

알루미늄용 산성탈지제의 제조 및 탈지특성

정동진 · 박형진 · 김성래 · 정충호 · 우종표 · 함현식 · 박홍수[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2002년 10월 21일 접수 ; 2003년 1월 28일 채택)

Preparation and Characterization of Acidic Degreasing Agents for Aluminum

Dong-Jin Chung · Hyong-Jin Park · Sung-Rae Kim ·
Choong-Ho Jung · Jong-Pyo Wu · Hyun-Sik Hahm ·
Hong-Soo Park[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

[†]e-mail : hongsu@mju.ac.kr

(Received October 21, 2002 ; Accepted January 28, 2003)

Abstract : Acidic degreasing agent(AADA) was prepared by blending sorbitol, Newpol PE-68, Na-dioctyl sulfosuccinate, Tetronix T-701, MJU-100A, *n*-octanoic acid, and phosphoric acid, The physical properties of AADA tested with aluminum specimen showed the following results ; when 3wt% AADA-5 was performed at 70°C, the degreasing rate was 95% which is comparatively good, and the percentage of etching was 0.277% which was found to be less than that of commercialized product. when 20wt% of AADA-5 was added at 65°C, the percentage of derusting was 91% and the good defoaming effect proved by following low foaming power tests respectively : Ross and Miles, and Ross and Clark methods.

Keywords : acidic degreasing agent, foam height, etching, derusting.

1. 서론

알루미늄이나 철강의 세정공정 중 가장 까다로운 것이 탈지공정인데, 이는 금속표면에 부착되어 있는 산화물, 수산화물, 금속염 및 유지류 등의 오염물의 완전제거가 매우 어렵기 때문으로, 거의 완전제거가 안될시는 도금층의 밀착불량, 광택불량 및 부식발생 등의 결함이 발생하여 제품의 품질을 저하시키는 요인이 되는 것이

다.

탈지방법 중 산성탈지에는 pickling, acid dip, acid cleaning의 3가지 처리방법이 있으며, 각각의 금속표면의 조건에 맞추어 산성탈지가 이루어지는 것이다. 또한 금속표면의 유분오염 제거에는 비누화, 분산, 유화, 응집, 습윤 및 침투작용 등 6물성의 균형[1]이 잘 이루어져야 만, 오염물이 금속표면에서 잘 이탈되어 유화 내지가 용화 됨으로써 제거 가능한 것이다.

최근의 탈지제 제조에 관한 연구로서, Domashenko 등[2]은 trisodium phosphate계 탈지제 합성을, Lutter[3]는 유화용 금속용 탈지제를 제조하였으며, Ereneevea 등[4]은 제조된 철강용 산성탈지제의 기포억제 효과이론에 대하여 거론한 바 있다.

한편 알루미늄용 탈지제에 관한 연구로는 Bi 등[5]이 황산, 산화제 및 비이온성 계면활성제의 성분으로 구성된 산성탈지제를 제조하여 알루미늄 및 알루미늄 합금에 탈지처리를 하였으며, Inbe 등[6]은 황산 및 질산 등의 강산에 에틸렌옥시드(EO)와 프로필렌옥시드(PO)계의 계면활성제, 킬레이트화제, 안정제 및 소포제로서 구성된 산성탈지제를 제조하여 알루미늄 합금에 적용한 사례가 있다. 그러나 알루미늄용으로서 탈지와 제청을 동시에 행하는 저기포성의 산성탈지제의 제조 및 그의 산업적 응용에 관한 문헌들은 거의 발표된 바 없다.

본 연구에서는 빌더(builder)인 솔비톨을 물과 함께 가열 용해시킨 후, 유기산이며 습윤침투력과 제청력을 지닌 *n*-octanoic acid를 가하고, 여기에 저기포성의 강력분산제인 Newpol PE-68, 강한 습윤침투력을 지닌 Na-dioctyl sulfosuccinate, 저기포력과 유화력을 갖춘 Tetronix T-701 및 흡착가용화제인 MJU-100A를 일정비율로 각각 균일 혼합시키고 냉각한 다음, 제청력을 지닌 무기산인 인산과 내용물의 점성도와 투명성 조절용인 ethyl cellosolve를 가하여 탈지력과 제청력을 함께 갖춘 저기포성 산성탈지제를 제조하였다.

