



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2015-0018812  
(43) 공개일자 2015년02월24일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/><i>C03C 3/085</i> (2006.01) <i>C03C 10/00</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7034602</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년05월15일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년12월09일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/060099</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2013/171288<br/>국제공개일자 2013년11월21일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>1254420 2012년05월15일 프랑스(FR)</p> | <p>(71) 출원인<br/><b>유로케라</b><br/>프랑스, 주아르 비. 피. 1 에프-77640</p> <p>(72) 발명자<br/><b>멜스코에뜨-샤우벨, 이자벨</b><br/>프랑스, 에프-77590 부아-르-로이, 루 카르노 100<br/><b>퐁뜨, 마리 재클린 모니크</b><br/>프랑스, 에프-92260 퐁뜨네 오 로즈, 뤼 보리 빌드 44</p> <p>(74) 대리인<br/><b>청운특허법인</b></p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **투명하고, 필수적으로 무색 및 비-확산 베타-석영 유리-세라믹 ; 상기 유리-세라믹의 제품 ; 유리 전구체**

**(57) 요약**

투명하고, 필수적으로 무색이며 비-확산  $\beta$ -석영 유리-세라믹, 상기 유리-세라믹을 포함하는 제품, 상기 유리-세라믹을 형성하기 위한 전구체 유리, 뿐만 아니라 상기 유리-세라믹 및 제품을 정교화시키는 방법은 개시된다. 상기 유리-세라믹은, 불가피한 미량을 제외하고는 산화 비소, 산화 안티몬 및 희토류 산화물이 없고, 산화물의 중량 퍼센트로 표시되는, 62-72%의  $\text{SiO}_2$ , 20-23%의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,8-5%의  $\text{Li}_2\text{O}$ , 0.1-0.6%의  $\text{SnO}_2$ , 1.9-4%의  $\text{TiO}_2$ , 1.6-3%의  $\text{ZrO}_2$ , 0.4% 미만의  $\text{MgO}$ , 2.5-6%의  $\text{ZnO}$  및/또는  $\text{BaO}$  및/또는  $\text{SrO}$ , 250 ppm 미만의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 함유하고, 상기  $\beta$ -석영 고용체에 존재하는 이들의 결정자는 35 nm 미만의 평균 크기를 갖는다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

주 결정상으로 β-석영 고용체를 함유하는 리튬 알루미늄노실리케이트 타입의 투명한 비-확산 유리-세라믹으로, 여기서 이의 조성물은, 불가피한 미량을 제외하고는 산화 비소, 산화 안티몬 및 희토류 산화물이 없고, 산화물의 중량 퍼센트로 표시되는 하기 성분을 함유하며:

62-72%의 SiO<sub>2</sub>,

20-23%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

2.8-5%의 Li<sub>2</sub>O,

0.1-0.6%의 SnO<sub>2</sub>,

1.9-4%의 TiO<sub>2</sub>,

1.6-3%의 ZrO<sub>2</sub>,

0.4% 미만의 MgO,

2.5-6%의 ZnO 및/또는 BaO 및/또는 SrO,

250 ppm 미만의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 및 상기 β-석영 고용체에 존재하는 결정자는 35 nm 미만의 평균 크기를 갖는 투명한 비-확산 유리-세라믹.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 조성물은 0.1% 미만의 MgO를 함유하는 유리-세라믹.

**청구항 3**

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 조성물은 3.5 내지 5%의 ZnO, BaO 및 SrO 중 적어도 하나를 함유하는 유리-세라믹.

**청구항 4**

청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 0.4 내지 3%의 ZnO 및 0 내지 5%의 BaO를 함유하는 유리-세라믹.

**청구항 5**

청구항 4에 있어서,

상기 조성물은 2.5 내지 5%의 BaO를 함유하는 유리-세라믹.

**청구항 6**

청구항 1 내지 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 산화물의 중량 퍼센트로 표시되는 하기 성분을 이의 중량의 적어도 97%를 함유하는 유리-세라믹:

SiO<sub>2</sub> 62-72

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20-23

Li<sub>2</sub>O 2.8-5

TiO<sub>2</sub> 1.9-4  
ZrO<sub>2</sub> 1.6-3  
SnO<sub>2</sub> 0.1-0.6  
MgO 0.4% 미만  
ZnO 0.4-3  
BaO 0-5  
SrO 0-5  
CaO 0-1  
Na<sub>2</sub>O 0-1  
K<sub>2</sub>O 0-1  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 250 ppm 미만  
CoO 0-30 ppm 및  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0-3.

**청구항 7**

청구항 1 내지 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 산화물의 중량 퍼센트로 표시되는 하기 성분을 이의 중량의 적어도 97%를 함유하는 유리-세라믹:

SiO<sub>2</sub> 63-69  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20-22  
Li<sub>2</sub>O 3-4  
TiO<sub>2</sub> 2-3  
ZrO<sub>2</sub> 1.6-2  
SnO<sub>2</sub> 0.1-0.4  
MgO 0.1% 미만  
ZnO 1.6-2  
BaO 2.1-5  
CaO 0-1  
Na<sub>2</sub>O 0-1  
K<sub>2</sub>O 0-1  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 180 ppm 미만  
CoO 0-10 ppm 및  
P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0-2.

**청구항 8**

청구항 1 내지 7 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유리-세라믹은 5 mm의 두께에 대해, 81%를 초과하는 통합 투과율, 5 mm의 두께에 대해, 14를 초과하는 황색도, 및 5 mm의 두께에 대해, 2.5% 미만의 확산 퍼센트를 갖는 유리-세라믹.

**청구항 9**

청구항 1 내지 8 중 어느 한 항에 따른 유리-세라믹을 함유하는 방화문, 방화창, 요리용 상판, 및 차폐물로 이루어진 군으로부터 선택된 제품.

**청구항 10**

청구항 1 내지 8 중 어느 한 항에 따른 유리-세라믹의 리튬 알루미늄노실리케이트 유리, 전구체.

**청구항 11**

제1 핵형성 단계 및 제2 결정 성장 단계에 의해 용융, 청징 및 세라믹화를 보장하는 조건하에서, 청징제로서 SnO<sub>2</sub>를 함유하는, 유리화가 가능한 원료 물질의 배치 혼합물의 열 처리를 포함하는 청구항 1 내지 8 중 어느 한 항에 따른 유리-세라믹을 정교화시키는 방법으로, 여기서 상기 배치 혼합물은 유리-세라믹이 얻어질 수 있는 조성을 가지며, 상기 세라믹화는:

- 상기 핵형성 단계를 위해 650 및 850℃ 사이의 온도 간격에서, 15 분 내지 4 시간 동안 적용되고, 및
- 상기 결정 성장 단계를 위해 860 및 935℃ 사이의 온도 간격에서, 10 분 내지 2 시간 동안 적용되며, 여기서 상기 배치 혼합물 조성물은, 불가피한 미량을 제외하고는 산화 비소, 산화 안티몬 및 희토류 산화물이 없고, 산화물의 중량 퍼센트로 표시되는 하기 성분을 함유하는 유리-세라믹을 정교화시키는 방법:

