

전기주석도금강판의 표면특성이 투피스캔 제관공정의 아이어닝 가공시 마찰특성에 미치는 영향

김태엽, 진영술, 김규영

포항공과대학교 재료금속공학과, *포항종합제철(주) 기술연구소 표면처리연구팀

Effects of surface characteristics of electrolytic tinplate on frictional properties during ironing operation of 2-piece can-making process

T. Y. Kim, Y. S. Jin and K. Y. Kim

Dept. of Materials Science and Engineering, Pohang University of Science and Technology,
 31 Hyoja-dong, Pohang, 790-330, Korea

*Coating Technology and Electrical Sheet Research Team, Technical Research Laboratories,
 Pohang Iron and Steel Co., Ltd., 1 Koedong-dong, Pohang, 790-785, Korea

Abstract

Non-passivated electrolytic tinplates without conventional chemical treatment self-oxidize in ambient atmosphere to form yellow stain on the outermost surface during the long-term storage. The degree of yellowness of the stain increased linearly with the oxide thickness due to the interference color of the SnO_2 . Even though the thickness of the oxide layers was very thin, less than 100\AA , it exerts an undesirable influence on the can-making processes, particularly the stripping behavior after ironing.

Investigations were carried out on the morphologies of the coating layers, the changes in oxide thickness during successive can-making processes and the average friction coefficients with the different oxide thickness. These oxide layers were broken up and distributed within the bulk tin coating during the ironing process. This redistribution of the oxide layer prevented smooth pressing-aside of the tin coating layers, resulting in an increase in the ironing friction coefficient. As the friction coefficient was increased, the residual stress along the can wall thickness(i.e., the hoop stress) was also increased. Due to both the oxide layer accumulation, which increased the friction coefficient, and the hoop stress, can stripping efficiency without roll-back is reduced.

Key-words : Electrolytic Tinplate, Drawing and Ironing, Tin Oxide Layer, Friction Coefficient)

1. 서 론

투피스캔(two-piece can)은 캔의 몸체(body)와 뚜껑(end)의 두 부분으로 구성된 캔을 의미하며 주로 음료용 캔으로 널리 사용되고 있다. 투피스캔용 소재로 사용되는 전기주석도금강판은 냉연강판에 한면당 평균 2.8 g/m^2 의 주석을 전기도금한 것으로 수요가의 요구에 따라 그 위에 침지형 크로메이트처리를 실시하고 방청유를 도포하여 제관공정에 공급된다.

음료용 투피스캔의 몸체의 가공은 드로우잉과 아이어닝(drawing-and-ironing, D & I) 방법에 의해 제조되므로 일반적으로 디앤아이(D & I)캔이라고 불리운다¹⁾. 전기주석도금강판은 아이어닝 가공시 표면의 주석도금층이 윤활작용을 하여 다량의 윤활유를 필요로 하는 알루미늄 소재에 비해 세척(washing) 공정에서 용제의 사용량을 줄일 수 있다는 장점이 있다²⁾.

반면에 주석도금층은 대기 중에서 산화될 수 있으며³⁾, 그를 억제하기 위하여 통상은 중크롬산 나트륨(sodium dichromate) 용액을 이용한 침지형 크로메이트(chromate)처리를 실시하게 된다⁴⁾.

하지만 제관설비 특성상 크로메이트 처리를 실시하지 않을 수도 있으며, 그 경우에는 아이어닝 가공후 잔존하는 크로메이트 피막이 없으므로 세척공정에서 처리액의 농도를 더욱 낮게 관리할 수 있으므로 폐수처리 부하가 적은 장점이 있지만, 장기간 보관을 할 수 없으므로 재고관리를 철저하게 해야한다는 부담이 있다. 크로메이트 처리를 하지 않은 전기주석도금강판의 표면층은 대기중에서 장기보관시 도금층이 연한 황색으로 변색되는 황색 녹(yellow stain)이 발생한다.

제관업계에서는 황색 녹 발생에 의해 가공성과 세척성이 열화된다는 의견을 제시하고 있다.

즉, 황색 녹은 주석 도금층의 산화현상이며, 산화층의 마찰계수가 도금층보다 낮기 때문에 아이어닝 가공시 귀(ear)가 심하게 발생하며 그로 인

하여 스트리핑(striping)시 롤-백(roll-back)이라는 가공불량을 일으킬 수 있고, 또한 세척후에 표면에 얼룩을 발생시킬 수도 있다는 것이다. 하지만 산화정도에 따른 마찰계수나 귀 발생량을 측정한 결과등 체계적인 분석 결과는 제시하지 못하고 있다.

본 연구에서는 황색 녹의 원인인 산화층의 특성을 규명하고 그 산화층이 제관공정의 핵심공정인 아이어닝 가공에 있어서 마찰특성에 어떤 영향을 미치게 되는가를 조사하였다. 또한 도금층의 산화를 방지하기 위해 도포하는 방청유의 도유량이 황색 녹현상과 아이어닝 가공성에 미치는 영향도 함께 조사하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 전기주석도금강판은 연속전기도금공정인 Ferrostan 공정에서 PSA계 도금액을 이용하여 제조되는 통상의 제품으로⁵⁾ 공칭 도금부착량은 편면당 2.8 g/m^2 이며, 크로메이트 처리를 실시하지 않고 방청유인 acetyltributyl citrate(ATBC)만 $2 \sim 4 \text{ mg/m}^2$ 도포한 것이다. 시편은 크게 2종류로써 표면의 산화층 특성과 ATBC의 도유량에 따라 구분하였다.

