

수지피복강판의 제조와 응용

박 찬 섭 · 정 용 균 · 장 삼 규

1. 서 론

가전제품, 전자재 및 자동차 등의 내구성을 향상시키기 위하여 오래 전부터 철판에 아연도금 등을 실시하여 제품의 수명을 비약적으로 향상시켜 왔다.

또한 최근에는 강판의 기능성에 대한 요구가 다양해짐에 따라 강판에 유기피막을 코팅하거나 필름 등을 입힌 강판이 널리 사용되고 있다. 이들 강판의 사용에 따라 다양한 특성의 확보는 물론 착색 및 가공공정 등의 생략에 의한 설비 제조업의 공정 합리화에 도움이 되고 있다. 특히 강판의 제조부터 사용에 이르기까지 총체적인 환경 부담을 고려할 때 코팅강판은 기존 강판에 비해 우수한 품질의 환경 친화적 제품으로서 점차 사회적 관심사가 되고 있는 환경문제의 해결에 큰 도움이 되고 있다. 이와 같이 이전에는 철강재에 금속도금처리를 실시하여 사용하여 왔으나 근래에는 금속과 고분자의 만남에 의한 강판의 성능향상, 자원과 에너지 절약 및 환경보호에 크게 이바지하고 있다. 여기에서는

주로 철강사에서 생산하고 있는 코팅강판에 대해 언급하고자 한다.

2. 도 장

2.1 도장의 기능

도장처리의 주요 목적은 피도물(철강, 알루미늄, 목재 등 다양한 소재가 적용되나 여기서는 철강재에 국한하였음)의 표면을 도포하여 피도물을 보호

정용균

1990 전북대학교 섬유공학과 (학사)
1992 전북대학교 섬유공학과 (석사)
1996 포항산업과학연구원 주임연구원
1997~ POSCO 기술연구소 연구원
현재



박찬섭

1976 인하대학교 화학공학과(학사)
1978 인하대학교 화학공학과(석사)
1987 포항산업과학연구원 표면처리
1996 연구팀장
1997~ POSCO 기술연구소 책임연구원
현재



장삼규

1971 한양대학교 금속공학과 (학사)
1974 POSCO 입사 (금속 Engineer)
1986 Univ. of Queensland 금속공학 (석사)
1989 Imperial College 재료과학 (박사)
1993 포항산업과학연구원 박관 연구실장
1994~ POSCO 기술연구소 표면처리 연구 Group장
현재



Manufacturing and Application of Polymer Coated Steel Sheets

POSCO 기술연구소 (Chan-Sup Park, Yong-Gyun Jung, and Sam-Kyu Chang, Coating Technology & Electrical Steel Research Group, Technical Research Laboratories, POSCO, Pohang, Kyungbuk 790-785, Korea)

하는 동시에 다양한 기능성 및 미려한 표면외관을 부여하는 기능을 갖는다. 이때 도장처리에 의한 도막에 요구되는 방식기능은 피도물의 강재가 어떻게 사용되어지는가에 따라 결정된다. 예를 들면 가전제품, 자동차, 건축내외장재, 철구조물 및 선박 등은 사용환경이 다르므로 도장되는 도료도 달라진다. 즉, 가전제품, 자동차 및 건축내외장재 등은 박판의 소재를 연속설비를 이용하여 가공공정 이전에 도장처리를 실시하여 제조생산하므로 소부경화형 도료가 사용되고 그 외의 것은 주로 구조물재료로 가공처리후 사용되는 강재로서 강도유지를 위해 후판을 사용하므로 상온경화용 도료가 사용된다. 또한 소득의 증대로 인한 생활환경이 나아짐에 따라 표면외관의 중시 및 미려함에 따른 색상의 중요성은 물론 다양한 성능을 부가하여 강판의 특성을 극대화시키는데 큰 비중을 차지하고 있다.

2.2 도막의 방식작용

유기도막이 피도물을 외부부식환경과 완전히 차단시키면 피도물의 열역학적 불안정상태를 해소하는 효과를 보유하여 방식효과를 나타내나 현재의 도장상태로서는 산소 및 물이 도막을 통하여 침투하여 금속면과 접촉하게 된다. 따라서 도막에 의한 부식억제 효과는 도막내 이온이동에 의해 지배된다고 볼 수 있으며 고분자의 수지피복에 의한 매우 높은 저항성분으로 인해서 부식억제 효과가 있다. 한편, 도막의 방식작용은 위에서 설명한 전기전도성 이외에 도막 중에 혼입시킨 안료와 전색제의 상호작용에 의해 방청안료를 용해시켜서 도막막의 강판표면에 부동태피막을 형성시키는 등에 의해서 얻을 수 있다. 또한 단독 도막에 의해서 방식효과를 얻을 수 없는 경우 도막두께를 두껍게 하든지 유기피막과 무기피막을 조합하여 사용하는 경우가 있다. 현재 대부분의 경우 인산염 또는 크로메이트 처리를 실시한 후 유기물 피막을 도장처리하여 방식효과를 극대화시킨다. 도료, 도장조건 및 피도물의 상태를 조합한 도막의 방식효과는 다음 인자에 지배된다.

- 1) 도막의 균일성과 두께
- 2) 도막의 화학적·물리적 성질의 환경에 대한 내성
- 3) 도막결합에 의한 금속하지의 노출상태
- 4) 도막과 금속간의 밀착력 상태
- 5) 도막의 가수분해 양과 그 종류

그러나 이들 도장처리는 소재 강판의 표면특성, 강판종류, 도유에 따른 탈지처리액 및 처리조건,

크로메이트 및 인산염처리 등과 같은 전처리 상태는 물론 도장방법과 도료의 종류, 처리용액 등 수요가별로 다양각색으로 처리되어지고 있다. 특히 최근에는 수요가들이 제품표면외관에 대한 관심도가 높아짐에 따라 도장에 대한 인식이 많이 바뀌어졌으며 이에 따른 도장불량방지를 위한 노력이 강구되고 있다. 부분적으로 각 업체에서 도장불량성 등의 문제점이 발생되었을 때에 자체 해결하거나 일부 불만 및 크레임을 제기하는 수준이나 근원적인 해결방법을 모색하기 위해서는 사전에 관련 지식 및 라인의 특성에 대한 충분한 지식이 요구된다. 이와 같이 도장처리에 의해 방식작용 및 표면외관 등이 크게 향상을 가져오게 되는데 철강사의 경우는 주로 박막처리에 의한 강판의 기능성을 향상시키는데 중점을 두어 다양한 제품을 개발 생산하고 있다. 특히 박막의 수지피막에 의한 특성을 향상시키기 위해서는 도장처리 이전의 전처리 공정이 매우 중요한 역할을 갖게 된다.

3. 전처리

전처리의 기본은 강판표면에 존재하는 방청유 및 가공유 등의 오일을 제거하는 것이다. 이의 제거가 충분치 않으면 후공정 처리가 매우 양호할지라도 소기의 목적을 달성할 수가 없다. 따라서 탈지의 중요성은 아무리 강조해도 지나친 것이 아니다. 여기서는 완벽한 탈지공정 이후의 도막 접촉성 및 내식성 향상을 위한 전처리에 대해 설명한다.

금속의 화성처리는 그 금속표면에 대하여 특정한 조건으로 조성된 화성액(부식액)을 사용하여 그 표면에 수불용성, 즉 소지금속 표면에 대하여 고착성이 높은 부식생성물을 만드는 것으로서 부식생성물 피막의 물리적 또는 화학적 성질을 이용하여 방청, 도장하지, 윤활하지, 장식용처리 등에 이용하고 있다. 화성처리에 이용되는 일반적인 화합물에는 산화물, 인산염, 크롬산염 등이 있으며 내용에 따라 크로메이트 피막, 인산염피막, 양극처리(anodizing), black oxide, antique finishes 등으로 구분하기도 한다. 소재의 종류에 따라 여러가지 방법이 있으나 본 고에서도 주로 철강제품에 널리 사용되고 있는 인산염처리 및 크로메이트처리에 대해 언급하고자 한다.

3.1 인산염 피막

인산염 피막의 주된 용도는 다음과 같이 철강의

표 1. 인산염의 종류

구분	분자식	비고
정인산 (o-phosphoric acid)	H ₃ PO ₄	
제1인산염 (primary phosphate)	Me(H ₂ PO ₄) ₂	Me는 Zn, Mn, Fe 등의 2가 금속, 물에 가용성임
제2인산염 (secondary phosphate)	MeHPO ₄	물에 불용성임
제3인산염 (tertiary phosphate)	Me ₃ (PO ₄) ₂	물에 불용성임

표 2. 인산염용액 구성성분의 영향

성분	영향
Zn(H ₂ PO ₄) ₂	피막의 주성분 Zn ₃ (PO ₄) ₂ 를 형성
H ₃ PO ₄	도금층을 용해시키고 일부는 피막형성
HNO ₃	H를 산화시켜 반응속도를 증가시킴
Ni((H ₂ PO ₄) ₂)	피막중 Ni를 증가시켜 도장성 향상
F화합물	Zn 도금층의 균일한 etching 유지
중금속	인산염피막에 석출, 피막의 불균일반응 유도

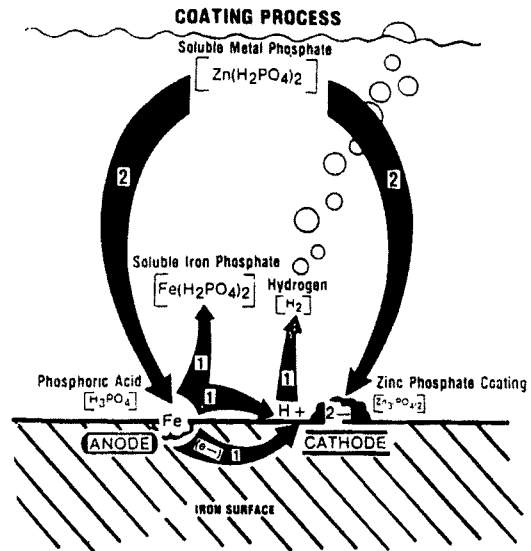


그림 1. 인산염 피막생성 메커니즘.

