

해설

TV CRT 소재로서 스트론튬 탄산염 화합물

이 석 훈

한국기초과학지원연구원 중앙분석기기부 전자현미경팀

스트론튬 탄산염화합물(SrCO_3) 시장의 미래는 두 가지 상황에 직면해 있다. 첫째는 오직 상업적으로만 개발된 스트론튬 광석광물인 셀레스타이트(celestite; SrSO_4)의 지속적인 효용성 문제이고, 둘째는 전 생산량의 80%가 TV 유리 및 컴퓨터 모니터 스크린 제조의 원료물질로 이용되는 셀레스타이트의 주요 최종 시장의 운명이다. 유리 음극선관(Cathod Ray Tube: CRT) 텔레비전과 모니터 시스템에 대한 미래는 스트론튬 탄산염 화합물의 생산이 지속되어야 할 중요한 이유 중의 하나이지만, 다른 기술 즉, LCD(Liquid Crystal Display) 스크린과 같이 현저하게 다른 평면 패널 디스플레이(Flat panel Display FPD)가 점진적으로 가격이 내려가고 품질이 향상되고 있어, 앞으로 20년 내에 스트론튬 탄산염 화합물에 있어서 하나의 충격이 될 것이다. 하지만 어떤 사람도 그 시장성이 얼마나 빨리 그리고 어느 정도까지인지 추측은 불가능하다.

셀레스타이트의 광물학적 특징

셀레스타이트는 1791년 Schutz에 의해 처음 발견되었으며, 1797년 Klaproth가 처음으로

이 광물에 대한 화학분석을 실시하였고, 1798년 Werner(Hintze, 1930)가 자세하게 설명하였으며, 라틴어 'coelstis' (sky-blue)로부터 '셀레스타이트'란 이름이 유래한다. 셀레스타이트의 결정은 사방정계 양후면체 정족에 속하며, 바라이트 그룹의 스트론튬 황산염 광물로 Ba와 Ca이 불순물로 가장 흔하게 Sr을 치환하고 있다. 일반적으로 SrSO_4 - BaSO_4 의 연속적인 고용체를 이루며, BaSO_4 의 함량이 40~70%인 경우 바리토셀레스타이트(barytocelestite)라 부른다. SrSO_4 에는 실험적으로 CaSO_4 가 12%까지 함유될 수 있으며, 셀레스타이트에는 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 및 MgO 가 물리적인 불순물로 함유된다. 셀레스타이트는 가장 흔한 스트론튬 광물로 여러 가지 열수 층에서 주로 산출되며, 저온 열수 담-아연, 바라이트 및 형석 맥에서 가장 흔하다(Vlasov, 1964).

셀레스타이트의 공급

스트론튬 탄산염광물인 스트론티아나이트(SrCO_3) 광석은 자연상태에서 아주 드물게 발견되기 때문에, 스트론튬 탄산염 화합물의 대부분은 스트론튬 황산염 광석인 셀레스타이트

(SrSO_4)로부터 생산된다. 셀레스타이트는 탄소와의 소성 과정을 거쳐 황화염화합물(SrS)이 형성되고, 여과 과정을 거쳐 이산화탄소와 반응함으로써 원하는 탄산염 화합물이 만들어진다.

이러한 전문화된 많은 산업에서 흔히 있는 일이지만, 선도적인 셀레스타이트 생산업자들이 단연 스트론튬 탄산염화합물의 가장 중요한 제조업자가 되었다. 이러한 회사들은 또한 전 세계에 걸쳐 고품위 셀레스타이트 광산의 대다수를 소유하고 있다.

