

알루미늄용 저기포성 산성탈지제의 제조와 그의 탈지효과

하경진 · 박홍수 · 배장순* · 김영근**

명지대학교 공과대학 화학공학과
*단국대학교 공과대학 공업화학과
** 한국전자재 시험연구소

Preparation and Effects of Low Foaming Acidic Degreasing Agents for Aluminum

Ha, Kyung-Jin · Park, Hong-Soo · Bae, Jang-Soon* · Kim, Young-Keun**

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea
**Dept. of Industrial Chemistry, Dan Kook University, Cheonan 330-180, Korea*
*** Korea Institute of Construction Materials, Seoul 152-020, Korea*

(Received Oct., 20, 1997)

ABSTRACT

Low foaming acidic degreasing agent(LFADAs) were prepared by blending sorbitol, n-octanoic acid, MJU-100A, Tetronix T-701, Na-dioctyl sulfosuccinate, Demol C, and phosphoric acid. The physical properties of LFADAs tested with aluminum specimen showed the following results ; when 3wt% LFADA-6 was performed at 70°C, the degreasing rate was 95% which is comparatively good, and the percentage of etching was 0.275% which was found to be less than that of commercialized product. When 20wt% of LFADA-6 was added at 65°C, the percentage of derusting was 92% and the good defoaming effect proved by following low foaming power tests respectively : Ross and Miles, and Ross and Clark methods.

I. 서 론

금속용 산성탈지제는 해당금속의 연속적인 표면 처리와 공정을 쉽게 하기 위하여 금속의 산화층이나 피막 및 얼룩을 제거하는데 사용되고, 일부는 알칼리 세정 후의 중화의 목적으로 이용되기도 한다.

산성탈지에는 pickling, acid dip, acid cleaning 의 세 가지 처리방법이 있으며, 각각의 금속표면의 조건에 맞추어 산성탈지가 이루어지는 것이다.

탈지제는 주로 계면활성제에 빌더를 배합¹⁾하여 제조하는데, 우수한 탈지효과를 얻기 위해서는 계면

활성제의 6물성이 잘 조합을 이루도록 계면활성제 들을 잘 선택해야만 한다. 계면활성제 탈지메카니즘의 6물성들을 열거해 보면 유화력, 가용화력, 분산력, 방식력, 습윤침투력 및 기포성 저하력 등이다²⁾.

최근의 탈지제 제조상황으로는 Doi³⁾가 hydrogen embrittlement를 억제시키는 산성탈지제의 제조에 관해서, Eremeeva 등⁴⁾은 제조된 철강용 산성탈지제의 기포억제 효과이론에 대하여 각각 거론하였으며, Chiarella⁵⁾는 유화제와 비누화제를 혼합시킨 ultrasonic 알칼리탈지제를 제조하였다.

한편 알루미늄용 탈지제에 관한 연구로는 Leiter 등⁶⁾이 인함유가 없는 알루미늄용 액상의 탈지제를

제조하여 물성변화를 살펴 보았고, Pfeifer⁷⁾은 산성 탈지제를 제조하여 알루미늄 등의 재료에 처리하여 그 탈지성능을 밝힌 바 있다. 그러나 알루미늄용으로서 탈지와 제청을 동시에 행하는 저기포성 산성탈지제 제조에 관한 문헌은 거의 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 빌더(builder)인 솔비톨을 물과 함께 가열 용해시킨 후, 유기산이며 습윤침투력과 제청력을 지닌 *n*-octanoic acid를 가하고, 여기에 가용화제인 MJU-100A, 저기포력과 유화력을 갖춘 Tetronix T-701, 강한 습윤침투력을 가진 Na-dioctyl sulfosuccinate, 강력한 분산력의 Demol C를 일정비율로 각각 균일 혼합시키고 냉각 후, 제청력을 지닌 무기산인 인산과 내용물의 점도와 투명성 조절용인 ethyl cellosolve를 가하여 탈지력과 제청력을 겸비한 저기포성 산성탈지제를 제조하였다. 제조된 탈지제로서 알루미늄 시편을 택하여 처리한 다음 제반 물성시험을 거쳐 알루미늄용 산성탈지제로서의 공업적응용 여부를 알아 보았다.

II. 재료 및 방법

1. 시 약

약품으로서 Na-dioctyl sulfosuccinate인 Silpit 303C (303C)[세원화학공업사제, 산가 3.0, 무색투명 점조액체], ethylene oxide(EO)와 propylene oxide(PO)의 비이온성 블록공중합체인 Tetronix T-701(T-701)[Asahidenka사제, RCOO(PO)_n(EO)_m : (PO)_n MW 2600, (EO)_m MW 260, 점조액체], *m*-cresol sulfate의 포름알데히드 축합물인 Demol C[Kao-Atlas사제, 황색분말상] 및 가용화제⁸⁾인 MJU-100A[명지대 고분자연구실 개발품, RmC₈H₄O(EO)_nH형, HLB 16.5, 담황색투명 점조액체] 정제품을 각각 사용하였다.

