



공학석사 학위논문

자동차용 난방기의 부식거동에 관한 연구



부경대학교 산업대학원

자동차공학과

이기성

공학석사 학위논문

자동차용 난방기의 부식거동에 관한 연구

지도교수 임우조

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

부경대학교 산업대학원

자동차공학과

이 기 성

이기성의 공학석사 학위논문을 인준함

2007년 12월 일





주	심	공학박사	이 도 형
위	원	공학박사	이 연 원
위	원	공학박사	임 우 조

목	차
---	---

Abstract iv
Nomenclature ····································
1. 서 론
2. 이론적 고찰
2.1 자동차의 난방
2.1.1 자동차용 난방기
2.1.2 자동차용 열교환기4
2.2 알루미늄합금
2.2.1 알루미늄합금의 개요
2.2.2 자동차의 재료로 사용되는 알루미늄합금재
2.2.3 알루미늄합금재의 부식특성8
2.3 구리와 그합금
2.3.1 구리(copper)의 개요10
2.3.2 자동차의 재료로 사용되는 동합금재
2.3.3 구리와 동합금의 부식특성11
2.4 이종금속접촉부식
2.4.1 이종금속접촉부식의 특징13

2.4.2 이종금속접촉부식	의 전위열	15
2.4.3 이종금속접촉부식여	에 미치는 영향인자	17
2.4.4 이종금속접촉부식	의 방지	
3. 시험편 및 실험방법		······ 21
3.1 시험재료		······ 21
3.2 부식 시험편		······24
3.3 부식 실험장치		······ 25
3.4 부식 실험방법		······ 27
6	ATIONAL	

4. 실험결과 및 고찰	31
4.1 Al합금 난방기의 Linear 분극 특성	31
4.1.1 Linear 분극거동에 미치는 비저항의 영향	31
4.1.2 분극저항에 미치는 비저항의 영향	33
4.2 Al합금 난방기의 전면부식속도에 미치는 비저항의 영향	34
4.2.1 Tafel 분극거동에 미치는 비저항의 영향	35
4.2.2 전면부식에 미치는 비저항의 영향	37
4.3 양극분극거동에 미치는 비저항의 영향	38
4.4 Al합금의 공식 및 틈부식거동에 미치는 비저항의 영향	42
4.4.1 공식과 간극부식에 미치는 비저항의 영향	42
4.4.2 난방수의 비저항 변화에 따른 순환분극시험후의 공식 양상	45
4.5 이종금속에 의한 전지작용부식	47
4.5.1 동과 조합된 Al합금재의 전지작용부식 경향	47



The Study on the Corrosion Behavior of Heating Apparatus for Motor Vehicles

Ki-Sung, Lee

Department of Aotomotive Engineering, Graduate School of industry Pukyong National University

Abstract

Recently, Al-alloy has been increasing for the cooling system and radiator of the ships and automobile materials. Especially, automobile uses lots of heat exchangers because of cooling engine and smooth running rotation, those are needed to be more miniaturized and light. Also, the heat conductivity of aluminum is excellent. It has been used in automobile' air conditioner system since 1960.

Heat exchanger materials for ships and automobile are using more brass, stainless steel than Al-alloy. Therefore, galvanic cell is formed with Al-alloy and Cu for automobile radiator material, and corrosion of Al-alloy is accelerated.

Industrial development and income increase causes rapid increase in using fossil energy like coal, petroleum and natural gas, and it results in accelerating environmental pollution. Specially, fresh water like stream and river water is acidified and specific resistance is decreased. Therefore, corrosion damage is accelerated in radiator for automobile under the acidified water.

In the study, so as to investigate the corrosion behavior of Al-alloy, the electrochemical polarization test of Al-alloy with changing specific resistance and galvanic corrosion test of Al-alloy coupling with brass were carried out.

The main results obtained are as follows ;

- 1) As the specific resistance decreases, the slope of the linear polarization behavior is on the decrease, and the polarization resistance decreases.
- 2) As the specific resistance decreases, the open circuit potential of Al-alloy is less noble, and the corrosion-resistance for uniform corrosion is on the decrease.

- Only passive behavior appears in the heating water which is in the high specific resistance of 140000 Ω · cm, by the contrast, a pitting potential is getting fast in the specific resistance under the 6200 Ω · cm.
- 4) In the heating water which is in the high specific resistance of 140000 $\Omega \cdot cm$, cyclic loop of Al-alloy has the negative hysteresis loop at reverse scan anodic polarization curves, if it is affected with the pitting and crevice corrosion, the passive film of Al-alloy destroyed at positive scan may be repaired
- 5) As the specific resistance decreases from the heating water of specific resistance of 6200 $\Omega \cdot \text{cm}$, cyclic loof of Al-alloy shows the positive hysteresis at reverse scan anodic polarization curve and corrosion current density of cyclic increases. Therefore it may be sensitive for pitting and crevice corrosion.
- 6) Because the average electrode potential of brass is higher than that of Al-alloy, the brass operates with the cathode, at Al-alloy operates with the anode. So, galvanic corrosion will occur.

7) In the study, under the specific resistance of 500 $\Omega \cdot cm$ mixed 30% anti-freeze solution, the uniform corrosion, pitting and galvanic corrosion of Al-alloy is decreased.



Nomenclature

R_p	: Polarization resistance (KOhms)
t	: Test time (sec)
ρ	: Specific resistance $(\Omega \cdot m)$
SCE	: Saturated calomel electrode
Е	: Potential (mV/SCE)
Ecor	: Corrosion potential (mV/SCE)
E _{ocp}	: Open circuit potential (mV/SCE)
E _{RP}	: Repassivation potential (mV/SCE)
EW	: Equivalent of material (g)
Sg	: Sensitivity of galvanic corrosion
i to	: Current density (µA/cm ²)
i _{cor}	: Corrosion current density (μ A/cm ²)
i _a	: Average current density $(\mu A/cm^2)$
CR	: Corrosion rate (mmpy)
d	: Density of material (g/cm ³)
T.S	: Tensile strength (kgf/mm ²)

1. 서 론

최근, 선박 및 자동차용 열교환기인 냉각기와 방열기의 재질로 알 루미늄합금재(Al-alloy)의 사용이 증가하고 있다. 특히, 자동차는 엔진 의 냉각과 공기의 원활한 순환을 위하여 많은 열교환기가 사용되고 있으며 이것들은 다른 분야에 사용되고 있는 열교환기에 비하여 경 량, 소형화의 요구가 대단히 크다. 가볍고 열전도성이 우수한 알루미 늄은 자동차용 열교환기에 적당한 재료로서 1960년대부터 이미 자동 차 에어컨에 채용되었고, 현재는 대부분의 자동차용 열교환기에 폭넓 게 이용되며 앞으로도 사용 예가 확대될 것으로 전망된다^(1,2).

이러한 Al합금재로 제작되는 선박 및 자동차용 열교환기에 Al합 금재보다 귀전위금속인 동, 황동 및 스테인레스강 등의 이종금속을 사용하는 경우도 있으며, 이들 이종금속에 의한 Al합금재의 갈바닉전 지가 이루어지게 되어 Al합금의 전지작용부식이 촉진될 수 있다.⁽³⁾

전반적인 산업발전 및 소득증가에 따라 석탄, 석유 및 가스등의 화 석에너지 소비량이 급격히 증가되고 있다. 이러한 화석에너지의 소비 량이 증가됨에 따라 유황화합물, 질소화합물, 산화물 등의 대기오염물 질 배출이 증대됨으로써 수질은 오염화되고 있다^(4,5).

그리고 이들 대기오염물질(SO₂, SO₃, CO 및 THC)은 대기 중의 수분이나 물에 혼입되거나 산성비에 의해 하천수나 강물 등의 담수가 산성화되며, HCl 및 Cl₂ 등은 물에 혼입되면 일부는 가수분해에 의해 산성화된다.^(6,7)

- 1 -

그리고 HCl, Cl₂ 등은 담수의 비저항이 낮아지는 원인이 되기도 한다. 이와 같이 산성화되거나 비저항이 낮아진 담수를 사용함으로써 선박 및 자동차용 난방용 열교환기와 산업용 각종 열교환기는 부식손 상이 가속화될 수 있다.^(8,9)

따라서 본 연구는 자동차용 난방기의 재료로 사용되는 알루미늄 합금재(Al-alloy)의 부식거동을 연구하기 위하여, 환경의 비저항에 따 른 용액과 부동액을 혼입한 용액 중에서 Al합금재의 전기화학적 분극 시험을 실시하였고, 황동과 이종금속조합된 Al합금재의 이종금속접촉 부식실험을 실시하였다.

이들 실험결과를 토대로 비저항에 따른 Al합금재의 전면부식거동과 국부부식거동을 고찰하였고, 또한 방열기 재료인 황동과 조합된 Al합 금재의 이종금속접촉부식특성을 고찰함으로써 Al합금재를 사용하는 자동차용 난방기의 최적화 설계 및 보수 유지의 기초자료로 활용하는 데 기여하고자 한다.

