

써모스타트 하우징의 침전물 생성에 관한 고장분석 및 가속시험법 개발

조인희 · 형신종 · 최길영 · 원종일[†]

한국화학연구원 신뢰성평가센터
(2009년 1월 9일 접수, 2009년 2월 23일 채택)

Failure Analysis on Scale Formation of Thermostat Housing and Development of Accelerated Test Methodology

In-Hee Cho, Sin-Jong Hyung, Kil-Yeong Choi, and Jong-Il Weon[†]

Reliability Assessment Center for Chemical Materials Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea
(Received January 9, 2009; accepted February 23, 2009)

자동차용 써모스타트 하우징 피팅부상의 침전물(스케일)에 대한 고장분석을 실시하였다. 에너지분산형분석기와 전자현미 분석기를 이용하여 침전물이 부동액의 주요 첨가제 성분임을 확인하였다. 자세한 유기성분 분석을 위해 열분해 기체크로 마토그래피/질량분석을 수행한 결과, 침전물의 주성분이 벤조산이며, 소량의 아세트페논, 벤젠 및 페닐계 화합물 등으로 이루어져 있음을 확인하였다. 더불어 침전물 생성 원인은 알루미늄 하우징과 고무호스 사이에 존재하는 틈새 공간에 부동 액 성분의 침전에 따른 틈새부식에 기인한 것으로 판단된다. 이런 결과를 바탕으로 하여 써모스타트 하우징상의 침전물 생성과 틈새부식을 재현할 수 있는 가속시험기법을 개발하였다. 가속인자(온도, 습도)를 변화시키면서 실제 가동조건을 묘사하였다. 가속시험에서 얻은 침전물을 성분 분석을 통해 완벽히 재현되었음을 확인하였다.

The failure analysis of scales deposited on automotive thermostat housing has been carried out. Observations using energy dispersive spectroscopy and electron probe micro analyzer indicate that the main components of scales are some of additives of coolant used. For a detailed investigation of organic matters pyrolysis-GC/MS is employed. The result shows that the main organic component is benzoic acid and furthermore, a small amount of acetophenone, benzene and phenyl group is detected. Based on the results of failure analysis performed, the scales on automotive thermostat housing appear due to the deposition of coolant components, followed by crevice corrosion, into gap between housing and rubber hose. New accelerated test methodology, which could mimic the scale formation and the crevice corrosion on thermostat housing, is developed considering the above results. In order to reproduce the real operating conditions, the accelerating factors, i.e. temperature and humidity, are changed and programmed. The reproducibility of the accelerated test proposed is confirmed after analyzing the scales obtained from the accelerated test.

Keywords: failure analysis, accelerated test, crevice corrosion, coolant

1. 서 론

자동차 내부에서 발생하는 열은 보통 400~500 °C의 고열로 엔진의 마모와 수명을 단축시킬 뿐만 아니라, 추가적인 고장을 유발시키는 주요 원인으로 작용하고 있다. 따라서 이러한 고장원인을 사전에 방지하기 위해 자동차 내부에서 발생하는 열을 효과적으로 냉각시켜 엔진의 손상을 최소화시키는 냉각 시스템이 필요하며, 이러한 시스템은 워터 펌프(water pump), 써모스타트(thermostat), 라디에이터(radiator), 쿨링팬(cooling fan) 등의 장치로 구성되어 있다. 이 중 써모스타트 하우징은 알루미늄 소재로 비중이 작고 열전도도가 좋으며, 가공성이 우수하여 자동차용 부품 이외에도 항공기, 선박 등에 널리 사용된다. 또한 알루미늄은 반응성이 우수할 뿐만 아니라[1] 공기 노출되면 표면에 매우 단단하고 투명한 얇은 산화층 즉, 산화 알루미늄 층을 형성하여 알루

미늄 기체를 부식으로부터 보호한다[2]. 이러한 알루미늄은 산화되어도 녹이 투명해 육안으로 잘 보이지 않아 부식이 발생하지 않는 것처럼 보이지만, 자동차용 써모스타트 하우징의 알루미늄 부식은 부동액 누수 및 엔진 손상의 원인이 되기 때문에 심도 있게 다루어야 할 문제이다.

알루미늄 부식은 여러 가지 요인으로 유추할 수 있다. 먼저, 알루미늄 부식은 온도와 집적적인 관련이 있으며, 높은 온도 조건하에서 알루미늄 부식이 더욱 활성화 된다. Tabrizi[3]는 온도 상승에 따른 알루미늄 부식과의 관계를 연구를 통해 증명한 바 있으며, 액체의 산성이나 알칼리성의 정도를 나타내는 pH에 의해서도 영향을 받는다는 보고가 있다[3-6]. 또한 냉각 시스템 내에 존재하는 먼지, 스케일, 또는 축적된 모래 입자에 의해 부식이 유발되기도 하는데[7], L. Niu는[8] 에틸렌 글리콜과 물의 혼합용액에서 이 유체의 흐름성과 침적된 모래 입자에 의한 알루미늄 부식의 상관성을 연구하였다. 최근 들어 이러한 알

[†] 교신저자 (e-mail: jiweon@kriect.re.kr)

Table 1. Coolant Types used for Accelerated Test

Sample	Part no.
Coolant I	H-service
Coolant II	Q1030002
Coolant III	VC-7-A
Coolant IV	Mixture



Figure 1. Photograph showing scales and crevice corrosion on the failed thermostat housing.

루미늄 부식의 원인을 좀 더 구체화하고자 하는 다양한 이론과 실험적 모델이 소개되었고 일부 연구에서는 타당한 결론을 얻었다[9-12]. 하지만 에틸렌글리콜과 물의 혼합용액 다시 말해 부동액 사용에 의한 알루미늄 부식과의 관계 규명 시에 이를 적용하기 어렵고 제한적으로 보인다[13,14].

따라서 본 연구에서는 자동차용 써모스타트 하우징 표면에 침전물 생성과 부동액 누수가 발생한 고장품을 수집하여 고장분석을 수행함으로써 고장원인을 규명하고자 한다. 이를 위해 에너지분산형분석기(EDS), X-선 형광분석기(XRF), 열중량분석기(TGA), 열분해 기체크로마토그래피/질량분석기(pyrolysis-GC/MS), 그리고 전자현미분석기(EPMA) 등을 사용하였다. 고장분석 결과를 바탕으로 써모스타트 하우징의 침전물 생성과 틈새부식을 가속 재현할 수 있는 시험법을 제안하였으며, 써모스타트 하우징의 침전물 생성과 틈새부식 메커니즘에 대해 토의하였다.

