

철강용 고성능 알칼리세정제의 제조 및 세정거동

조해진 · 심일우 · 유혁재 · 김명수 · 함현식 · 박홍수[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2004년 11월 3일 접수 ; 2004년 12월 27일 채택)

Preparation and Behavior of High Performance Alkaline Cleaning Agents for Steel

Hye-Jin Jo · Il-Woo Shim · Hyuk-Jae You · Myung-Soo Kim
Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park

*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received November 3, 2004 ; Accepted December 27, 2004)*

Abstract : Na_2CO_3 , Sodium orthosilicate (Na-OSi), Tetronix T-701 (T-701), Na-dioctyl sulfosuccinate (303C), Newpol PE-68 (PE-68), MJU-100A, and tetrasodium pyrophosphate were blended to prepare high performance alkaline cleaning agents (ACASs). The results of cleaning test with steel specimen showed that ACAS-6 (Na_2CO_3 50g/Na-OSi 35g/T-701 20g/303C 18g/PE-68 17g/MJU-100A 10g/TSPP 20g/ water 180g mixture) had a good cleaning power. The cleaning power for press-rust preventing oil was 98% and 99% degreasing at 4wt%, 70°C and 90°C, respectively ; for quenching oil, the cleaning power of ACAS-6 was 91% degreasing at 4wt% and 70°C. The foam heights measured immediately after foaming by Ross & Miles method and Ross & Clark method at 6wt%, 60°C were 18mm and 65mm, respectively. It was concluded that ACAS-6 had a good low foaming cleaning agent.

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

1. 서론

철강이나 알루미늄 또는 이들의 합금은 공기 중의 먼지나 매연이 많이 부착되고 자체적으로 부식되기도 한다. 따라서 이들 제품은 마무리 공정에 앞서서 몇차례의 가공공정을 거치게 되는데, 이 단계에서 압연유, 압출유, 주형유, 절삭유, 연마제 및 방청유 등이 부착되므로 이들을

반드시 제거해야만 한다.

최근의 금속용 세정제의 연구상황을 알아보면, Sugita[1]는 ortho-sodium silicate와 NaOH를 혼합한 알칼리세정제를 제조하여 냉간압연강판 시편에 전해법에 의한 세정처리를 하였고, Ottofueling 등[2]은 빌더 성분과 각종 계면활성제의 음이온, 비이온, 양이온형의 세정성분을 택하여 이들을 혼합시켜 알칼리침투 세정제를 제조하고서 철강 쉬트 시편에 세정처리를 하여 그의 세정효능을 검토하였다. 또한 Guinomet[3]

[†]주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

는 철강표면에 알칼리세정 처리를 하여 steel strip cleaning 상황을 보고하였다.

그러나 최근에 개발된 거의 대부분의 알칼리 세정제는 제청, 탈지, 방청효과가 동시에 이루어지지 못하고, 더욱이 습윤침투력의 부족으로 탈지효과도 저하되어 유분 중 경질유인 절삭유, 프레스유, 방청유 등의 탈지는 잘 되지만 소입유 내지 중질유 탈지는 잘 안되는 형편에 처해 있다.

따라서 본 연구에서는 탈지력이 강한 Na_2CO_3 , 세정력과 분산력의 sodium orthosilicate, 저기포력과 유화력의 ethylene oxide (EO)와 propylene oxide (PO)의 비이온성 블록공중합체인 Tetronix T-701, 습윤침투력의 Na-dioctyl sulfosuccinate, 저기포성의 세정분산제인 Newpol PE-68, 탈지력과 내식력의 tetrasodium pyrophosphate 및 가용화제로서 비이온성 계면활성제인 MJU-100A를 혼합하여 철강용 고성능 알칼리세정제를 제조하였다. 제조된 세정제로서 철강시편에 세정처리를 실시하여 그의 물성값들을 비교 검토함으로써 고성능의 알칼리세정제로서의 응용여부를 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약

