

오스테나이트系 스테인레스鋼의 應力腐蝕破壞 機構에 關한 考察

姜仁遠·邊秀一

한국과학기술원 재료공학과

A Review on the Mechanisms of Stress-Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels

In-Won Kang and Su-Il Pyun

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

The recent literature on the causes and the mechanisms of stress-corrosion cracking of austenitic stainless steels is reviewed. The proposed mechanisms are critically evaluated, and are divided into anodic dissolution theory and hydrogen embrittlement theory. These theories are detailed and some recommendations for future work are suggested.

1. 서 론

오스테나이트系 스테인레스鋼(이하 SS라 약칭함)은 Cl⁻ 또는 OH⁻를 함유한 용액¹⁻⁴⁾, 일부의 산성 용액⁵⁻⁷⁾과 물⁸⁾ 등의 비교적 고온 분위기하에서 인장 응력을 받을 때, 응력 부식 파괴 (Stress-Corrosion Cracking : 이하 SCC라 약칭함)에 민감하다고 알려져 있다. SCC가 일어날 경우 SS의 強度와 延性이 감소될 뿐만 아니라 재료의 파괴가 갑작스럽게 일어날 가능성이 많기 때문에, SS의 공업적인 사용은 사용 환경에 따라 많은 제약이 따르게 된다. 따라서 SS의 SCC 현상에 관해서는 많은 연구가 진행되어 왔으며, 그 기구(mechanism)에 관해서도 많은 이론이 제안되어 있다.

현재 SS의 SCC 기구로 제안되어 있는 이론은 크게 양극 용해 이론(anodic dissolution theory)⁹⁻¹⁴⁾과 수소 취성(hydrogen embrittlement; 이하 HE라 약칭함)이론¹⁵⁻¹⁸⁾으로 나눌 수 있다. 그리고 양극 용해 이론은 SCC의 각 과정, 즉 부가응력에 의한

표면 피막 파괴, 재료내에서 우선적인 용해가 일어나는 양극 site의 생성기, 양극 site의 종류, 재부동태 등을 어떠한 관점으로 파악하느냐에 따라 다양한 이론으로 세분되어 있다. 또한 HE이론에서도 SCC 과정중 수소가 어떠한 역할을 수행하느냐에 따라 여러가지 이론이 제안되어 있다. 그러나 이와같이 다양한 이론들에도 불구하고 SS의 SCC기구가 일반적인 지지를 받고 있는 것은 아직까지 없는 실정이다. 이는 SCC기구에 관한 이론이 SCC 각 과정과 이에 영향을 미치는 인자(factor)의 역할에 대해 설명할 수 있어야하나, 아직 이들을 종합적으로 설명할 수 있는 이론이 없기 때문이다.

일반적으로 SCC는 화학 조성과 미세 조직 등의 재료적 인자, 負荷電位(potential), 온도, 용액의 성분과 pH 등의 환경적 인자와 부가응력의 복합적인 작용에 의해, SCC 각 과정에서의 거동이 영향을 받는다. 더구나 SS는 다른 재료에 비해 더욱 복잡한 SCC 거동을 보인다. 즉 SS의 화학 조성

따라 응력²³⁾이나 수소 장입²⁴⁾에 의해 기지의 오스테나이트가 마르텐사이트로 국부적인 상변태가 일어나고, 이는 재료 용해와 수소 전파 거동의 변화를 가져와 SCC 거동을 변화시킨다. 그리고 응력 부식 균열(Stress-Corrosion Crack; 이하 균열이라 약칭함)이 전파하는 동안에는 側方向 용해(lateral dissolution)가 일어나기는 하나 그 성장은 억제되어 주된 균열만 전파하게 된다. 또한 負荷電位²⁵⁾나 용액 성분²⁶⁾의 변화에 따라 파단 시간과 파단면 등이 변하게 된다. 이와 같은 SCC현상의 본질적인 복잡성과 SS의 SCC거동의 특이성은 SS의 SCC 현상의 이해를 어렵게 하고, 제안된 SCC 기구의 분류도 부분적으로 다르게 하고 있다.²⁻⁴⁾

本稿에서는 SS의 SCC 현상을 명확히 이해하기 위하여, 최근까지 발표된 문헌을 중심으로 SS의 SCC 기구에 관해 고찰하고자 한다. SCC에 영향을 미치는 인자의 역할과 제안된 이론들의 내용을 구체적으로 이해하기 위하여, SCC 과정별로 제안된 유사한 이론에 관해 고찰하고 각 이론의 한계에 대해 略述하고자 한다. 이를 위하여 제안된 SCC 기구를 양극 용해 이론과 HE이론으로 大別 하였다. 제안된 이론이 많은 양극 용해 이론의 경우에는 연속 용해이론, 표면 피막 파괴 이론과 기타의 이론으로 나누어, SCC 각 과정별로 제안된 이론들을 비교·검토하였다. HE 이론의 경우에는 수소가 SCC에 어떤 역할을 수행하는 지에 주안점을 두어 고찰하였다.

3. 양극 용해 이론(anodic dissolution theory)

양극 용해 이론에서는 SS의 SCC에 양극 site의 용해 작용이 주된 기여를 하고, 음극 반응인 수소 환원 반응은 SCC에 영향을 미치지 않거나 그 영향이 무시할 정도로 작은 것으로 생각하고 있다. SS의 SCC가 양극 용해에 의해 진행된다해도 SCC 각 과정에서의 거동과 SCC에 영향을 주는 인자의 역할을 어떠한 관점으로 파악하느냐에 따라 여러가지 이론들로 세분된다. 그러나, 각 이론들이 근본적으로 독립된 개념에서 SCC 현상을 설명하는 것이 아니고 SCC 과정에 따라 유사한 개념을 써서 설

명하고 있으므로, 제안된 이론을 개별적으로 검토하는 것은 매우 번거롭다. 따라서 本章에서는 SS의 SCC 현상과 발표된 이론들의 내용을 명확히 이해하기 위하여 연속 용해 이론, 표면 피막 파괴 이론과 기타의 이론으로 나누어, SCC 각 과정별로 발표된 이론들의 내용과 그들 사이의 차이점을 비교, 검토하여 각 이론의 문제점에 대해 고찰하고자 한다.

2. 1 연속 용해 이론

(continuous electrochemical theory)

응력이 가해지면 기계적 파괴(mechanical rupture)나 슬립(slip)에 의해 표면의 피막이 파괴되어 기지 금속이 환경에 노출된다. 표면 피막 파괴와 기지 금속 용해가 어떠한 상관 관계에 의해 SCC에 영향을 미치는가에 관해 많은 연구가 이루어져 있다. 기계적인 응력에 의해 표면의 피막이 일단 파괴되면, 불연속적인 기계적인 과정없이 기지 금속의 연속적인 용해 과정에 의해 균열이 전파하게 된다는 이론이 제안되어 있다.¹²⁻²⁰⁾ Hoar²¹⁾은 묽은 $MgCl_2$ 용액에서 변형 속도를 크게하면 양극 용해 전류 밀도가 크게 증가하는 것을 밝혔다. 이는 부가 응력이 초기의 표면 피막을 파괴하여 기지의 다른 부분에 비해 활성화되어 우선적인 용해가 일어나는 양극 site를 증가시키고, 이 양극 site의 연속적인 용해에 의해 부식이 가속되기 때문이라고 하였다. 이와는 달리 연속적인 용해가 SCC를 유발하는 환경의 특수성과 관련된 이온의 변형 용이성으로 인해 일어난다는 이론이 제안되어 있다.²²⁾ 즉 Cl^- 은 비교적 변형이 용이하므로, 금속 양이온을 용매화 외벽(solvation sheath)으로 비교적 빨리 들어가게 한다. 이는 나타나는 각 ledge가 순차적으로 용해되고 용해가 끝나면 다시 ledge가 용해되는 순차적인 ledge 용해라는 것이다.

양극으로 활성화되는 site로는 다음과 같은 것이 제안되어 있다. 부가 응력에 의해 반응성이 활발한 부분의 수가 증가하거나 새로 나타나는 ledge에서 금속 원자의 열적 활성화가 증가하기 때문이다.²³⁾ 또는 ledge내의 움직임은 轉位가 선택적으로 용해가 된다.²⁴⁾ 그리고 균열의 저면(base)에서의 심한 소

성 변형에 의해 불안정한 오스테나이트의 상변태가 가속되어 생기는 마르텐사이트가 기지에 비해 더욱 양극이 되어서 급속히 녹아난다.^{16,26)} 그리고 제한된 슬립(restricted slip)에 의해 생긴 轉位 집적(pile-up)이 금속 표면에 나오게 되면, 금속의 변형으로 인해 표면이 심하게 재배열되어 양극으로 활성화된 표면 site의 밀도가 일시적으로 크게 증가한다.¹²⁾ 또한 수소 흡수로 인해 생긴 수소화물(hydride)²²⁾ 이나 pit와 불연속부(discontinuity) 등의 끝에서 응력 집중으로 인해 생기는 내부 에너지의 증가가 용해를 촉진할 수 있다. 이 제안들은 부가 응력이 표면의 피막을 깨고 활성적인 양극 site를 증대시켜, 이 양극 site가 연속적으로 양극 용해되어 SCC가 일어난다하여 연속 용해 이론 또는 변형 유기 용해 이론(strain induced dissolution theory)이라고 한다.

