

〈 総 説 〉

오스테나이트계 스테인레스강에서의 입계부식  
- 시험 방법과 기구 이론을 중심으로 -

姜仁遠 · 邊秀一

한국과학기술원 재료공학과

A Review of Intergranular Corrosion of Austenitic Stainless Steels - Tests Methods and Mechanisms

In-Won Kang and Su-Il Pyun

Dept. of Mat. Sci. & Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology

ABSTRACT

The recent literature on the intergranular corrosion of austenitic stainless steels (SS) is reviewed with respect to test methods and theories. The test methods include standard methods for quality control and widely used non-standard methods. The relationship between the test methods and the dissolution behaviour of SS matrix and precipitate has been detailed. The proposed mechanisms are critically evaluated and are divided into Cr-depletion theory, strain theory, electrochemical theory, and solute segregation theory. Some recommendations for future work are proposed.

1. 서 론

오스테나이트계 스테인레스강(이하 SS라 약칭함)은 일반적으로 여러 종류의 부식성 분위기하에서 均一腐蝕에 대한 저항성이 우수하기 때문에 核發電關聯産業이나 化學工業을 비롯한 여러 산업계에서 광범위하게 이용되고 있다. 그러나 SS이 용체화 처리(solution anneal) 온도(약1050°C)에서 徐冷되거나 銳敏化온도 구간으로 알려진 450-870°C의 온도 범위에서 일정 시간 유지되어 銳敏化되면, 입계에 석출되는 Cr-탄화물로 인하여 특정한 부식환경에서 입계 또는 입계 근처를 따른 국부 부식(localized attack)인 입계 부식(intergranular corrosion; 이하 IGC라 약칭함)이 발생한다.<sup>1-4</sup> IGC가 발생하면

SS의 강도와 연성이 저하되어 사용에 제한을 받게 되므로, SS의 IGC를 방지하기 위하여 용체화 처리 온도에서 急冷하여 Cr-탄화물의 생성을 억제하는 등의 방법을 사용하고 있다.<sup>5</sup> 그러나 SS의 水冷시에도 두꺼운 제품의 중앙부의 입계나 용접시 용접 열영향부(weld heat affected zone)에서 발생하는 용접 부식(weld decay)에서와 같이, 銳敏化를 피할 수가 없어 IGC에 민감하게 되는 경우가 일어나게 된다.<sup>5,6</sup> 더우기 銳敏化되지 않아 남지할 만한 Cr-탄화물의 석출이 없는 SS의 경우에도 특정 용액에서 IGC가 일어난다.<sup>7,8</sup> 이와 같이 SS의 IGC는 재료와 환경 인자에 따라 복잡한 거동을 보인다. SS의 IGC 거동에 대해서는 많은 연구가 이루어져, IGC 敏感性을 탐지하기 위한 여러 시험법과 기

구(mechanism)에 관한 여러 이론이 제안되어 있다. 시험 방법에는 규격화된 시험 방법<sup>5,10</sup>과 이와는 별도로 제안되어 연구에 사용되는 방법<sup>6,11-16</sup>이 있다. SS의 IGC기구에 관해서는 다음과 같은 이론들이 제안되어 있다. 입계에 석출된 Cr-탄화물과 인접 기지(matrix)와의 상호 작용에 따라 Cr-고갈 이론(Cr-depletion theory)<sup>11</sup>, 전기 화학적 이론(electrochemical theory or noble carbide theory)<sup>2-4</sup>과 변형 이론(strain theory)<sup>2-4</sup>으로 나누어져 있다. 그리고 입계에 편석된 불순물에 의해 IGC 거동이 지배된다는 용질편석 이론(solute segregation theory)<sup>8</sup>이 제안되어 있다. 그러나 시험 방법에 따라 SS의 기지와 석출물을 용해시키는 거동이 다르고, IGC 敏感度를 탐지할 수 있는 정도가 다르다.<sup>6,13,17-22</sup> 따라서 연구 결과의 해석<sup>23, 26</sup> 뿐만 아니라 기구 이론마저 다르게 제안되어 있다.<sup>18</sup> 그러므로 SS의 IGC거동을 이해하기 위해서는 시험 방법과 이론 각각에 대한 이해와 아울러 이들 상호간의 연관성에 관해서도 이해를 해야 한다.

본 稿에서는 최근까지 발표된 문헌에 의해 SS의 IGC현상에 대한 시험 방법과 기구를 상호 연관성에 중점을 두어 고찰하고자 한다. 즉 현재 규격화되어 사용되고 있는 시험 방법의 특성을 알아보고, 이와는 별도로 제안되어 연구되고 있는 방법과 이미 규격화된 방법을 보완하기 위해 제안되어 있는 방법들을 정리하고자 한다. 그리고 현재 SS

의 IGC 기구로 제안되어 있는 이론들의 내용과 限界에 대해 考察하고, 시험 방법이 이들 이론과 어떤 관련성을 가지고 있는 지에 대해 살펴보고자 한다.

## 2. 입계 부식 시험 방법

대부분의 IGC 시험 방법은 SS의 제조 공정과 조성등의 변화가 SS의 IGC 敏感性에 미치는 영향을 평가하기 위하여 인위적으로 부식 속도를 가속화시킨 조건에서 행하게 된다. 그러므로 시험에 사용된 부식媒質은 실제로 재료가 사용되는 환경과 관계가 없을 수도 있으며, 사용된 鋼種에 따라 한 시험법에서 IGC가 일어나지 않았다가도 다른 시험법에서는 IGC에 敏感한 결과를 얻을 수가 있다. 따라서 한 시험법으로 행하여 얻어진 IGC 시험 결과로써 그 재료의 일반적인 IGC 敏感性을 나타내는 지표로 간주해서는 안된다. 또한 IGC에 대한 敏感性을 알아내기 위한 시험법은 다른 환경하에서 均一腐蝕, 공식(pitting), 또는 응력 부식 균열 등에 대한 抵抗性을 예측하는 데 아무런 상관이 없다<sup>19</sup>는 것을 유의하여야 한다.

일반적으로 SS가 銳敏化되면 Table 1의 예에서와 같이 Cr-탄화물을 비롯한 여러 가지 상(phase)들이 입계에 석출하게 된다.<sup>2-4,19,21,22,27</sup> 이 때에는 초산, 불산, 유산, 질산, 인산, 황산과 아황산 등의 일반적인 산에서 IGC가 발생한다고 보고되어

Table 1. Grain Boundary Particle Compositions From Sample 316LN-3, Wt% (Values are Mean  $\pm$  One Standard Deviation for Measurements from at least 10 Particles Each. Only One Cr<sub>2</sub>N Particle was Measured.)<sup>27)</sup>

Particle	Fe	Cr	Ni	Mo	Al	Si	P	C	N
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	17.3 ±0.5	63.1 ±0.6	2.3 ±0.1	12.0 ±0.8	-	-	-	5.3	-
Laves	35.0 ±1.0	12.6 ±2.0	2.8 ±0.2	45.2 ±1.6	0.7 ±0.4	2.0 ±0.2	1.6 ±0.2	-	-
Z-phase	32.0 ±0.6	43.0 ±0.7	1.4 ±0.1	20.7 ±0.9	-	1.0 ±0.1	0.9 ±0.1	?	?
Cr <sub>2</sub> N	1.1	82.4	-	3.9	0.9	-	-	-	11.8
χ-phase	50.6 ±0.2	22.5 ±0.3	2.7 ±0.1	21.1 ±0.1	-	0.7 ±0.1	0.7	-	-

져 있다.<sup>19, 25, 26)</sup> 그러나 용체화 처리가 되거나 銳敏化 처리가 되지 않아 Cr-탄화물의 석출이 없는 SS은 일반적인 산에서는 IGC가 일어나지 않는다. 그러나 이 경우에도 KOH, FeCl<sub>3</sub>, CdCl<sub>2</sub>나 CrO<sub>3</sub>을 포함한 고온의 용액<sup>21)</sup>이나, Ce<sup>4+</sup><sup>17, 33)</sup>, Cr<sup>6+</sup><sup>7, 8, 17, 18, 29, 30)</sup>, Mn<sup>7+</sup><sup>33)</sup>나 Fe<sup>3+</sup><sup>17)</sup>를 함유한 묽은 질산 용액과 높은 電位<sup>19)</sup> 하에서 IGC를 일으킨다고 알려져 있다. 이와 같이 시험 용액에 따라 銳敏化된 SS와 그렇지 않은 SS의 IGC 거동이 차이가 나기 때문에, 두 경우를 같은 기구로 해석하느냐에 대해서는 異見<sup>23-26)</sup>이 있다. 그리고 다른 시험에 의한 연구 결과를 토대로 기구 이론마저 다르게 제안되어 있는 실정이다. 그러므로 각 시험법들의 특성과 차이점을 명확히 구별하는 것이, SS의 IGC 기구와 거동의 이해에 필요하다. 이를 위하여 本節에서는 규격화된 SS의 IGC 시험법을 ASTM을 중심으로 고찰하고, 규격화되지는 않았지만 연구자들에 의해 광범위하게 사용되고 있는 시험법들을 略述하고자 한다.

현재 SS의 IGC 敏感性을 탐지하기 위하여 ASTM에서는 A-262<sup>29)</sup>에 한 가지 전해부식법과 다섯 가지의 熱酸 시험법을 규정해 놓았으며, KS<sup>10)</sup>에서도 ASTM과 유사한 시험법을 도입하고 있다. ASTM-A-262의 방법 A는 10% 옥살산 부식 시험법으로서 시험은 20~50°C의 10% 옥살산 용액 중에 시편을 양극으로 하여 1A/cm<sup>2</sup>의 전류를 90초간 통해 전해 부식시킨 후 현미경으로 부식면의 조직 검사를 하여 다른 熱酸 시험의 필요 여부를 판별한다.<sup>29)</sup> 이 방법은 熱酸 시험을 하기 전의 선별 검사법으로 이용되며, 많은 수의 시편을 단시간에 적은 비용으로 선별하여 합격시킬 수 있으나, 선별할 수 있는 비율이 낮다.<sup>32)</sup> 이 시험에 합격되면 다음의 熱酸 시험은 생략할 수가 있다. 그러나 이 시험에서 합격되지 않을 경우에는 Table 2에 추천된 방법에 따라 鋼種別로 熱酸 시험을 행하여야 한다.<sup>9, 10-5, 22)</sup> Table 2 내의 熱酸 시험과 10% 옥살산 부식 시험 사이의 네모테안에 있는 鋼種은, 각 熱酸 시험에 대하여 10% 옥살산 부식 시험이 적용될 수 있는 것을 표시한다. 또한 각 熱酸 시험의 아래에 각 시험에서 검출되는 Cr-탄화물 또는  $\sigma$ 상과 鋼種과의 관계를 표시하고 있다. 銳敏化된 SS의 IGC 敏感性을 탐지할 때, 이 시험에서 합격되지 못하는 경우에는 반드시 熱酸 시험을 행하여야 하는 이유는 다음과 같다.<sup>22)</sup> 이 시험법의 시험 조건은 SS의 조성에 따른 1M 황산 용액에서의 陽極分極曲線과 각

