

<技術解説>

Tin Free Steel 에 관하여

鶴野達二*

趙鍾琇譯

鐵위에 錫을 鍍金하는 技術은 옛부터 알려져 있었다. 鋼薄板에 鍍金하는 것도 이미 中世紀부터 하고 있었다. 1810年 英國에서 錫板을 써서 통조림을 만드는 特許가 얻어져 있었다. 그 후 錫板은 任用으로 널리 쓰여지게 됐고, 지금은 錫板의 98%가 缶 및 其他 容器에 쓰여지고 있다. 그 理由로서는,

- 1) 耐蝕성이 좋다.
 - 2) 땀남에 의한 接着이 쉽다.
 - 3) 거울 光澤을 갖고 아름답다.
- 등에 의한 것이다.

그러나 錫의 50%는 東南아세아에서 產出하며 其他에서는 極히 限定된 地方에서만 產出된다는 것은 Table 1에 表示되는 것과 같다. 그러나 錫의 資源은 涸竭되어

Table 1. World production of tin
(mine production, 1968)

	t	%
Malaysia	76,300	32.9
Thailand	24,000	10.4
Indonesia	16,900	7.3
Other Asia	1,600	excluding USSR & China
Bolivia	29,600	12.8
Other America	3,600	
Congo (Dem. Rep.)	7,500	3.2
Nigeria	9,800	4.2
Other Africa	5,300	
Australia	6,900	3.0
Europe*	4,200	excluding USSR
USSR*	25,000	10.8
China*	21,000	9.1

(* estimated)

from Metal Statistics (Metallgesellschaft A. G.)

가고 있다.

이와같은 이유로 錫의 節約을 하고자 努力하고 있

으며, 從來의 熔融浴에 浸漬하는 鍍金에서 電氣鍍金으로 進展되어 왔다. 電氣鍍金으로 제일 얇게 鍍金한 것도 2.80 gr/m²이며, 熔融浴에 의한 것은 11.20 gr/m²이 나 되니까, 이 比較로는 錫의 使用量은 1/4이 된다. 그러나 食品의 種類에 따라 더욱 錫을 附着시킬 必要가 있고 反對로 2.80 gr/m² 以下の 것은 耐蝕성이 不充分하여 實用할 수가 없기 때문에 錫의 節約에는 限度가 있다. 이와같은 理由로 錫을 쓰지 않는 任用材料의 開發이 各國에서 試圖되었으나, 이와같은 材料를 tin free steel (以下 T. F. S. 라 略稱)이라 불리운다.

錫의 耐蝕성을 向上시키는 手段으로는, 磷酸鹽處理가 있다. 제일오랜 特許는 1869년에 나와 있으나, 特히 1915年頃 Parker等에 의하여 改良되어, Parkerizing, 또는 Bonderizing이라 發表되어 왔다. 이와같은 處理에 의하여 T. F. S.를 製造하려는 研究는, 第2次大戰中, 英, 美, 獨等の 各國에서 進展되었으나, 特히 酸性食品에 弱하다는 難點이 있어, 食用任用으로는 좋은 편이 못되고, 結局, 戰後에 錫의 電氣鍍金에 의한 錫을 節約한 tin plate가 發表됐다. 그러나, 錫의 安定供給에 對한 不安感은 尙존하므로, 美國에서는 浸漬크롬酸處理로서 Hirac法에 注圖됐다⁽¹⁾. 이것은 6價크롬의 水溶液에 雪糖과 같은 有機質의 還元劑를 加하여, 鋼板面에 크롬의 水和酸化物을 折出し키는 것으로, 이 크롬은 3價이다. 이와같은 處理을 한 鋼板은 特히 耐알카리성이 큰 것으로, 液體洗劑用의 容器에 採用되었으나, 이 容器는 後에 플리에칠렌이 代用되게 되어 Hirac法도 衰退했다.

