

## 朱錫鍍金鋼板(錫板)에 관하여

李 鐸 成\* (Taik-Song Lee)

은 전부 錫板으로 만들어져 있다.

### 서 론

朱錫鍍金鋼板(錫鍍鋼板 또는 錫板이라고 약해서 말함) 이라 함은 통조림용空罐 및 一般用空罐의 原材料가 되는 것으로서 두께가 얇은 薄鋼板에 朱錫(Sn)이 도금되어 있는 鋼板을 말한다. 이때 原鋼板은 냉간압연한 軟鋼板이 사용되며 주석은 99.8% 이상의 순도 높은 朱錫地金이 사용된다. 우리가 흔히 시장에서 보는 꿀, 복숭아 배, 콩치, 굴등의 식품통조림罐과 페인트罐, 담배罐 등

### 재 료

#### 1. 原 板

錫板이 原材料가 되는 原鋼板은 下記와 같은 方法으로 製造된 冷間壓延鋼板으로서 두께 0.15 mm~0.5 mm, 폭 24"~36" 되는 긴 strip(帶鋼)으로 제조되거나 strip을 要求 길이로 切斷한 切斷板(cut sheet)으로 제조 공급되고 있다. (표 1)

표 1. 原板(冷間壓延鋼板)의 製造工程

工 程	工 程 設 明	備 考	
熱間壓延코일 hot coil	材 料		
↓ 酸 洗 picking	熱間壓延時 코일表面에 發生한 스케일(산화철)을 酸으로 녹여 내어 表面의 산화철을 除去한다.	酸洗라인에서 施行함	
↓ 冷間壓延 cold reducing	두께 2~3 mm의 열간압연코일을  연속압연하여 0.15~0.5 mm의  냉간압연코일을  제조하게 된다. 코일을 가열치 않고 상온에서 압연하기 때문에  냉간압연이라함.	單式4段압연기에서 可逆式으로 압연하거나 (5스탠드)연속4段압연기에서  연속  냉간압연함	
↓ 연 속 아 닐 링	電解脫脂	냉간압연시 表面에 묻은 冷延油를  전해 탈지하여 表面의 기름 오물등을  제거한다.	脫脂라인에서 施行함
	상자아닐링 box annealing	batch式 상자형  아닐링爐에서  냉간압연에 의하여  가공화된  材料를  아닐링하여  요구되는  경도로  軟化시킨다.	상자  아닐링爐에서 不連續的으로  아닐링함
	연 속  아 닐  링	連續아닐링라인에서  코일을 풀면서  연속 전해 탈지하여  계속  연속아닐링 한다.	연속아닐링 라인에서  시행함
↓ 冷間壓延 double reducing	調質壓延 skin pass rolling	냉간압연스트립의 形狀을 平順하게 하고 表面 粗度를 調整하고 表面경도를 調整하기 위하여  아닐링된  판을  조절압연한다. (압연율 0.5~4%) 0.20 mm 이상의 두꺼운판은  이방법으로  대개  제조된다.	單式 혹은  오스랜드식 4段 또는 2段  압연기에서 施行함
	冷間壓延 double reducing	0.15~0.20 mm의  얇은  판은  조절압연하지 않고 2次  냉간압연하여  요구되는  두께의  판을  생산하게 된다. L.R. 판이라고도함. 압연율 20~50%	대개 3스탠드 4段  압연기에서 施行함
↓ 코일準備 切 斷	코일상태로  생산된  壓延鋼板의  兩邊을  깨끗이  절단(edge  treaming) 하거나  코일의  크기를  변경하거나  不良부분을  잘라  내거나  하는  공정코일로  공급하지  않고  切斷板으로  공급할때는  절단하게  된다.		

(1) 原板의 成分

原板은 化學成分에 따라 여러가지 鋼種으로 區分할 수 있으며 한국공업규격(KSD 3513)에 의하면 表 2와 같이 2가지로 區分하고 있다.

표 2. 한국공업규격의 원판성분

강 종	C	Si	Mn	P	S	Cu
MR	<0.13	<0.01	<0.60	<0.02	<0.05	<0.20
MC	<0.13	<0.01	<0.70	<0.15	<0.05	<0.20

표 3. 미국공업규격의 원판성분

종 류	화 학 성 분	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	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	<0.150	<0.05	0.010	<0.20				
D		<0.12	0.60	<0.020	<0.05	0.020	<0.20				
N	L,MR,MC種에 질소(N)를 최소한 0.07%첨가 한것										

으로 L, MC형 강의 중간성질을 가지고 있다. 따라서 L, MC 보다 MR 型이 많이 사용되고 국내석판은 주로 MR 型이 일반용으로 사용되고 있다.

③ M.C. 型鋼(mechanical copped steel) : 磷(P)의 함유량이 많기 때문에 耐食性이 약한 대신 기계적 강도가 높다. 따라서 耐食性보다 강도가 요구되는 곳에 사용된다. 예를 들면 맥주, 콜라, 탄산음료 등 內部壓力이 높은 罐에 사용된다.

④ D 型鋼 : 高度의 가공성(深紋用)과 非時効性을 要求하는 용도에 사용하며 알미늄으로 脫酸한 鋼(Al-killed teel)이다.

※ N 型鋼 : L 型, M.R 型, M.C 型 鋼에 각각 질소(N)를 첨가해서 강도를 증가시킨 것으로 L-N 型, MR-N 型, M.C.-N 型으로 表示한다.

(2) 鋼 種

鋼을 製造하는 製鋼過程中 多量の 酸素가 熔鋼(녹아

그러나 미국에서는 표 3과 같이 耐食性和 가공조건에 따라 국내규격보다 많은 종류의 鋼種으로 區分하고 있다.(표 3)

① L 型鋼(low metalloid steel) : Ni, Cr, Mo 등의 有害元素가 적은 鋼으로 高度의 耐食性이 필요한 食品容器에 使用되며 대신 기계적 強度는 다른 鋼種보다 약하다. 腐食性이 강한 사과주우스罐등에 使用된다.

