

<技術 解説>

朱錫鍍金 鋼板에 관하여

李 鐸 成*

1 서. 른

朱錫鍍金鋼板(錫鍍鋼板 또는 錫板이라고 약해서 말함)이라 함은 두께가 얇은 薄鋼板에 朱錫(Sn)이 도금되어 있는 鋼板을 말한다. 錫板의 原材料인 錫鍍用 原板은 냉간압연한 軟鋼板이 사용되며, 주석은 99.8% 이상의 순도 높은 朱錫地金이 사용된다. 우리가 흔히 보는 꿀, 복숭아, 배, 주스, 맥주등의 식품 통조림 缶과 페인트缶, 담배缶등은 전부 錫板으로 만들어져 있다.

2 재 료

1) 原 板

(1) 성 분

錫板의 原材料인 原板의 화학성분의 한국공업규격(KSD 3513)에 의하면 아래 표 1과 같이 2가지로 규정하고 있다.

그러나 미국에 있어서는 표 2에서 보는 바와 같이

표 2.

| 종 류 | 화 학 성 분 | C | Mn | P | S | Si | Cu | Na | Cr | Mo | 기 타 |
|-----|---|------|------|--------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| L | | 0.13 | 0.60 | <0.015 | <0.05 | 0.010 | 0.06 | 0.04 | 0.06 | 0.05 | 0.02 |
| MR | | 0.13 | 0.60 | <0.020 | <0.05 | 0.010 | 0.20 | | | | |
| MC | | 0.13 | 0.70 | <0.15 | <0.05 | 0.010 | 0.20 | | | | |
| D | | 0.12 | 0.60 | <0.020 | <0.05 | 0.020 | 0.20 | | | | |
| N | 上記 L, MR, MC 鋼에 질소(N)를 최소한 0.07% 첨가 한것. | | | | | | | | | | |

표 3.

| 종 류 | 기 초 | 화 학 성 분 | | | | | |
|-----|------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| | | Sn | Pb | Sb | As | Cr | Fe |
| 1종 | Sn 1 | 99.9 | 0.020 이하 | 0.020 이하 | 0.02 이하 | 0.030 이하 | 0.020 이하 |
| 2종 | Sn 2 | 99.8 | 0.040 이하 | 0.030 이하 | 0.040 이하 | 0.030 이하 | 0.020 이하 |

耐蝕성과 가공조건에 따라 국내규격보다 더 많은 종류의 鋼種으로 구분하고 있다.

① L 型鋼(low metalloid steel): Ni, Cr, Mo 등의 有害원소가 적은 鋼으로 高度의 耐蝕성이 필요한 식품 용기에 사용되며 대신 기계적 강도는 다른 鋼種보다 약하다. 腐蝕성이 강한 사과주스缶등에 사용된다.

표 1.

| | C | Si | Mn | P | S | Cu |
|----|---------|---------|---------|--------|-------|-------|
| MR | 0.13 이하 | 0.01 이하 | 0.60 이하 | <0.020 | <0.05 | <0.20 |
| MC | 0.13 이하 | 0.01 이하 | 0.70 이하 | <0.150 | <0.05 | <0.20 |

② MR 型鋼(medium residual steel): L 型鋼보다 有害원소가 많이 함유되어 있기 때문에 L型보다 耐蝕성이 떨어지며 기계적 강도는 MC型鋼보다 떨어지는 鋼種으로 L, MC 鋼의 중간성질을 가지고 있다. 따라서 L, MC보다 MR 鋼種이 널리 사용되며 현재 국내에서도 주로 MR type 이 사용되고 있다.

③ MC 型鋼(mechanical capped steel): P함유량이 많기 때문에 耐蝕성이 약하며 높은 기계적강도가 요구

*東洋錫板工業株式會社 技術部長

되는 곳에 사용된다. 백주, 칼라, 탄산음료등 内部壓力이 높은 缶에 많이 사용된다.

- ④ D型鋼: 코드의 가공성(深絞用)과 非時効性을 요구하는 용도에 사용되며 알루미늄(Al) killed 鋼임.
 ※ N型鋼: L型鋼, MR型鋼, MC型鋼에 각각 전소(N)를 첨가해서 강도를 증가시킨 것으로 L-N型鋼, MR-N型鋼, MC-N型鋼등으로 호칭하고 있다.

(2) 鋼種

製鋼후 溶鋼中에 함유되어 있는 다량의 산소를 제거하기 위하여 脫酸을 하게되는데 탈산제로서는 Fe-Mn, Fe-Si, Al 등이 사용되며 이때 脫酸度에 따라서 rimmed steel, semi killed steel(中정도의 탈산), killed steel(완전탈산)의 3種으로 大別하는데 錫鍍用原板은 주로 rimmed steel과 capped steel(rimmed steel과 탈산도는 같으나 造塊法이 다름)이 대부분 사용된다.

2) 朱 錫

錫은 靑色이 비치는 銀色으로 금속광택이 있으며, 常溫에서도 展延性이 좋고 대기중에서 변색하지 않으며, 화학적으로 안정하며 인체에 해가 없다. 여러곳에 사용되지만 錫板에 압도적으로 사용된다. 錫板製造에 사용되는 錫의 品位는 99.8% 이상으로 불순물은 주로 Sb, As, Pb, Ag, Bi, Cu, Fe, S 등이며 錫의 화학성분은 KSD 2305에 표 3과 같이 규정하고 있다.