기타 인산(PPA), ethyl cellosolve(EtCS), *n*-octanoic acid(*n*-OTA) 및 sorbitol(SOH)은 Tokyo Kasei Kogyo사제, Sigma Chemical사제 및 Hayashi Pure Chemical사제의 1급시약을 그대로 사용하였다.

2. 저기포성 산성탈지제의 제조

500mL의 3구 플라스크에 물 90mL와 SOH 15g

을 넣고 75℃로 가열 용해시킨 후, 동 온도에서 교반 하에 *n*-OTA 18g, MJU-100A 6g, T-701이 15g, 303C 9g, Demol C 15g의 순서로 가하였다.

내용물의 완전용해를 확인한 후 온도를 40℃로 낮추고 PPA 126g을 서서히 가하여 혼합시키고 내용물의 점도 및 투명성을 조절하기 위하여 EtCS 6g을 혼합시켜 산성탈지제(LFADA-6)를 제조하였다.

3. 탈지 시험

10g의 알루미늄 시료편(#1100, Al함유량 99.00% 이상)에 기계유를 부착시키고 180℃에서 5분간 열처리한 것을 표준시료⁹⁾로 사용하였다.

제조된 LFADA류 0.5~5.0wt% 수용액을 각각 취하고 농도에 따라 표준시료를 70℃에서 10분간 담금질하여 탈지시켰다. 탈지율의 판정은 탈지, 수세 후의 알루미늄 시편의 물에 젖는 상태를 관찰하는 Water Break법¹⁰⁾으로 하였는데, 완전히 물에 젖을 시 탈지 100%, 완전히 물을 튀길시 탈지 0%로 하였다.

4. 기포력 시험

기포력 시험은 Ross and Miles법과 Ross and Clark법으로 측정하였다^{11, 12)} Ross and Miles법에서는 LFADA류의 농도를 3wt%로 고정시키고 70℃에서 직후 또는 30초 간격으로 기포력을 측정하였다.

Ross and Clark법에서는 LFADA류의 농도를 3wt%, 공기량을 1000cc/min, 측정시간을 30초 간격으로 5분간 및 측정온도는 70℃를 선택하였다.

5. 침식력 시험¹³⁾

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

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

$$\text{etching율}(\%)^{14)} = \frac{W_a - W_b}{W_a} \times 100$$

단, W_a : etching 전의 중량

W_b : etching 후의 중량

6. 제청력 시험

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

시험조건은 LFADA류 각 5~30wt% 수용액을 취하고 65℃에서 1시간 부식된 알루미늄 시료를 담금질시켜서 제청시킨 후 다량의 물로 세척하였다. 다음에 다시 60℃의 온수로서 또 한번 세척한 후 II.5의 침식력 시험법에서의 etching을 계산과 같은 방법으로 제청율을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 산성탈지제의 적정 배합조건

LFADA류 제조에 있어서 빌더로서 SOH를 선정했는데, SOH는 유화, 분산성의 보조작용, 오염된 물에의 용해도 증진, 배합성분의 상용성 부여 및 재오염 방지 등의 효과가 있어서 주로 많이 사용된다.

유기산인 n-OTA는 C₈의 특성인 습윤침투력¹⁵⁾과 산의 특성인 제청력을 가졌기에, MJU-100A는 흡착가용화제⁸⁾로서, T-701은 구조내 (PO)n에 따른 저기포력과 (EO)m에 따른 유화력을 각각 가졌기 때문에 택하였다. 또한 303C는 강력한 습윤침투력을 지녔고, Demol C는 저기포성의 강력 분

산제이기 때문에 각각 택하였으며, PPA는 무기산으로서 강력한 세정력을, EtCS는 LFADA 내용물의 안정성과 투명성을 고려하여 각각 사용하였다.

LEADA류 제조에 있어서의 배합비율을 일괄하여 Table 1에 표시하였다.

Table 1에서 대다수의 LFADA류는 적정배합에 따른 상용성 양호로 내용물이 비교적 안정하였으나, LFADA-2는 수용액의 용해상태가 나빴고, LFADA-3과 -9는 상온과 5시간 정치 후 각각 2층으로 분리되었다. 이러한 현상은 LFADA-2와 -3은 가용화제인 MJU-100A와 저기포력과 유화력을 가진 T-701이 각각 들어있지 않음으로써, LFADA-9는 n-OTA량이 과잉으로 들어간 때문인 것으로 추정된다.

2. 탈지성

도금공정에 있어서 탈지는 엄격하여 80~90%의 탈지율로서는 알루미늄 도금의 밀착성과 품질이 저하되기 때문에 그 이상의 높은 탈지율이 요구된다.

탈지제에 있어서 탈지력은 계면활성제 성분이 좌우하는데, 서론에서 언급한 바와같이 계면활성제의 6물성들이 서로 균형을 이루어야만 우수한 탈지력을 가질 수가 있다.