방식, 철강재 도장 하지, 구동부분(gear, shaft, piston 등)의 내마모, 전기절연 등으로 사용되나 70%가 도장 하지용으로 사용되고 있다.

내식성을 부여하기 위해 비교적 두꺼운 인산염 피막을 만들 수도 있으나 도장 하지용으로는 박막으로 처리하여 도막 부착성 및 내식성이 매우 우수한 상태의 것이어야 한다. 이들 피막의 성능은 인산염의 조성 및 처리 조건, 소재의 표면특성, 표면조정, Cr-sealing 등의 전·후처리도 인산염 결정의 핵 생성 및 성장에 영향을 주어 인산염 결정의 피막품질에 큰 영향을 준다.

3.1.1 인산염 피막의 반응기구¹⁻³

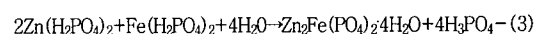
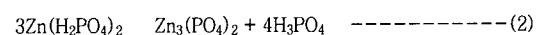
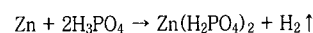
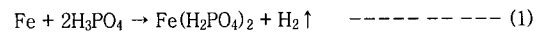
인산피막은 반응초기에 화성처리액으로부터 강판 표면의 cathod 부위에 석출된 후 이것의 결정화와 성장을 통하여 수많은 결정들로 이루어진 인산염 피막으로 된다. 결정 석출 초기에는 결정성장이 불충분하기 때문에 3축 방향 성장속도에 차이가 없어 원형상태를 이루다가 결정이 성장함에 따라 3축 방향에 대한 결정성장속도에 큰 차이가 생겨 장방형 박판상의 결정을 형성하고, 이 장방형 박판상의 결정이 강판표면에 불규칙한 방향으로 경사를 갖고 성장함으로써 최종 인산피막이 생성된다. 피막결정은 피막화성 처리조건에 따라 3축 방향 결정속도가 각각 달라 결정피막을 표면관찰하면 대단히 복잡한 현상을 나타내며 인산피막의 품질을 결정한다.

즉, 인산염처리에는 난용성의 제2인산염과 제3인산염 피막을 형성시키는 처리로써 사용되고 있는 주요 인산염은 표 1과 같다.

통상의 인산염처리 용액은 Zn²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, H₂PO₄⁻, F⁻ 등의 이온으로 구성되는 pH 2.8 전·후의 산성용액이다. 이 용액은 금속과의 계면에서 산화, 환원반응이 연속적으로 일어나면서 인산염 피막을 형성한다. 용액 중 각 성분의 영향은 표 2와 같다.

인산염 피막제는 그 처리제의 주성분에 따라서 생성되는 피막이 상이한데 현재 사용되고 있는 것을 크게 분류하면 인산-아연계, 인산-철계, 인산-망간계 등으로 구분되며 인산염 피막의 생성기구는 인산-아연계와 인산-망간계는 유사하고 인산-철계는 이와는 상이한 반응기구를 나타낸다.

인산염 피막 형성메커니즘은 다음과 같다. 그림 1은 아연도금 강판상에서의 인산염 피막형성을 도식화한 것으로 주성분은 Zn(H₂PO₄)₂, H₃PO₄로서 여기에 NO₃, NO₂, -ClO₃, -BrO₃, H₂O₂ 등이 촉진제로 사용되어 피막 생성기구가 아래와 같이 진행된다.

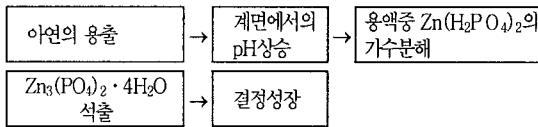


↳ 피막의 주성분(Phosphophyllite)



↳ 피막의 주성분(Hopeite)

먼저 피가공물과 처리액이 접하면 (1)의 반응이 일어나 피가공물이 용해한다. 이 결과 처리액의 H_3PO_4 가 감소되어 감소한 만큼의 H_3PO_4 의 회복이 연이어 일어나 (2)의 반응이 일어나게 되며 소재의 표층성분이 Fe인 경우에는 (3), (4)의 반응이 Zn인 경우에는 (4)의 반응으로 비수용성의 피막이 형성된다. 위와 같은 피막형성시의 화학적인 반응을 정리하면 다음과 같다.



3.2 크로메이트 처리

3.2.1 크로메이트 특성

크로메이트 처리는 아연 혹은 알루미늄의 내식성 향상을 목적으로 표면에 크롬산화물 피막을 형성시키는 처리이다. 크로메이트 피막에 의한 내식성 향상 효과는 크게 자기수복효과(self-healing effect)와 부식장벽효과(corrosion barrier effect)에 기인하며 궁극적으로 내식성 향상을 피하기 위해서는 피막 중 크롬부착량 증가, 피막 중 균열 및 기공의 최소화, 소지와 크로메이트 피막과의 밀착성 향상, 낮은 전기전도도 등의 피막물성이 요구된다.

3.2.2 처리방법에 의한 차이

일반적으로 크로메이트는 처리방식에 따라 반응형, 전해형, 도포형 등 크게 3가지로 구분할 수 있는데, 반응형의 경우는 금속표면층의 용해반응과 전처리피막의 석출반응의 병행에 의한 처리방법으로 널리 보급된 처리방법이나 수세과정에서 중금속과 유해물질을 과량 함유하기 때문에 환경측면 특히, 폐수처리에 많은 문제점이 근래에 크게 대두되고 있다. 또한 전해형의 경우에 있어서는 피막생성 반응은 기존 반응형과 유사하나 처리액 중에서 음극전해처리를 실시하여 피막을 형성시킨다는 측면에서 용액 조성상 반응형과는 두드러진 차이가 있다. 또한 전해형 처리에 의한 피막 조성은 주로 3가 크롬으로 이루어지기 때문에 6가 크롬에 의한 내식성을 기대하기가 곤란한 단점이 지적되나 균일한 피막생성이 가능하고 부착량조절이 용이한 장점이 있다. 그러나 전해형처리에 있어서도 여전히 다량의 폐용액처리 문제점이 잔존하게 되어 문제점 해결의 일환으로 근래에는 수세처리를 행하지 않고 폐용액을 현격히 감소시킨 도포형 크로메이트 처리

가⁴ 많이 실시되고 있다.

도포형 처리용액은 6,70년대에 개발되었지만 피막특성상에 문제(특히 크롬용출성)가 있어 널리 보급되지 못하다가 80년대 중반 이후부터 일본 및 미국으로부터 많은 용액이 개발되어 그 이용이 증가추세에 있다. 이 처리의 특징은 반응형 방식에 비해 도포후 수세를 행하지 않고 건조시키므로 공해측면에서 유리할 뿐 아니라 라인의 구성이 간단하여 고속작업이 가능하고 여러 종류의 금속재료에 공통으로 적용가능할 뿐만 아니라, 반응형과 전해형의 경우와 같이 피막형성반응이 적정한 조건하에서 이루어질 수 있도록 용액의 make-up후 용액의 heat-up, 용액농도관리, line speed변화에 의한 처리용액조정 등이 생략 또는 매우 간소화되어짐으로 관리의 용이, 성력화, 성에너지 등의 여러 측면에서 유리한 장점이 있다.

도포형 크로메이트의 특징은 통상 크로메이트 처리반응시 금속표면에 형성되는 3가 크롬과 6가 크롬의 조성물을 미리 크로메이트 용액상으로 제조후, 물리적 피막을 형성시켜 각각의 기능을 더욱 효과적으로 보유하게 하는 것이다. 따라서 용액 중의 첨가제의 영향이 피막 중에 곧바로 전사되어 나타나기 때문에 첨가제의 역할비중이 그만큼 증가하게 되는 것이다. 주로 사용되는 옥의 주요구성은 부분환원 크롬용액, 인산, 아크릴 수지의 구성용액계,⁵ 부분환원 크롬용액, 건식실리카입자의 구성용액계와⁶ 부분환원 크롬용액, 건식실리카입자, 아크릴 수지의 구성용액계⁷ 등의 용액계가 대표적으로 실용화되고 있다.

표 3은 각 처리방식의 차이에 따른 용액조성 및 대표적인 처리조건을 나타낸 것으로 처리속의 조성이 다소 상이함을 알 수 있다.

표 4는 도포형용액의 각 조성물의 효과를 나타낸 것으로 크롬은 내식성에 인산 및 실리카는 표면의 관과 도장성에 수지는 일차 소지금속과의 밀착성에 주로 관여하게 된다.

표 3. 처리방법별 용액조성 및 처리조건에 대한 대표예

처리방법	용액조성	처리조건
반응형	6가, 3가크롬이온, 황산, 불산, 질산, 아연이온	용액온도 : 50℃ 처리방법 : spray
도포형	6가, 3가 크롬이온, 인산, 실리카이트	용액온도 : 상온 처리방법 : 롤 코팅
전해형	6가, 3가 크롬이온, 황산, 아연이온	용액온도 : 50℃ 처리방법 : 전해처리

표 4. 도포형 용액에서 각 화합물의 효과

화합물	효 과	비 고
6가 크롬	-내식성 향상 -표면착색	
3가 크롬	-내식성 향상 -Water resistance 향상 -용액노화시 침전물 형성	환원제에 의한 6가크롬 환원
PO ₄ ³⁻	-표면외관 향상(착색 억제) -6가크롬의 자기수복효과 감소 -6가크롬의 3가로 환원촉진 -6가크롬의 용해도 감소 -도장성 열화	
SiO ₂	-표면외관 향상 -피막중 상층에 존재 -도금층과의 밀착성 향상 -도장상 향상	Colloidal silica로 용액내 존재
Resin	-도막건조 성능 향상 -도장성 향상 -Curing 온도감소	아크릴계 수지가 주종

3.2.3 3가 크롬과 6가 크롬

6가 크롬의 효과는 anode형 inhibitor로서 금속을 산화시켜 부동태 피막생성에 따른 방식효과⁸ 및 상도도막의 유기성분과 산화환원 반응에 의해 생성하는 착화합물 형성에 의한 가교효과이고⁹ 3가 크롬은 Cr(OH)₃의 수산기의 자기가교로 생성하는 고분자화에¹⁰ 의한 연속 피막형성효과, 전이금속으로서 3가 크롬과 상도도막 중의 유기관능기성분 등과의 착화합물 형성에 의한 가교효과, Cr(OH)₃의 수산기와 금속표면의 극성기와의 물리적 작용효과, 3가 크롬 피막의 높은 산소과전압, 내알카리성 등에 의한 도막하 부식억제 효과¹¹ 등이다. 3가 크롬의 비율이 높으면 6가 크롬의 용출량은 작게 되나 내식성, 내습성이 열화되고 처리액의 안정성이 저하된다. 6가 크롬의 양이 많아지면 도막밀착성의 경우 2차 밀착성이 나빠지게 되므로 이의 적절한 관리가 요구된다.

