

자동차 차체 보호를 위한 산화방지 장치의 성능 평가

金海植 · 尹暎振 · 池鍾基*
경북대학교 자연과학대학 화학과
(2002. 7. 5 접수)

Performance Evaluation of Antioxidizing Device for Protection of Car Body

Haesic Kim, Youngjin Yoon, and Jong-Gi Jee*

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received July 5, 2002)

요 약. 차체의 산화를 방지하기 위하여 희생적 양극을 사용한 산화 방지 장치를 개발하였다. 희생적 양극은 질보다 산화 전위가 높은 Mg, Al, Zn으로 만들어 졌고, 이것은 차체의 철이나 철합금보다 먼저 산화되어 차체의 부식을 방지한다. 차체 산화방지 장치를 제작하여 철시편을 염산, 질산 및 황산에 대한 방식효과를 시간에 따라 측정하였고, SEM과 XPS를 이용하여 철시편 표면의 방식효과를 분석하였다. 철시편을 산화 방지 장치에 연결하면 산화되어 산성 용액 속으로 녹아 들어가는 철의 양이 현저하게 감소하고 철시편 표면의 산화가 방지되며 산화된 철은 Fe_2O_3 의 산화 형태를 가짐을 확인하였다. 따라서 차체 산화방지 장치를 차체에 직접 부착한다면 차체의 부식 및 산화를 효과적으로 방지할 것으로 기대된다.

주제어: 차체부식방지 장치

ABSTRACT. To protect the occurrence of the oxidation of car body, we developed antioxidantizing device made with sacrificial anode. Because car body is made of iron and iron-alloy and oxidation potential of Mg, Al and Zn is higher than that of iron, sacrificial anodes were made with Mg, Al and Zn. Accordingly, Mg, Al and Zn are better oxidizing than car body, iron and iron-alloy can be protected from oxidizing. We have made an antioxidantizing device and evaluated their anti-corrosive effect for iron piece in the solution of hydrochloric, nitric and sulfuric acid using balance, SEM and XPS. When iron pieces were connected with antioxidantizing device of car body, weight loss by oxidation was remarkably reduced and surface corrosion of iron piece was protected. It was shown that the surface of iron pieces which is not connected to the device was changed to iron(III) oxide, Fe_2O_3 . Therefore, if this device is attached to car body, corrosion and oxidation of car body will be reduced, considerably.

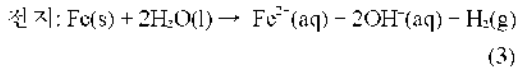
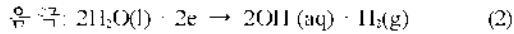
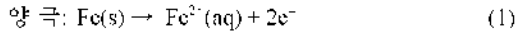
Keywords: Antioxidizing Device for Car Body

서 론

금속의 부식은 국가의 재정적인 부담을 엄청나게 가중시키고 중금속 오염에 의한 수질 오염과 같은 환경문제에도 심각한 부담을 주고 있다.¹⁻¹⁹ 부식은 여러 가지 금속에 대한 심각한 문제를 야기시키고 있지만 철의 자

발적인 전기화학적 반응에 초점을 맞추기로 한다. 철의 부식은 갈바니 전지의 작동 결과로 설명할 수 있다. 여기서 철의 한쪽 표면은 음극(cathode)으로 작용하고 다른 쪽 표면은 양극(anode)으로 작용한다. 그리고 이때 전기회로는 철 자체를 통과하는 전자의 흐름으로 완성된다. 흐수의 바닥과 같이 산소가 없는 경우에 부식

반응은 다음과 같은 전지 반응으로 설명할 수 있다.²⁾

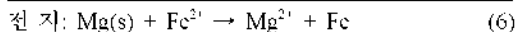
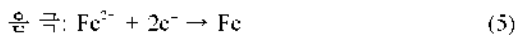
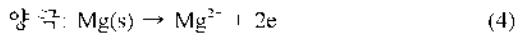


여기서 양극 반응(1)은 페인트나 플라스틱으로 표면 처리한 철의 갈라진 틈새에서 일어나는 산화(부식)반응이고 이때 생성된 전자는 철 차체를 통과하여 음극 쪽으로 이동하여 음극 반응(2), 즉 환원반응이 일어나서 알카리성이 되고 수소가 발생한다.

