CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol.22, No.3(2023), pp.201~213 [Research Paper]

실험계획에 기반한 수돗물 성분(Chloride and Sulfate lons)의 구조재료 부식 영향성 고찰

임동인¹·노흥수¹·권혁준²·박승렬¹·조만식¹·이두열^{3,†}

 '공군 항공기술연구소, 대구광역시 동구 아양로 352 사서함 304-150호

 '연세대학교 신소재공학과, 서울특별시 서대문구 연세로 50

 '국방대학교 국방과학학과, 충청남도 논산시 양촌면 황산벌로 1040

 (2022년 12월 01일 접수, 2023년 4월 13일 수정, 2023년 4월 13일 채택)

Effects of Chloride and Sulfate Ions on Corrosion Behaviors of Structural Materials Based on Design of Experiment

Dong-In Lim¹, Heng-Su Noh¹, Hyeok-Jun Kwon², Sung-Ryul Park¹, Man-Sik Jo¹, Doo-Youl Lee^{3,†}

¹Aero Technology Research Institute, Republic of Korea Air Force, 352 Ayang-ro P.O. Box 304-150, Dong-gu, Daegu, 41052, Korea ²Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 50, Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul, 03722, Korea ³Department of Defense Science, Korea National Defense University, 1040 Hwangsanbeol-ro, Yangchon-myeon, Nonsan, Chungcheongnam-do, 33021, Korea

(Received December 01, 2022; Revised April 13, 2023; Accepted April 13, 2023)

Corrosion management of an aircraft and its engine relies on rinsing and cleaning using tap water. Few studies have reported effects of tap water species on corrosion behaviors of structural materials. In this study, a series of experiments were conducted based on the design of experiment. Solutions with different levels of chloride and sulfate ions were prepared using a full factorial design. Two structural materials (aluminum alloy and steel) were used for an alternate immersion test. Weight loss was then measured. In addition, a silver specimen was utilized as a sensor for chloride deposition measurement. The silver specimen was examined using the electrochemical reduction method, XPS, and SEM-EDS. Surface analysis revealed that levels of chloride and sulfate ions were sufficient for the formation of silver chloride and silver surface. Statistical analysis of weight loss and chloride deposition rate showed significant differences in measured values. Concentration of chloride ions greatly affected corrosion behaviors of structural materials. Sulfate ion hindered the adsorption reaction. These results emphasize the importance of controlling ion concentration of tap water used for cleaning and rinsing an aircraft.

Keywords: Structural materials, Cleaning, Rinsing, Full factorial design

1. 서론

금속에서 부식은 장비 작동 중 발생하는 결함뿐만 아 니라 장비 전체의 수명에도 큰 영향을 미친다 [1-4]. 금 속의 부식을 방지하기 위해서는 합금설계 단계에서부 터 방식능이 뛰어난 재료를 개발하는 적극적인 방법도 있지만 대부분은 도금, 도장 등의 표면처리나 세척, 린 스 등의 방법이 적용된다 [5,6]. 특히, 항공기 부품 중 엔진 계통의 경우 후자의 방법을 적용하고 있다. 세척 과 린스의 가장 큰 목적은 대기환경에서 유입되는 부 식유발물질을 제거하는 데 있다고 할 수 있다. 여기서 세척과 린스의 차이는 계면활성제의 사용 여부로 린스 의 경우 계면활성제를 사용하지 않고 항공기 구조재료 표면에 물을 분사하여 부식유발물질을 제거하는 방법 을 의미한다.

한국공군의 대기부식환경 평가는 미공군의 영향을 많 이 받았으며, 운용 환경에 맞춰 세부적인 기준들이 마

^{*}Corresponding author: dlee05291@kndu.ac.kr 임동인: 연구원, 노흥수: 연구원, 권혁준: 박사과정, 박승렬: 연구원, 조만식: 책임연구원, 이두열: 조교수

련되고 발전하는 상황이다 [7,8]. 그러나 이러한 점진 적인 노력에도 불구하고, 부식과 관련된 결함은 지속 해서 발생하고 있다 [9]. 대표적인 대기부식환경 위험 도 평가 지표는 ISO 9223 [10]에 제시되어 있다. 예를 들어 강철의 대기 노출 후 첫 1년간 부식속도 관계식 은 아래와 같다.

$$r_{corr} = 1.77 P_d^{0.52} \exp(0.020RH + f_{st}) + 0.102 S_d^{0.62} \exp(0.033RH + 0.040T)$$
(1)

여기서 *r_{corr}*은 부식률, *T*는 연평균 온도(°C), RH는 연 평균 상대습도(%), *P_d*는 연평균 이산화황(SO₂) 누적률(mg/ (m²d)), 그리고 S_d는 연평균 영화물(CI) 누적률(mg/(m²d)) 을 나타낸다. 또한, f_x는 온도의 함수도 연평균 온도가 10 °C 이하면 0.150(T-10)이고, 이외의 경우는 -0.054(T-10) 의 관계를 갖는다. 염화물은 대기 중에 주로 에어로졸 형태로 존재하며, 주로 바다에서 유래하는 것으로 알 려져 있으나 [11], 화산, 화석연료의 연소 등 추가적인 유입 경로가 존재한다 [11-13].

앞서 설명한 바와 같이 항공기 구조재료의 표면에서 부식유발물질을 제거하는 방법은 세척이 유일하다. 세 척 시 일반적으로 사용되는 수돗물에는 정수를 위해 사용한 염소가 포함되어 있기 때문에 세척 후 금속 표 면에 염화물이 잔류할 수 있다. 결과적으로 세척 후 남 겨진 염화물 흡착은 부식의 위험을 높일 수 있다. 현 재 한국공군 운용기지별로 대기환경에 대한 평가는 그 연구가 어느 정도 진행되었으나 [7,14], 아직까지 세척 에 의한 부식 평가는 전무한 실정이다. 따라서 본 연 구에서는 수돗물을 사용한 세척이 금속 부식에 어떠한 영향을 미치는지 정량적 확인하였다. 더불어 한 공군 에서 적용 중인 미공군 세척관련 기술자료를 살펴보고 [5], 염화이온뿐만 아니라 수돗물에 포함되어 금속 부 식에 영향을 줄 수 있는 인자 중 실험변수로 조절이 가능한 황산염 이온을 추가변수로 선정하여 함께 평가 하였다.