2. 실험

2.1. 재료

자동차용 써모스타트 하우징상에 침전물과 틈새부식으로 인해 부동액의 누수가 발생한 고장품을 차종과 운전이력을 기록 후 수집하였다. 가속재현시험 시에는 부동액을 제외한 써모스타트 하우징, 고무호스, 클램프는 동일한 제품을 사용하였다. 사용된 고무호스의 재질은 Ethylene Propylene Diene Terpolymer (EPDM)이다. 가속재현시험을 위해 서로 다른 4종의 부동액을 준비하였다. Coolant I은 상업적으로 판매되고 있는 현대자동차 A/S용 부동액이며, Coolant II는 유럽산 부동액, Coolant III는 미국산 부동액이다. 또한 Coolant IV는 Coolant I, II와 III를 1 : 1 : 1 (vol%)로 혼합하여 준비하였다(Table 1).

2.2. 고장품 분석

Figure 1에서 보는 바와 같이 자동차용 써모스타트 하우징 표면에 침전물 및 스케일이 유발된 하우징 고장품을 회수한 후, 클램프와 고무호스를 분리하였다. 표면에 생성된 침전물을 파우더 형태로 조심스럽게 샘플링한 후, 전자주사현미경(SEM)을 통해 침전물의 표면을 관찰하였다. 또한 EDS, EPMA, pyrolysis-GC/MS 분석으

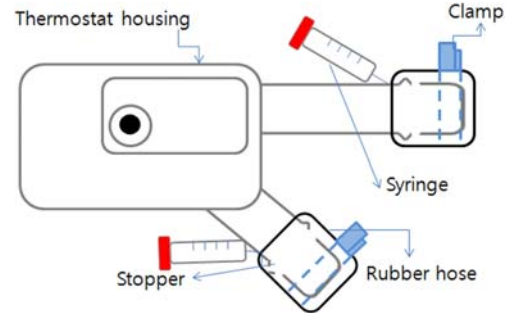


Figure 2. Schematic diagram of an accelerated testing system developed.

로 유·무기물 성분을 조사하였으며, TGA 분석으로 침전물의 열적특성을 파악하였다.

2.3. 가속재현시험

자동차용 써모스타트 하우징상의 침전물 생성과 틈새부식은 고온의 부동액 접촉에 의한 알루미늄 하우징과 고무호스 체결부 사이의 틈에서 발생하는 현상이다. 따라서 실제 자동차 운전 조건과 동일한 환경을 재현시키고자 Figure 2와 같이 재현시험 장치를 설계하였다. 주사기를 이용하여 4종의 부동액을 2 mL씩, 주 3회 주입시켰다. 보다 용이한 틈새부식 환경을 만들기 위해 고무호스를 stopper 윗부분까지 올려 클램프를 체결하였다. 실제 운전조건을 묘사해 주기 위해 Vötsch사의 항온-항습 챔버 VC7034를 사용하여 온도와 습도를 변화시켰다(Figure 3(a), (b)). 재현시험 기간은 시험 시작 일을 기준으로 6, 10, 14주이며, 그 이후 하우징에 체결되어 있는 고무호스와 클램프를 분리하여 시간 경과에 따른 침전물의 생성정도를 확인하고 성분 분석을 수행하였다.

2.4. 성분 분석

2.4.1. XRF 분석

Seiko Instruments사의 SEA5120 X-선형광분석기로 사용된 부동액의 종류와 구성성분을 확인하였다. 가속전압은 15 kV와 50 kV로 측정하였다. 물을 혼합하지 않은 원액의 부동액을 가열로에서 800 °C까지 서서히 올려가면서 증발 건조 시켰으며, 최종적으로 800 °C에서 약 5 h 정도 유지시킨 후, 잔여물을 회수하여 분석하였다.

2.4.2. SEM-EDS 분석

JEOL사 JSM-6700F 전자주사현미경을 사용하여 침전물의 모폴로지(morphology)를 확인하였다. 이때 가속전압은 5 kV이며, 시료를 백금 코팅 처리한 후 관찰하였다. 위와 동일한 가속전압으로 Thermo NORAN 에너지분산형분석기를 사용하여 침전물의 원소성분을 분석하였다.

2.4.3. EPMA 분석

JEOL사의 JXA-8100 전자현미분석기를 사용하여 침전물의 성분을 재차 확인하였으며, 가속전압은 20 kV로 측정하였다.

2.4.4. TGA 분석

TA사 Q500 열중량분석기로 질소 분위기하에서 재현침전물과 고장품에서 회수한 침전물을 상온에서부터 900 °C까지 승온하여 침전물에 존재하는 유기물과 무기물의 함량을 확인하였다. 승온 속도는 10 °C/min으로 고정하였다.

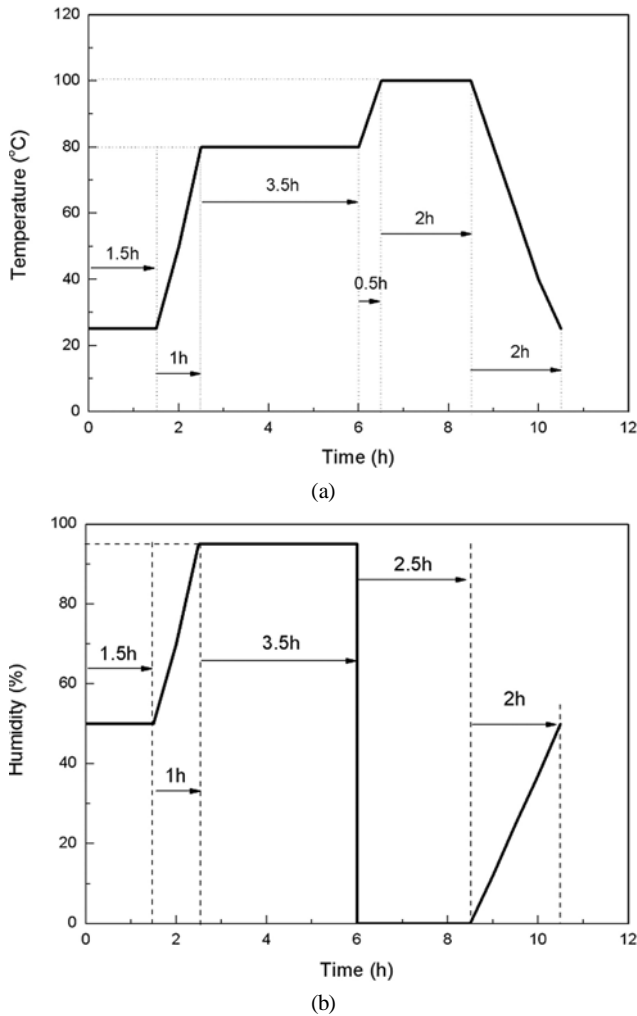


Figure 3. Experimental conditions during accelerated test : (a) temperature vs. time, and (b) humidity vs. time.

2.4.5. Pyrolysis-GC/MS 분석

기체크로마토그래프(GC)와 열분해기(pyrolyzer)는 각각 Agilent사의 6890 N과 Frontier LAB사의 2020 iD를 사용하였다. 또한 질량분석검출기(MS)는 Agilent사의 5973N 모델을 사용하였다. 열분해 온도와 계면 온도는 각각 500 °C와 320 °C이며, 분위기 가스로 헬륨(He)을 사용하였다. 또한 열분해기 유입구(inlet)의 split ratio와 split flow는 각각 100:1과 89.5 mL/min로 설정하고 컬럼은 5% diphenyl과 35% dimethyl polysiloxane의 고정상으로 구성된 Ultra ALLOY-5 모세관을 사용하였다. 또한 GC는 50~320 °C의 온도구간에서 10 °C/min의 승온 속도로 분석하였다.