Fig. 1은 LFADA류의 농도에 따른 탈지율을 나타낸 것인데, 농도 3wt%에서 LFADA-10, -6,

Table 1. Preparation of low foaming acidic degreasing agents products

Products	SOH ^{a)} (g)	n-OTA ^{b)} (g)	MJU-100A ^{c)} (g)	T-701 ^{d)} (g)	303C ^{e)} (g)	Demol C ^{f)} (g)	PPA ^{g)} (g)	EtCS ^{h)} (g)	water (mL)
LFADA-1	15	—	6	15	9	15	126	6	108
LFADA-2	15	18	—	15	9	15	126	6	96
LFADA-3	15	18	6	—	9	15	126	6	105
LFADA-4	15	18	6	15	—	15	126	6	99
LFADA-5	15	18	6	15	9	—	126	6	105
LFADA-6	15	18	6	15	9	15	126	6	90
LFADA-7	15	18	6	15	9	15	100	6	116
LFADA-8	15	18	6	15	9	15	140	6	76
LFADA-9	15	30	6	15	9	15	126	6	78
LFADA-10	15	18	6	15	9	25	126	6	80

^{a)}SOH : sorbitol ; ^{b)}n-OTA : n-octanoic acid ; ^{c)}MJU-100A : solubilizing agent ; ^{d)}T-701 : alkyl carbonate of poly(oxypropylene-b-oxyethylene) ; ^{e)}303C : Na-dioctyl sulfosuccinate ; ^{f)}Demol C : formaldehyde condensate of m-cresol sulfate ; ^{g)}PPA : phosphoric acid ; ^{h)}EtCS : ethyl cellosolve

-7의 탈지율은 97%, 95%, 90%로서 시판품 (Panaclean AM-3, Ipposha Oil사제, 산성탈지제, 비이온성) 탈지율 89% 보다 양호한 결과를 보인 반면에 LFADA-5, -1, -4의 탈지율은 저하되었다.

LFADA-6과 -10의 결과를 볼 때, LFADA-10은 -6보다 분산력을 나타내는 Demol C 성분이 많이 들어갔는데도 불구하고 LFADA-6의 탈지율과 거의 비슷한 결과를 나타내고 있는 것으로 보아 LFADA-6의 배합조건이 적정선임을 알 수가 있었고, 또한 LFADA-6과 -7의 결과를 미루어 PPA성분도 일부 탈지력을 보유함을 알았다.

한편 LFADA-1, -4, -5의 탈지율이 저하된 것은 앞의 Table 1에서와 같이 습윤 침투 및 세정력을 나타내는 성분이 LFADA-6과 비교하여 부족 내지는 없기 때문인 것으로 해석된다.

이상의 결과로서 탈지력은 LFADA-10, -6, -7이 비교적 좋은 결과를 보여주었고, 적정 사용농도는 3wt% 임을 알 수 있었다.

