	120	43.6	43.1	26.3	30000	30200
프로파일 2	398	0.0096	350	115	47.1	41.1	22.3	33300	33400
프로파일 3	458	0.0091	400	119	57.6	55.5	33.2	39600	40000
프로파일 4	511	0.0095	450	116	60.9	54.9	30.7	43100	42900

[0283]

[0284] 이들 프로파일을 가지는 화학 강화 유리는, 상기 결과로부터, 모래 위 낙하 시험 및 단면 굽힘에 대하여 높은 강도를 달성할 것이 예상된다. 보다 높은 CS값 및 보다 높은 CS_{90} , CS_{100} 을 도입한 화학 강화 유리일수록, 고강도가 될 것으로 예상되고, 표 12로부터, 본 발명의 화학 강화 유리의 Sc값은 30000MPa · μm 정도 이상이 됨을 알 수 있다. 이때, St값은 상술한 바와 같이 Sc값과 동등한 값이다. 만일 파괴가 일어났을 때, 유리가 보다 안전한 파쇄가 되는 것이 바람직하고, 이를 위해서는 후술하는 St Limit값이 보다 큰 값인 것이 바람직하다.

[0285] <X, Y, Z값과 유리의 파쇄수의 관계>

[0286] 유리 조성과 화학 강화 유리의 파쇄성의 관계를 평가하기 위해서, 다양한 화학 강화 조건에 의해 다양한 St값을 가진 화학 강화 유리를 제작하여, 파괴 시의 파쇄수와 St값의 관계를 조사하였다. 구체적으로는 25mm × 25mm × 두께 t(mm)의 유리에 대하여 내부 인장 응력 면적(St; 단위 MPa · μm)이 변화되도록 다양한 화학 강화 처리 조건에서 화학 강화 처리를 행하고, 다양한 내부 인장 응력 면적(St; 단위 MPa · μm)을 갖는 화학 강화 유리를 제작하였다. 그리고, 파쇄수가 10개가 된 내부 인장 응력 면적(St; 단위 MPa · μm)을 St Limit값, 또한, 파쇄수가 10개가 된 내부 인장 응력 CT(단위: MPa)를 CT Limit값으로 규정하였다. 파쇄수가 10개를 넘을 경우, 10개 미만이 되는 최대 파쇄수 n개의 St값인 St_n 과, 10개 초과가 되는 최소 파쇄수 m개의 St값인 St_m 을 사용하여, 하기 식에 의해 St Limit값을 규정하였다.

$$St\ Limit = St_n + (10-n) \times (St_m - St_n) / (m-n)$$

[0288] 또한, 파쇄수가 10개를 넘을 경우, 10개 미만이 되는 최대 파쇄수 n개의 CT값인 CT_n 과, 10개 초과가 되는 최소 파쇄수 m개의 CT값인 CT_m 을 사용하여, 하기 식에 의해 CT Limit값을 규정하였다.

$$CT\ Limit = CT_n + (10-n) \times (CT_m - CT_n) / (m-n)$$

[0290] 또한, St값 및 CT값은 오리하라 세이사쿠쇼사 제조의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되며 부속 프로그램 FsmV에 의해 해석되는 값 St_F , CT_F 또는 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM 및 박편화 샘플을 사용한 측정에 의해 얻어지는 값 St_A , CT_A 를 사용하여 다음과 같이 정의된다.

$$St = St_F = 1.515 \times St_A$$

$$CT = CT_F = 1.28 \times CT_A$$

[0293] 여기서, CT_F 는 FsmV로 해석되는 값 CT_{CV} 와 동등한 값이다.

[0294] 도 15 및 표 13에 t가 1mm일 때의 측정예를 나타낸다. 도 15는, St Limit 및 CT Limit의 측정예를 나타내고, (a)는 판 두께 (t)가 1mm일 때의 내부 인장 응력층의 면적 St(MPa · μm)와 파쇄수의 관계를 나타내는 그래프이며, (b)는 (a) 중의 점선으로 둘러싸인 부분의 확대도이다. 또한, (c)는 판 두께 (t)가 1mm일 때의 내부 인장 응력 CT(MPa)와 파쇄수의 관계를 나타내는 그래프이며, (d)는 (c) 중의 점선으로 둘러싸인 부분의 확대도이다. (b)의 StL10 및 (d)의 CTL10은, 각각, 파쇄수가 10개가 될 때의 내부 인장 응력 면적(St; 단위 MPa · μm) 및 내부 인장 응력(CT; 단위 MPa)을 나타낸다.

표 13

용융염	농도 (%)	온도 (°C)	시간 (h)	t / μm	CS / MPa	DOL / μm	CT / MPa	내부 인장 응력층의 면적 St MPa · μm	파편수
KNO ₃	100	450	4.00	1010	957.3	34.6	33.1	31129	2
KNO ₃	100	450	7.17	1010	904.3	48.0	41.3	37524	2
KNO ₃	100	450	7.58	1010	915.0	48.5	42.7	38775	7
KNO ₃	100	450	8.00	1010	905.1	50.2	43.6	39432	8
KNO ₃	100	450	8.00	1020	901.6	52.7	45.7	41460	11
KNO ₃	100	450	9.00	1020	889.2	54.7	48.0	43398	27
KNO ₃	100	450	10.00	1020	880.0	52.5	50.2	45312	83

[0295]

[0296] St Limit값이나 CT Limit값이 큰 유리일수록, 파쇄성이 개선된 유리이다. 또한, St Limit값이나 CT Limit값은 파쇄성의 정도를 나타내기 위한 지표이며, 파쇄 양식의 허용 한계를 규정하는 것은 아니다.

[0297]

상기 수법과 마찬가지로 하여, St limit값을 구하였다. 표 14 내지 15에 나타낸다.

[0298]

화학 강화 전의 유리에 대해서, 영률 E(단위: GPa), DCDC법에 의해 파괴 인성값 K_{1c}(단위: MPa · m^{1/2})를 측정한 결과를 표 14 내지 15에 함께 나타낸다.

[0299]

또한, 영률 E는, 초음파 펄스법(JIS R1602)에 의해 측정하였다.

[0300]

또한, 파괴 인성값은, M.Y. He, M.R. Turner and A.G. Evans, *Acta Metall. Mater.* 43(1995) 3453.에 기재된 방법을 참고로, DCDC법에 의해, 도 16에 도시되는 형상의 샘플 및 오리엔테크사 제조의 텐실론 UTA-5kN을 사용하여, 도 17에 나타난 바와 같은, 응력 확대 계수 K₁(단위: MPa · m^{1/2})과 크랙 진전 속도 v(단위: m/s)의 관계를 나타내는 K₁-v 곡선을 측정하고, 얻어진 RegionIII의 데이터를 1차식으로 회귀, 외삽하고, 0.1m/s의 응력 확대 계수 K₁을 파괴 인성값 K_{1c}로 하였다.

[0301]

예 CT-1 내지 CT-27의 각 예에 대해서, 화학 강화 전의 유리의 조성(화학 강화 유리의 모조성)에 기초하여, 하기 식으로부터 X, Y, Z값을 산출하였다. 이들 결과를 표 14 내지 15에 나타낸다.

[0302]

$$X = \text{SiO}_2 \times 329 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 786 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 627 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-941) + \text{Li}_2\text{O} \times 927 + \text{Na}_2\text{O} \times 47.5 + \text{K}_2\text{O} \times (-371) + \text{MgO} \times 1230 + \text{CaO} \times 1154 + \text{SrO} \times 733 + \text{ZrO}_2 \times 51.8$$

[0303]

$$Y = \text{SiO}_2 \times 0.00884 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 0.0120 + \text{B}_2\text{O}_3 \times (-0.00373) + \text{P}_2\text{O}_5 \times 0.000681 + \text{Li}_2\text{O} \times 0.00735 + \text{Na}_2\text{O} \times (-0.00234) + \text{K}_2\text{O} \times (-0.00608) + \text{MgO} \times 0.0105 + \text{CaO} \times 0.00789 + \text{SrO} \times 0.00752 + \text{BaO} \times 0.00472 + \text{ZrO}_2 \times 0.0202$$

[0304]

$$Z = \text{SiO}_2 \times 237 + \text{Al}_2\text{O}_3 \times 524 + \text{B}_2\text{O}_3 \times 228 + \text{P}_2\text{O}_5 \times (-756) + \text{Li}_2\text{O} \times 538 + \text{Na}_2\text{O} \times 44.2 + \text{K}_2\text{O} \times (-387) + \text{MgO} \times 660 + \text{CaO} \times 569 + \text{SrO} \times 291 + \text{ZrO}_2 \times 510$$

[0305]

예 CT-1, CT-5, CT-7 내지 CT-12, CT-14 내지 CT-19 및 CT-21 내지 CT-24의 화학 강화 유리에 대해서, 두께 t가 1mm일 때의 St Limit와 X값의 관계를 플롯한 그래프를 도 18에, 두께 t가 1mm일 때의 St Limit와 Z값의 관계를 플롯한 그래프를 도 19에, 두께 t가 1mm일 때의 St Limit와 영률의 관계를 플롯한 그래프를 도 20에, X값과 Z값의 관계를 플롯한 그래프를 도 21에 각각 나타낸다.

