



침지시험법 및 전기화학적 분극법에 의한 2205 이상 스테인리스강의 임계공식온도 측정 비교

신재호, 이재봉*
 국민대학교 신소재공학부

Critical Pitting Temperature of 2205 Duplex Stainless Steels Using Immersion and Electrochemical Polarization Test Methods

Jaeho Shin, Jae-Bong Lee*

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University
 861-1, Jeongneung-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-702, Korea

(Received 5 January 2006 ; accepted 2 February 2006)

Abstract

Although stainless steels have the excellent corrosion resistance by passive film, they are susceptible to pitting corrosion in the environment containing halogen elements such as chloride ions. The resistance to pitting corrosion can be evaluated by measuring the critical pitting temperature (CPT). CPT values can be obtained using immersion, potentiodynamic and potentiostatic polarization test methods. Results on duplex 2205 stainless steels showed that CPT values were measured as 50°C, 55°C and 61°C, respectively for immersion, potentiodynamic and potentiostatic polarization test methods, depending upon the different test methods, even though the difference between CPT values are not much.

Keywords : Critical pitting temperature, Immersion test, Potentiostatic polarization, Potentiodynamic polarization, Pitting resistance equivalent index, Pitting potential

1. 서 론

스테인리스강은 뛰어난 부식 저항성과 기계적 성질에도 불구하고 염소 이온과 같은 할로젠 이온이 존재하는 환경에서 국부 부식에 민감하여 공식, 틈 부식, 응력부식균열 부식이 발생한다.

그림 1은 스테인리스강이 염소 이온이 존재하는 부식 환경에 노출되었을 때 발생하는 공식의 다양한 형태를 보여준다.

스테인리스강의 공식 저항성 평가를 위하여 1950년 중반 이후 전위-전류 거동을 통한 공식전위(pitting potential)의 개념이 도입되었으나 전기화학적 용어인 공식전위에 대한 정확한 의미를 현장에서 쉽게 이해하기 어려울 뿐만 아니라 어떤 재료의 공식

전위 자체도 부식 환경의 변화에 따라 변화하므로 공식전위를 사용하여 다양한 스테인리스강의 공식 저항성을 비교하는 것은 많은 어려움이 따른다.

따라서 공식전위와는 달리 좀 더 쉽게 현장에서 이해할 수 있는 온도의 개념으로 스테인리스강의 공식저항성을 평가하는 방법에 대한 연구가 도입되었다. 처음에는 염화 제 2철 수용액에서 스테인리스강을 침지 후 온도를 증가시키면서 무게감량을 측정하는 침지법에 의한 임계공식온도(CPT, critical pitting temperature)의 개념이 사용되었는데 임계공식온도의 개념을 이용하면 다양한 스테인리스강의 공식저항성을 비교 평가할 수 있다는 장점이 있으나 침지시험시간이 많이 걸리고 시험방법 또한 번거롭다는 단점이 있다.

1973년 Brigham과 Tozer¹⁾은 전기화학적 기법을 이용하여 임계공식온도를 측정하는 방법으로 공식

*Corresponding author. E-mail : leejb@kookmin.ac.kr

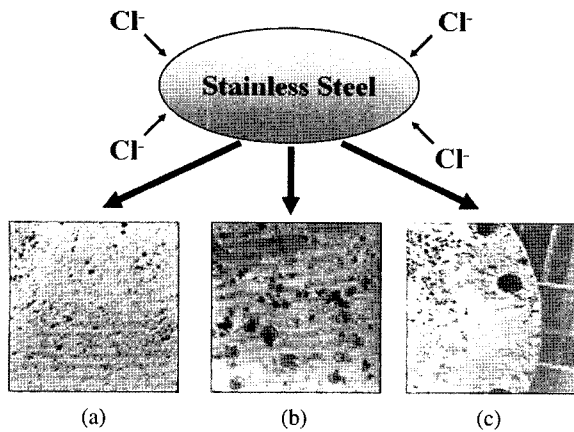


Fig. 1. Types of pits in pitting corrosion of stainless steels: (a) shallow, (b) deep, (c) deep in some areas.

