

도금 전처리공정에서 맞춤형 알칼리계 탈지제 개발

이승범 · 정구형* · 이재동†

경원대학교 환경에너지공학전공, *(주)중앙피엔피 연구개발팀
(2010년 1월 28일 접수, 2010년 3월 16일 채택)

Development of Alkaline Degreasing Agent for Electroplating Pretreatment Process

Seung-Bum Lee, Koo-Hyung Joeng*, and Jae-Dong Lee†

Division of Energy & Biological Engineering, Kyungwon University, Gyeonggi 461-701, Korea

*R&D Center, ChungAng P&P Co., Ltd., Incheon 405-848, Korea

(Received January 28, 2010; Accepted March 16, 2010)

본 연구에서는 도금전처리 공정에서 사용되는 다양한 조성의 맞춤형 알칼리계 탈지제를 개발하고, 탈지제의 수명을 예측함으로써 효율을 높임과 동시에 공정품의 불량률을 줄이고자 하였다. 알칼리계 탈지제는 침지형 탈지제로 NaOH, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, SLS 등을 일정비율로 첨가하여 제조하였으며, 제조된 탈지제의 성능평가를 위해 알칼리계 탈지액의 온도를 40~50 °C로 설정하여 30~40 min 동안 오염된 철 시편을 넣은 후 오염물을 제거하였다. 오염물이 제거된 시편은 물방울 맺힘실험과 Hull-cell 도금분석을 통해 탈지제의 성능 및 수명을 확인하였다. 최적 탈지제의 조성은 NaOH (30 g/L) + SLS (6.0 g/L) + Na₂SiO₃ (2.0 g/L) + Na₂CO₃ (40 g/L)을 추천할 수 있으며, 물방울맺힘 실험과 Hull-cell 도금 분석 결과 최적 탈지조건은 50 °C, 35 min인 것으로 나타났다.

In this study, the alkaline degreasing agent was developed for electroplating pretreatment process, and the efficiency and the durability was predicted. The alkaline deeping degreasing agent was prepared by blending sodium hydroxide (NaOH), sodium carbonate (Na₂CO₃), sodium silicate (Na₂SiO₃), and sodium lauric sulfate (SLS). The performance tests of the degreasing agent were evaluated in the 40~50 °C of the degreasing temperature and 30~40 min of the degreasing time. The efficiency and durability of the prepared degreasing agent were tested by the waterdrop formation test and Hull-cell plating test. The optimum ratio of alkaline degreasing agent was NaOH (30 g/L) + SLS (6.0 g/L) + Na₂SiO₃ (2.0 g/L) + Na₂CO₃ (40 g/L). Also, the optimum degreasing conditions were 50 °C of the degreasing temperature and 35 min of the degreasing time.

Keywords: alkaline degreasing agent, Hull-cell plating test, waterdrop formation test, degreasing ratio

1. 서 론

도금공정이란 금속 또는 비금속 물질의 표면상태를 개선하기 위해 다른 금속의 얇은층을 피복하는 과정으로 크게 탈지과정 - 활성화과정 - 도금과정 - 후처리과정으로 나누어진다. 이 중 탈지과정은 도금공정에 있어서 매우 중요한 부분으로 금속표면에 부착되어 있는 산화물, 수산화물, 금속염 및 유기류 등의 오염물을 제거를 목적으로 하며, 오염물의 종류에 따라 알칼리계, 유기용매계 및 에멀션계 탈지로 분류된다[1-5]. 알칼리계 탈지과정의 경우 동식물성유지를 제거하기 위한 수용성 탈지과정으로 친유성오염물의 경우 계면활성제를 첨가하여 탈지능을 개선한다[6-9]. 철강소재의 알칼리계 침지탈지의 경우 NaOH를 주성분으로 하여 산성의 오물을 중화시키고, 오염물의 해고를 위해 제3인산나트륨(Na₃PO₄)을, 광물성 유지오염물 제거를 위해 피로인산나트륨(Na₄P₂O₇)을 첨가한다. 최종적으로 알칼리도를 유지하기 위해 탄산나트륨(Na₂CO₃)를 첨가한 후 계면활성제와 혼합하여 탈

지과정에 사용된다. 알루미늄의 경우에는 NaOH는 넣지 않고, 메타규산나트륨(Na₂SiO₃)의 양을 증가시켜 부식을 억제한다. 이러한 알칼리계 탈지제는 탈지공정에서 가격이 저렴하고 작업병이 없으며, 장치가 간편한 장점을 가지고 있어 방청유, 절삭유, 프레스유 등의 유지제거에 가장 널리 사용되고 있다. 일반적으로 사용되는 알칼리계 탈지제의 조성 및 성능을 Table 1에 나타내었다.