Table 1의 시편은 표면의 산화상태가 다른 것들로서 황색 녹이 전혀 발생하지 않은 것, 국부적으로 발생한 것, 전면에 황색 녹이 발생한 것의 3종류로 구분된다. Table 1에서 황색도(Yellowness)는 CIE LAB System을⁶⁾ 이용하여 색차계(color and color difference meter, Tokyo Denshoku Model TC-1500MC)로 측정한 값이다.

CIE LAB System은 국제조명위원회(Commission Internationale De L'eclairage, CIE)가 1976년 공식 권고한 색의 표현방법으로 정확하게는 CIE 1976 L*a*b* color space 라고 불리우며, 명도를 나타내는 L축, 적녹색(red/green)의 a축, 황청색(yellow/blue)의 b축으로 구성되고 L

Table 1 Specification of the specimens with different surface appearances

Specimen No.	Surface Appearance	Yellow-ness	Can-making	Can-making Defect
A	No yellow stain	-1.08	o	No defect
B	"	1.50	-	-
C	Partial yellow stain	2.37	o	Water stain
D	Heavy yellow stain	5.26	o	Severe roll-back
E	"	4.48	o	Severe roll-back
F	"	5.93	-	-
G	"	7.05	-	-
H	"	6.41	-	-
I	"	5.22	o	Severe roll-back
J	"	4.64	-	-

* The marking "o" in the column indicates that the specimen was formed to the body of a two-piece can in a commercial can-making line.

축과 a, b축의 교점은 무채색(grey)으로 한다. 이 system에서 측정된 b값이 양의 방향으로 클수록 황색도가 크다는 것을 나타낸다.

Table 1의 시편 중에서 canmaking의 해당란에 "○" 표시가 있는 것은 실제 제관공정에서 아이어닝 가공까지 실시한 시편을 나타낸다. 제관실험은 국내 제관사의 D & I 가공설비를 이용하였으며 캔의 크기는 202/200×504 규격으로 내용적은 250ml이다. 제관공정은 원판에서 드로우잉하여 컵을 만들고 그 컵을 2차 드로우잉과 아이어닝에 의해 캔을 만든 후 세척설비에서 표면을 세척한 후 건조시키는 단계를 거치게 된다.

Table 1의 시편에서 부분적으로 황색 녹이 발생한 시편을 이용한 캔에서는 세척후 물자욱(water stain)이 발생하였으며, 전면에 황색 녹이 발생한 시편으로 제조한 캔에서는 아이어닝 가공시 롤-백이 심하게 발생하였다. 롤-백은 아이어닝 가공후 캔이 펀치(punch)에서 빠져나오지 못하고 스트리퍼(stripper)에 걸려 몸체가 파손되는 결함이다. 원판을 비롯하여 드로우잉과 아이어닝 가공후 각각 채취한 캔의 내면에서 평판상태의 분석용 시편을 채취하였다. 캔의 내면에서 시편을 채취한

이유는 황색 녹이 발생한 시편에서 롤-백이 발생하는 원인을 캔과 아이어닝 펀치간의 마찰특성으로 초점을 맞추었기 때문이다.

ATBC의 도유량이 다른 시편들은 동일 조업조건에서 도유량을 1.3~4.8mg/m²으로 변화시키면서 생산한 것들로 도유량은 hydrophil balance로 측정하였다. 이들 시편들에 대해서는 60°C, 상대습도 85%의 조건으로 항온항습실험을 하면서 60시간과 120시간 경과후 실험전후의 황색도의 변화를 측정하여 산화기동을 조사하였다.

채취된 시편은 주사 전자현미경(scanning electron microscopy ; SEM)로 도금층의 조직을 관찰하고 광전자 분광기(photoelectronspectroscopy ; ESCA)와 주사 오-제현미경(scanning auger microscopy ; SAM)를 이용하여 산화층의 구성물질과 두께를 분석하였다. 산화층의 두께는 SAM에서 산화 탄탈륨(Ta₂O₅)으로 보정된 아르곤 빔(Ar beam)으로 스퍼터링(sputtering)하면서 산소의 원자농도(atomic concentration)가 최고치와 최저치의 중간이 되는 지점으로 정의하였으며, 스퍼터링 속도는 10Å/min로 하였다.

한편 도금층의 표면특성이 아이어닝 가공시 마찰특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Fig. 1에 나타낸 편면 아이어닝 마찰계수 측정장치를 이

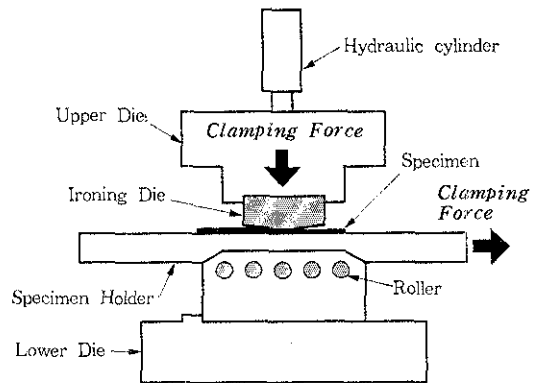


Fig. 1 Schematic drawing of clamp and die parts of ironing friction apparatus

용하였다. 전체적인 장치의 구성은 시편에 일정한 힘을 가해주는 가압부(clamping part)와 시편을 인발하는 인발부(drawing part)로 되어 있으며, 시편고정대(specimen holder)에 시편을 올려놓고 가압부에서 아이어닝 다이(die)로 시편을 눌러주면서 인발부에서 시편을 당기면 시편은 아이어닝 다이와 시편고정대 사이의 간격만큼 두께가 감소되는 아이어닝 가공을 받게 된다. 이때 가압력과 인발력을 측정하면 계산에 의해 평균마찰계수를 구할 수 있다. 이는 시편의 상하면의 마찰을 분리하여 측정하지 않았기 때문에 시편의 윗면과 아이어닝 다이간의 마찰과 시편의 아랫면과 시편고정대간의 마찰이 복합적으로 작용하므로 평균마찰계수라는 표현을 하게된 것이다. 아이어닝 다이의 반각(semi-angle)은 5° 이며 인발속도는 1m/sec로 고정하였으며, 각 시편마다 3회씩 측정하여 평균값을 취하였다.