이 이론을 이용하여서는 변형된 부피나 변태가 일어나는 지역이 매우 좁기 때문에 Fig. 1에서와 같이 SS의 SCC 특성인 側方向용해가 일어나는 것을 설명할 수가 없다. 그리고 이 이론으로써 입내(transgranular : 이하 TG라 약칭함) 파괴가 입계(intergranular : 이하 IG라 약칭함) 파괴로 천이되는 현상을 설명할 수 없다. 또한 오스테나이트가 안정하여 마르텐사이트로의 변태가 일어나지 않는 안정한

SS인 Fe-Cr-Mn-N-Ni 합금의 SCC현상은 마르텐사이트가 연속 용해된다는 이론^{16,26)}으로 설명할 수가 없다. 그리고 묽은 MgCl₂ 용액내의 SS에서 탄성 변형 에너지는 轉位나 轉位密度가 높은 cell wall이 다른 부분에 비해 가장 높지만 여기에서 용해가 일어나지 않는다. 이는 균열 선단에서의 탄성 변형 에너지만으로 용해된다는 이론이 불합리할 것으로 보인다.^{2,3,4)}

2. 2 표면 피막 파괴 이론(film rupture theory)

연속 용해 이론에 대하여 응력에 의한 표면 피막의 기계적 파괴 과정과 이로인해 환경에 노출된 기지 금속의 재부동태가 일어날 때까지의 느린 양극 용해 과정의 두 단계가 교대로 발생함에 따라 균열이 전파한다는 표면 피막 파괴 이론이 제안되어 있다. 이 이론을 세분하게 되면 어떤 종류의 표면 피막이 어떻게 파괴되고, 피막 파괴에 의해 나타난 기지 금속이 선택적으로 녹아나는 과정과 재부동태 과정이 SCC에 어떠한 영향을 주느냐에 따라 여러 가지 형태의 이론들로 나누어 진다.^{15-19,24,25)}

부가 응력이 가해지면 轉位の 이동에 의한 슬립으로 표면 피막이 파괴된다. 파괴되는 표면 피막은 연구자에 따라 얇은 부동태막^{9,14)} ennobled layer,^{26,27)} 또는 취성의 산화물층²⁸⁾ 등이라고 제안되어 있다. Stickler등¹⁰⁾과 Forty등²⁹⁾은 제한된 슬립 이론을 제안하여 표면 피막 파괴를 설명했다. 즉 부식 매질에 의해 균열 선단에 형성된 취성이 있는 표면 피막은 轉位の 이동이 제한되어 국부적인 슬립이 일어날 때만 파괴되어 균열이 연성의 재료내로 전파하여 화학적으로 활성화된 기지 금속을 노출시킨다. 노출된 부분이 느린 속도로 용해되면서 부식 매질에 의한 피막 형성이 되는 과정의 반복에 의해 균열이 전파하게 된다. Swann 등^{11,29)}은 轉位가 한 슬립면에 존재하는 정도가 높으면 표면 피막을 파괴할 수 있는 확률이 더 큰 분리된 슬립 step을 만들게 되어 여기에서 선택적인 용해가 가능해진다 하였다. 이는 Fig.2에서 보듯이 슬립이 한 면에 집중되면 피막이 쉽게 파괴되나, 집중되는 정도가 낮으면 파괴된 피막도 비교적 연속성을 가지거나 또는 표면의 피막이 파괴되지 않을 수가 있다.

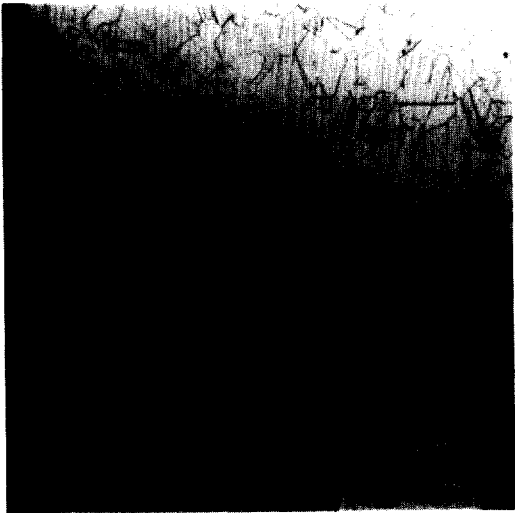


Fig. 1. Typical morphology of stress-corrosion crack propagation in the through-thickness direction in MgCl₂ at 124°C, -106mV SHE, and 212 MPa.³³⁾

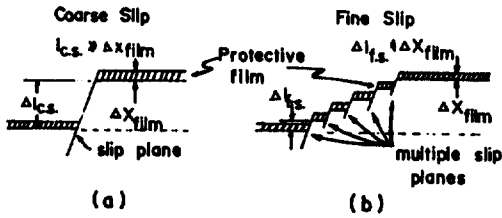


Fig. 2. Comparison of slip step heights with thickness of protective films: (a) Coarse slip, step height > thickness of film. (b) Fine slip, step height = thickness of film.³⁵

슬립 과정중 轉位는 한 슬립 면상에서 평면 슬립 (planar slip)을 할 수도 있고, 여러 슬립면 상에서 교차 슬립 (cross slip)을 할 수도 있다. 轉位가 어떤 슬립면에서 어떤 슬립 형태를 취할 것인가는 적층 결함 에너지 (stacking fault energy : 이하 SFE 라 약칭함)에 의해 결정이 된다. 그리고 합금 조성은 SFE를 변화시킨다. 따라서 합금 조성의 변화는 표면 피막 파괴에 영향을 미쳐 SCC 민감도를 변화시키게 된다. Swann³⁶⁾은 불순물과 Ni의 농도에 따라 SCC 민감도가 달라지는 것을 보였다. Fig. 3에 SFE, 슬립 형태, 그리고 SS의 SCC 민감성이 Ni 함량과 강한 상관 관계를 가지고 있음이 나타나 있다. 또한 SFE의 변화에 따른 파단면의 양상 변화도 설명을 하였다.^{37,38)} Ni 함량이 적어 SFE가 작아지면 轉位가 한 슬립면상에서 평면 슬립에 의해 이동하는 것이 여러 슬립면을 통해 교차 슬립을 하는 것보다 유리해진다. 따라서 轉位는 평면 슬립을 하여 한 슬립면상에 변형이 집중되어 조대한 (coarse) 슬립 step을 만들므로 응력 집중 영역이 입내로 되어 TG 파괴를 일으키기 쉽다. 반면에 Ni 함량이 많아지면 SFE가 커져 교차 슬립이 용이해져서 결정립내의 轉位 집적이 힘들어지고 대신 轉位가 cell 구조로 되어 입계에 응력이 집중되어 IG 파괴가 일어나기 쉽다고 하였다.

비교적 높은 SFE를 가진 高 Ni 합금에서도 轉位가 한 슬립면상에 존재하는 것이 관찰되어, 슬립면상에서 轉位의 배열이 SFE 뿐만 아니라 단범위 규칙도 (short range order : 이하 SRO로 약칭함)에 의해서도 달라진다고 제안되었다.^{40,41)} 즉 SRO가 파괴되면 동일한 슬립면상에서 활주하는 것이 다른

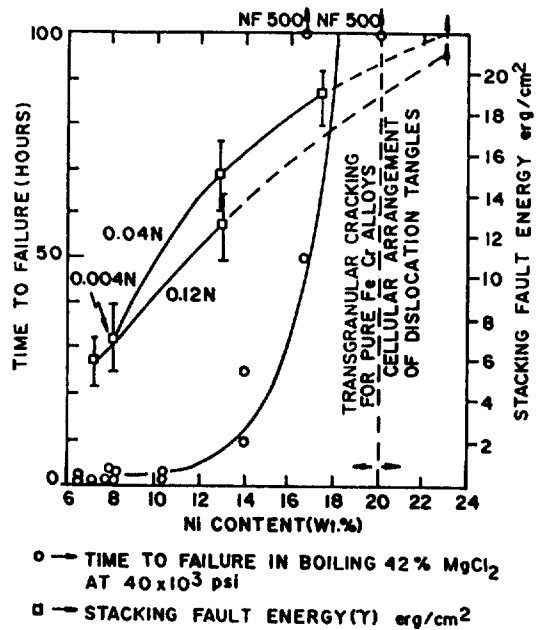


Fig. 3. The effect of nickel on the stacking fault energies and times for stress corrosion failure of approximately 18% Cr stainless steels.³⁹⁾

면에서 슬립을 다시 시작하는 것보다 에너지적으로 더 유리해진다. 따라서 비교적 SFE가 높은 재료에서도 SRO가 있으면 轉位가 한 슬립면상에서 활주하는 것이 가능해진다. N, P 등이 SCC 민감성을 크게하는 것은 SFE에 별 영향을 주지 않지만 SRO 때문이라고 하였다.⁴²⁾ 그러나 Burr⁴³⁾는 304 SS와 Incoloy-800에서 초기의 모든 변형은 한 슬립면에서 일어나지만, 합금에 따라 cell 구조로 되는 속도와 변형량이 다르므로 SRO가 필요하지 않을 수가 있다고 하였다. 또한 SCC에 민감하지 않은 Fe-16 Cr-20 Ni이나 Mn 함유 합금과 동일한 기지에 Mo, Ti를 넣어 SCC에 민감해지는 것은 轉位가 슬립면상에서 움직이는 형태가 평면 슬립으로 변화하는 것으로 설명이 된다 하였다.^{40,44)} 이와같이 SCC 민감도에 대한 합금 성분의 영향은 슬립면상에서의 轉位의 이동과 SFE의 관계로 잘 설명이 되고, SFE가 큰 합금이 한 슬립면에서 활주하는 것은 SRO 때문이라는 정성적인 설명이 가능하다.

