

〈研究論文〉

AISI 304 스테인레스강의 應力腐蝕龜裂에 관한 연구

朴弼相*·尹勝烈*

A Study on the Stress Corrosion Cracking of
AISI 304 Stainless Steel

P. S. Park and S. R. Yoon

Abstract

Stress corrosion cracking phenomenon of the commercial type 304 stainless steel wire in the boiling 42% magnesium chloride solution has been investigated. Main experimental techniques were to measure the time to failure of the wire varying the applied tensile stress, to follow potential of the material versus time, to observe potentiostatic polarization behavior, and to examine the microstructure of the failed specimens. Results showed that every crack propagates in the transgranular fashion. With the more applied stress up to 53,200 psi, the more crack density appeared per unit length of specimen and the less time was taken to the final fracture. The role of applied stress seemed to be involved both in the crack initiation and in the crack propagation, but more pronounced in the latter process. Potential vs. time curve and potentiostatic polarization behavior of the wire indicated that a passive film would be present on the corroding specimen surface. Breaking of such a film induced by strain due to the applied stress would initiate crack formation when anodic dissolution of the metal was followed at the resulting bare sites. It was found that crack propagation started at the base of a pit especially when large anodic current was forced to flow into the wire. A cathodic polarization to the potential slightly more active than the steady state corrosion potential retarded remarkably the time to failure of the wire specimen. Data revealed that such a slight cathodic protection was slowing down crack propagation.

抄 錄

끓는 42% 염화마그네슘 용액내에서 引張應力を 받는 市販 304 스테인레스강선의 應力腐蝕龜裂 현상을 賦課應力を 달리하면서 材料의 破壞時間測定, 電位測定, 分極性質觀察, 顯微鏡組織 檢査등을 통하여 조사하였다. 그 결과 모든 균열의 형태는 粒內龜裂이었으며, 부과응력이 증가함에 따라 試片의 단위길이 당 나타나는 균열의 개수는 증가하였고 재료의 파괴시간은 감소하였다. 부과응력은 균열발생 및 전파에 모두 중요한 역할을 하는 것 같았는데 특히 균일전파에는 부과응력이 반드시 필요하였다. 재료의 電位-時間 曲線과 定電位 分極性質을 측정한 결과 本實驗條件에서 應力腐蝕龜裂이 일어날 때 재료표면에는 不動態 피막이 형성되는 듯하며, 부과응력을 받는 재료에 스트레인 발생할 때 이 피막이 파괴되고 여기에 금속의 溶解反應이 집중되어 균열이 처음 발생하는 듯하다. 재료에 큰 陽極電流를 흘려보낼 때는 균열의 전파는 피트의 基底에서 시작되었다. 정상상태의 腐蝕電位보다 약간 active 한 電位로 陰極分極시켰을 때 재료의 應力腐蝕龜裂현상을 상당히 지연시킬 수 있었는데, 이는 균열전파를 억제하기 때문인 것으로 나타났다.

* 한양대학교 공과대학 재료공학과

I. 序 論

Austenite系 스텐레스鋼은 機械的性質 및 溶接性이 좋으며 均一腐蝕에 대한 耐蝕性이 좋아서 여러 工場施設에 많이 사용하고 있으나 한가지 缺點은 특수한 腐蝕環境條件 (예를들어 염소이온을 함유한 용액)에서 引張應力을 받을 때 應力腐蝕龜裂(stress corrosion cracking, SCC)을 일으키는 점이다.

1940年頃 처음으로 Austenite系 스텐레스鋼의 SCC가 報告된 이래 이에 대한 많은 연구가 행하여졌고^{1~9)} 여러가지 흥미로운 관찰 및 反應機構가 제안되어 왔는데 지금까지 여러사람들에 의하여 인정되고 있는 결론은 균열의 進行이 粒內行路(transgranular path)를 따르며, 대체로 80°C 이상에서만 일어나고, 合金內의 金屬學的 因子와 腐蝕環境內의 化學的 要素가 긴밀하게 연관되어 금속의 파괴를 일으킨다는 것이다. 그러나 f. c. c 구조로서 展性이 좋은 Austenite系 스텐레스鋼이 염소이온을 함유하는 용액내에서 왜 粒內龜裂과 같은 脆性을 갖게 되는가 하는 기본적인 문제는 아직도 충분히 이해되고 있지 않은듯 하며 여러 研究者에 따라 주장하는 바가 서로 틀리고 있다.

SCC 반응기구로 제안된 것은 電氣化學的理論, 水素脆性理論, 應力吸着 균열 理論으로 大別할 수 있다. 전기화학적이론은 금속내에 존재하는 어떤 active path, 예를들어 부식에 민감한 상이나 slip 面을 따라 금속의 anodic 용해반응이 선택적으로 일어난 것이라는 것에 그 要點을 두고 있다. 부식에 민감한 상은, 龜裂尖端部分에 應力의 집중으로 인한 塑性變形에 의하여 形成된 martensite와 유사한 상이라고 가정되었거나¹⁰⁾ 실험을 통하여 주장되었고¹¹⁾, 또 부식반응이 진행되는 동안 鋼內에 침투된 水素原子 때문에 형성된 hydride 상이 될지도 모른다고 제안되고 있다¹²⁾.

Slip 面이 active path로 작용할 때, slip-dissolution model이라고 간략하게 불리어지는 SCC 이론은 Hoar¹³⁾, Logan¹⁴⁾, Smith와 Staehle¹⁵⁾등이 지지하여온 것으로 염소이온을 포함하는 부식용액과 접한 austenite系 스텐레스鋼이 인장응력을 받을 때 active slip 面을 따라 이동하는 dislocation이 材料表面에 축적되면 slip step이 형성되고 이 때문에 재료표면 위에 既存하였던 film이 파괴되어 이곳에 anodic 반응이 집중되며 따라서 균열이 발생되고 계속적인 slip step의 발생으로 결국 slip 面을 따라 균열이 진행될 것이라는 假說이다.

Rhodes¹⁶⁾의 수소취성이론은 균열성장이 균열끝에서 일어나는 부식반응의 결과가 아니라 균열내부의 수소

이온은 cathodic 반응으로 환원되고 이때 생긴 수소원자가 응력을 받고있는 금속내로 침입하여 재료내부의 결합인 dislocation나 vancancy에 축적되어 수소분자로 결합되며 그 결과 나타나는 높은 압력이 이미 금속내에 존재하는 응력에 附加하여 금속의 파괴를 촉진시킨다는 것으로, Marek와 Hochman¹⁶⁾은 龜裂尖端部分의 수소이온농도는 pH 1 정도로서 體溶液의 4.5보다 현저히 다른 것을 증명하므로써 수소취성이온의 가능성은 지지하여 주고 있다.

응력흡착균열(stress sorption cracking) 이론은 금속학적 결합부분에 선택적으로 흡착한 어떤 陰이온들은 금속원자들 사이의 결합력을 감소시키며 그결과 금속 결합들이 쉽게 파괴될 것이라는 假說^{17,18)}로 Uhlig와 Cook¹⁷⁾은 MgCl₂ 용액에 적당한 양의 Sodium acetate, nitrate, iodide, benzoate 등을 첨가함으로써 SCC기억제되는 현상을 관찰했으며, 이러한 억제현상은 첨기이온의 흡착으로 인해 염소이온의 흡착이 감소됨으로써 SCC의 발생이 저지되는 것이라고 생각했다.

현재까지 國內에서는 이와같은 應力腐蝕龜裂에 관한 연구가 별로 진행되지 않았으며 나날이 증가하는 工場施設物에서 SCC로 인한 손실은 점점 커질 것이 예상된다. 더우기 均一腐蝕일 경우 시설물의 손상을 예측할 수 있으나 SCC로 인한 파괴는 예측되지 않을 때 갑자기 발생함으로써 시설물의 폭발사고 및 인명피해가 생기기 쉽다. 그러므로 SCC을 이해하며 未然에 방지하기 위한 많은 基礎研究가 國內에서도 있어야 하겠다. 이러한 이유에서 本 實驗에서는 市販 304 스텐레스鋼이 끓는 염화마그네슘 수용액내에서 인장응력을 받을 때 발생하는 SCC 현상을 금상학적 및 전기화학적 방법을 사용하여 조사하면서 文獻에 나타난 사실과 比較檢討하였다.

