

## 스테인레스강의 예민화에 대한 고찰

김 홍 표 · 황 성 식 · 이 창 규 · 김 경 모 · 김 정 수  
한국원자력연구소

### A Review of Sensitization of Stainless Steel

H. P. Kim, S. S. Hwang, C. K. Rhee, K. M. Kim, J. S. Kim  
Steam Generator Material Team, Korea Atomic Energy Research Institute  
P.O. Box 105, Yusong, Taejeon, Korea

This paper has reviewed characteristics of chemical and electrochemical intergranular corrosion test methods used to evaluate degree of sensitization of austenitic stainless steel and thermodynamic and kinetic models proposed to calculate Cr concentration profile across grain boundary.

*Keywords* : stainless steel, sensitization, intergranular corrosion, activity coefficient, Cr depleted profile.

### 1. 서 론

스테인레스강은 일반부식에 상당히 큰 내식성을 가짐에도 불구하고, 국부적으로 부동태 피막이 파괴되면서 진행되는 공식(pitting), 입계부식, 용력부식등에는 민감하다. 스테인레스강은 개발 초창기에 이미 특정한 열처리, 예를 들면 소둔 후 서냉이나 급냉후 열처리(500~800°C), 용접 등에 의해 입계부식에 민감해지는 현상이 발견되었으며, 이것을 스테인레스강의 예민화(sensitization)라고 하였다.

스테인레스강의 예민화를 설명하기 위해 여러 모델이 제안되었으나, 그 중 Strauss<sup>1)</sup>와 Bain<sup>2)</sup> 등이 제안한 입계주변 Cr고갈이론만이 여러 실험실적 사실들을 설명할 수 있었다. 1970년 이전 까지만 해도 Cr고갈영역을 직접적으로 관찰하기 어려웠다. 왜냐하면 Cr고갈폭에 비해 분석전자현

미경(analytical electron microscope, AEM)의 beam크기가 더 컸기 때문에 관찰자에 따라 Cr고갈 영역을 관찰했다는 보고와<sup>3,4)</sup> 관찰하지 못했다는 보고등<sup>5,6)</sup> 논란의 대상이 되었다. 1960년대 초기의 재료에서 Cr고갈영역을 관찰하기 어렵게 되자 기존의 재료에 인위적으로 탄소를 다량 첨가한 후 예민화 처리하여 Cr고갈영역을 크게 확대시킨 재료에서 Cr고갈영역을 AEM으로 측정하는 시도까지 되었으며, 결과는 성공적이었다.<sup>7)</sup>

스테인레스강의 예민화 기구는 규명되지 않았지만 예민화 정도를 측정하기 위해 Huey는 1930년 비등 질산시험법을 제안하였고,<sup>8)</sup> 같은 해 독일에서는 Strauss가 비등 황산동(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CuSO<sub>4</sub>) 시험법을 제안하였다.<sup>1)</sup> 비등 황산동법은 50~60년대를 거쳐 개선되었으며,<sup>9,10)</sup> 또한 이 기간에 입계부식을 측정하는 고전적인 다른 여러 시험방법들이 제안되었다.<sup>11)</sup> 고전적인 방법

은 시험 용액에 시편을 침지 시험 후 시편 상태를 측정하는 파괴적인 방법이다. 이와 같은 고전적인 입계부식 시험방법을 획기적으로 바꾼 전기화학적 방법인 전기화학적 분극 재활성화 시험법(electrochemical potentiodynamic reactivation, EPR)이 Cihal에 의해 제안되었고,<sup>12)</sup> Novak 등이 이 시험방법을 개선하였다.<sup>13-16)</sup> 고전적인 침지 시험방법이 파괴적이라면 EPR방법은 비파괴적인 방법이다. EPR방법은 부동태영역에서 부식전위쪽으로 역 분극함에 따라 예민화된 재료 입계의 재활성화에 의한 peak이 나타나는데 비해 예민화되지 않은 재료는 그런 peak이 없다는 것으로부터 예민화 정도를 평가하는 것이다. 최근에는 이 EPR 방법을 중성자 조사 유기 예민화 재료<sup>17)</sup>와 냉연한 후 예민화 처리한 재료<sup>18-20)</sup>의 예민화 평가에 적용 가능성을 연구하고 있다.

