

설치형 탄약 케이스의(ALDC12) 표면처리에 따른 부식 영향성 평가

이종현^{1,2)} · 이종현^{*,1)} · 이상봉²⁾ · 박혜민²⁾ · 유남영³⁾

¹⁾ 충남대학교 대학원 신소재공학과

²⁾ 국방기술품질원 유도탄약센터

³⁾ 한화에어로스페이스(주)

Evaluation of Corrosion Resistance according to Surface treatment of Installed Ammunition Case(ALDC12)

Jonghyeon Lee^{1,2)} · Jonghyeon Lee^{*,1)} · Sangbong Lee²⁾ · Hyemin Park²⁾ · Namyoung Yu³⁾

¹⁾ Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Republic of Korea

²⁾ Guided Ammunition Center, Defense Agency for Technology and Quality, Republic of Korea

³⁾ Hanwha Aerospace, Republic of Korea

(Received 7 May 2024 / Revised 17 June 2024 / Accepted 3 July 2024)

Abstract

The Remote Control Munition System is a anti-personnel munitions system to replace land mines that are hard to retrieve and can inflict damage on friendly forces and civilians. As operating environments and methods change, quality improvement is necessary to ensure appropriate durability. Therefore, corrosion resistance evaluation was performed according to the surface treatment of ALDC12, the main assembly material. We conduct the potentiodynamic polarization, cyclic corrosion test to perform analysis on corrosion behavior. Additionally, we try to observe the pitting on the surface through SEM analysis. In conclusion, among the three surface treatments, Anodizing surface treatment is judged to be the most suitable for corrosion durability in a field environment.

Key Words : ALDC12(알루미늄 합금), Potentiodynamic Polarization(동전위 분극), Cyclic Corrosion Test(복합 부식시험), Pitting(공식)

1. 서론

지능화 탄약인 K000은 지뢰 관련 국제협약 규제사항을 충족하는 기동장애물로 표적을 선별하여 공격하

고 설치와 회수가 쉬워 기존 대인지뢰를 대체하는 무기체계이다. 전력화 이후 야전에서 수집한 품질문제는 리튬전지 폭발, 발사통 불발¹⁾, 수분이나 부식에 의한 기능장애 등이 있다. Fig. 1과 같이 기능장애는 주로 군 수색 임무의 한계에(설치 및 운영시간 제한) 따라 평시 운용일수를 상회하여 운용하거나 화공품이 포함된 구성품에 대해 정비 활동이 제한되어 발생한 것으

* Corresponding author, E-mail: jonglee@cnu.ac.kr

Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology



Fig. 1. Corrosion case of K000

로 판단된다. 야전 환경은 강수와 강설 등에 수시 노출되어 내식성이 우수한 재료라도 계속 노출되면 부식을 피하기 어렵다²⁾. 따라서 기존 무기체계와 달라진 운용환경, 방법에(매설, 일회성 소모 → 설치 및 회수, 정비 운용) 대한 품질개선이 필요하였다.

한편 군수 분야에서 탄약은 장기 보관, One-Shot Device의 특성에 따라 신뢰성이나 수명 분석 연구가 활발하고, 부식 관련 연구는 함정, 항공분야에 특화되어 있다³⁾. 산간지역이 많은 국내 지리상 기동장애물은 효과적인 무기체계로 향후 개발제품에 대한 내구성과 신뢰성 확보는 야전 운용성 향상에 필요한 과제이다.

본 연구에서는 부식이 발생하여 기능장애가 발생하는 조립체(ALDC12)에 대한 내식성 평가로 동전위 분극(Potentiodynamic polarization), 복합 부식시험(Cyclic Corrosion Test, 이하 CCT) 및 주사전자현미경을 통한 표면분석(Scanning Electron Microscope, 이하 SEM)을 통해 표면처리에 따른 부식 거동과 부식속도를 산출하여 비교 분석하였다.

2. 부식 영향성 평가

2.1 시편 준비

부식 평가 대상은 ALDC12로 화학성분은 Table 1, 표면처리 방법은 Table 2와 같다. 피막 두께의 경우 Chromate는 양산에 적용하는 공정조건이며, Anodizing은 기존 피막처리 두께와 위장성을 고려하였다.