2. 실험방법

2.1.실험계획

본 연구에서 고려한 인자는 염화이온, 그리고 황산염 이온이다. pH의 경우 통기 중인 실험환경에서 지속해 서 변화하므로 제외하였다. 염화이온과 황산염이온 농 도의 효과를 확인하기 위해 완전요인설계법(Full Factorial Design)을 이용하여 실험계획을 수립하였다. 완전요인 설계는 연구자가 요인 수준의 모든 조합에 대해 반응

Table 1. Two level factorial design

Test	Fac	Interaction				
1051	A (Cl ⁻)	$B(SO_4^{2-})$	AB			
1	-	-	+			
2	-	+	-			
3	+	-	-			
4	+	+	+			

Table 2. Factor levels

Factor	Level (unit)			
ractor	-/1	+/2		
A (Cl ⁻)	77.6 ppm	4.0 ppm		
$B(SO_4^{-2})$	86.0 ppm	3.0 ppm		

Table 3. Solution arrangement

Solution Specimen	$\mathbf{A}_{1}\mathbf{B}_{1}$	$\mathbf{A}_1\mathbf{B}_2$	$\mathbf{A}_{2}\mathbf{B}_{1}$	A_2B_2	
Ag	A_1B_1/Ag	A_1B_2/Ag	A_2B_1/Ag	A_2B_2/Ag	
AA	A_1B_1/AA	A_1B_2/AA	A_2B_1/AA	A_2B_2/AA	
Fe	$\mathbf{A}_{1}\mathbf{B}_{1}$ / Fe	A_1B_2/Fe	$\mathbf{A}_{2}\mathbf{B}_{1}$ / Fe	A_2B_2/Fe	

을 측정하는 설계이다. 각각 두 개의 수준을 사용하여 총 네 개의 실험조건에서 실험을 수행하였다(Table 1). 각 요인의 수준은 각 기지 인근 정수장의 수질 측정값 을 바탕으로 정하였다(Table 2). 침지 용액과 시편의 배 열은 Table 3과 같이 배치하였다.

실험결과는 통계패키지인 미니탭(Minitab)을 이용하 여 각 요인의 주효과와 요인 사이의 교호작용을 확인 하였다. 여기서 주효과는 실험요인 하나의 효과를 의 미한다. 교호작용은 특정 요인의 수준 변화가 다른 요 인에 영향을 미쳐 반응에 유의하게 영향을 주는 것을 말한다. 이후 분산분석(Analysis of Variance, ANOVA) 을 수행하여 각 요인의 평균에 통계적으로 유의한 차 이가 있는지 확인하였다 [15].

2.2. 시편

본 연구에서 사용할 시편은 알루미늄합금, 탄소강, 은 평판으로 제작하였다. 각 시편의 화학적 조성은 다음 Table 4와 같다. 시편은 두 종류로 먼저 전기화학적 부 식속도 측정을 위한 시편은 14 × 14 mm 크기로 절단 한 후 Sic #400부터 #2400까지 연마하였다. 반복건습 시험을 위한 시편은 14 × 76 mm 크기로 절단한 후 한 쪽 끝에 펀치 가공을 하고 Sic #400부터 #800까지 연 마하였다. 두 종류의 시편 모두 연마한 후 초음파 세

	Si	Mg	Cu	Mn	Fe	Cr	Zn	Ti	Al
Aluminum Alloy (AA6061)	0.5	1.0	0.28	0.04	0.5	0.2	0.05	0.03	Rem.
	С	S	Р	Mn	Fe				Ag
Carbon Steel (AISI1006)	0.04	0.003	0.009	0.21	Rem.		Silver		99.9

 Table 4. Chemical composition of specimens (wt%)

척기(아세톤, 에탄올)로 1분간 세척하여 표면에 있는 오 염물질을 제거하였다.

반복건습시험에 사용된 재료는 알루미늄합금, 탄소강, 그리고 은이다. 은은 염화이온과 반응하여 AgCl을 생 성하므로 부식속도관계식의 주요 변수인 염화물 누적 률(Chloride Deposition Rate) 측정을 위한 센서로 사용 된다 [16-19]. 본 연구에서는 부식용액의 환경 인자를 확인하고, 부식용액 내 함유된 성분의 수준이 금속 부 식에 유의한 영향을 미치는지 정량적인 확인을 하고자 은 시편을 사용하였다.

2.3. 건습반복시험

선정된 인자들이 시편의 부식속도에 미치는 영향을 확인하기 위해 건습반복시험(Alternate Immersion Test) 을 수행하였다. 전기화학적 시험과 비교할 때 건습반 복시험은 방법이 간단하고, 재료의 부식저항성을 상대 평가하는 데 유리하다.

용액 내 시편의 침지와 건조는 60일간 끊임없이 반 복할 수 있도록 온도 25 ℃, 상대습도 70%가 유지되는 실내에서 자동 침지/건조 장비를 제작하여 실험을 수 행하였다. 장비 제작에는 오픈소스 하드웨어인 아두이 노(Arduino) 마이크로콘트롤러, 모터, 센서, 알루미늄 프레임, 3D 프린팅으로 제작된 부품 등을 사용하였다. 시편은 상판의 거치대에 장착되며 침지 시간 10분, 건 조 시간 50분으로 설정하여 60일간 침지와 건조를 반 복하였다. 총 침지/건조 반복 기간은 60일로, 1,440회 침지/건조가 반복된다. 실험 중 7일에 1번 침지 용액 전체를 교체하였고, 용액 교체 3일 후 증발량에 대해 서 증류수로 보충하였다. 한편, 용액의 pH는 고려인자 에 포함되지 않았으나, 시험 진행을 용액 제조 직후(pH ~6.3), 실험 중(pH 6.3~6.6), 교체 직전(pH ~6.6) 등 3 단계로 나누고, 각 단계마다 적정 pH 조건이 유지되도 록 통제하였다.

