

철강용 알칼리세정제의 제조에 관한 연구

근장현 · 함현식 · 박홍수

명지대학교 공과대학 화학공학과

A Study on the Preparation of Alkaline Cleaning Agents for Steel

Keun, Jang-Hyoun · Hahm, Hyun-Sik · Park, Hong-Soo

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Seoul, Korea.

(Received July, 22, 1993)

ABSTRACT

Alkaline cleaning agent(ACA) was prepared by blending of POE(4)octadecylamine(S-204), Na_2CO_3 , sodium orthosilicate(Na-OSi), Tetronix T-701(T-701), and MJU-100A. The physical properties of ACA tested with steel specimen showed the following results. The cleaning powers of ACA-6(S-204 80g/ Na_2CO_3 , 160g/Na-OSi, 80g/T-701, 60g/MJU-100A, 20g mixture) for press-rust preventing oil was 98% and 99% degreasing at 2wt%, 70°C and 90°C, respectively ; for quenching oil, the cleaning power of ACA-6 was 95% degreasing at 2wt% and 70°C. From these results, it was ascertained that ACA-6 exhibited a good cleaning power. Foam heights measured immediately after foaming by Ross & Miles method and Ross & Clark method at 3wt%, 60°C were 17mm and 40mm, respectively. As the result, ACA-6 was proved a good low foaming cleaning agent.

I. 서 론

금속재료 표면의 청정은 마무리공정인 벅키, 도장 등의 성공여부를 결정짓는 요인이 된다.

금속의 표면세정에는 물리적세정법과 화학적세정법이 있는데, 최근 물리적세정법은 그다지 쓰이지 않고 주로 화학적세정법¹⁻³⁾으로써 처리하는데 그 종류로는 침적법, spray법, 전해법, 기상법, 증류법 및 초음파법 등이 있고, 적용되는 세정제로서는 산, 알칼리, 용제 및 유화세정제 등으로 구분⁴⁾되어 각각 해당 용도에 쓰이고 있다.

세정제의 종류 중 알칼리세정제는 세정공정에서 가격이 저렴하고 작업병이나 장치의 간편 등의 여러 가지 장점이 많기 때문에⁵⁾ 현재 가장 널리 사용되고 있으며, 전처리 세정공정에서 방청유, 절삭유, 프레

스유 등의 유분오염 제거가 주목적이다.

금속표면의 유분오염 제거에는 비누화, 유화, 분산, 응집, 습윤 및 침투작용 등 6물성의 균형⁶⁾이 잘 이루어져야만 오염물이 금속표면에서 잘 이탈되어 유화 내지 가용화되어 제거가 가능하다.

종래의 알칼리세정제는 주로 NaOH, Na_2CO_3 , sodium silicate 혹은 sodium phosphate 등을 혼합하여 제조하였으나, 최근에는 Domashenko 등⁷⁾이 trisodium phosphate계 알칼리세정제, Lutter⁸⁾은 유화형 금속용 탈지를 겸한 세정제 및 Chiarella⁹⁾는 유화제와 비누화제를 혼합시킨 ultrasonic 알칼리세정제를 각각 제조한 바 있다.

그러나 최근에 개발되는 알칼리세정제에는 성능상 여러가지 문제점들이 지적되는데, 예를 들면 저기포성을 위하여 직접 소포제 배합으로 인한 처리시의 유분분리 등에 에로점이 있고, 유분 중 경질유인 절삭

유, 프레스유, 방청유 등의 세정은 잘되지만, 소입유 내지 중질유 세정은 아직도 잘 되지 않으며, 또한 세정 후에도 양호한 방청성을 유지하지 못하는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 비이온 계면활성제로서 습윤침투력과 세정력을 지닌 polyoxyethylene(POE) (4)octadecylamine, 세정력의 Na_2CO_3 , 세정력과 분산력의 sodium orthosilicate, 저기포력과 유화력의 Tetronix T-701 및 가용화제인 MJU-100A 등을 혼합하여 철강용 저기포성의 알칼리세정제를 제조하였다.

제조된 세정제로는 냉간압연강판의 프레스방청유 부착물에 대한 세정시험, 소입유 부착물의 세정시험 및 저기포성시험 등의 성능시험을 거쳐 제조된 세정제가 철강용 세정제로서의 적법성 여부를 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 시 약

POE(4)octadecylamine은 Nippon Oil and Fats 사제 Nissan Nymeen S-204(S-204)(아민가 127 ± 7 , HLB 7.9, 담황색 고체), Tetronix T-701(T-701)은 ethylene oxide(EO)와 propylene oxide(PO)의 비이온성 블럭공중합체로서 Asahidenka사제 $[\text{RCOO}(\text{PO})_n(\text{EO})_m : (\text{PO})_n \text{ MW } 2600, (\text{EO})_m \text{ MW } 260, \text{ 점조액체}]$ 및 MJU-100A¹⁰⁾ $[\text{RmC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{EO})_n\text{H형}, \text{HLB } 16.5, \text{ 가용화제}, \text{ 명지대 화공과 고분자 연구실 개발품}]$ 제정품을 각각 사용하였다.