2. 이론적 고찰

2.1 자동차의 난방

2.1.1 자동차용 난방기

제작사에서 자동차를 출하시 에어컨이 장착되지 않은 차량도 객실 히터(heater)를 장착하고 있다. 히터로부터 나오는 따뜻한 공기는 앞 유리의 안개나 서리를 제거하는데 유용하며, 어떤 차량에서는 앞쪽의 측면 유리에도 따뜻한 공기를 보낼 수 있다.

히터 하우징은 엔진실의 방화벽에 장착되어 있으며, 소형 라디에 이터(radiator)와 같은 열 교환기 또는 히터 코어(heater core)를 포함 하고 있다.

열교환기에서 공급받은 뜨거운 부동액은 히터 호스(heater hoses) 를 통해 히터 코어를 순환하게 되며, 히터코어를 통해서 흐르는 공기 를 따듯하게 한다. 이 공기는 객실의 공기, 외부의 공기 또는 두 가지 의 혼합 공기로 재순환될 수도 있다.⁽¹⁰⁾

Fig. 1은 자동차 객실의 난방기를 통한 공기의 흐름을 나타낸 것이다.

- 3 -





2.1.2 자동차용 열교환기

냉각장치는 엔진의 모든 속도와 작동 상태에서 가장 효율적인 온 도로 유지되도록 하는 장치이다. 엔진 내에서 연소되는 연료는 열을 발생하게 된다. 이 열이 엔진의 부분에 손상을 주기 전에 반드시 제 거되어야 하며, 이것이 냉각장치에 의해 수행되는 기능중의 하나이다. 또한 냉각장치는 엔진이 가능한 한 신속히 정상 작동 온도로 올라 가도록 하며, 객실의 냉난방을 위한 열원을 제공한다.

냉각장치는 엔진의 온도제어를 위해 다섯 가지 기본적인 구성 부품 을 사용하는데, 워터 재킷(Water jackets), 워터 펌프(Water pump), 서모스탯(Thermostat), 라디에이터(Radiator), 팬(Fan)등이 있다. 이중 라디에이터는 라디에이터를 통과하는 엔진 냉각수로부터 열을 제거하는 열 교환기이다. 열은 이 열 교환기를 통해서 고온의 냉각수 에서 저온의 외부 공기로 전달된다. 코어는 두 가지 조합의 통로와 각각 한 개의 조합으로 된 튜브와 그에 붙어 있는 핀으로 되어 있다.

튜브는 입구 탱크에서 출구 탱크로 이어져 있다. 냉각수는 튜브를 통해 흐르고, 공기는 핀의 사이에서 흐른다. 고온의 냉각수는 튜브를 통해 핀으로 열을 보내면 핀 사이를 지나는 외부의 공기가 열을 빼앗 아 제거함으로써 냉각수의 온도를 낮추게 된다.⁽¹¹⁾

Fig. 2는 변속기 오일 쿨러를 포함하는 아래로 흐르는 튜브-핀 라 디에이터의 구조를 나타낸 것이다.



Fig. 2 Down flow of tube-pin radiator construction

2.2 알루미늄합금

2.2.1 알루미늄합금의 개요

알루미늄은 지각 중에 Si 다음으로 많이 존재하며 Cu와 더불어 비철금속 재료의 으뜸을 이루고 있다. 알루미늄의 대부분은 보오크사 이트(bauxite)에서 얻고 있으며 그 비중은 2.7로서 공업용 금속중에서 Mg(1.74) 다음으로 가벼운 금속이다.

알루미늄은 주조가 용이하며 다른 금속과의 합금이 잘되며, 상온 및 고온에서 가공이 용이하다. 대기 중에서 그리고 중성 및 대부분의 산성용액에서 내식성이 좋고 전기 및 열의 전도도가 구리의 약 65% 정도로 우수하다. 이러한 성질로 인해서 알루미늄은 판, 선, 박, 분말 등의 형상으로 사용되며 특히 송전선에 많이 이용되고 있다. 그 외에 도 자동차, 선박, 항공기, 가정용품, 화학공업용 등에 널리 사용된 다.^(12,13)

2.2.2 자동차의 재료로 사용되는 알루미늄합금재

열교환기 관련부품에서 알루미늄 가공재가 많이 사용되고 있는데, 에어컨용 콘덴서, 증발기는 거의 100 % 알루미늄이 적용되고 있으며, 앞으로 알루미늄의 사용이 더욱 확대될 것으로 기대되는 곳은 방열기 (radiator)와 히트 코어(heat core)이다. A3003은 대표적인 합금으로 마그네슘의 첨가에 의하여 순수한 알루미늄의 가공성, 내식성을 저하 시키지 않으면서 강도를 약간 증가시킨 합금으로 용기, 건축재료 등 에 폭넓게 사용된다.

특히, 자동차는 엔진의 냉각과 공기의 원활한 순환을 위하여 많은 열교환기가 사용되고 있으며, 이것들은 다른 분야에 사용되고 있는 열교환기에 비하여 경량, 소형화의 요구가 대단히 크다. 가볍고 열전 도성이 우수한 알루미늄은 자동차용 열교환기에 적당한 재료로서 1960년대부터 이미 자동차 에어컨에 채용되었고, 현재는 대부분의 자 동차용 열교환기에 폭넓게 이용되며 앞으로도 사용 예가 확대될 것으 로 전망된다.

2.2.3 알루미늄합금재의 부식특성

알루미늄이 양극용해하면 Al⁺³와 Al⁺²이 먼저 형성된다. 그런 다음 Al⁺는 물을 환원시켜 수소를 발생하면서 Al⁺³로 된다.

> $Al \rightarrow Al^{+3} + 3e^{-} E^{\circ} = -1.662$ $Al^{+} + 2H_2O \rightarrow Al^{+3} + H_2 + 2OH^{-}$

따라서 알루미늄을 아노다이징(anodizing)시키면 음극에서와 마찬 가지로 양극에서도 수소가 발생한다.⁽¹⁴⁾

또한, 알루미늄은 기전력계열(EMF series)에서 대단히 큰 활성전 위를 가지고 있다. 그런데도 불구하고 중성 또는 대부분의 산성용액 에서 내식성이 좋다. 그 이유는 표면에 부동태산화피막(passive oxide film)이 생성되기 때문이다. 알루미늄의 부동태피막이 생성되는데 있 어서 용해산소의 존재가 중요하기는 하지만 반드시 필수적인 것은 아 니다. 알루미늄의 플래드전위(flade potential)가 수소전극보다 더 활성 전위값을 가지게 되고 따라서 부동태피막이 쉽게 생성되고 안정화되 기 때문이다⁽¹⁵⁾.

따라서 알루미늄의 부식거동은 근본적으로 이 부동태산화피막층 (passivating oxide film layer)의 형성 및 거동에 의해서 결정된다. 이 산화피막의 구조는 일반적으로 복잡하다. 그것은 Al₂O₃(alumina), Al₂O₃·H₂O(bohmite), Al₂O₃·2H₂O(bayerite), Al₂O₃·3H₂O(hydragilite 등으로 구성되어 있다.

- 8 -

Fig. 3은 알루미늄의 부동태산화피막을 나타낸 것이다⁽¹⁶⁾.

한편, 알루미늄의 부식거동은 불순물의 존재에 대해서 매우 민감 하다. 마그네슘을 제외한 대부분의 불순물은 알루미늄에 대해서 음극 이 된다. 고순도의 알루미늄금속은 공업용 알루미늄금속보다 내식성 이 좋으며 마찬가지로 공업용 알루미늄금속은 알루미늄합금보다 내식 성이 우수하다. 그러나 순수 알루미늄금속은 연약하다. 따라서 강도와 내식성을 동시에 증가시키기 위해서 순수 알루미늄금속 사이에, 또는 갈바닉계열에서는 더욱 활성(active)이지만 내식성은 더 큰 알루미늄 합금 사이에 고장도의 합금을 샌드위치형으로 접합시키는 경우가 많 다. 이러한 형태의 접합을 알클래드(alclad) 또는 클래드(clad)라 한다. 이러한 알클래드(alclad)는 강표면의 아연피복(갈바나이징강)에서 와 마찬가지로, 바깥층의 금속이 내부 층의 금속에 대해서 회생양극 으로 작용함으로써 음극보호 한다. 이러한 음극보호 작용은 공식, 입 계부식, 응력부식균열 등에 대해서 대단히 효과적이다.



Fig. 3 Schematic of passive oxide film that forms on aluminum

2.3 구리와 그합금

2.3.1 구리(copper)의 개요

Cu는 Al과 더불어 비철금속재료 중 가장 중요한 금속이다.

Cu는 전기 및 열의 전도도가 매우 좋고 유연하고 연성 및 전성이 좋아서 가공이 쉽다. 그리고 화학적인 저항성이 커서 내식성이 좋고 Zn, Sn, Ni, Au, Ag 등 금속과의 합금이 용이하다.

