

알루미늄 실린더헤드의 내식성에 미치는 부동액의 영향

Effect of the Anti-Freeze Coolant on the Corrosion Resistance of Aluminum Cylinder Heads

김 영 찬*, 배 도 인**
Yeung-chan Kim, Do-in Bae

ABSTRACT

In this study, the corrosion resistance of the aluminum casting commercial materials used in the automotive engine parts with respect to the anti-freeze coolant environment has been tested by the potentiodynamic method. Especially, the effect of borax additive in engine coolant on the corrosion resistance of the aluminum casting materials has been evaluated. It was found that the borax in commercial engine coolant, used to prevent the corrosion in cast iron engine, causes a pit corrosion of aluminum casting materials at high temperature. During the engine endurance test with the coolant containing borax, the aluminum cylinder head was failed by the pitting corrosion near the exhaust port. Conclusively, it was suggested that the use of borax in the anti-freeze coolant be restricted for the automotive with aluminum cylinder head.

주요기술용어 : Aluminum Casting Materials (알루미늄 주물재), Cylinder Head (실린더헤드), Anti-Freeze Coolant (부동액), Corrosion (부식)

1. 서 론

엔진의 경량화를 목적으로 대부분의 가솔린 기관에서는 알루미늄 실린더헤드를 채용하고 있으며 최근에는 실린더블록까지도 알루미늄 소재가 채택되어 이미 실용화되고 있다. 그러나 알루미

늄은 엔진냉각계통에서 부식발생이 우려되는 금속속중의 하나이기 때문에 부식방지를 위해 내식알루미늄, 방식표면처리의 채용 이외에도 부동액내의 방청제 첨가 등이 추천되고 있다^(1,2).

부동액내의 첨가제는 여러 종류의 것들이 알루미늄 엔진에 적합하게 개발되어 사용되고 있으나, 종래에 주철 엔진에 적합한 용도로 개발되어 사용되던 것이 시중에서 무분별하게 알루미늄 엔진에도 투입되고 있는 실정이다. Table 1에 나타낸 바와 같이 부동액은 여러 가지 첨가제로 구성되어 있는데 그 중 붕산소다(borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)의

* 정회원, 안동대학교 기계공학부

** 삼성자동차 중앙연구소

경우 기존 엔진의 주철이나 강에 대한 방식목적으로 첨가되어 사용되고 있었으나, 알루미늄 엔진에서는 장시간 사용시 가수분해에 의해 알루미늄 부품의 부식을 초래할 가능성이 있다. 특히 엔진 냉각계통에서 알루미늄 부품의 부식현상은 온도가 높고 유속이 빠른 국부적인 영역, 즉 실린더 헤드 연소실측의 배기포트 주변부에서 공식(pitting)의 형태로 나타남이 알려져 있다⁽¹⁾.

Table 1 부동액 첨가제별 역할

구분	첨가제	역 할
1	borax	· 주철, 강의 방식 · hard water와의 적합성 · buffer 역할
2	amine	· 금속의 방식 · pH의 완충작용
3	silicate염	· 알루미늄의 방식
4	phosphate염	· 비철금속의 방식 · buffer 역할
5	유기계 (triazole)	· 구리의 방식
6	carboxyl, benzoate염	· 비철금속의 방식

따라서 본 연구에서는 첨가제의 종류가 다른 두 가지의 부동액에 대하여 알루미늄 주물재 시험편의 부식발생형태 및 재질별 내식성을 평가하고, 또한 엔진내구시험을 실시하여 첨가제가 알루미늄 엔진부품의 부식에 미치는 영향을 고찰하였으며, 나아가 국내시판 부동액의 구분별한 사용에 의해 발생할 수 있는 문제에 대해 지적하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험대상

부식시험에 사용된 재질은 국내의 엔진의 실린더헤드용으로 널리 사용되고 있는 AC2A 와 AC2B이며 이에 대한 화학성분은 Table 2에 나타내었다. 시험편은 실린더헤드 실부품에서 채취하여 사용하였으며 또한 두 재질 모두 주조후 T7

열처리를 행하였다. 한편, 엔진내구시험에서 사용된 엔진의 재원은 Table 3과 같으며, 3종류가 모두 알루미늄 재질의 DOHC형식이다.

