



## 전기주석도금강판의 Zr계 화학처리 피막 특성

배대철<sup>a\*</sup>, 김태엽<sup>a</sup>, 조경목<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 포스코 기술연구소 박판연구그룹, <sup>b</sup> 부산대학교 금속공학과

## Characteristics of Zr-base Passivation Layers of Tinplate

D.C. Bae<sup>a\*</sup>, T.Y. Kim<sup>a</sup>, K.Cho<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Sheet Products & Process Research Group, Technical Research Laboratories,  
 POSCO, Pohang 790-785, Korea.

<sup>b</sup> Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University,  
 30 Jangjeon-Dong, Geumjeong-Gu, Pusan 609-735, Korea.

(Received 1 April 2003 ; accepted 18 June 2003)

### Abstract

With increasing environmental demands in surface treatment of steel sheets, the passivation layers containing hexavalent chromium ( $\text{Cr}^{+6}$ ) are being replaced by non-chromium or trivalent chromium compounds. After review on the various types of inorganic compounds, the zirconates was chosen as the candidate for alternative to sodium dichromate in the aspect of its barrier properties with excellent adhesion to organics. The ammonium zirconium carbonate (AZC) and sodium hexafluorozirconate (SFZ) could be reach 70-80% level of CDC (cathodic dichromate) treatment by their single applications. But high porosity in the AZC layer and poor electrical conductivity of SFZ solution limit the single application of zirconate. Mixed composition of zirconates to compensate their inferiorities or incorporation of organic compounds to seal the porosity seems to be inevitable to match up the target level of Cr-free passivation of tinplate.

*Keywords* : Cr-free passivation, zirconate, ammonium zirconium carbonate(AZC), sodium hexafluorozirconate (SFZ), cathodic dichromate(CDC), tinplate

### 1. 서 론

전기주석도금강판 (electrolytic tinplate : TP) 은 열처리된 냉연강판 소재를 연속도금 설비에서 주석도금처리된 강판으로서 식품, 음료를 비롯한 각종 내용물의 보존, 저장, 상품화를 위한 포장용 재료로서 널리 사용되고 있다.<sup>1)</sup> 전기주석도금 후 대기중에 방치하면 도금강판 표면에는 주석 산화물이 생성되어 락카 밀착성과 내유화 흑변성이 저하됨에 따라 캔용 소재로서 부적합하게 된다. 따라서 전기주석도금 강판 위에 크롬처리를 하게 되면 주석산화물의 성장이 억제되어 황변을 방지함

으로써 도료 밀착성이 증가하고 내용물의 살균처리시 흑변현상을 방지하게 된다. 현재 전세계적으로 환경친화형 강판 소재를 요구하는 수요가 꾸준히 증가함에 따라 전기주석 도금강판의 경우, 크롬 6가 용액을 포함하는 기존의 후처리 용액계로부터 크롬 3가나 크롬이 전혀 포함되지 않는 용액 (Cr-free)을 개발 중에 있다. 실제 중크롬산 소다 용액에서 음극전해처리 (cathodic dichromate : CDC)된 화학처리층에는 크롬 6가가 함유되어 있지 않지만 향후에는 크롬 6가 화합물 사용 그 자체가 규제 대상이 될 것으로 예상하고 있다.

따라서 본 연구는 중크롬산 소다 용액의 대체제

\* Corresponding author. E-mail : bdc1@posco.co.kr

로서 여러 형태의 무기 화합물을 조사, 검토한 후<sup>2-4)</sup> Zr계 화합물 (zirconates)을 선택하여 크롬 대체 가능실험을 실시하였는데 ZrO<sub>2</sub>계 산화피막은 barrier특성과 도막 밀착성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대되기 때문이다.

### 2. 실험방법

표 1은 본 실험에 사용된 여러 종류의 zirconate 계 화합물을 나타낸 것이다.