3. 錫板의 種類

1) 原板에 의한 구분

錫板은 原板에 의하여 여러가지로 분류되기 때문에 原板製造工程을 간단히 설명하겠다.

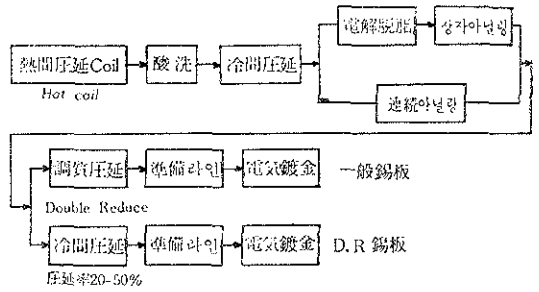


그림 1. 原板製造工程

- 酸洗(pickling): Hot coil 표면의 scale을 제거함.
- 冷間壓延(cold working): 4단 連續壓延機(4 high 5 stand tandem mill)에서 냉간압연함.
- 電解脫脂(cleaning): 壓延 coil 표면에 묻은 壓延油를 제거함.
- 상자(box) annealing: 壓延에 의하여 加工硬化된 coil을 상자형 아닐링 爐(Bell type annealing furnace)에서 아닐링하여 軟化시킨다. (B. A)
- 連續 annealing: 상기 방법은 Batch type 이지만 연속아닐링은 연속라인에서 계속적으로 달지 및 아닐링하는 방법임 (C. A).
- 調質壓延(temper rolling): 아닐링된 coil의 표면의 粗度와 coil 표면의 硬度를 調節하기 위하여 2단 또는 4단식(two high on four high) 압연기에서 0.5~4% 압연율로 압연하는 공정
- 2次冷間壓延(double reduce D. R): 調質壓延하지 않고 4단 3 스텐드(4 high 3 stand) 연속압연기에서 다시 압연하여 DR 原板을 만든다.
- 준비라인: Coil을 적당한 크기로 다시 감는다면 coil 중에 함유된 불량부분을 제거하기 위하여 다시 coil을 감는 라인

표 4. KSD 3513

| 상 자 아 닐 링 | | 상 연 속 아 닐 링 | |
|-----------|------------------------------|-------------|------------------------------|
| 기 호 | 목 표 경 도 (H _R 30T) | 기 호 | 목 표 경 도 (H _R 30T) |
| T-1 | 49±3 | | |
| T-2 | 53±3 | | |
| T-2½ | 55±3 | | |
| T-3 | 57±3 | | |
| T-4 | 61±3 | T-4-CA | 61±3 |
| T-5 | 65±3 | T-5-CA | 65±3 |
| T-6 | 70±3 | T-6-CA | 70±3 |

표 5 AISI 규정

| 분 류 | 기 호 | 목표경도 (H _R 30T) | 특 징 | 주 용 도 |
|-----------------------|-------|------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| 상 자 아 닐 링 | T-1 | 52이하 | 심한가공용 軟質材(深絞用) | 深絞用용, 口金, 蓋 |
| | T-2 | 50~56 | 중 정도의 가공용, 약간의 강인성이 있는것 | 링, 栓, 가공이 심하지 않은 銜 |
| | T-3 | 54~60 | 가공이 심하지 않은것, 적당한 강인성이 있음. | 銜天地, 胴體, 지름이 큰 銜의 뚜껑, 王冠 등 |
| | T-4 | 58~64 | T-3보다 강인성이 있음. | 銜天地, 胴體, 王冠 |
| | T-5 | 62~68 | 강인성이 높은 磷(p)첨가 鋼 | 腐蝕은 약하지만 강도를 요구하는 銜의 天地 및 胴體 |
| | T-6 | 67~73 | 강인성이 매우 높은 磷(p)첨가 鋼 | 맥주 銜의 天地 등 |
| 연속 아 닐 링 | T-4CA | 58-64 | 중 정도의 成型성과 상당한 강인성을 겸비하고 있음. | 蓋, 銜의 天地와 胴體 |
| | T-5CA | 62-68 | 굴절지향이 있고 강인성이 높은 재료(인첨가하지 않은 것) | 銜의 天地 및 胴體 |
| | T-6CA | 67-73 | 강도가 높은 磷(p)첨가 鋼 | 맥주 銜의 天地 |
| Double Reduced | DR-8 | 73 | 壓延방향인장강도 56 kg/mm ² | 지름이 작은 銜의 胴體와 天地 |
| | DR-9 | 76 | " 63 kg/mm ² | 지름이 큰 銜의 胴體와 天地 |
| | DR-10 | 80 | " 70 kg/mm ² (절소첨가 鋼) | 맥주 銜, 탄산음료 銜의 天地 |

표 6.