2.2 동전위 분극시험

전기화학적 부식시험인 동전위 양극 분극시험은 울산 한국화학시험연구원에서 Bio-Logic Potentiostat/Galvanostat model SP-240로 수행하였다. 전기화학적 부식 셀은 시험편인 작동 전극(Working Electrode)과

Table 1. Chemical composition

Si	Fe	Cu	Mn	Mg
10.51	0.93	1.67	0.15	0.26
Ni	Zn	Sn	Ti	Pb
0.04	0.54	0.01	0.04	0.03
※ Remain is Al				

Table 2. Surface treatment method

Specimen	thickness(μm)	Specification	etc
Bare	-	-	-
Chromate	4~5	KS W 1120	Chemical conversion
Anodizing	6~8	KS W 1138 Class II	Sulfuric acid

Table 3. Specimen 1



Specimen	Size(mm)		Quantity
Bare	20 × 20		Each 4 EA
Chromate			
Anodizing			
※ Potentiodynamic polarization, SEM			

Table 4. Specimen 2

Specimen	Size(mm)		Quantity
Bare	70 × 150		Each 12 EA
Chromate			
Anodizing			
※ CCT			

고순도의 백금 망 상대 전극(Counter Electrode)을 각각 양극과 음극으로 연결하고, 포화카로멜 기준전극(Saturated Ealomel Electrode)이 연결된 3 전극법으로 구성하였다⁴⁾.

시험조건은 Table 5와 같으며, 장비 모식도는 Fig. 2에 나타났다.

Table 5. Test conditions of potentiodynamic polarization

Conditions	
Test standard	KS D ISO 17475 : 2005
Test solution	3.5 % NaCl Solution
Test condition	Room temperature
Exposed Area	1 cm ²
Scan Rate	0.167 mV/sec
Initial Voltage	- 0.30 V vs. OCP
Final Voltage	+ 0.00 V vs. Ref.(SCE)

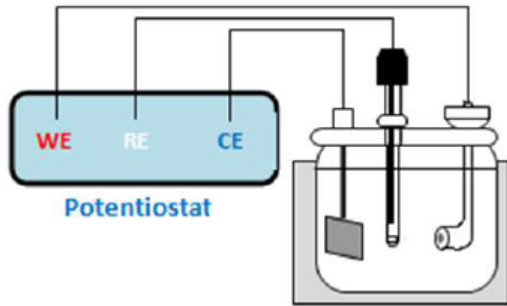


Fig. 2. Schematic of 3 electrode corrosion cell

2.3 복합 부식시험

최근 부식 연구가 활발한 자동차 분야에서는 다양한 부식환경 조건을 반영한 복합 부식시험을 개발하여 적용하고 있다⁵⁾.

복합 부식시험은 환경 부식 인자를 사용조건이나 기후환경과 유사하게 반복하여 염수 분무시험보다 옥외 폭로에 가까운 결과를 얻을 수 있다. 복합 부식시험은 울산 화학시험연구원에서 Fig. 3과 같이 SUGA, CCT-1LZ를 사용하였다. 임무 형태와 운영환경을 고려하여 시험조건을 Table 6과 같이 MS600-66의 CCT-B를 선정하였다. 시험 기간은 해당 무기체계의 평시 운용개념(보안 사항)을 고려하여 총 8주로 진행하였다.

2.4 미세조직 관찰

복합 부식시험 이후 시편의 표면과 생성된 부식생성물의 형상을 SEM(jsm-6701f)을 통해 관찰하였다. 또한, 부식 인자를 확인하기 위해 부식생성에 대한 성분분석을(Energy Dispersive Spectrometer, 이하 EDS) 수행하였다.

Table 6. Test conditions of CCT

1 Cycle	Conditions	Time(hr)
salt spray	(35 ± 1) °C, (95 ± 5) % R.H.	4
Forced drying	(70 ± 1) °C, 30 % R.H. below	2
wetting	(50 ± 1) °C, (95 ± 5) % R.H.	2
Natural drying	(25 ± 1) °C, (60 ± 5) % R.H.	1.5
Low temperature	(-20 ± 2) °C	2.5



Fig. 3. CCT test equipment

3. 시험결과

3.1 동전위 분극시험 결과

Fig. 4, 5, 6과 같이 확인된 분극 곡선으로부터 타펠 외삽법(Tafel extrapolation)에 의해 부식 전위(E_{corr}) 및 부식 전류밀도(I_{corr})를 구해 분극 거동을 결정하였다. 부식 전류밀도와 부식속도(Corrosion rate)는 Faraday 법칙에 따라 식 (1)과 같은 관계로 정의할 수 있다⁶⁾.

$$Corrosion Rate(mm/year) = K \frac{I_{Corr}EW}{\rho} \quad (1)$$

Where, K : 3.27×10^{-3} (mm·g/ $\mu A \cdot cm \cdot yr$),

I_{corr} : 부식 전류밀도 ($\mu A/cm^2$),

ρ : 밀도, 2.71 (g/cm^3)

EW : 등가 원자량, 8.99 (g)