저항성을 비교하였다. 그들은 기존의 침지법 대신 전기화학적 기법을 사용하여 스테인리스강의 임계공식온도를 측정하여 다양한 부식 환경에서 스테인리스강의 공식저항성을 비교하였다. 1980년에는 Bernhardsson²⁾이 임계공식온도의 개념을 좀 더 세분화하여 전위 의존 임계공식온도(potential dependent CPT)라는 개념을 사용하여 공식저항성을 비교 검토하였다. Bernhardsson에 따르면 염소이온이 첨가된 중성용액 중에 시험편을 침지 후 일정 전위를 인가한 다음 시험용액의 온도를 상온에서부터 5°C 씩 상승시키면서 각 온도에서 마다 15분 동안 전류 변화를 측정하여 공식이 발생하는 전위 의존공식온도를 측정하였고 이 온도가 스테인리스강의 공식전위와도 서로 밀접한 관련이 있음을 제시하였다.

1980년 말에는 Qvorfort³⁾가 스테인리스강의 공식저항성을 전위 독립 임계공식온도(potential independent CPT)의 개념을 도입하여 비교하였는데 그는 Avesta cell을 사용하여 중성 NaCl 수용액에서 임계공식온도를 ±1°C 내의 재현성을 보이면서 측정하므로써 더욱 간편하고 정확한 시험방법을 제시하였다. 그는 임계공식온도를 스테인리스강이 부동태 통과 전위(transpassive potential) 아래에서 공식이 안정적으로 성장하는 최소의 온도로서 정의하고 스테인리스강들의 임계공식온도를 측정하여 공식저항성을 서로 비교하였다.

Pistorius⁴⁾와 Burstein⁵⁾의 경우는 공식이 비록 생성은 되지만 전파는 되지 않는 준안정공식(metastable pit)과 공식이 전파되는 안정공식(stable pit)으로 공식의 종류를 나누어서 설명하였고, Arnvig와 Bisgard은⁶⁾ 동일한 재료를 서로 다른 온도에서 동전위 분극 시험을 실시한 후 공식전위가 수 백 mV까지 급격히 감소하였을 때의 온도를 전위 독립 임계공식

온도로 정의하고 이를 안정공식의 전파 특성으로 간주하였다. 그들은 시험편에 0.7V vs. SCE (saturated calomel electrode)의 전위를 인가한 후 온도를 상승시키면서 전류밀도를 측정하는 다음 실험적인 편의에 따라 전류밀도가 100/cm²를 초과하였을 때의 온도를 전위 독립 임계공식온도로 간주하여 공식의 핵이 성장하는 안정공식 특성으로 평가하였다.

앞에서 언급한 것처럼 스테인리스강의 공식저항성을 나타내는 임계공식온도의 측정을 전기화학적 방법을 적용하고자 하는 많은 노력이 있었으나 현재까지 많이 사용되는 임계공식온도의 측정방법은 아직 대부분 침지방법을 사용하고 있는 실정이다.

침지법에 의한 임계공식온도 측정에는 관련 규격이 국내 규격으로 KS D 0219⁷⁾가 있고, 미국 국가 규격으로 ASTM G 48-00⁸⁾이 있는데 이 방법은 6 wt%염화 제 2철과 1 wt% 염산으로 만들어진 수용액 속에 시험편을 24시간 혹은 72시간 동안 침지한 후 무게감량, 최대공식 깊이를 측정하여 공식에 대한 내식성을 평가한 시험 방법이다. 그러나 이 방법은 시험시간이 길고 시험방법이 번거롭다는 단점이 있다.

따라서 최근에 기존의 침지방법 대신 전기화학적 분극방법인 정전위 분극 기법과 동전위 분극기법을 사용하는 방법이 개발되고 있다.

정전위 분극 방법에 의한 임계공식온도 측정은 시험편에 일정한 전위를 인가하면서, 단위 시간동안 일정한 속도로 온도를 상승시켜 전류밀도가 임계전류밀도에 도달하였을 때의 온도를 임계공식온도로 간주하는 방법으로 국내에는 아직 이와 관련 규격이 존재하지 않으나 미국 국가 규격으로 ASTM G 150-99⁹⁾가 있다. ASTM G 150-99에서는 포화 카로멜 전극을 기준으로 0.7 V를 인가한 후 1°C/min의 속도로 온도를 상승시키면서 임계전류밀도가 100 μA/cm²에 도달할 때의 온도를 측정하는 방법이다.

