

차량 에어컨용 친수- 항균 표면처리 기술

차량용 에어컨의 증발기 표면에 공기가 지나갈 때 결로로 인한 통풍저항 증대와 비산 현상을 억제하며 세균번식과 냄새가 발생하는 증발기에 항균성과 탈취효과를 주기 위해, 친수-항균재가 세계적으로 1980년대부터 적용되어 왔다. 본 고에서는 친수-항균재의 기술개발 동향과 평가기술을 소개하고자 한다.



오 승 택

서 론

자동차 에어컨은 그 본래의 냉방 능력은 물론이고, 환경적인 면과 인공지능적인 면까지 요구되고 있다. 또한 선진국에서는 이 모든 면이 신제품 출품때와 동일하게 오래 사용한 후에도 성능이 그대로 유지될수 있도록 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 기보에서는 차량용 에어컨의 증발기에 적용되는 친수-항균 표면처리 기술의 개발 동향과 검증 평가 기술을 소개하고자 한다.

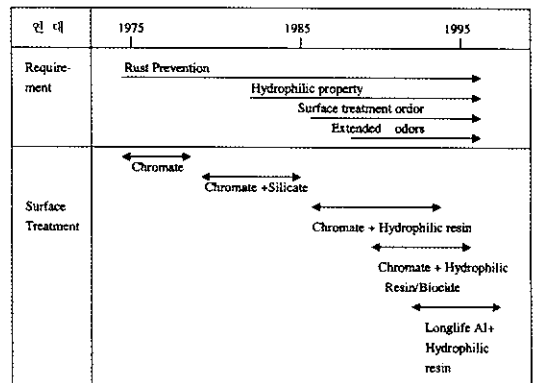
차량용 에어컨 증발기의 표면처리는 약 20년 전까지는 방청을 위한 크로메이트(Chromate)처리 만을 수행 하였다. 그러나 1980년대에 들어서면서 에어컨 시스템의 소형화, 고 성능화(조밀한 핀 간격, 고 풍량)를 추진 하면서(1), 통풍저항 증가를 억제해야 하는 목적에서 핀 뿐만 아니라, 냉매가 흐르는 튜브 표면까지 친수성의 기능을 부여하여 결로로 생긴 물방울의 흐름 및 배출을 개선하고자 친수재 표면처리가 시작되었다.

더욱이 운전자의 건강과 환경에 대한 관심이 커짐에 따라 증발기에서의 세균, 곰팡이, 먼지 등의 부패에 의한 냄새 문제가 자동차와 같이 밀폐된 공간에서 근래에 중요한 이슈로 부각되었다.

따라서 항균, 탈취효과를 강화하는 방향으로 표면 처리재 기술이 발전되어 오고 있다.

또한 일반적으로 알루미늄재 증발기에 내식성 강화를 위해, 크로메이트 처리를 한후, 친수-항균 처리를 하나, 크로메이트 처리 자체가 인체에 유해한 공해 표면처리 과정이고, 증발기를 내구 유수 시험후 백분 발생량 분석을 시험한 결과 Cr 표면처리 층이 잔분으로 떨어짐으로 인해, 인체에 해가 될수 있다 판단되어, 당사에서는 증발기 알루미늄 소재 자체를 내식성을 갖는 소재로 개발하여 크로메이트 처리를 하지 않았다.

따라서 직접 Al 소재에 친수-항균 처리재를



〈그림 1〉 증발기에서의 표면처리의 발전 동향

코팅하는 방법을 개발 하였다.

이상과 같이 증발기의 표면 처리 기술은 근래에 와서 급변하고 있으며, 변천과정은 다음 <그림 1>과 같다⁽¹⁾.

본 론

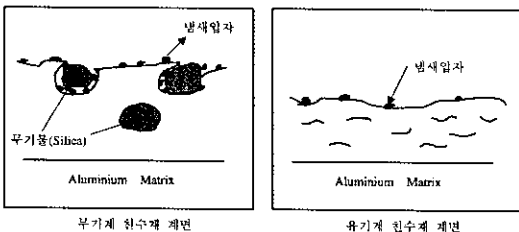
친수-항균 표면처리 재

친수재 개발 동향은 콜로이드 실리카($\text{SiO}_{2x}\text{H}_2\text{O}$)입자, 물유리(Na_2SiO_2)등의 무기계(Inorganic) 화합물과 친수성 관능기로 수산기(OH), 아민기(NH , NH_2)⁽²⁾ 설펜산기($-\text{SO}_3$)등의 친수성 관능기와 가교기가 포함되어 있는 유기계(Organic) 화합물. 그리고 이런 유,무기계 화합물의 혼합물체 등으로 개발되어 오고 있다.