② MR 型鋼(medium residual steel) : L 型鋼보다 有害元素가 많이 含有되어 있기 때문에 L 型보다는 耐食性이 떨어지며 기계적 강도는 MC 型보다 떨어지는 강도

있는 鋼)中에 함유하게 되므로 製鋼이 끝나면 이를 제거하기 爲해서 脫酸을 하게되며 脫酸정도에 따라 3가지로 鋼을 大別한다. 이때 脫酸劑로는 Fe-Mn, Fe-Si, Al 등이 사용된다. 탈산이 가장 약한 강을 rimmed steel, 탈산이 중간정도 된것을 semi-killed steel, 탈산이 완전히 된 것을 killed steel 으로 구분하며 錫渡用원판은 rimmed steel 과 capped steel (탈산도는 rimmed steel 과 같으나 造塊法이 다름)이 대부분 사용된다.

2. 朱 錫

錫은 녹이 나기 쉬운 냉간압연원판의 表面을 덮고 있는 錫板의 원재료로서 靑色이 비치는 銀色으로 금속광택이 있으며 常溫에서도 展延性이 좋고 대기 중에서도 변색하지 않으며 화학적으로 안전하여 인체에 해가 없다. 여러곳에 사용되지만 錫板에 많이 사용된다. 錫板 製造에 使用되는 錫의 品位는 99.8% 以上으로 불순물은 주로 Sb, As, Pb, Ag, Bi, Cu, Fe, S 등이며 錫의

표 4. 주석판의 불순물 최저량

종 류	기 호	화 학 성 분					
		Sn	Pb	Sb	As	Cu	Fe
1 종	Sn 1	99.9	<0.020	<0.020	<0.020	<0.030	<0.020
2 종	Sn 2	99.8	<0.020	<0.030	<0.040	<0.030	<0.020

成分은 한국공업규격에서 표 4과 같이 불순물의 量을 규정, 억제하고 있다.

錫板의 種類

1. 原板에 의한 區分

(1) 原板性분에 의한 區分

原板의 化學成分에 의하여 L, MR, MC, D型鋼으로 표시, 구분하고 있다. (표 2,3 참조)

(2) 原板製造方法에 의한 區分

a. 일반용석판(conventional tinplate) : 원판제조공정에서 설명한 바와 같이 냉간압연하여 조절압연한 원판으로서 두께가 0.20~0.50 mm의 석판은 대부분 이 방법으로 만들어지며 일반용으로 널리 사용된다.

b. DR 錫板(double reduced tinplate) : 냉간압연후

아닐링하여 다시 냉간압연(double reduced) 하여 (20~50%압연율) 제조한 원판으로 두께가 얇은 경우 이 방법에 의하며 이때 조절압연은 하지 않는다. 두께가 얇은 대신 기계적 강도가 높기 때문에 재료의 절약을 가져오게 되었으며 맥주罐, cola 罐 등 內壓罐에 많이 사용된다. 두께 0.15~0.20 mm의 얇은 원판은 대부분이 D.R. 방법에 의하여 제조된다.

(3) 조절도(temper grade)에 의한 구분

조절도는 석판의 기계적 성질의 대표적인 품질특성으로 원재료의 화학성분, 원판 제조공정중 아닐링 조절압연 2次압연등에서 최종적으로 결정된다. 측정방법은 superficial rockwell(표면 록크웰) 경도계에서 하중 15 kg, 30 kg, 45 kg에서 1/16" steel ball이나 diamond cone으로 측정하게 된다. 측정방법에 따라 Hr 30 T(30 kg 하중 steel ball), Hr 45 N(45 kg 하중 diamond cone)

표 4. 조절도에 의한 구분 (KSD 3513)

상 자 아 닐 링		연 속 아 닐 링	
기 호	목표경도 (Hr 30 T)	기 호	목표경도(Hr 30 T)
T-1	49±3		
T-2	53±3		
T-2 1/2	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 6. AISI 규격(조절도와 중요용도) ※ CA: Continous annealing

분 류	기 호	목표경도	특 성	주 용 도
상 자 아 닐 링	T-1	52이하	심한 가공용 軟質材(deep drawing)	노즐 口金蓋
	T-2	50~56	中정도의 가공용 약간의 강인성	링 椀蓋
	T-3	54~60	가공이 심하지 않는것. 적당한 강인성 있음	罐天地, 胴, 大型罐의 蓋王冠 등
	T-4	58~64	T-3보다 강인성이 요구되는 一般罐	罐天地, 胴, 王冠 (병뚜껑)
	T-5	62~68	挫折抵抗이 있는 강인성이 높은 인(P) 첨가강	부식은 약하나 강도를 요구하는 罐의 天地, 胴
	T-6	67~73	매우 높은 강인성이 있는 인(P)첨가강	맥주罐 天地
연 속 아 닐 링	T-4CA	58~64	中정도의 成型성과 상당한 강인성 겸비	蓋, 罐의 天地, 胴
	T-5CA (TO)	62~68	挫折抵抗이 있는 높은 강인성 재료	罐의 天地, 胴
	T-6CA	67~73	強度가 매우높은 磷(P)첨가 鋼	맥주罐의 天地
Double reduced (2重 壓 延한것)	DR-8	73	壓延方向引張強度 80,000 psi (56 kg/mm <sup>2</sup> )	경이 적은 관의 동체와 天地
	DR-9	76	// 90,000 psi (63 kg/mm <sup>2</sup> )	罐經 큰 罐의 동체와 天地
	DR-10	80	// 100,000 psi (70 kg/mm <sup>2</sup> )이상 질소첨가강	맥주, 탄산음료 관의 天地

등으로 표시한다.

錫板은 맥주罐, 에어졸罐 등 高壓에 견디는 강도를 요구하는 것으로부터 軟質로서 높은 가공성을 요구하는 것까지 그 용도에 응해서 여러가지의 조질도가 필요하게 된다. 석판의 조질도는 일반적으로 Hr 30 T(30 kg 하중 steel ball로 측정) 정도로 표시한다.