추가적으로 Coolant I에 함유된 유기성분을 구체적으로 관찰하기 위해 온도구간별 성분 분석을 수행하였다. 온도구간별 측정 범위는 TGA 결과를 고려하여 Table 2와 같이 세분화 하여 측정하였으며, 분석 전 부동액 내 존재하는 수분 제거를 위해 시료를 120 °C 오븐에서 약 24 h 동안 건조하였다. 건조된 시료는 승온 속도 10 °C/min로 분석하였으며, Step i의 분석 완료 후, 같은 방법으로 온도구간 ii~iv에서 반복 측정하였다.

Table 2. Conditions of Temperature-separated Pyrolysis-GC/MS Analysis for Coolant I

Step	Temperature range (°C)
i	60 to 150
ii	150 to 330
iii	330 to 400
iv	400 to 560

Table 3. XRF Results of the Coolants used in This Study

Atom	Coolant I (wt%)	Coolant II (wt%)	Coolant III (wt%)
Na	16.3	81.2	83.4
Si	9.1	10.3	9.2
P	16.4	-	-
K	57.9	2.4	1.1
Etc	Mn, Fe	Fe, Zn, Ca	Ca, Fe

3. 결과 및 고찰

3.1. 부동액 분석

자동차용 부동액의 주성분은 에틸렌글리콜(EG)과 디에틸렌글리콜(DEG), 트리에틸렌글리콜(TEG) 등이 있으며, 부식 방지제와 산화방지제 등의 다양한 첨가제를 혼합함으로써 추가적인 기능을 부여한다. 부동액은 부식방지제의 성분에 따라 크게 인산염계, 질산염계, 유기산염계, 붕산염계의 부동액으로 구분된다. 본 연구에서는 서로 다른 부동액을 사용함으로써 부동액 종류에 따른 침전물 생성의 상관관계를 고찰하였다. 따라서 본 연구에서 사용된 Coolant I, II, III을 X-선 형광분석기를 이용하여 구성 성분을 분석하여 Table 3에 정리하였다. Coolant I에서는 Na, Si, K, P가 검출되었으며, 그 외 Mn, Fe가 검출되었다. 여기서 P와 K는 부식 생성을 방지하기 위해 첨가된 방청제 성분으로 보이며, Na는 pH 조절제로 사용된 수산화나트륨의 성분이고 Si는 실리콘 소포제(silicone antifoaming agent)에 의해 기인한 것으로 판단된다. Coolant I은 16.4 wt%의 P 성분이 검출된 것을 미루어 인산염계 부동액을 확인하였으며, Coolant II와 Coolant III에서 P가 전혀 검출되지 않은 것으로 보아 Coolant I과는 이종의 부동액인 것을 확인할 수 있었다.

Coolant I에 함유된 화합물의 성분을 좀 더 세밀하게 분석하기 위해 Table 2와 같이 온도구간으로 세분화하여 분석하였다. Pyrolysis-GC/MS 측정결과 Figure 4와 같은 다양한 유기물 성분이 검출되었으나, 본 연구에서는 침전물 생성과 틈새부식을 유발시키는 유기성분을 중심으로 실험결과를 설명·고찰하고자 한다. Coolant I을 pyrolysis-GC/MS로 분석한 결과, Step i과 ii에서 부동액의 주성분인 EG, DEG, TEG 및 벤조에이트(benzoate)가 검출되었으며, Step iii과 iv에서 벤조티아졸(benzothiazole)계 화합물과 페닐계 화합물 등이 검출되었다.

Coolant I는 EG, DEG, TEG을 주성분으로 벤조산(benzoic acid), 벤조티아졸계 화합물 및 기타 첨가제를 혼합하여 제조하는 것으로 알려져 있으며, 벤조산은 수산화나트륨(NaOH)을 가지고 pH를 적정함으로써 Figure 5(a)와 같은 무기계 벤조에이트(benzoate)의 형태로 전환하여 사용한다. 또한 이러한 방법으로 제조된 부동액은 물과 함께 혼합하여 사용함에 따라 쉽게 이온화 되며, Figure 5(a) 형태로 존재하던 무기계 벤조에이트가 방청제 성분 중 하나인 K와 반응함으로써 Figure 5(a) 혹은 Figure 5(b) 두 가지 형태로 존재하게 된다. 이러한 무기계 벤조에이트들은 틈새부식이 진행되는 과정에서 수소이온들과 이온교환하여