3. 저기포성

탈지제를 처리시에 거품이 일면 거품표면은 계

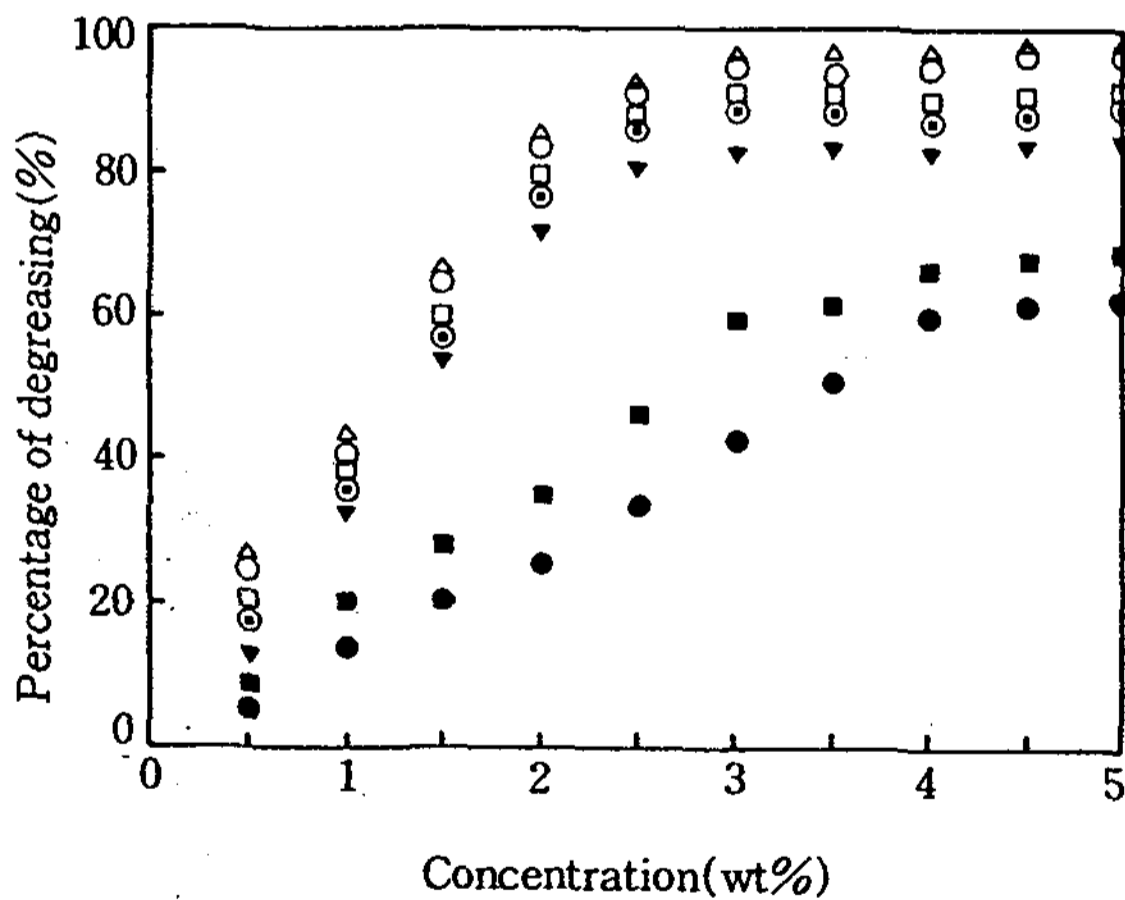


Fig. 1. Relationship between concentration and percentage of degreasing at 70°C for 10 minutes dipping.

Degreasing agents: LFADA-10(△), LFADA-6(○), LFADA-7(□), Commercial (⊙), LFADA-5(▽), LFADA-1(■), LFADA-4(●).

면활성제의 농도가 높기 때문에 유성오염이 부착되기 쉽고, 또한 거품표면에서 오염이나 찌꺼기를 흡착, 부상시켜 체외로 운반되는 편리한 점도 있으나, 처리시에 기포발생이 심하면 작업공정에 해롭고 환경위생에도 나쁘기 때문에 탈지시에 저기포성을 유지하는 것이 필수적이다.

Fig. 2는 Ross and Miles법에 의한 정치시간에 따른 기포력을 나타낸 것인데, LFADA-6, -10, -8은 조작 직후의 포고가 16mm, 17mm, 21mm 이었고 시간이 경과함에 따라 포고가 10mm 이하로 나타나 시판품의 탈지제 보다 훨씬 저기포성의 탈지제임이 확인되었으나, LFADA-4, -1, -5는 반대로 포고값이 크게 나타났다. 이는 소포성능을 지닌 성분함량 부족 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 3은 Ross and Clark법에 의한 공기도입시간에 따른 기포력을 나타낸 것인데, LFADA-6, -10, -8은 양호한 저기포성을, 시판품과 LFA-