용도의 다양성을 만족하기 위하여 KS D 3513에서는 10종류의 조질도를 규정하고 있으며 AISI에서는 더 많은 종류의 조질도를 규정하고 있다. (표 5, 6 참조)

Soft drink(청량음료), 맥주罐의 재료로서는 얇고 강도가 높은 DR 석판이 많이 사용되고 그 수요도 증가하

고 있으며 따라서 罐材料的의 절약을 기하게 되었다.

(4) 表面粗度에 의한 區分

E.T. 錫板은 原板의 表面粗度에 따라 여러가지로 구분할 수 있다. 즉 냉간압연 후 조질압연시 압연 roll의 표면가공을 여러가지로 해서 그 모양이 원판에 남도록 하고 원판표면 粗度가 전기석도금 후에도 그대로 남아 여러가지 표면 모양을 가지게 하고 있다. H.D. 석판은 다량의 錫을 용융도금함으로 원판조도의 효과가 H.D. 도금 후 대부분 없어지므로 이러한 구분이 불가능하다. (표 7 참조)

표 7. 표면粗度에 의한 구분

분 류	종 류	용 도
Shot blasted roll finish (압연 roll을 shot blast 해서 끝손질 한 것)	1. Shot blast finish (SBF) : 표면조도가 높기 때문에 ET 석판을 제조한후에도 거울면과 같은 광택은 없으나, 銀色의 美麗한 無反射 광택이 있다. 동조립통을 開罐했을 때 內面부식 상태가 난반사에 의해 균일하게 보인다 ET에서 광택 처리함	장식용 罐 선물 罐 식 罐
	2. Matle finish : SBF 보다 표면조도가 높고 ET 석판제조시 광택처리 하지 않기 때문에 전기석도금 상태 그대로의 무광택 은회색의 석판이 제조된다.	병뚜껑용 (王冠)
Ground roll finish (압연 roll을 研磨 지석으로 끝 손질 한것)	3. Stone finish : 板表面에 압연로루 가공시의 研磨砥石자국이 압연방향을 따라 남아있는 것이 板은 작은 刮힘 abrasion에 둔감함으로 많이 사용됨. ET에서 광택 처리함	일반용 (외국에서 주로 사용)
	4. Bright finish : 粗度가 제일적인 판으로 이원판으로 제조한 석판은 거울면과 같은 표면광택이 있음	일반용 (국내에서 주로 사용)

국내에서는 현재 주로 bright finish와 matle finish가 사용된다. 그러나 일본 미국 등지에서는 bright finish 대신 stone finish가 주로 많이 사용된다.

2. 鍍金에 의한 區分

(1) 鍍金方法에 의한 구분

가) 熔融朱錫鍍金鋼板(H.D. 錫板)

용융되어 있는 錫중에 切斷된 原板을 연속으로 浸漬하여 용융도금한 후 板에 도금된 불규칙적인 多量의 錫을 3組의 로루로 짜면서 도금량을 조절, 균일화해서 제조한 석판으로 두꺼운 부착이 되어 있다. 용융 석도금 방법은 斷度를 10m/min 이상 올리는것이 不可能하며 錫附着量을 약 8g/m<sup>2</sup> 이하로 부착시키기 어렵기 때문에 大量生産이 不可能하고 錫附着量을 절약하기 어렵기 때문에 점차 E.T. 석판으로 전용되고 있으며 美國의 경우는 H.D. 석판 생산을 68년도 이후 중지하고 있다.

나) 電氣朱錫鍍金鋼(E.T. 錫板)

錫이 용해되어 있는 水溶液中에서 錫을 十極(陽極)원판을 一極(陰極)으로 하여 電解鍍金한 錫板이다.

E.T. 석도금방법은 速度를 600 m/min 까지 올릴 수 있고 도금량을 自由로 조절가능 (28m<sup>2</sup>의 부착도 가능함)하므로써 大量生産이 可能하여 E.T. 석판 수요가 급

증하고 있으며 食品罐도 E.T. 석판으로 전용하고 있다.

ㄱ) 光澤錫板(bright tinplate)

Bright finish 한 原板을 전기도금하여 광택처리한 광택석판으로 현재 국내에서 가장 많이 사용하고 있다.

ㄴ) Matte 錫板

Matte finish 한 원판을 전기도금한 후 광택처리하지 않고 전기도금시의 은회색 그대로 제조한 석판으로 대부분 왕관용(王冠用)으로 사용하고 있다.

표 8. 도금에 의한 구분 (KSD 3516)

종 류	기 호
전기주석도금 강판	E.T
용융주석도금 강판	H.D

※ E.T : Electrolytic tinning

H.D : Hot dipping

(2) 錫附着量에 의한 구분

錫板은 錫附着量에 따라 다음 표 9, 10와 같이 구분할

수 있는데 E.T. 경우는 H.D. 에 비하여 부착력이 적지만 균일하게 부착되므로 H.D. 보다 작은 부착으로 동등한 효과를 기대할 수 있다. 특히 E.T. 의 경우는 앞, 뒷면의 도금 전류를 다르게 하므로서 뒷면의 부착이 다른(differential coating) 錫板을 제조할 수 있다. 즉 부식이 강한 內面은 #75, #100 등 두꺼운 부착으로 하고 부식이 약한 外面은 #25, #50 등 얇은 부착을 한다든가 enamel 이나 lacquer

등을 도장하는 경우에는 두꺼운 부착이 필요없게 되므로 #25, #50 부착을 하게 된다.

※ 上記表는 1m<sup>2</sup>의 양면 부착량을 나타낸 것이며 다만 E.T. 의 호칭 부착량의 괄호내의 것과 E.T.-D의 호칭 부착량 및 최소 평균 부착량은 1m<sup>2</sup>의 한쪽면의 부착을 나타낸 것이다.

(註) #25……#100은 원래 美, 英의 부착량 단위인 lb/B.B에서 유래된 숫자인데 1 lb/B.B는 11.2g/m<sup>2</sup>에 해당한다. B.B. (base box)는 20'×28' 판 56장의 면적에 해당된다.