Table 2 각 재질별 화학성분 분석결과

성분	AC2A	AC2B
Cu	3.431	3.410
Si	5.665	6.160
Mg	0.186	0.220
Zn	0.139	0.010
Fe	0.571	0.180
Mn	0.433	0.030
Ni	0.020	0.005
Ti	0.035	0.020
Al	Rem	Rem

Table 3 엔진주요제원

구분	엔진①	엔진②	엔진③
엔진형식	직렬4기통 DOHC	직렬4기통 DOHC	V형6기통 DOHC
배기량	2000cc	2000cc	2500cc
헤드소재	AC2A	AC2B	AC2A

2.2 사용부동액

본 실험의 주목적인 부식에 대한 부동액 첨가제의 영향을 비교 분석하기 위해 시중에서 유통되고 있는 제품중 첨가제의 종류가 다른 것으로 알려진 두가지 제품을 선정하여 부동액의 농도가 10%가 되도록 희석시켜 부식시험에 이용하였다. 본 실험에 사용한 부동액의 첨가제에 대한 분석결과는 Table 4에 나타낸 바와 같이 붕산소다의 유무로 구분될 수 있다. 붕산소다는 일반적으로 철계 부품의 방식을 위해 첨가하는 것으로서 장시간 사용시 가수분해에 의해 생성된 가성소다(NaOH)에 의해 알루미늄 부품의 부식을 초래하는 문제점이 있다. 따라서 두가지 제품에서 첨가제 차이점이 본 실험의 주 목적과 부합됨을 파악할 수 있다. 일반적으로 부동액은 사용환경(특히

온도)에 따라 희석수를 적당량 혼입하여 적정농도를 유지하여야 한다. 이때 사용되는 희석수의 선정에도 세심한 주의가 필요하며 구체적으로는 희석수의 pH, 전경도, 염소이온 (Cl⁻)의 농도 등이 부식발생 및 축진에 영향을 미칠 수 있는 요인으로 알려져 있다⁽⁴⁾. 본 실험에 사용된 희석수의 분석결과, pH는 약 7.5, 염소이온의 농도는 최대 12.5 ppm, 전경도는 평균 97 ppm 정도를 나타내었다. 이는 선진 자동차메이커의 관리기준등을 참고로 할 때 만족할만한 수치임을 확인하였다.

Table 4 부동액 첨가제 성분분석결과 (%)

구분	A부동액	B부동액
borax	0.78	×
silicate	0.03	×
amine	×	×
phosphate	0.73	1.5
triazole	0.1	0.8
carboxylic	×	4.1

2.3 부식시험

각 재질별 부동액내에서의 내식성을 평가하기 위해 분극시험 (potentio dynamic test)을 Table 5와 같은 조건으로 실시하였다. 본 시험은 인가전압을 연속적으로 변화시키면서 전류의 변화를 관찰하는 시험으로서, 산화영역 (anode region)에서의 부식정도를 측정하는 시험이다. 본 시험에는 실제 엔진냉각계통의 상황과 유사한 조건에서의 비교평가를 위해 고온에서도 동일한 시험을 실시하였다.

2.4 엔진내구시험

상기시험 내용에 언급된 재질 및 부동액 변수에 대해 Table 3에 나타난 형상 및 구조가 각기 다른 3종류의 엔진으로 내구시험을 실시하여 적합성을 평가하였다.

Fig. 1에는 엔진 내구시험을 위한 시험장치 개

략도를 나타내었으며, 시험장치는 주로 엔진 및 동력계, 냉각수 및 오일순환장치로 구성되어 있다. 본 실험에서는 DOHC 엔진만을 대상으로 하였으며, 이는 배기밸브를 비롯한 실린더헤드 주위의 온도가 SOHC 엔진에 비해 고온화되어 부식효과가 높을 것으로 판단하였기 때문이다. Table 6에는 본 실험에 사용된 조건을 간략히 정리하였다.

