자동차용 부동액내의 구리 및 철 이온이 알루미늄의 부식에 미치는 영향

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

Effect of Copper and Iron Ions in Automotive Antifreeze on Aluminum Corrosion

Soon-Young Soh^{*}, Hee-Jin Jang^{**} ^{*}Department of Chemical Engineering, ChungWoon University ^{**}Department of Material Engineering, Chosun University

요 약

새로운 부동액을 개발하기 위해서 신규로 합성한 부식억제제를 포함하는 자동차용 부동액 6종을 제조하고 부동액의 순환과정에서 접촉할 수 있는 금속의 용해에 미치는 부동액의 성능을 평가하였다. 120℃ 오븐에서 최대 3주간을 경과시키는 침지실험을 수행한 후 부동액 내에 함유되어 있는 구리 와 철 이온이 알루미늄의 부식에 미치는 영향을 전기화학법과 표면분석법을 사용하여 검토하 였다. 전기화학 분석 결과 모두 전위 증가에 따라 전류밀도가 증가하는 양상을 보였다. 3주 동안 침지시킨 알루미늄 시편을 작동전 극으로 사용한 경우 부식전위가 원 부식전위인 -1.0 V 근방에서 -0.5 V 근방으로 눈에 띄게 증가하였다. 이것은 침지 기간 동안에 알루미늄 표면에 산화막이 성장하였기 때문으로 생각된다. 표면분석의 경우 금속의 활동도 서열에서 예측한 결과와 어긋나는 경향을 보임으로서 이에 대한 원인을 분석 중이다. 다만, 분극시험과 AFM상의 표면 높낮이나 거칠기로 살펴볼 때 sample 1, sample 5, sample 6의 부식성이 상대적으로 낮은 것으로 판단되었다.

1. 서론

자동차용 부동액은 크게 열전달 매체인 글리콜 류, 거품을 제거해 주는 소포제 및 금속의 부식을 막아주는 부식억제제로 구성된다. 부 동액의 주요한 역할 중 하나는 자동차 엔진을 보호하고 라디에이터 및 워터펌프 등 순환시스템 내부의 부식을 막아주는 것이다. 최근에 는 부동액의 장기간 사용에 따른 금속의 부식특성에 대한 이해를 바 탕으로 부식억제제의 성능개선 및 환경안정성 향상을 위한 다양한 연구가 행해지고 있다[1-2].

일반적으로 부식에 따른 가속화 정도는 부식조건에 따라 큰 차이가 나타난다. 이와 같은 부식에 따른 내식성을 평가하는 방법으로는 전 기화학[3-5] 또는 표면분석[6-7] 방법이 보편적으로 사용된다.

새로운 부동액의 개발을 위하여 신규로 합성한 부식억제제를 포함 하는 자동차용 부동액 6종을 제조하였다. 부동액의 순환과정에서 접 촉하는 각종 냉각장치의 금속재료에 대한 부식성 검토를 위하여 3 가지 금속인 구리, 철 및 알루미늄의 부식성을 검토하였다. 이를 위 하여 제조한 부동액을 자동차 제조사에서 요구하는 특수금속 부식 시험(열화촉진시험 및 부식성평가) 방식에 따라 수행하였다. 부동액 의 부식방지 기능 및 장시간 사용이 가능한 지 여부의 평가를 위하 여 상기의 금속 시편을 부동액에 함침시킨 후 120℃ 오븐에서 3주간 을 경과시키고 부동액 및 시편의 상태를 관찰하였다. 특히 본 연구 에서는 장시간 열화시험을 수행한 부동액 내에 함유되어 있는 구리 와 철 이온이 알루미늄의 부식에 미치는 영향을 전기화학법과 표면 분석법을 사용하여 검토하였다.

2. 실험

2.1 부동액 알루미늄 부식성 평가실험

제조된 자동차용 부동액 시료 6종에 3종(구리, 철, 알루미늄)의 금 속 시편을 넣고 120°C 오븐에서 3주간(504시간)을 경과시켰다. 부 식실험에 사용된 시편은 각각 2 cm×2 cm 크기로 제작하여 사용하 였으며, 3주 후 알루미늄 시편을 꺼내어 부동액을 전해질로 하여 통 상적인 3전극 전기화학 셀을 사용하여 측정하였다, 작동전극은 알루 미늄 시편, 대전극은 탄소봉, 기준전극은 Ag/AgCI로 하였다. 20분 동안 개방회로 전위를 측정하고, 개방회로전위로부터 -0.5 V 낮은 전위에서 시작하여 10 mV/s의 속도로 0.5V까지 전위를 상승시키면 서 전류를 측정하였다.

