

Corrosion of Refractory in Glass Melts for Plasma Display Panel Substrate

Ki-Dong Kim,[†] Hyun-Su Jung, and Hyo-Kwang Kim

Department of Materials Science and Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-701, Korea
(Received October 23, 2006; Accepted November 8, 2006)

Plasma Display Panel용 기관 유리용융체의 내화물 침식

김기동[†] · 정현수 · 김효광

군산대학교 신소재나노화학공학부 신소재공학전공
(2006년 10월 23일 접수; 2006년 11월 8일 승인)

ABSTRACT

For self-developed alkali-alkaline earth-silicate and commercial glass melts for plasma display panel substrate, the corrosion behavior of fused casting refractory consisting of Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 was examined at the temperature corresponding to 10^2 dPa·s of melt viscosity by static finger method. The corroded refractory specimens showed a typical concave shape due to interfacial convection of melts at their flux line. However, the corrosion thickness by commercial glass melts was 6~10 times comparing to that by the self-developed melts. From the view point of the glass composition and the role of alkaline earth in glass network, it was discussed the effect of alkali/alkaline earth diffusion and temperature on the refractory corrosion.

Key words : Plasma display panel substrate glasses, Refractory corrosion, Static finger method, Flux line, Diffusion

1. 서 론

PDP(plasma display panel)는 기체 방전에 의해 생성된 플라즈마를 이용하여 영상을 제공하는 표시소자로서 대형화에 용이하며 고휘도(brightness) 및 색재현력이 우수하여 차세대 디스플레이 기술로 크게 주목 받고 있다. PDP에서 내부 핵심부품을 보호하고 구현되는 이미지를 전달하는 기능을 하는 기관유리는 주변 부품과 잘 어울릴 수 있는 적절한 변형점(strain point), 열팽창계수, 가시광선 영역에서의 높은 투과율(transmittance)과 투시과정에서 영상비틀림(optical distortion) 등의 결점이 없는 고도의 표면상태를 요구하며, 전자는 주로 유리의 조성에 의존하고 후자는 유리의 생산공법에 의존한다. 이러한 PDP기관유리의 요구조건과 관련하여 최근에 PDP기관유리의 성질에 미치는 조성의 영향이 연구된 바 있으며,¹⁾ 또한 판유리 성형공법인 플로트(float)공법, 특히 성형이 이루어 지는 주석조(tin bath)에서의 거동을 고려하여 용융유리의 특성을 고찰한 바 있다.²⁾

플로트 공법은 원래 건축용 판유리를 생산하기 위해 고안된 방법으로, 플로트공법에 의해 제조된 판유리의 특징은 유리내부의 화학적인 균질도가 높고 표면 평탄도가 매

우 우수하여 영상비틀림이 거의 없다는 것이며, 유리의 화학적 균질도는 용융공정에 의해서 표면 평탄도는 성형공정에 의해서 달성된다. 유리의 화학적 균질도는 청징공정, 용융유리의 흐름에 의한 대류와 기계적인 교반 등에 의해 증진되며, 용융유리와 접촉하는 내화물의 침식 및 그에 따른 내화물 성분의 확산에 의해 발생하는 이성분 유리 등과 같은 결함에 의해 훼손된다.³⁾ 또한 내화물 침식은 용해로의 수명을 좌우하는 요인이 된다. 따라서 새로 개발된 유리조성에 대해서는 내화물과 용융유리간의 상호반응을 조사하는 것이 유리의 균질도와 용해로 수명을 평가하는 차원에서 매우 중요하다.

본 연구진은 최근에 PDP에서 요구하는 조건을 고려하여 새로운 조성의 alkali-alkaline earth-silicate계 유리(이하 T-계열이라 호칭)를 개발하여 상용 기관유리의 여러 물리적 성질과 비교 검토하여 발표한 바 있으나, 내화물 침식의 측면에서 PDP조성의 검토는 아직 시도되지 못하였다. 본 연구에서는 이미 개발된 T-계열 유리와 상용 기관유리(일본 아사히사의 PD-200과 프랑스 상고방사의 CS-77)를 대상으로 Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 계 전주내화물에 대한 용융유리의 침식거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 유리제조

Table 1에 T-계열 유리와 상용 PD-200, CS-77 조성 및

[†]Corresponding author : Ki-Dong Kim
E-mail : kdkim@kunsan.ac.kr
Tel : +82-63-469-4737 Fax : +82-63-469-4731