6價크롬의 水溶液에 鋼을 浸漬하고 이것에 電流를 加하여 크롬을 還元하고, 鋼의 表面에 水和物을 形成시켜, 耐蝕성과 塗膜密着性의 向上을 試圖한 것이 東洋鋼板의 Hi-Top法이다⁽²⁾⁽³⁾. 이와같은 생각은 以前부터 있었던 것이나⁽⁴⁾, 여러가지 어려운 問題가 있어 實用化되지 못했었다. Hi-Top法에서는 鋼板을 cathode로 하고 無水크롬酸의 水溶液中에, 靑堊, 카데콜 등의 디-선폰酸 또는 그 水溶性鹽을 加한 溶液中에서 電解하는 것이다. 그 溶液의 適當한 組成, 添加物의 種類와 量이,

*日本名古屋工業大學教授

이 방법을 工業적으로 成功시킨 key point라고 말할 수 있겠다. 이 방법의 Line을 Fig. 1에 表示했다.

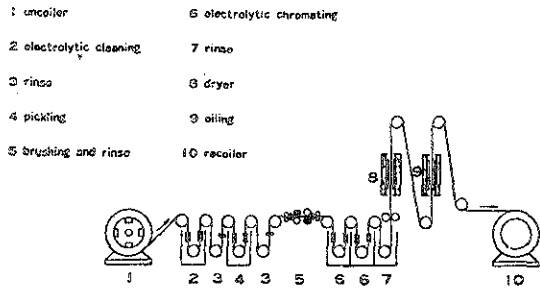


Fig. 1 Hi-Top line

Table 2

Test material		Hi-Top	# 25	Hi-Top	# 25	Hi-Top	# 25	Hi-Top	# 25
			E. Tinplate		E. Tinplate		E. Tinplate		E. Tinplate
Solution		3% NaOH		3% NaCl		3% H ₂ PO ₄		3% CH ₃ COOH	
Dissolver. iron (mg/dm ²)	immersion period 5 days	1.2	0.9	0.2	0.2	1.2	3.0	0.7	0.7
	" 15 days	0.9	1.0	0.7	5.3	17.5	10.3	1.1	1.8
	" 30 days	3.1	5.3	—	3.2	49.2	33.9	7.8	4.0
	" 60 days	3.0	4.8	3.7	10.1	—	—	14.2	15.3

Lacquer used is a urea modified epoxy. thickness=4μ

Table 3

Lacquer	Thickness of lacquer film (μ)	Per centage of pealed area		
		Hi-Top	Steel sheet	# 50 E. Tinplate
Urea modified epoxy	5	0	0	4
	13	0	10	2
Epoxy	8	0	90	2
	16	0	96	2
Alkyd	13	0	100	30
	28	3	100	75

The specimens were cross-hatched and dipped in boiling water for times up to 30 minutes, then tested by scotch tape adhesion method.

認定되고 있고 이것이 耐蝕性を 向上시키는데 有効하다고 알려져 後述의 薄크롬鍍金型의 T. F. S. 이다. Can-super와 類似하다. 電解크로메이트鋼板은 食用缶에는 못쓰며, 非食用缶에 많이 쓰이고 있다. 여하튼

作業上, 重要な 點은, 上述한바와 같은 溶液의 組成과 添加物의 種類 및 그 濃度 以外에, 溶液의 溫度, 電流密度 및 line speed (銅板의 通過速度)의 關係等이다. 같은 두께의 皮膜을 얻는데 低電流密度에서 長時間의 處理를 하는것 보다 高電流密度로 短時間處理할 때가 좋은 性質의 皮膜을 얻는다고 하나, 이것은 生産性上에서 좋은 特性이라 말할 수 있을 것이다.

이 Hi-Top은 塗膜의 密着性이 Table 2에 表示된 것과 같이⁽⁵⁾ tin plate보다는 훨씬 좋으며, 또 Table 3에 表示된 것과 같이⁽⁶⁾ 中性 또는 알칼리性의 溶液에서 耐蝕性이 좋으나 酸性液에서는 弱하다. 크롬水和酸化物的 皮膜을 두껍게 하면 이 水分때문에 醃成때 塗膜의 密着性을 害칠 可能性도 생각된다. 이 방법에 의한 製品도 얇은 金屬크롬층이 鋼板面에 存在하고 있다는 것이

크롬水和酸化물 만으로는 充分한 耐蝕性を 期待하기 어렵다고 하겠다.

