

저철분 고투과율 플로트 유리의 개발 및 시장 전망

글 _ 김병욱, 최준보
한국유리공업(주) 기술연구소

1. 서론

저철분 플로트 판유리는 일반 플로트 맑은 유리와 비교하여 고투과율 유리 제품으로 상업용 건물 매장, 전시장, 박물관, 커튼월(curtain wall) 등에서 내·외장 건축 자재로 사용되고 있을 뿐만 아니라 조명용 커버유리, 태양에너지 산업용에 유리 소재로 응용되고 있다.

본 고에서는 저철분 플로트 유리를 상업적으로 생산하기 위한 기술적 요구사항과 높은 생산 수율을 얻기 위한 기술적 진보를 기술하고, 나아가 이러한 유리의 사용 용도 및 시장 전망에 대하여 살펴 보고자 한다.

2. 본론

2.1. 산화철 함량의 관리

건축용이나 자동차용으로 사용되고 있는 일반 플로트



Fig. 1. 일반 플로트 판유리(좌)와 저철분 플로트 판유리(우).
(참고 : 일반 플로트 판유리는 한국유리에서 제조한 맑은 유리임)

판유리(Fig. 1의 좌측)는 Fig. 1과 같이 엷은 녹색을 띠는 반면, 저철분 플로트 판유리(Fig. 1의 우측)는 가시광선 투과율이 높기 때문에 유리를 통해 물체의 본래 색상을 그대로 볼 수 있다.

Fig. 1과 같이 일반 플로트 판유리가 엷은 녹색을 띠는 이유는 유리 내에 포함되어 있는 철분 2가 이온(Fe^{2+})이 유리에 입사된 태양광 중 붉은 색 계열의 파장을 흡수하기 때문이다. 이러한 철분은 원료 중의 성분으로 포함되어 있거나 판유리 제조 공정에서 외부 불순물로 원료에 혼입되기도 한다. 따라서 저철분 플로트 유리는 유리 중의 산화철 함량을 200 ppm 이하로 낮추기 위하여 철분 함유량이 적은 고순도 원료를 확보하는 것과 동시에 외부 불순물에 의해 원료가 오염되지 않도록 철저히 관리하는 기술이 중요하다.

저철분 플로트 유리를 위해서는 약 100 ppm 이하의 철분 함량을 갖는 광물 원료(규사, 백운석, 석회석 등)를 사용해야 한다. 그러나 국내에서 이러한 원료들을 확보하는 것이 불가능하므로 해외 원료 공급원도 충분히 고려되어야 한다. 다양한 공급원에 대하여 원료로서 사용할 수 있는지 충분히 평가하였고, 이렇게 개발된 원료를 추가 오염 없이 생산 현장으로 운반하는 경제적인 방법도 강구되어야 한다.

Fig. 2에서와 같이 일반 플로트 판유리 경우에 원료 투입 및 배합공정에서 오염될 수 있는 산화철 양은 약 50 ~ 100 ppm 정도이지만 저철분 플로트 유리 제품의 경우에는 원료를 저장하는 사일로(silo), 각 원료 및 혼합 배지

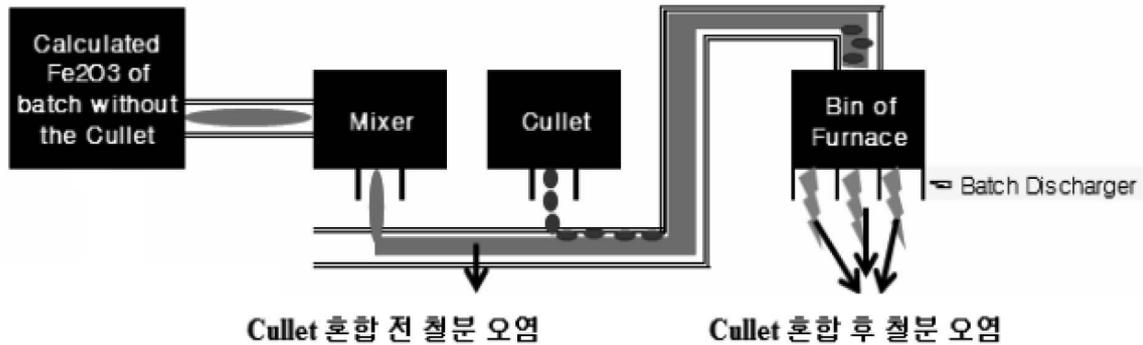


Fig. 2. 원료공정에서 철분 오염 발생.