멕시코는 세계 최대 셀레스타이트 매장량을 보유하고 있으며, 생산되고 있는 광석의 대부분은 일반적으로 SrSO_4 가 90% 이상인 고순도 광석이다. 멕시코에서 셀레스타이트의 주요 생산업체로는 CPC(Chemical Products Corp.)사의 채광 전문 자회사인 'Minas de Celestita SA de CV'와 'Celestita de Mexico SA de CV'가 있다. 이들은 7,5000 에이커에 이르는 부지에 100건 이상의 채굴권을 확보하고 있어, 멕시코에서 확인된 가장 광범위한 셀레스타이트 매장량을 보유하고 있다. 생산량의 대부분은 모회사인 CPC사로 공급된다. 다른 주요 셀레스타이트 생산업체로는 'CMV(Cia Minera La Valenciana SA de CV)'사가 있으며, 동일 회사의 스트론튬 탄산염 화합물의 생산공장으로 공급한다. 그 외에 멕시코에는 소규모의 독립적인 셀레스타이트 생산업체들이 있다. 이들은 멕시코에서 확인된 셀레스타이트 매장량의 10% 이하를 채광하고 있으며, 생산량은 급속하게 감소하고 있다. 주로 멕시코에 있는 'Solvay'사에 공급한다(Moor, 2001).

터어키는 셀레스타이트의 주요 생산국으로서 멕시코에서와 같은 고품위의 셀레스타이트가 산출된다. 'Barit Maden Turk AS'사를 통해 연간 100,000톤의 생산능력을 가지고 있지만, 실제 55,000~60,000톤 규모로 생산하며, 생

산량의 대부분은 'Solvay'사의 한국 자회사인 '대한특수화(Daehan Speciality Chemicals)'에 공급하고 있다.

스페인 또한 셀레스타이트의 주요 생산국이다. 'Solvay'사는 그라나다의 에스쿠자에 자체 셀레스타이트 공장인 'Solvay Mineral SA'사를 소유하고 있다. 마드리드에 위치한 'Bruno SA'사는 그라나다의 몬테비브에 있는 'Canteras Industrials SL'사와 함께 연간 60,000톤의 셀레스타이트를 생산한다. 스페인에서 생산되는 셀레스타이트의 대부분은 '독일 Solvay Barium Stontium GmbH'사에 공급된다.

중국의 셀레스타이트 매장량 및 생산량은 정확하게 확인되지 않았으나, 1990년대 초 시츄안과 장수 지역의 주요 광산에 대한 총 매장량이 약 1백만 톤으로 알려져 있다. 광석의 순도는 SrSO_4 함량이 40~50% 보다 조금 더 높은 정도이다.

SrCO₃의 생산

SrCO_3 생산에 소요되는 고비용과 생산과정에서 발생하는 환경문제로 인해 제조회사가 극히 제한적이다. 주로 고비용 요인으로 인해 다른 회사들이 이 시장에 뛰어들려는 시도가 거의 없었다. 발화 환원가마와 건조기에 천연가스가 필요하며, 셀레스타이트 원료물질 및 이윤에 이 비용이 추가된다. 1990년대 초 'Quimica Dinamica SA de CV'란 회사가 이 사업에 참가하려고 시도했지만, 이러한 비용요인으로 인해 직후 사업을 그만두었다. 환경논쟁 또한 중요한 문제로 가장 일반적으로 이용되는 CO_2 와의 소성과정에는 사후 처리가 필수인 황화수소가스를 발생된다. 이러한 문제는 1980년대 초 캘리포니아에 있던 'FMC SrCO₃'사의 문을 닫게 만들었다.

세계 최대 SrCO₃ 제조업자는 벨기에의 'Solvay SA'사로 유럽, 아시아 및 멕시코에 많은 공장을 보유하고 있다. 독일, 한국과 멕시코에 있는 공장에서부터 현재 'Solvay'사의 스트론튬 탄산염 화합물 생산 능력은 세계 전 생산량 약 418,000톤 중 약 40%에 가까운 158,000톤이다 (표 1).

'Solvay'사는 멕시코에서도 SrCO₃를 생산하지만 주로 소규모의 독립 채광업체로부터 공급받아 완제품을 미국에 공급한다. 이 외에 스페인 카르타제나에 SrCO₃ 공장을 'Quimica del Estroncio'사가 현재 개발 중에 있으며, 완성되면 35,000톤을 생산할 수 있다. 'Solvay'사는 유럽 SrCO₃ 시장을 주도하고 있으며, 아시아의 주된 공급자이기도하다.