II. 實 驗

1. 材料 및 腐蝕溶液

재료는 직경 0.4mm의 市販 304 스텐레스鋼 wire를 사용하였다. wire 試片은 보통 쓰이는 U字型 시편보다 응력의 분포가 간단하여 應力評價가 용이하며 부식용액에 露出되는 면적을 작게할 수 있어서 表面의 化學的, 物理的 均一性이 우수할 때가 많다. 재료의 화학 조성 및 기계적성질은 Table 1.에 나타난 바와 같다.

부식용액으로는 끓는 42% 염화마그네슘수용액을 사용하였다. 상온에서 염화마그네슘의 용해도는 약 30%

Table 1. Chemical composition and mechanical properties of the material*
(Chemical composition)

Elements	Cr	Ni	C	S	Mn	P	Si	Fe
wt. %	18.19	32.06	0.005	1.31	0.02	0.56	balance	

(Mechanical properties)

Ultimate tensile strength		Yield strength**		Elongation %
kg/mm ²	psi	kg/mm ²	psi	
72.05	102,467	32.91	46,808	48.15

* Source: KIST

** 0.2% offset

내외로 위와 같은 농축용액을 만들기 위하여 일단 一級試藥 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (98% over)에 필요 양의 증류수를 가하고 끓는 온도까지 가열하였으며 항상 실험하기 직전에 새로운 용액을 만들어 사용하였다.

2. 實驗裝置

사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 腐蝕容器 A는 國產 耐熱硝子로서 체적은 200 ml 정도의 크기로 하였

다. 부식용기 外部는 니크롬선 D를 감아 powerstat를 통하여 용액의 加熱裝置로 사용하였고 合線 및 熱損失을 最少로 하기 위하여 石綿으로 부식용기 주위를 감쌌다. A와 비슷한 구조의 溶液豫熱容器 E는 실험하기전 open beaker에서 열화마그네슘용액을 끓이면 Mg^{+} 의 加水分解에 의하여 형성된 遊離 HCl의 蒸發¹⁸⁾을 막기 위하여 필요하며 stop coke를 통하여 A와 tapered joint로 연결하여 원하는 온도에서 끓는 용액을 주시 A에 이동시켜 사용할 수 있도록 하였다. 또한 농축 열화마그네슘용액은 미소한 온도변화에 따라 그 끓는 온도가 현저하게 달라지기 때문¹⁹⁾에 끓는 용액의 농축을 最少로 하기 위하여 water condenser G를 설치하였으며 온도측정은 수은온도계 F를 써서 행하였다. 應力賦課는 constant loading 방법을 써서 wire의 한 끝은 vise M으로 固定시키고 ball bearing J를 도르레로 사용하여 한 쪽 끝에 여러가지 무게의 저울추 모양의 납덩어리(납추) K를 달수 있도록 하였다. wire가 응력부식 균열로 끊어지면 납추는 바로 밑에 설치한 micro-switch L를 연결시켜 시계가 정지하도록 장치하여 정확한 破壞時間 T_f 를 얻도록하였다. wire가 부식용액에 노출되는 부분(다른 말과이 없는한 1cm)을 제외하고는 上下에 적당한 길이까지 teflon tape N으로 감아서 부식이 일어나는 곳은 溶液內로 한정하였는데 이렇게 함으로써 腐蝕溶液上의 vapor phase에서 재료가 파괴되는 것을 대부분 방지할 수 있었으나 더욱 완전을 기하기 위하여 나중에는 재료표면을 epoxy resin으로 일단 피복한 다음에 teflon tape로 감쌌다. wire가 실험장치의 一部와 접촉하는 부분 M, J등에는 모두 teflon tape를 써서 직접 접촉하지 않도록 하였다. 또한 용액의 漏出을 방지하기 위해서 부식용기 下端에서 wire가 들어가는 capillary 부분 P를 石綿으로 막았으며 실험이 끝난후 용액 제거를 편리하게 하기 위하여 stop cock Q를 장치하였다. 부식반응이 진행되는 동안 wire의 전위 측정에 쓰일 기준전극 I는 標準 calomel 電極(SCE)으로서 포화 KCl 용액이 들어있는 작은 容器 O에 담겨있고 상온에서 포화된 $MgCl_2$ 용액을 채운 salt bridge H는 tapered joint를 통하여 부식용기내로 들어가게 하였다. glass wool로 충전된 salt bridge의 tip은 필수록 wire 시편에 가깝도록 설치하였다.

定電位 分極實驗에 쓰일 網狀白金電極이 들어있는 容器 C와 부식용기 A사이에는 coarse sintered glass B를 설치 하여 두 용기내의 용액이 對流에 의하여 섞이는 것을 방지하였고 용기 C는 상온에서 포화된 $MgCl_2$ 용액으로 채웠다.

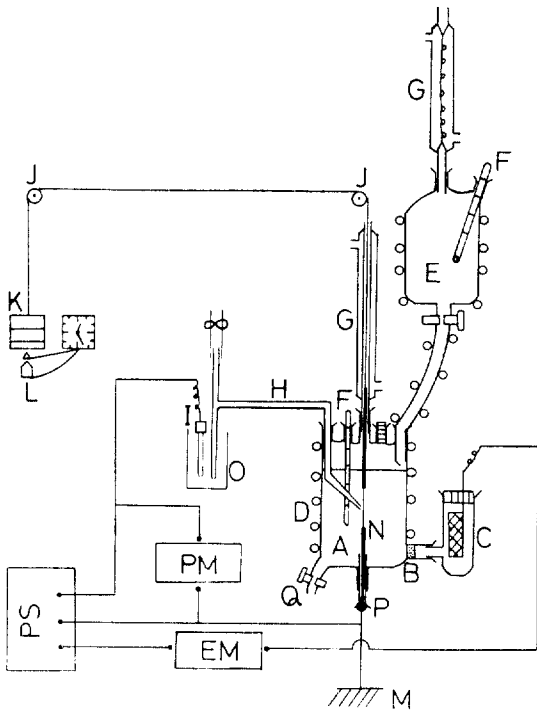


Fig. 1. A schematic diagrams of the experimental apparatus.

3. 實驗方法

本實驗에서 조사한 내용은 wire의 破壞時間 T_f 측정, wire의 電位測定, 定電位分極實驗, 光學현미경에 의한 현미경 組織檢査등이다.

먼저 賦課應力 變化에 따라 T_f 가 어떻게 변하는가를 확인하기 위하여 wire의 2cm 露出部分을 acetone, 증류수의 순서로 세척하고 부식용기 A내에 Fig. 1과 같이 장치하였다. 예열용기 E에서 154°C로 유지되며 끓는 염화마그네슘용액을 부식용기내로 注入시킨 직후 원하는 하중을 가하여 T_f 를 측정하였다. 이때 주입직후의 온도는 120°C 정도였으나 약 6분이내에 원하는 온도에 도달한후 계속 유지되었다.

재료를 市中에서 구입할때 wire는 직경 약 5cm의 reel에 감겨 있었는데 후에 확인된 사실이지만 reel의 中心쪽을 향한 wire부분은 compression 그 반대쪽은 tension을 받는 상태가 된다. 또 최종제품이 될 때까지 받은 cold work의 양이 wire 각 부분에 따라 틀리는 것이 보통이므로 殘溜應力의 영향도 고려하여 다음 실험부터는 재료의 전처리 과정을 아래와 같이 달리하여 표준방법으로 삼았다. 먼저 wire를 일정한 방향으로 stretching한 후 1,050°C, N_2 분위기하에서 1시간 annealing한 후 water quenching 하였다. water quenching 한 wire 표면을 1,000 mesh emery paper로 왕복 100번 문지른후 1cm를 제외하고 上下에 epoxy resin로 세번 피복하고 Teflon tape로 감았으며 露出部分은 acetone, 증류수로 세척한 후 실험하기 직전 10분간 상온에서 5ml HCl, 6ml H_2O , 89ml C_2H_5OH 의 혼합용액⁵⁾에 담그어 etching 시키고 증류수로 세척하여 사용하였다.

