한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 26 No. 6, December, 1997
〈연구논문〉

재부동태 속도론에 의한 Type 304 스테인리스강의 응력부식 민감도 예측

염 경 안 · 조 은 애 · 권 혁 상 · 김 종 집*
한국과학기술원 재료공학과, *한국표준연구원

Prediction of the Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Type 304 Stainless Steel in Terms of Repassivation Kinetics

K. A. Yeom, E. A. Cho, H. S. Kwon, J. J. Kim*
Department of Mat. Sci. and Eng., KAIST, 373-1 Kusung-dong Yusung-gu Taejon 305-701
**Materials Evaluation Center, KRISS, P. O. Box 102, Yusung-gu Taejon 305-600*

The repassivation kinetics of rapidly scratched scars on surfaces of 304 austenitic stainless steel in chloride environments was examined using an ampero-chronometric method, and their relationship to stress corrosion cracking(SCC) susceptibility measured by slow strain rate tests(SSRT) was explored. Repassivation kinetics were analyzed in terms of the current density flowing from the scratch, $i(t)$, as a function of the charge density that has flowed from the scratch, $q(t)$. The slope determined from the log $i(t)$ vs. $1/q(t)$ plots was found to be very effective as a measure of repassivation kinetics. The lower the slope, the more stable is the passive film formed during repassivation. With an increase in applied potential, the slope increased gradually and reached asymptotically a limiting value beyond which an inflection point appeared in the log $i(t)$ vs. $1/q(t)$ plots. The change in the slope with applied potential was correlated with the SCC susceptibility. Based on this correlation, a new method is proposed for the prediction of SCC susceptibility in terms of repassivation kinetics.

1. 서 론

응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC)은 인장응력을 받고 있는 금속 구조물이 특정분위기에 노출되었을 때 일어나는 일종의 취성파괴로, 균열의 시작과 성장을 관찰하기가 어렵고, 특히 우수한 표면보호피막을 형성하는 금속 구조물에서 예고없이 일어나기 때문에 안정성에 심각한 위협을 주고 있다. 따라서 이들 재료가 노출된 분위기에서 응력부식균열에 얼마나 취약한가를 사전에 검토하여 그 재료가 사용목적에 합당한가를 평가하는 것은 구조물의 안정성, 효용성 등의 관점에서 필수적이다.

지금까지 합금의 SCC 민감도는 임계응력이나, 일정변형속도하에서의 파괴변형비, 또는 일정하중하에서 파괴에 이르는 시간, 임계균열전위 등을 측정함으로써 비교, 평가되었다. 그러나 이러한 방법들은 시험시간이 오래 걸리고 경제

적이지 못해 보다 간편하고 효율적인 SCC 민감도 평가기법 개발이 요구되고 있다.

Staehle[1]는 부동태 피막파괴후 진행되는 재부동태 속도에 따라 SCC 발생여부가 결정된다고 주장하여, 재부동태 속도를 측정함으로써 SCC 민감도를 평가할 수 있다는 가능성을 제시하였다. 그에 따르면 재부동태 속도가 느린 경우에는 넓은 영역에서 부식이 일어나 피막 파괴가 균열로 발전하지 못하고, 재부동태 속도가 충분히 빠른 경우에는 피막파괴부위에서 피막이 빠르게 재생성되어 균열이 생성되지 못한다. 따라서 응력부식균열은 재부동태 속도가 중간정도일 때 일어난다고 설명하였다. Carranza 등[2,3] 은 $i(t)=A\cdot t^{-\alpha}$ 관계로 재부동태 kinetics를 설명하였다. $i(t)$는 재부동태 전류밀도이며 t는 시간, A와 α는 상수이다. 실험결과 재부동태 속도가 빠른 경우($\alpha=1$)에는 SCC가 발생하지 않았다. SCC가 일어나는 경우에는 log $i(t)$ vs. log t plot 상에서 재부동태 속도가 느린($\alpha=0.5$) 구간이 나타났다. 그러나 $\alpha=0.5$인 구간이 나타나더라도 SCC가 발생하지 않는 경우가 관찰되었다. 즉 $\alpha=0.5$인 구간이 나타나는 것은 SCC 발생에 대한 필요조건이며 충분조건은 아님을 증명함으로써 재부동태 속도만으로는 SCC 민감도를 평가할 수 없다고 보고하였다. 또한 Scully[4]는 재부동태가 진행되는 동안 일정량(Q_{min}) 이상의 전하량이 흘러야 SCC가 일어난다는 constant charge criterion을 제시하였다. 그러나 아직까지 재부동태 kinetics로부터 SCC 민감도를 평가하는 정량적인 기준은 제시되지 않고 있다.

본 연구에서는 긋기전극시험법을 사용하여 염화물 분위기에서 오스테나이트 스테인리스강의 재부동태 전류를 측정, 분석하여 재부동태 거동과 SCC 민감도와의 관계를 밝히고 이로부터 긋기전극시험으로 SCC 민감도를 예측하고자 한다.

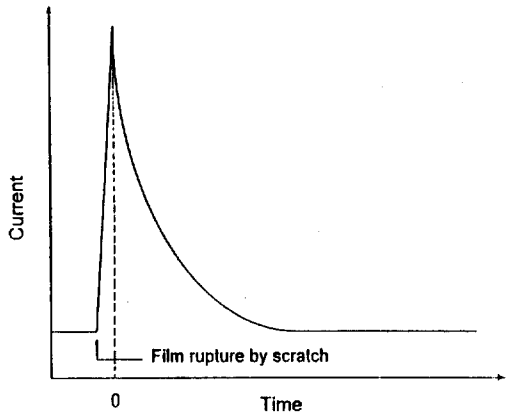


Fig. 1. A schematic plot of current-time curve before and after scratching.