기타 Na_2CO_3 와 sodium orthosilicate(Na-OSi) 등은 Hayashi Pure Chemical사제 및 Kanto Chemical사제의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다.

2. 알칼리세정제의 제조

대표적인 제조법은 다음과 같다.

교반기가 달린 1l 용량의 분말 제조장치에 Na_2CO_3 160g과 Na-OSi 80g을 넣고 균일 교반시킨 후 상온에서 S-204 80g, T-701 60g 및 MJU-100A 20g의 순서로 각각 가한 다음 서서히 균일교반하여 담황색 분말상 알칼리세정제(ACA-6)를 제조하였다.

3. 프레스방청유 부착물에 대한 세정시험

프레스방청유가 부착된 냉간압연강판(spcc형)을

표준시료(JIS G 3141)로 사용하였다. 제조된 알칼리세정제 ACA류 0.5~2wt% 수용액을 각각 취하고 각 농도에 따라 표준시료를 일정순환 처리욕 중에 수직으로 침적시켰는데, 침적시 처리욕 온도는 70℃와 90℃를 각각 택하고 처리시간은 각 2분간씩 하였다. 탈지된 냉간압연강판을 꺼내어 다량의 물로 2회 수세한 다음 상온에서 20시간 방치하고 난 뒤 건조시켜서 탈지량을 계산하였다.

4. 소입유 부착물에 대한 세정시험

소입유(# 1010)가 부착된 가스침탄경화 기어품을 표준시료로 하였으며, ACA류 0.5~2wt% 수용액을 각각 취하고 각 농도에 따라 70℃에서 3분간 침적하여 탈지시킨 다음, 다량의 물로 세척하였다.

탈지율의 판정은 탈지, 수세후의 표준시편의 물에 젖는 상태를 관찰하는 Water Break법¹¹⁾으로 하였는데, 완전히 물에 젖을시 탈지 100%, 완전히 물을 튀길 경우 탈지 0%로 하였다.

5. 기포력시험

기포력시험은 Ross & Miles법과 Ross & Clark 법으로는 측정하였다.^{12, 13)}

Ross & Miles법으로는 ACA류의 농도를 3wt%로 고정시키고 측정온도 60℃에서 조작 직후 및 30초 간격으로 포고(foam height) 즉, 기포력을 측정하였다.

Ross & Clark법은 시험용 수용액 200ml를 내경 5cm, 높이 100cm의 원통에 넣고 세공지름 40~50 μm 의 유리격막에 의해 공기를 연속적으로 보통 300~1000cc/min의 속도로 흡인시킬 때의 그 포고를 측정하는 방법인데, 시험조건은 ACA류의 농도는 3wt%, 공기량은 1000cc/min, 측정시간 30초 간격으로 5분간 및 측정온도는 60℃를 각각 택하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 알칼리세정제의 제조조건 변화

철강은 강알칼리에 대하여 충분한 내식성을 가지고 있으나, 철강에 비철금속의 함유량이 많을 때는 강알칼리 수용액에 견디기 어렵기 때문에⁶⁾ 알칼리세정력 성분으로 NaOH 대신 Na_2CO_3 를 사용하였다.

Na-OSi는 강알칼리성 임에도 불구하고 비철금속의 침식성이 적고 광물유의 분산능력이 우수하기 때

문에⁶⁾ 세정력과 분산력을 고려하여 사용하였다.

S-204는 비이온성 계면활성제로서 습윤침투력을 고려하여, T-701은 구조내 (PO)n에 따른 저기포력과 (EO)m에 따른 유화력을 각각 지녔기 때문에, 또한 MJU-100A는 흡착가용화제¹⁴⁾로서 각각 택하였다.

ACA류 제조에 있어서의 배합비율을 일괄하여 Table 1에 표시하였다.