62-72%의 SiO<sub>2</sub>,

20-23%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

2.8-5%의 Li<sub>2</sub>O,

0.1-0.6%의 SnO<sub>2</sub>,

1.9-4%의 TiO<sub>2</sub>,

1.6-3%의 ZrO<sub>2</sub>,

0.4% 미만의 MgO,

2.5-6%의 ZnO 및/또는 BaO 및/또는 SrO, 및

250 ppm 미만의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 개시는 투명하고, 필수적으로 무색 및 비-확산 β-석영 유리-세라믹의 분야에 관한 것이다. 좀더 구체적으로:

[0002] - As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 없는, 주결정상으로서 β-석영의 고용체 (solid solution)를 함유하는, 리튬 알루미늄노실리케이트 타입의 투명한, 필수적으로 무색 및 비-확산 유리-세라믹;

[0003] - 상기 유리-세라믹을 포함하는 제품;

[0004] - 이러한 유리-세라믹의 전구체로서 리튬 알루미늄노실리케이트 유리; 뿐만 아니라

- [0005] - 상기 유리-세라믹 및 상기 제품을 정교화하기 위한 방법에 관한 것이다.
- [0006] 개시된 유리-세라믹은, 이의 조성이  $As_2O_3$  또는  $Sb_2O_3$ 도 함유하지 않고, 예를 들어, 투과도, 비-황색도 (yellow index)에 면에서, 매우 흥미로운 광학 특성을 나타낸다. 더군다나, 이들은 이들의 전구체 유리가 짧은 기간의 이들의 형성 방법 및 세라믹화 (ceramming) 주기와 호환가능한 액상에서 점도인, 고온에서 낮은 점도를 갖는 한 쉽게 얻어진다.

**배경 기술**

- [0007] 본 출원인은 90년대 초기 이래로, 낮은 열팽창계수 ( $25$  및  $700^\circ C$  사이에서  $< 10 \times 10^{-7} K^{-1}$ , 예를 들어,  $25$  및  $700^\circ C$  사이에서  $-3$  및  $+3 \times 10^{-7} K^{-1}$  사이)를 갖는  $\beta$ -석영 유리-세라믹을 (전구체 리튬 알루미늄노실리케이트 유리로부터) 생산하고, 시판해왔다. 이러한 유리-세라믹은, 예를 들어, 요리용 상판 (cooking top plates), 조리 기구 (cooking utensils), 전자레인지 판, 굴뚝 창 (chimney windows), 벽난로 삽입물 (fireplace inserts), 방화문 및 방화창, 스토브 및 오븐 창, 특히 열분해 또는 접촉반응, 차폐물 (shielding)로서 사용된다. 이러한 유리-세라믹은 색상이 있는, 대략 투명하거나 (cf. 특히 검정 요리용 상판), 또는 투명한, 무-색상 (cf. 특히 방화문 및 창, (바람직하게 완전히 가시적인 색상의 층을 갖는) 유도 가열을 위한 요리용 상판 및 차폐물 (shields))일 수 있다.

- [0008] 이러한 유리-세라믹을 얻기 위하여 (좀더 구체적으로 전구체 용융 유리 덩어리로부터 가스 함유물을 제거하기 위하여),  $As_2O_3$  및/또는  $Sb_2O_3$ 와 같은 청정제 (fining agents)는 장기간동안 사용되어 왔다. 이들 청정제의 사용은 특히 미국특허 제4,438,210호 및 제5,070,045호에 특히 예시된다. 예를 들어, 미국특허 제4,438,210호에서는 Ti-Fe 상호작용이 세라믹화시 착색의 외관에 대한 원인이고, MgO의 부재가  $As_2O_3$ 의 존재하에서 이러한 착색을 피할 수 있는 가능성을 제공할 것으로 교시한다.

- [0009]  $As_2O_3$ 의 독성 및 증가하는 엄격한 규제에 따라, 이러한 독성 청정 화합물은 더 이상 사용되지 않는 것이 바람직하다. 환경적 고려를 위하여,  $Sb_2O_3$ 를 전혀 사용하지 않고, 적어도 부분적으로 상기 청정제  $As_2O_3$  및  $Sb_2O_3$ 을 대체할 수 있을, F 및 Br과 같은 할로젠을 사용하지 않는 것이 바람직하다.

- [0010]  $SnO_2$ 는 대체 청정제로서 제안되었다. 이것은 지금까지 점진적으로 사용된다. 이것은 특히, 상기 유리-세라믹의 전구체 유리 (사실상, 유리-세라믹 플레이트의 유리 플레이트 전구체)가 플로우팅 (floating)에 의해 얻어진 경우, 적절하게 사용된다. 실제로, 이들의 조성물에서  $As_2O_3$  및/또는  $Sb_2O_3$ 을 함유하는 유리에 적용된 경우, 이러한 플로우팅 방법은 이들의 표면에서 금속 증착 ( $As_2O_3$  및/또는  $Sb_2O_3$ 의 환원으로부터 결과하는 금속 증착)을 갖는 유리 플레이트를 발생시킨다. 따라서 미국특허 제6,846,760호 및 제8,053,381호에서는 청정제로서  $SnO_2$ 를 함유한 조성물 및 플로우팅에 의해 얻어진, 유리로부터 유리-세라믹을 얻는 단계를 기재한다.

- [0011] 그러나, 청정제로서  $SnO_2$ 의 사용은 두 가지 주요 단점을 갖는다. 이러한 화합물은  $As_2O_3$ 보다 덜 효과적이고 (및, 절대적으로, 어떤 문제점, 좀더 구체적으로 실투 (devitrification)을 제거하는, 상대적으로 많은 양으로 사용되어야 하고), 및  $As_2O_3$  및  $Sb_2O_3$ 보다 좀더 강력한 환원제이기 때문에, 이것은 세라믹화 동안 원하지 않는 황색 착색의 외관의 원인이 된다. 이러한 제2의 결점은 투명하고, 필수적으로 무색 유리-세라믹을 얻는 것을 추구하는 경우, 당연히 골칫거리이다.

- [0012] 이러한 황색 착색은 Sn-Fe, Sn-Ti 및 Ti-Fe 상호작용 (전하 이동)으로부터 결과한다. 기술분야의 당업자는 유리-세라믹 전구체 유리 조성물이 핵형성제 (nucleation agent)로서 일반적으로  $TiO_2$  및 불가피하게 철을 함유한다는 것을 실지로 인지하고 있다.

- [0013] 투명하고, 필수적으로 무색 유리-세라믹을 제조하기 위한 전후 사정에서, 다소 원하지 않는, 이러한 황색 착색 현상을 피하거나 또는 제한하기 위하여, 두 개의 다른 접근법이 현재까지 제안되고 있다.

- [0014] 제1 접근법은, 탈색제 (discoloration agent)로서 또한 기재될 수 있는, 적어도 하나의 상보적 착색제 (coloring agent) 또는 보정 염료 (compensating dye)를 상기 유리 전구체의 조성물에 첨가하는 단계로 이루어진다. 이러한 목적을 위한  $Nd_2O_3$ 의 사용은 이미 전술된 미국특허 제8,053,381호에 기재되었다. 실질적인 양으

로, 이러한 염료를 함유하는 유리-세라믹 플레이트는 Pyran<sup>®</sup> Platinum으로 Schott (DE)에 의해 현재까지 시판된다. 그러나, 이러한 타입의 비싼 염료의 사용은 유리-세라믹의 투과율에 해롭다. 이것은 필연적으로 어느 정도 퍼센트의 통합 투과율 (integrated transmission)에 손실을 유발한다.