$\log\eta=2$ (단위: $\text{dPa}\cdot\text{s}$)에 상응하는 온도를 나타내었다. T-계열 조성과 상용 기관유리인 PD-200, CS-77의 상세한 특징은 이미 이전에 발표한 논문¹⁾에 수록하였으므로 생략하였다. 공업용 원료를 사용하여 조합한 유리 batch를 300 cc Pt/10Rh 도가니를 사용하여 1600~1650°C에서 용융시키고 Pt/20Rh 교반기를 사용하여 균질화 시킨 후, 흑연판에 판상으로 성형하였으며 650°C의 부근에서 서냉공정을 거쳤다.

2.2. 내화물 침식

용해로를 구성하는 내화물의 침식은 용융유리와 직접적인 접촉 또는 용융유리로부터 휘발한 성분과의 접촉에 의해 발생하며, 본 연구에서는 전자에 의한 경우만을 취급하였다. 내화물과 용융유리간의 접촉에 의한 침식은 계면에서 내화물을 구성하는 유리상과 용융유리에 존재하는 성분(특히, 알칼리)간의 상호확산에 의한 화학적인 침식과 용융유리의 대류(convection)에 의한 물리적인 침식으로 구분할 수 있다. 특히 침식은 3개의 상(고상, 액상, 기상)이 접하는 부위, 즉 유리수면(glass level)과 내화물이 접촉하는 flux line에서 크게 발생한다.^{4,5)} 또한, 확산속도는 점도에 의존하기 때문에 용융유리의 점도가 낮을수록 침식반응은 빠른 속도로 진행된다. 따라서, 본 연구에서는 점도가 일정한 상태에서 3상이 접하는 부위에서 내화물 침식을 조사하기 위해서 Fig. 1과 같이 강제대류는 배제된 static finger test 방법을 사용하여 상용 PDP유리와 T-계열에 대한 침식실험을 수행하였다.⁶⁾ 내화물 시편은 용해로의 벽이나 바닥 및 throat(용융실과 청정실 사이의 통로)에 실제 사용되는 AZS 전주내화물(CS-3, Toshiba Monofrax Co., Japan, 조성/wt%: Al_2O_3 49%, ZrO_2 34%, SiO_2 15%, Na_2O <2%, 기타 <1%)을 사용하였다. 실험과정은, 먼저 제조한 유리를 200 cc 백금 도가니에 1/2만큼 채워 넣은 후, 용융공정에 해당하는 점도인 $\log\eta=2$ 에 상응하는 온

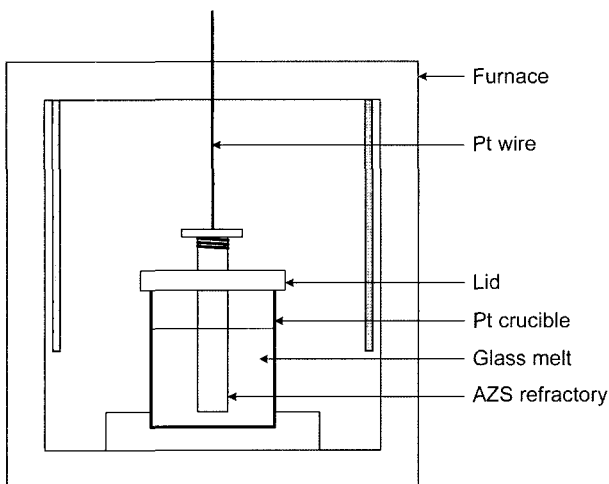


Fig. 1. Experimental set up for refractory corrosion.

도로 승온 및 안정시키고, 백금 선(wire)에 고정된 내화물(직경: 15 mm, 길이: 100 mm)을 길이 방향으로 유리수면으로부터 내부로 절반 정도 투입한 후 24시간 동안 유지하였다. 24시간 경과 후 AZS 내화물을 도가니 상부로 상승시켜 1시간 동안 유지하면서 표면에 잔류한 용융유리를 제거하고, 상온으로 냉각시켜 vernier calipers를 이용하여 침식 깊이를 측정하였으며, FE-SEM(JSM 6700F, JEOL, Japan)을 이용하여 유리상과 내화물의 경계부분인 침식반응층을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 용융유리와 내화물 및 기체가 만나는 flux line에서의 대표적인 침식 결과를 사진으로 나타낸 것이다. 사진에 나타난 바와 같이 PD-200, CS-77과 T-계열간에 확연한 침식의 차이가 드러난다. T-계열의 경우 0.5 mm 미만으로서 원래의 직경보다 3.3% 감소하여 매우 작은 침식 깊이를 나타내지만, 상용 유리인 PD-200은 5 mm로 33.3% 감소하여 매우 큰 침식을 나타내고 있으며, CS-77은 3 mm로서 20% 감소에 달하여 역시 T-계열보다 큰 침식 깊이를 나타내고 있다.