이송장치, 칭량 등 배지를 용융로에 투입하기 직전까지의 각 공정별 철분의 오염 정도를 사전에 분석하여 철분 오염이 발생하는 지역에 철분 제거 설비를 설치하거나 플라스틱 소재로 교체하여 마모에 의한 철분의 추가 오염을 방지하여야 한다.

결과적으로 오염이 될 수 있는 산화철의 양은 50 ppm 이하로 낮출 수 있다.

2.2. 산화세륨과 같은 희토류 산화물 등을 첨가하지 않고 낮은 REDOX 유지

유리 중의 철분은 Fig. 3과 같이 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온 상태로 공존하며, 유리 중의 Fe^{3+} 이온은 400 nm 파장 영역에서, Fe^{2+} 이온은 1050 nm 파장 영역에서 광학적 흡수

피크를 나타낸다.

일반적으로 유리 중에 존재하는 전체 철분 함량 중의 Fe^{2+} 함량을 REDOX ratio ($Fe^{2+}/Fe^{2+} + Fe^{3+}$)라 하며 백분율(%)로 표시한다. 이러한 REDOX는 유리의 원료 및 용융 분위기에 따라 결정된다. Fe^{2+} 이온에 의한 장파장 부근의 흡수는 유리의 투과율을 낮추며 유리를 녹색으로 착색시키므로, 저철분 플로트 판유리를 제조하기 위해서는 용융 분위기를 가능한 산화 분위기로 만들어 Fe^{2+} 이온 보다는 Fe^{3+} 이온으로 더 많이 존재하도록 유도해야 한다.

따라서 REDOX가 낮은 유리를 제조하기 위하여 산화제(oxidizing agents)로 사용하기도 한다. 그러나 산화제들은 비교적 고가의 원료에 속하며, 산화제를 함유한 유

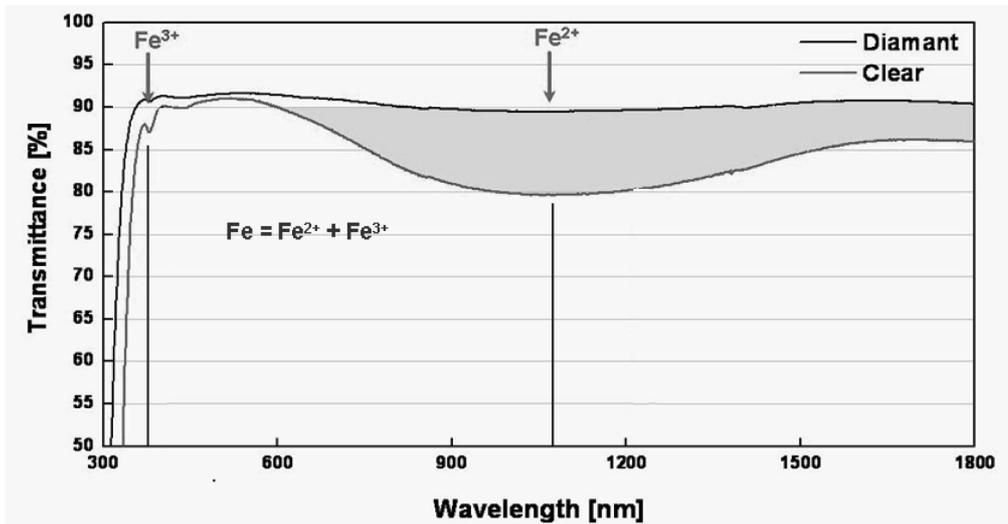


Fig. 3. 일반 플로트 판유리와 저철분 플로트 유리의 분광 투과 스펙트럼¹⁾.