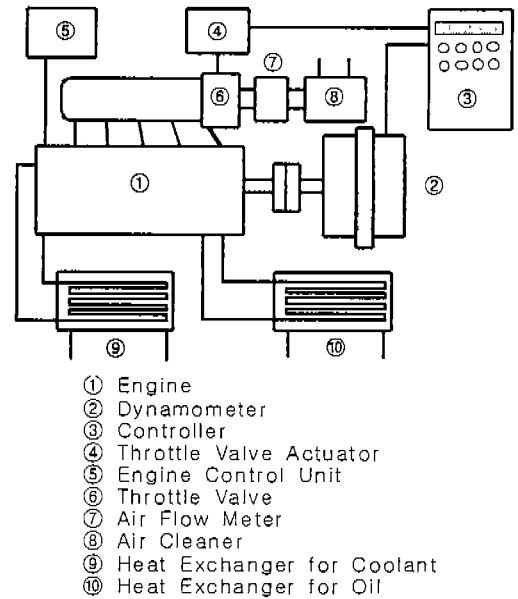
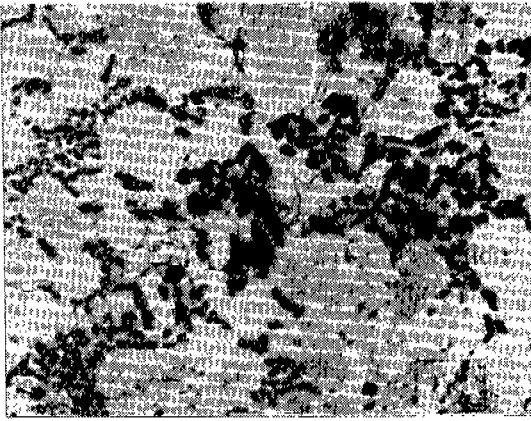


Fig.1 엔진 내구시험장치 개략도

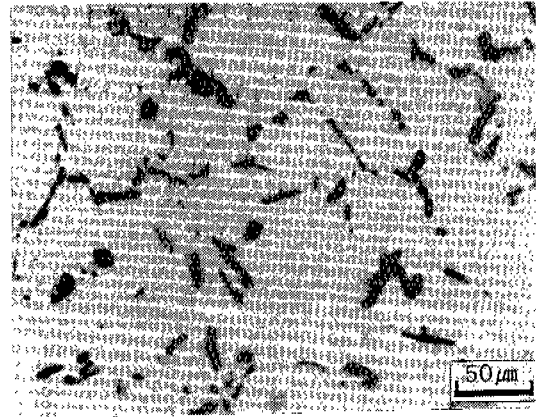
3. 결과 및 고찰

3.1 물성 시험

화학성분 분석결과에서 보는 바와 같이 AC2A의 경우가 AC2B 대비해 Fe, Mn 등과 같은 불순물의 함량이 약간 높으나 두 재질 모두 JIS H5202의 규제치는 만족하였다. 이는 미세조직 관찰결과와도 일치하는 것으로 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 AC2A의 경우에 Fe-Mn계의 화합물을 다소 관찰할 수 있었다. 공정 Si의 크기는 AC2A의 경우가 보다 미세함을 알 수 있는데 이



(a) AC2A



(b) AC2B

Fig. 2 미세조직 관찰결과

는 주조시 응고속도와 관련이 있는 것으로 판단된다. 이러한 미세조직의 차이는 재료의 부식성능에 영향을 미칠 가능성이 있을 것으로 생각되나, 하기의 부식시험 결과에 서술한 바와 같이 본 실험에서는 그 영향을 확인할 수 없었다.

3.2 부식시험

Fig. 3과 4에 각각 다른 부동액내에서 두 가지 재질에 대해 부식시험을 실시한 결과를 나타내었다. Fig. 3의 A 부동액에 대한 시험결과를 살펴보면 재질에 따른 부식거동의 차이는 거의 없으며, 온도차이에 따른 부식거동은 큰 차이를 보여주고 있다. 상온과는 달리 고온에서는 전위 (potential) 증가에 따라 부동태피막 (passive film) 형성영역 이후, 두 재질 모두 약 $-0.1V_{SCE}$ 부근에서 전류증가가 급격히 일어나는 거동, 즉 공식 (pitting) 양상을 보여준다⁽³⁾. 이때 공식 저항성의 평가 척도로 고려되는 임계공식전위 (critical pitting potential) 는 두 재질에서 거의 유사함을 알 수 있다. Fig. 4의 B 부동액에 대한 시험결과에서도 두 재질이 유사한 거동을 보이고 있으며 이러한 일련의 시험결과로부터 본 연구에서 사용한 두 재질간의 부식거동차이는 거의 없