제조된 산성탈지제로서 알루미늄 시편을 택하고 제반 실험을 행하여, 제조된 산성탈지제가 알루미늄 용도에 적합한 강력 산성탈지제인지의 여부를 알아보았다.

2. 실험

2.1. 약품

Newpol PE-68(PE-68)은 EO와 PO의 비이온성 블록공중합체로서 Sanyo Kasei사제 $[HO(EO)_a(PO)_b(EO)_cH : (PO)_b$, MW 1750, $(EO)_a+(EO)_c$ MW 1400, 고체상, mp 50~60°C], Na-dioctyl sulfosuccinate인 Silpit 303C(303C) [세원화학공업사제, 산가 3.3, 무색투명 점조액체], EO와 PO의 비이온성 블록공중합체인

Tetronix T-701(T-701)[Asahidenka사제, $RCOO(PO)_n(EO)_m : (PO)_n$, MW 2600, $(EO)_m$ MW 260, 점조액체] 및 흡착가용화제[7]인 MJU-100A(명지대 고분자연구실 개발품, $R_mC_6H_4O(EO)_nH$ 형, HLB 16.5, 담황색투명 점조액체] 정제품을 각각 사용하였다.

기타 sorbitol(SOH), *n*-octanoic acid (*n*-OTA), 인산(PPA) 및 ethyl cellosolve(EtCS) 등은 Sigma Chemical사제, Tokyo Kasei사제의 1급 시약을 각각 그대로 사용하였다.

2.2. 산성탈지제의 제조

500mL의 3구 플라스크에 증류수 60g과 SOH 20g을 넣고 75°C로 가열 용해시킨 후, 동 온도에서 교반하에 PE-68 32g, 303C 24g, T-701 16g, MJU-100A 20g 및 *n*-OTA 20g의 순서로 가하였다. 내용물의 완전용해를 확인한 후 40°C로 온도를 낮추고 PPA 200g을 서서히 가하여 혼합 교반시키고 내용물의 점성도 및 투명성을 조절하기 위하여 EtCS 8g을 혼합시켜 산성탈지제(AADA-5)를 제조하였다.

2.3. 탈지 시험

10g의 알루미늄 시료(#1100, Al 함유량 99.00% 이상) 편에 기계유를 부착시키고 180°C에서 5분간 열처리한 것을 표준시료[8]로 사용하였다.

제조된 산성탈지제 AADA류 0.5~5.0wt% 수용액을 각각 취하고 각 농도에 따라 표준시료를 70°C에서 10분간 침적하여 탈지시켰다. 탈지율의 판정은 탈지, 수세 후의 알루미늄 시편의 물에 젖는 상태를 관찰하는 Water Break법[9]으로 하였는데, 완전히 물에 젖을 때 탈지 100%, 완전히 물을 튀길 경우 탈지 0%로 하였다.

2.4. 기포력 시험

기포력시험은 Ross and Miles법과 Ross and Clark법으로 측정하였다[10,11]. Ross and Miles법으로는 AADA류의 농도를 3wt%로 고정시키고 측정온도 70°C에서 직후 및 30초 간격으로 포고(foam height) 측, 기포력을 측정하였다.

Ross and Clark법은 시험용 수용액 200mL를 내경 5cm, 높이 100cm의 원통에 넣고 세공지름 40~50 μ m의 유리격막에 의해 공기를 연속적으로 보통 300~1000cc/min의 속도로 흡인시킬 때의 그 포고를 측정하는 방법인데, 시험조건은

AADA류의 농도는 3wt%, 공기량은 1000cc/min, 측정시간 30초 간격으로 5분간 및 측정온도를 70℃를 각각 택하였다.

2.5. 침식력 시험[12]

알루미늄 시료편 일정량을 메탄올로 세정하여 표면의 유분을 완전히 제거한 것을 표준시료로 사용하였다.

AADA류 1~8wt%를 각각 취하고 70℃에서 30분간 표준시료를 침적시킨 후의 침식력을 측정하였는데, etching율은 아래식으로 구하였다.

$$\text{etching율}(\%)[13] = \frac{W_a - W_b}{W_a} \times 100$$

단 W_a : etching 전의 중량

W_b : etching 후의 중량

2.6. 제청력 시험

재료로서 알루미늄판(JIS H 4000)을 택하여 부식성 시험방법(JIS K 2246)에 의거하여 균일 부식시킨 알루미늄판을 시료로 하여 제청력 시험을 하였다.