[0015] 어떤 Sn-Ti 및 Ti-Fe 상호작용을 피하거나 또는 제한하기 위한, 제2 접근법은 유리 전구체의 조성물 내에 TiO<sub>2</sub>의 존재를 피하거나 또는 제한시키는 단계를 포함한다.

[0016] 이들 대안 모두 -제한된 수준에서 TiO<sub>2</sub>의 존재 및 TiO<sub>2</sub>의 부재-는 일반-양도된 미국 공개특허 제2010/0167903호 및 US 2010/0099546호에 각각 기재되었다. 이들은 또한 결점을 갖는다. TiO<sub>2</sub>가 없거나 또는 제한된 TiO<sub>2</sub> 함량을 갖는 조성물은, 긴 기간의 세라믹화 처리를 요구한다. 더군다나, TiO<sub>2</sub>가 없는 조성물은 매우 높은 액상 온도를 보유하고, 산업적 규모에서 생산하기가 어렵다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0017] 이러한 상황에 있어서, 청징제로서 SnO<sub>2</sub>, 핵형성제로서 TiO<sub>2</sub> 및 ZrO<sub>2</sub> (기술분야의 당업자들은 SnO<sub>2</sub>가 핵형성제로서 또한 작용하는 것으로 인식하고 있다)를 함유하고, (보정 착색제 기능을 제공할 수 있는) 어떤 희토류 산화물을 함유하지 않는, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 없는 리튬 알루미늄실리케이트 유리 조성물로부터, 산업화가능한 적용 조건 하에서 얻어진, 리튬 알루미늄실리케이트 타입의 투명하고, 필수적으로 무색 (최소화된 황색도를 갖는), 및 비-확산 β-석영 유리-세라믹은 여기에 개시된다.

#### 과제의 해결 수단

[0018] 본 개시의 유리-세라믹은 청징제로서 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 사용으로 얻어진 동일한 타입의 종래의 기술의 유리-세라믹과 상당히 비슷한 착색을 갖는다. 이들은 일반적으로 5 mm 두께에 대하여, 14 미만, 또는 12 미만의 황색도, 동일한 두께에 대하여, 81% 이상 또는 84% 이상의 통합 투과율을 가질 뿐만 아니라, 5 mm 두께에서, 2.5% 미만, 또는 1.5% 미만의 확산 퍼센트 (diffusion percentage)를 갖는다.

[0019] 이들은 유효량의 핵형성제, 특히 TiO<sub>2</sub>를 함유하는 한, 짧은 기간의 세라믹화 사이클의 말단에 얻어진다. 일반적으로, 이들은, 전술된 바와 같이, 산업적 규모에서도, 용이한 적용으로 쉽게 얻어진다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 제1 구현 예에 따르면, 본 개시는 리튬 알루미늄실리케이트 (LAS) 타입의 유리-세라믹에 관한 것이다. 조성적으로, 이들은 β-석영 고용체의 필수 구성성분으로서 Li<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub> 및 주 결정상으로서 β-석영 고용체를 함유한다. 구현 예에 있어서, 상기 β-석영 고용체는 총 결정 분율의 80중량% 이상을 차지한다. 이것은 일반적으로 상기 총 결정화 분율의 90중량%를 초과하여 차지할 수 있고, 이것은 투명하고, 필수적으로 무색 및 비-확산이다.

[0021] 투명도 (transparence)는 ASTM D1003-00 표준에 의해 정의된 바와 같이, 통합 투과율 TL (%)에 의해 여기서 파악된다. 표준 통합 투과율 측정은 380 - 780 nm의 스펙트럼 범위를 포괄한다.

[0022] 상기 투명도는 가능한 한 높다. 개시된 유리-세라믹은 5 mm의 두께에 대하여, 81% 초과, 예를 들어, 84% 초과 의 통합 투과율을 갖는 점에서, 투명한 유리-세라믹이다.

[0023] 필수적으로 무색 성질은 황색도 (YI)에 의해 여기서 파악된다. 기술분야의 당업자에게 알려진, 이러한 지수를 계산하기 위한 공식은,  $YI_{ASTM E313} = [100 \times (1.28X - 1.06Z)]/Y$ 이며, 여기서 X, Y 및 Z는, CIE 조명 (illuminate) C 및 2° 에서 관찰자에 대해 계산된, 샘플의 삼자극 좌표 (tristimulus coordinates)를 나타낸다.

[0024] 상기 황색도는 가능한 한 낮다. 상기 유리-세라믹은, 이들이 5 mm 두께에 대하여, 14 미만, 예를 들어, 12 미만 또는 10 미만의 황색도를 갖는 점에서 필수적으로 무색 유리-세라믹이다.

[0025] 개시된 유리-세라믹은 확산 성질을 가지지 않아야 한다. 실제로, 확산이 낮은 수록, 상기 물질의 외관 (및 따라서 광학 품질)이 더 우수하다. 상기 확산은 다음의 방식으로 계산된다: % 확산 = (T확산/T총)x100, T확산은

통합된 확산 투과율 (%)이고, T층은 통합 투과율 (%)이다. 상기 확산의 측정은 (적분구 (integrating sphere)의 사용으로) ASTM D1003-00 표준에 따라 수행된다.