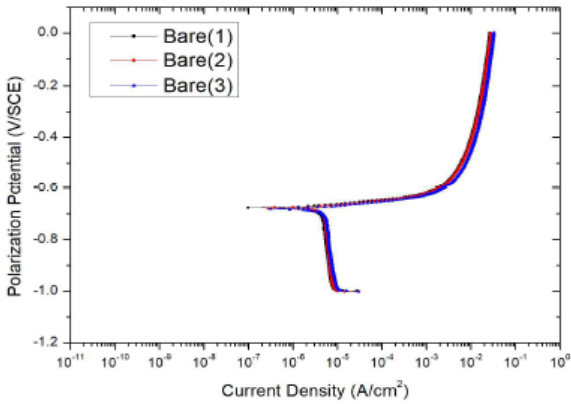


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curve of bare metal specimen at R.T

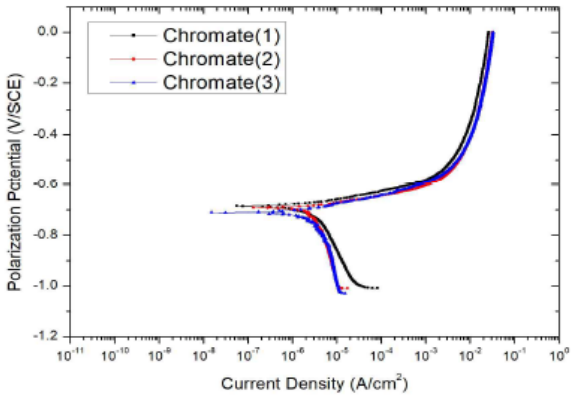


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curve of chromate metal specimen at R.T

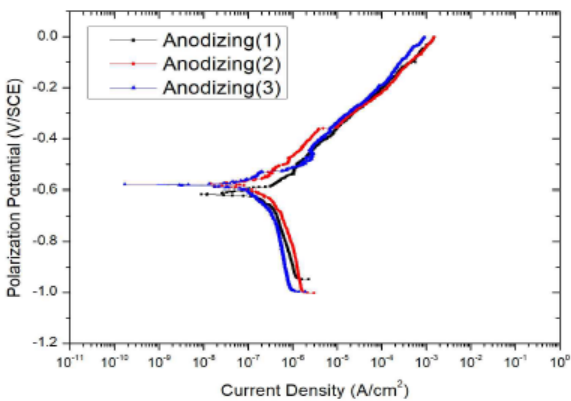


Fig. 6. Potentiodynamic polarization curve of anodizing metal specimen at R.T

표면처리 별로 외삽하여 구한 부식 전류밀도, 부식 전위, 부식속도의 평균값을 Table 7에 나타냈다. 비교 분석을 위해 밀도와 등가 원자량은 일반 알루미늄을 기준으로 적용하였다.

Table 7. Potentiodynamic polarization data for ALDC12 by surface treatment

Parameter	Bare	Chromate	Anodizing
E_{corr} (V _{SEC})	-0.680	-0.700	-0.596
I_{corr} (uA/cm ²)	2.36	1.74	0.11
Corrosion Rate (mm/year)	0.026	0.019	0.001

3.2 복합 부식시험 결과

Fig. 7, 8, 9는 표면처리 별 ALDC12에 대한 복합 부식시험을 수행한 후 2주마다 표면 외관을 관찰한 결과를 나타냈다. Bare 시편과 Chromate 시편의 경우 14일(28 cycle), Anodizing 시편은 28일(56 cycle)부터 백녹 현상을 확인했다.

시험편을 장비에서 꺼내어 증류수로 표면의 이물질 및 염분을 제거하고 60 °C에서 1시간 동안 열풍 건조 후 각 시험편의 무게를 측정하였으며, 질량 변화율은 식 (2)와 같다.