Table 1. Preparation of alkaline cleaning agents

Products	Na ₂ CO ₃ (g)	Na-OSi ^{a)} (g)	S-204 ^{b)} (g)	T-701 ^{c)} (g)	MJU-100A ^{d)} (g)
ACA-1	160	-	80	60	20
ACA-2	160	80	-	60	20
ACA-3	160	80	80	-	20
ACA-4	160	80	80	60	-
ACA-5	160	60	100	60	20
ACA-6	160	80	80	60	20
ACA-7	160	100	60	60	20
ACA-8	160	80	80	30	20
ACA-9	160	80	90	60	20

- a) Na-OSi : sodium orthosilicate
- b) S-204 : POE(4)octadecylamine
- c) T-701 : alkyl carbonate of poly(EO-b-PO)
- d) MJU-100A : solubilizing agent

Table 1에서 ACA-2, 3, 5, 6, 7, 8, 9는 적정배합에 따른 상용성 양호로 제조된 알칼리세정제를 5wt% 수용액으로 만들어 48시간 방치후에도 내용물이 비교적 안정하였으나, ACA-1은 물에 쉽게 분산이 안되어 수용액 용해상태가 불량하였고, ACA-4는 앞의 조건에서 20시간 후에 일부 침전이 생성되면서 상분리 현상을 보였다. 이는 ACA-1은 세정력과 분산력의 Na-OSi, ACA-4는 가용화제인 MJU-100A를 각각 가하지 않은 결과로 보여지는데, 서론에서 제시한 내용물의 균형을 이루지 못한 현상 때문인 것으로 추측된다.

2. 프레스방청유 부착물에 대한 세정성

금속표면에 부착되어 있는 산화물, 수산화물, 금속염 및 유지류 등의 오염물을 제거하는 과정을 탈지 혹은 넓은 범위에서 세정이라고 하는데, 이러한 조작

이 불충분할 경우에는 도금층의 밀착불량, 광택도금에 있어서의 광택불량, 도금면의 흠, 부풀음 등의 발생, 도금의 취화 및 부식발생 등의 현상이 생긴다.

따라서 세정제에 있어서 탈지력은 계면활성제 성분이 좌우하는데, 서론의 탈지메카니즘에서 밝힌 바와 같이 계면활성제의 6물성들이 서로 잘 균형을 이루어야만 우수한 탈지력을 지닐 수 있다.

Fig. 1은 70℃에서 ACA류의 농도에 따른 프레스방청유 부착물의 탈지율을 나타낸것인데, 농도 2wt%에서 ACA-6과 9의 탈지율은 98~99%, ACA-5와 7의 탈지율은 93~95%로서 시판품(철강용 알칼리세정제, 비이온성) 탈지율 92%보다 양호한 탈지율을 보인 반면에, ACA-2와 NaOH의 탈지율은 79%와 60%로서 각각 나타나 탈지율이 저하되었다.