철관이나 철의 합금으로 만든 수도관도 이와 같은 갈바니 전지 반응(3)으로 부식이 일어나서 낡은 수도관의 교체에 엄청난 비용이 소비되고 있다. 페인트나 플라스틱으로 코팅한 수도관도 코팅 부위가 파손되거나 낡아서 불이 스며 들게되면 식 (3)에 나타난 갈바니 전지 반응으로 부식이 일어나게 된다.

부식은 갈바니 전지 반응을 이용하여 방지할 수 있다. 그 예로, 땅속에 매설한 수도관의 부식을 방지하기 위하여 마그네슘 막대를 희생적 양극으로 사용하여 수도관을 음극으로 보호하는 시설이 있다.

이 수도관 방식 설비는 다음과 같은 갈바니 전지 반응으로 나타낼 수 있다.



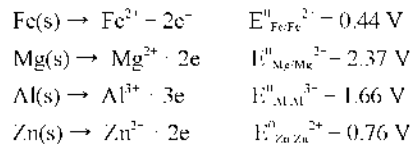
식 (4)의 양극 반응은 철보다 산화전위가 높은 마그네슘이 철대신에 희생적 양극으로 먼저 녹아서 식(5)의 음극 반응과 같이 Fe는 부식으로부터 보호된다. 여기서 전자는 여러 가지 금속이온들이 녹아 있는 땅속을 통하여 양극으로부터 음극으로 전달된다.

수도관의 방식 원리를 이용한 차체 산화 방지 장치는 Mg, Al 또는 Zn을 희생적 양극으로 AlCl₃ 수용액(또는 MgCl₂, ZnCl₂ 수용액)에 담그고 차체에 연결하면 배기가스로부터 생성되는 황산과 질산으로 인하여 부식 속도가 빨리 진행되는 자동차 머플러 및 차체를 음극으로 하여 보호하는 장치이다. 이 장치에 어스선을 부착한 것은 차체의 정전기를 방전시키기 위함이다. 이 연구에서는 차체 산화방지 장치를 제작하여 철시편을 염산, 질산 및 황산에 대한 방식 효과를 시간에 따라 측정하고, SEM, XPS, 이온크로마토그래피(IC)를 이용하여 철

시편 표면에 대한 방식효과를 분석하였다.

실험 방법

실험 원리. 본 연구에서는 자동차 차체가 질로 되어 있다는 점에 착안하여 철보다 표준 산화 전위(E⁰)가 높은 금속을 철에 대한 희생적 양극으로 사용하여 철이나 철합금의 부식을 방지하는 실험을 수행하였다. 즉, Fe가 Fe²⁺이온이 되는데는 0.44 V의 표준 산화 전위를 가지는데 이 보다 표준 산화 전위가 높은 Mg, Al 또는 Zn과 같은 금속을 사용해 질 합금이 산화되기를 희생적으로 이들 금속이 먼저 산화되어 음극인 차체를 보호하는 원리를 이용하였다.²⁾



위의 표준 산화 전위에서 보여주는 것처럼 Fe의 E⁰가 0.44 V로 Mg, Al, Zn보다 그 값이 작으므로, 철이 산화되는 것보다 Mg, Al, Zn이 우선적으로 산화되어 음극인 차체의 질 또는 철의 합금에 대한 부식을 억제하게 된다.

실험 장치 및 방법. 차체 산화 방지 장치의 기초 성능을 평가하기 위하여 Fig. 1과 같은 장치로 모형실험을 실시하였고, 철의 산화 방지 효과를 관찰하기 위하여 철시편을 이 장치에 연결한 것과 연결하지 않은 것을 비교하여 관찰하였다.

Fig. 1은 차체 산화 방지 장치의 시제품을 이용한 실험 장치도이다. Fig. 1의 (1)은 anode로써 철이나 철합금의 구성원소보다 표준 산화전위가 높은 Mg, Al, Zn과 같은 금속으로 전해질 용기에 담겨져 있다. (2)는 전해질 용액과 어스선의 연결차 역할을 하는 것으로 그 성분은 anode인 Mg, Al, Zn과 동일한 성분으로 연결하였다. (3)은 전해질 용액의 용기로써 그 성분은 Polypropylene (PP)로 만들어졌다. PP 용기에 저장된 전해질 용액은 Al, Mg, Zn granule을 염산에 녹인 용액으로 그 농도는 10⁻³ M이다. 저장용액으로는 여러 가지 전해질 용액 중에서도 같은 농도에서 전도성이 가장 좋은 알루미늄 전해질 용액을 사용하였다. (4)는 차체에 직접연결하기 위한 연결선으로써 황동을 사용하였고, 본 실험에서는 차체 대신 철시편에 구리 도선을 이용하여 연결하였다.