2.4. 전기화학시험

분극시험을 통해 각 요인의 조건별 부식속도를 측정 하여 금속 부식에 미치는 영향을 확인하였다. 두 종류 의 금속(알루미늄합금, 탄소강)을 각 시험용액에서 가 변전위기(Interface 1010E, GAMRY社)를 이용하여 동 전위 분극시험(Potentiodynamic Test)을 수행하였다. 평 판형 셀(Flat Cell)에 미리 가공된 시편(14 × 14 mm) 을 설치하고 일정한 면적(1 cm²)이 용액에 노출되도록 하였다. 기준전극(Reference Electrode)으로는 포화감홍 전극(Hg/Hg₂SO₄)을, 상대전극(Counter Electrode)으로는 셀에 고정된 흑연(Graphite) 전극을 사용하였다. 25 °C 의 시험용액을 아르곤(Ar) 가스를 이용하여 5분간 탈 기한 후, 60분간 개방회로전위(Open Circuit Corrosion Potential)를 측정하며 안정화를 수행하였다. 위와 같은 환경에서 60 mV/min (1 mV/sec)의 속도로 주사하면서 동전위 분극시험을 수행하고, 분극곡선, 부식전위, 그 리고 부식전류를 측정하였다.

타펠(Tafel) 외삽법을 통한 부식속도 측정을 위해 상 기 동전위 분극시험 방법에 의해 구해진 분극곡선을 바탕으로 부식전위와 타펠 구간을 확보하였다. 음극 반 응에서의 타펠 구간 기울기를 활용하여 구한 부식 전 류밀도를 사용하여 equation (2)를 통해 부식속도를 mpy 또는 mm/yr 단위로 계산한다.

$$r = \frac{m}{tA} = \frac{ia}{nF} = 0.129 \frac{ai}{nD} (mpy)$$
$$= 0.00327 \frac{ai}{nD} (mm/yr)$$
(2)

여기서 /는 시간(s), A는 면적(cm²), m는 질량(g), a는 원자량(g/mol), i는 전류밀도(uA/cm²), n은 원자 당 교 환된 전자의 수, D는 금속밀도(g/cm³)를 의미한다.

염화물 누적률은 전기화학적 환원법(Coulometric Reduction Method)을 통해 측정하였다. ASTM Standard B825 [20]에서 제시한 방법으로 은 시편을 통해 정량 적 염화물 누적률을 산출하였다. 시간에 따른 기준전 극에 대한 전위차 그래프를 얻게 되면, 각 변곡점 구 간에서의 경과 시간과 전위차로부터 해당 시편 표면에 존재하는 특정 화합물을 파악할 수 있다. AgCl의 전위 차는 -0.28 V vs. MSE (Mercury-Mercurous Sulfate

Reduction reaction	Free energy change ΔG° , kcal/mol	E°, V vs. MSE	E _{plateau} , V vs. MSE			
$Ag_2SO_4 + 2e^- \rightarrow Ag + SO_4^{-2-}$	-30.17	0.01	-0.08			
$H_2O + Ag_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^-$	-15.92	-0.18	-0.15			
$H_2O + AgO + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^-$	-21.11	-0.29	-0.15			
$AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$	-5.13	-0.42	-0.28			
$Ag_2S + 2e^- \rightarrow 2Ag + S^{2-}$	29.62	-1.28	-1.15			

Table 5. Standard reduction potential of various silver corrosion compounds [14]

Electrode)이고, 나머지 화합물의 전위차는 아래 Table 5와 같다. AgCl이 더 이상 검출되지 않는 변곡점 구간 까지의 시간을 알 수 있다면 가해준 환원전류 밀도와 함께 전체 전하량을 계산할 수 있다. 계산된 전체 전 하량은 equation (3)을 통해 그 물질이 얼마나 표면에 존재하고 있는지 염화물 누적률(Chloride Deposition Rate, mg/m²/day)을 정량적으로 유추할 수 있다.

$$AgCl+e^{-} \rightarrow Ag+Cl^{-}, CDR = \frac{Q_{cl}MW_{cl}}{nFA_{red}t}(mg/m^2/day)$$
 (3)

여기서 Q_{cl} 은 환원 전하량(C), MW_{cl} 은 염소의 몰 질량 (mg/mol), n은 염화이온의 교환전자 수(e⁻), F는 패러데 이 상수(C/mol), A_{red} 는 은 시편의 환원 면적(m²), t는 노출 시간(days)을 의미한다.

2.5. 부식속도

ASTM G1-03에 의거하여 반복건습시험 시편의 질량 손실 측정을 통해 부식속도를 산출하였다 [21]. 시편 표면의 이물질을 제거하기 위해 모든 시편은 1분간 초 음파 세척을 수행하였다. 알루미늄합금(AA6061) 시편 의 경우 산 세척 전 초기무게를 측정/기록하고, 질산 (16 N) 용액에서 2분간 산세척 후 무게를 측정하여 기 록하였다. 탄소강(AISI 1006) 시편의 경우도 마찬가지 로 산세척 전 초기무게를 측정/기록하고, 염산(6 N) 용 액에서 2분간 산세척 후 무게를 측정하여 기록하였다. 산세척 및 무게 측정은 산화물이 육안으로 확인되지 않을 때까지 반복해서 실시하였다. 이 방법은 부식 산 화물과 모재의 염산 수용액 내에서 용해속도 차이를 이용한 것이다. 반복적인 산세척을 통해 획득한 시편 무게의 산점도(Scatter Plot)에서 두 개의 추세선을 그 릴 수 있고, 각각 산화물 용해로 인한 무게 감소 구간 과 모재 용해 구간을 나타낸다. 두 추세선의 교차점은 부식 산화물이 제거된 모재의 무게를 나타낸다.