시험 용액의 腐蝕電位를 표시한 Fig. 1에서 보듯이, 다른 시험법에서와는 달리 시편이 過不動態 영역의 매우 높은 陽極電位로 分極된다. 이 電位 범위에서는 Cr량이 증가함에 따라 SS의 부식 속도가 증가하게 된다. 이는 腐蝕電位가 活性態 영역과 不動態 영역에 있는 다른 시험법들이 Cr양의 증가에 따라 부식 속도가 감소하는 것과 상반되게 된다. 따라서 임계 근처에 Cr-고갈역이 없어도 임계에 Cr이 많은 탄화물 등이 존재하게 되면 IGC가 발생하므로, Strauss법 등의 다른 熱酸 시험법에 비해 銳敏化된 조직의 탐지에 적합하지 못하기 때문이다. 옥살산 시험에서는 Table 1에 예시된 것처럼 Cr과 Mo이 많은 SS의 석출물들이 우선적으로 용해하게 된다. 이 때 임계 전위와 임계 pH가 존재하여, 上記 상들이 임계 전위 이상에서는 우선적으로 부식되고 임계 pH값 이하에서는 선택적 부식이 일어나지 않는다고 하였다. 316 SS을 10% 옥살산 시험으로 시험을 할 때, 銳敏化되지 않아 IGC에 민감하지 않은 경우에도 銳敏化된 경우에 나타나는 ditch 조직을 보이게 된다.<sup>31)</sup> 이를 상온의 10% 옥살산 대신 10% (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 용액에서 1A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 15~30초 동안만 전해 부식시키면 그러한 결점을 보완할 수 있다는 연구 결과가 발표되어 있다.<sup>31)</sup>

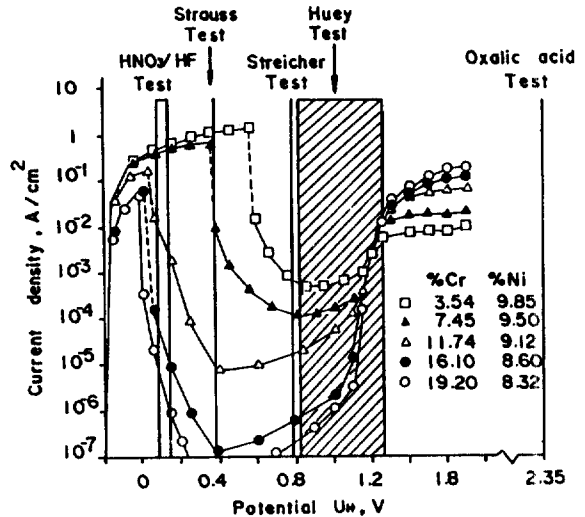


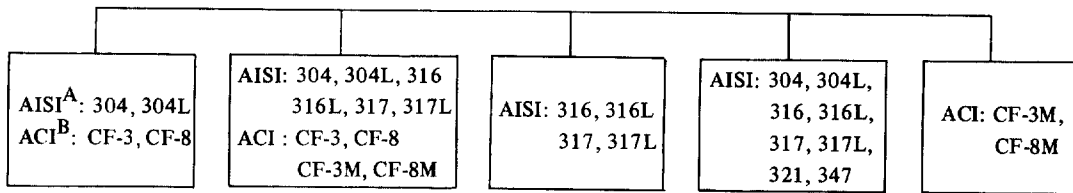
Fig. 1 Current density-potential curves of Fe-Cr-Ni alloys in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (90°C), ref. [13], and corrosion potentials of stainless steels in aggressive media used for testing the resistance to intergranular corrosion.<sup>22)</sup>

Table 2. Application of Evaluation Tests for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels<sup>9)</sup>

NOTE 1— For each corrosion test, the types of susceptibility to intergranular attack detected are given along with the grades of stainless steels in which they may be found. These lists may contain grades of steels in addition to those given in the rectangles. In such cases the acid corrosion test is applicable, but not the oxalic acid etch test.

NOTE 2— The oxalic acid etch test may be applied to the grades of stainless steels listed in the rectangles when used in connection with the test indicated by the arrow.

OXALIC ACID ETCH TEST



Nitric Acid Test <sup>C</sup> (240 h in boiling solution)	Ferric Sulfate-Sulfuric Acid Test (120 h in boiling solution)	Nitric-Hydrofluoric Acid Test (4 h at 70°C)	Copper-Copper Sulfate-Sulfuric Acid Test (24 h in boiling solution)	Copper-Copper Sulfate-50% Sulfuric Acid Testing Boiling Solution
Chromium carbide in: 304, 304L, CF-3, CF-8 Chromium carbide and sigma phase in: <sup>D</sup> 316, 316L, 317, 317L, 321, 347, CF-3M, CF-8M End-grain in: all grades	Chromium carbide in: 304, 304L, 316, 317, 317L CF-3, CF-8 Chromium carbide and sigma phase in: 321, CF-3M, CF-8M <sup>E</sup>	Chromium carbide in: 316, 316L, 316LN, 316N, 317, 317L	Chromium carbide in: 304, 304L 316, 316L, 317, 317L, 321, 347	Chromium carbide in: CF-3M, CF-8M

<sup>A</sup> AISI: American Iron and Steel Institute designations for austenitic stainless steels.

<sup>B</sup> ACI: Alloy Casting Institute designations.

<sup>C</sup> The nitric acid test may be also applied to AISI 309, 310, 348 and AISI 410, 430, 446, and ACI CN-7M.

<sup>D</sup> Must be tested in nitric acid test when destined for service in nitric acid.

<sup>E</sup> To date, no data have been published on the effect of sigma phase on corrosion of AISI 347 in this test.

SS의 鋭敏化로 인한 IGC의 敏感性을 탐지하기 위한 熱酸 시험법들 중 Strauss시험, Cu-가속시킨 Strauss시험과 Huey시험의 3가지 방법이 IGC 연구에 대표적으로 사용되었던 시험법이므로 이에 대해 우선 고찰을 한다. Strauss시험은 끓는 16% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+6% CuSO<sub>4</sub> 용액에서 72시간 동안 시험을 하는데, ASTM A393으로 제정되어 있었다. 그러나 SS의 C 함량이 낮아지고 고급화됨에 따라 이 방법으로 검출력이 낮아져, 더욱 민감한 시험법이 필요하게 되어 1972년에 폐기되었다.<sup>20</sup> 그러나 이 방법이 초기의 IGC 연구에 많이 이용되었으므로 본 稿에서 취급하기로 한다. Cu-가속된 Strauss 시험은 ASTM A 262의 방법 E에 표시된 시험으로 Strauss 시험과 동일한 용액을 쓰고 시편에 Cu를 접촉시켜 부식 속도를 가속시킨 것이다. 이 시험에서는 Cu를 접촉시킨 시편을 용액내에서 24시간 동안 유지시킨 후 180° 굽혀 IGC 龜裂을 검출하는 것으로 다른 시험법에 비해 정성적이지만, 간단하고 Cr-고갈로 인한 SS의 IGC 敏感性을 잘 나타내 준다.<sup>21</sup> ASTM A 262의 C 방법은 Huey 시험으로 알려진 시험으로서 끓는 65% 질산 용액에 시편을 담구어 매 48시간마다 용액을 갈아 5회 동안 시험을 하여 무게 감량으로 IGC 정도를 평가한다. 이 방법은 검출력은 강하나, 시험 시간이 길고 시험기간 동안 축적되는 Cr<sup>6+</sup>에 의해 IGC 정도가 가속되고<sup>17,19,23,33,34</sup> 표면 상태와 조직변화에 매우 민감하다. 세 시험법이 용체와 처리된 SS와 Cr-탄화물의 분극 곡선에서 어디에 해당하는가를 Fig. 2에 나타내었다.<sup>19</sup> 여기서 Strauss시험은 SS와 Cr-탄화물이 비교적 안정한 不動態 영역에 위치하게 된다. 여기에 Cu를 접촉시키면 電位가 변하여 탄화물은 不動態의 중간에 있게 되나, SS은 이에 비해 불안정한 不動態域의 下限에 있게 된다. 따라서 SS의 不動態膜이 불안정하여져서 再不動態化가 더욱 어려워진다. 따라서 鋭敏화된 SS의 부식 속도는 Cu를 접촉시켰을 때가 그렇지 않은 경우에 보다 약 85배 커지게 된다. 또한 용해 거동도 Fig. 3에서 보듯이 빗금친 부분으로 표시된 탄화물은 不動態 영역에 있어 녹지 않고, 탄화물 주위의 不動態膜이 기지에 비해 상대적으로 불안정해져서 우선적으로 녹게 된다. Huey 시험은 SS과 탄화물 모두가 過不

動態 영역 근처에 있게 되어 양쪽이 다 급속히 녹아나게 되며, 그 폭도 커진다.<sup>19,22</sup> Cr<sup>6+</sup> 등의 산화성 양이온을 Huey시험 용액 등의 강산화성 용액에 첨가하게 되면, 용체화 처리가 되어 Cr-탄화물의 석출이 없는 경우에도 IGC가 발생하므로 이에 관해서는 많은 연구가 이루어졌다. Streicher<sup>17</sup>와 Coriou 등<sup>33</sup>은 65% 질산 용액에 Cr<sup>6+</sup> 등의 양이온이 들어감으로써 음극 반응 속도를 증가시키고, 負荷電位를 가하지 않았을 때의 음극에 대한 電位를 더욱 높은 쪽으로 이동시킨다고 하였다. 이는 국부 전지의 電位를 증가시키게 되므로 陽極 피막의

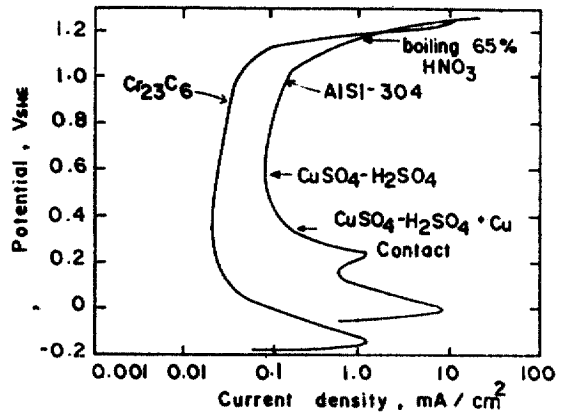


Fig. 2 Potentials of some common intergranular corrosion evaluation test solutions related to the polarization curves of chromium carbide and solution-treated AISI 304 steel.<sup>19</sup>