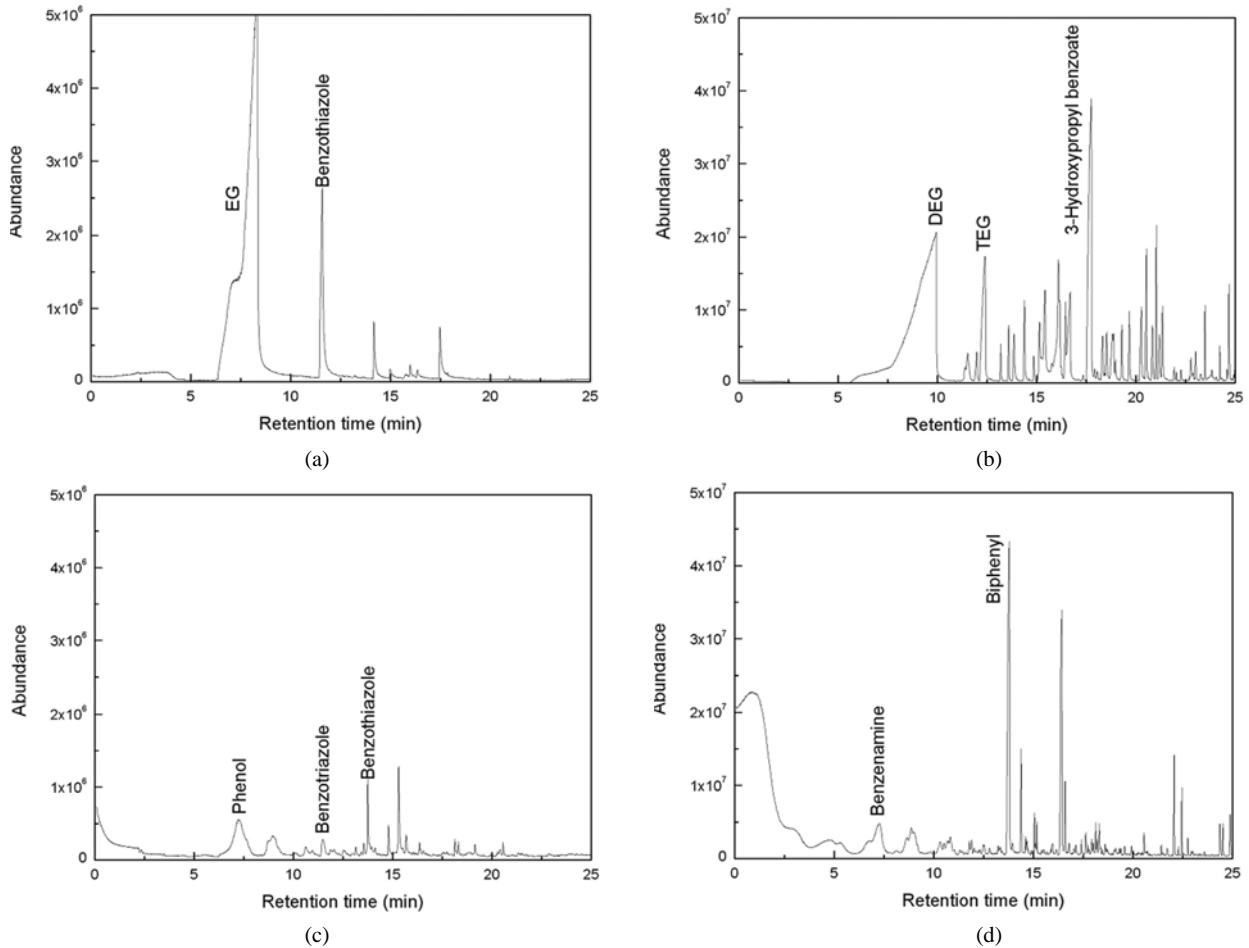


Figure 4. Temperature-separated pyrolysis-GC/MS for Coolant I : (a) Step i, 60 to 150 °C, (b) Step ii, 150 to 330 °C, (c) Step iii, 330 to 400 °C and (d) Step iv, 400 to 560 °C.

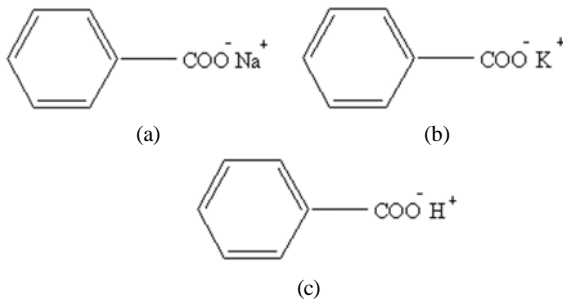


Figure 5. Benzoate types and benzoic acid existed in Coolant I : (a) sodium benzoate, (b) potassium benzoate and (c) benzoic acid.

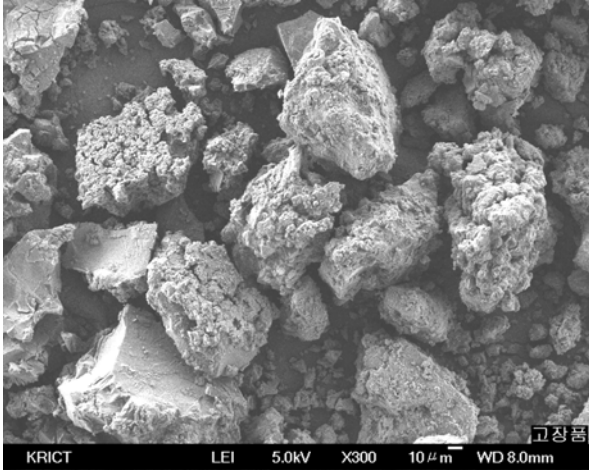
Figure 5(c)와 같은 벤조산의 생성을 용이하게 한다. 여기서 주목해야 할 점은 물에 대한 벤조산의 용해도는 상온에서 3.4 g/1000 mL인 것에 반해 벤조에이트의 용해도는 53.0 g/100 mL으로서[15] 벤조산이 벤조에이트에 비해 수용성이 현저히 낮기 때문에 쉽게 침전된다[16]. 따라서 써모스타트 하우징 침전물의 생성원인은 부동액 내에 존재하던 벤조에이트 성분이 벤조산으로 전환되면서 하우징 표면에 침전물로 침적된 것으로 판단된다.

3.2. 고장품 분석

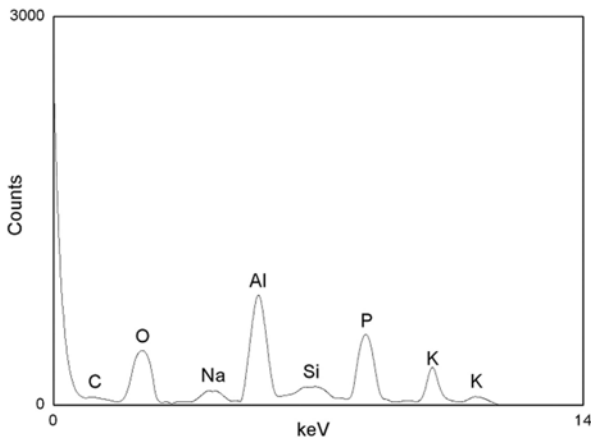
고장품에서 회수한 침전물의 표면을 전자주사현미경으로 확인한 결과, Figure 6(a)와 같이 침전물들이 서로 응집되어 알갱이 형태를 이루고 있는 것을 확인하였다. 이를 EDS로 성분 분석을 수행한 결과는 Figure 6(b)와 같으며, 고장품에서 회수한 침전물의 주성분은 K, Na, P, Al로 나타났다. 고장품 분석의 주성분인 Al은 써모스타트 하우징이 부동액 및 고온의 열에 장기적으로 노출되어 알루미늄 산화가 가속화됨에 따라 하우징 표면에 누적됨으로써 검출된 것으로 사료된다. 이외 고장품에서 검출된 Na, K, P, Si 원소는 앞서 XRF에서 설명한 바와 같이 부동액의 pH 조절제 및 부식방지제와 소포제에 의해 일부 검출된 것으로 보이며, 그 밖에 Cu, Fe, Zn가 소량 검출되었다.

또한 EDS 분석을 통해 확인된 원소들을 분해능(resolution)이 보다 좋은 전자현미분석기(EPMA)로 재확인한 결과, C, O와 같은 유기물 성분과 Na, K가 더불어 검출되었으며, 알루미늄 부식 침전물로 인한 Al 성분 및 인산염계 부동액 사용에 따른 P 성분이 검출되었다. 이의 분석결과는 EDS 성분 분석 결과와 정확히 일치함으로써 EDS 분석의 신뢰성을 확보할 수 있었다.

Figure 7은 고장품에서 회수한 침전물의 열적거동을 보여준다. TGA를 통해 확인한 스펙트럼은 총 3단계의 중량 감소를 보였다. 초기 중량 감소는 시료 내에 존재하는 수분의 증발에 의한 것으로 사료되며[17],



(a)



(b)

Figure 6. SEM and EDS analyses of scales on the failed thermostat housing.