Wire 시편의 전위를 측정할때는 먼저 calomel 기준전극 및 salt bridge를 앞서 언급한 바와 같은 방법으로 설치한 후 부식용기내에 뜨거운 농축 염화마그네슘용액이 주입된 직후부터 602 B Keithley electrometer나 pH meter를 電位計로 사용하여 측정을 시작하였고 溫度差에 의한 電位差 및 liquid junction potential은 apparatus constant로 보고 補正하지 않았다. calomel전극은 실험중 다른 calomel 기준전극과 수시로 비교하여 전위값이 변하지 않은것을 확인하였다.

實電位 分極(potentiostatic polarization)實驗은 TOA potentiostat, YEW potentiometer, 電流計로써 keithley⁷⁾ electrometer를 Fig. 1에 나타난 회로와 같이 연결하고 부과응력을 가하거나 또는 가하지 않은 상태에서 행하였다. 부과응력을 가하지 않은 상태에서 정전위 분극실험을 할 때는 편의상 전형적인 H型 cell를 사

용하였는데 일단 wire 시편을 부식전위에 도달시킨후 手動式으로 potentiostat를 조절하여 wire의 設定電位를 一定時間 간격으로 一定量씩 계속 변화시키면서 먼저 陽極分極을 시킨후 다음에 陰極分極을 행하며 각 設定電位에서 나타내는 전류를 읽었다. 부과응력을 가한 상태에서 정전위 분극측정을 할 때는 wire 시편의 부식전위보다 active 하거나 noble한 전위를 potentiostat를 써서 미리 설정한뒤 뜨거운 부식용액이 부식용기내에 주입된 직후부터 electrometer에 나타나는 전류를 一定時間마다 측정하고 재료가 파괴된 후에도 원하는 시간만큼 측정을 계속하였다.

위와 같은 각 실험을 통하여 얻은 試片을 금상학적으로 조사하기 위하여 wire가 응력부식균열로 끊어진 후 끊긴 부분을 上下 2cm씩 잘라 증류수로 세척한 후 國產 homica (unsaturated polyester resin type)와 이에 따르는 경화제를 사용하여 cold mounting 하였다. mounting 된 wire는 #240, 600, 1,000, Cw abrasive paper로 polishing하고 0.5 μ alumina polishing powder로 다시 機械연마한 뒤 Marble's reagent (20ml HCl, 4g $CuSO_4$, 20ml H_2O)로 상온에서 3~5초 동안 etching, 증류수로 세척, filter paper로 표면의 습기를 제거하고 Nikon 광학현미경으로 균열의 현미경조직을 검사하였다.

III. 實驗結果 및 考察

1. 부과응력에 따르는 T_f 變化

Fig. 2는 부과응력의 변화에 따르는 wire의 파괴시간 T_f 를 측정한 결과이다. 화살표로 나타낸 것은 실험시간 내에서 파괴가 일어나지 않은 것을 말한다. 주어진 응력 하에서 얻어진 T_f 값은 상당히 분산되어 있는데 실험의 再現性은 부과 응력이 작아질 수록 점점 나빠지고 실험의 精密性은 없으나 實驗誤差 범위내에서 충분히 어떤 경향을 나타내 주고 있다. 이와같은 재현성의 缺如는 主로 材質表面 및 內部的 여러가지 결함과 앞서 언급한 바와같은 재료의 잔류응력 때문이라고 생각된다.

Fig. 2를 부과응력에 따라 대략 3부분으로 구별하여 검토하여 보면 아래와 같다. 첫째 부과응력이 약 5,000 psi 이하 일때는 Fig. 2의 실험 시간내에서 재료의 파괴를 볼 수 없었으며 약 5,000 psi의 응력을 받았을 때 어떤 시편은 약 850분이 경과 하여도 파괴가 일어나지 않았다. 따라서 본 실험에서 사용된 재료의 응력부식균열에 대한 發端應力(threshold stress)은 약 5,000 psi 이하에 있다고 할 수 있겠다. Hoar와 Hines

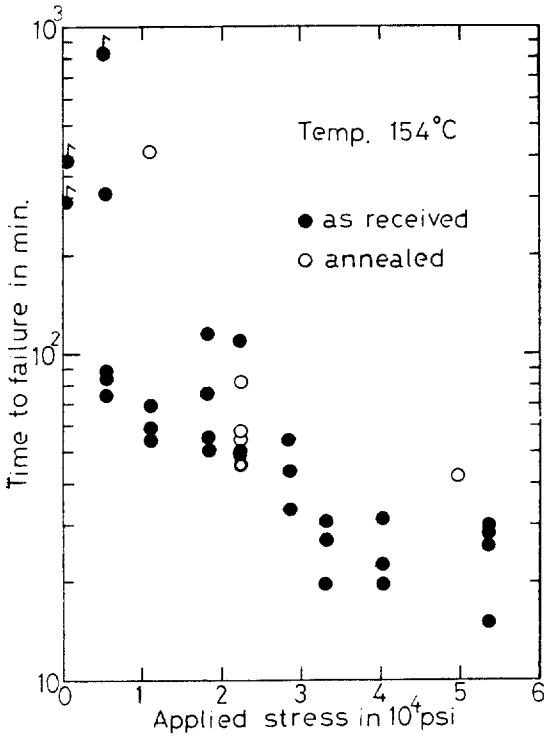


Fig. 2. Plot of time to failure versus applied stress.

2)는 짧은 염화마그네슘 용액 내에서 여러 종류의 austenite系 스테인레스鋼 wire에 대한 응력부식균열을 조사하고 약 20,000 psi보다 적은 부과응력하에서는 어떠한 균열도 발생하지 않는다고 報告했으며, Denhord²⁰⁾는 염화마그네슘용액에서 304스테인레스鋼이 10,000 psi이하의 부과응력을 받았을 때는 다만 오랜 시간이 지난 후에야 균열이 발생된다고 하였다. 물론 이러한 발단응력은 재료의 歷史, 形態 및 前處理 過程에 따라 좌우될 것이 예상되나 한 가지 확실한 점은 짧은 MgCl₂ 용액 내에서 304스테인레스鋼의 응력부식균열이 발생하려면 적어도 어느한계치 이상의 인장응력이 꼭 필요하다고 할 수 있다.

둘째, 부과응력이 5,000 psi以上부터 재료의 降伏強度(46,800 psi, 0.2% offset)이하의 범위에 있을 때, T_f는 대략 부과응력의 지수함수에 따라 감소하는 것을 볼 수 있는데 부과응력을 σ로 표시하면 T_f와 σ간의 관계를 나타내는 實驗式은 식(1)의 형태를 갖게 된다.

$$T_f = A \exp(-K\sigma) \dots \dots \dots (1)$$

여기서 A 및 K는 실험조건에 따르는 +값의 상수를 나타낸다.

셋째, 부과응력이 재료의 항복강도 前後부터는 실험 범위내에서 T_f가 거의 일정한 값을 나타내고 있음을 볼 수 있다.

Austenite系 스테인레스鋼과 농축염화마그네슘용액組에서 응력부식균열이 일어날 때 재료의 항복강도 근처에서 $\log T_f/\sigma$ 의 기울기가 변하는 사실은 문헌에 다수 발표되어 있는데^{2,4,20)} 탄성한계 내에서 응력 부식균열이 일어날 때와 塑性變形 되면서 응력부식균열이 일어날 때 부과응력의 역할이 달라서 위와같은 현상이 나타나는지 또는 부과응력의 역할은 一貫된 것이나 다른 부수적인 영향때문에 $\log T_f/\sigma$ 의 기울기가 변하는 것 인지는 그다지 설명하지 않고 있다. Smialowski와 Rychcik⁵⁾는 302 및 304 스테인레스鋼과 농축 염화마그네슘組에서 응력부식균열 현상을 관찰할 때 strain gauge 形態로 쪼른 板狀材料가 항복강도 이상의 부과응력을 받으면 위에 언급한 현상과는 상당히 틀린 현상을 발견하였다. 즉 부과응력이 항복강도보다 클때 처음에는 부과응력이 증가함에 따라 T_f가 감소하였으나 부과응력이 더욱 증가하면 T_f가 오히려 증가하였고 부과응력이 引張強度에 접근함에 따라 T_f가 다시 감소하는 현상을 보고하고 있다. 同 著者들은, 약간의 소성변형에서는 재료 내부의 dislocation이 planar array를 나타내는 반면 strain이 5%이상인 소성변형을 받으면 cellular dislocation 배열이 형성된다고 볼때²⁾, planar dislocation 배열은 SCC에 민감하고 cellular dislocation 배열은 SCC에 抵抗性이 있다고 결론짓고 있다.