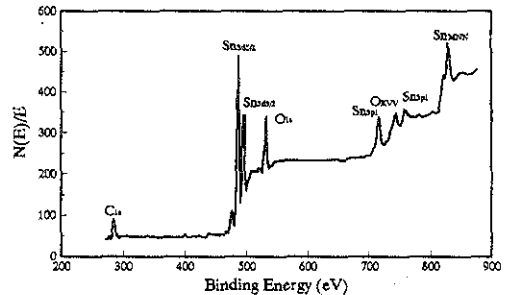
또한 Table 1의 시편 중에서 아이어닝 가공까지 실시한 캔을 이용하여 후프 응력(hoop stress)을 간접적으로 비교하였다⁷⁾. 후프 응력은 캔의 몸체에서 원주방향으로 작용하는 잔류응력으로 아이어닝 가공이 끝난 후 캔이 편치를 조이고 있는 응력성분이다. 후프 응력을 직접 측정하기는 어려우므로 다음과 같은 간접적인 방법이 사용된다. 캔을 아이어닝 가공방향의 수직방향으로 20mm 폭으로 절단하여 고리(ring) 형태를 만들고 그 고리의 원주방향의 두께를 point micrometer로 측정하여 가장 두께가 얇은 부위를 아이어닝 가공방향으로 절단하면 내부응력에 의해 고리가 벌어지게 된다. 이때 가장 많이 벌어진 외측간격을 측정하면 그 간격이 클 수록 후프 응력이 크다고 상대적인 비교를 할 수 있다.

3. 실험결과 및 고찰

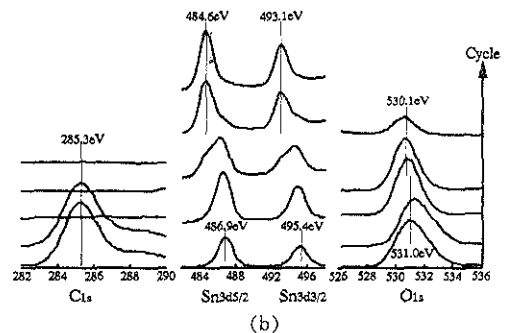
Fig. 2는 Table 1의 시편중에서 황색도가 가장 높은 시편 #G의 산화층을 ESCA로 분석한 결과

이다. Fig. 2(a)의 surface survey 결과를 보면 표면에 흡착된 탄소를 제외하고는 산소와 주석만이 검출된다. 이는 도금층의 황색 녹이 외부의 불순물의 혼입과는 관계없이 대기와 접촉하여 일어난 산화현상임을 확인시켜 주는 것이다.

Fig. 2(b)의 depth profile에서 보면 흡착된 탄소는 극표층부에만 일부 존재하며, 산화층 내부도 주석과 산소만으로 구성되어 있다. 스퍼터링이 진행됨에 따라 주석의 $\text{Sn}_{3d5/2}$ peak가 천이되는 것을 볼 수 있는데 이는 주석의 화학적인 상태의 변화를 의미하는 것이다. 표준시료를 이용한 기존 분석결과에 의하면 금속 Sn, SnO, SnO_2 의 $\text{Sn}_{3d5/2}$ 결합에너지(binding energy)가 각각 $485.0 \pm 0.1\text{eV}$, $486.5 \pm 0.3\text{eV}$ 와 $486.8 \pm 0.4\text{eV}$ 이므로⁸⁾, 초기의 486.9eV 에서 검출되는 $\text{Sn}_{3d5/2}$ peak는 산화상태의 주석이며, 스퍼터링 말기에 484.6eV 에서 검



(a)



(b)

Fig. 2 ESCA spectrum of oxide layer formed on the tinplate:

a) surface survey, b) depth profile

출되는 $\text{Sn}_{345/2}$ peak는 금속상태의 주석임을 알 수 있다⁹⁾.

Leroy등은 ESCA 분석결과에서 주석 산화물의 종류를 구분하기 위하여 주석과 산소의 peak intensity의 비, 즉 $I(\text{Sn}_{345/2})/I(\text{O}_{1s})$ 라는 함수를 도입하였으며¹⁰⁾, 분말상태의 표준시료로 부터 SnO 는 0.86 ± 0.16 , SnO_2 는 0.51 ± 0.12 의 범위임을 측정하였다. 그들의 결과를 인용하여 Fig.1 (b)에서 peak shift가 일어나기 전의 peak intensity의 비를 구해보면 $I(\text{Sn}_{345/2})/I(\text{O}_{1s})=0.61 \sim 0.63$ 으로 대기중에서 형성된 주석도금층은 SnO_2 로 판정할 수 있다.