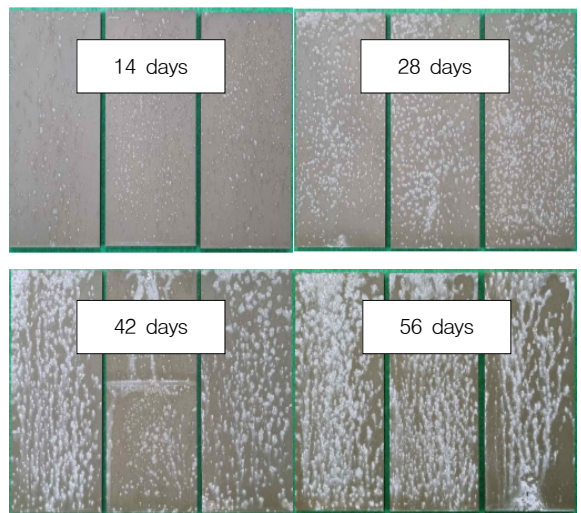


Fig. 7. CCT result of bare metal specimen

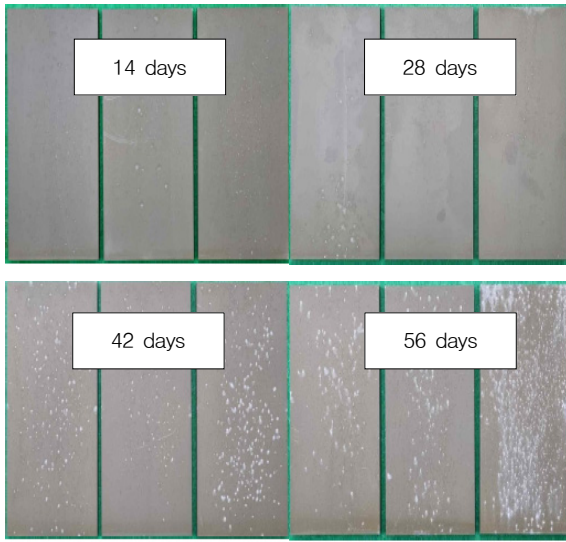


Fig. 8. CCT result of chromate metal specimen

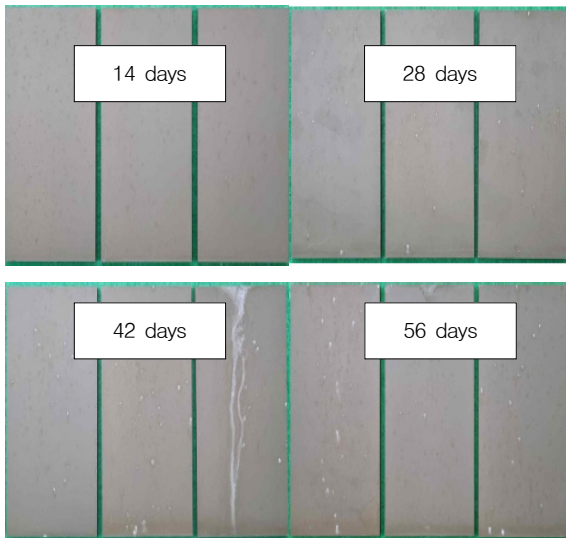


Fig. 9. CCT result of anodizing metal specimen

$$Mass\ change(\%) = \frac{W1(g) - W2(g)}{W1(g)} \quad (2)$$

Where, W 1/2 : 시험 전 무게(g) / 시험 후 무게(g)

표면처리에 따른 부식 상대성을 비교하기 위해 균일 부식으로 가정하여 무게 감량을 활용한 부식 속도(Corrosion rate)는 식 (3)과 같다.

$$Corrosion\ Rate(mm/year) = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad (3)$$

Where, K : 8.76×10^4 ,

W : 무게 변화량 (g),

A : 노출 면적, $1.05 \text{ (cm}^2\text{)}$

T : 노출 시간, 1,344 (hr)

D : 밀도, $2.71 \text{ (g/cm}^3\text{)}$

식 (2), (3)을 통해 산출한 질량 변화율과 부식속도의 평균값을 Fig. 10과 Table 8에 나타냈다.

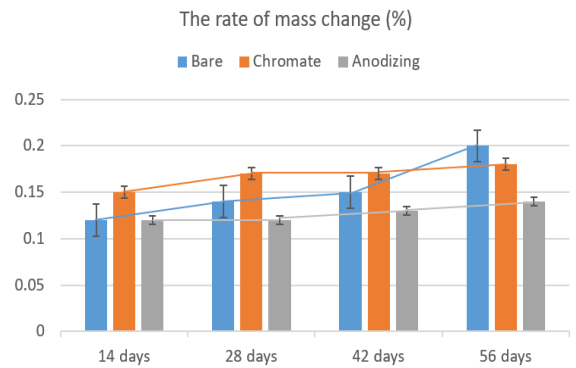


Fig. 10. CCT result of the rate of mass change

Table 8. CCT data for ALDC12 by surface treatment

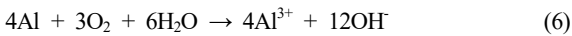
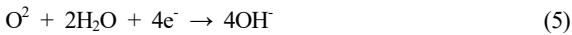
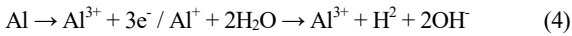
Parameter	Bare	Chromate	Anodizing
Weight Loss (mg)	287.8	261.6	197.0
Corrosion Rate (mm/year)	0.066	0.060	0.045

Fig. 10에서 14일부터 42일까지 Chromate 시편에 대한 질량감소율이 Bare 시편보다 큰 점을 확인할 수 있다. 무게 감량 측정법은 부식속도를 구하기 위한 직접적인 측정방법으로 전면부식을 고려한 상황에서 효과적이거나 국부 부식에 의한 반응의 심각도에 대해서는 효과적이지 못할 수 있다⁷⁾. 다만, 시험 종점 부근인 42일부터 56일까지 그래프 내 Bare 시편은 상대적으로 큰 기울기를 보이고 피막처리를 한 두 시편은 꾸준하게 완만한 기울기가 확인된다. Fig. 7, 8, 9와 같이 시간이 지남에 따른 시편별 분위기와 알루미늄

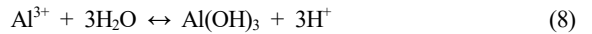
특성을 고려할 때 국부 부식이 지배적이라고 판단된다. 따라서 초기 무게 감량에 대한 지표가 효과적이지 못할 수 있으나 시간에 따른 기울기, 총 무게 감량, 시편 사진을 고려할 때 Anodizing 시편이 다른 시편보다 부식 저항이 뛰어나다는 점에서는 유의미하다 판단된다.