이러한 성질로 인해서 Cu는 약 80%가 순수한 금속상태로 사용되며 그 대부분은 전기공업에 이용된다. 합금에는 여러 가지 종류가 있지만 황동 및 청동이 중요하며 기계부품, 건축, 가구, 장식, 화폐 등용도가 다양하다.⁽¹⁷⁾

2.3.2 자동차의 재료로 사용되는 동합금재

Cu-Zn 합금은 Cu 그 자체보다 물리적 성질이 우수할 뿐만 아니라 침식부식에 대한 저항성도 크다. 따라서 콘덴서 튜우브등에 Cu 대신 Cu-Zn 합금이 우선적으로 사용되고 있다.

황동은 Zn의 함량에 따라 여러 가지 이름이 붙여진다.

문츠메탈(muntz metal 60%Cu-40%Zn)은 열교환기 관, 열간단조품, 볼트, 너트 대포탄 등에 사용되며, 문츠메탈에 1%정도의 Sn을 첨가하 여 탈아연부식에 대한 내식성을 증가시킨 것이 네이발 브라스(naval brass)이고 문츠메탈에 Fe, Mn, Ni, Al 등을 1%정도씩 첨가하여 강 도를 높인 것이 고강도황동(high strength brass)이다.

카트리지 브라스(cartridge brass 70%Cu-30%Zn)는 가공용 황동의 대표적인 금속으로 판, 봉, 관, 선 등으로 만들어져 널리 사용되고 있 다. 카트리지 브라스에 1%정도의 Sn을 첨가하여 탈아연부식에 대한 내식성을 증가시킨 것이 아드미랄티메탈(admiralty metal)이고 전연성 이 좋아 관 또는 판으로 만들어 복수기, 증발기, 열교환기 등에 많이 사용된다. 이 외에도 레드 브라스(red brass 85%Cu-15%Zn)등이 있 다.⁽¹⁸⁾

2.3.3 구리와 동합금의 부식특성

Cu는 대부분의 수용성 분위기에서 Cu⁺²이온을 생성하면서 부식된 다.

$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^{-} \qquad E^{\circ} = +0.337 V$

금속 표면에서의 평형관계를 생각해 보면 Cu→Cu⁺²⇒2Cu⁺의 반응이 왼쪽으로 진행된다. 따라서 일반적인 부식생성물은 Cu⁺² 이다. 한편 염화물용액에서 Cu⁺와 Cu⁻사이에서 CuCl⁻²가 생성되는 경 우에서처럼 Cu⁺이 부식생성물로 되는 경우도 있다. 또한 고온의 대기

- 11 -

부식에서도 Cu_oO가 CuO보다 더 안정하다.

기전력계열(EMF series)에서 보면 Cu는 수소보다 더 귀전위를 가 지고 있음을 알 수 있고, 따라서 산소가 용해되어 있지 아니한 비산 화산(nonoxidizing acid)에서는 열역학적으로 안정하며 부식되지 않는 다는 사실을 알 수 있다. 그러나 산화산(oxidizing acid) 또는 통기되 고 있는 용액에서는 심한 부식이 발생할 수 있다.

그리고 Cu는 유속이 큰 물 또는 수용액에서 부식에 대단히 민감하 다. 이때 용해산소가 존재할 경우, Cl⁻이온 농도증가에 따라 그리고 pH 값의 감소에 따라 속도가 증가한다.

황동의 부식은 주로 탈아연부식(dezinciification), 응력부식균열, 공 식, 침식부식 등의 형태로 발생한다.

보통의 황동은 황색을 띄고 있다. 탈아연부식은 황동의 색과는 반 대로 붉은 색을 띄고 있어서 눈으로 쉽게 구분할 수 있다.

탈아연부식에 대한 발생기구는 3단계로 생각할 수 있다.

① 황동이 분해한다.

② Zn⁺²이온이 용액 속에 남는다.

③ Cu⁺²이온은 용액 속에 머무르지 않고 황동에 침전된다.

Zn은 반응성이 대단히 강하며 Cu는 Zn에 비해 더욱 귀전위를 가지 고 있다. Zn은 순수한 물에서도 H ₂O의 음극이온 반응에 의해서 느 리게 부식될 수 있다.

 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2(OH)^-$

따라서 탈아연부식은 산소가 존재하지 않아도 일어날 수 있다. 만 약 산소가 존재할 경우, 산소도 음극반응에 참여하며 부식속도는 더 욱 증가될 것이다. 탈탄된 영역을 분석해 보면 90%이상이 Cu이며 이 중의 약간은 산화물로 존재한다는 것을 알 수 있다.

탈아연부식을 방지하기 위해서는 환경의 부식촉진성분을 감소시키 거나 음극방식등이 있으나 경제적인 방법이 되지 못하므로 가장 좋은 방법은 탈아연부식에 덜 민감한 합금을 사용하는 것이고 As, Sb, P등 을 부식억제제로 첨가하여 사용하는 방법이 있다.⁽¹⁹⁾

2.4 이종금속접촉부식

2.4.1 이종금속접촉부식의 특징

두 이종금속이 용액 속에 담가지게 되면 전위차가 존재하게 되고 따라서 이들 사이에 전자의 이동이 일어난다. 그리하여 귀전위(noble potential)를 가진 금속의 부식속도는 감소되고 활성전위(active potential)를 가진 금속의 부식속도는 촉진된다. 즉 전자는 음극이 되 고 후자는 양극이 된다. 이러한 형태의 부식을 갈바닉부식 또는 이종 금속접촉부식이라 한다.

이와 같이, 두 이종금속 사이의 가역전위 차이(reversible potential difference)는 이종금속접촉부식의 기전력이 되며 부식 경향을 예측하

는 기준이 된다. 또한 대부분의 갈바닉부식 효과는 부식되고 있는 두 금속의 전기적인 접촉에서부터 생겨난다. 또한 대부분의 재료는 합금 이기 때문에 갈바닉 쌍(couple)도 합금을 포함하는 경우가 많다. 따라 서 실제 전해액에서 실험적으로 결정된 갈바닉계열이 훨씬 더 유용하 며 해수(Sea water)에서의 갈바닉계열이 Table. 1에 나타나 있다. 갈 바닉계열에서는 금속 및 합금들의 전위가 표시되지 않고 그들의 상대 적인 위치만 나타나 있다. 일반적으로 갈바닉계열에서의 금속 및 합 금의 위치는 그 금속원소의 기전력계열에서의 위치와 대체로 일치하 고, 부동태가 갈바닉부식거동에 영향을 미친다. 또한 조성이 비슷한 금속 및 합금은 갈바닉부식의 위험도가 적다. 결국 갈바닉계열에서 두 금속이 멀리 떨어져 있을수록 갈바닉부식의 위험도는 크다고 할 수 있다. 따라서 갈바닉계열은 갈바닉부식에 대한 일반적인 경향의 지침으로서는 유용하기는 하지만, 갈바닉부식속도를 정학하게 알려주 지는 못한다.

갈바닉부식의 크기는 이종금속의 전위차이 뿐만 아니라 각 금속의 교환전류밀도 및 타펠기울기 같은 속도론적인 인자, 양극과 음극의 면적비 등에도 의존하기 때문이다.

이처럼 갈바닉 쌍에서 환원 및 산화반응이 더욱 복잡한 상호작용을 하기 때문에 여러 인자 중의 하나 만에 의해서 갈바닉부식의 속도를 예측하는 것보다는 갈바닉부식전류를 직접 측정하는 것이 훨씬 중요 하다⁽²⁰⁾.

- 14 -

2.4.2 이종금속접촉부식의 전위열

두 개의 서로 다른 금속이 쌍(couple)을 이룬 상태로 부식용액에 놓 이게 되면 한 금속이 우선적으로 부식되고 다른 한 금속은 부식으로 부터 보호된다. 또한 서로 다른 두 금속은 서로 다른 부식전위 E_{corr}을 가지고 있다.

Table 1의 갈바닉계열에는 유용한 여러 금속 및 합금들을 Ecor의 순서대로 나열하였다. 어떤 금속 또는 합금이 갈바닉계열에서 더욱 귀전위를 가진 다른 금속 또는 합금과 쌍을 이루게 되면 우선적으로 부식을 일으킬 것이다. 한편, 귀전위를 가진 금속 또는 합금은 부식으 로부터 보호될 것이다. 우선적으로 부식을 일으키는 금속 또는 합금 을 갈바닉계열에서 활성금속이라고 일컫는다.

Fig. 4에 예시된 바와 같이 서로 다른 두 금속 사이의 접합부에서 발생하는 우선부식은 갈바닉부식의 특성이다. 두 금속의 접합부에서 멀리 떨어진 곳은 갈바닉부식이 줄어드는데 그 이유는 먼 거리의 전 해액을 통한 저항 때문이다. 그리하여 전해액의 저항 때문에 두 금속 의 접합부에 인접한 작은 표면 영역에만 전류가 흐르게 된다.

