

## 탈지조성에 따른 철강용 알칼리탈지제의 합성 및 특성

박은석 · 정동진 · 박홍수 · 함현식<sup>†</sup>

명지대학교 공과대학 화학공학과  
(2003년 1월 17일 접수 ; 2003년 4월 10일 채택)

### Synthesis and Characteristics of Alkaline Degreasing Agents for Steel Containing Degreasing Components

Eun-Seok Park · Dong-Jin Chung · Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm<sup>†</sup>

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

<sup>†</sup>e-mail : hahm@mju.ac.kr

(Received January 17, 2003 ; Accepted April 10, 2003)

**Abstract :** To prepare alkaline degreasing agents(SADAs), tetrasodium pyrophosphate(TSPP), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Tetronix T-701 (T-701), Na-dioctyl sulfosuccinate(303C), Demol C, and MJU-100A were blended. The prepared degreasing agents were tested with steel specimens and the results were as follows. The degreasing powers of SADA-6(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50g/TSPP 25g/T-701 10g/303C 15g/Demol C 12g/MJU-100A 8g/water 130g mixture) for press-rust preventing oil were 98% and 99% degreasing at 4wt%, 70 °C and 90 °C, respectively; for quenching oil, the degreasing power of SADA-6 was 92% degreasing at 4wt% and 70 °C. From these results, it was proved that the SADA-6 exhibits a good degreasing power. Foam heights measured immediately after foaming by Ross & Miles method and Ross & Clark method at 6wt% and 60 °C were 16mm and 40mm, respectively. SADA-6 was proved a good low foaming degreasing agent.

**Keywords :** alkaline degreasing agent, degreasing, foam height, steel.

### 1. 서 론

철강이나 알루미늄 등의 전처리 세정공정에는 제청, 탈지 및 방청처리가 속하는데, 이들 공정 중 특히 탈지공정이 매우 까다롭다. 이는 금속 표면에 부착되어 있는 산화물, 수산화물, 금속염 및 유지류 등의 오염물의 완전제거가 매우 어렵기 때문으로, 거의 완전제거가 안될시는 도금층의 밀착불량, 광택불량, 부식발생 등의 결함이 발생하여 제품의 품질을 저하시키는 요인이 된다.

탈지방법에는 알칼리법, 에멀전법, 용제법, 전해법 및 기계적탈지법 등이 있는데, 각각의 탈지법에 대응하여 여러 가지 탈지제[1-5]가 제조되고 있다. 그 중에서도 알칼리탈지제는 탈지공정에서 가격이 저렴하고 작업병이 적고 장치의 간단 등의 제반 장점이 많기 때문에 현재 가장 널리 사용중에 있으며, 전처리 탈지공정에서 철삭유, 프레스유, 방청유 등의 유분오염 제거가 그의 주 목적인 것이다.

종래의 알칼리탈지제는 주로 NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sodium phosphate 혹은 sodium silicate 등을

혼합시킨 형이 많았으나, 최근에는 Iwasa 등[6]이 우수한 세정력과 저장안정성을 갖춘 에톡시화 알킬아민을 함유한 알칼리탈지제를 제조하였고, Ohashi 등[7]은 알칼리 약제, 안정제, NaOH 및 Na-2,6-naphthalene dicarboxylate로 구성된 철강 슈트용 저온처리가 가능한 알칼리탈지제를 합성하였다. 또한 Chiarella[8]는 유화제와 비누화제를 혼합시킨 ultrasonic 알칼리탈지제를 제조한 바 있다.

그러나 최근에 개발되는 알칼리탈지제는 성능상 여러 가지 문제점들이 발생되고 있는데, 예를 들면 저기포성을 위하여 직접 소포제 배합으로 인한 처리시의 유분분리가 어렵고, 유분 중 경질유인 절삭유, 프레스유, 방청유 등의 탈지는 잘 되나, 소입유 내지 중질유의 탈지는 잘 되지 않고 있으며, 또한 탈지후에도 양호한 방청성을 유지하지 못하는 어려움에 처해 있다.