3.3 미세조직 분석 결과

알루미늄 부식 거동은 피막층의 형성과 거동에 따라 결정된다. 산화-환원 반응을 식 (4) - (7)에 나타냈다. 이때 발생하는 산화피막 구조는 Al_2O_3 (alumina), $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (bohmite), $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ (bayerite), $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (hydrargilite) 등으로 구성되어 있다.



문헌 조사에 따르면 중성 영역에서 염화물(Cl^-)은 알루미늄과 알루미늄 합금에 국부적인 공식(Pitting)을 발생한다. 특히 틈과 정체 영역에서 산소 농담전지에 의해 부동태가 파괴되는 경우 그 정도가 심하다고 알려져 있다^[8]. 염소이온의 영향에 의한 알루미늄 부식 반응은 식 (8) - (9)와 같으며, 공식이 발생한 주변은 Cathode에 둘러싸인 국부 Anode로 간주할 수 있다. 또한, 공식 전위보다 낮은 전위에서 공식 성장이 지속 가능하다고 확인된 바 있다^[9].



3.3.1 SEM image 분석 결과

복합 부식시험 수행 후 2주마다 SEM을 측정된 결과를 Fig. 11에 나타냈다. Bare 시편은 시간이 경과 할수록 부식이 활발히 일어나 부식생성물이 공식을 덮을 정도로 진행하였다. Chromate 시편은 Anodizing 시편보다 치밀하지 못한 것으로 관찰되며, 비교적 넓은 부분에 공식이 발생하였다. Anodizing은 좁고 깊은 형

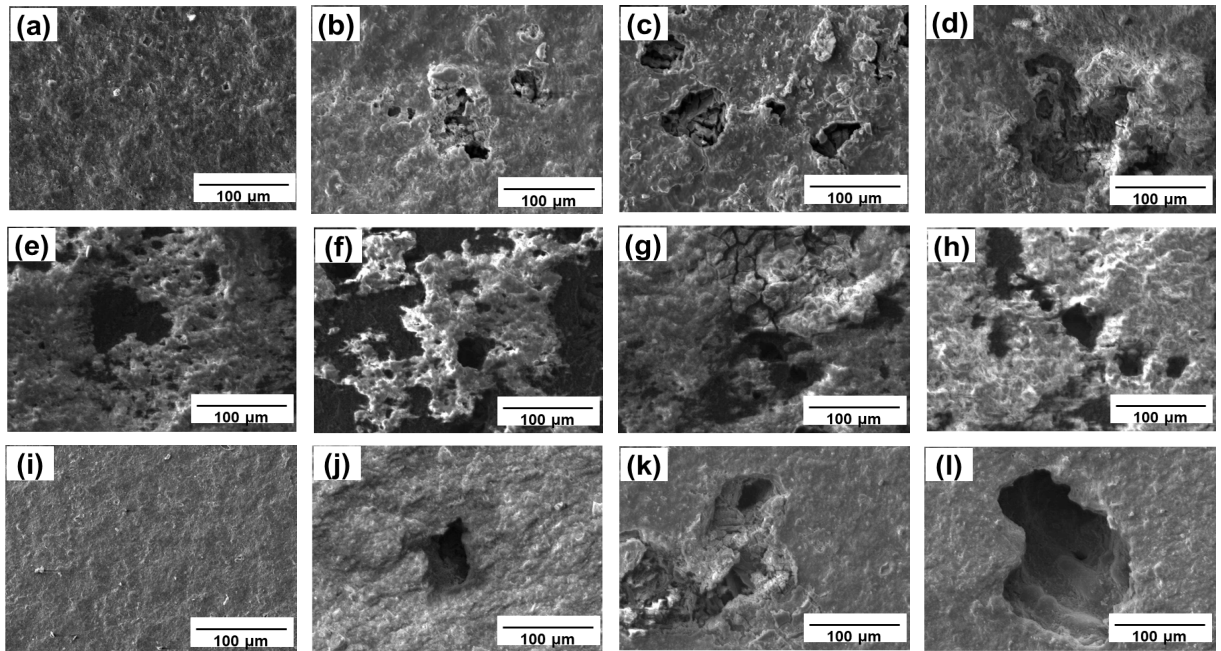


Fig. 11. CCT result of SEM image(x 300) (a) - (d) : Bare metal specimen(14, 28, 42, 56 days), (e) - (h) : Chromate metal specimen(14, 28, 42, 56 days), (i) - (l) Anodizing metal specimen(14, 28, 42, 56 days)