Tetronix T-701 (T-701)은 EO와 PO의 비이온성 블록공중합체로서 Asahidenka사제 $[\text{RCOO}(\text{PO})_n(\text{EO})_n : (\text{PO})_n$ MW 2600, $(\text{EO})_n$ MW 260, 점조액체], Na-dioctyl sulfosuccinate는 세원화학공업사제인 Silpit 303C (303C)[산가 2.8, 무색투명 점조액체], Newpol PE-68 (PE-68)은 EO와 PO의 비이온성 블록공중합체로서 Sanyo Kasei사제 $[\text{HO}(\text{EO})_a(\text{PO})_b(\text{EO})_c\text{H} : (\text{PO})_b$ MW 1750, $(\text{EO})_a + (\text{EO})_c$ MW 1400, 고체상, mp 50~60°C], MJU-100A[4] $[\text{R}_m\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{EO})_n\text{H}$ 형, HLB 16.5, 가용화제, 명지대 고분자합성 연구실 개발품, 담황색투명 점조액체] 정제품을 사용하였다.

기타 Na_2CO_3 , sodium orthosilicate (Na-OSi) 및 tetrasodium pyrophosphate (TSPP)는 Sigma Chemical사, Tokyo Kasei사, Aldrich Chemical사제의 1급시약을 그대로 사용하였다.

2.2. 알칼리세정제의 제조

교반기가 달린 1L 용량의 분말 제조장치에 Na_2CO_3 50g, Na-OSi 35g 및 TSPP 20g을 넣고 균일교반시킨 후 40°C에서 T-701 20g, 303C 18g, PE-68 17g 및 MJU-100A 10g의 순서로 가한 다음 서서히 균일교반시키고, 물 180g을 서서히 넣으면서 반죽을 하여 연담황색 paste상 알칼리세정제(ACAS-6)를 제조하였다.

2.3. 프레스방청유 부착물에 대한 세정시험

세정할 시편(JIS G 3141)으로는 프레스방청유가 부착된 냉간압연강판(spcc형)을 택하였다. 제조된 알칼리세정제 ACAS류 1~8wt% 수용액을 각각 취하고 각 농도에 따라 표준시편을 일정 순환 처리속 중에 수직으로 침적시켰는데, 침적시 처리속 온도는 70°C와 90°C를 각각 택하였고 처리시간은 각 2분씩 하였다. 탈지된 시편을 꺼내어 다량의 물로 3회 수세한 다음 상온에서 20시간 방치하고 난 뒤 건조시켜서 탈지량을 계산하였다.

2.4. 소입유 부착물에 대한 세정시험

표준시편으로 소입유([#]1010)가 부착된 가스흡탄 경화 기어품을 사용하였으며, ACAS류 1~8wt% 수용액을 각각 취하고 각 농도에 따라 70°C에서 3분간 침적하여 탈지시킨 다음, 다량의 물로 세척하였다.

탈지율의 판정은 Water Break법[5], Atomizer법 및 Fluorescence법 중에서 일반적으로 널리 쓰이는 Water Break법을 택하였는데, 표준시편이 완전히 물에 젖을시 탈지 100%, 완전히 물을 튀길 경우 탈지 0%로 하였다.

2.5. 기포력시험

기포력시험은 Ross & Miles법과 Ross & Clark법으로 측정하였다[6,7].

Ross & Miles법에서는 ACA류의 농도를 6wt%로 고정시키고 60°C에서 조작 직후 및 30초 간격으로 거품의 높이 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 흡입시킬때의 거품의 높이를 측정하는 방법인데, 시험조건은

ACAS류의 농도를 6wt%, 공기량은 1000cc/min, 측정시간 30초 간격으로 5분간 및 측정온도는 60℃를 각각 택하였다.