유기물 중 광물성유지(방청유, 그리스 등) 제거를 위한 유기용매계 탈지의 경우 유기계 용매나 염소계 용매를 사용한다. 그러나 염소계 용매의 경우 오존층 파괴 및 인체에 대한 유해성 때문에 규제를 받고 있다[10,11]. 에멀션계 탈지의 경우 주로 연마공정에서 발생하는 유무기혼합 오염물의 제거를 위하여 사용되며, 주로 케로신, 크롬계용매, 계면활성제 및 물을 혼합하여 만든다[12].

금속표면의 탈지과정은 단지 탈지효과를 얻기 위한 것이 아니라 비누화작용, 유화작용, 침투작용, 분산작용 및 기계적 박리작용을 수행한다[13]. 비누화작용이란 유지류의 불순물을 알칼리수용액 중에서 가열하여 비누와 글리세린으로 분리되는 것을 말한다. 그러나 비누화작용을 하지 않는 광물성유지의 경우 유기용매로 용해하거나 유지를

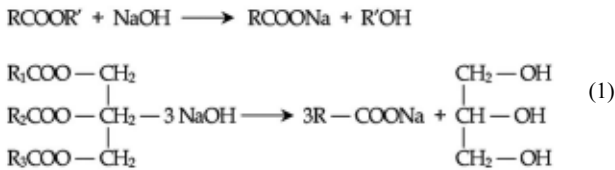
† 교신저자 (e-mail: eastlee@kyungwon.ac.kr)

Table 1. The Performance of Alkaline Degreasing Agents

	pH	탈지성	침투성	분산성	유화성	부식방지성
NaOH	13.4	B	D	C	C	D
Na ₂ CO ₃	11.7	C	D	D	C	D
Na ₂ SiO ₃	12.1	A	B	A	B	A
SLS	용액을 균일하게 분산시킴(음이온계면활성제)					
EDTA	킬레이트제로 다양한 금속이온과 결합, 착염을 형성					

※ A : 매우 좋음, B : 좋음, C : 보통, D : 나쁨

미립화하여 분산시키는 유화작용에 의해서 제거한다. 습윤작용이라고도 불리는 침투작용은 유지 속에 침투해서 유지분자를 파괴하는 작용을 하며, 기계적 박리작용은 공기교반이나 초음파 세정 등과 같이 기계적인 힘에 의해서 유지를 금속표면으로부터 떼어내는 과정을 말한다. 알칼리계 탈지과정은 동식물성유지를 가열하여 알칼리 수용액과 반응시키는 비누화 반응이 그 주체이다. 비누화성 유지는 알칼리 수용액과 반응하여 지방산 나트륨인 비누와 글리세린으로 나누어진다. 이 반응에서 생성된 비누는 계면활성제로서 유화력, 분산력을 가지고 있기 때문에 2차적으로 알칼리 수용액에 의해서도 유화작용 및 분산작용이 이루어진다.



이러한 탈지과정이 불충분할 경우 도금층의 밀착불량, 광택불량, 도금면의 흠, 부풀음 등의 발생, 도금의 취화(brittle) 및 부식 등이 발생된다. 금속제품의 표면오염물은 재질, 형상, 제조공정, 제조환경에 따라 달라지며, 오염물의 완전한 제거는 매우 어렵다. 따라서 본 연구에서는 니켈-크롬도금의 하지도금공정인 구리도금 전처리과정 중 탈지 과정에 사용될 수 있는 맞춤형 알칼리계 탈지제를 개발하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 알칼리계 탈지제의 제조 및 탈지실험

실험에 사용된 철시편(6.5 × 12 cm)은 55 °C에서 10 min 간 초음파로 세척하여 건조한 후 사용하였다. 건조된 철시편에 기계유 및 프레스 공정에 사용되는 식물성유지를 일정하게 도포하여 건조한 후 제조된 알칼리계 침지탈지용액 500 mL에 넣어 40~50 °C의 온도에서 30~40 min 간 침지시켜 탈지과정을 수행한 후 탈지성능을 평가하였다. 알칼리계 침지탈지제는 NaOH (20~35 g/L), sodium lauric sulfate (SLS) 2~8 g/L, Na₂CO₃ (0.2~3.0 g/L), Na₂SiO₃ (20~50 g/L) 등을 물에 일정농도로 변량혼합하여 제조하였다.