첫번째로 규산염 등의 무기계 화합물은 초기 친수성은 우수하나, 상호 결합력이 약해 내구성이 떨어진다. 또한 형성된 입자가 크기 때문에 노화 될 경우 <그림 2>와 같이 냄새 입자나 기타 오염물질이 부착되기 쉽고⁽⁴⁾, 미세 구조상 균의 번식이 쉽다. 그리고 결합력이 약하고 친수성의 편차도 심하다.

또한 주로 친수재로 사용되는 실리카는 자체 냄새인 시멘트 냄새를 나게 하기 때문에 운전자로부터 불쾌감을 주기도 한다.

두번째로 유기계 화합물은 친수성은 무기계에 비해 다소 떨어지나 무기계 화합물에서의 단점인 냄새입자 혹은 기타 오염물질의 부착이나 세균의 번식 정도가 미약하며, 유기계 친수재 자체의 냄새는 없다.<그림 2>



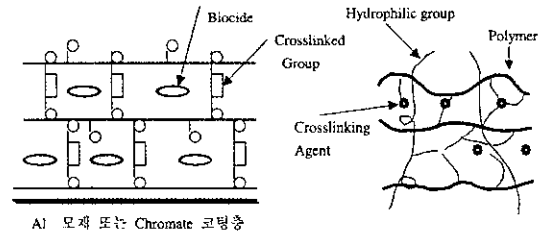
<그림 2> 무기계 및 유기계 친수재 코팅 계면상태

그리고 유기계 친수재는 약간의 원소제 AI의 내식성을 향상시키기도 한다.

유기계 친수재의 친수 내구성은 가교 관능기(아미드 기 NH_2)를 다중 중합체 구조로 만들어 분자량을 크게 하여, 친수 처리재의 분해 기화 현상을 지연시킴으로써 향상 시킬수 있다. 내 열성은 유기계 친수재가 무기계에 비해 떨어진다. 대체적으로 균일한 친수재 혼합과 균일한 코팅층을 얻기 위해 계면 활성제를 첨가한다.

유-무기계 복합재는 이런 서로의 성질을 절충한 친수-항균재로서, 유기계 수지에 비해 내열성 측면은 우수하나, 친수-항균-탈취등의 성질에 대한 내구성이 대체적으로 떨어진다.

유-무기 친수재는 대체적으로 유기 고분자 수지와 무기 실리카 항균재, 계면 활성제, 가소제 등으로 이루어져 있으며, 내부 구조 모델은 다음 <그림 3>과 같이 나타낼 수 있다.

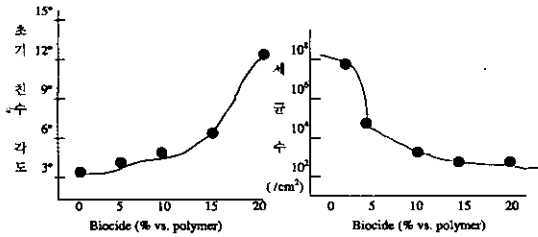


AI 모재 또는 Chromate 코팅층

<그림 3> 코팅층 구조 모델⁽¹⁾

그리고 이 친수-항균재에서 항균재 첨가량 부피비에 따른 친수특성 변화를 분석한 결과 <그림 4>와 같이 항균재가 코팅재 전체의 10% 이상을 초과 할 경우 친수성이 급속하게 떨어짐을 알수 있었다. 그러나 후기에 설명이 있겠지만 일반적으로 유기 항균 재가 많이 사용되고 있으며, 이 항균 재는 시간이 지나면 물에 용해되어 분해되어 기화되기 때문에, 항균재 함량이 10%정도는 있어야만 코팅재의 항균성이 오래 지속된다.