상기 이론에 의하면 합금 조성이 재료의 슬립 성질을 변화시켜 SS의 SCC 민감도를 결정하므로,

SCC 파단면 양상이 부식 환경 등의 변화에 무관해야 한다. 그러나 부식 환경에 따라 동일 성분의 SS의 파단면 형태가 TG 파괴와 IG 파괴 등으로 변화하는 것이 보고되어져 있다.^{13,20,44,45} SS에서의 균열의 전파 형태는 부식 환경의 종류와 조건(pH, Cl⁻ 농도 및 전기화학적 電位²⁰), 열처리 조건,²⁰ 합금원소 첨가,^{35,46} 온도,²⁰ 응력의 크기³³에 따라 달라진다고 알려져 있다. 이를 Staehle⁴⁶은 부식 분위기와 負荷電位의 관계에서 설명하고 있다. 즉 SCC가 일어나는 일정한 電位域이 존재하고, 電位域에 따라 TG파괴와 IG파괴를 일으킨다. 이 電位域은 부식 분위기와 負荷電位에 따라 달라진다고 했다. 즉 균열의 전파가 진행되면서 균열 선단의 부식분위기가 달라져 초기의 TG파괴가 IG파괴로 바뀔 수 있다는 것이다.

부식 환경에 따라 SCC의 과정은 다르지만 묽은 42wt. % MgCl₂ 용액에서 smooth 시편의 파단 시간은 균열을 생성할 때 까지의 잠복 기간과 균열이 성장하여 파단이 일어날때 까지의 전파 기간으로 구성되어 있다. 잠복 기간은 SCC의 핵이 되는 유효 크기의 pit 생성^{39,47}이 일어나는 기간이라고 생각되어 왔다. 또한 저강도 SS에서는 pit 이외에 슬립 step에 의해 생기는 피막 파괴와 용해 과정이 반복되어 생기는 dissolution trench도 균열 생성원으로 제안되어 있다.⁴⁶ 즉 균열 생성원은 슬립의 크기와 밀접한 관계가 있으나, SCC를 일으키지 않는 합금에서도 슬립선에서 trench corrosion을 받는 것으로 알려져 있다. 또한 응력을 받지 않은 재료는 용해가 되면 임의의 위치에서 공식이 일어난다.³⁴

균열의 전파에 관해서도 표면 피막 파괴 이론을 기본으로 설명하고자 시도되었다.^{48,49} 국부용해에 의해 한번에 깊이 방향으로 진행하는 균열 길이 L, 균열 선단의 응력확대계수, K, 와 관련지어 SCC발생 가능성과 파단면의 천이를 설명하였다.⁴⁸ 즉 L이 작고 K가 크면 IG파괴, L이 크고 K가 작으면 TG파괴의 경향을 가진다고 했다. TG-SCC의 경우 환경 인자인 電位와 기계적인 인자인 변형 속도가 SCC 민감성을 나타내는 지표인 균열 전파 속도와 정량적인 상관 관계로 표시될 수 있음이 보고되어 있다.⁴⁹ 또한 용해속도와 재부동태의 관계에 의한 불

연속적인 슬립 step 용해도 제안되어 있다.^{34,46}

Staehle 등^{2,34,36}은 평면 슬립과 표면 피막 파괴가 균열전파에 필요 조건이기는 하지만 충분조건은 아니라고 주장하고, 균열전파가 일어나기 위한 전기화학적 기준을 제안하였다. 즉 슬립 step의 용해는 Fig. 4에서 보듯이 SCC에 민감한 재료와 민감하지 않은 재료 모두에서 일어난다. 여기에서 I의 경우에는 재부동태되는 속도가 용해속도에 비해 너무 빨라서 SCC가 일어나는 데 충분한 반응을 할 수가 없다. 또한 III의 경우에는 반대로 재부동태 속도가 너무 느려 균일 부식이 일어나게 된다. 표면 피막이 파괴된 후 용해속도가 재부동태 속도보다 적당히 큰 II의 경우에 Fig. 5에서와 같이 계속적인

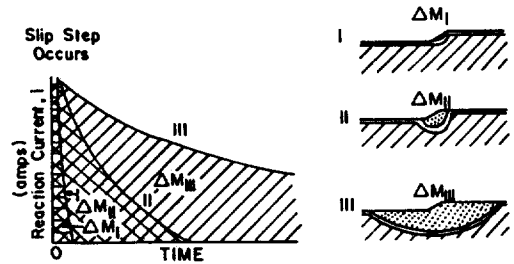


Fig. 4. Schematic figure illustrating relationship between current versus time transient, and amount of material dissolved for given slip step event. Case I-rapid re-passivation. Case II-intermediate re-passivation-favours stress corrosion cracking. Case III-extensive or non-restricted lateral dissolution.³⁴

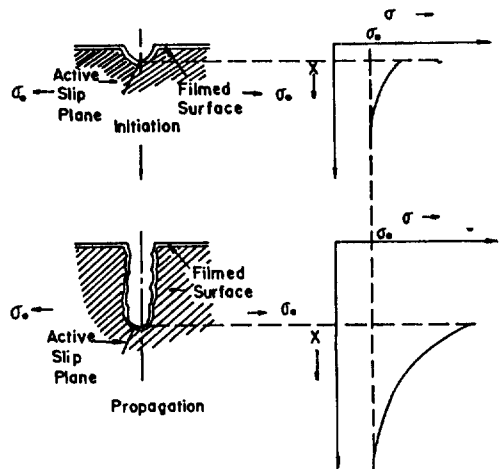


Fig. 5. Schematic figure showing crack propagation by successive transient dissolution events.³⁴

균열 전파가 가능하다는 것이다. 따라서 SCC의 저항성은 Si와 같은 급속히 재부동태를 조장하는 원소를 첨가 함으로써 얻을 수 있다고 했다.

두께가 얇고 움직이는 轉位の 수가 극히 적어도 슬릿 step의 용해에 의해 시편 전체가 파괴될 수 있다.³⁴⁾ 이것은 연속 용해 이론에서처럼 ledge가 기계적으로 나타날 필요가 없고, 용해가 진행됨에 따라 우선적인 용해가 일어나는 ledge site를 생성시킬 수 있음을 나타낸다. 또한 농도 분극에 대한 균열 전파속도의 의존성을 들 수가 있다.³⁵⁾ 생성 초기의 균열은 충분한 임계 깊이에 도달하기 전까지는 쉽게 전파되지 않는다. 임계 깊이에 이르면 Fig.5에서와 같은 응력 등에 의해 시편이 팽창하고 균열이 국부적으로 벌어진다. 또한 농도 분극이 감소하여 균열이 빨리 전파하도록 한다. 만약 임계 깊이에 도달하지 못하는 등의 요인에 의해 균열이 벌어질 수 없으면, 균열 전파 속도는 농도 분극에 의해 제한받게 된다. 균열 전파의 연속성에 상관없이 다음과 같은 점을 두 이론으로 설명할 수 없다. 일단 ledge가 형성되면 계속 용해되어야 하는데, 側方向 용해가 억제된다. 또한 前述한 바와 같이 부식 용액의 변화에 따라 파단면에서 IG/TG 층이 일어나는 것을 설명할 수가 없다.

슬릿 step이 나타나면 이 ledge는 임계나 다른 불연속지역에 도달할 때까지 계속 용해가 일어나야 한다. 그러나 Fig.1에서와 같이 側方向 용해는 급속히 멈추고, 균열 선단에서는 계속 용해가 일어나 균열의 형상이 나타난다. 이와 같이 側方向의 용해가 억제되는 것을 설명하기 위하여 다음의 두 이론이 제안되어 있다. 첫째는 용해되는 곳에 피막이 형성되거나 부동태화가 된다는 이론이다.^{36,37,46)} 이 이론에 의하면 SS의 Cl⁻ 용액 중에서 側方向 용해는 다음의 과정에 의해 억제된다.^{36,37)} 균열은 피막 형성과 파괴에 이어 변형된 금속의 용해에 의해 진전된다. 피막의 형성은 Fig.6의 電位시간 곡선에서 양극電位가 점점 증가하는 것으로 알 수 있다. 電位 상승 단계는 처음에 공기중에서 형성된 피막중 약한 곳인 석출물, 산소 흡착 또는 수산화물의 형성등을 없애기 위한 양극 반응때문에 생긴다. 그리고 이다음에 국부적인 부식이 시작되고 피막이 파괴된다. 다

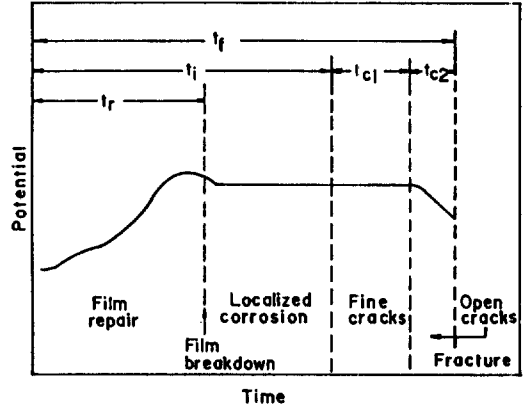


Fig. 6. Relation of t_r , t_i , t_{c1} , and t_{c2} to the progress of stress corrosion on an idealized potential-time curve.³⁶⁾

음에 소성 변형된 금속의 용해로 균열이 전파한다. 균열이 전파하는 동안 균열벽은 다시 복구되어 음극으로 작용한다. 합금의 SCC 민감성은 轉位가 슬릿면에 배열된 상태에 좌우된다고 하였다.