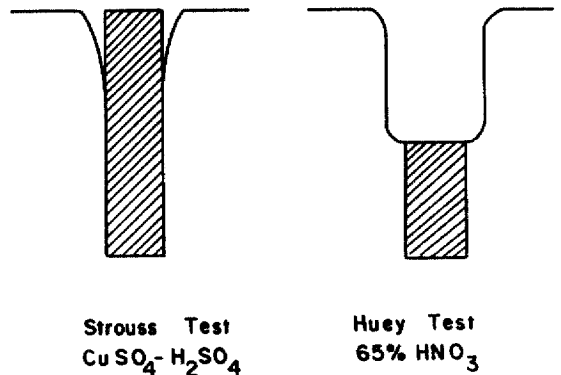


Fig. 3 Schematic diagram of the morphology of dissolution of sensitized stainless steel in Strauss solution and Huey solution.<sup>19</sup>

保護性을 감소시켜 양극 반응속도를 증가시켜 SS의 부식을 증대시킨다고 하였다. 이는 均一腐蝕과 IGC를 모두 증가시키는데, 입계가 우선적으로 부식되는 것은, 입계의 기하학적 불균일로 인한 변형 에너지가 IGC의 구동력이 되기 때문이라고 하였다. Vermilyea 등<sup>23)</sup>은  $Cr^{6+}$  첨가된 질산 등이나 높은 電位하의 강산화성 분위기에서는 不動態 보호 피막내의  $Cr^{3+}$ 가 용해 가능한  $Cr^{6+}$ 로 변하기 때문에 용해화 처리된 경우에도 IGC가 일어난다고 하였다. 산화가 일어나기 위해서는 산화막을 통해 금속으로 전자가 이동해야 하며, 이 전자의 이동은 입계에 편석된 불순물이 국부적으로 산화물의 전자 전도도를 증대시켜서 입계에서 산화와 부식을 조장한다고 하였다. Payer 등<sup>19)</sup>은 Fig. 2의 過不動態 영역에 있는 Huey 용액의 電位가  $Cr^{6+}$ 를 첨가하면 약간 상승하여, 양극 전류와 용해 속도를 크게 증가시키기 때문이라고 하였다. 일반적인 SS의 IGC 시험이 Cr-탄화물 석출로 인한 銳敏化 정도를 평가하기 위한 것<sup>32)</sup>인데 비하여,  $Cr^{6+}$  등의 양이온을 함유한 Huey 시험 등은 銳敏化되지 않은 SS에서도 IGC를 일으키므로 시험법의 적용 범위와 이 시험법의 적용 범위와 이 시험에 의해 얻어진 연구결과에 기초하여 제안된 용질 편석 이론에 대해서는 논란이 있는 실정이다.<sup>23-26, 34, 35)</sup>

방법 B는 황산-황산 세이철 시험으로 Streicher 시험이라고도 한다. 시험조건은 Fig. 1에서 보듯이 SS에 대해서는 過不動態에 가까운 不動態에 해당한다. 시험은 50% 황산용액 600ml에 약 75%  $Fe_2(SO_4)_3$ 를 25g 첨가한 용액을 가열하여 시험용액으로 사용하여, 시편을 120시간 동안 비등시킨 후 무게 감량을 측정하여 부식 정도를 평가한다. 이 방법의 장점<sup>32)</sup>은 Huey 시험에 상대되는 민감도로 부식 속도를 정량적으로 평가할 수 있으나, 비등 시간이 Huey 시험의 반밖에 되지 않는다. 또한 Huey 시험과 달리 부식 생성물이 축적되어도 부식속도를 가속시키지 않으므로 동시에 몇 개의 시편을 시험할 수 있다. 그러나 황산농도에 따라 부식 속도의 변화가 크고<sup>10-14)</sup>, 시험 장비, 용액과 시편의 처리에 주의를 기울여야 한다. 방법 D는 10% 질산-3% 불화 수소산 시험법으로 Warren 시험법이라고도 하며 시험 조건은 Fig. 1에서 보듯이 SS에 대해서

활성(active)태와 不動態의 경계 영역에 해당한다. 시험은 시편과 비교재를 70°C의 10% 질산+3% 불화 수소산 용액에서 2시간씩 두 번 부식시킨 후, 양자의 무게 감량비로 Mo를 함유한 SS에서 Cr-고갈역에 의한 부식을 평가한다. 이 방법은 熱酸시험중 시험 시간이 가장 짧고, 신뢰성이 있는 결과를 나타낸다. 그러나 HF의 취급이 힘들고, 전면 부식 속도가 합금 조성에 따라 크게 변화하며, 두 시편을 비교한 비를 평가에 써야하므로 광범위하게 사용되지 않는다.<sup>32)</sup> HF의 역할은 용액내에서 형성되는 막의 바깥에서 용해 반응을 촉진시키는 촉매 반응을 한다고 추정된다.<sup>36)</sup> ASTM A-262에는 각 시험법에 따른 안정성 한계나 대표적인 부식 속도의 규정이 되어있지 않으나, 鋼種에 따라 현장에서 사용 경험에 의해 허용 가능한 최대 부식 속도의 값이 제안되어 있다.<sup>32)</sup>

규격화된 시험 방법 이외의 여러 방법들이 SS의 IGC 敏感性을 탐지하기 위하여 제안되어 사용되고 있다. 이와 아울러 시험법 자체에 관한 연구<sup>6, 11-14, 16, 38, 39)</sup>와 규격화된 시험법과의 상관 관계에 대한 연구<sup>15, 31, 37, 41)</sup>도 진행되고 있다. 이 방법들 중 陽極分極曲線<sup>11-13, 38)</sup>, 일정 電位 하에서 부식<sup>15, 38)</sup>과 EPR(electrochemical potentiokinetic reactivation)법<sup>12, 16, 37, 39)</sup> 등의 전기화학적 방법이 대표적인 것이다. 전기화학적 방법의 원리<sup>11-13, 15-17, 20, 39-41)</sup>는 SS의 조성이나 조직의 불균일성이 活性態 영역의 최대 전류의 근처의 특정 電位 범위에서 금속 용해 속도의 변화를 생기게 한다. 이는 活性態 영역의 최대 전류점이 電位에서는 두꺼운 산화막인 不動態 피막이 생성되고<sup>40)</sup>, 이는 銳敏化 되어 생기는 Cr-고갈역에서 不動態 피막이 불완전해지거나, 過不動態 영역에서 탄화물의 용해로 不動態 피막이 불완전해져서 분극 곡선의 변화를 가져 오게 된다. 그리고 이러한 분극 곡선의 변화와 일정 電位 하에서의 시편을 부식시킨 후의 조직과는 상관 관계를 가지게 된다.<sup>15, 38)</sup> 따라서 양극 지배 반응인 SS의 IGC 거동은 陽極分極曲線과 부식 조직을 이용하여 밝힐 수가 있다. EPR법은 SS의 IGC 거동을 정량화시킬 수 있는 방법으로, 강산에 NaCl, KSCN, NH<sub>4</sub>SCN 등을 첨가한 전해액 중에서 不動態 電位에서 부터 일정한 scan 속도로 電位를 감소시켜 腐蝕電位까지

내리는 방법이다. 입계의 Cr-고갈역은 불완전한 不動態膜 때문에 파괴되어 금속이 이 부분에서 우선적으로 녹기 시작한다. 용해하는 양은 Fig. 4의 분극 곡선상의 전류-전위에 의한 loop area에 비례하고, 이는 전하량, Q,에 비례하게 된다. 銳敏化 된 경우는 loop가 커서 Q가 크고, 용체화 처리된 경우는 loop가 적어지므로, 이 Q를 입계 면적으로 표준화 시킴으로써 IGC 거동을 정량적으로 구별할 수 있다.<sup>12,39,41)</sup> Fig. 5에 이 방법에 의해 銳敏化 열처리 시간에 따른 銳敏化 정도를 측정할 예를 나타내었다. 즉 水冷한 것에 비해 銳敏化 시간을 증가 시킴에 따라 loop가 커져 銳敏化가 진행되어 IGC에 敏感해지는 것을 보여 준다. 그리고 장시간 열처리 하면 loop가 다시 작아지고 있는데, 이는 Cr의 재확산에 의한 復元 효과가 나타나는 것을 보여 준다. 기존의 EPR법이 不動態 영역에서 腐蝕電位까지 한번 電位를 내려 전하량에 의해 평가를 하는데 비해, Fig. 6처럼 腐蝕電位에서 不動態電位까지 電位를 상승시킨 후, 이에 이어 역으로 電位를 내려 각각의 최대 전류인  $I_r : I_a$ 의 비로써 IGC 敏感度를 평가하는 DL(double loop) EPR법이 제안되어 사용되고 있다.<sup>16,37,42,43)</sup> DL EPR법은 EPR법에 비해 再現性이 좋고, 더 거친 시편 표면에 대해서도 시험 결과가 양호하다. 이 방법들은 Cr-탄화물 석출로 인한 銳敏化 정도를 파악하는데 유용하다.<sup>16)</sup> 그러나 이 방법들은 비교적 최근 제안되어 사용되고 있으므로 시험의 신뢰성과 기존의 방법과의 상관 관계가 확실하게 평가되어 있지 못하므로,

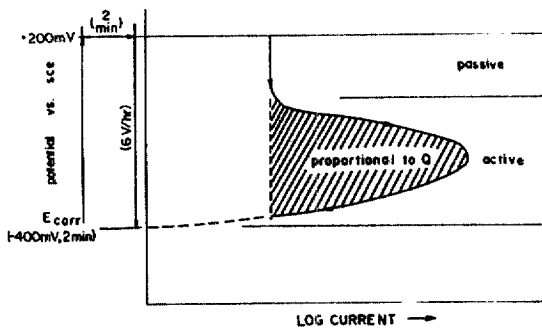


Fig. 4 Schematic diagram of electrochemical potentiokinetic reactivation method for AISI 304 and 304L stainless steels.<sup>37)</sup>

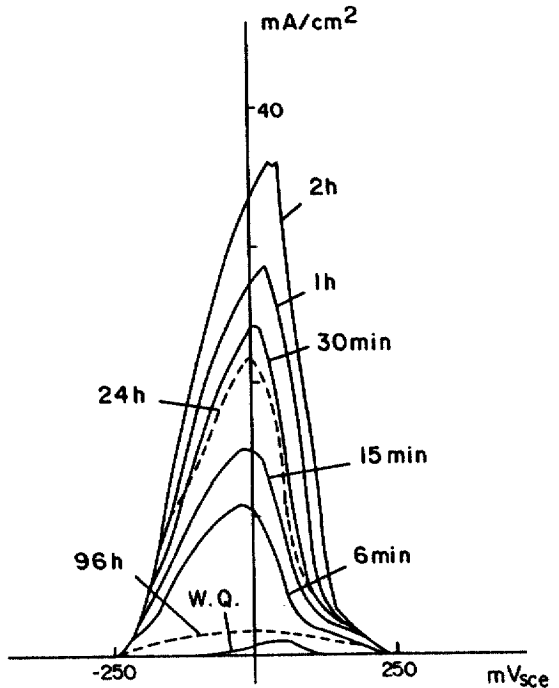


Fig. 5 Influence of prior heat treatment on the polarization curve recorded with decreasing potential (2 V/h) after 15 min at 1 V<sub>sce</sub><sup>12)</sup>