표 14

mg%	예 CT-1	예 CT-2	예 CT-3	예 CT-4	예 CT-5	예 CT-6	예 CT-7	예 CT-8	예 CT-9	예 CT-10	예 CT-11	예 CT-12	예 CT-13
SiO ₂	64	62	58	54	58	58	62	62	64	64	64.4	64.48	56.12
Al ₂ O ₃	12	12	12	12	15	14	12	12	12	12	6	14.38	17.18
B ₂ O ₃		2				2	4					5.06	
P ₂ O ₅							4						6.84
Li ₂ O	16	16	16	19	18	16	16	16	16	16			
Na ₂ O											12	13.7	16.77
K ₂ O											4	0.01	0.30
MgO	6	6	8	6	6	4	4				11	2.31	2.66
CaO			6	8				6		0.1	0.04		
SiO								6	0.1				
BaO													
ZrO ₂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2.5		
SUM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100.1	99.98	99.88
E	90.3	89.0	95.7	96.9	92.2	90.8	86.4	83.4	90.9	89.4	78.0	68.9	64.0
K ₁ C	0.92	0.91	0.93	0.93	0.92	0.92	0.88				0.76	0.71	0.69
StAl ₂ Limit	33852		37356		32998	29460	35501	34245					
StFl ₂ Limit													
StLi ₂ Limit	51286				56594		49892	44632	53785	51880	39443	40926	
X _{Al}	52804	53400	57754	61206	55969	55510	52194	45922	52348	49822	38838	30224	29493
Y _{Al}	0.93	0.91	0.93	0.93	0.94	0.91	0.88	0.89	0.92	0.91	0.76	0.72	0.69
Z _{Al}	35044	35026	37036	38546	36808	36202	34162	30226	34498	32830	26010	26120	19516

표 15

mol%	예-CT-14	예-CT-15	예-CT-16	예-CT-17	예-CT-18	예-CT-19	예-CT-20	예-CT-21	예-CT-22	예-CT-23	예-CT-24	예-CT-25	예-CT-26	예-CT-27
SiO ₂	68	68	68	68	68	68	68	60	50	60	58	71.1	68.0	68.0
Al ₂ O ₃	10	10	10	10	10	10	10	20	30	20	18	1.1	10.0	10.0
B ₂ O ₃												4		
P ₂ O ₅														
Li ₂ O												10	10	
Nb ₂ O	12	10	8	14	14	14	14	10	10	10	10	12.4	12.0	10.0
K ₂ O	6	12		14	8			10	10			0.2		
MgO	4			14	8			10	10			6.9	10.0	12.0
CaO					8							8.3		
SrO						8								
BaO							8							
ZrO ₂														
SUM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100.0	100.0	100.0
E	70.9	66.9	80.9	72.0	75.3	74.4	72.6	86.0	99.1	83.3	71.9			
K ₁ c	0.69	0.63	0.84	0.78	0.75	0.75	0.73	0.89	0.87		0.75			
StALimit										32109				
StFLimit	33852	25829	48877	39917	38987	35159	49249	51622	44850	40463		43266		
StLimit	33852	25829	48877	39917	38987	35159	49249	51622	44850	40463		43266		
X _{Al}	33496	26255	47832	40737	40129	36761	30897	48235	52805	45205	39211	42834	43102	45467
Y _{Al}	0.70	0.62	0.85	0.77	0.75	0.75	0.73	0.85	0.88	0.82	0.78	0.75	0.80	0.82
Z _{Al}	22204	17154	30950	27255	26527	24303	21975	31742	34612	30522	25976	27172	28486	29718

[0307]

[0308]

표 14 내지 15 및 도 18 내지 21의 결과로부터, X값 및 Z값과 1mm일 때의 St Limit는 높은 정밀도로 상관되어 있고, 화학 강화 유리 파괴 시의 파쇄성을 고정밀도로 나타내는 파라미터임을 알 수 있다. 또한, X값 및 Z값이 커질수록, St Limit가 커짐을 알 수 있었다. 여기서, 화학 강화 유리의 St Limit가 클수록, 가령 화학 강화 유리가 파괴되었다고 하더라도 파쇄수가 적은 보다 안전한 파괴가 되는 것을 나타낸다. 예를 들어, X값 및 Z값이, 각각 30000 이상 및 20000 이상인 화학 강화 유리라면, St Limit가 30000MPa보다도 크고, 예를 들어 상술한 바와 같이 Sc 또는 St가 30000MPa 이상인 1mm의 고강도 화학 강화 유리의 예에 있어서도, 유리의 파괴 시의 파쇄수가 충분히 적은 보다 안전성이 높은 유리를 실현할 수 있다고 할 수 있다.

[0309]

표 16 내지 20의 예 2-1 내지 2-53에 나타나는 산화물 기준의 몰 백분율 표시의 각 유리 조성이 되도록 유리를 다음과 같이 제작하였다. 산화물, 수산화물, 탄산염 또는 질산염 등 일반적으로 사용되고 있는 유리 원료를 적절히 선택하고, 유리로서 1000g이 되도록 청량하였다. 이어서, 혼합된 원료를 백금 도가니에 넣고, 1500 내지

1700°C의 저항 가열식 전기로에 투입하여 3시간 정도 용융하고, 탈포, 균질화하였다. 얻어진 용융 유리를 형재에 유입하고, 유리 전이점 +50°C의 온도에 있어서 1시간 유지한 후, 0.5°C/분의 속도로 실온까지 냉각하여, 유리 블력을 얻었다. 얻어진 유리 블력을 절단, 연삭, 연마 가공해 하기 측정을 행하였다.

- [0310] 밀도 측정은 액 내 칭량법(JIS Z8807 고체의 밀도 및 비중의 측정 방법)으로 행하였다.
- [0311] 선팽창 계수 α 및 유리 전이점 T_g 측정은 JIS R3102 『유리의 평균 선팽창 계수의 시험 방법』의 방법에 준하여 측정하였다.
- [0312] 영률 E 및 합성을 G 및 포와송비 측정은 초음파 펠스법(JIS R1602)에 의해 측정하였다.
- [0313] 또한, 예 2-1 내지 2-53에 대하여 X 값, Y 값 및 Z 값을 나타낸다.
- [0314] 또한, 상기한 바와 마찬가지로, 실투 온도 T 를 추측함과 함께, 점도가 $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 가 되는 온도 T_4 를 측정하였다.
- [0315] 이들의 결과를 표 16 내지 20에 나타낸다.
- [0316] 또한, 예 2-51에 기재된 예는, 미국 특허 출원 공개 제2015/0259244호 명세서에 기재된 실시예이다.
- [0317] 예 2-1, 2-3 내지 2-50, 2-52에 대해서는 X 값이 30000 이상이며, 보다 큰 CS, DOL을 도입했을 때에 있어서도, 유리의 파괴 시의 파쇄수가 충분히 적은 보다 안전성이 높은 유리를 실현할 수 있는 예이다. 한편, 예 2-2, 예 2-51에 있어서는 X 값이 30000 이하이다.
- [0318] 예 2-1, 2-3 내지 2-50, 2-52에 대해서는 Z 값이 20000 이상이며, 보다 큰 CS, DOL을 도입했을 때에 있어서도, 유리의 파괴 시의 파쇄수가 충분히 적은 보다 안전성이 높은 유리를 실현할 수 있는 예이다. 한편, 예 2-2, 예 2-51에 있어서는 Z 값이 20000 이하이다.