두 번째 큰 폭의 중량 감소와 마지막 단계의 무게 저하는 부동액 내에 혼합되어 있는 첨가제 및 기타 화합물들의 분해 및 휘발에 의한 것으로 보인다. 더불어 침전물을 900 °C까지 승온하여 실험한 결과, 최종 잔유물은 초기 시료량의 약 60% 정도만이 잔류하는 것으로 나타났다.

Figure 8은 고장품에서 회수한 부식침전물의 pyrolysis-GC/MS 분석 결과로서 주성분으로 벤조산이 검출되었다. 벤조산은 Figure 5(c)의 형태로 존재하며, 앞서 설명한 바와 같이 벤조에이트 성분보다 침적이 용이하기 때문에 하우징 표면에 누적된다. 이외 소량의 아세트페논 (acetophenone), 벤젠(benzene), 페닐계 화합물(biphenyl)이 더불어 검출된 것으로 보아 Figure 5(a)와 5(b)와 같은 벤조에이트 형태의 화합물도 함께 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 기타 열분해 부산물도 추가로 검출되었다.

3.3. 가속재현시험

Figure 2와 같은 장치를 사용하여 고장품에서 관찰된 침전물과 틈새 부식을 재현할 수 있는 가속시험법을 개발하였다. 가속재현실험 결과, 재현시험 6주차의 경우 4종류의 부동액 모두 재현침전물이 생성되지 않았으며, Coolant II와 III는 재현시험을 완료한 14주차에서도 침전물이 생성되지 않아 본 연구의 결과에서 제외하였다. 재현품 표면의 침전물을 고장품과 동일한 방법으로 채취한 후, SEM을 이용하여 관찰하

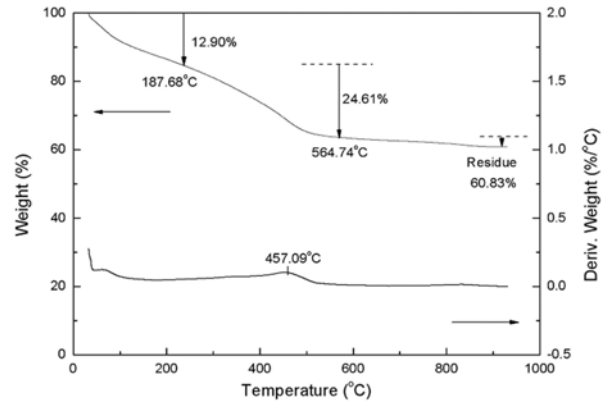


Figure 7. TGA profile of scales on the failed thermostat housing.

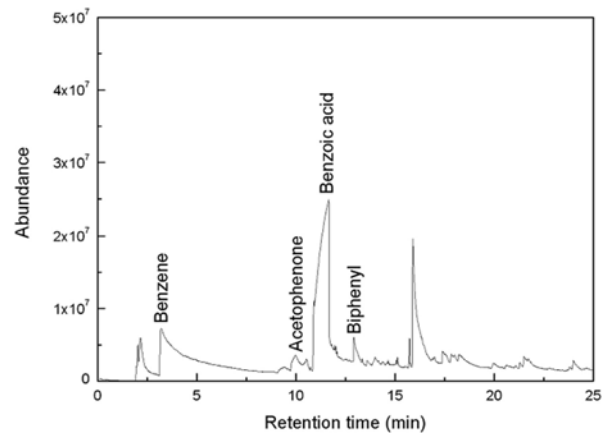


Figure 8. Pyrolysis-GC/MS spectrum of scales on the failed thermostat housing.



Figure 9. Photograph showing scales and crevice corrosion reproduced by the accelerated test.

였다. Figure 9는 가속재현시험 중 가장 많은 침전물이 생성된 Coolant I-14주 시료의 재현침전물로서 육안 상으로 고장품의 침전물 양상 (Figure 1)과 유사함을 확인하였다.

SEM과 EDS를 이용하여 재현침전물의 모폴로지와 성분을 확인하였다. Figure 10은 Coolant I와 IV의 재현주기 10, 14주 재현침전물의 SEM 사진으로 모든 재현침전물은 고장품과 동일한 모폴로지를 이루고 있음을 확인하였다. Figure 11(a)와 11(b)는 10주차 재현시험을 통해 얻어진 Coolant I과 Coolant IV의 재현침전물의 EDS 측정결과로서 고장품과 비교하여 볼 때 K, Na, Al는 동일하게 검출되었으나, P는 검출되지 않았고 14주차 시료인 Figure 11(c)와 11(d)에서 P이 검출되기 시작하였다. 이는 재현주기 10주차부터 알루미늄 부식이 유발되고 그 이후 비교적 소량 성분의 P가 틈 내부에 침적·고형화 된 것으로 보인다.

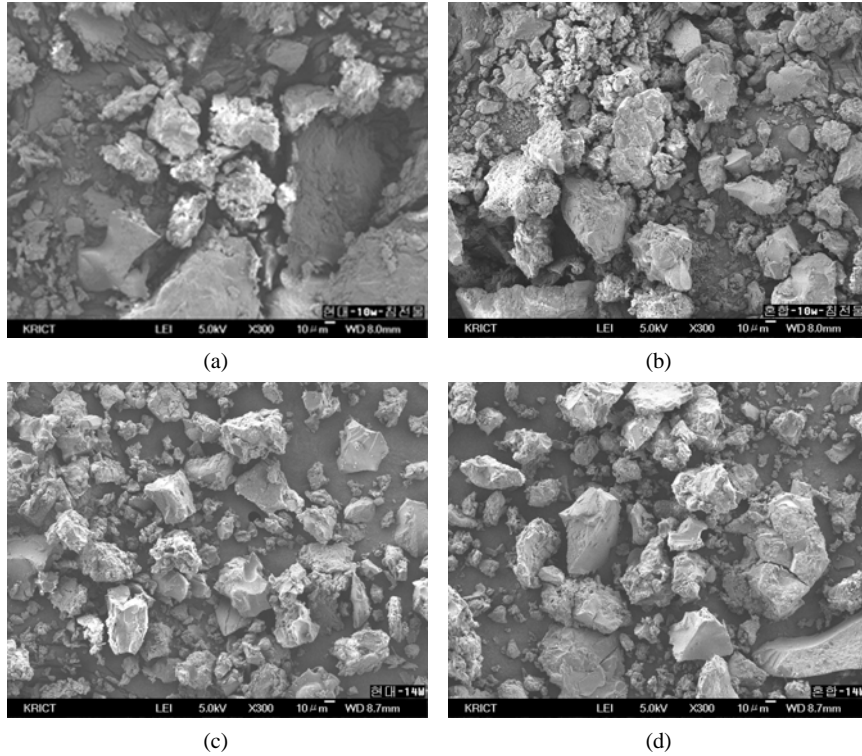


Figure 10. SEM micrographs of scales reproduced by the accelerated test : (a) Coolant I-10 weeks, (b) Coolant IV-10 weeks, (c) Coolant I-14 weeks and (d) Coolant IV-14 weeks.