(예) 0.25 lb/B.B.×11.2g/m<sup>2</sup>=2.8g/m<sup>2</sup>(한쪽면)

표 9. 전구 주석도금강의 광택

종 류	기 호
양면의 주석부착량이 다른 석판 Matte 석판	D
코일 석판	M
	C

표 10. 鍍金방법에 의한 鍍錫量

기 호	주석부착량표시	호칭 부착량 (g/m <sup>2</sup> )	최소평균부착량 (g/m <sup>2</sup> )
E.T.	# 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
E.T.D	# 50/25	5.6/2.8	5.05/2.25
	# 75/25	0.4/2.8	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
	# 100/75	11.2/8.4	10.1/7.85
H.D.	# 110	24.6	19.6
	# 125	28.0	22.4
	# 135	30.2	23.5
	# 150	33.6	26.7

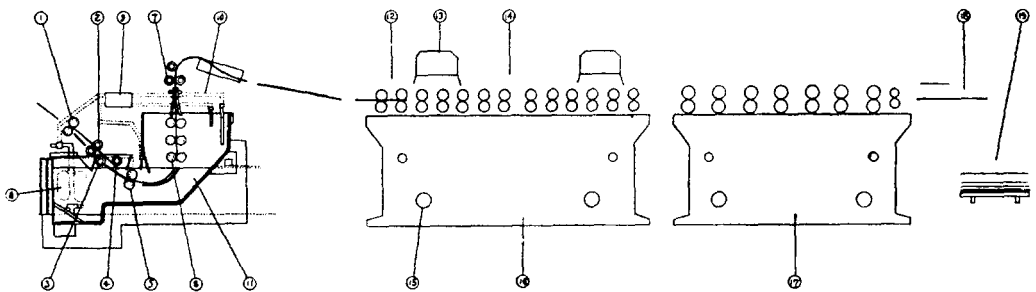
錫板의 製造工程

1. 熔融朱錫(熱漬) 鍍金工程(Hot dipping process)

용융되어 있는 錫中에 표면을 깨끗이 처리한 薄鋼板을 절단될 상태로 연속적으로 침적해서 석판을 제조하는 공정으로 切斷板을 장입하므로서 생산속도가 느리다.

표 11. 熱漬鍍金 工程

공 정	공 정 설 명
原板(切斷板)	이 작업은 제일 초기 작업으로서 원판의 표면에 붙어있는 산화피막이나 오물을 제거하고 錫鍍金에 적당한 표면을 얻기위한처리임
1) 酸洗	
2) 水洗	板에 묻은 酸을 물로 씻는 공정
3) 裝入	錫鍍金하기 위하여 데이비스 피터(Davis ferter)에 板을 장입하는 공정
4) Flux 처리	酸洗이후에 남아있는 마량의 산화물 및 오물을 제거하고 원판의 활성화를 시키기 위하여 flux 층을 통과시킨



- ① 워터 롤(water roll)
- ② 미들 롤(middle roll)
- ③ 스크랩 롤(scrape roll)
- ④ 스킴잉 롤(skimming roll)
- ⑤ 엑시트 롤(exit roll)
- ⑥ 틴닝 롤(tinning roll)
- ⑦ 캐처 롤(catcher roll)
- ⑧ 熱源
- ⑨ 油·錫溫度計
- ⑩ 冷却用 air
- ⑪ 錫爐(tin pot)
- ⑫ 馬毛 roll
- ⑬ 엘레베이터(elevator)
- ⑭ 연마 roll
- ⑮ 스프로킷(sprocket)
- ⑯ 前 dry cleaner
- ⑰ 後 dry cleaner
- ⑱ 選別

그림 1. H.D. 製造 工程圖

5) 鍍金	Flux 층을 통과한후 용융석(약 360°C)을 통과하면서 熱漬도금된다. 그러나 이 도금상태는 板에 다량의 錫이 불규칙하게 부착되어 있으므로 palm 油에 담겨있는 3組의 珌닝을 통과하면서 불규칙한 부착을 균일하게 하며 도금면을 평활하게 한다. 즉 珌닝로 주의 속도 및 압력으로 도금량을 조절하게 된다.
6) 研磨 Dry cleaner	鍍錫機(tinning machine)을 통과해 나온 도금면에 묻어있는 다량의 palm 油를 속도가 다른 여러組의 cleaning roll를 통과하면서 油를 닦아 낸다.
7) 選別	외관을 限度見本에 따라 選別하게 된다. 도금 불량은 再 도금을 하지만 型狀불량은 불합격이 된다.
8) 검사	선별한 로르를 샘플링하여 습점판정을 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(Sn<sup>+2</sup>)을 함유한 수용액 중으로 통과시키면서 강판을 一極으로, 錫電極을 十極으로 해서 전기적으로 錫을 연속 電着鍍金하여 珌단하거나 coil 狀 錫板을 제조하는 공정

표 12. 전기주석도금공정

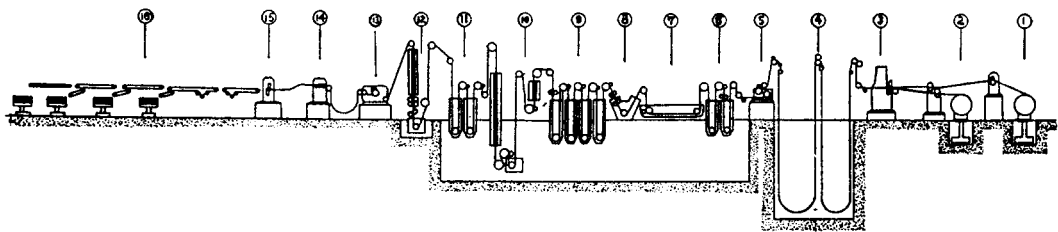
공정	공정 설명
1. 준비부 1) uncoiling	2개의 코일 풀다가 교대로 스트립을 풀면서 라인에 코일을 연속적으로 공급하게 된다. 즉, 코일을 푸는 공정

2) 용접 No.1 코일 풀다가 다 풀려 나가면 이 코일의 꼬리에 No.2코일 풀다의 머리부분을 용접하여 라인이 연속적으로 운전되도록 한다. 또 용접과 처리부분 사이에 looping pit 가 있어서 coil 을 이 핏트에 풀어 저장해 두었다가 용접하는 동안 라인에 공급하게 되어 라인이 정지하지 않고 연속적으로 된다.