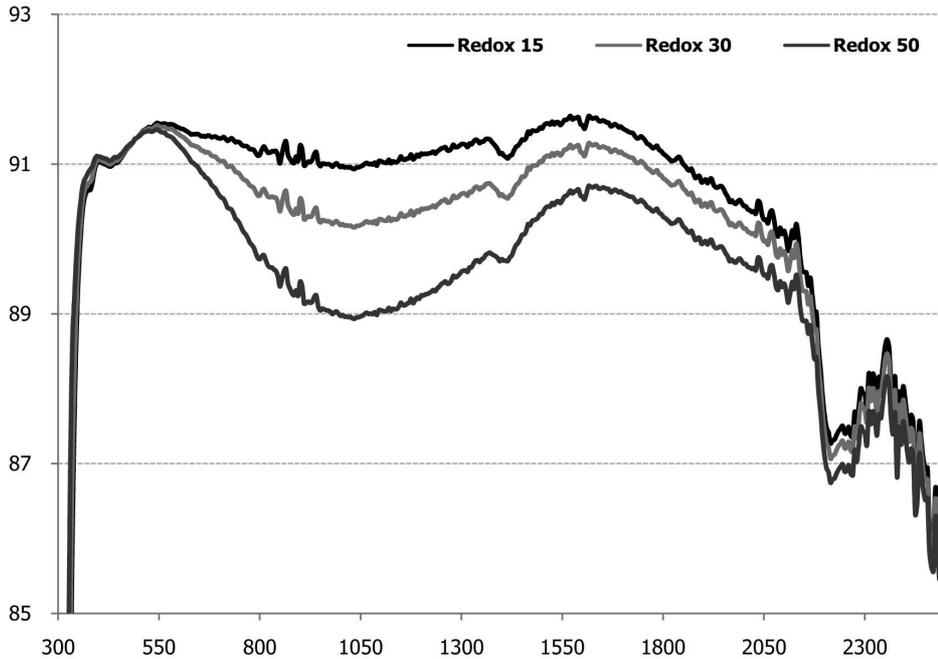
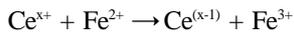


Fig. 4. REDOX 변화에 따른 저철분 유리의 분광 스펙트럼²⁾.
(흑색곡선 : Redox 15, 적색곡선 : Redox 30, 청색곡선 : Redox 50)

리들은 햇빛 아래 장기간 노출시키면 햇빛 바램 현상 (solarization)을 유발하여 유리의 광학적 투과율이 낮아지는 단점이 있다.

저철분 플로트 관유리를 생산하기 위해서는 가능한 REDOX를 낮추어 유리 내의 Fe²⁺ 이온의 비율을 낮추고, Fe³⁺ 이온의 비율을 높게 유지해야 하지만 실제 조업에 있어 REDOX 값은 원료, 용융로 구조 및 연소분위기에 의해 결정되므로 유리의 품질을 그대로 유지하면서 임의로 산화-환원 분위기를 조절하는 것은 쉽지 않은 일이다. 따라서 연소 기술로 조절하는 대신 산화제(oxidizing agent)로 산화세륨(CeO₂) 등과 같은 희토류 산화물을 첨가하기도 한다.

산화세륨은 다음의 반응 과정을 통해서 유리 내 Fe³⁺ 이온의 비율을 높일 수 있다.



그러나 산화세륨을 함유한 유리는 햇빛에 장시간 노출 되면 햇빛 바램 현상(solarization)이 발생하여 광학적 투과율이 떨어진다. 또한 산화세륨은 고가의 원료이고, 원료 내 불순물로 산화철을 포함할 수 있어 광학적 투과율

을 떨어뜨릴 수도 있다. 이번에 당사에서 개발한 저철분 플로트 관유리는 산화세륨과 같은 산화제를 첨가하지 않고 연소 분위기 조절과 배치 화학(batch chemistry) 기술을 이용하여 다음과 같은 과정을 통해서 Fe³⁺ 이온의 비율을 높여야 한다.