- 15 -



Table 1 Galvanic series in seawater



Fig. 4 Schematic summary of galvanic corrosion

2.4.3 이종금속접촉부식에 미치는 영향인자

(1) 교환전류밀도의 영향

기전력계열에서는 금이 플라티늄(Pt)보다 1.5V 더 귀방향의 반전 지전위 값을 가지나, Table 1의 갈바닉계열에서는 그 순서가 바뀌어 금에 대한 부식전위가 플라티늄에 대한 부식전위보다 더욱 활성방향 에 있다. 아연(Zn)이 묽은 산 용액에서 금과 쌍을 이루었을 경우와 플라티늄과 쌍을 이루었을 경우에 대해서 각각 분극곡선을 그려 봄으 로써 이러한 현상에 대한 원인을 설명할 수 있다. Fig. 5에서 명백히 알 수 있듯이 금과 플라티늄의 용해반응에 대한 반전지전위는 각각의 경우에 대한 부식전위 Ecouple 결정에 영향을 미치지 않는다. 그러나 플라티늄 표면과 금 표면에서의 음극 수소환원반응에 대한 교환전류 밀도 차이로 인해 Zn-Pt에 대한 Ecouple 인데 대한 Ecouple이 더욱 활성값이 된다. 따라서 수소환원반응에 대한 교환전류밀도가 플 라티늄 표면에서보다 금 표면에서 훨씬 더 낮기 때문에 금의 음극분 극곡선이 플라티늄의 음극분극곡선보다 더욱 활성인 전위값에서 아연 의 양극용해곡선과 만나게 된다.⁽²¹⁾



Fig. 5 Effect of platinum and gold galvanically coupled to zinc in dilute acid solution

(2) 면적의 영향

갈바닉부식에 영향을 미치는 하나는 중요한 인자는 양극과 음극의 면적비이다. 갈바닉부식에 있어서 가장 위험한 조건은 소양극-대음극 이다. 양극 면적에서의 전류밀도가 높을수록 부식속도는 커지게 된다.

반대로 소음극-대양극은 갈바닉부식을 줄일 수 있는 좋은 조건이 된다. 예를 들어, 구리판에 박힌 철못과 철판에 박힌 구리못을 생각해 보자. 전자는 소양극-대음극이고 후자는 소음극-대양극이다. 따라서 후자에 있어서보다 전자에 있어서의 갈바닉부식이 훨씬 심하게 되고 철못은 큰 손상을 입게 된다.⁽²²⁾

2.4.4 이종금속접촉부식의 방지

이종금속의 접촉이나 이종의 환경에 연결된 배관 등 이종전극이 접촉해서 형성되는 마크로셀은 피해를 일으킨 부식 요인의 큰 비율을 차지하고 있다. 마크로셀의 형성은 전자전도체 또는 이온전도체의 어 느 한쪽에서 2개의 전극을 절연하면 방지할 수 있다. 이온전도체인 환경측에서 2개의 전극을 절연하는 것은 일반적으로 어렵기 때문에 통상은 전자전도체인 금속측에서 2개의 전극을 절연한다. 절연이음매 는 이러한 목적으로 이용된다.

이종전극접촉부의 방식을 고려하는 경우 또는 절연이음매를 이용 하는 경우에는 다음 사항에 주의한다.

(1) 양 전극의 자연전위 차

일반 담수 중이나 중성 토양 중에서는 동과 동합금, 각종 스테인 레스강끼리, 동 또는 동합금과 스테인레스강 등의 내식금속재료 각각 의 자연전위사이에 큰 차이는 없기 때문에 통상은 절연을 할 필요는 없다. 일반적으로 절연을 고려해야 할 이종금속의 조합이란 이들 내 식성 금속재료와 보통강이나 아연도금강 등의 비내식성 금속과의 조 합을 의미한다.

(2) 소양극-대음극(양전극의 면적비)

이종전극접촉부식은 양전극의 면적비의 영향을 받는다. 예를 들면, 유동하는 해수중의 동, 동합금, 스텐레스강 등의 귀한 금속과 비한 연 강의 조합에서, 단독시의 연강 부식속도에 대한 접촉시의 부식속도의 비율은 연강에 대한 귀한 금속의 면적비가 1/10일 때는 1배로서 연강 의 부식은 영향을 받지 않지만, 1/1에서는 3배, 10/1에서는 7배로 가 속된다고 한다⁽²³⁾.

(3) 가능하면 이종금속은 절연시킨다.

중성수중에서의 부식은 산소의 존재하에서 일어나는 것은 이종전 극 접촉부에서도 동일하고, 비한 전극의 부식을 일으키는 귀한 전극 의 카소드 반응도 용존산소가 수산화물이온으로 되는 환원반응에 지 나지 않는다. 따라서 산소를 용존하는 수중에서 이종금속 접촉부에는 일반적으로 절연이 필요하게 되지만, 아연도금강관을 사용하는 밀폐 순환수계와 같이 용존산소가 곧 소멸되는 수계통에서는 절연이 반드 시 필요하지는 않다⁽²⁴⁾.

(4) pH 8 이상인 개방수중의 이종금속은 절연 불필요

단독금속의 경우와 마찬가지로 이종금속접촉부의 부식속도도 물의 pH의 영향을 받으므로, pH 7을 넘으면 저하하고, pH 8 이상에서는 극히 낮아진다. 그 이유는 pH의 상승에 수반하여 수산화물이온(OH⁻) 의 농도가 높아져, 수산화물이온을 생성하는 카소드 반응이 억제되기 때문이다.

(5) 환경에 의한 영향을 줄이기 위해 부식억제제(corrosion inhibitor) 를 첨가한다.

그리고 이종금속접촉부식 방지에는 이종금속접촉을 이루고 있는 두 금속보다 활성전위를 가진 제3의 금속을 설치하는 것 등이 있다.⁽²⁵⁾

3. 시험편 및 실험방법

3.1 시험재료

본 실험에 사용된 시험편의 재료는 자동차용 난방기에 사용되고 있는 Al합금재(A3003)와 자동차용 방열기로 사용되고 있는 동합금재 (C3603)의 화학적 조성과 기계적 특성은 Table 2와 Table 3에 나타 내었다. 또한 본 실험에 사용된 부동액의 화학적 조성은 Table. 4에 나타내었다.

Table 2 Chemical compositions and mechanical properties of specimen, Al-alloy(A3003)

Chemical composition(Wt%)				on(Wt	Mechanic	al properties	
Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Al	Hardness (HB)	T.S (MPa)
0.6	0.7	0.12	1.2	0.1	bal	28	110

* T.S : Tensile Strength

Table 3	Chemical	compositions	and	mechanical	properties
	of specin	nen, brass(C36	503)		

Chemical composition(Wt%)					Mechanic	al properties
Cu Pb Fe Sn+Fe Zn				Hardness (HB)	T.S (MPa)	
59.7	1.8	0.35	0.1	bal	100	365

* T.S : Tensile Strength



Chemistry-name	Molecular-formula	Content	
Ethylene Glycol	HOCH ₂ CH ₂ OH	91.7%	
Water	H ₂ O	3.5%	
Carboxyllc Acid salt	CnHmCOONa	2% over	
Sodium Phosphate	Na ₃ PO ₄	1% over	
Pottasium Hydroxide	КОН	proper quantity	
benzotriszol	C ₆ H ₅ N ₃	extremely small quantities	
M.B.T	C7H9NS2	proper quantity	
Sodium Molybdate	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	extremely small quantities	
Sodium Nitrate	NaNO ₃	proper quantity	
Dye	वस्	extremely small quantities	
Total		100%	

Table. 4 Chemical compositions of Anti-freeze solution.

3.2 부식 시험편

부식실험에 사용된 Al합금재 및 황동의 전기화학적 분극시험편은 Table 2 및 Table 3과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 재료 의 판재로부터 절취하여 가로 10 mm, 세로 10 mm의 크기로 제작함 으로써 유효노출면적을 1.0 cm² 로 하였으며, 시험편에 전선을 연결 시킨 후, 불포화 폴리에스테르 수지로 마운팅(mounting)하였다. 이와 같이 제작한 전기화학적 분극시험을 위한 시험편의 형상과 크기는 Fig. 6과 같다. 또한 이 시험편의 표면은 #400~2000까지의 에머리 페 이퍼를 이용하여 단계적으로 연마하여 시험편의 표면거칠기의 영향을 최소화 및 동일화하였다. 그리고 시험편 표면을 아세톤(acetone)으로 탈지하고, 증류수로 세척한 다음 열풍으로 건조시킨 후에 본 실험을 실시하였다



Fig. 6 Dimension of polarization test specimen(unit :mm)
3.3 부식 실험장치

본 연구에서 사용된 분극실험장치는 EG & G 사의 Model 273A Potentiostat/Galvanostat와 PC(personal computer)를 이용하였으며, M 352/252 Corrosion software를 사용하여 각종 분극 특성시험을 실 시하였다. 그리고 측정에 사용된 기준전극(reference electrode)은 포 화칼로멜전극(SCE), 보조전극(counter electrode)은 고밀도 탄소봉으 로 하였다. Photo. 1은 이 실험장치의 외관이고, Fig. 7은 전기화학적 분극실험장치의 전체 계통도를 나타내고 있다.