표 16

(mol%)	예2-1	예2-2	예2-3	예2-4	예2-5	예2-6	예2-7	예2-8	예2-9	예2-10	예2-11	예2-12
SiO ₂	68	68	68	68	68	68	60	50	50	60	60	60
Al ₂ O ₃	10	10	10	10	10	10	20	30	25	30	20	20
B ₂ O ₃	0											
P ₂ O ₅	0											
Li ₂ O	0									10	10	10
Na ₂ O	12	10	8	14	14	14	10	10	10	10	10	10
K ₂ O	6	12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MgO	4	0	14				10	10	10	10	5	0
CaO	0			8								
SiO	0			8								
BaO	0											
ZnO												
TiO ₂												
ZrO ₂	0							5		5	0	
Sum	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
밀도(g/cm ³)	2.44	2.45	2.45	2.48	2.61	2.73	2.50	2.58	2.72	2.58	2.60	2.44
α 50-350(10 ⁷ /°C)			58.0			57.0						
T _g (°C)			722			748						
E(GPa)	70.9	66.9	80.9	75.3	74.4	72.6	86.0	99.1	101.0	111.0	103.3	83.3
G	29.1	27.3	33.0	30.3	28.5	26.6	34.4	38.4	37.2	43.0	38.5	34.1
포화송비	0.22	0.23	0.22	0.22	0.22	0.22	0.23	0.23	0.21	0.23	0.23	0.22
K _{1c}	0.69	0.63	0.84	0.75	0.75	0.73	0.89	0.87		1.03		0.84
X _{Fe}	33496	26255	47832	40129	36761	30897	48235	52805	49134	61600	51139	45205
Y _{Fe}	0.70	0.62	0.85	0.75	0.75	0.73	0.85	0.88	0.92	0.98	1.00	0.82
Z _{Fe}	22204	17154	30950	26527	24503	21975	31742	34612	34542	39550	35530	30522
T(°C)			1400이상									
T ₄ (°C)			※1312									

표 17

(mol%)	예 2-13	예 2-14	예 2-15	예 2-16	예 2-17	예 2-18	예 2-19	예 2-20	예 2-21	예 2-22	예 2-23	예 2-24
SiO ₂	58	58	58	58	68	68	62	58	54	58	58	62
Al ₂ O ₃	18	18	18	20	10	10	12	12	12	15	14	12
B ₂ O ₃	4						2	0	0	0	2	4
P ₂ O ₅		4	4	2								
Li ₂ O	10	10					16	16	16	19	18	16
Na ₂ O	10	10	10	8	8	8	0	0	0	0	0	0
K ₂ O					2	0	0	0	0	0	0	0
MgO				10	10	12	12	6	6	8	6	6
CaO								0	6	8	0	0
SrO								0	0	0	0	0
BaO								0	0	0	0	0
ZnO									0	0	0	0
TiO ₂												
ZrO ₂							2	2	2	2	2	2
Sum	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
밀도 (g/cm ³)				2.52	2.50	2.47	2.56	2.58	2.50	2.49	2.45	
α 50-350 (10 ⁷ °C)												
T _g (°C)												
E(GPa)				79.6	82.3	89.0	95.7	96.9	92.2	90.8	86.4	
G				31.6	32.9	36.0	37.3	37.5	36.9	36.5	35.3	
포화송비				0.22	0.22	0.23	0.24	0.24	0.23	0.23	0.23	
K _{1c}				0.78			0.91	0.93	0.93	0.92	0.88	
X _液	45483	39211	42241	44858	45372	45476	55400	57754	61206	55869	55510	52194
Y _液	0.76	0.78	0.81	0.83	0.84	0.87	0.91	0.93	0.93	0.94	0.91	0.88
Z _液	29912	25976	27196	28894	29630	30650	35026	37036	38546	36808	36202	34162
T (°C)												
T ₄ (°C)												

표 18

(mol%)	예 2-25	예 2-26	예 2-27	예 2-28	예 2-29	예 2-30	예 2-31	예 2-32	예 2-33	예 2-34	예 2-35	예 2-36
SiO ₂	62	64	64	64	70	70	70	70	70	70	70	70
Al ₂ O ₃	12	12	12	12	10	10	10	8	11	11	10	10
B ₂ O ₃		0						2	2			
P ₂ O ₅	4											
Li ₂ O	16	16	16	16	12	12	10	8	11	11	10	8
Na ₂ O	0	0	0	0	3	1	1	1	1	4	5	
K ₂ O	0	0	0	0						1	2	
MgO	4	0	0	0	4	6	8	12	4	5	4	4
CaO	0	6	0	0								
SrO	0	0	6	0								
BaO	0	0	0	6								
ZnO												
TiO ₂												
ZrO ₂	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	
Sum	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
질도 (g/cm ³)	2.44	2.52	2.61	2.70	2.42	2.42	2.43	2.45	2.40	2.40	2.43	2.43
α 50-350 (10 ⁷ /°C)												
T _g (°C)												
E(GPa)	83.4	90.9	89.4	87.4	87.3	86.5	87.3	88.3	83.7	83.9	83.5	81.7
G	34.2	36.1	34.3	32.3	36.1	35.7	35.9	36.1	34.9	35.0	34.4	33.6
포화송비	0.21	0.23	0.23	0.23	0.22	0.22	0.22	0.21	0.22	0.21	0.21	
K _{IC}												
X 값	45922	52348	49822	45424	47128	49493	50059	51593	48146	49329	44951	42773
Y 값	0.89	0.92	0.91	0.90	0.88	0.91	0.91	0.92	0.88	0.90	0.86	0.84
Z 값	30226	34498	32830	31084	31569	32800	33044	33560	31922	32538	30150	28731
T (°C)					1250 이상		1300 이상		1300 이상	1140-1150	1091-1110	
T ₄ (°C)					※1161		※1223		※1225	1195	1219	

표 19

(mol%)	예 2-37	예 2-38	예 2-39	예 2-40	예 2-41	예 2-42	예 2-43	예 2-44	예 2-45	예 2-46	예 2-47	예 2-48
SiO ₂	70	70	70	70	70	70	70	67	65	70	66	
Al ₂ O ₃	10	10	11	11	12	12	12	16	18	10	14	
B ₂ O ₃		2		2			2					
P ₂ O ₅												
Li ₂ O	10	8	8	6	8	6	7	6	9	10	10	8
Na ₂ O	2	3	2	3	4	3	3	4	4	4	3	5
K ₂ O	1	2	1	2	1	2	1	1	3	2	1	2
MgO	6	6	5	5	6	6	4	4		5	4	
CaO												
SrO												
BaO												
ZnO												
TiO ₂												
ZrO ₂	1	1	1	1		1	2	1	1	1	1	
Sum	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
밀도 (g/cm ³)	2.43	2.43	2.41	2.41	2.40	2.41	2.40	2.43	2.42	2.44	2.42	2.45
α 50-350 (10 ⁷ /°C)												
T _g (°C)												
E(GPa)	85.0	83.2	82.4	80.6	83.8	81.9	81.7	82.6	81.3	83.7	84.2	83.6
G	35.0	34.2	34.3	33.4	34.9	34.0	34.0	33.6	33.6	34.4	34.7	34.2
포화송비	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22	0.21	0.22	
K _{IC}												
X _값	47316	45138	46272	44994	47030	44852	44948	44073	42091	44303	46133	44601
Y _값	0.88	0.86	0.86	0.84	0.87	0.85	0.86	0.87	0.84	0.86	0.87	0.85
Z _값	31381	29963	30625	29207	30888	29469	2996	29968	28631	30130	30766	29879
T (°C)	1230-1238									1194-1200		
T ₄ (°C)	※1210									1211		