그림 2는 크로메이트 피막의 건조온도에 따른 피막으로부터의 크롬용출과의 관계를 나타낸 것으로 고온으로 건조시 6가 크롬이 3가 크롬으로 환원되어 크롬용출량이 현저하게 감소되는 현상이 나타남을 알 수 있다. 그러나 내식성과의 관계에 있어서는 낮은 온도의 경우 도막의 blister 발생과 이에 따른 6가 크롬의 과다 용출에 의한 양적 부족에 의해 내식성이 저하되며 높은 온도의 경우 방식에 유효한 수가용성 6가 크롬의 부족에 의해 내식성이 저하된다. 따라서 강판의 요구특성에 맞는

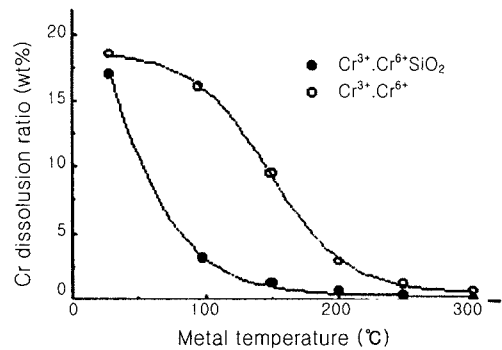


그림 2. Metal temperature와 크롬용출율의 관계.

적절한 건조온도 유지가 바람직하다.

특히 도장이 요구되는 전처리 피막은 일반적으로 가공후 도장라인을 거치게 되므로 탈지공정, 화성처리(인산염처리)시 처리욕 중에서의 6가 크롬의 용출억제가 요구된다. 따라서 크로메이트 용액성분 설계시 피막내의 3가 크롬과 6가 크롬의 비율, 건조온도, 부착량 등의 피막의 제조조건, 첨가제의 종류와 양, 소재의 표면성질 등을 고려해야 한다.

또한 최근의 기술개발 추세는 고내식성, 도장성을 향상시킴으로써 적은 도금부착량 하에서도 강판의 수명을 연장시키는 품질측면과 처리공정을 단순화 혹은 개선함으로써 제조비를 절감하는 공정측면 크로메이트를 포함한 화성처리의 최대 단점인 무공해화 기술의 측면으로 기술이 개발되는 추세이다. 종래에는 일시방청을 목적으로 단순히 Chromium-Chromate 화합물의 피막을 생성시키는 처리를 실시해왔으나 최근에는 도장성을 향상시켜 인산염 처리의 대체용으로 도장성이 우수한 크로메이트 처리방법, 폐액발생이 거의 없는 용액개발 및 공정의 축소화, 처리시 발생하는 슬러지 감소화, 무수세용 크로메이트 용액개발 및 내식성의 대폭적인 향상으로 적은 아연부착량에서도 강판의 사용수명의 연장이 가능한 크로메이트 처리방법 등이 개발되고 있다. 특히, 도금층에 활성을 부여함으로써 균일한 크로메이트 피막형성이 가능한 소재개발이 이루어지는 등 여러 측면에서 크로메이트 처리관련 기술이 개발되고 있다.

4. 박막수지피복강판

4.1 처리공정

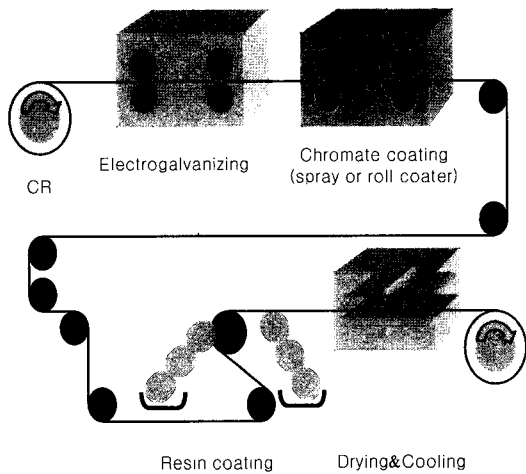


그림 3. 수지피복강판 제조라인 모식도.

강판에 기능성을 부여하기 위한 박막수지피복강판제조 공정은 그림 3과 같이 구성된다.

먼저 냉연강판에 내식성을 부여하기 위해 아연전기도금을 실시한 다음 박막수지피복강판으로서 요구하는 물성을 발현하고 또한 강판과 수지피복층의 접착을 공고히 하기 위해 여러 가지 형태의 크로메이트가 처리된다. 반응형 크로메이트는 주로 침지와 스프레이에 의해서, 전해형 크로메이트는 전해조에 침지시키면서 강판에 전류를 흘려주면서, 도포형 크로메이트는 롤 코팅에 의해서 각각의 크롬용액들은 강판에 전사된다. 코팅을 마친 강판은 건조로에서 소부건조를 실시하고 수냉각과정을 거친 후 곧이어 수지피복이 실시된다. 포스코에서 실시하고 있는 수지피복라인은 3단롤을 이용한 롤코팅 기술로 박막을 유도하기 위해 각 롤들의 회전방향과 속도, 압력 등을 변화시켜 코팅층의 두께를 제어하고 있고 통상 수지용액의 고형분은 20~15 wt% 이고 특수한 경우를 제외하고는 점도가 매우 낮은 상태의 것을 적용하고 있다. 포스코에서 보유하고 있는 수지피복라인은 설비도입시점부터 친환경적인 측면을 고려하여 수용성상태의 용액들만 적용할 수 있는 설비로 구성되어 있어 모든 약품 및 수지는 수용성용액만 사용하고 있다.

4.2 내지문강판

전기아연도금강판은 우수한 내식성 및 균일한 표면외관으로 가전제품의 용도로 많이 사용되고 있지만 수요가 가공공정에서 오일류나 작업자의 직접적인 손 접촉 등으로 인해 지문이 발생하는 등 강판

표면이 쉽게 오염될 뿐만 아니라 오염된 부위는 내식성 및 도장성이 저하되는 품질문제점이 발생함으로 수요가의 제품고급화에 따른 외관과 내식성향상을 중시하는 추세로 나아감에 따라 이에 대한 해결책이 요구되었다.

지문 또는 오염물에 의한 얼룩이 강판상에 쉽게 발생하는 까닭에는 강판표면의 극성과 강판표면의 물리적인 구조에 많은 관련이 있는 것으로, 전기아연도금강판의 조도(roughness)와 극표층의 아연산화층에 의해 어떤 오염원의 젖음과 흡착이 쉽게 일어난다. 일단 오염된 부위에서는 특히, 지문에는 염분이 포함되어 있으므로 아주 짧은 시간에 아연산화층의 녹발생이 촉진되는 쪽으로 변화가 진행되고 도장을 위한 탈지공정에서도 제거되지 않고 남게 되어 도장 후 얼룩이 그대로 도장표면에 전사되어 도장품질을 저하시키는 결함을 야기한다. 따라서 이러한 결함을 방지하기 위해서 소수성이 강한 일종의 차단막을 강판에 도입하는 것을 제안, 그 일환으로 박막의 수지피복을 선택하게 되었다. 그런데 수지피복을 위해서는 강판과 수지피복층과의 접착력이 공고하게 이루어져야 하기 때문에 아연도금강판에 크로메이트를 처리한 것을 수지피복을 위한 전처리로서 선정하게 된 것이며, 그간 표면처리강판의 적용이 크게 확대됨에 따라 다른 한편에서의 수요가의 요구가 내식성 향상과도 맞물려 있는 상황에서 크로메이트는 이 두가지 물성을 모두 충족할 수 있는 좋은 화성처리(conversion coating)가 되었다.

전처리로서 하층에 처리되는 크로메이트 피막은 아연도금강판 표면에 크롬산 이온을 함유한 부동태 피막(passivation layer)을 형성해서 우수한 방청효과와 상층의 수지와 접착성을 향상시키는 프라이머(primer)적인 특성을 발휘토록 한 것으로, 크로메이트 피막 중의 6가 크롬은 높은 산화환원전위를 가지고 아연도금강판의 표면에 용이하게 3가 크롬으로 환원되어 크로메이트 특유의 보호피막을 형성한다. 또한 어떤 방법으로 크로메이트를 했는지에 따라 많은 차이는 있지만 전기아연도금강판에 크로메이트를 함으로써도 물론 수지피복에 비하면 크게 부족하지만 상당한 수준의 내지문성의 향상도 피할 수 있다. 일반적으로 크롬부착량이 많으면 내식성의 증가를 가져오지만 표면에 고유색상을 띄게 됨으로 수요가의 요구에 적합한 크롬부착량의 관리가 요구된다.

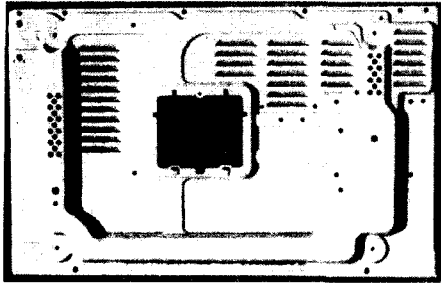


그림 4. 내지문강판 적용예(복사기 부품).

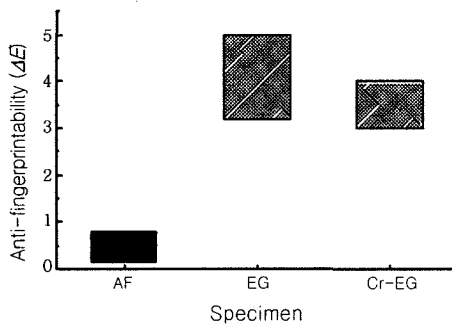


그림 5. 내지문성 평가결과 (ΔE).