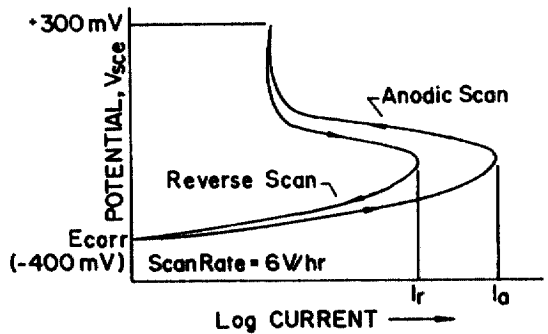


Fig. 6 Schematic diagram of the double loop EPR test. Evaluation is by the ratio  $I_r : I_a$ .<sup>16)</sup>

시험 결과의 평가에 주의가 필요하다.<sup>6,19)</sup> 그리고 일반적인 SS의 IGC 시험과는 달리 입계에 석출이 없는 SS에서 IGC가 발생하는 것을 再現性있게 시험하고 그 결과를 정량적으로 평가할 수 있는 방법도 제시가 되어 있다.<sup>44)</sup>

일반적으로는 Cr-탄화물이 가장 빠르게 생성되

는 677°C를 포함하는 450-870°C가 銳敏化 온도 구간으로, 이 온도 구간에서 急冷을 하여 Cr-탄화물의 석출을 피하면 銳敏化를 피할 수가 있다고 알려져 있다. 그러나 큰 제품의 중앙부와 같이 두꺼운 부분<sup>6, 45</sup>과 용접 HAZ 부분<sup>5, 45, 46</sup>의 입계에서는, 銳敏化 온도 구간을 지나는 냉각속도가 충분하지 못하여 Cr-탄화물의 석출이 일어나는 것을 방지할 수 없는 경우가 생기게 된다. 또한 가공을 하거나 용접 등으로 응력이 가해지면 Cr-탄화물의 핵(nuclei)이 입계를 따라 존재하여, 銳敏化 온도 구간보다 저온에서 유지하여도 銳敏化가 발생되어, EPR시험이나 ASTM A 262의 시험에 의한 銳敏化 정도 측정에서 오차가 발생하게 된다.<sup>6, 14, 15, 37</sup> 이러한 문제점을 해결하고 실제 가공이나 사용하는 상황에서의 IGC 거동을 더욱 잘 보일 수 있는 시험에 관한 연구가 진행되고 있다.<sup>6, 14, 45, 46</sup> 일반적인 시험이 등온 열처리에 의해 銳敏化를 시킨 시편을 사용하는데 반하여, 연속 냉각시킨 시편으로 광범위한 냉각 속도를 얻어서 특정 heat에서 특정 단면적에 대한 銳敏化 거동을 알 수가 있다. 시험은 냉각 속도를 조절 가능한 조미니(Jominey) end quench 시험과 시편의 냉각 속도를 미리 알고 있는 조미니 바(bar) 등을 사용한다. 일반적인 등온 열처리에서 변수는 유지 온도와 유지 시간이나, 이 방법에서는 최대 온도와 냉각 속도를 변수로 하여 행한다.<sup>6, 14, 45-46</sup> 냉각 속도를 조절할 수가 있고, 미리 냉각 속도를 알고 있는 시편을 사용하므로 한 시편으로 실제 상황을 근접하게 나타내는 특정 부분의 銳敏化 거동 뿐만 아니라 광범위한 냉각 속도에 대한 결과를 얻을 수가 있다. 따라서 시험 결과가 일반적인 시험에 비해 실제 상황에 좀 더 근접할 수가 있다.

### 3. 입계 부식의 기구(Mechanism)

SS의 IGC는 일반적으로 입계에 Cr-탄화물이 석출하여 銳敏化되었을 때 발생한다. 입계에 Cr-탄화물은 빠른 냉각에 의해 SS기지(Matrix)내에 過飽和된 상태로 존재하게 되는 Cr과 C가 온도에 따라 용해도 차이가 존재하는데 이를 銳敏化온도 구간에서 열처리를 하게 되면 입계에 Cr 함량이 70-95w/o에 이르는 (Cr, Fe, Ni, Mo)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 형태로 석출

하게 된다.<sup>3, 21, 43, 50</sup> 이 석출된 탄화물과 IGC 거동 사이의 상호 연관성에 대해서는 거의 異論이 없다. 그러나 Cr-탄화물과 SS의 어떠한 작용에 의해 IGC가 일어나는가에 대해서는 Cr-고갈 이론(Cr-depletion theory)<sup>1</sup>, 변형 이론(strain theory)<sup>2-4</sup>, 전기 화학적 이론(electrochemical theory)<sup>2-4</sup>으로 나누어져 있다. 또한 銳敏化되지 않은 SS에서도 IGC가 일어나는 것을 설명하기 위하여 Cr-탄화물 뿐만 아니라 입계에 편석된 용질에 의해 IGC 거동이 지배된다는 용질 편석 이론(solute segregation theory)<sup>6</sup>도 제안되어 있다. 그러나 모든 용액에서 SS의 IGC 거동과 IGC에 영향을 주는 인자의 효과를 설명할 수 있는 일반적인 이론은 확립되어 있지 못하다. 본 절에서는 현재 SS의 IGC 기구로 제안되어 있는 기구 각각에 대해 고찰하고자 한다.

#### 3-1. Cr-고갈 이론(Cr-depletion theory)

Bain 등<sup>11</sup>에 의해 제안된 이래, 銳敏化된 SS의 IGC 기구로 현재까지 가장 일반적인 지지를 받고 있는 이론이다. 이 이론에서 SS의 IGC가 일어나는 것은 銳敏化처리될 때 입계를 따라 석출하게 되는 Cr-탄화물로 인하여 입계 주위에 입계치 이하의 Cr량을 가지는 Cr-고갈역이 생기게 때문이라고 설명하고 있다. 즉 SS이 耐蝕性 있는 不動態 保護被膜을 가지기 위해서는 입계 Cr 양이 필요하다고 가정을 하였다. 그러나 Cr 양이 70-95w/o에 이르는 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 형태의 탄화물 입계에 석출됨에 따라 Table 3에서 보듯이 확산 속도가 C에 비해 느린 Cr의 기지에서 입계로 확산이 충분하지 못하여 입계 주위를 따라 Cr이 고갈되어 이 입계량에 도달하지 못한다. 따라서 입계를 따라 생기는 Cr-고갈 영역에서는 Cr 양이 충분한 기지에 비해 耐蝕性이 떨어지므로, 이 부분을 따라서 IGC가 발생하게 된다고 설명하고 있다. 그리고 銳敏化 온도 구간에서 장시간 열처리를 할 경우에 IGC 抵抗性을 회복하게 되는 復元 효과는 Cr-고갈역의 Cr 함량이 입계치 이상이 되기 때문이라고 설명하고 있다. 즉 Fig. 7에서 보듯이 열처리를 하는 동안 기지에서 입계로 확산하는데 필요한 시간을 확보하여 입계 주위의 Cr-고갈역에 Cr이 확산에 의해 재공급되어 입계 Cr 양 이상이 된다. 냉

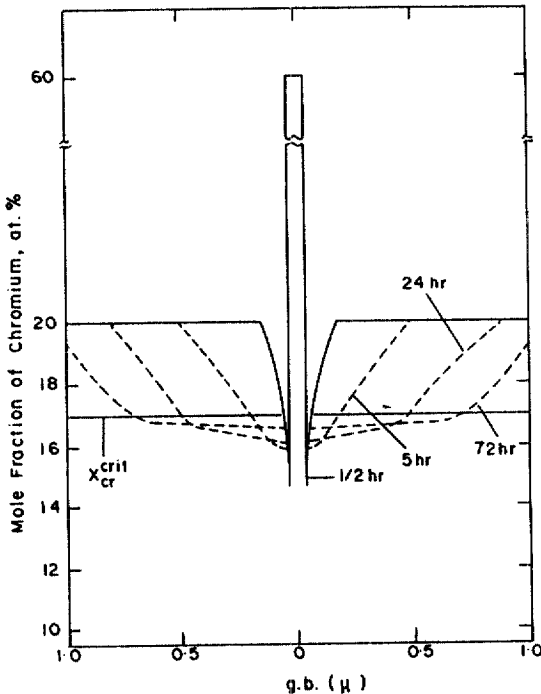


**Table 3.** Diffusion Coefficients and Activation Energy of Carbon and Chromium in Type 304 Austenitic Stainless Steel.<sup>49)</sup>

Element	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$Q$ (kcal/mole)
C <sup>50)</sup>	6.18	44.61
Cr <sup>51)</sup>	0.08	58.50

$D = D_0 \text{Exp}(-Q/KT)$		
Temp. C	$D_{Cr}$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$D_C$ (cm <sup>2</sup> /sec)
900	$1.01 \times 10^{-12}$	$3.0 \times 10^{-8}$
800	$9.7 \times 10^{-14}$	$5.1 \times 10^{-9}$
700	$5.8 \times 10^{-15}$	$5.9 \times 10^{-10}$
600	$1.8 \times 10^{-16}$	$4.19 \times 10^{-11}$
500	$2.3 \times 10^{-18}$	$1.5 \times 10^{-12}$



**Fig. 7** Schematic diagram of the chromium concentration profile in the vicinity of a grain boundary in specimens heated at 800 C for different periods of time.<sup>49)</sup>

간 가공을 하게 되면, 입계와 기지내의 slip band에서 모두 탄화물의 핵이 생성되므로 復元효과가 빨리 나타나게 됨을 보였다.

이 이론은 열역학적 기초에서 제시된 정량적인 모델에 의해 예측되는 사실들과 실험적 결과들이 잘 일치한다는 데서 지지를 받고 있다.<sup>51-54)</sup> Strawström 등<sup>51)</sup>은 탄화물 석출과 復元효과가 일어나는 速度論에 중점을 두고 모델을 제안하였다. 즉 SS의 입계 주위에서 Cr 양이 13 a/o 이하가 되고 Cr-고갈역의 폭이 200 Å 이상일 때 IGC에 敏感해진다. 復元효과는 장시간 가열됨에 따라 계속 성장하는 탄화물로 인해 기지내의 C함량이 감소하고, 이에 따라 C의 활동도(activity)가 감소하여 고갈 지역 내의 Cr 양이 증가하기 때문이라고 하였다. 이 모델에 의해 정량적으로 예측된 銳敏化 거동이 실험 결과와 잘 일치한다고 하였다. Tedmon 등<sup>52)</sup>도 Strawström 등<sup>51)</sup>과 같이 Cr-C-Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 사이의 국부적인 평형에 의해 Cr-탄화물 사이의 입계를 따른 Cr 분포와 입계에 수직한 Cr의 분포를 계산하여 입계 지역에 큰 Cr 농도 구배가 존재함을 보였다. 이에 의해 IGC 敏感性, 탄화물 간격과 銳敏化 온도 사이에 상관 관계가 있다는 것을 예측하고, 이를 실험적으로 확인하였다. Fullman<sup>53)</sup>은 SS기지와 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>간의 準平衡적인 열역학 분석을 통하여 Fe, Cr, Ni과 C의 영향을 정량적으로 분석하고, 이 이외의 원소에 대해서도 정량적 해석을 할 수 있는 방법을 제안하였다. Hall 등<sup>54)</sup>은 AEM(analytical electron microscope)을 사용하여 銳敏化 시간과 온도의 함수로 탄화물 근처에서의 Cr 분포를 조사하고, Fe, Cr, Ni, Mo, Mn과 C의 효과를 포함할 수 있는 열역학적 모델을 제시하였다. 또한 그들이 제시한 모델과 실험적 사실들이 잘 일치함을 보였다. 또한 탄화물에 Mo도 들어가고, Mo의 고갈과 IGC에 Cr+Mo의 입계 함량이 존재함을 보였다.