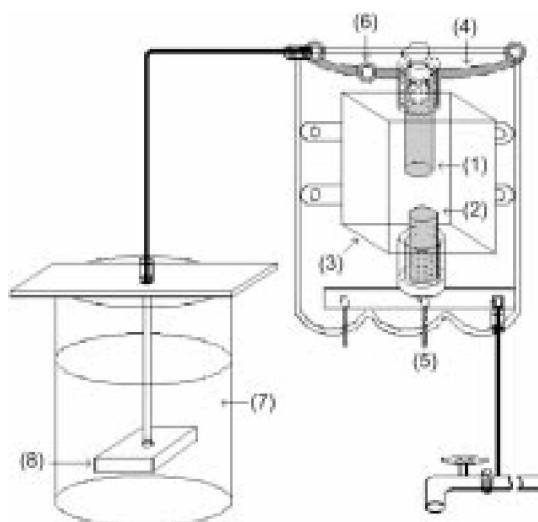


Fig. 1. Schematic diagram of antioxidizing device of car body. (1) anode (Zn, Mg, Al), (2) electrolytic stock solutions, (3) electrolyte container, (4) car body connection line(brass), (5) earth line (brass), (6) muller connector, (7) oxidizing reaction solution(hydrochloric acid, nitric acid or sulfuric acid solution), (8) iron piece.

(5)는 어스선으로써 본 실험에서는 수도관에 연결하였다. 어스선은 황동고리로써 이 제품을 차체에 직접 연

결하였을 때 지면에 닿도록 깊게 늘어뜨려서 순간적으로 발생하는 정전기가 방출될 수 있도록 하는 역할을 한다. (6)은 이 장치를 차체에 연결하기 위한 고리이다. (7)은 철시편의 산화를 위한 반응 용액으로써 여러 가지 산에 대한 철시편의 산화성도를 관찰하기 위하여 10^{-1} M의 질산, 염산, 황산 용액을 사용하였다. (8)은 철시편이고, 스테레스 스틸의 연결자들로 고정되어있다.

Fig. 1과 같은 장치를 사용하여 반응 용액의 종류와 산화 시간에 대한 차체 산화 방지 장치의 철시편 산화 방지 성능을 평가하였다. 철시편을 상온에서 10^{-1} M의 염산, 질산, 황산 용액 가운데 하나씩 선택하여 24 h, 48 h, 72 h 동안 담구어 놓고 부식실험을 실시하였다. 철시편을 해당 산용액속에 담그고 차체 산화 방지 장치를 철시편에 연결한 것과 연결하지 않은 것에 대한 산화에 의한 무게 변화를 측정하였고, 부식에 의한 철시편 표면의 구조 변화를 관찰하였다. 그 결과는 Table 1에 요약하여 나타내었다. 산화로 인한 무게 변화는 정밀한 전자저울로 반응 전후에 측정하여 그 차를 나타내었고, 산화로 인한 철시편 표면에 대한 구조 변화는 Scanning Electron Microscopy(SEM: HITACHI S-4200)을 사용하여 관찰하였다. 철시편 표면의 철의 산화 상태는 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 사용하여 확인하였다.

Table 1. Effect of antioxidation of iron pieces using antioxidizing device for car body

Reaction solution (10^{-1} M)	Reaction time (h)	Weight variation of iron sample piece after reaction (g)	Connection (on/off) ^a	Difference in weight variation (g)	Effect of antioxidizing (%)
Hydrochloric acid (HCl)	24	-0.007	off	0.003	43
		-0.004	on		
	48	-0.012	off	0.004	33
		-0.008	on		
	72	-0.014	off	0.005	36
		-0.009	on		
Nitric acid (HNO ₃)	24	-0.166	off	0.041	25
		-0.125	on		
	48	-0.168	off	0.046	27
		-0.122	on		
	72	-0.127	off	0.105	82
		-0.022	on		
Sulfuric acid (H ₂ SO ₄)	24	-0.021	off	0.007	33
		-0.014	on		
	48	-0.028	off	0.015	52
		-0.013	on		
	72	-0.101	off	0.021	21
		-0.080	on		

^aon: connecting iron piece to antioxidizing device of car body, off: not connecting.