원래 AZS 내화물의 미세조직은 corundum/zirconia eutectic grain과 zirconia dendrite 그리고 유리상으로 구성되어 있으며, 내화물이 용융유리와 접촉을 하면 용융유리를 구성하는 성분중에서 확산속도가 빠른 alkali 이온이 내화물로 침투하면서 용해반응이 진행된 계면층에는 두 개의 상, 즉 용융유리에 의해 eutectic grain의 용해로부터 발생한 zirconia 결정과 Al_2O_3 가 풍부한 silicate phase가 존재하며 이렇게 형성된 두 상은 풍부한 Al_2O_3 성분 때문에 점도가 증가하여 용융유리로부터 alkali의 침투를 막아주고 내화물을 구성하는 ZrO_2 의 용해를 감소시킨다.⁷⁾ 그러나, Fig. 2에서 제시한 용융유리(액체)/내화물(고체)/분위기(기체) 3상이 접하는 flux line에서 발생하는 침식은 확산을 기본으로 하면서 동시에 표면장력에 근거한 계면대류와 내화물이 용해된 유리와 원래 유리와의 밀도차에 의한 밀도대류로 설명할 수 있다. 세개의 상이 경계를 이루고 있는 flux line에서, 내화물과 접촉하고 있는 용융유리는 내화물의 용해에 의해 Al_2O_3 의 함량이 증가하기 때문에 높은 표면장력(σ_1)을 소유하며 따라서 주변 원래 용융유리(σ_2)와의 계면에서 장력(interfacial tension)의 차이($\sigma_1 - \sigma_2 > 0$)가 발생한다. 두 유리간의 이러한 계면장력의 차이는 내화물 부근에서 원래 용융유리를 시계반대 방향으로 회전시키는 계면대류(interface convection)를 야기시키면서 내화물 침식이 더욱 진행되며, 침식의 진행에 의해 계속 발생하는 새로운 계면층은 원래 용융유리와 또다른 계면장력의 차이를 유발시켜 결국 물리적인 침식이 가속화 된다. 이와 더불어 내화물이 용해된 이성분 유리상과 원래 유리사이의 밀

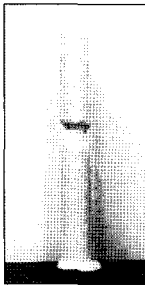
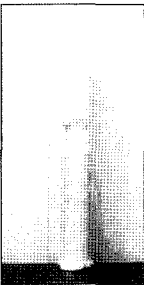
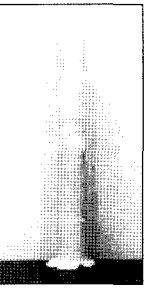
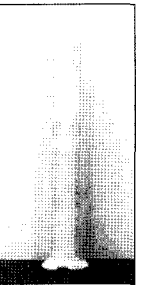
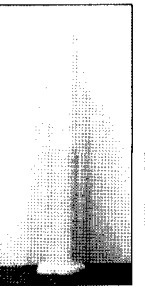
	PD-200	CS-77	T-2	T-4	T-6
					
Temperature (°C) at logη=2 (dPa·s)	1573	1545	1553	1546	1551
Final diameter (mm)	10	12	14.5	14.5	14.7
Corrosion depth (mm)	5	3	0.5	0.5	0.3

Fig. 2. Results of AZS refractory corrosion for PD-200, CS-77, and T-series at temperature corresponding to logη=2 (in dPa·s). Initial diameter of refractory: 15 mm.