2.2 알루미늄 표면 분석

알루미늄 시편의 부식 양상을 정성적으로 파악하기 위하여 원자현 미경(Atomic Force Microscope, AFM ; Tosca Anton-Paar)를 이용하 여 부식 후 시편 표면의 3차원 프로파일을 측정하여 비교하였다. 아 울러 부식생성물의 조성 및 두께 분석을 위하여 X선 광전자 분석기 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS ; K-alpha Thermo VG Scientific사)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기화학 분석

Fig. 1은 새롭게 제조한 부동액에서 측정한 알루미늄의 분극곡선이 다. Sample 1은 부식전위가 낮은 편이며 부식전위 이상에서 전류밀 도가 거의 증가하지 않는 안정한 부동태 거동을 보였다. 다른 용액 들에는 부식전위 이상에서 전류밀도가 점차 증가하였으며, 부식전 위와 부식속도가 용액 종류에 따라 차이가 있었다. 에 비하여 3주동안 침지시킨 알루미늄 시편을 작동전극으로 사용한 경우 부식전위가 -0.5 V 근방으로 눈에 띄게 증가하였다. 이것은 침 지 기간 동안에 알루미늄 표면에 산화막이 성장하였기 때문으로 생 각된다.

(b) (c) Fig. 2 (a) Polarization curve, (b) corrosion potential, and (c) corrosion rate of the aluminum using in the antifreeze original solution and specimen immersed for 3 weeks as working electrode

Fig. 3은 3주간 세 가지 금속을 함께 침지하여 Al, Cu, Fe이온이 모두 녹아있는 용액에서, 침지에 사용된 알루미늄을 작동전극으로 하여 측정한 분극곡선이다. 부식전위는 -0.5 V 근방으로 Fig. 2에서 측정 된 바와 유사하고 부식전위 또한 10⁻⁷ A/cm² ~ 10⁻⁶ A/cm² 근방으로 Fig. 2와 유사하였다. 따라서 Cu, Fe 이온이 녹아 있는 환경에서도 알 루미늄의 산화막이 잘 형성되어 있는 경우 산화막에 의해 부식 특성 이 주도된다는 것을 알 수 있다.

(a)

(b) (c) Fig. 1 (a) Polarization curve, (b) corrosion potential, and (c) corrosion rate of aluminum using in the antifreeze original solution and the original specimen as working electrode

3주간 Cu, Fe와 함께 침지했던 알루미늄을 작동전극으로 하여 새로 제조된 용액에서 측정한 분극 거동(Fig 2)은 침지 이력이 없는 알루 미늄의 분극 거동(Fig. 1)과 정성적, 정량적으로 차이를 보인다. 모두 전위 증가에 따라 전류밀도가 증가하는 양상을 보였으며, 부동액 원 액과 원 시편으로 실험한 경우에 부식전위가 -1.0 V 근방이었던 것

(a)

(b) (c) Fig. 3 (a) Polarization curve, (b) corrosion potential, and (c) corrosion rate of the aluminum using in the antifreeze solution immersed for 3 weeks and specimen immersed for 3 weeks as working electrode

3.2 알루미늄 표면 분석

3.2.1 AFM 분석

(a)

AFM을 이용하여 부식된 알루미늄 시편의 표면 거칠기를 살펴보았

으며 그 결과를 Fig. 4에 수록하였다. 알루미늄 원판의 경우 -10.4 nm부터 24.2 nm 까지 34.6 nm의 편차를 보였다. Sample 1은 -17.0 nm부터 35.0 nm까지, sample 2는 -31.9 nm부터 30.4 nm까지, sample 3는 -- 19.0 nm 부터 12.8 nm까지, sample 4는 -- 25.3 nm부터 19.2 nm까지, sample 5는 -17.1 nm부터 15.7 nm까지, sample 6는 -8.9 nm부터 8.8 nm까지 높낮이 편차를 보였다. 거칠기(Ra)는 sample 1부터 sample 6까지 각각 0.23nm, 0.38nm, 0.43nm, 0.72nm, 0.36nm, 0.20nm로 나타났다. 두께편차는 Sample 2가 가장 컸으며 거칠기는 sample 4가 가장 크게 나타났으며, sample 3 및 4 의 경우 표면 높낮이 변화가 알루미늄 원판의 표면 프로파일 측정값 과 거의 유사하였다. 이러한 결과는 표면 높낮이 편차의 경우 sample 1과 2는 단독 부식의 경우보다 증가하였으나, 다른 4종의 sample은 도리어 감소하였으며, 거칠기는 모두 동시부식 시킨 시편 에서 단독부식 시킨 시편보다 작게 나타났다. 이는 금속의 활동도 서열에서 알루미늄이 철과 구리보다 높으므로 3개의 시편을 동시 부식시킬 경우 알루미늄의 부식전위는 상승하고 부식속도가 증가할 것으로 예측한 결과와 반대의 경향을 보여 이의 원인을 파악 중이다.