| 분 류 | 종 류 | 용 도 |
|---|---|----------------------------------|
| Shot blasted roll finish (압연 roll 을 shot blast 로 표면을 끝 손 질 한것) | shot blast finish(SBF): 표면조도가 높기 때문에 전기주석도금광판을 제조한 후에도 거울면과 같은 광택은 없으나, 銀色の 광택이 있기 때문에 표면이 미려하다. 통조림통을 關切했을 때 內面의 부식상태가 균일하게 보인다. | 선 물 용 銜, 장 식 용 銜 |
| | matte finish: SBF 보다 표면조도가 높고 전기도금시 광택처리하지 않았기 때문에 무광택의 은회색을 나타낸다. | 주로 王冠用 (맥주, 플라 등) |
| Ground roll finish (압연 roll 을 연마 roll 로 끝 손질한것) | bright finish: 粗도가 제일 적은 판으로 이 原板으로 제조한 석판은 거울면과 같은 표면광택이 있음. | 일반용으로 널 리 사용됨 |
| | stone finish: 板表面에 roll 가공시의 연마 stone 자국이 압연 방향을 따라 板에 남아 있다. 이 板은 abrasion 에 대한 저항력을 개선한 板임. | 일반용으로 널리 사용됨(의극에 서 많이 사용됨) |

※ H. D 석판은 표면조도에 의하여 종류를 구분할 수 없으며 표면도조가 다른 原板으로 도금하더라도 표면조도의 효과가 없으므로 전부 광택석판만을 생산하고 있음.

(1) 성분에 의한 구분
상기 설명과 같이 鋼의 화학성분에 의하여 L, MR, MC, D型 鋼으로 표시 구분하게 된다. (表 2, 3 참조)

(2) 原板제조방법에 의한 구분

a. 일반용 錫板: 상기 설명한 바와 같이 냉간압연하여 조절압연한 원판으로서 두께가 0.20이상~0.5 mm까지의 석판은 대부분이 이 방법으로 만들어진다.

b. DR 錫板(double reduced tinplate): 냉간압연후 아닐링하여 다시 냉간압연(double reduced)하여 (20~50% 압연율) 제조한 원판으로서 두께가 얇

게되는 대신에 기계적 강도가 높아지게 되어 재료의 절약을 가져오게 된다. 두께 0.15~0.20 mm 석판은 대부분이 이 방법에 의하여 제조되고 있다.

(3) 調質度에 의한 구분

錫板의 기계적 성질의 중요한 품질특성의 하나로 temper grade를 표시하게 되는데 이 temper grade는 원판 제조공정중 아닐링 및 조절압연에서 최후적으로 결정되는데 측정방법은 super ficial록도웰 경도계에서 하중 30 kg, 1/16 inch steel ball로 시험했을 때 硬度로서 temper를 표시하게 된다. 錫板은 맥주 銜, 에아폴 銜 등 高壓에 견디는 강도를 요구하는 것으로 부터 軟質로서

고도의 가공성은 요구하는 것까지 여러가지 용도에 응할 수 있는 여러종류의 調節度가 필요하게 된다.

KSD 3513에서는 10종류의 조절도를 규정하고 있으나 AISI에서는 더 많은 종류의 조절도를 규정하고 있다. 맥주缶, soft drink 통의 재료로서 얇으면서 강도가 높은 재료의 수요가 증가하고 있으며 이러한 용도에 DR 錫板이 많이 사용된다. 따라서 銜재료의 절약을 가져오게 되었다. (表 4, 5참조)

(4) 表面粗度에 의한 구분

電氣錫板은 原板의 表面粗度에 따라 여러가지로 구분할 수 있다. 즉 板間압연후 조절압연시 압연 roll의 표면은 여러가지로 가공 끝손질해서 석판제조후 미려한 표면모양을 가지게 하고 있다. (表 6참조)

국내석판은 주로 bright finish와 matte finish가 생산되고 있다.

2) 鍍金에 의한 구분

(1) 鍍金방법에 의한 구분

가. 熔融朱鍍金鋼板(H. D 錫板): 용융되어 있는 錫中에 板을 연속으로 浸漬하여 제조한 석판으로 두꺼운 錫부착이 되어 있다. 약 8 g/m² 이하의 부착은 어렵다.

나. 電氣朱鍍金鋼板(ET 錫板): 錫이 용해되어 있는 水溶液中에서 錫을 +極, 원판을 -極으로하여 電解鍍金하여 제조한 錫板으로 부착량을 자유롭게 조절 가능하다.

ㄱ) 光澤錫板(bright tinplate): Bright finish한 原板을 전기도금하여 광택치리한 광택석판으로 현 재국내에서 가장 많이 사용되는 석판이다.

ㄴ) matte 錫板(matte finished tinplate): matte finish한 원판을 전기도금한 후 광택 처리하지 않고 전기도금시의 은회색 그대로 제조한 석판으로 대부분 王冠用으로 사용하고 있음.

표7 KSD 3516

| 종 류 | 기 호 |
|----------|-----|
| 전기주석도금강판 | ET |
| 용융주석도금강판 | HD |

(2) 錫附着量에 의한 구분

석판은 錫부착량에 따라 다음 표8, 9와 같이 구분할 수 있는데 ET경우는 HD에 비하여 부착량이 적지만 균일하게 부착되므로 HD보다 작은 부착으로 동등한 효과를 기대할 수 있다. 특히 ET의 경우는 앞, 뒷면의 도금전류를 다르게 하므로서 앞, 뒷면의 부착이 다른

(differential coating) 錫板을 제조할 수 있다. 즉 腐蝕이 강한 內面은 #75, #100등 두꺼운 부착으로 하고 부식이 약한 外面은 #25, #50등 얇은부착을 한다든가 enamel이나 lacquer 등을 塗裝하는 경우에는 두꺼운 부착이 필요없게 되므로 #25, #50 부착을 하게 된다.