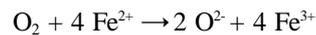


Fig. 4에서 볼 수 있듯이 REDOX 15 (흑색 곡선)의 경우 가시광선 투과율 90.6%, 태양열선 투과율 90.3%이며, REDOX 30 (적색 곡선)의 경우 가시광선 투과율 88.9%, 태양열선 투과율 87.8%이다. 따라서 REDOX가 낮아질수록 광학적 투과율이 상당히 높아짐을 알 수 있다.

한국유리공업(주)의 Diamant 유리는 일반적으로 고가이며, 산화제로 사용되고 있는 산화세륨뿐 아니라 일체의 희토류 원소를 함유한 산화물(rare earth oxides)을 유리의 원료로 전혀 사용하지 않은 친환경적인 제품이다.

일반 플로트 관유리의 주원료 중 하나인 백운석(dolomite)은 유리 조성에서 MgO 성분을 첨가하기 위해 사용하고 있는데, 불순물로 상당량의 산화철을 함유하고 있기 때문에 유리 내 철분을 줄이기 위해서 백운석을 보

통 사용하지 않았다. 이는 산화철 함량이 적은 백운석 원료를 확보하기 어려울 뿐만 아니라 백운석에 포함된 산화철 함량을 제어하기 어렵기 때문이다.

그러나 MgO의 적절한 첨가는 CaO 성분을 상대적으로 낮출 수 있기 때문에 실투를 예방할 뿐만 아니라 성형 과정에서 유리의 작업온도 범위를 넓게 할 수 있어 성형 작업을 안정적으로 할 수 있게 한다.

2.3. 용융로 온도구배 조절에 의한 높은 수율의 제품 생산

저철분 플로트 판유리는 낮은 철분 함량으로 인하여 열선 투과율이 높기 때문에, 용융로의 바닥온도가 일반 플로트 판유리 경우 보다 100°C~150°C 정도 높아진다. 따라서 내화물 침식이 심해져서 유리 결함이 증가할 수 있다. 또한 용융로 내의 유리물 흐름이 일반 플로트 판유리 경우와 달라 용융로의 온도 구배 조절이 어렵기 때문에 기포 결함이 증가할 수 있다.

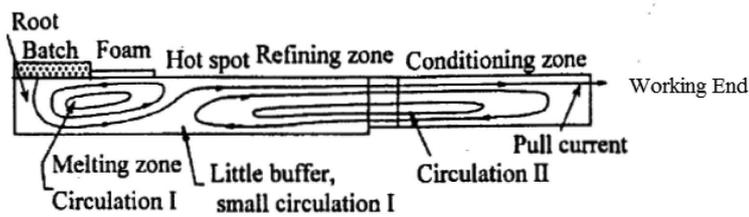
일반 플로트 판유리의 경우 두께에 따라 차이가 있으나, 대부분의 경우 약 90% (두께 5 mm 기준) 정도의 생산 수율을 얻을 수 있다. 반면 저철분 플로트 유리의 경우에는 용융로의 구조 및 용융 기술 등에 따라 달라지지만 일반 플로트 판유리 보다는 생산 수율이 낮다.

벤티가 용융로에 투입되면 Fig. 5와 같이 용융로 내에

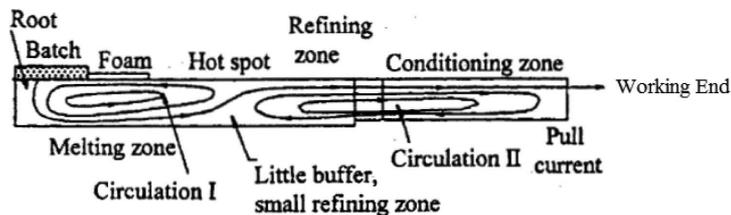
서 버너에 의해 유리가 용융되고, 용융된 유리물은 용융 영역(melting zone), 청징영역(refining zone), 컨디셔닝 영역(conditioning zone)을 거쳐 연속적으로 working end 로 흘러간다. 일반적으로 용융된 유리물은 벤티가 투입 되는 곳에서 hot spot까지 Circulation I을 형성하고, hot spot 이후 컨디셔닝 영역까지 Circulation II를 형성한다.