동전위 분극 방법은 일정한 온도에서 단위 시간 동안 일정한 속도로 전위를 인가하여 전위-전류의 분극 곡선의 거동을 관찰한 후 점차 온도를 상승시킨 후 상승된 온도에서 동전위 분극시험을 한 다음 급격한 공식전위 감소가 발생할 때의 온도를 관찰한 후 이 온도를 임계공식온도로 간주하는 방법이다.

따라서 본 연구에서는 상용 2205 이상 스테인리스강을 시험편으로 사용하여 먼저 기존의 침지 시험을 이용하여 임계공식온도를 측정하는 다음, 전기화학적 분극방법을 이용한 정전위 분극시험법과 동전위 시험법을 각각 적용하여 다시 임계공식온도를 측정하고 각기 다른 방법으로 독립적으로 측정된

임계공식온도 값들을 서로 비교하여 각 방법 간의 상호관계를 이해하고자 하며 전기화학적 분극법을 이용한 임계공식온도측정의 타당성을 평가하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 침지 방법

본 실험에서는 표 1에서 나타난 바와 같이 상용 2205 이상 스테인리스강을 시험편으로 사용하였다.

여기에서는 이 시험편을 #220grit로 연마한 후 에틸 알콜로 초음파 세척을 실시하고 6 wt% 제 2염: 화철(ferric chloride) 수용액과 1 wt% 염산을 혼합한 용액 중에서 일정한 온도에서 24시간 침지시험 (ASTM G 48-00에서는 침지시간을 72시간으로 정하고 있음)을 실시하였다. 이때 시험용액의 시작온도는 ASTM G 48-00의 실험식($CPT(^{\circ}C) = 2.5 \times wt\%Cr + 7.6 \times wt\%Mo + 31.9 \times wt\%N - 41.0$)을 사용하여 결정하였다. 이 시험은 모서리에서 공식이 발생하였을 경우 재시험을 실시하였다. 또한 침지시

Table 1. Chemical composition of commercial 2205 duplex stainless steel

Alloys	Elements	Fe	Cr	Mo	N	Ni	Mn	PREN*
DSS 2205		Bal.	22.64	3.22	0.16	5.50	2.00	39.43

*PREN = %Cr + 3.3 × [%Mo] + 36 × [%N] + 7 × [%Mo][%N] - 1.6 × [%Mn]¹¹⁾

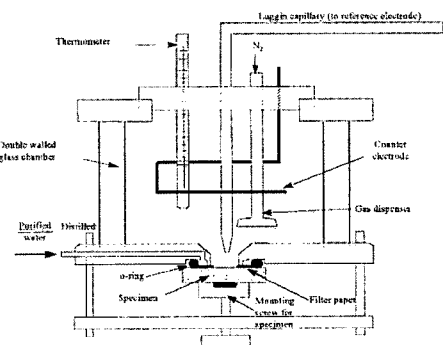
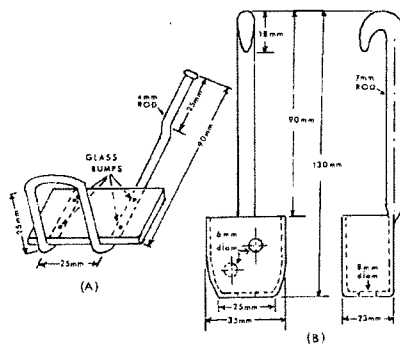
Table 2. The comparison between ASTM G 48-00 and ASTM G 150-99 test methods

	ASTM G 48-00	ASTM G 150-99
용액	6% Ferric chloride	1M NaCl
실험시간	72시간	100분 미만
인가전위	없음	700 mV(SCE)
CPT결정	공식깊이 0.025 mm 발생온도	100 $\mu A/cm^2$ 1분 초과 온도
온도증가폭	5 $^{\circ}C/72$ hour	1 $^{\circ}C/min.$

차이점

G-150이 G-48보다 시험시간이 짧음.
G-150은 임계전류밀도, G-48은 공식의 깊이로 CPT 결정.
G-150의 온도증가폭이 더 세밀함.

Cell



G - 48

G - 150

시험편의 임계공식온도를 측정하는 실험방법으로
 $CPT(^{\circ}C) = (2.5 \times \%Cr) + (7.6 \times \%Mo) + (31.9 \times \%N) - 41.0$

시험편의 공식온도를 정한 뒤, 6% Ferric chloride 용액에서 72시간 침지한 뒤 최대공식 깊이가 0.025mm를 발견할 때까지 5 $^{\circ}C$ 씩 증가시키며 실험 실시. 공식이 발견된 온도를 CPT로 정함.