표 8.

| 종 류 | 기 호 |
|-----------------|-----|
| 양면의주석부착량이 다른 석판 | D |
| matte 석판 | M |
| 코일 석판 | C |

표 9 KSD 3516

| 기 호 | 주석부착량 표 | 호청부착량 (g/m ²) | 최소평균부착량(g/m ²) |
|------|---------|---------------------------|----------------------------|
| ET | # 25 | 5.6(2.8/2.8) | 4.9 |
| | # 50 | 11.2(5.6/5.6) | 10.5 |
| | # 75 | 16.8(8.4/8.4) | 15.7 |
| | #100 | 22.4(11.2/11.2) | 20.2 |
| ET-D | # 50/25 | 5.6/2.8 | 5.05/2.25 |
| | # 75/25 | 8.4/2.8 | 7.85/2.25 |
| | # 75/50 | 8.4/5.6 | 7.85/5.05 |
| | #100/25 | 11.2/2.8 | 10.1 /2.25 |
| | #100/50 | 11.2/5.6 | 10.1 /5.05 |
| HD | #110 | 24.6 | 19.6 |
| | #125 | 28.0 | 22.4 |
| | #135 | 30.2 | 23.5 |
| | #150 | 33.6 | 26.7 |

※ 上記表는 1m²의 양면부착량을 나타낸 것이며, 다만 ET의 호청부착량의 관호내의 것과 ET-D의 호청부착량 및 최소 평균부착량은 1m²의 한쪽 면의 부착을 나타낸 것이다.

(註) #25...#100은 원래 美, 英의 부착량 단위인 lb/BB 에서 유래된 숫자인데 1 lb/BB는 11.2 g/m²에 해당된다. BB(base box)는 20''×28''판 56장의 면적에 해당된다.

예) 0.25 lb/BD×11.2g/m²=2.8'g/m²(한쪽면)

4. 錫板의 製造工程

1) 熔融朱鍍(熱漬)鍍金工程(hot dipping process)

용융되어 있는 錫中에 표면을 깨끗히 처리한 薄鋼板을 절단된 상태로 연속적으로 침적해서 석판을 제조하는 공정.

표 10.

| 공정 | 공정설명 |
|-----------------------|--|
| 原板(切斷板) ↓ 1) 酸洗 | 이 작업은 제일 초기작업으로서 원판의 표면에 붙어있는 산화피막이나 오물을 제거하고 錫鍍金에 적당한 표면을 얻기 위한 처리임. |
| 2) 水洗 | 板에 묻은 酸을 물로 씻는 공정 |
| 3) 裝入 | 錫鍍金하기 위하여 데이비스 피더(Davis feeder)에 板을 장입하는 공정 |
| 4) Flux 처리 | 酸洗이후에 남아 있는 미량의 산화물 및 오물을 제거하고 원판의 활성화를 시키기 위하여 flux 층을 통과시킴. |
| 5) 鍍金 | Flux 층을 통과 한후 용융석(약 360°C)을 통과하면서 熱漬 도금된다. 그러나 이 도금 상태는 板에 다량의 錫이 불규칙하게 부착되어 있으므로 palm 油에 담겨 있는 락스를 통과하면서 불규칙한 부착을 균일하게 하며 도금면을 평활하게 한다. |
| 6) 研磨 dry cleaner | 鍍錫機(tinning machine)를 통과해 나온 도금면에 묻어 있는 다량의 palm 油를 속도가 다른 여러組의 cleaning roll을 통과하면서 油를 닦아낸다. |
| 7) 選別 | 외관을 限度見本에 따라 選別하게 된다. 도금불량은 再 도금을 하지만 型狀불량은 불합격이 된다. |
| 8) 검사 | 선별한 로트를 샘플링하여 습윤평정을 하게 된다. |
| 9) 포장 | 포장하여 入庫한다. |

2) 電氣朱錫鍍金工程(electrolytic tinning process)

電氣朱錫鍍金은 긴 原板(steel strip: 폭 20''~40''의 긴 강판)을 연속적으로 錫이온(Sn²⁺)을 함유한 수용액 중에서 통과시키면서 강판을 一極으로 錫電極을 一極으로 해서 전기적으로 錫을 연속 電着鍍金하여 절단하거나 coil 狀 錫板을 제조하는 공정.