- [0026] 상기 유리-세라믹은, 이들이 5 mm 두께에 대하여, 2.5% 미만, 예를 들어, 1.5% 미만의 확산 퍼센트를 갖는 점에서 필수적으로 비-확산성이다.
- [0027] 상기 유리-세라믹의 전구체 유리가 SnO<sub>2</sub>으로 청징된, 상기 유리-세라믹은 투명하고, 착색이 없으며, 및 비-확산성 성질의 이들 개념을 참고로 한다.
- [0028] 불가피한 미량을 제외한, 산화 비소, 산화 안티몬 및 희토류 산화물이 없는, 개시된 유리-세라믹의 조성물은 산화물의 중량 퍼센트로 표시되는 하기 성분들을 함유하고:
- [0029] 62-72%의 SiO<sub>2</sub>,
- [0030] 20-23%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- [0031] 2.8-5%의 Li<sub>2</sub>O,
- [0032] 0.1-0.6%의 SnO<sub>2</sub>,
- [0033] 1.9-4%의 TiO<sub>2</sub>,
- [0034] 1.6-3%의 ZrO<sub>2</sub>,
- [0035] 0.4% 미만의 MgO,
- [0036] 2.5-6%의 ZnO 및/또는 BaO 및/또는 SrO,
- [0037] 250 ppm 미만의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 및
- [0038] (결정질 상에서 대다수인) β-석영 고용체에 존재하는 결정자 (crystallites)는 35 nm 미만, 예를 들어, 30 nm 미만의 평균 크기를 갖는다.
- [0039] 상기 평균 결정자 크기는 X-선 회절 스펙트럼의 Rietveld refinement 방법을 사용하여 측정된다.
- [0040] 상기 (LAS 타입의) 유리-세라믹의 조성물은:
- [0041] 62 내지 72%의 SiO<sub>2</sub>,
- [0042] 20 내지 23%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및
- [0043] 2.8 내지 5%의 Li<sub>2</sub>O를 함유한다.
- [0044] SiO<sub>2</sub> 함량 (≥ 62%)은 실투의 문제점을 제한하기 위하여, 충분한 점성의 전구체 유리를 얻기에 적절하여야 한다. 상기 SiO<sub>2</sub> 함량은 SiO<sub>2</sub> 함량이 많을수록, 상기 조성물을 용융하기가 더 어려워지므로 72%로 제한된다. 상기 함량은 63 및 69% (포함된 범위) 사이일 수 있다.
- [0045] Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 관련하여, 과량 (> 23%)은, 바람직하지 않은, 실투 (멀라이트 또는 다른 물질)되는 좀더 쉬운 경향인 조성물을 만든다. 반대로, 너무 소량 (< 20%)은 핵형성 및 β-석영 결정자 형성하기에 불리하다. 20 및 22% (포함된 범위) 사이의 함량은 포함될 수 있다.
- [0046] Li<sub>2</sub>O와 관련하여, 과량 (> 5%)은 실투가 일어나기 쉬운 반면, 너무 소량 (< 2.8%)은 고온 점성을 상당히 증가시킨다. 3 및 4 사이의 함량은 포함될 수 있다.
- [0047] 상기 개시된 유리-세라믹의 조성물은 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유하지 않거나, 또는 이들 화합물 중 적어도 하나의 미량을 함유한다. 상기 개시된 유리-세라믹은 이들 청징제 대신에 SnO<sub>2</sub>를 포함한다. 만약 이들 화합물 중 적어도 하나가 미량으로 존재한다면, 이것은, 예를 들어, 실투화될 수 있는 원료 물질의 배치 혼합물 (batch mixture)에 존재에 기인하여, (이들 화합물로 정제된 앞선 유리-세라믹으로부터의) 유리 부스리기 타입 (cullet type)의 재생 물질의 오염 화합물 같은 것이다. 어떤 경우에 있어서, 오직 미량의 이들 독성 화합물은 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +

$Sb_2O_3 < 1,000$  ppm으로 존재할 수 있다.

- [0048] 상기 유리-세라믹의 조성물은, 어떤 희토류 산화물, 즉 청징제로서  $SnO_2$ 의 존재하에서, 탈색제 또는 보상 착색제의 역할을 제공할 수 있는,  $Nd_2O_3$ 와 같은, 착색제를 함유하지 않는다.
- [0049] 청징제로서  $SnO_2$ 의 존재하에서, 광 투과율, 확산 및 황색도 특성을 얻기 위하여, 실질적인 양의  $TiO_2$ 를 함유하는 유리-세라믹 조성물은 개시된다.
- [0050] 상기 유리-세라믹은 유효량의 청징제, 즉 0.1 내지 0.6%의  $SnO_2$  및 유효량의 핵형성제, 즉 1.9 내지 4%의  $TiO_2$  및 1.6 내지 3%의  $ZrO_2$ 를 함유한다.
- [0051] 개시된 접근법은 낮은  $Fe_2O_3$  함량 (250 ppm 미만)의 존재, 및 작은  $\beta$ -석영 결정자의 존재 상에서, MgO가 부재하거나 또는 오직 낮은 함량 (0.4% 미만)으로 MgO가 존재할 수 있다.
- [0052] MgO 함량을 최소화시켜, 통합 투과율을 상당히 증가 (최대화)시키고, 황색도를 두드러지게 감소 (최소화)시키는 것이 모두 가능하다는 놀라운 발견을 하였다.
- [0053] 제한된  $Fe_2O_3$  함량 (< 250 ppm)은 Fe-Ti 및 Fe-Sn 상호작용의 제한을 허용하고, 이에 의해 착색을 최소화시키고 통합 투과율을 최대화시킨다.
- [0054]  $\beta$ -석영 결정자의 작은 평균 크기 (< 35 nm, 예를 들어, < 30 nm)는 높은 통합 투과율 및 낮은 착색을 얻는데 유리하다는 것이 또한 관찰되었다. 이러한 작은 평균 결정자 크기는, 1.9-4중량% (예를 들어, 2 및 3중량% 사이) 양으로,  $TiO_2$  및 1.6-3중량% (예를 들어, 1.6 및 2중량% 사이)의 양으로,  $ZrO_2$ 와 같은 핵형성제의 존재하에서, 핵형성의 품질, 및 세라믹화에 관련된다. 더군다나, 당업자는 상기 청징제  $SnO_2$ 가 핵형성 공정에 또한 포함된다는 것을 알고 있다.
- [0055] 상기 유리-세라믹에 의해 나타난 낮은 확산 퍼센트와 관련하여, 이것은 상기 결정자의 크기뿐만 아니라, 이들의 수와 관련된다. 이것은, 예를 들어, 핵형성의 품질, 따라서 핵형성제의 존재 및 세라믹화 열처리에 의존할 수 있다.
- [0056] 상기 개시된 유리-세라믹은, 따라서 35 nm 미만, 예를 들어, 30 nm 미만의 평균 크기를 갖는 (결정상에 대부분인,  $\beta$ -석영 고용체에서 존재하는) 결정자, 및  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$  및 희토류 산화물이 없는 조성물을 갖는다.
- [0057] 개시된 조성물은 청징제로서  $SnO_2$ 를 0.1-0.6 중량% (예를 들어, 0.1-0.4중량%)의 양으로 포함한다. 상기  $SnO_2$ 의 존재는 유리-세라믹의 최종 품질을 증진할 수 있다. 상기  $SnO_2$ 인, 청징제는, 또한 핵형성에 기여한다. 그러나, 탈색 및 고온 실투를 피하기 위하여, 제한된 양 ( $\leq 0.6\%$ )로 혼입된다.
- [0058] 개시된 유리-세라믹은 핵형성제로서  $TiO_2$  및  $ZrO_2$ 를 포함한다. 상기  $TiO_2$ 의 양은 1.9-4% (예를 들어, 2-3%)의 범위일 수 있고,  $ZrO_2$ 의 양은 1.6-3% (예를 들어, 1.6-2%)의 범위일 수 있다.
- [0059] 상기  $ZrO_2$ 의 존재는  $TiO_2$  존재를 제한한다. 상기  $TiO_2$ 는 핵형성에 대한 추구하는 효과를 위해 적절한 양으로 존재하지만, 기술적 착색 문제와 관련하여 제한된 양으로 존재한다. 상기  $ZrO_2$ 는 핵형성에 대한 상기  $TiO_2$ 의 작용을 완전하게 만들지만, 실투 문제점을 발생시키는 한 더 많은 양으로 포함될 수 없다.
- [0060] MgO는, 추구하는 강한 투과율 및 낮은 황색도를 고려하여, 소량 (0.4% 미만, 예를 들어, 0.1% 미만)으로 조성물에 포함된다. 구현 예에 있어서, 상기 유리-세라믹의 조성물은 불가피한 미량을 제외하고는 MgO가 없을 수 있다. 이러한 대안에 따르면, MgO는 첨가되지 않고, 특히 재생 원료 물질의 사용 때문에, 미량 (500 ppm 미만)으로 존재할 수 있는 것으로 이해된다.
- [0061] ZnO, BaO 및 SrO 중 하나 이상은 낮은 MgO 함량, 또는 MgO의 부재를 보상하고, 용융 단계를 적용하기 위한 허용가능한 값 (온도  $T_{300 \text{ poises}} < 1,670^\circ\text{C}$ 이 표적이된 (예를 들어,  $T_{300 \text{ poises}} < 1,660^\circ\text{C}$ ))으로 전구체 유리의 고온 점도를 유지시키고, 및 상기 유리-세라믹의 관심의 열팽창계수를 얻기 위해 포함된다. ZnO 및/또는 BaO 및/또는 SrO의 결과적인 제공은 바람직하다 ( $2.5\% \leq ZnO + BaO + SrO \leq 6\%$ , 예를 들어,  $3.5\% \leq ZnO + BaO + SrO \leq 5\%$ ). 상기 유리-세라믹의 조성물은, 따라서, 결과적인 양으로, ZnO 및/또는 BaO 및/또는 SrO를 함유한