70년대 이전에는 Cr-고갈 영역을 직접적으로 확인할 수 없다는 점이 이 이론의 가장 큰 약점중의 하나로 지적되었으나,<sup>25)</sup> 이후 AES(Auger electron spectrography)나 AEM 등<sup>18, 21, 43, 54, 55)</sup>의 장비를 사용하여 탄화물 근처의 입계를 따른 Cr 분포와 이에 수직인 Cr 분포 뿐만 아니라 Cr 이외의 다른 원

소의 거동도 관찰하여 Cr 농도 구배와 Cr-고갈 역을 직접적으로 확인하였다. 이에 의해 鋭敏化 온도와 시간, 합금 원소의 영향에 의한 Cr-탄화물의 석출 거동을 직접적으로 연구하였다. 그리고 이로 인한 Cr-고갈역의 변화와 IGC 거동의 변화를 직접 연관시켜 연구하여 이 이론을 지지하고 있다.<sup>21, 43, 54</sup>

Fig. 8 에 AEM으로 측정한 석출물 근처 입계 양쪽에서 비대칭적으로 분포하고 있는 Cr 양을 보여 주고 있다. 이 결과는 입계 한 쪽에서만 부식이 일어나는 것을 Cr-고갈 이론으로 설명할 수 없다고 한 Kinzel<sup>21</sup>의 주장에 대한 반증을 보여 주고 있다. 즉 Kinzel<sup>21</sup>은 입계의 한 쪽에서만 비대칭적으로 부식이 발생하는 이 현상을 입계 양쪽에서 균일한 부식이 기대되는 Cr-고갈 이론에 배치된다고 하였다.

그러나 열처리 과정중 입계의 성장에 의해 생기는 입계 양쪽 조성의 차이는 Cr-고갈에 의해서도 비대칭적인 IGC가 일어날 수 있음을 보이고 있다.

Bendure 등<sup>56</sup>은 0.1% C의 18-8 SS에서 復元을 일으키기에 충분한 시간만큼 소둔시키도 석출이 일어남을 관찰하였다. 이에 의해 Stickler 등<sup>3</sup>은 탄화물 입자가 계속 성장하고 있는 중에는 Cr을 더 많이 흡수하게되므로 復元이 일어나서는 안되기 때문에 前述한 결과가 Cr-고갈 이론으로는 설명될 수 없다고 주장하였다. 그러나 Stawström 등<sup>51</sup>은 이 결과도 Cr-고갈 이론으로 설명이 될 수 있다고 하였다. 즉 오랫동안 소둔을 하면 탄화물막이 계속 성장하게 된다. 따라서 기지내의 탄소 함량이 감소하고 탄

소 활동도가 감소하게 되므로, Cr-고갈역에서 Cr 함량이 증가하여 復元이 일어날 수 있다고 하였다. Osozawa 등<sup>13</sup>은 650-750°C에서 1000시간까지 鋭敏化 열처리시킨 304 SS을 공기를 제거한 황산내에서 陽極分極을 시킨 결과, Fig.1에서 보듯이 +1200 mV까지의 活性態와 不動態 구역에서의 IGC는 기지와 다른 電位를 가진 탄화물이 석출한다는 Cr-고갈 이론으로 설명할 수 있었으나, 이 이상의 過不動態영역에서 용체화 처리되어 탄화물이 석출되지 않은 시편의 경우에도 IGC가 일어나는 이유를 설명하지 못하였다. 이 용체화 처리된 시편, 즉 Cr-탄화물의 석출이 일어나지 않는 경우에 IGC가 발생하는 현상을 설명하기 위하여 Aust 등<sup>5, 57</sup>에 의해 용질 편석 이론이 제기되었다. 그러나 용체화 처리되어 Cr-탄화물이 석출되지 않은 SS이 HNO<sub>3</sub> 등의 강산화성 용액내에서나<sup>5, 17, 29, 30, 33, 57</sup>, 매우 電位가 높은 황산 용액<sup>13</sup>중에서 IGC가 일어나는 것에 대해서는 많은 疑念이 제기되어 있다.<sup>23-26, 34, 35</sup>

약산화성 용액에서 Cr-탄화물이 석출되어 鋭敏化된 SS의 IGC 거동은 이 이론에 의해 잘 설명될 수가 있다. 그리고 이 이론에 의해 SS의 IGC를 감소시키고자 하는 방법이 실제적으로 유용하게 적용되고 있다. 즉 재료내의 탄소 함량을 감소시키거나<sup>14</sup> Cr보다 탄소와의 親和力이 더 큰 Ti 등의 원소를 첨가하거나<sup>59</sup> 용체화처리를<sup>15, 13</sup> 하여 Cr-탄화물의 석출을 막거나 줄임으로써 Cr-고갈역을 감소시키면 鋭敏化 정도를 줄일 수가 있다. 또한 SS에 Cr을 많이 넣어 Cr-고갈역을 감소시키도 동일한 효과를 볼 수 있다.<sup>5, 13</sup> 더우기 직접 확인된 Cr-고갈역과 IGC 거동이 일치하며,<sup>21</sup> 시간과 온도에 따른 鋭敏化 정도와 復元効果등 IGC와 관련된 거동들의 정량적인 예측이 가능하다.<sup>51-54</sup> 이상의 사실에서 많은 연구자들은 약산화성 용액에서 鋭敏化된 SS의 IGC 기구로 이 이론이 적합하다고 생각하고 있다. 그러나 SS가 Cr-고갈역에서 부식성이 낮아진다는 가정이 아직 검증되지 않고 있다. 비록 鋭敏化된 SS의 표면에 공기중에서 생성된 산화물막이 鋭敏化되지 않은 경우에 비해 두껍고, 덜 치밀하다고 보고되어 있으나,<sup>49</sup> 부식저항성이 낮아지는 이유는 규명되어 있지 못하다. 더우기 양극 지배 반응

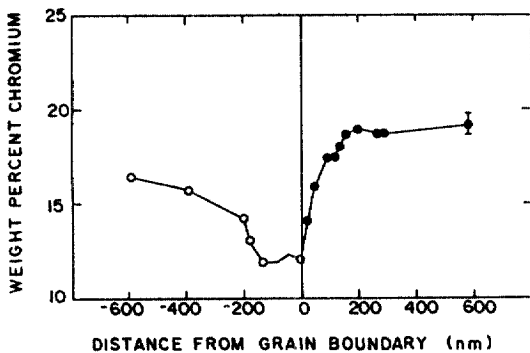


Fig. 8 Asymmetric Cr profile obtained across a boundary migrating toward the right in a B16 steel. Note the wide depleted region behind the advancing boundary.<sup>43</sup>

인 IGC의 경우 陽極不動態에 관해서 아직 확실하게 밝혀져 있지 않다.<sup>60)</sup> 또한 강산화성 분위기하에서 용체화되지 않은 SS가 IGC를 일으키는 것은 이론으로 설명할 수가 없다.

### 3 - 2. 변형이론 (Strain theory)

銳敏化 시간에 따른 입계 탄화물의 기하학적 형태 변화와 IGC 거동 사이의 상관 관계에 대해서는 많은 연구가 이루어져, 입계 탄화물의 형태가 銳敏化 시간이 증가함에 따라 최초의 입계 dendrite에서 더욱 안정한 기하학적 형태로 변화한다고 발표되었다.<sup>60)</sup> Kinzel<sup>2)</sup>은 입계 탄화물의 근본적인 이차원적 특성을 확인하고, 이 입계 탄화물의 형상(shape)은 탄화물 계면과 교차하는 원자면과의 정합 정도(degree of registry)에 의해 결정되며, 한쪽의 결정립과만 방향 관계를 가지고 다른 쪽의 결정립과는 방향 관계를 가지지 않는다고 제안하였다. 이와 함께 銳敏화된 SS의 기지와 탄화물의 한 쪽 계면에서만 부식이 일어나고, 雙晶 경계면상의 탄화물보다 입계 탄화물의 부식 정도가 심하다는 연구 결과에 기초하여 SS의 IGC 기구로 변형 이론을 제안하였다. 즉 탄화물과 기지 사이의 계면의 정합이 이루어지지 않아 생기는 변형과 석출이 시작되기 전이라도 결정립 사이에 존재하는 잘못된 방향 관계로 인하여 생긴 변형에 의해 부식의 정도가 결정된다. 復元 효과는 탄화물이 성장하게됨에 따라 변형이 이완되기 때문에 생기며, 온도가 높을수록 그 효과는 현저해진다고 했다. 강산화성 용액에서 銳敏化되지 않은 SS의 IGC는 기하학적 불균일성으로 인해 생긴 변형 에너지가 驅動力으로 작용하여 Cr<sup>4+</sup> 등의 산화성 양이온이 腐蝕電位와 양극 반응 속도를 증대시키기 때문이라고 하였다.<sup>17, 23)</sup>

변형 이론은 결정학적 고찰에 기초하고 있는데, 전자 현미경에 의한 연구결과<sup>61-63)</sup>에 의해 입계 탄화물은 입계 이동과 관련되어 생성되고 하나의 결정립과 평행한 방향 관계를 가진다. 그리고 입계의 방향이 잘못된 것이 탄화물의 분포와 형태(morphology)에 민감하므로, 결정립 사이의 상대적인 방향의 잘못이 석출탄화물의 밀도를 좌우한다고 하였다. 그리고 냉간 가공에 의해 변화된 석출물 성질

(nature)의 변화가 정합의 개념과 일치하고 있다고 주장하였다. Streicher<sup>17)</sup>는 결정립 사이의 상대적인 방향의 차이에 따라 Huey 시험에서 용체화 처리된 SS의 IGC 속도와 열처리에 따른 입계 석출이 변화된다는 연구 결과를 얻었다. 이들의 상관 관계에 의해 용체화 처리된 SS에 우선적 부식을 결정하는 결정학적 인자가 IGC를 강화시키는 석출물의 위치를 또한 결정한다고 주장하였다. 그리고 Sticker 등<sup>2)</sup>도 입계에 석출된 탄화물의 형태와 IGC 거동 사이에는 직접적인 상관 관계가 있고, 急冷에 의해 석출되는 탄화물이 증가함에 따라 마르텐사이트의 양이 증가한다 하였다. 그리고 이 마르텐사이트는 탄화물의 존재하여 기지에 변형이 있을 때 쉽게 생기므로 Cr-고갈을 가정하지 않고도 IGC 거동을 설명할 수 있다고 하였다. Kinzel<sup>2)</sup>과 같이 그들도 IGC의 근본적인 원인은 전기 화학적이라고 생각하였지만 석출 입자 주위의 변형에 의해 탄화물 근처의 SS기지에서 不動態層이 파괴될 수 있다고 생각하였다. 또한 탄화물 주위의 잔류응력이 IGC에 중요한 역할을 한다는 가정에서 Fig. 9에 나타낸 바와같이 고온 또는 장시간의 열처리에 의해 불연속적인 탄화물이 생기면 국부적인 부정합이 존재한다 해도 연속적인 입계막이 없어지므로, 탄화물 주위의 잔류 응력이 소멸되거나 저하되어 復元效果가 일어나 IGC 거동이 달라지게 된다고 설명하였다.