2. 前處理 스트립 표면의 기름이나 오물을 제거하기 위하여 알칼리액 중에서 전해 탈지하고 水洗하게 된다.  
3) 脫脂 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 통전 물을 싸고 도는 원판 스트립에 (-) 전류, 錫棒(錫電極)에 (+) 전류를 통해서 錫電極에서 錫이온이 전해되어 액중에 녹아 들어가서 액중의 錫농도를 유지하게 되고 액중의 錫이온(+)이 원판(-)에 電着하게 된다.  
도금로는 두개의 탱크가 연속되어 있어서 上, 下 오르 내리며 도금량은 전류로서 조정하여 필요한 부착량을 전착시킨다.

4. 後處理  
6) 리플로 電着 상태의 석판은 은회색의 무광택 판이므로 錫이 용융할 정도로 스트립에 전류를 통하여 표면의 錫을 가열, 용융한후 水冷시켜 광택을 부여하게 되고 합금층을 형성하게 된다.  
7) 전기화학처리 리플로에서 생긴 불균일한 산화막을 증크롬산 소다액 중에서 전기적으로 음양처리하여 錫표면에 안정한 산화막의 보호피막을 형성시켜서 내식성을 향상시키는 공정  
8) 유막처리 석판 표면에 유막을 입히는 공정



- ① #1 언코일러(uncoiler)
- ② #2 언코일러(uncoiler)
- ③ 웰더(welder)
- ④ 루핑 핏트(looping pit)
- ⑤ 드래그 부라이들(drag bridle)
- ⑥ 脫脂槽
- ⑦ 산세조
- ⑧ 스크러버(scrubber)
- ⑨ 鍍金槽
- ⑩ 리플로우(reflow)
- ⑪ 化學處理槽
- ⑫ 塗油槽
- ⑬ 텐션 부라이들(tension bridle)
- ⑭ 레벨러(leveler)
- ⑮ 쉬어(shear)
- ⑯ 콘베이어 및 파일러(conveyor and piler)

그림 2. E. T. 製造 工程圖

5. 出口部分 레벨링 절단	많은 roll 을 통과하는 동안에 굽혀진 판을 평활하게 교정하여 요구되는 크기로 절단한다. 이앞에 recoiler 가 있어 요구에 따라 coil 상태로 감기게도 함.
선별 검사	板 의 판을 일정한 기준(한도 건본)에 의거 선별하게 된다. 선별된 제품을 샘플링하여 검사한다.

### 錫板의 構造

석판의 품질을 향상시키고 석판의 특성을 파악하기 위하여 많은 연구가 있었다. 따라서 석판구조에 대해서 많은 것은 석판의 특성이나 품질을 파악하는 좋은 자료가 되는 것이다. 석판의 단면을 모형적으로 도시하면 그림 3과 같다.

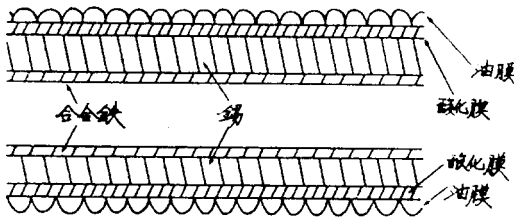


그림 3. 錫板의 斷面圖

各層의 두께가 어느 정도 되는가를 비교해 보면 아래의 표 13과 같다.

표 13. 錫板의 各층의 두께

	Å(mm)	400 만배
油 膜	50Å(0.000050)nm	20 mm
酸 化 膜	25(0.000025)	10 mm
錫 層	13,000 (0.0013)	5,200 mm
合 金 層	1,300 (0.00013)	520 mm
地 鐵	2,500,000 (0.25)	1,000,000 mm

### 錫板의 耐蝕性

#### 1. 鐵—錫의 電位(錫板腐蝕)의 전기 화학적 설명

일반적으로 異種의 금속을 접촉해서 전해질을 함유하고 있는 수용액 중에 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 표준 전위 열에서 보면 대개 알 수 있다. 그러나 통조림 内部에서 철과 錫사이에는 이러한 원칙에 따르지 않고 있다. 즉 전위열에서 생각하면 錫이 貴하고 鐵이 賤하기 때문에 鐵이 양극적으로 용해하게 될 것으로 생각되지만 脫氣한

통조림 缶内에서는 電位관계가 반대가 되어서 錫이 貴생적으로 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 내면 부식속도를 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/dm<sup>2</sup>, (1680 g/m<sup>2</sup>)인 H.D. 錫板에 0.7mm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> 정도의 小孔이 있다. 이 小孔은 대개는 부착량이 적어지면 증가한다. 鐵이 錫에 대하여 음극일때 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.

罐내용물 중에 음극의 분극을 적게하는 물질, 즉 음극 減極劑가 함유되어 있으면 부식은 현저히 촉진된다. 산소, anthocyan 色素가 그 대표적 例가 되며 경험적으로도 이 두 물질이 부식을 촉진시키는 것을 알 수 있다. 과일 罐에서 자주 볼수 있는 head space 하부의 液 界面의 錫 부식이 심한 것은 head space 부분에 잔존되어 있는 산소의 작용이 급격히 界面 부분의 錫을 용해시켰기 때문이다. 罐内에서 錫이 용출될 때 罐内の 산소나 산화제가 소비되었을 뿐 아니라 용해 생성된 환원성의 제 1錫 이온이 鋼에 對해서 효과적인 억제제의 역할을 해서 罐内부식을 지연시키는 작용을 하게 된다. 따라서 통조림 제조 후 초기에 대해 심한 부식이 일어나며 그 부식속도는 시간 경과에 따라 점점 느리게 된다.

#### 2. 錫板의 耐蝕性

錫板의 구조도에서 본 바와 같이 錫板은 여러층으로 되어 있어서 素地鐵面을 보호하고 있다. 各層이 비록 두께가 얇지마는 각각 錫板耐蝕의 한 부분을 담당하고 있으며, 각 층의 耐蝕性的의 總和가 錫板의 전체적인 내식성으로 나타나게 된다.