그리고 Al합금재의 이종금속접촉부식 특성 시험을 위해 작동전극 시험편은 Al합금재를 사용하였고, 보조전극은 황동을 사용하였다.



Photo. 1 Appearance of polarization test equipment



Potentiostat/Galvanostat
Personal computer
Monitor
Printer
Corrosion cell
Specimen
Reference electrode
Electrolyte
Temperature controller
Heater body
Heating coil
Beaker

Fig. 7 Schematic diagram of polarization test equipment

3.4 부식 실험방법

본 연구의 부식실험은 Fig. 6의 형상의 Al합금과 황동을 사용하 여 실시하였으며, 부식환경조 내의 전기화학적 부식반응을 EG & G 사의 Model 273A Potentiostat/Galvanostat과 M352/252 Corrosion software가 장착된 컴퓨터를 사용하여 측정하였고 모니터와 프린터로 출력되도록 하였다. 이러한 분극실험에 대한 흐름도(flow chart)를 Fig. 8에 나타내었다.



Fig. 8 Flow chart of polarization test equipment

또한 부식용액은 수도수 및 증류수, 수도수에 염화나트륨(NaCl)을 미량 혼입하여 여러 가지 비저항으로 변화시키고, 비저항 500요·cm 중에 부동액을 30% 혼입한 환경에서 분극실험을 각각 실시하였다. 부식용액의 온도는 oil bath에 부식환경조를 설치하고, 온도감지기를 장착하여 온도를 25 ± 1 ℃ 범위로 일정하게 유지하도록 하였다.

그리고 Tafel 분극곡선 및 부식전위를 구하기 위한 부식시험은 Fig. 6과 같이 표면처리 된 부식시험편을 Fig. 7의 분극시험장치 의 회로도와 같이 배선하였다. 또한 이종금속조합에 의한 전지작 용부식시험은 Fig. 9와 같이 Al합금 시험편과 기준전극 및 보조 전극간의 거리를 일정하게 유지하기 위하여 환경조 바닥부분에 아크릴 틀을 설치하여 17mm로 유지하였다. 여기서 시험편을 부 식환경조에 침지한 후 자연전위에서 10분간 안정화시킨 후 분극 시험을 실시하였다.

이와 같은 전기화학적 분극실험조건은 Table 5와 같고, 각 환경 에서 자연부식 전류밀도와 전지작용부식 전류밀도의 차이를 알아보기 위하여 Al합금, 황동 및 Al합금재와 황동의 이종금속접촉부식 실험을 실시하였다.



Fig. 9 Schematic of galvanic corrosion test specimen(unit : mm)

0

Instrument	EG & G Model 273A	
Electrolyte	Distilled water and Tap water	
	specific resistance($\Omega \cdot cm$)	500, 1000, 6200, 140000
	Anti-freeze solution ratio	30%
Material	Al-alloy and Brass	
Surface area	10 cm^2	
of specimen		
Polarization test	Linear Polarization Test	
	Tafel Polarization Test	
	Potentiodynamic Polarization Test	
	Cyclic Polarization Test	
	Galvanic corrosion Test	
Temperature	25 ± 1 °C	
A B H B		
ें दी दी थे।		

Table 5 Experimental conditions of the polarization test

4. 실험결과 및 고찰

4.1 Al합금 난방기의 Linear 분극 특성

직선분극법(linear polarization method)은 어떤 주어진 전류에서 부식속도가 낮아짐에 따라 분극저항의 정도는 커지고, 부식전위로부 터 낮게 분극(△E==0.02V)시킨 전위영역에서 직선이 얻어지며, 이 직 선의 기울기는 부식전류(부식속도)에 반비례한다는 것이 확인되었다 ⁽²⁶⁾. 따라서 본 연구에서는 중성인 담수로부터 Cl이온이 혼입함으로 써 비저항의 변화에 따른 Al합금 난방기의 linear 분극특성과 분극저 항을 비교·고찰하였다.

4.1.1 Linear 분극거동에 미치는 비저항의 영향

Fig. 10은 난방수의 비저항 변화에 따른 Al합금재의 Linear 분극 곡선(초기전위 :-20 mV/SCE, 최종전위 :20 mV/SCE)을 정리하여 나 타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25±1 ⁰C이다.

TH OX

초기전위(initial potential)에서부터 최종전위(final potential)까지 전 위범위에서 Al 합금재의 부식전류밀도 변화는 비저항이 가장 높은 증류수인 140,000 Ω·cm로터 비저항이 낮아질수록 더 높게 배류 되는 경향을 보이고 있다. 즉, 난방수의 비저항이 낮아짐에 따라 난방 기재료인 Al합금재의 부식전류밀도는 증가하는 경향을 보이고 있다.



various specific resistance solution at 25°C

또 난방수의 비저항이 높아질수록 Al 합금재의 부식전류밀도가 억 제되면서 기울기는 90⁰에 접근되고, 난방수의 비저항이 낮아지면서 강 전해질이 될수록 Al 합금재의 부식전류밀도는 높게 배류 되면서 Linear 분극거동의 기울기는 더 적게 나타남으로써 직선분극법(linear polarization method)에서 직선의 기울기는 부식전류밀도(부식속도)에 반비례할 것으로 사료된다⁽²⁷⁾. 그리고 약전해질인 비저항 140,000 Ω·cm(증류수)로부터 강전해질인 비저항 500 Ω·cm로 비저항이 작아질수록 부식전류밀도 변화가 크게 됨으로써 분극저항은 낮아질 것으로 추정된다.

4.1.2 분극저항에 미치는 비저항의 영향

Fig. 11은 난방수의 비저항 변화에 따른 Al합금재의 분극저항을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25±1 ⁰C이다.



Fig. 11 Polarization resistance of Al-alloy with various specific resistance solution at 25℃

4.2 Al합금 난방기의 전면부식속도에 미치는 비저항의 영향

부식환경 중에서 부식속도를 측정하기 위한 방법은 무게감소량에 의한 방법(weight loss measurement)과 전기화학적 분극(polarization) 에 의한 방법이 있다. 무게감소량에 의한 방법은 재래식 방법에 의해 서 부식속도를 결정하는데 수일 또는 그 이상의 장기간이 소요된다. 그러나 전기화학적 분극에 의한 부식속도 측정법은 단시간에 걸친 부 식실험으로 부식속도를 결정할 수 있고 비파괴 시험이기 때문에 동일 한 시험편으로 부식속도를 연속적으로 측정할 수 있기 때문에 최근 부식공학에 관한 연구 및 현장에서의 부식거동 관찰 등에 유용하게 이용되고 있다⁽²⁸⁾.

따라서 본 연구에서는 난방수의 비저항이 변화되는 환경조건에서 난방기 재료인 Al 합금재에 대해 전기화학적인 Tafel 분극실험을 실 시하여, Tafel 외삽법을 M 352/252 corrosion software로부터 분석하 여 구해진 부식전류밀도(µA/cm²) 값으로부터 전면부식인 부식율 (corrosion rate, CR)을 다음 식(1)에 따라 계산하였다⁽²⁹⁾.

$$CR(mmpy) = \frac{0.0033 I_{corr}(EW)}{d} \qquad -----(1)$$

여기서, I_{corr} = Corrosion current density (μ A/cm²)

- 34 -

EW = Equivalent of material (g)

 $d = \text{Density of material } (g/\text{cm}^3)$ 이다.

4.2.1 Tafel 분극거동에 미치는 비저항의 영향

Fig. 12는 난방수의 비저항 변화에 따른 Al합금재의 Tafel 분극곡 선(초기전위 :-250 mV/SCE, 최종전위 :250 mV/SCE)을 정리하여 나 타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25±1 ⁰C이다.



Fig. 12 Tafel polarization curves of Al-alloy in various specific resistance solution at 25^oC

개로전위하에서나 양극분극곡선에서 난방기 재료인 Al 합금재의 부식전류밀도는 비저항이 낮아지면서 더 높게 배류되는 경향을 보이 고 있다. 또한 약전해질인 비저항 140,000 Ω·cm의 난방수로부터 비저항이 낮아지면서 강전해질이 될수록 개로전위는 비전위화되 는 경향을 나타내고 있다.

그리고 부식환경인 난방수의 비저항 변화에 따른 Al 합금재의 부 식성을 좀 더 정량적으로 고찰하고자, Fig. 12의 Tafel 분극곡선으로 부터 Tafel 외삽법을 M 352/252 corrosion software로부터 분석하여 구해진 부식전류밀도(μA/cm²) 값을 Fig. 13에 정리하여 나타내었다.



Fig. 13 Corrosion current density of Al-alloy in various specific resistance solution at 25^oC

약전해질인 비저항 140,000 Q·cm의 난방수로부터 비저항이 낮 아지면서 개로전위하에서 Al 합금재의 부식전류밀도는 급격히 증가 하는 경향을 나타내고 있다.

