

알루미늄용 산성세정제의 제조 및 세정효과

심일우 · 조혜진 · 유혁재 · 우종표 · 김명수 · 함현식 · 박홍수[†] · 백운필^{*}

명지대학교 공과대학 화학공학과

^{*}명지대학교 이과대학 화학과

(2004년 8월 9일 접수 ; 2004년 10월 26일 채택)

Preparation and Effects of Acidic Cleaning Agents for Aluminum

Il-Woo Shim · Hye-Jin Jo · Hyuk-Jae You · Jong-Pyo Wu · Myung-Soo Kim
Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park[†] · Woon-Phil Baik^{*}

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

^{*}Department of Chemistry, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

[†]e-mail : hongsu@mju.ac.kr

(Received August 9, 2004 ; Accepted October 26, 2004)

Abstract : An acid cleaning agent (AACA) for aluminum was prepared by blending of sorbitol, n-octanoic acid, MJU-100A, Tetronix T-701, PPA-23, CS-83 and phosphoric acid. With the prepared AACA, degreasing, foam height, etching and derusting tests were carried out. As a result, AACA-4 and AACA-7 showed better cleaning ability than commercial acid cleaning agents.

keywords : acidic cleaning agent, cleaning, foam height, etching, derusting.

1. 서 론

알루미늄이나 철강 등의 금속표면의 전처리 공정에는 세척, 탈지 및 방청처리가 필연적인데 [1], 이 공정처리가 미흡할 경우에는 마무리 공정의 맥키, 도장공정에서 아주 큰 곤란을 겪게 된다.

따라서 금속표면의 세정은 필수적인데, 세정은 단지 탈지효과만을 얻는데 그치지 않고 비누화작용, 유화작용, 침투작용, 분산작용 및 기계적박리작용을 행해야 되는 것이다. 그러므로 원할한 금속세정을 위해서는 비누화, 분산, 응집, 유화, 습윤, 침투작용 등 6물성의 균형[2]이 이

루어져야만 가능한 것이다.

최근의 알루미늄용 산성세정제에 관한 연구로서, Ishikawa 등[3]은 구리 2가이온의 산성용액에 EDTA 등의 킬레이트 약제를 혼합하여 산성세정제를 제조하고 이를 알루미늄 캔에 세정처리를 하였으며, Osipov 등[4]은 산성세정제에 속하는 탈지제를 제조하여 알루미늄과 알루미늄 합금의 표면에 탈지처리를 하고 그의 침식성을 연구한 바 있다. 그러나 알루미늄용 산성세정제에 관한 종합적인 이론과 그의 상세한 제조방법 내지는 탈지와 세정을 동시에 행하는 공업적 응용방법 등에 관한 문헌들은 거의 찾아볼 수가 없다.

본 연구에서는 증류수에 빌더인 sorbitol을 가하여 가열 용해시킨 후, 유기산이며 침투습윤력과 제청력을 지닌 *n*-octanoic acid, 가용화제인 MJU-100A, 저기포성과 유효력을 갖춘 Tetronix T-701, 분산 균염제인 CS-83 및 습윤 침투제인 PPA-23을 일정비율로 각각 균일교반 혼합시키고 냉각하였다. 냉각된 내용물에 제청력을 지닌 무기산인 인산과 용제인 ethyl cellosolve를 각각 가하여 혼합교반시켜 탈지력과 제청력을 함께 보유한 산성세정제를 제조하였다.

제조된 산성세정제로서 알루미늄 시편을 택하고 탈지 시험, 기포력 시험, 침식력 시험 및 제청력 시험을 실시하여 산성세정제로서의 그의 성능을 비교 검토해 보았다.

2. 실험

2.1. 시약

PPA-23 (Ipposha Oil사제, R-OSO₃-R'-NH₂형, 검정색 점조액상), CS-83 [Ipposha Oil사제, 특수 polyoxyethylene계 비이온성, cloud point 93.0±3.0℃, 담황색 고체상], Tetronix T-701 (T-701) [Asahidenka사제, RCOO(PO)_n-(EO)_m : (PO)_n MW 2600, (EO)_m MW 260, 점조액상] 및 MJU-100A[5] [R_mC₆H₄O(EO)_nH형, HLB 16.5, 명지대 화공과 고분자합성연구실 개발품]의 특수정제품을 각각 사용하였다.