따라서 본 연구에서는 강력한 습윤침투력을 보유한 Na-dioctyl sulfosuccinate, 저기포력과 유화력의 ethylene oxide(EO)와 propylene oxide(PO)의 비이온성 블록공중합체인 Tetronix T-701, 폴리인산염으로서 탈지력, 내식력을 갖춘 tetrasodium pyrophosphate, 강력한 저기포성 분산제로서 m-cresol sulfate의 포르말린 축합물인 Demol C, 가용화제로서 비이온성 계면활성제인 MJU-100A 및 탈지력이 강한 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 혼합하여 철강용 저기포성의 알칼리탈지제를 합성하였다.

합성된 탈지제로서 냉간압연강판의 시편을 택하고 제반 물성시험을 실시하여 제조된 탈지제가 철강용 탈지제로서의 응용가능성을 타진 해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시 약

Na-dioctyl sulfosuccinate인 Silpit 303C (303C)[세원화학공업사제, 산가 3.1, 무색투명 점조액체], Demol C [Kao-Atlas사제, 황색분말상], 가용화제인 MJU-100A [명지대 고분자합성연구실 개발품, R<sub>m</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O[EO]<sub>n</sub>H형, HLB 16.5, 담황색투명 점조액체], Tetronix T-701(T-701)[RCOO(PO)<sub>n</sub>(EO)<sub>m</sub> : (PO)<sub>n</sub> MW 2600, (EO)<sub>m</sub> MW 260, 무색투명 점조액체] 정제품을 각각 사용하였다. 기타 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와

tetrasodium pyrophosphate(TSP) [Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O는 Tokyo Kasei사제 및 Sigma Chemical 사제의 1급시약을 그대로 사용하였다.

### 2.2. 알칼리탈지제의 합성

교반기가 달린 500mL 용량의 분말 제조장치에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50g과 TSP 25g을 넣고 균일교반시킨 후 상온에서 T-701 10g, 303C 15g, Demol C 12g 및 MJU-100A 8g의 순서로 각각 가한 다음 서서히 균일교반시키고 물 130g을 서서히 넣으면서 반죽을 하여 연담황색 paste상 알칼리탈지제 SADA(Table 1 참조, 이하 SADA로 약함)을 합성하였다.

### 2.3. 프레스방청유 부착물에 대한 탈지시험

프레스방청유가 부착된 냉간압연강판(spcc형)을 표준시료(JIS G 3141)로 사용하였다.

제조된 알칼리탈지제 SADA류 1~8wt% 수용액을 각각 취하고 각 농도에 따라 표준시료를 일정순환 처리속 중에 수직으로 침적시켰는데, 침적시 처리속 온도는 70 °C와 90 °C를 각각 택하고 처리시간은 각 2분간씩 하였다. 탈지된 냉간압연강판을 꺼내어 다량의 물로 2회 수세한 다음 상온에서 20시간 방치하고 난 뒤 건조시켜서 탈지량을 계산하였다.

### 2.4. 소입유 부착물에 대한 탈지시험

소입유(<sup>#</sup>1010)가 부착된 가스침탄경화 기어품을 표준시료로 하였으며, SADA류 1~8wt% 수용액을 각각 취하고 각 농도에 따라 70 °C에서 3분간 침적하여 탈지시킨 다음, 다량의 물로 세척하였다.

탈지율의 판정은 탈지, 수세후의 표준시편의 물에 젖는 상태를 관찰하는 Water Break법[9]으로 하였는데, 완전히 물에 젖을시 탈지 100%, 완전히 물을 튀길 경우 0%로 하였다.

### 2.5. 기포력시험

기포력시험은 Ross & Miles법과 Ross & Clark법으로 측정하였다[10,11].

