

상대 습도, 염화물 누적률, 표면 입자를 고려한 탄소강의 대기부식 모델

신진수¹ · 권혁준² · 김홍석³ · 이두열^{1,†}

¹국방대학교 국방과학학과, 충청남도 논산시 양촌면 황산별로 1040
²공군 항공기술연구소, 대구광역시 동구 아양로 352 사서함 304-150호
³서울대학교 기계공학부, 서울특별시 관악구 관악로 1
(2024년 7월 14일 접수, 2024년 8월 21일 수정, 2024년 8월 21일 채택)

Atmospheric Corrosion Model of Carbon Steel Considering Relative Humidity, Chloride Deposition Rate, and Surface Particles

Jinsoo Shin¹, Hyeok-Jun Kwon², Hongseok Kim³, and Dooyoul Lee^{1,†}

¹Department of Defense Science, Korea National Defense University, 1040 Hwangsanbeol-ro, Yangchon-myeon, Nonsan, Chungcheongnam-do, 33021, Korea

²Aero Technology Research Institute, Republic of Korea Air Force, 352 Ayang-ro P.O. Box 304-150, Dong-gu, Daegu, 41052, Korea

³Department of Mechanical Engineering, Seoul National University, 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul, 08826, Korea

(Received July 14, 2024; Revised August 21, 2024; Accepted August 21, 2024)

Atmospheric corrosion poses a significant threat to durability of metallic materials and safety of structures, making precise prediction of corrosion rates crucial in industrial and engineering settings. Understanding the exact rate of corrosion is essential. However, accurate inclusion of various environmental factors that can influence atmospheric corrosion in the calculation of corrosion rate is a complex challenge. This study introduces a physics-based model that incorporates electrochemical methods and considers active surface area affected by surface contaminants to estimate atmospheric corrosion rate of carbon steel. The model can evaluate corrosion levels using key factors such as chloride deposition rate, relative humidity, and the presence of surface particles. By integrating these considerations, this model moves beyond empirical estimations, providing a more stable prediction of corrosion rate that is less susceptible to environmental variations. This model provides a robust tool for defense applications, offering precise insights into the dynamics of atmospheric corrosion that could enhance the maintenance and safety of weapon systems.

Keywords: Atmospheric corrosion, Corrosion prediction, Physics-based model, Active area

1. 서론

대기부식은 주변 대기 환경과 재료 사이의 상호 작용으로 인해 발생한다. 이 현상은 주로 재료에 형성된 얇은 수분층에 의해 유발되며, 대기 습도에 따라 수분층의 두께가 달라진다. 부식은 교량, 고속도로, 철도와 같은 사회기반시설 뿐만 아니라 문화재에도 심각한 피해를 입힐 수 있다 [1]. 또한, 군사 장비의 내구성과 신뢰성을 저하시켜 인명 손실로 이어질 수 있는 중대한 사고의 원인이

되기도 한다. NACE(National Association of Corrosion Engineers) International은 전 세계적으로 부식으로 인한 경제적 손실 비용을 약 2.5조 달러로 추정하고 있으며, 이는 전 세계 국내 총생산(GDP)의 약 3.4%에 해당한다 [2]. 이는 대부분의 금속 장비와 구조물이 대기 환경 속에서 작동하기 때문이다.

대기부식에 영향을 미치는 요인을 밝히기 위해 다양한 연구가 진행되어 왔다. Yun *et al.* [3]은 온·습도 센서의 데이터와 대기 중에 노출된 금속 시편을 분석하여 항공기 주기 환경과 지리적 환경이 재료의 대기부식에 미치는 영향을 확인하였다. Tsoutsani [4]는 해군용 강재(AH36, S690)에 대한 전기화학적 실험을 통해 부식 거동을 확인

[†]Corresponding author: idoo10@mnd.go.kr

신진수: 석사과정, 권혁준: 연구원, 김홍석: 박사과정, 이두열: 교수

하고, Comsol Multiphysics 소프트웨어를 사용하여 실험 결과를 검증하였다. Wang *et al.* [5]은 고습도와 저습도 조건에서 PCB의 부식에 미치는 안개 입자의 영향을 연구하였다.

ISO 9223 [6]은 대표적인 대기부식과 관련된 표준으로 1992년에 최초로 발표되었고, 2012년에 개정되었다. 1992년에 발행된 초판은 주로 온대 지역의 데이터를 기반으로 하여, 대기 중의 주요 부식 요인인 이산화황(SO₂), 염화물 누적률(Cl⁻), 젖음 시간(Time of Wetness, TOW)을 측정하고 금속 표면을 1년간 노출시킨 다음, 질량 손실을 측정하여 부식성을 평가하였다. 당시에는 부식률에 대한 정량적인 평가가 제한되었다. 2012년의 개정판은 ISOCORRAG [7], MICAT [8] 프로그램과 같은 국제 대기 노출 프로그램의 데이터를 바탕으로 작성되었다. 기존의 평가 방법을 보완하고 부식 예측의 정밀도를 높이기 위해 용량-반응 함수(Dose-response Function)를 도입했다 [9]. 이 함수는 대기 중의 주요 부식 요인인 온도, 상대 습도, 이산화황 농도, 염화물 누적률을 기반으로 부식률을 정량적으로 예측할 수 있게 하였다. 그러나, 이 표준에서 제시하는 부식률은 장기간에 걸친 부식 시험 결과에 기반한 경험적 예측 방법이므로, 측정 환경에 따라 부정확한 결과를 초래할 수 있다 [1,6].

이와 관련하여, Santana *et al.* [10]는 ISO 9223을 열대 아열대 해양 지역에 적용하는데 한계가 있음을 보여주었고, Corvo *et al.* [11]는 ISO 9223에서 정의하는 습윤 시간을 온도에 따라 2가지 범주로 나누고, 습윤 시간 사용 조건을 실외 및 오염이 심하지 않은 지역으로 제한할 것을 제시하였다. Morales *et al.* [12]는 열대 및 아열대 지역의 해안 지역에서 ISO 9223에 명시된 범위를 초과하는 부식률이 나타나기 때문에 이에 대한 보완이 필요함을 언급하였다.

부식과 관련된 또 다른 경험적 연구에는 미 공군의 PACER LIME [13] 프로그램이 있다. 이 연구는 환경 부식성 평가 시 미세먼지 농도(입자 수)를 중요한 요인으로 고려하였다. 그러나, PACER LIME에서는 미세먼지 농도를 항공기 세척 주기를 결정하는 요인으로만 사용하고 그것이 부식률에 미치는 정량적인 영향에 대해서는 제시하지 않았다.