Mayne⁽⁷⁾의 實驗에 의하면 塗膜은 물 또는 酸素의 擴散에 대해서 抵抗力이 작기 때문에, 塗膜에 의하여 鋼材를 腐蝕環境으로부터 遮斷하는 것이 아니라, 塗膜中の 孔이나 缺陷部分을 通하는 電解質이 鋼面에 浸透하는 것을 막아서 腐蝕電池의 回路에 이온의 흐름을 막아 높은 抵抗을 만드는 것이다. 얇은 水和酸化物的 皮膜도 이와같이 생각할 수 있을 것이다.

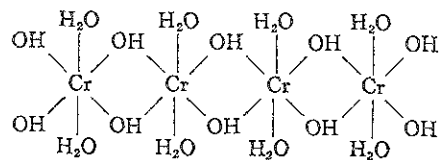


Fig. 2

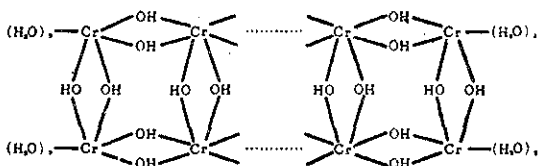
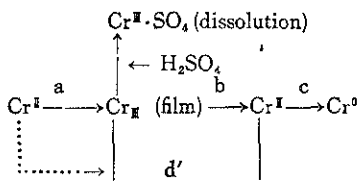


Fig. 3

크롬水和酸化물은 Fig. 2, 3에 表示된 것과 같은 network의 構造를 갖는 巨大分子로 되어 있으나⁽⁶⁾, SO⁴⁻⁻나 Cl⁻와 같은 이온이 擴散하여 가면, 이와같은 network가 切斷되어, 皮膜이 可溶性이 되어 鋼의 表面이 腐蝕環境에 接하게 된다.

이것으로부터, 크롬水和酸化물만으로는, 腐蝕環境, 特別히 酸에 對하여 充分한 保護作用을 주지 못한다고 해서, 中間層으로써 酸, 特別히 食用缶이면 枸櫞酸에 강한 層을 存在케 하는 것이 좋을 것이라 생각된다.

크롬鍍金은 少量의 黃酸의 存在下에, 크롬酸을 電解 還元하는 것으로, 크롬을 折出시키는데 宜하다. 卽, 크롬은 그 水和酸化물을 中間生成物로 만드는 것이라 생각되며, 그 機構로서 Fig. 4와 같이 推定된다. 이와 같이 하여 鋼板面上에 크롬이 折出되면, 그 生成機構에서 볼때, 그위에 크롬水和酸化물이 存在하고 있다.



- a: 浴中の 6價 Cr부터의 皮膜形成
- b: 皮膜中の 3價 Cr부터의 2價에의 還元
- c: 皮膜中の 2價 Cr부터의 7クロム電着
- d: 皮膜中の 3價 Cr의 浴에의 溶解
- d': 皮膜中の 2價 와 浴中の 6量 Cr의 反應에 의한 3價 Cr (皮膜)의 形成

Fig. 4

따라서, 이 兩者는 잘 密着되고 있고, 水和酸化물의 皮膜에 crack이 생기면 밀의 크롬이 補修의 役割을 하

는 셈이 된다. 더욱 크롬은 그 水和酸化물에 比하면 酸, 特別히 枸櫞酸에 대해 큰 耐蝕性을 갖는다.

鋼板上에 折出した 크롬은 굳어서, 0.3μ 以上の 두께가 되면 加工할때 crack이 發生하기 쉽다. 그래서 加工性을 害치지 않을 程度로 얇은 크롬鍍金을 하고, 그 위에 크롬水和酸化물을 生成시켜, 그 兩層에 의하여 耐蝕性의 向上을 꾀하는 것이 效果의이다.

鋼板上에 크롬鍍金을 하고, 그 두께를 여러가지 變化시킨 것에 鹽水噴霧試驗을 한 후, 表面의 發錆狀況을 調査하여 評點을 준다. 이 結果는 Fig. 5와 같으며 크롬 두께가 0.005μ 以下에서는 耐蝕性이 작아지는 것을 알 수 있다⁽⁹⁾ (評點 4 以上이면 좋다고 본다).

