

대기부식시험에 의한 금속의 부식성 평가

장 세 기

POSCO 기술연구소, 표면처리연구팀

Evaluation of Atmospheric Corrosion for Metals

S. K. Chang

Technical Research Lab., POSCO, Pohang 790-785, Korea

1. 서 론

철강은 모든 산업의 기초를 이루는 소재 금속으로서 우수한 가공성, 용접성 및 강도를 지녔으며 또한 경제적인 면에 있어서도 다른 금속들에 비해 상당히 우위를 차지하고 있다. 이 외에 폐품의 재활용 측면에서도 철강류는 매우 유리하지만 부식 환경에서 오래 견디지 못하는 취약점을 갖고있다. 모든 재료의 수명은 사용되는 환경에 따라 상당히 영향을 받으므로 재료의 실제 수명을 예측하기 위해서는 사용환경에 대한 충분한 이해를 가져야 한다. 일반적으로 철강재료의 내식성을 단기간에 예측하기 위하여 부식가속 시험등을 통해서 비교우위를 평가하지만 여러 환경의 특성을 충분히 나타낼수 없음은 물론 재료의 수명에측은 전혀 할수가 없다. 따라서, 대표적인 대기환경을 설정하여 그 환경에서 부식의 진행을 직접 관찰하는 연구조사가 여러 나라에서 수십년동안 진행되어왔다.¹⁻²⁰⁾

일반적으로 금속이 사용되는 대기환경은 전원, 공장, 도시 및 해안지역으로 크게 분류하지만 이는 여러가지의 대기환경을 상당히 단순화시킨 것

이다. 예를 들어서 해변가를 따라 공장들이 연이어 있다면 이는 해안-공장지대가 될것이다. 또한, 같은 부류의 도시지대에 대해서도 연중 온도, 강수량등에 있어서 큰 차이가 있을 것이고 이는 부식속도에 상당한 영향을 미치게 된다. 더우기, 도시에 있는 공장지대는 더욱 가혹한 부식 환경을 초래하게 된다. 결국, 어느 지역에 대한 기초 기상 자료, 산성비의 빈도 및 대기 오염도등을 장기간에 걸쳐 조사함으로써 그 지역의 특성을 자료화하여야 한다. Fig. 1은 각 부식 환경에서 용융아연 도금강판의 도금 부착량에 따라 소지강판으로부터 녹이 발생하기까지의 시간을 정량적으로 보여준다²¹⁾. 공장지대가 가장 부식속도가 빠르고 다음으로 해안지대, 전원지대 순으로 부식이 악화되고 있는데 이는 대기 중의 이산화황이 부식의 주요 인자로 작용하기 때문이다.

대기부식의 특징은 대기에 노출된 금속은 일반적으로 균일하게 부식이 된다는 점이다. Pitting이나 국부적인 부식 침투는 대기부식된 금속에서 거의 관찰되지 않는다. 그러나, 이종의 금속이 접촉하여 있는 경우에는 갈바닉 부식이 진행되어 선택

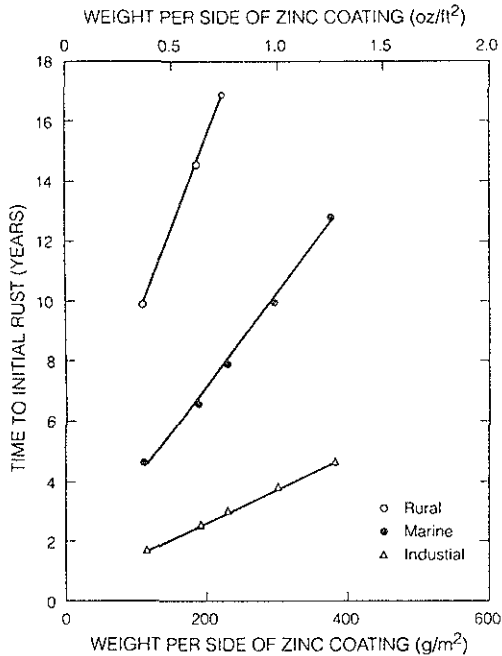


Fig. 1 Atmospheric corrosion of galvanized steel sheets²¹⁾

적인 부식을 일으키는데 예를 들어 다리의 건설에 주로 쓰이는 내후성강의 구조물을 bolt로 연결한 부위가 다습한 분위기에 노출되면 bolt의 겹침에 의해 덮여진 부위에서 부식이 가속된다. 이는 bolt가 안된 부위는 비등에 의해 쉽게 씻겨지고 또한 건조도 잘 되지만 bolt에 의해 가려진 부위는 항상 습기가 배어있으므로 부식이 쉽게 진행된다. 이를 방지하기 위하여 Cu, Cr, Ni등을 첨가한 고강도 저합금의 내후성강을 사용하여 표면에 얇은 산화막을 형성시키므로써 다습한 분위기에서 대기 부식에 대한 저항을 향상시키지만 수분을 함유한 bolt의 겹침부분은 장시간 사용 후에 부식 생성물들에 의해 뒤뜰리게 된다. 이로 인한 구조물의 기계적 파손을 방지하기 위하여 bolting 간격을 좁히는 등의 설계가 만들어지고 있다. Fig. 2는 구조용 탄소강 및 구리 첨가강등에 대한 대기부식 시험결과를 보여주고 있는데 강의 합금 첨가물에

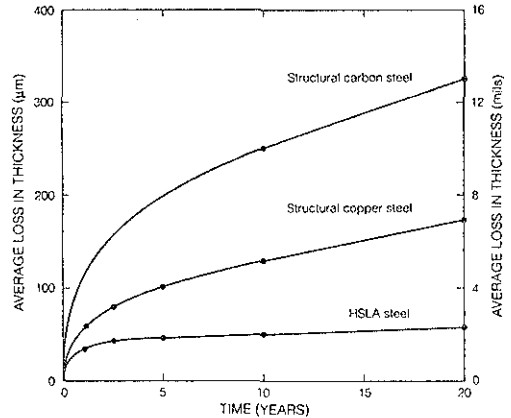


Fig. 2 Atmospheric corrosion of various steel²²⁾

따라 부식속도가 크게 줄어들음을 알수있다²²⁾.

대기환경에서 강판의 부식은 노출시간에 따라 강판의 무게감소량으로 나타내는데 무게 감소는 초기에는 급격한 기울기를 갖지만 점차 기울기는 완만해진다. 따라서 부식시험 기간을 넘는 사용기간에 대해서는 연장선을 그어 강판의 부식수명을 예측하여 구조물의 설계를 할수있다. 따라서 부식속도는 1년 또는 몇년동안 노출된 시편의 평균 부식 감량값보다는 대기 노출된 상태에서의 부식 반응속도 상수값을 구하여 장기간에 걸친 재료의 사용수명을 예측하는 것이 강구조의 설계에 있어서 매우 유용한 자료가 될수있다²⁾.