항균재 첨가량에 따른 항균성과 친수성과의 상관관계를 감안할 때, 항균재 함유량은 전체에 5~10% 정도로 조절하는 것이 적당하다 판단된다.

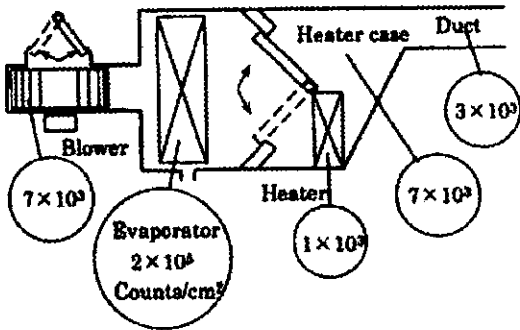


〈그림 4〉 항균제 함량에 따른 친수, 항균성 평가도

자동차와 같이 한정된 공간에서는 외부로부터 응축수의 생성과 먼지, 그리고 이 물질 등으로 인해 세균과 곰팡이가 발생되고, 이로 인한 냄새가 어느 정도 사용 후에는 기하 급수적으로 증가하게 된다.

증발기에서 각종 균류 발생을 분석한 결과에 의하면 곰팡이 류가 64종류, 효모류가 8 종류, 박테리아가 12종류로 분석되었다.

그리고 자동차 에어컨에서 각 부분 별로 미생물 번식 분포상태를 측정 한 결과는 〈그림 5〉⁽³⁾와 같이 확인 되었다.



〈그림 5〉 자동차 에어컨에서 미세 세균 분포도

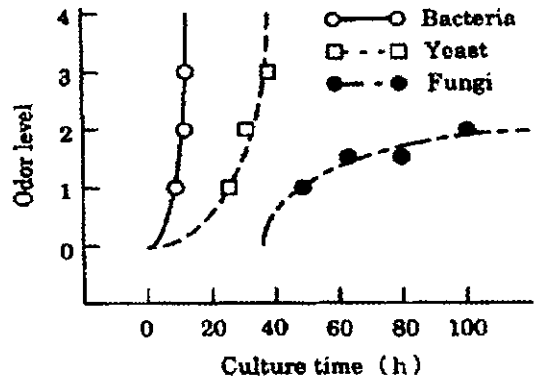
각 부위에서 곰팡이, 효모, 세균등의 미생물이 검출 되었지만 그 중에서도 미생물 수가 가장 많은 부위는 증발기로 확인 되었다.

구조상 미생물 수가 가장 많이 번식되는 증발기에서 미생물이 오랜 내구 작동 후에도 발생되지 않도록 항균 표면처리 하는 기술은 상당히

어려운 일이며, 주로 사용되는 유기 항균제로는 아이소 치아 솔론, 글루타 알데히드($C_5H_6O_3$), 아세트 알데히드(CH_3CHO), dithiobis-(pyridine 1 oxide)등이 사용된다.

이 유기 항균제는 친수성 피막재와 상호 조합이 잘 이루어져야 하며, 코팅후에 건조시 열($180^{\circ}C$)에 분해되지 않는 항균제를 사용하여야 한다.

냄새와 세균 관련하여 처음에 친수 항균제가 코팅 되었을 때는 극히 냄새와 세균이 미약하나, 시간이 지남에 따라 친수성 유기재 피막과 유기 항균제가 응축수에 서서히 용해되어 분해, 기화 되면서, 모재인 알루미늄 표면이 노출되어 부식되고 세균 및 냄새 입자가 부식 부위에 갇힘으로써, 〈그림 6〉⁽³⁾과 같이 각종 냄새가 급격하게 심해지기 시작한다. 또한 친수성도 유기 친수재가 분해되면서 급격히 감소된다.



〈그림 6〉 세균번식 배양 조건에서 시간별 냄새 강도 분석

그러나 금속과 무기계 항균제는 유기계 항균제 보다는 항균 특성이 떨어지나 내구성은 보다는 강한 것으로 알려져 있다.

이에 해당하는 무기계 항균-탈취제는 Ag, Zn, Cu, $ZrO_2-P_2O_5$, TiO_2 등이 일반적으로 사용되고 있다.