2.6. X선 광전자 분광분석(XPS)

XPS 결과에서 결합에너지(Binding Energy)를 비교하 여 시편의 표면에서 염화물과 황화물을 식별하였다. XPS는 X-선을 시료 표면에 주사시킨 후에 방출되는 전자의 결합에너지(Binding Energy)를 통해 금속재료 표면의 구성 원소, 조성비 및 화학적 결합상태를 분석 할 수 있다. XPS에는 Thermo ESCALAB250Xi 장비를 사용하였다. 시편은 이물질을 제거하기 위해 에탄올에 서 1분간 초음파 세척 후 건조하였다. 시편 전체 스캔 을 통해 금속 표면에 생성된 부식 산화물의 원소를 파 악하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용액분석

Fig. 1은 실험 중 용액의 변색 과정을 나타낸다. 탄 소강 시편의 경우 처음 1달간 A1B1, A2B1 용액의 변색 정도가 크고, A,B, 용액의 변색 정도가 상대적으로 적 었다. 약 40일 후부터는 A1B1, A,B1 용액의 변색 정도 가 줄어들었고, A,B, 용액의 변색 정도가 크게 나타났 다. A,B, 용액의 염화이온은 A,B, 용액과 같으나, 상 대적으로 변색이 적게 관찰되었는데, 그 이유는 부식 초기에 황산염이온 및 염화이온의 부동태 피막 파괴로 인해 부식이 가속화되다가 황산염이온과 염화이온의 경 쟁 흡착반응 및 황산염이온의 우세한 반응 속에서 부 동태 피막의 수리효과가 일어나 시간이 경과 할수록 부식속도가 감소한 것으로 판단된다. Yang et al. [22] 은 전기화학적인 실험을 통해 염화이온과 황산염이온 이 부동태 피막을 파괴하고 부식률을 높인다는 것을 확인하였다. 다만 황산염이온은 염화이온에 비해 강도 가 낮아 황산염이온이 곧 탄소강 표면에 흡착돼 부동 태 피막의 수리효과가 나타난다. Shaheen et al. [23]도 같은 현상을 관찰하였다.

Pyun et al. [24]은 황산염이온과 염화이온이 모두 포 함된 용액에서는 부동태 피막이 공격적인 두 이온에 의해 즉시 손상되며, 두 종류의 이온 사이에 경쟁적인 흡착반응이 시작된다고 보고한 바 있다. 이 과정에서 황산염이온은 탄소강 표면에 더 쉽게 흡수되고 염화이 온이 탄소강에 도달하는 것을 막는다. 따라서 부식 거 동은 염화물 용액의 부식 거동보다는 황산염 용액의



(c) (d)

Fig. 1. Color change of solution over time (a) 1st week, (b) 3rd week, (c) 6th week and (d) 8th week

부식 거동에 더욱 가깝다고 보고된 바 있다. 앞서 언 급한 경쟁적인 흡착반응에 의해 염화이온의 부동태 피 막 파괴 활동이 황산염이온에 의해 억제된 것으로 생 각된다. 최종적으로 8주 차 관찰 시에는 황산염이온의 농도가 낮고, 염화이온의 농도가 높은 A₁B₂ 용액의 변 색이 가장 두드러졌다.

3.2. 표면분석

탄소강의 경우 용액 조성의 변화에 따라 부식의 정 도 및 부식형태의 변화가 확인되었다(Fig. 2). Fig. 2a 를 보면 A₁B₁ 용액의 조건에서는 시편 표면에 황색을 띠는 부식 생성물이 껍질 형태로 형성되고 그 아래로 흑색을 띠는 부식물과 공식의 형상이 관찰되었다. Fig. 2b의 A₁B₂ 용액의 조건에서도 유사한 형태의 부식형상 을 볼 수 있는데, 상대적으로 색이 밝은 부식 생성물 을 관찰할 수 있었다. 염화이온 농도가 높은 용액조건 에서는 껍질 형태의 부식 생성물을 형성하는 특징이 보였고, 황산염이온 농도가 높은 용액조건에서는 상대 적으로 더 어두운 부식물의 형성이 관찰되었다. 두 이 온의 함량이 가장 낮은 A₂B₂ 조건에서는 위에서 언급 한 부식형태가 상대적으로 약하게 나타났다. 부식된 탄 소강 시편에서 공식처럼 관찰되는 부분은 황색의 부식 생성물이 떨어져 나가면서 아래의 흑색 부식 생성물로 인해 공식처럼 보이는 것일 뿐 탄소강에서의 부식은 시편 전체에 걸쳐서 균일하게 발생하였다 [25]. 아르미뉴의 겨우 시며 프며에서 특별한 변하고 과착

알루미늄의 경우 시편 표면에서 특별한 변화가 관찰 되지 않았고(Fig. 3), 전체적으로 시편 끝단에 미세한 얼룩 정도만이 관찰되었다. 알루미늄합금의 경우 표면 에 강력한 산화피막을 형성하며, 이에 따라 내식성이 높은 것으로 알려져 있다. 본 실험의 부식환경에서는 부식이 크게 발생하지 않는다고 판단된다.

Fig. 4는 각 용액 속에서 침지/건조가 반복된 은 시 편 표면 산화물의 성분을 확인하기 위해 주사전자현미 경으로 2,000배 확대하여 관찰한 것이다. 침지 용액의 종류가 A₁B₁인 은 시편의 경우 표면에 화합물 입자가 상대적으로 밀집되어있는 형태가 관찰되었고, A₁B₂ 용 액에 침지된 은 시편의 경우 화합물 입자의 크기가 굵 고 서로 거리를 두고 분포되어있는 형태로 관찰되었다. A₂B₁과 A₂B₂ 용액의 경우 표면에서 별다른 화합물이 관찰되지 않았다. 해당 관찰 위치에서 전체 면적을 3 등분하여 면적에 대한 에너지분산형 분광분석을 실시 한 결과, Table 6과 같이 전체적으로 염소성분이 관찰 DONG-IN LIM, HENG-SU NOH, HYEOK-JUN KWON, SUNG-RYUL PARK, MAN-SIK JO, DOO-YOUL LEE



Fig. 2. Surface morphologies of carbon steel specimens by OM after exposure (×5); (a) Solution 1 (A_1B_1), (b) Solution 2 (A_1B_2), (c) Solution 3 (A_2B_1) and (d) Solution 4 (A_2B_2)