2. 대기부식의 기술적 내용

2.1 대기부식 환경에 영향을 미치는 인자

장시간에 걸쳐 자연 환경하에서 금속의 부식거동을 조사하기 위한 시험이 진행되는 대표적인 장소들로는 해안지대, 전원지대, 공장지대, 도시지대 등을 들수 있다. 이들 환경에 노출된 금속들은 환경에 따라 다양한 형태의 부식거동을 폭 넓게 나타내며 이러한 부식형태는 금속이 노출된 환경의 특색에 따라 또는 각 시험장소에서 실시하는 실험

적 분석방법에 따라 영향을 받는다. 따라서 이러한 지역별 부식 데이터의 편차를 줄이기위해 대기부식 노출된 시편에 대한 표준시험 방법이 ASTM등에 의해 규정되고 있다. 물론 부식된 시편을 평가하는 방법에 상관없이 각 대기부식 시험장별로 부식환경의 특성은 변함이 없겠지만 각 환경에 노출된 시험편의 평가방법에 대한 표준화된 기준을 설정함으로써 부식시험에 대한 일관성을 유지할 필요가 있다.

2. 1. 1 대기부식에 영향을 미치는 화학적 인자

1) 질소와 불활성 가스

질소와 불활성 가스들은 대기 중에 상당히 많은 양이 함유되어 있지만 금속의 표면과는 반응을 하지 않으므로 부식에 관한한 고려되지 않는다.

2) 산소와 오존

산소는 대기부식에서 매우 중요한 인자이고 공기중에 함유된 매우 높은 산소분압(약 0.2 대기압)으로 인하여 금속의 부식에 상당한 영향을 미친다. 대기부식은 산화-환원 반응인데 금속은 전자의 공급원으로 작용하며 산소 및 다른 환원성 인자들은 전자의 수용원으로 작용한다.

오존은 일반적으로 입방 미터당 10~50 μ g의 농도인데 후처리나 도장재로 쓰이는 유기물질의 시효 열화를 촉진시킨다.

3) 물 (수분)

물, 즉 수분은 대기중에 세번째로 많이 함유된 성분이다. 공기 중에 가장 많이 함유된 질소, 산소와는 달리 수분의 함량은 일정하지 않고 큰 폭으로 변화를 하며 그 형태도 고체, 액체, 기체 상태 등으로 존재를 한다. 대기 중의 수분의 함량은 강수량과 절대습도(대기중 수분량)에 의해서 영향을 받으며 적도지방에서의 연중 강우량은 3000mm에 달하기도 한다. 대기중의 수분은 대기부식에서 매우 중요하게 작용하는데 이는 금속표면에 존재하는 수분은 전기 화학적 부식의 주요 매체로 작용하기 때문이다. 금속표면에 존재하는 수분은 비, 안개,

이슬, 눈등에 의해서 뿐만아니라 대기중에 존재하는 수증기의 응축 및 흡착에 의해서도 형성되므로 대기중의 절대습도와 온도의 관계를 나타내는 상대습도는 대기부식을 좌우하는 주요 인자가 된다.

대기 중에 존재하는 수분은 대기 중의 고체 및 기체성분등을 용해하여 다른 형태의 화합물등으로 변환시키며 수분은 항상 산소로 포화되어 있다. 공기 중에 이산화황이나 기타 다른 가스들이 존재한다면 수분은 이들 가스들을 흡수하며 따라서 안개형태로 존재하는 수분은 공기 중에서 다량의 유해가스를 흡수하게 된다. 장기간의 강우는 금속표면의 전기 화학적 반응을 지속화시켜서 부식을 촉진시키기도 하지만 반면 공기 중의 유해가스 성분을 희석시켜서 부식의 발생인자를 약화시키기도한다. 또한 금속표면에 잔재하는 수분은 대기효과에 의해서 유기질의 보호피막등을 열화시키는 역할도 한다. 이와 같이 수분에 의해 금속표면에 형성된 얇은 막은 전기 화학적 부식의 주요 동기를 제공하여 부식속도를 증가시키지만 오염되지 않은 환경에서는 수분의 막이 형성되었다 할지라도 대기부식은 매우 서서히 진행된다. Fig. 3은 상대습도에 따라 강판이 부식되는 경향을 보여주고 있는데 습도의 증가는 부식을 가속화시킴을 알수있다.

시험편 표면의 습도가 대기부식에 미치는 영향을 파악하기 위하여 시험편의 표면에 ASTM에서 규정한 time-of-wetness 측정장치²³⁾를 부착하여 금속의 부식에 직접적으로 영향을 미칠수 있는 습기의 양을 지속적으로 측정한다. 시험편 표면에 있는 습기의 양도 중요하지만 습기의 성분도 매우 중요하다. 금속편이 해안에 노출된 경우 물방울이나 물보라의 형태로 시험편의 표면에 존재하는 습기는 빗물형태로 내리는 상당량의 습기보다 더욱 중요하다. 금속편이 해안에 노출되면 습기 자체보다도 공기 중의 이산화황으로부터 흡착된 산성 석출물이 매우 중요한 부식인자로 작용할수 있다.

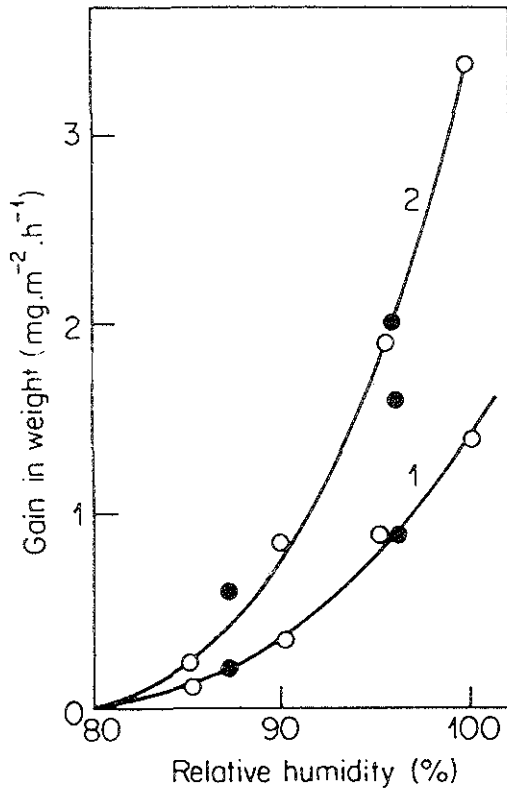


Fig. 3 Dependence of rusting rate on humidity (open: calculated values, solid: measured values)
 1. low stimulator concentration in rust
 2. high stimulator concentration in the rust¹⁸⁾

4) 이산화탄소 (CO₂)

대기중 이산화탄소의 농도는 보통 0.01~0.1% 수준이며 이는 대부분 자연발생에 의해 형성된다. 이산화탄소는 대기중 농도도 높고 수분에도 상당히 용해가 잘되는 가스 (10°C에서 100g H₂O에 0.232g 용해)이지만 대기부식에 있어서는 그다지 유해한 가스는 아니다.