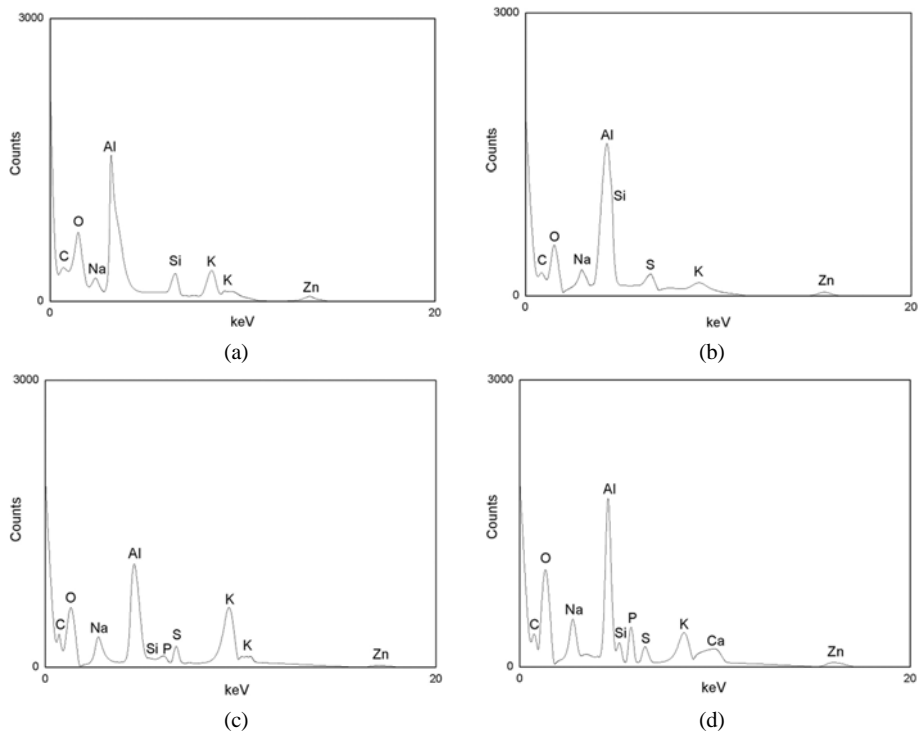


Figure 11. EDS spectra of scales reproduced by the accelerated test : (a) Coolant I-10 weeks, (b) Coolant IV-10 weeks, (c) Coolant I-14 weeks and (d) Coolant IV-14 weeks.

Coolant I-14주와 Coolant IV-14주 재현침전물의 열적거동을 Figure 12(a)와 12(b)에 나타내었다. 두 침전물 모두 3단계의 중량 감소를 보이

며, 최종 잔유량은 각각 약 45%, 53% 정도로 나타났다. 첫 번째 수분 증발에 의한 중량 감소와 두 번째 넓은 범위의 중량 감소는 벤조산의

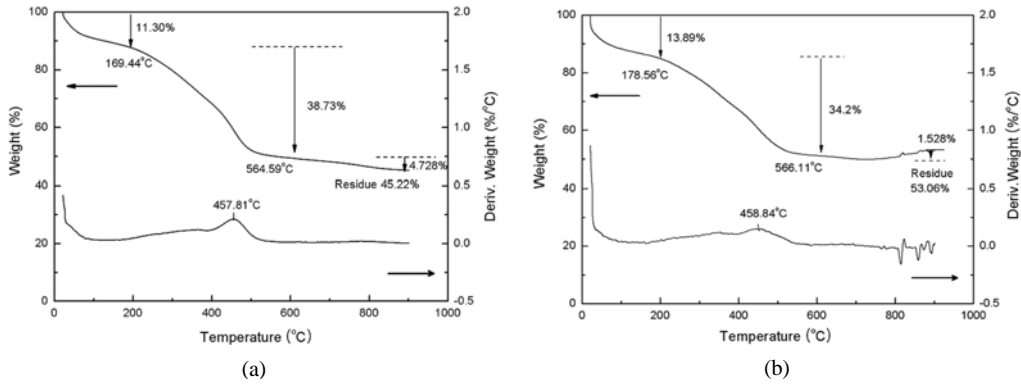


Figure 12. TGA spectra of the deposit : (a) Coolant I-14 weeks and (b) Coolant IV-14 weeks.

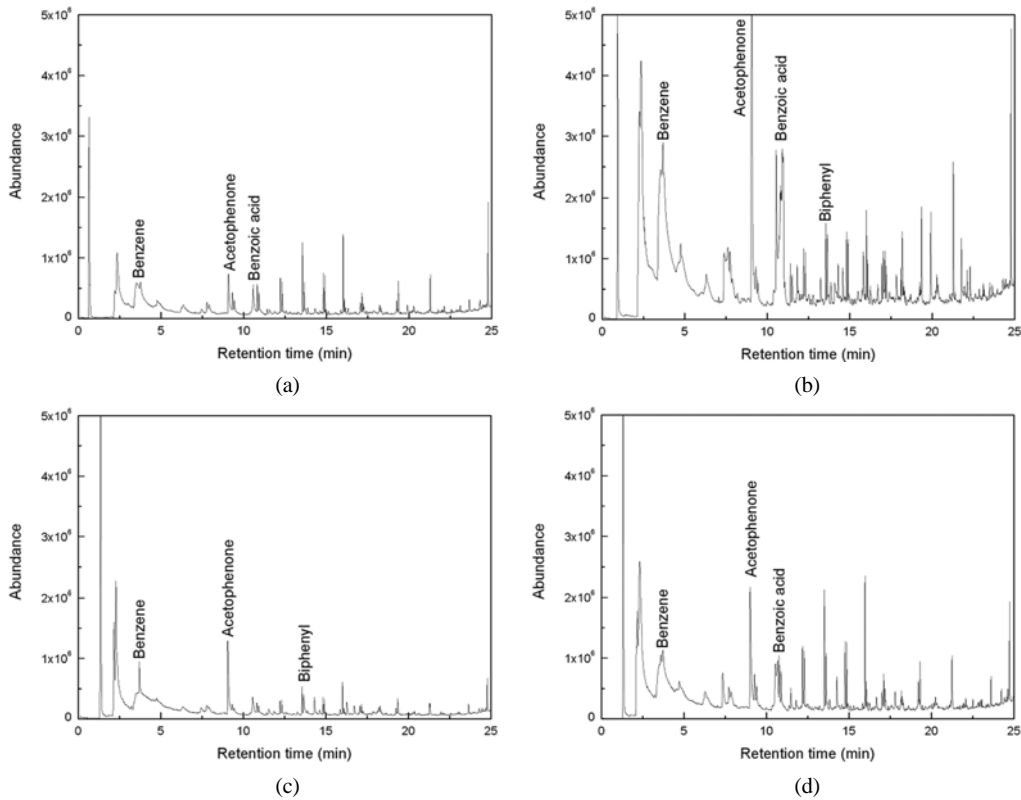


Figure 13. Pyrolysis-GC/MS spectra of scales reproduced by the accelerated test : (a) Coolant I-10 weeks, (b) Coolant I-14 weeks, (c) Coolant IV-10 weeks and (d) Coolant IV-14 weeks.