본 연구에서는 탄소강의 대기부식에 영향을 미치는 재료 표면의 오염물질을 고려한 전기화학적 방법을 사용하여 물리 기반 모델을 제시하였다. 본 논문은 다음과 같이 구성되어 있다. 제2장에서는 전기화학적 모델링과 표면 입자 모델링 방법을 설명한다. 제3장에서는 물리 기반 모델로 추정된 부식률을 ISO 9223 모델의 결과와 비교하고 실제 관측 데이터를 통해서 모델의 유효성을 검증한다. 마지막으로 제4장에서 연구 결과를 요약하고 연구의 의의 및 한계점을 논의한다.

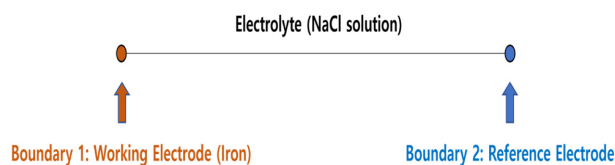


Fig. 1. Scheme of 1D iron corrosion model

2. 방법

2.1 전기화학적 모델링

본 연구의 전기화학적 모델은 1차원 대기부식 모델을 기반으로 하며, 이는 Tsoutsani [4]에 의해 처음 제안되었다. 2차원 대기부식 모델을 사용할 경우 전극 표면의 전류밀도 분포, 전해질 전위에 대한 정보를 추가로 얻을 수 있다. 하지만, 본 연구에서는 부식률을 확인하는 것이 목적이기 때문에 전류밀도 값을 얻을 수 있는 1차원 대기부식 모델(Fig. 1)을 사용하였다. 모델은 반쪽 전지로 작동 전극(Boundary 1)과 기준 전극(Boundary 2) 사이의 전해질(NaCl 수용액)로 구성되어 있다. 작동 전극에서는 전해질과 전극 사이의 반응이 발생한다. 기준 전극은 전기화학 실험에서 보편적으로 사용되는 표준 칼로멜 전극(Standard Calomel Electrode)을 사용하여, 전위는 수소 전극 대비 +0.240 V가 된다. 또한, 전기화학적 모델을 구현하기 위해서 2차 전류 분포를 사용하였다. 이는 옴의 법칙과 전극 반응 속도의 영향을 모두 고려하나, 전해질 내의 농도 변화의 영향은 무시한다.

작동 전극에서는 다음의 산화, 환원 반응이 발생한다.



Equation (1)은 철의 산화 반응을, Equation (2), (3)은 각각 수소 생성 반응, 산소 환원 반응을 나타낸다. Wu *et al.* [14]에 따르면, 대기부식은 주로 산소와 수분에 의해 주도되기 때문에 수소 이온의 환원보다 산소 환원 반응이 우세하다. 따라서, 본 연구에서는 Equation (1)의 철의 산화 반응과 Equation (3)의 산소 환원 반응만을 고려하였다. 위 반응이 발생하기 위한 부식 전류 밀도(Corrosion Current Density)는 다음의 버틀러-볼머 식(Butler-Volmer Equation)으로 구할 수 있다.

$$i_{\text{corr}} = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right) \quad (4)$$

$$\eta = E - E_{\text{corr}} = \beta \ln\left(\frac{i}{i_{\text{corr}}}\right) \quad (5)$$

여기서 i_{corr} 은 부식 전류 밀도, i_0 는 교환 전류 밀도(Exchange Current Density), α_a 와 α_c 는 각각 음극(Anodic), 양극(Cathodic) 전하 전달 계수(Charge Transfer Coefficient), F 는 패러데이 상수(Faraday Constant; 96,465 C/mol), R 은 기체 상수(Gas Constant; 8.314J/Kmol), 그리고 T 는 절대 온도(Absolute Temperature)를 의미한다. η 는 활성화 과전압(Activation Overpotential)으로 시편의 전위와 부식 전위의 차로 계산할 수 있다. β 는 타펠 기울기(Tafel Slope)이고, i 는 전류 밀도를 의미한다 [15].

Chen *et al.* [16], Mizuno *et al.* [17]는 상대 습도가 막 두께, 산소 용해도, 산소 확산계수에 미치는 영향을 고려하여 대기부식 모델을 구현하였다. Widodo *et al.* [18]는 NaCl 수용액에서 NaCl의 농도에 따른 전기전도도를 실험적으로 계산하였다. 본 연구에서는 이러한 이론적 배경을 이용하여 부식 전류 밀도를 계산하는 대기부식 모델을 구현하였다.

2.2 표면 입자의 영향

입자(오염물질)는 대기 중의 수분을 흡착할 수 있다. 이 과정은 특히 상대 습도에 큰 영향을 받게 된다(Fig. 2 참조). Stefanoni *et al.* [19]는 다공성 매체 내에서 부식 속도의 메커니즘을 설명하기 위한 방법으로 모세관 현상을 이용하여 활성 면적의 비율이 상대 습도에 비선형적으로 비례하는 것을 제안하였다. 모세관 현상은 액체가 좁은 공간이나 모세관 내부로 스며드는 현상으로, 재료 표면의 입자가 가지는 불규칙한 구조에 의해 더욱 촉진된다. 예를 들어, 대기 중의 미세먼지 입자는 불규칙한 형태와 다공성 구조를 가지고 있어 대기 중의 수분과 모세관 현상이 발생하여 흡습성이 더욱 커질 수 있다. 또한, 미세먼지 입자는 염분, 황산염, 질산염 등의 다양한 화학적 성분을 포함하고 있어 수분을 잘 흡수하는 성질을 가질 수 있다. 특히, 상대 습도가 높아질수록 모세관 현상이 활발해져 부식에 기여할 수 있는 수분의 흡착을 늘리게 된다. Shi *et al.* [20]은 상대 습도가 높아질수록 입자의 수분 함량이 증가하고, 밀도와 표면 점도가 높아

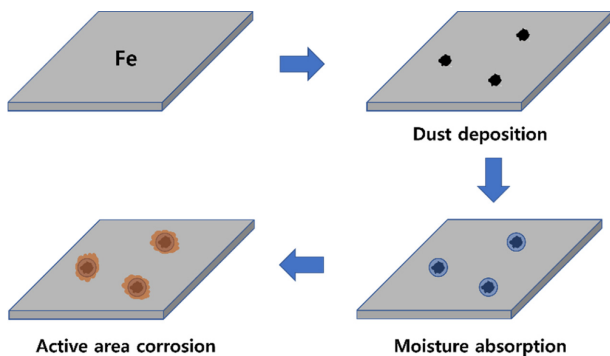


Fig. 2. Conceptual illustration of corrosion at active area

지는 것을 확인하였다. 본 연구에서는 대기 중의 수분이 표면 입자에 흡착되어 생기는 활성 면적이 상대 습도와 비례 관계가 있는 것으로 가정하였다.