5) 이산화황 (SO₂)

이산화황은 도시나 공장지대에서 특히 상당량 존재하는 가스이며 황을 포함하는 연료등을 연소 시에 다량으로 대기중에 유출되어 대기중의 이산화황의 농도가 0.01~5 ppm수준에 이른다. 이산화황은 극히 유독한 반응성 가스이며 수분에 상당

량 용해되므로 (100g H₂O당 16.2g) 대기부식에 있어서 매우 중요한 인자이다. 이산화황은 금속 표면의 수분막에 용해되어 황산을 형성하며 이는 Fig. 4에서 보드시피 금속의 부식을 가속시킨다.²⁴⁾ 이산화황이 없는 상태에선 부식 생성물이 비교적 안정된 상태를 나타내지만 이산화황이 존재하게 되면 부식에 의한 피막은 더 이상 안정을 유지 못하며 거의 직선에 가까운 속도로 부식이 진행됨을 알수있다. 이산화황 외에 이산화 질소, 염소, 불소 이온등도 금속 표면의 수막에서 용해성 용질을 형성하여 부식을 가속시키게된다.

0.01%의 이산화황을 함유하는 대기상태에서 상대습도가 60%를 넘어서면 Fig. 5에서 보드시피 탄소강의 부식은 급속히 증가하게 된다²⁵⁾. 그러나 이산화황이 존재하지 않으면 상대습도가 100%인 상태에서도 부식은 별로 일어나지 않는다. 이러한 효과는 흡습성의 부식 생성물인 FeSO₄에 기인하는데 이 화합물은 임계습도 이상으로 수분을 흡수한다. 흡습성 산화물 및 대기로부터 흡착된 염 입자들은 수분의 응축을 야기시키는데 필요한 상대습도를 감소시킨다. 이로 인한 수막의 증가는 급

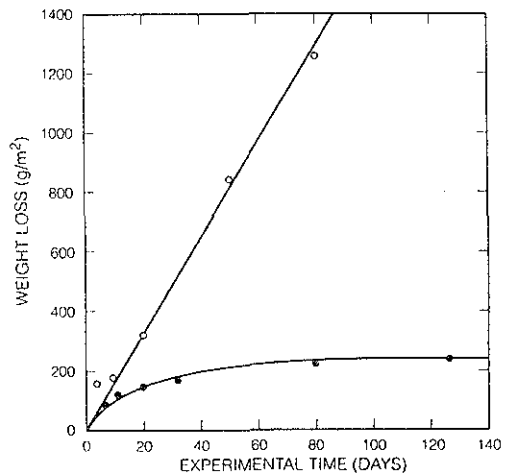


Fig. 4 Effect of SO₂ on the corrosion rate (open: with SO₂ solid: without SO₂)²⁴⁾

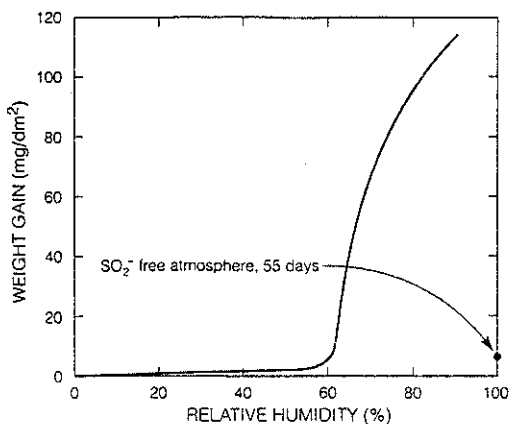


Fig. 5 Effect of humidity and SO_2 on the corrosion rate of carbon steel²⁵⁾

속표면의 젖음시간을 늘리고 결과적으로 부식을 촉진시키게 된다. 상대습도가 충분히 낮아서 염이나 부식 생성물들의 수분함유 임계값 이하로 값이 떨어지게 되어야만 수막의 형성이 억제되고 부식이 둔화된다.^{25, 26)}

6) 황화수소 (H_2S)

황화수소 가스는 금속의 부식에 상당한 영향을 미치는 가스이지만 대기중의 농도는 0.06ppm을 거의 초과하지 않는다. 이 가스는 특히 Cu, Ni, Ag 등의 부식을 촉진시킨다.

7) 염 (Salts)

염화물은 대기중에 존재하는 주요 부식인자로서 특히 해변가에서 농도가 높으며 해변으로부터의 거리가 멀어짐에 따라 농도는 서서히 떨어진다. 가장 높은 염화물 농도는 부서지는 파도에서 나타나는데 그 양은 약 $3\text{mg}/\text{m}^3$ 까지 이르며 바닷가의 평균값은 대략 최고 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 정도 된다. 한편 공장지대나 도시지대에서의 Cl^- 의 함량은 $10\sim 30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하지 않는다. 겨울철에 제설용으로 살포되는 염은 특히 부식성이 매우 강하다.

8) 암모니아

공기중의 암모니아양은 $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 을 초과하지 않으나 암모니아염이 대기 부식물에서 검출되고 있

는 점으로보아 대기중의 암모니아가 대기부식에 영향을 미친다고 볼수있다²⁸⁾. 암모니아염 용액은 표면장력이 낮아서 금속의 표면에 방울형태로 존재하기 보다는 퍼져있으므로 표면 전반에 걸쳐 고른 부식을 야기시킨다.

9) 분진 (Dust)

대기중의 분진의 양과 성분은 매우 다양하며 많은 인자들에 의해 영향을 받는데 주로 지표와 공기오염등이 주 원인으로 작용한다. 전원지대에서의 분진은 주로 지표상의 유기물질 및 무기물질로 구성되어 있으나 도시나 공장지대의 분진은 화학적 오염물질이 상당량을 차지하고 있다. 분진의 상당량은 수용성인 무기물질이다. 도시지대에서 분진의 양은 보통 $2\sim 3\text{mg}/\text{m}^3$ 이며 시멘트 공장등의 특수 분위기에서는 $200\text{mg}/\text{m}^3$ 에 이르기도 하는데 분진입자의 크기는 대략 $0.1\sim 300\mu\text{m}$ 정도이다.^{28, 29)}

10) 기타 가스성분

NO_x 는 도시지대에서 대략 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 정도가 함유되어 있으나 대기부식에는 커다란 영향을 미치지 못한다. 염소나 염화수소등은 화학공장 주변의 대기에서 주로 검출되는데 이들 가스는 극히 부식성이 심한 가스들이다. 이외에 유기물질(접착제, 플라스틱, 나무류)의 열화과정에서 주로 발생하는 formaldehyde, formic acid 및 acetic acid등도 마찬가지로 상당히 부식을 촉진시키는 유해가스들이다.

2. 1. 2 대기부식에 영향을 미치는 물리적 인자

1) 온도

온도는 부식에 직접적인 영향을 미치지는 않지만 시험편 표면의 수분함량, 태양의 조사량등과 관련하여 주요 인자로서 작용한다. 비교 시험결과 시험편의 표면에 수분이 함유되어 있는경우 부식에 대한 온도의 효과는 크게 나타났다. 대기 환경하에서 금속 시험편을 노출시키며 부식평가를 할

때 측정하는 온도는 대기온도, 이슬점 온도, 시험편 표면온도등이다.