하지 않은 결과로 보여지며, 미흡한 조제 배합 조건으로 금속용 세정제의 기본 6물성의 균형 [8]이 잘 이루어지지 않은 때문인 것으로 해석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 알칼리세정제의 조제조건

알칼리세정제의 구성성분 중 Na₂CO₃는 알칼리 탈지력을, Na-OSi는 세정력과 분산력을, T-701은 저기포력과 유화력을, 303C는 습윤침투력을, PE-68은 저기포성 세정분산력을, MJU-100A는 가용화력을, 또한 TSPP는 탈지력과 내식력을 각각 보유한 때문에 선정하였다.

ACAS류 제조에 있어서 제반 조제비율을 Table 1에 표시하였다. Table 1에서 ACAS류를 각각 8wt% 수용액으로 만들어 상온에서 48시간 정치시킨 결과 ACAS 대부분은 적정배합에 따른 상용성 양호로 비교적 안정하였으나 ACAS-4는 분산력의 저하로 수용액 용해상태가 불량하였고, ACAS-5는 10시간 후에 일부 침전이 생기면서 점차 상분리 현상을 보였다. 이러한 현상은 ACAS-4의 경우 분산력의 PE-68, ACAS-5는 가용화제인 MJU-100A를 각각 가

3.2. 프레스방청유 부착물에 대한 세정성

금속표면에 부착되어 있는 산화물, 수산화물, 금속염 및 유지류 등의 오염물을 제거하는 과정을 탈지 혹은 넓은 범위에서 세정이라고 하는데, 이러한 조작이 불충분할 경우에는 광택도급에 있어서의 광택불량, 도금면의 흠, 부풀음의 발생. 도금의 취화 및 부식발생 등의 현상이 생긴다. 따라서 세정에 있어서 탈지력은 계면활성제 성분이 좌우하는데 3.1절에서 언급한 바와같이 계면활성제의 6물성들이 서로 균형을 잘 이루어야만 좋은 탈지력을 갖게 되는 것이다.

Fig. 1은 70℃에서 ACAS류의 농도에 따른 프레스방청유 부착물의 탈지율을 나타낸 것인데, 농도 4wt%에서 ACAS-6, -7의 탈지율은 98, 95%로서 시판품 A(철강용 알칼리세정제, 고형분 50%, 비이온성) 탈지율 92%보다 양호한 탈지율을 보인 반면에, ACAS-8, -1 및 50% NaOH의 탈지율은 77, 65, 60%로 나타나 탈지율이 저하되었다. ACAS-8과 -1의 탈지력이 저

Table 1. Preparation of Alkaline Cleaning Agents

Products	Na ₂ CO ₃ (g)	Na-OSi ^a (g)	T-701 ^b (g)	303C ^c (g)	PE-68 ^d (g)	MJU-100 A ^e (g)	TSPP ^f (g)	Water (g)
ACAS-1	50	-	20	18	17	10	20	215
ACAS-2	50	35	-	18	17	10	20	200
ACAS-3	50	35	20	-	17	10	20	198
ACAS-4	50	35	20	18	-	10	20	197
ACAS-5	50	35	20	18	17	-	20	190
ACAS-6	50	35	20	18	17	10	20	180
ACAS-7	50	35	10	28	17	10	20	180
ACAS-8	50	15	40	18	17	10	20	180

^aNa-OSi : Sodium orthosilicate, ^bT-701 : Alkyl carbonate of poly(EO-b-PO),

^c303C : Na-dioctyl sulfosuccinate, ^dPE-68 : Poly(PO-b-EO),

^eMJU-100A : Solubilizing agent, ^fTSPP : Tetrasodium pyrophosphate.

하된 것은 ACAS-8의 경우 탈지메커니즘에서의 6물성의 불균형으로 인하여, ACAS-1은 Na-OSi 성분의 미함량으로 인하여 각각 탈지율이 떨어졌다고 생각되었다. 또한 Fig. 1에 ACAS-2의 탈지율을 나타내지 않은 것은 측정시에 유화성분의 T-701의 미함량에 기인된 것으로 추정되는 탈지된 물질의 재오염으로 인한 부착현상이 일어나 본 실험에서는 제외시켰다. 이상의 경과로서 탈지 세정력은 ACAS-6이 가장 좋음을 알았으며, 적정 사용농도는 4wt%선인 것으로 나타났다.