4.2.2 전면부식에 미치는 비저항의 영향

Fig. 14는 부식환경의 비저항 변화에 따른 Fig. 13의 부식전류밀도 를 식 (1)에 대입하여 계산한 난방기 재료인 Al 합금재의 전면부식인 부식율을 나타내고 있다.



Fig. 14 Corrosion rate of Al-alloy in various specific resistance solution at 25^oC

약전해질로부터 강전해질로 비저항이 낮아지면서 Al 합금재의 전 면부식인 부식율은 더 높게 나타남으로써 난방수의 비저항이 낮아질 수록 Al 합금재의 전면부식에 대한 내식성이 저하됨을 알 수 있다.

4.3 양극분극거동에 미치는 비저항의 영향

부식환경 중에서 기계구조물에 응력이나 유속이 작용하게 되면 기 계재료의 양극전위는 상승하게 되면서 국부부식은 민감하게 된다. 그 러므로 난방수가 흐르는 자동차용 난방기 재료인 Al 합금재는 응력이 나 유속이 작용하게 됨으로 난방수의 비저항 변화에 따른 Al 합금재 의 양극분극곡선에 의해 양극전위 상승에 의한 Al 합금재의 부식거동 을 고찰하였다.

Fig. 15는 난방수의 비저항 변화에 따른 Al합금재의 양극분극곡선 을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25±1 ⁰C이다.



Fig. 15 Potentiodynamic polarization curves of Al-alloy in various specific resistance solution at 25°C

4.1.1절의 Fig. 10과 같이 약전해질인 비저항 140,000 Ω·cm의 난방수로부터 비저항이 낮아지는 난방수일수록 양극분극곡선에서 Al 합금재의 부식전류밀도는 더 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있 다. 특히, 약전해질인 비저항 140,000 Ω·cm의 난방수 중에서 양극 분극곡선은 활성태 영역은 나타나지 않는 부동태 거동을 보이고 있다. 그러나 비저항 6200 Ω·cm의 난방수 중에서 양극분극곡선 에서 Fig. 16에서와 같이 부동태 거동을 보이다가 공식전위가 나 타나고, 비저항이 더 낮은 난방수일수록 양극분극곡선의 부동태 거동에서 공식전위가 더 빨리 나타나는 경향을 보이고 있다. Fig. 16은 Fig. 15의 양극분극곡선의 결과에서 난방수의 비저항 변 화에 따른 Al합금재의 부동태영역(passive region)을 나타낸 것이다.



Fig. 16 Passivation and pitting potential of Al-alloy in specific resistance at 25°C

난방수의 비저항이 낮아질수록 부동태영역은 더 감소하고 있음 을 알 수 있다. 이와 같은 경향을 나타내는 이유는 비저항이 낮아 질수록 음이온인 Cl 이온이 증가함에 따라 공식을 활성화하는 음 이온(Cl⁻)에 의한 양극반응의 촉진과 산화제(수중에서 산소)에 의 한 음극반응의 촉진 때문에 일어나기 때문이다. 특히, 전기화학적 측면에서 기계재료 표면에 공식이 일어나기 위해서는 Fig. 17과 같이 공식전위(pitting potential) 혹은 관통전위(break through potential)에 도달하여야 한다. 이 공식전위(Ep)는 부동태영역내에 나타나므로 과부동태전위(transpassive potential)보다 낮아지는 것으로 사료된다⁽³⁰⁾.



Fig. 17 Schematic active-passive-transpassive polarization behavior

4.4 Al합금의 공식 및 틈부식거동에

미치는 비저항의 영향

난방장치 재료인 Al 합금재는 부동태화 기계재료이므로 공식이나 간극부식에 의해 손상되고 있다. 그러므로 기계재료의 국부부식인 공 식 및 간극부식 거동의 경향을 파악하는데는 여러 가지 분극곡선 중 에서 최근, 순환분극곡선(Cyclic polarization curves)으로부터 평가하 고 있으므로⁽³¹⁾ 본 연구에서도 난방수의 비저항 변화에 따른 Al 합 금의 Cyclic 분극곡선에 의해 공식과 간극부식에 대해 고찰하고자 한 다.

4.4.1 공식과 간극부식에 미치는 비저항의 영향

Fig. 18은 난방수의 비저항 변화에 따른 난방장치 재료인 Al합금 재의 Cyclic 분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25±1 ⁰C이다.

A LH OL

약전해질인 비저항 140,000 Ω·cm의 난방수 중에서 Al합금재의 Cyclic loop는 역방향 양극분극곡선에서 네가티브 히스테리시스 루프 (negative hysteresis loop)를 매우 크게 나타내고 있으므로 Al 합금재 에 공식이나 간극부식이 발생되더라도 보수될 것으로 판단된다. 이와 같이 판단되는 이유는 네가티브 히스테리시스 루프는 정방향 양극분 극곡선에서 부동태피막 손상을 보수할 수 있기 때문인 것으로 사료된 다⁽³²⁾. 실제로 정방향 양극분극곡선에서 Fig. 16과 같은 공식전위가 나타나지 않고 있음을 알 수 있다.



Fig. 18 Cyclic polarization curves of Al-alloy in various specific resistance solution at 25° C

그러나 비저항 6200 요·cm의 난방수로부터 비저항이 낮아짐에 따라 Al 합금재의 Cyclic loop에서 역방향 양극분극곡선은 포지티브 히스테리시스 루프(positive hysteresis loop)를 나타내고 있으므로 공 식이나 간극부식은 비저항이 감소할수록 더 민감할 것으로 판단된다.

이와 같이 판단되는 이유는 역방향 양극분극곡선의 포지티브 히스 테리시스 루프는 정방향 양극분극곡선에서 공식으로 진행되는 부동태 피막 손상을 부동태피막 손상을 보수할 수 없기 때문인 것으로 사료 된다⁽³³⁾. 실제로 비저항 6200 Ω·cm의 난방수로부터 비저항이 낮 아짐에 따라 정방향 양극분극곡선에서 Fig. 16과 같은 공식전위가 나 타나고 있음을 알 수 있다.

또한 난방수의 비저항이 낮아질수록 Cyclic loop의 부식전류밀도는 더 많이 배류되고 있으므로 공식이나 간극부식이 더 민감하게 될 것 으로 추정된다.

4.4.2 난방수의 비저항 변화에 따른

순환분극시험후의 공식 양상

그리고 Fig. 15의 양극분극곡선에서 공식전위가 나타나지 아니 하고, Fig. 18의 순환분극곡선에서 네가티브 히스테리시스 루프를 보이고 있으며, 비저항이 가장 높은 140,000 Ω·cm의 난방수 중에 서 순환분극실험 후의 부식양상을 Photo. 2에 나타내었다. 또한 Fig. 15의 양극분극곡선에서 공식전위가 가장 빨리 나타나고, Fig. 18의 순환분극곡선에서 포지티브 히스테리시스 루프를 보이 고 있으며, 비저항이 가장 낮은 500 Ω·cm의 난방수 중에서 순환 분극실험 후의 부식양상을 Photo. 3에 나타내었다.

공식전위가 나타나지 아니하고, 네거티브 히스테리 루프를 보 이며, 비저항이 가장 높은 140,000 Ω·cm의 난방수 중에서 Photo. 2와 같이 공식양상은 거의 나타나지 않고 시험편의 가공 에 따른 연마양상이 그대로 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 공식전위가 가장 빨리 나타나고, 포지티브 히스테리 루프를 보이 며, 비저항이 가장 낮은 500 Ω·cm의 난방수 중에서 순환분극실 험 후의 부식양상인 Photo. 3은 공식이 발생되거나 공식이 성장 된 양상을 보여주고 있다.



Photo. 2 Appearance of corrosion in 140,000 Ω \cdot cm solution after cyclic polarization test.



Photo. 3 Appearance of corrosion in 500 Ω \cdot cm solution after cyclic polarization test.

4.5 이종금속에 의한 전지작용부식

4.5.1 동과 조합된 Al합금재의 전지작용부식 경향

부식환경 중에서 이종인 기계재료를 조합시킬 때에 어느 기계재 료인 어느 금속이 양극으로 되어 전지작용부식이 일어날 것인가는 그 부식환경 중에서 그들 금속의 부식전위에 의해서 판단할 수 있다.⁽³⁴⁾ 실제, 자동차용 난방기의 난방수는 방열기로부터 공급되고 있는데, 방열기의 기계재료는 황동(Brass)이고 난방기의 기계재료는 AI 합급 재로 설계·제작되면, 방열기 재료인 황동 중의 동(Cu) 성분이 유속 이나 부식에 의해 탈리되어 난방기의 AI 합급재에 부착하게 된다.⁽³⁵⁾ 이와 같이 부착한 동 성분은 AI 합금재에 전지작용부식을 일으킬 수 있을 것으로 추정된다.