표 20

(mol%)	예 2-49	예 2-50	예 2-51	예 2-52	예 2-53
SiO ₂	65	60	57.43	69	70
Al ₂ O ₃	14	10	16.1	9	7.5
B ₂ O ₃					
P ₂ O ₅			6.54		
Li ₂ O	8	8		9.5	8
Na ₂ O	6	4	17.05	4.5	5.3
K ₂ O	2	2		1	1
MgO	4	8	2.81	6	7
CaO		8			0.2
SrO					
BaO					
ZnO					
TiO ₂				0.04	0.04
ZrO ₂	1			1	1
Sum	100	100	99.9	100.0	100.0
밀도(g/cm ³)	2.46	2.53		2.44	2.44
α 50-350 (10 ⁷ /°C)				70	72
T _g (°C)				552	548
E(GPa)	83.6	88.5		84	82.6
G	34.0	34.9			33.8
포화송비	0.22	0.23		0.22	0.22
K _{1c}					
X 값	44320	53536	29661	45856	
Y 값	0.84	0.83	0.69	0.85	
Z 값	29686	32999	19711	30462	
T (°C)	1250 이상	1120-1133		1116-1130	1090-1100
T ₄ (°C)	1227	1027		1163	1159

[0323]

<유리 판 두께와 St, CT 및 유리의 파쇄수의 관계>

[0324]

유리 판 두께와 화학 강화 유리의 파쇄성의 관계를 평가하기 위해, 다양한 조성 및 화학 강화 조건에 의해 다양한 St 값, CT값을 가진 화학 강화 유리를 제작하고, 파괴 시의 판 두께, 파쇄수, St 값 및 CT값의 관계를 조사하였다. 구체적으로는, 25mm×25mm×두께 t(mm)의 유리에 대하여, 내부 인장 응력 면적(St; 단위 MPa·μm), 또는 내부 인장 응력 CT(단위: MPa)가 변화되도록 다양한 화학 강화 처리 조건에서 화학 강화 처리를 행하고, 다양한 내부 인장 응력 면적(St; 단위 MPa·μm) 또는 내부 인장 응력 CT(단위: MPa)를 갖는 화학 강화 유리를 제작하였다. 그리고, 대면각의 압자 각도 60도를 갖는 다이아몬드 압자를 사용하여, 3kgf의 하중을 15초간 유지하는 압자 압입 시험에 의해, 이들 화학 강화 유리를 각각 파괴시켜서, 파괴 후의 유리의 파편의 수(파쇄수)를 각각 계측하였다. 그리고, 파쇄수가 10개가 된 내부 인장 응력 면적(St; 단위 MPa·μm)을 St Limit 값, 또한, 파쇄수가 10개가 된 내부 인장 응력 CT(단위: MPa)를 CT Limit 값으로 규정하였다. 파쇄수가 10개를 넘을 경우, 10개 미만이 되는 최대 파쇄수 n개의 St 값인 St_n값과, 10개 초과가 되는 최소 파쇄수 m개의 St 값인 St_m값을 사용하여, 하기 식에 의해 St Limit 값을 규정하였다.

[0325]

$$St\ Limit\ 값=St_n+(10-n) \times (St_m-St_n)/(m-n)$$

[0326]

또한, 파쇄수가 10개를 넘을 경우, 10개 미만이 되는 최대 파쇄수 n개의 CT값인 CT_n값과, 10개 초과가 되는 최

소 파쇄수 m 개의 CT값인 CT_m 값을 사용하여, 하기 식에 의해 CT Limit값을 규정하였다.

[0328] $CT\text{ Limit} = CT_n + (10-n) \times (CT_m - CT_n) / (m-n)$

[0329] 또한, St 값, 및 CT값은 오리하라 세이사쿠쇼사 제조의 표면 응력계 FSM-6000에 의해 측정되고 부속 프로그램 FsmV에 의해 해석되는 값 St_F , CT_F 또는 복굴절 이미징 시스템 Abrio-IM 및 박편화 샘플을 사용한 측정에 의해 얻어지는 값 St_A , CT_A 를 사용하여 다음과 같이 정의된다.

[0330] $St = St_F = 1.515 \times St_A$

[0331] $CT = CT_F = 1.28 \times CT_A$

[0332] 여기서, CT_F 는 FsmV로 해석되는 값 CT_{CV} 와 동등한 값이다.

[0333] 표 21 및 22에, 예 CT-5, CT-16, CT-17 및 CT-26의 각 화학 강화 유리 및 판 두께에 관한, St Limit 및 CT Limit의 값을 나타낸다. 또한, 도 22 및 23에, 예 CT-5, CT-16, CT-17 및 CT-26의 각 화학 강화 유리의 ST Limit 및 CT Limit를 각각 판 두께 t (mm)에 대하여 플롯한 도면을 나타낸다.

[0334] 표 21 및 도 22로부터, St Limit는 판 두께에 대하여 선형적으로 증가하는 경향이 있고, 하기 식에 의해 근사적으로 나타나는 것을 알 수 있다.

[0335] $St(a, t) = a \times t + 7000$ (단위: MPa · μ m)

[0336] 또한, 상기 식 중의 상수 a 는 화학 강화 유리에 따라 변화하는 것을 알 수 있다. 여기서, a 의 값이 클수록 각 판 두께에 있어서 ST Limit가 크고, 보다 큰 CS 및 DOL을 도입해도, 보다 파쇄수가 적은 화학 강화 유리로서 사용할 수 있다.

[0337] 표 22 및 도 23으로부터, CT Limit는 판 두께의 증가에 대하여 감소하는 경향이 있고, 하기 식에 의해 근사적으로 나타나는 것을 알 수 있다.

[0338] $CT(b, c, t) = -b \times \ln(t) + c$ (단위: MPa)

[0339] 또한, 상기 식 중의 상수 b 및 c 는 화학 강화 유리에 따라 변화하고, b 는 c 에 대하여 단조 증가의 경향이 있음을 알 수 있다. 도 23으로부터, b 및 c 의 값이 클수록 각 판 두께에 있어서 CT Limit가 크고, 보다 큰 CS 및 DOL을 도입해도, 보다 파쇄수가 적은 화학 강화 유리로서 사용할 수 있다.

표 21

		예 CT-13	예 CT-17	예 CT-16	예 CT-26	예 CT-5
판 두께 (mm)	0.4			22476	21252	
	0.55		25519	31734	26847	35000
	0.8	30107		43007	35680	
	1		39917	48877	43266	56594
	a		33092	43000	36100	49900

[0340]

표 22

		예 CT-13	예 CT-17	예 CT-16	예 CT-26	예 CT-5
판 두께 (mm)	0.4			72.4	61.3	
	0.55		52.2	75.4	55.8	72
	0.8	42.6		66.4	50.3	
	1		44.6	56.9	48.4	57.8
	b		13	21	14	23
			44.6	56.9	48.4	57.8

[0341]

[0342] 본 발명을 특정한 형태를 참조하여 상세하게 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 벗어나는 일 없이 다양한 변

경 및 수정이 가능한 것은, 당업자에 있어서 명확하다.

[0343] 또한, 본 출원은, 2016년 1월 21일자로 출원된 일본 특허 출원(특허 출원 제2016-010002호) 및 2016년 10월 18일자로 출원된 일본 특허 출원(특허 출원 제2016-204745호)에 기초하고 있으며, 그 전체가 인용에 의해 원용된다.