다. 구현 예에 있어서, 상기 조성물은 SrO를 함유하지 않고 (비싼 원료 물질인, SrO를 첨가하지 않고), 따라서  $2.5\% \leq \text{ZnO} + \text{BaO} \leq 6\%$ , 예를 들어,  $3.5\% \leq \text{ZnO} + \text{BaO} \leq 5\%$ 를 함유한다.

[0062] 구현 예에 있어서, 상기 유리-세라믹 조성물은 0.4 내지 3%의 ZnO, 예를 들어, 1.6 내지 2%의 ZnO를 함유한다. ZnO는 상기 유리-세라믹의 열팽창계수를 낮출 뿐만 아니라 전구체 유리의 고온 점도를 낮추기 위해 사용될 수 있다. 많은 양의 ZnO (ZnO가 많아야 6 중량% (예를 들어, 5중량%)의 양으로, 예를 들어, 많아야 3중량% (예를 들어, 2중량%)로 포함됨)는 유리-세라믹의 열팽창계수를 상당히 낮출 수 있고; 및 0 내지 5%의 BaO, 예를 들어, 2.1 내지 5%의 BaO, 여기서 BaO는 상기 유리의 고온 점도를 낮추는 특성을 갖는다. 더군다나, BaO는 실투를 제한하는 가능성을 제공한다. 많은 양의 BaO (BaO는 많아야 6 중량%, 예를 들어, 많아야 5 중량%의 양으로 포함됨)는 β-석영의 불충분한 형성을 결과할 수 있다. 상기 유리-세라믹의 조성물은 2.5 내지 5%의 BaO를 함유할 수 있다.

[0063] 이러한 선택적 범주 내에서, 상기 조성물은 0 내지 5%의 SrO를 함유할 수 있다. 구현 예에 있어서, 상기 조성물은 어떤 SrO를 함유하지 않는다.

[0064] 상기 개시된 유리-세라믹 조성물은, 비록 사용된 원료 물질에 철의 존재 때문에, 100 ppm 이하의 값을 얻는 것이 일반적으로 어렵다 할지라도, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를, 즉, 250 ppm 미만, 예를 들어, 180 ppm 미만으로 포함할 수 있다. 이것은, 본 명세서에서 또한, (당업자가 피하는 것을 추구하는) 착색에 대한 원인인, Sn-Fe, Ti-Fe 전하 전달이 제한되어야 하는 것으로 이해된다.

[0065] 다양한 구현 예에 있어서, 상기 개시된 유리-세라믹은 리튬 알루미늄실리케이트 타입이고, 주 결정상으로서 β-석영 고용체를 함유하며, 상기 β-석영 고용체는 총 결정 분율 (crystallized fraction)의 80중량%를 초과하여 차지한다. 사실상, 상기 β-석영 고용체는 일반적으로 총 결정 분율의 90 중량%를 초과하여 차지한다.

[0066] 구현 예에 따르면, 산화물의 중량 퍼센트로 표시된, 상기 조성물은 이의 중량의 적어도 97%에 대해 하기 표 1의 성분을 함유한다:

표 1

[0067]	SiO <sub>2</sub>	62-72
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-23
	Li <sub>2</sub> O	2.8-5
	TiO <sub>2</sub>	1.9-4
	ZrO <sub>2</sub>	1.6-3
	SnO <sub>2</sub>	0.1-0.6
	MgO	0.4% 미만
	ZnO	0.4-3
	BaO	0-5
	SrO	0-5
	CaO	0-1
	Na <sub>2</sub> O	0-1
	K <sub>2</sub> O	0-1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250 ppm 미만
	CoO	0-30 ppm
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-3

[0068] 다양한 구현 예에 있어서, 상기 개시된 조성물은  $2.5\% \leq \text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 6\%$ , 예를 들어,  $3.5\% \leq \text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO} \leq 5\%$ 를 포함한다. 구현 예에 있어서, 상기 조성물은 SrO가 없다.

[0069] 열거된 성분은 조성물의 100중량%를 차지할 수 있지만, 소량 (3중량% 이하) 의 적어도 하나의 다른 화합물의 존재는 선택적으로 완전히 배제될 수 없고, 상기 유리-세라믹의 특성에도 실질적으로 영향을 미치지 않는다.

[0070] 다음의 원소는 3중량% 이하의 총 함량에서, 이들 중 각각이 2중량% 이하의 총 함량으로, 주로 존재할 수 있다:

$Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $WO_3$  및  $MoO_3$ .