만약 Circulation I의 흐름이 짧아지면 forward flow가 원료 투입구 방향으로 밀리고, Circulation II에서 역방향의 유리물 흐름(back current flow)이 길어지면서 전반적으로 용융 및 청징을 어렵게 한다. 반대로 Circulation I의 흐름이 길어지면 forward flow가 working end 방향으로 밀리고, Circulation II에서 역방향의 유리물 흐름(back current flow)이 짧아지면서 또한 용융 및 청징을 어렵게 한다. 따라서 Circulation I과 Circulation II를 적절하게 조절하지 못하면 용융 및 청징 상의 문제로 인하여 생산 수율이 낮아진다. 저철분 플로트 판유리 경우 용융로의 바닥온도가 일반 플로트 유리 경우 보다 높아지기 때문에 Circulation I이 짧아지고, Circulation II의 back current flow는 길어져서 유리 내 잔류 SO₃에 의한 reboiling성 기포가 쉽게 발생할 수 있다.

저철분 플로트 판유리는 낮은 철분 함량으로 인하여 열선 투과율이 높기 때문에, 용융로의 바닥온도가 일반



(a) Circulation II에서 back current flow가 긴 경우



(b) Circulation II에서 back current flow가 짧은 경우

Fig. 5. 플로트 판유리의 유리물 흐름³⁾.

플로트 판유리 경우 보다 100~150°C 정도 높아진다. 따라서 내화물 침식이 심해져서 유리 결함이 증가할 수 있다. 또한 용융로 내의 유리물 흐름이 일반 플로트 판유리 경우와 달라 용융로의 온도 구배 조절이 어렵기 때문에 기포 결함이 증가할 수 있다.

따라서 Circulation II를 길어지지 않게 하기 위해 7개 버너의 오일 사용 비율을 일반 플로트 유리 생산할 때와는 다르게 조절하여야 한다.

2.4. 다이아몬드 유리의 성능과 용도

Fig. 6은 유리 두께 4 mm 기준으로 일반 플로트 판유리, 한국유리가 생산한 저철분 플로트 판유리와 기존에 수입되고 있는 저철분 플로트 유리에 대한 분광 스펙트럼을 비교한 결과이다. 한글라스 다이아몬드(파란색 곡선)은 일반 플로트 판유리(노랑색 곡선) 및 수입 제품(분홍색 곡선) 보다 300 ~ 2,500nm 파장 범위에서 투과율이 높다는 것을 확인할 수 있다.

저철분 플로트 판유리는 가시광선 투과율이 높기 때문에 유리를 통해 물체의 본래 색상을 그대로 볼 수 있다.

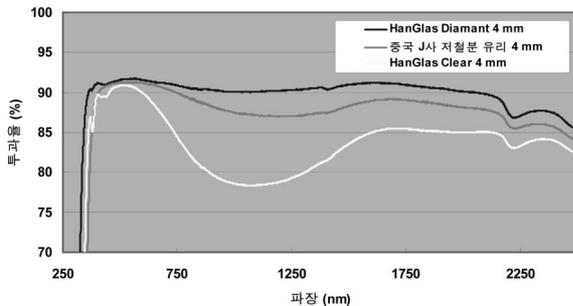


Fig. 6. HanGlas Diamant, 기존 수입제품의 비교



Fig. 7. 상품 전시용 저철분 플로트 판유리 사용 사례.



Fig. 8. 가전제품용 저철분 플로트 판유리 사용 사례.



Fig. 9. 조명용 저철분 플로트 유리 사용 사례.

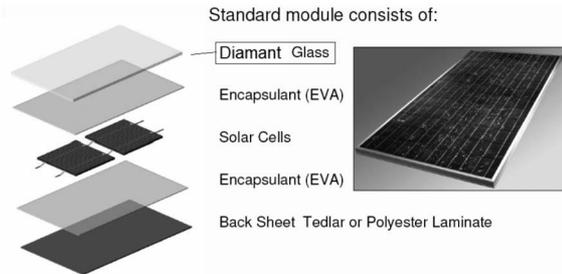


Fig. 10. 결정질 태양전지 모듈의 전면 커버 유리 (신형제품을 강화한 유리).