부호의 설명

[0344] 1: 측정 시료

11: MOC판

12: 스펜지 양면 테이프

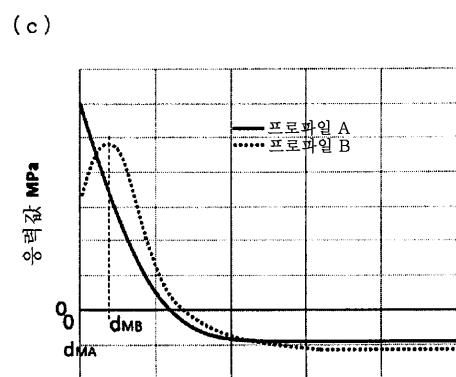
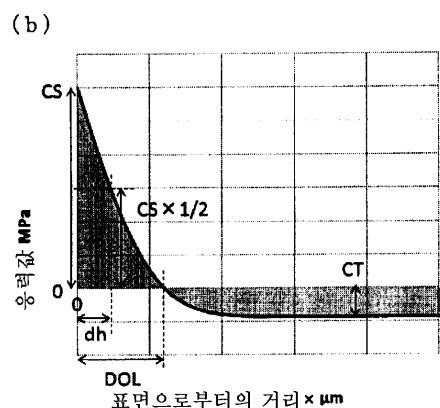
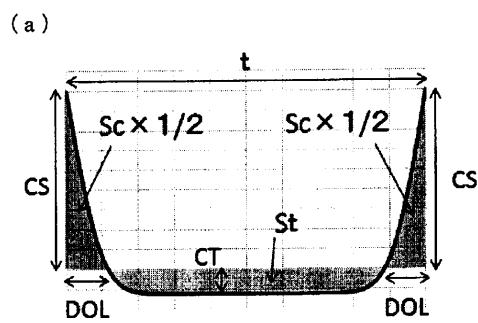
13: 유리