5. 錫板의 構造

석판의 품질을 향상시키고 석판의 특성을 파악하기 위하여 많은 연구가 있었다. 따라서 구조에 대해서 알

표 11.

| 공정 | 공정설명 |
|--------------------------------|---|
| 1. 준비 1) uncoiling 2) 용접 | 2개의 코일홀다가 교대로 스트립을 풀면서 라인에 코일을 연속적으로 공급하게 된다. 코일을 푸는 공정 No. 1 코일홀다의 코일이 다 풀리 나가면 이 코일의 꼬리에 No. 2 코일홀다의 코일의 머리부분을 용접하여 라인이 연속적으로 운전되도록 한다. 또 용접과 처리부분 사이에 looping pit가 있어서 coil을 이 핏트에 풀어 저장해 두었다가 용접하는 동안 라인에 공급하게 되어 라인은 세우지 않게 된다. |
| 2. 前處理部分 3) 脫脂 | 스트립 표면의 기름이나 오물을 제거하기 위하여 알칼리 액중에서 電解脫脂하고 水洗하게 된다. |
| 4) 酸洗 | 원판표면의 산화물(녹등) 및 오물을 제거하기 위하여 酸中을 통과하는 공정, 酸洗후 水洗한다. |
| 3. 鍍金部分 5) 鍍金 | 通電를 싸고도는 원판스트립에 一電流, 錫棒(錫電極)에 一電流를 통해서 錫極에서 錫이온이 전해되어 액중에 녹아들어가서 액중의 錫농도를 유지하게 되고 액중의 錫이온(+)이 原板(-)에 電着하게 된다. 鍍金槽는 수개의 탱크가 연속되어 있어서 상, 하 오르내리며 몇번 鍍金이 되어 필요한 부착량이 電着된다. |
| 4. 후처리부분 6) 리플로 (용융방액처리) | 電着狀態의 錫板은 온화색의 무광택판이므로 錫이 용융할 정도로 스트립에 전류를 통하여 표면의 錫을 가열, 용융한후 水冷시켜 광택을 부여하게 되고 합금층을 형성하게 된다. |
| 7) 電氣化學 처리 | 리플로에서 생긴 불균일한 산화막을 브롬 산소다액중에서 전기적으로 화학처리하여 錫표면에 안정한 산화막의 보호피막을 형성시켜 주게하여 耐蝕性을 향상시키는 공정. |
| 8) 油膜 처리 | 석판표면에 油膜을 입히는 공정 |

5. 출구부분

레벨링 절단

選別檢査

많은 roll을 통과하는 동안에 굽혀진 판을 평활하게 교정하여 적당한 크기로 절단하게 되며 메로는 coil상태로 감기도 하게 된다.
板 외관을 일정한 기준(限度見本)에 의거 選別하게 된다. 選別된 제품을 샘플링하여 검사한다.

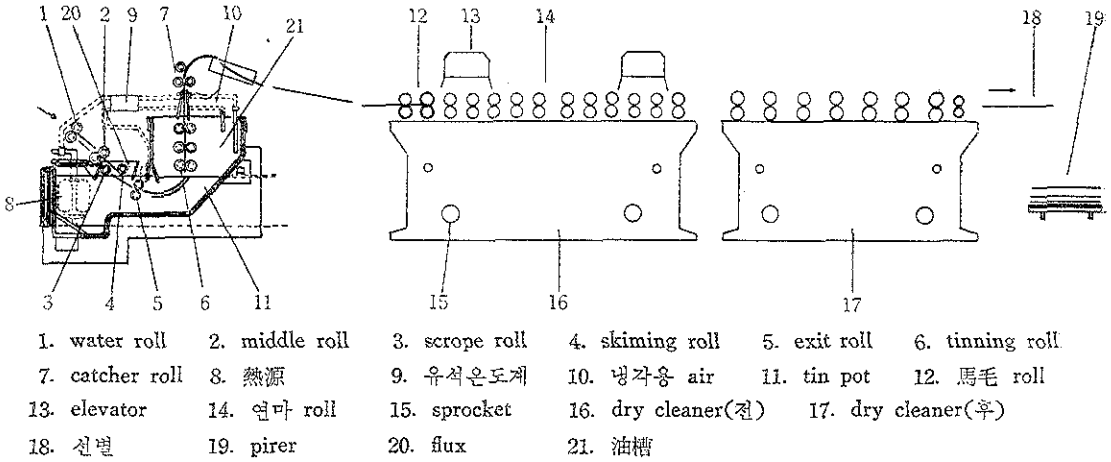
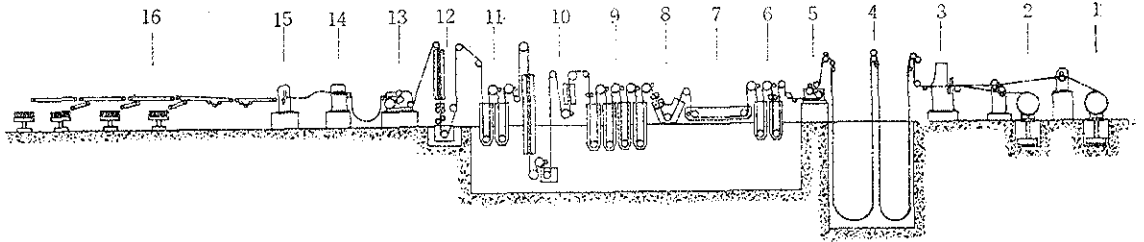


그림 1. H.D 製造工程圖



1. #1 언코일러(uncoiler) 2. #2 언코일러(uncoiler) 3. 웨elder(welder) 4. 루-핑핏트(looping pit)
 5. 드래그브라이들(drag bridle) 6. 脫脂槽 7. 酸洗槽 8. 스크러머(scrubber)
 9. 鍍金槽 10. 리플로우(reflow) 11. 화학처리槽 12. 塗油槽
 13. 텐션브라이들(tension bridle) 14. 레벨러(leveller) 15. 쉐어(shear) 16. 콘베이어 및 파일러(conveyor & piler)

그림 2. E.T 製造工程圖

아두는 것은 석판의 특성이나 품질을 파악하는 좋은 자료가 되는 것이다. 석판의 단면을 모형적으로 도시하면 그림 3과 같다.