시험조건은 AADA류 각 5~30wt% 수용액을 위하고 65℃에서 1시간 동안 부식된 알루미늄을 침적시켜서 제청시킨 후 다량의 물로 세척한 다음, 다시 60℃의 온수로서 또 한번 세척한 후 2.5절의 침식력 시험법에서의 etching율 계산방법과 동일한 방법으로 제청율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산성탈지제의 배합조건 변화

산성탈지제인 AADA류의 구성성분인 SOH는 빌더로서 사용했는데, 빌더는 탈지제의 주성분인 계면활성제의 성능을 향상시키는 상승작용과 결점을 보강하는 목적으로 흔히 사용되는 것이다. 성분 중 PE-68은 저기포성 세정분산제로서[14], 303C는 습윤침투력을 가졌기 때문에[15], T-701은 구조 내 (PO)_n에 따른 저기포력과 (EO)_n에 따른 유효력을 가졌기 때문에[16], 또한 MJU-100A는 흡착가용화제로서[17] 각각 선택하였다. 또한 PPA는 무기산으로서 강력한 세정력을[18], EtCS는 유기용제로서 AADA 내용물의 저장안정성과 투명성을 고려하여 각각 사용하였다.

AADA류 제조에 있어서의 배합비율을 Table 1에 표시하였다. Table 1에서 AADA-1, -2, -5, -6, -7, -8, -10은 적정배합에 따른 상용성이 좋아 내용물이 안정하였으나 AADA-3은 수용액 용해상태가 불량하였고, AADA-4와 -9는 상온에서 각각 분리되었다. 이러한 현상은 AADA-3과 -4는 가용화제인 MJU-100A와 저기포성 유효제인 T-701을 각각 가하지 않으므로써, AADA-9는 n-OTA 양이 과잉으로 취한 때문인 것으로 해석되었다.

3.2. 탈지성

알루미늄 제품의 표면 오염물은 그의 재질, 형상, 제조공정 및 제조환경에 따라 달라지며 이것을 완전히 제거하기는 어렵다. 그러나 도금 공정에 있어서의 탈지는 매우 엄격하여 80~90%의 탈지율로서는 도금의 밀착성과 품질이 저하되기 때문에 그 이상의 탈지율을 요구한다.

탈지제에 있어서 우수한 탈지력은 앞의 서론에서 거론한 바와 같이 계면활성제의 6물성들이 서로 잘 균형을 이루어야만 얻을 수 있는 것이다.

Fig. 1은 AADA류의 농도에 따른 탈지율을 나타낸 것인데, AADA-10, -5, -7의 탈지율이 91, 95, 96%로서 시판품(Panaclean AM-3, 일본 Ipposha Oil사제, 산성탈지제, 비이온성) 탈지율 88%보다 오히려 양호한 탈지율을 보인 반면에 AADA-2, -6, -1은 탈지율이 각각 74, 56, 44%로 나타나 탈지율이 저하되었다. 이들의 탈지율이 저하된 것은 Table 1에서와 같이 침투, 습윤, 분산 및 세정력을 나타내는 성분이 AADA-5와 비교하여 부족 내지는 없기 때문인 것으로 판단되었다. 또한 탈지율이 비교적 높은 AADA-5와 -10의 결과를 볼 때, AADA-10은 -5보다 세정력과 분산력을 나타내는 PE-68 성분이 많이 들어있음에도 불구하고 AADA-5의 탈지율과 큰 차이가 없는 것으로 보아 AADA-5의 배합조건이 적정선임을 알 수 있었고, AADA-5와 -7의 결과를 미루어 PPA 성분도 탈지력을 일부 보유한 것을 나타냈다.

이상의 결과로서 AADA-5, -7, -10의 탈지력이 좋게 나타났으며, 적정 사용농도는 3wt%선임을 알았다.