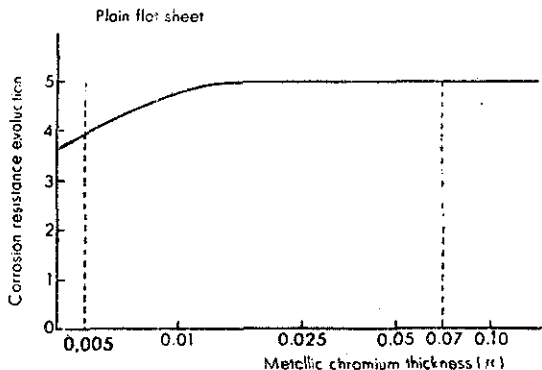


Fig. 5

다음에 크롬鍍金한 試片에 塗裝한 것을, 에리크센試驗로 5 mm 押出した 후, 1% 枸櫞酸의 묽은 液中에 浸漬하는 試驗. 또, 같이 塗裝한 것을 cross cut하여 前述한 것과 같이 5 mm 押出した 것을, 1.5% 枸櫞酸, 1.5% NaCl의 混合溶液에 浸漬하는 試驗의 두 가지 試驗結果는 Fig. 6과 같다. 이것으로 塗裝後 加工한 試片에서도 크롬 두께 0.005μ 以下에서는 耐蝕性이 작은 것을 알 수 있다. 또, 크롬 두께가 0.07μ을 넘으면 加

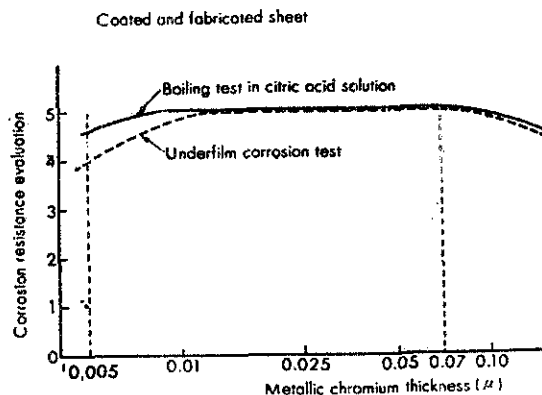


Fig. 6

이에 의하여 耐蝕성이害쳐지는 것을 알 수 있다⁽⁹⁾. 이것들의 實驗에서 크롬의 두께는 0.005~0.07 μ 間이適當하다고 하겠다.

크롬을 얇게 鍍金한 위에 水和酸化물을 被覆시킨 T. F. S. 로서는 富士製鐵(現, 新日本製鐵)에서 開發된 Can-Super 와, 八幡製鐵(現, 新日本製鐵)에서 開發된 Super-Coat 가 알려져 있으나, 兩會社의 合併으로 現在의 商標名으로는 Can-Super 로 統一되었다. 이 T. F. S. 의 斷面은 Fig. 7에 表示된것인데 X-線回折에 의하여 金屬크롬의 存在가 確認되고 있다.

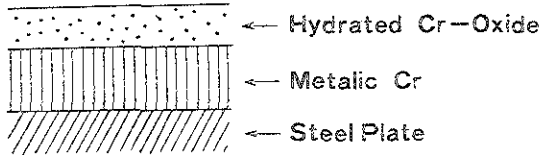


Fig. 7

結局, T. F. S. 로서 現在 世界的으로 使用되고 있는 Hi-Top 나 Can-Super 나, 그 發想은 多少 다른 것이 있다 하더라도, 鋼板面上에 얇은 크롬層을 만들어, 그 위에 水和酸化물을 被覆시킨 點은 類似하다고 하겠다.

그러나 이 水和酸化물의 性質에 관해서는 여러 說이 있어 一定치 않다. 電解할 때에 여러 條件의 差에 따라 生成되는 皮膜의 構造도 조금씩 달라지는 것도 推定된다. 이 構造에 대해서는 여러 提案이 있고, 몇가지 例를 이미 表示했으나 Müller⁽¹⁰⁾에 의한 模型圖도 Fig. 8에 表示한다.