시험편의 임계공식온도를 측정하는 실험방법으로
 1M NaCl 용액에 700mV(SCE)의 인가전위를 일정하게 주면서 1분당 1 $^{\circ}C$ 의 속도로 온도를 높임에 따라 재료의 공식저항성을 평가하는 방법.

실험시작 온도는 3 $^{\circ}C$ 이하의 온도로 하며, 100 $\mu A/cm^2$ 를 60초동안 초과한 온도를 CPT로 정함.

에는 다시 5°C 증가시킨 시험용액에서 24시간 침지시험을 재 실시하였으며, 공식의 최대 깊이가 0.025 mm를 최초로 초과했을 경우에는, 이때의 온도를 임계공식온도로 간주하였다.

2.2 정전위 분극방법

여기에서는 상용 2205 이상 스테인리스강 시편을 #2000grit까지 연마한 후 0.3 μm, 0.05 μm 알루미나 분말을 이용하여 최종 연마하였으며, 연마한 시편을 다시 에틸 알콜로 초음파 세척한 다음 시험을 실시하였다. 즉 1N 염화나트륨 용액을 3°C 이하로 낮춘 후 0.7VSCE의 전위를 인가하고 시험용액의 온도를 1분당 1°C의 속도로 증가시키면서 임계전류밀도가 100 μm/cm²를 초과한 온도를 임계공식온도로 정하였다. 여기서 기준전극은 포화 카로멜 전극(SCE)을 사용하였으며 상대전극으로는 고밀도 탄소봉을 사용하였다.

표 2는 ASTM G 48-00(침지방법)과 ASTM G 150-99(정전위분극방법)의 시험시간, 인가전위의 유무, 임계공식온도 측정조건, 온도증가폭과 같은 시험조건 및 장비의 서로 다른 차이점을 나타낸다.

2.3 동전위 분극방법

ASTM G 150-99와 ASTM G 48-00 시험방법에서 사용하는 두 종류의 수용액에서의 동전위 거동을 알아보기 위하여 1M 염화나트륨, 10 wt% 염화제 2철과 1 wt% 염산을 혼합한 수용액에서 통기(open-to-air) 및 탈기(deaeration) 상태에서 각각 동전위 분극 시험을 실시하였다. 이 동전위 분극시험 전에는 시편을 #2000grit까지 연마한 후 0.3 μm 및 0.05 μm 알루미나 분말을 이용하여 최종 연마하였으며, 그 후 에틸 알콜로 초음파 세척을 하였다. 여기에서는 온도에 따른 전위의 거동을 알아보기 위하여 탈기한 1N 염화나트륨 용액에서 25°C, 48°C, 49°C, 50°C, 51°C, 53°C, 55°C, 60°C 및 65°C 온도 구간에서 1 mV/sec의 속도로 -0.8 VSCE~+1.2VSCE 동전위 양극 분극시험을 실시하였다. 이 때 기준전극은 포화 카로멜 전극(SCE)을 사용하였으며 상대전극으로는 고밀도 탄소봉을 사용하였다. 여기에서는 각각의 온도의 동전위분극시험에서 측정된 공식전위를 기록하여, 공식전위가 급격히 떨어지는 온도를 임계공식온도로 정하였다.