따라서 다음과 같은 용도로 사용할 수 있다.

- 상품의 시인성을 향상하기 위한 전시용 공간에 사용되는 유리 (Fig. 7참조)
- 가전 제품 (냉장고, 에어컨, 전자렌지 등)에 사용되는 코팅용 기관 유리 (Fig. 8 참조)
- 조도 향상을 목적으로 사용되는 실내외 조명기구의 커버유리 (Fig. 9 참조)

저철분 플로트 판유리는 일반 플로트 판유리 보다 가시광선 및 태양열선 투과율이 높기 때문에 이를 강화할

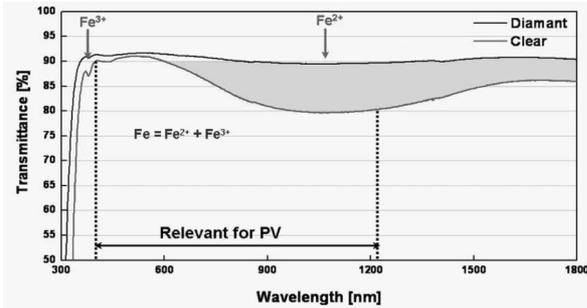


Fig. 11. 태양전지의 양자효율과 관련된 파장 범위의 분광 투과율 (유리 두께 4mm 기준).

경우 태양광 모듈의 전면 보호유리로 Fig. 10과 같이 사용할 수 있다.

태양전지 모듈로 입사된 태양에너지가 전기에너지로 변환되는 양자 효율(QE, Quantum Efficiency)은 400 nm ~ 1100 nm 파장 범위에서 높기 때문에, 이 파장 범위에서 광학적 투과율이 높을수록 태양전지 모듈의 효율이 높아진다.

따라서 이런 저철분 유리를 태양광 모듈 커버유리로 사용하기 위해 동일한 강화 조건에서 제조할 경우 400 nm ~ 1100 nm 파장 범위 투과율이 일반 플로트 관유리와 비교하여 높기 때문에 태양전지 모듈의 전체 변환효율이 높아진다. (Fig. 11 참조)

2.5. 저철분 플로트 유리의 시장 전망

저철분 플로트 관유리는 고투과율의 유리 제품으로 상업건물의 매장, 전시장, 박물관, 커튼월(curtain wall) 등에

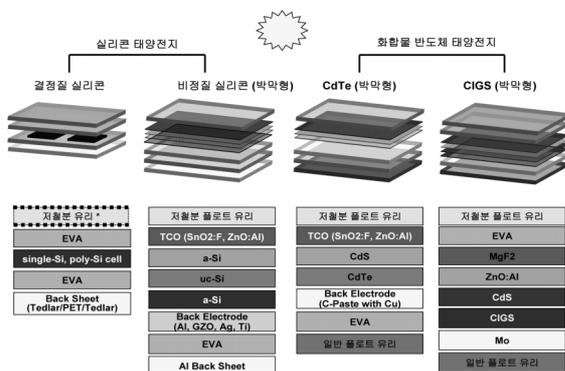


Fig. 12. 태양전지 모듈의 종류 및 구조.

서 내·외장 건축자재로 사용되고 있다. 또한 조명기구 의 커버유리로 사용했을 경우 빛의 손실을 줄여서 에너지 효율을 높일 수 있다. 저철분 플로트 관유리의 국내 시장규모는 건축용 및 산업용 (조명, 가전제품 등)의 경우, 2009년 기준으로 약 120억원으로 추정된다. 또한 백색 가전제품 (에어컨, 냉장고, 세탁기) 들의 디자인 차별화 및 고급화 추세에 따라 2010년에는 약 200억원 이상으로 시장 규모가 성장할 것으로 전망되고 있다.