Fig. 4 AFM images of surface of aluminum specimens impregnated with copper and iron in antifreeze for 3 weeks, (1) Origin aluminum specimen (a) Sample1 (b) Sample2 (c) Sample3 (d) Sample4 (e) Sample5 (f) Sample6

3.2.2 XPS 분석

XPS 상(Fig. 5)에서는 6개 sample 모두 동일한 피크 형태를 보였으며, Al2p 고해상도 피크에서 Al2O3의 산화 피크[8]가 뚜렷이 구분되

어 관찰되지 않았다(Al metal ; 72.6 eV, Al oxide ; 74.6 eV). 그러나 스펙트럼의 피크 위치가 전반적으로 Al 금속보다 약간 높은 에너지 에 치우쳐 있는 것으로 보아 Al 산화물이 소량 존재하는 것으로 생 각된다.



Fig. 5 XPS high resolution spectrum of aluminum specimen impregnated with copper and iron in antifreeze for 3 weeks.

4. 결론

부식억제제를 각기 다르게 첨가한 부동액 6종에서 알루미늄 부식 속도를 평가하였다. 전기화학 분석을 시행한 결과 모두 전위 증가에 따라 전류밀도가 증가하는 양상을 보였으며, 부동액 원액과 원 시편 으로 실험한 경우에 부식전위가 -1.0 V 근방이었던 것에 비하여 3주 동안 침지시킨 알루미늄 시편을 작동전극으로 사용한 경우 부식전 위가 -0.5 V 근방으로 눈에 띄게 증가하였다. 이것은 침지 기간 동안 에 알루미늄 표면에 산화막이 성장하였기 때문으로 생각된다. 표면분석의 경우 금속의 활동도 서열상 3개의 시편을 동시 부식시 킬 경우 알루미늄의 부식전위는 상승하고 부식속도가 증가할 것이 라는 예측과 어긋나는 결과를 보였는데, 이는 Cu, Fe 이온이 알루미 늄의 부식에 큰 영향을 끼치지 않은 것으로 생각되어지며, 이에 대 한 보다 정확한 원인을 파악 중이다. 다만 분극시험과 AFM상의 표 면 높낮이나 거칠기로 살펴볼 때 sample 1, sample 5, sample 6의 부식성이 상대적으로 낮은 것으로 판단되었다.

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 Na3PO4 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.

DOI: https://doi.org/10.1002/maco.201106346

[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 two

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

DOI: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.027

[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.

DOI: https://doi.org/10.14773/cst.2017.16.6.298

[4] S. K. Min, K. T. Kim, and W. S. Hwang, "Improvement of Corrosion

Resistance for Copper Tube by Electrochemical Passivation", Corrosion Science and Technology, Vol.10, No.4, pp.125–130, 2011.

DOI:http://www.j-cst.org/opensource/pdfjs/web/pdf_viewe r.htm? code=C00100400125

[5] 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.

DOI: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.11.012

[6] 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.

https://www.j-cst.org/opensource/pdfjs/web/pdf_viewer.ht m?code=C00070200099

[7] Matjaž Finšgar, "The first X-ray photoelectronspectroscopysurface analysis of4-methyl-2-phenyl-imidazole adsorbed oncopper",Analytical Methods, Vol. 7, pp. 6496-6503, 2015.

https://pubs.rsc.org/-/content/articlelanding/2015/ay/c5ay00 896d/unauth#!divAbstract

[8] https://xpssimplified.com/elements/aluminum.php,

감사

본 연구는 2021학년도 청운대학교 학술연구조성비의 지원으 로 수행되었음.