3.3. 저기포성

탈지제를 처리시에 거품이 일면 거품 표면은

Table 1. Preparation of Acidic Degreasing Agents

Products	Water (g)	SOH ^a (g)	PE-68 ^b (g)	303C ^c (g)	T-701 ^d (g)	MJU-100A ^e (g)	n-OTA ^f (g)	EtCS ^g (g)	PPA ^h (g)
AADA-1	92	20	-	24	16	20	20	8	200
AADA-2	80	20	32	24	16	20	-	8	200
AADA-3	80	20	32	24	16	-	20	8	200
AADA-4	76	20	32	24	-	20	20	8	200
AADA-5	60	20	32	24	16	20	20	8	200
AADA-6	84	20	32	-	16	20	20	8	200
AADA-7	90	20	32	24	16	20	20	8	170
AADA-8	30	20	32	24	16	20	20	8	230
AADA-9	50	20	32	24	16	20	30	8	200
AADA-10	52	20	40	24	16	20	20	8	200

^aSOH : Sorbitol, ^bPE-68 : Poly(oxypropylene-*b*-oxyethylene), ^c303C : Na-dioctyl sulfosuccinate

^dT-701 : Alkyl carbonate of poly(oxypropylene-*b*-oxyethylene), MJU-100A^e : Solubilizing agent,

^fn-OTA : *n*-Octanoic acid, ^gEtCS : Ethyl cellosolve, ^hPPA : Phosphoric acid.

계면활성제의 농도가 높기 때문에 유성오염이 부착되기 쉽고, 기포발생이 심하면 작업공정의 저해 이외에도 폐수처리 문제에 봉착하게 된다. 저기포성은 소포성의 이론에 따르는데, 소포의 이론에는 과포기구와 역포기구가 있으며[19], 기포성 시험에는 Ross and Miles법의 소포성능시험과 Ross and Clark법의 역포성능시험을 주로 많이 한다[20].

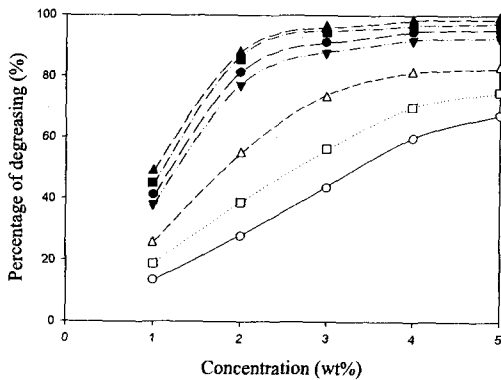


Fig. 1. Relationship between concentration and percentage of degreasing at 70°C for 10 minutes dipping. Degreasing agents : AADA-10(-▲-), AADA-5(-■-), AADA-7 (-●-), Commercial(-▼-), AADA-2(-△-), AADA-6(-□-), AADA-1(-○-).

Fig. 2는 Ross and Miles법에 의한 정치시간에 따른 기포력을 나타낸 것인데, AADA-10, -5, -8은 조작 직후의 포고가 16, 18, 21mm이었고 시간이 경과함에 따라 포고가 거의 10mm 이하로 나타나 시판품의 탈지제보다 훨씬 저기포성의 탈지제임이 입증되었으나, AADA-1, -6, -2는 역으로 포고값이 크게 나타났다. 이는 소포성능을 지닌 성분함량 부족 때문인 것으로 추측된다.

Fig. 3은 Ross and Clark법에 의한 공기도입 시간에 따른 기포력을 나타낸 것인데, AADA-8, -5, -10은 양호한 저기포성을, 시판품과 AADA-1, -6, -2는 소포성을 나타내지 못하였는데, 대체로 Fig. 2와 비슷한 양상을 보였으나 Fig. 2보다 좀더 선명한 포고값 차이를 나타냄을 알았다.

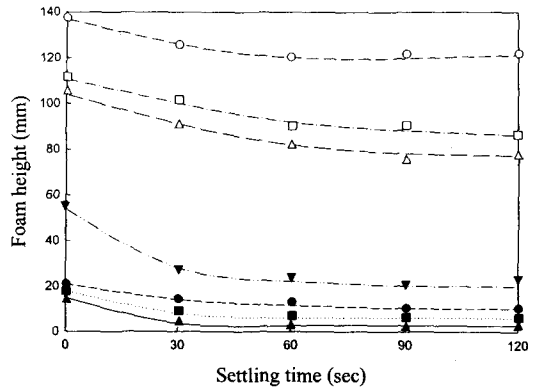


Fig. 2. Relationship between settling time and foaming power by the Ross and Miles method at 70°C. Degreasing agents : AADA-1(-○-), AADA-6(-□-), AADA-2(-△-), Commercial (-▼-), AADA-8(-●-), AADA-5(-■-), AADA-10(-▲-).