3. 실험결과

3.1 침지 방법에 의한 임계공식온도 측정

그림 2(a), 2(b)는 상용 2205 이상 스테인리스강

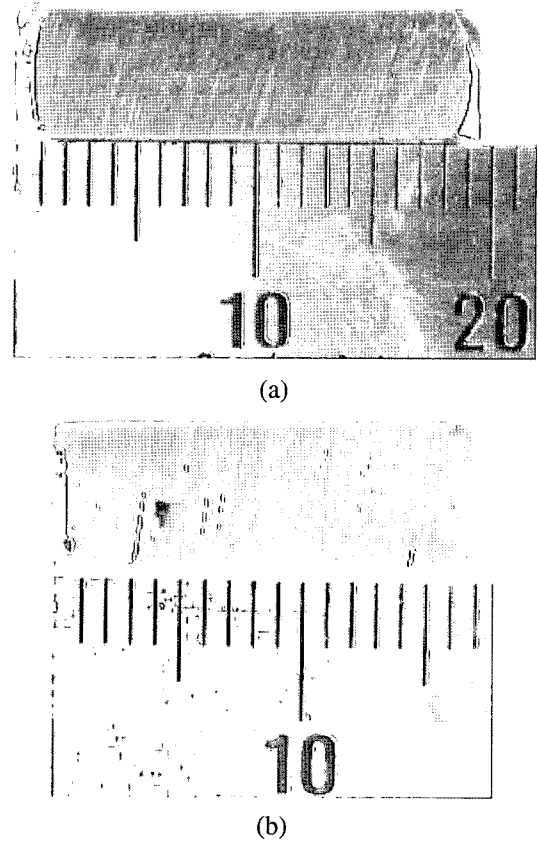


Fig. 2. Optical micrographs of sample surface after immersion test during 24 hours in the 6 wt% FeCl₃ + 1 wt%HCl solution at (a) 50°C (no pit), (b) 55°C (a pit, pit depth 0.03 mm, weight loss 0.2 g).

을 침지시험을 하고 난 후의 시편 표면 사진이다. 그림 2(a)는 50°C에서의 침지시험 후 관찰한 시편의 사진으로 50°C에서는 공식이 발견되지 않을 수 있으나 그림 2(b)는 55°C에서의 침지시험 후 관찰한 시편의 사진으로 왼쪽 하단에 직경 0.5 mm의 공식이 발생한 것을 알 수 있다. 깊이 측정기(depth gage)를 사용하여 공식 깊이를 측정한 결과 0.03 mm임을 알 수 있었고, 무게 감량은 0.2 g을 나타내었다. 이것은 ASTM G 48-00에서 명시한 0.025 mm를 초과한 깊이로서 따라서 침지 시험을 통한 시험편의 임계공식온도는 55°C임을 알 수 있었다.

3.2 정전위 방법에 의한 임계공식온도 측정

그림 3은 정전위 시험 동안 온도증가에 따른 전류밀도의 변화를 보여주고 있다. 60°C 이전의 온도에서는 단지 미세한 전류밀도 값을 나타내다가 61°C에서 급격하게 전류밀도 값이 증가하여 100 μA/cm²의 임계전류밀도 값에 도달하는 것을 관찰할 수 있었다. ASTM G 150-99 시험방법에 따른 정전위 분

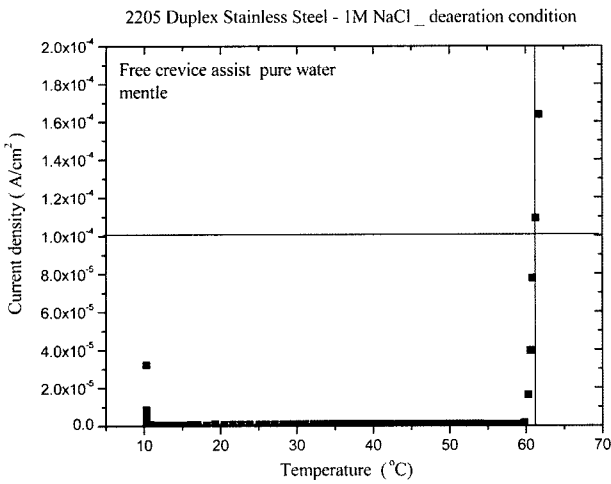


Fig. 3. CPT of 2205 duplex stainless steel measured by potentiostatic test in 1 M NaCl (under deaerated condition).

극시험을 통한 임계공식온도는 61°C임을 알 수 있었다.

3.3 동전위 방법에 의한 임계공식온도 측정

그림 4에서 보는 바와 같이 통기 상태에서의 전류밀도 값이 탈기 상태에서의 전류밀도 값보다 다소 높게 나타났으나 공식전위에는 차이가 없음을 알 수 있었다. 또한, ASTM G 150-99 시험방법에서 사용하는 1M 염화나트륨 용액에서는 1 VSCE 아래에선 공식 전위가 나타나지 않은 반면에 ASTM G48-00에서 사용하는 염화 제 2철과 1 wt% 염산을 혼합한 용액에서는 0.8 VSCE의 에서 공식 전위를 나타내었다.