2. 재부동태 kinetic

부동태 피막을 형성하고 있는 스테인리스강의 표면에 스크래치를 내면, 피막파괴부위에서 금속용해반응이 일어나 Fig. 1에서와 같이 양극전류가 급격히 증가하였다가 피막이 재형성됨에 따라 서서히 감소한다. 이때 시간에 따른 전류밀도의 변화는 다음과 같은 경험식을 따른다.[5]

$$i(t)=A\cdot t^{-\alpha},\ \text{or}\ \log i(t)=-\alpha\cdot\log t+k \quad (1)$$

$i(t)$: 스크래치 후 시간 t에서의 전류밀도

α : 감쇠 기울기(decay gradient), 주어진 금속/환경 계에 대한 상수값

A, k : 금속표면의 산화속도와 관계된 상수

(1)식에서 α 값이 높을수록 재부동태 속도가 빠르다고 할 수 있다. 그러나 α 값만으로는 SCC 발생여부를 예측할 수 없다는 연구결과가 보고되었다.[2,3]

고전장 이온 전도론(high field ion conduction theory)에 의하면 부동태 피막이 재형성되는 동안 피막을 통과하는 전류는 다음과 같이 주어진다.[6]

$$i(t) = A \cdot \exp\left[BV/h(t)\right] \quad (2)$$

A, B : 재부동태 반응에 참여하는 이온들이 이동하는 데 필요한 활성화 에너지에 관련된 상수

V : 피막 사이의 전위차

$h(t)$: 스크래치 후 시간 t에서의 피막 두께

금속 표면이 용액에 노출되면 재부동태 반응뿐 아니라 금속용해 반응이 동시에 일어나므로, 스크래치 후 금속용해반응에 의한 전류가 재부동태 전류와 동시에 측정된다. 그러나 Kirchheim[7]과 Burstein 등[8,9] 은 중성용액에서 재부동태 반응이 일어나는 동안 흐르는 양극전류는 대부분 재부동태 반응에 의한 것이며, 핏팅이나 일반부식이 일어나는 경우를 제외하고는 금속용해반응에 의한 전류는 무시할 수 있을 정도의 적은 양이라는 것을 증명하였다. 따라서 스크래치 후 측정된 전류가 모두 재부동태 반응에 의한 것이라고 가정할 수 있고 단위면적당 흐른 전하량, 즉 전하밀도($q(t)$)는 다음과 같이 표현된다.

$$q(t) = \frac{zF\rho}{M} h(t) \quad (3)$$

z : 전하를 이송하는 이온의 전자가

F : Faraday 상수

ρ : 피막의 밀도

M : 피막의 분자량

(2), (3) 식으로부터

$$\log i(t) = \log A + \frac{BVzF\rho}{2.3Mq(t)} \quad (4)$$

위 식에서 $q(t)$는 재부동태 반응이 일어나는 동안 흐른 전류밀도를 실험적으로 측정하여 시간에 대해 적분한 값이다.

$$q(t) = \int_{t=0}^{t} i(t)dt \quad (5)$$

(4) 식에 따라 $\log i(t)$ vs. $1/q(t)$ 관계를 도시하면 기울기가 cBV($c = ZF\rho/2.3M$)인 직선구간이 나타난다. 오스테나이트 스테인리스강의 경우 $z=2$, $\rho=5.7\text{g/cm}^3$($\rho_{FeO}=5.7\text{g/cm}^3$, $\rho_{CrO}=5.7\text{g/cm}^3$), $M=70\text{g/mol}$ ($M_{FeO}=72\text{g/mol}$, $M_{CrO}=68\text{g/mol}$)이므로 c를 상수라고 가정하면 $\log i$ vs. $1/q(t)$ plot의 기울기는 B와 V에 의해 결정된다. 고전장 이온 전도론은 이온이 피막을 통과하면서 넘어야 하는 활성화 에너지 장벽(activation energy barrier)이 피막에 걸리는 고전장에 의해 감소한다고 설명한다. 피막에 발생하는 고전장은, 두께가 일정할 때, 피막 사이의 전위차 V에 의해 결정되며 B 값은 활성화 에너지 장벽의 감소량을 나타내는 상수이다. 따라서 V 또는 B 값이 증가할수록 이온이 이동하기 위해 넘어야 하는 활성화 에너지 장벽이 낮아져, 이온의 이동에 대한 피막의 저항이 감소한다. 이는 $\log i$ vs. $1/q(t)$ plot의 기울기, cBV가 높아질수록 피막이 불안정해짐을 의미한다.

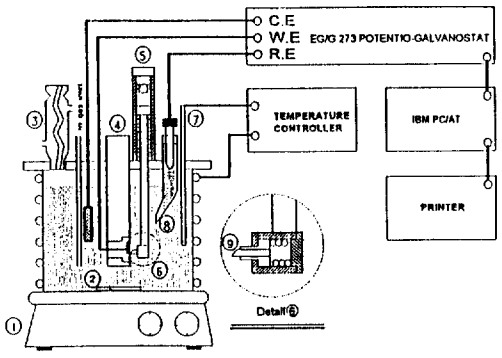
3. 실험방법

본 실험에 사용된 재료는 두께 0.8mm의 공장 어닐링 처리된 AISI 304 오스테나이트 스테인리스 강판이며 합금조성은 Table 1에 나타내었다.