표 1. 2001년 세계 SrCO₃의 생산능력.

| 제조회사 | 생산량(톤) | 위 치 |
|--|---------|--------------|
| Solvay Barium Strontium GmbH | 95,000 | 독일, 배드 호너겐 |
| Daehan Specialty Chemical | 35,000 | 한국, 온산 |
| Solvay Quimica Minera SA de CV | 28,000 | 멕시코, 몬테레이 |
| Chemical Products Corp. de Mexico SA de CV | 50,000 | 멕시코, 레이노사 |
| Chemical Products Corp. (CPC) | 13,000 | 미국, 조지아 카테스빌 |
| Cia Minera La Valencia SA de CV | 45,000 | 멕시코, 토레온 |
| Sakai Chemical Industry Co. Ltd | 10,000 | 일본, 오사카 |
| Chinese total | 142,000 | 중국 |
| World total | 418,000 | |

세계에서 두 번째 및 세 번째 큰 SrCO₃ 생산 업체는 멕시코에 있는 'CPC'사와 'CMV'사로, 이 시장에서 거대한 영향력을 가지고 있다.

'CPC'는 멕시코와 미국 조지아주에 위치한 'Chemical Products Corp.'사를 통해 63,000톤을 생산하여 (표 1) 미국에 공급함으로써 미국 시장에 지배적인 공급업체가 되었다. 멕시코 토레온에 위치한 'CMV'사는 연간 45,000톤의 생산능력을 가지고 있으며, 주로 미국의 유리제조 업체에 공급한다.

중국 또한 SrCO₃의 중요한 생산국이다. 최근 중국에서의 성장은 대단하여 현재 140,000~160,000톤의 생산능력으로 연간 20% 이상 고속성장을 하고 있다. 실제 생산량은 100,000톤 내외로 떨어지지만 전세계 생산량이 350,000~400,000톤인 점을 고려한다면 대단히 많은 량이다. 중국 생산량의 대부분은 아시아의 주요 TV 유리 제조업체로, 그리고 나머지 대부분은 유럽으로 수출된다. 현재 중국의 SrCO₃ 생산에 있어 제기되는 주된 의문은 중국의 셀레스타이트 생산수준과 알려진 매장량이 증가하는 SrCO₃ 생산 수준을 어떻게 유지할 것인가 하는 것이다. 100만 톤 규모의 셀레스타이트 매장량과, 그 품위로 인해 셀레스타이트 원료물질에 대한 SrCO₃의 생산비율이 약 1.8:1인 점을 고려해 볼 때, 현재 중국의 100,000톤 또는 그 이상의 SrCO₃ 생산규모는 미래에 계속 유지되지는 않을 것으로 보인다. 어찌든 중국의 적극적인 판매와 함께 생산에 있어 지속적인 증가는 셀레스타이트와 SrCO₃의 가격에서 점차적인 하락효과를 가져왔다. 스페인과 터키로부터의 셀레스타이트 가격은 각각 톤당 \$50-60(FOB)와 \$65-85(FOB)의 범위에서 최하 가격 쪽으로 점점 내려가고 있다. 'NEG'사와 'AGC'사와 같은 주요 TV 유리 제조업체들 또한 유럽 및 멕시코 산 고품위 탄산염의 가격이 낮아지는 것을 소위 '중국카드의 역할'로 평가한다(Moor, 2001).