Ross & Miles법은 6wt%로 농도를 고정시킨 알칼리탈지제 수용액 250ml를 aspirator를 사용하여 250ml의 별도 용기에 가득채운 후 이 용기를 거꾸로하여 온도 60 °C로 유지시킨 주칼럼의 상부에 얹어놓은 후 위에서 250ml의 수용액을 흘러내려서 생기는 거품의 높이 즉, 포고

(foam height)를 측정하는 방법인데, 탈지제 수용액

전부가 칼럼의 하부에 도달 직후 및 30초 간격으로 기포력을 측정하였다.

Ross & Clark법은 시험용 탈지제 수용액 200ml를 내경 5cm, 높이 100cm의 원통에 넣고 세공지름 40~50 $\mu$ m의 유리격막에 의해 공기를 연속적으로 보통 300~1000cc/min의 속도로 흡입시킬 때의 그 포고를 측정하는 방법인데, 시험조건은 SADA류의 농도는 6wt%, 공기량은 1000cc/min, 측정시간 30초 간격으로 5분간 및 측정온도는 60 °C를 각각 택하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 알칼리탈지제의 적정 합성조건

순수한 철강은 강알칼리에 대하여 충분한 내식성을 갖고 있으나 철강속에 비철금속의 함유량이 많을 때에는 강알칼리 수용액에 견디기 어렵기 때문에, 알칼리 탈지력 성분으로 NaOH 대신  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 사용하였다. 폴리인산염인 TSPP는 탈지력, 분산력 및 내식력이 크고 특히 용수중의 경수성분인  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 에 대하여 가용성 착화합물을 만들어 이온을 봉쇄하는 역할을 하기 때문에 사용하였다[12]. T-701은 구조내 (PO) $_n$ 에 따른 저기포력과 (EO) $_m$ 에 따른 유화력을 지녀서, 303C는 강력한 습윤침투력을 갖고 있기 때문에 각각 선택하였다. Demol C는 저기

포성의 분산제이기 때문에, MJU-100A는 흡착가용화제로서 각각 택하였다.

SADA류 합성에 있어서의 배합비율을 일괄하여 Table 1에 표시하였다.

Table 1에서 SADA류를 각각 8wt% 수용액으로 만들어 상온에서 48시간 방치한 결과, 대부분의 SADA류는 적정배합에 따른 상용성 양호로 비교적 안정하였으나, SADA-4는 물에 쉽게 분산이 안되어 수용액 용해상태가 불량하였고, SADA-5는 앞의 조건에서 13시간 후에 일부 침전이 생성되면서 상분리 현상을 보였다. 이러한 현상은 Table 1의 조성 중 Demol C와 MJU-100A를 가하지 않았기 때문인 것으로 해석되었다.

#### 3.2. 프레스방청유 부착물에 대한 탈지성

금속표면에 부착되어 있는 산화물, 수산화물, 금속염 및 유지류 등의 오염물을 제거하는 과정을 탈지 혹은 넓은 범위에서 세정이라고 하는데, 이러한 조작이 불충분할 경우에는 광택도금에 있어서의 광택불량, 도금면의 흠, 부풀음이 발생하여 도금의 취화 또는 부식발생 등의 현상이 생기게 되는 것이다.

Fig. 1은 70 °C에서 SADA류의 농도에 따른 프레스방청유의 탈지율을 나타낸 것인데, 농도 4wt%에서 SADA-6과 -8의 탈지율은 98, 95%로서 시판품A(철강용 알칼리탈지제, 고형분 50%, 비이온성) 탈지율 90%보다 양호한 탈지율은 보인 반면에, SADA-7,-1 및 50% NaOH의

Table 1. Synthesis of Alkaline Degreasing Agents

Products	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (g)	TSPP <sup>a</sup> (g)	T-701 <sup>b</sup> (g)	303C <sup>c</sup> (g)	Demol C <sup>d</sup> (g)	MJU-100A <sup>e</sup> (g)	Water (g)
SADA-1	50	-	10	15	12	8	155
SADA-2	50	25	-	15	12	8	140
SADA-3	50	25	10	-	12	8	145
SADA-4	50	25	10	15	-	8	142
SADA-5	50	25	10	15	12	-	138
SADA-6	50	25	10	15	12	8	130
SADA-7	50	10	25	15	12	8	130
SADA-8	50	25	5	20	12	8	130