그러므로 본 연구에서는 난방수의 비저항 변화에 따른 방열기 재 료인 황동과 난방기 재료인 Al 합금재를 조합하여 사용하는 자동차의 경우에 전지작용부식의 경향을 고찰하고자 한다.

Fig. 19는 난방수의 비저항 변화에 따른 난방장치 재료인 Al합금 재의 전극전위를 시간경과에 따라 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25±1 ⁰C이다.

난방수의 비저항이 낮아질수록 난방장치 재료인 Al합금재의 전극 전위는 더 비전위화되는 경향을 보이고 있다. 또한 시간이 경과하면 서 전극전위는 약간 귀전위화되는 경향을 보이고 있다.



Fig. 19 Electrode potential vs. test time for Al alloy in solution of various specific resistance at 25°C

Fig. 20은 난방수의 비저항 변화에 따른 방열기 재료인 황동의 전 극전위를 시간경과에 따라 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액 의 온도는 25±1 ⁰C이다.

난방수의 비저항이 낮아질수록 난방장치 재료인 Al합금재의 전극 전위와 같이 방열기 재료인 황동의 전극전위는 더 비전위화되는 경향 을 보이고 있다. 그러나 시간의 경과에 따른 황동의 전극전위는 Al 합금재의 전극전위와는 달리 안정되는 경향을 보이고 있다.



Fig. 20 Electrode potential vs. test time for brass in solution of various specific resistance at 25°C

Fig. 21은 난방수의 비저항 변화에 따른 Al 합금재 및 황동의 평 균전극전위를 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25±1 ⁰C이다.

황동의 평균전극전위는 Al 합금재의 평균전극전위보다 더 귀전위 화되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 황동의 평균전극전위는 Al 합 금재의 평균전극전위보다 더 귀전위화됨으로써 고전위인 황동은 음극 으로 작용하고 저전위인 Al 합금재는 양극으로 작용하여 부식되는 전

- 49 -

지작용부식이 일어날 것으로 판단된다. 또한 난방수의 비저항이 낮아 질수록 황동의 평균전위와 Al 합금재의 평균전위와 차는 더 크게 나 타나고 있으므로 비저항이 낮아질수록 전지작용부식은 더 민감할 것 으로 추정된다.



Fig. 21 Average electrode potential vs. test time for Al-alloy and brass in various specific resistance at 25° C

4.5.2 동과 조합된 Al합금재의 전지작용부식 거동

이종금속의 부식전위 차가 크게 될수록 부식이 일어날 가능성은 크게 되지만, 실제에 일어나는 전지작용부식속도는 그 때에 생기는 부식전류밀도의 크기에 따라 결정되는 것으로 보고되고 있다.⁽³⁶⁾ 따라서 난방수의 비저항 변화에 따른 Al 합금재와 황동을 이종금 속조합하여 사용할 경우에 난방기인 Al합금재의 전지작용부식속도에 대해 고찰하고자, Fig. 22에 시간경과에 따른 부식전류밀도를 정리하 여 나타내었다.



Fig. 22 Galvanic current density vs. test time for Al alloy coupling with brass in various specific resistance at 25°C

난방수의 비저항이 낮아질수록 전지작용부식에 의한 Al 합금재의 전류밀도는 증가하는 한편 불안정한 전류밀도 변화를 보이고 있다.

Fig. 23은 난방수의 비저항 변화에 따른 Fig.20의 전지작용부식에 의한 평균전류밀도와 Fig. 11의 자연부식전류밀도를 비교하여 나타낸 것이다.



Fig. 23 Average corrosion current density of Al-alloy coupling with brass and natural corrosion current density of Al-alloy

전지작용부식에 의한 평균부식전류밀도는 자연부식전류밀도보다 더 높게 나타나고, 난방수의 비저항이 감소할수록 이들 부식전류밀도 는 증가하는 경향을 보이고 있다.

Fig. 24는 난방수의 비저항 변화에 따른 Fig.22의 전지작용부식에 의한 Al합금의 평균전류밀도와 Al합금의 자연부식전류밀도의 차를 정리하여 나타낸 것이다.



Fig. 24 Difference between average corrosion current density of Al alloy coupling with brass and natural corrosion current density of Al-alloy in various specific resistance solution

전지작용부식에 의한 Al합금의 평균전류밀도와 Al합금의 자연부 식전류밀도의 차는 난방수의 비저항이 감소할수록 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 경향을 나타내는 이유는 Fig. 22에 서 보인 바와 같이 난방수의 비저항이 감소할수록 Al합금의 평균전류 밀도가 Al합금의 자연부식전류밀도보다 더 급격히 증가하고 있기 때 문인 것으로 사료된다. 그러므로 난방수의 비저항이 감소할수록 황동 과의 전지작용에 의한 Al합금재의 부식은 더 민감할 것으로 판단된 다.

4.6 부동액 혼입에 의한 Al합금재의 방식특성

4.6.1 부동액 혼입에 의한 Al합금재의 전면부식 방식특성

현재 모든 자동차용 난방기의 난방수에는 난방수의 동결방지 및 부식방지등을 목적으로 부동액사용을 필요로 하고 있다. 부동액은 연 수(tap water)와 혼합하여 사용할 것을 권장하고 있으며, 사용조건에 따라서 부동액의 비율을 30% ~ 60% 범위를 벗어나지 않도록 하고 있다.⁽³⁷⁾ 본 연구에서는 부동액 혼입시 가장 가혹한 조건인 부동액 30%를 혼입하여 실험하였다. Fig. 25에는 비저항 500 Ω·cm인 난방수 에 부동액 30%를 혼입한 Tafel분극곡선과 Fig. 12에서 비저항 500 Ω· cm인 난방수의 Tafel분극곡선을 비교하여 나타내었다.

부동액 혼입으로 인하여 Al합금재의 개로전위가 음극분극되어 크게 비전위화 되어있는 경향이고, 개로전위하에서 부동액의 혼입에 의해 부 식전류밀도가 억제되고 있음을 알 수 있다.



Fig. 25 Tafel polarization curves of Al-alloy in p=500 Ω ⋅ cm solution and p=500 Ω ⋅ cm solution in 30% anti-freeze at 25°C

Fig. 26은 비저항 500 Ω·cm인 난방수에 부동액 30%를 혼입한 Al 합금재의 부식전류밀도와 비저항 500 Ω·cm인 난방수의 부식전류밀도 를 비교하여 나타내었다.

비저항 500 Q·cm인 난방수에 부동액 30%를 혼입한 Al합금재의 부 식전류밀도가 비저항 500 Q·cm인 난방수에서의 전류밀도보다 2배 이 상 억제되어 있는 양상이다.

이와 같은 경향은 부동액 혼입으로 인해 부동액이 부식억제제로서 Al 합금재 표면에 부동태피막을 형성하는 것으로 사료된다.



Fig. 26 Corrosion current density of Al-alloy in p=500 Ω · cm solution and p=500 Ω · cm solution in 30% anti-freeze at 25°C

4.6.2 부동액 혼입에 의한 Al합금재의 공식 억제특성

자동차용 난방기의 난방수에서 부동액 혼입여부에 따른 방식특성을 고찰하기 위하여, Fig. 27은 비저항 500 Ω·cm인 난방수에 부동액 30%를 혼입한 양극분극곡선과 Fig. 15에서의 비저항 500 Ω·cm인 난방수의 양극분극곡선을 비교하여 나타내었다.

부동액을 혼입한 난방수에서의 Al합금재가 부동액을 혼입하지 않은 경우보다 부식전류밀도가 크게 억제되었다는 것을 알 수 있다.



Fig. 27 Potentiodynamic polarization curves of Al-alloy in ρ=500 Ω ⋅ cm solution and ρ=500 Ω ⋅ cm solution in anti-freeze 30% solution at 25°C

그리고 Fig. 28은 Fig. 27의 양극분극곡선의 결과에서 비저항 500 Ω·cm인 난방수에 부동액 30%를 혼입한 양극분극곡선과 Fig. 15에서 의 비저항 500 Ω·cm인 난방수에서의 Al합금재의 부동태영역(passive region)을 나타낸 것이다.

비저항 500 Ω·cm인 난방수에서의 Al 합금재 공식전위(부동태통과 전위)가 약 -700mV/SEC 정도이지만 부동액을 혼입한 난방수에서의 Al 합금재에서는 약 -50mV/SEC 정도로 부동태가 파괴되기는 하지만 부동태영역이 크게 늘어났음을 알 수 있다.

- 57 -



Fig. 28 Passivation and pitting potential of Al-alloy in ρ =500 Ω · cm solution and ρ =500 Ω · cm solution in anti-freeze 30% solution at 25°C

이와 같은 경향은 부동액 속에 부식억제제로 첨가된 인산나트륨 (Sodium Phosphate)이 시험편 표면에 부동태피막을 형성하는 것으 로 추정되며, 4.4절에서 고찰한 바와 같이 순환분극곡선에서(Cyclic polarization curve)에서 비저항 500 Ω·cm인 난방수에서 Al 합금재는 공식이나 간극부식에 크게 위험할 것으로 추정되고, 부동액을 혼입한 난방수에서의 Al 합금재는 공식 및 간극 부식에 비교적 안전할 것으로 사료된다.