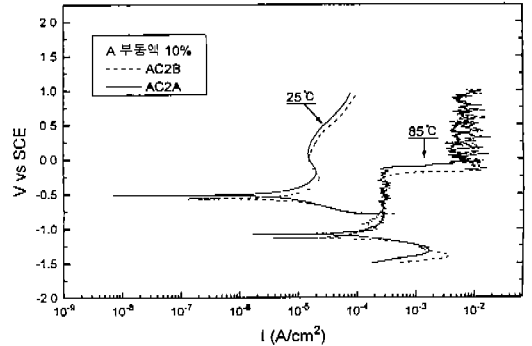


Fig. 3 A 부동액내에서의 부식시험결과

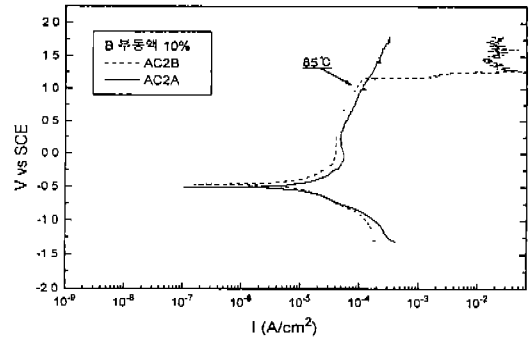


Fig. 4 B 부동액내에서의 부식시험결과

는 것으로 판단된다.

각 시험조건에서 나타난 부식형태를 확인하기

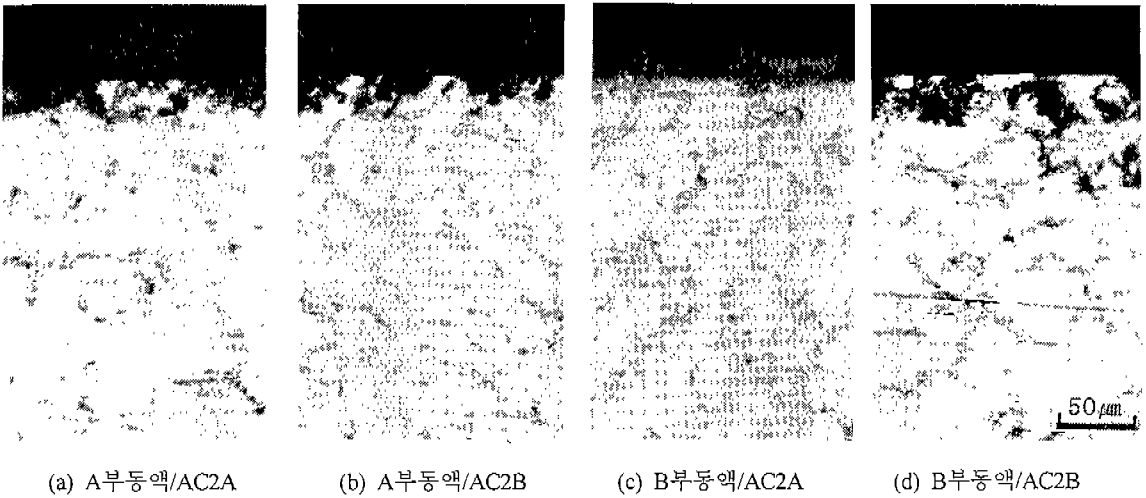


Fig. 5 고온부식시험후 부식시험편 단면관찰결과

위하여 고온시험 후 시험편의 단면을 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 각각의 경우 부식의 형태가 Fig. 3 및 4의 결과와 거의 일치함을 알 수 있었다. 즉 A 부동액의 경우 AC2A, AC2B 모두 공식이 발생하였으며, B 부동액의 경우 AC2B는 아주 미세한 공식이 발생하였으나 AC2A는 거의 발생하지 않았다. 그러나 위에서도 언급한 바와 같이 A, B 부동액을 사용한 부식시험에 있어서는 두 재질간의 현저한 부식차이를 발견할 수 없었으며 따라서 본 연구조건에서의 AC2A, AC2B의 부식정도차이는 거의 없는 것으로 판단하였다.

부식시험 결과를 부동액의 관점에서 고찰해보면 A 부동액의 경우가 B 부동액에 비하여 고온에서 공식에 의한 부식발생 가능성이 높으며, 이것은 첨가제 종류의 차이에 기인한 것으로 사료된다. 일반적인 공식발생 메카니즘은 다음과 같은 것으로 알려져 있다. 즉 주철엔진의 방식을 목적으로 붕산소다가 첨가될 경우, 장시간 사용시 붕산소다는 물과 반응하여 가성소다 (NaOH)를 생성시키며 이 가성소다가 알루미늄표면의 산화피막을 손상시켜 결과적으로 공식이 성장할 수 있는 환경을 구성하는 것이다. 공식은 일반적으로 산화피막이 손상된 알루미늄표면을 회석수에