TV 유리에서 Sr의 기능

표준 텔레비전의 전면유리패널은 음극선관(CRT)으로 알려진 전체 TV 디스플레이 시스템의 단지 한 부분품이지만, 재료의 화학적 특성이 강조되는 것은 인체에 직접 노출되어있어 브라운관 내에서 발생하는 X-선을 흡수하여 외부로 유출되지 않도록 차단하는 능력이 요구되기 때문이다. 브라운관 유리는 음극선관에서 발생하는 X-선을 흡수하여 외부로 방사되는 X-선이 0.6Å의 단파를 기준으로 0.5R/1000hr 이하로 규정되어 있으며, 사람이 텔레비전을 연간 1000시간 시청할 때 불과 0.5R에 노출되는 양이다. 이는 인체가 연간 500R까지의 방사선 조사에 안전한 것과 비교할 때 매우 엄격하게 규제된 것으로, 이렇게 엄격하게 안전성이 규정된 것은 텔레비전 시청 대상 인구가 너무 많아 X-선이 인체에 미치는 영향이 크기 때문이다. 따라서 텔레비전 브라운관 유리에 부여해야 하는 가장 중요한 물성은 X-선을 흡수 및 차단할 수 있는 능력이다. 흑백 텔레비전보다 강력한 X-선의 발생하는 컬러 텔레비전의 유리는 X-선 흡수능력이 흑백 텔레비전 유리보다 높게 유리의 조성 및 두께가 고려되어야 한다. 특히 발생하는 X-선의 다량이 후면으로 향하기 때문에 후면 유리는 더욱 강한 X-선에 노출된다. 따라서, 컬러 텔레비전 후면 유리의 X-선 흡수계수 ($\mu=62$)도 전면유리($\mu=28$)보다 약 2배 높게 규정되어 있다(연상현, 1998).

X-선 흡수계수는 유리의 화학조성으로 관리하는데, 이를 높이기 위해선 산화납(PbO), 산화바륨(BaO), 산화스트론튬(SrO), 산화세륨(CeO₂) 등 일반적으로 원자량이 큰 원소의 산화물로 고가의 원료를 필요로 한다. 컬러 텔레비전의 X-선 차폐제로서 전면유리는 산화바륨 및 산화스트론튬을 사용하며, 후면 유리는 산화납을 주로 사용한다(표 2.). 즉, 바륨과 스트론튬

탄산염 둘 다 고급 기능성 유리제품의 원료로 이용된다. 바륨은 유리의 굴절률, 내화학성 및 강도를 증가시킨다. 더불어 이온화 방사선에 대한 차폐능력이 뛰어나 비디오 스크린과 만원경, 카메라 렌즈 등을 위한 광학유리 제조에 이용된다(Connely, 1991).

표 2. 컬러 텔레비전 유리의 화학조성.

| | 전면유리(%) | 후면유리(%) |
|--------------------------------|-----------|-----------|
| SiO ₂ | 60~63 | 51~55 |
| BaO | 2~10 | 0~0.2 |
| SrO | 7~10 | 0~0.2 |
| Al ₂ O ₃ | 1.5~2 | 2~4.5 |
| CaO | 0~2.5 | 3.5~4.5 |
| MgO | 0~2.5 | 2~3 |
| Li ₂ O | 0~0.5 | 0 |
| Na ₂ O | 7~8 | 6~6.5 |
| K ₂ O | 7~8 | 7.5~8.5 |
| PbO | 0~2.5 | 22~23 |
| TiO ₂ | 0.3~0.5 | 0 |
| ZnO | 0~0.5 | 0 |
| ZrO ₂ | 0~2.5 | 0 |
| CeO ₂ | 0.15~0.3 | 0 |
| F | 0~0.3 | 0 |
| As ₂ O ₃ | 0~0.2 | 0~0.3 |
| Sb ₂ O ₃ | 0.3~0.4 | 0~0.2 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.03~0.05 | 0.03~0.07 |
| Co ₃ O ₄ | 미량 | 0 |
| NiO | 미량 | 0 |