Fig. 3은 Table 1의 시편에서 측정된 산화층 두께와 황색도의 관계를 나타내는 것이다. 산화층의 두께는 SAM을 이용한 depth profile 결과를 이용하였으므로 정확한 수치는 아니지만 시편간의 상대적인 비교는 가능하다. 산화층의 두께가 증가함에 따라 황색도가 거의 직선적으로 증가하는 것을 볼 수 있으며, 이는 SnO_2 의 두께가 두꺼워짐에 따라 간섭색이 발달하기 때문으로 판단된다.

이상의 분석결과 대기중에서 주석도금강판의 표면에 형성되는 산화층은 SnO_2 이며, 그 두께가 증

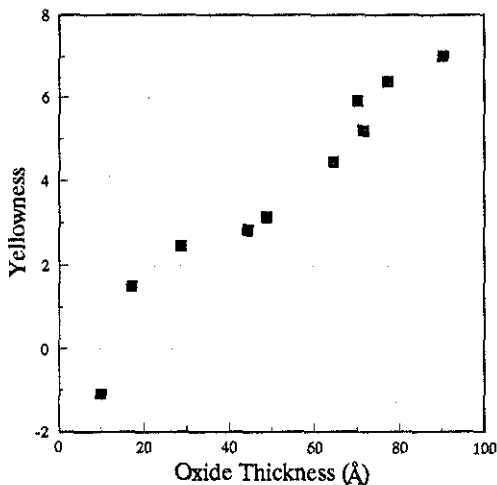


Fig. 3 Relationship between oxide thickness and yellowness of the tinplate

가함에 따라 도금층의 황색도가 높아져서 황색 녹의 발생이 심해지는 것을 알 수 있었다. 하지만 주석 산화층의 두께가 최대 100Å 정도임에도 불구하고 아이어닝과 같은 극심한 변형을 받는 공정 에 영향을 미쳐서 롤-백과 같은 불량을 일으킬 수 있는 원인에 대한 조사가 필요하다.

Fig. 4는 황색 녹이 거의 발생하지 않은 정상재 (시편 #A)와 황색 녹이 심하게 발생한 시편 #D를 실제 제관공정에 투입하였을 때 도금층 조직의 변화를 보여주는 것이다. 가공 전의 원판(a, b)은 황색 녹의 발생정도에 관계없이 조립(granule)형태의 주석조직을 나타낸다. 드로우잉된 접 상태 (c, d)에서는 도금층의 조도가 편치와의 접촉에 의해 대폭 소멸되고 원판 조도에 의해 편치와 직접 접촉하는 부분과 접촉하지 않은 부분 사이에 반복적인 파형이 형성된다¹¹⁾. 하지만 황색 녹의 발생정도에 따른 차이는 발견되지 않는다.

Fig. 4(e), (f)는 아이어닝 가공후의 도금층 조직을 저배율($\times 200$)로 관찰한 것이다. 아이어닝 가공방향으로 도금층이 심하게 늘어져 있으며, 사진에서 회계 보이는 부위는 움푹 패인 groove 부위이며, 검게 보이는 부위는 비교적 평탄한 부위로써 황색 녹 발생재는 정상재에 비하여 groove가 노출된 비율이 높다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 Fig. 4(f)의 groove주위를 확대한 것이며, Fig. 5(b)는 compositional back-scattering에 의해 그 부위에서의 조성분포를 나타낸 것이다. Fig. 6은 Fig. 5(a)의 평탄한 부위와 groove 내부에서 각각 2 부위를 선택하여 energy dispersive microscope (EDAX)로 미소부위의 성분분석을 실시한 것이다. Fig. 6과 Fig. 5(b)를 연관시켜 보면 back-scattering image에서 회계 보이는 부위일 수록 주석의 비율이 높은 즉, 주석도금층의 두께가 두꺼운 부위임을 알 수 있다.

Fig. 4(a)에서 평탄한 부위에서도 주석 도금층의 두께가 일정하지 않으며, 아이어닝 가공방향으로 두께가 두꺼운 부위('a')와 얇은 부위('b')가

