

표면 분석을 통한 자동차용 부동액의 순환과정에서 접촉하는 구리의 부식특성 평가

소순영*, 장희진**

*청운대학교 화학공학과, **조선대학교 재료공학과
e-mail:sysohhot@chungwoon.ac.kr

Corrosion evaluation of copper in contact in the circulation process of automotive antifreeze using the surface analysis

Soon-Young Soh*, Hee-Jin Jang**

*Dept. of Chemical Engineering, ChungWoon University,
**3Department of Material Engineering, Chosun University

요 약

새로운 자동차용 부식방지제를 개발하기 위해서 자동차용 부동액 6종을 제조하고 부동액의 순환과정에서 접촉할 수 있는 구리 금속의 용해에 미치는 부동액의 성능을 평가하였다. 120℃ 오븐에서 최대 3주간을 경과시키는 특수금속 부식 평가법에 기초한 실험을 수행한 후 침지시킨 구리시편의 표면을 분석하였다. 무게 변화량, 표면 관찰, 거칠기 측정, 용액 중 구리 용출량 측정을 통해 평가한 결과 Sample 4의 부식성이 가장 낮은 것으로 판단되었다. Sample 4에서는 ICP로 측정된 구리의 용출 속도가 매우 느렸으며, 시험 후 금속 표면이 매끄러운 편이나 표면에 작은 국부부식이 관찰되었으므로 구리의 용출량이 적고 표면에 부식생성물 층을 고르게 형성하는 것으로 보인다.

1. 서론

자동차용 부동액은 크게 열전달 매체인 글리콜 류, 거품을 제거해 주는 소포제 및 금속의 부식을 막아주는 부식방지제로 구성되어진다. 부동액의 주요 기능인 동결방지 및 열전달은 글리콜에 의해 문제가 해결되어 기술의 초점은 자동차 엔진에서 발생하는 고열의 온도에서 장시간을 사용할 수 있는 내열성을 지닌 부동액 개발에 맞춰지고 있다. 자동차용 부식방지제를 개발하기 위해서 부동액의 장기간 사용에 따른 금속의 부식특성을 이해할 필요가 있으며, 최근 부식방지제의 성능개선 및 환경안정성 향상을 위한 다양한 연구가 행해지고 있다[1-2].

자동차용 부식방지제를 개발하기 위해서 부동액의 장기간 사용에 따른 금속의 부식특성을 이해할 필요가 있다. 일반적으로 부식에 따른 가속화 정도는 부식조건에 따라 큰 차이가 나타난다. 이와 같은 부식에 따른 내식성을 평가하는 방법으로는 전기화학[3-4] 또는 표면분석[5-6] 방법이 보편적으로 사용된다.

본 실험에서는 새롭게 합성한 부식방지제를 사용하여 자동차용 부동액 6종을 제조하였다. 이렇게 제조한 부동액의 순환과정에서 접촉할 수 있는 구리 금속의 용해에 미치

는 영향을 파악하기 위하여 자동차 제조사에서 요구하는 특수금속 부식 평가법에 기초하여 부동액의 구리에 대한 부식성을 평가하였다. 이를 위하여 부식된 구리 시편의 표면 분석을 통하여 자동차용 부동액 이 순환과정에서 접촉하는 구리의 부식 특성을 평가하고 구리 시편의 무게감량법과 비교하여 두 방법의 연관성을 확인하고자 하였다.

2. 실험 및 결과

2.1 실험

2.1.1 부동액 구리부식성 평가실험

자동차 제조사에서 요구하는 특수금속 부식 평가법에 기초하여 신규로 제조된 자동차용 부동액 시료 6종에 각각 구리 시편을 넣고 120℃ 오븐에서 3주간(504시간)을 경과시켰다. 부식실험에 사용된 구리시편은 5cm×20cm 크기로 제작하여 이용하였으며, 3주 후 시편을 꺼내어 시편의 무게 변동을 측정하여 구리 부식량을 산출하였다. 120℃ 오븐에서 1주일/2주일/3주일을 경과시키면서 함침액을 채취하여 유도결합 플라즈마 발광광도계(Inductively Coupled Plasma- Optical Emission Spectrometer, ICP-OES ;

Varian 710)를 이용하여 합침액에 용출된 구리 성분을 분석하였다.