연료의 연소 생성물의 성분 분석. 가솔린 승용차의 주행시에 머플러에서 연소시 발생하는 기체에는 H_2O , NO_x , SO_2 등이 있는데, 특히 NO_x 와 SO_2 기체는 연소시 발생하는 수증기에 바로 녹아서 질산과 황산이 되어 차체의 부식을 촉진시킨다. 따라서 차체에서 발생하는 연소 생성물의 성분을 분석함으로써 차체의 부식에 주요한 영향이 되는 NO_x 이온과 SO_2 이온에 대한 농도를 조사하였다.

연소시 발생하는 용액을 채취하기 위하여 차체의 배기통 끝부분에 연소시 발생하는 연소 생성물이 모일 수 있는 수집 용기를 매달고, 24 h 동안 주행한 후 용액을 수거하여 Ion Chromatography로 그 성분과 양을 분석하였다.

결과 및 고찰

저장 용액의 농도에 따른 전도도. Fig. 2는 차체 산화 방지 장치의 전해질 용기에 담겨지는 전해질 용액들의 농도에 따른 전도도 변화를 나타내었다. 이 그림에서는 전해질 농도가 점점 커짐에 따라 전체적으로 전도도 값이 증가함을 보여주고 있다. 이러한 용액의 전도도를 측정한 결과, $AlCl_3$ 용액은 같은 농도의 $MgCl_2$ 와 $ZnCl_2$ 용액 보다 전도도 값이 크고, 용액의 농도가 클 때 용액간의 전도도 차가 증가하는 것을 확인하였다. 따라서 우리는 이 세가지 전해질 용액 중에서 같은 농도에서 가장 큰 전도도를 나타내는 $AlCl_3$ 용액을 전해질 용기에 남아 시제품을 만들어 그 성능을 평가하였다.

차체 산화 방지 장치의 산화방지 효과. Table 1은 철시편을 여러 가지 산성 용액 속에 담궈 질을 산화시킬 때, 차체 산화 방지 장치에 철시편을 연결한 것과 연

결하지 않은 것의 반응 후 무게 변화를 비교함으로써 이 장치의 효과를 나타낸 표이다. 철시편을 산성 용액에 담그면 철시편이 용액 속으로 녹아 들어감으로써 그 질량이 감소한다. 하지만 철시편을 산화 방지 장치에 연결하면 산화되어 용액 속으로 녹아 들어가는 양이 현저하게 감소됨을 알 수 있다. 또한 그 차이는 시간이 지남에 따라 더욱 커진다. 차체 산화 방지 장치에 철시편을 연결하면 연결하지 않았을 경우보다 산화방지 효과가 세가지 산성용액에서 최소 20%에서 최고 80% 이상으로 나타남을 알 수 있다. 이러한 실험 결과로부터 차체 산화방지 장치에 철시편을 연결하면 철표면의 산화방지와 이로 인한 무게 감소를 크게 방지하여 줄음을 알 수 있다. 이것은 곧 이 장치가 철의 산화를 크게 방지하여 준다는 것을 증명하고 있다. 그리고 인료의 연소에 의해 NO_x 와 SO_2 기체가 자동차 매연으로 발생하는 데, 이러한 기체들은 연소열로 인해 생성된 수증기에 녹아 산성 용액이 되어 머플러와 차체의 부식을 촉진시킬 것이다. 따라서 차체와 머플러에 차체 산화 방지 장치를 연결한다면 머플러와 차체의 부식을 크게 억제하여 줄뿐만 아니라 폐차시 금속 회수율을 크게 높여 줄 것이다.

철시편의 표면에 대한 Scanning Electron Microscopy (SEM) 측정 결과. 철시편이 산성 용액 속에 놓여지면 산화되어 용액 속으로 녹아 들어감 뿐만 아니라 표면이 산화되어 붉은색으로 변하고 그 표면이 매우 손상되어 매우 불규칙하게 부식된다. 이러한 철의 산화로 인한 표면의 부식 정도를 SEM으로 확인하였고, 차체 산화 방지 장치에 철시편을 연결한 것과 연결하지 않은 경우의 표면 산화로 인한 구조적 차이를 비교 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 이러한 SEM 사진 결과로부터, 차체 산화 방지 장치에 철시편을 연결하면, 세가지 산성 용액 속에서의 철 표면 산화를 억제하여 주고, 산화로 인한 표면의 손상이 매우 줄어들음을 알 수 있다. SEM 사진 결과 중에서도 염산 용액에서 24 h 방치한 경우가 그 차이를 가장 잘 보여 주고 있다.