Fig 2와 지금까지 설명한 사실을 종합해 볼 때, 농축 MgCl₂ 용액 내에서 304 스테인레스鋼이 나타내는 SCC에는 發端應力이상의 부과응력이 반드시 필요하며 그 역할은 재료 内部의 dislocation 배열과 상당히 관계 깊은 것 같다.

annealing 한 재료를 써서 T_f를 측정 한 것이 Fig. 2에 open circle로 표시되어 있다. 20,000 psi~50,000 psi 사이에서는 annealing을 하지 않았을 때 보다 T_f가 약간 증가하였는데 약 10,000 psi와 같이 작은 부과응력하에서는 현저히 T_f가 증가하고 있다. 이러한 현상은 예상한 바로서 annealing을 함으로써 재료 내부의 잔류응력이 제거되기 때문 이라고 생각된다. cold working 받은 금속재료 내부의 dislocation의 수는 soft annealed 된 재료에서 보다 10⁴~10⁶/cm²배나 많다고 알려져 있고 각각의 dislocation은 lattice strain과 관련된 결정내의 결함이므로 dislocation의 감소는 재료의 strain energy의 감소를 의미한다. annealed된 재료의 T_f가 증가하는 현상은 위의 사실로 미루어 보아 응력부식균열에서 lattice strain이 主要한 역할을 하고 있음을 나타내 주고 있다.

2. 賦課應力에 따르는 顯微鏡組織

부과응력을 달리하였을 때 나타난 균열의 모양을 큰

속현미경으로 조사한 결과가 Fig. 3에 실려 있다.

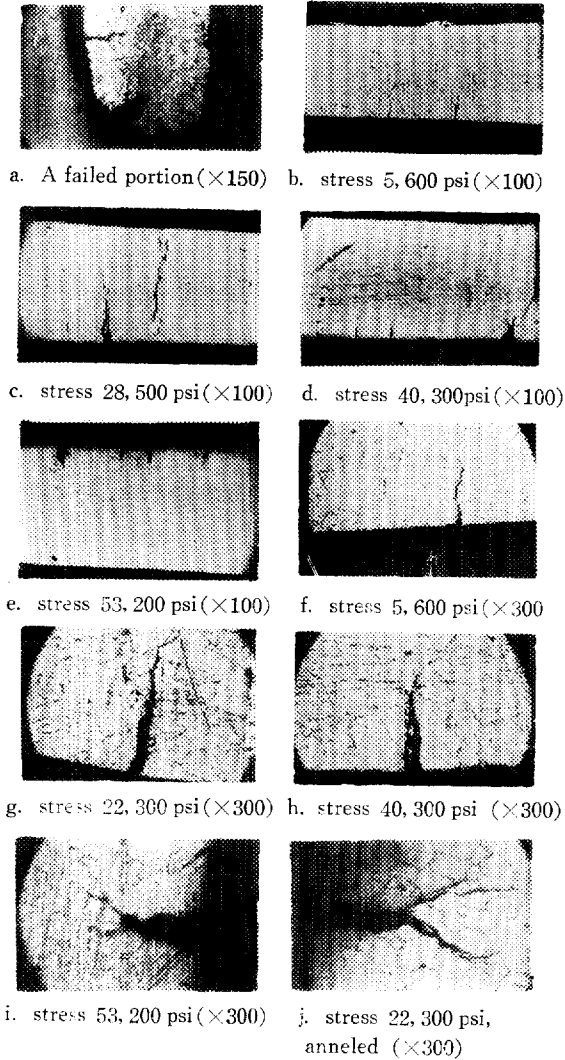


Fig. 3 Photomicrographs of stress corrosion cracking of commercial 304 stainless steel wire in boiling 42%, MgCl₂.

Fig. 3a에서 볼 수 있듯이 파괴가 일어난 부분이 외에 여러개의 작은 균열(secondary crack)들이 형성된 것을 알 수 있다. 이와같은 균열들은 균열의 진행 방향과 평행된 면으로 polishing될 때만 나타난 것이며, 많은 균열들이 실제로 존재하였을 지라도 polishing하는 면과 평행되지 않는 진행방향을 갖으면 실제 사진에서는 나타나지 않을 수 있다. Fig. 3b, 3c, 3d, 3e는 부과응력이 각각 5,600, 28,500, 40,300, 53,200 psi일때 annealing 하지 않은 wire의 SCC 결과 생성된 secondary crack들의 대표적인 것이다. 균열들이 주로 wire의 한쪽에서만 생성된 것을 볼 수 있는데

이것은 앞서 언급한 바와 같이 reel에 감겨 있을 때 tension을 받은 부분에서만 균열이 생성되었기 때문인 것 같다. 용액에 노출된 wire의 길이당 균열의 개수로 정의할 수 있는 균열밀도(crack density)는 부과응력이 증가함에 따라 증가하는 경향이 현미경조직검사를 할 때 수시로 관찰되었는데 Fig. 3b~3e는 이와같은 현상을 보이기 위하여 가장 전형적인 부분만을 나타낸 것이다.

Fig. 3f, 3g, 3h, 3i는 부과응력이 각각 5,600, 22,300, 40,300, 53,200 psi 일때 발견된 secondary crack들의 균열의 모양을 나타내고 있다. 균열의 진행은 모두 粒內균열(transgranular cracking)이었는데 annealing 하지 않은 시편에서는 wire 제조시 cold working의 영향을 뚜렷하게 나타내는 길쭉한 grain를 통하여 균열이 진행되고 있음을 볼 수 있고 annealing 한 시편(Fig. 3j)에서는 잘 형성된 grain을 통하여 균열이 진행되고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 3을 종합하여 검토해 보면 부과응력이 증가함에 따라 균열의 폭이 증가하는 경향이 있으며 균열의 길이는 짧아지고 균열밀도는 증가하는데 반하여 부과응력이 작을 때는 균열의 길이가 길며 균열밀도가 적다. 이러한 현상은 끓는 42% 염화마그네슘용액의 vapor相에서 316 스테인레스鋼이 SCC를 일으킬 때 Hawkes⁴⁾등이 관찰한 사실과 비슷한데, 부과응력이 작을수록 형성된 균열의 수는 적어지며 SCC는 국한된 개수의 균열을 통하여 일어나게되고 이때 T_i가 증가하는 반면에, 부과응력이 커지면 형성되는 균열의 개수는 많아져서 파괴가 일어나는 부분인 주 균열이 발생할 자리는 많고 이때 T_f가 감소하는 현상이 나타나는 것은 균열발생속도가 T_f에 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 따라서 破壞가 일어나는 시간은 이미 여러사람에 의하여 확인된 바와같이 균열발생시간과 균열전파시간으로 구분됨이 분명하다. 즉

$$T_f = T_i + T_p \dots\dots\dots(2)$$

식(2)에서 T_i는 龜裂發生時間(crack incubation period)이고 T_p는 龜裂傳播時間(crack propagation period)이다.

Fig. 3에서 부과응력이 크면 짧은 시간 동안에(짧은 T_f기간동안에) 균열의 개수가 많이 나타나고 부과응력이 적으면 그 반대 현상이 관측되는 것으로 보아 균열생성속도는 부과응력의 함수라고 생각할 수 있다. Fig. 2에서 T_f가 거의 일정한 값을 나타낸 부분은 부과응력이 어느 한계값(추측하건데 항복강도) 이상에 도달할 때 일단 T_i 및 T_p가 실험오차내에서 거의 비슷한 값을 갖게 되기 때문이라고 생각된다.