온도는 지역, 기후, 시간에 따라 항상 변하며 장소에 따라 극한 또는 극서의 상황에도 이르지만 매우 낮은 온도에서는 수분이 고체상태로 존재하므로 전해질로서 작용을 못하고 매우 높은 온도에서는 전해질을 형성할 정도로 상대습도가 높지않다. 결국 온도와 습도는 밀접한 관계를 갖고 있으므로 온도 자체가 부식에 직접적인 영향을 끼치지는 못한다.

대기부식은 전기화학적 반응이므로 높은 온도에서 부식이 빨리 진행될 것으로 기대되지만 사실은 그렇지 않다. 온도는 상대습도에 변화를 주므로 다습한 지역에서 온도의 강하는 금속표면에 수분을 농축시켜 부식을 가속시키고 온도의 상승은 그 반대의 효과를 가져온다. 대기부식은 이슬점보다 훨씬 낮은 습도에서 진행되고 또한 절대습도는 큰 변화가 없으므로 온도의 변화는 대기부식에서 주요한 역할을 한다. (상대습도=절대습도/포화습도比, %)

Table 1은 지역별로 측정된 탄소강의 부식속도로서 Phoenix의 경우 온도는 높지만 습도는 낮아서 부식이 서서히 진행되는 예를 보여준다³⁰⁾.

2) 공기압

공기의 압력은 대기부식에 영향을 미치지 않는다.

3) 공기의 이동 (바람)

바람의 강도 및 방향은 금속 시험편의 부식에 영향을 미치는데 바람은 시험편의 표면상태 또는 주어진 시험장소에서 지배적인 대기환경의 형태에 변화를 주기 때문이다. 바람은 금속 시험편의 표면과 대기 공기간의 열전도 및 온도에 영향을 미치고 시험편의 표면에 수분을 응축시키는데 필요한 상대습도의 변화를 가져오기도 하며 또한 금속 표면에 부식인자의 침적에도 상당한 영향을 가져온다. 해변가에서 바람의 방향은 대기중의 염분의 농도를 변화시키며, 마찬가지로 공장지대에서는

공장 오염물질 및 유해가스의 이동에 직접적인 영향을 끼친다. 또한 바람에 날려오는 고형 입자에 의한 금속 표면의 마모등도 보호막등의 국부적인 손상을 야기시키면서 대기부식을 가속시키게 된다.

4) 뇌우 (Thunderstorm)

뇌우는 대기부식에 직접적인 영향을 끼치지는 못하지만 뇌우 중에 발생하는 소량의 질산가스, 암모니아 가스등이 금속의 부식을 촉진시킬 가능성은 있다.

5) 태양광 (Radiation)

대기부식 시험에서 태양의 조사량은 시험편 표면의 젖음도에 영향을 미침은 물론 도금물질이나 도료등의 내구성에도 영향을 미친다.

태양광이 금속의 부식에 직접적인 영향을 주지는 않고 반도체성을 띠고있는 아연이나 구리등의 부식물질이 자외선에 의해 활성화된다고는 하지만 부식에 미치는 영향은 극히 적다. 그러나 태양광은 보호 유기피막등의 시효 열화를 야기시키고 특히 다습한 분위기에서는 보호피막에 해를 입힘으로써 하지 금속의 부식을 촉진시키는 결과를 초래한다. 자외선이 광화학적 시효 열화를 촉진시키는 반면 적외선은 표면의 온도를 100℃ 이상으로까지 증가시켜 열적 열화를 가속시키게된다.

이상에서 살펴보았듯이 대기부식은 많은 인자들의 복합적인 효과에 의해서 진행되는데 일반적으로 습도가 높고 연중 평균온도가 높고 공기 중에 산업 오염물 또는 해수염등이 존재할때 부식속도가 크게 증가를 한다. 결과적으로 해변가의 아열대 기후에서 대기부식이 쉽게 일어나게 되며 공장이나 자동차등에 의한 오염이 동반되면 부식은 더욱 가속화 된다. 그러나 이들 요인 중 한 두가지 인자가 결여되면 부식속도는 저하될수 있다. 예를 들어 온도는 상당히 높지만 습도가 매우 낮은 지역에서의 대기부식은 매우 느리게 진행된다.

Table 1 Corrosion Rates of Carbon Steel Calibrating Specimens at Various Locations³⁰⁾

Location	Type of Environment	Corrosion Rate(a)	
		$\mu\text{m}/\text{year}$	mils/year
Norman Wells, NWT, Canada	Polar	0.76	0.03
Phoenix, AZ	Rural arid	4.6	0.18
Esquimalt, Vancouver Island BC, Canada	Rural marine	13	0.5
Detroit, MI	Industrial	14.5	0.57
Fort Amador Pier, Panama, Canal Zone	Marine	14.5	0.57
Morenci, MI	Urban	19.5	0.77
Potter County, PA	Rural	20	0.8
Waterbury, CT	Industrial	22.8	0.89
State College, PA	Rural	23	0.9
Montereal, Que., Canada	Urban	23	0.9
Durham, NH	Rural	28	2.1
Middletown, OH	Semi-industrial	28	1.1
Pittsburgh, PA	Industrial	30	1.2
Columbus, OH	Industrial	33	1.3
Trail, BC, Canada	Industrial	33	1.3
Cleveland, PA	Industrial	38	1.5
London, Battersea, England	Industrial	38	.5
Monroeville, PA	Industrial	46	1.8
Newark, NJ	Semi-industrial	48	1.9
Manila, Philippine Islands	Industrial	51	2.0
Limon Bay, Panama, Canal Zone	Tropical marine	51	2.0
Bayonne, NJ	Tropical marine	61	2.4
East Chicago, IN	Industrial	79	3.1
Brazos River, TX	Industrial	84	3.3
Cape Canaveral, FL(60 ft elev., 60 yd from ocean)	Industrial marine	94	3.7
Kure Beach, NC(800 ft from ocean)	Marine	132	5.2
Cape Canaveral, FL(30 ft elev., 60 yd from ocean)	Marine	147	5.8
Daytona Beach, FL	Marine	165	6.5
Cape Canaveral, FL(ground level., 60 yd from ocean)	Marine	295	11.6
Point Reyes, CA	Marine	442	17.4
Kure Beach, NC(80 ft from ocean)	Marine	500	19.7
Galeta Point Beach, Panama, Canal Zone	Marine	533	21.0
Cape Canaveral, FL(beach)	Marine	686	27.0
		1070	42.0

2. 2 대기 부식인자의 측정

대기부식인자의 측정 자체는 부식도의 정확한 예측을 가능하게 하지는 못한다. 그러나, 이런 값들은 어느 부식인자가 강판등의 부식에 크게 영향을 미치는가를 예측 가능하게 하여주고 결과적으로 실험적 가속시험을 통해서 장기적인 부식에 대

한 모델링을 제시할 수 있게 하여준다. 여러 종류의 부식인자들 중에서 비교적 손쉽게 측정할 수 있는 인자들로는 염분, 이산화황, 이산화질소 등을 들수 있다.