Table 1과 SEM 측정 결과로부터, 차체 산화 방지 장치를 철시편에 연결하면 산성 용액 속에서 철시편의 산화를 크게 억제 시켜준다는 것을 알 수 있었다. 따라서 차체 산화 방지 장치를 차체에 직접 연결하면 차체의 부식을 크게 지연시켜 차체의 노후를 억제함은 물론 폐차시 회수하는 차체 금속 또는 합금의 회수율을 높일 것이다.

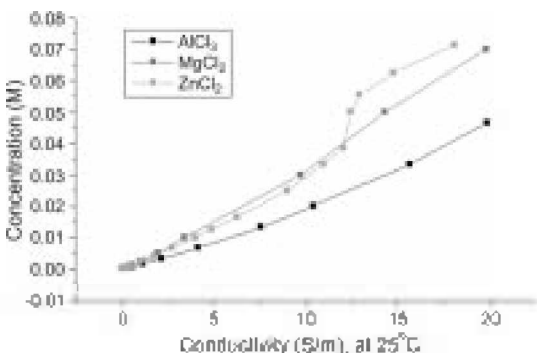


Fig. 2. Conductivity of various stock solutions with $MgCl_2$, $AlCl_3$ and $ZnCl_2$.

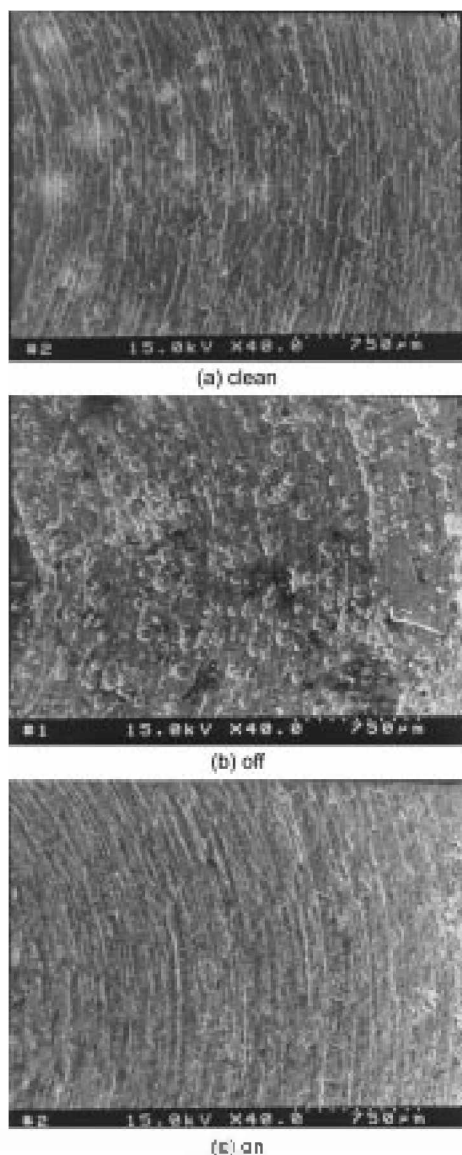


Fig. 3. SEM images of clean and oxidized iron pieces in hydrochloric acid for 24 h (on: connecting iron piece to anti-oxidizing device of car body, off: not connecting).