<sup>a</sup>TSPP : Tetrasodium pyrophosphate, <sup>b</sup>T-701 : Alkyl carbonate of poly (oxypropylene-b-oxyethylene), <sup>c</sup>303C : Na-dioctyl sulfosuccinate, <sup>d</sup>Demol C : Formaldehyde condensate of m-cresol sulfate, <sup>e</sup>MJU-100A : Solubilizing agent.

탈지율은 상당히 저하되었다. 이들 탈지율이 저하된 것은 SADA-7인 경우 탈지메카니즘에서의 물성 불균형으로 인하여[13], SADA-1은 TSPP 성분의 미함량으로 인하여 각각 탈지율이 저하되었다고 생각되었다. 이상의 결과로서 탈지력은 SADA-6과 -8이 비교적 양호한 결과를 보여주었고, 적정 사용농도는 4wt%선임을 알았다.

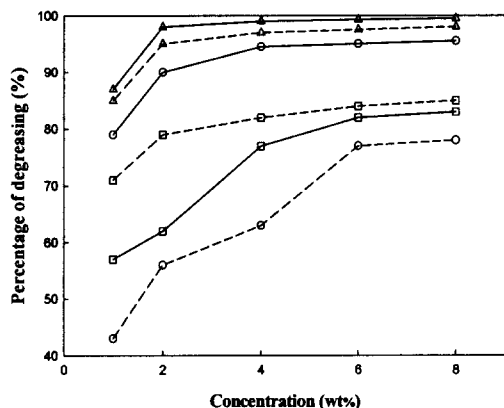


Fig. 1. Relationship between concentration and percentage of degreasing of press-rust preventing oil at 70°C for 2 minutes dipping. Degreasing agents : SADA-6(-△-), SADA-8(---△---), Commercial A(-○-), SADA-7(---□---), SADA-1(-□-), 50% NaOH(---○---).

Fig. 2는 90 °C에서 SADA류의 농도에 따른 프레스방청유 부착물의 탈지율을 나타낸 것인데, 농도 4wt%에서 SADA-6과 -8의 탈지율은 거의 97~99%를 나타내었고, 나머지의 합성된 알칼리탈지제, 시판품 및 50% NaOH 등은 Fig. 1의 결과와 비슷한 양상을 보였으나, 대체로 고온에서 Fig. 1보다는 탈지율이 증가되는 추세를 나타내었다.

### 3.3. 소입유 부착물에 대한 탈지성

최근에 시판중인 알칼리탈지제는 프레스유 등의 경질유에는 탈지가 잘 되지만 소입유 내지 중질유의 탈지는 잘 안되어 만족스럽지 못하여, 더욱이 소입유의 완벽한 세정 내지 탈지는 거의 불가능한 상황이다.

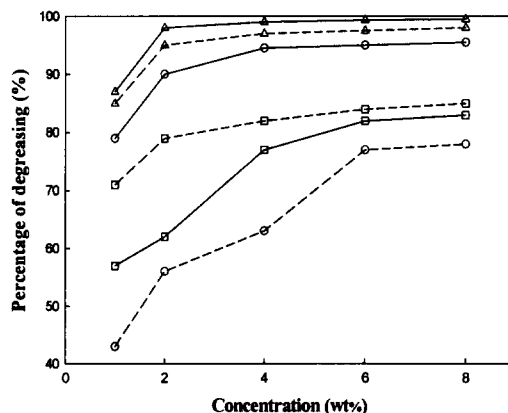


Fig. 2. Relationship between concentration and percentage of degreasing of press-rust preventing oil at 90°C for 2 minutes dipping. Degreasing agents : SADA-6(-△-), SADA-8(---△---), Commercial A(-○-), SADA-7(---□---), SADA-1(-□-), 50% NaOH(---○---).