2.2. 탈지성능평가

탈지성능을 평가하는 방법에는 간이검사와 정밀검사가 있다. 간이 검사방법으로는 물방울맺힘 검사, 육안검사, 중량검사, 테스트펜(인크) 검사, 자외선조사법, 접촉각 검사 등이 있으며, 정밀검사방법에는 ESCA, SEM 등의 기기분석방법 및 도금특성 확인을 위한 Hull-cell 도금분석 등이 있다. 본 연구에서는 제조된 탈지제의 탈지성능을 평가

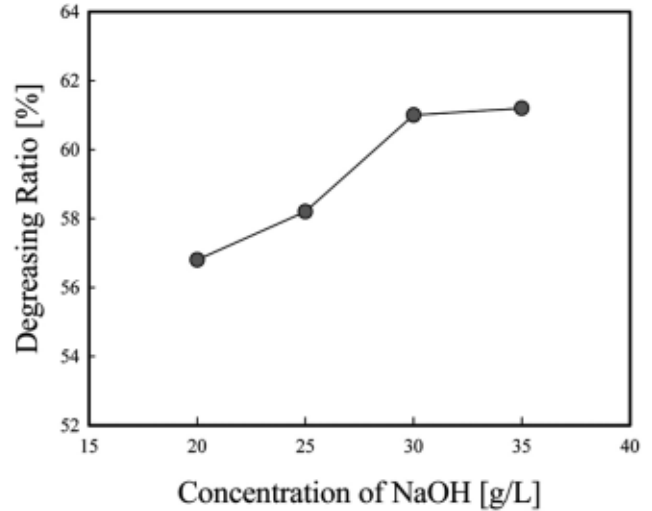


Figure 1. Effect of NaOH (g/L) on the degreasing performance.

하기 위해 물방울맺힘 실험과 Hull-cell 도금분석을 수행하였다. 물방울맺힘 실험은 재료표면에 물방울을 떨어뜨리거나 스프레이를 이용하여 그 퍼짐현상을 관찰하므로써 간접적으로 표면의 청결도를 검사하는 방법이며, Hull-cell 도금분석은 음극과 양극사이의 거리가 다른 267 mL의 Hull-cell 조를 이용하여 한번 도금 시에 여러 가지 전류밀도로 도금표면을 관찰할 수 있는 방법으로 도금된 시편의 표면특성을 관찰할 수 있는 분석방법이다. Hull-cell 분석방법은 50 °C의 온도에서 전전류(total current)를 2 A로 설정하여 5 min 간 도금하였다. 도금 후 Hull-cell 도금패턴에서 왼쪽(고전류밀도)에서 오른쪽(저전류밀도)까지 균일한 도금특성을 확인함으로써 도금의 표면특성을 관찰하는 시험 방법이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 알칼리계 탈지제의 제조특성

3.1.1. NaOH의 농도영향

알칼리계 탈지제용액의 기본이 되는 NaOH에 대한 금속의 부식성을 알아보기 위하여 20~35 g/L NaOH 수용액에 유지가 도포된 철시편을 침지시킨 후 각각의 표면 상태를 관찰하였다. 탈지온도는 50 °C로 설정하였으며, 40 min 탈지 후 탈지율(degreasing ratio)과 물방울맺힘 실험을 통해 탈지성능을 확인하였다. 본 연구에서는 탈지율은 식 (2)와 같이 계산하였다.

$$\text{Degreasing Ratio} = \frac{\text{Amount of degreased oil [g]}}{\text{Amount of deposited oil [g]}} \times 100 (\%) \quad (2)$$