상층에 위치한 수지피복층은 비록 1 μm 정도로 아주 박막이지만 크로메이트 피막 내의 6가 크롬의 용출을 억제하고 크로메이트 피막의 부동태화를 지속시켜 내식성이 크게 향상되는 결과를 나타내었다. 즉, 강판에 영구적인 박막의 수지피복을 도입함으로써 내지문성과 미려한 외관을 얻을 수 있음은 물론 크로메이트 피막 위에 박막의 수지가 피복됨으로 인해 상승효과로 내식성이 크게 증가하였다. 내지문강판은 제철소에서 코일형태로 연속적으로 수지를 코팅한 맨 처음의 제품이 되었다.

그러나 수지피복에 의해 내지문성의 확보와 내식성 향상은 가능하게 되었으나 가전용 전기제품에 사용됨에 따라 접지성(earthing) 및 용접성이 열화하는 경향이 나타나게 되어 적절한 두께의 도막관리가 요구된다. 이 같은 강판의 개발로 인해 수요가에서는 내식성 및 내지문성 문제는 물론 도장공정의 생략 등에 대한 이점을 갖게 되기도 하였다. 그림 4는 내지문강판을 이용하여 복사기 부품을 성형한 것을 보여주고 있다.

크로메이트는 반응형 및 전해형 크로메이트를 이용하여 크롬피막을 강판상에 형성 후 잔존하는 크롬용액을 제거한 후 롤코터를 이용하여 일정두께

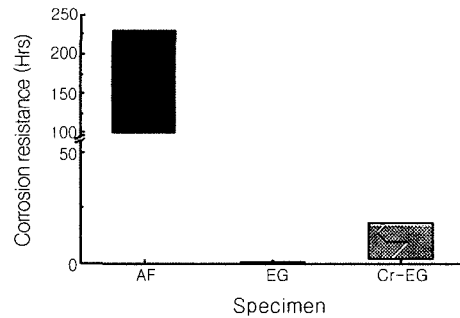


그림 6. 내식성 평가결과 (Hrs).

의 박막을 도포한 후 소부과정을 행하여 피막을 생성한다. 그림 5는 강판에 바세린을 인위적으로 오염시킨 전·후면을 색차계로 측정된 색차값으로 내지문강판(AF), 전기아연도금강판(EG) 및 크로메이트 처리된 전기아연도금강판(Cr-EG)의 내지문성을 비교한 것으로 내지문강판의 특성이 우수함을 알 수 있다. 또한 상기 강판들의 35 °C, 5% 염수분무시험(salt spray test)에 의한 백청(white rust) 발생시간으로 내식성을 평가한 그림 6의 결과와 같이 내지문강판이 종래 사용하던 강판에 비해 내식성이 매우 우수함을 보여주고 있다.

참고로 크로메이트와 수지를 일액형으로 구성하여 처리공정을 단순화하여 제조하는 방법도 있으나 이는 별도로 용접성 향상을 위한 목적에서와 같은 제한적인 용도에 적용 중이며, 주로 가전기에 사용되기 때문에 어스성이 우수한 코팅용액의 개발이 요구된다.

4.3 윤활강판

아연도금강판은 가전, 건재, 자동차 등의 내식성이 요구되는 부위에 널리 사용되고 있다. 이들 강판은 내식성 및 도장성 향상을 위해 크로메이트와 인산염처리 등의 화성처리를 실시한 강판과 방청유를 도포하여 코일 또는 슈트상태로 출하된 후 수요가의 가공공정을 거치게 된다. 아연도금강판에 방청유를 도포한 경우에는 수요가의 성형공정에서 이미 도포된 방청유가 발휘하는 윤활성만으로 제품의 성형이 가능한 경우를 제외하고는 고성형성의 확보 프레스 성형시 크랙발생을 방지하기 위해 일반적으로 중점도 이상의 프레스유를 도포한 후 강판성형을 실시하고 있다. 따라서 윤활유 도포작업에 의한 윤활유의 비산으로 작업환경 오염, 이후 공정인 탈지공정에서의 탈지불량에 의한 화성처리성 저하 및

도장불량 등이 발생할 소지가 많다. 탈지공정에서 널리 사용되는 TCE(trichloroethylene)계통의 유기용제는 최근 환경문제의 심각성에 따라 큰 문제점으로 지적되고 있다. 또한 알칼리탈지를 실시하는 경우에도 탈지설비의 비대화, 알칼리탈지 후 강판표면에 잔류하는 비점이 높은 물을 건조하기 위한 건조설비의 대형화와 많은 에너지가 소비된다는 점과 여전히 폐수처리와 관련한 문제가 대두된다.

철강사에서는 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 작업환경 개선 및 작업효율 향상은 물론 윤활유의 도유과정이 생략될 수 있으면서도 성형성이 우수한 강판의 개발 필요성이 절실하여 윤활성이 우수한 수지조성물을 강판에 박막으로 도포한 윤활강판을 개발하게 되었다.

윤활강판개발은 '80년대 초부터 일본에서 활발히 추진되어온 것으로 성격상 윤활피복층이 알칼리 수용액에서 간단히 제거할 수 있는 것과¹² 피복층을 강판상에 영구적으로 형성시킨 것으로¹³⁻¹⁵ 구분할 수 있다. 일반적으로 강판을 성형한 다음 피복물질을 제거하는 형태인 것은 강판상에 고흡윤활 피복층을 단순히 형성시킨 피막구성을 가지는 것으로 소재강판의 종류에 구애됨이 없이 열연강판, 냉연강판, 표면처리강판, 스테인레스강판 등 모든 강판에 적용이 가능한 것으로, 이전의 윤활유를 도포하여 사용하는 경우에 비해 내식성, 탈지성, 성형성, 화성처리성, 내블록킹성 등의 물성이 동등이상의 수준을 유지하고 있다. 그리고 강판상에 영구피복물을 코팅한 경우에는 소재강판으로 통상 아연도금강판에 크로메이트 처리를 실시한 후 박막의 윤활수지피복을 실시하는 방법으로 제조된다. 현재는 주로 후자의 내용제성 및 내알칼리성이 우수한 영구피막을 강판 위에 코팅하여 성형성 이외에도 내식성 향상, 내지문성 보유, 가공후 표면외관 향상 등의 부가적인 물성확보를 추구하고 있다.

이와 같은 목적으로 도입되는 윤활피복물질은 크게 바인더 수지와 경화제, 윤활제, 첨가제 등으로 구성되는데, 수지와 경화제는 도료화가 가능한 것으로 프레스 가공시 압력에 견딜 수 있도록 유리전이온도가 가능한 높은 쪽에서 선택되고, 내약품성, 내식성, 첨가제와의 상용성, 내마모성 등이 우수해야 하며 성형과정에서의 높은 접착성 및 유연성이 요구되고, 최근의 환경문제와 결부되어 수성 도료화가 가능한 것이어야 한다. 또한 코일을 연속적으로 생산하는 철강사의 특성상 아주 짧은 열처리에

의해서 코팅물질의 경화가 일어나는 것이어야 하는데, 강판이 수 초 동안에 최고로 받을 수 있는 온도가 강판의 재질변화를 감안하여 200 °C 미만이어야 하는 제약이 수반된다. 윤활제는 윤활강판에서 가장 독특한 특성을 발휘하는 물질로 그라하이트, 질화보론, 이황화몰리브덴, 분말불소수지, 실리콘계 화합물, 폴리알킬글리콜계 화합물 등과 카누버 왁스, 파라핀계 왁스, 폴리올레핀계 왁스, 폴리프로필렌계 왁스, 폴리에틸렌계 왁스, 불소수지계 왁스 등이 사용되는데 수지를 바인더로 하는 코팅액의 조성에서는 주로 합성 왁스들을 적용하고 있다. 첨가제로서는 내식성을 향상시킬 수 있는 실리카를 분말 또는 콜로이드상으로 수분산시킨 것을 많이 사용하고 있고 그 외 분산성, 젖음성 등을 고려한 계면활성제들이 첨가되기도 한다.

그림 7은 1 μm 두께의 윤활수지피복층을 갖는 윤활강판에서 수지 고형분에 대한 폴리에틸렌 왁스의 함량과 마찰계수와의 관계를 나타낸 것으로 표면마찰특성은 소량의 왁스사용에 의해서도 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있고 일정 함량이상에서는 더 이상의 마찰특성의 향상이 나타나지 않으므로 다른 여러 가지 물성을 고려하여 적절한 범위에서 첨가되어야 한다. 또한 연속적인 프레스 작업 중에 120 °C 전·후까지 강판온도는 꾸준히 상승되기 때문에 박막의 수지피복층 스스로가 윤활성을 갖도록 첨가되는 왁스는 가능한 용점을 달리한 것을 혼합하여 사용하는 것이 균일한 작업성을 확보하기 위해서 필요하다.

강판의 성형성을 평가하는 방법 중의 하나인 평면장출변형시험(plane strain stretch test, PSST)에 의한 왁스의 함량과 성형성과의 관계는 **그림 8**과 같이 왁스함량이 증가할수록 성형성은 일정수준

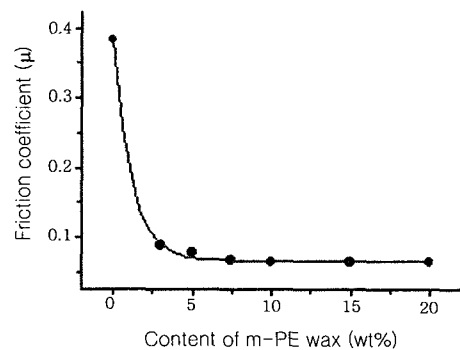


그림 7. 왁스함량과 마찰계수의 관계.