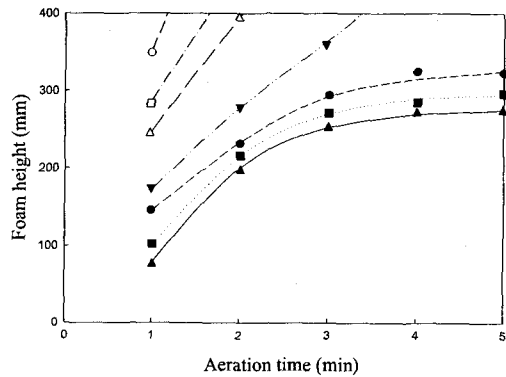


Fig. 3. Relationship between aeration time and foaming power by the Ross and Clark method at 70°C. Degreasing agents : AADA-1(-○-), AADA-6(-□-), AADA-2(-△-), Commercial (-▼-), AADA-8(-●-), AADA-5(-■-), AADA-10(-▲-).

3.4. Etching을

산성탈지제는 강산성이기 때문에 알루미늄 탈지에 탈지 이외에 원재료를 심하게 부식시키는 사례가 종종 발생케 된다. 따라서 약한 etching형의 산성탈지제가 필요한 것이다.

Fig. 4는 농도에 따른 etching율을 표시한 것인데, 농도 4wt%에서의 AADA-7, -2, -5와 시판품의 etching율이 0.273, 0.276, 0.277 및 0.279%로 각각 나타나 약한 etching율을 보여주었고, AADA-10, -1도 그 값으로 보아 낮은 etching형의 탈지제 범주에 속하였으나, AADA-8은 상당히 높은 etching율을 나타내었다. Fig. 4에서 AADA-8과 -1이 높은 etching율을 보이는 것은 AADA-8인 경우 PPA 함량 증가로 인하여, 또한 AADA-1은 AADA 제조시의 분산력 저하로 인한 내용물의 상용성 결여로 etching율이 증가된 것으로 추측되었다.

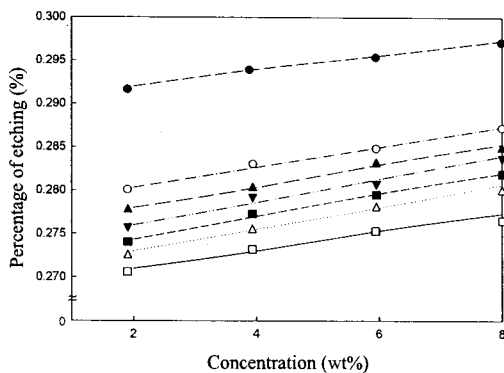


Fig. 4. Relationship between concentration and percentage of etching at 70°C for 30 minutes dipping. Degreasing agents : AADA-8(-●-), AADA-1(-○-), AADA-10(-▲-), Commercial (-▼-), AADA-5(-■-), AADA-2(-△-), AADA-7(-□-).

3.5. 제청성

알루미늄의 부식거동은 부동태산화피막층의 형성 및 거동에 의해 결정되는데, 알루미늄 금속표면은 이 부동태산화피막이 생성되기 때문에 내식성이 상당히 좋아서 부식이 칠강만큼 많지는 않다[21].

또한 알루미늄 재료는 부식종류 중 주로 공식, 박막부식 및 응력부식을 일으키는데, 본 실험에서는 2.6절에서와 같이 균일부식을 시킨 재료를 시료로 하여 제청력을 시험하였다.

Fig. 5에 농도에 따른 제청력을 나타냈는데, 농도 20wt%에서 AADA-5와 -8은 각각 91, 96%의 양호한 제청율을 나타냈으나, AADA-2

와 -7은 극히 낮은 제청율을 보였다.

이러한 현상은 Table 1에서와 같이 유기산인 *n*-OTA와 무기산인 PPA의 적정 사용량이 미달되었기 때문인 것으로 생각되며, 결국 강산 사용이 제청력을 높혀줌을 알 수 있었다.

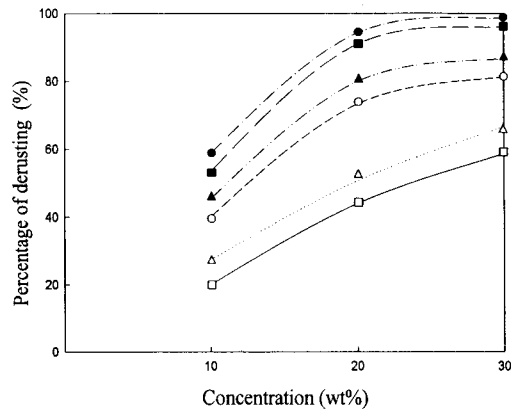


Fig. 5. Relationship between concentration and percentage of derusting at 65°C for 60 minutes dipping. Degreasing agents : AADA-8(-●-), AADA-5(-■-), AADA-6(-▲-), AADA-1(-○-), AADA-2(-△-), AADA-7(-□-).