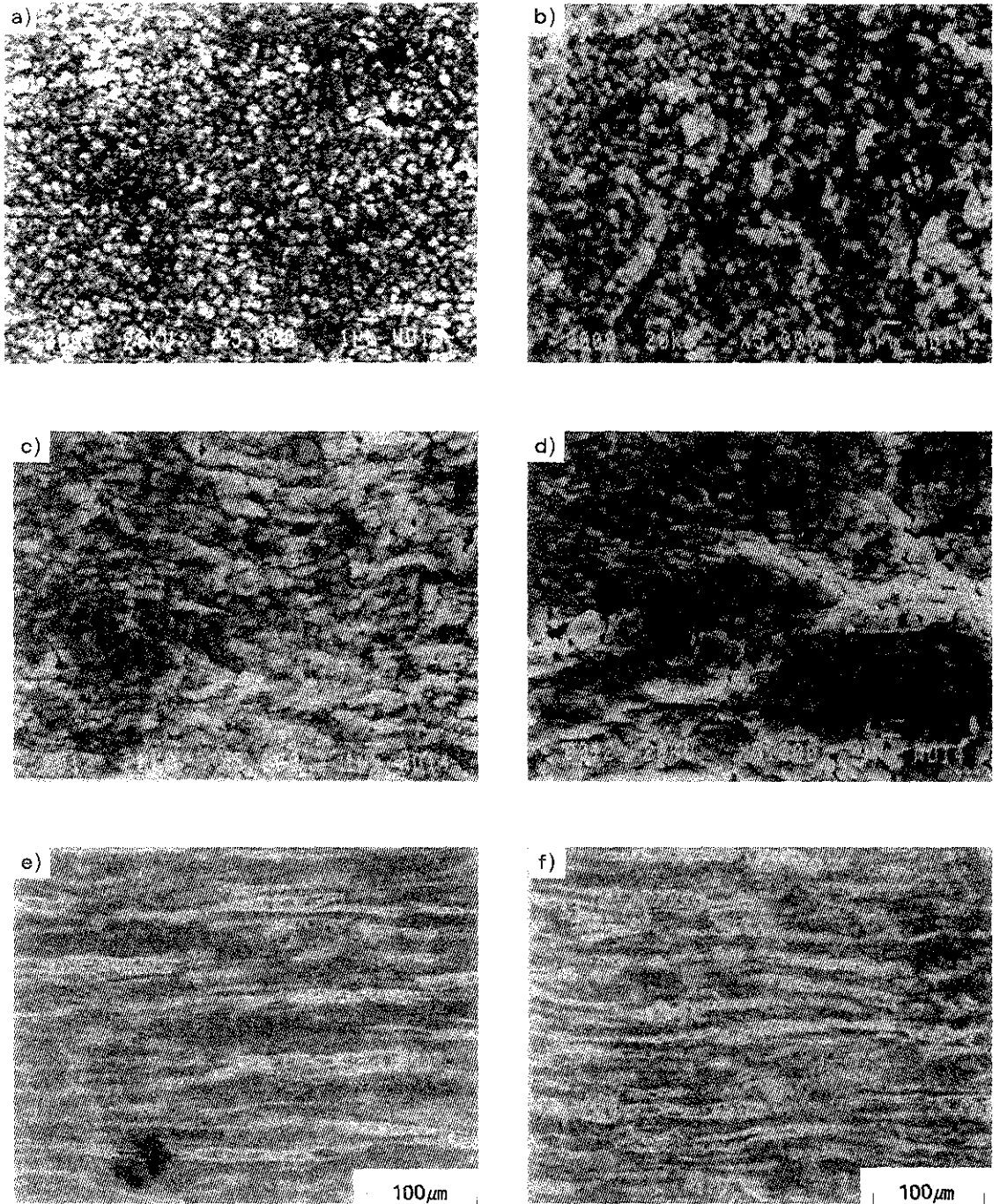


Fig. 4 Change in microstructural morphology during can-making processes:
a) stain-free (sheet), b) yellow-stained (sheet), c) stain-free (cup),
d) yellow-stained (cup), e) stain-free (can), f) yellow-stained (can)

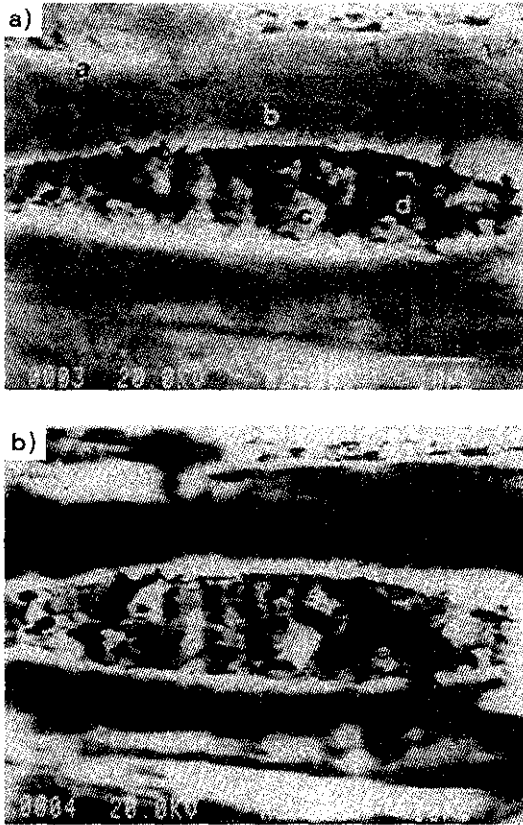


Fig. 5 Enlarged morphological views of the ironed area:

- a) secondary electron image
(EDAX analysis were performed at point a, b, c, and d)
- b) compositional back-scattered electron image

존재되어 있다. Groove내부에서도 Sn이 많이 검출되는 부위 ('c')와 Fe만이 검출되는 부위 ('d')가 존재되어 있음을 볼 수 있다.

이러한 형태의 도금층 조직이 형성되는 과정은 다음과 같이 추론된다. 아이어닝 초기과정에 주석 도금층이 펀치와의 접촉에 의해 밀리면서 윤활작용을 하게되는데 이와 동시에 펀치의 조도에 의해 도금층에 scratch가 발생하여 소지강판이 노출되기도 한다¹²⁾. 소지강판이 노출된 부위는 다음단계의 아이어닝 과정에서 주위의 주석 도금층이 밀려들어와 내부를 채우게 되며 이때도 역시 다른 부

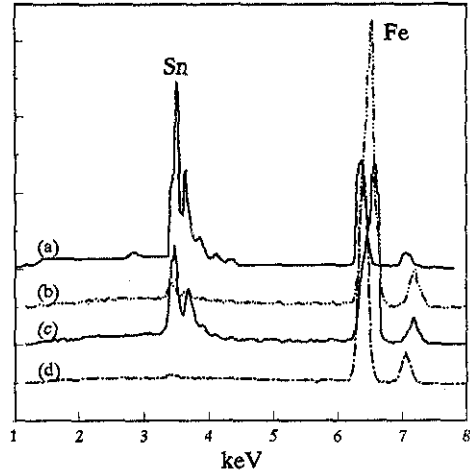


Fig. 6 EDAX analysis at a) point a, b) point b, c) point c, and d) point d of ironed specimen as indicated in Fig. 5(a)

위에 새로운 scratch가 발생하게 된다. 통상의 제관공정은 3~4단계의 아이어닝 단계를 거치므로 각 단계마다 새로운 scratch의 생성과 주위의 도금층에 의한 scratch 부위의 소멸이 동시에 일어나게 되어 Fig. 5(a)와 같이 평탄한 부위와 groove로 구성된 조직이 형성된다고 할 수 있다.