금속 표면의 입자 침착은 라틴 하이퍼큐브 샘플링(Latin Hypercube Sampling)을 사용하여 표면에 균등하게 분포되게 하였다. 라틴 하이퍼큐브 샘플링은 입력 변수의 가능한 값의 범위를 균일하게 샘플링하기 때문에 전통적인 무작위 샘플링(Random Sampling)에 비해 적은 수의 표본으로도 효과적인 결과를 얻을 수 있다. 침착되는 입자가 증가함에 따라 최종적으로 활성 면적은 포화 상태에 이르게 된다. 입자 수가 많아질수록 중첩되는 면적이 증가하게 되는데, 중첩되는 부분을 제외한 활성 면적을 계산하기 위해서 몬테카를로 시뮬레이션(Monte Carlo Simulation)을 사용하였다. 활성 면적이 결정되면 앞선 2.1 절에서 계산한 부식 전류 밀도를 사용하여 패러데이 법칙(Faraday's Law)에 의거해 특정 시간 동안의 부식에 의해 소모된 금속의 질량을 계산할 수 있다.

$$m = \frac{i_{corr} A t M}{n F} \quad (6)$$

여기서 부식으로 소모된 질량 m 은 그램(g) 단위로 측정된다. 부식 전류 밀도 i_{corr} 은 단위면적 당 암페어(A/m²) 단위로 나타내며, 부식 면적 A 는 제곱미터(m²) 단위로

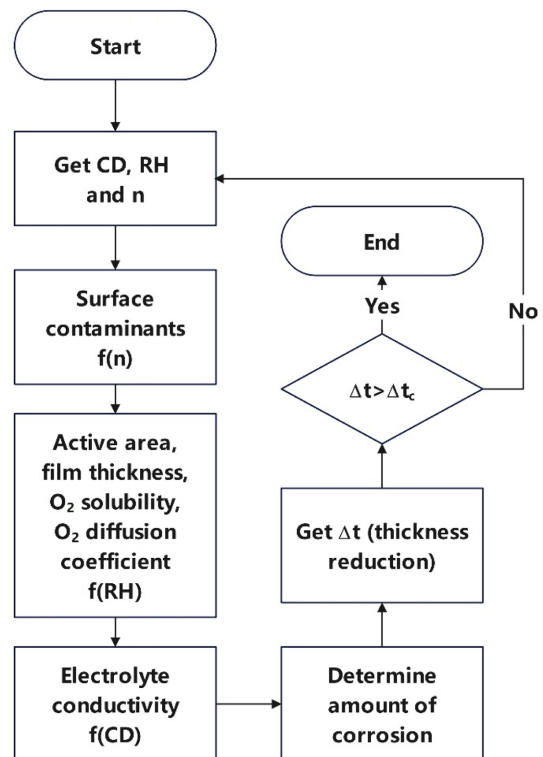


Fig. 3. Flowchart of corrosion model

측정된다. 또한, 부식이 일어난 시간 t 는 초(s) 단위로, 금속의 몰 질량 M 은 g/mol 단위로, 전자의 몰 수 n 은 반응에서 소모되는 전자 수이며, F 는 패러데이 상수이다 [21].

2.3 계산방법

본 연구에서 구현할 물리 기반 모델은 Fig. 3에 나타난 순서도에 따라 구현된다. 모델은 첫 단계에서 염화물 누적률(Chloride Deposition Rate, CD), 상대 습도(Relative Humidity, RH), 그리고 표면 입자 수(n) 데이터를 필요로 한다. 표면 입자는 수분과 흡착하여 부식이 발생할 수 있는 면적에 영향을 미치기 때문에 표면에 침착된 입자 수를 결정해야 한다. 상대 습도는 막 두께, 산소 용해도 및 산소 확산 계수를 결정하는 중요한 변수로 작용하며, 표면 입자와 수분의 흡착에 의해 형성되는 활성 면적과 관계가 있다. 염화물 누적률은 전해질 전기전도도를 결정하기 위해 사용된다. 이 전기화학적 모델을 통해 부식 전류 밀도를 계산하고, 이를 바탕으로 표면 입자 수와 상대 습도에 의해 결정된 활성 면적을 고려하여 부식률을 산출한다. 재료의 표면적 대비 부식량으로부터 재료의 두께 감소량을 추정할 수 있으며, 이것이 임계 두께를 초과할 경우 위험 상태로 평가하게 된다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기화학적 모델링 결과

ISO 9223 [6]에서는 부식률에 대한 용량-반응 함수를 유도하기 위해 4가지 변수(Table 1)를 사용하고 있다.

예를 들어 탄소강에 대한 부식률의 용량-반응 함수는 다음과 같이 제시된다.

$$r_{corr} = 1.77P_d^{0.52} \exp(0.020RH + f_{st}) + 0.102S_d^{0.62} \exp(0.033RH + 0.40T) \quad (7)$$

$$f_{st} = 0.150(T - 10), \quad \text{when } T \leq 10^\circ\text{C}; \quad (8)$$

$$\text{otherwise } -0.054(T - 10)$$

Table 1. Parameters used in derivation of dose-response function

Symbol	Description	Interval	Unit
T	Temperature	-17.1 – 28.7	°C
RH	Relative Humidity	34 – 93	%
P_d	SO ₂ deposition	0.7 – 150.4	mg/(m ² d)
S_d	Cl ⁻ deposition	0.4 – 760.5	mg/(m ² d)

여기서 r_{corr} 은 1년 동안의 부식률로 단위는 $\mu\text{m/a}$ 를 사용하며, 단위 변환을 통해서 g/(m²a)를 사용할 수 있다. T는 연 평균 기온으로 °C 단위를, RH는 연 평균 상대 습도로 % 단위를 사용하고 있다. P_d 와 S_d 는 각각 연 평균 SO₂, Cl⁻ 누적률로 단위는 mg/(m²d)를 사용한다.

본 연구에서는 상대 습도(RH)와 염화물 누적률(CD)에 대한 변수만을 고려하고 있으므로 이산화황(SO₂) 누적률과 온도를 생략하면 Equation (7)은 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$r_{corr} = aCD^b \exp(cRH) \quad (9)$$

여기서 a, b, c는 미정계수이다. Equation (9)의 양변에 로그를 취하면 부식률의 로그값이 상대 습도와 염화물 누적률의 로그값에 선형적인 관계인 식을 얻을 수 있다 [22].