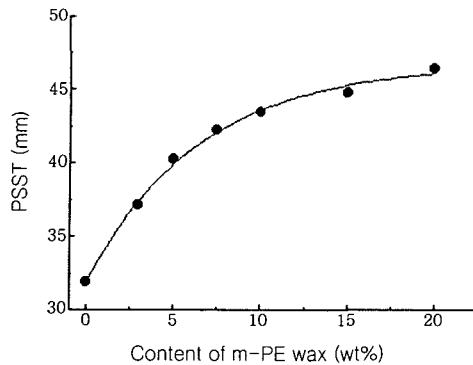


그림 8. 왁스함량과 성형성의 관계.

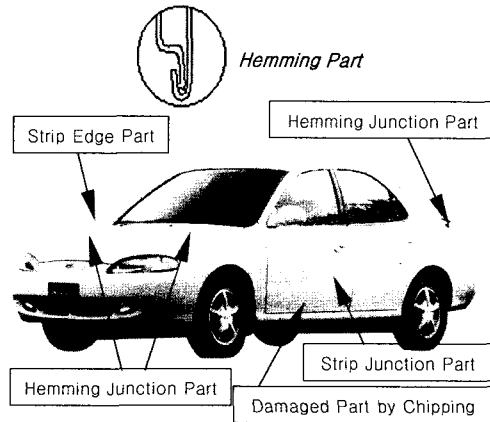


그림 10. 유기피복강판 적용부위.

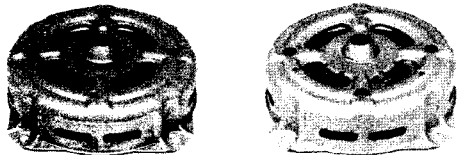


그림 9. 윤활강판 적용예(모터 케이스). (a) A 왁스사용, (b) B 왁스사용.

까지 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 그림 7의 결과와는 약간 다른 경향으로 소량의 왁스에 의해서도 마찰계수는 크게 감소시킬 수 있지만 강판이 높은 성형성을 발휘하기 위해서는 어느 정도의 왁스가 첨가되어야 함을 시사해주는 결과이다. 그러나 왁스종류에 따라 그림 9와 같이 성형성은 확보되지만 가공품 표면품질이 큰 차이를 보임으로 최적의 왁스선택이 매우 중요함을 알 수 있다.

4.4 유기피복강판

유기피복강판은 과거 자동차용 강판에 적용되어 고내식성을 자랑하던 징크로메탈의¹⁶ 가공시 파우더링발생, 용접성 및 보다 나은 내식성 등의 향상을 목적으로 개발되어져 현재 자동차 차체에 다량 적용되고 있고 그 수요가 날로 증가하고 있다. 자동차용 유기피복강판은¹⁷⁻²¹ 자동차의 고방청화 요구에 따라 개발된 표면처리제품으로서 특히, 화성처리와 전착도장이 곤란한 부위나 hemmed 부위 등의 내식성을 만족시키기 위한 가장 우수한 강판으로 최근 널리 사용되고 있다. 유기피복강판의 개발배경을 보다 쉽게 설명하면 자동차강판에서 방청

처리로서 가장 중요한 도장이 전착도장인데, 완성된 차체가 매우 복잡한 구조인 까닭에 전류를 가하면서 전착조에서 전착을 실시할 때 부위별로 인가되는 전류가 상이해져 hemmed 부위와 같이 강판이 여러 겹 맞닿은 부분에서는 전착도장이 이루어지지 않거나 부족되는 부위가 발생한다. 따라서 이러한 부위를 우선하여 강판 그 자체로서도 우수한 내식성을 발휘할 수 있도록 한 것을 채용한다면 가장 취약한 부위의 내식성 보완이 이루어진 만큼 전체 자동차 차체의 내식성능이 그 만큼 향상될 수 있음에 철강사에서 유기피복강판을 개발하게 된 것이다. 현재 유기피복강판이 주로 적용되고 있는 부위는 그림 10과 같다.

유기피복강판의 구성은 고내식성을 염두에 두어 내식성이 우수한 Zn-Ni 합금도금을 실시한 소재 강판에 크로메이트를 처리한 다음 1 μm 수준의 두께로 수지를 박막으로 피복하는 것으로 이루어진다. 크로메이트 처리는 주로 내식성 향상을 위해 도포형 크로메이트 처리가 실시되며 수지는 주로 에폭시계열이 많이 사용된다. 처리방법은 냉연강판 → Zn-Ni 전기합금도금(20~30 g/m²) → 도포형 크로메이트(50 mg/m²) → 건조(metal temperature 120~160 °C) → 냉각 → 수지피복 → 건조(metal temperature 140~180 °C) → 수냉각 → 권취 순으로 진행된다.

크로메이트는 고내식성을 위한 화성처리로서, 비록 최근의 환경문제와 결부되어 크롬을 배제하는 친환경적인 화성처리에 대한 개발 요구가 거세지고 있지만, 아직까지도 가장 각광을 받고 있는 것으로 이외에 강판과 상층 유기수지층과의 접착성을

크게 향상시키는 아주 중요한 기능을 또한 수행한다. 따라서 유기피복강판에서는 상층에 수지층을 구성하기 위해서 그만큼 크로메이트의 중요성은 커지게 되고 어떤 상태의 크로메이트 처리를 실시하느냐에 따라 유기피복강판의 제반물성이 크게 좌우될 수 있는 중요한 인자이다. 따라서 유기피복강판에 적용되는 크로메이트는 고내식성과 수가용성 6가 크롬의 용출억제가 동시에 발휘될 수 있도록 한 것을 사용하고 있다. 즉, 포스코 유기피복강판 생산에서 적용되고 있는 도포형 크로메이트용액에는 실란(silane coupling agent)이 포함되어 있어 도포후 열에 의한 건조공정에서 거대분자화 되어가는 크로메이트 피막 형성과정에서 말단에 잔존하던 6가 크롬을 효과적으로 키퍼링해줌으로써 이후 공정 또는 제품에서 가용성 크롬용출이라는 환경문제가 발생되지 않도록 고안된 것으로 실란을 도입함으로써 6가 크롬의 부족에 의한 내식성 저하를 최소화할 수 있는 이점도 있다.

크로메이트 위에 피복되는 유기피복강판용 수지는 도료화가 가능한 수지는 어느 것이나 적용이 가능하나 현재는 환경을 고려하여 주로 수용화가 가능한 것이 사용되고 있다. 수지는 강판의 한쪽 또는 양쪽면에 모두 피복되어 자동차강판의 일부분에 적용되고 타강판과 서로 용접되어 차체를 형성하고, 형성된 차체는 탈지와 인산염처리 및 전착도장공정을 거치게 됨으로 탈지공정과 인산염처리에 대한 저항성 및 내용제성이 있어야 한다. 만약에 이러한 용액에 대한 저항성이 약하여 도막이 용해되거나 박리되면 hemmed 부위와 같은 미도장부위에서 충분한 내식성을 기대할 수 없으므로 적용되는 수지는 특히, 탈지용액이나 인산염용액에 대한 저항성이 커야 한다. 따라서 수지도막이 선상구조를 지닌 열가소성수지로서는 충분한 내화학성 및 고내식성을 기대하기가 곤란할 뿐 아니라 유기피복강판으로서 바람직한 기능을 수행하기 어려우므로 수지는 경화 후 3차원 망상구조를 안정적으로 형성하는 것이어야 한다. 또한 유기피복강판은 기존의 수지를 피복하지 않은 강판과 동등한 수준의 전착도장이 이루어져야 하기 때문에 이에 대한 수지의 선택과 내식성을 향상시키기 위한 다양한 물질들의 선정에 있어서 이에 대한 영향성을 반드시 고려해야 한다.

상층의 수지피복층은 하층의 크로메이트 피막의 용출을 방지함으로써 내식성 향상을 꾀할 뿐 아니

라 가혹한 프레스 가공에 의한 강판 손상을 보호하는 역할과 전착도료의 접착성 개선기능을 갖게 된다. 수지피복층의 두께는 1 μm 수준으로 아연분말과 같은 금속분말이 존재하지 않으며 수지, 실리카 및 첨가제 등으로 구성되어 있다. 피막의 두께가 증가할수록 내식성은 향상되나 용접성, 전착도장성 등의 열화를 가져온다. 따라서 고내식성, 용접성, 전착도장성 등의 품질을 동시에 만족시키기 위한 도막의 두께는 약 1 μm 정도로 행해지는 것이 일반적이다. 유기피복강판의 품질특성은 유기수지피막 및 크로메이트 성분에 의하여 영향을 받게 되며 각사별로 사용하는 수지 및 코팅용액의 차이에 의해 제품품질에서 차이를 나타내게 된다.

수지조성물에는 실리카와 각종 첨가제들이 포함된다. 박막의 유기피복강판은 내식성을 향상시키기 위해 수지피막 중에 콜로이달 실리카를 첨가하는 것이 일반적이다. 실리카 입경은 작을수록 내식성이 향상하며 이는 입경이 작을수록 또한 첨가량의 증가와 함께 수분투과성이 작게 되어 피막 중에 충전된 실리카가 부식을 촉진하는 수분투과를 억제하기 때문이다. 그러나 일정이상으로 첨가되면 오히려 내식성이 열화하며 이는 실리카 함량이 증가함에 따라 피막의 생성이 열화하고 건조시에 크랙이 발생하기 때문이다. 종래 실리카는 도료의 체질안료로서 널리 이용되어 온 물질로 수지 중에 적당량 첨가에 의해 부식을 촉진하는 수분과 산소투과를 억제하는 작용을 한다. 강판의 화성처리 분야에 있어서 분말 실리카와 콜로이달 실리카 등이 크로메이트 피막 및 수지피막의 피막 강화제와^{22,23} 내식성 향상제로²⁴⁻²⁶ 이용되고 있다. 도장성에 미치는 실리카의 입경은 작을수록 유리한데, 이는 에멀전형태로부터 형성된 수지피막이 도포 후 건조에 의해 수지입자가 상호 용착되면서 필름을 형성할 때 피막 중에 콜로이달 실리카가 첨가된 경우 실리카의 입경이 크면 실리카가 수지의 용착을 저해하고 또한 수지층이 박막(1 μm)으로 유도되기 때문에 수지가 실리카입자를 완전히 피복하지 못하여 도장성이 저하되는 것으로 판단된다. 소수성 실리카는 이와 같은 수분산성 실리카표면의 실란올기에 일부 또는 대부분을 메틸기나 알킬기로 치환반응시켜 실리카표면을 소수화시킨 것이다.