2. 2. 1 대기중 염분량의 측정

대기중 염분의 양은 "wet candle"이라는 장치

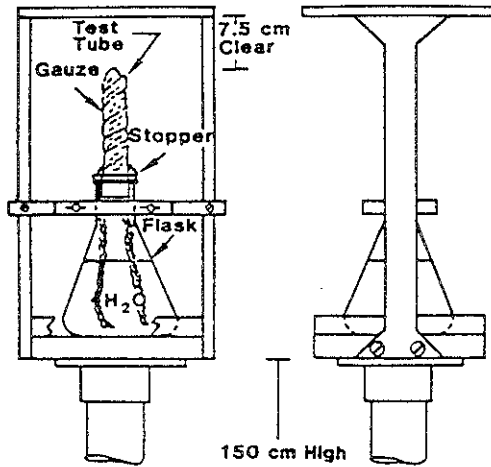


Fig. 6 Wet candle chloride apparatus¹⁹⁾

를 이용하여 측정한다. 이 장치는 Fig. 6에서 보듯이 비교적 간단한 장치 즉, 플라스크, 거즈, 고무마개, 튜브 및 스탠드들로 구성되어 있다. 공기중에 노출된 거즈는 플라스크안에 있는 Type IV reagent water³¹⁾로 항상 젖어있고 여기에 공기중의 염분이 축적되도록 고안되었다. 통상, 한달간 측정하고자 하는 장소에 노출시킨후 거즈 및 플라스크내의 증류수를 회수하여 염분량을 측정하게 되는데 단위는 $\text{mg}/\text{m}^3/\text{day}$ 로 표시된다. Wet candle에 의한 염분의 측정방법을 ASTM Standard Subcommittee G1. 04에 등록중이다³²⁾.

2. 2. 2 이산화황의 측정

이산화황은 sulfation plate^{33, 34)}를 사용하여 측정한다. 이는 대기중에 이산화황을 측정하기 보다는 시편표면에 흡착되는 이산화황의 양을 보다 효과적으로 측정하는 방법이다. Sulfation plate는 접시형태로 생겼으며 내부에 lead peroxide를 채워놓았고 사용전에 뚜껑을 열어서 노출된 부위가 아래로 향하고 막힌 부위가 위를 향하도록 스탠드에 고정시킨다. 대기중에 존재하는 이산화황은 plate내부의 lead peroxide와 반응하여 lead sul

fate로 변환된다. 보통 한달간 노출시킨 후 plate를 회수하여 화학적 적정방법에 의해서 이산화황의 양을 $\text{mg}/\text{m}^3/\text{day}$ 로 나타낸다 이에 대한 시험 방법은 ASTM G-91에 보다 자세히 기술되어있다.

2. 2. 3 기상학적인 측정

광범위한 지역의 기상상태는 기상관측소에 의해 측정, 관리되지만 그러한 데이터들은 어느 특정지역의 기상조건을 대표하기에는 너무 측정값의 범위가 넓다. 따라서 통상적인 기상 데이터, 즉, 온도, 습도 등은 자체적으로 설치된 자동 측정장치에 의해 대략 1달간 측정, 기록되는데 이러한 값들은 부식 시험대의 조건에 직접 적용은 못한다.

Time-of-wetness는 Sereda miniature moisture sensor²⁴⁾에 의해 측정되며 이는 ASTM G-84에 자세히 기술되어있다. 대기부식에서 시편 표면의 수분량은 부식에 매우 중요한 역할을 하며 따라서 이 장치는 상업적으로 널리 쓰이고 있다. 이외에 풍속, 풍량, 태양광 및 강우량 등이 측정 관리된다. 보다 정확하게 대기 부식시험장의 기상조건을 측정하기 위해서는 시험장에 보다 가까운 위치에서 모든 측정이 이루어져야 하지만 기상 관측센타가 시험장에 매우 인접한 경우는 기상 관측 데이터를 그대로 사용할 수도 있다.

2. 2. 4 기타

ASTM에는 등록되어 있지 않지만 대기 중의 이산화질소를 측정하는 방법은 이산화황과 매우 유사한 방법으로 실시되고 있으며 $\text{mg}/\text{m}^3/\text{day}$ 로 표기된다. Nitration plate에 의한 측정방법은 상업적으로 널리 쓰이고 있다.

대기중의 불순물을 측정하는 또 다른 방법에는 소량의 공기를 필터를 통해 받아들인 후 증류수가 담긴 병을 지나게하여 공기중의 가스 성분들을 측정하는 방법이다. 보통 한달간 노출한 후에 필터 및 증류수를 분석한다. 예를 들어 증류수의 pH는 산성물질의 존재를 알려주고 양이온의 존재는 특

정 가스의 존재를 나타내게 된다.

이 외에 여러 종류의 분석방법들이 분석하고자 하는 용도에 따라 널리 쓰이고 있으나 앞서 소개한 방법들이 비교적 간편하게 대기중의 부식인자들을 측정하는 방법들이다.

2.3 금속의 대기부식 평가에 대한 표준시험방법

본 장에 소개되는 시험기준은 미국의 ASTM³⁵⁾ 및 일본의 JIS³⁶⁾를 토대로 작성한 것이다. 대기부식에 대한 시험표준은 일본과 미국의 경우 국가공인기관에서 체계적으로 여러 장소에서 실행되고 있으며 이 외에 많은 나라에서도 대기부식의 중요성을 인식하여 대규모의 장소에서 ASTM 기준에 따라 각 종류의 시험편들을 평가하고 있고 나라안의 지역별로 corrosion map을 설정하여 구조물의 수명을 예측하는데 실질적인 자료로 활용하고 있다. 우리나라는 아직 걸음마 단계이며 이미 실행하고있는 대기부식 시험평가도 체계적이라기 보다는 단순 관찰용에 그치는 경향이 짙다.

다음에 소개되는 규격은 공업재료 및 공업제품의 화학적, 물리적 성질의 경시변화를 조사할 목적으로 시편을 대기 상태에 노출시켜 놓고 시험을 행하는 방법들을 규정한다. 금속을 대기상태에서 평가 시험하는 방법은 목적에 따라 여러 가지로 분류할 수 있으나 그 중에서 가장 일반적으로 쓰이는 방법은 시험편을 비, 바람, 일광 등의 자연환경에 직접 노출시키는 시험방법이며 이에 관하여 설명을 하면 다음과 같다.

대기부식시험을 하기에 적합한 장소는 기후가 맑고 환경오염 인자가 적은 곳으로서 동, 서, 남향으로 20도, 북으로 45도 이상에 수목, 건물등의 일사, 통풍, 장수 등을 방해하는 지상 건물, 나무 등이 없이 전망이 트인 곳이어야 한다. 또한 배수가 잘 되며 시험 설치대 하단에 있는 초목의 높이는 20cm이하가 권장된다. 이 외에 기후가 비교적 맑

고 환경 오염인자의 연중 변화량이 적은 장소가 부식시험을 하기에 적합하다. 그러나 특수한 목적으로 부식시험을 하기 위해서는 그에 맞는 환경 부식인자가 많은 곳에서 실시를 하여도 되지만 이때에도 환경오염 인자의 연중 변화가 적은 장소를 선택하여야 한다.