Figure 1은 NaOH의 탈지성능을 탈지율과 물방울맺힘 실험 결과로 나타난 그림이다. NaOH의 농도를 20~35 g/L의 범위를 설정하였으며, 탈지율 계산결과 56.8~61.2% 범위로 나타났으며, 물방울맺힘 실험결과 모든 조건에서 물방울이 맺혔다. 따라서 NaOH만으로는 탈지제로의 이용이 불가능하였으며, 계면활성제와 다른 알칼리계 시약들

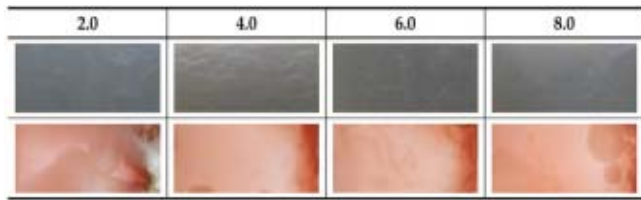
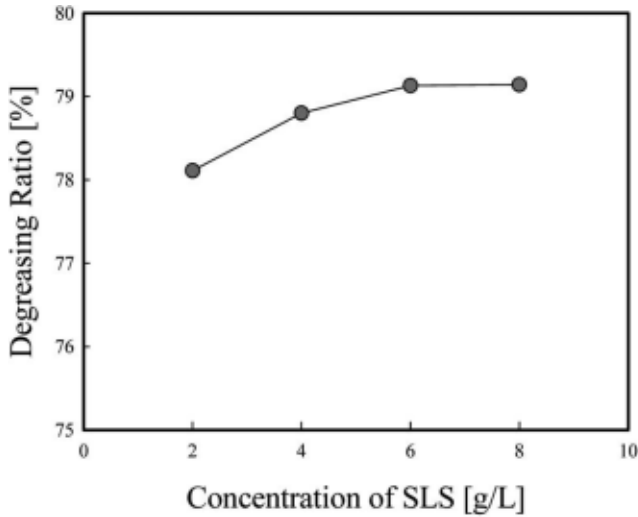


Figure 2. Effect of SLS (g/L) on the degreasing performance.

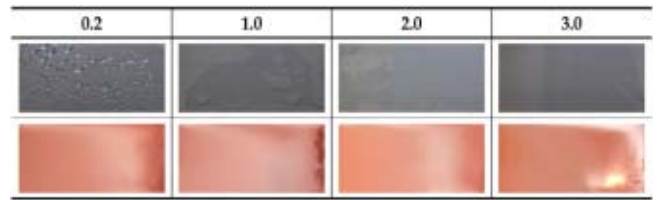
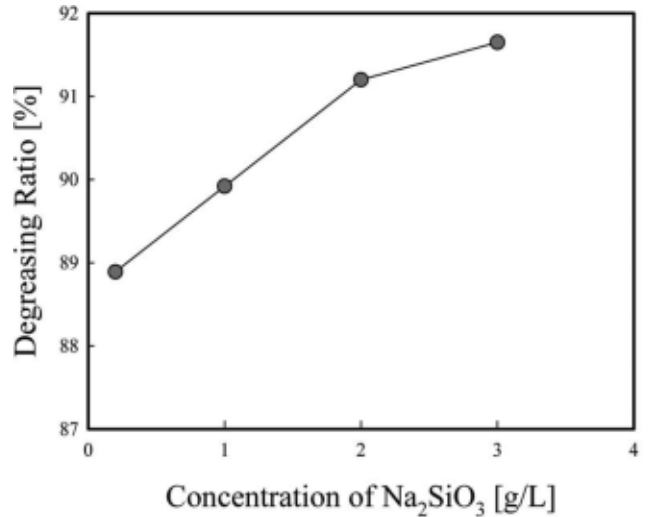


Figure 3. Effect of Na₂SiO₃ (g/L) on the degreasing performance.

의 첨가가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

3.1.2. 계면활성제의 농도영향

탈지제 조성 중 계면활성제인 SLS의 영향을 알아보기 위해 50 °C에서 NaOH의 농도는 30 g/L로 고정한 가운데 SLS의 농도를 2~8 g/L로 변량하여 40 min 간 탈지성능을 알아보았다. Figure 2는 SLS 농도변화에 따른 탈지율 및 표면분석 결과이다.