3. 電位—時間曲線

Fig. 4는 146°C에서 끓는 42% 염화마그네슘 수용액 내에서 응력을 받지않은 wire 시편의 전위를 시간에 따라 측정된 것이다. 대체로 각 곡선은 비슷한 형

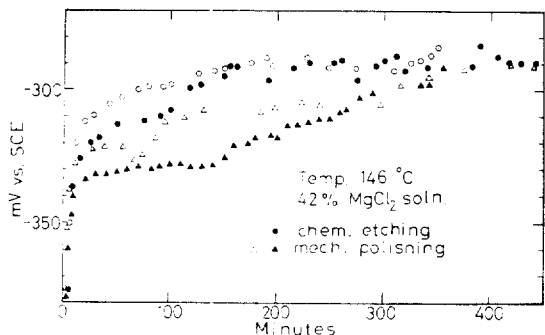


Fig. 4. Potential vs. time curve for unstressed specimens with different surface treatments.

태를 갖고있고, wire 전위는 최초의 active 한 값에서 noble 한 값으로 짧은 시간(10分) 내에 일단 급격히 상승하였다가 그후 얼마동안 (160分)까지는 서서히 증가하는 경향을 보였으며 나중에는 실험시간까지 그 증가속도가 아주느려서 거의 定常狀態에 있음을 알 수 있다.

1,400분대까지 실험하였을 때 wire 전위는 400分 대의 전위 $-290 \pm 10 \text{mv vs. SCE}$ 에 비하여 약 20mv 상승한 값을 나타내었는데 이는 평균 10分 동안에 0.2 mv의 상승률을 보인 것뿐으로서 편의상 400分 대의 전위를 정상상태의 부식전위, E_{corr} 으로 택하였다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 wire 표면의 前處理 과정은 初期 電位—時間 曲線의 모양을 약간 변화시키나 400분대에는 E_{corr} 값에 도달한 것으로 보아 전처리 과정이 틀리더라도 정상상태에 도달하였을 때의 wire 시편의 표면은 동일한 상태로 귀착됨을 알 수 있다. 그러나 시편의 전처리 과정은 다른 언급이 없는 한 앞서 실험방법에서 서술한 etching 과정을 포함시킨것을 표준방법으로 하였다.

Fig. 5는 부과응력을 달리하면서 wire 시편의 전위를 시간에 따라 측정된 것이다. 처음에 시편의 전위가 active 한 값에서 noble 한 값으로 급격히 상승하는 경향은 부과응력을 가하지 않았을 때의 대체로 비슷한 모양을 나타내나 한 가지 특수한 점은 wire의 전위가 시간에 따라 계속 증가하지 않고 어떤 最大電位 값, E_{max} 에 도달한 후 wire의 파괴가 일어날때 까지 (T_f 까지) 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타나고 있다. 또 E_{max} 에 도달하는 시간은 부과응력이 클수록 감소되고 있다.

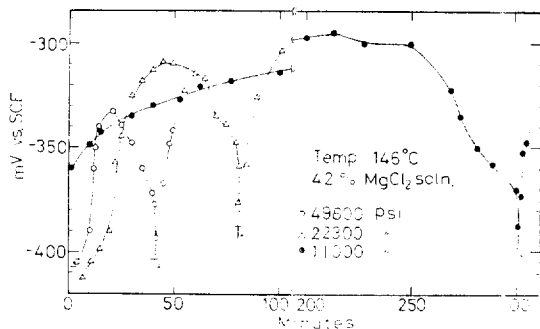


Fig. 5. Potential vs. time curve for stressed specimens.

이와같은 현상은 약간 형태는 틀리나 Hoar와 Hines¹⁾, Staehle과 그의 共同研究者²⁾들도 관찰한 바로서, 이들은 여러가지 스테인레스鋼 재료가 뜨거운 MgCl_2 용액내에서 인장응력을 받고 있을 때 電位—時間 曲線을 측정하고 모두 最大 電位가 나타남을 보고하고 있다.

Fig. 4와는 달리 부과응력을 가하였을 때 최대전위 값이 나타나는 사실은 잘 알려진 부식의 전기화학적 개념을 토대로 하여 다음과 같이 설명할 수 있다.

염화마그네슘용액에 노출된 wire 시편은 open circuit 상태에 있으므로 금속의 용해반응이 일어나는 陽極과 환원반응이 일어나는 陰極은 wire 시편이 용액과 접촉하는 全 面積에 걸쳐 분산된 상태에서 共存하게 된다.

이러한 상황에서 나타나는 wire 시편의 전위는 mixed potential³⁾이며 이때 모든 양극반응의 반응속도의 總和(즉 partial anodic current I_a 의 총화)와 모든 음극반응의 반응속도의 總和(즉 partial cathodic current I_c 의 총화)는 같다.

$$\sum I_a = \sum I_c \dots\dots\dots(3)$$

이제 양극반응과 음극반응이 모두 wire/용액 계면에서의 charge transfer 반응에 의하여 制禦되고 반응기구가 시간에 따라 변하지 않는다면 wire 시편의 부식상태는 대략 Fig. 6.과 같이 나타낼수 있다. 이 그림에서 알 수 있듯이 open circuit 상태의 wire 전위가 Fig. 4 및 5에서와 같이 noble 한 방향으로 상승하는 경로는 기본적으로 아래 기술한 2가지가 있다. ① $E_{11} \rightarrow E_{12}$; 양극반응은 A_1 으로 고정되고 음극반응이 $C_1 \rightarrow C_2$ 로 변할 때, 局部電流는 I_{11} 에서 I_{12} 로 증가한다.

② $E_{11} \rightarrow E_{21}$; 음극반응은 C_1 으로 고정되고 양극반응이 $A_1 \rightarrow A_2$ 로 변할때, 극부전류는 I_{11} 에서 I_{21} 으로 감소한다.

①의 경우는 시간이 경과함에 따라 환원반응에 참여하는 물질의 농도가 증가하거나 재료표면에서 환원반응이 일어날 자리가 증가하는 것을 뜻하므로 본 실험

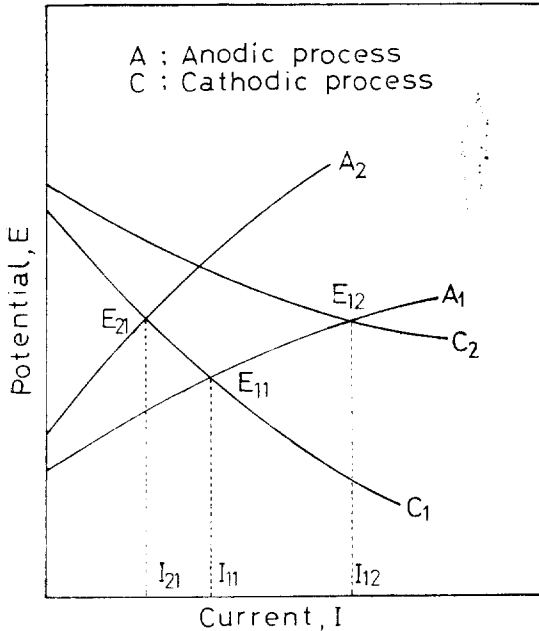


Fig. 6. A schematic diagram for understanding the location of the corrosion potential.

조건에서는 타당성이 없다.

②의 경우는 재료표면에서 산화반응이 일어날 자리가 감소되는 것을 뜻하며 따라서 Fig. 4와 Fig. 5에서 처음에 wire 전위가 상승하는 것은 wire 표면에 어떤 상태의 film이 형성되고 있음을 예측할 수 있다.

Fig. 5에서 최대전위값을 지난뒤 wire 전위의 감소는 Fig. 6의 $E_{11} \rightarrow E_{12}$ 과정의 역이라고 생각할 수 있으며 따라서 film의 파괴가 일어나는 상태가 된다. 그러므로 최대전위값은 결국 film의 生成過程에서 破壞過程으로 변경될 때 나타나는 현상이라고 할 수 있으며 film의 파괴과정을 균열의 발생과정이라고 가정하면 최대전위값에 도달이온 시간은 식(2)에서 균열발생 시간(T_i), 그후 T_i 까지의 시간을 균열전과시간(T_p)로 정의할 수 있다.

Fig. 5에 나타나듯이 부과응력은 T_i 및 T_p 에 모두 영향을 주는 것 같다. 즉 부과응력이 증가함에 따라 T_i 및 T_p 는 모두 감소되는 경향을 나타내고 있으며 부과응력이 점점 감소함에 따라 식(2)에서 T_i 가 T_p 時 間中 차지하는 비중은 크게 나타나고 있다.