이들 화합물의 농도는 ZrO<sub>2</sub>무게 비로 환산하여 표기하였다. 중크롬산 소다 용액(SD)은 기존 크롬처리 용액으로서 품질특성 비교재로 채용된 것이다. 사용된 소재는 Ferrostan라인에서 리플로우 처리된 #50도금재(부착량 5.6g/m<sup>2</sup>)를 사용하였다. 또한 소재표면의 균일성을 확보하기 위하여 화학처리 전처리로서 sodium carbonate 용액에서 전류밀도 1A/dm<sup>2</sup>로 탈지 처리를 하였다. 화학처리 방법으로서 사각 셀 내에서 전해처리와 침지 처리 2가지 방법을 병행하였으며 용액은 교반 하지 않았다. 전해 처리시 주석도금강판의 음극은 2개의 스테인레스 강판 양극 사이에 배치되었으며 전극 간격은 25mm이었다. 이때 전류밀도는 1A/dm<sup>2</sup>로 하고 전하밀도가 5C/dm<sup>2</sup>가 될 때까지 전해를 실시하였다. Table 1의 AZC, FZA, SFZ와 같이 음이온계 화합물의 경우, 양극전해 처리를 동

시에 실시하였다. 각각의 처리시 용액에 의한 에칭 정도는 육안으로 관찰하였다.

화학처리된 모든 시편을 대상으로 내산화성, 기공도 및 내유화 흑변성을 측정하였다. 산화두께는 180℃에서 30분간 소부(baking)처리 하거나 85% 상대습도 분위기에서 120시간 습윤처리된 시편을 대상으로 coulometric법<sup>5)</sup>에 의하여 각각 측정하였다. 기공도는 화학처리된 강판을 potassium ferricyanide 용액에 일정시간 침지 후 표면을 관찰하는 일명 'Ferroxyl test' 방법에 의하여 측정되었다. 내유화 흑변성은 115℃ marrowfat pea 국물에 2시간 동안 (살균처리 : retort) 침지한 후 외관을 관찰하였다. 기공도와 내유화 흑변성은 정량적 비교 판단 기준으로 지수(index)를 이용하였는데 지수 1은 가장 열위인 상태를 나타내고 지수 5는 기존 중크롬산 용액의 CDC 수준의 가장 우위 수준을 나타내었다. 화학처리된 피막은 SAM(scanning auger microscope), ESCA(electron spectroscopy for chemical analysis)기기를 이용하여 두께 방향의 원소분포와 화합물의 구조를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

표 2는 본 실험에 사용된 용액계에 의한 표면 반응성을 나타낸 것이다.

ZN, ZHC, FZA와 같은 산성계 용액은 비록 ZrO<sub>2</sub> 농도가 낮지만 주석도금강판 표면을 심하게 부식시켰다. 특히 nitrate(ZN)계는 표면에서 심한 부식반응을 야기하므로 품질특성 시험에서 제외하

Table 1. Chemical composition of electrolytes

No.	Chemical Compound	Ionic Nature	ZrO <sub>2</sub> (wt.%)
A	Ammonium Zirconium Carbonate (AZC)	Anionic	2
B	Zirconium Acetate (ZA)	Neutral	1
C	Zirconium Nitrate (ZN)	Cationic	1
D	Zirconium Hydroxychloride (ZHC)	Cationic	0.5
E	Zirconium Oxychloride (ZOC)	Cationic	0.5
F	Hexafluorozirconic Acid (FZA)	Anionic	0.5
G	Sodium Hexa-fluorozirconate (SFZ)	Anionic	0.5
H	Sodium Dichromate (SD)	Anionic	25 g/l

Table 2. Solution stability of compounds used in this test

No.	Compound	Degree of etching (1 severe ↔ mild 5)		
		Electrolysis		Dipping
		Cathodic	Anodic	
A	AZC	5	5	5
B	ZA	2	n.c.	5
C	ZN	2	n.c.	1
D	ZHC	3	n.c.	2
E	ZOC	5	n.c.	4
F	FZA	3	1	2
G	SFZ	5	1	5
H	SD	5	n.c.	5

였다. 한편 acetate (ZA)는 용액의 저항이 매우 커서 음극전해시 전류가 거의 흐르지 않았으나 피막의 기공도는 양호하였다. SFZ재 역시 SD(CDC처리)재 보다 음극전해시 전압이 2~3배 높게 관찰되었으나 음극 전해처리 후 표면상태는 양호하였다. Ammonium carbonate (AZC)만이 양극전해처리 후 표면부식이 일어나지 않는 반면 hexafluorides계 (FZA, SFZ) 용액에서는 격렬한 양극용해 반응이 관찰되었다.