그러나 무기계 친수-항균-탈취제 만으로는 그 효능상 한계가 있고, 친수재는 그 특유의 시멘트 냄새(Silica) 때문에, 유기계 화합물의 친수-항균-

탈취 특성을 오래 지속하도록 하는 것이 차량용 에어컨에서의 향후 과제로 부각되고 있다.

현재 국내 자동차 업계에서는 이러한 내구성에 대한 연구가 거의 전무한 상태에 있으나, 일본에서는 이에 대한 연구가 훨씬 앞서 활발히 진행 중에 있다.

친수-항균재 코팅처리 공정

친수-항균재 코팅처리 공정은 증발기의 브레이징 방식(Nocolok Brazing, Vacuum Brazing)과 알루미늄 소재의 내식성에 따라 처리 공정이 차이가 있다.

노코록 브레이징(Nocolok Brazing) 방식에서는 브레이징 한 증발기에 잔존하는 불완전 플럭스(Flux)와 기름때 등을 제거하는데 주로 강 알칼리 용액인 수산화 나트륨 용액과 계면활성제를 섞은 용액으로 증발기 표면을 탈지한다.

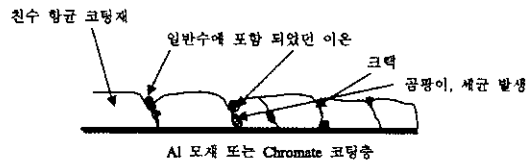
불완전 플럭스가 적을 때는 질산등의 산세로 탈지 하기도 한다.

일반적으로 불완전 플럭스와 기름때를 제거하는데는 알칼리 세척이 가장 효과적이다. 그 후에 수세 공정을 거친후 알칼리 용액으로 탈지할 때 생기는 Al소재 표면의 흑화(Smut) 현상이 생긴 것을 산세로 중화 시키면서 2차세척과 Al소재 자체의 색깔로 환원 시킨다.

이런 전처리 후 소재 내식성 여부에 따라 크로메이트 처리를 하기도 하고, 안할 수도 있다. 그 다음 수세와 친수항균 처리액으로 본 코팅을 실시한다.

본 코팅 처리시 유의해야 할 점은 소재와 코팅 약품에 따라 pH농도를 조절하고 코팅 침적시간을 최적 조건으로 조절할 필요가 있다.

또한 친수 코팅처리 액에서 물은 이온 제거수를 사용하지 않고 일반수를 사용할 경우에는 물속에 불순물인 미량의 이온(Cl^- , $Fe^{2+ 3+}$, Ca^{2+} , SO_4^{2-})이 존재하여, <그림 7>과 같이 Al 열교환기 표면에 붙어서 에어컨이 내구 작동시 코팅층이 깨지기 쉬워진다. 따라서 코팅층이 깨짐으로써 다른 곰팡이 또는 세균이 기생하기 쉽기 때문에



<그림 7> 코팅 처리액을 일반수로 사용할 경우의 곰팡이, 세균 발생도

반드시 이온 제거수를 사용하는 것이 좋다.

그 후로의 공정은 중요한 공정이라 생각되는 액절(液切)과 건조 공정이 있다.

액절 공정은 코팅공정에서 코팅층이 과다한 양이 입혀진 것을 털어내는 공정으로 주로 공정은 원심 분리(Spin Dry) 방법과 트롤리 콘베이어(Trolley Conveyer) 방법이 사용되나 원심 분리 방법이 효과가 우수하다.

코팅층 두께를 최대한 얇게 하는 것은 건조과정 후의 코팅층 접착력을 향상시키고 액절 과정에서 코팅층의 균일성을 향상시켜서, 결국 에어컨에서 결로현상으로 생긴 물의 흐름성을 좋게 하기 때문에, 이 공정은 코팅 공정에서 상당히 중요하다.

건조공정은 친수-항균재가 주로 유기계 화합물로 이루어져 있기 때문에, 이 친수 항균재를 큐어링(Curing)하여 코팅층의 견고성을 향상시킬 목적 수행하는 공정으로 코팅재에 따라 140~180°C 범위에서 고온 건조 시킨다.