이러한 도금층 조직의 변화과정에 있어서 주석 도금층이 원활한 윤활작용을 하면 scratch 부위가 형성되기 어려울 뿐만 아니라 형성된 scratch 부위를 쉽게 채울 수 있지만 주석 도금층의 윤활작용이 원활치 못하면 scratch 부위가 그대로 노출되거나 또는 부분적으로만 채워지는 현상이 발생할 수 있는 것이다. 따라서 펀치 조도가 일정하여 scratch의 생성조건이 거의 비슷함에도 불구하고 황색 녹 발생재에서 groove가 노출된 비율이 높다는 것은 생성된 groove가 주위의 주석 도금층에 의해 쉽게 채워지지 못했음을 의미하는 것이며, 도금층의 산화정도에 따라 아이어닝 가공시 도금층의 변형거동이 다르게 된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4에서 산화층의 두께에 따라 아이어닝 가공 후 도금층 조직의 차이가 발생하는 원인을 설명하

기 위해서는 원판 상태의 산화층이 가공단계를 거치면서 어떻게 변화하는가를 조사할 필요가 있다.

Fig. 7은 SAM을 이용한 depth profile에서 산소의 원자농도만을 나타낸 것으로, Fig. 4의 정상재와 황색 녹 발생재를 원판(sheet)에서 드로우잉(cup), 아이어닝(can) 가공한 후 산화층의 두께 방향 변화를 보여주는 것이다. 정상재(normal)는 드로우잉시 산화층의 두께가 약간 증가하지만 전체적으로 큰 변화를 보이지 않는다.

하지만 황색 녹 발생재(yellow stain)는 드로우잉후 산화층의 두께가 두꺼워지면서 산화층과 도금층간의 계면영역도 매우 넓어진다. 이는 전술한 것처럼 드로우잉시 편차와의 접촉여부에 따라 반복적인 파형이 형성되어 전체적인 조도가 커졌기 때문에 스퍼터링시 산소가 침투되는 깊이가 증가하는데 기인한다. 아이어닝 가공후에는 산화층의 두께가 급격히 감소하지만 정상재에 비해서는 그 두께가 두꺼우며, 또한 계면영역도 넓게 나타난다.

즉, 아이어닝후 정상재의 산소농도는 최대치에서 최소치로 급격히 감소한 후 거의 일정한 값을 나타내는 반면에 황색 녹 발생재에서는 산소농도가 최대치에서 급격히 감소한 후에도 서서히 최소

치를 향해 감소하는 형태를 나타낸다. 이는 아이어닝 가공시 도금층이 밀리면서 산화층도 함께 변형되어 도금층 내부로 혼입되었기 때문으로 볼 수 있다.

Fig. 7의 분석결과 원판의 산화층이 두꺼울수록 드로우잉 및 아이어닝 가공후에 잔류하는 산화층의 두께가 두꺼워지며 또한 도금층 내부로 혼입되어 아이어닝 가공특성에 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 8은 원판의 산화층 두께에 따라 평균 아이어닝 마찰계수를 측정된 결과이다. 윤활유를 사용하지 않은 경우와 윤활유를 사용한 경우를 비교하면 평균마찰계수가 약 0.5 정도 차이가 나며, 두 경우 모두 산화층 두께에 따라 평균마찰계수가 증가하는 경향을 나타낸다. 윤활유를 사용하지 않은 경우에는 산화층 두께에 따라 거의 직선적으로 마찰계수가 증가하는데, 소재의 두께 감소율이 일정한 상태에서 평균마찰계수가 증가한다는 것은 아이어닝 다이나 편차와 접촉하는 주석 도금층의 마찰계수가 커지는 것을 의미하며 산화층이 두꺼울수록 도금층의 마찰계수가 증가하는 것을 의미한다. 윤활유를 사용한 경우에는 산화층 두께가 얇