재부동태 전류를 측정하기 위해 Fig. 2에 나타낸 것과 같은 cell을 고안, 제작하여 긋기시험을 행하였다. Cell에는 시편 표면과 일정한 거리를 유지하는 끝이 날카로운 알루미나 팁이 있고, 시편과의 접촉하중을 일정하게 유지하기 위해 팁받침(tip holder) 내부에 스프링을 장착하였다. 팁받침을 스프링 장치에 연결하여 빠른 속도로 끌어올리면서 스크래치를 내었다. 이 장치를 이용하여 시험한 결과, 시편과 팁과의 접촉시간은 ~1msec였고 스크래치의 크기는 폭

Table 1. Chemical composition(wt%) of type 304 stainless steel used in this study

Cr	Ni	C	Fe
19.6	8.3	0.06	bal.



1. Magnetic Plate
2. Stirrer
3. Condensor
4. Specimen Holder
5. Spring appratus
6. Scratcher
7. Thermometer
8. Luggin Probe
9. Alumina Tip

Fig. 2. Experimental system with a corrosion cell modified for the scratching electrode technique.

14~18μm, 깊이 ~2μm, 길이 2mm로 비교적 균일하였다. 각 시험에 사용한 시편은 SiC 연마지로 #2000 grit까지 연마하였고 노출면적은 2×10mm로 하였다. 대전극과 기준전극으로는 각각 백금전극과 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였고 모든 시험은 질소가스로 1시간 이상 충분히 탈기한 상태에서 행하였다.

시편이 안정한 부식 전위에 도달하면 인가전위를 10분간 가해 정상상태에 이르게 한 후 스크래치를 내었다. 전류는 1msec 간격으로 측정하였으며 스크래치 부분에서만 반응이 일어났다고 간주하여 전류밀도를 계산하였다. 인가전위는 양극분극시험과 순환분극시험 결과로부터 결정하였다. 양극분극시험은 안정한 부식전위로부터 -100mV에서 시작해 0.5mV/s의 주사속도로 전위를 변화시켰다. 순환분극시험의 경우 전류밀도가 10^{-4}A/cm^{2}가 되었을 때부터 전위를 감소시켰다.

재부동태 거동과 SCC 민감도와의 상관관계를 알아보기 위해 저속인장시험을 행하였다. 시편은 길이 25mm, 직경 5mm의 인장부 규격으로 제작하였고, 노출면적을 일정하게 하기 위해 인장부를 제외한 모든 부분은 실리콘 접착제로 봉함하였다. 시편이 안정한 부식 전위에 도달한 후 인가전위를 가하고 2.21×10^{-6}/s의 인장속도로 저속인장시험을 행하였다. SCC 민감도는 파괴변형비로 평가하였다. 모든 시험은 질소가스로 충분히 탈기한 상태에서 행하였다. 본 연구에서의 모든 전기화학전위는 SCE를 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 재부동태 kinetics에 미치는 인가전위의 영향

Fig. 3은 탈기된 50℃ 4 M NaCl 수용액에 304 스테인리스 강을 침지한 후 순환분극시험을 행한 결과이다. 부식전위가 -310mV, 핏팅 전위(E_{pit})가 -54mV, 재부동태 전위(E_{rp})가 -250mV로 측정되었다. 이 결과로부터 긋기시험에서 가할 인가전위를 결정하였다. 긋기시험은 시편을 같은 조건의 용액에 침지하고 각각 -510, -310, -210, -110, -10mV의 인가전위를 가하면서 행하였다. -10mV를 제외한 모든 인가전위는 부동태 전위에 해당하며, -210mV와 -110mV는 재부동태 전위보다는 높고 핏팅 전위보다는 낮은 전위이다.

Fig. 4(a)는 긋기 시험 결과로 각 인가전위하에서 시간에 따른 전류밀도의 변화를 측정한 것이다. 전류전이곡선에 나타나는 최대전류밀도는 피막이 완전히 제거된 상태에서의 전류밀도로서, 인가전위에 따라 증가하였다. 이는 전위가 높을수록 금속 표면의 산화 경향이 증가함을 의

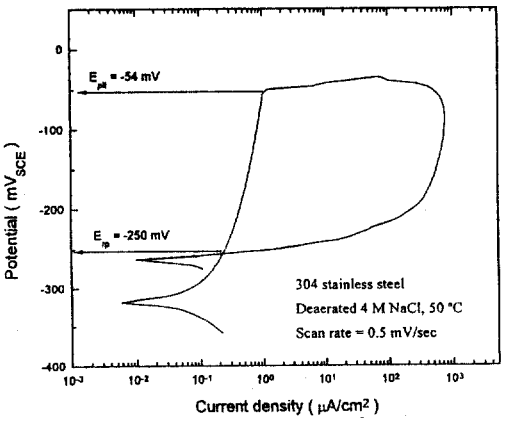
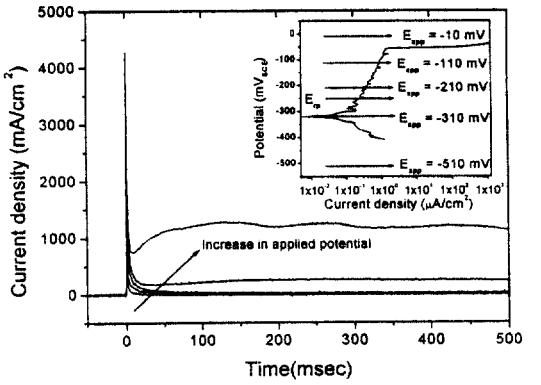