이때 고온에서 큐어링시 코팅재에 따라 급격한 가열로 보일링 기포(Boiling Pore)가 발생할수 있기 때문에, 건조온도와 가열속도를 잘 설정해야 한다.

이상과 같은 공정조건으로 노코록 브레이징 방식에서 친수 처리 공정이 일반적으로 수행되고, 진공 브레이징 방식에서는 플럭스를 사용하지 않기 때문에, 코팅 전 처리공정에서 기름때와 기타 이 물질만 제거하며 주로 알칼리 세척까지는 하지 않고 산세만 수행하고, 친수재 코팅처리와 액절, 건조공정은 노코록 공정과 대동소이하다. 그리고 진공 브레이징 방식에서는 열교환기

핀 소재가 Mg 함량이 많은 5000계 소재를 사용하고 있어 친수액의 pH조절에 각별한 주의가 필요하다.

새로운 친수재 개발

당사에서는 기존의 친수-항균재의 친수성과 항균성, 취기특성을 개선하기 위해 발생하는 문제점인 친수 목적으로 첨가되는 무기계 실리카(SiO₂) 성분 에 의한 시멘트 냄새를 근본적으로 제거하기 위해, 실리카(SiO₂)가 첨가 않된 완전 유기계 친수재를 개발 하였다.

또한 에어컨 내구 작동시 응축수에 의해 유기 친수-항균재가 용해 분해되어, 시간이 갈수록 친수성과 항균성이 떨어지는 것을 최대한 억제하기 위해, 내구성 효능이 우수한 관능기 개발과 입자를 극 미세화 하여 단위 코팅 면적당 관능기를 많이 갖게 하였으며, 관능기와 가교기를 분해되기 어려운 다중합체 구조로 만들어 분해 속도를 최대한 지연시켜 내구성을 보강한 친수-항균재를 개발하였다.

그리고 코팅의 균일성과 평활성을 주기 위해 특별한 재료를 첨가하여 기존의 친수 항균재보다 향상된 균일코팅 분포를 갖는 친수-항균재를 개발하였다.

친수-항균 코팅재 성능 평가기술

다음은 당사에서 개발한 친수-항균재를 차량용 증발기에 적용하여 품질 보증을 위한 평가 방법을 일부 소개코자 한다.

패적이고 위생적이며 성능이 좋은 에어컨 개발에 일조가 될 수 있는 증발기의 친수-항균재 특성 평가방법이 선진국과 비교하여 국내에서는 내구성 측면에서 상당히 소홀하게 다루어지고 있다.

- 친수 항균 코팅재 평가 방법

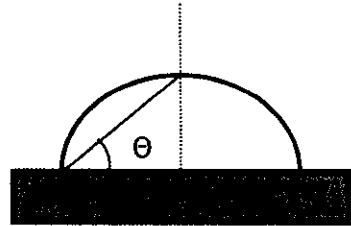
가. 색상 : 육안판단

나. 비중 : 메스실린더에 시료를 넣고, 부력 비중계를 시료에 띄어 눈금을 측정한다.

다. pH : pH meter를 사용한다.

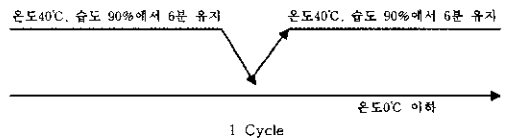
라. N.V.C : 증발 접시에 시료를 3g 넣고, 105℃ × 2hrs 건조하여 휘발하지 않는 잔량을 측정한다.

마. 초기 접촉각 : 측정할 부위에 0.05cc의 물을 떨어뜨린후, 8~10초 사이에 다음 <그림 8>과 같이 (각을 접촉각 측정기로 측정한후, 2θ 값을 접촉 접촉각으로 읽는다. 이때의 물방울을 떨어뜨리는 높이는 거의 0에 가깝다 .