Fig. 3. Surface morphologies of aluminum alloy specimens by OM after exposure (×5); (a) Solution 1 (A_1B_1), (b) Solution 2 (A_1B_2), (c) Solution 3 (A_2B_1) and (d) Solution 4 (A_2B_2)



Fig. 4. Surface morphologies of silver specimens by EDS/SEM after exposure; (a) Solution 1 (A_1B_1) , (b) Solution 2 (A_1B_2) , (c) Solution 3 (A_2B_1) , and (d) Solution 4 (A_2B_2)

				1	unit : wt%
Solution	Area	Ag	Cl	S	0
-	1	96.20	2.81	0.13	0.87
$\mathbf{A}_{1}\mathbf{B}_{1}$	2	94.83	2.96	0.30	1.90
	3	95.69	3.68	0.30	0.33
A_1B_2	1	96.82	3.17	0.01	-
	2	97.04	2.95	0.01	-
	3	96.25	2.82	0.21	0.72
A_2B_1	1	98.77	0.47	0.04	0.72
	2	98.49	0.51	0.12	0.88
	3	98.8	0.36	0.06	0.77
A_2B_2	1	99.55	0.25	0.07	0.14
	2	98.7	0.15	0.47	0.68
	3	99.16	0.29	-	0.54

Table 6. Results of SEM-EDS area analysis with each Ag specimens

되었고, 특히 A₁B₁, A₁B₂에서 많은 염화물이 관찰되었 다. 황은 A₁B₁을 포함한 모든 시편에서 소량 식별되었 다. 수돗물 내 함유된 성분들의 수준이 반복적인 침지 /건조 환경 속에서 금속 표면에 염화물과 황화물을 생





Fig. 5. XPS results of Ag specimen for A_1B_1 showing (a) Cl2p and (b) S2p

성하기에 충분함을 확인하였다.

XPS 결과에서 결합에너지(Binding Energy)를 비교하 여 시편의 표면에서 염화물과 황화물을 식별하였다(Fig. 5). Yun *et al.* [14]에 따르면 대기 중 폭로된 은 시편 의 표면에서 AgCl, Ag₂S, 그리고 Ag₂SO₄가 생성되었 다. AgCl의 Cl2p 결합에너지 피크값은 198.2 eV이고, Ag₂S와 Ag₂SO₄의 결합에너지 피크값은 각각 161.1 eV, 168.4 eV이다 [26]. 따라서 시편 표면의 염화물과 황화 물은 AgCl과 Ag₂S 형태로 존재함을 확인하였다. 모든 시편 표면에서 황산염은 검출되지 않았다. 황산염의 경 우 습식흡착(Wet Deposition) 또는 수용액 내에서 석출 (Precipitation)을 통해 AgCl로 변환된다 [13]. 다만, 충 분한 유동 Cl7가 없는 경우 완전한 변환이 이루어지지 않는다. 시편에서 황산염이 검출되지 않는 것으로 판 단할 때 충분한 염화물 누적률 또는 유동 Cl7가 존재 한 것으로 판단된다.

3.3. 전기화학적 분석 3.3.1 동전위 분극시험

동전위 분극시험 결과는 Fig. 6과 같다. 이를 통해 용 액별 시편에 대한 부식전위를 구하였다. 일반적으로 유 사환경에서 동일재료인 경우 부식전위의 크기가 줄어 드는 것은 부식속도가 늘어나는 것과 연관이 있다. 분 극곡선에서 측정되는 부식전위를 통해 부식 저항성(속 도)을 예측할 수 있고, 부식전위가 낮을수록 부식속도 가 높은 것으로 알려져 있다 [27]. 그러나 알루미늄의 경우 대기폭로시간의 경과에 따라 안정한 표면피막을 형성하게 되므로 부식전위만으로 부식영향성을 판단하 지 않아야 한다 [28]. 알루미늄의 경우 각 용액조건의 변화에 따른 부식전위 차이가 관찰되었다. 탄소강의 경 우 A_2B_2 를 제외한 A_1B_1 , A_1B_2 , A_2B_1 용액에서의 부식 전위는 뚜렷한 차이를 보이진 않았다.

알루미늄의 경우 부식전위에 미치는 염화이온과 황 산염이온의 효과는 각각 -0.010 V vs. Hg/Hg,SO,와 0.013 V vs. Hg/Hg, SO4로 부식전위의 평균에 비해 높 지 않은 수준을 나타내었다. 염화이온과 황산염이온은 강한 교호작용을 나타내고, 그 크기는 0.065 V vs. Hg/ Hg,SO,로 주효과에 비해 상당히 큰 값을 나타내었다 (Fig. 7). 황산염이온의 수준이 낮을 때 부식전위의 크 기는 염화이온의 증가에 따라 감소하나, 반대의 경우 부식전위의 크기는 염화이온의 증가에 따라 같이 늘어 나는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 알루미늄은 표 면에 강력한 산화막을 형성하며 추가적인 부식을 방지 하는 특성이 있고, 염화이온은 금속 표면에 흡착되어 산화막을 파괴하고 공식을 촉진하는 것으로 알려져 있 다. 염화이온과 황산염이온의 경쟁적인 흡착반응에 따 라 염화이온과 황산염이온이 함께 증가하면 부식전위 의 크기 또한 증가하는 것으로 판단된다.

요인의 평균에 통계적으로 유의한 차이가 있는지 확



Fig. 7. Interaction effect of chloride and sulfate ions concentration on corrosion potential of aluminum alloy



Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves for (a) aluminum alloy and (b) carbon steel

인하기 위해 분산분석(Analysis of Variation)을 실시하 였다. 염화이온과 황산염이온의 각각의 경우 높은 P값 을 나타내어 평균에 통계적으로 유의한 차이가 없는 것으로 판단된다. 여기서 P값은 유의확률(Significant Probability)로 귀무가설(두 집단의 평균에 차이가 없다) 이 참일 때 이를 기각하고 대립가설(두 집단의 평균에 차이가 있다)을 채택할 확률을 나타낸다. 교호작용의 경우 P값이 10%를 약간 상회하여 일반적으로 사용되



Fig. 8. Interaction effect of chloride and sulfate ions concentration on corrosion potential of carbon steel

는 유의수준인 5%를 상회하나 적은 샘플 수를 감안 할 때 귀무가설을 기각할 수 있을 가능성을 배제할 수는 없다고 생각된다.