도 차이에 의해 발생하는 대류가 내화물 아래 방향으로의 물리적인 침식에 기여한다.⁵⁾

Noyes-Nernst⁴⁾에 따르면 용융유리와 접촉한 내화물의 용해속도는 다음 식과 같이 확산계수(D)의 3/4승에 비례하고 밀도(ρ)와 동점도(kinematic viscosity $v=\eta/\rho$, η: 점도)의 1/4승에 반비례하며, 내화물이 용해된 유리와 원래 유리와의 밀도차(Δρ)의 1/4승에 비례한다. 여기서 Q는 단위 시간당 침식속도(dm/dt: g/sec)를 의미한다.

$$Q = \frac{dm}{dt} \propto \left(\frac{D^3}{v}\right)^{1/4} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^{1/4}$$

Fig. 2에서 제시한 결과를 상기의 식과 연계하여 고찰해 보면, 1) 침식실험을 수행한 점도는 동일하나 유리의

밀도가 작을수록 Q값이 증가할 것이며, 2) 유리 조성의 측면에서 확산계수가 큰 알카리나 알카리토 성분과 그들의 총 함량이 클수록 Q값이 증가할 것이다. Table 2에 침식실험을 수행한 10² dPa·s에서의 각 유리의 밀도가 상온과 동일하다는 가정아래 계산한 동점도($v=10^2/\rho$)와 $(1/v)^{1/4}$ 및 $(1/\rho)^{1/4}$ 을 수록하였다. $(1/v)^{1/4}$ 및 $(1/\rho)^{1/4}$ 에 밀도값을 대입한 계산 결과는 유리의 종류와 상관없이 거의 동일하기 때문에 Q에 미치는 유리의 밀도차이는 무시될 수 있다. 따라서 유리조성의 측면에서 확산계수(D)의 영향이 침식에 지배적일 것으로 예상할 수 있다.

Table 1에 나타난 바와 같이 모든 유리는 총 알카리 함량(ΣR₂O)이 유사하고 Na₂O와 K₂O의 몰비가 대략 1:1로 확산계수가 가장 낮은 혼합알카리비를 소유한 조성이다.^{8,9)}

Table 1. Compositions, Viscosity, and Density of Commercial PDP Substrate Glasses and T-Series

	PD-200	CS-77	T-2	T-4	T-6	
Compositions (wt%/mol%)	SiO ₂	57.4/66.30	65.3/71.03	62.1/68.36	63.9/69.13	64.0/69.55
	Al ₂ O ₃	6.79/4.62	0.96/0.62	0.71/0.46	0.7/0.45	0.7/0.45
	Na ₂ O	4.2/4.70	4.61/4.86	4.3/4.59	4.3/4.51	4.3/4.53
	K ₂ O	6.59/4.86	5.54/3.84	6.4/4.49	6.4/4.42	6.4/4.44
	ΣR ₂ O	10.79/9.56	10.15/8.7	10.7/9.08	10.7/8.93	10.7/8.97
	MgO	1.98/3.41	0.29/0.47	4.08/6.70	4.03/6.50	4.04/6.54
	CaO	4.96/6.14	10.78/12.56	5.68/6.70	5.61/6.50	5.62/6.54
	SrO	6.88/4.61	7.07/4.46	5.11/3.26	8.44/5.29	5.89/3.71
	BaO	8.03/3.63	0.13/0.06	7.56/3.26	2.57/1.09	4.95/2.11
	ΣRO	21.85/17.79	18.27/17.55	22.43/19.92	20.65/19.38	20.5/18.9
	ZrO ₂	3.06/1.72	3.96/2.10	4.06/2.18	4.01/2.12	4.02/2.13
	Temperature at logη=2 dPa·s (°C)	1573	1545	1553	1546	1551

Table 2. Density (ρ) and Calculated $v = 10^2/\rho$, $(1/v)^{1/4}$, $(1/\rho)^{1/4}$ of PDP Substrate Glasses and T-Series

	PD-200	CS-77	T-2	T-4	T-6
ρ at 25°C (g/cm ³)	2.75	2.64	2.76	2.75	2.70
$v = 10^2/\rho$ (dPa·s cm ³ /g)	36.36	37.87	36.23	36.36	37.07
$(1/v)^{1/4}$	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
$(1/\rho)^{1/4}$	0.77	0.78	0.77	0.77	0.78