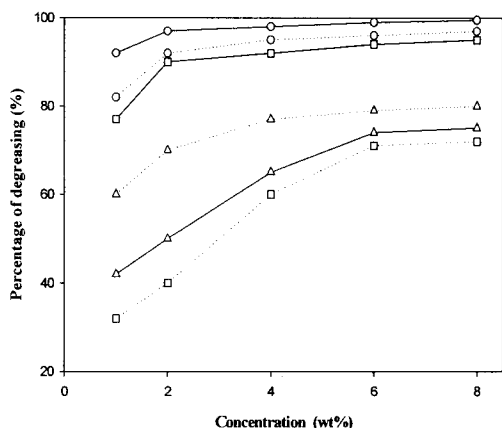


Fig. 1. Relations between concentration and percentage of degreasing of press-rust preventing oil at 70°C for 2 minutes dipping. Cleaning agents : ACAS-6(-○-), ACAS-7(□-□-), Commercial A(-△-), ACAS-8(◇-◇-), ACAS-1(-▽-), 50% NaOH(□-□-).

Fig. 2는 90°C에서 ACAS류의 농도에 따른 프레스방청유 부착물의 탈지율을 나타낸 것인데, 농도 4wt%에서 ACAS-6과 -7의 탈지율은 99, 97%를 보여주었고, 기타의 ACAS류, 시판품 및 50% NaOH는 Fig. 1의 결과와 거의 비슷한 경향을 나타냈으나, 고온에서 Fig. 1 보다는 탈지율이 조금씩 증가되는 추세를 보여주었다.

3.3. 소입유 부착물에 대한 세정성

재래식 시판용 세정제로 탈지시에 모든 유(오일) 부착물에 따라 일정한 탈지율 값을 얻는 것이 아니고 부착된 유의 종류에 따라 탈지율에

큰 차이가 생기게 된다. 예를들어 프레스유 등의 경질유는 시판용 알칼리세정제로 세정이 잘 되는데, 소입유 내지 중질유의 세정은 까다로워 현재까지 만족할만한 결과를 얻지 못하며, 특히 소입유의 완벽한 세정 및 탈지는 거의 불가능한 상황에 처해 있다.

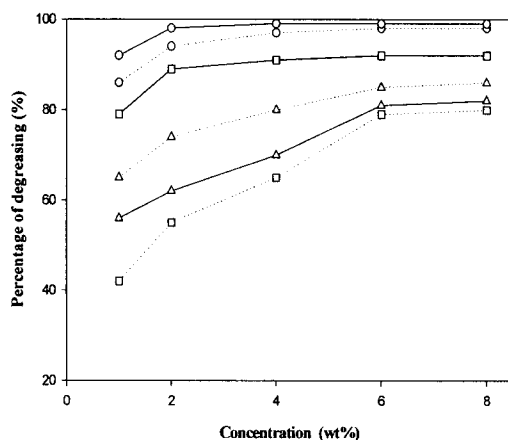


Fig. 2. Relations between concentration and percentage of degreasing of press-rust preventing oil at 90°C for 2 minutes dipping. Cleaning agents : ACAS-6(-○-), ACAS-7(□-□-), Commercial A(-△-), ACAS-8(◇-◇-), ACAS-1(-▽-), 50% NaOH(□-□-).

Fig. 3은 ACAS류의 농도에 따른 소입유 부착물의 탈지율을 표시한 것인데, 농도 4wt%에서 ACAS-7과 -6은 95, 91%의 탈지율을 나타내었고 기타의 ACAS류, 시판품 A 및 50% NaOH는 소입유 부착물에 대한 탈지율이 현저히 저하되었다. 여기서 주목할 점은 앞의 Fig. 1~2에서와는 달리 ACAS-6과 -7의 탈지율 순위가 바뀌었는데, 이는 Table 1의 배합량을 기준으로 볼때, 소입유 부착물은 3.2절의 프레스방청유 부착물과는 달리 습윤침투력이 강할수록 탈지가 잘 일어남을 알 수 있었다.