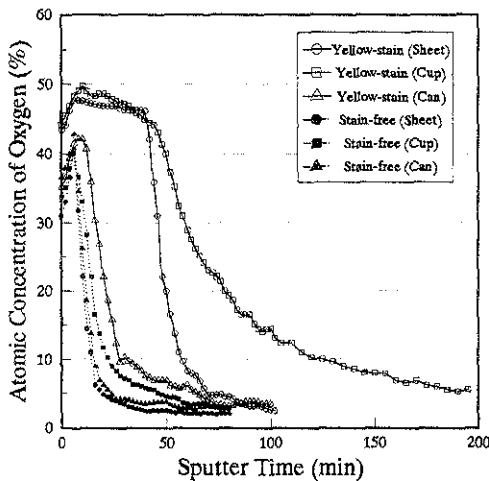


Fig. 7 Variation of oxygen concentration profiles during can-making processes

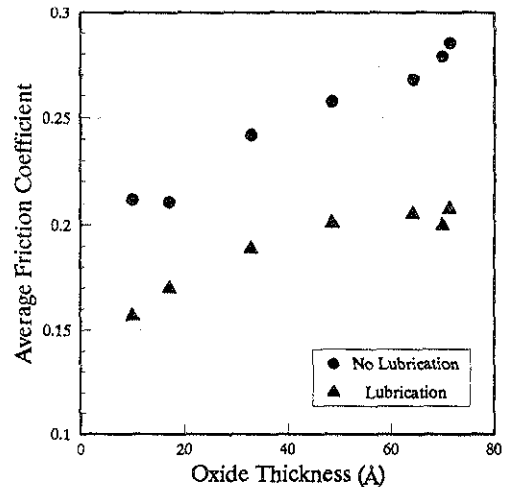


Fig. 8 Effect of oxide thickness on the average ironing friction coefficient

을 때는 마찰계수가 증가하다가 어느 이상의 산화층 두께에서는 거의 일정한 값을 나타낸다.

Fig. 9는 Table 1에서 황색 녹이 심한 시편(#C, #D, #I)와 황색 녹이 거의 없는 시편(#A)을 아이어닝 가공한 캔에서 후프 응력을 비교한 것이다. 직접적인 비교방법은 아니지만 황색 녹이 심한 시편들을 이용하여 제작한 캔의 벌어진 폭이 크므로 후프 응력이 높은 것으로 판단할 수 있다.

이러한 경향은 Wang 등이 수치해석에 의해 예측한 결과와도 일치한다¹³⁾.

이상의 결과를 종합하면 도금층의 산화가 심할수록 마찰계수가 크며 그로 인하여 아이어닝가공시 도금층이 원활하게 밀리지 못하게 되며, 또한 아이어닝 가공후의 후프 응력이 증가하기 때문에 스트리핑시 편치와 캔 내면간의 분리가 어려워져서 롤-백과 같은 결함이 발생하는 것으로 볼 수 있다. 이러한 추론은 산화층이 두꺼운 시편의 아이어닝 가공후 조직에서 주석 도금층이 원활하게 밀리지 못하여 groove 부위가 노출되는 비율이

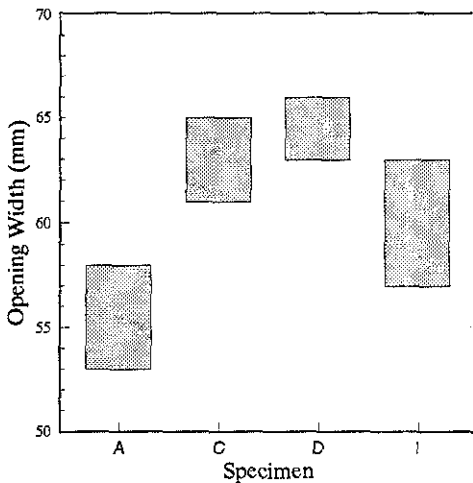


Fig. 9 Comparison of hoop stress of specimens with different oxide thickness
(The notation of specimens are identical to those in Table 1)

높은 현상이 나타났으며, 드로우잉이나 아이어닝 가공후에도 산화층이 상당량 잔존하는 현상등에 의해 뒷받침될 수 있다.

하지만 이상의 분석에서는 표면특성을 결정하는 또 다른 변수인 방청유의 기능과 도유량(塗油量)¹⁴⁾의 영향을 고려하지 않았다. 본 실험에서 사용한 ATBC는 윤활보조기능도 갖고 있는 것으로 알려져 있으므로⁵⁾ ATBC 도유량에 따라 아이어닝 가공시 마찰특성과 본래의 기능인 방청성등을 조사할 필요가 있다. 특히 통상의 전기주석도금강판은 제관공정에서의 용접성과 세척성 등을 고려하여 도유량을 하한으로 관리하는 경향이 있으므로 도유량이 적을 경우 아이어닝 가공시 마찰계수가 증가하여 롤-백과 같은 결함을 발생시킬 가능성에 대한 확인이 필요한 것이다.

Fig. 10은 ATBC 도유량이 다른 시편들을 이용하여 평균마찰계수를 측정된 결과이다. 윤활과 무윤활 조건간의 차이는 0.5정도로 Fig. 8의 경향과 유사하며, 윤활유를 사용하지 않은 경우는 ATBC 도유량이 적을 수록 마찰계수가 약간 증가하는 경향을 나타내지만 앞에서 설명한 산화막의 영향치

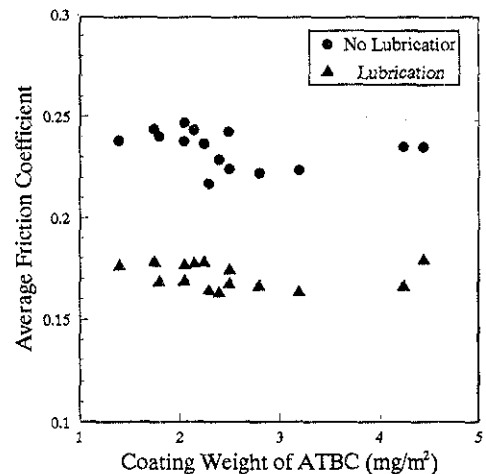


Fig. 10 Effect of ATBC coating weight on the average ironing friction coefficient