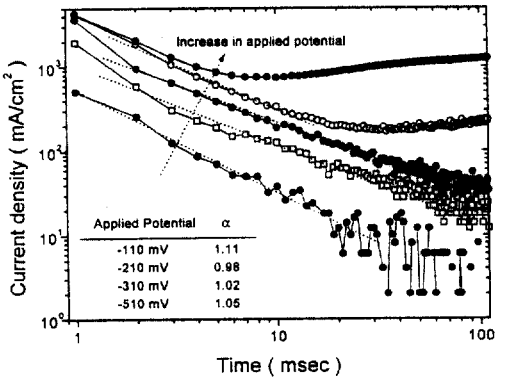
Fig. 3. Cyclic polarization curve of 304 stainless steel, showing the pitting potential (E_{pit}) and repassivation potential (E_{rp}) in deaerated 4 M NaCl solution at 50℃. The applied scan rate was 0.5mV/s.

미한다. 전류전이곡선으로부터 log $i(t)$ vs. log t 관계를 도시하여 Fig. 4(b)에 나타내었다. 인가전위가 -510, -310, -210mV일 때 감쇠기울기(decay gradient, α)는 대략 1로 인가전위에 따라 거의 변하지 않았다. 따라서 α 값으로는 인가전위에 따른 재부동태 거동의 차이를 비교할 수 없었다. 핏팅 전위(-54mV)에 가까운 -110mV와 -10mV의 전위를 가했을 때 log $i(t)$ vs. log t 곡선의 기울기는 반응 초기에 1과 근사한 값을 나타내다가 점차 직선에서 벗어났다. 이는 인가전위가 높아짐에 따라 금속용해 반응이 활발해져 금속용해 반응에 의한 전류가 재부동태 전류와 함께 측정되었기 때문이라고 사료된다.

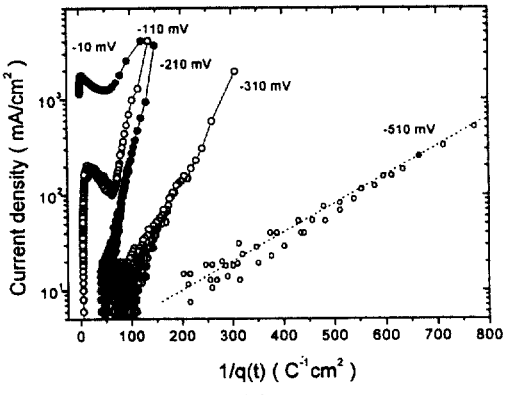
Fig. 4(c)는 Fig. 4(a)의 결과를 (4)식에 따라 log $i(t)$ vs. $1/q(t)$ 관계로 도시한 것이다. 인가전위가 -510, -310, -210mV일 때 log $i(t)$ vs. $1/q(t)$ plot이 직선적인 관계를 만족하며 (4)식을 따르고 있다. 인가전위가 높아짐에 따라 log $i(t)$ vs. $1/q(t)$ plot 기울기(cBV)가 증가하다가 -210mV에서 한계값에 수렴하였으며 -110mV와 -10mV에서는 변곡점이 나타났다. 인가전위에 따른 cBV 값의 변화 양상을 고찰하기 위해 cBV vs. V



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. Effects of applied potential on the current transient on the scratched surface of 304 austenitic stainless steel in deaerated 4 M NaCl at 50℃ (a), log i(t) vs. log t plots (b), and log i(t) vs. 1/q(t) plots (c).

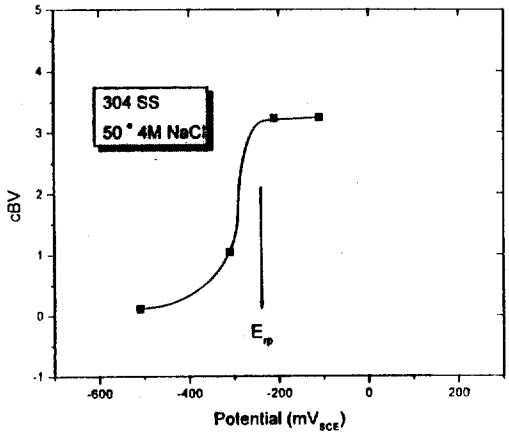
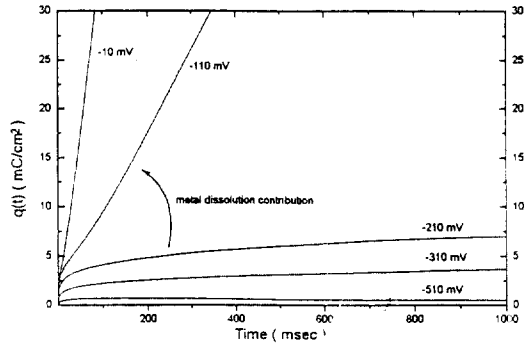


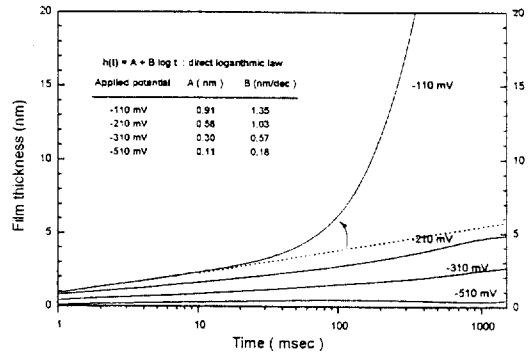
Fig. 5. The degree of instability (cBV) of newly growing film on the scratched surface of 304 stainless steel under the applied potentials in passive region in deaerated 4 M NaCl solution at 50℃.

plot을 하여 Fig. 5에 나타내었다. 재부동태 전위(E_{rp}=-250mV) 전후로 cBV 값이 급격히 증가하였다. -210mV 이상의 전위에서는 cBV 값이 더이상 증가하지 않았다. 이는 이온의 이동에 대한 피막의 저항이 한계값을 가지며, 이보다 높은 전위에서는 피막이 국부적으로 파괴되어 핏팅(Pitting)이 발생되며 이에 따른 금속의 용해반응이 활발히 진행되기 때문이라고 사료된다. -210mV는 재부동태 전위(E_{rp}=-250mV)보다 40mV 높은 전위로, 재부동태 전위를 전후로 이온의 이동에 대한 피막의 저항이 한계값으로 감소함을 알 수 있다.