탈지율의 경우 SLS의 농도가 증가함에 따라 증가하였으나 6.0 g/L 이상의 농도에서는 탈지율이 변화하지 않았다. 또한 물방울맺힘 실험 결과 6.0 g/L 이상의 SLS가 첨가될 경우 표면에 물방울이 맺히지 않았으며, Hull-cell 도금 분석결과에서도 4.0 g/L 이상의 SLS가 첨가될 경우 고전류부분에서 미도금 현상이 관찰되지 않았다. 따라서 SLS의 농도는 6.0 g/L를 추천할 수 있었으며, 알칼리계 탈지제의 기본조성을 NaOH 30 g/L, SLS 6.0 g/L로 설정한 후 Na₂SiO₃ 및 Na₂CO₃ 등 다른 알칼리계 탈지시약을 첨가하여 비율에 따른 탈지성능을 알아보았다.

3.1.3. Na₂SiO₃와 Na₂CO₃의 농도영향

알칼리계 탈지제에서 NaOH에 비해 탈지력이 큰 Na₂SiO₃와 Na₂CO₃를 첨가하므로써 탈지성능을 개선할 수 있으므로 Na₂SiO₃와 Na₂CO₃의 농도변화에 따른 탈지성능을 비교하였다. NaOH와 SLS의 농도를 각각 30 g/L, 6.0 g/L로 고정한 가운데 50 °C에서 40 min 간 탈지성능을 확인하였다. Na₂SiO₃의 농도범위를 0.2~3.0 g/L로 Na₂CO₃의 농도범위를 20~50 g/L로 변량하여 실험한 결과를 각각 Figure 3과 Figure 4에 나타내었다.

Na₂SiO₃와 Na₂CO₃ 모두 농도가 증가할수록 탈지율은 증가하였으며, Na₂SiO₃의 첨가가 Na₂CO₃에 비해 우수한 탈지율을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한 물방울맺힘 실험과 Hull-cell 도금분석 결과 Na₂SiO₃의 경우에는 2.0 g/L이상의 조성에서 Na₂CO₃의 경우에는 40

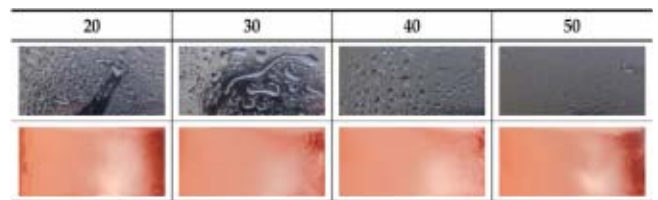
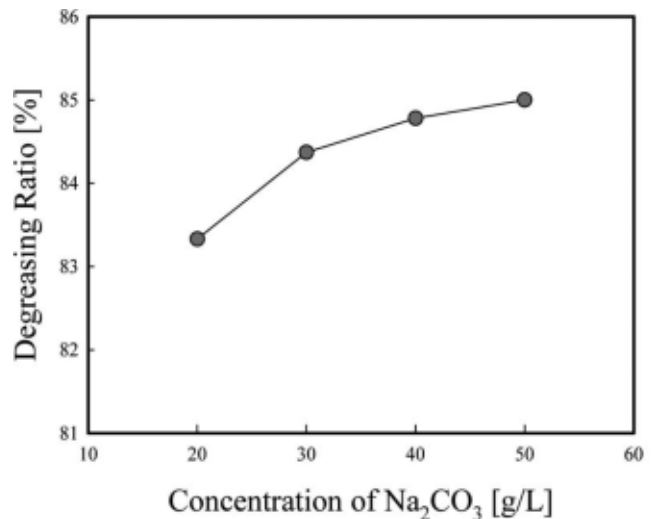


Figure 4. Effect of Na₂CO₃ (g/L) on the degreasing performance.

g/L 이상의 조성에서 우수한 탈지성능을 나타내었다. 그러나 Na₂SiO₃의 가격이 Na₂CO₃에 비해 고가이므로 첨가비율을 Na₂CO₃를 고농도로 Na₂SiO₃를 저농도로 맞춰 실험을 수행하였다. NaOH의 농도를 30 g/L, SLS 6.0 g/L, Na₂SiO₃ 2.0 g/L을 기본탈지조성으로 하여 Na₂CO₃