Fig. 3은 SADA 농도에 따른 소입유 부착물의 탈지율을 나타낸 것인데, 농도 4wt%에서 SADA-8과 -6은 각각 96, 92%의 탈지율을 나타내었고, 기타의 SADA류, 시판품 및 50% NaOH는 소입유 부착물에 대한 탈지율이 현저히 저하되었다. 여기서 SADA-6 보다 SADA-8의 탈지율이 더 높게 나온 것으로 보아 소입유 부착물은 3.2절의 프레스방청유 부착물과는 달리 습윤침투성이 강할수록 쉽게 제거됨을 알 수 있었다.

### 3.4. 저기포성

탈지제를 처리시에 거품이 일면 거품표면은 계면활성제의 농도가 높기 때문에 유성오염이 부착되기 쉽고, 또한 표면에서 오염이나 찌꺼기를 흡착, 부상시켜 결국 체외로 운반되는 편리한 점도 있으나, 처리시에 기포발생이 심하면 작업공정을 저해하는 이외에 폐수처리문제 등 환경위생에도 나쁘기 때문에, 탈지제 제조시 반드시 저기포성 활성제를 선택해야 되고 때로는 소포제를 첨가하기도 한다.

Fig. 4는 Ross & Miles법에 의한 정지시간에 따른 기포력을 나타낸 것인데, SADA-6,-1,-8은 조작 직후의 포고가 16, 23, 55mm인데 반하여, 시판품A는 95mm로서 소포력이 떨어졌고 또한

SADA-3도 나쁘게 나타났다. SADA-3이 불량한 것은 일부 저기포성을 지닌 303C의 미합유 때문인 것으로 밝혀졌다.

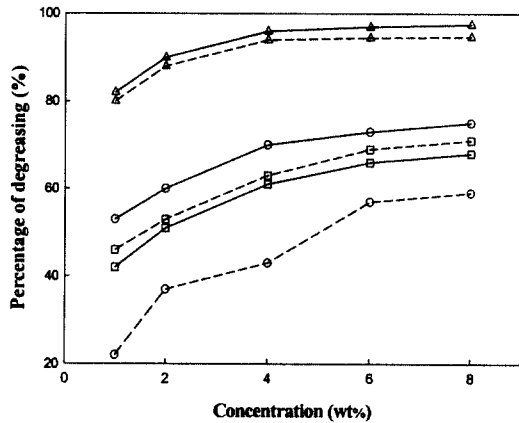


Fig. 3. Relationship between concentration and percentage of degreasing of quenching of oil at 70°C for 3 minutes dipping. Degreasing agents : SADA-8(···△···), SADA-6(-△-), Commercial A(-○-), SADA-3(···□···), SADA-1(-□-), 50% NaOH(···○···).

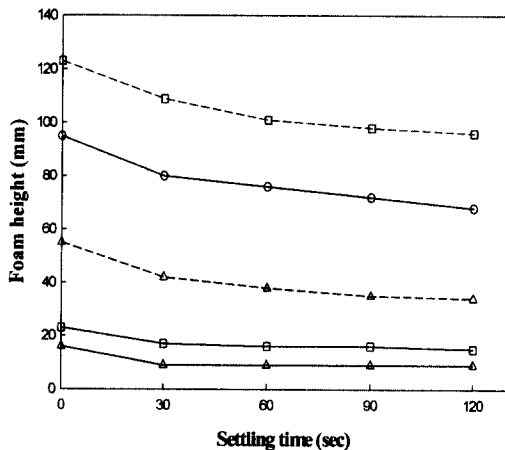


Fig. 4. Relationship between settling time and foaming power by the Ross & Miles method at 60°C. Degreasing agents : SADA-3(···□···), Commercial A(-○-), SADA-8(···△···), SADA-1(-□-), SADA-6(-△-).