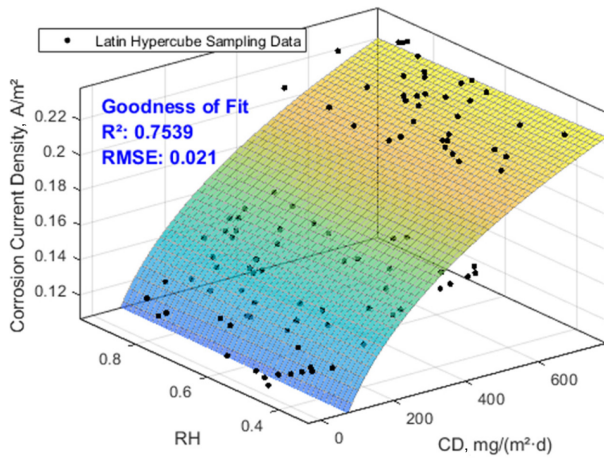
$$\ln(r_{corr}) = \ln a + b \ln CD + cRH \quad (10)$$

전기화학적 모델링을 구현하기 위해서 Table 1의 변수 중 상대 습도(RH)와 염화물 누적률(CD)을 각 변수의 범위 내에서 라틴 하이퍼큐브 샘플링을 통해 추출하였다. Fig. 4는 전기화학적 모델링 결과 상대 습도, 염화물 누적률에 따라 부식 전류 밀도가 변하는 양상을 사용자 지정 수식(Equation (9), (10))에 대한 회귀 분석하여 그래프로 나타낸 것이다. Equation (6)에서 언급한 것과 같이, 부식률은 부식 전류 밀도에 비례하기 때문에 부식률 대신 부식 전류 밀도를 사용해도 무방하다고 할 수 있다.

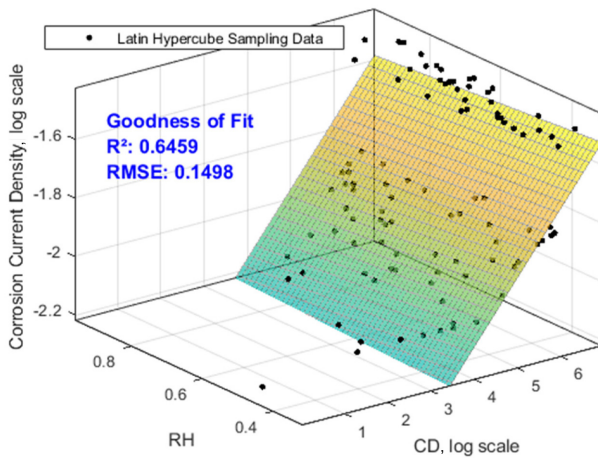
Fig. 4a는 상대 습도, 염화물 누적률에 대한 부식 전류 밀도의 원본 데이터를 사용하여 나타낸 그래프이다. 부식 전류 밀도는 염화물 누적률에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 확인할 수 있다. CD 값이 증가할수록 부식 전류 밀도는 비례하여 증가하는 경향을 보인다. 상대 습도의 경우, 부식 전류 밀도에 어느정도 영향을 미치지만 그 영향은 염화물 누적률에 비해 상대적으로 미미한 것으로 나타났다.

Fig. 4b는 동일한 데이터를 로그 단위로 변환하여 표현한 것이다. 로그 변환은 비선형 관계를 더 명확하게 드러내고, 다양한 범위의 데이터 값을 효과적으로 비교할 수 있게 한다. 이 그래프에서 부식 전류 밀도는 염화물 누적률에 의해 여전히 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 상대 습도의 경우, 원본 데이터와 마찬가지로 부식 전류 밀도에 미치는 영향이 상대적으로 작은 것으로 나타났다.

샘플링 데이터와 모델의 피팅 적합도를 측정하기 위해서 결정계수(Coefficient of Determination, R²)와 평균제곱근오차(Root Mean Square Error, RMSE)를 사용하였다.



(a)



(b)

Fig. 4. Electrochemical modeling result (a) raw data (b) log scale

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (11)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (12)$$

여기서 y_i 는 실제 값, \hat{y}_i 는 예측 값, \bar{y} 는 실제 값의 평균, 그리고 n 은 데이터 포인트의 수를 뜻한다. R^2 값은 모델이 데이터를 얼마나 잘 설명하는지를 나타내며, 값이 1에 가까울수록 모델의 설명력이 높음을 의미한다. RMSE값은 모델의 예측값과 실제값 간의 차이를 나타

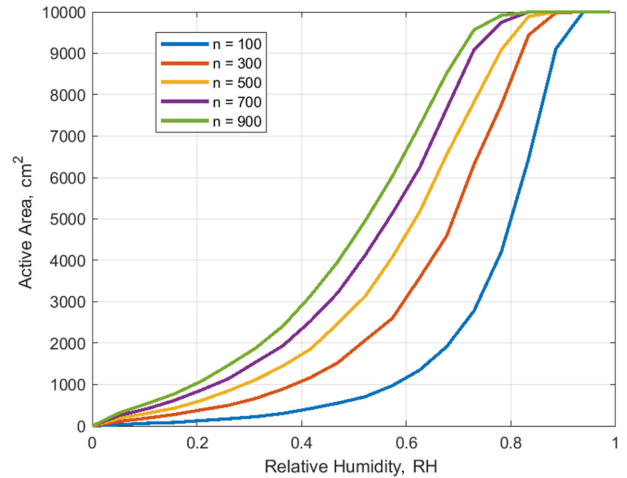


Fig. 5. Variation of active area with relative humidity and particles

내며, 값이 작을수록 모델의 예측 오차가 작음을 의미한다.

Fig. 4a의 R^2 값은 0.7539, RMSE값은 0.021로 나타났으며, Fig. 4b의 R^2 값은 0.6459, RMSE값은 0.1498로 나타났다. 이는 원본 데이터를 사용한 모델이 로그 변환 데이터를 사용한 모델보다 부식 전류 밀도를 더 잘 설명한다는 것을 의미한다.

3.2 표면 입자의 영향

Li *et al.* [23]에 따르면, 대기 중 입자는 수분 흡수를 촉진하여 탄소강의 대기부식을 가속화시킨다고 보고되어 있다. 따라서, 이러한 입자의 영향을 정량화하는 것은 부식 진행 과정을 예측하는 데 중요하다. 이를 위해 재료 표면에 침착되는 동일한 크기의 입자 수(n)를 임의로 설정하였다. 입자의 분포를 모사하기 위해 라틴 하퍼큐브 샘플링을 통해 재료 표면 위 입의 영역에 입자가 위치하게 하였다.