$q(t)$ vs. t plot[Fig. 6(a)]은 -110mV와 -10 mV에서 금속용해 반응이 일어나 log $i(t)$ vs. log t plot이 직선에서 벗어나며, log $i(t)$ vs. 1 /$q(t)$ plot에서 변곡점이 나타난다는 추론을 뒷받침한다. -510, -310, -210mV에서는 재부동태 반응으로 피막이 형성됨에 따라 피막을 통과하는 전하량이 급격히 감소하였다. 그러나 -110 mV와 -10mV에서는 피막이 형성되어도 전하량이 계속 증가하여, 피막이 더 이상 이온의 이동



(a)



(b)

Fig. 6. Effects of applied potential on the charge flowed during repassivation with time (a) and on the film growth with time(b) on scrathed surface of 304 stainless steel in deaerated 4 M NaCl at 50℃.

에 대한 barrier로 작용하지 못함을 알 수 있다. 스크래치 후 재부동태 반응으로 형성되는 부동태 피막의 성장 거동을 고찰하기 위해 시간에 따른 피막 두께의 변화를 도시하여 Fig. 6(b)에 나타내었다. 피막의 두께는 (3)식을 이용해 계산했다. 재부동태 반응으로 스크래치 부위에 형성되는 피막의 성장은 선형 대수 성장법칙(linear logarithmic growth law)을 따르고 있다. 재부동태 전위보다 낮은 -510, -310mV에서는 금속용해 반응은 일어나지 않고 재부동태 반응이 완료되었다. 그러나 재부동태 전위보다 높은 -210, -110mV에서는 선형 대수 성장법칙(linear loga-

rithmic growth law)이 예측하는 직선에서 벗어났다. -110mV에서 더 빨리 직선에서 벗어나, 인가전위가 높을수록 피막이 빨리 불안정해진다고 할 수 있다. 또한 Fig. 6(b)는 인가전위가 높을수록 피막이 빨리 성장하며, 재부동태 전위 이상에서는 피막이 불안정해짐을 나타내고 있다. 이는 인가전위가 높을수록 두꺼운 피막이 형성되며[10,11] 피막이 두꺼울수록 defective 하다[12]는 다른 연구자들의 연구결과와 일치한다. Ahlers[12] 등은 인가전위가 낮을수록 얇은 피막이 형성됨에도 SCC 저항성이 우수함을 관찰하고, 피막의 두께가 얇더라도 금속용해 반응을 효율적으로 억제할 수 있다고 보고하였다. 또한 인가전위가 높으면 피막의 두께는 증가하지만, 이때 형성되는 피막은 치밀하지 못하며 보호성(protectiveness)이 떨어진다고 보고하였다.

Fig. 7은 스크래치 시험 후 표면을 SEM으로 관찰한 것이다. -210mV 이하의 전위에서는 스크래치한 표면이 완전히 재부동태되었다(a). -110mV에서는 핏팅이(b), 핏팅 전위보다 높은 -10mV에서는 핏팅과 함께 일반부식이 일어났다(c). 핏팅이나 일반부식은 스크래치 가장자리에서 우선적으로 발생하였다. 이는 재부동태 피막과 기존의 피막 사이에 경계를 이루어 스크래치 표면에 생성된 재부동태 피막에 비해 결함이 많기 때문이라고 사료된다.

3.2 재부동태 kinetics에 미치는 용액 온도의 영향

Fig. 8(a)는 탈기된 20, 50, 80℃ 4 M NaCl 수용액에 304 스테인리스 강을 침지하고 -200mV의 전위를 가하면서 긋기시험을 행한 결과이다. -200mV는 양극분극 시험 결과 각 온도에서 모두 안정한 부동태 피막을 형성하는 전위이다. 양극분극곡선을 Fig. 8(a)에 같이 나타내었다. 온도가 높아짐에 따라 부동태 전류밀도는 증가하고, 핏팅 전위는 144, -54, -100mV로 낮아졌다. 온도가 높아짐에 따라 전류전이곡선에 나타