한편, 전자 산업의 발달로 인해 예민화 재료의 입계 Cr고갈영역은 1970년대에 직접 측정이 가능해졌으며 더욱이 고전압 전자현미경(scanning transmission electron microscope, STEM)에 의해 아주 정밀한 Cr고갈 profile까지 측정이 가능하게 되었다. 그러나 고전압 STEM의 활용에도 불구하고 전극의 beam크기와 beam확산 때문에 크롬산화물/오스테나이트 계면에서 계면 Cr농도등은 측정이 불가능하여,<sup>21)</sup> Cr고갈영역에서 계면까지 측정된 결과를 외삽하거나<sup>22)</sup> 혹은 열역학적 모델에 의해 계산한 값을 계면농도로 사용한다.<sup>23)</sup> 그리고 이런 값들을 경계조건으로 사용하여 열처리 온도 및 시간에 따른 Cr고갈 profile등을 계산하는 속도론적 모델이 제안되었다.<sup>22,24)</sup> 이러한 모델은 실측한 Cr고갈 profile로 검증되어야만 다른 조건에 활용될 수 있으며, 따라서 STEM으로 얻은 측정결과와 모델을 이용하여 계산한 결과를 관련시키는 연구들이 진행되어 왔다.

본 연구에서는 스테인레스강의 예민화 평가를 위해 제안된 침지 입계부식 시험방법과 EPR방법의 특징에 관해 분석하고, 크롬산화물 형성에

대한 열역학적 모델과 크롬고갈 영역에 대한 속도론등의 연구현황에 대해 고찰하였다.

## 2. 입계부식 시험방법

스테인레스강은 소둔후 서냉, 혹은 소둔후 급냉한 후 열처리 혹은 용접등에 의해 500~800°C 범위의 온도에 놓이게 되면 입계에 크롬산화물이 석출하고, 동시에 입계 주변의 Cr고갈이 진행된다. 이 Cr고갈 때문에 스테인레스강은 입계부식에 매우 민감하다는 것이 알려졌으며, 이미 1930년에 Huey<sup>8)</sup>는 재료의 예민화 즉 입계부식 민감도를 측정하는 방법을 정립하였다. 입계부식 측정의 기본 원리는 기지와 입계 사이의 조성차이에 의해 각 부분의 부식속도가 다르다는 것을 이용한 것이다. 즉 입계부식을 측정하는 조건은 기지는 부동태 영역에 있게 하고, 입계는 active영역 혹은 trans passive영역에 있도록 시험 용액 및 온도를 선정하여 시험하는 것이다. 입계부식을 측정하는 여러 가지 방법들이 제안되고 표준화 되었는데(ASTM A262)<sup>25)</sup> 각각의 입계부식 측정 방법의 특징 즉 입계부식중 일어나는 부식현상이나 반응현상을 이해하여야만 측정결과를 해석할 수 있다. 예민화를 측정하는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 특정 용액에서 일정시간 침지시험 후 시편의 무게감량, 입계부식 깊이, 전기전도도나 재료의 응력등을 측정하는 파괴적인 침지 입계부식 시험방법으로, Cowan 등<sup>26)</sup>이 이 시험방법에 관하여 요약한 것을 Table 1에 나타냈다. 둘째는 Cihal에 의해 제안되고<sup>12)</sup> Novak에 의해 개선된 EPR방법으로<sup>13,14)</sup> 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.01M KSCN용액에서 시편을 부동태영역에서 부식전위로 역 분극시킬 때 재활성 전류(reactivation current)가 예민화가 많이 될수록 증가한다는 것에 착안한 것이다. 이 방법은 고전적인 침지시험과는 대조적인 비파괴적인 전기화학적 방법이다. 여기서는 주요한 입계부식 시험방법의 특징에 대해서 분석하였다.

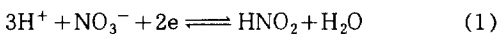
**Table 1. Summary of chemical tests used for the determination of susceptibility to intergranular corrosion of iron-nickel-chromium alloys.<sup>25)</sup>**