림 뚜렷하지는 않다. 윤활유를 사용한 경우에는 도유량의 영향이 전혀 나타나지 않는다. 이러한 결과는 ATBC가 아이어닝 가공시 윤활특성에 약간의 영향을 미칠 수는 있지만 통상의 아이어닝 가공시에는 윤활기능을 겸한 냉각유를 사용하기 때문에 방청유의 도유량은 아이어닝 가공시 마찰특성에 거의 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

Fig. 11은 ATBC 도유량에 따라 황색 녹발생 정도를 비교한 것으로 항온항습실험 전후의 황색도의 차이(delta b)가 클 수록 황색 녹발생이 심한 것이다. 전체적으로 방청유인 ATBC 도유량이 증가할 수록 황색 녹발생이 억제되는 경향을 나타내며, 특히 항온항습 실험시간이 길수록 도유량의 영향이 뚜렷하게 나타난다. 황색 녹을 억제하기 위해서는 ATBC 도유량을 높이는 것이 필요하다고 판단할 수 있지만 제판공정에서 잔류하는 방청유를 제거하기 위해 세척액의 농도와 조건을 높여야 하는 부담이 발생하게 된다.

이상의 분석결과 방청유인 ATBC는 본래의 기능인 도금층의 산화억제에는 효과가 있지만 아이어닝 가공성에는 별 영향을 미치지 않으므로 ATBC 도유량이 낮더라도 아이어닝후 롤-백과 같은 결함을 발생시키지 않을 것으로 볼 수 있다.

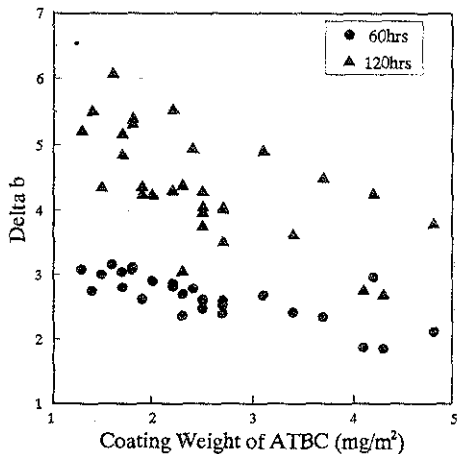


Fig. 11 Effect of ATBC coating weight on the oxidation of tinplate exposed in isothermal humidity chamber

4. 결 론

1) 전기주석도금강판이 대기중에서 산화되면 산화층의 두께가 두꺼워질 수록 표면의 황색도가 증가하여 황색 녹이 발생되어 표면의 황색도를 증가시키게 된다. 산화층 내부에는 외부의 불순물 혼입이 관찰되지 않았으며, ESCA 분석시 $I(\text{Sn}_{3d5/2})/I(\text{O}_{1s})$ 의 비를 측정된 결과 산화층은 SnO_2 로 판명되었다.

2) 원판의 산화층 두께가 두꺼울 수록 드로우잉 및 아이어닝 가공후에도 산화층이 많이 잔류하며 아이어닝 가공시 산화층이 도금층 내부로 혼입되기 때문에 주석 도금층의 밀립변형이 원활하지 못하게 되어 원판조도의 groove 부위가 많이 노출되는 현상을 나타내었다.

따라서 아이어닝 가공시 마찰계수가 크게 되므로 아이어닝 가공후의 hoop stress가 증가하여 스트리핑시 편치와 캔 내면간의 분리가 어려워져서 롤-백 현상이 발생하는 것으로 볼 수 있다.

3) 방청유인 ATBC의 도유량은 도금층의 산화를 억제시키는데는 효과가 있으나 아이어닝 가공시 마찰특성에는 거의 영향을 미치지 않으므로 도유량이 낮더라도 롤-백과 같은 결함을 유발시키지 않을 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 1996년 포항종합제철주식회사의 연구과제 (과제코드 1996T020)로 수행되었음을 밝힙니다.

참 고 문 헌

1. E. Morgan, "Tinplate and Modern Canmaking Technology", Pergamon Press, Oxford (1985)
2. G. Habernicht, Proc. of 1st. Int'l Tinplate

- Conf., (1976), pp.110
3. S. C. Britton, "Tin Versus Corrosion", International Tin Research Institute, Publication No.510 (1975), pp. 7
 4. M. Horiguchi, W. Kurokawa and H. Matsubayashi, Tetsu-to-Hagane, Vol. 72, (1986) No .8, pp. 1142
 5. U.S.Steel, "Operation Manual for Ferrostan Process" (1989)
 6. F. W. Billmeyer, Jr and M. Saltzman, "Principles of Color Technology", 2nd. Ed., Wiley (1982)
 7. L. Hartman, Proc. of 2nd. Int'l Tinplate Conf., (1980), pp. 208
 8. S. Maeda, T. Asai and T. Sawairi, Proc. of 2nd. Int'l Tinplate Conf., (1980), pp. 286
 9. H. Nakakoji, K. Mochizaki, K. Yamato and T. Ichida, Proc. of 4th. Int'l Tinplate Conf., (1980), pp. 208
 10. V. Leroy, J. P. Servais, L. Habraken, L. Renard and J. Lempereur, Proc. of 1st.. Int'l Tinplate Conf., (1976), pp. 399
 11. W.van Koesveld and J.Schade van Westrum, Proc. of 3rd. Int'l Tinplate Conf., (1984), pp.310
 12. P. R. Carter, L. L. Lewis and M. V. Murray, Proc. of 1st.. Int'l Tinplate Conf., (1976), pp. 399
 13. Jae-bok Nam, Xiaoning Wang, Ki-jo Chung, Ki-chul Park and Soo-sik Han, POSCO Research Report, No. 1995N025 (1996)