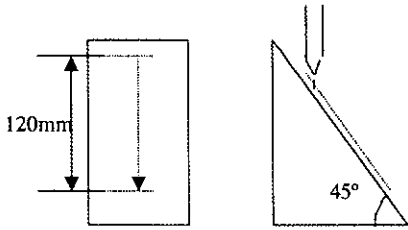
<그림 8> 코팅층 에서 물방울의 접촉각

바. 복합 내구 접촉각 : 내구 접촉각은 온도 40℃, 상대습도 90%이상에서 6분 유지 후, -10℃/min 냉각속도로 냉각하여 온도 0℃이하로 냉각한 후, 곧바로 10℃/min의 가열속도로 가열하여, 다시 온도 40℃ 습도 90%에서 6분 유지한다. 이 공정을 1 cycle 공정으로 하여 500cycle후 접촉각을 초기 접촉각 측정방법과 같은 방법으로 측정함. <그림 9>



<그림 9> 복합 내구 접촉각 시험 방법

사. 물 흐름성 : 장치는 <그림 10>과 같이 설치한후, 물흐름 거리를 120mm로 유지하여 출발점에서 피펫으로 0.05ml의 순수한 물방울(증류수)을 낙하시켜 도달점까지 도달하는 시간을 측정한다.



〈그림 10〉 물 흡수성 시험방법

아. 물 퍼짐성 : 피막면을 에칠알콜로 세척하고, 시편과 뷰렛 끝과의 거리를 100mm로 유지하여 0.05ml의 물방울을 최대한 속도를 늦추어 한방울 적하 한다.

시편에 적하된 물방울의 크기를 10초후에 측정한다.

자. 밀착성 : CUT CROSS, 피막을 칼로 가로, 세로로 그어 100개의 셀을 만들고, 유리 테이프를 부착하였다가 떼었을 때, 피막이 그대로 유지된 부분을 측정한다.

차. 발포성 : 시료를 100ml 메스실린더에 50ml 넣고, 좌·우로 30회 흔든 후, 발생되는 거품높이를 초기, 10초, 30초, 1분, 2분 간격으로 측정

카. 항균능력 평가

• 세균시험(FC-TM-20방법)

세균의 종류를 정한 후, -50℃온도에 냉동 보관된 세균을 시험12시간전에 5℃ 정도의 냉장실에 보관한다.

먼저 시험할 세균과 같이 배양할 배양액을 만든다.

세균과 배양액을 섞은 후, 먼저 시험할 세균의 기준이 되는 배양수준을 알기 위해서 시험소재 위에 세균을 배양하기 전에 소재가 없는 BLANK상태에서 세균을 습도 95% 온도 37℃에서 24시간동안 배양한 후(배양할 때 세균수를 정한다.) 세균수를 측정한다.(이때 측정된 세균수는 본 시험의 기준이 된다.)

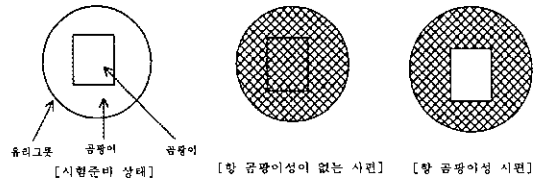
본 시험에 들어가서 시험할 소재 위에 세균과

세균 배양액을 놓은 후(이때 세균수를 세어 놓는다.) 마찬가지로 습도 95% 온도37℃에서 24시간 동안 배양 후 세균수를 측정하여 기준시험과 비교하여 시험재료가 세균에 미치는 영향을 파악한다.

• 곰팡이 시험 (ASTM G21 시험방법)

유리 그릇에 시험할 곰팡이를 일정층 두께로 깔은 후, 그위에 시험할 시편을 얹어 놓은 후, 습도 60~100% 범위내에서 온도 25℃ 분위기에 3주간 방치하여 곰팡이가 시편위로 성장 하는지를 관찰한다.

→ 시험 결과 SPEC



〈그림 11〉 곰팡이성 시험 방법

0 등급 : 곰팡이가 자라지 못함.

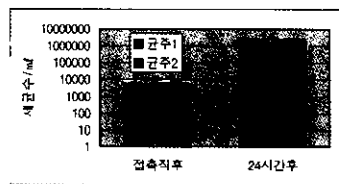
1 등급 : 곰팡이가 시편 위에 10% 이하로 자라남.

2 등급 : 곰팡이가 시편 위에 10~30% 이하로 자라남.