두번째 이론은 상기 이론과 달리 SCC가 슬릿 과정의 성질에 무관하고 합금 조성에 좌우된다는 것이다. 즉 half cell 電位가 腐蝕電位에 비해 높은 합금 성분이 표면막에 더 많아지기 때문이라는 이론이다.^{34,36,37,46)} Fig.6에서 電位가 증가하는 것은 Fig.7에서 보듯이 표면에 Ni이 많아지는 때문이다. 합금이 용해되면 좀더 電位가 낮은 Fe와 Cr이 녹아나서 Ni이 점점 많아진다. Fig.8에서 보듯이 표면에 Ni이 많아진 후 슬릿 step이 형성되면, 이 슬릿 step의 Ni 양은 Ni이 많아진 표면에 비해 적어진다. 따라서 슬릿 step은 Ni 양이 미리 존재하는 표면의 Ni 양이 될 때까지 녹아나게 된다. 이 과정이 반복되면서 균열은 진전하게 된다. 따라서 Ni 양의 변화에 따라 Ni이 많아질 수 있는 속도가 변화하므로 균열의 전파속도가 여러 가지로 변화하는 것을 설명할 수가 있다. 이 두 가지 이론은 모두 균열의 생성과 전파에 관해 설명을 할 수가 있다. 즉 균열 생성은 하나의 슬릿 step이 용해하는 것이고 균열 전파는 단지 이 과정이 연속되는 것이다. 따라서 이 과정이 슬릿 step이 발생하기전의 재부동태화로 인해 불연속적인 물결 무늬를 나타낼 수 있다.^{36,51)}

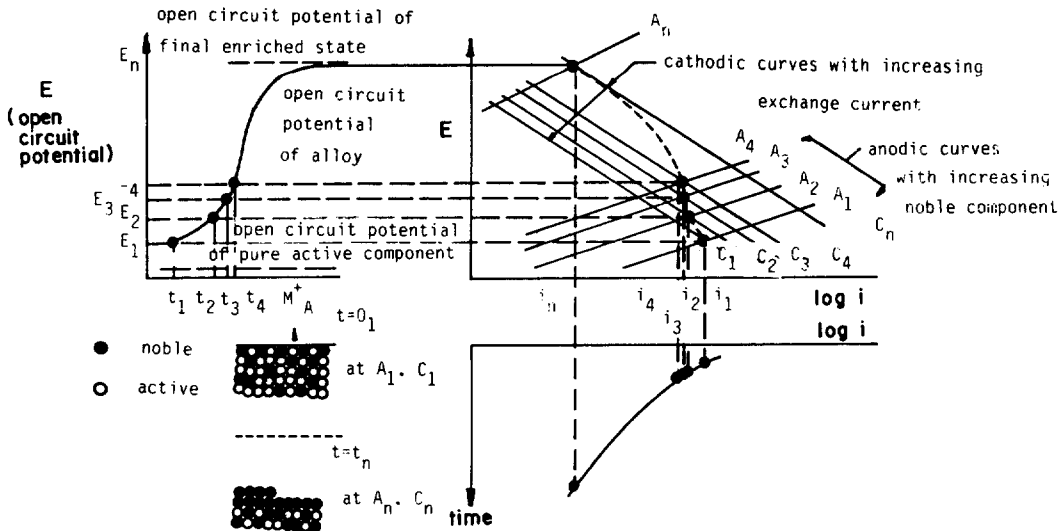


Fig. 7. Description of process by which noble element enriches on a metal surface. Upper left shows potential-time plot indicative of enrichment. Upper right shows rationalization of potential-time plot according to operation of kinetic processes; lower right shows effect on corrosion current; lower left shows composition of final surface.⁴⁶⁾

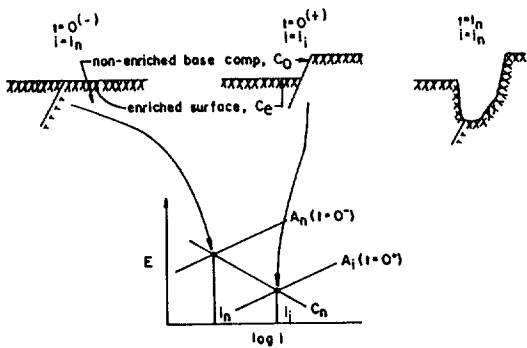


Fig. 8. Sequence of events involved with the emergence of a slip step on a previously enriched surface having a concentration, C_e .⁴⁶⁾

2. 3 기타 이론

표면 피막 이론의 代替 이론으로 SCC가 pit의 선택적인 용해에 의한 tunneling과 부가 응력에 의한 tunnel 사이의 기계적인 연성 파괴에 의해 진행된다는 이론이 있다.¹¹⁾ 즉 SCC에 민감한 재료가 SCC를 일으키는 환경에 놓이면, Fig. 9(a)에서 보듯이 활성적인(active) 슬립면에서 기계적으로 약한 pit가 선택적 용해에 의해 tunnel형으로 형성된다. tunnel이 형성된 면은 단면적이 감소하고 또한 tunnel의

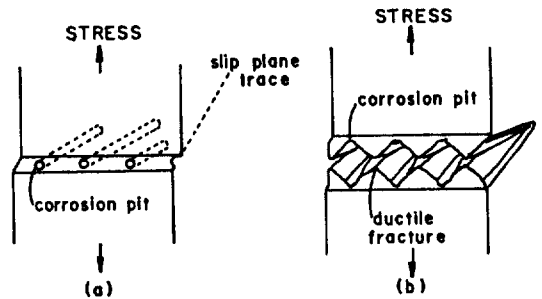


Fig. 9. Schematic representation of the stress corrosion cracking mechanism. (a) Tubular pits initiated at areas where surface films have been ruptured by slip. (b) Ductile tearing along a plane containing the tubular pits. The stress is increased across the plane because of the reduced cross section and the stress raising effect of the pit.¹¹⁾

응력 상승 효과로 인하여, 부가 응력에 의해 Fig.9 (b)처럼 연성의 기계적 파괴가 일어난다. 선택적 부식이 처음 시작되어 pit가 되는 곳은, 피막 파괴로 화학적 반응도가 조장된 슬립 step에서 조성이 불균일하게 되어 표면 보호 피막의 조성을 불균일하게 만드는 site라고 하였다. 그리고 SCC를 유발하지 않는 환경에서는 이 tunnel이 형성되지 않는다고 하였다.

Nielsen⁵¹⁾은 전자 현미경 관찰에 의해 굵은 $MgCl_2$ 용액 중의 SS에서 [111] (110) 슬릿계의 확장轉位 (extended dislocation)와 적층 결함에서 Cl^- 의 선택적 확산으로 슬릿선 (slip line)의 trench 부식과 함께 tunnel 부식이 일어나는 것을 확인했다. 또한 tunnel이 전파하는 균열에 앞서 형성됨을 확인하고 이 이론을 증명하였다. Dean⁵³⁾도 인장 응력을 받은 SS에서 trench 부식과 함께 tunnel이 일어남을 확인하고, tunnel의 나타나는 빈도는 SCC 민감도와 상관 관계를 가지고 있다 하였다. 그러나 그들은 tunnel이 SCC과정의 필수적인 것이 아니고, 단지 슬릿 step이 나타난 뒤의 용해 현상이 변화된 것이지 아니하다고 하였다. 즉 슬릿 step이 용해되어 생기는 trench 부식은 그 깊이가 균열하지 않다. 이때 부식이 제일 깊이 진행하고 있는 부분에 움직이는 轉位線이 교차하면 이 부분에 슬릿이 발생하여 우선 부식을 받아 더욱 깊이 부식이 진행된 결과 tunnel상의 부식 형태가 형성된다고 하였다.