2.1.2 구리표면 분석

구리 시편의 부식 양상을 정성적으로 파악하기 위하여 SEM(JEOL, JSM-6490LV)으로 구리시편의 표면을 관찰하는 한편, 원자현미경(Atomic Force Microscope, AFM ; Tosca Anton-Paar)를 이용하여 부식 후 구리시편 표면의 3차원 프로파일을 측정하여 비교하였다. 아울러 부식생성물의 조성 및 두께 분석을 위하여 X선 광전자 분석기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS ; K-alpha Thermo VG Scientific사)를 사용하였다.

Table 1. Copper Corrosion Rate for Weight Loss Method and Analysis of Copper Content Eluted in the Impregnated Solution by ICP-OES

	Specimen Weight(g)				Cu Contents (ppm)		
	Start	After 3 Weeks	Weight Change		After 1 Week	After 2 Weeks	After 3 Weeks
			Δ	wt%			
Sample. 1	17.74	17.62	-0.11	0.62	2.2	22.5	43.8
Sample. 2	17.32	17.27	-0.05	0.29	9.1	11.2	11.1
Sample. 3	17.15	17.14	-0.01	0.06	Not Detect	3.8	21.5
Sample. 4	17.02	17.04	+0.02	0.12	0.3	1.7	3.1
Sample. 5	17.36	17.35	-0.01	0.06	30.9	36.4	40.5
Sample. 6	17.66	17.61	-0.05	0.28	7.5	23.9	26.4

2.2 구리 표면 분석

2.2.1 SEM 분석

SEM을 이용하여 구리 표면 분석을 시도하고 부식된 구리 시편의 표면 거칠기를 살펴보았으며 그 결과를 Figure 1에 수록하였다.

SEM 사진 판독 결과 상대적으로 Sample 1의 거칠기가 가장 심한 것으로 나타났다. Sample 2, 3, 4, 6의 표면에서는 연마 흔적이 확인되는데, sample 2의 경우 연마 흔적을 따라 부식이 발생한 것으로 보인다. Sample 3의 표면에서는 구리 산화물로 보이는 입자들이 불규칙하게 부착된 것을 볼 수 있다. Sample 4, 5, 6에서는 작은 구멍 형태의 국부부식이 여럿 발생한 것이 관찰되었다. 전반적으로, Sample 5의 구리 표면이 6종의 부동액 Sample 중에서 상대적으로 매끄러운 것으로 나타났다.

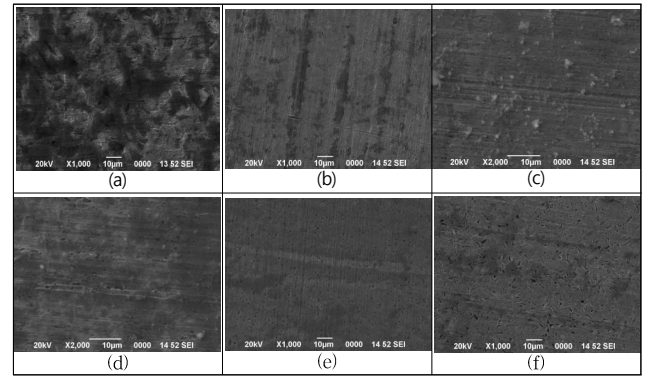


Figure 1. SEM images of surface of copper specimens impregnated with antifreeze after 3 weeks (x1,000 or x 2,000) (a) Sample1 (b) Sample2 (c) Sample3 (d) Sample4 (e) Sample5 (f) sample6

SEM 표면 관찰에서는 sample1 > sample2 > sample3 $\approx$ sample4 $\approx$ sample6 > sample5의 순으로 부식성이 높은 것으로 보인다. 무게 변화 비율은 sample1 > sample2 $\approx$ sample6 > sample3 $\approx$ sample4 $\approx$ sample5로 표면 관찰 결과와 유사한 경향성이 있다. 한편 부동액 내 구리 농도 증가 폭은 sample1 > sample3 $\approx$ sample6 > sample5 > sample4 $\approx$ sample2로 sample1에서의 구리 용출 속도가 가장 빠르고 sample2와 sample4가 느리다. Sample1, 4의 경우는 SEM에서 나타난 부식성과 구리 용출 속도가 일치하나 sample 2의 경우 구리 용출 속도가 무게 변화량이나 표면 거칠기로부터 추측되는 것보다 느림을 알 수 있다.