Fig. 7은 단일 wire 시편에 여러가지 응력을 단계적으로 부과하고 제거하면서 wire 전위를 측정된 결과이고 Fig. 8은 일정한 부과응력 22,300 psi를 사용하면서 그 賦課時 間을 달리하였을 때 얻은 電位-時 間曲線이다. Fig. 7에서 처음 200분까지는 응력을 부과하지 않은 상태에서 wire 전위가 거의 일정한 값에 도달

하게 한후 22,300, 31,900, 46,700 psi의 인장응력을 그림에 나타난 바와같이 부과하거나 제거하였고 최종적으로 wire 시편을 ultimate tensile strength 이상의 응력을 가하여 시편을 파괴시키도록 한 것이다. 그림에 나타나듯이 주어진 응력이 부과되자마자 wire의 전위는 모두 급격히 active 방향으로 이동하였으며 그 정도는 부과응력이 46,700 psi일 때 40 mV 정도나 됨을 알 수 있다. 그러나 부과응력을 제거하면 wire 전위는 원상태로 복귀되며 재료의 파괴는 일어나지 않았다. 전위가 active 방향으로 이동하는 것은 Fig. 6에서 고찰한 바와같이 wire 표면에 형성된 film의 파괴에 기인하는 것 같으며 부과응력이 증가함에 따라 電位差가 증가하는 것은 부과응력이 클 때 wire 시편에 더 큰 strain이 발생한 결과 film으로 덮이지 않은 wire 표면이 더 많이 부식응액에 노출되면서 금속의 산화반응량이 증가 하였기 때문이라고 생각된다.

동일한 부과응력을 사용하면서 부과시간을 달리 하였을 때 (Fig. 8) wire 전위가 active 한 방향으로 하강

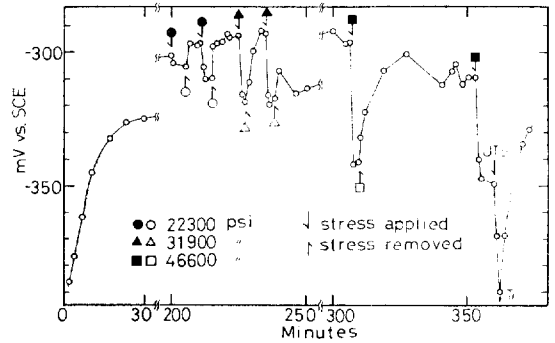


Fig. 7. Effect of stress on corrosion potential showing tensile stress is necessary for crack propagation.

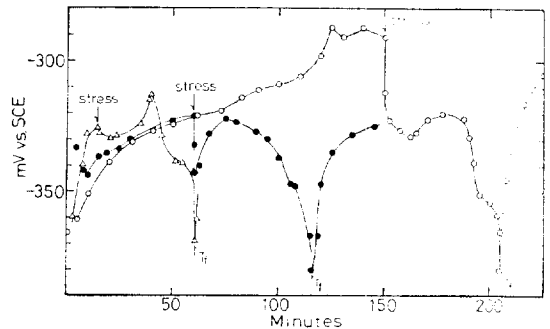


Fig. 8. Potential vs. time curve with different loading time. stress 22,300psi. 1 mark indicates loading time

한 정도는 부과시간이 15分, 60分, 150分일때 각각 5mv, 25mv, 35mv 정도였는데 동일한 용액에서 시간이 경과함에 따라 전위 하강이 커지는 것은 wire 표면에 형성된 film의 량과 관계가 있는것 같다. 즉 하중을 빨리 부과하였을 때에는 film이 wire 표면에 완전히 덮히지 않은 상태에 있었을 때이어서, 부과응력에 의한 wire 시편의 strain으로 wire 표면에 형성된 film의 일부가 파괴되어 새로운 露出面이 생성될지라도, 전체 anodic 전류중 새로운 노출면에서 차지하는 비율은 그렇게 많지 않은 것 같다. 이상적으로 생각할 때 오랜시간이 지나서 film이 완전히 wire 표면을 덮은 뒤에야만, 부과응력을 가하였을 때 film이 파괴된 자리에 anodic 반응이 집중되어 균열이 생성되고 이러한 균열에서 계속 anodic 반응이 진행되어 균열의 전파가 일어나는 듯 하다.

Fig. 7에서 부과응력을 가하였을 때 전위가 active 방향으로 이동하였다가 부과응력을 제거하면 다시 noble 방향으로 이동하는 것은 film의 파괴에 의하여 작은 균열이 생성되었다고 해도 이것을 계속전파시킬 만한 인장응력이 존재하지 않으면 재료의 응력부식균열을 일으킬수 없으며 다시 film이 再生되었기 때문이라고 생각된다. 따라서 부과응력은 균열발생(film의 파괴)에 충분조건이지만 필요조건은 되지않으며 균열전파에만 반드시 필요한 조건이 되는것 같다. 또 인장응력에 의한 균열발생과 균열전파는 獨立인 것이 아니라 從屬인 것이며 동일한 機構에 의하여 진행됨을 예측할 수 있다.

4. 定電位 分極實驗의 結果

Fig. 9는 끓는 42% 염화마그네슘 수용액내에서 부과응력을 받지 않은 wire 시편이 나타내는 정전위 분

극곡선이다. wire가 부식전위 E_{corr} 에 도달한 뒤 設定電位를 noble한 방향으로 계속하여 증가시키면서 먼저 陽極分極曲線을 얻었고 설정전위를 E_{corr} 로 감소시켰다가 다시 같은 방법으로 陰極分極曲線을 측정한 것이다. 陽極分極만 시켰을 때 wire 시편에는 많은 pit가 형성된 것을 발견할 수 있었는데 Fig. 9에서 wire 시편의 陽極分極曲線이 조그만 電位變化에도 큰 전류가 흐르는 것은 이와같은 pitting 현상 때문이라고 할 수 있다. 그림에 나타나 있지는 않지만 양극분극곡선을 얻은 뒤 wire 전위를 E_{corr} 로 감소시키는 과정에서 약 10여 mv 정도의 hysteresis 현상이 관찰되었는데 이것은 예상한 바로서 wire 시편의 표면상태가 달라지기 때문이던 그 정도의 차이는 시편에 따라 다소 다른 것을 볼 수 있었다.

陰極分極시켰을 때 특이한 점은 약 $-750 \sim -800$ mv. vs. SCE 근처에서 갑자기 변곡점이 나타나며 이때부터 시편에서 가스발생이 현저하게 일어나고 전류계의 눈금이 심하게 진동하는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 9에서 -800 mv vs. SCE 보다 active한 전위부터는 전류계에 나타난 最大 전류값을 취한 것이다. Staehle와 그의 共同研究者⁸⁾들은 여러가지 Fe-Cr-Ni 합금을 써서 이 재료들이 끓는 염화마그네슘 수용액에서 나타내는 陰極分極 特性을 조사하였는데 특기할 점은 -750 ± 50 mv vs. SCE 근처에서 현저한 전류의 감소가 있었다가 시편의 전위가 더욱 active한 값으로 변함에 따라 전류는 다시 증가하는 현상을 관찰하고 있다. 이와 같은 陰極分極特性은 위의 著者들이 제안한 바와같이 不動態現狀을 나타내는 전극이 passive 상태에 있을 때 이를 음극분극시키면 나타날 것이 예상되는데 passivation 전위 근처에서는 mixed potential 이론에 의하여 식(4)에 따라 I_{app} 가 감소하기 때문이다.

$$I_{app} = \Sigma I_c - \Sigma I_a \dots \dots \dots (4)$$

I_{app} 는 外部回路에서 부과된 전류를 나타내며 I_c 및 I_a 는 식(3)에서 정의한 바와 같다.

Fig. 9에서는 Staehle 등이 관찰한 바와 같이 현저한 전류의 감소는 나타나지 않았는데, active-passive atransition을 나타내는 재료가 passivation 전위보다 active한 전위로 분극되면 passive film은 불안정하게 되어 wire 표면은 passive 상태 때와 다른 transmission coefficient나 exchange current density를 갖는 상태가 될지 모르며 따라서 $-750 \sim -800$ mv. vs. SCE 보다 active한 전위에서이 gas 발생등은 wire 표면이 active 상태에 도달한 후의 電極及應 결과일지도 모른다.