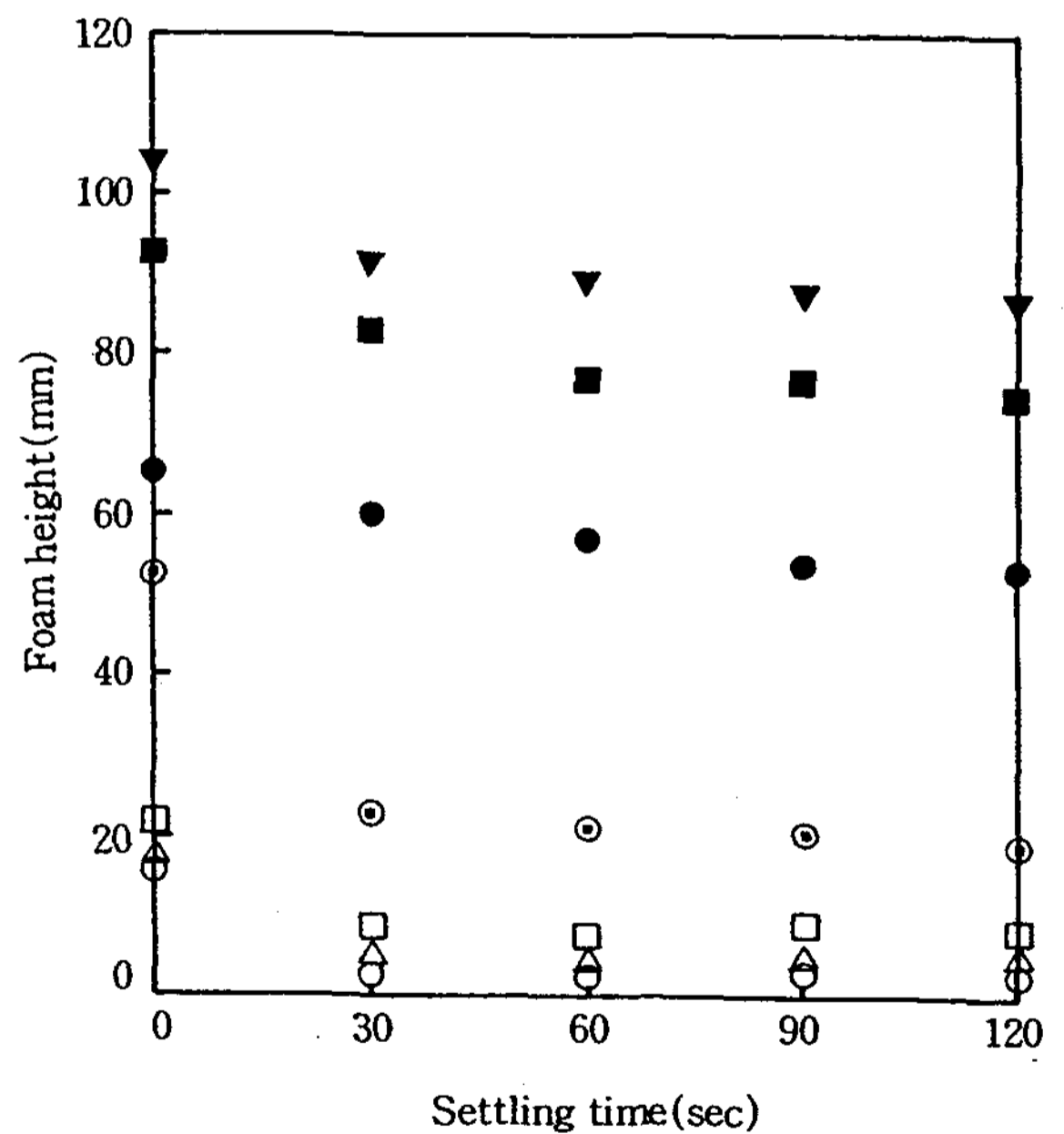


Fig. 2. Relationship between settling time and foaming power by the Ross and Miles method at 70°C.

Degreasing agents: LFADA-6(○), LFADA-10(△), LFADA-8(□), Commercial (⊙), LFADA-4(●), LFADA-1(■), LFADA-5(▽).

DA-4, -1, -5는 소포성을 나타내지 못하였는데, 대체로 Fig. 2와 비슷한 모양을 보였으나 Fig. 2보다 좀 더 명확한 포고값 차이를 나타내었다.

4. Etching을

알칼리 탈지제와는 달리 산성탈지제는 주로 강산성이어서 알루미늄 시편을 탈지시에 탈지 이외에 원재료를 심하게 부식시키는 사례가 종종 발생하기 때문에 약한 etching형의 산성탈지제가 요구된다.

Fig. 4는 농도에 따른 etching율을 표시한 것인데, 시판 산성탈지제의 적정 사용농도인 4wt%에서의 LFADA-7, -1, -6, -10의 etching율이 0.273~0.276%로서 시판품의 etching율 보다 낮게 나타나 양호함을 보여주었으나 LFADA-8은 높은 etching율을 나타내었다. LFADA-8만이 유독 etching율이 높은 것은 내용물 속의 PPA 함량증가 때문인 것으로 사료되며, 결국 PPA는 etching율을 높이는 매개체인 것이다.

5. 제청성

알루미늄의 부식거동은 부동태산화피막층의 형성

및 거동에 의하여 결정되는데, 알루미늄 금속표면은 이 부동태산화피막이 생성되기 때문에 내식성이 상당히 좋아서 부식이 철강처럼 많지 않다¹⁶⁾.

또한 알루미늄 재료는 부식의 여러가지 종류 중 주로 공식, 박막부식 및 응력부식을 일으키는데, 본 실험에서는 II.6에서와 같이 균일부식을 시킨 재료를 시료로 하여 제청력시험을 하였다.

제조된 LFADA류는 알루미늄판의 유성오염물과 녹을 동시에 제거할 목적으로 제조한 것인데, LFADA류 속의 계면활성제 성분은 유성오염물을 완전히 탈지시키기 위하여, 또한 PPA는 녹의 부분에 침투하여 소지상에 도달하고 부식층을 알루미늄 소지에서 이탈시킴으로서 한 공정에서 탈지, 제청을 동시에 가능케 한 것이다.

Fig. 5에 농도에 따른 제청력을 나타냈는데, 농도 20wt%에서 LFADA-6과 -8은 각각 92%와 95%의 좋은 제청율을 보였으나, LFADA-1과 -7은 낮은 제청율을 나타내었다. 이는 Table 1에서와 같이 유기산인 n-OTA와 무기산인 PPA의 사용량이 적정선에서 미달되었기 때문인 것으로 생각되며, 결