##### (1) 合金層과 耐蝕性

합금층이 생성되는 것은 錫을 鐵板에 부착하게 하기 때문에 반드시 필요하며 합금층 그 자체는 脆性이 있지만 그 두께가 H.D.의 경우 약 0.1747 μ(0.0001747 mm), E.T.의 경우 약 0.0932 μ(0.0000932 mm)로서 매우 얇고 변형이 쉬운 錫이 덮혀 있고 두꺼운 절판이 밑에 있기 때문에 가공에 전혀 영향을 주지 않는다. 耐蝕性에서 볼때 합금층은 錫層이 어느 정도 용해하고 난후에 錫層 대신으로 耐蝕 역할을 하게 되고 錫層의 有孔부분에 鐵地金 대신 합금층이 노출되어 있으면, (그림 5 참조) 鐵素地面을 보호하게 된다.

합금층이 과다하게 많다는 것은 錫層이 적어지는 상관관계가 있기 때문에 내식은 오히려 감소하게 된다.

합성층은 Fe, Sn<sup>2+</sup>으로서 錫과 鐵의 금속간의 화합물이며 錫판에 합금층이 노출되어 있어도 녹은 슬지 않는다.

### (2) 錫層과 耐蝕性

석판은 표면이 錫으로 완전히 덮혀 있어야 하지만 실제 수많은 小孔이 존재하고 있으며 이 부분에 素地鋼板이 노출되어 있다. 錫과 이 노출면은 과실罐 등의 부식용액에서 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 음극 전류 밀도가 높고, 分極이 커서 부식 전류가 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 發錆하게 된다. 석판이 통조림 용 罐에 사용되는 것은 이러한 전기화학적 성질에 의하여 무해한 錫이 회생적으로 용해되어 철면을 보호하는 이점과 錫은 변형이 쉬워 空罐加工時 표면 파괴가 일어나지 않는 이점이 있기 때문이다.

### (3) 酸化膜과 耐蝕性

산화막에는 석판 표면의 錫이 산화해서 생성된 산화피막과 E.T. 석판 제조시 실시한 화학처리 피막이 있다.

산화피막은 錫層의 錫이 산화되어 생성된 것으로 산화제1석(SnO)과 산화제2석(SnO<sub>2</sub>)으로 구분한다. SnO<sub>2</sub>는 매우 안정하여 이 산화 피막량이 증가하면 耐蝕性이 증가하고 대체로 100°C 이하의 범위에서 발달 성장하며 SnO는 매우 불안정하여 이 膜량이 증가하면 耐蝕性이 저하하며 100°C 이상의 온도 범위에서 발달 성장한다. 화학처리 피막은 석판을 증크롬산 용액중에서 電解처리함으로써 생긴 chromate 피막으로서 Cr<sup>3+</sup>의 산화물로서 연구 발표되고 있다. 이 크로메이트 피막을 처리한 석판은 내식성이 좋게되고 락카 후 加熱時 錫의 산화, 장기저장중 錫의 산화에 의한 변색, 硫化, 異變 저장중 녹의 발생등을 억제하는데 매우 효과가 있다. 또 화학처리에서는 SnO<sub>2</sub>의 안정한 피막이 성장되기 때문에 우수한 피막이 형성된다. 특히 피막중 Cr 量이 많으면 耐蝕性이 좋게 된다. H.D.의 경우 산화피막을 SnO, SnO<sub>2</sub>의 산화피막으로 산화막이 성장하여 黃變현상을 일으키는 수가 있으며 내식성도 E.T.의 피막보다 못하다. E.T.의 경우는 화학처리 피막으로서 工程中에 화학처리 공정이 있어서 내식성이 우수한 피막을 형성시킬 수 있다. 즉 가열 또는 저장에 의한 黃變, 異變, 發錆현상에 내식성이 우수하다. 최근에는 硫化異變에 우수한 특수 화학 처리방법도 연구 발표되고 있다.

### (4) 油膜과 耐蝕性

塗油의 목적은 석판제조후 적재, 검사, 空罐제작 작업시 취급상 윤활작용을 하여 기계적 손상을 방지하고 수송중 진동, 마찰에 의한 abrasion 및 흠 발생을 방지하고 산화막 파괴를 방지할 뿐 아니라 공기와 석판의 직접 접촉을 차단하여 석판 저장중의 發錆, 산화, 변색을 억제한다. H.D.의 경우 대개 palm oil을 사용하고 있으며 300 mg/B.B.~850 mg/B.B.의 oil이 塗布되어 있고 E.T.의 경우는 salad oil D.O.S. (dioxyol sebacate)등을 사용하고 있으며 100 mg~300 mg/B.B.이 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 구분과 무제한으로 공급되는 산소에 의하여 도금층의 pore 부분의 노출면이 석보다 전위가 낮기 때문에 양극적으로 용해되어 철의 수산화물같이 녹이 나는 것이다. 따라서 pore를 줄이기 위하여 부착을 두껍게 하면 녹이 슬기 어렵게 되지만 경제적인 면에서 볼때 불가능하게 된다.

罐外面 發錆은 공기중 방치상태에서만 녹이 스는 것이 아니고 통조림 제조 공정중의 요인이 크게 부식을 좌우하게 된다. 예를들면 내용물 충전시 鹽水, 액즙이 관외면에 묻어서 발청이 유발될 때도 있고 살균후 냉각시의 水質, 건조 조건, 저장 조건을 철저히 관리하지 않으면 外面에 녹이 쓸 경우가 많다.

### (6) 錫板罐內面の 腐蝕

錫板은 現在 食品容器로 많이 사용되고 있는데 各各의 內容物에 적당한 耐食性을 가지고 있어야 한다. 缶內面부식에 대해서는 부식에 관계있는 因子가 매우 많은데 缶材, 食品통조림 처리방법, 저장조건등이 중요한 因子가 된다.

#### 가) 腐蝕의 種類

앞에서 말한 공기중 부식은 주로 缶外面의 부식으로 최근에는 缶外面은 인해를 하는 경우가 많기 때문에 관외면 부식문제는 많이 감소되었으며 주로 문제가 되는 것은 缶內面부식이다.