Wilde⁹⁾는 304 스테인레스鋼板을 끓는 염화마그네슘 용액내에서 장시간 정전위 분극시킨후 鋼板에서 용해한

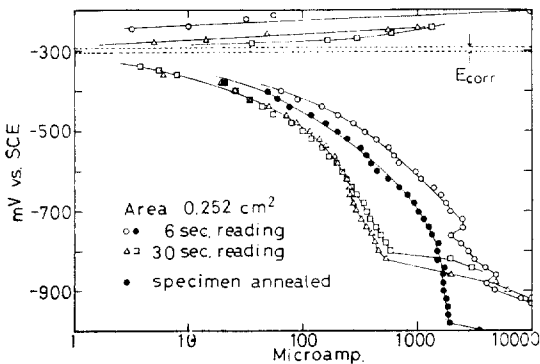


Fig. 9. Potentiostatic polarization behavior of the unstressed wire specimens in boiling MgCl₂ solution.

Fe⁺⁺, Cr⁺⁺, Ni⁺⁺의 양을 化學分析으로 결정하여 실제 양극분극곡선을 얻음으로서 실제로 304 스테인레스鋼이 끓는 염화마그네슘용액내에서 active-passive transition 을 일으키는 것을 확인하였다.

이상과 같이 추론하여 볼때 앞서 언급한 부식전위 보다 약간 noble 한 전위에서 현저한 pitting 이 발생하는 것은 본 실험 조건에서의 부식전위가 wire 시편의 critical pitting potential²²⁾ 근처에 놓여 있음을 입증한다. 따라서 앞서 電位-時間曲線에서 나타난 wire 전위의 상승 및 하강은 wire 표면의 passive film 의 형성 및 파괴과정으로 귀착 되겠다.

Fig. 10 은 정전위 상태에서 일정한 부과응력(22, 300 psi)을 가할 때 設定電位에 따라 T_f가 어떻게 변하는가 조사한 것이다. 화살표로 나타난 것은 실험시간내에서 파괴가 일어나지 않음을 나타낸다. open circle 은 open circuit 상태에서 얻은 최대전위값과 T_f의 data 인데 한 눈으로 비교하기 위해 실렸다.

Fig. 10 에서 설정전위가 noble 한 방향으로 증가함에 따라 일반적으로 T_f는 감소하고 있고 E_{max} 보다 noble 한 전위 이상에서는 거의 一定한 값을 나타내고 있다. 또 이와같이 陽極分極시켰을 때 육안으로 확인할 수 있는 검은색 피막이 wire 시편 표면에 형성된 것을 알 수 있었다. E_{max} 보다 active 한 전위에서는 T_f가 증가하였으며 -350mv. vs. SCE 근처에서는 실험시간내에서 wire 의 파괴가 일어나지 않았다. 이상으로 미루어 볼 때 본실험조건에서 소량의 陰極防蝕에 의하여 응력부식균열을 예방할 수 있음을 알 수 있다. 정상상태의 부식전위보다 약간 active 한 전위에서 이와같이 재료의 파괴가 지연되는 현상은 여러 研究者^{3,5,7)}에 의하여 발견되었는데 SCC 가 발생하려면 재료의 E_{max} 이 어떤 특정값인 critical potential⁷⁾보다 noble 한 값을 가져야 하며 이와같은 critical potential 은 18-8 스테인레스鋼과 끓는(130°C) 염화마그네슘용액組에서 -0.145 ± 0.0015vvs. NHE 로 보고되고⁷⁾ 있다. 이와같은 critical potential 은 부과응력의크기와 재료의 조성 및 부식용액의 농도 등 부식분위기에 따라 다를것이 예상되는데 본 실험조건에서는 22, 300 psi 응력하에서 critical potential 은 -350mv. vs. SCE 정도에서 정상상태의 E_{max} 가 -310 ~ -330mv. vs. SCE 이므로 open circuit 상태에서 SCC 가 일어남을 알 수 있다.

Fig. 11 은 일정한 부과응력 및 定電位下에서 시간에 따라 전류의 변화를 측정 한 것이다. 설정전위가 -200mv. vs. SCE 이상에서는 1,000 μA/cm² 이상의 큰 전류가 흘렀으나 깨스가 심하게 발생하여 전류의 값을 정확히 읽을 수 없었다. 初期 電流-時間曲線은 설정

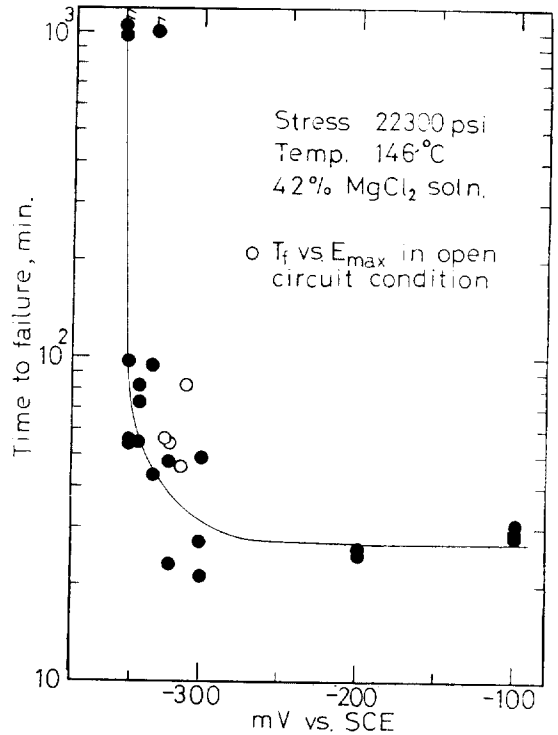


Fig. 10 Effect of applied potential on time to failure.

전위가 -300mv, -320mv, -340mv 로 고정되었을 때 陽極電流가 감소하는 경향을 보이며 -350mv. vs. SCE 일때는 적은량의 陰極電流가 증가하는 현상을 보이고 있다.

설정전위가 E_{max} 보다 noble 할 때는 처음 얼마동안은 陽極電流의 감소가 있은후 전류는 다시 증가하는 경향을 보이고 있는데 wire 가 파괴되는 순간 最大電流가 흐르면서 파괴후는 다시 감소하는 현상을 볼 수 있다. E_{max} 근처에 고정된 일정한 전위에서 양극전류의 감소는 앞서 Fig. 6 에서 언급한 바와같이 cathodic 반응이 C₁ 로 일정하다고 가정한다면 anodic 반응이 A₁ 에서 A₂ 로 변할 때 발생할 수 있으며 이것은 film 의 형성과정과 부합된다. 다음, 양극전류의 증가는 위의 설명한 바의 逆으로, 형성된 film 의 일부가 파괴되면서 그 부분에 anodic 반응이 국한되어 균열의 생성 및 전파를 일으키는 과정이라고 생각할 수 있다. wire 가 끊어진후 다시 anodic 전류의 감소가 나타난것은 破壞面에 film 이 생성되기 때문일 것이다, 또 -350mv. vs. SCE 에서 오랜 시간이 경과하면서 적은양의 음극전류의 증가가 나타나는 현상은 Fig. 6 에서 고찰하여 보