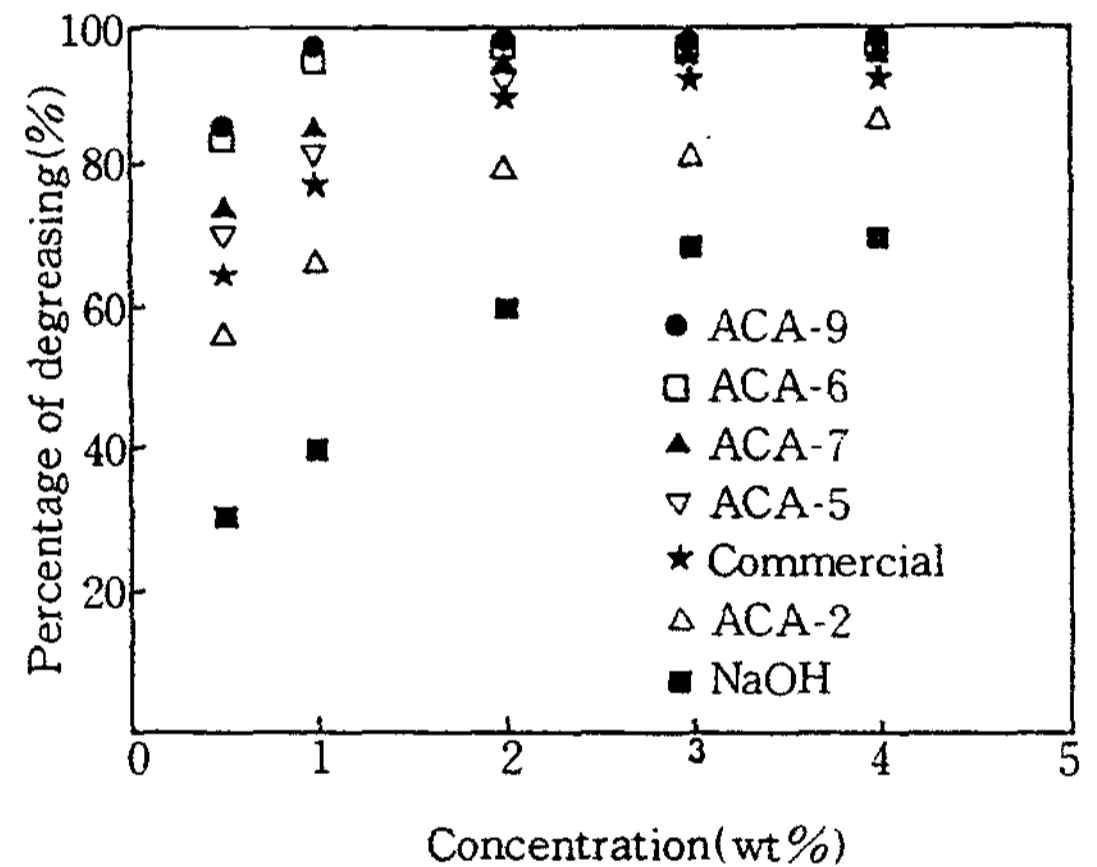


Fig. 1. Relationship between concentration and percentage of degreasing of press-rust preventing oil at 70℃ for 2 minutes dipping.

ACA-6과 9의 결과를 볼 때, ACA-9는 6보다 습윤침투력을 나타내는 S-204 성분이 다소 많이 들어갔는데도 불구하고 ACA-6의 탈지율과 거의 일치하는 것으로 보아 ACA-6의 배합조건이 적정선임을 알 수 있었다. ACA-5와 7의 탈지력이 저하된 것은 탈지메카니즘에서의 6물성의 불균형으로 인하여, ACA-2는 S-204 성분의 미함량으로 인하여 각각 탈지율이 저하된 것으로 추측된다.

이상의 결과로서 탈지력은 ACA-6과 9가 비교적 양호한 결과를 보여주었고, 적정사용 농도는 2wt% 선임을 알 수 있다.

Fig. 2는 90℃에서 ACA류의 농도에 따른 프레스

방청유 부착물의 탈지율을 나타낸 것인데, 농도 2wt %에서 ACA-6과 9는 탈지율이 거의 99~100%를 나타내었고, 나머지 제조된 알칼리세정제, 시판품 및 NaOH 등은 Fig. 1의 결과와 비슷한 양상을 나타내었으나 대체적으로 고온에서 Fig. 1 보다는 탈지율이 증가되는 추세를 보였다.