철(Fe) 시편의 X-ray Photoelectron Spectroscopy 결과. Fig. 4은 차체 산화 방지 장치에 철판(clean)을 연결(on)한 것과 연결하지 않은 것(off)을 염산 용액속에서 산화시킨 후 철판 표면의 산화를 XPS로 확인한 결과이다. Fig. 4의 XPS 결과로부터 깨끗한 철은 부분적으로 산화되어 FeO의 산화형태를 가지고 있으며, 이때 철은 Fe²⁺의 산화상태를 가지고 있음을 알 수 있

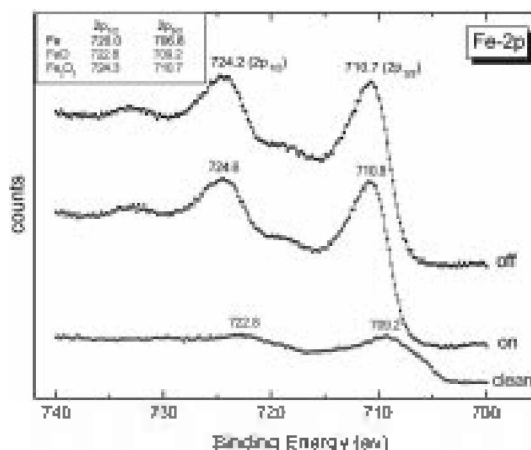


Fig. 4. XPS results of clean and oxidized iron pieces.

다. 그러나 산성용액에서 산화되면, Fe₂O₃의 산화물로 되며, 이때는 철이 깨끗한 철보다 더욱 산화된 Fe³⁺의 산화상태를 가지고 있음을 알 수 있다. 차체 산화 방지 장치에 연결한 것과 연결하지 않은 경우 모두 철판 표면의 부분적인 산화가 일어났을 알 수 있다. 그러나 SIM 결과로부터 차체 산화 방지 장치에 철판을 연결하면 그 표면의 계속적인 산화가 방지됨을 알 수 있다.

산화된 철판에 대한 SEM 결과와 부계면화 측정 및 XPS의 결과들로부터, 차체 산화방지 장치를 철판에 연결하면 철판의 표면의 산화는 일어나지만 그 산화 정도가 차체 산화방지 장치에 연결하지 않은 경우보다 산화로 인한 철판의 부식을 방지하는 효과가 매우 크다는 사실을 알 수 있다. 따라서 차체 산화방지 장치를 차체에 직접 부착한다면 연소시 발생하는 질산과 황산에 의한 부식 뿐만 아니라 산성비 등에 의한 차체의 산화와 부식의 방지에 큰 효과가 있을 것으로 예상된다.

연료의 연소 생성물의 성분 분석. Fig. 5의 Ion Chromatography 결과로부터 자동차의 연소시 발생하는 용액속에는 약 20.32 ppm의 NO₃⁻ 이온과 2161.4 ppm의 SO₄²⁻ 이온이 녹아 있음을 알 수 있다. 특히 SO₄²⁻ 이온이 NO₃⁻ 이온보다 약 100배 이상의 농도로 존재함을 알 수 있다. 따라서 위의 결과로부터 차체의 부식 및 노후를 촉진하는 요인은 질산과 황산이라는 것을 알 수 있다. 이들 중에서도 특히 황산이 질산보다 100배 이상 포함된 것으로 보아 차체의 부식과 노후를 촉진하는 주요 요인이 황산임을 알 수 있었다.

Table 1의 차체 산화 방지 장치의 10⁻³ M의 황산 표준용액과 질산 표준용액 속에서의 철판 부식방지 실험

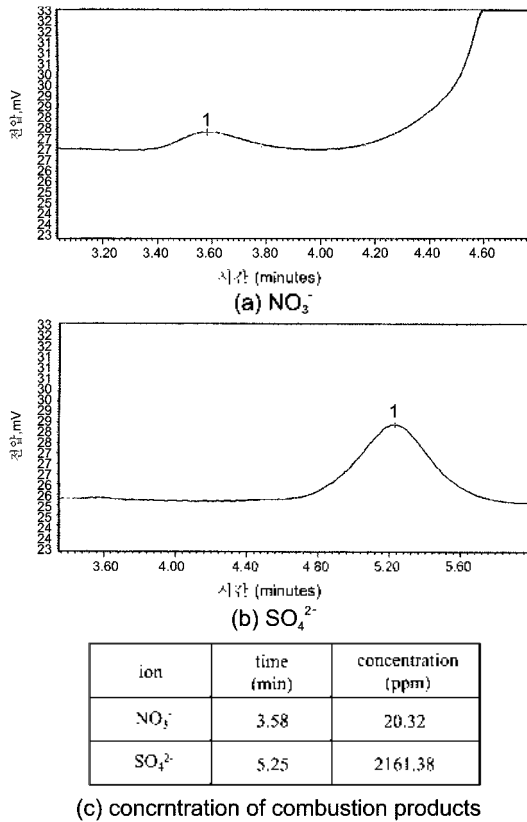


Fig. 5. Ion chromatography results of combustion products in car.