슬릿면상에서 움직이는 轉位가 우선 부식되는 것이 보고되어 있다.^{6,31,54,55)} 균열의 밑 부분에 있는 슬릿 step중 움직이는 轉位를 포함한 면이 우선적으로 부식되어 균열이 진행된다.³¹⁾ 그리고 슬릿 step상의 부식 slot에 움직이는 轉位가 교차하면 새로운 양극 site로 작용하는 슬릿 step이 나타나서 부식 slot이 성장한다.⁵⁵⁾ 소성 변형도중 움직이는 轉位가 국부적인 활성화를 생기게 하여 우선적인 양극 용해 반응이 일어난다.⁶⁾

환경^{56,57)}과 합금조성⁵⁸⁾ 등에 의한 SS 표면 보호 피막의 특성 변화와 SCC가 상관 관계를 가지고 있다는 이론이 제안되어 있다. 원래 SS의 부동태 피막이 환경에 의해 파괴되거나 전체 표면이 변화되어, 여기에 슬릿 step이 나타나면 TG-SCC가 발생하게 된다.⁵⁶⁾ 만약 환경이 피막을 파괴 또는 변화시키지 못하면, 부식은 국부적으로 피막의 약한 곳에 제한되어 공식이 일어나고, 이 pit에서 SCC가 발생하게 된다.⁵⁶⁾ 균열벽은 균열 선단에 비해 어느 정도의 피막이 덮히므로 균열 선단의 슬릿 step이 부식이 더 잘 되게 된다.⁵⁷⁾ 합금 조성은 산화물의 조성에 영향을 주어 보호 피막의 안정성에 영향을 주게 된다.⁵⁸⁾ 또한 입계의 조성은 기지의 조성보다 많이

다르므로 부식 분위기가 강한 곳에서는 TG-SCC가 발생하게 되나, 비교적 약한 부식 분위기에서는 IG-SCC가 발생하기 쉽다고 하였다.⁵⁶⁾

부식 생성물과 특정 이온의 작용에 의해 SCC가 진행된다는 이론들이 제안되어 있다. Pickering⁵⁹⁾은 SCC로 진행중인 균열내에 부식 생성물인 산화물이 축적됨을 보였다. 그리고 이 축적된 산화물은 쐐기(wedge) 작용에 의해 SS에 국부적으로 약 27-47 MPa에 달하는 압력을 가하므로, 이로 인한 응력이 구조물의 균열 전파에 결정적인 인자가 될 수 있다고 하였다. 그러나 이 이론으로는 균열의 전파는 설명 가능하나 균열의 생성을 설명할 수가 없다.⁶⁾ 이와는 달리 Nakayama⁴⁷⁾은 균열의 생성 원인이 되는 pit를 부식 생성물과 관련시켜 균열로 성장하는 pit와 성장하지 않는 pit로 구분하였다. 즉 pit가 부식 생성물로 덮여져서 닫혀지면, pit내의 부식 분위기가 균열을 유발할 수 있게 바뀌어 균열로 성장하는 pit가 된다는 것이다. 그리고 부식이 일어나는 crevice내에 Cr이 많은 多孔性의 corrosion sponge가 생성되고, 이에 의해 균열이 생성·전파된다는 연구가 발표되어 있다.⁶⁰⁾

SS가 응력을 받으면 Cl^- 가 최고 응력부로 가역적으로 이동하여 균열 근처의 부동태막에 대해 가하게 되는 특정한 작용이 Ni의 효과와 함께 SS의 SCC에 영향을 준다는 이론이 제안되어 있다.^{61,62)} 즉 균열내에 임의로 분포하고 있던 Cl^- 는 SS가 응력을 받으면 최고 응력부로 이동하여, 이 부근의 부동태 피막을 깨어서 금속 용해를 촉진하게 된다. 따라서 Cl^- 의 농도는 최고 응력부에서 최대가 된다.⁶¹⁾ Ni 함량이 많아지면 SCC 저항성이 커지는 것은 Ni-O의 결합력이 Ni-Cl의 결합력보다 커서 Cl^- 의 확산이 억제되기 때문이다. 그리고 이온들의 선택적 흡착에 의한 표면 에너지의 저하는 금속 결합의 파괴에 필요한 응력을 낮추어, 낮은 응력으로도 균열을 전파시킨다는 이론도 발표되어 있다.⁶³⁾

예민화된 SS는 Cr-고갈층을 따른 우선적인 소성변형으로 인한 Cr-고갈층의 우선 용해, 입계에 석출한 탄화물의 우선 용해 또는 입계 불순물 원자의 우선 용해에 의한 균열 전파 등의 세 경우로 사별 된다.⁶⁴⁾ Lin 등²⁰⁾은 예민화된 304 SS가 0.01 M

NaCl 수용액중에서 Fig. 10에서와 같이 온도와 pH域에 따라 IG/TG의 천이가 일어남을 보였다. 그리고 IG 균열 전파가 확산 과정에 의해 지배된다고 하였다. Hirano 등⁶⁷⁾은 환경의 영향으로 표면 피막의 특성이 변화하여 예민화된 SS에서 TG/IG 파면 천이가 일어난다 하였다. 즉 304 SS는 SFE가 낮으므로 슬립 용해 이론으로는 TG-SCC가 일어나야하나, 용존 산소나 NO₃가 많아지면 Fe가 많은 산화물에 비해 Cr이 많은 Cr₂O₃ 부동태 피막이 불안정해져서 IG/SCC가 발생한다 하였다.

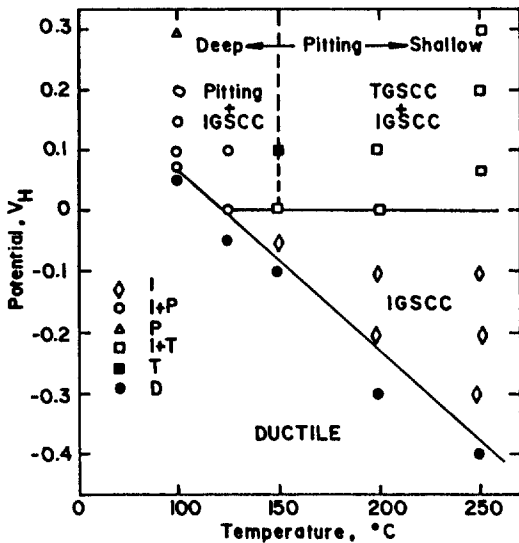


Fig. 10. Potential-temperature diagram showing regions of different failure modes (I: intergranular cracking; T: transgranular cracking; P: pitting corrosion; D: ductile failure)²⁰⁾

3. 수소 취성 이론

(hydrogen embrittlement theory)

양극 용해 이론을 주장하는 연구자들은 양극 분극시킬수록 양극 용해 속도는 증가하지만 음극 수소 발생 속도가 작아지고, 음극 분극시에도 SS의 파단 시간이 음극 분극 정도와 일치하지 않으므로 수소가 SCC에 주된 기여를 하지 못한다고 한다. 그러나 SCC의 HE 기구를 주장하는 연구자들은 음극 분극시는 물론이고 양극 분극시에도 SCC 과정중 환원 반응으로 발생된 수소에 의해 SCC 거동이 영

향을 받는다고 한다. 현재까지 HE가 어떤 기구에 의해서 일어나는가에 관해서는 정설이 없다.⁶⁸⁻⁷¹⁾ 그러나 균열 선단과 pit 내에서는 負荷電位나 pH에 관계없이 가수 분해에 의해 수소가 발생하고,⁷²⁾ 이렇게 발생된 원자 상태의 수소는 균열 선단에 흡착⁶⁹⁾되거나, 국부적으로 재료내에 흡수^{68,70,71)}되어 재료를 취화시켜 SCC를 진행시킨다는 것이다.

수소가 SS의 SCC 거동 변화에 미치는 영향을 알기 위해서는 우선 수소의 발생과 흡수 기구를 이해하고 수소가 SS의 SCC 거동에 어떻게 영향을 미치는지를 파악하여야 한다. 이를 위하여 本章에서는 논란이 되고 있는 양극 분극하에서 수소의 발생과 흡수에 관한 연구 결과에 대해 고찰하고, 이어서 SS의 SCC 거동의 변화에 수소가 주된 영향을 미친다는 이론과 이들을 지지·반박하는 연구결과와 각각을 고찰하고자 한다.

3.1 수소 취성의 가능성과 지지 이론

균열 선단과 pit 내에서 외부의 電位나 pH에 관계없이 수소의 발생이 일어나고, 이 반응이 주된 환원 반응이라는 것에 대해 많은 연구 결과가 발표되어 있다. SCC로 전파하고 있는 균열 선단^{17,73,74)}과 일반적으로 균열의 생성 위치로 알려진 pit 내⁷⁴⁾에서 음극 電位는 물론 양극 電位하에서도 pH에 관계없이 양극 용해 생성물의 가수 분해에 의해 산성화하여 수소가 방출되었다.⁷⁴⁾ 이와 같은 조건에서의 균열 내부에서는 수소 이온이 수소 원자로의 환원 반응이 측정된 범위내에서 열역학적으로 가능성이 확인되었다.⁷⁵⁾ Rhodes¹⁸⁾는 산소 분위기하에서 1%는 42wt.% MgCl₂ 용액의 Pt 전극의 확산 한계 전류를 측정하였다. 용존 산소의 양이 1.6ppm 이하에서 산소 환원 반응이 주된 환원 반응이 되기에는 적은 양이므로, 수소 이온의 환원 반응이 주된 환원 반응이라는 결론을 내었다. 수소가 방출되는 동안 SS 내부로 수소가 흡수될 수 있다는 것은 수소 투과 실험을 통해 확인할 수 있다.⁷⁶⁻⁷⁸⁾ 이때 수소의 투과는 양극 분극시에도 공식이 있을 때 일어나므로,⁷⁶⁾ 양극 電位하에서도 HE에 의해 SCC가 일어날 수 있는 가능성을 보였다.