그림 11은 각 강판별로 복합부식시험한 후 녹발생 사이클을 조사한 결과를 나타낸 것으로 유기피복강판의 내식성이 타강판 보다 매우 우수함을 알 수 있다. 이와 같은 자동차용 유기피복강판은 주로

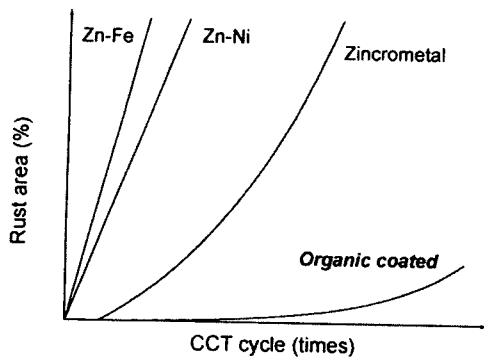


그림 11. 복합부식시험에 의한 내식성 평가결과.

자동차 차체의 내판 및 외판에 주로 사용되고 있다. 내판재에는 양면을 유기피복한 것이 외판재에는 편면만 유기피복한 강판이 사용되고 있으나, 향후 외판재 외부면의 내식성을 더욱 향상시키기 위한 연구가 검토되고 있다. 특히, 외판의 외면적용시 전착 및 증상도 도장후 선명성(image clarity) 확보가 우선적으로 요구되어 이와 관련한 소재강판 및 도료에 대한 고찰이 요구되고 있다.

5. 도장강판(PCM)

PCM이란 pre-coated metal의 약자로서 미리 도장된 강판을 의미하며 이에 반해 제품의 제조공정에서 최종단계에 도장을 하여 제품을 완성하는 경우에는 post-coated metal이라 한다. PCM은 제품제조 공정에서 미리 도장된 강판을 사용하여 성형, 조립 등의 가공공정을 고쳐서 곧바로 제품이 완성될 수 있으므로 고품질, 고생산성의 이점을 가질 수 있다. 따라서 PCM용 도료는 선 도장후 가공 system에 견딜 수 있도록 가공성이 우수함과 동시에 최종제품으로서 갖추어야 할 제반물성을 만족할 수 있는 고품질의 도료이어야 한다. PCM강판의 내오염성을 향상시키기 위해 도막의 가교밀도를 높이고 경도를 높게 하는 방안이 있으나 가공성이 불량해지는 단점이 발생한다. 따라서 최근에는 도막 극표층에 멜라민 수지를 농화시키거나 도막 bulk의 가공성을 유지한 채로 내오염성을 향상시키는 방법, 자외선에 의한 도막의 극표층을 개질하여 내오염성을 개질하는 기술이 연구되고 있다. 또한 PCM강판의 경우에는 도막이 절연성물질이기 때문에 스폿용접 등에 의한 접

합이 불가하다는 단점이 있다. 이를 해결하기 위해 아연, 알루미늄 등의 금속분말을 도전성물질로서 도료 중에 배합하여 사용하기도 하나 외판의 불량, 광택의 저하 및 색조에의 제약 등으로 인해 가전제품의 상도용 등으로서는 적합하지 않다. PCM의 용접성에 대한 개선방안은 향후 중요한 과제 중의 하나이다.

PCM의 용도로는 건축용 자재뿐만 아니라 가전제품, 전열기기, 사무기기 등의 분야에까지 확대일로에 있으며 미국의 경우에는 자동차 분야에서도 일부 적용 중에 있고 향후 금속용 도료산업에 있어서 전착도료, 분체도료용 분야와 함께 큰 비중을 차지하게 된다.

특히 환경에 대한 인식이 높아짐에 따라 공해규제가 심하게 되며 화성처리 폐액, 세정수 등의 폐수처리, 도장 배기물이나 용제증기 처리 등을 완전히 처리하기 위해서라도 가공 성형후의 소규모 스프레이 도장보다는 pre-coated metal을 사용하여 대량생산으로 이행되는 것은 명확하다.

향후 도장강판은 용제형도료에서 수용성도료에의 전환 및 소부온도의 하향, 화성처리와 프라이머의 일체화 및 가전제품에 대비한 표면외관 및 가공성의 향상, 자동차용 강판에의 적용검토 등이 중점적으로 이루어져야 할 것이다.

6. 라미네이트강판

라미네이트강판은 두께가 수십 μm 이상인 두꺼운 필름을 사용한 가전 및 전자재용 라미네이트강판과 기존의 캔에서 처리하고 있는 유기도료(lacquer)를 대체할 목적으로 $25\mu\text{m}$ 이하의 얇은 필름을 사용한 용기(can)용 소재로 개발되고 있다.

6.1 가전 및 전자재용 라미네이트강판

두꺼운 필름을 사용하는 가전 및 전자재용 라미네이트강판은 도료화가 곤란한 고분자를 용융압출법 등으로 미리 필름상으로 제조한 PVC, Acryl, PVF, PE, PP 등의 필름을 냉연강판, 용융아연도금강판, 전기아연도금강판 및 알루미늄판에 적층시킨 것이다. 또한 도장피막을 형성한 후에 플라스틱필름을 접착한 것으로 염화아크릴 적층강판 등이 있다.

라미네이트강판은 플라스틱 필름을 적층하여 외장성을 추구하는 것으로, 사용되는 필름은 Calendar법 또는 용융압출법으로 제조하여 표면상태를 자유로이 조절하는 것이 가능하므로 여러 가지 도

안을 할 수 있는데 염화비닐이 주류를 이루어 염화비닐강판이라고 불리우기도 한다. 예로서 폴리염화비닐 필름은 PVC 수지에 안료 및 가스제, UV안정제, 열안정제 등의 첨가제를 배합, 열을 가하며 줄상태로 만든 다음 카렌다 롤을 통과시켜 필요한 두께로 제조한다. 인쇄무늬가 요구될 때는 필름에 그라비아 인쇄 등을 한 후 상층부에 경질투명 필름을 적층시킨 후 embossing pattern roll을 이용하여 표면에 엠보싱 처리를 한다.

이외에 폴리프로필렌과 폴리에스테르 등의 필름도 개발되어 사용하기도 한다 라미네이트법으로 두꺼운 필름을 사용하는 것이 용이하므로 염화비닐도강판의 경우에 두꺼운 필름을 얻기 위하여 가소제를 다량 사용함으로써 도막이 유연해지고 내오염성이 떨어지는 단점을 보강할 수 있다.

가전용에서는 의장성을 추구하는데 반하여 전자재용 라미네이트강판은²⁷ 장기적으로 사용할 수 있도록 도막의 변색방지 및 내후성을 추구한다. 내후성을 향상시킬 목적으로 불소수지계와 아크릴계가 많이 사용되는데 이 플라스틱필름을 각각 한 층씩 사용한 것을 아크릴 필름 적층강판과 불화 필름 적층강판이라고 부르며, PVC 필름을 입힌 염화비닐강판 위에 또 한 층의 불소수지 필름을 적층한 것을 염화불화비닐 복합필름 적층강판이라고 부른다.

아크릴 필름 적층강판은 용융아연도금강판을 화성처리한 후 Acryl+Epoxy계 2액형 접착제를 roll-coating한 후 강판의 소부온도를 220~230 °C로, 이면은 에폭시계를 2coat-2bake로 15 μm 두께로 도장한 다음에 75 μm 두께의 아크릴 필름을 200 °C 이상에서 압착시킨다. 상도피막의 크래킹, 변색, 퇴색, 피막박리에 대하여 20년을 보증한다. 그러나 아크릴 필름은 유기용제에 약하기 때문에 시공시에 주의를 하여야 하며 이면에 단열제를 접착제로 부착하는 경우에는 주의를 요한다.

불화비닐 필름 적층강판도 아크릴 필름 적층강판과 같은 원판을 사용하므로 전처리과정을 포함하여 유사한 제조과정을 거친다. 접착제가 다르며 소부온도는 195~250 °C이며 필름을 175 °C 이상에서 압착한다.

일반적으로 가공시에 흠발생을 막기 위하여 보호필름이 사용되는데 접착제가 없는 열융착형 폴리에스테르 필름이 이용된다. 상도도막에 대해서는 역시 20년을 보증하지만 피막층이 얇으므로 흠발생에 유의하여야 한다. 금후에는 다른 수지와 복합화

하는 측면으로 기술개발이 요구된다.

6.2 용기용(캔용) 라미네이트강판

캔의 개발에 있어서 기본적인 사상은 내용물의 보존성이 우수하고 고품질일 것, 자원환경 및 에너지 측면과 경제성이 우수할 것 등에 역점을 두고 있다. 이러한 면에서 최근 새롭게 개발되어 각광을 받고 있는 라미네이트강판은 전 제조공정이 깨끗하고, 캔가공시 윤활제 및 coolant가 불필요하며, 이에 따라 폐수배출이 없으며, 도장용 오븐이 불필요하여, 에너지소비량이 매우 적다는 등의 이점으로 인해 사용량이 점차 증대되고 있다. 라미네이트강판은 전해크롬도금강판(TFS, tin free steel)의 양면에 폴리에스테르 수지를 열융착시킨 강판으로 단층형의 필름을 사용하는 일본형과 이중형(co-extruded) 필름을 사용하는 유럽형이 각각 개발되어 생산되고 있다. 일반적으로 일본형은 음료용 캔의 용도로, 유럽형은 음식용 캔으로 사용되어 지고 있다. 일반도료를 코팅한 주석캔의 환경호르몬 용출가능성과 관련하여 라미네이트캔의 수요확대는 더욱 가속화되고 있다.