험 결과로부터 황산용액과 질산용액 속에 놓여진 철 시편의 산화 방지 효과가 매우 크다는 것을 확인하였고, 차체에서 발생하는 산들이 질산과 황산이라는 사실을 확인하였다. 따라서 차체 산화 방지 장치를 차체에 직접 부착한다면 아주 우수한 성능의 부식 및 산화 방지 효과가 있을 것으로 믿는다.

결 론

차체 산화방지 장치의 차체 부식방지 성능에 대한 기초 실험과 차체에서 발생하는 용액의 성분을 분석한 결과, 차체의 철에 대한 부식은 차체에서 발생하는 NO₂ 와 SO₂에 의해 주로 부식이 촉진되고, 철에 대한 부식 방지 성능이 세가지 용액속에서 20%에서 최고 80% 이상이 된다는 사실을 확인하였다. 따라서, 차체 산화방지 장치를 차체에 부착한다면 차체의 부식 및 산화를 효과적으로 방지할 것이다.

또한 본 연구에서 개발하고자하는 차체 산화방지 장치를 상품화한다면 그 기능과 특성이 뛰어나서 국내외적으로 매우 우수한 상품으로 그 파급효과나 기대효과가 클 것이다. 차체의 부식을 방지하므로 자동차 재료 재 활용에도 기여하여 자동차 부품의 금속과 금속합금의 재활용 회수율을 높여주기 때문에 자원 재활용에 대한 기대효과도 클 것이다.

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지성 계명대학교 자동차부품기술개발센터의 지원에 의한 것입니다.

인 용 문 헌

1. Wraglen, G. *金屬의 腐蝕과 防蝕概論*, 김대룡, 윤병하, 형성출판사, 대한민국, 1982.
2. Fedrizzi, L.; Dellonian, F.; Rossi, S.; Fambri, L.; Bonora, P. L. *Progress in Organic Coating* **2001**, *42*, 65.
3. Wang, S.; Chung, K.; Gray, M. R. *Fuel* **2001**, *80*, 1079.
4. El Achouri, M.; Infante, M. R.; Izquierdo, F.; Kerit, S.; Goullaya, H. M.; Neiri, B. *Corrosion Science* **2001**, *43*, 19.
5. Liyuan, L.; Nic, K.; Baohua, G.; Robert, P.; Charles, R. *Advances in Environmental Research* **2000**, *4*, 273.
6. Lidia, F. Q.; Pierangelo, G.; Denis, R.; Louis, S. *Surface and Coatings Technology* **2000**, *125*, 377.
7. Paul, R. II.; Frank, K. C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2000**, *64*(2), 263.
8. Frateur, I.; Deslouis, C.; Kienc, L.; Levi, Y.; Tribollet, B. *Nat. Res.* **1999**, *33*(8), 1781.
9. Stellwag, B. *Corrosion Science* **1998**, *40*(2/3), 337.
10. Odziemkowski, M. S.; Schuhmacher, T. T.; Gillham, R. W.; Reardon, F. J. *Corrosion science* **1998**, *40*(2/3), 371.
11. Zacheus, Outi M.; Martikainen, Pertti J. *The Science of the Total Environment* **1997**, *204*, 1.
12. Marcus, P.; Protopopoff, F. *Corrosion Science* **1997**, *39*(9), 1741.
13. Kleinke, M. U.; Knobel, M.; Bonugli, L. O.; Teschke, O. *Int. J. Hydrogen Energy* **1997**, *22*(8), 759.
14. Nie, T.; Wim, J.; George, G. *Progress in Organic Coating* **1997**, *30*, 255.
15. Wemer, S. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1997**, *120*, 143.
16. Ghaleb, N. S. *Applied Surface Science* **1995**, *90*, 465.
17. Smudde, G. H.; Bailey, Jr. W. I.; Felker, B. S.; George, M. A.; Langan, J. G. *Corrosion Science* **1995**, *37*(12), 1931.
18. Kirkland, W. V.; Leslie, A. N.; Paul, A. K. *Thin Solid Films* **1995**, *256*, 106.
19. Hultquist, G.; Grasjoe, L.; Lu, Q.; Akermark, T. *Corrosion Science* **1994**, *36*(9), 1459.