기타 인산(PPA), *n*-octanoic acid (*n*-OTA) 및 sorbitol (SOH) 등은 Tokyo Kasei사제 및 Sigma Chemical사제의 1급시약을 그대로 사용하였다.

2.2. 산성세정제의 제조

500mL의 3구 플라스크에 증류수 60g과 SOH 12g을 넣고 75℃로 가열 용해시킨 후, 동 온도에서 교반하에 CS-83 21g, PPA-23 21g, T-701 18g, MJU-100A 12g 및 *n*-OTA 15g 순서로 가하였다. 내용물의 완전용해를 확인한 후 40℃로 온도를 낮추고 PPA 132g을 서서히 가하여 혼합 교반시키고 내용물의 점성도 및 투명성 조절을 위하여 EtCS 9g을 혼합하여 산성세정제(AACA-4)를 제조하였다.

2.3. 탈지 시험

10g의 알루미늄 시편(#1100, Al 함유량 99.00% 이상)에 기계유를 부착시키고 180℃에서 5분간 열처리한 것을 표준시료로 사용하였다.

제조된 산성탈지제 AACA류 0.5~5.0wt% 수용액을 각각 취하고 각 농도에 따라 표준시료를 70℃에서 10분간 침적하여 탈지시켰다. 탈지율의 판정은 탈지, 수세후의 알루미늄 시편의 물에 젖는 상태를 관찰하는 Water Break법[6]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[7]. Ross and Miles법으로는 ADA류의 농도를 3wt%로 고정시키고 측정온도 70℃에서 직후 및 30초 간격으로 포고(foam height) 즉, 기포력을 측정하였다.

Ross and Clark법은 시험용 수용액 200ml를 내경 5cm, 높이 100cm의 원통에 넣고 새공지름 40~50μm의 유리격막에 의해 공기를 연속적으로 보통 300~1000cc/min의 속도로 흡입시킬 때의 그 포고를 측정하는 방법인데, 시험조건은 ADA류의 농도는 3wt%, 공기량 1000cc/min, 측정시간 30초 간격으로 5분간 및 측정온도는 70℃를 각각 택하였다.

2.5. 침식력 시험(8)

알루미늄 시료편 일정량을 메탄올로 세정하여 표면의 유분을 완전히 제거한 것을 표준시료로 사용하였다. ADA류 1~8wt%를 각각 취하고 70℃에서 30분간 표준시료를 침적시킨 후의 침식력을 측정하였는데, etching율은 아래식으로 구하였다

$$\text{tching율}(\%)[9] = \frac{W_a - W_b}{W_a} \times 100$$

단 W_a : etching 전의 중량

W_b : etching 후의 중량

2.6. 제청력 시험(10)

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

Table 1. Preparation of Acidic Cleaning Agents

| Products | Water g | SOH ^a g | <i>n</i> -OTA ^b g | MJU-100A ^c g | T-701 ^d g | PPA-23 ^e g | CS-83 ^f g | PPA ^g g | EtCS ^h g |
|----------|------------|-----------------------|---------------------------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|
| AACA-1 | 75 | 12 | - | 12 | 18 | 21 | 21 | 132 | 9 |
| AACA-2 | 72 | 12 | 15 | - | 18 | 21 | 21 | 132 | 9 |
| AACA-3 | 78 | 12 | 15 | 12 | - | 21 | 21 | 132 | 9 |
| AACA-4 | 60 | 12 | 15 | 12 | 18 | 21 | 21 | 132 | 9 |
| AACA-5 | 81 | 12 | 15 | 12 | 18 | - | 21 | 132 | 9 |
| AACA-6 | 81 | 12 | 15 | 12 | 18 | 21 | - | 132 | 9 |
| AACA-7 | 32 | 12 | 15 | 12 | 18 | 21 | 21 | 160 | 9 |
| AACA-8 | 50 | 12 | 25 | 12 | 18 | 21 | 21 | 132 | 9 |

^aSOH : Sorbitol, ^b*n*-OTA : *n*-Octanoic acid, ^cMJU-100A : Solubilizing agent, ^dT-701 : Alkyl carbonate of poly(oxypropylene-*b*-oxyethylene), ^ePPA-23 : Alkoxy sulfone-alkylamine, ^fCS-83 : Special Polyoxyethylene, ^gPPA : Phosphoric acid, ^hEtCS : Ethyl cellosolve.