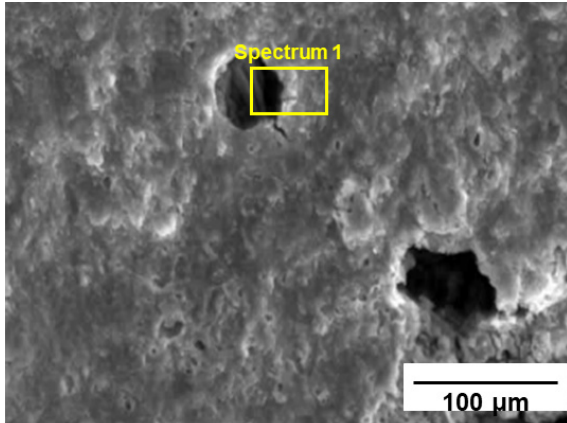
태로 부식이 성장하고 있는 형태가 관찰되었다.

3.3.2 SEM-EDS 분석 결과

공식은 금속표면에 형성된 부동태 피막 파괴에 기인하여 발생하기 때문에 EDS를 활용하여 공식 주변부의 부식 생성물에 대해 성분 분석을 하였다.

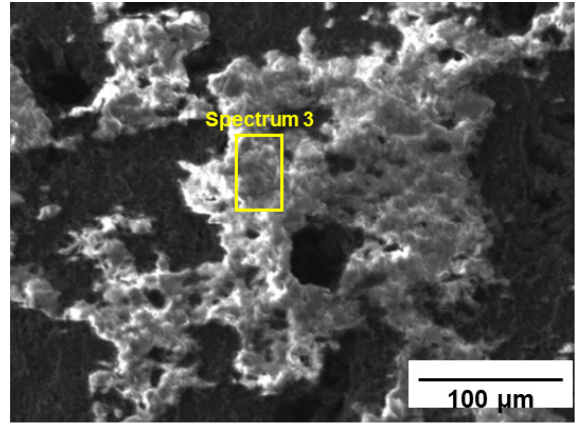
부식 거동에 대한 경향을 확인하기 위해 모든 시료에서 공식이 확인된 시점과 이후 관찰 시점인 4, 6주차의 SEM-EDS 결과를 Fig. 12 - 17에 나타냈다.

이를 통해 모든 시편에서 염소이온이 확인되고 증가하는 경향이 관찰되어 기존 문헌 조사와 같이 공식의 주요 발생 인자는 염소이온임을 확인할 수 있었다.



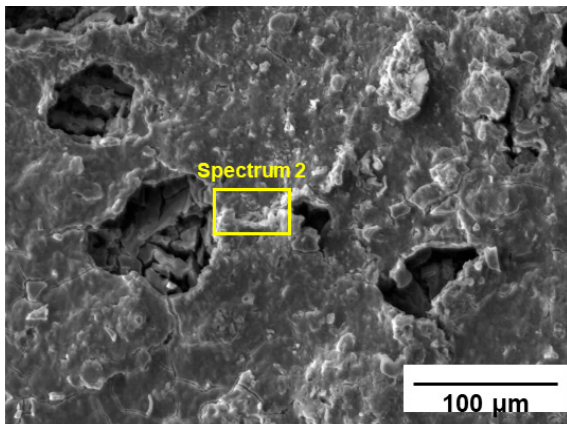
Spectrum 1					
Element	Al	Si	O	Cl	Fe
Weight(%)	14.53	4.44	35.82	0.46	18.93
Atomic(%)	10.04	2.95	41.74	0.24	6.32

Fig. 12. SEM-EDS data for Bare metal(28 days)



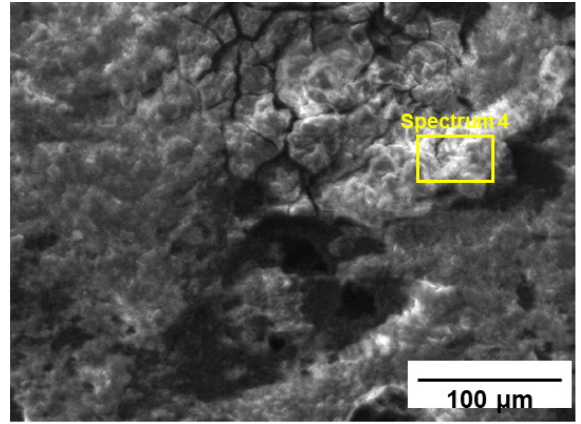
Spectrum 3					
Element	Al	Si	O	Cl	Fe
Weight(%)	10.42	6.71	51.00	0.37	6.24
Atomic(%)	6.57	4.06	54.19	0.18	1.90