SS내에 흡수된 수소가 어떤 기구로 취성을 유발

시키는 가에 관해서는 많은 이론이 제안되어 있다. 즉 수소 자체나 이의 분포로 인한 내부 응력이나 변형에 의해 마르텐사이트의 생성,^{15,16)} 수소화물의 생성,¹⁷⁾ 또는 SFE의 감소로 생기는 평면 슬립의 증가^{15,16)} 등이 SCC 거동과 관련을 가진다는 것이다.

Thompson¹⁵⁾은 수소가 轉位에 결합되고, 슬립을 할 때 轉位와 함께 이동한다는 가정을 하였다. 수소가 轉位와 결합되면 SFE가 감소되어 평면 슬립이 조장된다. 평면 슬립이 일어나면 轉位와 결합된 수소는 슬립 band에 집중되므로, HE의 민감도가 커지게 된다. 이에 반해 교차 슬립은 수소를 기지에 분산시키기 때문에 HE 민감도를 감소시키게 된다고 하였다.

SS의 상변상태에 관해서는 많은 연구가 되어왔고, 이 현상과 SCC와의 관계에 대해서도 많은 이론이 제안되어 있다. Birley 등¹⁸⁾은 154C의 공기중에서 파괴된 SS에서는 변태가 없으나, 154 C의 MgCl₂ 수용액중에서 304L SS의 균열 주위에 마르텐사이트 상이 생기는 것을 전자 회절과 마르텐사이트 에칭(etching) 기법으로 확인하였다. 또한 Seys 등¹⁹⁾은 공식중에 발생된 수소가 pit의 바닥에 있는 금속을 취화 유발하는 상으로 변태시킬 수 있음을 발견하였다. 그리고 음극 수소 장입을 시킬 때의 수소에 의해 304 SS,²⁰⁾ 316 SS,^{21,22)} 321 SS,²³⁾ 347 SS²⁴⁾에서, 변형을 시킬 때 301 SS,²⁵⁾ 304 SS,²⁶⁾ 310 SS,²⁷⁾ 316 SS²⁸⁾에서 변형에 기인하여 상변태가 생기게 된다. 수소로 인해 준안정한 SS에서의 마르텐사이트와 안정된 SS에서 수소화물이 생성되면, 이는 국부적인 양극 경로(anodic path)를 형성하거나,²⁹⁾ 슬립 band 상의 작은 판상의 마르텐사이트가 국부적인 양극 경로를 형성하거나 또는 모재에 비해 부피가 큰 수소화물 형성으로 SCC를 유발하는 미세 균열이 생성된다.¹⁷⁾

Perng 등³⁰⁾은 수소분위기하에서 수소에 의한 느린 균열 성장에 관한 이론을 제안하였다. Fig. 11에서 보듯이 균열 선단 앞에 응력으로 인해 생성된 마르텐사이트가 존재하게 되면 이 부분에서는 수소의 확산 계수가 커져 수소가 빠르게 이동된다. 그러나 수소의 확산 계수가 작은 주위의 오스테나이트상으로 인해 수소의 빠져나가는 속도가 느려진다.

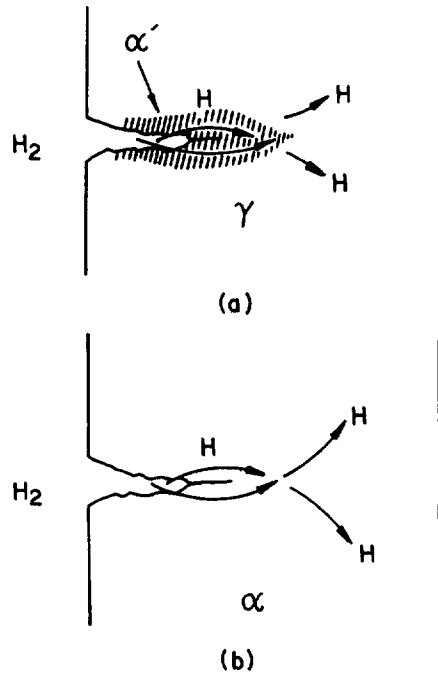


Fig. 11. Schematic microstructure and hydrogen transport path around the crack tip. (a) AISI 301 and (b) AL 29-4-2.³¹⁾

따라서 취화가 일어나는 지역에서 수소의 축적 속도가 빨라져서 균열 전파 속도가 빨라진다. 또한 예리한 균열 선단에 수소와 응력이 국부적으로 존재하면 소성 변형이 국부적으로 집중되어 취화가 되고, 수소가 좀더 넓게 분포하면 미소 공공 합체(microvoid coalescence)에 의한 연성 파괴(ductile fracture)가 예상된다고 하였다.

마르텐사이트의 존재가 HE에 필요하다면, 이 양과 SCC 민감도는 비례하게 된다. 이는 Louthan 등³²⁾에 의해 304L에서 확인되었다. 또한 Briant³³⁾은 Fig. 12에서 보듯이 0.3% 진변형율하에서 인장 시험중 오스테나이트가 마르텐사이트로 50% 변태되는 온도(M_s)의 함수로 음극 수소 장입중 48시간 내에 파괴되는데 필요한 최소 응력을 나타내었는데, M_s가 높을수록 즉 마르텐사이트의 양이 많을수록 파괴 응력이 급격히 낮아지는 것을 보인다. 또한 Cr-고갈이 된 경우에는 입계 근처에서 마르텐사이트의 생성이 용이해지므로 HE에 더 민감해진다고 하였다.

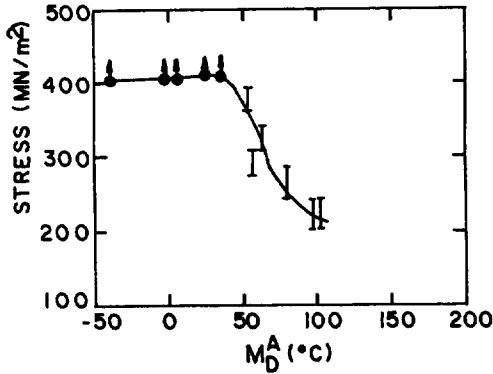


Fig. 12. A plot of M_D^0 as a function of the minimum stress required to cause fracture during the cathodic charging test.⁸³⁾

Hanninen 등⁸⁴⁾과 Nejem 등⁸⁵⁾은 수소를 장입한 경우 오스테나이트-마르텐사이트 변태로 인한 가역적인 HE이 발생한다고 하였다. Rozenak 등⁸⁶⁾은 수소 장입후 파단면이 주로 오스테나이트의 [111]이고, 또한 이 면상에 α 와 ϵ 마르텐사이트의 혼합상이 나타남을 확인하여 상변태와 균열 전파가 실질적인 상관 관계를 가지고 있음을 보였다. 그리고 수소의 양과 SCC 거동을 나타내는 지표간의 상관 관계에 관해서도 보고되어져 있다. 음극 수소 장입시 전류 밀도의 증가⁸⁷⁻⁸⁸⁾와 수소압의 증가⁸⁹⁻⁹¹⁾에 따라 연성이 감소한다. 또한 SS의 HE에 의한 파단면 특성을 5% 황산 용액에서 수소 장입하여 생긴 파단면

의 경우 미세한 균열이 많이 발생하고 요철이 심하여 흔히 양극 電位하에서 일어난 파단면과는 그 모양이 다르다고 하였다.⁹²⁾

3. 2 수소 취성 이론의 反論

SS의 SCC가 HE에 의해 일어난다는 주장에 대해서는 많은 반론이 주장되어 있다. Wilde 등⁹³⁾은 음극 수소 장입시 흡수되는 수소량을 증가시키기 위하여 묽은 LiCl 용액에 수소 재결합 억제제인 1g/l Na_3AsO_3 를 넣어서 흡수되는 수소의 양과 파단 시간과의 관계를 관찰하였다. 이때에 SS내에 흡수되는 수소의 양은 Fig. 13에서 보듯이 수소 재결합 억제제를 첨가하며 증가하나 파단시간은 Fig. 14에서 보듯이 더 길게 나왔다. 또한 음극 電位가 높아질수록 파단 시간도 더 길어졌다. 이 결과는 HE기구로 예측한 사실과 다르므로, SS의 SCC기구에 수소가 관련이 없다고 주장하였다. Smialowski 등⁹⁴⁾도 302 SS, 304 SS의 파단 시간을 묽은 $MgCl_2$ 용액에서 電位를 변화시켜 측정하였을 때, 음극 電位는 SCC를 정지시키는 것을 보이고 수소가 SS의 SCC기구에 상관이 없다고 하였다.