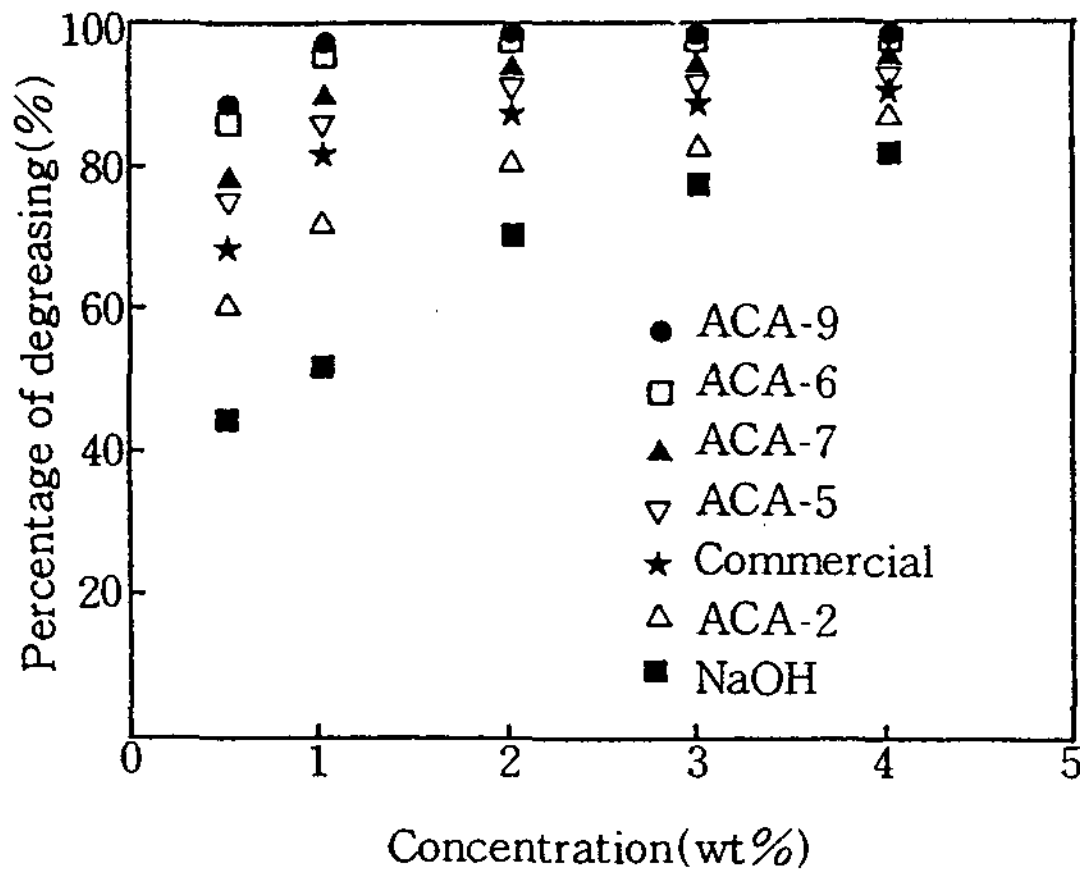


Fig. 2. Relationship between concentration and percentage of degreasing of press-rust preventing oil at 90°C for 2 minutes dipping.

3. 소입유부착물에 대한 세정성

일반적으로 프레스유 등의 경질유는 재래식 시판용 알칼리세정제로서 세정이 잘 되는데, 소입유 내지 중질유의 세정은 까다로워 현재까지도 만족스럽지 못하며, 특히 소입유의 완벽한 세정 내지 탈지는 거의 불가능한 형편이다.

Fig. 3에 ACA류의 농도에 따른 소입유 부착물의 탈지율을 표시하였는데, 농도 2wt%에서 ACA-6과 9는 95~96%의 탈지율을, ACA-5와 7은 88%와 72%의 탈지율을 각각 나타내었고, 기타 ACA-2, 시판품 및 NaOH 등은 소입유 부착물에 대한 탈지율이 현저히 저하되었다. 여기서 주목할 점은 앞의 Fig. 1, 2에서와는 달리 ACA-5와 7의 탈지율 순위가 바뀌었는데, 이는 Table 1의 배합량을 기준으로 할 때, 소입유 부착물은 앞의 프레스방청유 부착물과는 달리 습윤침투성이 강할수록 쉽게 제거됨을 알 수 있었다.