그림 5는 온도를 증가시키면서 각 온도에서 실시

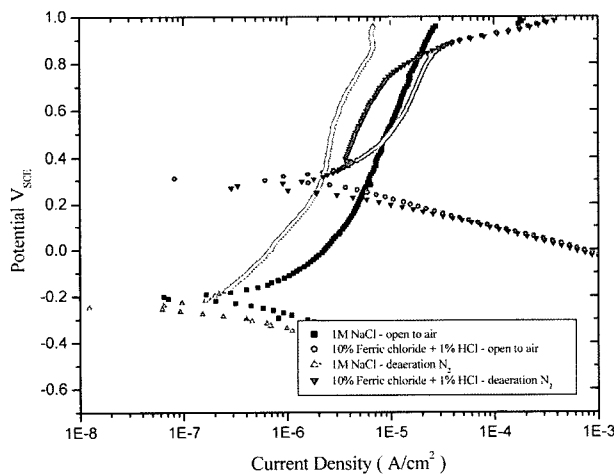


Fig. 4. Potentiodynamic polarization test results of 2205 duplex stainless steel in 1 M NaCl and 10 wt% FeCl₃ + 1 wt% HCl solution under the conditions of open-to-air and deaeration at ambient temperature.

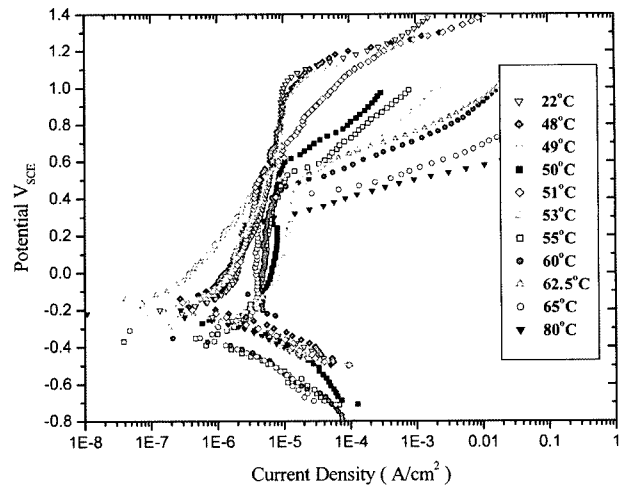


Fig. 5. Potentiodynamic polarization results of 2205 duplex stainless steel in 1 M NaCl solution increasing temperature.

한 동전위 분극곡선을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 50°C 이하의 온도에서는 유사한 분극곡선을 나타내다가 50°C 이상의 온도에서는 급격한 공식 전위의 감소가 관찰되었으며 이후 온도 증가에 따라 공식전위가 서서히 감소함을 알 수 있었다. 따라서 동전위 분극법에 의한 임계공식온도는 50°C임을 알 수 있다.

4. 고 찰

앞에서 이미 언급하였듯이 전기화학적 기법을 이용하여 측정한 임계공식온도에는 전위의 영향을 받는 전위 종속 임계공식온도와 전위에 무관한 전위 독립 임계공식온도가 존재한다. 그림 6은 공식의 발생을 온도 및 전위의 함수로 나타낸 것으로 인가전위에 따른 공식의 발생과 온도와의 관계를 보여준다.

음영부분은 전위와 온도의 함수로 준안정 공식이

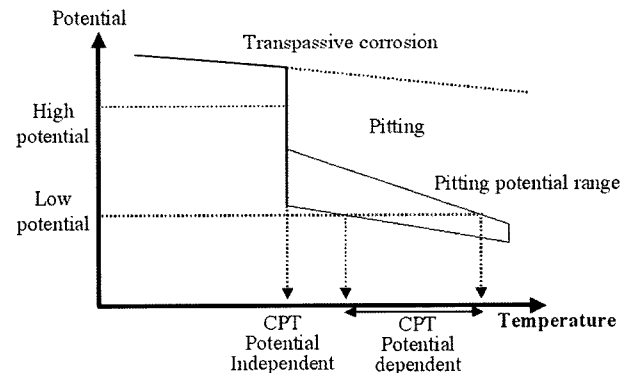


Fig. 6. Effects of potential and temperature on the pitting corrosion of stainless steels showing potential dependent or potential independent CPT.