Fig. 14. SEM-EDS data for Chromate metal(28 days)



Spectrum 2					
Element	Al	Si	O	Cl	Fe
Weight(%)	18.79	4.04	50.68	0.68	5.76
Atomic(%)	12.36	2.55	56.19	0.34	1.83

Fig. 13. SEM-EDS data for Bare metal(42 days)



Spectrum 4					
Element	Al	Si	O	Cl	Fe
Weight(%)	31.70	0.00	65.47	1.91	0.64
Atomic(%)	22.00	0.00	76.64	1.01	0.21

Fig. 15. SEM-EDS data for Chromate metal(42 days)

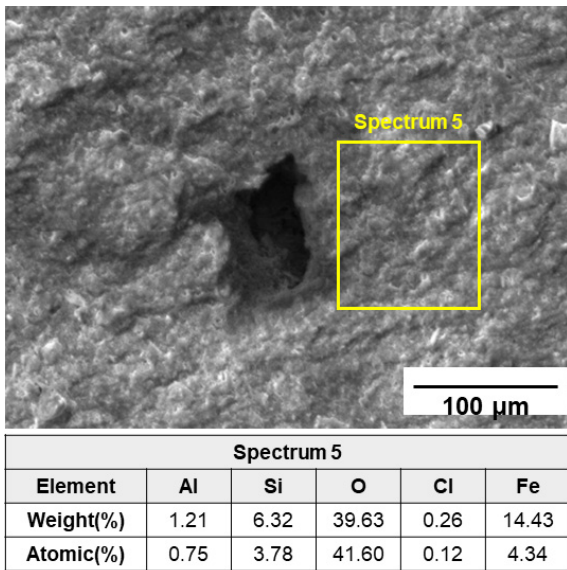


Fig. 16. SEM-EDS data for Anodizing metal(28 days)

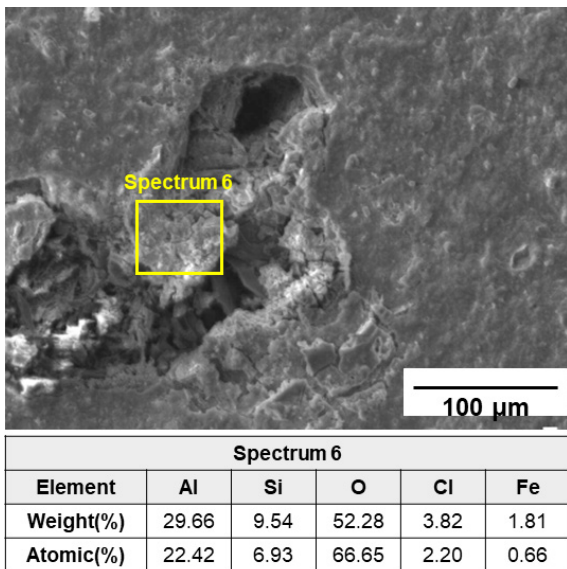


Fig. 17. SEM-EDS data for Anodizing metal(42 days)

4. 결론

설치형 탄약 케이스의 품질개선을 위해 ALDC12에 대한 표면처리 별 부식 거동과 부식속도를 비교 분석하였다. 부식 평가는 동전위 분극, 복합 부식시험 및

SEM 분석을 수행하였으며 수행 결과는 다음과 같다.

4.1 동전위 분극 시험결과

부식 전위는 값이 낮을수록 산화 경향이 커 부식이 빠르게 발생하고, 전류밀도는 클수록 전류가 많이 흘러 부식이 많이 발생한다.

타펠 외삽법을 적용하여 분극 거동을 확인한 결과 부식 전위 Anodizing 시편(-0.596 V/SCE)이 가장 귀(nobel)한 전위 값을 나타냈으며, Bare 시편(-0.680 V/SCE), Chromate 시편(-0.700 V/SCE)은 유사한 수준으로 확인했다.

또한, 부식 전류밀도는 Anodizing 시편($0.11 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)이 가장 낮은 부식 전류밀도 값을 나타냈으며, 다음은 Chromate 시편($1.74 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), Bare 시편($2.36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) 순으로 낮은 부식 전류밀도 값을 확인했다.

따라서 부식 전류밀도에 따라 산출한 부식속도는 Anodizing 시편($0.001 \text{ mm}/\text{year}$)이 가장 낮았으며, Chromate 시편($0.019 \text{ mm}/\text{year}$), Bare 시편($0.026 \text{ mm}/\text{year}$) 순으로 낮은 부식속도를 확인했다.