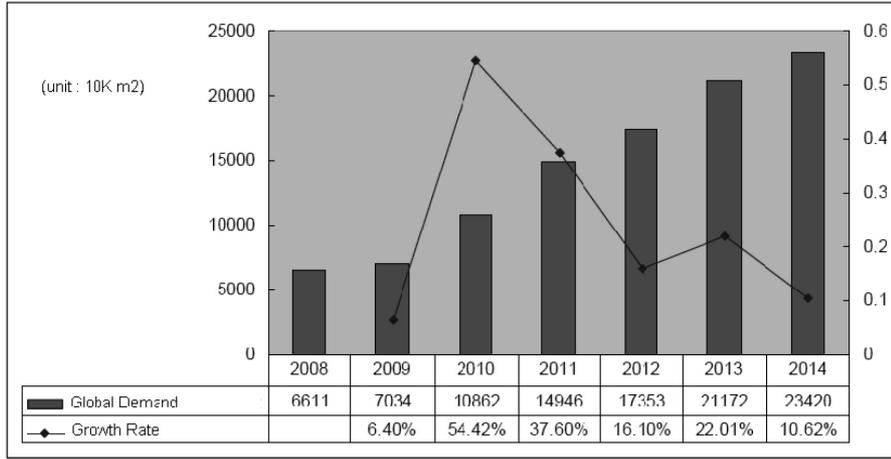
Freedonia Group에서 발간한 “World Major Household Appliances to 2011” 보고서⁴⁾에 의하면, 전 세계의 백색 가전제품 수요는 2011년까지 연간 2%로 계속 성장할 것으로 예측되고 있으며, 또한 기존의 에어컨, 냉장고, 세탁기뿐만 아니라 공기청정기, 식기세척기 등과 같은 가전 제품에도 점차 저철분 플로트 관유리가 사용되고 있어 그 수요는 크게 증가할 것으로 예상된다.

한편 저철분 플로트 관유리는 태양광 산업용 원판유리 소재로도 사용이 가능하다. 일반적으로 태양광 발전은 반도체의 광전효과를 이용하여 태양에너지를 직접 전기 에너지로 전환하여 전기를 생산하는 것으로, Fig. 12와 같이 크게 실리콘 태양전지와 화합물 반도체형 태양전지로 구분된다.

현재 전체 태양전지의 약 90% 정도가 결정질 실리콘 태양전지 모듈을 사용하고 있는데, 모듈의 전면 보호용 유리로 저철분 플로트 관유리 혹은 저철분 무늬유리를 원판유리로 하여 이를 강화시킨 후 사용되고 있다.

또한 박막형 태양전지는 비정질 실리콘 태양전지와 화합물 반도체 박막형 태양전지인 CIGS(Copper Indium Gallium Selenide), CdTe (Cadmium Telluride)로 구분되며, 최근에는 무기질 반도체 태양전지로 염료 감응형 태양전지 (Dye Sensitized Solar Cell, DSSC)도 추가되고 있다. 비정질 실리콘 태양전지와 CdTe 화합물 반도체, DSSC 태양전지에는 저철분 플로트 관유리를 원판으로 하여 투명전도막 (TCO, transparent conductive oxide) 을 코팅하여 사용하고 있다.

Fig. 13에서 보면 2010년 전세계적으로 요구되는 저철분 무늬 유리의 양은 약 109백만m²이고, 이는 2014년 정도에는 234백만m²로 2배 이상 늘어날 전망이다. 저철분



Source: QYResearch, Oct 2010

Fig. 13. 전세계 저철분 무늬유리 시장 전망⁶⁾.