- [0071]  $Na_2O$ ,  $K_2O$  및  $CaO$ 와 관련하여, 이들은, 고온 점도 (더 많은 이들의 존재는, 상기 점도를 더 감소시킨다) 및 열팽창 계수 (이들은 이를 증가시켜 이러한 계수의 조정을 허용한다)를 고려하여, 혼합될 수 있다. 그러나, 너무 많은 양이 사용된 경우, 이들은 색상에 유해하고, 최종 유리-세라믹의 확산을 증가시킨다.
- [0072]  $CoO$ 의 존재는 상기 광학 특성을 최적화시키는데 바람직할 수 있다.  $CoO$ 는 경제적인 착색 산화물이고 (이것은 희토류 산화물이 아니다), 매우 소량 ( $\leq 30$  ppm, 일반적으로  $\leq 10$  ppm)으로, 이의 존재는, 이미 매우 낮은 황색도를 더욱 개선시킬 수 있다. 30 ppm을 초과하는  $CoO$ 의 존재는 상기 유리-세라믹에 분홍색을 제공한다.
- [0073]  $P_2O_5$ 는 제조 보조 (manufacturing aid)로서 포함될 수 있다; 이것은 주로,  $ZrO_2$ 의 소멸을 증진하고 실투화를 제한하기 위하여, 고온 점도를 낮추기 위해 포함된다.
- [0074] 구현 예에 있어서, 개시된 조성물은  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ , 희토류 산화물이 없다. 상기 조성물은 또한  $MgO$ 가 없다.
- [0075] 개시된 유리-세라믹은, 산화물의 중량 퍼센트로 표시되는, 하기 성분을 포함할 수 있다:
- [0076]  $SiO_2$  63-69
- [0077]  $Al_2O_3$  20-22
- [0078]  $Li_2O$  3-4
- [0079]  $TiO_2$  2-3
- [0080]  $ZrO_2$  1.6-2
- [0081]  $SnO_2$  0.1-0.4
- [0082]  $MgO$  0.1% 미만
- [0083]  $ZnO$  1.6-2
- [0084]  $BaO$  2.1-5
- [0085]  $CaO$  0-1
- [0086]  $Na_2O$  0-1
- [0087]  $K_2O$  0-1
- [0088]  $Fe_2O_3$  180 ppm 미만
- [0089]  $CoO$  0-10 ppm
- [0090]  $P_2O_5$  0-2.
- [0091] 다양한 구현 예에 있어서, ( $SrO$ 의 부재하에서) 개시된 조성물은:  $2.5\% \leq ZnO + BaO \leq 6\%$ , 예를 들어,  $3.5\% \leq ZnO + BaO \leq 5\%$ 를 포함하고; 상기 조성물은 더욱이 상기에서 명시된 조건하에서  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $WO_3$  및  $MoO_3$ 를 함유할 수 있다.
- [0092] 구현 예에 따른 개시된 유리-세라믹 (이의 유리의 전구체가  $SnO_2$ 로 청정됨)은, 5 mm의 두께에 대하여, 81% 초과, 예를 들어, 84% 초과와 통합 투과율, 5 mm의 두께에 대하여, 14 미만, 예를 들어, 12 미만 또는 10 미만의 황색도, 및 5 mm의 두께에 대하여, 2.5% 미만, 예를 들어, 1.5% 미만의 확산 퍼센트를 갖는다.
- [0093] 또 다른 구현 예에 따르면, 본 개시는 여기서 개시된 유리-세라믹 조성물을 적어도 부분적으로 포함하는 제품에 관한 것이다. 상기 제품은 이러한 유리-세라믹으로 전체적으로 이루어질 수 있다. 상기 제품은 주로 방화문 또는 창일 수 있거나, 또는 (바람직하게는 완벽히 가시적인, 착색된 하부 층으로 유도 가열하기 위한) 요리용 상판 또는 차폐물을 형성할 수 있다.

- [0094] 또 다른 구현 예에 따르면, 본 개시는 상기 개시된 유리-세라믹의 전구체로서 리튬 알루미늄오실리케이트 유리에 관한 것이다. 상기 유리는 상기 유리-세라믹이 얻어질 수 있는 조성물을 갖는다. 상기 유리는 일반적으로 상기 유리-세라믹의 조성물에 상응하는 조성물을 갖는다. 상기 유리는 이들이, 적층 및 플로우팅에 의한 형성 방법들의 적용에 양립가능한, 고온 점도 (저점도) 뿐만 아니라 관성의 실투화 특성을 갖는 점에서 특히 관심이 있다.
- [0095] 아직도 또 다른 구현 예에 따르면, 본 개시는 각각 전술된 바와 같은 유리-세라믹을 정교화시키는 방법, 및 이러한 유리-세라믹을 포함하는 제품을 정교화시키는 방법에 관한 것이다.
- [0096] 유리-세라믹을 정교화시키는 방법은, 용융을 제공하는 조건하에서, 청징제로서 SnO<sub>2</sub>를 함유하는, 유리화가 가능한 원료 물질의 배치 혼합물이 열처리 단계, 청징 단계 및 제1 핵형성 단계 및 결정을 성장시키기 위한 제2 단계에 의해 세라믹화시키는 단계를 포함한다.
- [0097] 상기 배치 혼합물은, 상기에서 나타낸 중량 조성을 갖는, 유리-세라믹이 얻어지는 조성물을 가지며, 상기 세라믹화는 650 및 850°C 사이의 온도에서, 15 분 내지 4 시간 동안, 상기 핵형성 단계에 대하여 적용되고, 860 및 935°C 사이의 온도 간격에서, 10 분 내지 2 시간 동안, 결정 성장 단계에 대해 적용된다.
- [0098] 표시된 조성을 갖는 유리에 대해 상기 조건하에서 적용된 세라믹화는, 예를 들어, 상기 β-석영 결정자 크기의 관점에서, 개시된 바와 같은 유리-세라믹을 형성하는데 사용될 수 있다.
- [0099] 상기 유리-세라믹의 광학 특성의 최적화는 상기 배치 혼합물의 조성 및 상기 세라믹화 사이클의 파라미터를 작동시켜 얻어질 수 있다.
- [0100] 다양한 구현 예에 있어서, 제품을 정교화시키기 위한 방법은 청징제로서 SnO<sub>2</sub>를 함유하고, 유리화가 가능한 원료 물질의 배치 혼합물을 용융시키는 단계; 그 다음 얻어진 용융 유리를 청징시키는 단계; 얻어진 청징 용융 유리를 냉각시키고 동시에 의도된 제품을 위한 원하는 형상으로 성형시키는 단계; 및 상기 성형된 유리를 세라믹화시키는 단계를 포함하고, 상기 세라믹화 (열처리)는 제1 핵형성 단계 및 제2 결정 성장 단계를 포함한다.
- [0101] 상기 배치 혼합물은, 상기에서 나타낸 중량 조성을 갖는, 유리-세라믹이 얻어지는 조성물을 가지며, 상기 세라믹화 열처리는 650 및 850°C 사이의 온도 간격에서, 15 분 내지 4 시간 동안, 상기 핵형성 단계에 대하여 적용되고, 860 및 935°C 사이의 온도 간격에서, 10 분 내지 2 시간 동안, 결정 성장 단계에 대해 적용된다.
- [0102] 나타낸 조성물을 갖는 유리에 대해 상기 조건하에서 적용된 세라믹화는, 예를 들어, 상기 β-석영 결정자 크기의 관점에서, 개시된 바와 같은 유리-세라믹을 형성시키는데 사용될 수 있다.
- [0103] 상기 유리-세라믹의 광학 특성의 최적화는 상기 배치 혼합물의 조성 및 상기 세라믹화 사이클의 파라미터를 작동시켜 얻어질 수 있다.
- [0104] 상기에서 특징화된 바와 같은, 상기 세라믹화 열처리는, 핵형성 (적어도 650°C에서 적용된 핵형성 단계), 및 주 결정상으로 β-석영 고용체를 함유하는 유리-세라믹의 획득을 보장한다 (결정 성장 단계는 935°C를 초과하지 않는 온도에서 적용된다).
- [0105] 만약 상기 핵형성 온도 간격이 적절하지 않거나 (즉, 650-850°C의 표시 범위 밖) 또는 만약 이러한 간격에서 시간이 너무 짧다면 (15 분 미만), 시드의 충분한 형성이 있지 않을 것이고, 그 다음 물질은 확산 물질이 되는 경향이 있다.
- [0106] 더군다나, 만약 성장 온도가 너무 낮다면 (860°C 이하), 얻어진 유리-세라믹은 상당한 확산을 나타내는 경향이 있고, 만약 상기 성장 온도가 반대로 너무 높다면 (즉 > 935°C), 얻어진 유리-세라믹은 불투명하게 되는 경향이 있다.
- [0107] 플로우팅에 의해 얻어진 전구체 유리로부터 유리-세라믹을 얻는 것이 고려된다.
- [0108] 실시 예
- [0109] 1kg 전구체 유리 배치를 생산하기 위하여, 표 2 내지 6의 제1 부분에 기록된 비율 (산화물로 표시된 비율)로, 원료 물질은 조심스럽게 혼합된다.
- [0110] 상기 혼합물은 백금 도가니에 용융을 위해 놓인다. 상기 혼합물을 함유하는 도가니는 그 다음 1,550°C로 예열된 오븐에 도입된다. 그들은 이하 언급된 타입의 용융 사이클을 그 내부에서 수행된다.