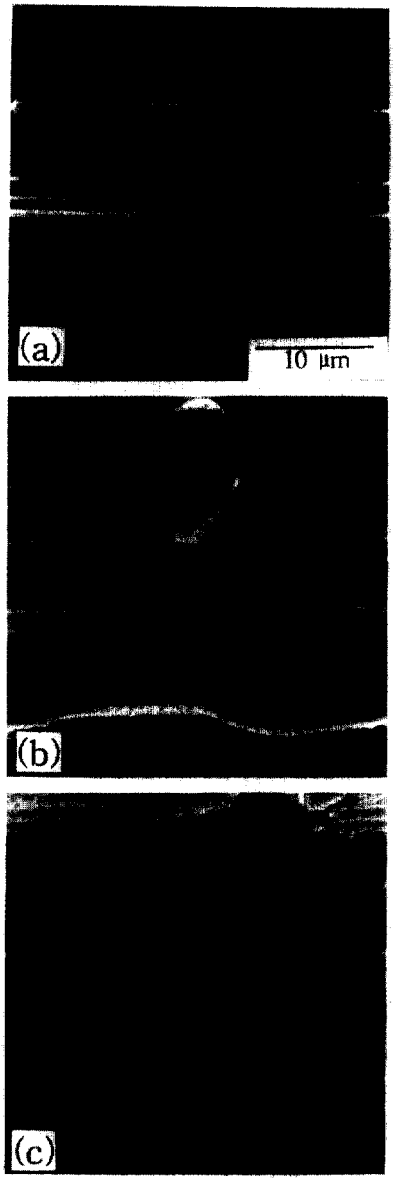
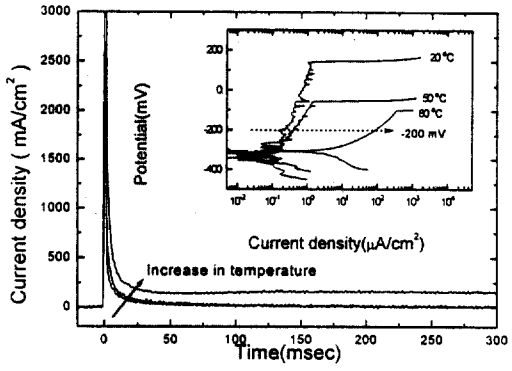
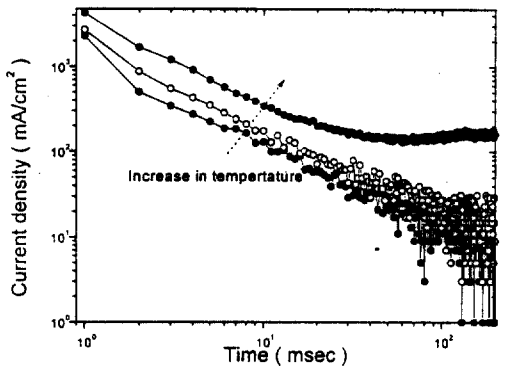


Fig. 7. SEM micrographs of the scratched surface of 304 stainless steel at applied potentials of -210mV (a), -110mV (b), and -10mV (c) in deaerated 4 M NaCl at 50℃.

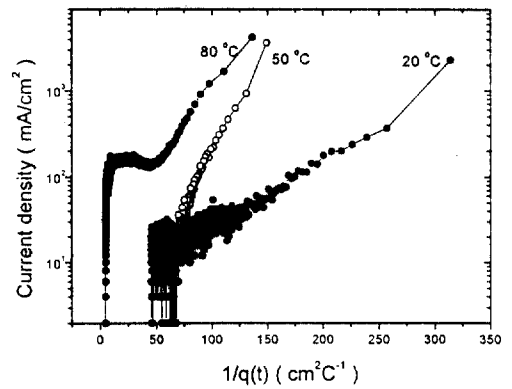
난 최대전류밀도가 증가하여 피막이 제거된 상태에서 금속의 산화경향이 증가함을 보여준다. 80℃에서는 스크래치 후 전류밀도가 스크래치를 내기 전의 부동태 전류밀도로 회복되지 않아 재



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. Effects of solution temperature on the current transient on scratched surface of 304 stainless steel polarized to -200mV in deaerated 4 M NaCl at 50℃ (a), log i(t) vs. log t plots (b), and log i(t) vs. 1/q(t) plots (c).

부동태가 완료되지 않았음을 알 수 있다. Fig. 8 (a)의 전류전이곡선으로부터 log $i(t)$ vs. log t, log $i(t)$ vs. $1/q(t)$를 도시하여 Fig. 8(b), Fig. 8(c)에 각각 나타내었다. log $i(t)$ vs. log t plot [Fig. 8(b)]의 기울기는 ~1로 모두 비슷하였다. 80℃에서는 시간이 지나면서 금속의 용해반응이 일어나 직선에서 벗어나는 구간이 나타났다. 따라서 α 값으로는 온도에 따른 재부동태 거동의 차이를 비교할 수 없다. log $i(t)$ vs. $1/q(t)$ plot[Fig. 8(c)]의 기울기, cBV는 온도가 높아짐에 따라 증가하여 50℃에서 한계값에 수렴하였고, 80℃에서는 변곡점이 나타났다. 인가전위, V가 일정하므로 온도가 높아짐에 따라 B 값이 증가하였음을 알 수 있다. 이는 온도가 높아짐에 따라 결함이 많고 불안정한 피막이 형성되었음을 의미한다.

3.3 SCC 민감도에 미치는 인가전위와 용액온도의 영향

Fig. 9는 50℃ 4 M NaCl 수용액에 304 스테인리스 강을 침지하고 인가전위를 변화시키면서 2.21×10^{-6}/s의 인장속도로 저속인장시험을 행한 결과를 보여준다. 재부동태 전위(E_{rp}=-250mV)보다 낮은 -310, -270mV의 전위에서는 파괴변형비가 높아 SCC가 일어나지 않았음을 알 수 있다. 반면 재부동태 전위보다 높고 핏팅 전위(E_{pit}=-54mV)보다 낮은 -230, -210mV의 전위에서는 파괴변형비가 크게 감소하여 SCC가 일어났음을 보여준다. 시편의 파단면을 SEM으로 관찰하여 각 인가전위에서 SCC 발생여부를 확인하였다(Fig. 10). -310, -270mV에서는 ductile dimple fracture가, -230, -210mV에서는 quasi-cleavage fracture가 관찰되어 각각 기계적 파괴와 SCC에 의해 파괴가 일어났음을 보여준다. -110mV에서는 핏팅 전위(E_{pit}=-54mV)보다 낮은 전위임에도 SCC가 아닌 핏팅과 심한 용해반응에 의해 파괴가 일어났다. 따라서 SCC는 재부동태 전위보다 약간 높은 전위를 가했을 때 발생한다고