수소 확산 계수나 용해도 등이 비슷한 합금을 결합시킨 복합 재료에서, 균열이 SCC에 민감한 합금에서 발생하여 전파한다. 그러나 이 균열의 전파가 SCC에 민감하지 않은 합금과의 계면에서 멈추

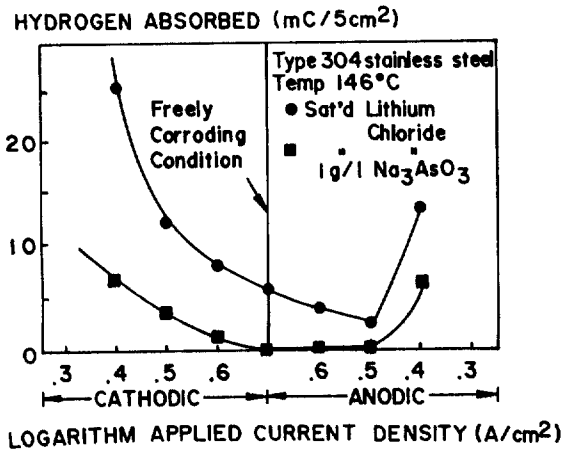


Fig. 13. The influence of applied current on the degree of hydrogen absorption into Type 304 stainless steel in lithium chloride solutions at 146°C.⁹³⁾

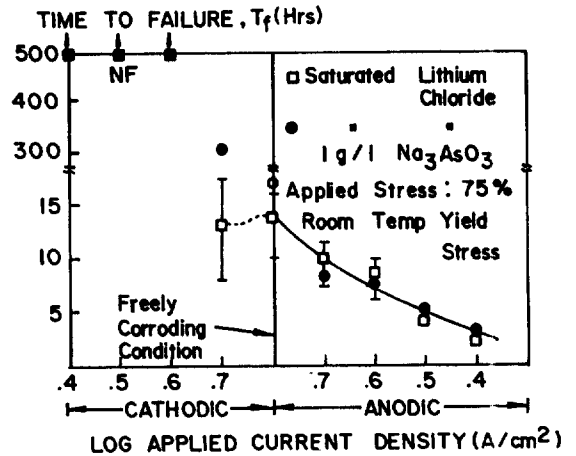


Fig. 14. The effect of applied current on the stress corrosion cracking behavior of Type 304 stainless steel in lithium chloride solutions at 146°C.⁹³⁾

게 된다.⁶⁵⁾ 이는 SCC 민감성이 수소의 확산 계수나 용해도 등의 수소 성질을 나타내는 지수로 표시되지 않는다는 것을 보여준다. Staehle⁶⁶⁾은 강도가 낮고 비교적 연성인 재료에 있어서는 수소가 SCC 생성에 관련이 있다는 것을 지지해줄 수 있는 증거가 없다고 주장하였다. Nakayama 등⁶⁷⁾은 묽는 42% MgCl₂ 용액중에서 304 SS의 균열 선단을 고배율의 전자 현미경으로 직접 관찰하였다. 그들은 움직이는 전위를 포함한 슬릿면이 우선적으로 부식되기는 하지만 균열 주위에서 마르텐사이트가 형성된 것을 확인할 수 없다고 하였다.

SCC의 전 과정이 양극 용해나 HE의 어느 한 기구에 의해 지배되는 것이 아니고, SCC 각 과정별로 기구가 다르다는 이론도 제안되어 있다.⁶⁸⁻⁷⁰⁾ Bilogian⁶⁸⁾은 Fig. 15에서 보는 것처럼 고온의 Cl⁻ 함유한 용액중의 304 SS의 SCC 기구가 負荷電位에 따라 다르다고 주장하였다. Chu 등⁶⁹⁾은 시험법에 따라 SS의 SCC 민감도가 달라질 수 있음을 보였다. 즉 안정한 SS와 불안정한 SS를 일정 하중 시험에서는 HE가 일어났으나, 일정 변위 시험하에서는 HE가 일어나지 않았다고 하였다. Hanninen 등⁷⁰⁾도 균열 생성 단계는 국부적인 양극 용해에 의해 시작되

나, 균열 전파는 활성화된 균열 선단에서 가수 분해 반응에 의해 균열전파 조건이 만족될 때 일어난다. 따라서 균열 전파 단계는 HE나 양극 용해 기구 모두에 의해 설명될 수 있다하였다. Beggs 등⁷¹⁾도 IG/TG 전이를 하는 FCC계에서 TGSCC는 수소화물이 파괴되는 HE 기구로 전파하고, IGSCC는 표면 피막 파괴에 의한 상이한 기구로 전파를 한다고 하였다.

4. 결 론

SS의 SCC 기구는 크게 양극 용해 이론과 수소 취성 이론으로 나눌 수가 있다. 각 이론은 재료의 조성 및 열적·기계적 처리 이력, 환경적 인자와 부가 응력 등 SCC에 영향을 미치는 인자들의 역할과 SCC 거동의 특성에 따라 많은 이론들로 나누어져 있다. 그러나 SS의 SCC 기구에 관해서 일반적인 지지를 받고 있는 이론은 없다.

SS의 SCC 기구는 SCC에 영향을 주는 인자들의 역할과 이 인자들과 SCC 거동의 상관 관계에 관해 설명할 수 있어야 한다. 그리고 균열 생성과 전파 등의 SCC 각 과정에 관해서도 서술할 수 있어야 한다. 그러나 수소나 변형에 의한 상변태와 같은 SS 재료의 특이성, SCC에 영향을 미치는 인자의 다양함과 SCC의 본질적인 어려움으로 인해 일반적으로 적용될 수 있는 이론이 제시되기는 어려울 것으로 생각된다.

SS의 SCC 기구를 규명하기 위해서는 특정한 인자들이 SCC 거동에 미치는 역할과 각 SCC 과정에 대한 연구가 선행되어야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. K. W. Leu and J. N. Helle, *Corrosion*, 14, 249t (1958).
2. R. M. Latanision and R. W. Staehle, *Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, eds. A. J. Forty, D. Van Rooyan, and R. W. Staehle, pp. 214-307, NACE, Houston, Tex., 1969.
3. H. L. Logan, *The Stress Corrosion of Metals*,

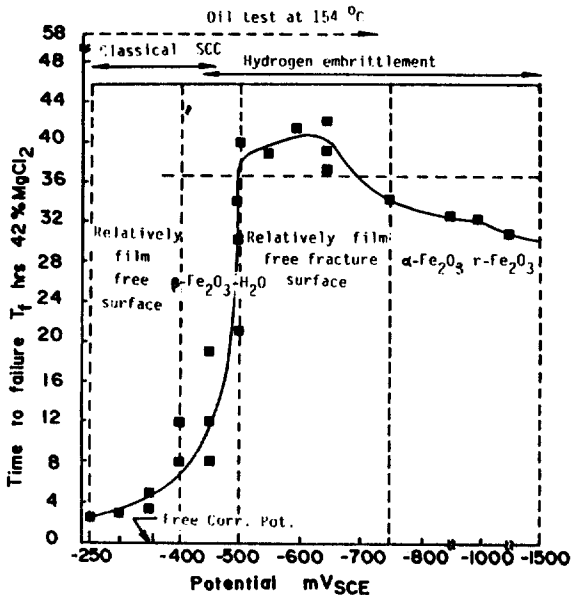


Fig. 15. Time to failure-applied potential relationship for water quenched steel B in 42% MgCl₂⁶⁶⁾.