끓는점이 249.2 °C[15]인 것을 미루어 볼 때 벤조산의 열분해 피크이며, 마지막 단계의 중량 감소는 벤조에이트의 열분해에 의한 biphenyl과 terphenyl의 스펙트럼으로 보인다. Figure 12(a)와 12(b)의 두 스펙트럼을 고장품의 스펙트럼(Figure 7)과 비교하여 보았을 때 최종 잔류량 및 중량 감소량의 차이는 다소 있으나, 고장품의 TGA 스펙트럼이 Coolant I-14주 스펙트럼과 거의 유사하며, 이는 앞선 EDS 결과에서도 보았듯이 고장품에서 회수한 침전물의 성분을 재현시험 14주차에서 완벽히 재현되었음을 보여준다.

Coolant I 사용에 따라 생성된 10, 14주차 재현침전물의 pyrolysis-GC/MS 분석 결과인 Figure 13(a)와 13(b)는 고장품에서와 동일한 벤젠(benzene), 아세토폰(acetophenone), 벤조산(benzoic acid)이 모두 검출

되었다. 한편 Coolant IV의 경우, 벤조산이 Coolant IV-10주 재현침전물에서는 관찰되지 않았지만(Figure 13(c)), Coolant IV-14주 재현침전물에서는 벤조산이 검출되었다(Figure 13(d)). 이를 검증하기 위해 각 시료 당 벤조산이 검출되는 체류시간을 기준으로 스펙트럼 변화를 조사하였다(Figure 14). 질량분석기를 통한 벤조산의 검출 여부는 전자빔에 의해 조각난 이온들의 질량 대 하전비를 나타내는 m/z값으로 확인할 수 있다. Coolant I-10주, 14 및 Coolant IV-14주 재현침전물에서는 벤조산의 특성피크로 볼 수 있는 m/z값 122에서 강한 피크를 확인하였다(Figure 14(a), (b), (d)). 반면, Coolant IV-10주 재현침전물 시료에서는 상대적으로 미약한 m/z값 122의 특성피크에 기인하여 질량분석기상에서 벤조산이 검출되지 않았다(Figure 14(c)). 위의 실험결과를 볼 때, 재

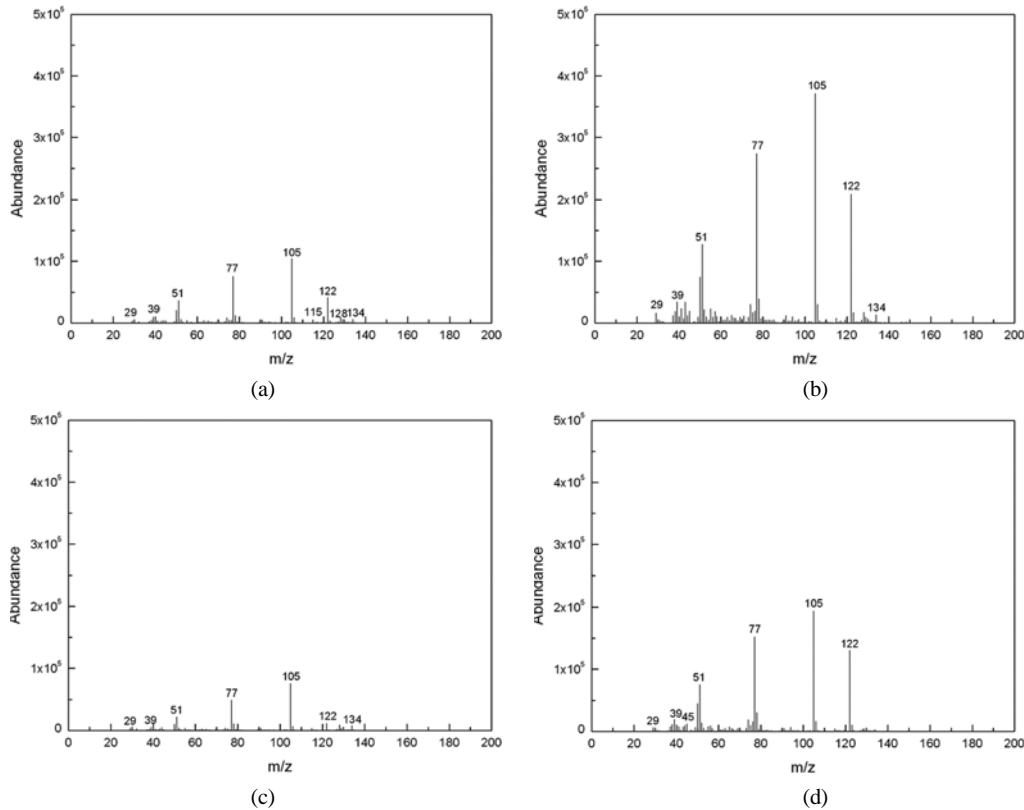


Figure 14. Mass spectra of scales reproduced by the accelerated test : (a) Coolant I-10 weeks, (b) Coolant I-14 weeks, (c) Coolant IV-10 weeks and (d) Coolant IV-14 weeks.

현시간이 경과함에 따라 벤조산의 생성량이 증가함을 확인하였으며, 혼합 부동액으로 이루어진 Coolant IV의 결과와 비교하였을 때, 순수 Coolant I을 사용한 재현시험의 경우가 벤조산의 생성이 더욱 용이한 것으로 보인다. 따라서 써모스타트 하우징 부식침전물은 첨가제의 종류와 함량 및 시간에 의해 영향을 받는 것으로 판단된다.

4. 토 의

4.1. 침전물 생성과 틈새부식 메커니즘[18,19]

자동차용 써모스타트 하우징은 고온의 부동액 및 수분에 의한 부식 환경을 형성하고 특정 부분에 침전물의 생성 및 국부적인 틈새부식이 유발된다. 자동차용 써모스타트 하우징 표면의 침전물 생성 및 틈새 부식은 Figure 15와 같이 설명할 수 있다.