4. 저기포성

세정제를 처리시에 거품이 일면 거품표면은 계면활성제의 농도가 높기 때문에 유성오염이 부착되기

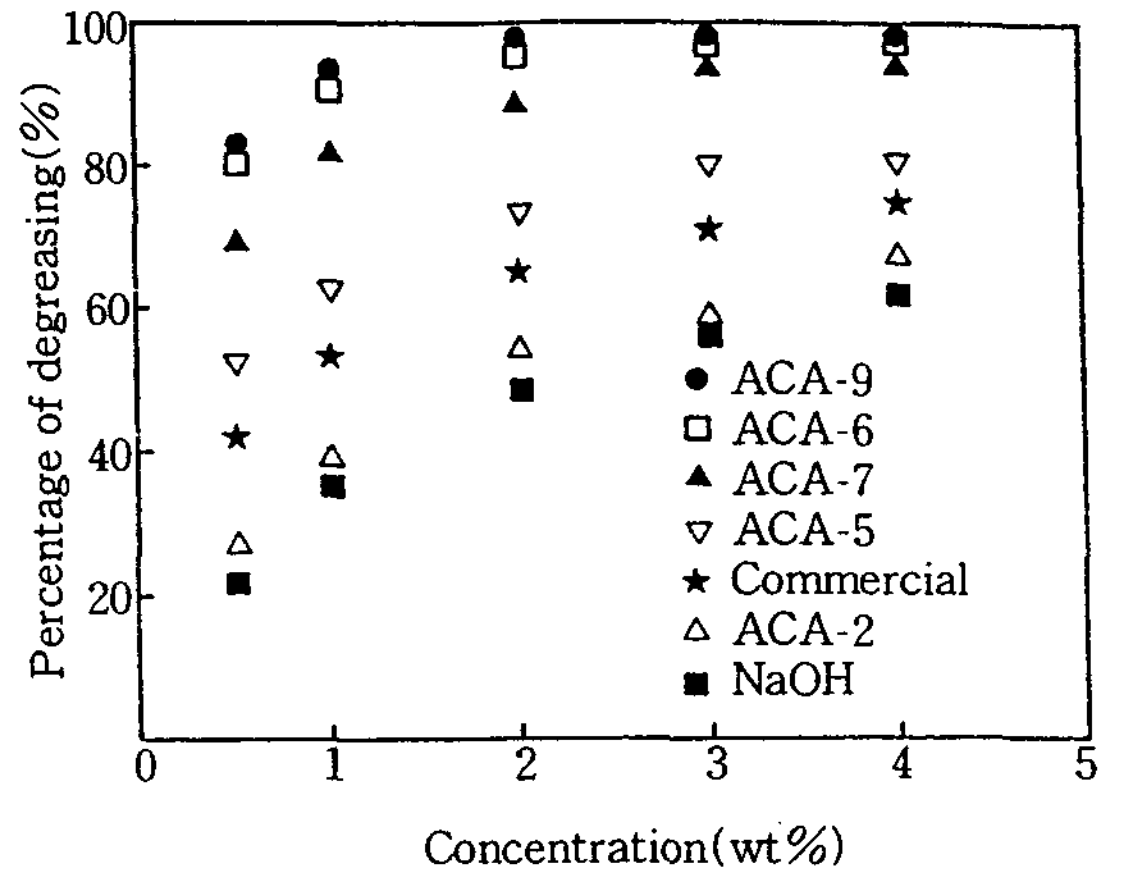


Fig. 3. Relationship between concentration and percentage of degreasing of quenching oil at 70°C for 3 minutes dipping.

쉽고, 또한 거품표면에서 오염이나 찌꺼기를 흡착, 부상시켜 결국 체외로 운반되는 편리한 점도 있으나, 처리시에 기포발생이 심하면 작업공정을 저해하는 이외에 폐수처리 문제 등 환경위생에도 나쁘기 때문에, 탈지제 제조시 반드시 저기포성 활성제를 선택해야 되고 때로는 소포제를 첨가하기도 한다.

저기포성은 소포성의 이론에 따르는데, 소포의 이론에는 파포기구와 역포기구가 있으며,⁶⁾ 기포성 시험에서는 Ross & Miles법의 소포성능 시험과 Ross & Clark법의 역포성능 시험을 주로 많이 한다.¹⁵⁾

Fig. 4는 Ross & Miles법에 의한 정치시간에 따른 기포력을 나타낸 것인데, ACA-6, 9, 7은 조작 직후의 포고가 17mm, 19mm, 22mm이었고, 시간이 경과함에 따라 포고가 거의 0~6mm로 나타나 시판품의 알칼리세정제 보다 훨씬 더 저기포성의 세정제 임이 입증되었으나, ACA-8과 3은 반대로 포고값이 크게 나타났다. 이는 소포성능을 지닌 T-701의 성분함량 부족 때문인 것으로 사료된다.

또한 Fig. 1~3의 결과와는 달리 ACA-6과 9의 저기포 성능은 오히려 ACA-6 쪽이 좋게 나타났는데, 이러한 현상은 ACA-6과 9에서 저기포력의 T-701 성분은 같게 배합되었으나 ACA-9 경우 세정제 6물성의 불균형 배합에 따른 결과로 보여진다.

Fig. 5는 Ross & Clark법에 의한 공기도입 시간에 따른 기포력을 각각 나타낸 것인데, ACA-6, 9, 7은 양호한 저기포성을, 시판품과 ACA-3, 8은 소포성을 나타내지 못하였는데, 대체적으로 Fig. 4와 비슷한