탄소강의 경우 부식전위에 비치는 주인자의 효과는 각각 -0.073 V vs. Hg/Hg₂SO₄와 0.098 V vs. Hg/Hg₂SO₄로 알루미늄에 비해 높은 수준을 나타내었다. 염화이온과 황산염이온은 약한 교호작용을 나타내고, 그 크기는 0.083 V vs. Hg/Hg₂SO₄로 주효과와 비슷한 값을 나타 내었다(Fig. 8). 황산염이온의 수준이 높을 때 부식전위 의 크기는 염화이온의 증가에 큰 영향을 받지 않으나, 반대의 경우 부식전위의 크기는 염화이온의 증가에 따 라 많이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 황산염이온이 염화이온에 의한 부식을 억제하기 때문에 황산염이온 의 수준이 높을 때는 염화이온의 증가에도 불구하고 부식전위가 감소하지 않는 것으로 판단된다.

3.3.2. 전기화학적 환원법

각 용액에서 침지/건조를 반복한 은 시편에 대해 전 기화학적 환원법을 통해 염화물 누적률을 측정하였다. Fig. 9는 전기화학적 환원법을 통해 얻은 시간에 따른 기준전극에 대한 전위차 그래프이다. 환원전류 밀도는 시편 노출 환경 및 기간을 고려 0.01 mA/cm²로 설정 하였다. Fig. 9a와 9b에서 일차적으로 AgCl (-0.28 V



Fig. 9. Coulometric reduction result of silver specimens for (a) A₁B₁, (b) A₁B₂, (c) A₂B₁ and (d) A₂B₂



Fig. 10. Chloride deposition rate for each solution

vs. Hg/Hg₂SO) 구간에서 일정하게 환원되는 것을 확인 할 수 있고, 이차적으로 Ag₂S (-1.15 V vs. Hg/Hg₂SO) 구간에서 일정하게 환원되는 것이 확인되었다. A₁B₁과 A₁B₂에서 염화물이 확인되었고, 환원전위를 통해 AgCl 과 Ag₂S가 형성된 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 환원 시간과 환원 전류밀도를 통해 구한 염화물 누적률을 나타낸 것이다. A₁B₁과 A₁B₂, A₂B₁과 A₂B₂를 각각의 그룹으로 나눌 수 있고, 각 그룹의 평 균은 100배 이상의 차이를 나타낸다. A₁B₁과 A₁B₂ 그 룹 내에서는 약 4배의 염화물 누적률 차이가 있음을 확인할 수 있다.

3.4. 부식속도

산세척을 통해 각 용액 속에서 부식으로 인해 발생 한 중량감소를 측정하였다. 알루미늄합금의 경우 부식 이 거의 발생하지 않았고, 산세척을 통한 중량감소가 측정되지 않아 결과에서 제외하였다. 침지용액 내에 함 유된 수준의 염화이온과 황산염이온은 대기 중에서 알 루미늄합금 표면에 형성된 표면 피막을 파괴하지 못하 여 부식을 거의 발생시키지 못한 것으로 판단된다. Fig. 11은 탄소강의 중량감소를 나타낸다. A,B,과 A,B,의 변 동이 눈에 띄며, A,B,의 경우 변동이 거의 관찰되지 않 았다. A,B,의 경우 A,B, 보다 높은 변동성을 나타낸다. 이는 각 이온의 반응성의 차이에 기인하는 것으로 판 단된다. 반응성이 더 큰 황산염이온의 경우, 빠르지만 불균일한 부식층을 형성토록 하는 반면, 염화이온은 느 리지만 균일한 부식층 형성 및 파괴의 반복을 통해 지 속적인 부식을 발생시킨다 [24]. 따라서 황산염이온이 존재하는 경우, 탄소강은 동일한 조건에서도 불규칙한 부식층 형성으로 인해 부식량의 편차가 발생한 것으로



Fig. 11. Carbon steel weight loss and initial weight



Fig. 12. Interaction effect of chloride and sulfate ions concentration on corrosion of carbon steel

판단된다. 탄소강의 경우 중량감소에 미치는 염화이온 과 황산염이온의 효과는 각각 -0.17 mm/yr 와 -0.14 mm/yr을 나타낸다.

염화이온과 황산염이온은 약한 교호작용을 나타내며, 그 크기는 -0.06 mm/yr으로 주효과에 비해 낮은 값을 나타내었다(Fig. 12). 황산염이온의 수준과 무관하게 염 화이온의 수준이 증가함에 따라 중량감소는 늘어나는 경향을 나타내며, 그 기울기는 황산염이온의 수준이 낮 을 때 더욱 크다. 염화이온과 황산염이온의 경쟁적인 흡착반응에 따라 황산염이온의 수준이 높은 경우 염화 이온의 수준에 따른 중량감소 효과가 완화된 것으로 판단된다. 분산분석 결과 주요인과 교호작용 모두 낮 은 P값을 나타내어 평균에 유의한 차이가 있는 것으로 판단된다.

3.6. 수돗물을 사용한 부식관리에 대한 의견

상기 분석을 통해 수돗물의 염화이온과 황산염이온 의 농도가 부식속도에 통계적으로 유의한 영향을 미침 을 확인하였다. 특히, 황산염이온이 포함된 용액에서 부식용액 변색의 정도가 점점 줄어들고, 염화이온만 존 재하는 용액에서는 변색의 정도가 점점 커지는 현상이 확인되었다. 이는 염화이온과 황산염이온이 초기에는 부동태 피막을 파괴하고 부식률을 높이지만, 황산염이 온이 곧 탄소강 표면에 흡착돼 부동태 피막의 수리효 과가 나타나 부식률을 낮추는 효과가 있다고 보고한 Yang *et al.* [22]의 연구결과와도 잘 일치하였다. 더불 어 각 이온의 농도뿐만 아니라 비율 또한 중요한 고려 요소임을 알게 되었다.