함유되어 있던 염소이온 (Cl^-)이 침투하여 구멍 (pit)의 내부를 산성화 시킴으로써 부식을 촉진시키는 것으로서 알려져 있다^(1,3,4). 결국 A 부동액에 첨가된 붕산소다가 공식을 촉진시킨 것으로 판단된다. 상기의 부식실험 결과를 보면 엔진 냉각계통에 사용되는 알루미늄 부품의 경우 고온에서 부동액종류에 따라 부식을 유발할 가능성이 있음을 예상할 수 있다. 이에 대한 검증을 위해 재질 및 부동액 변수를 조합한 여러 조건에서 엔진 내구시험을 실시한 결과를 다음절에 서술하였다.

3.3 엔진내구시험 결과

앞에서 언급한 내구시험 조건으로 실린더 헤드의 재질이 다른 두 엔진에 대해 A 및 B 부동액을 사용하여 엔진 내구시험을 수행하였다.

첫번째로 붕산소다를 함유하고 있는 A 부동액을 사용하여 내구시험을 실시하였다. 부식 발생부위는 Fig. 6에 나타내었듯이 3종류의 엔진이 모두 동일하게 표면온도가 가장 높은 연소실주위 배기밸브사이의 물재킷 (water jacket) 부위에서만 발생하였으며 그 이외의 장소에서는 부식 흔적이 전혀 발견 되지 않았다.

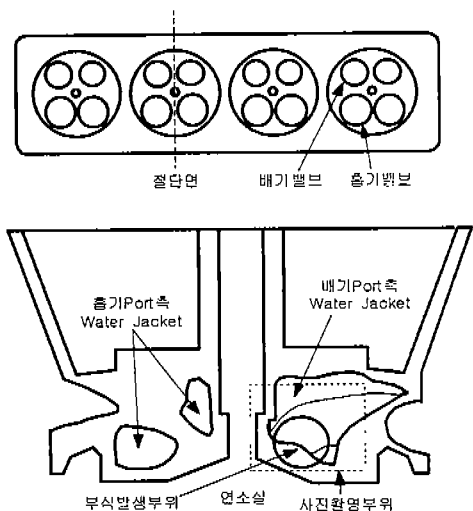


Fig. 6 부식발생부위 개략도

엔진① 및 엔진②는 약 100시간 내구시험후 부식으로 인한 연소실 내부로 누수가 발생하여 더 이상 내구시험을 수행할 수 없었으며, 엔진③은 목표내구시간인 200시간을 완료한 후 절단한 결과 배기밸브주위 물재킷 벽면에서 역시 약간의 부식이 발생한 것으로 판명되었으며 부식양상은 Fig. 7에 나타내었다. 본 내구시험에서 발생한 부식은 공식 (pitting)의 일종으로 그 메카니즘은

위에서 설명한 바와 같다. 본 실험결과로부터 붕산소다는 산화피막이 손상되는 것을 촉진시키는 역할을 수행하고 있음이 분명하게 되었으며 그 정도는 고온에서 더욱 큰 것으로 판명되었다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 엔진① 및 ②에 비해 엔진③의 부식정도가 현저히 약한 것은 배기밸브 주위의 물재킷의 형상 및 온도분포 등의 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 즉, 엔진③은 연소실 주위 냉각수통로 형상을 최적으로 설계하여 이 부근에서의 벽면온도를 엔진① 및 엔진② 보다 낮게 유지시킴과 동시에 캐비테이션 (cavitation) 과 같은 부식요인의 발생을 최대한 억제시키는 것으로 생각된다. 그러나 현단계에 있어서는 아직 부식발생부위의 온도에 관한 정보가 부족하여 상기의 현상에 대한 명확한 규명은 어려우며, 향후 지속적인 연구가 필요하다고 생각된다. 다음에 붕산소다가 전혀 포함되지 않은 B 부동액을 충전하여 상술한 조건과 동일한 엔진내구시험을 실시하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이 경우 시험대상엔진으로는 AC2A소재로 제조된 엔진① 만을 사용하였는데, 이는 앞의 A 부동액을 사용한 내구시험결과와 B 부동액에 대한 고온부식 시험결과로부터 부식의 거동이 AC2A나 AC2B 재질로 만들어진 엔진 모두 유사할 것으