대기부식 시험대에 노출시키는 시험편은 평판의 경우 100×150mm를 표준크기로 하며 100×200mm의 크기도 사용 가능하다. 시험편의 두께는 최소 0.75mm, 최고 6.25mm로 한다. 시험편의 표식은 장기간의 대기노출 후에도 구별이 될 수 있도록 하여야 하며 표식의 위치는 시편의 가장자리 또는 뒷면 등 부식의 평가에 지장이 없는 곳으로 한다. 표식은 시험편의 가장자리에 반원형태의 노치를 주거나 작은 구멍을 뚫기도 하고 또한 스테인레스 강판으로 만든 표찰을 대달기도 한다.

플라스틱으로 만든 표찰에 글씨를 써서 대달기도 하지만 이러한 방법은 1년 이상 장기간 노출시켜야 하는 경우는 부적합하다. 왜냐하면, 플라스틱류는 장기간 대기에 노출되면 변색되어 기록이 흐려지기 때문이다. 표식의 내용은 시험편의 종류, 장소, 조건 등을 기호를 사용해서 간단히 표시한다.

시험편을 시험대에 고정시키기 전의 준비사항은 다음과 같다. 부식속도의 측정을 위한 시편은 무게측정을 0.1mg(도금강판) 또는 0.01g(일반강판)까지 실시하며 시험편의 사진촬영을 통하여 대기부식 노출 전의 표면상태를 보존한다. 또한 시험편을 노출시키기에 앞서 무게, 칫수, 표면외관등에 대한 자세한 기록을 한다.

대기부식 시험대는 견고하여야 하며 재료는 내구성이 있고 시험편에 영향을 끼치지 않는 것으로 하여야 하는데 Type 304 또는 316 스테인레스 강판 Monel alloy 400, Al alloy(5052, 6062-T6), Cu frame등이 주로 사용된다. 대기부식 시험대는 폭풍우, 적설, 결빙등의 영향이 없는 곳에 견고히 설치하며 설치면에서 시편의 하단까지 거리는 760

mm로 한다. 시험편의 지지장치는 견고하며 반드시 전기적 비전도체이어야 한다.

시험대의 방위 및 각도는 시험 목적에 따라 변경될 수 있으나 원칙적으로 방위는 정남향, 각도는 수평면으로 30도 또는 45도로 한다(ASTM은 30도만 규정).

대기부식 시험대에 고정시킬 시험편은 시험 결과에 별 영향을 안 미치고 재현성도 살리기 위해서 청정화 및 절단면의 전처리등을 실시한다. 절단면의 전처리는 도금강판의 경우 통상 안하지만 필요에 따라 에폭시 또는 접착 테이프등을 사용하기도 한다. 그러나 접착 테이프는 1~2년 미만의 평가에 주로 사용한다.

시험기간중 시험편을 취급하는 방법은 규정된 조건을 정확히 유지하며 시험기간 중에는 원칙적으로 시험편 표면은 닦지 않는다. 시험편 표면에 지문, 변형 등이 발생하지 않도록 하며 절단부의 방청처리가 손상을 입었을 때에는 보수한다. 또한 서로 다른 장소에서 동시에 대기부식 시험을 할 경우에는 방위, 각도 등 노출조건을 같게하며 노출 시험에 의한 성질의 변화 경향을 명확히 하기 위해서는 비교용 시편을 동시에 시험하는 것이 좋다.

시험편을 대기 중에 직접 노출시켜 화학적, 물리적 성질의 경시변화를 조사하고자 하는 경우는 시험편이 바람, 비 태양등의 자연환경에 직접 노출될 수 있는 구조로 설치하며 시험편은 낙수등 시험편 이외의 부식 생성물에 의한 오염이 없는 구조로 설치하고 시험편 상호간의 접촉이 없도록 적당한 간격을 두고 배치한다.

대기부식 시험의 시작은 시험기간이 1년 미만일 때 원칙적으로 다음의 2기로 나누어서 실시하는데 봄에 시작할 경우는 3월에서 4월, 가을에 시작할 경우는 9월에서 10월사이에서 시작을 하도록 한다. 그러나 시험기간이 1년을 넘게되면 시작일에 특별한 제한은 없다 시험기간이 다를 경우, 전체 시험기간이 2년 미만이면 그 시험결과는 상호 비

교자료로 사용하지 않는다.

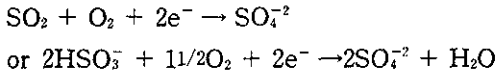
부식시험이 진행되는 곳에서 시험편의 성질 및 성능의 변화에 영향을 미치는 환경인자를 직접 측정한다. 그러나 시험장에서 직접 측정할 수 없는 경우는 가장 인접한 기상관측소에서 측정한 자료를 활용하며 시험기간의 전 기간에 걸쳐서 실시한다. 환경인자의 측정에 사용되는 장치 및 기기는 시험대에서 가깝고 그 환경을 대표할 수 있는 곳에 설치하며 기온, 상대습도, 절대습도 등의 측정은 규정된 기준을 지킨다.

2. 4 대기부식의 전기화학적 기구

산업문명의 발달과 함께 오염지대에서 나타나는 부식의 대부분은 이산화황에 의해 발생하며 이산화황은 대기부식에 있어서 가장 중요한 인자로서 이에 대한 연구가 오랜동안 계속되어 왔고 이산화황에 의한 금속의 부식기구를 이해하는 것은 보다 효과적으로 금속을 대기환경으로부터 보호할 수 있는 방안을 마련할 수 있다는 점에서 매우 의미가 있다³⁷⁻⁴³⁾. 이산화황에 의한 금속의 부식연구는 실험적으로 뿐만아니라 대기상태에서도 진행되어 왔으며 그에 대한 학설도 많이 소개되었으나 최근의 자료를 살펴보면 다음과 같다. 이산화황에 의한 부식의 가장 초기 단계는 이산화황의 금속표면 收着(sorption)이다. 이산화황의 표면수착은 금속의 종류에 따라 다소 다르게 일어나는데 철의 경우 불균일하게 이루어지고 구리, 아연, 알루미늄, 은 등의 경우는 비교적 고르게 이루어진다. 수착속도는 대기 중의 습도, 시간에 의존하며 H₂O의 분압이 증가할수록 빨라진다.

금속표면의 부식 생성물 형성은 이산화황 수착의 시간 의존성을 나타낸다. 철 표면의 부식은 처음에는 국부적으로 발생하다가 점차 표면 전체로 퍼져나가는데 이들 부식 생성물은 이산화황의 흡착(adsorption)속도를 증가시킨다. 따라서 높은 습

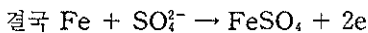
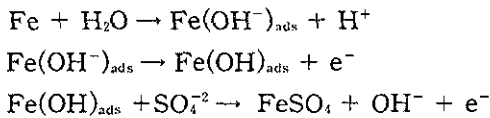
도(>96%) 및 공기 중 이산화황의 고농도 (>10⁻³%) 환경에서는 금속 표면과 접촉하는 모든 SO₂ 분자들이 흡착된다⁴⁴⁻⁴⁶.



철과는 대조적으로 아연, 구리 특히 알루미늄의 부식 생성물은 SO₂의 흡착속도를 감소시킨다. 알루미늄의 경우는 현저한 SO₂ 배척효과가 있다.