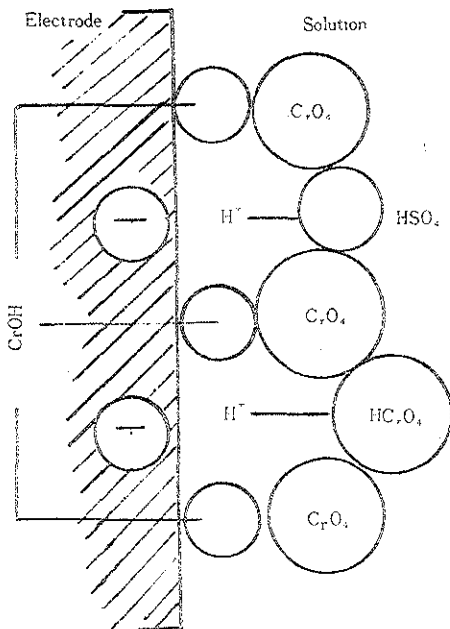


Fig. 8

內田⁽¹¹⁾等은 皮膜層 두께에 관하여는, Ellipsometry 에 의하여, 加熱時의 重要變化는 電氣微量天秤에 의하여, 加熱時의 熱分解에 의한 水分은 gas chromatography 에 의하여, 其他 赤外線吸收스펙트럼 等은 應用한 測定에 의하여, 水和酸化물의 比重은 2.32 로 하고, 皮膜中の Cr 은 44.8%, 水分이 24% 이었다는 것으로, 皮膜의 組成을 2CrOOH · 3H₂O 라 推定하고 있다.

周蔭⁽¹²⁾等은 水和酸化물 皮膜의 比重이 2.1~2.2 이며, Cr 함유量에 대하여 水和酸化물의 定量이 大略 3倍라는 것과, Ar 中에서의 加熱에 의한 重量減少가 53.5% 이었다는 것으로, 이 皮膜의 組成을 Cr(OH)₃ · 3H₂O 또는 Cr₂O₃ · 9H₂O 라고 推定했다.

한편, 井川⁽¹³⁾은 黑色크롬鍍金의 研究에서, 그 表面에 生成하고 있는 水和酸化물層은, 水酸化크롬에 크롬酸을 吸着시킨것으로, (CrO₃)_x(Cr₂O₃)_y · nH₂O 라 생각하고, 크롬酸의 定量, 加熱減量, 熱分析, X-線回折, 赤外線吸收스펙트럼 等에 의하여, CrO₃ · (Cr₂O₃)₂ · 10H₂O 라 推定했다.

그러나, Hi-Top 나 Can-Super 의 表面皮膜에서는 6價 Cr 이檢出되지 않는 것이 確認되고 있는 것으로 井川의 實驗의 것과 같다. 黑色크롬鍍金때의 T. F. S. 때와는 條件이 類似하더라도 生成皮膜에는 差가 생겨진다고 생각된다.

여러 研究者에 의한 表面皮膜의 組成을 Table 4에 表示한다⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾. 이中에서 Weiner 에 의한

Table 4

化 合 物	Cr%	H ₂ O%	發 表 者
Cr ₂ O ₃ · CrO ₃	62		Sargent
Cr(OH)CrO ₄	56		Müller
Cr(OH) ₃ (CrOH)CrO ₄	54		Levin
Cr(OH) ₃	50		Soloveva
Cr ₂ O ₃	68		Weiner
Cr(OH) ₃ · 3H ₂ O	33	52	周蔭*
2CrOOH · 3H ₂ O	46	24	內田*
(CrO ₃) _x (Cr ₂ O ₃) ₂ · 10H ₂ O			井川

*TFS 上의 皮膜

Cr₂O₃ 라 하는 結果는, 이 決定方法이 電子回折에 의한 것이기 때문에, 高眞空下에서 加熱되는 것으로 水分을 放出한 것이라 생각하여야 한다.

이와같은 것으로 부터, 크롬鍍金上의 水和酸化물의 皮膜은 生成條件에 따라 變相된다고 말할 수 있고

이 相違가 耐蝕性이나 塗料의 密着性에 甚 影響을 주는 것으로, 훌륭한 T.F.S.를 製造하는 條件이 甚 複雜하다는 것이 判定된다.