세척 후 잔류하는 염화물과 황화물은 대기부식환경 에 따라 부식속도를 증가시키므로 단기적으로 수돗물 을 사용한 부식관리는 지양되어야 할 것으로 생각된다 [14]. 증류수를 세척수로 사용하는 것이 가장 이상적이 나 장비 확보, 관리, 그리고 대량의 세척수가 사용되는 문제로 인해 현실적으로 적용이 어렵다.

향후 과제는 이와 같은 부식속도의 차이가 구조건전 성에 통계적으로 유의한 영향을 미치는지 확인하는 것 이다. 이를 위해 응력해석(Stress Analysis)과 대기부식 환경을 결합한 컴퓨터 실험을 시행하는 것이 효과적이 며 이미 다양한 시도가 이루어지고 있다 [27-30]. 여기 에 더하여 방식 피막의 효과 또한 연구되고 있다 [33]. 최근 문제가 드러난 KT-1 항공기 구조의 부식은 균열 을 동반하는 특징을 나타내었다 [34]. 세척수는 대기부 식환경에 영향을 미치기 때문에 응력부식균열 또는 부 식피로의 생성과 성장 속도 또한 영향을 받는다. 따라 서 환경기인균열에 미치는 영향을 확인하는 것도 관련 된 부식관리 정책 결정에 필요하다.

결과의 검증은 실제 구조물에 대한 장기간 관찰 또 는 구조물 형태의 시편을 사용한 실험을 통해 가능하 다. 두 경우 모두 어려운 과업으로 장기간의 시간과 예 산 투자가 필요하다. 이 분야를 선도하고 있는 美공군 의 경우 자체 연구기관과 외부 전문기관과의 협업을 통해 이 문제를 장기간 연구하고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 공군 기지에서 사용 중인 엔진세척용 수(수돗물) 내 함유된 성분과 유사한 수준의 시험용액 이 금속재료의 부식에 미치는 영향을 확인하였다. 완 전요인설계에 따라 제조된 실험용액 내에서 60일간 침 지/건조를 반복한 탄소강 시편 및 알루미늄합금 시편 의 분석을 통해 실제 부식으로 인한 질량감소를 측정

하였다. 측정 결과 알루미늄합금의 경우 용액의 수준 에 따른 부식량의 변화가 측정되지 않을 만큼 미미하 였고, 탄소강의 경우 염화이온 + 황산염이온 > 염화이 온 > 황산염이온 순으로 부식량이 높음을 확인하였다. 또한, 황산염이온과 염화이온이 모두 높은 수준으로 존 재할 경우 두 이온의 경쟁 흡착 반응에 의해 황산염이 온이 염화이온의 부식 가속 효과를 억제하는 효과가 있다는 것을 확인하였다. 부식전위의 관찰을 통해서도 이와 같은 결과를 확인할 수 있었다. 개별 요인은 탄 소강의 부식을 증가시키지만 두 요인이 함께 존재할 경우 부식률의 증가폭이 완화되는 것으로 판단된다. 따 라서 세척수 내의 황산염이온과 염화이온 농도에 대한 기준 마련이 필요한 것으로 판단된다. 증류수를 세척 수로 사용하는 것이 가장 이상적이나 장비의 구비, 관 리의 문제로 인해 현실적으로 적용이 어렵다. 향후 실 제 구조물을 대상으로 응력해석과 대기부식환경을 동 시에 모사한 컴퓨터 실험과 검증을 통해 수돗물을 세 척과 린스에 적용하는 지침을 제공할 계획이다.

References

- Y. Garbatov, C. G. Soares, J. Parunov, and J. Kodvanj, Tensile strength assessment of corroded small scale specimens, *Corrossion Science*, **85**, 296 (2014). Doi: https:// doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.031
- Y. Oktavianus, M. Sofi, E. Lumantarna, G. Kusuma, and C. Duffield, Long-term performance of trestle bridges: case study of an indonesian marine port structure, *Journal of Marine Science and Engineering*, 8, 358 (2020). Doi: https://doi.org/10.3390/jmse8050358
- J. Park, J. Lee, K. Lee, J. Kim, M. Jung and J. Lee, Evaluation of Life Time for Anti-Corrosive Methods for Marine Steel Sheet by Cyclic Corrosion Test, *Corrosion Science and Technology*, 8, 243 (2009). https://www.jcst.org/opensource/pdfjs/web/pdf_viewer.htm?code= C00080600243
- J. Ha, Anti-corrosion Technology for Life Extension of Fossil Power Plant, *Journal of the Corrosion Science Society of Korea*, 27, 331 (1998). https://www.j-cst.org/ opensource/pdfjs/web/pdf viewer.htm?code=J00270300331
- U. S. Air Force, Technical Manual: Cleaning and corrosion prevention and control, Aerospace and Non-Aerospace Equipment, TO 1-1-691, Change 19 (2022).
- S. Yoon, J. Kim, Y. Jin and C. Park, Effects of Phosphate Coating on Corrosion Resistance of Painted Cold-Rolled Steel Sheet, *Journal of the Corrosion Science Society of Korea*, 16, 3 (1987). https://www.j-cst.org/opensource/