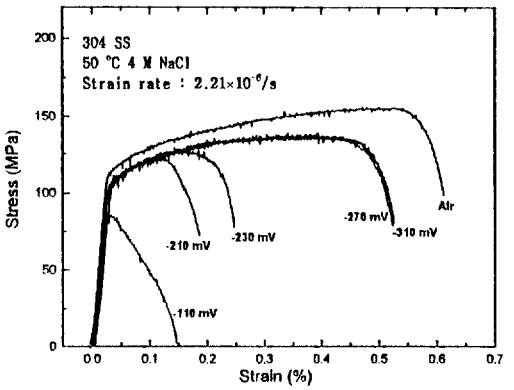


Fig. 9. Effects of applied potentials on the stress-strain curve of 304 stainless steel in deaerated 4 M NaCl at 50℃ ; tested at the strain rate of 2.21 $\times 10^{-6}$/s.

할 수 있다. 이는 염화물 분위기에서 오스테나이트 스테인리스강의 재부동태 전위가, 그 이하의 전위에서는 SCC가 일어나지 않는 임계균열전위(critical cracking potential)라는 Kwon[13,14]과 Shamakian 등[15]의 연구결과와 일치한다.

Fig. 9와 Fig. 4(c)의 결과를 비교하면 50℃ 4 M NaCl 수용액에서 304 스테인리스 강의 SCC 민감도와 재부동태 거동과의 상관관계를 도출할 수 있다. Fig. 4(c)에 나타난 재부동태 거동은 cBV 값의 변화에 따라 세 단계로 나누어진다. 첫째, 인가전위가 높아짐에 따라 cBV가 증가하는 단계로 -510mV와 -310mV가 이에 해당한다. 둘째, cBV가 한계값에 수렴하는 단계로 -210mV가 이에 해당한다. 세째, log $i(t)$ vs. $1/q(t)$ plot에서 변곡점이 나타나는 단계로 -110mV와 -10 mV가 이에 해당한다. Fig. 9가 보여주는 저속인장시험 결과 또한 세 단계로 나누어진다. 첫째, 재부동태 전위(E_{rp}=-250mV)보다 낮은 -310, -270 mV에서는 SCC가 발생하지 않았다. 둘째, 핏팅 전위(E_{pit}=-54mV)보다는 낮고 재부동태 전위보다는 약간 높은 -230, -210mV에서 SCC가 일어났다. 세째, 핏팅 전위보다 조금 낮은 전위인 -110mV에서는 많은 양의 금속용해 반응이 일어났으며 핏팅 전위보다 높은 전위에서도 같은

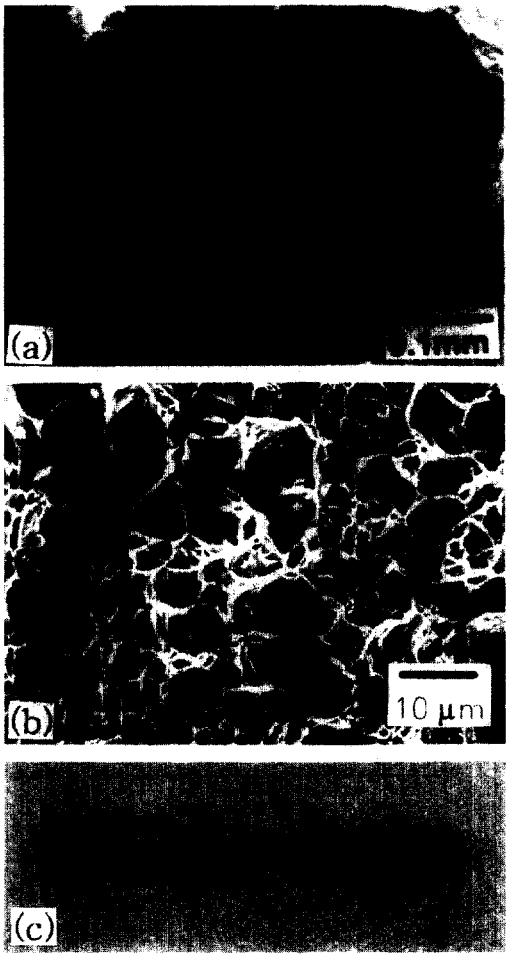


Fig. 10. Scanning electron micrographs on the fractured surface of 304 stainless steel under condition of deforming at the strain rate of 2.21 $\times 10^{-6}$/s in 50℃ 4 M NaCl solution showing (a) ductile dimple fracture at the applied potential of -270mV, (b) quasi-cleavage brittle fracture at -230mV and -210mV and (c) severe metal dissolution at -110mV.