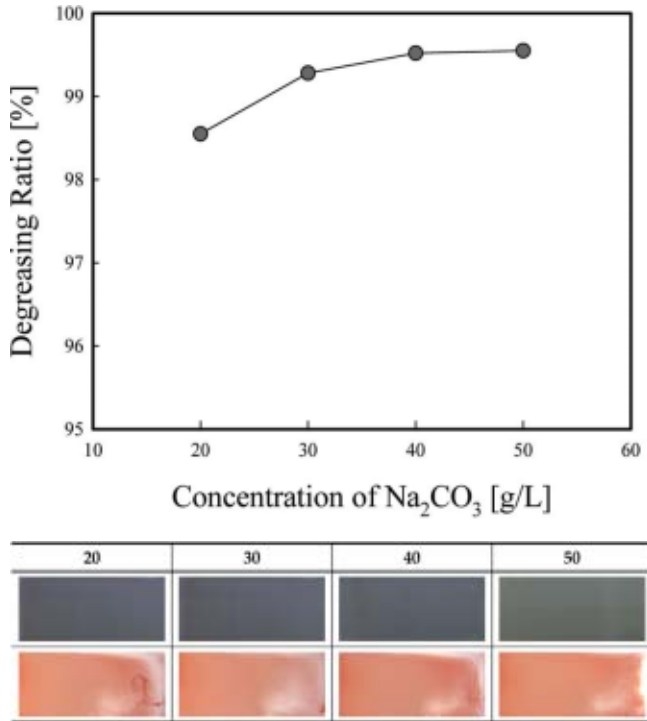


Figure 5. Effect of Na₂CO₃ (g/L) on the degreasing performance.

농도에 따른 탈지성능을 알아보았다. Na₂CO₃의 농도범위는 20~50 g/L로 설정하여 Figure 5에 나타내었다. 탈지조건은 50 °C, 40 min으로 고정하여 실험을 수행하였다. Na₂CO₃의 농도가 증가함에 따라 탈지성능은 증가하였으나 Na₂CO₃의 농도가 40 g 이상 첨가할 경우 탈지성능의 변화는 크게 나타나지 않았다. 물방울맺힘 실험 및 Hull-cell 도금분석 결과 30 g 이상의 Na₂CO₃가 첨가될 경우 물방울 맺힘현상과 저전류 및 고전류 부분의 탄도금 및 미도금 현상이 관찰되지 않았다. 따라서 최적 Na₂CO₃의 농도를 40 g으로 설정하여 최적 알칼리계 탈지제의 조성은 NaOH (30 g/L) + SLS (6.0 g/L) + Na₂SiO₃ (2.0 g/L) + Na₂CO₃ (40 g/L)을 추천할 수 있다.

3.2. 알칼리계 탈지제의 탈지조건 결정

NaOH 30 g/L, SLS 6.0 g/L, Na₂SiO₃ 2.0 g/L, Na₂CO₃ 40 g/L의 조성으로 제조된 맞춤형 알칼리계 탈지제를 이용하여 탈지온도와 탈지시간에 따른 탈지과정의 최적화실험을 수행하였다. 탈지온도는 40~55 °C의 범위에서 일정하게 유지하였고, 탈지시간은 25~40 min으로 설정하였다. Figure 6과 Figure 7은 각각 탈지시간과 탈지온도 변화에 따른 탈지율의 변화를 나타낸 그림이다. 탈지시간의 경우 시간이 증가함에 따라 탈지율은 증가하는 경향을 나타내었으나 35 min 이상의 시간에서는 탈지율의 변화를 관찰할 수 없었다. 또한 탈지온도가 증가함에 따라 탈지율도 역시 증가하였으나 50 °C 이상에서의 탈지율 변화는 관찰되지 않았다. 탈지온도와 탈지시간 변화에 따른 물방울맺힘 실험과 Hull-cell 도금분석 결과를 Table 2에 나타내었다. Hull-cell 도금분석은 50 °C의 온도에서 전전류(total current) 2 A로 5 min 간 도금하였으며, 왼쪽(고전류밀도)에서 오른쪽(저전류밀도) 부분의 균일한 도금특성을 관찰하게 위해 수행하였다. 물방울맺힘 검사의 경우 탈지 온도 50 °C 이상의 조건에서 35 min 이상 탈지한 경우 우수한 탈지성능을 보임을 확인할 수 있었으며, Hull-cell 도금분석의 경우에도 탈지 온도 50 °C 이상의 온도에서 30 min 이상 탈지한 경우 저전류밀도에서