各層의 두께가 어느 정도 되는가를 비교해 보면 아래의 표12와 같다.

표 12.

| | Å (mm) | 400단배 |
|-----|---------------|--------------|
| 油膜 | 50(0.000005) | 20 mm |
| 酸化膜 | 25(0.000025) | 10 mm |
| 錫層 | 13000(0.0013) | 5,200 mm |
| 合金層 | 1300(0.00013) | 520 mm |
| 地鐵 | 2500000(0.25) | 1,000,000 mm |

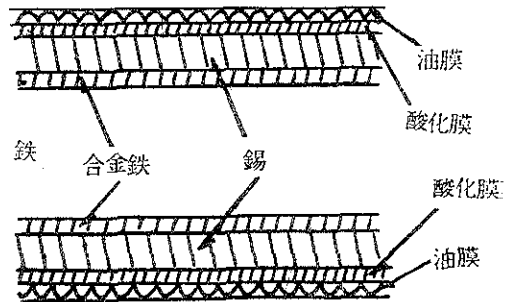


그림 3. 錫板의 斷面圖

6. 錫板의 耐蝕性

1) 鐵-錫의 電位(錫板腐蝕)의 전기화학적 설명

일반적으로 異種의 금속을 접촉해서 전해질을 함유하고 있는 수용액중에 담그면 전위가 높은 금속에서 낮은 금속으로 전류가 흐른다. 이 경우 전위가 높은 금속이 음극이 되고 낮은 금속이 양극이 되어 양극의 금속이 용해되어 부식이 일어나며 음극은 용해되지 않아 보호된다. 접촉금속중 어느쪽이 부식되기 쉬운가는 표준전위열에서 보면 대개 추측할 수 있다. 그러나 통조림 内部에서 철과 錫 사이에는 이러한 원칙에 따르지 않고 있다. 즉 전위열에서 생각하면 錫이 貴하고 鐵이 卑하기 때문에 鐵이 양극적으로 용해하게 될 것으로 생각되지만 脫氣한 통조림 缶内에서는 電位 관계가 반대가 되어서 錫이 희생적으로 용해되고 철이 보호된다. 이때 부식의 속도는 흐르는 전류의 大, 小에 따라 결정되며 이 전류는 그 電位에 의해서만 결정되는 것이 아니고 실제 금속표면의 分極의 정도에 따라 결정된다. 또 分極의 조건을 좌우하는 因子가 缶의 内部 부식 속도를 결정하는 중요한 요인이 된다.

錫板 표면에는 많은 小孔(pore)이 있으며 이 小孔은 素地鐵面이 노출된 부분으로서 부착량이 16.8 g/dm² (1680 g/m²)인 HD 錫板에 0.7 mm²/m² 정도의 小孔이다. 이 小孔은 부착량이 적어지면 증가한다.

鐵이 錫에 대하여 음극일 때 小孔의 鐵面은 면적이 적기 때문에 전류밀도가 높은 음극이 된다. 즉 음극의 분극이 양극의 분극보다 매우 크므로 음극의 분극의 크기가 부식속도를 결정하게 된다. 缶内용물 중에 음극의 분극을 저해하는 물질, 즉 음극 減極劑가 함유되어 있으면, 부식은 현저히 촉진된다. 산소, antocyan 色素가 그 대표적 例가 되며 경험적으로도 이 두 물질이 부식을 촉진시키는 것을 알 수 있다. 과실缶에서 자주 볼 수 있는 head space 하부의 液體界면의 錫부식이 심한 것은 head space 부분에 잔존되어 있는 산소의 작용이 급격히 界面부분의 錫을 용해시켰기 때문이다. 缶内에서 錫이 溶出될 때 缶内의 산소나 산화제가 소비되었을 뿐 아니라 용해 생성된 환원성의 제 1 錫이온이 鋼에 대해서 효과적인 억제제의 역할을 해서 缶内부식을 지연시키는 작용을 하게 된다. 따라서 통조림 제조후 초기에 대해 심한 부식이 일어나며 그 부식속도는 시간경과에 따라 점점 느리게 된다.

2) 錫板의 耐蝕性

錫板의 구조도에서 본바와 같이 錫板은 여러층으로 되어 있어서 素地鐵面을 보호하고 있다. 各層이 비록

두께가 얇지만 각각 錫板耐蝕의 한 부분을 담당하고 있으며, 各層의 耐蝕性의 總和가 錫板의 전체적인 내식성으로 나타나게 된다.