21: SUS판

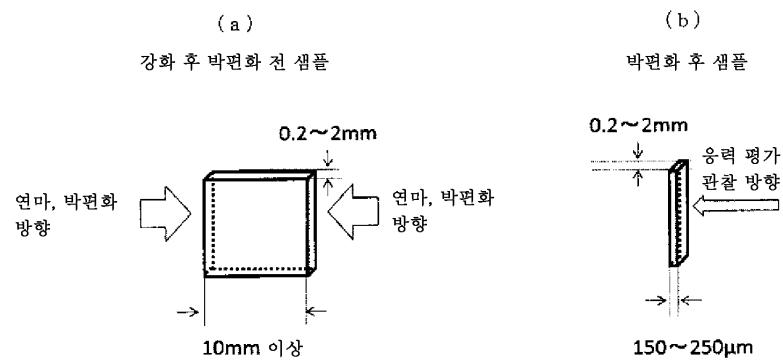
22: 규사

도면

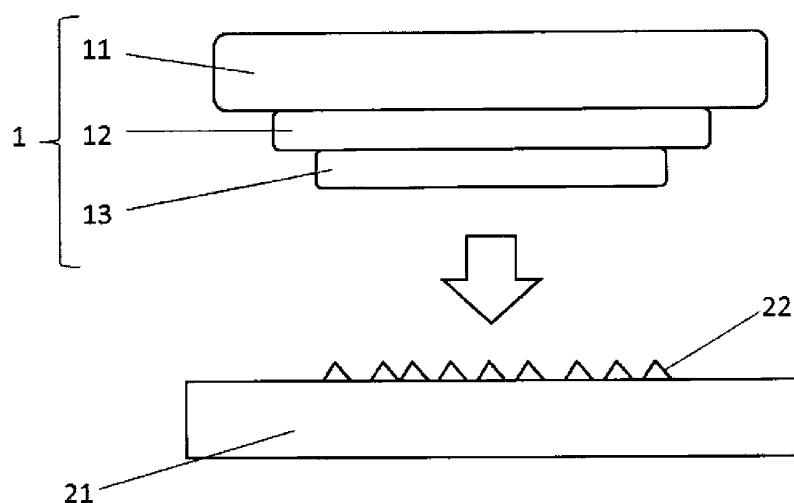
도면1



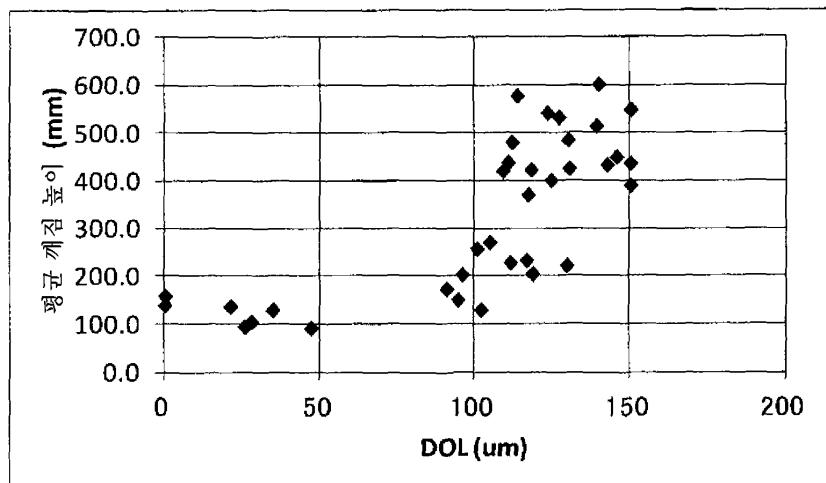
도면2



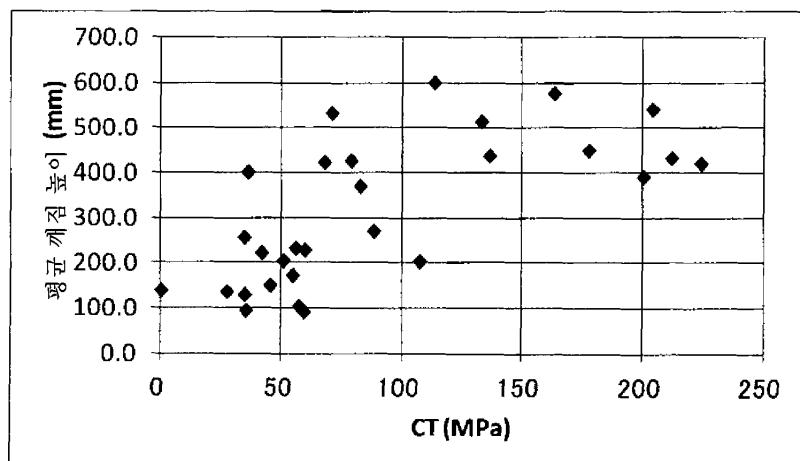
도면3



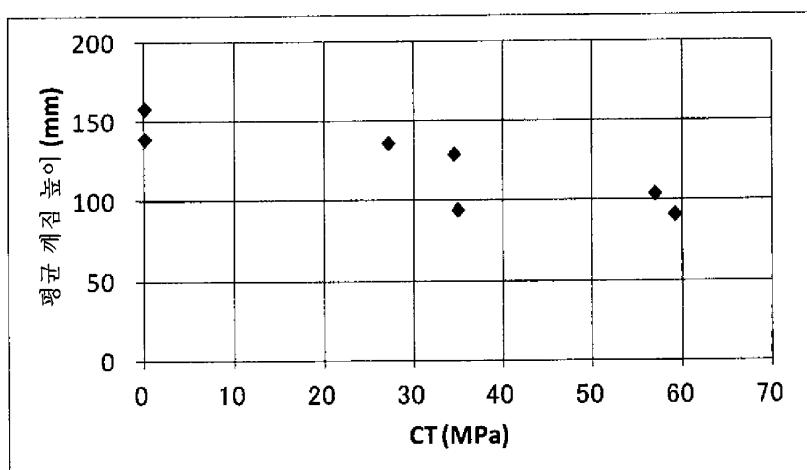
도면4



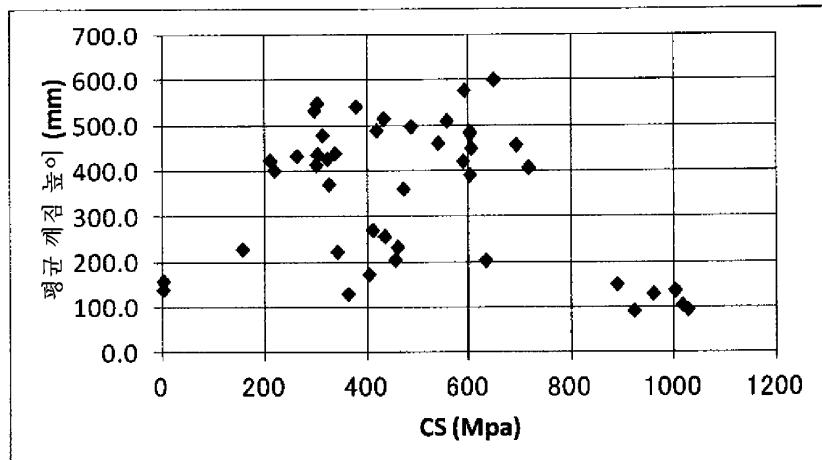
도면5



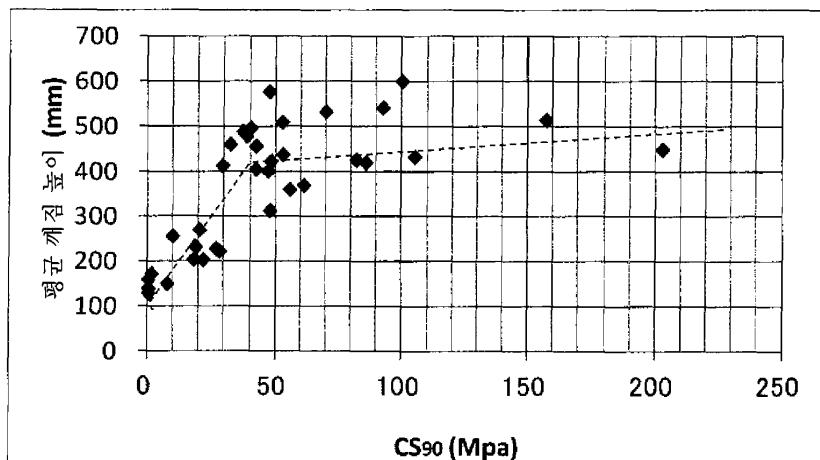
도면6