시험조건은 ADA류 각 5~30wt% 수용액을 취하고 65°C에서 1시간 동안 부식된 알루미늄을 침적시켜서 제청시킨 후 다량의 물로 세척한 다음, 다시 60°C의 온수로서 또 한 번 세척한 후 2.5의 침식력 시험법에서의 etching을 계산방법과 동일한 방법으로 제청율을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산성세정제의 적정배합조건

AACA 류의 제조에 있어서 SOH는 빌더로서 사용했는데, 빌더는 SOH, EDTA 및 에틸렌글리콜 등의 유기화합물과 sodium tripolyphosphate나 sodium metasilicate 등의 무기화합물로 구분되어 쓰이고 있다. 유기산인 *n*-OTA는 옥틸기의 특성인 침투습윤력[11]과 산의 특성인 세정력[10]을 가졌기 때문에, MJU-100A는 흡착가용화제[12]로서, T-701은 구조내 (PO)_n에 의한 저기포력과 (EO)_m에 의한 유효력을 가졌기 때문에[13] 각각 선택하였다. 또한 PPA-23은 습윤침투제[14]이고, CS-83은 분산제[15]이기 때문에 선택하였으며, PPA는 무기산으로서 강력한 세정력[16]을, EtCS는 유기용매로서 AACA 내용물의 저장안정성과 투명성 조절을 위하여 각각 사용하였다.

AACA류 제조에 있어서의 배합비율을 일괄하여 Table 1에 표시하였다. Table 1에서 AACA-1, -4, -5, -6, -7은 적정배합에 따른 상용성 양호로 냉각안정성(-5°C에서 안정)이 좋게 나타났으나, AACA-2는 수용액 용해상태가 불량하게, 또한 AACA-3과 -8은 내용물이 상온에서 각각 분리되었다. 이러한 현상은 AACA-2와 -3인 경우 MJU-100A 및 T-701의 부재로 인하여, AACA-8은 *n*-OTA의 양이 과잉으로 들어가 상용성이 결여된 때문인 것으로 해석되었다.

3.2. 탈지성

세정제에 있어서 탈지력은 계면활성제 성분이 좌우하는데 서론의 세정메카니즘에서 밝힌 바와 같이 계면활성제의 6물성들이 서로 균형을 이루어져야만 좋은 탈지력을 보유할 수가 있는 것이다.

Fig. 1은 AACA류의 농도에 따른 탈지율을 나타낸 것인데, 농도 3wt%에서 AACA-7, -4의 탈지율은 97, 95%로서 시판품(Panaclean

AM-3, 일본 Ipposha Oil사제, 산성세정제, 비이온성) 탈지율 90%보다 더 좋게 나타났고, AACA-1, -5, -6은 탈지율이 73, 47, 40%로 각각 나타나 탈지율이 훨씬 저하되었다.

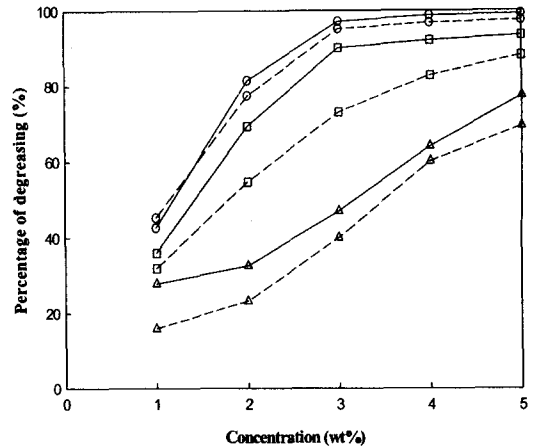


Fig. 1. Relationship between concentration and percentage of degreasing at 70°C for 10 minutes dipping. Cleaning agents : AACA-7 (—○—), AACA-4 (···○···), Commercial (—□—), AACA-1 (···□···), AACA-5 (—△—), AACA-6 (···△···).