- [0111] 1,550℃로부터 1,650℃까지, 2 h 내에 온도 상승;
- [0112] 5.5h 및 16h 사이 동안 1,650℃를 유지.
- [0113] 상기 도가니는 그 다음 오븐에서 빼내고, 용융 유리는 예열된 강철판에 붙는다. 6 mm의 두께에 이르기까지 그 위에 적층된다. 이에 의해 유리 플레이트는 얻어진다. 그들은 1 시간 동안 650℃에서 어닐링되고, 그 다음 완전히 냉각된다.
- [0114] 얻어진 유리의 특성은 이하 표 2 내지 6의 제2 부분에 나타낸다.
- [0115]  $T_{300\text{poises}}$ (℃)는 유리의 점도가 300 poises에서의 온도에 상응한다.
- [0116]  $T_{liq}$ (℃)는 액상 온도이다. 사실상, 상기 액상은 온도들 및 연관 점도들의 간격에 의해 제공되고: 가장 높은 온도는 결정이 관찰되지 않는 최소 온도에 상응하고, 가장 낮은 온도는 결정이 관찰되는 최대 온도에 상응한다.
- [0117] 실투화 특징은 (낮고 높은 액상 온도)은 다음의 방법에서 결정된다. 유리 샘플 (0.5 cm<sup>3</sup>)은 다음의 열처리에 적용된다:
- [0118] 1,430℃로 예열된 오븐으로 도입,
- [0119] 이 온도에서 30 분 동안 유지,
- [0120] 10℃/min의 속도에서, 시험 온도, T로 온도 하강,
- [0121] 이 온도를 17h 동안 유지,
- [0122] 상기 샘플을 쿨칭 (quenching).
- [0123] 가능한 존재하는 결정은 광학 현미경으로 관찰된다.
- [0124] (정적 오븐 (static oven))에 적용된 세라믹화는 표 2 내지 6의 제3 부분에 명시된다. 실제로, 두 세라믹화 사이클은 사용되고, 소위 사이클 P 및 사이클 C로 불린다.
- [0125] 이들 세라믹화 사이클은 이후에 기재된다.
- [0126] 사이클 P:
- [0127] 실온 (25℃)으로부터 저온의 핵형성 도메인 (nucleation domain) (650℃)까지, 30℃/min의 가열 속도로 온도를 상승;
- [0128] 650℃로부터 820℃까지의 핵형성 도메인에서, 80 분 (2.2℃/min의 램프) 내에 온도를 천천히 상승;
- [0129] 25 분 (3℃/min의 램프) 내에 820℃로부터 900℃까지 온도를 상승;
- [0130] 40 분 동안 900℃의 결정화 온도를 유지;
- [0131] 오븐의 열적 관성 (thermal inertia)으로 온도를 낮춤.
- [0132] 사이클 C:
- [0133] 실온 (25℃)으로부터 저온의 핵형성 도메인 (650℃)까지, 30℃/min의 가열 속도로 온도를 상승;
- [0134] 650℃로부터 820℃까지의 핵형성 도메인에서, 40 분 (4.3℃/min의 램프) 내에 온도를 천천히 상승;
- [0135] 27 분 (4.7℃/min의 램프) 내에 820℃로부터 900℃까지 온도를 상승;
- [0136] 15 분 동안 900℃의 결정화 온도를 유지;
- [0137] 오븐의 열적 관성으로 온도를 낮춤.
- [0138] 얻어진 세라믹의 특성은 이후 표 2 내지 6의 마지막 부분에 나타낸다.
- [0139] 총 및 확산 투과율 측정은, 적분구 (integrating sphere)가 장착된, Varian spectrophotometer (model Cary 500 Scan)를 사용하여 5 mm 하에서 수행된다. ASTM D313 표준에 따른 상기 통합 투과율 (TL %) 및 확산 퍼센트 (확산 %)는 이들 측정들로부터 계산된다.
- [0140] 황색도 (YI)는 ASTM E313 표준에 따른 투과율 측정 (색점 (color points))에 따라 계산된다.

- [0141] (총 결정 분율에 대한)  $\beta$ -석영 상의 퍼센트뿐만 아니라  $\beta$ -석영 결정의 평균 크기는 X-선 회절 스펙트럼의 Rietveld refinement 방법을 사용하여 얻어진다. 괄호 사이의 숫자는 나노미터로 상기 결정의 평균 크기를 나타낸다.
- [0142] CTE는 (실온 및 700°C 사이에서) 열팽창계수를 나타낸다.
- [0143] 실시 예 1 내지 14 (표 2, 3, 4 및 5)는 다양한 구현 예의 예시이다.
- [0144] 실시 예 A, B (표 5), C1-C4 (표 6)은 비교 실시 예이다.
- [0145] 실시 예 A는 청징제로서  $As_2O_3$ 로 얻어진 유리-세라믹이고, Keralite의 상품명으로 판매된다.
- [0146] 실시 예 B는 상표명 Pyran<sup>®</sup> Platinum로 Schott에 의해 판매된 유리-세라믹이다. 이의 조성은 US 미국특허 제 8,053,381호에 나타낸 것에 상응한다. 따라서, 이것은 청징제로서  $SnO_2$  및 (황색 색상을 감추기 위한) (탈)착 색제로서  $Nd_2O_3$ 로 얻어진다. 충분한 양 (2,800 ppm)으로,  $Nd_2O_3$ 의 존재는 5 mm의 두께에 대해 낮은 투과율 (TL): 78.6%를 설명한다.
- [0147] 비교 실시 예 C1-C4를 참조하여, 이후 내용에서 견해는 부가된다.
- [0148] 실시 예 C1의 유리-세라믹은 1중량%의 MgO를 함유한다. 이것은 황색도 (YI)에서 상당한 증가와 함께 결합된, 투과율 (TL)의 현저한 저하를 일으킨다.
- [0149] 실시 예 C2의 유리-세라믹은 1.4중량%의  $ZrO_2$ 를 함유한다. 이것은 불충분한 핵형성을 결과하고, 낮은 투과율 (TL), 높은 황색도 (YI), 뿐만 아니라 극도로 높은 확산을 유도한다.
- [0150] 실시 예 C3의 유리-세라믹은 높은 황색도 (YI)와 조합된, 낮은 통합 투과율 (TL)을 갖는다. 이러한 불만족스런 특성은 너무 많은 MgO 및  $SnO_2$  함량의 존재와 관련된다.
- [0151] 실시 예 C4의 유리-세라믹은 이의 조성에서, 극도로 상승된 고온 점도 ( $T_{300poises}=1,714^\circ C$ )를 갖는, 매우 뱃뱃한 유리를 초래하는, MgO, 또는 ZnO, 또는 BaO, 또는 SrO를 함유하지 않는다.