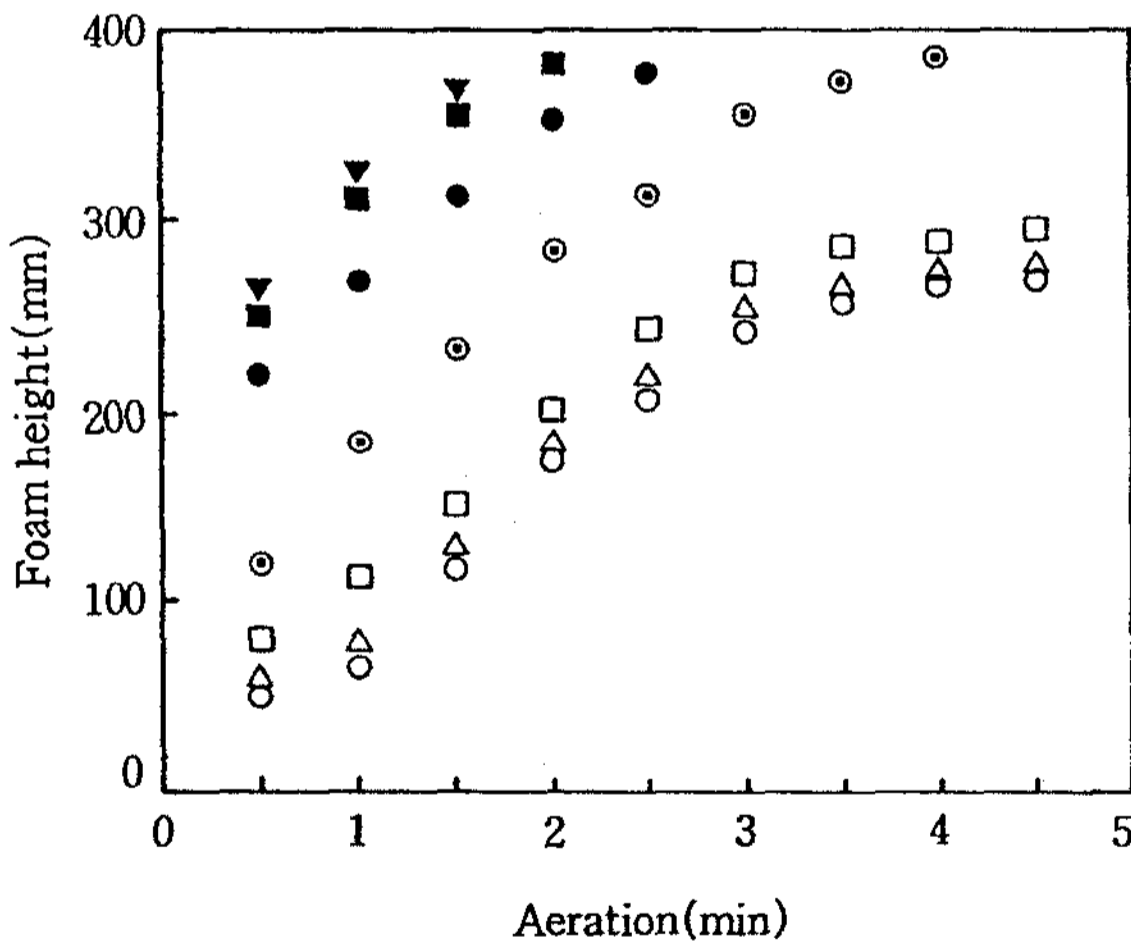


Fig. 3. Relationship between aeration time and foaming power by the Ross and Clark method at 70°C.

Degreasing agents: LFADA-6(○), LFADA-10(△), LFADA-8(□), Commercial (⊙), LFADA-4(●), LFADA-1(■), LFADA-5(▼).