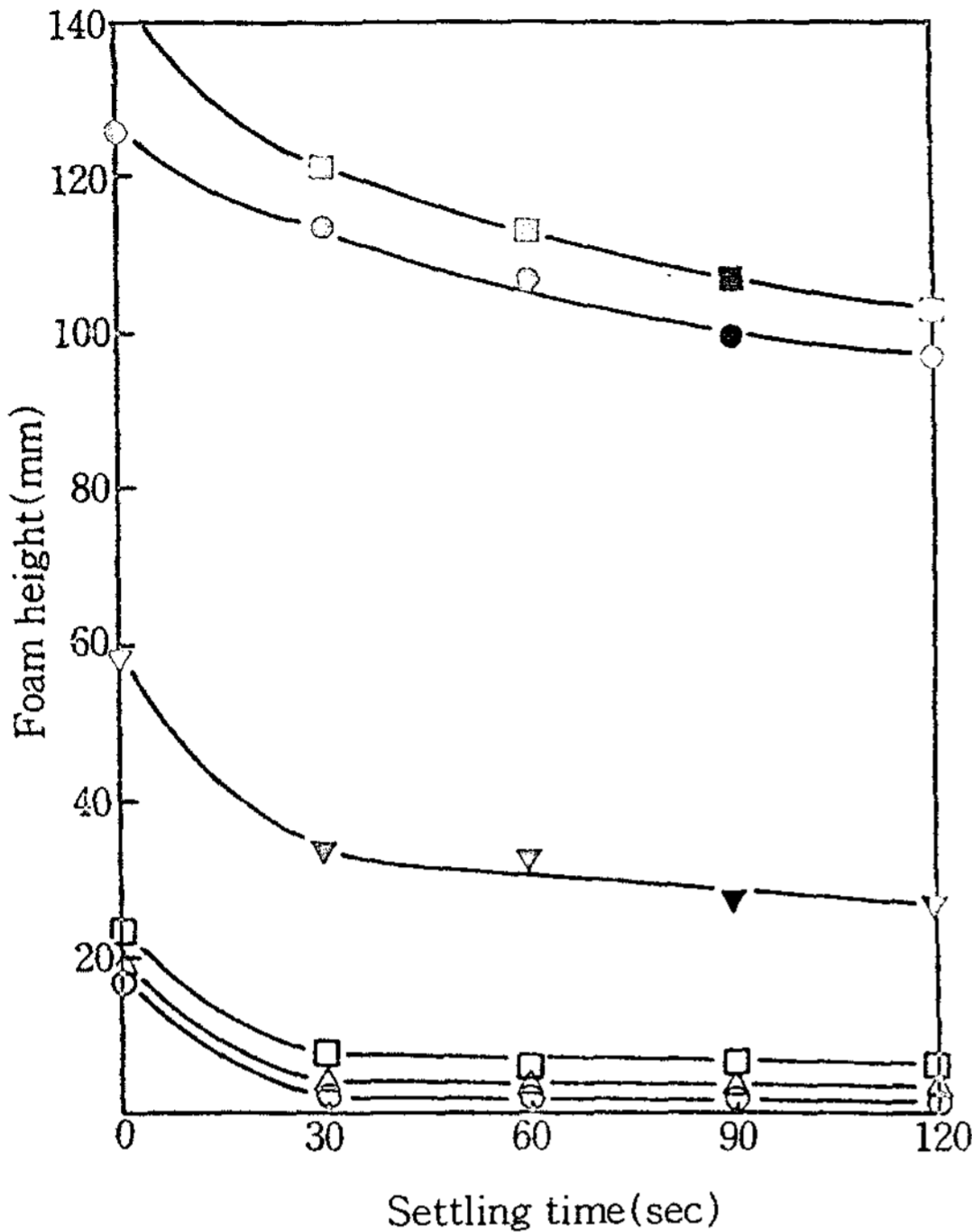


Fig. 4. Relationship between settling time and foaming power by the Ross and Miles method at 60°C.
Cleaning agents: ACA-3(■), Commercial (○), ACA-8(▽), ACA-7(□), ACA-9(△), ACA-6(○).

결과를 보였으나 Fig. 4보다 좀 더 선명한 포고값 차이를 나타냄을 알 수 있다.

IV. 결 론

습윤침투력과 세정력을 지닌 POE(4)octadecylamine, 세정력의 Na_2CO_3 , 세정력과 분산력의 sodium orthosilicate, 저기포력과 유화력의 Tetronix T-701 및 가용화제인 MJU-100A 등을 혼합하여 철강용 알칼리세정제(ACA)를 제조하였다.

제조된 세정제로서 철강 시료편으로 각종 물성시험을 해 본 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 제조된 세정제 중 프레스 방청유 부착물에 대한 세정력과 소입유 부착물에 대한 세정력은 $\text{ACA-9} > \text{ACA-6} > \text{ACA-7} > \text{ACA-5}$ 의 순서로 좋게 나타났다.