(1) 合金層과 耐蝕性

합금층이 생성되는 것은 錫을 鋼板에 부착을 견고히 하기 때문에 반드시 필요하며 합금층 그 자체는 脆성이 있지만 그 두께가 H. D.의 경우 약 0.1747μ(0.0001747 mm), E. T.의 경우 약 0.0932μ(0.000932 mm)로서 매우 얇고 변형이 쉬운 錫이 덮여있고 두꺼운 철판이 밑에 있기 때문에 가공에 전혀 영향을 주지 않는다. 耐蝕面에서 볼 때 합금층은 錫層이 어느 정도 용해하고 난 후에 錫層 대신으로 耐蝕 역할을 하게 되고 錫層의 有

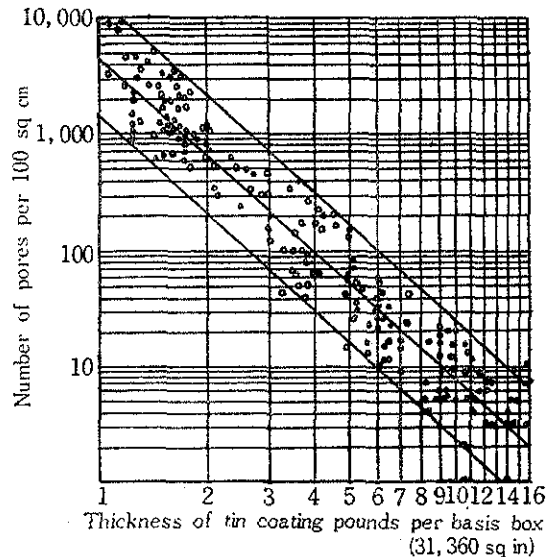


그림 4. Relation of log porosity to log tin coating weight (Courtesy of Philosophical Magazine.)

孔부분에 鋼地金 대신 합금층이 노출되어 있으면, 鋼素地面을 보호하게 된다. 합금층은 연속성이 있을수록, 그 量이 많을수록 耐蝕효과가 크지만, 합금층이 과다하게 많다는 것은 錫層이 적어지는 상관관계가 있기 때문에 내식은 오히려 감소하게 된다. 합금층은 Fe, Sn으로서 錫과 鐵의 금속간의 화합물이며 철판에 합금층이 노출되어 있어도 녹은 슬지 않는다.

(2) 錫層과 耐蝕性

석판은 표면이 錫으로 완전히 덮여 있어야 하지만, 실제 수많은 小孔이 존재하고 있으며 이 부분에 素地 鋼板이 노출되어 있다. 錫과 이 노출면은 과실缶 등의 부식용액중에서 局部電池를 형성하여 전위가 높은

鐵面은 보호되고 전위가 낮은 錫이 용해된다. 이 小孔이 수가 적고 크기가 작으면 노출면의 음극전류밀도가 높고, 分極이 커서 부식전위가 적고 이 小孔이 크고 수가 많으면 분극정도가 적어서 부식전류는 증대하여 錫의 급속한 용해가 일어난다. 이 小孔은 錫부착량이 많을수록 감소하지만 이 小孔을 줄이기 위하여 錫량을 많이 한다면 코스트가 높게 되는 결과를 초래한다. 상기 조건은 공기중에서 반대현상이 일어나서 습한 공기중에 錫板을 오래두면 철이 부식을 당하여 有孔부분이 발생하게 된다. 석판이 통조림용 缶에 사용되는 것은 이러한 전기화학적 성질에 의하여 무해한 錫이 희생적으로 용해되어 철면을 보호하는 이점과 錫은 변형이 쉬워 空缶加工時 표면과피가 일어나지 않는 이점이 있기 때문이다.

(3) 酸化膜과 耐蝕性

산화막에는 석판표면의 錫이 산화에 의하여 생성된 산화피막과 석판제조시 실시한 화학처리 피막이 있다. 산화피막은 錫層의 錫이 산화되어 생성된 것으로 산화제 1석(SnO)과 산화제 2석(SnO₂)로 구분한다. SnO₂는 매우 안정하며 산화피막량이 증가하면 耐蝕性이 증가하고 대체로 100°C 이하의 범위에서 발달 성장하며 SnO는 매우 불안정 하며 이 膜量이 증가하면 耐蝕性이 저하하며 100°C 이상의 온도범위에서 발달 성장한다.

화학처리 피막은 석판을 중크롬산용액중에서 電解처리함으로써 생긴 chromate 피막으로서 Cr³⁺의 산화물로서 연구발표되고 있다. 이 크로메이트 피막을 처리한석판은 내식성이 좋다. 특히 피막중 Cr 양이 많으면 耐蝕性이 좋게되고 략카후 加熱時 錫의 산화, 장기 저장중 錫의 산화에 의한 변색, 硫化黑變, 저장중 녹의 발생등을 억제하는데 매우 효과가 있다. 또 화학처리에서는 SnO₂의 안정한 피막이 성장되기 때문에 우수한 피막이 형성된다.

H. D의 경우는 SnO, SnO₂의 산화피막으로 산화막이 성장하여 黃變현상을 일으키는 수가 있으며 내식성도 E. T의 피막보다 못하다.

E. T의 경우는 화학처리 피막으로서 工程中에 화학처리 공정에 있어서 내식성이 우수한 피막을 형성시킬 수 있다. 즉 가열 또는 저장에 의한 黃變, 黑變, 發錆 현상에 내식성이 우수하다. 최근에는 硫化黑變에 우수한 특수화학처리 방법도 연구발표되고 있다.