스트론튬은 바륨보다 X-선에 대한 차폐능력이 더 좋고, 이온화 방사선의 영향하에서 유리가 급속착색(browning)되는 것을 막아주기 때문에 컬러 텔레비전 스크린과 컴퓨터 모니터 유리 시장에서 매우 중요하다. 또한 스트론튬은 모서리에서 큰 스트레스를 견뎌야 하는 평면 또는 큰 스크린에 응용된다. 스트론튬은 용융 용제로 이용되기도 하는데, 이것은 전체 용융체의 8~10%

정도 첨가되며, 98% SrCO₃이 최종 유리에서 스트론튬 산화물이 된다. SrCO₃의 모양 또한 중요한데, 입상 조직의 SrCO₃은 자유 유동성을 좋게 하지만 중국산 제품은 분말화 되어있어 증 증 문제가 되기도 한다(Volf, 1984).

TV 유리 시장 및 생산

1970년대 컬러 텔레비전이 전 세계적으로 널리 보급되고, 계속해서 1980/1990년대 컴퓨터 모니터 시장이 성장한 이후로 TV 유리의 제조는 SrCO₃의 주요 시장을 형성했으며, 현재 모든 스트론튬 탄산염의 약 75~80%가 여기에 소비된다. 그림 1과 표 3은 유럽, 중국 그리고 NAFTA가 현재 TV에 대한 가장 중요한 시장임을 보여준다. 중국은 2005년경에 가장 많은 요구가 있겠지만, 현재 성장률이 가장 높은 곳은 라틴 아메리카와 동남아시아이다. 모든 지역의 연간성장률을 고려하면 2005년에 약 1억 6천만~1억 7천만대의 요구가 예상되어 전체시장의 4%가 될 전망이다.

TV 시장에서 소형 및 중형 TV세트 (25" 또는 이하)는 현재의 요구량을 유지하거나 감소되는 추세이며, 세계적인 경향은 대형 (32" 또는 이상) TV세트에 옮겨 갈 것이다. 앞으로의 신기술로 완전평면 음극선관의 시장은 매년 20%의 성장을 기록할 것이며, 이것은 5년 이내에 시장의 20~30%를 점유할 것으로 기대된다(Moor, 2001).

TV 유리 생산의 대부분은 일본 회사인 'Nippon Electric Glass(NEG)'사와 'Asahi Glass(AGC)'사에 의해 주도되고 있으며, 이 두 회사는 전세계에 수많은 자회사를 두고 북아메리카, 유럽, 아시아의 주요 TV 시장에 공급한다. 삼성코닝과 더불어 세계 TV 유리 시장의 80%를 점유하며, 2000년엔 약 2억 5천만 대를

생산한 것으로 집계되었다.

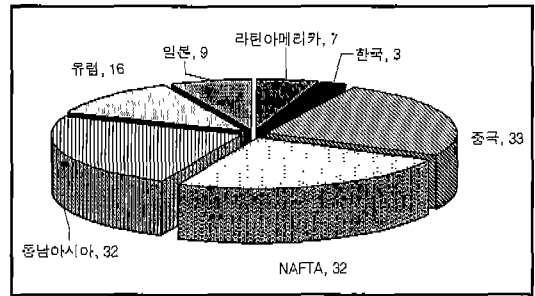


그림 1. 2000년 세계 TV세트 요구량(백만세트).

표 3. 음극선관의 시장 성장률.

| 지역/국가 | 연간성장률(%) |
|---------|----------|
| 라틴 아메리카 | 11 |
| 일본 | 3 |
| 중국 | 5 |
| 한국 | 1 |
| 동남 아시아 | 10 |
| 유럽 | 3 |
| NAFTA | 2(일정) |

그러나 일반적으로 대부분의 영향력을 가진 TV세트 소매상들은 비용압박을 통해 최종 CRT 제조업자, 유리제조업자, SrCO₃ 생산업자, 그리고 셀레스타이트 공급업자들 간의 연대관계를 차단하려 한다. 그러한 비용압박의 효과는 시장이 생산증대를 필요로 하는 사실에도 불구하고 이미 일부 유리제조업체로 하여금 감산을 하게 만들었다. 이것은 또한 연계선상의 일부에서 새로운 투자를 시도하기가 더 어렵게 됨을 의미한다.