3.4. 저기포성

세정제를 처리시에 거품이 일면 거품표면에서 오염물이나 찌꺼기를 흡착, 부상시켜 체외로 운반되는 편리한 점도 있으나, 처리시에 기포발생

이 심하면 작업공정을 나쁘게 하고 폐수처리 문제를 야기시킬 우려가 많기 때문에, 세정제 제조시 저기포성 활성제를 선택해야 되고[9,4], 때로는 소포제를 첨가하기도 한다.

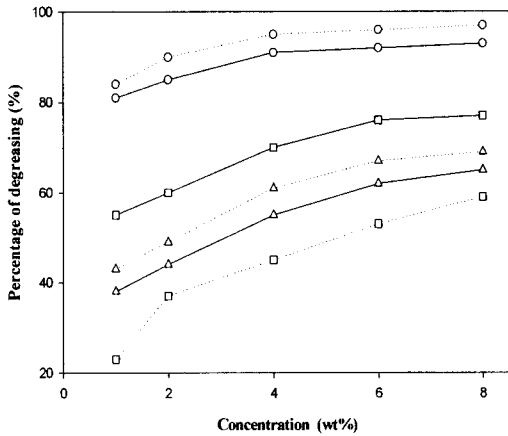


Fig. 3. Relations between concentration and percentage of degreasing of quenching oil at 70°C for 3 minutes dipping. Cleaning agents : ACAS-7 (···○···), ACAS-6(-○-), Commercial A(-□-), ACAS-3(···△···), ACAS-1(-△-), 50% NaOH(···□···).

Fig. 4는 Ross & Miles법에 의한 정치시간에 따른 기포력을 나타낸 것인데, ACAS-6과 -1은 조작 직후의 포고가 18, 22mm로서 소포력이 양호한데 반하여 시판품 A와 ACAS-7의 소포력은 불량하게 나타났다. ACAS-7의 소포력이 저하된 것은 저기포력과 유화력을 보유한 T-7 성분의 배합량이 타의 ACAS류 보다 적은 때문인 것으로 해석되었다. 한편 Table 1에서 보는바와 같이 ACAS-6과 -1은 저기포력의 성분함량은 같았으나 ACAS-6에 비해 ACAS-1의 소포력이 다소 떨어지는 것은 앞에서 제시한 세정력 6물성의 불균형 배합에 따른 결과로 생각되었다.

Fig. 5는 Ross & Clark법에 의한 공기도입시간에 따른 기포력을 나타낸 것인데, ACAS-6과 -1은 양호한 저기포력을, 시판품 A와 ACAS-7은 불량한 소포력을 각각 보여주었고, 대체로 Fig. 4와 비슷한 경향을 나타냈으나 Fig. 4보다는 좀 더 명확한 포고값 차이를 나타냄을 인지할 수 있었다.

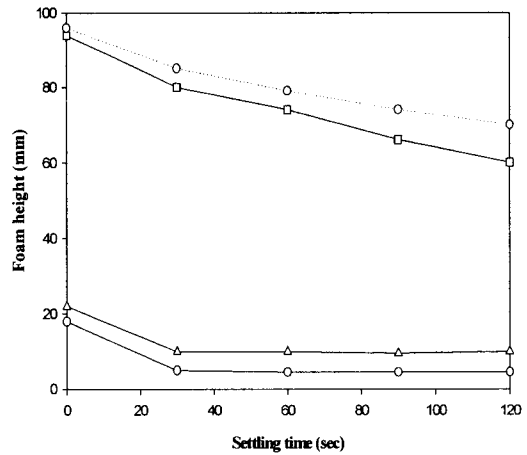


Fig. 4. Relations between settling time and foaming power by the Ross & Miles method at 60°C. Cleaning agents : ACAS-7(···○···), Commercial A(-□-), ACAS-1(-△-), ACAS-6(-○-).