AACA-4와 -7의 결과를 볼 때, AACA-7은 세정력을 나타내는 PPA 성분이 훨씬 많이 들어갔음에도 불구하고 AACA-4의 탈지율과 큰 차이점이 없는 것으로 보아 AACA-4의 배합조건이 적정선임을 알 수 있었다. 한편 AACA-1, -5, -6의 탈지율이 저하된 것은 Table 1에서 보는바와 같이 습윤, 침투, 제청 및 분산력을 나타내는 성분이 AACA-5와 비교하여 부족 내지는 없기 때문인 것으로 생각된다.

이상의 결과로서 탈지력은 AACA-4와 -7이 비교적 좋은 결과를 보여주었고, 적정 사용농도는 3wt%임이 밝혀졌다.

3.3. 저기포성

저기포성은 소포성의 이론을 따르는데, 소포의 이론에는 파포기구와 역포기구가 있으며[17], 기포성 시험에는 Ross and Miles법의 소포성능 시험과 Ross and Clark법의 역포성능 시험을 많이 행하고 있다[18].

Fig. 2는 Ross and Miles법에 의한 정치시간

에 따른 기포력을 나타낸 것인데, 조작 직후의 시판품 포고가 52mm인데 반하여, AACA-4와 -7의 포고가 16, 18mm로서 저기포성의 훨씬 낮은 포고값을 보여주었고, 시간이 경과함에 따라 포고가 점차 0mm로 수렴해 감을 인지할 수 있었다. 그러나 AACA-6, -5, -1은 포고값이 크게 나타났다. 이는 소포성능을 지닌 성분의 함량부족에 기인된 때문에 생각되었다.

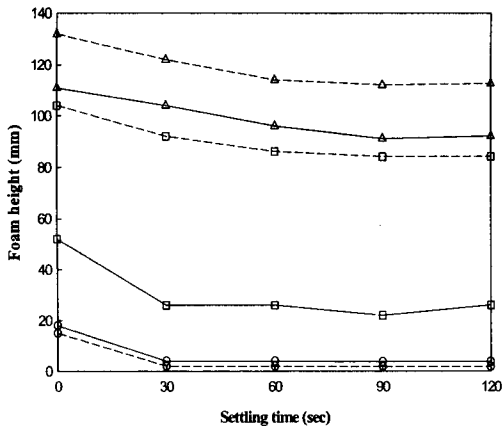


Fig. 2. Relationship between settling time and foaming power by the Ross and Miles method at 70°C. Cleaning agents : AACA-6 (···△···), AACA-5 (—△—), AACA-1 (···□···), Commercial (—□—), AACA-7 (—○—), AACA-4 (···○···).

Fig. 3은 Ross and Clark법에 의한 공기도입 시간에 따른 기포력을 나타낸 것인데, AACA-4와 -7은 공기도입시간에 따라 포고 300mm이하를 나타내어 비교적 양호한 저기포성을 보여주었으나, 시판품과 AACA-6, -5, -1은 소포성을 나타내지 못하였다. 대체로 Fig. 3의 피크가 Fig. 2와 비슷한 양상을 보였으나 Fig. 2보다는 보다 더 선명한 포고값 차이를 나타냄을 알 수 있었다.

3.4. Etching을

산성세정제는 강산성이어서 알루미늄 시편을 탈지시에 탈지 이외에 원재료를 심하게 부식시키는 사례가 가끔 발생하기 때문에 약한 etching형의 산성세정제가 요구되어진다.