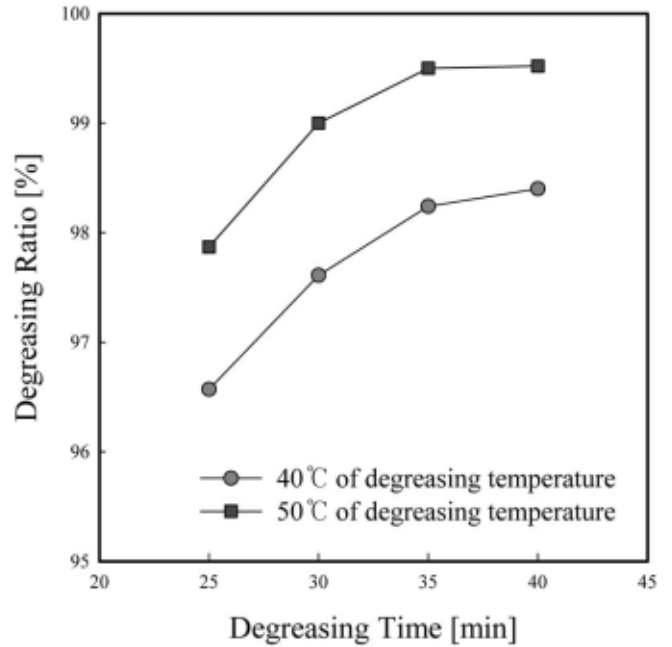


Figure 6. Variation of the degreasing ratio with the time.

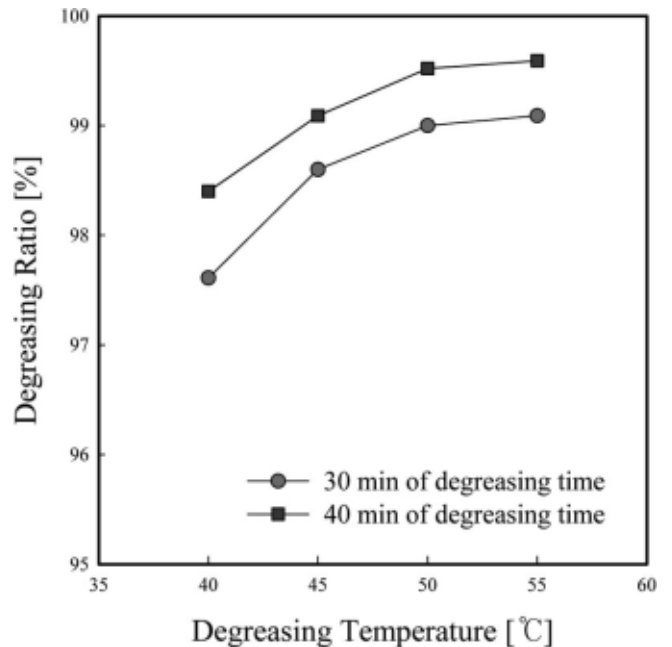


Figure 7. Variation of the degreasing ratio with the temperature.

고전류밀도까지 균일한 도금특성을 나타내어 탈지효과가 뛰어난 것을 확인할 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 최적 탈지온도와 탈지시간을 각각 50 °C, 35 min으로 설정하였으며, 이 조건에서 탈지성능의 내구성을 확인하였다. Figure 8은 반복횟수에 따른 탈지율을 나타낸 그림이다. 최적 탈지온도와 탈지시간인 50 °C에서 35 min 간 매회 동일하게 실험을 수행하였으며, 목표탈지율을 95% 이상으로 설정하여 실제 공정에서의 알칼리탈지제의 교체주기를 예측하고자 하였다. 반복횟수가 증가함에 따라 탈지율은 감소하는 경향을 나타내었으나 9회 반복까지 95% 이상의 탈지율을 나타내었다.

Table 2. Performance Test of Prepared Alkaline Degreasing Agent

Time [min]	Degreasing Temperature [°C]			
	40	45	50	55
25				
30				
35				
40				

4. 결 론

본 연구에서는 니켈-크롬도금의 하지도금공정인 구리도금 전 오염물의 제거를 위한 침지형 알칼리계 탈지제를 개발하고 탈지조건을 해석하고자 하였다.