缶內面부식은 다음 4가지로 大別할 수 있다.

1) 缶內面の 黑變등의 變色腐蝕

2) 缶內面の 錫의 溶解腐蝕

3) 缶內面の 鐵溶解에 의한 부식

4) 上記 3가지가 복합해서 일어나는 부식

錫板의 부식은 錫板單獨으로 일어나는 것 보다 缶內面に 접촉하는 內容物의 特殊한 부식環境에서 일어나는 것이다.

나) 缶內面부식에서 영향을 미치는 諸因子

內容物에 함유되어 있는 여러가지 성분에서 缶內



면부식은 현저하게 달라진다. 예를들면 硝酸鹽, 亞硝酸鹽, 蔞酸鹽등을 포함한 食品과 투명한 색상을 가진 有色果實에 포함되어 있는 anthocyan 색소를 함유한 食品은 內面부식을 촉진하게 된다. 그와 반대로 未知의 天然 內面부식 억제물질을 含有하고 있는 食品도 있다. 이 외에도 조미의 방법, 액즙의 종류에 따라 내면부식의 상태는 달라진다. 여러가지 경로에 따라 硫黃, 亞硫酸鹽, 硫化物이 食品에 混入되면 조건에 따라서 罐內面은 현저하게 黑變되는 경우가 있다.

다음은 罐에 食品을 넣는(통조림 제조) 조건에 따라 부식이 달라진다. 즉 罐의 脫氣가 重要한 因子로서 罐內微量의 酸素가 殘存해도 내면부식은 촉진되기 때문에 될수록 高眞空으로 空氣를 제거하여 卷縮하여야 한다. 위에서 말한 硝酸鹽이 부식에 미치는 영향은 크지만 산소가 共存하지 않은 경우에는 현저히 그 부식성이 감소한다.

罐의 head space (罐에 內容物을 충전할때 상부에 약간의 空源이 생기지만 고온살균한 후 냉각시 체적이 수축해서도 생기는데 이 부분은 진공이 높아서 微量의 산소만 함유해야 한다.)도 중요한 인자가 된다. Head space 가 클수록 잔존산소가 많아질 위험이 있으며 너무 적으면 소량의 수소 발생으로 이부분의 진공도가 빨리 적어져서 罐의 內壓이 不當하게 커져서 수소팽창관이 발생할 위험이 있다.

그의 진공도, 가열살균의 조건, 살균후 냉각속도도 하나의 부식인자가 된다. 가열시는 반응속도가 증가하기 때문에 고온에서 장시간 방치하면 내면부식은 현저히 증가하게 된다. 마찬가지로 통조림의 저장온도는 내면부식과 밀접한 관계가 있어 저장온도가 높을수록 罐의 수명은 짧아진다. 즉 21°C에서 4년간 보관할 수 있는 罐이 38°C에서는 1년 정도 밖에 저장할 수 없다.

다) 罐內腐食의 過程

錫은 산소나 酸化性物質이 없는 경우에는 弱有機酸에 對해서 耐食性이 크다. 그러나 鐵은 酸素가 없는 경우에도 容易하게 弱有機酸에 溶해된다. 그러나 錫과 鐵을 접촉해서 산소를 함유하지 않은 弱酸에 담그면 錫이 부식되고 鐵은 부식에서 보호된다. 이것은 錫과 鐵이 부식액 중에서 couple 이 되어 錫이 부가 되고 鐵은 賣가 되도록 電池를 형성하기 때문이다. 錫과 鐵의 부식액중에서의 電池형성과 그 極性의 관계는 석판의 부식을 고려할때 매우 중요하기 때문에 오랜 연구가 있었다. 위의 경우 錫이 溶해되고 鐵이 보호되는 것이 錫이 陽極, 鐵이 陰極으로 되어 錫이 서서히 溶해되어 錫鹽을 형성하기 때문이다.

한편 酸素나 酸化劑가 存在하는 경우의 부식액중에서는 상기관계는 반대가 되어 전지의 극성이 바뀌어서 鐵

이 급속히 부식된다. 이것이 극단적으로 진행되면 鐵이 小孔(도금 pore)部에 집중적인 부식이 일어나서 관에 구멍이 생긴다.

이와같이 錫板은 도금의 小孔(有孔)부분에 노출되어 있는 鋼地全部分과 錫사이에 電池를 구성하여 진공罐內에서 錫이 회생적으로 溶해된다. 따라서 보통 酸性의 통조림罐의 錫은 陽極으로 溶해되고 鐵이 노출되어 있는 부분은 보호되도록 부식이 일어나게 된다. 그러나 조건이 반대가 되면 鐵이 溶해하게 된다. 즉 罐內 진공이 불충분해서 多量의 殘存酸素가 罐內 存在하면 상기 관계가 반대가 되어 鐵이 溶해된다. 또 塗裝罐에서 타조건이 다 좋다하더라도 도장면에 흠이 있어서 이 흠이난 부분에 도금의 小孔이 노출되면 錫面은 塗裝되어 있기 때문에 석의 溶해에 의한 鐵面의 보호가 될 수 없으므로 小孔부분의 부식이 급격히 일어난다.

(7) 內容物과 腐蝕性

내용물을 석판에 대한 부식력의 정도에 따라 분류하면 다음 3종류로 분류할 수 있다.

1. 부식성이 아주 강한것.

오이지(pikles), 사과쥬스, 濃色과실의 jam 과 jelly : 內面도장을 해야 한다.

※ 안토시아닌系 천연색소(赤色)를 함유한것.

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

2. 中腐蝕性

오렌지쥬스, 파인애플 및 쥬스, 도마도쥬스, 아스파라가스 : 비타민 C의 파괴를 방지하기 위하여 白罐을 사용한다. (罐內面의 산소가 錫과 작용하므로 비타민 C의 酸化가 되지 않아 비타민 C 파괴가 억제됨)

3. 약간 부식성이 있는것

복숭아, 배, 사과, 오렌지 淡色과실의 jam, jelly, 시금치, 감자, 도마도, 당근, 죽순, 기타 녹색 야채류 : 無色 청명한 액즙을 가진 농산물(배, 복숭아, 오렌지) 등은 白罐을 사용하고 도장하면 액상이 변하고 액이 혼탁하게 된다. 즉 錫의보호작용을 못하게 도장하면 잔존 산소에 의하여 산화되기 때문이다.