pdfjs/web/pdf_viewer.htm?code=J00160100003

- S. Park, J. Yoon, D. Lee, S. Yoon, and S. Kim, *Proc. 2020* Spring Conf., p. 336, The Korea Society for Aeronautical and Space Science, Gangwon, Korea (2020). https:// www.dbpia.co.kr/pdf/pdfView.do?nodeId=NODE10442156
- W. Park, P. Gook, Y. Cho and C. Bahn, Wash Interval Optimization to Prevent Atmospheric Corrosion of Korean Aircrafts Made of Aluminum Alloys, *Corrosion Science and Technology*, **15**, 189 (2016). Doi: https:// doi.org/10.14773/cst.2016.15.4.189
- GAO-11-171R, Defense Management: DOD Needs to Monitor and Assess Corrective Actions Resulting from its Corrosion Study of the F-35 Joint Strike Fighter, U. S. Government Accountability Office, Washington D. C., USA (2010). https://www.gao.gov/products/gao-11-171r
- ISO 9223, Corrosion of metals and alloys Corrosivity of atmospheres - Classification, determination and estimation (2012).
- M. S. Reddy and C. Venkataraman, Inventory of aerosol and sulphur dioxide emissions from India: I Fossil fuel combustion, *Atmospheric Environment*, **36**, 677 (2002). Doi: https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00463-0
- C. Leygraf, T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, *3rd ed.*, 40, Wiley-interscience, NY (2000).
- T. E. Graedel and W. C. Keene, Tropospheric budget of reactive chlorine, *Global Biogeochemical Cycles*, 9, 47 (1995). Doi: https://doi.org/10.1029/94GB03103
- J. Yun, D. Lee, S. Park, M. Kim, and D. Choi, The Effect of Aircraft Parking Environment on Atmospheric Corrosion Severity, *Corrosion Science and Technology*, 20, 94 (2021). Doi: https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.2.94
- D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 8th ed., John Wiley & Sons, Hoboken (2017). Doi: https://books.google.co.kr/books?id=Py7bDgAAQBAJ
- H. Lin, G. S. Frankel, and W. H. Abbott, Analysis of Ag Corrosion Products, *Journal of The Electrochemical Society*, 160, C345 (2013). Doi: https://doi.org/10.1149/ 2.055308jes
- T. D. Burleigh and R. M. Latanision, The use of photocurrents to characterize anodic films on Ti, Zr, Cu, and 304 stainless steel, *Journal of the Electrochemical Society*, 134, 135 (1987). Doi: https://doi.org/10.1149/1.2100391
- D. de la Fuente, E. Otero-Huerta, and M. Morcillo, Studies of long-term weathering of aluminum in the atmosphere, *Corrosion Science*, **49**, 3134 (2007). Doi: https:// doi.org/10.1016/j.corsci.2007.01.006
- 19. R. T. Foley, Localized corrosion of aluminum alloys-a

review, Corrosion, **42**, 277 (1986). Doi: https://doi.org/ 10.5006/1.3584905

- ASTM B825-13, Standard Test Method for Coulometric Reduction of Surface Films on Metallic Test Samples (2013).
- 21. ASTM G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens (2012).
- L. Yang, Y. Xu, Y. Zhu, L. Liu, X. Wang, and Y. Huang, Evaluation of Interaction Effect of Sulfate and Chloride Ions on Reinforcements in Simulated Marine Environment Using Electrochemical Methods, *International Journal of Electrochemical Science*, **11**, 6943 (2016). Doi: https://doi.org/10.20964/2016.08.51
- F. Shaheen and B. Pradhan, Effect of chloride and conjoint chloride-sulfate ions on corrosion of reinforcing steel in electrolytic concrete powder solution (ECPS), *Construction and Building Materials*, **101**, 99 (2015). Doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.028
- 24. S. I. Pyun, S. M. Moon, S. H. Ahn, and S. S. Kim, Effects of Cl^{*}, NO^{*}₃ and SO^{2*}₄ ions on anodic dissolution of pure aluminum in alkaline solution, *Corrosion Science*, **41**, 653 (1999). Doi: https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00132-2
- S. Arzola, M. E. Palomar-pardave, and J. Genesca, Effect of resistivity on the corrosion mechanism of mild steel in sodium sulfate, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33, 1233 (2003). Doi: https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000003 855.95788.12
- W. Choi, D. Lee, and C. B. Bahn, Quantitative Analysis Methods of Chloride Deposition on Silver for Atmospheric Corrosion Monitoring in South Korea, *Corrosion*, 77, 53 (2021). Doi: https://doi.org/10.5006/3622
- Y. W. Song, D. Y. Shan, and E. H. Han, Comparative Study on Corrosion Protection Properties of Electroless Ni-P-ZrO2 and Ni-P Coatings on AZ91D Magnesium Alloy, *Materials and Corrosion*, 58, 506 (2007). Doi: https://doi.org/10.1002/maco.200604033
- G. T. Shim, Y. H. Kwon, and Y. S. Kim, Evaluation of Corrosion Properties of Several Metals in Waters for Reference Standard on Corrosion Rate - I. Andong Area, *Corrosion Science and Technology*, 8, 238 (2009). https:// koreascience.kr/article/JAKO200921161886201.page
- L. Le, M. Sofi, E. Lumantarna, The combined effect of stress and corrosion on mild steel, *Journal of Constructional Steel Research*, **185**, 106805 (2021). Doi: https:// doi.org/10.1016/j.jcsr.2021.106805
- 30. R. Songbo, G. Ying, K. Chao, G. Song, X. Shanhua, and

Y. Liqiong, Effects of the corrosion pitting parameters on the mechanical properties of corroded steel, *Construction and Building Materials*, **272**, 121941 (2021). Doi: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121941

- A. Venugopal, R. Mohammad, M. F. S. Koslan, S. R. S. Bakar, and A. Ali, The Effect of Tropical Environment on Fatigue Failure in Royal Malaysian Airforce (RMAF) Aircraft Structure and Operational Readiness, *Materials*, 14, 2414 (2021). Doi: https://doi.org/10.3390/ma14092414
- X. Liu, W. Zhang, X. Gu, and Z. Ye, Probability distribution model of stress impact factor for corrosion pits of high-strength prestressing wires, *Engineering Structures*, 230, 111686 (2021). Doi: https://doi.org/10.1016/j.eng-struct.2020.111686
- 33. C. Sanders, Bayesian network modeling approach to cumulative damage modeling of aircraft coatings, *SERDP Project Overview*, WP19-1289 (2021). https:// www.serdp-estcp.org/toolsandtraining/details/6ba027ef-8fff-4782-b1ce-20c13a7c03ca/corrosion-mitigation-andpredictive-analysis-for-dod-weapons-systems
- D. Lee, D. Lim, H. Kim, and Seil Baek, Bayesian method for estimating initial crack size distribution for probabilistic risk analysis of repairable structural details, *Fatigue* & *Fracture of Engineering Materials & Structures*, 45, 2356 (2022). Doi: https://doi.org/10.1111/ffe.13751