4.2 복합 부식시험

복합 부식시험에 따라 Bare, Chromate 시편은 14일부터, Anodizing 시편은 28일부터 녹이 관찰되었다. 종료 시점인 56일 경과 후 Anodizing 시편이 가장 적은 면적에 녹이 발생하였고, 다음은 Chromate, Bare 시편 순으로 적었다. 시험 전·후 무게를 통해 구한 질량 변화율은 Anodizing 시편(0.14 %), Chromate(0.18 %), Bare 시편(0.20 %) 순으로 낮음을 확인하였다.

무게 감량에 따른 부식속도를 산출한 결과 Anodizing 시편($0.045 \text{ mm}/\text{year}$), Chromate 시편($0.060 \text{ mm}/\text{year}$), Bare ($0.066 \text{ mm}/\text{year}$) 순으로 낮은 부식속도를 확인했다.

4.3 미세조직 분석

복합 부식시험에 따라 모든 시편에서 국부 부식이 관찰되었으며, 이는 염소이온에 의한 공식으로 판단했다. Chromate 시편이 Anodizing 시편보다 비교적 넓은 범위에서 공식이 발생하는 점을 확인하였다. 또한, 관련 문헌 조사 중 확인한 내용과 같이 알루미늄 합금은 해안가나 오염지역에서 산화피막이 파괴되어 부식 손상이 발생한다는 점을 재차 확인할 수 있었다^[10].

일반적으로 Al은 국부 부식의 특성이 있어 수명 예측이 어렵다. 따라서 다양한 부식 평가를 통해 부식 거동을 해석하였다. 또한, 표면처리에 따른 상대 비교

를 위해 균일부식으로 가정하여 부식속도를 산출하였다^[11]. 야전 운용 환경과 운용일수를 고려할 때 3가지 표면처리 중 Anodizing 표면처리가 부식 저항이 높은 것으로 판단된다.

References

- [1] J. H. Lee, H. C. Jung and S. J. Park, "Research on the Decrease of Dud Ammunition Rate of Grenade Fuzes of Remote Controlled Munition System(For practice) through Quality Improvement," Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, Vol. 21, No. 3 pp. 328-334, 2020.
- [2] J. H. Kim, J. H. Hyun, S. J. Kang, "Experimental Study on the Improvement of Surface Treatment of Mechanical Structures in Field Environment," Journal of the Korea Institute of Military Science and Technology, Vol. 24, No. 2 pp. 197-203, 2021.
- [3] S. M. Choi, J. H. Lee, Y. K. Beak, H. S. Jeong, "A Study on the Anti-Corrosion Paint(EH 2350) Compatibility Verification for Naval Surface Vessels's Cavitation," Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, Vol. 20, No. 5 pp. 7-12, 2019.
- [4] S. H. Woo, Y. J. Son, B. W. Lee, "Corrosion Behavior of Casting Aluminum Alloys in H₂SO₄ Solution," Journal of the Korean Society for Power System Engineering, Vol. 20, No. 3, pp. 17-21, 2016.
- [5] S. J. Yoo, Y. H. Yoo, "Study on Corrosion Behaviors of Automotive Steels Under Various Accelerated Corrosion Tests," Journal of Transactions of the Korean Society of Automotive Engineers, Vol. 26, No. 2, pp. 221-228, 2018.
- [6] J. M. Byun, J. M. Yu, D. K. Kim, T. Y. Kim, W. S. Jung, Y. D. Kim, "Corrosion Behavior of Mg₂Zn₁₁ and MgZn₂ Single Phases," Journal of the Korean Institute of Metals and Materials, Vol. 51, No. 6, pp. 413-419, 2012.
- [7] D. S. Won, Y. G. Kim, S. M. Lee, Y. T. Kho, H. J. Kim, Y. S. Park, "Comparison of Various Techniques Evaluating the Performance of Corrosion Inhibitors," Journal of Corrosion Science and Technology, Vol. 28, No. 5, pp. 389-398, 1999.
- [8] H. R. Lee, "Corrosion of metals," History of Yeongyeong Culture, Inc. Korea pp. 264-268, 2013.
- [9] J. H. Lee, "Effects of Na₂S, CuCl₂ and NaCl on the corrosion of aluminum," Chosun University, Master's thesis, pp. 17-18, 2020.
- [10] J. S. Kim, C. Y. Jeong, "A Study on the Surface Properties and Corrosion Behavior of Functional Aluminum 3003 Alloy using Anodization Method," Journal of the Corrosion Science and Technology, Vol. 21, No. 4, pp. 290-299, 2022.
- [11] J. W. Lee, "A Study on Improvement of Corrosion Protection of Aluminum Railway Vehicle Body by Bolt Coating Treatment," Seoul National University of Science and Technology, Master's thesis, p. 61, 2019.