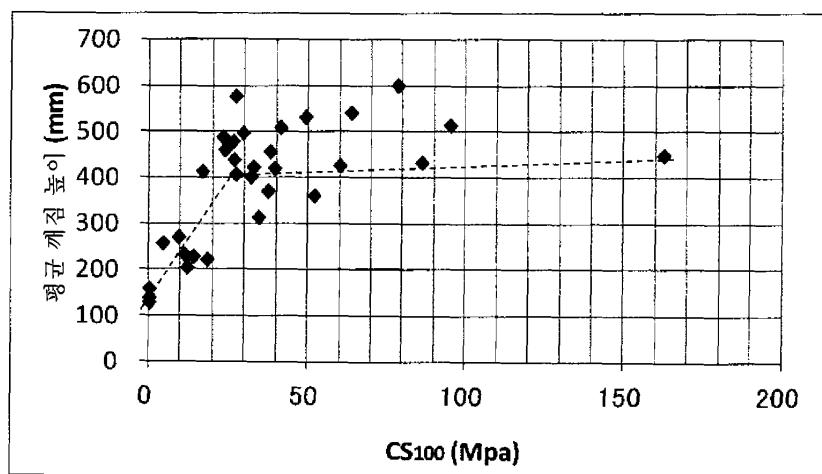
도면7



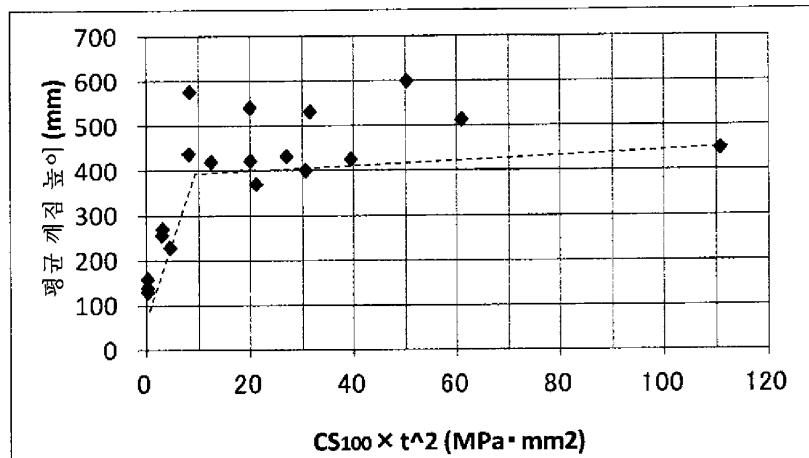
도면8



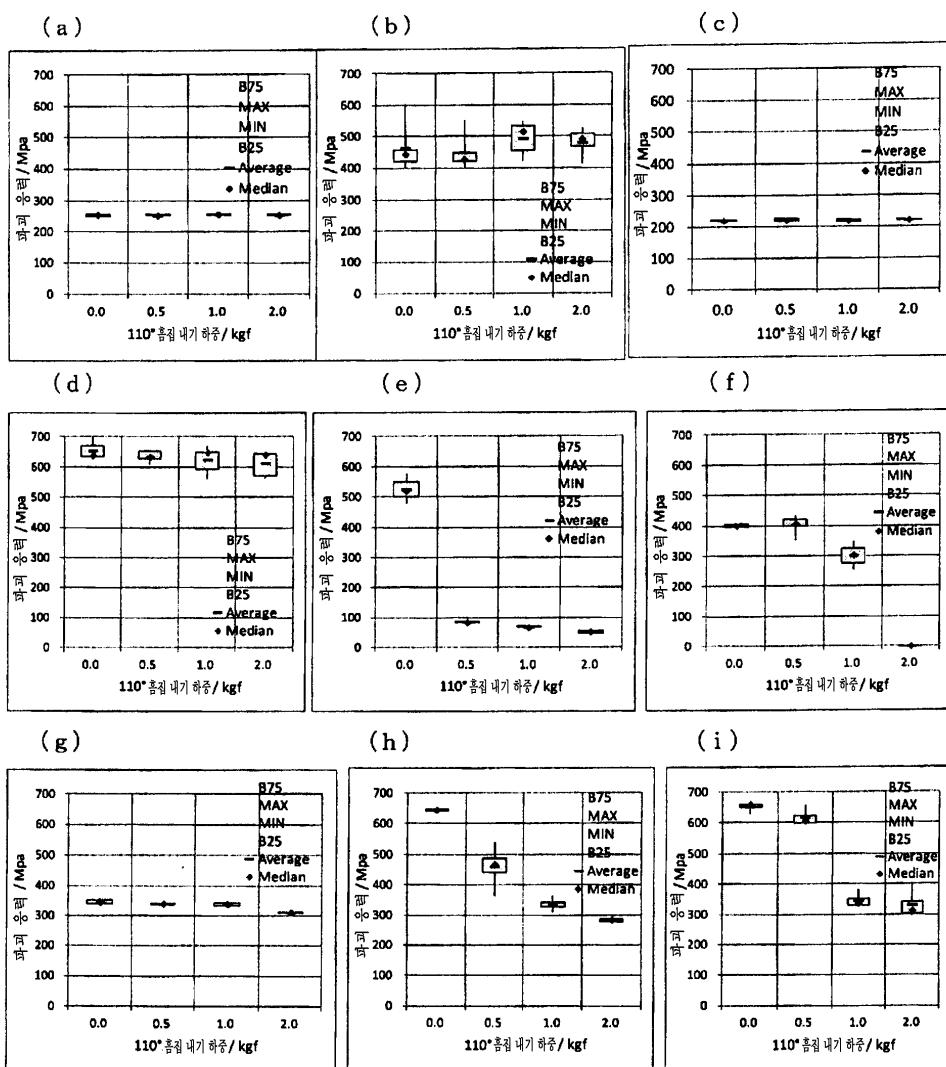
도면9



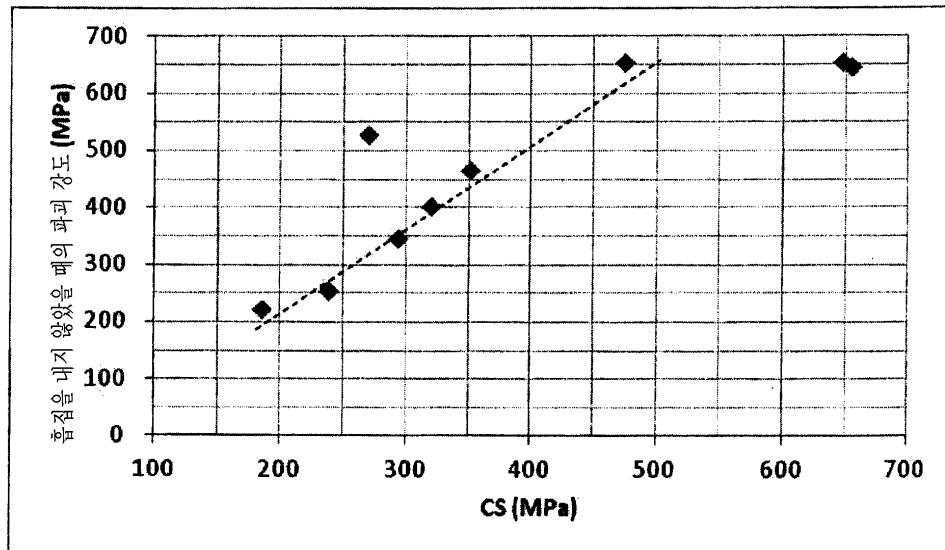
도면10



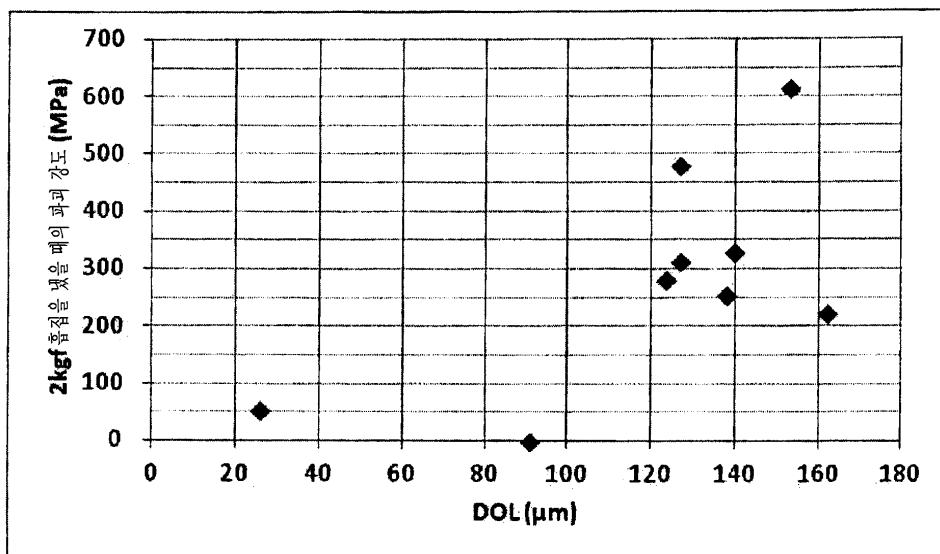
도면11



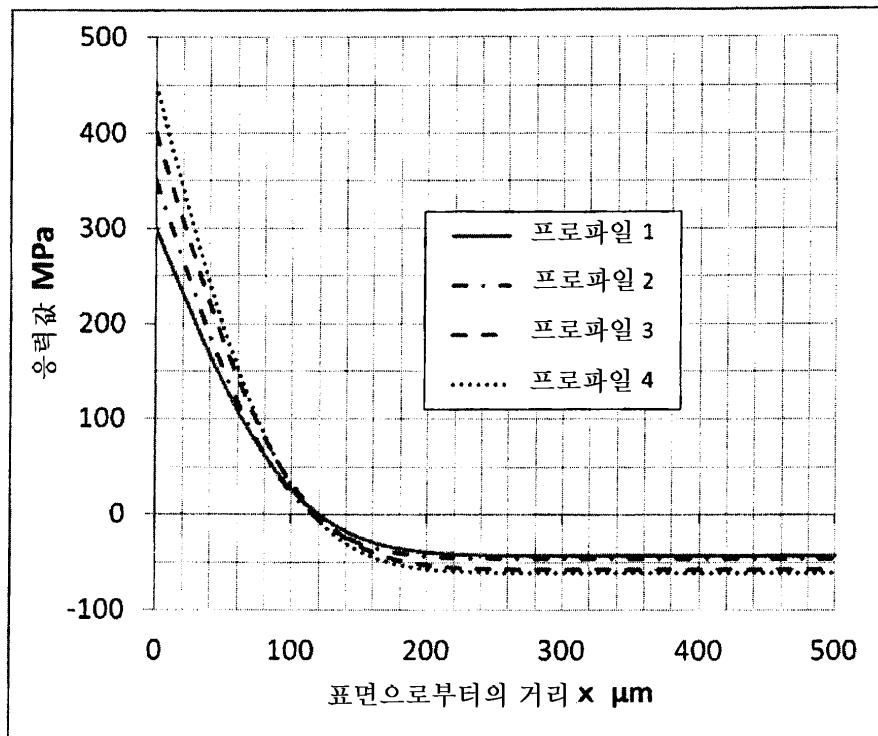
도면12



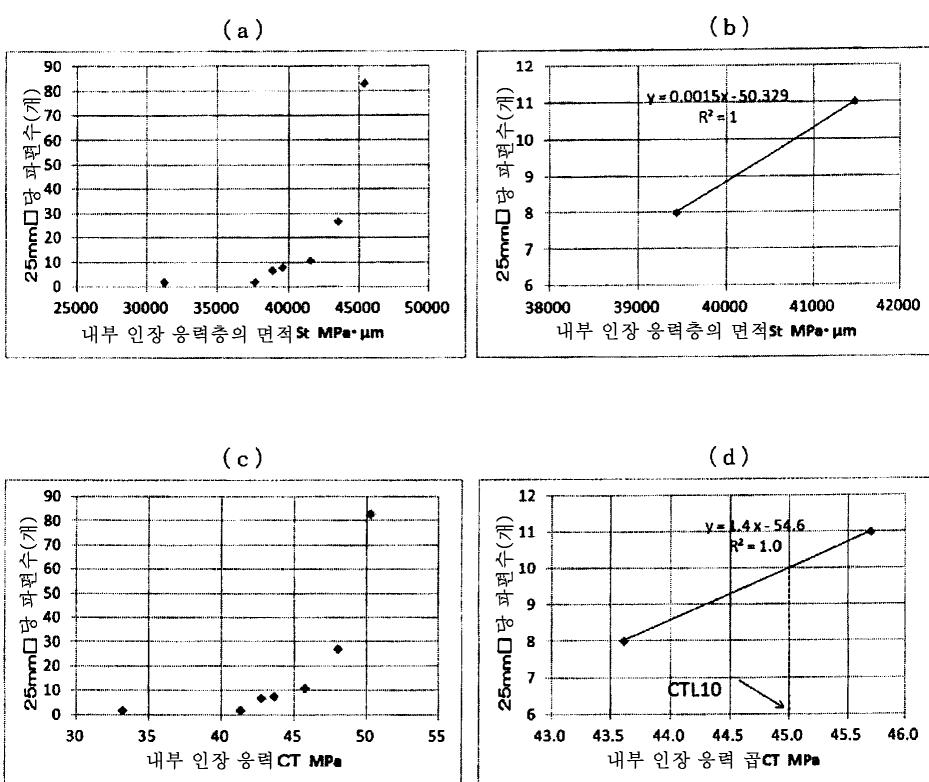
도면13