표 2

[0152]

	실시 예 1	실시 예 2	실시 예 3	실시 예 4
SiO <sub>2</sub>	65.296	66.288	65.303	65.303
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.12	21.00	20.62	20.62
Li <sub>2</sub> O	3.67	3.50	3.67	3.67
MgO				
ZnO	1.99	1.60	1.50	0.40
TiO <sub>2</sub>	2.58	2.60	2.58	2.58
ZrO <sub>2</sub>	1.68	1.70	1.68	1.68
SnO <sub>2</sub>	0.30	0.30	0.30	0.30
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
BaO	2.50	2.50	3.49	4.59
ZnO+BaO	4.49	4.10	4.99	4.99
Na <sub>2</sub> O		0.50		
K <sub>2</sub> O	0.85		0.85	0.85
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
CoO				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0140	0.0120	0.0070	0.0070
T <sub>300poises</sub> (°C)	1633	1650	1648	1662

T <sub>liq</sub> (°C)	1330-1350	1325-1350	1340-1350	1340-1355
T <sub>liq</sub> 에서 점도 (poises)	12560-7950	13470-9230	10550-9080	11940-9560
세라믹화	P	P	P	P
광학 특성 (5 mm)				
TL (%)	84.4	84.72	85.5	85.6
YI	12.3	9.33	10.9	8.7
확산 (%)	1.2	0.2	0.6	0.7
β-석영 % (nm)	96.6 (21)	94.7 (26)	92.1 (22)	91.1 (22)
CTE <sub>25-700°C</sub> (x10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	-1.2	-3.2	0.4	3.9

표 3

[0153]

	실시 예 5	실시 예 6	실시 예 7	실시 예 8
SiO <sub>2</sub>	65.7995	66.788	65.788	66.300
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.00	20.50	21.50	21.00
Li <sub>2</sub> O	3.50	3.50	3.50	3.50
MgO				
ZnO	1.60	1.60	1.60	1.10
TiO <sub>2</sub>	2.60	2.60	2.60	2.60
ZrO <sub>2</sub>	1.70	1.70	1.70	1.70
SnO <sub>2</sub>	0.30	0.30	0.30	0.30
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
BaO	2.50	2.50	2.50	2.50
ZnO+BaO	4.10	4.10	4.10	3.60
Na <sub>2</sub> O	0.50	0.50	0.50	0.50
K <sub>2</sub> O				
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
CoO	0.0005			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0120	0.0120	0.0120	
T <sub>300poises</sub> (°C)	~1650			
T <sub>liq</sub> (°C)	~1325-1350			
T <sub>liq</sub> 에서 점도 (poises)	~13470-9230			
세라믹화	P	P	P	P
광학 특성 (5mm)				
TL (%)	84.6	84.6	84.5	84.8
YI	8.0	10.3	9.2	8.9
확산 (%)	0.6	0.2	0.3	2.0
β-석영% (nm)				
CTE <sub>25-700°C</sub> (x10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )				-3.0

표 4

[0154]

	실시 예 9	실시 예 10	실시 예 11	실시 예 12
SiO <sub>2</sub>	66.300	66.538	66.388	66.788
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.00	21.00	21.00	21.00

Li <sub>2</sub> O	3.50	3.50	3.50	3.50
MgO				
ZnO	2.10	1.60	1.60	1.60
TiO <sub>2</sub>	2.60	2.35	2.60	2.60
ZrO <sub>2</sub>	1.70	1.70	1.70	1.70
SnO <sub>2</sub>	0.30	0.30	0.20	0.30
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
BaO	2.50	2.50	2.50	2.50
ZnO+BaO	4.60	4.10	4.10	4.10
Na <sub>2</sub> O	0.50	0.50	0.50	
K <sub>2</sub> O				
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
CoO				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.0120	0.0120	0.0120
T <sub>300poises</sub> (°C)				
T <sub>liq</sub> (°C)				
T <sub>liq</sub> 에서 점도 (poises)				
세라믹화	P	P	P	P
광학 특성 (5 mm)				
TL (%)	84.6	85.5	85.2	84.9
YI	10.1	8.3	7.9	8.6
확산 (%)	0.5	0.4	0.5	0.1
β-선영 % (nm)				
CTE <sub>25-700°C</sub> (x10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )				-7.6

표 5

	실시 예 13	실시 예 14	A	B
SiO <sub>2</sub>	65.788	66.292	67.634	65.525
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.00	21.00	19.84	22.50
Li <sub>2</sub> O	3.50	3.50	3.35	4.00
MgO			1.29	1.02
ZnO	1.60	1.60	1.57	0.43
TiO <sub>2</sub>	2.60	2.60	2.61	1.60
ZrO <sub>2</sub>	1.70	1.70	1.72	1.98
SnO <sub>2</sub>	0.30	0.30		0.40
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.80	
BaO	2.50	2.50	0.81	
ZnO+BaO	4.10	4.10	2.38	0.43
Na <sub>2</sub> O	1.00	0.50	0.15	0.75
K <sub>2</sub> O			0.21	0.20
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O			0.36	0.95
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				1.30
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.2800

[0155]

CoO				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0120	0.0085	0.0160	0.0150
T <sub>300poises</sub> (°C)			1650	
T <sub>liq</sub> (°C)			1340-1350	
T <sub>liq</sub> 에서 점도 (poises)			9480-8210	
세라믹화	P	P	P	
광학 특성 (5 mm)				
TL (%)	85.3	86.3	87.0	78.6
YI	10.8	7.1	11.4	8.0
확산 (%)	1.1	0.1	0.7	1.1
β-석영% (nm)		94.3 (25)	93.6 (32)	93.4 (46)
CTE <sub>25-700°C</sub> (x10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )				

표 6

[0156]

	C1	C2	C3	C4
SiO <sub>2</sub>	64.800	66.588	66.500	70.388
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.00	21.00	20.50	21.00
Li <sub>2</sub> O	3.50	3.50	3.50	3.50
MgO	1.00		1.20	
ZnO	1.60	1.60	1.60	0.00
TiO <sub>2</sub>	2.60	2.60	1.80	2.60
ZrO <sub>2</sub>	1.70	1.40	1.70	1.70
SnO <sub>2</sub>	0.30	0.30	1.20	0.30
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
BaO	2.50	2.50	2.00	0.00
ZnO+BaO	4.10	4.10	3.60	0.00
Na <sub>2</sub> O	0.50	0.50		0.50
K <sub>2</sub> O				
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
CoO				
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.0120		0.0120
T <sub>300poises</sub> (°C)				1714
T <sub>liq</sub> (°C)				
T <sub>liq</sub> 에서 점도 (poises)				
세라믹화	P	P	C	
광학 특성 (5 mm)				
TL (%)	82.6	67.6	80.9	
YI	15.5	29.5	30.2	
확산 (%)	0.8	8.1	0.9	
β-석영 β% (nm)			94.9 (45)	
CTE <sub>25-700°C</sub> (x10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	4.7			