2. Ross & Miles법과 Ross & Clark법에 의한 각각의 저기포력은 $\text{ACA-6} > \text{ACA-9} > \text{ACA-7} > \text{ACA-8}$

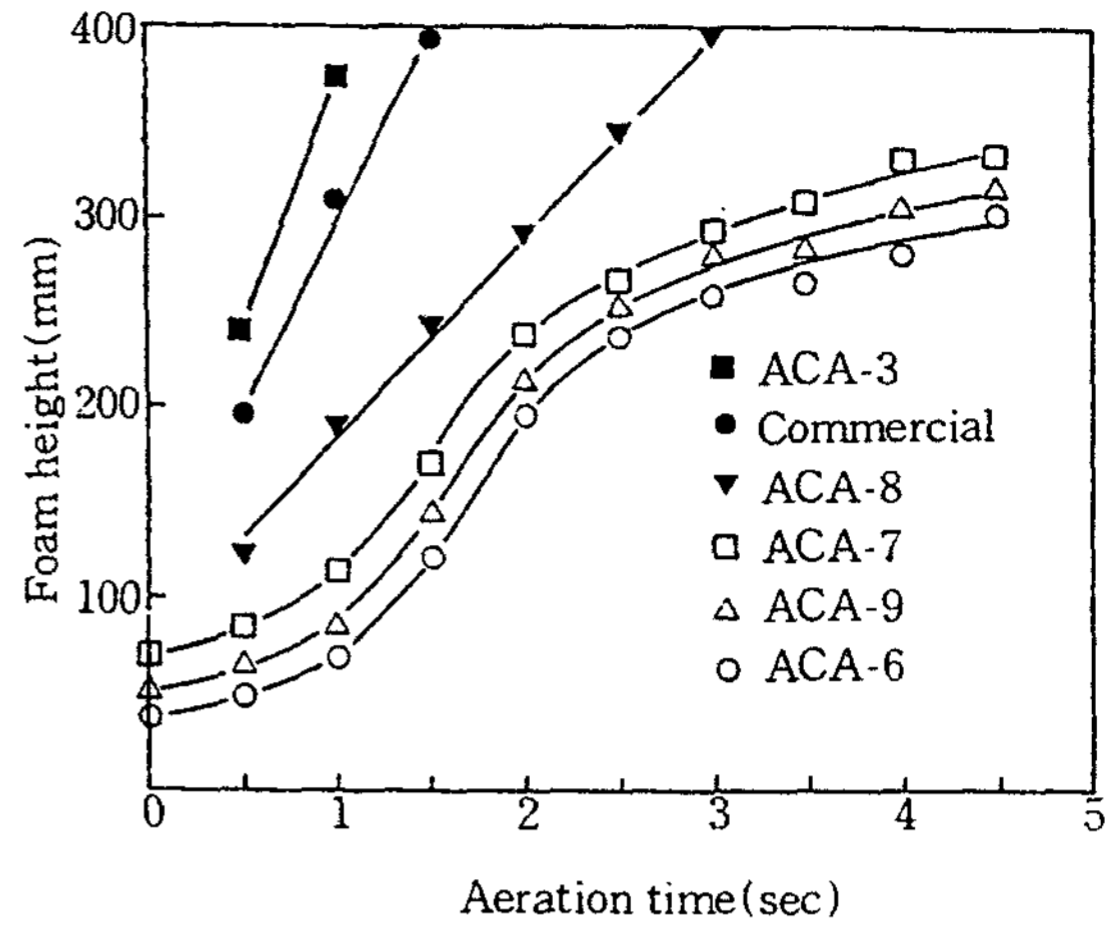


Fig. 5. Relationship between aeration time and foaming power by the Ross and Clark method at 60°C.

의 순서로 좋게 나타났다.

3. ACA-6은 종래의 시판 철강용 알칼리세정제 보다 월등한 세정력과 저기포력을 나타내었다.

분 헌

1. S. Spring, "Metal Cleaning", Reinhold Publishing, New York(1963).
2. F. Mamiya, "Metal Cleaning", Chijin-Shokan, Tokyo(1967).
3. F. Mamiya, "The Technology of Metal Cleaning." Maki-Shoten, Tokyo(1971).
4. Kao-Atas, Technical Information, "Detergents for Metal Industry", No. 53, 101(1980).
5. 辻, 潤滑通信, 216(3), 11(1985).
6. 日本油脂(株), "新版 界面活性劑 핸드ブック, 工學圖書, 東京(1987).
7. A. M. Domashenko, S. E. Narkunskii, R. I. Nepomnyashchaya, A. I. Petrova, and L. A. Prusikina, *Chem. Pet. Eng.*, 26(9), 470(1991).
8. W. Lutter, *Galvanotechnik*, 83(1), 97(1992).
9. W. J. Chiarella, *Metal Finishing*, 88(12), 21(1990).
10. E. K. Park, H. S. Park, and Y. K. Kim, *J. Korean Ind. and Eng. Chem.*, To be Published.
11. J. C. Harris, R. E. Kanp, and W. H. Yank, *J.*

- Electro. Chem. Soc.*, **97**, 430(1950)
12. A. N. Wrigley, F. D. Smith, and A. J. Stirton,
J. Am. Oil Chem. Soc., **34**, 39(1957)
13. L. I. Osipow, F. D. Snell, and A. Finehler, *Ind.*
Eng. Chem. **48**, 1454(1956).
14. K. Kon-no and A. Kitahara, *J. Colloid Interface*
Sci., **41**, 86(1972).
15. E. K. Park and H. S. Park, *J. Korean Fiber*
Soc., **30**, 232(1993).