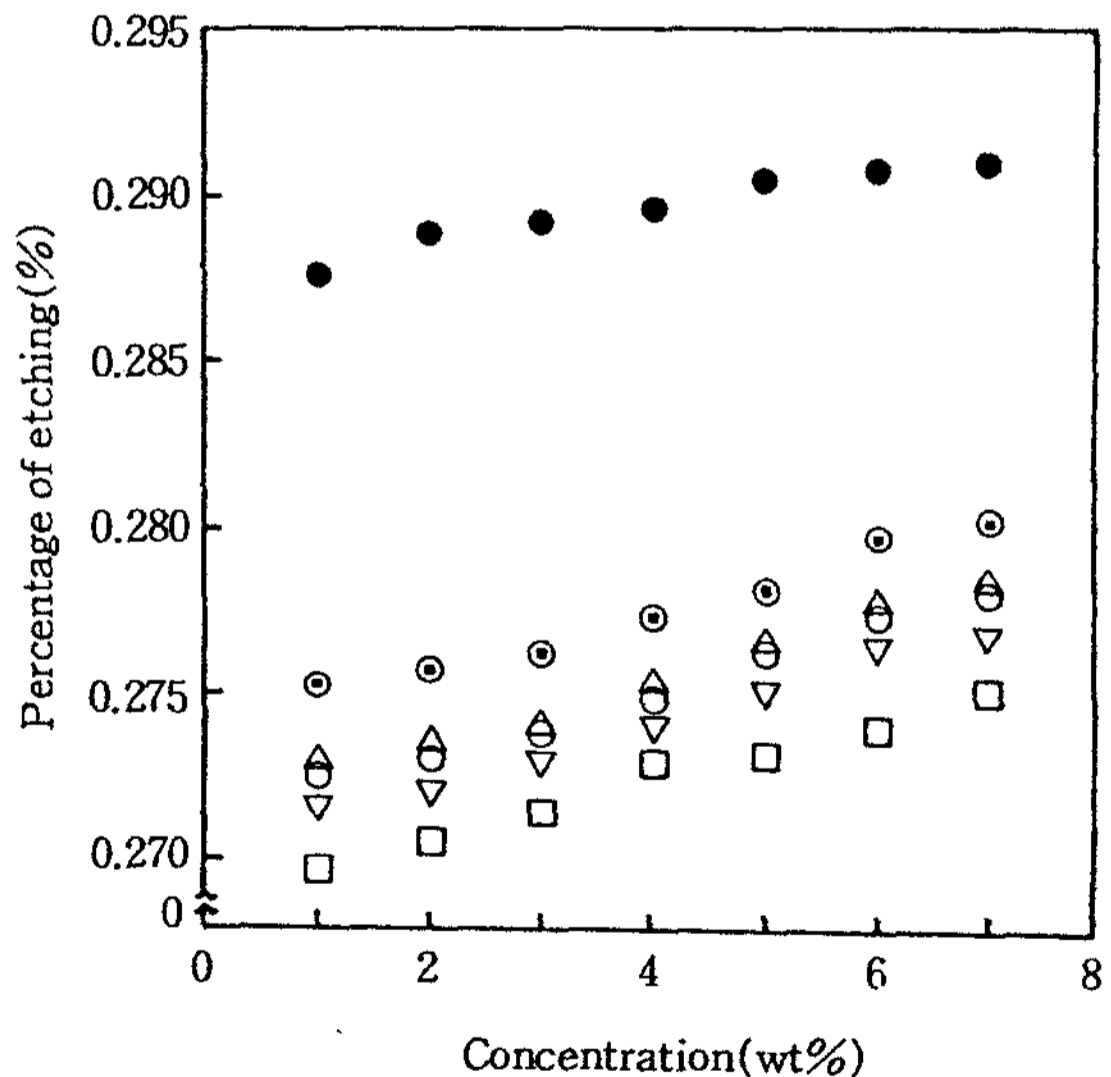


Fig. 4. Relationship between concentration and percentage of etching at 70°C for 30minutes dipping.

Degreasing agents: LFADA-7(□), LFADA-1(▽), LFADA-6(○), LFADA-10(△), Commercial(⊙), LFADA-8(●).