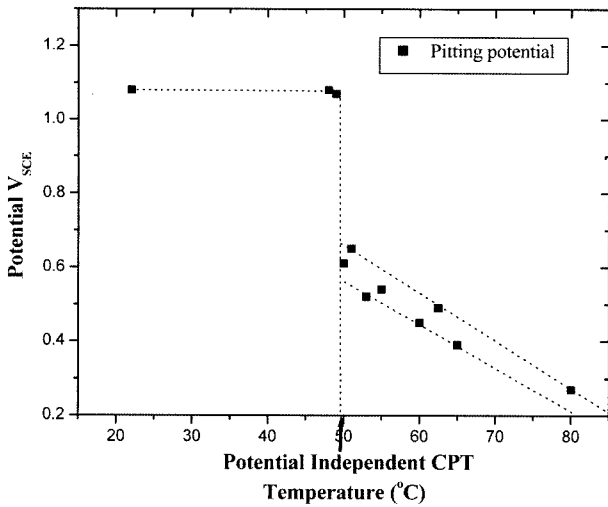


Fig. 7. Pitting potentials of 2205 duplex stainless steel measured after potentiodynamic polarization tests increasing temperature.

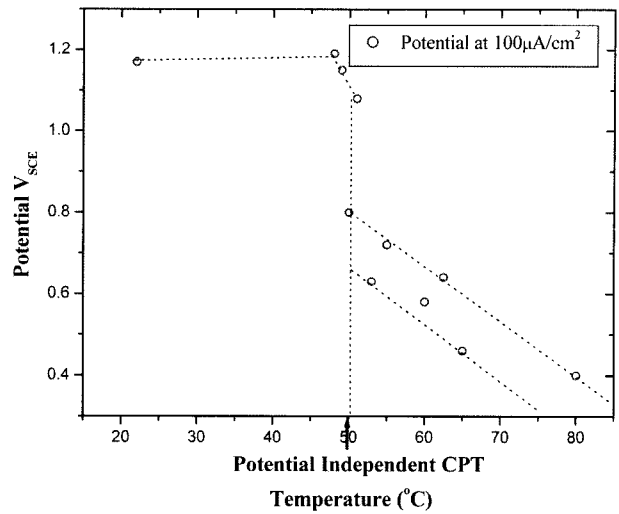


Fig. 8. Potentials at 100 μA/cm² of 2205 duplex stainless steel measured after potentiodynamic polarization tests increasing temperature.

발생하는 범위를 나타낸 것이다. 주어진 온도에서 측정된 전위의 값이 다양하게 나타나는 것으로부터 공식발생과정이 매우 임의적인 것을 알 수 있으나 일반적으로 공식을 발생시키는 전위는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인다.

전위 종속 임계공식온도는 전위 독립 임계공식온도 보다 높은 온도를 나타내며 전위 종속 임계공식온도의 최소값이 전위 독립 임계공식온도가 되는 것으로 간주 할 수 있다. ASTM G 150-99 시험방법에 따르면, 전위 독립 임계공식온도는 스테인리스강의 경우 700 mV_{SCE}의 인가전위를 사용하여 결정하지만, 전위결정에 불확실하다고 판단될 경우에는 다시 700 mV_{SCE} 보다 100 mV_{SCE} 높은 전위인 800 mV_{SCE}를 인가하여 같은 임계공식온도를 나타내는지 즉 임계공식온도를 재확인하도록 제안하고 있다.

그림 7은 그림 5의 동전위 분극곡선에서 관찰한 공식전위를 온도의 증가에 따라 표시한 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 온도증가에 따라 공식전위의 급격한 감소가 일어나는 온도를 확인할 수 있는데 이 값을 동전위 분극곡선으로부터 구한 임계공식온도로 판단할 수 있다. 한편, 그림 8은 정전위 분극 시험에서 임계공식온도로 정의하는 임계전류 밀도 값인 100 μA/cm²에 일치하는 전위값을 그림 5의 동전위분극곡선에서 읽은 후 이 값을 온도의 증가에 따라 표시한 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 그림 7에서의 경우와 마찬가지로 온도 증가에 따라 전위의 급격한 감소가 관찰되었으며, 이때의 온도값이 그림 7에서 관찰한 온도값과 정확히 일치함을 알 수 있었다. 따라서 이 값을 동전위 분극시