Fig. 5는 Ross & Clark법에 의한 공기도입시간에 따른 기포력을 나타낸 것인데, SADA-6, -1은 양호한 저기포성을, 시판품과 SADA-3, -8은 소포성을 보여주지 못하였다. 피크 내용이 대체로 Fig.4와 비슷한 경향을 나타냈으나 Fig. 4보다는 보다 더 뚜렷한 포고값 변화를 보여주었다.

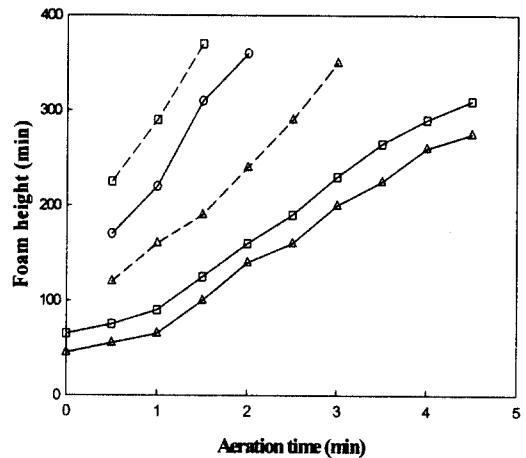


Fig. 5. Relationship between aeration time and foaming power by the Ross & Clark method at 60°C. Degreasing agents : SADA-3(···□···), Commercial A(-○-), SADA-8(···△···), SADA-1(-□-), SADA-6(-△-).

#### 4. 결론

탈지력의  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 탈지력과 내식력의 tetrasodium pyrophosphate, 저기포력과 유화력의 Tetronix T-701, 습윤침투력의 Na-diocetyl sulfosuccinate, 가용화제인 MJU-100A 및 분산제인 Denol C를 블렌드하여 철강용 저기포성의 알칼리탈지제(SADA)를 합성하였다. SADA를 철강 시편에 처리하여 각종 물성시험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

합성된 SADA 중 프레스방첨유 부착물에 대한 탈지력은 SADA-6>SADA-8>SADA-7>SADA-1의 순서로, 소입유 부착물에 대한 탈지력은 SADA-8>SADA-6>SADA-3>SADA-1의 순서로 좋게 나타났다. Ross & Miles 법과 Ross & Clark 법에 의한 기포력 측정 결과 탈

지제 중 저기포력이 좋은 순서는 SADA-6>SADA-1>SADA-8>SADA-3 이었다. 따라서, 본 연구에서 합성한 8종의 알칼리탈지제 중 SADA-6은 시판품 A 또는 50% NaOH 탈지제보다 훨씬 탈지성능이 우수한 알칼리탈지제임이 입증되었다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. L. Fu, J. Shou, Y. Wang, X. Wang, and B. Zheng, *Biaomian Jishu*, **30**(3), 12 (2001).
2. J. Qian, D. Li, and B. Guo, *Cailiao Baohu*, **34**(2), 43 (2001).
3. J. J. Burke, J. P. Gorczyca, and G. W. Drewno, U. S. Patent 5501816A (1996).
4. S. Aman and H. Tenma, Jpn. Patent 07278592A2 (1995).
5. R. D. Hiley and P. Gallerani, *Plating and Surface Finishing*, **80**(10), 54 (1993).
6. H. Iwasa and T. Izuta, Jpn. Patent 316693A2 (2001).
7. H. Ohashi, T. Hamai, H. Matsuda, and M. Fukushima, Jpn. Patent 169894A2 (2000).
8. W. J. Chiarella, *Metal Finishing*, **88**(12), 21(1990).
9. J. C. Harris, R. E. Kamp, and W. H. Yank, *J. Electro. Chem. Soc.*, **97**, 430 (1950).
10. A. N. Wrigley, 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. F. Tokiwa, "Surfactant", p. 385, Kao Corp., Tokyo (1983).
13. E. K. Park, H. S. Hahm, and H. S. Park, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **4**, 530 (1993).