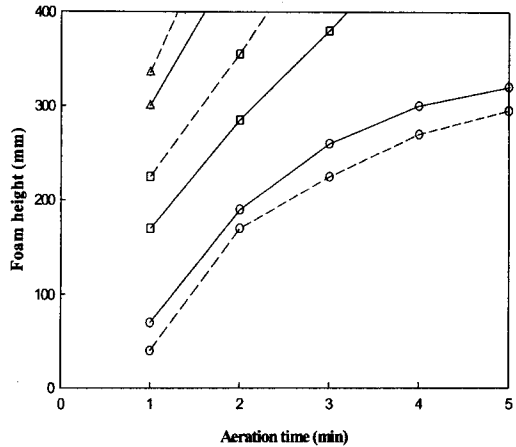


Fig. 3. Relationship between aeration time and foaming power by the Ross and Clark method at 70°C. Cleaning agents : AACA-6 (···△···), AACA-5 (—△—), AACA-1 (···□···), Commercial (—□—), AACA-7 (—○—), AACA-4 (···○···).

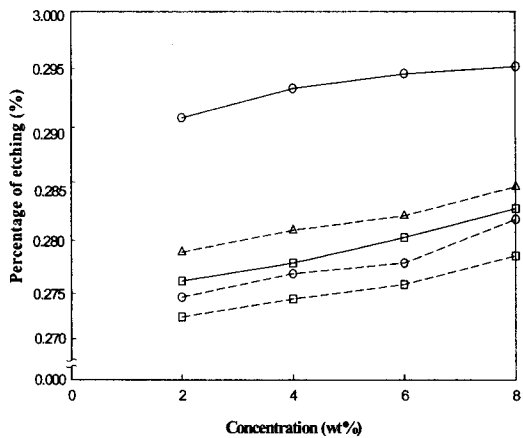


Fig. 4. Relationship between concentration and percentage of etching at 70°C for 30 minutes dipping. Cleaning agents : AACA-7 (—○—), AACA-6 (···△···), Commercial (—□—), AACA-4 (···○···), AACA-1 (···□···).

Fig. 4는 농도에 따른 etching율을 나타낸 것인데, 농도 4wt%에서의 AACA-1, -4와 시판품의 etching율이 0.274, 0.276, 0.277로 각각 나타

나 약한 etching을 보여주었고, AACA-6도 그 값으로 보아 낮은 etching형의 세정제 범위에 속하였으나 AACA-7은 높은 etching을 나타내었다. AACA-7의 etching율이 높게 나온 것은 PPA 함량증가에 기인된 것으로 밝혀졌다.

3.5. 제청성

합성된 AACA는 알루미늄판의 유성오염물과 녹을 동시에 제거할 목적으로 제조한 것인데, AACA류 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. 5는 농도에 따른 제청력을 나타낸 것인데, 농도 25wt%에서 AACA-7과 -4는 98%와 93%의 양호한 제청율을 보였으나, AACA-1은 가장 저조한 제청율을 나타내었다. 이는 Table 1에서와 같이 유기산인 *n*-OTA의 성분이 미함유된 때문인 것으로 밝혀졌다. 또한 AACA-7의 제청율이 가장 높은 것으로 보아 강산 사용이 제청효과를 극대화시킬 수 있었다.

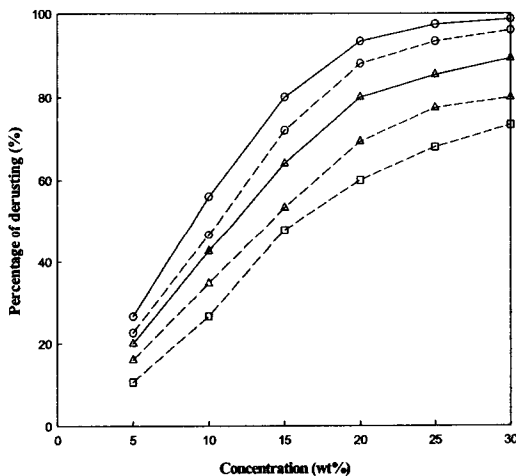


Fig. 5. Relationship between concentration and percentage of derusting at 65°C for 60 minutes dipping. Cleaning agents : AACA-7 (—○—), AACA-4(---○---), AACA-5 (—△—), AACA-6 (---△---), AACA-1 (---□---).