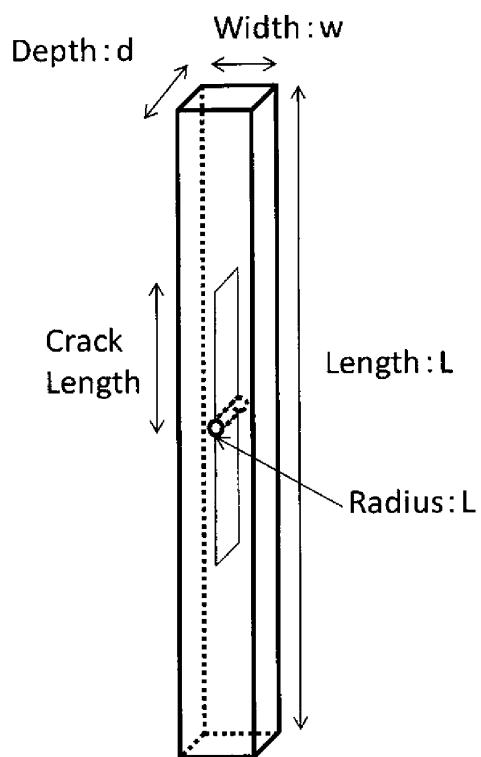
도면14



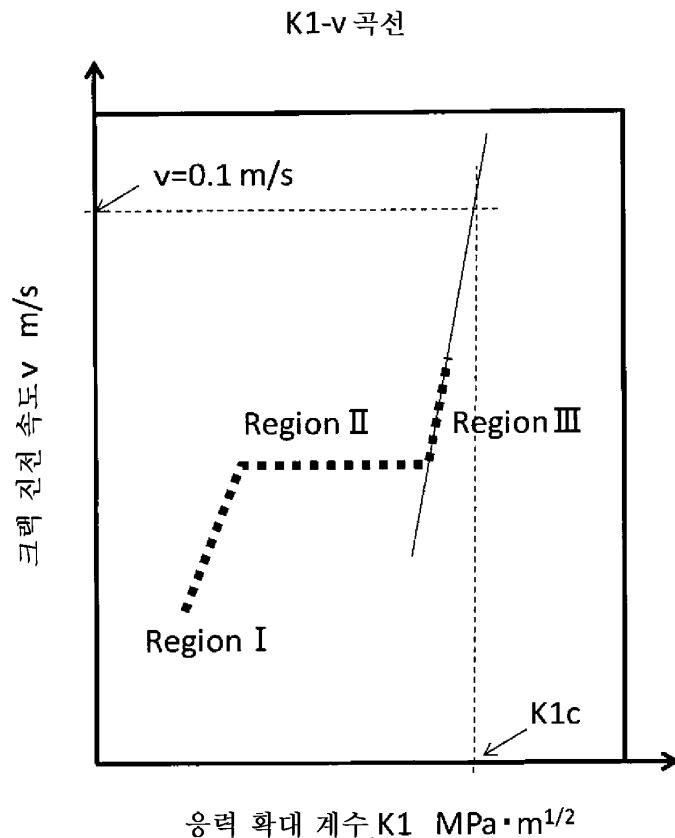
도면15



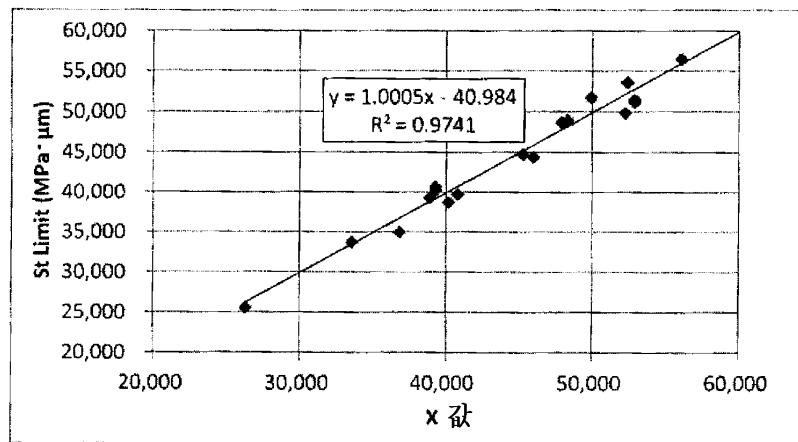
도면16



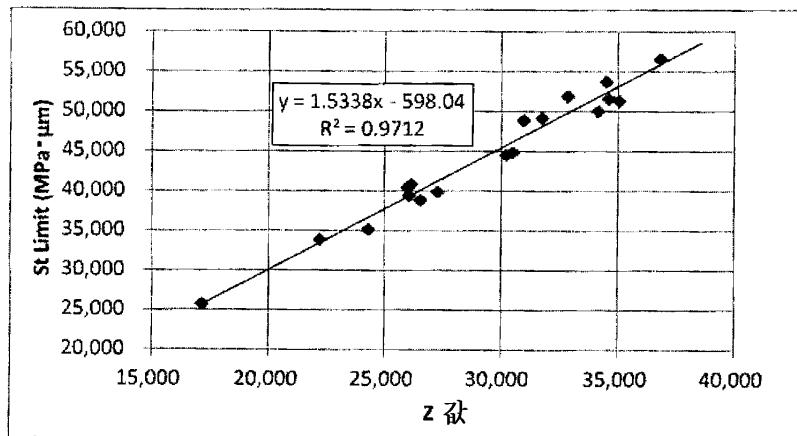
도면17



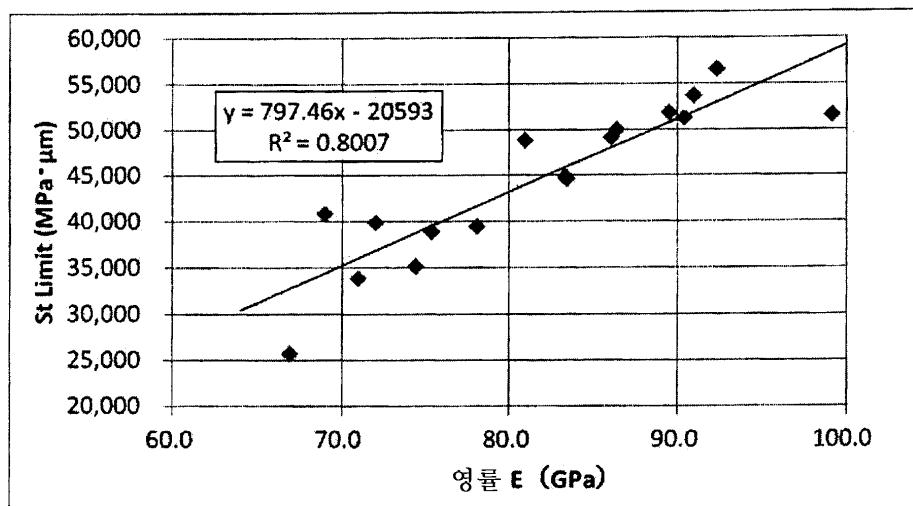
도면18



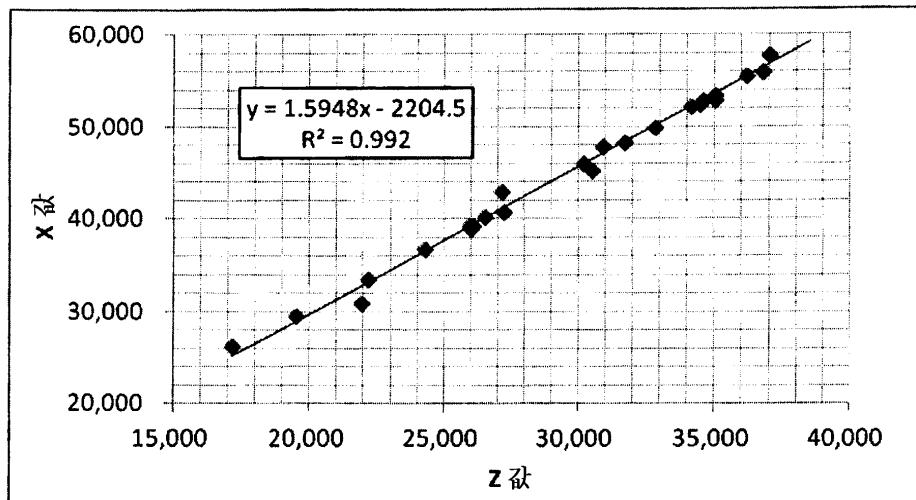
도면19



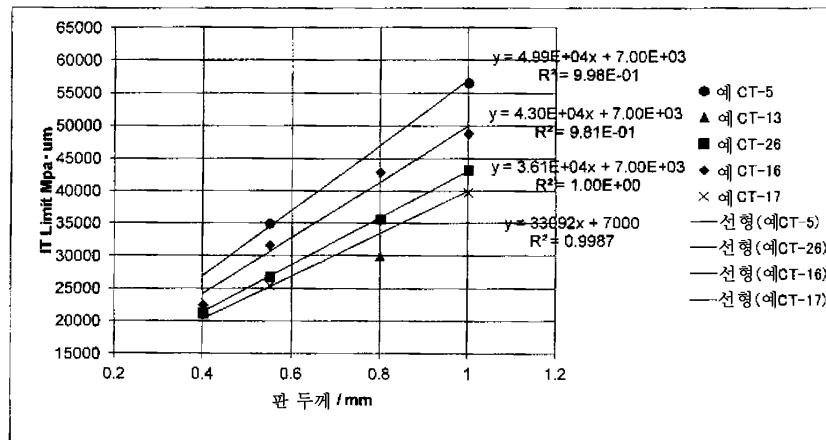
도면20



도면21



도면22



도면23