금속 또는 합금으로 만들어진 볼트, 리벳, 와셔 등과 같은 조임 기구 또는 침전된 먼지, 모래 등의 불용성 고체, 그 외 비금속 개스킷 혹은 패킹 등 금속과 금속 사이의 틈에서 발생하는 부식을 틈새부식이라 일컬으며, 금속과 비금속 사이의 틈에서 금속 표면에 발생하는 부식은 침전부식 또는 개스킷부식이라 일컬어지기도 한다. 금속 표면의 틈이 물을 흡수한 경우에는 외부 표면은 건조하더라도 틈새부식을 일으킬 수 있다[20]. 본 연구 역시 이와 유사한 사례로써 알루미늄 하우징과 고무호스 사이의 틈에 부동액이 흘러들어가 침적되면서 틈새부식을 유발한 경우이다. 일정량의 산소와 수분이 존재하는 알루미늄 하우징과 고무호스 틈새 사이에서 초기 반응물질인 알루미늄 이온이 식 (1)과 같이 생성되며, 식 (1)의 반응을 거쳐 생성된 Al^{3+} 이온은 식 (2)와 같이 수화 반응(hydrolysis)으로 $Al(OH)_3$ 층을 생성한다. 또한 식 (2)

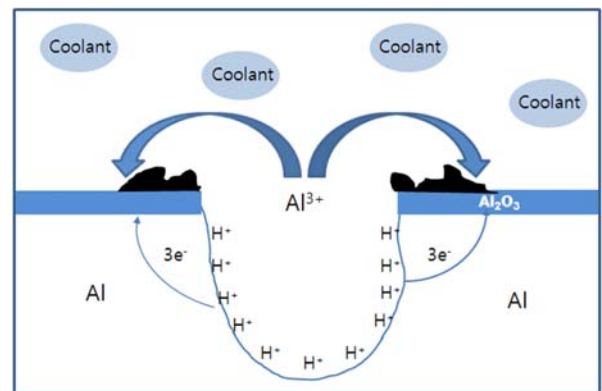
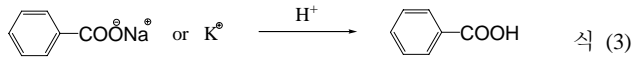
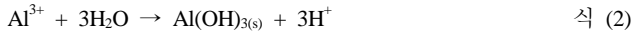


Figure 15. Mechanism of scale formation and crevice corrosion onto aluminum substrate.

와 같은 반응경로를 통해 연쇄적으로 생성된 H^+ 이온은 부동액 내에 존재하는 Na^+ 및 K^+ 와 이온교환 반응을 거쳐 벤조산을 생성시킴으로써 불용성의 침전 생성물을 만들어 낸다(식 (3)). 유기산의 일종인 벤조산은 일부 연구에서 부식방지제로서의 역할을 한다고 알려져 있지만 [21]. 본 연구 결과를 바탕으로 볼 때 아래 식과 같은 부식 반응경로를 통해 생성된 벤조산의 경우 부식방지제의 효과보다는 용해도가 낮은 단점으로 인한 침전물 생성과 이에 따른 틈새부식의 효과가 더 큰 것으로 판단된다. 이러한 반응경로로 생성된 침전물이 부동액 유입 경로에 누적되거나 알루미늄 표면의 산화 피막층(Al_2O_3)이 약한 부분에도 입되면서 온도, 습도 등의 기타변수들과 함께 틈새부식을 일으키는 원

인이 되며, 틈새부식으로 인한 공식(corrosion pit)이 일부 발견된다[16].



더불어 써모스타트 하우징상의 침전물 생성과 틈새부식 후, 부동액 누수현상에 관한 누수 메커니즘의 규명을 위한 연구가 전체 시스템관점에서 추가적으로 진행 중에 있다.

5. 결 론

자동차용 써모스타트 하우징 표면에 생성된 침전물 성분을 분석하고 고장원인을 조사하였다. 고장품의 침전물을 에너지분산형분석기를 통해 성분 분석한 결과, 부동액의 첨가제로 사용된 유·무기물 성분과 써모스타트 하우징의 틈새부식으로 인한 알루미늄이 검출되었다. Pyrolysis-GC/MS 분석 결과, 침전물 생성과 틈새부식의 주요원인으로 추정되는 벤조산이 검출되었다. 이러한 분석 결과를 바탕으로 고장품과 같은 침전물과 틈새부식을 재현할 수 있는 가속재현시험법을 개발하였으며, 결론적으로 써모스타트 하우징상의 침전물 생성과 틈새부식의 주요 원인은 하우징 표면의 장기적인 수분 접촉과 벤조에이트 성분이 수소이온과 반응하여 벤조산으로 치환됨으로써 침전물 생성을 촉진시키며, 온도, 습도와 같은 기타 여러 변수들에 의해 가속화된다.

감 사

본 연구는 지식경제부 부품·소재신뢰성기반기술확산사업(TS084-04)의 지원을 받았으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Chen, K. J. Howe, J. Dallman, and B. C. Letellier, *Corros. Sci.*, **50**, 1046 (2008).
2. K. R. Trethewey and J. Chamberlain, *Corrosion for Students of Science and Engineering*, Longman Scientific & Technical, Hong Kong, 281 (1988).
3. M. R. Tabrizi, S. B. Lyon, G. E. Thompson, and J. M. Ferguson, *Corros. Sci.*, **32**, 733 (1991).
4. S. I. Pyun and S. M. Moon, *J. Solid State Electr.*, **4**, 267 (2000).
5. J. R. Davis, *Corrosion of Aluminum, and Aluminum Alloy*, ASM International, Materials Park, Ohio, 27 (1999).
6. W. Stumm and J. J. Moran, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, Third ed., John Wiley & Sons, New York, 273 (1995).
7. G. A. Zhang, L. Y. Xua, and Y. F. Chenga, *Electrochim. Acta*, **53**, 8245 (2008).
8. L. Niu and Y. F. Cheng, *Wear*, **265**, 367 (2008).
9. M. Frerichs, F. Voigts, and S. Hollunder, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 108 (2005).
10. M. D. Bermudez, A. E. Jimenez, and G. M. Nicolas, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 7295 (2007).
11. F. Deflorian, S. Rossi, and S. Prosseda, *Mater. Design*, **27**, 758 (2006).
12. L. P. Tian, X. H. Zhao, Y. Zuo, J. M. Zhao, and J. P. Xiong, *Mater. Chem. Phys.*, **104**, 24 (2007).
13. E. Akiyama, M. Stratmann, and A. W. Hassel, *J. Appl. Phys.*, **39**, 3157 (2006).
14. E. M. Sherif and S.-M. Park, *Electrochim. Acta*, **51**, 1313 (2006).
15. M. Windholz and S. Budavari, *The merck index*, 10th Ed., 155, Merck & Co., Inc., Rahway, New Jersey (1983).
16. J. Zaharieva, M. Milanova, M. Mitov, L. Lutov, S. Manev, and D. Todorovsky, *J. Alloys Compd.*, in Press (2008).
17. S. Kim, M.-H. Cho, and S. J. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 16 (2006).
18. A. Pardo, M. C. Merino, S. Merino, F. Viejo, M. Carboneras, and R. Arrabal, *Corros. Sci.*, **47**, 1750 (2005).
19. S. Strelkopytov and C. Exley, *Polyhedron*, **25**, 1707 (2006).
20. D. A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*, 2nd Ed., 31, Prentice Hall, Inc., Upper Saddle River, New Jersey (1996).
21. R. K. Dinnappa and S. M. Mayanna, *J. Appl. Electrochem.*, **11**, 111 (1981).