即, T.F.S.에서는 金屬크롬과 水和酸化물이 各 各 重要한 役割을 하는 것이며, 이와같이 많은 크롬鍍金을 base로 한 T.F.S.를 特히 薄크롬鍍金型 T.F.S.라 稱할때도 있다.

이것의 代表的 例로서 Can-Super의 line을 Fig. 9에 表示한다.

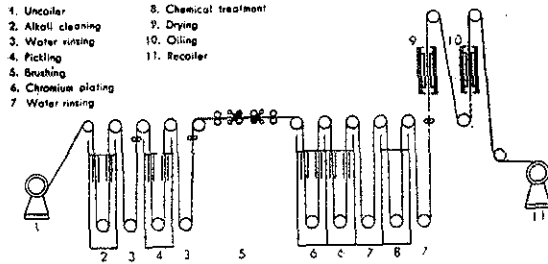


Fig. 9

Fig. 1의 Hi-Top의 line과 같이 錫의 電氣鍍金 line부터 錫의 熔融하기 위한 裝置를 除外한 것과 같은 것이며, 整流器等的 電氣設備도 錫鍍金때와 同容量이어도 좋으니, T.F.S.와 錫鍍金은 同 line을 兼用할 수 있는 利點이 있다.

電解浴으로서의 Sargent浴과 비슷한 것으로 좋고, 標準的으로는 CrO_3 가 250 g/l 짜이고, Catalytic radical로서는 荳酸, 珪弗酸等を CrO_3 의 1/100~3/100 加한다. 이것은 電流效率에 影響을 준다. 電流密度는 生産性에 큰 影響을 주므로, 높은 電流密度를 얻기 위한 適當한 添加物을 加하는 研究가 必要된다. 生産性의 點에서는 大電流를 써서 效率이 높으면 좋다. 電着量은 다음式으로 表示된다.

$$W = K \cdot \frac{J \cdot \eta \cdot L \cdot n}{V}$$

여기에서

W = 電着量, g/m²

V = Line speed, m/min

J = 電流密度, A/dm²

η = 電流效率 %

L = 鍍金浴의 길이, m

n = 鍍金浴의 數

이다.

Line speed를 높이려면, J, η, L, n 를 높이면 되나, 電流密度는 conductor roll에 의하여, 또는 크롬의 電着狀態에서 限度가 있고, L 나 n 를 크게 한다는 것은

裝置全體가 長大하게 된다는 問題가 있다.

따라서 電流效率을 높이는 添加物의 研究가 重要하다.

電解浴의 溫度는 電流效率과 表面狀況에 크게 影響되니까 適溫을 選擇할 必要가 있고, 50°C 짜이 좋다고 한다. 高溫이면 電流效率이 低下하고, 低溫이면 水和酸化物의 生成比率이 너무 커진다. 그러나 浴은 Joule熱에 의하여 溫度가 上昇하니까 50°C로 유지하려면 冷却할 必要가 있다.

電流密度는 20~80 A/dm² 짜이로 希望하는 鍍金과 line speed에 應하여 調整한다. 더욱 line speed가 90 m/min 짜의 實驗에 의하면, 電流效率은 Fig. 10에 表示되는 것과 같이 電流密度가 20 A/dm² 以上에서는 20~23%로 大略 一定하게 된다.⁽⁸⁾