입자 위에 물이 응축되어 생기는 전기화학적 반응이 발생할 수 있는 영역(활성 면적)을 계산하기 위해, Stefanoni *et al.* [19]의 연구를 참고하였다. Stefanoni *et al.*는 다공성 물질에서 물의 응축을 설명하기 위해서 켈빈-라플라스 방정식(Kelvin-Laplace Equation)을 사용하였다.

$$r = -\frac{2\sigma^{lg}v^l}{\ln(RH)RT} \propto -\frac{1}{\ln(RH)} \quad (13)$$

여기서 r 은 물로 채워진 기공 반경, σ^{lg} 는 물-공기 계면의 표면 장력, v^l 은 물의 몰 부피, RH 는 상대 습도, R 은 기체 상수 그리고 T 는 온도이다. 본 연구에서는 RH 를 제외한 다른 변수는 상수로 가정하였다. 따라서, 각 입자에 대한 활성 면적의 반지름은 $-\ln(RH)$ 의 역수에 비

레한다고 할 수 있다. 몬테카를로 시뮬레이션을 이용하여 중복되는 면적을 제외한 활성 면적을 계산하였다. 구체적으로, 시편 위에 임의의 점을 생성하고 각 점이 입자 내부에 있는지 여부를 계산하여 총 생성된 점의 숫자 대비 입자 내부의 점의 비율을 계산하고 이를 통해 전체 활성 면적을 추정하였다.

Fig. 5는 1 m × 1 m 시편 위에 입자가 분포할 때, 상

대 습도와 입자 수에 따른 활성 면적 크기 변화를 나타낸 것이다. 활성 면적의 크기는 상대 습도가 증가함에 따라 늘어나다가 특정 습도에서 수렴하는 경향을 보인다. 즉, 일정한 상대 습도 이상에서는 입자 수에 관계없이 활성 면적이 일정하게 유지된다. 또한, 같은 습도에서 입자 수가 많을수록 활성 면적이 커지는 것을 확인할 수 있었다.

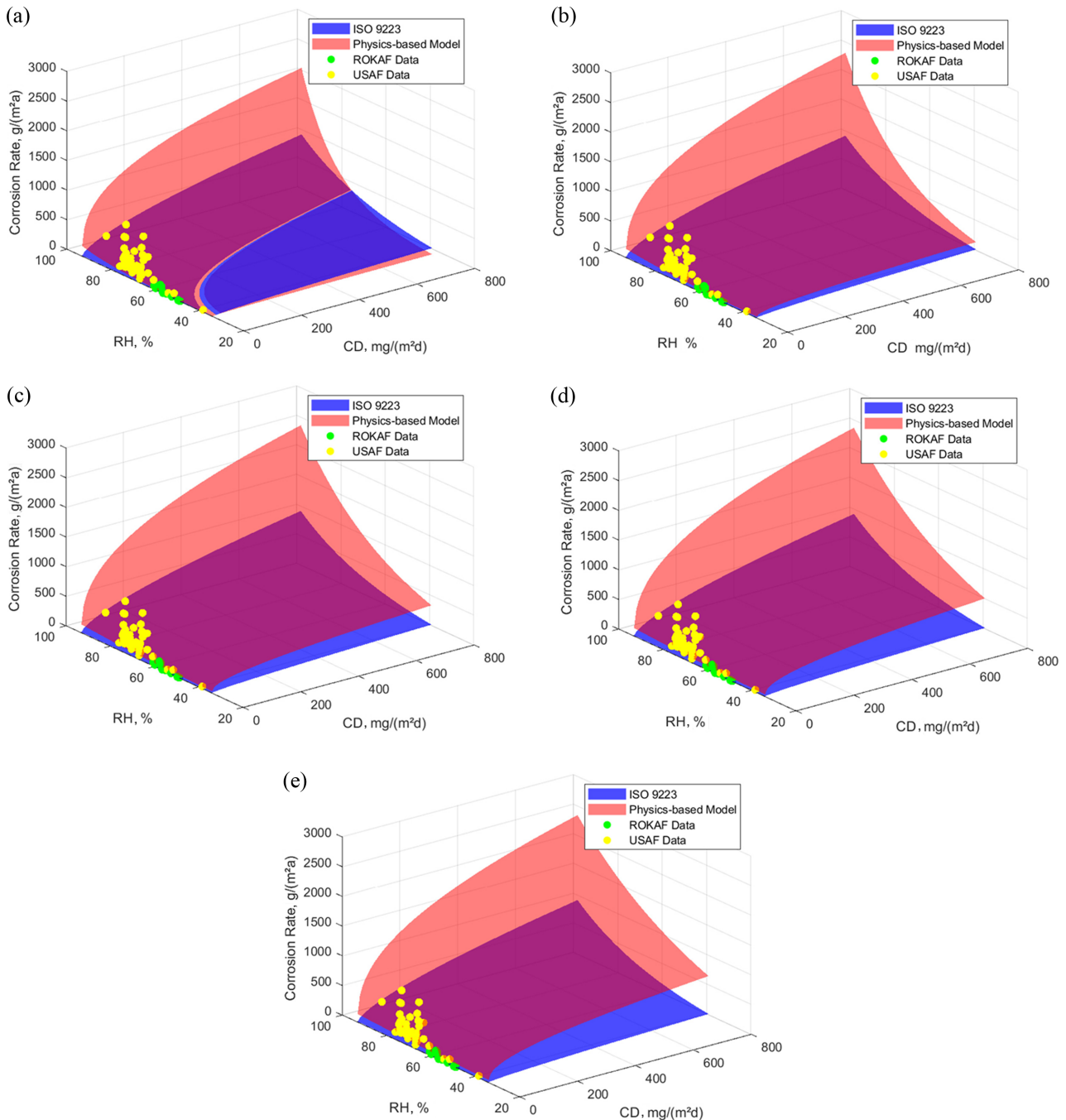


Fig. 6. Model validation results for USAF and ROKAF data
(a) $n = 100$, (b) $n = 300$, (c) $n = 500$, (d) $n = 700$, (e) $n = 900$

3.3 타당성 검증

Fig. 6는 본 연구에서 구현한 부식 모델과 ISO 9223의 부식률 용량-반응 함수를 중첩하고 검증 데이터를 추가한 것이다. 각 그래프는 $n=100$ 에서 $n=900$ 까지의 입자수를 기반으로 상대 습도, 염화물 누적률에 따른 부식률을 나타낸다. 물리 기반 모델과 ISO 9223 모델은 모두 상대 습도와 염화물 누적률이 증가함에 따라 부식률이 증가하는 경향을 보인다.