내면 변색의 금속학적 고찰

1. 硫化黑變

① 발생원인

황화흑변은 통조림 內容物中 S를 含有한 단백질이 통조림 제조 과정중의 가열살균과정에서 발생하는 미량의 황화 수소에 의하여 罐內面이 靑紫色 또는 黑色으로 變色되는 현상으로 人體에는 全然 無害하다. 때때로 내용물의 外觀을 나쁘게 해서 상품가치가 떨어지는 수가

있다. 이 현상은 H.D. 석판罐이 E.T. 석판罐보다 심하다. 이것은 錫(Sn)은 유화수소( $H_2S$ )와 즉시 반응하여 ( $H_2S + Sn = SnS + H_2 \uparrow$ ) 흑색의 유화석이 발생되기 때문이다. 연어, 게, 송어, 다랑어, 콩치, 肉類, 貝類, 아스파라가스 등의 통조림에 현저하게 나타난다.

## ② 방지대책

가) 전기도금라인에서 화학처리를 하여 유화후면에 안정된 산화막을 형성하는 法.

나) 특수약품中에 浸漬하여 가열하는 法.

다) C-enamel 을 缶內面에 도장하는 法.

## 2) 과실판 內面の 黑變

### ① 발생원인

비교적 부식성이 높은 오렌지 주스, 토마토주스, 사과주스, 파인애플등의 통조림 제조과정중의 가열 살균 과정에서 또는 제조후 보관시 내용물의 유기산과 缶內 잔존산소가 缶內面과 작용하여 나타나는 흑변으로서 H.D. 缶의 경우는 부분적으로 크게 흑갈색 또는 흑색으로 나타나는데 이것은 주로  $SnO$ (산화석) 상태로서 산화막이 불안정하여 일어나는 현상이며 E.T. 罐의 경우는 이러한 현상이 없고 錫의 결정구조가 나타난다.

## ② 방지대책

가) H.D. 缶 사용시 錫板을 장기간(六個月以上) 보관하여 산화막을 안정하게 한후 사용하는 방법.

나) 화학처리된 E.T. 板을 사용하는 方法.

다) 유기산과 산소의 공존하에서 일어나므로 缶內 잔존산소를 최대한 줄이는 方法.

## 3) 缶內面 發錆

### ① 발생원인

錫板은 건조한 공기중에서는 녹이 잘 발생되지 않으나 습한 공기중에서는 녹슬기가 쉽다. 이것은 산성용액 중에서는 錫의 電位가 철보다 낮아서 錫이 양극적으로 작용하여 鐵보다 먼저 용해하여 철의 용출을 막아 주지만 水分과 산소의 공존하에서는 석판의 pin hole, 鉗痕 부분, press 흡동에 노출된 鋼地金이 산소와 작용하여 생기는 것이다. 제품 開缶時 주로 天地에만 나타나고 銅體에는 잘 나타나지 않는것도 이러한 이유이다. 이것은 상기 설명과 같이 缶의 head space 부분에 잔존되어 있는 미량의 산소와 습기에 공존하에서 석판의 pin hole, 재관공정中의 press 흡, 鉗痕흡등의 철면이 노출된 부분에서 발생되는 것임.

## ② 방지대책

가) 錫板의 有孔을 감소시키는 法

나) press 흡, 鉗痕흡을 줄이는 法

다) 통조림 제조시 head space 를 최대한 줄이고 진공도를 높혀 관내 잔존산소량을 최대한 줄일것.

라) 天地부분에 락카 coating 을 할것

마) 몇개월 보관후 발청이 됐다고 생각하는 시점에서 관을 거꾸로 해서 발청부분을 내용액으로 용해시켜 外觀上 나타나지 않게 함.

## 한국錫板의 將來

### 1. 두께

錫板의 두께는 국내에서 현재 0.21~0.30 mm 범위의 것이 사용되지만 世界의 추세가 材料를 절약하여 가격을 절약하기 위하여 점점 두께가 얇아 지면서 대신 텀파(경도)를 올리는 경향이 있기 때문에 한국도 마찬가지로 이를 시도해야 할것이다. 상기에서 본 바와 같이 0.15~0.20 mm D.R. 석판이 개발된 것도 그러한 이유가 중요한 요인이 된다.

### 2. 표면조도

현재 국내에서는 王冠用 matte 석판을 除外하고는 全量이 bright finish 로 공급되고 있으나 미국, 일본등지에서는 표면이 조금 거친 stone finish 또는 標準 bright finish 가 일반적으로 사용되기 때문에 표면 鉗痕(scratch)에 민감한 bright 보다 여러면에서 우수하다. 따라서 당사도 표준 bright 를 시험 판매하여 국제적인 보조를 맞추어 하고 있다.

### 3. 食罐을 E.T. 罐으로 전환

현재 국내 食品缶(乾食品이 아닌것)은 대부분 H.D. 석판으로 사용되어 왔으나 E.T. 석판缶으로의 전향이 불가피한것 같다. 원가면에서, 대량생산면에서, 내식면에서 E.T. 석판을 食缶用으로 使用할때 여러가지 利點이 있기 때문에 선진제국에서는 H.D. 罐이 점점 감소되어 자취를 감추고 있는 것이다.

## 錫板의 용도

錫板은 가볍고 강하며 쉽게 주장한 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 외관 장식(인쇄)이 용이하고 장기보관 및 장거리 운반이 가능하기 때문에 容器로서 널리 사용된다.

농산물 통조림 : 사과, 배, 오렌지, 복숭아, 양송이, 포도, 파인애플, 아스파라가스, 토마토, 야채 등  
수산물 통조림 : 콩치, 소라, 게, 고등어, 굴 등  
건식 식품 : 설탕, 과자, 인삼, 김, 분유, 코오피 등  
음료수 缶 : 콜라, 맥주, 기타 탄산음료

약품 缶 : 각종 건조약품

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