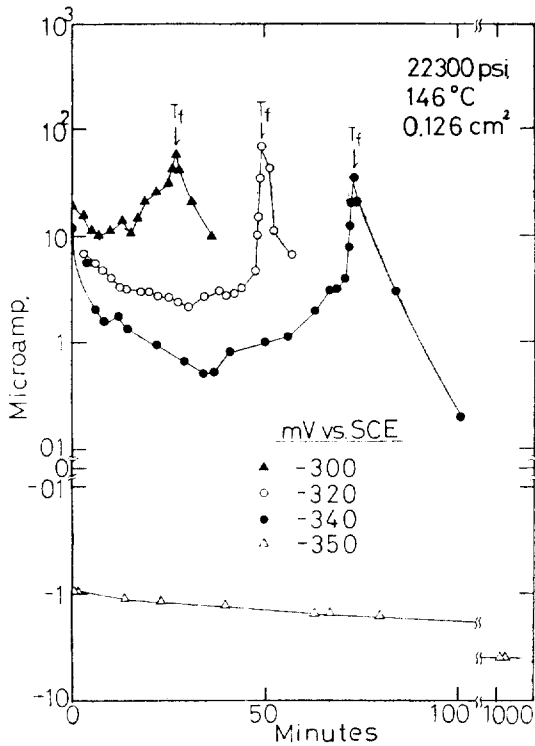
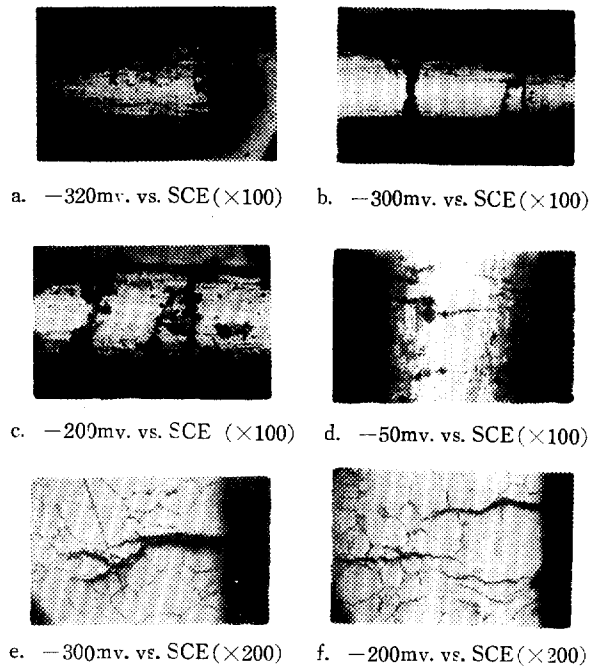


Fig. 11. Current vs. time curve for stressed specimen held at fixed potentials.

면 양극전류의 減少機構와 일관된 것으로서 wire 시편 표면에 film 생성 때문에 일어난다고 볼수 있다. 그러나 음극전류가 흐를 때는 설정전위가 E_{max} 보다 active 하기 때문에 설정전위가 E_{max} 보다 noble 할 때에 있었던 균열의 전과과정이 外部電源에서 흐르는 cathodic 전류에 의하여 억제되기 때문에 재료의 파괴가 일어나지 않는다고 생각된다. 따라서 cathodic protection에 의하여 SCC를 방지할 수 있는 것은 균열의 전과과정이 억제되기 때문이라고 추정할 수 있겠다. 본 실험에서는 anodic 반응과 cathodic 반응이 무엇인지 확인하려고 시도하지는 않았다.

Fig. 12a, b, c, d는 부과응력이 22,300psi에서 설정전위가 각각 -320mv, -300mv, -200mv, -50mv vs. SCC일때 試片의 파괴후 상태로 -320mv vs. SCE에서는 secondary crack과 pitting 현상을 관찰할 수 없었으나 -300mv vs. SCE에서는 secondary crack이 나타나며 -200mv vs. SCE 이상에서는 secondary cracks 및 pitting 현상이 현저히 증가함을 볼 수 있다. 즉 설정전위가 noble한 방향으로 증가함에 따라 균열의 밀도는 증가하며 Fig. 12 e, 및 f에서 볼 수 있듯이 균열은 open circuit 상태와 마찬가지로 粒內를 통과



g. -50mv vs. SCE (x300)

Fig. 12 Photomicrographs of stress corrosion cracking of annealed 304 stainless steel wire stressed at various applied potential.

함을 알 수 있다. 특히 설정전위가 -50mv vs. SCE이었을 때 발견된 secondary crack의 모양은 Fig. 12g

에서와 같이 pit에서 균열의 전과가 시작됨을 알 수 있는데 일반적으로 시편을 polishig 하는 방향이 균열을 진행방향과 일치할 때에만 이러한 pit에서 균열이 진행함을 관찰할 수 있을 것으로 추측된다.

III. 結 論

1. 용액은 42% MgCl₂ 용액내에서 304 스텐레스 鋼線은 應力腐蝕龜裂을 일으키며, 粒內行路를 따라 진행함을 확인하였다.

2. 賦課應力이 증가하고 設定電位가 noble 하여짐에 따라 試片의 단위길이당 나타나는 균열의 개수는 증가하고 재료의 破壞時間은 감소한다.

3. 부과응력은 균열발생 및 균열전과에 모두 중요한 역할을 하고 있는 듯하며 특히 균열전과에는 반드시 필요하다.

4. 재료표면에는 不動態 피막이 형성되는 것 같으며 부과응력을 받는 재료가 스트레인을 일으킬 때 이 피막이 파괴되고 여기에 금속의 溶解反應이 집중되어 균열이 처음 발생하는 듯하다.

5. 재료에 큰 陽極電流를 흘려보낼 때는 균열의 전과는 罅의 基底에서 시작된다.

6. 정상상태의 腐蝕電位는 약 290±10mv. vs. SCE로서 이보다 약간 active한 電位로 陰極分極시키면 재료의 파괴시간은 현저히 증가한다. 이는 소량의 陰極防蝕이 균열전과를 억제하기 때문이다.

後 記

본 연구는 1973년 한국부식학회 연구장려금으로 시작하였으며 국내 부식 및 방식문제 연구발전을 위하여 이와 같은 연구비를 마련하신 진민제 회장, 조종수, 김신극 양부회장 및 임원 여러분께 감사드립니다. 본 연구의 일부는 1973년도 한양대학교 후기 교내연구비로 이루어졌음을 아울러 밝힙니다.

References

1. T. P. Hoar and J. G. Hines, J. Iron steel Inst., 182, pp. 124~143 (1956)
2. T. P. Hoar and J. G. Hines, J. Iron steel Inst., 184, pp. 166~172 (1956)
3. S. Barnartt and D. Van Rooyen, J. Electrochem.

- Soc., 108, pp. 222~229 (1961)
4. H. P. Hawkes, F. H. Beck and M. G. Fortana, corrosion, 19, pp. 247t~253t (1963)
5. M. Smialowski and M. Ryckcik, Corrosion, 23, pp. 218~221 (1967)
6. P. R. Rhodes, Corrosion, 25, pp. 462~472(1969)
7. H. H. Uhlig and E. W. Cook, Jr., J. Electrochem. Soc., 116, pp. 173~177 (1969)
8. R. W. Staehle, J. J. Royuela, T. L. Paredon, E. Serrate, C. R. Morin and R. V. Farrar, Corrosion, 26, pp. 451~486 (1970)
9. B. E. Wilde, J. Electrochem. Soc., 118, pp. 1717~1725 (1971)
10. C. Edeleanu, J. Iron Steel Inst., 173 140(1953) by S. S. Birley and D. Tromans, Corrosion, 27, pp. 63~71 (1971)
11. S. S. Birley and D. Tromans, Corrosion, 27, pp. 63~71 (1971)
12. D. A. Vaughan, D. I. Phalen, C. L. Peterson and W. K. Body, Corrosion, 19, pp. 315t~326t (1963)
13. T. P. Hoar, Corrosion, 19, pp. 331t~338t(1963)
14. H. L. Logan, J. Res. NBS, 48, 99 (1952) By J. F. Bates and A. W. Loginow, Corrosion, 20, pp. 189t~197t (1964)
15. T. J. Smith and R. W. Staehle, Corrosion, 23, pp. 117~129(1967)
16. M. Marek and R. F. Hochman, Corrosion, 26, pp. 5~6 (1970)
17. H. H. Lee and H. H. Uhlig, J. Electrochem. Soc., 117, pp. 18~22 (1970)
18. Kohl Heing, Corrosion, 23, pp. 39~49(1967)
19. M. A. Streicher and A. T. Sweet, Corrosion, 25, pp. 1~6 (1969)
20. E. E. Denhard, Corrosion, 16, pp. 359 t~369 t (1960)
21. C. Wagner and W. Traud, Z. Elektrochem., 14, pp. 391~454(1938)
22. H. H. Uhlig and H. P. Leckie, J. Electrochem. Soc., 113, pp. 1262~1267 (1966)
23. D. L. Douglas, G. Thomas and W. R. Roser, Corrosion, 20, pp. 15t~28t (1964)