무게감량이 ICP 분석과 다른 경향성을 나타내는 이유는 ICP 분석은 용액 속에 용해되어 있는 금속의 양을 측정하는 것이므로 부식생성물을 형성하여 금속 시편 위에 재 부착된 금속의 양은 반영하지 않는 반면, 무게 변화량은 금속의 용출과 부식생성물 형성에 의한 무게 변화를 모두 반영하지만 두 반응에 의한 무게 변화가 서로 반대 방향이므로 일부 상쇄되어 부식 속도를 실제보다 느리게 나타내는 것으로 보인다.

2.2 AFM 분석

AFM을 이용하여 구리 표면 분석을 시도하고 부식된 구리 시편의 표면 거칠기를 살펴보았으며 그 결과를 Figure 2에 수록하였다. Sample 1은 -1.1 μm 부터 2.0 μm 까지 구리 시편 두께의 편차를 보였으며 Sample 2는 -0.9 μm 부터 0.8 μm 까지 Sample 3는 -0.14 μm 부터 0.12 μm 까지 Sample 4는 -0.22 μm 부터 0.20 μm 까지 Sample 5는 -0.22 μm 부터 0.38 μm 까지 Sample 6는 -0.25 μm 부터 0.26 μm 까지 구리시편 두께의 편차를 보였다. 부식이 가장 심한 것으로 보이는 sample 1의 거칠기가 가장 크고, 그 다음이 sample 2이고 sample 5와 sample 6의 거칠기는 중간 수준이었으며,

sample 3 및 sample 4의 거칠기가 비슷한 수준으로 가장 낮았다. 이는 구리 시편을 부동액에 침지시키기 전, 원래 표면의 상태를 관찰한 AFM 사진(Fig. 2 (1)번)과 비교하면 보다 명확하게 부식된 표면의 거칠기 정도를 파악할 수 있다.

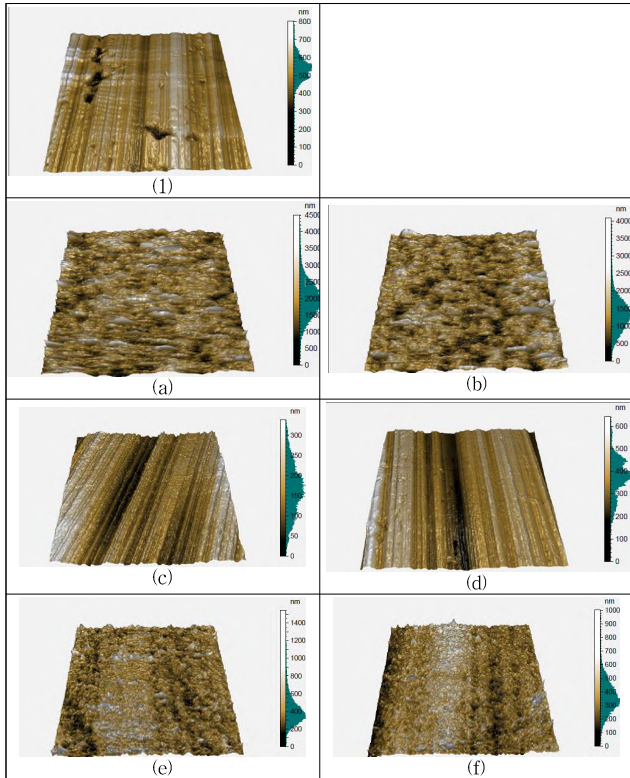


Figure 2. AFM images of surface of copper specimens impregnated with antifreeze after 3 weeks, (1) Origin copper specimen (a) Sample1 (b) Sample2 (c) Sample3 (d) Sample4 (e) Sample5 (f) sample6

부식성 평가 실험과 기기의 표면 분석 결과를 통하여 부동액 시료 6종중에서 부식성이 가장 높은 것은 sample 1이며 부식성이 가장 낮은 것은 sample 4이다. Sample 1은 구리의 용출 속도, 금속 표면의 거칠기, 무게 변화량이 다른 시료들보다 월등히 높아 부식 반응이 가장 활발하게 일어난 것으로 볼 수 있다. Sample 2는 무게 변화량과 거칠기가 크지만 용액 내 구리 농도 증가가 느린 것으로 보아 표면에서 부식생성물의 형성이 활발히 일어나는 것으로 추정된다. SEM 사진 및 AFM 분석에서 sample 2의 거칠기가 상당히 높은 것으로부터도 금속의 용출과 부식생성물의 불균일한 석출이 일어났음을 추정할 수 있다. Sample 3은 무게 변화량은 작지만 구리 용출속도가 높은 편이다. 따라서 부식생성물을 잘 형성하지 않고 구리가 이온 상태로 용출되며 부식이 진행되는 특성이 있는 것으로 판단된다. 그러나 AFM 분석에서는 거칠기가 다른 sample보다 매끄럽