$n=100$ 에서는 상대 습도가 낮은 구간에서 ISO 9223 모델이 물리 기반 모델보다 대체로 더 높은 부식률을 예측한다. 상대 습도가 증가함에 따라 물리 기반 모델이 더 높은 부식률을 보이는 것을 확인할 수 있다. $n=300$ 부터 $n=900$ 까지는 물리 기반 모델이 ISO 9223 모델보다 높은 부식률을 나타내고 있으며, 입자 수가 늘어남에 따라 활성 면적이 커지기 때문에 물리 기반 모델의 부식률이 점차 증가하게 된다. 특히, 물리 기반 모델의 상대 습도와 염화물 누적률이 높아질수록 부식률은 더욱 급격하게 증가하는 경향을 보인다.

이는 입자 수가 증가함에 따라 실제 부식 환경에서 미세먼지, 황산염, 질소 산화물 등 다양한 오염물질이 부식률 증가에 기여했을 가능성을 시사한다. 대기 중의 미세먼지, 황산염, 질소 산화물 등은 금속 표면에 침착되어 물을 흡착시키고, 이는 전기화학적 반응을 촉진하여 부식을 가속화한다. 미세먼지는 산화물, 황산염, 질산염 등의 화학적 성분을 포함하고 있어 금속 표면에 빠르게 침착되고, 이로 인해 화학적 반응을 유도할 수 있다 [24]. 황산염은 전도성이 있어 금속과 반응하여 금속 황산염을 형성하는 과정에서 금속 표면을 손상시키고 부식을 진행시키며, 물을 흡수하여 부식을 촉진할 수 있다 [25]. 질소 산화물은 대기 중에서 물과 반응하여 질산을 형성할 수 있는데, 질산은 강한 산성 물질로 금속 표면에서 빠르게 부식 반응을 일으킨다. 또한, 질소 산화물과 오존(O_3)의 조합이 자외선과 높은 상대 습도 조건과 함께 있을 경우 부식 속도 증가에 크게 영향을 미칠 수 있다 [26]. 이러한 오염물질들이 부식 환경에서 중요한 역할을 한다는 점에서, 입자 수가 증가함에 따라 물리 기반 모델에서 예측하는 부식률이 실제 환경을 더 잘 반영할 수 있게 된다.

물리 기반 모델의 검증을 위해 Kwon *et al.* [27]의 연구에서 항공기 세척 주기를 결정하는데 사용된 대한민국과 미국 공군 기지의 대기부식 환경 데이터를 활용하였다. 미 공군은 전 세계 44개 기지에서 대기부식 모니터링에 대한 데이터를 수집하였다 [28]. 이를 참고하여 주요 금속 재료의 부식률, 상대 습도, 그리고 염화물 누적률을 측정하기 위한 대기부식 모니터링 장비와 시편 카드를 설계하였다. 시편 카드는 은(Ag), 구리(Cu), 알루미늄 합금(AA2024, AA6061, AA7075), 탄소강으로 구성된 6개의 금속 시편으로 이루어져 있으며, 은(Ag)은 염화물

누적률을 측정하는 데 사용되고 나머지 재료들은 부식률을 모니터링 하는데 사용된다. 이 시편 카드는 전국에 위치한 13개 한국 공군 기지의 항공기 주기 장소에 설치되었으며, 6개월 간격으로 항공기술연구소에서 회수하여 분석을 진행하였다.

회수된 시편들은 세척 과정을 통해 이물질을 제거한 뒤 ASTM G1 [29] 표준에 따라 부식률을 평가하였다. 탄소강 시편은 50 vol% 염산 용액에 2분간 담근 후, 세척 전후의 무게를 반복 측정하여 그래프로 나타냈다. 그래프의 기울기 변화는 부식물과 모재의 염산과의 반응성 차이로 인해 발생하며, 이를 통해 부식물이 완전히 제거된 시점을 확인하고 부식물의 질량을 추정하였다.

상대 습도는 온도 및 습도 센서(Testo-174H)를 사용해 측정하였다. 또한, 기온이 $0^{\circ}C$ 를 초과하고 상대 습도가 80%를 넘는 시간을 젖음 시간으로 정의하였다. 연 평균 염화물 누적률은 시편 표면의 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 통해 추정하였다 [30]. 이 방법은 이온 빔 노출 시간과 식각 속도를 곱해 식각 깊이를 계산한 후, 이를 식각 면적과 곱하여 식각 부피를 산출한다. 그런 다음 식각 부피에 은(Ag)의 밀도를 곱해 식각 질량을 도출할 수 있다. 마지막으로 각 원소의 수직적 조성 및 분포 분석(Depth Profiling) 결과를 활용하여 노출 기간 동안의 염화물 누적률을 계산하였다. 이 방법은 시편의 깊이에 따른 조성 변화로 인해 오차가 발생할 수 있지만, X선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 분석법 및 전기화학적 환원(Coulometric Reduction) 방법으로 측정한 염화물 누적률과 비교적 높은 상관관계를 보여 타당한 것으로 평가하였다.

한국 공군의 데이터는 염화물 누적률이 $1 \text{ mg}/(\text{m}^2\text{d})$ 미만에서 분포하며, 미 공군의 데이터는 염화물 누적률이 대체로 $10 \text{ mg}/(\text{m}^2\text{d})$ 미만의 값을 가지고 있었다. 반면, 물리 기반 모델은 ISO 9223에서 제시한 염화물 누적률 구간인 $0.4 \sim 760.5 \text{ mg}/(\text{m}^2\text{d})$ 를 사용하였기 때문에 검증 데이터는 Fig. 6에서 다소 편향된 형태를 보이게 된다.

Table 2와 Table 3은 각각 물리 기반 모델과 ISO 9223 모델에 대한 R^2 , RMSE 값을 나타낸다. R^2 는 $n=900$ 에서 최대값을 가지며, 이는 해당 모델이 데이터를 가장 잘 설명한다는 의미이다. 일부 모델의 경우 R^2 값이 음수인데, 이는 모델 예측 오차의 제곱합이 실제 값 변동성의 제곱합보다 크다는 것을 의미한다. 즉, 모델이 실제 데이터를 잘 설명하지 못하고 있어 모델의 성능이 낮다고 평가할 수 있다. RMSE는 또한 $n=900$ 에서 최소값을 가지므로, 해당 모델의 예측이 가장 실제값에 가깝다고 할 수 있다.