1) 도금 전처리공정에 사용될 수 있는 알칼리계 탈지제는 NaOH, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, SLS 등을 일정비율로 첨가하여 제조하였으며, 최적 탈지제의 조성은 NaOH (30 g/L) + SLS (6.0 g/L) + Na₂SiO₃ (2.0 g/L) + Na₂CO₃ (40 g/L)을 추천할 수 있다.

2) 제조된 알칼리계 탈지제의 성능평가는 물방울젖힘시험과 Hull-cell 도금분석을 통해 수행하였으며, 최적 탈지조건으로 50 °C의 온도에서 35 min 이상 탈지한 경우 우수한 탈지성능을 나타냄을 확인할 수 있었으며, 9회 반복실험까지 95% 이상의 탈지율을 나타내었다.

이상의 결과로부터 도금 전처리과정에서 사용될 수 있는 침지형 알칼리계 탈지제를 제조할 수 있었으며, 오염물의 종류에 따른 추천할 수 있었으며, 맞춤형 탈지제의 제조가 가능함을 확인할 수 있었다.

감 사

이 연구는 2009년도 중소기업청 생산환경혁신기술개발사업 과제의 일부와 2010년도 경원대학교 지원에 의한 결과임.

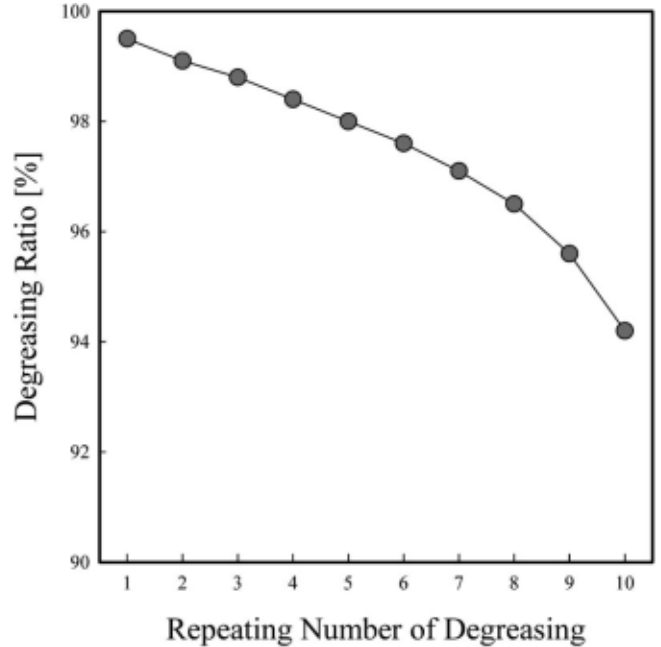


Figure 8. Variation of the degreasing ratio with the repeating number.

참 고 문 헌

1. F. Mamiya, *The Technology of Metal Cleaning*, Maki-Shoten, Tokyo (1971).
2. S. Spring, *Metal Cleaning*, Reinhold Publishing, New York (1963).
3. M. Kimura, M. Komaki, T. Nakajima, H. Nakahara, and K. Fukuda, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **67**, 698 (1990).
4. H.-S. Park, W.-B. Im, and C.-I. Ahn, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**, 910 (1995).
5. E.-S. Park, D.-J. Chung, H.-S. Park, and H.-S. Hahm, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **20**, 81 (2003).
6. R. W. Bird, *Metal Finishing*, **93**, 10 (1995).
7. T. W. Bernett and H. W. Krebs, *Ceramic Eng. Sci. Process*, **11**, 443 (1990).
8. P. Fellows, *Finishing Industries*, **2**, 22,24,50, May 5 (1978).
9. M. L. Smith and P. L. Fellows, *Product Finishing*, **29**, 12 (1976).
10. G.-H. Kwon, *J. Korea Society of Environmental Administration*, **11**, 305 (2005).
11. NIOSH, *Special Occupational Hazard Review with Control Recommendations Trichloroethylene*, US Dept. of Health Education and Welfare Public Health Services, 1-59 (1978).
12. G. Jansen and J. Tervoort, *Galvanotechnik*, **73**, 580 (1982).
13. Japan Oil and Fats Co., *Surfactant Handbook*, 430-433, Kogaku Tosho Co., Tokyo (1987).