4.6.3 부동액 혼입에 의한 Al합금재의

전지작용부식 억제 특성

Fig. 29에는 난방수의 비저항 500 Ω·cm인 황동과 이종금속조합 된 Al합금재의 전지작용부식전류밀도와 비저항 500 Ω·cm에 부동액 을 30% 혼입한 황동과 이종금속조합된 Al합금재의 시간경과에 따른 전지작용부식전류밀도를 나타내었다.



Fig. 29 Galvanic current density of Al alloy coupling with brass vs. test time in ρ=500 Ω · cm and ρ=500 Ω · cm in anti-freeze 30% solution at 25℃

비저항 500 요·cm에 부동액을 30% 혼입한 황동과 이종금속조합 된 Al 합금재에서 배류되는 부식전류밀도가 혼입하지 않은 난방수에 서보다 크게 억제되고 있는 경향이다. 이와 같은 경향은 부동액속에 부식방지를 목적으로 첨가된 인산나트륨(Sodium Phosphate)의 작용 으로 사료된다.

또한 방열기의 기계재료는 황동(Brass)이고 난방기의 기계재료는 Al 합급재로 설계·제작되어있을 경우 난방수에 부동액 혼입으로 난 방기재료인 Al 합금재의 내식성 향상을 기대해 볼 수 있으리라 판단 된다.


5. 결 론

자동차용 Al합금 난방기의 부식특성에 대한 연구를 하기 위하여, 난방수의 비저항 변화에 따른 Al합금 난방기의 분극저항, 부식전류 밀도, 부식률 및 양극분극 거동, 공식거동 및 부동액에 의한 부식억제 특성에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 난방수의 비저항이 감소할수록 Al 합금재에 대한 Linear 분극 거동의 기울기는 더 적게 나타나고 분극저항은 낮아지고 있다.

 2) 난방수의 비저항이 낮아질수록 Al 합금재의 개로전위는 비전위 화되면서 전면부식에 대한 내식성이 저하된다.

3) 비저항이 매우 높은 140,000 Ω·cm의 난방수 중에서 부동
 태 거동만 나타나지만, 비저항 6200 Ω·cm 이하로 낮아질수록
 부동태 거동에서 공식전위는 더 빨리 나타난다.

4) 비저항이 매우 높은 140,000 Ω·cm의 난방수 중에서 Al합금 재의 Cyclic loop는 역방향 양극분극곡선에서 네가티브 히스테리시스 루프를 나타내고 있으므로 Al 합금재에 공식이나 간극부식이 발생되 더라도 보수될 것으로 판단된다.

- 61 -

5) 비저항 6200 Q·cm의 난방수로부터 비저항이 낮아짐에 따라 Al합금재의 Cyclic loop에서 역방향 양극분극곡선은 포지티브 히스테 리시스 루프를 나타내고 Cyclic loop의 부식전류밀도는 더 많이 배류 되고 있으므로 공식이나 간극부식이 더 만감하게 될 것으로 판단된 다.

6) 황동의 평균전극전위는 Al 합금재의 평균전극전위보다 더 귀전 위화됨으로써 고전위인 황동은 음극으로 작용하고 저전위인 Al 합금 재는 양극으로 작용하여 전지작용부식이 일어날 것으로 판단된다.

7) 본 연구에서 부식성이 가장 민감한 비저항 500 Ω·cm인 난방
 수에 부동액 30%를 혼입한 결과 전면부식, 공식 및 전지작용부식이
 둔화된다.

참고문 헌

- Joseph R. Davis(1999) : Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, pp. 19~21
- (2) 김학신, 안병국(2000) : 자동차재료학, 원창출판사, pp. 89~119
- (3) 손운태(1981) : 금속부식학, pp. 100~106
- (4) 임우조, 양학희, 인현만, 이진열(1994) : 부식과 방식, 원창출판사, pp. 302~305
- (5) 임우조, 김성진, 황재호, 윤대영(2001) : Al합금 원통 냉각기의 부
 식 거동에 관한 연구, 한국동력기계공학회 추계학술대회 논문집,
 pp. 209~210
- (6)前田泰昭,竹中規訓(1995):地球規模での酸性雨現狀と材料劣化, 日本材料と環境, Vol. 40, No. 9, pp. 619~629
- (7) Denny A. Jones(1991) : Principles and prevention of corrosion, Macmillan publishing company, pp. 398~401
- (8) 임우조, 정기철(2002) : "공조설비의 부식과 방식", 태훈출판사,
 pp. 1~5
- (9) 임우조(2006) : 환경기계공학, 형설출판사, pp. 12~13
- (10) 선우명호, 임홍재, 이기형, 이장명(1998): 자동차공학, 羊島出版
 社, pp. 520~521
- (11) 선우명호, 임홍재, 이기형, 이장명(1998): 자동차공학, 羊島出版
 社, pp. 221~227

- (12) 김기주(2000) : 기계재료학, 포인트, pp. 348
- (13) 李鶴烈(1990): 金屬腐蝕工學, 淵鏡文化社, pp. 262~264
- (14) 李鶴烈(1990): 金屬腐蝕工學, 淵鏡文化社, pp. 262~264
- (15) Herbert H. Uhlig and R. Winston Revie(1985) : Corrosion and Corrosion Control, John Willey & Sons, pp. 341~354
- (16) 前擖書(1), pp. 25~43
- (17) 李鶴烈(1990): 金屬腐蝕工學, 淵鏡文化社, pp. 254~255
- (18) 李鶴烈(1990): 金屬腐蝕工學, 淵鏡文化社, pp. 259~262
- (19) 李鶴烈(1990): 金屬腐蝕工學, 淵鏡文化社, pp. 256~258
- (20) 李鶴烈(1990):金屬腐蝕工學, 淵鏡文化社, pp. 90~91
- (21) Denny A. Jones(1991) : Principles and prevention of corrosion, Macmillan publishing company, pp. 168~175
- (22) 李鶴烈(1990): 金屬腐蝕工學, 淵鏡文化社, pp. 91~92
- (23) 山本輝明(1984): 異種金屬接触腐蝕, 防食技術, 33 [8], p. 478
- (24) 山手利博,他(1989):建築設備管系での 異種金屬接触腐蝕に關する
 研究-その2-實驗結果,日本建築學會大會 學術講演梗概集D,p.
 4282
- (25) 李鶴烈(1990): 金屬腐蝕工學, 淵鏡文化社, pp. 94~95
- (26) 이의호, 이학렬, 황운석, 김광근(1999), 부식과 방식의 원리, 동화
- 기술, pp. 190~192
- (27) 前擖書(8), pp. 190
- (28) 前擖書(8), pp. 187~190

- (29) 前擖書(6), pp. 142~146
- (30) 임우조(2006) : 환경기계공학, 형설출판사, pp. 67~69
- (31) W. Stephen Tait(1994) :An instruction to electrochemical corrosion testing for practing engineers and scientists, Clair, pp. $65 \sim 67$
- (32) 前擖書(17), pp. 65~67
- (33) 前擖書(17), pp. 65~67
- (34) 임우조(2006) : 환경기계공학, 형설출판사, pp. 67~69
- (35) 李鶴烈(1990): 金屬腐蝕工學, 淵鏡文化社, pp. 268~270
- (36) 임우조, 정기철, 이상열(2006) : 기계재료의 부식과 방식, 형설출 판사, pp. 57~58
- (37) 안정기, 권영웅, 김인태(1994) : 자동차공학과 정비, 동신출판사, pp. 113~114

감사의 글

본 논문을 완성하기까지 항상 헌신적인 지도와 격려를 베풀어 주신 임우조 지도교수님께 진심으로 감사드리며, 바쁘신 가운데도 유익한 논문이 되도록 조언과 비판으로 심사하여 주신 이도형 교수님, 이연 원 교수님께 감사드립니다.

항상 따뜻한 격려와 학문적인 연구를 위해서 많은 도움을 주신 배 대석 교수님, 강대민 교수님, 임회창 교수님께도 감사드리며, 부족한 시간 속에서 실험실에서의 실험과 학문적인 연구를 위해 많은 조언을 주신 방식공학 연구실의 윤병두님에게도 감사드립니다.

또한, 오늘이 있기까지 사랑으로 보살펴주신 아버님과 어머님께 감 사드리고, 2년 동안 함께 학교생활을 한 김광석 학과장님과 김재욱 검사소장님께도 감사드립니다. 바쁜 중에도 자기 일처럼 도움을 준 사무실 지영누님과 검사소의 환영형, 동우, 민창형, 승환형, 그리고 힘 들때마다 격려해준 가영이와 박옥군 소장님에게도 감사드립니다.

끝으로 이 글을 통해 거명하지 못하였지만, 도움을 주신 여러분들 께 고마움을 전하며, 모든 분들의 행복을 진심으로 기원합니다.

2007년 12월 李起成 拜上