Test name	Usual solution composition	Test procedure	Quantitative measure	Potential range, V (standard hydrogen scale)	Species selectively attacked
1. Nitric acid test	* 65wt% HNO <sub>3</sub>	Five 48-hr exposures to boiling solution; solution refreshed each period	Average weight loose per unit area of five testing periods	+0.99 to +1.20	1. Chromium-depleted areas 2. Sigma phase 3. Chromium carbide
2. Acid ferric sulfate test (Streicher test)	* 50wt% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 25g/liter ferric sulfate	120-hr exposure to boiling solution	Weight loss per unit area	+0.7 to +0.9	1. Chromium-depleted areas 2. Sigma phase in some alloys
3. Acid copper sulfate test	* 16wt% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100g/liter CuSO <sub>4</sub> (+metallic copper)	72-hr exposure to boiling solution	1. Appearance of sample upon bending 2. Electrical resistivity change 3. Change in tensile properties	+0.30 to 0.58	Chromium depleted area
4. Oxalic acid etch	* 100g H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O + 900ml H <sub>2</sub> O	Anodically etched at 1 A/cm <sup>2</sup> for 1.5 min	1. Geometry of attack on polishes surface at 250 or 500	+1.70 to +2.00 or greater	Various carbides
5. Nitric-hydrofluoric acid test	* 10% HNO <sub>3</sub> +3% HF	4-hr exposure to 70°C solution	Comparison of ratio of weight loss of laboratory annealed and as received samples of same material	+0.14 to +0.54	1. Chromium-depleted areas 2. Not for sigma phase 3. Used only for Mo-bearing steels
6. Hydrochloric acid test	* 10% HCl	24 hr in boiling solution	1. Appearance of sample after bending around mandrel 2. Weight loss per unit area	(a) Redox potential= +0.32 (b) Corrosion potential= -0.2±0.1	1. Alloy depleted area 2. Not for sigma phase
7. Nitric acid-Cr <sup>6+</sup> test	* 5NH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.5NK <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Boiling with solution renewed every 2-4 hr for up to 100 hr	1. Weight loss per unit area 2. Electrical resistivity 3. Metallographic examination	(a) Redox potential= +1.37 (b) Corrosion potential of 304= +1.21	Solute segregation to grain boundaries

## 2.1 침지 입계부식시험방법

### 2.1.1 비등 HNO<sub>3</sub> 시험법 (Huey 시험)

Huey<sup>8)</sup>가 미국에서 1930년에 도입한 방법으로 스테인레스강의 부식전위는 강의 양극반응과 HNO<sub>3</sub>의 산화 환원반응 (식 (1))에 의해 결정된다.



Streicher<sup>10)</sup>는 오스테나이트계 스테인레스강의 부식전위가 1.00~1.20V<sub>SHE</sub>에 있다고 보고하였다. 시험기간이 증가함에 따라 부식전위가 증가하며, 그 증가 정도는 예민화된 재료일 수록 더 크다고 하였다. 부식전위의 증가 원인은 재료에서 Cr(III)이온 상태로 용해되어 나온 Cr이 Cr(VI)이온으로 산화되기 때문이다. 입계부식시험 중 Cr(VI)이온이 계속 용액중에 농축되면 용액

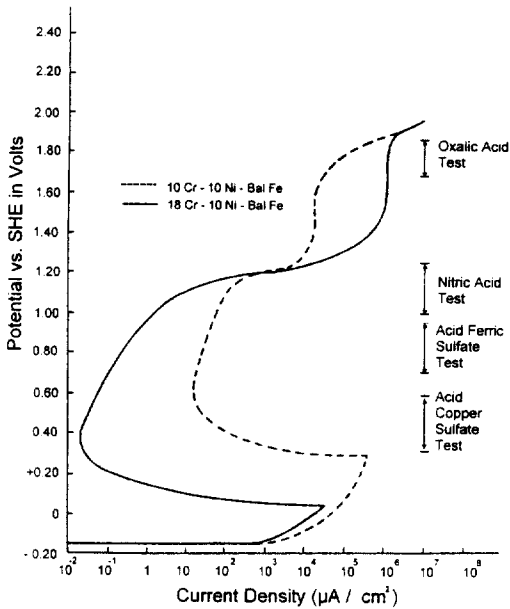


Fig. 1. Schematic presentation of the range of corrosion potential expected from various chemical tests for sensitization as compared with the conceptualized anodic dissolution kinetics of the matrix and grain boundary of sensitized stainless steel in a hot reducing acid.<sup>26)</sup>