4. 결론

빌더인 sorbitol, 저기포성이며 세정분산제인 Newpol PE-68, 강력한 습윤침투력을 지닌 Na-dioctyl sulfosuccinate, 저기포성과 유효력을 갖춘 Tetronix T-701, 가용화제인 MJU-100A 및 제청력의 인산 등을 블렌딩하여 산성탈지제(AADA)를 제조하였다.

제조된 탈지제로서 알루미늄 시편을 택하여 각종 물성시험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

제조된 탈지제 중 AADA-5, -7, -10이 양호한 탈지력을 보여주었고, 적정 사용농도는 3wt%선이었으며, 저기포성 시험결과에서는 AADA-5, -8, -10이 양호한 저기포력을 나타내었다. 또한 AADA-7, -2, -5의 etching율은 0.273, 0.276, 0.277%로 각각 나타나 시판품보다 더 낮은 etching율을 보여주었다. 제청성 시험에서는 AADA-5와 -8이 각각 91, 96%의 높은

제청을 나타내었다.

이상의 결과를 종합해 볼 때, 본 연구에서 제조한 AADA 탈지제 중 AADA-5가 가장 적합한 산성탈지제임이 입증되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다. 또한 본 연구를 수행함에 있어 협조해 주신 일본 Ipposha Oil사 기술연구소 관계자에게도 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. Jpn. Oil and Fats Co., "Surfactant Handbook", pp. 430-433, Kogaku Tosho Co., Tokyo (1987).
2. A. M. Domashenko, S. E. Narkunskii, R. I. Nepomnyashchaya, A. I. Petrova, and L. A. Prusikina, *Chem. Pet. Eng.*, **26**, 470 (1991).
3. W. Lutter, *Galvanotechnik*, **83**, 97 (1992).
4. R. A. Ereemeeva, L. N. Bepalko, and Chekhlataya, *Metall. Koksoklim*, **98**, 79 (1989).
5. Y. Bi, Y. Xie, and X. Li, *Cailiao Baohu*, **32**(2), 17 (1999).
6. T. Inbe, S. Sasakuma, Y. Mino, and S. Ikeda, European Patent 976852A1 (2000).
7. E. K. Park, H. S. Park, and Y. K. Kim, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **4**, 358 (1993).
8. B. Berdly, D. Schonberg, and F. D. Snell, *Soap*, **32**, 47 (1956).
9. J. C. Harris, R. E. Kanp, and W. H. Yank, *J. Electro. Chem. Soc.*, **97**, 430 (1950).
10. A. N. Wrigly, F. D. Smith, and A. J. Stirton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **34**, 39 (1957).
11. L. Osipow, F. D. Snell, and A. Finehler, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1454 (1956).
12. H. Holness, *J. Applied Chem.*, **1**, 158 (1951).
13. E. Ochi and E. Aoki, *Jitsumu Hyomen Gijutsu*, **32**, 362 (1985).
14. T. Sato and R. Ruch. "Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption", Marcel Dekker, Inc., New York (1982).
15. Jpn. Oil and Fats Co., "Surfactant Handbook", p. 216, Kogaku Tosho Co., Tokyo (1987).
16. P. R. Garrett, "Defoaming : Theory and Industrial Applications", Marcel Dekker, Inc., New York (1993).
17. S. E. Friberg and B. Lindman, "Organized Solutions : Surfactants in Science and Technology", Marcel Dekker, Inc., New York (1992).
18. W. G. Cutler and E. Kissa, "Detergency : Theory and Tcehnology", Marcel Dekker, Inc., New York (1987).
19. Jpn. Oil and Fats Co., "Surfactant Handbook", p. 176, Kogaku Tosho Co., Tokyo (1987).
20. E. K. Park and H. S. Park, *J. Kor. Fiber Soc.*, **30**, 232 (1993).
21. V. N. Osipov and N. I. Isaev, *Prot. Met.*, **25**, 671 (1990).