특히 주목할 만한 것은 SO₂가 황산염(sulfate)으로의 변환은 SO₂와 산소의 일차적인 흡착에 뒤이어 부식 생성물과 대기의 경계면에서 일어난다는 점이다. 경계면에서 전자의 이동은 일차적인 양극반응 단계에 의해 진행되는데 부식 생성물들은 대부분 전도성을 나타낸다. 부식 생성물의 표면은 거칠기때문에 실제로 경계면을 규정짓기가 쉽지는 않지만 경계면은 보통 부식생성물 표면의 아래쪽에 위치하고 이는 전자의 이동을 훨씬 수월하게 하여준다.

이산화황의 부식가속 효과는 전해질에 용해된 가스의 양 및 산성화 외에 이산화황의 변화에 의해 형성된 황산염에도 기인한다. 이산화황의 변환에 대한 반응기구는 다음과 같은데 철의 경우 양극 용해는 OH⁻의 활성도라기 보다는 OH⁻와 SO₄²⁻의 복합적 활성도에 의해 영향을 받는 것으로 나타난다^{47, 48}.



FeSO₄는 공장지대에서 발생하는 철의 부식 생성물이며 금속면에 층 형태로 존재한다. FeSO₄는 H₂O와 반응하여 가수분해하며 다음식에 의해서 주된 부식 생성물인 수산화물을 형성하게 된다^{49, 49}

결국 황산염 이온은 부식물 내부에 형성된 황산염의 밖으로 방출되며 그들 이온의 활동도는 대기 중의 SO₂농도 변화에 무관하게 된다. 황산염의 농도는 Fig. 7⁵⁰에서 보듯이 금속과 부식물질의 경계에서 가장 높게 나타나는데 초기에 국부적으로 발생한 황산염 부식생성물은 확산반응에 의해 보다 넓은 면적으로 퍼져나간다. 이때 부식의 확산은 FeSO₄의 가수분해에 의해 생성된 황산염 이온의 지속적인 공급에 의해 촉진되지만 어느 정도의 황산염은 산화물내에 석출되므로 부식이 계속진행되기 위해서는 대기에서 공급되어 표면에 흡착된 이산화황이 변환되어 발생한 황산염의 지속적인 유입이 있어야만한다. 그러나 대기로부터 이산화황에 지속적인 공급이 중단되면 부식 생성물 중의 황산염 농도는 점차 희석된다.

Fig. 8⁵⁰은 부식 생성물의 깊이별 밀도를 보여주는데 부식 생성물과 금속의 계면에서 가장 밀도가

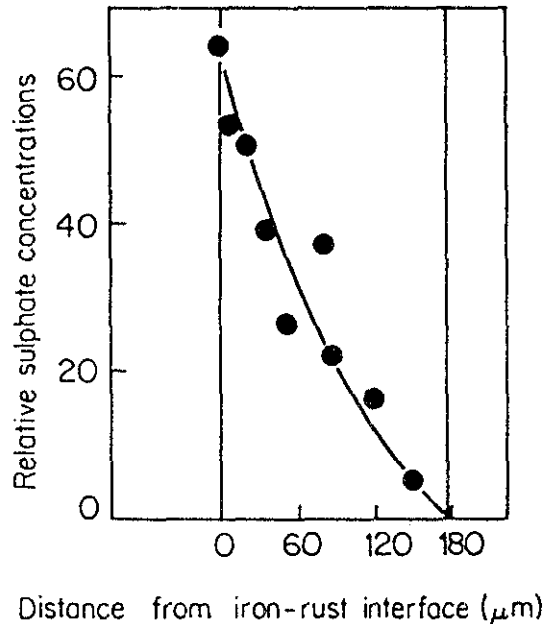


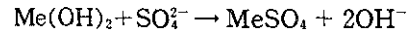
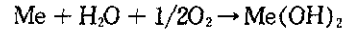
Fig. 7 Distribution of sulfate in rust²⁸⁾
(0 µm:iron-rust interface, 180 µm:rust-atmosphere interface)

높음을 알 수 있다. 부식생성물 내부의 황산염이 외부에서 공급된 H_2O 와 반응하여 생성된 황산염 이온들은 계속해서 부식생성물의 바깥방향으로 향하며 주변의 부식을 진행시킨다. 부식생성물의 상층, 즉 표면쪽에 있는 비교적 치밀하지 않은 철의 황화물은 빗물등에 의해서 씻겨나가고 위와 같은 부식반응이 계속됨에 따라 생성된 황화물은 강판 쪽으로 계속 이동하면서 원래의 강판 두께는 서서히 얇아지고 표면은 철의 산화물과 황화물로 덮이게 된다.

이상에서 보았다시피 철의 부식은 이산화황과 습도에 크게 의존함을 알 수 있으며 이산화황 또는 황산염에 의한 부식가속화는 우선적으로 부식의 양극과정에 크게 관계된다. 이 경우 부식의 속도를 좌우하는 1차 인자는 SO_4^{2-} 이온이 농도이며 2차 인자는 H_2O 가 된다.

비철 금속은 철과 다른 부식기구를 보여주는데 심하게 오염된 환경에서도 우선적으로 산화물 및 수산화물이 금속과 부식 생성물의 계면에서 형성

되고 금속의 황산염은 이차 생성물로서 부식 생성물과 대기의 계면에서 발견된다. 이러한 현상은 아연, 구리, 니켈 등에서 대표적으로 나타나는데 이들 경우에도 황산염이 부식 촉진인자로 작용한다.



윗 식에 따라 금속의 황산염이 형성되는데 구리의 경우 $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ 가 표면에 생성된다.

거의 모든 금속의 황산염은 수용성이므로 물에 의해 표면으로부터 씻겨지며 금속의 표면은 수산화물 또는 산화물의 형성에 의해 재정립된다. 대기 중의 이산화황 농도가 높아질수록 아연, 구리, 카드뮴 등의 수산화물 및 산화물의 양은 줄어들고 황산염의 양이 증가한다. SO_2 의 양이 0.5% 이상으로 매우 높은 경우에는 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 또는 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 등만 형성된다.