주석도금, 전해크롬강판(TFS), 알루미늄합금판 등의 금속판을 식관 및 음료관으로 사용하는 경우 이들 금속판에 유기수지도료(업계에서는 통상 캔용 lacquer라 지칭함)가 도포되고 있다. 이와 같은 유기수지도료를 코팅하는 방법에는 강판에 유기도료를 수회 도장한 다음 용접관, 접착관 등으로 성형가공하는 방법과 DI(draw and ironing)캔처럼 강판을 먼저 캔으로 성형한 다음 여기에 스프레이 등을 이용하여 유지수지도료를 도장하는 방법이 있다. 유기수지도료의 종류는 목적 및 용도에 따라 다르지만 일반적으로 캔용에서는 에폭시수지를 기본으로 해서 페놀계수지, 요소계수지, 에스테르계수지 등을 경화제로 한 열경화성 수지가 많이 사용되고 있다. 이들 열경화성 도료는 열에 의해 3차원 망상구조를 형성하기 때문에 매회 도장후 통상 180~220 °C에서 10~20분 동안 장시간 가열에 의한 경화시간이 소요되기 때문에 생산성을 저해할 뿐 아니라 소비되는 에너지도 크다. 또한 도장 및 가열시에 휘발되는 다량의 유기용제를 처리하는 것이 필요하고 발생하는 열공급원에서 발생하는 탄산가스에 의한 대기오염의 문제점이 있다. 그리고 도막자체는 부식매체인 수분 또는 금속이온에 대해서 비교적 우수한 차폐성을 갖고 있으나, 캔 성형상에 난점이 있어 도장후 성형가공을 실시하는 용도로는

적용되지 못하고 있다. DI캔처럼 성형가공후 도장하는 방법에서는 상기와 같은 문제점 외에 성형가공시에 사용되는 윤활제를 수질오염방지의 관점으로 처리할 필요가 있게 된다. 이와 같은 문제로 제관업계에서는 지구환경 보존, 도장작업시 작업환경, 작업성, 인체유해성 등의 많은 문제를 가지고 있기 때문에 유기용제의 사용을 기피하고 수용성도료로의 전환 또는 열가소성 수지에 의한 라미네이트로 이행되고 있다.

용기용 라미네이트강판은 1970년 캐나다의 Steel Co. of Canada가 폴리에틸렌 수지필름 등을 이용하여 필름의 연화점 이상으로 가열한 전해크롬도금강판에 연속적으로 처리한 것이 최초이다. 그러나 가공성, 접착성, 내산성, 내알카리성, 맥주 및 탄산음료에 대한 내식성, 가솔린에 대한 내식성 등 각종평가를 실시하였지만 캔용 표면처리강판에 요구되는 특성을 만족시키지 못하여 실용화가 이루어지지 않았다.

일본에서는 1974~1979년에 동양제관이 도레이사와 공동으로 폴리에스테르 수지필름을 전해크롬도금강판 등에 라미네이트를 실시하여 DR(draw and redraw)캔, DI캔, 접착관, 캔뚜껑 등에 검토한 것이 최초이다.²⁸⁻³¹ 이때 사용한 필름은 특정조성의 공중합 폴리에스테르수지 필름을 주체로 한 것으로 성형성, 접착성 등이 충분하지 않고 사용한 필름이 고가라서 실용화되지는 않았다. 그 후 동양제관에서는 백색 폴리프로필렌 수지필름 등의 폴리에틸렌 필름을 특수한 접착제를 사용하여 극박의 전해크롬도금강판에 라미네이트하는 기술을 개발하였다.³²⁻³⁴ 1976년부터 1981년에 걸쳐 동양제관, 동양강판 뿐 아니라 주우금속공업, 삼정석유화학, 일본페인트, 동양잉크, 고베제강, 가와사끼제철, 대양제강, 대동강판 등도 폴리프로필렌 필름을 특정한 접착제를 이용하여 개발을 모색하였다. 이들은 계면활성제 등의 용기로서 일시 소량으로 실용화되었으나 내내용물성, 접합성, 경제성 등의 문제가 있어 용도의 확대가 이루어지지 않고 각사는 개발을 단념하였다.

이와 같은 상황하에서 1981년에 동양강판에서 재차 폴리에스테르 필름을 사용한 캔용 표면처리강판에의 적용시험이 이루어졌다. 우선 캔용도료와 동등이상의 방식성능을 갖는 열가소성 필름의 라미네이트를 검토하였다. 다양한 필름을 검토한 결과 2축 배향의 폴리에틸렌프탈레이트 필름이 다른 열가소성 수지필름보다도 방식성이 우수한 것으로 나

타났다.³⁵ 이 수지필름은 가격이 비교적 저렴하여 18리터캔, DR캔, DRD캔 등의 적용을 목적으로 캔용 표면처리강판에 이 필름을 라미네이트하는 방법이 개발되었다. 개발초기 주석의 용점이하의 온도로 가열한 전기도금 BP강판에 열가소성 수지필름을 반접착한 다음 주석의 용점온도 이상으로 재가열하고 완전접착하는 방법을 검토하였으나, 라미네이트된 열가소성 수지필름의 접착성이 충분치 않아 본 방법에 의한 개발은 중단하였다.

필름의 용점온도 이상으로 가열한 금속판에 뒤이어 2축 연신의 폴리에스테르 수지필름을 라미네이트 처리하는 기술을 개발했다. 동양강판이 개발한 폴리에스테르 필름 라미네이트 금속판(상품명 Hi-PET)의 제조기술에 큰 관심을 갖은 독일의 Rasselstein은 1989년에 이 기술을 동양강판으로부터 도입, 이미 자사에서 제조해온 폴리프로필렌 수지필름 라미네이트강판과 함께 폴리에스테르 필름 라미네이트강판을 제조하여 쉽게 열 수 있는 캔뚜껑 등에 적용성을 검토하였다.

이즈음 영국의 CMB는 동양강판의 특허출원 등을 충분히 검토하고 이들의 선행특허에 저촉되지 않는 폴리에스테르 수지필름 라미네이트기술을 개발하고 특허를 출원, Ferrolite라고 하는 상품명으로 상품화하고 각종 용도의 적용성을 검토하였다. Ferrolite에 적용되는 폴리에스테르 필름은 공압출에 의한 2층의 물성이 상이한 PET필름으로 상층은 기존의 결정성이 높은 PET필름이고 강판과 접촉하게 될 하층은 기존의 PET필름에 비해 용점이 매우 낮아 열에 의해서 쉽게 무정형상태가 되어 강판과 접착이 이루어질 수 있도록 한 것이다. 강판 제조방법은 일차로 열융착에 의한 라미네이트를 실시한 다음 뒤이어 라미네이트된 강판을 상층필름의 용점온도 이상으로 다시 재가열하여 재결정화 온도 이상으로 2초 이상 유지한 후 급냉하는 방법을 택하고 있다. 이처럼 일본형과 달리 재가열을 하는 까닭은, 성질이 다른 2층의 필름에서 강판과 접촉하게 되는 하층의 필름이 일차 열을 받아 강판과 접착된 이후에 상층필름은 열에 의해 그다지 영향을 받지 않게 되었으므로 오히려 상하층필름의 계면이 더욱 명확해져 이 상태에서 성형가공을 실시하는 경우에는 상하층필름의 계면에서 미끄러짐이 일어나 결국 성형가공시 필름이 금형에 의해 밀리는 현상이 발생하기 때문에 이를 방지하기 위해서 상층필름의 용점이상으로 재가열을 실시하여 상하

층필름이 어느 정도 융착되도록 하기 위함이다. 유럽형은 이와 같이 공압출한 PET 필름을 사용하기 때문에 지금도 심가공성을 요구하는 음료용 캔에는 적용성이 떨어져 가공성이 작은 음식용 캔과 같은 용도에 적용하고 있고, 현재에도 유럽에서는 이 수지라미네이트강판의 용도개발이 적극적으로 이루어지고 있다.

1984년 동양제관에서는 폴리에스테르수지 등의 열가소성 수지를 피복한 표면처리강판을 DI캔으로 사용하는 것을 검토하였다. 그러나 수지층에 있는 크랙, 수지층과 표면처리강판의 접착성, 수지층의 내용물에 대한 저항성, DI캔 가공시 캔의 타발성 등의 많은 해결문제점이 있어 실용화되지는 못하였다. 그 후 1986년에 미국의 Weirton Steel에 의해 판두께 0.8 mm의 DR-9의 전해크롬도금강판에 코일도장을 실시한 도장강판을 가공후 stretch가공을 실시하고 캔의 옆면을 당초의 두께보다도 15%정도 얇게 한 DI캔과 동등한 캔의 높이를 갖는 DTR의 제조방법이 소개되었다.^{36,37} 유사한 시기 동양제관에서도 유사한 제조법의 연구개발이 조성이 다른 각각의 도료를 도포한 전해크롬도금강판을 이용해서 행해졌다.³⁸ 비교재로서 사용한 2축연신 폴리에스테르 필름을 라미네이트한 것이 가공성, 접착성에 문제가 있는 도장한 강판보다 우수하고 성형가공, stretch가공에 의해 형성된 캔(TULC)용 강판으로서 주목을 받게 되었다.

1988년 이후 동양제관에서는 stretch draw캔의 성형방법 및 캔특성을 주체로, 동양강판에서는 이 TULC용 2축연신 폴리에스테르 필름용 강판 및 제조기술을 각각 주체로 하여 공동개발을 추진하였다.

한편 동양제관이 음료캔으로 실용화한 TULC에 대하여 1990년경부터 대화제관은 신일본제철 및 동양방직과 공동으로 2축연신 폴리에스테르 필름을 LTS 등의 용접캔용 표면처리강판에 접착제를 사용하여 연속적으로 또한 용접부를 남겨 라미네이트하는 방법을 개발하여,³⁹ 1995년 5월부터 대화제관이 信號畑공장에서 1997년 4월에서 清水공장에서 용접캔용 폴리에스테르 필름 라미네이트 강판을 생산하기 시작하였다. 또 북해제관에서는 1991년경부터 인쇄한 2축연신 폴리에스테르 필름을 절판 재단된 LTS에 접착제를 이용하여 라미네이트하는 방법을 개발하고 생산을 개시하였다. 생산능력은 약 4억 5천만캔/년 정도인 것으로 알려지고 있다. 현재 양사는 캔 내면부에 투명한 2축 연신 폴리

에틸렌테레프탈레이트를 캔 외면부에 인쇄한 동일한 필름을 접착제를 이용하여 라미네이트한 LTS를 사용한 용접캔을 음료용 캔으로서 생산을 하기 시작했다. 이 제품은 동양제관에서 개발한 TULC와 마찬가지로 환경친화적이고 맛의 보존성, 내식성이 우수하며 그 외에도 캔외부면에 그라비아 인쇄를 하기 때문에 종래의 육색인쇄보다 선명하고 미려한 인쇄캔으로 알려져 있으며 동양제관의 제품만 아니라 기존의 음료캔과도 경합하고 있다. 한편 NKK 및 가와사키제철도 전해크롬도금강판 또는 LTS 등의 표면처리강판에 열가소성 수지를 라미네이트하는 기술을 검토하고 있으나 아직 실용화는 되지 않고 있다.