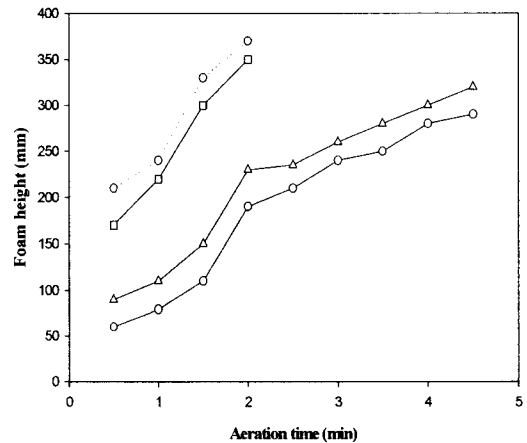


Fig. 5. Relations between aeration time and foaming power by the Ross & Clark method at 60°C. Cleaning agents : ACAS-7(···○···), Commercial A(-□-), ACAS-1(-△-), ACAS-6(-○-).

4. 결론

탈지세정력의 Na₂CO₃, 세정력과 분산력의

sodium orthosilicate, 저기포력과 유화력의 Tetronix T-701, 습윤침투력의 Na-dioctyl sulfosuccinate, 저기포성 세정분산력의 Newpol PE-68, 가용화력의 MJU-100A 및 탈지력과 내식력의 tetrasodium pyrophosphate를 블렌드하여 알칼리세정제(ACAS)를 제조하였다. 제조된 ACAS로서 철강시편에 처리한 다음 물성시험을 행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 제조된 세정제 중 프레스방청유 부착물에 대한 탈지력은 ACAS-6 > ACAS-7 > Commercial A의 순으로, 소입유 부착물에 대한 탈지력은 ACAS-7 > ACAS-6 > Commercial A 순서로 양호하게 나타났다.
2. 저기포력 성능이 좋은 순서는 ACAS-6 > ACAS-1 > Commercial A 이었다.
3. 제조된 ACAS-6은 철강용의 고성능 알칼리 세정제임이 입증되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. H. Sugita, "Electrolytic Cleaning Method of Cold-Rolled Steel Strip Using Alkali Agent", Jpn. Patent 064798A2 (2001).
2. F. Ottofuelling, J. Trabant, B. Knoepel, and F. Bockermann, Effect of Builder Components and Surfactants on Cleaning Efficiency of Alkaline Immersion Cleaning Agents, *Galvanotechnik*, **87**(5), 1491 (1996).
3. Y. Guinomet and J. Kresse, Steel Strip Cleaning Prior to Surface Coating, *Stahl and Eisen*, **111**(9), 121 (1991).
4. 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**(2), 358 (1993).
5. J. C. Harris, R. E. Kamp, and W. H. Yanko, Detection of Soil Removal in Metal Cleaning by the Radioactive Tracer Technique, *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 430 (1950).
6. A. N. Wrigley, F. D. Smith, and A. J. Stirton, Synthetic Detergents from Animal Fats. VIII. The Ethenoxylation of Fatty Acids and Alcohols, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **34**, 39 (1957).
7. L. Osipow, F. D. Snell, W. C. York, and A. Finchler, Fatty Acid Esters of Sucrose. Methods of Preparation, *J. Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1459 (1956).
8. Jpn. Oil and Fats Co., "Surfactant Handbook", pp. 430-433, Kogaku Tosho Co., Tokyo (1987).
9. H. J. You, D. J. Chung, C. H. Jung, H. S. Hahn, and H. S. Park, Preparation of Solvent-Type Low Foaming Scouring Agents and Their Scouring Effect, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **21**(2), 156 (2004).