3. 마무리

대기부식시험은 금속의 부식뿐 아니라 시간에 따라 제반성질이 열화되는 모든 재료의 실제 특성을 조사하고 자료화하기 위하여 필요한 과정이다. 미국의 LaQue Center for Corrosion Technology, 일본의 Japan Weathering Test enter, 중국의 야금부 강철연구총원등을 비롯한 유럽의 여러 기관들은 1930년대에서 1970년대에 걸쳐 자국내의 대표적 환경지역에 대규모의 대기부식시험장을 설치하여 전문적으로 기상 및 환경인자를 측정하고 각종 재료의 부식실태를 조사하면서 신제품의 개발 및 재료의 내구성 정보자료등으로 활용하고 있다. 이러한 자료들은 구조물의 설계에 직접 활용되고 있고 또는 교량, 건물 등의 안전진단 자료로도 이용된다. 이들은 대기부식에 대한 중요도를 일찌감치 인지하고 이에 대한 장기간의 체계적 연구 조사를 통하여 국가의 지역별로 부식지도(Corrosion

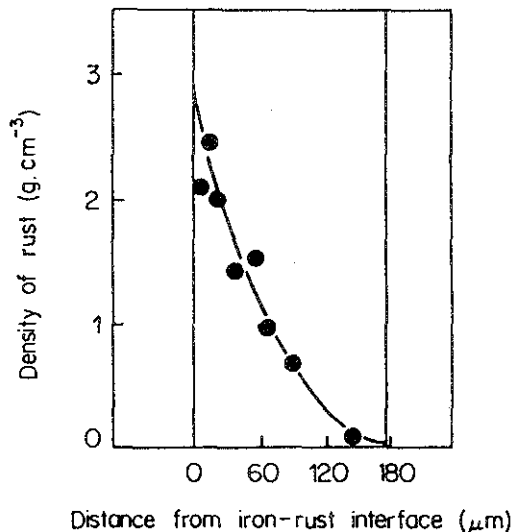


Fig. 8 Density profile of rust on an iron surface²⁶⁾
(0 μm:iron-rust interface, 180 μm:rust-atmosphere interface)

Map)^{51, 52)}를 작성하여 유용하게 사용하고 있다.

우리나라의 경우, 페인트 회사, 철강회사등에서 건물의 옥상이나 빈터에 대기부식 시험대를 설치하여 금속의 부식도 및 표면변화 등을 조사하면서 시험편간의 비교 자료로 활용을 하기는 하지만 환경 및 기상인자 등의 측정, 환경별 영향등은 체계적인 조사가 안된 것으로 알고 있다. 최근들어 환경단체등에서도 국내의 대표적 환경지역에 철 및 비철 금속판들을 소규모로나마 설치하여 시험을 하는 것으로 신문 등에 보도되는데 늦은감은 있지만 이에 대한 인지도를 점차 확산시킴으로써 우리나라도 머지 않아 전문적인 대규모 대기부식 시험장을 국내의 몇몇 주요 부식환경 지역에 설치, 운영하여야한다 필자의 경우, 여러 종류의 표면처리 강판을 해안, 전원, 공장, 도시 지역에 노출시키면서 기상변화, 환경인자 등을 측정하고 더불어 시험편들의 재반 물성변화 및 부식도 등을 조사하고 있으나 시험장소의 유지관리, 데이터의 지속적 측정등을 위하여 보다 전문화된 시험장의 확보가 절실한 형편이다.

참 고 문 헌

1. H. E. Townsend and J.C. Zoccola : Atmospheric Corrosion of Metals, ASTM STP 767, S. W. Dean, Jr and E.C. Rhea, eds, ASTM (1980) 45
2. W. Showak and S.R. Dunbar : *ibid*, 135
3. D. E. Tonini : *ibid*, 163
4. W. H. Ailor : Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Engineering Metals, ASTM STP 646, S. K. Coburn, ed, ASTM (1976) 129
5. J. C. Zoccola, H. E. Townsend, A. R. Borzillo and J. B. Horton : *ibid*, 165
6. J. F. Moresby, F. M. Reeves and D. J. Speding : Atmospheric Corrosion, W. H. Ailor, ed John Wiley & Sons, Inc. (1982) 745
7. A. C. Dutra and R. de O. Vianna : *ibid*, 755
8. T. Biestek : *ibid*, 775
9. T. Hakkarainen and S. Ylasaari : *ibid*, 787
10. G. Oelsner : *ibid*, 797
11. T. N. Skoulikidis : *ibid*, 807
12. F. Gatto and A. Perrone : *ibid.*, 827
13. T. Fukushima, N. Sato, Y. Hisamatsu, I. Matushima and Y. Aoyama : *ibid*, 841
14. L. Atteraas and S. Haagenrud : *ibid*, 873
15. B. G. Callaghan : *ibid*, 893
16. S. Feliu and M. Morcillo : *ibid.* 913
17. Y. N. Mikhailovsky and P. V. Strekalov : *ibid.* 923
18. C. R. Southwell and J. D. Bultman : *ibid*, 943
19. T. Kurobe : *ibid*, 983
20. D. Knotkova, K. Barton and M. Cerny : *ibid*, 991
21. A. J. Stavros : Metals Handbook, Vol. 13, Corrosion, 9th ed., ASM International, Metals Park, OH (1987) 432
22. C. P. Larabee and S. K. Coburn : First Int. Cong. Metallic Corrosion, Butterworth, Sevenoaks, Kent, England (1962) 276
23. P. J. Sereda : Materials Research and standards, (1961) 719
24. H. Kaesche : Metallic Corrosion, NACE, Houston (1985) 216
25. P. W. Brown and L. W. Masters : Atmospheric Corrosion, W. H. Ailor, ed, John Wiley & Sons, Inc. (1982) 31
26. K. Barton : Werkst. Korros., 9 (1958) 547
27. H. Schwarz : Werkst. Korros., 16 (1965)

- 208
28. A. Kutzelnigg : *Werkst. Korros.*, 8 (1957) 492
29. G. Oelsner : *Werkst. Korros.*, 15 (1964) 305
30. S. K. Coburn : *Metal Corrosion in the Atmosphere*, ASTM STP 435 (1968) 360
31. *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 11. 01
32. *ASTM Standards Subcommittee G1. 04*
33. *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 11. 03
34. N. A. Huey : *J. of the Air Pollution Control Association*, 18(9) (1968) 610
35. *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 03. 02
36. JIS Z 2381 (1987)
37. G. Schikorr : *Werkst. Korros.*, 15 (1964) 457
38. G. G. Koschelev and G. B. Klark : *Trudy Inst. Fiz. Chim. AN SSSR*, 8(1960) 84
39. K. Barton and Z. Bartonova : *Werkst. Korros.*, 20 (1969) 216
40. K. Barton and E. Beranek : *Werkst. Korros.*, 10 (1959) 377
41. W. McLeod and R. R. Rogers : *Corrosion*. 22 (1966) 143
42. D. Cermakova-Knotkova and J. Vlekova : *Werkst. Korros.*, 21 (1970) 16
43. T. K. Ross and B. G. Callaghan : *Electrochim. Metall*, 2 (1967) 22
44. T. Sydberger and N. G. Vannerberg : *Corros. Sci.*, 12 (1972) 775
45. N. G. Vannerberg and T. Sydberger : *Corros. Sci.*, 10 (1970) 43
46. B. Heimler and N. G. Vannerberg : *Corros. Sci.*, 12 (1972) 579
47. K. E. Heusler : *Z. Elektrochem*, 62 (1958) 582
48. G. M. Florianovich, L. A. Sokolova and Ja. M. Kolotyrkin : *Electrochim. Acta*. 12 (1967) 879
49. G. Schikorr : *Werkst. Korros.*, 14 (1963) 69
50. K. Barton and D. Kuchynka : *Corros. Sci.*, 11 (1971) 937
51. M. Morcillo and S. Feliu (eds) : *Atmospheric Corrosion Maps of Spain*, Programa CYTED (1993) 432
52. J. R. Duncan and R. J. Corder : *Institution of Professional Engineers Transactions*, 18 1/GEN, November (1991) 37