3.4 예측 및 민감도 분석

물리 기반 모델로 구현한 부식률 함수($n=900$)의 계수

Table 2. R² values for ROKAF and USAF data, and the combined dataset

Data	Model					
	ISO 9223	n = 100	n = 300	n = 500	n = 700	n = 900
ROKAF	-0.9683	-0.4242	0.1387	0.3405	0.4217	0.4846
USAF	-2.0202	-1.0079	-0.2947	-0.0428	0.0711	0.1829
Combined	-1.2418	-0.4914	0.0389	0.2261	0.3107	0.3936

Table 3. RMSE values for ROKAF and USAF data, and the combined dataset

Data	Model					
	ISO 9223	n = 100	n = 300	n = 500	n = 700	n = 900
ROKAF	54.4418	46.3091	36.0133	31.5134	29.5085	27.8584
USAF	312.0775	254.4605	204.3271	183.3780	173.0760	162.3289
Combined	280.1904	228.5367	183.4640	164.6227	155.3654	145.7249

를 결정한 식은 다음과 같다.

$$r_{corr} = 32.24CD^{0.3823}\exp(0.01945RH) \text{ [g/(m}^2\text{a)]} \quad (14)$$

여기서, 부식률의 단위는 g/(m²a) 이며, ISO 9223에서 제시하는 탄소강 부식률의 용량-반응 함수(Equation (7))와 비교를 위해서는 μm/a로의 단위 변환이 필요하다. 이 변환을 통해 다음 식을 얻을 수 있다.

$$r_{corr} = 4.097CD^{0.3823}\exp(0.01945RH) \text{ [μm/a]} \quad (15)$$

Fig. 7은 물리 기반 모델과 ISO 9223 모델의 부식률 함수에 대한 분산 기반 민감도 분석(Variance-based Sensitivity Analysis)을 실시한 결과이다. 이 방법은 출력의 분산을 입력 요인들의 기여도로 분해하여, 모델 출력의 변동성이 입력 요인에 의해 어떻게 영향을 받는지 평가한다 [31]. 분산 기반 민감도 분석에서는 주로 국소(Local) 민감도 지수와 전역(Global) 민감도 지수를 계산한다. 국소 민감도 지수는 입력 요인의 단독 영향만을 고려한 것이며, 전역 민감도 지수는 입력 요인과 다른 모든 요인들의 상호작용을 포함한 전체 영향을 고려한 것이다. 각 모델의 부식률 함수를 목적함수로 설정하고 입력 변수(RH, CD)의 변동성이 모델 출력의 변동성에 어떻게 기여하는 지 확인하였다.

두 모델 모두에서 상대 습도가 부식률에 가장 큰 영향을 미치는 변수라는 점을 확인할 수 있으며, 염화물 누적률도 중요한 변수로 나타났다. 또한, 물리 기반 모델에서는 ISO 9223 모델에 비해 염화물 누적률이 부식에 기여하는 정도가 상대적으로 높은 것으로 나타났다.

ISO 9223 모델은 주로 경험적 데이터와 통계적 분석

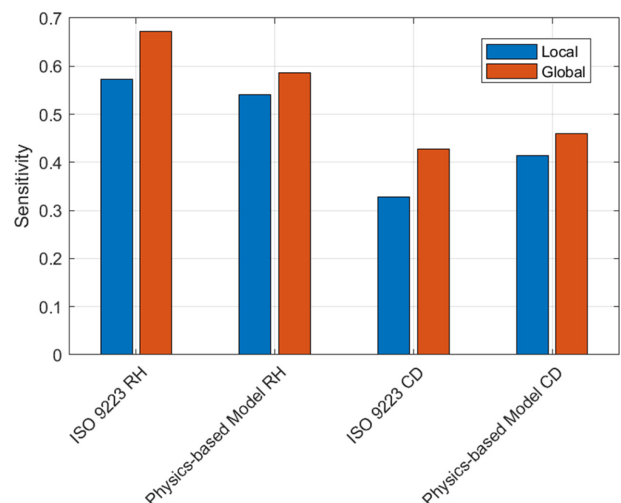


Fig. 7. Sensitivity analysis of corrosion rates for physics-based model and ISO 9223

을 통해 도출된 것으로, 다양한 환경 조건을 평균화하여 일반적인 부식률을 예측하는 데 중점을 둔다. 그러나 이러한 접근 방식은 특정 지역의 독특한 환경 조건이나 오염물질 농도를 세밀하게 반영하지 못하는 한계를 가진다. 예를 들어, 해안가나 산업 지역과 같은 오염물질 농도가 높은 지역에서는 ISO 9223 모델이 실제 부식률을 정확하게 예측하지 못할 수 있다. 본 연구에서 제안한 물리 기반 모델은 부식 전류 밀도를 계산하고, 입자 수와 상대 습도에 따른 활성 면적의 변화를 고려하여 부식률을 예측하는 방식을 채택하였다. 이 모델은 입자가 금속 표면에 미치는 물리적 영향을 더 잘 반영하여, 특정 환경에서 발생하는 다양한 부식 요인을 보다 정밀하게 평가할 수 있다.

4. 결론

본 연구는 탄소강의 대기 부식을 예측하기 위해 상대 습도, 염화물 누적률, 그리고 표면 입자를 고려한 물리 기반 모델을 제안하였다. 이 모델은 기존의 경험적 모델에 비해 실제 환경 조건을 더 정밀하게 반영하여 신뢰성 높은 부식률 예측을 가능하게 한다는 점에서 의의가 있다. 특히, 해안가나 산업 지역과 같은 오염물질 농도가 높은 환경에서 이 모델은 기존의 ISO 9223 모델보다 정확한 부식 예측을 제공할 수 있음을 확인하였다. 이러한 연구 결과는 다양한 산업 환경에서뿐만 아니라, 극한 조건에 노출되는 군사 장비의 부식 관리와 예측에도 효과적인 도구로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

그러나 본 연구에는 여전히 몇 가지 중요한 한계점이 존재한다. 첫째, 모델에서 이산화황(SO_2) 누적률과 온도와 같은 중요한 환경 변수를 고려하지 않았으며, 이로 인해 부식 과정의 예측 정확도가 저하될 수 있다. 둘째, 모든 표면의 입자가 동일하다고 가정하였지만, 실제 환경에서는 입자의 크기와 화학적 성질이 다양하다. 이러한 요소들을 반영하지 않으면 모델의 예측력이 한정될 수 있다. 따라서 향후 연구에서는 이산화황 누적률과 온도 등의 변수를 포함시키고, 입자의 다양성을 반영한 모델을 개발함으로써 보다 정밀한 대기 부식 예측이 가능할 것으로 예상된다.