충진된 내용물의 향 보존성, 내용물에 대한 내식성, 위생성 및 경제성 등의 5가지 관점에서부터 폴리에스테르계 수지가 선정되었으며 고성형공정에 견디 성형후에도 제 특성을 잃지 않아야 한다. 2축연신 폴리에스테르 필름을 열접착에 의해 라미네이트한 금속판은 우수한 접착성, 가공성, barrier성, 내식성을 갖고 있는 것이 알려져 있고 고내식성이 요구되는 성형캔 및 캔뚜껑에 이용되고 있다.⁴⁰ 그러나 stretch draw 가공에 견딜 만큼의 가공성은 가지지 못한다. 그래서 내식성 향보존성 등을 손상치 않고 가공성을 향상시키기 위해 폴리에틸렌프탈레이트를 주체로 하여 각종 폴리에스테르수지의 공중합체를 상세히 검토하였다. 그 결과 수지의 제조안정성, 수지의 제막성, 수지필름의 고속 라미네이트 적합성 등을 종합검토 분석한 결과 폴리에틸렌이소프탈레이트 등을 약 12% mole을 포함한 공중합 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지필름이 최적인 것으로 나타났다. 또한 캔내면에 사용하는 투명필름을 캔외면에는 캔가공 후 백색도장의 생략과 가공성의 향상을 위해 특정입径의 산화티탄안료를 포함한 백색필름을 적용하게 되었다.

2-Piece 라미네이트강판은 양압관(탄산음료캔과 같이 내부압력이 걸려있는 캔) 및 음압관(커피캔과 같이 용기내 압력이 거의 없는 캔)으로 제조되고 있으나 경량화에 관한 기술개발이 이루어지고 고객들의 요구에 의해 캔의 종류 및 형태가 다양화되고 있다.

그림 12는 일본에서 제조되고 있는 열융착 라미네이트 방법을 도식화하여 나타낸 것으로, 그림에서와 같이 먼저 유도가열롤 및 유도가열로에서 co-PET 필름의 융점 이상에 이르는 일정한 온도로 전해크롬도금강판(TFS)을 가열한 다음, 곧바로 한 쌍의 라미네이트를 사이에서 강판양쪽면에 각각

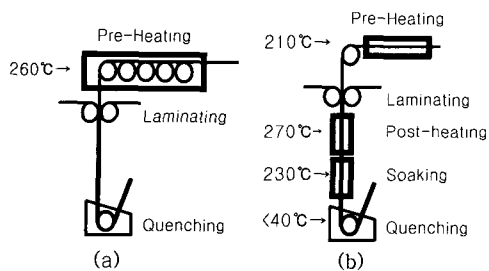


그림 12. 라미네이트 공정 모식도. (a) 일본형, (b) 유럽형.

투명 필름과 백색 필름을 공급하면서 압착하여 라미네이트하는 방법으로 라미네이트를 통과한 필름이 음착된 강판은 접착계면에서의 재결정을 방지하기 위하여 곧 바로 급냉각을 실시한다. 이때 강판의 온도와 라미네이트 속도를 잘 조절하면 하나의 필름단면에 강판쪽에서는 비정질층이 생성되어 접착에 기여하고 표면에서는 결정질이 유지되어 이후 캔성형공정에서 양호한 성형성을 발휘하게 된다. 통상 필름의 두께방향으로 최초 PET 필름이 갖는 결정화도가 통상 40% 내외로 유지되도록 조절되는데 이러한 결과를 얻기 위해서는 강판의 온도, 필름의 두께, 강판의 두께, 라미네이트 속도, 압력 등이 모두 상호 유지적인 관계로 조절되어야 균일한 품질의 라미네이트강판의 제조가 가능하다.

이와 같은 용기용 라미네이트강판은 국내에서는 동양석판에서 pilot scale 정도로 극히 일부 시험생산되고 있는 수준으로 아직 실용화단계에는 이르지 못하였으나 음료용 PET 병의 급속한 성장에 대처하기 위하여 국내 철강사에서도 스틸캔의 시장확대를 위한 일환으로, 특히 일반도료를 코팅하지 않음으로써 음식물 증으로 환경호르몬 용출에 대한 부담이 크게 감소하고, 스틸캔의 재활용비용이 타 재료에 비해 저렴한 등의 환경친화적인 측면에서 라미네이트강판의 개발이 조속히 이루어질 것으로 기대되고 있다.

7. 향후 동향

고객들의 요구가 다양해지고 고급화됨에 따라 용도와 환경적인 측면의 고려가 양립하는 고기능성 제품에 대한 개발이 요구되어지고 철강부문에서 매우 중요한 자리를 차지하게 됨에 따라 이에 대한 연구가 더욱 박차를 가할 것으로 예상된다.

환경문제가 크게 부각됨에 따라 강판의 내식성 및 도료와의 밀착성을 향상시켜 주기 위해 전처리재로 사용되는 크롬산에 대한 규제 움직임이 일고 있다. 따라서 각 철강사에서는 이에 대비하기 위하여 무크롬 피막처리에 대한 연구가 활발히 진행되어 가전용 박막처리로 최근에 개발을 완료하여 일부 제품에 적용을 하고 있다. 그러나 아직은 본격적으로 크롬에 대한 규제가 실시되지 않고 품질과 비용면에서 크롬산 대비 만족할 만한 수준은 아닌 것으로 평가되고 있어 이의 사용은 크게 확대되지 않고 있는 실정으로서 품질성능의 향상 및 원가절감을 위한 연구가 계속 진행되고 있다. 향후 환경 규제 움직임이 강화되면 단시간내에 무크롬피막이 모든 제품에 적용될 것으로 기대된다.

특히 기존에는 철강과 고분자의 각각의 특성만을 고집하여 왔으나 근년에 철강사를 중심으로 이들의 결합에 의해 각각의 보유성능을 적절히 규합함으로써 다양한 특성을 보유한 제품의 생산이 가능하게 되었다. 향후에는 금속과 고분자의 결합에 의한 시너지 효과를 더욱 더 극대화하기 위해 관련 연구자들의 활발한 정보 및 교류를 통해 우수하고 다양한 제품의 개발을 기대한다.

참 고 문 헌

1. 梅原, 盛屋, 松島, *鐵と鋼* **68**, 1720 (1987).
2. 前田, *表面*, **19**, 19 (1981).
3. Kevin Woods and Samuel Spring, *Metal Finishing*, **77**, 24 (1979).
4. 三代擇, *表面技術*, **43**, 311 (1992).
5. 渡邊, *色材*, **49**, 167 (1976).
6. 松平, *塗料の研究*, **95**, 71 (1975).
7. 和田, *工業塗裝*, **92**, 62 (1988).
8. 鈴木, *表面*, **11**, 85 (1973).
9. 三代擇ら, *日本化學會 第2回秋季集*, 109 (1989).
10. P. Shu, *Prepr. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, **33**, 43 (1988).
11. 前田, *塗膜下腐食 問題点 講演會要旨集*, 1 (1987).
12. 和田, 鈴木, 福留, 田中, 藤村, *住友金屬*, **42**, 60 (1990).
13. 川西, 鈴木, *住友金屬*, **43**, 86 (1991).
14. 三好, 大熊, 山下, 鷺山, *NKK技報*, **158**, 7 (1997).
15. 小田, 菊地, *鐵と鋼*, **77**, 1359 (1991).
16. H. Krause-Heringer, *Sheet Metal Industries*, **56**, 898 (1979).

17. 小田, 紫田, 菊地, *鐵と鋼* **78**, 1810 (1992).
18. 花畑, 鹽田, 伊藤, 坂東, 吉田, *住友金屬* **40**, 99 (1988).
19. M. Yamashita, T. Kubota, and T. Adaniya, SAE technicalpaper 862017 (1986).
20. H. Odashima, K. Shibata, and I. Kikuchi, SAE technicalpaper 920172 (1992).
21. S. Nomura, H. Sakai, and K. Nakamura, *Kobe Steel Engineering Reports*, **39**, 6 (1989).
22. 鹽田, 八内, 吉川, *材料とプロセス*, 679 (1988).
23. 金井, 木村, 岡, *材料とプロセス*, 706 (1988).
24. 原富, *日本鋼管技報*, 91 (1981).
25. 山下, 江原, 安谷屋, 原, *鐵と鋼* **72**, 1038 (1986).
26. 野村, 堺, 中村, *神戸製鋼技報*, **39**, 6 (1989).
27. 藤井, 金澤, 宮脇, *鐵と鋼* **66**, 125 (1980).
28. 矢部健次ら, 特開昭54-141866 (1978出願).
29. 矢部健次ら, 特開昭54-143387 (1978出願).
30. 矢部健次ら, 特開昭56-10451 (1979出願).
31. 矢部健次ら, 特開昭58-183248, 58-183249 (1982出願).
32. 藤原民雄ら, 特開昭62-94543 (1985出願).
33. 廣田和美, *Food Packing*, **3**, 64 (1988).
34. 廣田和美ら, *包装技術*, **27**, 1178 (1989).
35. 田中厚夫ら, *材料とプロセス*, **6**, 536 (1993).
36. *Canmaking & Canning International*, **5**, 10 (1990).
37. F. L. Church, *Modern Metals*, **28**, 28 (1986).
38. 宮澤哲夫ら, 特開平 1-284431 (1988出願).
39. 堀川伸晴, *食品と容器*, **36**, 532 (1995).
40. M. Tsurumaru, *10th International Congress Canned Food*, 23 (1991).