변형 이론에 대한 여러가지 반론이 제기되어 있

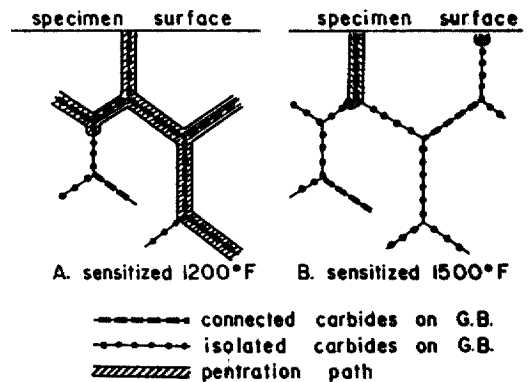


Fig. 9 Mechanism of intergranular corrosion in sensitized austenitic stainless steel.<sup>2)</sup>

다. Younger 등<sup>44</sup>은 석출물이 한 쪽의 인접한 결정립과만 정합을 이루고는 있으나, 입계 양 편에서 조성이 차이가 날 수 있고 또한 최대 IGC 敏感性을 보이는 지역이 입계와 일치하지 않고 電位에 따라 변화한다는 점을 들어 Cr-고갈 이론을 지지하였다. 이러한 입계 양쪽에서 조성이 비대칭적으로 되는 것은 AEM에 의해 확인되었고, 이는 입계 이동현상에 의해 일어나는 것이라고 설명하며 Cr-고갈 이론을 지지하였다.<sup>21, 43, 54</sup> 또한 復元효과가 일어나는 것은 Cr-고갈역에 Cr이 재공급된다는 Cr-고갈이론이나, 불연속적인 전기 화학적 작용에 의해 침투 經路가 상실되기 때문이라는 전기 화학적 이론 모두로 설명이 될 수가 있다. 고순도의 SS의 경우에는 IGC가 일어나지 않는다는 연구 결과<sup>5, 29</sup>는 입계와 관련된 변형에너지가 IGC의 驅動力으로 작용한다는 제안<sup>17, 33</sup>으로 설명될 수 없으며, 대신 용질 원소의 입계 편석으로 인한 입계와 기지간의 화학 조성의 차이가 驅動力으로 작용한다고 하였다.<sup>30</sup> Henthorne<sup>26</sup>은 변형 이론이 反證하기가 곤란하지만 다른 이론이 같이 적용되지 않으면 IGC 거동을 완전하게 설명할 수가 없고, 가해진 변형이 커져도 전체 재료의 부식 속도가 크게 증가하지 않는 것은 이 이론과 일치하지 않는다고 하였다.

### 3 - 3. 전기 화학적 이론 (Electrochemical theory)

SS에 대한 전기 화학적 이론은 변형 이론과 함께 Cr-고갈 이론에 대한 代替 이론으로 제안이 되었다.<sup>7, 44</sup> Kinzel<sup>27</sup>은 석출된 탄화물과 SS 기지 사이의 電位差를 측정하여, 석출된 탄화물이 기지에 비해 電位가 높다는 결론을 얻었다. 그리고 소둔된 SS에 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 조각을 붙이거나, Pt선을 둘러 철산 속에 담구었을 때 SS에서 IGC가 일어남을 밝히고, 탄화물과 기지의 계면에 걸리는 電位가 IGC의 주된 원인이라고 제안하였다. Stickler 등<sup>3, 40</sup>은 이 이론을 지지하는 연구 결과를 제시하였다. 용체화 처리된 SS 사이에 탄화물이 접촉하게 되면 Strauss 용액에서 심한 孔蝕이 일어나며, Fig. 9에서 보듯이 탄화물이 연속적으로 존재하고 있을 경우에 전기 화학적 부식이 일어날 수 있는 연속적인 經路를

제공함으로써 IGC가 일어난다고 하였다. 復元 효과는 탄화물의 성장으로 IGC가 일어날 수 있는 연속적인 經路가 분리되기 때문이라고 설명하였다.<sup>27</sup> 또한 탄화물과 SS 기지 사이의 電位差가 용액에 따라 다르게 측정됨을 보였다. 즉 Strauss 용액에서는 탄화물이 더욱 電位가 높아서 석출된 탄화물 주위의 좁은 기지 부분만이 부식을 당하게 된다. 그리고 Huey 시험 용액에서는 기지가 더욱 電位가 높아 석출된 탄화물뿐만이 아니라 기지의 비교적 넓은 지역이 부식을 당하게 된다고 하여, 용액에 따라 달라지는 IGC 거동을 전기화학적으로 설명하였다.<sup>44</sup> 그리고 Strauss 용액에서 부식된 금속의 폭이 Cr이 고갈된 재료에서 부식될 수 있는 폭보다 훨씬 크다는 것으로 Cr-고갈 이론에 대한 反證으로 삼았다.<sup>44</sup>

전기화학적 이론에는 여러가지 反論과 相反되는 연구 결과들이 제시되어 있다. 용체화처리 된 경우에는 전기 화학적 부식을 일으키는 데 필요한 원소인 석출 탄화물이 없으나 Huey 시험에서 IGC가 일어나는 것을 설명할 수가 없다.<sup>7, 29, 30</sup> 이 현상에 대하여 Cr<sup>6+</sup> 등의 산화성 양이온이 腐蝕電位와 양극 반응 속도를 증가시키기 때문이라는 주장에 대해서도, IGC가 선택적으로 일어나기 위해서는 驅動力으로 변형 에너지가 작용해야 한다는 다른 이론이 같이 적용되어야 한다.<sup>17, 33</sup> Bäuml 등<sup>55</sup>은 Stickler 등<sup>3</sup>의 실험을 평평한 SS 사이에 백금을 끼워서 재현하려 하였으나, 孔蝕을 발견하지 못하였다. 또한 전기 화학적 반응에 의해 입계의 탄화물 근처가 부식된다면 기지 주위의 더 넓은 부분에서 IGC가 일어나야한다고 이 이론을 비판하였다. 그리고 부식되는 영역이 Cr-고갈역보다 크다는 주장<sup>40</sup>은 실험적으로 확인되었으나, 그 원인에 대해서는 다른 견해가 있다.<sup>27</sup> 즉 IGC가 발생된 입계에서 부식된 지역의 형상과 침투 깊이등의 IGC 거동은 Cr-고갈역과 잘 일치한다. 그리고 부식된 폭만이 Cr-고갈역보다 더 넓어지는 데, 이 이유를 다음과 같이 추정하였다. 입계에 생기는 틈(crevice)내의 용액이 외부 용액에 비해 더 부식성이 강해질 수가 있다. 또는 부식된 Cr-고갈역 근처의 부식되지 않은 부분의 원자는 Cr-고갈은 되지 않았지만 주위의 부

식된 곳 때문에 에너지가 높아져 불안정해지므로 쉽게 파괴될 수가 있다. 또한 일단 Cr이 고갈된 지역에서 부식이 시작되면 건전한 재료에도 확장될 수 있으므로 Cr-고갈 이론으로도 설명이 될 수 있다고 하였다.<sup>20</sup> 즉 공기중에서 형성된 보호피막을 유지하는 데 충분한 합금 조성이라 할지라도 더욱 활발하게 부식되는 표면을 不動態化 하기에는 불충분할 수가 있다는 것이다. Osozawa 등<sup>13</sup>은 18-9 스텐레스강, 백금,  $M_{23}C_6$ 와 구리의 電位를 Strauss 용액 내에서 측정한 값이 모두 실험 오차 범위인  $\pm 1mV$  이내로 동일하다는 사실에서 이 이론에 회의를 표하였다. 입계에 연속적인 부식 經路의 상실로 생긴다는 復元效果에 대해서도 여타의 이론으로 동일하게 설명이 될 수 있다.

이상에서 살펴본 바와 같이 이 전기화학적 기구는 연구자에 따라 相反되는 실험적 결과에 기초하고 있고 여타의 이론과 결합하였을 때에는 矛盾이 발견된다는 것을 미루어 볼 때 SS의 IGC가 전기화학적 효과에 의해서만 발생하는 것은 아니라고 생각되고 있다.

### 3 - 4. 용질 편석 이론 (Solute segregation theory)

Aust 등<sup>8</sup>에 의해 제안된 이론으로,  $Cr^{6+}$ 을 함유한 Huey 시험 용액과 같은 강산화성 용액과 電位가 높은 경우에 銳敏化되지 않은 SS에서 IGC가 발생하는 것을 설명할 수 있는 이론으로 간주되고 있다.<sup>18, 25, 26, 30</sup> SS에서 IGC가 일어나는 것을 방지하기 위하여 일반적으로 사용되는 방법은 銳敏化의 원인이 되는 Cr-탄화물의 생성을 억제하는 것이다.<sup>8</sup> 즉 SS을 용체화 처리하거나, 304L처럼 SS내의 C 함량을 낮추거나, 또는 Cr보다 더 강한 탄화물 형성 원소인 Ti 등을 첨가하여 안정화 처리한다.<sup>59</sup> 이런 처리를 하면 銳敏化된 SS의 IGC를 일으키는 일반적인 산<sup>25, 26</sup>에서 IGC가 일어나지 않는다. 그러나 이 강들을  $Cr^{6+}$  등의 산화성 이온을 함유한 절산등의 강산화성 용액에서 銳敏化가 일어나지 않는 온도에서 시험을 하면 IGC가 발생한다. 반면에 고순도의 SS는 IGC에 抵抗性을 가진다. 이러한 IGC 거동은 Cr-탄화물의 석출로 인한 Cr-고갈과 기

지와 석출물간의 電位差나 입계와 관련된 변형에 에너지에 의해 IGC가 일어난다는 기존의 이론으로 설명할 수가 없다.<sup>7, 8, 29, 30, 55, 66, 67</sup> 이러한 IGC 거동을 설명하기 위하여 Aust 등<sup>8</sup>은 다음과 같은 이론을 제안하였다. SS가 IGC에 敏感해지는 것은 Fig. 10(A), (B)에서 보듯이 용체화 처리나 銳敏化 처리에 의해 입계를 따라 편석된 용질이나 석출된 제 2 상들이 연속적으로 존재하여 연속적인 부식 經路를 제공하기 때문이며, 이들을 적절한 열처리에 의해 Fig. 10(C) 처럼 불연속적으로 만들므로써 IGC 정도를 현저하게 감소시킬 수 있다고 하였다. 이때 용질 원소의 편석은 용질과 공공(vacancy)의 상호 작용에 의해 일어난다고 제안하였다. 그리고 고순도 합금이 IGC에 抵抗性을 가지는 것은 Fig. 10(D) 처럼 용질 원소의 편석을 배제할 수 있기 때문이라고 제안하였다.