게 나타나 부식생성물의 조성 및 두께 분석을 위한 XPS 분석을 수행 중에 있다. Sample 4에서는 구리의 무게가 감소하지 않고 증가하였으며 ICP로 측정된 구리의 용출 속도가 매우 느리다. 또한 시험 후 금속 표면이 매끄러운 편이나 표면에 작은 국부부식이 관찰되었다. 따라서 구리의 용출량이 적고 표면에 부식생성물 층을 고르게 형성하는 것으로 보인다. 부식생성물이 치밀하고 고르게 형성되면 이후 부식에 대한 보호막 역할을 할 수 있으나 국부부식에 취약해질 수 있다. 따라서 sample 4의 조성은 구리의 부동태화에 부식 억제에 효과적인 것으로 보인다. Sample 5에서 구리의 무게 변화량은 매우 작았으며 용액 중 구리 용출 속도도 느린 편이었다. Sample 4와 유사하게 표면이 매끄럽지만 국부부식의 개수가 Sample 4보다 많았다. 따라서 Sample 5도 구리의 부동태화에 유리한 환경이나 Sample 4에 비해서는 국부부식과 관련한 부식성이 높은 편이다. Sample 6은 무게 변화량은 sample 2와 같지만 거칠기는 sample 2보다 작은 편이다. 한편 용액 내 구리 농도 증가가 마지막 1주간 느려진 것으로 보아 표면에서 부식생성물의 형성이 일어나는 것으로 추정되어 sample 5와 유사한 부식성을 보인다고 판단된다.

3. 결론

부식억제제를 각기 다르게 첨가한 부동액 6종에서 구리의 부식 속도를 평가하였다. 무게 변화량, 표면 관찰, 거칠기 측정, 용액 중 구리 용출량 측정을 통해 평가한 결과 Sample 4의 부식성이 가장 낮은 것으로 판단되었다. Sample 4에서는 ICP로 측정된 구리의 용출 속도가 매우 느렸으며, 시험 후 금속 표면이 매끄러운 편으로 구리의 용출량이 적고 표면에 부식생성물 층을 고르게 형성하는 것으로 보인다. 따라서 Sample 4의 조성이 구리의 부동태화에 의한 부식 억제에 효과적인 것으로 보인다.

References

- [1] S. Liu, J. Dong, W. W. Guan, J. M. Duan, R. Y. Jiang, Z. P. Feng, and W. J. Song, "The synergistic effect of Na_3PO_4 and benzotriazole on the inhibition of copper corrosion in tetra n-butylammonium bromide aerated aqueous solution", *Materials and Corrosion*, Vol. 63, pp. 1017-1025, Jan., 2012.
- [2] C. Jing, Z. Wang, Y. Gong, H. Huang, Y. Ma, H. Xie, H. Li, S. Zhang, and F. Gao, "Photo and thermally stable branched corrosion inhibitors containing tw

o benzotriazole", Corrosion Science, Vol. 138, pp. 353-371, July, 2018.

[3] K. H. Lee, J. H. Park, S. H. Ahn, J. W. Seo, and H. J. Jang, "Study on Corrosion of Automotive Coil Spring Steel by Electrochemical Impedance Spectroscopy", Corrosion Science and Technology, Vol. 16, No. 6, pp. 298-304, Dec., 2017.

[4] G. L. F. Mendonça, S. N. Costa, V. N. Freire, P. N. S. Casciano, A. N. Correia, and P. de Lima-Neto, "Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods", Corrosion Science, Vol. 115, pp. 41-55, Feb., 2017.

[5] T. T. Ngoc Lan, N. T. Thanh Binh, N. Nhi Tru, T. Yoshino, and M. Yasuki, "Development of Copper Corrosion Products and Relation between Surface Appearance and Corrosion Rate", Corrosion Science and Technology, Vol. 7, No.2, pp.99 - 111, 2008.

[6] Matjaž Finšgar, "The first X-ray photoelectron spectroscopy surface analysis of 4-methyl-2-phenyl-imidazole adsorbed on copper", Analytical Methods, Vol. 7, pp. 6496-6503, 2015.

감사 : 본 연구는 2019년 중소벤처기업부의 지원(과제번호; S2629586)으로 수행되었음.