의 반응성은 더 커진다. 즉 용액중에 Cr(VI)이온이 다량 존재하면 재료의 부식전위는 Nernst식에 따라서 부동태영역에서 transpassive영역으로 증가되어 부식속도를 증가시킨다(Fig. 1). 이런 경우에 용제화 처리만하여 입계에 Cr고갈이 없는 재료에서조차 입계가 부식되고 입계가 떨어져 나오기까지 한다. 또한 장시간 열처리하여 Cr고갈영역이 복원되고 입계에 크롬산화물이 있는 재료에서는 질산이 입계의 크롬산화물을 용해시켜 입계를 부식시킬 수도 있다. 그래서 질산의 부피 대 시편 표면적의 비가 20ml/cm<sup>2</sup>보다 크게 해야 되며, 용액중 Cr(IV)의 농축을 방지하기 위해 시험용액을 주기적(48시간마다)으로 교환한다. Mo를 함유한 316 스테인레스강(stainless steel, SS)과 Ni가 합금(Hastelloy)은 입계부근에 Cr고갈이 되지 않아도 입계부식 속도가 크며, 이것은 Mo를 함유한  $\sigma$ 상이 용해하

기 때문이다. 따라서 Mo를 함유한 합금의 예민화를 HNO<sub>3</sub> 용액에서 평가하는 것은 적당하지 않다. 가공 오스테나이트계 합금과 주조 오스테나이트계 합금의 일반적인 입계부식 허용한계는 각각 0.46~0.61mm/y와 0.76mm/y이다. 비등 HNO<sub>3</sub>시험은 입계부식을 매우 가속시키는 시험방법이기 때문에 원자력 산업, 요소생산 시설등 실제 질산이 사용되는 분위기의 재료의 예민화를 측정하는데 많이 사용된다.

### 2.1.2 비등 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 시험(Streicher test)

Streicher<sup>10)</sup>가 제안한 시험방법이다. 이 용액에서 시편의 부식전위는 금속의 양극 용해 반응과 용액의 산화환원 식 (2)에 의해 결정된다.



초기 용액중의 Fe이온은 모두 Fe(III)이온으로 존재하지만, 부식이 진행되면서 Fe(III)이온은 Fe(II)이온으로 환원되어 식 (2)의 평형에도달한다. 용액의 산화 환원 전위는 0.80~0.85V<sub>SHE</sub>이다. 예민화된 재료는 이 용액에서 무게감량이 매우 크며, 이것은 Cr고갈 입계가 용해하면서 결정립이 용액중으로 분리되어 나오기 때문이다. 비등 질산용액에 비해 이 용액에서 예민화된 재료의 결정립 분리 속도는 거의 두배 정도 빠르다.

시험중 용액에 Fe(III)이온이 충분히 많은 경우 시편의 전위는 0.80~0.85V<sub>SHE</sub>를 유지한다. 그러나, 입계부식등이 진행하면서 Fe(III)이온이 Fe(II)이온으로 다량 환원되면 부식전위가 감소하고, 그 부식전위는 active 영역에 위치할 수도 있다. 부식전위가 active영역에 있게 되면 일반 부식속도가 급격하게 증가하게 되며 수소발생을 동반할 수 있다. ferric sulfate용액에서 입계부식 시험시간이 증가함에 따라 부식전위는 감소하여 active영역으로 가서 부식이 급격하게 일

어나는 현상은  $\text{HNO}_3$  용액에서 시험시간 증가에 따라 부식전위가 증가하여 transpassive로 가는 현상과는 반대되는 것이다. ferric sulfate 용액에서는 Cr 고갈영역과 321SS와 347SS의  $\sigma$ 상이 용해되며 316SS와 317SS의  $\sigma$ 상은 용해되지 않는다. 또한 Inconel과 Hastelloy의 Cr 고갈영역 및  $\sigma$ 상을 용해시킨다. 따라서 316SS, 317SS, Inconel과 Hastelloy 등의 예민화 평가시 입계 Cr 고갈이 없어도 입계에  $\sigma$ 상이 있으면 입계부식을 일으키기 때문에 이 방법은 적절하지 않다. Streicher<sup>27)</sup>는 소둔 처리된 시편의 무게 감량분에 대한 예민화된 시편의 무게 감량의 비(예민화된 시편의 무게 감량( $\text{g}/\text{dm}^2$ )/소둔 처리된 시편의 무게 감량( $\text{g}/\text{dm}^2$ ))가 1.5~2.0보다 크면 예민화되었다고 간주하였다.