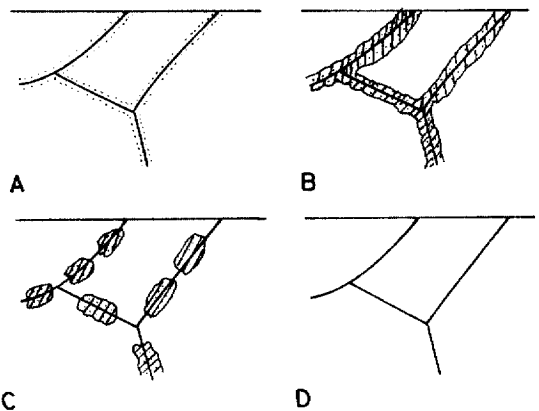


Fig. 10 Schematic illustration of local changes in microstructure and composition near grain boundaries: (A) Solution treated at 1050 and 1300C, solute segregation; (B) sensitized at 500 to 700 C, continuous carbides or second phase; (C) stabilized at 800 to 900 C, discontinuous carbides incorporating segregant; and (D) high purity alloy, "clean grain boundaries."<sup>8</sup>

용질 편석 이론을 지지해 주는 연구 결과는 다음과 같다. 용질의 편석으로 인한 粒界硬化現象이 Fig. 11에서와 같이 용체화 처리된 SS에 나타났을 경우에는 IGC가 발생하지만, 용질 편석이 일어나지 않는 경우에는 입계 경화와 IGC가 발생하지 않

았다. <sup>29,57</sup> 그리고 입계에 석출된 제 2 상이나 편석된 용질이 연속적으로 존재할 때는 IGC에 敏感하고, 적절한 열처리에 의해 이들이 불연속적이 되면 IGC가 감소하며, 고순도 SS에서 IGC가 일어나지 않는 등 용질 편석과 IGC 거동 사이에는 상관관계가 있다고 하였다. <sup>6,57,67</sup> Joshi 등<sup>18</sup>은 AES로 상용 304 SS의 IG 파단면에 용질 원자가 편석되어 있음을 확인하고, 강산화성 용액에서의 IGC는 Cr-고갈 이론으로는 설명이 되지 못하고 용질 편석 이론이 적용되어야 한다고 주장하였다. Danyluk 등<sup>68</sup>은 조성이 다른 304 SS를 사용하여 액화 질소 온도에서 충격에 의한 파단면의 파괴 양상, 銳敏化된 입계의 AES 관찰과 IGC 실험을 행하여, 편석이 입계의 화학 상태를 변화시킨다는 것을 확인하였다. 즉 용질 원소의 입계 편석은 입계 화학 상태를 변화시켜서, 각 조성과 열처리 상태에 따라 IGC 거동과 저온 파괴 양상이 달라진다. 그리고 이 두 거동간의 상관 관계가 Cr-고갈역에 민감한 Cu-가속된 Strauss 시험과는 보이지 않고, Huey 시험에서 잘 나타난다고 하여 그들의 주장을 뒷받침하였다. Doig 등<sup>69</sup>은 입계에 비평형적 편석이 일어나는 것을 관찰하고, 이를 급냉에 의한 공공과 용질 원소 變의 확산으로 설명하였다. 이 變의 결합 에너지를 Cr은 0.5 eV, Sn은 0.75 eV라고 하였을 때 측정 결과와 예측한 모델이 잘 일치한다고 하였다.

이 이론에 의하면 강산화성 용액에서 銳敏化되지 않은 SS에서 IGC가 발생하고, 동일한 탄소량과

Cr량을 가진 상용 SS에서 銳敏化 거동이 다양하게 나타나는 것은 불순물 원소의 전체 농도와 편석으로 인한 입계 농도에 차이가 나며 또한 그 조절이 곤란하다는 것으로 설명이 가능하다. 그리고 불순물은 독립적으로 IGC와 不動態에 영향을 줄 수 있으며, 입계에서 Cr/C의 평형에 영향을 미쳐 Cr-탄화물의 석출 속도와 열역학적 인자에 변화를 줄 수 있다. <sup>42,70</sup> 그러나 여러 용질 원소의 편석이 어떠한 기구로 일어나는 지에 대해 명확히 규명되어 있지 못하다. 또한 Cr<sup>4+</sup> 등을 함유한 강산화성 용액에서의 연구 결과에 기초하고 있어, 일반적으로 Cr-탄화물 석출로 인해 銳敏化된 SS의 IGC 시험법에서 사용하고 있는 용액과 전혀 다른 용해 거동을 보인다. 따라서 이 이론을 IGC의 일반적인 이론으로 간주하는 데는 異論이 있는 실정이다. <sup>23-26,34,35</sup>

SS에서 각 불순물 원소와 합금 원소가 銳敏化 거동과 IGC 현상에 미치는 영향에 대해서 발표된 연구 결과는 연구자에 따라 많은 차이가 나고 있다. 현재까지의 연구 결과를 아래에 略述하였다.

N; Briant 등<sup>27,71</sup>은 고순도 SS에 약 0.12 w/o 까지 N을 첨가하면 입계에서 탄화물의 생성과 성장을 감소시켜 銳敏化를 遲延시키고<sup>71</sup> 상용의 SS에 첨가된 N도 그 정도는 약하지만 유사한 효과를 보이며<sup>27</sup>, Mo과 함께 존재할 때는 그 효과가 강화된다고 하였다. Mozhi 등<sup>42</sup>은 304 SS에 N을 0.16 w/o 이하로 첨가하면 銳敏化를 遲延시키나, 0.25 w/o N이 첨가되었을 경우에는 銳敏化 遲延 효과가 없음을 보였다. 銳敏化를 遲延시키는 기구는 입계 근처에 Cr 농도를 증대시켜 기지와 입계 사이의 Cr 농도 구배를 작게 하여 탄화물 성장이 억제되는 것이라는 열역학적 분석 결과를 기초로 제안된 이론<sup>42</sup>과 탄화물 석출을 억제한다는 제안<sup>45,6</sup> 등이 있다. 그리고 0.25 w/o N에서 銳敏化 遲延 효과가 없어지는 것은 Cr<sub>2</sub>N의 석출로 인한 것이라고 생각하였다. Betrabet 등<sup>43</sup>은 304 SS에서 0.16 w/o까지 N을 첨가하면 銳敏化를 遲延시키나, 그 이상의 N을 첨가하면 銳敏化를 촉진시킨다고 발표하였다. 즉 N 양이 증가함에 따라 SS기지의 Cr 확산 계수가 감소하여 입계에 Cr 농도를 증가시키지만, 0.16 w/o

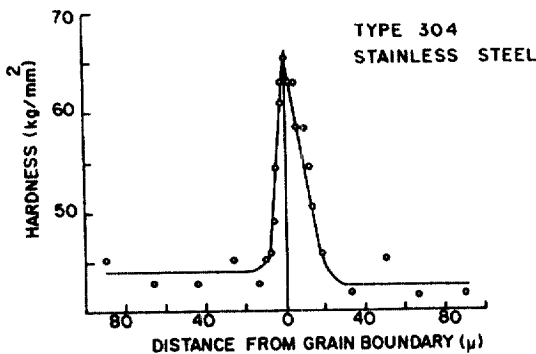


Fig. 11 Hardness-distance profile near a grain boundary in solution-treated Type 304 austenitic stainless steel (1-g load, 5-sec loading time).<sup>57</sup>

N 이상이 되면 Cr-탄화물의 불연속적 석출이 상대적으로 커져 석출 과정 중에 일어나는 입계 이동에 의해 고갈 영역이 넓어지기 때문이라고 주장하였다.

P; SS중에서 입계에 (Fe, Cr)Ni-P 나 (Fe, Ni)Cr-P의 형태로 존재하며<sup>66)</sup>, Strauss 용액에서는 0.06 w/o P 첨가가 IGC 거동에 영향을 주지 않는다는 연구 결과<sup>70)</sup>와 P가 입계에 편석하여 SS의 IGC 抵抗性を 낮춘다는 연구 결과<sup>71)</sup>가 같이 발표되어 있다. Huey 시험에서는 P가 銳敏化 여부에 관계없이 SS의 IGC 敏感性을 크게 한다.<sup>18, 29, 70)</sup>

Briant<sup>72)</sup>는 입계에 편석된 P의 양과 Huey 시험에 의한 부식 정도의 상관 관계가 정확하지 않고, 이의 원인은 다른 원소나 조직학적 인자가 IGC에 영향을 미치기 때문이라고 하였다.

S; S는 일반적으로 Cr이 많은 황화물의 형태로 입계에 석출되며, 원소 상태로 편석되는 양은 적다.<sup>73)</sup> Joshi 등<sup>18)</sup>은 상용 304 SS의 입계에 편석된 S가 Cr<sup>6+</sup>를 함유한 Huey 시험에서는 IGC 거동에 영향을 주나, Strauss 시험에서는 영향이 없다고 하였다. Briant<sup>70)</sup>는 고순도 304 SS에서 0.03 w/o S 첨가한 경우 Cu-가속된 Strauss 시험에서는 IGC 거동에 영향을 못미치나, Huey 시험에서는 S를 doping한 경우가 고순도의 경우보다 무게 감량은 차이가 없으나 Cr-황화물이 우선적으로 부식당한다고 하였다. Armijo<sup>29)</sup>는 銳敏化되지 않은 고순도 SS의 경우 S의 첨가가 Huey 시험에서 영향이 없다고 발표하였다.