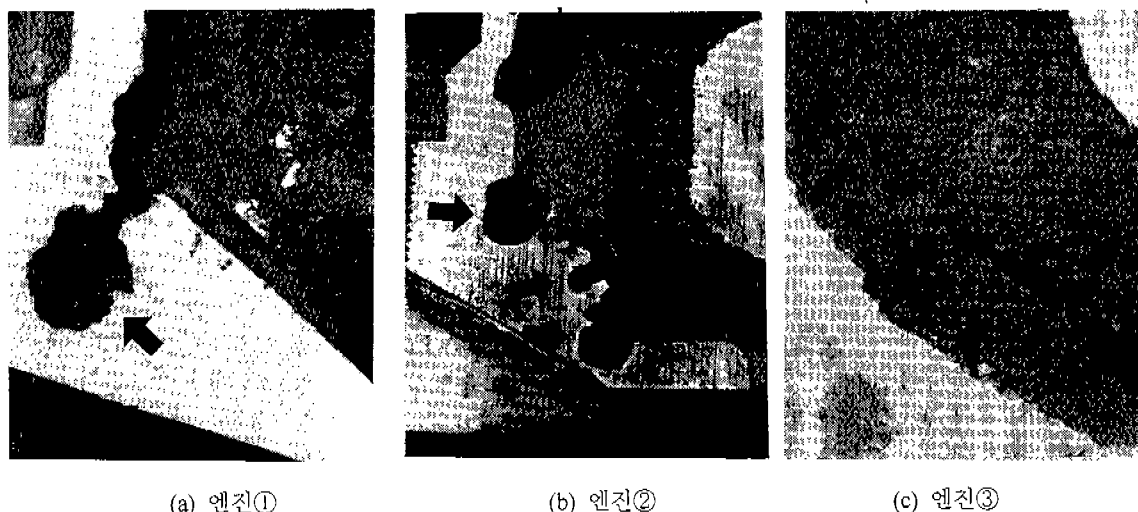


Fig. 7 A 부동액 사용시 내구시험결과

로 판단하였기 때문이다. A 부동액의 경우와 비교하기 위하여 Fig. 6과 동일한 부위를 관찰한 결과, 200시간 내구완료후에도 부식발생의 흔적은 전혀 발견할 수 없었다. 이러한 실험결과로부터 알루미늄 실린더 헤드를 채용한 엔진에 있어서 붕산소다의 부식에 대한 영향은 매우 심각하다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 알루미늄 실린더헤드를 채용한 엔진을 대상으로 부동액 첨가제가 알루미늄 실린더헤드의 부식에 미치는 영향에 대해 실험적으로 검토하였다.

그 결과, 붕산소다 (borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)를 첨가한 부동액의 경우 알루미늄 주물재 재질에 무관하게 고온에서 공식 (pitting)을 유발함을 알 수 있었다. 엔진내구시험에서도 알루미늄 실린더헤드, 특히 표면온도가 높은 배기밸브주위의 물재킷 (water jacket) 부위에서 심한 공식이 발생함을 발견하였다. 또한 붕산소다가 첨가된 부동액을 사용할 경우에도 배기밸브주위의 물재킷 형상, 온도분포 등의 차이에 의해 부식정도는 각기 다르게 나타날 수 있음을 확인하였다.

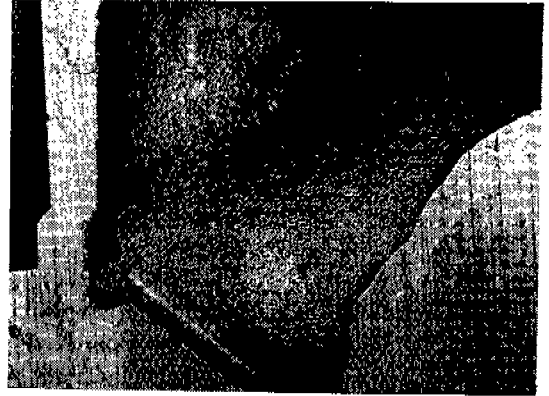


Fig. 8 B 부동액 사용시 내구시험결과

참 고 문 헌

1. 川木 普, 鈴木尚男, "The Problems of Using Anti-Freeze and Anti-Rust in Aluminum Engines" 内燃機論と防青劑, No.3, pp21, 1974.
2. Oakes.B.D., "Observations on Aluminum Water Pump Cavitation Tests", ASTM STP 887, pp231, 1986.
3. John C., Kenneth R T., "Corrosion", Longman Scientific & Technical, pp143, 1988.
4. 日本輕金屬協會, "Aluminum Handbook", pp58, 1994.