2008-2014 Global TCO Glass Capacity Production (10Km²) and Growth Rate

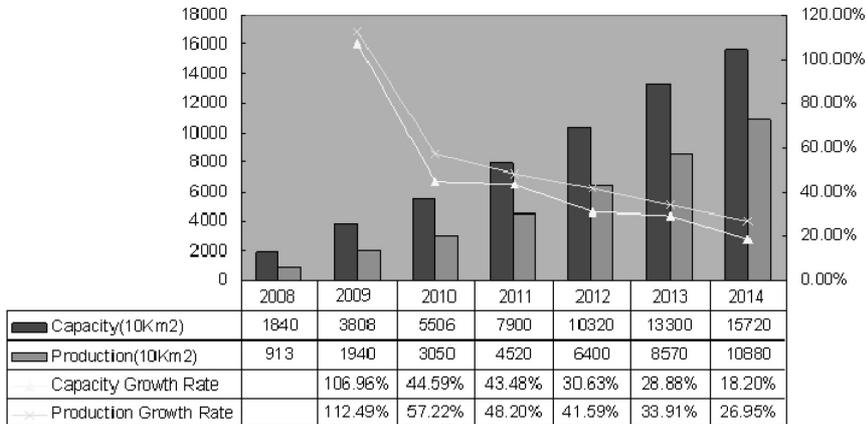


Fig. 14. 전세계 TCO 유리 생산규모, 생산량 및 성장률 전망⁶⁾.

무늬유리 전체 시장에서 미미하지만 약 10% 내외로 저철분 플로트 유리가 사용되고 있다. 따라서 저철분 플로트 유리 시장도 함께 성장할 것으로 전망하고 있다.

Fig. 14는 전세계 TCO 코팅유리 시장의 장기 전망으로 일반적으로 TCO 코팅유리에는 저철분 플로트 유리가 사용되고 있으며, 2014년 약 15.7 백만 평방미터의 생산규모를 전세계에서 보유할 것으로 보이며, 약 10백만 평방미터를 생산할 것으로 예상하고 있다. 이는 2011년 생산 예측 보다 2배가 넘는 수치이다.

상술한 바와 같이 저철분 고투과율 플로트 시장은 2014년까지 지속적인 성장이 예상되며, 향후 품질적인 측면도 중요하겠지만 원가 절감을 통한 가격 경쟁력을 갖도록 하는 것이 매우 중요할 것으로 보고 있다.

3. 결론

본 원고에서는 한국유리공업(주)에서 2009년도에 상업화에 성공한 디아망Diamant® 제품 개발에 필수적인 핵

심 기술요소와 관련 기술의 진보 과정을 설명하였고, 보다 우수한 광학적 투과율을 얻기 위한 생산공정 상의 문제점 및 해결방법에 대하여도 기술하였다. 또한 관련 시장 전망은 태양에너지 산업의 발전 속도에 따라서 크게 영향을 받을 수 있으며, 2014년까지 지속적인 시장 성장 가능성을 전망하였다.

마지막으로 한국유리공업(주)이 국내 유리산업에 있어 최초로 우수한 특성의 저철분 플로트 유리를 생산함으로써 그 동안 외국으로부터 전량 수입에 의존하던 제품을 국산화하였다는데 큰 의미를 부여하고 싶다.

참고문헌

1. 김병욱, 문기동, 최준보, 대한민국 특허 등록번호 10-983476 저철분 플로트 유리 및 그 제조방법과 용도.
2. M. B. Volf, Chemical Approach to Glass, Glass Science and Technology 7, pp. 397, Elsevier, 1984.
3. Y. Zhiqiang, Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol., No.6, Vol.70, pp.165-172, 1997, Basic Flow Pattern and its variation in Different Types of Glass Tank Furnaces
4. World Major Household Appliances to 2011, Freedonia Group 시장조사보고서, January, 2008.
5. 2010 Deep Research Report on China PV Glass

Industry, QY Research, October, 2010.

6. Global and China TCO Glass Production Supply Sales Demand Market Status and Forecast 2010, QY Research, September, 2010.

●● 김 병 욱



- 1980년 서울대학교 무기재료공학과 공학사
- 1982년 서울대학원 대학원 (무기재료공학) 공학석사
- 1984년 서울대학원 (유리 전공) 공학박사
- 1982년~현재 한국유리공업 기술연구소 근무 (상무)

●● 최 준 보



- 2002년 부산대학교 공과대학 재료공학부 공학사
- 2004년 부산대학교 대학원 (무기재료전공) 공학석사
- 2003년~현재 한국유리공업 기술연구소 근무 (주임연구원, 과장)