B; 304 SS에 4ppm의 B가 첨가된 경우 銳敏化되는 동안 탄화물의 석출을 지연시켜 IGC 저항성을 크게 한다.<sup>74)</sup>

Mo; Mo은 SS의 不動態化를 조장하여 銳敏化를 遲延시키고 N의 유익한 효과를 강화하여 준다.<sup>27, 71)</sup> 그리고 Cr과 함께 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>를 형성하게 되므로 입계에서 Mo의 고갈도 발생하며, (Cr+Mo)의 농도가 어떤 최소의 임계값 이하에서 부식이 일어난다고 보고되어져 있다.<sup>54)</sup>

Mn; 銳敏化되지 않은 고순도 SS에 Mn을 첨가하여 Huey 시험을 할 경우 IGC 抵抗性에 영향을 주

지 않았다는 연구 결과가 발표되어 있다.<sup>29)</sup> 또한 N을 함유한 고순도 SS에 Mn을 첨가하면 600°C에서는 탄화물의 생성과 성장을 매우 遲延시키나, 650, 700°C의 경우에는 별 영향이 없다고 하였다. 이는 Mn-N의 親和力이 Mo-N의 親和力보다 약하기 때문이라고 하였다.<sup>71)</sup>

#### 4. 결론

(1) SS의 IGC 敏感性을 탐지하기 위한 각 시험법은 SS 基地와 析出物을 용해시키는 거동이 다르고 IGC 敏感性을 탐지할 수 있는 정도가 다르다. 일반적으로 규격화된 시험에서는 銳敏化로 인한 IGC 敏感性을 탐지할 수 있으나, Cr<sup>6+</sup> 등을 함유한 강산화성 용액에서는 銳敏化되지 않은 SS에서도 IGC가 발생한다. 그러므로 재료의 사용 목적과 용도에 따라 적절한 시험법을 택하여야 하며, 그 결과의 해석과 평가에 유의하여야 한다.

(2) SS의 IGC 기구는 析出된 炭化物과 인접基地와의 상호 작용에 따라 SS의 IGC 거동이 지배된다는 Cr-고갈 이론(Cr-depletion theory), 전기화학적 이론(Electrochemical theory)과 변형 이론(Strain theory)이 제안되어 있다. 그리고 제2 상뿐만 아니라 입계에 편석된 용질 원소가 IGC 거동에 영향을 준다는 용질 편석 이론(Solute segregation theory)이 제안되어 있다. 이 이론들 중에서 銳敏化 된 SS의 약·중 산화성 용액에서의 IGC는 Cr-고갈 이론으로 잘 설명이 되며, Cr<sup>6+</sup> 등을 함유한 강산화성 용액에서의 IGC는 용질 편석 이론으로 잘 설명이 된다.

(3) 앞으로 SS의 IGC 연구는 IGC 거동에 영향을 주는 환경과 재료 인자의 효과를 종합적으로 서술할 수 있도록 진행되어야 할 것이다. 그리고 Cr-고갈로 SS 不動態의 保護性이 상실된다는 가정이나, 입계에 편석되는 용질 원소의 거동 기구 등과 같은 기존의 이론에서 밝히지 못하고 있는 현상에 대한 규명이 이루어져야 할 것이다.

## 참고 문헌

1. E. C. Bain, R. H. Aborn, and J. J. B. Rutherford, *Trans. Amer. Soc. Steel Treat.*, **21**, 481 (1933).
2. A. B. Kinzel, *J. Met.*, **4**, 469 (1952).
3. R. Stickler and A. Vinckier, *Trans. Am. Soc. Met.*, **54**, 362 (1961).
4. R. Stickler and A. Vinckier, *Corrs. Sci.*, **3**, 1 (1963).
5. M. G. Fontana, "Corrosion Engineering", 3rd ed., pp. 76-78, McGraw-Hill Book Company, NY, 1982.
6. E. A. Loria, *J. Met.*, **31**, 137 (1979).
7. J. S. Armijo, *Corrosion*, **21**, 235 (1965).
8. K. T. Aust, J. S. Armijo, and J. H. Westbrook, *Trans. Am. Soc. Met.*, **59**, 544 (1966).
9. ASTM A 262-85a, Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels, ASTM, 1985.
10. a. KS D 0220, Method of Copper Sulfate sulfuric Acid Test for Stainless Steels, 1981; b. KS D 0221, Method of 65% Nitric Acid Test for Stainless Steels, 1981; c. KS D 0222, Method of 5% Sulfuric Acid Test for Stainless Steels, 1981; d. KS D 0223, Method of Ferric Sulfate-Sulfuric Acid Test for Stainless Steels, 1981; e. KS D 0224, Method of Nitric-Hydrofluoric Acid Test for Stainless Steels, 1981; f. KS D 0225, Method of 10% Oxalic Acid Etch Test for Stainless Steels, 1981.
11. C. Edeleanu, *Nature*, **173**, 739 (1954).
12. F. Duffaut, J.-P. Pouzet, and P. Lacombe, *Corrs. Sci.*, **6**, 83 (1966).
13. K. Osozawa, K. Bohnenkamp, and H.-J. Engell, *Corrs. Sci.*, **6**, 421 (1966).
14. H. D. Solomon, *Corrosion*, **34**, 183 (1978).
15. P. Aaltonen, I. Aho-Mantila, and H. Hänninen, *Corrs. Sci.*, **23**, 431 (1983).
16. A.P. Majidi and M. A. Streicher, *Corrosion*, **40**, 584 (1984).
17. M. A. Streicher, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 161 (1959).
18. A. Joshi and D. F. Stein, *Corrosion*, **28**, 321 (1972).
19. J. H. Payer and R. W. Staehle, *Corrosion*, **31**, 30 (1975).
20. J. C. Charbonnier and T. Jossic, *Corrs. Sci.*, **23**, 1191 (1983).
21. C. L. Briant and E. L. Hall, *Corrosion*, **42**, 522 (1986).
22. G. Herbsleb and P. Schwaab, *Werkst. Korros.*, **37**, 24 (1986).
23. D. A. Vermilyea and C. S. Tedmon, *Metall. Trans.*, **1**, 1076 (1970).
24. K. T. Aust, *Metall. Trans.*, **1**, 1076 (1970).
25. F. G. Wilson, *Br. Corrs. J.*, **6**, 100 (1971).
26. M. Henthorne, "Localized Corrosion - Cause of Metal Failure", ASTM STP 516, p. 66, ASTM, 1972.
27. R. A. Mulford, E. L. Hall, and C. L. Briant, *Corrosion*, **39**, 132 (1983).
28. D. Warren, *Corrosion*, **15**, 221t (1959).
29. J. S. Armijo, *Corrosion*, **24**, 24 (1968).
30. K. T. Aust, *Trans. Metall. Soc. AIME.*, **245**, 2117 (1969).
31. N. Parvathavarthini, R. K. Dayal, and J. B. Gnanamoorthy, *J. Test. & Eval.*, **14**, 3 (1986).
32. M. H. Brown, *Corrosion*, **30**, 1 (1974).
33. H. Coriou, J. Hure, and G. Plante, *Electrochim. Acta.*, **5**, 105 (1961).
34. M. H. Brown, *Corrosion*, **29**, 384 (1973).
35. A. Joshi and D. F. Stein, *Corrosion*, **29**, 385 (1973).
36. B. S. Covino Jr., J. V. Scalera, T. J. Driscoll, and J. P. Carter, *Metall. Trans.*, **17A**, 137 (1986).
37. A. P. Majidi and M. A. Streicher, *Corrosion*, **40**, 445 (1984).



38. C. Edeleanu, *J. Iron Steel Inst.*, 185, 482 (1957).
39. V. Čihal, *Corrs. Sci.*, 20, 737 (1980).
40. M. E. Indig and D. A. Vermilyea, *Corrosion*, 31, 51 (1975).
41. P. Novak, R. Stefec, and F. Frantz, *Corrosion*, 31, 334 (1975).
42. T. A. Mozhi, W. A. T. Clark, K. Nishimoto, W. B. Johnson, and D. D. Macdonald, *Corrosion*, 41, 555 (1985).
43. H. S. Betrabet, K. Nishimoto, B. E. Wilde, and W. A. T. Clark, *Corrosion*, 43, 77 (1987).
44. L. Beaunier, M. Froment, and C. Vignaud, *Electrochim. Acta*, 25, 1239 (1980).
45. a. H. D. Solomon, *Corrosion*, 40, 51 (1984).  
b. H. D. Solomon, *Corrosion*, 36, 356 (1980).
46. M. J. Povich and P. Rao, *Corrosion*, 34, 269 (1978).
47. E. A. Loria, *J. Test. & Eval.*, 14, 81 (1986).
48. H. D. Solomon, *Corrosion*, 41, 512 (1985).
49. P. Chung and S. Szklarska-Smialowska, *Corrosion*, 37, 39 (1981).
50. R. P. Agrawal, M. C. Naik, M. S. Anard, and A. P. Paul, *J. Nucl. Mater.*, 36, 41 (1970).
51. C. Stawström and M. Hillert, *J. Iron Steel Inst.*, 207, 77 (1969).
52. C. S. Tedmön Jr., D. A. Vermilyea, and J. H. Rosolowski, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 192 (1971).
53. R. L. Fullman, *Acta Metall.*, 30, 1407 (1982).
54. E. L. Hall and C. L. Briant, *Metall. Trans.*, 15A, 793 (1984).
55. C. S. Pande, M. Suenaga, B. Vyas, H. S. Isaacs, and D. F. Harling, *Scr. Metall.*, 11, 681 (1977).
56. R. J. Bendure, L. C. Ikenberry, and J. H. Waxweiler, *Trans. Metall. Soc. AIME.*, 221, 1032 (1961).
57. K. T. Aust, J. S. Armijo, E. F. Koch, and J. H. Westbrook, *Trans. Am. Soc. Met.*, 61, 270 (1968).
58. A. J. Sedriks, *Corrosion*, 42, 376 (1986).
59. M. A. Streicher, *Corrosion*, 20, 57t (1964).
60. E. M. Mahla and N. A. Nielsen, *Trans. Am. Soc. Met.*, 43, 290 (1951).
61. M. H. Lewis and B. Hattersley, *Acta Metall.*, 13, 1159 (1965).
62. U. E. Wolff, *Trans. Metall. Soc. AIME.*, 236, 19 (1966).
63. L. K. Singhal and J. W. Martin, *Trans. Metall. Soc. AIME.*, 242, 814 (1968).
64. R. N. Younger, R. G. Baker, and R. Littlewood, *Corrs. Sci.*, 2, 157 (1962).
65. A. Bäuml, H.-E. Bühler, H.-J. Schüller, P. Schwaab, W. Schwenk, H. Ternes, and H. Zitter, *Corrs. Sci.*, 4, 89 (1964).
66. J. S. Armijo, *Corrs. Sci.*, 7, 143 (1967).
67. K. T. Aust, J. S. Armijo, E. F. Koch, and J. H. Westbrook, *Trans. Am. Soc. Met.*, 60, 360 (1967).
68. S. Danyluk and J. Y. Park, *Scr. Metall.*, 16, 769 (1982).
69. P. Doig and P. E. J. Flewitt, *Metall. Trans.*, 18A, 399 (1987).
70. C. L. Briant, *Corrosion*, 36, 497 (1980).
71. C. L. Briant, R. A. Mulford, and E. L. Hall, *Corrosion*, 38, 468 (1982).
72. C. L. Briant, *Metall. Trans.*, 18A, 691 (1987).
73. F. P. A. Robinson and W. G. Scurr, *Corrosion*, 33, 408 (1977).