References

1. C. Leygraf, I. O. Wallinder, J. Tidblad, and T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, 2nd ed., pp. 1 - 6, John Wiley & Sons, New York (2016). Doi: <https://doi.org/10.1002/9781118762134.ch1>
2. G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study, NACE International, Houston, Texas, USA (2016).
3. J. Yun, D. Lee, S. Park, M. S. Kim, and D. Choi, The Effect of Aircraft Parking Environment on Atmospheric Corrosion Severity, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 2 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.2.94>
4. Rachel S. Tsoutsani, Master's Thesis, pp. 63 - 82, National Technical University of Athens School of Naval Architecture and Marine Engineering, Athens (2016).
5. Jirui Wang, Ziheng Bai, Kui Xiao, Xiong Gao, Pan Yi, Chaofang Dong, Junsheng Wu, and Dan Wei, Influence of atmospheric particulates on initial corrosion behavior of printed circuit board in pollution environments, *Applied Surface Science*, **467-468**, 889 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.244>
6. ISO 9223, Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification, determination and estimation (2012).
7. S. W. Dean, D. Knotkova, and K. Kreislova, ISOCOR-RAG International Atmospheric Exposure Program: Summary of Results, ASTM International, Pennsylvania (2010). Doi: <https://doi.org/10.1520/DS71-EB>
8. M. Morcillo, Atmospheric Corrosion in Ibero-America: The MICAT Project, ASTM International, Pennsylvania (1995). Doi: <https://doi.org/10.1520/STP14924S>
9. Herbert E. Townsend, *Outdoor Atmospheric Corrosion*, 1st ed., pp. 59 - 72, ASTM International, Pennsylvania (2002). Doi: <https://doi.org/10.1520/STP1421-EB>
10. J. J. Santana, A. Ramos, A. Rodriguez-Gonzalez, H. C. Vasconcelos, V. Mena, B. M. Fernández-Pérez, and R. M. Souto, Shortcomings of International Standard ISO 9223 for the Classification, Determination, and Estimation of Atmosphere Corrosivities in Subtropical Archipelagic Conditions—The Case of the Canary Islands, *Metals*, **9**, 1105 (2019). Doi: <https://doi.org/10.3390/met9101105>
11. F. Corvo, T. Perez, Y. Martin, J. Reyes, L. Dzib, J. Gonzalez, and A. Castañeda, *Electroanalytical Chemistry: New Research*, 1st ed., pp. 62 - 91, Nova Science Publishers, New York (2008).
12. J. Morales, S. Martín-Krijer, F. Díaz, J. Hernández-Borges, and S. González, Atmospheric corrosion in subtropical areas: influences of time of wetness and deficiency of the ISO 9223 norm, *Corrosion Science*, **47**, 2005 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.09.005>
13. R. Summitt, and F. T. Fink, PACER LIME: An Environmental Corrosion Severity Classification System, AFWAL-TR-80-4102 Part 1, Air Force Wright Aeronautical Laboratories, Wright-Patterson AFB, Ohio (1980).
14. H. Wu, Y. Luo, and G. Zhou, The Evolution of the Corrosion Mechanism of Structural Steel Exposed to the Urban Industrial Atmosphere for Seven Years, *Applied Sciences*, **13**, 4500 (2023). Doi: <https://doi.org/10.3390/app13074500>
15. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, and Henry S. White, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., pp. 87-99, John Wiley & Sons, New York (2001).
16. Z. Y. Chen, F. Cui, and R. G. Kelly, Calculations of the Cathodic Current Delivery Capacity and Stability of Crevice Corrosion under Atmospheric Environments,

- Journal of The Electrochemical Society*, **155**, C360 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.2926557>
17. D. Mizuno, and R. G. Kelly, Galvanically Induced Intergranular Corrosion of AA5083-H131 Under Atmospheric Exposure Conditions: Part 2—Modeling of the Damage Distribution, *CORROSION*, **69**, 681 (2013). Doi: <https://doi.org/10.5006/0813>
18. Chomsin Sulistya Widodo, Herenda Sela, and Didik Rahadi Santosa, *Proc. AIP Conf.*, 2021, 5062753, East Java, Indonesia (2018). Doi: <https://doi.org/10.1063/1.5062753>
19. M. Stefanoni, U. M. Angst, and B. Elsener, Electrochemistry and capillary condensation theory reveal the mechanism of corrosion in dense porous media, *Scientific Reports*, **8**, 7407 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25794-x>
20. D. Shi, J. Li, Y. Du, Q. Wu, S. Huang, H. Huang, and D. Wu, Influence of Relative Humidity on the Characteristics of Filter Cake Using Particle Flow Code Simulation, *Atmosphere*, **13**, 770 (2022). Doi: <https://doi.org/10.3390/atmos13050770>
21. Pierre R. Roberge, *Corrosion Engineering: Principles and Practice*, 1st ed., pp. 39 - 40, McGraw Hill, New York (2008).
22. T. Choi, and D. Lee, Physics-Informed, Data-Driven Model for Atmospheric Corrosion of Carbon Steel Using Bayesian Network, *Materials*, **16**, 5326 (2023). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma16155326>
23. Z. Li, D. Fu, Y. Li, G. Wang, J. Meng, D. Zhang, Z. Yang, G. Ding, and J. Zhao, Application of An Electrical Resistance Sensor-Based Automated Corrosion Monitor in the Study of Atmospheric Corrosion, *Materials*, **12**, 1065 (2019). Doi: <https://doi.org/10.3390/ma12071065>
24. D. Saha, A. Pandya, J. K. Singh, S. Paswan, and D. D. N. Singh, Role of environmental particulate matters on corrosion of copper, *Atmospheric Pollution Research*, **7**, 1037 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apr.2016.06.007>
25. Christine E. Sanders, Dominique Verreault, G. S. Frankel, and Heather C. Allen, The Role of Sulfur in the Atmospheric Corrosion of Silver, *Journal of The Electrochemical Society*, **162**, C630 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1149/2.0051512jes>
26. C. Arroyave, and M. Morcillo, The effect of nitrogen oxides in atmospheric corrosion of metals, *Corrosion Science*, **37**, 293 (1995). Doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)00136-T](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)00136-T)
27. H.-J. Kwon and D. Lee, Algorithm for Determining Aircraft Washing Intervals Using Atmospheric Corrosion Monitoring of Airbase Data and an Artificial Neural Network, *Corrosion Science and Technology*, **22**, 377 (2023). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2023.22.5.377>
28. W. H. Abbott, A Decade of Corrosion Monitoring in the world's Military Operating Environments, Batelle Columbus Operations, Columbus, OH (2008).
29. ASTM G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA (2011). Doi: <https://doi.org/10.1520/G0001-03R17E01>
30. Wonjun Choi, Dooyoul Lee, Chi Bum 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>
31. Andrea Saltelli, Paola Annoni, Ivano Azzini, Francesca Campolongo, Marco Ratto, and Stefano Tarantola, Variance based sensitivity analysis of model output. Design and estimator for the total sensitivity index, *Computer Physics Communications*, **181**, 259 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2009.09.018>