그림 1은 습윤시험시 피막의 산화거동을 나타낸 것이다. 동일처리 용액에서는 음극전해 처리재의 산화막이 침지 시편보다 얇으며 용액별로는 SD, AZC, SFZ의 순으로 내산화성이 우수함을 알 수 있다. 전반적으로 zirconium계 처리재의 산화막 두께는 CDC처리재보다 2-5배 두꺼우므로 zirconate계 물질의 내산화성이 CDC처리재보다 열위하다. AZC와 SFZ는 기존 zirconate 대비 습윤시험에서 내산화성이 비교적 우수하다고 판단할 수 있다. 그림에서 표시하지는 않았지만 AZC재의 양극전해 처리재는 음극전해 처리재와 거의 동일한 산화막 두께를 나타내었다. 한편 ZOC, FZA에서는 용액에 의한 에칭이 심하기 때문에 침지 처리재의 내산화성이 음극전해 처리재보다 높게 나타나는

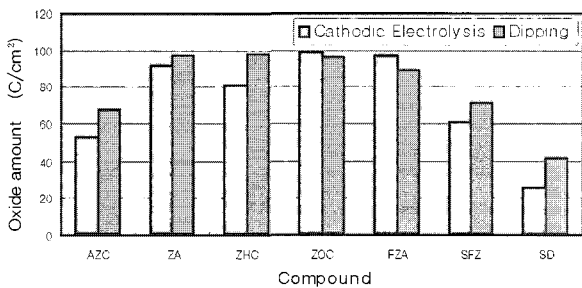


Fig. 1. Results of oxidation tendency with treatment method in humidifying tests.

것으로 판단된다.

그림 2는 소부(baking) 처리시 피막의 산화거동을 나타낸 것이다. 전반적으로 침지처리재 대비 음극전해 처리재에서 산화피막 두께가 얇으며 습윤처리재의 결과(그림 1)와 비교하면 피막두께가 얇음을 알 수 있다. 또한 습윤처리재 대비 산화정도가 약하기 때문에 CDC처리재와 zirconate처리재 간의 내산화성 차이가 작게 나타났다. 또한 ZOC, FZA에서는 용액에 의한 에칭 현상으로 침

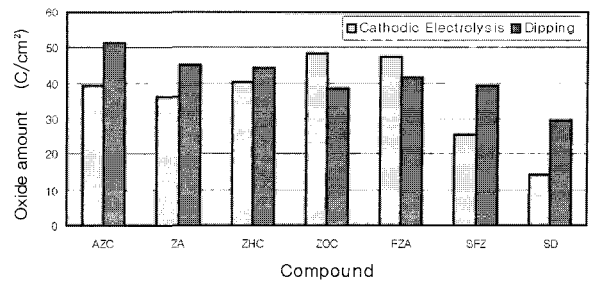


Fig. 2. Results of oxidation tendency with treatment method in baking tests.

지 처리재의 산화피막 두께가 높게 나타났는데 이는 그림 1의 결과와 동일하였다.

표 3은 피막의 기공도 시험결과를 나타낸 것으로서 zirconate피막에서의 기공도지수는 CDC재 피막 대비 훨씬 낮음을 알 수 있는데 이는 표면 피복률이 그만큼 낮다는 것을 의미한다. 한편 acetate (ZA), hydroxychloride (ZHC) 그리고 sodium hexafluoride (SFZ) 화합물에서의 음극처리시 기공도는 우수하였다. AZC와 SFZ의 내산화성은 서로 비슷하지만 AZC의 기공도 지수는 SFZ보다 훨씬 낮아 열위한 특성을 보이는데 이는 깊이방향 프로파일 분석 결과(SAM)에서 설명할 수 있다. 뒤에서 언급할 그림 3에서 보는 바와 같이, SFZ상에 형성된 화학처리층 두께는 AZC상에서 형성된 두께보다 약 2-3배 정도 많음을 알 수 있다. 한편 AZC의 양극피막 처리재는 기공도 지수 1을 나타내어 침지처리재와 유사한 수준을 나타내었다.