그러나 $\log \eta = 2$ 에 해당하는 침식실험 온도가 유사한 CS-77과 T-계열을 비교해 보면 Fig. 2의 결과로부터 알카리토 산화물, 특히 CaO의 함량이 높은 CS-77유리에 대한 내화물 침식이 현저함을 알 수 있다. 알카리토의 확산계수는 알카리에 비하면 상당히 작으며, 일반적으로 이온장세기보다는 이온반경에 비례하여 $Mg > Ca > Sr > Ba$ 의 순서로 감소한다. 그러나 예외적으로 Mg^{2+} 의 확산계수는 유리망목구조에서의 역할에 의존한다. Scholze¹⁰⁾에 따르면 MgO는 R_2O/MgO 의 비에 따라 망목형성제(MgO_4) 또는 망목수식제(MgO_6)의 역할을 하며, 이러한 사실은 Gorbacher¹¹⁾ 등의 X-스펙트럼 연구에 의해 밝혀졌는데, Na_2O/MgO 의 값이 0.66 이하일 때 추가로 존재하는 Mg^{2+} 는 $[MgO_6]$ 형태의 망목수식제로 존재하며 그 이상이면 $[MgO_4]$ 형태의 망목형성제 역할을 한다. R_2O/MgO 의 물비를 Table 1에서 제시한 조성에 적용해보면 $R_2O(Na_2O + K_2O)/MgO$ 물비가 0.66 보다 훨씬 크기 때문에 모든 유리에 존재하는 MgO는 이온장세기가 더 큰 망목형성제의 역할을 하여 Mg^{2+} 는 망목구조에 매우 강하게 결합된다. 반면에 CaO는 망목수식제로서 작용하기 때문에 Ca^{2+} 는 Mg^{2+} 보다 더 큰 이동도를 나타낼 것이며, 특히 CS-77 조성과 같이 CaO 함량이 높다면 알카리 다음으로 확산에 지배적인 성분이 될 것이다.

표면장력의 차이에 기인한 용융유리간 계면장력의 크기는 앞서 언급한 바와 같이 유리의 Al_2O_3 함량에 크게

의존하며, Al_2O_3 농도가 6.79 wt%인 PD-200 유리가 내화물이 용해된 주변유리와 가장 낮은 계면장력을 소유하여 계면대류에 의한 침식이 낮을 것으로 예상된다. 그러나 내화물과 용융유리간의 침식반응 속도, 즉 확산은 온도에도 크게 의존하기 때문에 PD-200의 경우 Al_2O_3 농도보다는 온도(1573°C)에 더 큰 영향을 받은 것으로 보인다. 문헌에 따르면 AZS 내화물 CS-3는 온도가 75°C 증가할 때마다 부피에 의한 평균 내화물 침식속도(mm³/h)가 대략 2배씩 증가하는 경향을 나타낸다고 보고한 바 있다.¹²⁾

Fig. 3은 FE-SEM을 이용하여 용융유리와 내화물의 경계부분인 반응층을 관찰하여 back scattered image로 나타난 것으로 유리상, Al_2O_3 및 ZrO_2 결정으로 이루어진 내화물 층과 용융유리와 반응에 의해 발생한 침식반응층(interface) 그리고 원래의 유리(glass)층으로 구분할 수 있다. 유리의 조성에 따라 침식반응층의 두께는 상이하나, 조직의 형태는 유사하여 침식이 동일한 메커니즘에 의해 발생하고 있음을 나타내고 있다.

4. 결 론

자체개발한 alkali-alkaline earth-silicate계 T-계열 유리와 상용 PDP기관유리(PD-200과 CS-77)를 대상으로 Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 계 전주내화물에 대한 침식거동을 유리의 점도 10^2 dPa·s에 상응하는 온도에서 static finger 방법으로 조사하였다. 내화물시편은 flux line에서 계면장력에 의해 발생한 대류에 의한 전형적인 오목형 침식형태를 보이고 있으며, PD-200과 CS-77이 T-계열에 비해 6~10배 정도 큰 침식깊이를 나타내었다. 내화물침식에 미치는 유리의 조성 및 알카리, 알카리토의 확산과 확산에 미치는 온도의 영향 등을 고찰해 볼 때, PD-200 유리에 의한 강한 내화물 침식은 침식실험이 다른 조성의 유리에 비해 수십도 높았기 때문이며, CS-77 유리에 의한 내화물 침식은 CS-