(4) 油膜과 耐蝕性

塗油의 목적은 석판제조후 적재, 검사, 空缶제작 작업시 취급상 윤활작용을 하여 기계적 손상을 방지하고 수송중 진동, 마찰에 의한 abrasion 및 흙 발생을 방

지하고 산화막 파괴를 방지할 뿐 아니라 공기와 석판의 직접 접촉을 차단하여 석판저장중의 發錆, 산화 변색을 억제한다. H. D의 경우 대개 palm oil을 사용하고 있으며, 300 mg/B. B~850 mg/B. B의 oil이 塗布되어 있고 E. T의 경우는 salad oil D. O. S (dioxy sebacate)등을 사용하고 있으며, 100 mg~300 mg/B. B이 塗布되고 있다.

(5) 공기중에서의 錫板의 腐蝕

석판은 건조한 공기중에서는 거의 發錆(녹)이 되지 않지만 水分이 많은 습한 공기중에서는 쉽게 녹이 생긴다. 이것은 석판 표면에 吸着한 수분과 무제한으로 공급되는 산소에 의하여 도금층의 pore부분의 노출철면이 석보다 전위가 낮기 때문에 양극적으로 용해되어 철의 수산화물로 되어 녹이 나는 것이다. 따라서 pore를 줄이기 위하여 부착을 두껍게 하면 녹이 슬기 어렵게 되지만 경제적인 면에서 볼 때 불가능하게 된다.

缶外面 發錆은 공기중 방치상태에서만 녹이 스는 것이 아니고 통조림 제조공정중의 요인이 크게 부식을 좌우하게 된다. 예를 들면 내용물 충전時 鹽水, 액즙이 관 외면에 묻어서 유발될 때도 있고 살균후 냉각시의 水質, 건조조건, 저장조건을 철저히 관리하지 않으면 外面에 녹이 슬 경우가 많다.

(6) 缶 內面 腐蝕

석판은 현재 식품용기로 많이 사용되고 있는데 각종의 내용물에 적당한 내식성을 가지고 있어야 한다. 缶 內面에 관해서는 부식에 관계있는 因子가 많은데 缶材, 食品, 통조림 처리방법, 저장조건 등이 중요인자가 된다. 缶內面부식은 특히 내용물에 따라 부식이 강한것과 약한것이 있으며 硝酸鹽, 亞硝酸鹽, 수산염등을 함유한 식품, 유색과실중의 antocyan 색소등은 내면부식을 촉진시키게 된다. 그러나 缶內산소의 共存이 적은 때는 缶內面부식은 현저하게 감소된다. head space도 중요한 인자가 되며, head space는 높을수록 잔존산소가 많아질 위험이 있기 때문이다. 진공도, 가열살균의 조건, 살균후 냉각속도도 하나의 부식인자가 된다. 가열시는 반응속도가 증가하기 때문에 고온에서 장시간 방치하면 내면부식은 현저하게 증가하게 된다. 21°C에서 4년간 보관할 수 있는 缶은 38°C에서는 1년정도 밖에 보관할 수 없다.

※ 內容物과 腐蝕性

내용물이 석판에 대해서 부식력이 강한 것을 그룹으로 나누면 대개 다음과 같다.

1. 부식성이 아주 강한 것.

오이지(pickles), 사과주스, 濃色과실의 jam 과 jerry:

內面 도장을 해야한다.

* 안토시아닌 천연색소(赤色)를 함유한 것.

앵두, 딸기, 살구, 자두등은 錫 이온에 의해서 색소가 환원되며, 색이 없어지므로 內面도장해야 한다.

2. 中腐蝕性

오렌지 쥬스, 파인애플 및 쥬스, 토마토 쥬스, 아스파라가스: 비타민 C의 파괴를 방지하기 위하여 白缶를 사용한다. (缶內面의 산소가 錫과 작용하므로 비타민 C와 작용하는 것을 방지하게 되어 C파괴가 억제됨)

3. 약간 부식성이 있는것.

복숭아, 배, 사과, 오렌지, 淡色 과실의 jam, jerry, 시금치, 감자, 토마토, 당근, 죽순, 기타 녹색 야채류: 無色 淸명한 액즙을 가진 농산물(배, 복숭아, 오렌지)등은 白缶를 사용하고 도장하면 액상이 변하고 에이 혼락하게 된다. 즉 錫의 보호작용을 못하게 도장하던 잔존산소에 의하여 산화되기 때문이다.

7. 錫板의 용도

錫板은 가볍고 강하며, 쉽게 복잡한 형태로 成型될 수 있고 납땀이 쉬우며 외관이 미려하고 표면광택이 있다. 전기화학적 성질이 있어서 耐蝕性이 좋고 錫은 인체에 해가 없으며 외관장식(인쇄)이 용이하고 장기보관 및 장거리 운반이 가능하기 때문에 容器로서 널리 사용된다.

농산물 통조림 : 사과, 배, 오렌지, 복숭아, 양송이, 포도, 아스파라가스, 파인애플, 토마토, 야채 등

수산물 통조림 : 콩치, 소라, 게, 고등어, 굴 등
건 식 식 품 : 설탕, 파자, 인삼, 김, 분유

음 료 수缶 : 콜라, 맥주, 기타 탄산음료

약 품缶 : 각종 건조약품

기 타 : 王冠(병뚜껑), 페인트缶, 담배缶, 油類缶, 장난감, 광고판 등에 사용된다.