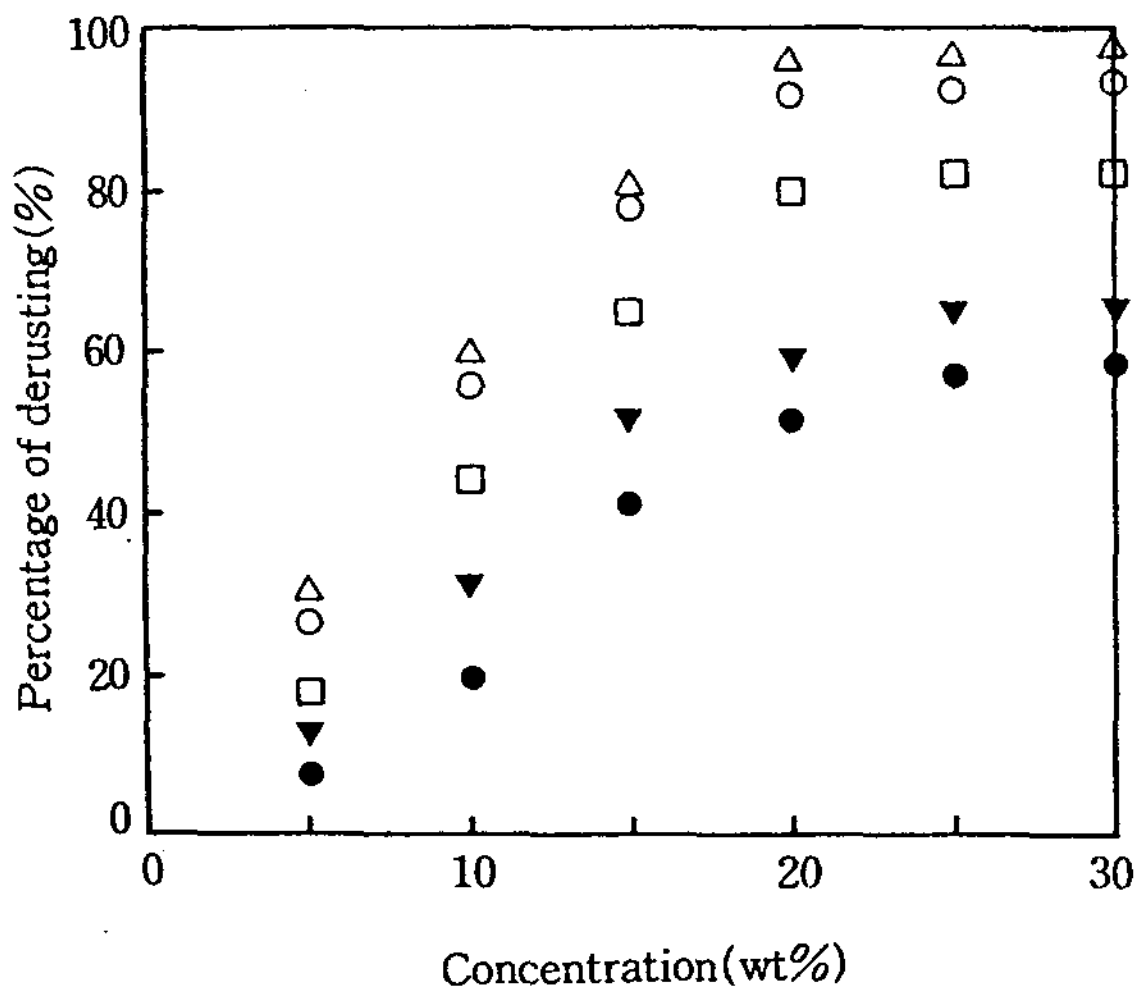


Fig. 5. Relationship between concentration and percentage of derusting at 65°C for 60minutes dipping.
 Degreasing agents: LFADA-8(△), LFADA-6(○), LFADA-4(□), LFADA-7(▽), LFADA-1(●).

국 강산 사용이 제청효과를 높여줌을 알 수 있었다.

6. 생성 Sludge 유무 및 확인

알루미늄판을 시료로 하고 LFADA류 농도 4 wt%를 취하여 80°C에서 70시간 교반시킨 결과 일부 침전이 액중에 부유하였고, 같은 조건에서 20 wt%의 고농도를 취할 때에는 백색침전물이 생성되었다.

이 백색침전을 분석해 본 결과 100% Al PO₄ · 2H₂O임이 밝혀졌고, 이 액을 별도로 가열내지 냉각시킬 때에는 투명한 액으로 변화하였다.

IV. 결 론

빌더인 솔비톨, 제청력의 n-octanoic acid, 가용화제인 MJU-100A, 저기포성 유화제인 Tetronix T-701, 습윤침투력의 Na-dioctyl sulfosuccinate, 저기포성 분산제인 Demol C 및 세정력의 인산 등을 블렌드하여 저기포성 산성탈지제(LFADA)를 제조하였다.

제조된 탈지제로서 알루미늄 시료편으로 각종 물

성시험을 거친 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 제조된 탈지제 중 LFADA-10, -6, -7이 비교적 양호한 탈지력을 나타내었다.
2. 저기포력시험 결과 LFADA-6, -10, -8은 저기포성 탈지제이었다.
3. LFADA류 중에서 etching율은 LFADA-7, -1, -6순으로, 제청성은 LFADA-8, -6, -4 순서로서 양호한 결과를 나타내었다.
4. 물성시험의 적정 사용농도는 탈지력 3wt%, 침식력 4wt% 및 제청력 20wt% 이었다.
5. 위의 결과에서 LFADA-6은 알루미늄용 저기포성의 강력한 산성탈지제임이 입증되었다.

감 사

본 연구를 수행함에 있어 협조해 주신 일본 Ipposha Oil Co. 기술연구소 관계자에게 감사의 뜻을 표합니다.

문 헌

1. Kimura, M., Komaki, M., Nakajima, T., Nakahara, H. and Fukuda, K. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 67, 698 (1990).
2. Davidson, J. B. : *Metal Finishing*, 57, 64 (1959).
3. Doi, T. : *Jitsumu Hyomen Gijutsu*, 33, 304 (1986).
4. Eremeeva, R. A., Bepalko, L. N. and Chekhlataya : *Metall. Koksokhim*, 98, 79 (1989).
5. Chiarella, W. J. : *Metal Finishing*, 88(12), 21 (1990).
6. Leiter, H., Brodalla, D., Jost, F. and Buhl, A. : *Ausz. Eur. Patentanmeld(I)*, 4, 3200 (1988).
7. Pfeifer, H. : *Aluminium*, 68, 566 (1992).
8. Park, E. K., Park, H. S. and Kim, Y. K. : *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 4, 358 (1993).
9. Berdly, B., Schonberg, D. and Snell, F. D. : *Soap*, 32, 47 (1956).

10. Harris, J. C., Kanp, R. E. and Yank, W. H. : *J. Electro. Chem. Soc.*, **97**, 430 (1950).
11. Wrigley, A. N., Smith, F. D. and Stirton, A. J. : *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **34**, 39 (1957).
12. Osipow, L. I., Snell, F. D. and Finehler, A. : *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1454 (1956).
13. Holness, H. : *J. Appl. Chem.*, **1**, 158 (1951).
14. Ochi, E. and Aoki, E. : *Jitsumu hyomen Gijutsu*, **32**, 362 (1985).
15. Jpn. Oil and Fats Co. : *Surfactant Handbook*, p. 216, Kogaku Tosho Co., Tokyo (1987).
16. Osipov, V. N. and Isaev, N. I. : *Prot. Met.*, **25**, 671(1990).