결과가 예상된다. 즉, log $i(t)$ vs. $1/q(t)$ plot의 기울기, cBV가 인가전위에 따라 증가하는 단계에서는 SCC가 발생하지 않고, 한계값에 수렴할 때 SCC가 일어난다. log $i(t)$ vs. $1/q(t)$ plot에서 변곡점이 나타나는 단계에서는 금속용해반응이 활발히 진행된다. 이러한 cBV 값과 SCC 민

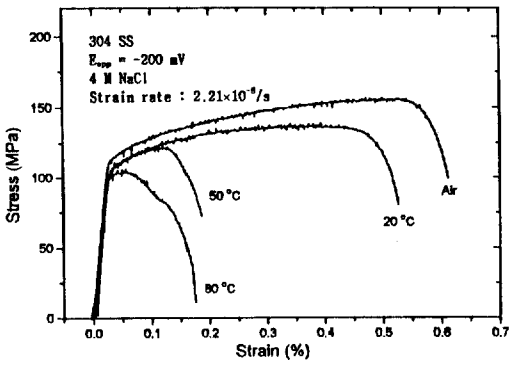


Fig. 11. Effects of solution temperature on the stress-strain curve of 304 stainless steels under condition of deforming at the strain rate of 2.21 × 10^{-6}/s in deaerated 50℃ 4 M NaCl solution ; tested at applied potential of -200mV.

감도와의 상관관계로부터 재부동태 전류를 측정, *cBV*값을 비교함으로써 스테인리스강의 SCC 민감도를 예측할 수 있다.

Fig. 8(c)에 나타난 *cBV* 값을 비교하면 용액온도가 SCC 민감도에 미치는 영향을 예측할 수 있다. *cBV*가 한계값을 나타내는 50℃에서 SCC가 일어날 것으로 예측되며, 이보다 작은 *cBV* 값을 갖는 20℃에서는 SCC가 일어나지 않고, log i vs. $1/q(t)$ plot에서 변곡점이 나타난 80℃에서는 금속용해 반응이 일어날 것으로 예측된다. 저속인장시험 결과 20, 50℃에서 각각 연성파괴(ductile dimple fracture), 취성파괴(quasi-cleavage fracture)가 일어나 50℃에서만 SCC에 의해 파괴되었음을 알 수 있다(Fig. 11). 80℃에서는 Fig. 10(c)에 나타난 것과 같은 형태로 파괴되어 금속용해반응이 일어났음을 알 수 있다. 이 경우 핏팅전위(E_{pit}=-103mV) 보다 낮은 인가전위(E_{app}=-200mV)를 가했음에도 금속용해반응이 일어났는데, 이는 재부동태 전위보다 약간 높은 전위에서 SCC가 발생한다는 Fig. 9의 결과와 일치한다. 저속인장시험 결과는 *cBV* 값을 이용해 SCC 민감도를 예측한 것과 일치한다.

4. 결 론

1. 중성의 염화물 분위기에서 스크래치에 의해 용액에 노출된 304 스테인리스강의 표면에서 일어나는 재부동태 반응은 선형 대수 성장법칙(linear logarithmic growth law)을 따랐다.

2. 인가전위와 용액온도를 변화시켜도 log i (t) vs. log t plot의 기울기(decay gradient, α)는 거의 일정했다. 따라서 α 값으로 304 스테인리스강의 SCC 민감도를 예측하기 어렵다.

3. 인가전위나 용액온도가 높아짐에 따라 log $i(t)$ vs. $1/q(t)$ plot의 기울기, *cBV*는 점차 증가하다가 한계값에 수렴하고 그 이후에는 변곡점이 나타났다. 이는 인가전위나 용액온도가 높아짐에 따라 피막이 불안정해짐을 의미한다.

4. SCC는 재부동태 전위보다 조금 높은 전위에서 일어났다. 재부동태 전위보다 낮은 전위에서는 연성파괴가 일어났고 핏팅 전위에 가까운 전위에서는 핏팅과 일반부식이 일어났다.

5. 304 스테인리스강의 재부동태 거동은 인가전위와 용액온도의 증가가 *cBV* 값의 변화에 미치는 영향에 따라 세 단계로 나누어졌다. 첫째, *cBV*가 점차 증가하는 단계로 SCC가 발생하지 않았다. 둘째, *cBV*가 한계값을 나타내는 단계로 SCC가 일어났다. 세째, *cBV* 증가 없이 log i (t) vs. $1/q(t)$ plot에서 변곡점이 나타나는 단계로 금속용해반응이 활발히 일어났다.

참 고 문 헌

1. R. W. Staehle, Stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloy, p. 180, NACE-5 (1977).
2. R. M. Carranza and J. R. Galvele, *Corr. Sci.*, **28**, 233 (1988).
3. R. M. Carranza and J. R. Galvele, *Corr. Sci.*, **28**, 851 (1988).
4. J. C. Scully, *Corr. Sci.*, **15**, 207 (1975).
5. J. C. Scully, Passivity of metals and semiconduc-

tors, p. 283, Elsevier (1983).
6. Klaus J. Vetter, Electrochemical kinetics, Academic press, p. 759 (1967).
7. R. Kirchheim, *Electrochim. Acta.*, **11**, 1619 (1987).
8. G. T. Burstein and P. I. Marshall, *Corr. Sci.*, **23**, 125 (1983).
9. P. I. Marshall and G. T. Burstein, *Corr. Sci.*, **24**, 463 (1984).
10. R. W. Staehle, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, p. 180, NACE-5 (1977).
11. D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3434 (1992).
12. M. Ahlers and E. Riecke, *Corr. Sci.*, **18**, 21 (1987).
13. H. S. Kwon, R. F. Hehemann and A. R. Troiano, *Corrosion*, **48**, 832 (1992).
14. H. S. Kwon and H. S. Kim, *Mater. Sci. and Eng.*, **172**, 159 (1993).
15. R. Shamakianm, A. R. Troiano and R. F. Hehemann, *Corrosion*, **36**, 279 (1980).