TV 유리에 잠재적인 위협 : 평면 패널 디스플레이(FPD)

수년동안 LCD, PDP(Plasma Display Panel) 그리고 다른 평면 패널 디스플레이

(FPD) 유형의 모니터는 유리를 별로 사용하지 않고, SrCO₃를 거의 또는 전혀 사용하지 않지만, 현재 시장의 주류를 형성기에는 가격이 너무 비싸다. 컴퓨터 시장에서 노트북/랩탑 모델이 상당한 성장을 이룩해왔지만, 표준 모니터와는 별도로 발전하고 있다. 다음의 그래프에서 TV와 모니터용 음극선관의 생산이 약간씩 증가하지는 않지만, 현재의 생산량을 계속해서 유지할 것으로 기대된다. FPD 생산은 보다 빠른 속도로 증가하겠지만, 여전히 전체 물량에서 일부를 차지하고 있을 뿐이다. 다가올 미래에 FPD 기술은 상당히 발전할 것이며, 가격은 떨어질 것이다. 따라서 음극선관 활용에 보다 심각한 영향을 주고, 결과적으로는 SrCO₃의 소비에도 영향을 줄 것이다.

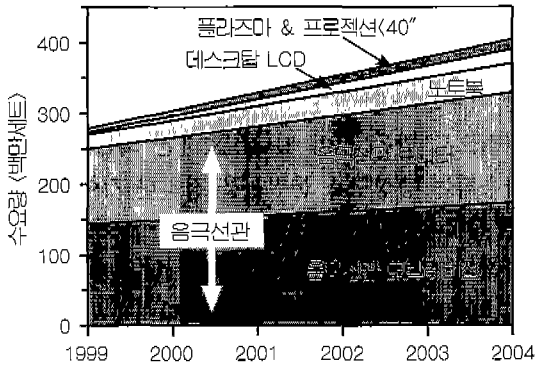


그림 2. 음극선관 및 신기술 스크린의 예상 수요.

결론

SrCO₃ 시장의 가장 지배적인 영역인 음극선관 TV에 대한 산업전망은 다가올 10년 또는 그 이상 동안에는 안정이 유지될 것이라는 것을 시사한다. 가격은 특히 중국과 같이 TV 시장 성장의 가장 큰 잠재력을 가진 국가에서 가장 중요한

요인으로 남아있다. 이 시기를 지나면, FPD의 향상된 영상 품질과 저렴한 가격으로 인해 스트론튬 탄산염 화합물 시장에 현저한 영향이 초래될 것이다. 따라서, 신소재 자석(총 SrCO₃ 소비량의 15%)과 같은 다른 시장이 대체물이 거의 없는 상황에서 미래에도 일정한 양을 유지해야만 한다. 이것들은 스트론튬 페라이트를 생산하기 위해 스트론튬 탄산염 화합물을 소비하며, 장난감 및 다른 용도에서 마찬가지로 전자부품 영역의 작은 직류 모터 분야에서 광범위하게 이용된다. 셀레스타이트의 안정된 생산과 공급을 유지하기 위해 빠른 시간내에 스트론튬의 다양한 활용분야를 개발해야만 한다.

참고 문헌

- 연상현, 1998. 유리의 개념과 실제, 학연사, pp
- Connely, J. H., 1991, Color Technology Manual-color TV: Section III Raw materials, Corning Glass Works. pp 148.
- Moor, P., 2001, The Future for Strontium Carbonate, Industrial Minerals, Aug. 61-65.
- Vlasov, K. A., 1964, Geochemistry and Mineralogy of Rare Elements and Genetic Types of Their Deposits: Vol. II Mineralogy of Rare Elements, translation edited by Amoils, R., Jerusalem by S. Monson Wiener Bindery. pp 945.
- Volf, M. B., 1984, Glass Science and Technology: Part II Chemical Approach to Glass. pp 594.