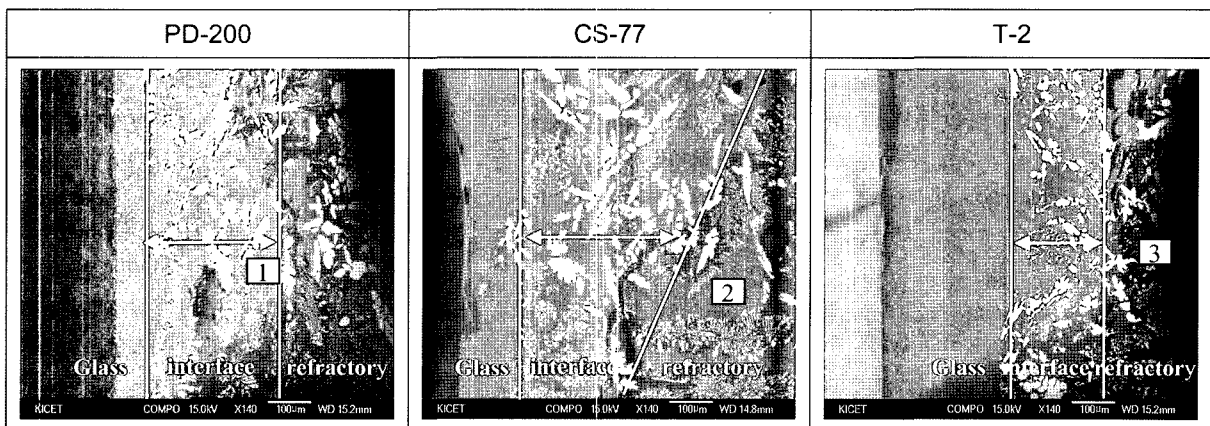


Fig. 3. Back scattered image for corroded area by FE-SEM: Darker gray alumina crystal with embedded white gray zirconia and gray glass phase.

77 유리가 함유한 높은 CaO 함량에 기인한 것으로 결론을 내릴 수 있다.

Acknowledgment

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어사업 정보디스플레이 사업단의 연구비지원으로 2002년부터 2004년까지 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. D. Kim, W. M. Jung, S. K. Kwon, and S. Y. Choi, "Composition and Properties of Substrate Glasses for Plasma Display Panel(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [5] 293-98 (2006).
2. K. D. Kim, W. M. Jung, H. S. Jung, S. K. Kwon, and S. Y. Choi, "Melt Properties of Plasma Display Panel Substrate Glasses Based on Float Process(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [7] 433-38 (2006).
3. F. E. Woolley, "Melting/Fining," in *Engineered Materials Handbook Vol. 4*, pp. 386-93, *Ceramics and Glasses*, The Materials Information Society. ASM International, 1992.
4. H. Jebsen-Marwedel and R. Brueckner, "Glastechnische Fabrikationsfehler," *Springer-Verlag*, pp. 358-84 (1980).
5. W. Trier, "Glass Furnace," *Society of Glass Technology*, pp. 169-74 (1987).
6. M. Dunkl, "Corrosion Tests-A very Important Investigation Method for the Selection of Refractories for Glass Tanks," *Glastech. Ber. Glass Science and Technology*, **67** [12] 325-34 (1994).
7. G. Duverre, Y. B. Roux, and M. Nelson, "Fused Zirconia of Fused AZS: Which is the Best Choice?," *Glasteknisk Tidsskrift*, **54** [2] 56-62 (1999).
8. D. E. Day, "Mixed Alkali Glasses-Their Properties and Uses," *J. Non-Cry. Solid*, **21** 343-72 (1976).
9. G. H. Frischat, "Ionic Diffusion in Oxide Glasses," *Trans Tech Publication*, pp. 59-64 (1975).
10. H. Scholze, "Glas: Natur, Struktur, Eigenschaften," *Springer-Verlag*, pp. 126-28 (1988).
11. V. V. Gorbachev, A. S. Bystrikov, S. K. Vasilev, and L. V. Bogomolova, "An X-Ray Spectral Study of the State of Magnesium Ions in Sodium Magnesium and Sodium Calcium Magnesium Silicate Glasses," *Sov. J. Glass Phys. Chem.*, **9** [6] 447-52 (1983).
12. M. Dunkl, A. Gupta, and J. Mackintosh, "Considerations of the Corrosion of Refractories by Glass," *Glasteknisk Tidsskrift*, **57** [3] 41-4 (2002).