표 4는 살균처리 모사실험 후 내유화 흑변성을 나타낸 것으로서 zirconate의 내유화 흑변성은 기존 SD용액에서의 침지처리재 (#300)와 음극전해 처리재 (#311)와의 중간 수준인데 반해 ammoni-

Table 3. Results of porosity after FerroxyI tests

No.	Compound	Degree of etching (1 severe ↔ mild 5)		
		Electrolysis		Dipping
		Cathodic	Anodic	
A	AZC	2	1	1
B	ZA	5	n.c.	1
C	ZN	n.c.	n.c.	n.c.
D	ZHC	5	n.c.	1
E	ZOC	1	n.c.	1
F	FZA	3	n.c.	3
G	SFZ	5	n.c.	4
H	SD	5	n.c.	4

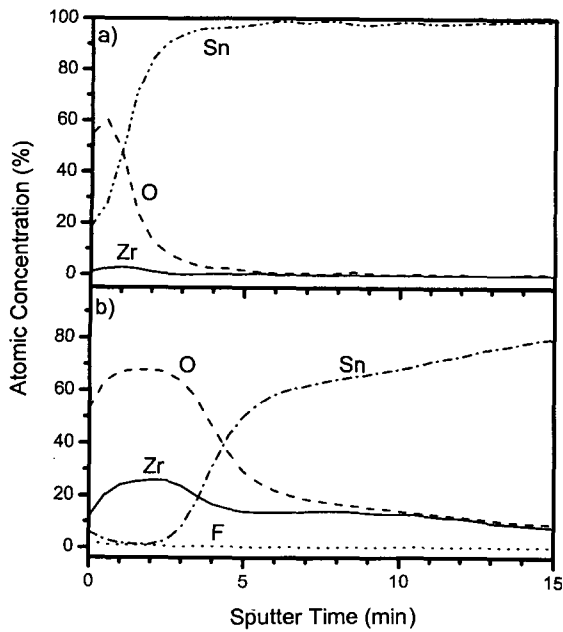


Fig. 3. SAM depth profile of passivation layers (sputtering rate = 0.8nm/min Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), a) AZC(cathodic), b) SFZ(cathodic).

Table 4. Results of sulphide stain resistance after retorting tests

No.	Compound	Degree of etching (1 severe↔mild5)		
		Electrolysis		Dipping
		Cathodic	Anodic	
A	AZC	4	1	3
B	ZA	3	n.c.	3
C	ZN	n.c.	n.c.	n.c.
D	ZHC	3	n.c.	3
E	ZOC	3	n.c.	3
F	FZA	3	n.c.	3
G	SFZ	4	n.c.	3
H	SD	5	n.c.	1

um carbonate(AZC)나 sodium hexafluoride (SFZ) 처리재는 CDC처리재의 특성과 거의 동일하게 나타난다. AZC의 화학처리 피막두께가 SFZ보다 훨씬 얇음에도 불구하고 AZC재와 SFZ의 내유화 흑변성 차이가 없다는 것은, AZC의 화학처리층 밀착성에 의해 제공된 barrier특성이 우수함을 의미한다고 판단할 수 있다.

그림 3은 AZC재와 SFZ재의 음극전해시 형성된 화학처리층의 깊이방향 profile을 나타낸 것이다. 일정 sputtering rate하에서 sputtering efficiency가 동일하다고 가정하면 화학처리층 두께는 zirconium깊이로 표시할 수 있는데 AZC 피막 두께

는 15-20Å 정도이며 SFZ는 약 40-50Å 수준을 보이고 있다.

SFZ의 경우, 표면 부식 현상이 없지만 화학처리층이 두꺼움을 알 수 있는데 이런 특성에 기인하여 내유화 흑변성이 우수한 것으로 판단되었으며 화학처리층내 F의 작용은 거의 미미하였다.

그림 4는 AZC 화학처리재에 있어서 극표층 survey 및 Zr, O 원소의 depth profile을 각각 나타낸 것이다. 그림 (a)의 극표층 survey 결과 Zr, Sn, O, C원소가 검출되며 기타 불순물 원소는 검