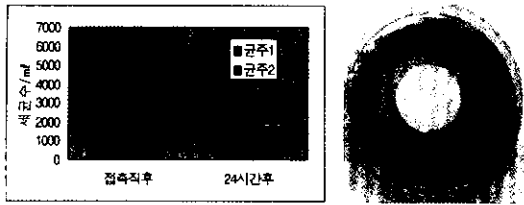
3 등급 : 곰팡이가 시편 위에 30~60% 이하로 자라남.

4 등급 : 곰팡이가 시편 위에 60% 이상 자라남.

세균평가 : 99.9% 이상 세균 감소



〈그림 12〉 항균성, 항 곰팡이성이 없는 시편에 배양시험 후 세균 및 곰팡이 변화 추이



〈그림 13〉 항균성, 항 곰팡이 성이 있는 시편에 배양 시험 후 세균 및 곰팡이 변화 추이

항 곰팡이 성 : 0 등급 (Sample 1, 2)
타. 취기성 평가방법

■ DRY 상태 취기성 평가

상온 상태에서 표준 시험장치를 꾸민후, 시험할 증발기를 시험할 장치 안에 장착한 후, 냄새 측정부에서의 통과 풍속을 1 m/sec로 유지하여 송풍기를 가동시켜 감성 평가로 냄새를 맡는다.

■ WET 상태 취기성 평가

외기온도 40°C, 상대습도 90% 이상의 분위기에 72 hr 방치후, 시험할 증발기를 표준 시험장치 안에 장착한 후, 냄새 측정부에서의 통과 풍속을 1 m/sec로 유지하여, 송풍기를 가동시켜 감성 평가로 냄새를 맡는다.

장착 바로 전에는 증발기 전체에 물을 충분히 도포한다.

■ 취기성 평가 기준(감성 평가: 평가 요원 10명 이상)

- 냄새 강도

- 0점: 무취
- 1점: 미약한 냄새가 나는 것 같음.
- 2점: 미약한 냄새가 남.
- 3점: 냄새가 확실히 남.
- 4점: 냄새가 많이 남.
- 5점: 냄새가 코를 찌를 정도로 심함.

- 냄새 기호

냄새의 종류에 따라 건강한 사람이 취향

0점	LIKE
↓	↓
5점	DISLIKE

에 따라 좋고, 싫은 기호를 개인적인 감성에 의해 그 정도를 평가한다.

맺음 말

자동차 에어컨 시스템에서 증발기는 성능향상 및 비산 방지를 위해 친수성이 필요하고, 또한 증발기에서 가장 세균 발생수가 많고, 냄새도 많이 나는 것으로 확인 됨으로써, 밀폐된 차 실내에서 쾌적하고 냉방성능이 우수한 에어컨을 만드는데 새삼 중요한 열 교환기로 인식되고 있다.

이에 친수-항균-소취-내식성을 부여하기 위한 증발기의 표면처리는 중요한 부분이 아닐 수 없다.

본 원고에서는 기존의 무기계(Inorganic), 유기계(Organic), 유-무기계 친수-항균 표면 처리재의 문제점과 개발동향 그리고 향후에는 초기의 친수성과 항균성이 시간이 지나도 항상 일정하게 유지할 수 있도록 하는 것이 노력해야 할 과제로 파악 하였다.

또한 친수-항균재 개발 못지않게 코팅처리 공정 개발의 중요성도 강조하고 친수-항균 코팅재의 제품생산 초기와 내구성을 검증할 수 있는 차량 공조업체와 완성차 업체 간에 향상된 품질보증 체계를 갖추는 노력이 필요하다고 생각된다.

〈참고 문헌〉

- 1.菅原博好 外 3人, “エアコン用 多機能 表面處理” 1999, デンソ-テクニカル レビュー -Vol. 4 No. 1 p.101
2. 김영생 외 5인 “알루미늄 호일의 친수코팅 성능 개선에 관한 실험적 연구” 1999, 공기조화 냉동공학 논문집 제 11권 6호 p. 725
3. 水野博好 外 3人, “自動車用 エアコンの臭氣抑制” 1988, デンソ-テクニカル レビュー Vol. 3 No. 1 p.59
4. 長谷川, 今井, 西野, 1987, “親水處理製の特性”, 住友 輕金屬 技報, Vol. 28 p. 62