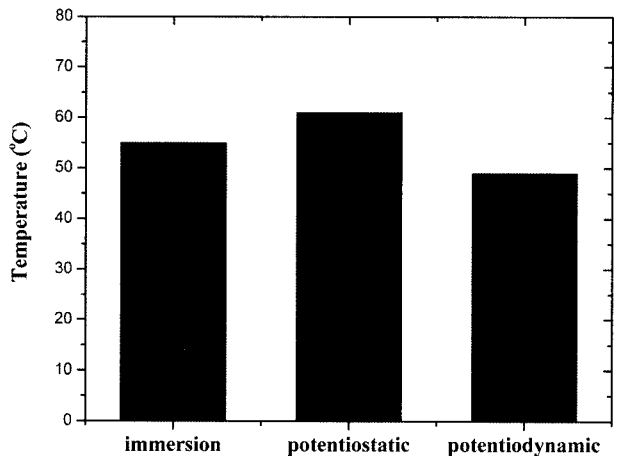


Fig. 9. CPTs of 2205 duplex stainless steel determined by three independent test methods such as immersion, potentiostatic and potentiodynamic polarization.

험에서 구한 임계공식온도로 판단할 수 있다.

그림 9는 세 가지 독립적인 시험 방법에 의하여 측정된 상용 2205 이상 스테인리스강의 임계공식온도를 서로 비교한 것이다. 침지시험의 경우 55°C, 정전위 분극 시험 61°C, 동전위 분극 시험 50°C의 결과를 각각 나타내어 정전위 시험의 경우가 가장 높은 값을, 동전위 시험의 경우가 가장 낮은 값을 나타내었고, 침지시험의 경우가 그 중간 값을 나타내었다. 침지시험의 경우 임계공식온도를 측정하기 위하여 5°C 단위로 온도를 증가시키기 때문에 5°C 낮은 동전위 분극 시험의 결과와 6°C 높은 정전위 분극 시험의 결과는 비교적 일치하는 값으로 생각할 수 있다. 정전위 분극 시험으로부터 얻은 임계공식온도가 가장 높은 온도를 나타낸 이유는 동전

위 분극 시험의 경우 일정한 온도에서 인가전위를 증가시키면서 시험이 실시되는 반면 정전위 분극 시험의 경우는 일정한 인가 전위에서 온도를 증가시키면서 시험이 실시되므로 온도의 관점에서 동전위 분극 시험이 정전위 분극 시험의 경우보다 상대적으로 가혹한 시험환경에 기인하는 것으로 사료된다.

5. 결 론

2205 이상 스테인리스강의 임계공식온도는 동전위 분극시험의 경우 50°C, 침지시험의 경우 55°C, 정전위 분극시험의 경우 61°C를 나타내어 침지방범이 5°C 단위로 온도를 증가시킨다는 것을 고려하면 방법에 상관없이 비교적 유사한 값을 나타내었다. 그러나 동전위 분극시험의 경우가 가장 낮은 값을, 정전위 분극시험의 경우가 가장 높은 값을 나타내어 동전위 분극시험의 경우가 가장 가혹한 시험 조건임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. R. J. Brigham, E. W. Tozer, Corrosion, 29 (1973) 33.
2. S. Bernhardsson, R. Mellstrom, B. Bro, Proc. Corrosion/80-NACE, Chicago, Paper No. 85 (1980)
3. R. Qvarfort, Corros. Sci., 28 (1988) 135.
4. P. C. Pistorius, G. T. Burstein, Corros. Sci., 36 (1994) 525.
5. G. T. Burstein, D. H. Davies, Corros. Sci., 20 (1980) 1143.
6. P. E. Arnvig, A. D. Bisgard, Proc. Corrosion /96-NACE, Denver, Paper No. 437 (1996).
7. KS D 0219, "스테인리스강의 염화 제 2철 부식 시험 방법" (1993).
8. ASTM G 48-00, "Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution", 191 (2000).
9. ASTM G 150-99, "Standard Test Methods for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels", 638 (1999).
10. P. E. Arnvig, R. M. Davison, Proc. 12th Int. Corrosion Congr., Houston, TX, September 19-24, Paper No. 209. (1993).
11. R. F. A. Jargelius-Pettersson, Corros. Sci., 41 (1999) 1639.
12. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", 2nd ed., Prentice-Hall. Inc. (1996).