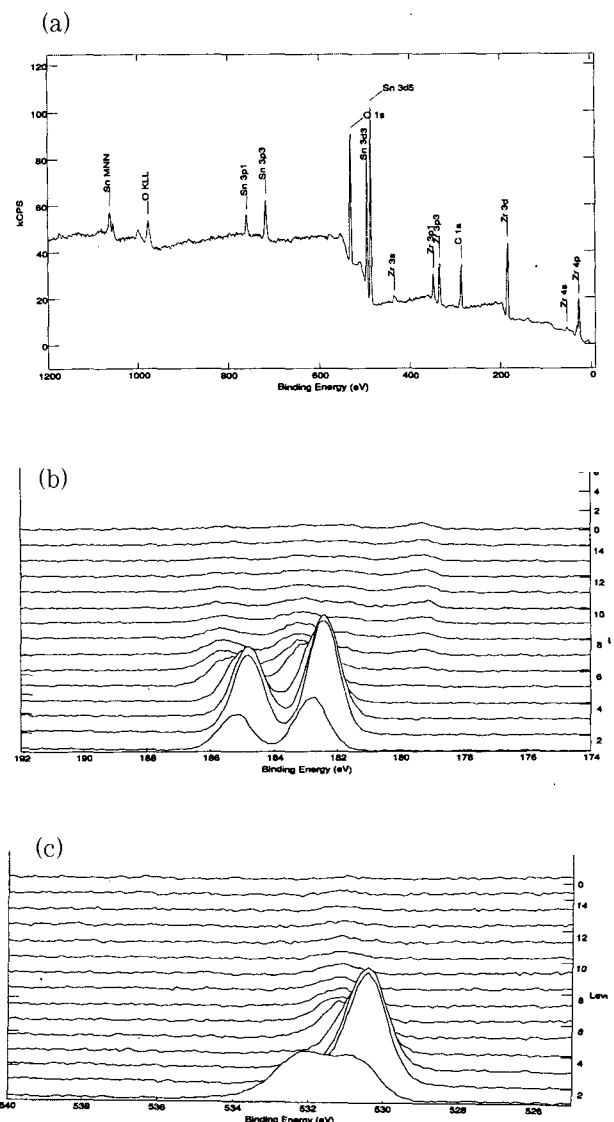


Fig. 4. ESCA surface survey and depth profile of passivation layers for AZC(sputtering rate = 0.9nm/min of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), a) surface survey b) Zr c) O.

출되지 않았다. 그림 (b)는 Zr peak의 depth profile을 나타낸 것으로서 극표층에는 Zr Hydroxide (Zr-OH)의 peak(183eV)가 존재하나 바로 그 아래 Zr산화물(Zr-O)의 peak(182eV)가 나타나기 시작하여 안정된 화합물 형태를 보인다. 한편 그림 (c)는 O peak의 depth profile을 나타낸 것으로서 극표층에 metal hydroxide peak(531-532eV)가 존재하나 그 이후 내부로 갈수록 metal oxide peak(530eV)가 우세하게 점유하고 있다. 따라서 극표층에는 -OH결합이 있고 그 하부에는  $ZrO_2$ 계 산화물로 구성되어 있음을 알 수 있다. 극표층에 존재하는 수산화기는 락카처리시 락카 밀착성을 증대시키는 역할을 하며  $ZrO_2$ 산화물이 존재함으로써 barrier역할을 기대할 수 있게 된다.

#### 4. 결 론

중크롬산 용액에서의 음극전해 처리재(CDC) 대안으로 채택된 Cr-free 재 후보로서, 일부 zirconates가 높은 에칭 능력을 나타냄으로써 기존 크롬 대체 가능성이 입증되었다. 표면외관과 화학처리층 특성 분석결과 AZC와 SFZ재는 1회 처리에 의하여 CDC재의 70-80% 수준임을 확인하였다. 즉 AZC는 내산화성, 내유화 흑변성이 우수하며 SFZ는 내산화성, 내유화 흑변성의 기공도 특성

까지 만족하였다. 이와 같이 Zr계 화학처리 피막의 특성은 극표층 아래 존재하는  $ZrO_2$  산화물에 기인하여 barrier특성이 우수한 것으로 판단된다. 그러나 AZC의 높은 기공도와 SFZ에서의 낮은 전기전도도로 인하여 zirconate 단독처리로서는 만족할 수준이 아니다. 기공도 향상을 위한 복합 zirconate나 유기물을 추가함으로써 기존 CDC처리재 특성에 접근하는 것이 중요하다.

#### 참고문헌

1. E.Morgan, Tinplate and Modern Canmaking, Pergamon Press LTD, (1995).
2. G.A.Kelly et al., IRTI Report (1996).
3. I.S.Rees et al., The 5th International Tinplate Conference, paper No.36 (1992).
4. D.Fousse et al., The 7th International Tinplate Conference, paper No.22 (2000).
5. USX Consultants., Manual for the USS Electrolytic Tinning Process, (1991).
6. K.Hatanaka et al., Kobelco Technology Review, No.10, (1991).
7. T.Schram et al., Trans.I.M.F., Vol. 73, No.3, (1995).