- pp. 100-155, J. Wiley and Sons, New York, NY, 1966.
4. S. W. Dean Jr., *Stress-Corrosion - New Approaches*, ASTM STP 610, ed. H. L. Craig Jr., pp. 308-337, ASTM, Philadelphia, Pa, 1976.
 5. S. J. Acello and N. D. Greene, *Corrosion*, 18, 286t (1962).
 6. I. A. Maier, C. Manfredi, and J. R. Galvele, *Corrs. Sci.*, 25, 15 (1985).
 7. S. Ahmad, M. L. Mehta, S. K. Saraf, and I. P. Saraswat, *Corrosion*, 41, 363 (1985).
 8. S. S. Smialowska and G. Cragolino, *Corrosion*, 36, 653 (1980).
 9. J. G. Hines, *Corrs. Sci.*, 1, 21 (1961).
 10. R. Stickler and S. Barnartt, *J. Electrochem. Soc.*, 109, 343 (1962).
 11. H. W. Pickering and P. R. Swann, *Corrosion*, 19, 373t (1963).
 12. T. P. Hoar and J. C. Scully, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 348 (1964).
 13. H. R. Copson and S. W. Dean, *Corrosion*, 21, 1 (1965).
 14. J. C. Scully, *Corrs. Sci.*, 7, 197 (1967).
 15. A. W. Thompson, *Metall. Trans.*, 4, 2819 (1973).
 16. M. L. Holzworth and M. R. Louthan Jr., *Corrosion*, 24, 110 (1968).
 17. N. A. Nielsen, *Corrosion*, 27, 173 (1971).
 18. P. R. Rhodes, *Corrosion*, 25, 462 (1969).
 19. S. S. Birley and D. Tromans, *Corrosion*, 27, 63 (1971).
 20. L. F. Lin, G. Cragolino, Z. S. Smialowska, and D. D. Macdonald, *Corrosion*, 37, 616 (1981).
 21. H. Hirano, N. Aoki, and T. Kurosawa, *Corrosion*, 39, 313 (1983).
 22. A. P. Bentley and G. C. Smith, *Metall. Trans.*, 17A, 1593 (1986).
 23. T. P. Perng and C. J. Altstetter, *Acta Metall.*, 34, 1771 (1986).
 24. D. C. Cook, *Metall. Trans.*, 18A, 201 (1987).
 25. P. Rozenak and D. Eliezer, *Acta Metall.*, 35, 2329 (1987).
 26. C. Edeleanu, *J. Iron Steel Inst.*, 173, 140 (1953).
 27. T. P. Hoar and J. G. Hines, *J. Iron Steel Inst.*, 182, 124 (1956).
 28. J. M. West, *Corrs. Sci.*, 1, 178 (1961).
 29. T. P. Hoar and J. M. West, *Proc. Roy. Soc.*, 268, 304 (1962).
 30. T. P. Hoar and J. M. West, *Nature*, 181, 35 (1964) March 22.
 31. T. Nakayama and M. Takano, *Corrosion*, 37, 226 (1981).
 32. D. A. Vaughan, D. I. Phalen, C. L. Peterson, and W. K. Boyd, *Corrosion*, 19, 315t (1963).
 33. W. B. Rhee, MS thesis, KAIST (1986).
 34. T. J. Smith and R. W. Staehle, *Corrosion*, 23, 117 (1967).
 35. R. W. Staehle, J. J. Royuela, T. L. Raredon, E. Serrate, C. R. Morin, and R. V. Farrar, *Corrosion*, 26, 451 (1970).
 36. S. Barnartt and D. van Rooyen, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 222 (1961).
 37. T. P. Hoar, *Corrosion*, 19, 331t (1963).
 38. A. J. Forty and P. Humble, *Phil. Mag.*, 8, 247 (1963).
 39. P. R. Swann, *Corrosion*, 19, 102t (1963).
 40. D. L. Douglass, G. Thomas, and W. R. Rosser, *Corrosion*, 20, 15t (1964).
 41. K. C. Thomas, R. Stickler, and R. J. Allio, *Corrs. Sci.*, 5, 71 (1965).
 42. D. J. Burr, *Corrs. Sci.*, 5, 733 (1965).
 43. S. Barnartt, R. Stickler, and D. Van Rooyen, *Corrs. Sci.*, 3, 9 (1963).

44. P. P. Snowden, *J. Iron Steel Inst.*, 197, 136 (1961).
45. E. I. Meletis and R. F. Hochman, *Corrs. Sci.*, 26, 63 (1986).
46. R. W. Staehle, *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, eds. R. W. Staehle, J. Hochmann, R. D. McCright, and J. E. Slater, pp. 180-207, NACE, Houston, Tex., 1977.
47. T. Nakayama, K. Asami, and M. Takano, *방식기술*, 28, 568 (1979).
48. D. A. Vermilyea, *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, eds. R. W. Staehle, J. Hochmann, R. D. McCright, and J. E. Slater, pp. 208-217, NACE, Houston, Tex., 1977.
49. T. Nakayama and M. Takano, *Corrosion*, 42, 10 (1986).
50. J. W. West and L. Fairman, *Brit. Corrs. J.*, 1, 67 (1966).
51. H. L. Logan, M. J. McBee, and D. J. Kahan, *Corrs. Sci.*, 5, 729 (1965).
52. N. A. Nielsen, *Corrosion*, 20, 104t (1964).
53. J. S. Armijo, *Corrs. Sci.*, 7, 143 (1967).
54. M. F. Dean, F. H. Beck, and R. W. Staehle, *Corrosion*, 23, 192 (1967).
55. J. M. Silcock, *Corrosion*, 38, 144 (1982).
56. Z. S. Smialowska, *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking— A Troiano Festschrift*, eds., R. Gibala and R. F. Hehemann, pp. 207-229, ASM, Metals Park, Ohio, 1984.
57. Z. S. Smialowska and N. Lukomski, *Corrosion*, 34, 177 (1978).
58. L. Bendar, *Corrosion*, 33, 321 (1977).
59. H. W. Pickering, F. H. Beck, and M. G. Fontana, *Corrosion*, 18, 230t (1962).
60. H. Hanninen and I. Aho-Mantila, *Metals Technology*, 9, 109 (1982).
61. C. R. Bergen, *Corrosion*, 20, 269t (1964).
62. K. C. Thomas and R. J. Allio, *Nature*, 206, 82 (1965) April 3.
63. H. Nichols and W. Rostoker, *Trans. Am. Soc. Met.*, 56, 494 (1963).
64. E. G. Coleman, D. Weinstein, and W. Rostoker, *Acta Metall.*, 9, 491 (1961).
65. H. H. Uhlig and E. W. Cook Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 116, 173 (1969).
66. R. L. Cowan II and G. M. Gordon, *Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys*, eds. R. W. Staehle, J. Hochmann, R. D. McCright, and J. E. Slater, pp. 1023-1070, NACE, Houston, Tex., 1977.
67. H. Hirano, N. Aoki, and T. Kurosawa, *Corrosion*, 39, 313 (1983).
68. C. A. Zappe and C. E. Sims, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 145, 225 (1941).
69. N. J. Petch and P. Stables, *Nature*, 169, 93 (1954).
70. A. R. Troiano, *Trans. Am. Soc. Met.*, 52, 54 (1960).
71. C. D. Beachem, *Metall. Trans.*, 3, 437 (1972).
72. J. A. Smith, M. H. Peterson, and B. F. Brown, *Corrosion*, 26, 539 (1970).
73. B. F. Brown, *Corrosion*, 26, 249 (1970).
74. B. G. Ateya and H. W. Pickering, *Hydrogen in Metals*, eds. I. M. Bernstein and A. W. Thompson, pp. 207-222, ASM, Metals Park, Ohio, 1974.
75. B. E. Wilde, *Corrosion*, 27, 326 (1971).
76. J. H. Shively, R. F. Hehemann, and A. R. Troiano, *Corrosion*, 22, 253 (1966).
77. J. H. Shively, R. F. Hehemann, and A. R. Troiano, *Corrosion*, 23, 215 (1967).

78. K. Zhao, J. Xiao, and M. Hu, *Werkst. Korrs.*, 36, 117 (1985).
79. A. A. Seys, M. J. Brabers, and A. A. Van Haute, *Corrosion*, 30, 47 (1974).
80. P. Rozenak, L. Zevin, and D. Eliezer, *J. Mat. Sci.*, 19, 567 (1984).
81. T. P. Perng and C. J. Altstetter, *Metall. Trans.*, 18A, 123 (1987).
82. M. R. Louthan Jr., J. A. Donovan, and D. E. Rawl Jr., *Corrosion*, 29, 108 (1973).
83. C. L. Briant, *Hydrogen Effects in Metals*, eds. I. M. Bernstein and A. W. Thompson, pp. 527-540, TMS-AIME, Warrendale, Pa., 1981.
84. H. Hanninen, T. Hakkarainen, and P. Nenonen, *Hydrogen Effects in Metals*, eds. I. M. Bernstein and A. W. Thompson, pp. 575-582, TMS-AIME, Warrendale, Pa., 1981.
85. D. Nejem, M. Habashi, J. Galland, S. T. Besnard, and P. Azou, *Hydrogen Effects in Metals*, eds. I. M. Bernstein and A. W. Thompson, pp. 555-564, TMS-AIME, Warrendale, Pa., 1981.
86. M. L. Holzworth, *Corrosion*, 25, 106 (1969).
87. D. Eliezer, *Hydrogen Effects in Metals*, eds. I. M. Bernstein and A. W. Thompson, pp. 565-574, TMS-AIME, Warrendale, Pa., 1981.
88. A. J. West and J. H. Holbrook, *Hydrogen Effects in Metals*, eds. I. M. Bernstein and A. W. Thompson, pp. 607-618, TMS-AIME, Warrendale, Pa., 1981.
89. R. M. Vennet and G. A. Ansell, *Trans. Am. Soc. Met.*, 60, 242 (1967).
90. M. R. Louthan, Jr., *Hydrogen in Metals*, eds. I. M. Bernstein and A. W. Thompson, pp. 53-77, ASM, Metals Park, Ohio, 1974.
91. A. W. Thompson, *Hydrogen in Metals*, eds. I. M. Bernstein and A. W. Thompson, pp. 91-105, ASM, Metals Park, Ohio, 1974.
92. H. Okada, Y. Hosoi, and S. Abe, *Corrosion*, 26, 183 (1970).
93. B. E. Wilde and C. D. Kim, *Corrosion*, 28, 350 (1972).
94. M. Smialowski and M. Rychcik, *Corrosion*, 23, 218 (1967).
95. J. A. Davis, *Corrosion*, 26, 95 (1970).
96. Dr. K. Bilogan, *Corrosion*, 37, 506 (1981).
97. W. Y. Chu, J. Yao, and C. M. Hsiao, *Metall. Trans.*, 15A, 729 (1984).
98. D. V. Beggs, M. T. Hahn, and E. N. Pugh, *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking - A Troiano Festschrift*, eds. R. Gibala and R. F. Hehemann, pp. 181-205, ASM, Metals Park, Ohio, 1984.