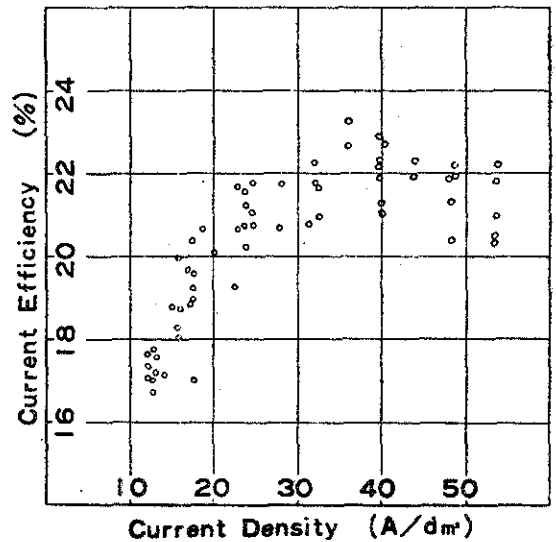


Fig. 10

크롬鍍金이 끝난 鋼板은 계속해서 後處理를 한다. 이 浴의 CrO_3 濃度는 鍍金浴의 1/3~1/5로 하고, 50°C, 3~20 A/dm²의 處理를 한다. 이것으로 適正한 水和酸化物의 皮膜이 形成된다. 그 후, 油를 塗布하는 工程이라는 錫鍍金때와 같다.

T.F.S.의 代表的 例로서 Hi-Top과 Can-Super에 關하여 說明해 왔으나, 이 두가지(舊 Super-Coat를 包含하여)가 世界的으로도 널리 採用되고 있는 것으로 技術輸出 相對國을 Table 5에 表示했다.

結果的으로, T.F.S.로서는, 여러가지 方法이 試圖된 후, 電解크롬處理로 歸着됐다고 하겠다. 그 한가지는 水和酸化物을 主로 하여 생각하고, 한가지는 金屬크롬을 主로 하여 생각한 것이었으나, 兩層의 共存

Table 5

TFS種類		技術輸出先(日本國內各 除外)	
Can-Super 製 本 日	鐵 製 鐵	National Steel Corp (USA) 1966	
		Bethlehem Steel Corp (USA) 1966	
		Youngstown Sheet & Tube Co. (USA) 1966	
		Koninklijke Nederlandsche Hoogovens (Netherlands) 1967	
		Phenix Works S. A. (Belgium) 1967	
	舊 土 富 製 鐵	Hoesch Westfaelnhütte A. G. (Germany) 1968	
		S. A. Cockerill Ougree Providence (Belgium) 1969	
		U. S. Steel Corp. (USA) 1970	
		新 製 鐵	Societe Lorraine de Laminage Continu (France) 1967
			Elizarde Iron & Steel Corp. (Philippine) 1968
Klockner Werke A. G. (Germany) 1968			
Hi-Top 製 東 洋 鋼 板	Siderurgia Nacional SARL (Portugal) 1969		
	Russelstein A. G. (Germany) 1965		
	Steel Co. of Canada (Canada) 1966		
	Steel Co. of Wales (U. K.) 1966		
	Italsider SPA (Italy) 1969		

參考文獻

- 1) 高野他：日本鋼管技報 24 (1962) 103
- 2) 北村：日本特許公告昭 35—8207 (1960) U. S. P. 2998361 (1961)
- 3) 北村：金屬表面技術 15 (1964) 303
- 4) 例, U. S. P. 2733199 (1956), 2769774 (1956), 2780592 (1957)
- 5) 東洋鋼板 Hi-Top catalogue
- 6) 周藤他：7th International Metal Finishing Conf. Hanover (1968)
- 7) J. E. Mayne: Research 6 (1952) 278
- 8) 例, 岡田：學位論文(北海道大學) (1961)
- 9) 新日本製鐵 Can-Super catalogue
- 10) E. Müller: Z. Elektrochem 50 (1944) 172
- 11) 內田他：日本金屬學會誌 33 (1969) 1286, 1290, 1295
- 12) 近藤他：鐵と鋼 54 (1968) 601
- 13) 井川：金屬表面技術 22 (1971) 117
- 14) G. G. Sargent: Trans. Amer. Electrochem. Soc. 37 (1920) 1479
- 15) A. I. Levin: Soviet Electrochemistry Vol. 2 Consultants Bur. New York (1961) 69
- 16) Z. A. Solveva 他: J. Phys. Chem. USSR 36 (1962) 392
- 17) R. Weiner: Z. Physik Chem N. F. 26 (1960) 248 Metal Finishing 64 (1966) 46
- 18) 內田：學位論文(東京大學) (1970)

속 의한 相乘效果가 認定되고 適當한 두께의 金屬코팅 물和酸化物層을 갖게 한 것으로 했다고 말할 수 있는 것이다.