4. 결론

빌더인 sorbitol, 습윤침투력과 제청력을 겸비한 *n*-octanoic acid, 가용화제인 MJU-100A, 저기포성과 유화력을 지닌 Tetronix T-701, 습윤침투제인 PPA-23, 분산제인 CS-83 및 제청력의 인산 등을 혼합하여 산성세정제(AACA)를 제조하였다.

제조된 AACA류로서 알루미늄 시편에 처리하여 각종 물성시험을 행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 탈지성 시험결과 농도 3wt%에서 AACA-7과 -4의 탈지율은 각각 97, 95%로서 시판품의 탈지율 90%보다 더 좋게 나타났다.
2. Ross and Miles법에 의한 기포력 시험에서 AACA-4 와 -7은 포고가 16, 18cm로, Ross and Clark법에 의한 기포력 시험에서 AACA-4와 -7은 포고가 300mm 이하를 나타내어 저기포성을 보유함을 확인하였다.
3. 농도 4wt%에서의 AACA-1과 -4의 etching율은 0.274, 0.276%로서 시판품의 etching율 0.277%보다 더 양호함을 알았다.
4. 농도 25wt%에서 AACA-7과 -4는 각각 98, 93%의 양호한 제청율을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 산업자원부의 청정생산기술사업(10006812)과 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. F. Mamiya, "The Technology of Metal Cleaning", Maki-Shoten, Tokyo (1971).
2. Jpn. Oil and Fats Co., "Surfactant Handbook", pp. 430-433, Kogaku Tosho Co., Tokyo (1987).
3. H. Ishikawa, T. Abe, T. Takahashi, and T. Kikuchi, Jpn. Patent 04173989A2 (1992).

4. V. N. Osipov and N. I. Isaev, Effectiveness of Corrosion Inhibitors, *Prot. Met.*, **25**, 671 (1990).
5. E. K. Park, H. S. Park, and Y. K. Kim, A Study on the Preparation of Solvent Type Low Foaming Scouring Agents, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **4**, 358 (1993).
6. J. C. Harris, R. E. Kamp, and W. H. Yanko, Detection of Soil Removal in Metal Cleaning by the Radioactive Tracer Technique, *J. Electro. Chem. Soc.*, **97**, 730 (1950).
7. A. Pinazo, L. Perez, M. R. Infante, and E. I. Franses, Relation of Foam Stability to Solution and Surface Properties of Gemini Cationic Surfactants Derived from Arginine, *Colloids and Surfaces*, **189**(1-3), 225 (2001).
8. Y. Zhan and G. Liang, Complement of Acidic and Alkaline Degreasing, *Diandu Yu Huanbao*, **22**(2), 29 (2002).
9. L. A. Zazzera, M. J. Parent, W. M. Lamanna, and S. Kesari, Methods for Polishing and/or Cleaning Copper Interconnects and/or Film and Compositions Therefor, U. S. Patent 112,759A1 (2004).
10. H. Tahara and O. Tokita, Jpn. Patent 48016464 (1973).
11. H. Arita, T. Kaneko, N. Nagata, K. Nobutaka, A. Konishi, M. Oyano, K. Nagai, and K. Murakami, Jpn. Patent 097389A2 (2002).
12. T. Matsushita and M. Yukitake, Jpn. Patent 105195A2 (2002).
13. M. E. Leser and N. Garti, Preface : Polymeric Amphiphiles, *Polymers for Advanced Technologies*, **12**(1-2), 124 (2001).
14. C. Wu, Development of an In-situ Soil Binding Agent, *Waste Management (Oxford)*, **20**(7), 527 (2000).
15. P. M. Nabar, Wetting and Dispersing Agents for Coatings, *Paintindia*, **42**(7), 31 (1992).
16. M. Tada, K. Ando, K. Kamio, and Y. Kamata, Jpn. Patent 11043872A2 (1999).
17. Jpn. Oil and Fats Co., "Surfactant Handbook", p. 176, Kagaku Tosho Co., Tokyo (1987).
18. J. H. Keun, H. S. Hahm, and H. S. Park, A Study on the Preparation of Alkaline Cleaning Agents for Steel, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **10**(2), 35 (1993).