### 2.1.3 비등 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4 + \text{Cu}$ 시험 (Strauss test)

Strauss<sup>등</sup><sup>1)</sup> 이 제안한 방법으로  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$  용액에 Cu가 없으면 스테인레스강의 부식전위는 약  $0.58V_{\text{SHE}}$ 이고 Pt의 Redox전위는 약  $0.77V_{\text{SHE}}$ 이다. 여기서 스테인레스강의 부식전위는 스테인레스강의 산화와  $\text{Cu}^{++}$ 의 환원 반응에 의해 결정된다. 반면에 Pt의 redox전위는 용액중의 불순물의 산화와  $\text{Cu}^{++}$ 의 환원에 의해 결정된다. 따라서 용액중의 불순물의 산화속도가 매우 낮기 때문에 Pt의 redox전위가 스테인레스강의 부식전위보다 더 큰 값을 갖는다. 용액중에 Cu를 첨가하면 스테인레스강과 Pt의 전위는 모두  $0.37V_{\text{SHE}}$ 로 감소하며, 이것은 용액중의  $\text{Cu}^+$ 의 증가에 기인한 것이다. 즉 Pt와 스테인레스강의 부식전위가  $\text{Cu}^{++}$ 의 환원과  $\text{Cu}^+$ 의 산화전위에 의해 결정된다. 한편 Cu가 스테인레스강 혹은 Pt와 접촉하게 되면 스테인레스강과 Pt의 전위는  $0.30V_{\text{SHE}}$ 로 Cu의 전위와 동일하게 된다. Herbsleb<sup>등</sup><sup>28)</sup>은 스테인레스강이 Cu와 접촉해서 부식전위가 감소하는 것을 Cu가 존재함으로써 Cu의 산화에 의해  $\text{Cu}^+$ 의 증가에 기인하는 것이

라 하였다. 즉 부식전위는  $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$ 의 비에 의해 결정되는 Nernst 식에 따른다고 하였다. 반면에 Streicher<sup>등</sup><sup>10)</sup>은 스테인레스강이 Cu와 접촉하게 되면 Cu의 산화에 의해  $\text{Cu}^+$ 의 증가에 의한 부식전위 감소와 더불어 스테인레스강이 Cu와 이종 금속 접촉에 의해 부식전위가 혼합전위론에 의해 결정되는 것으로 설명하고 있다. Cu가 스테인레스강과 접촉함에 따라 스테인레스강의 부식전위는 감소하여 모재는 부동태 영역에 있지만 크롬고갈 입계는 active영역으로 가며, 부식전위가 감소할수록 입계부식은 촉진된다.

이 시험방법에서는 크롬탄화물이나  $\sigma$ 상은 용해되지 않고 결정립의 분리는 매우 적으며 크롬고갈영역만 용해되기 때문에 예민화된 재료라 할지라도 무게 감량이 매우 적다. 그래서 침지 시험후 시편의 전기저항이나 인장응력, 입계부식깊이등을 측정하여 민감도를 평가하는데 사용한다. Ni기 합금의 경우 모재의 부식전위가 active영역에 있어, 입계부식에 이 방법을 적용하지 않는다.

### 2.1.4 Oxalic acid 시험

이 시험방법은 10% oxalic acid에서  $1\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류를 1.5분간 흘려준 후 시편 표면을 광학현미경으로 조사하는 양극에칭 방법이다.<sup>10)</sup> 이 방법은 비파괴적인 시험방법으로 신속하게 예민화 가능성을 평가하는 방법이다. 이 시험방법은 Cr 고갈영역을 용해시키는 것이 아니라 입계에 있는 크롬탄화물을 용해시키는 방법으로, 입계에 있는 크롬탄화물이 용해되어 입계가 골짜기처럼 움푹 파여 있으면 이 재료는 예민화되어 있을 가능성이 있다. 즉 입계에 크롬탄화물이 있으면 Cr 고갈 입계가 있을 가능성이 있다는 것에 착안한 시험 방법이다. 따라서 이 시험에서 입계가 골짜기구조이면 다른 시험 방법으로 예민화되었는지 확인해야 한다. 예민화가 되지 않은 시편은 용액에 노출된 결정면에 따라 부식속

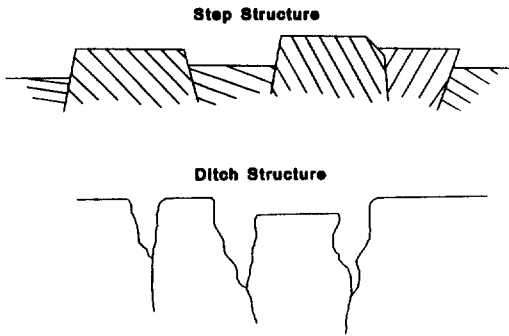


Fig. 2. Cross-sectional view of the morphology causing a "step" and "ditch" structure.<sup>29)</sup>

도가 차이가 있어서 계단구조를 보여준다. 또한 골짜기구조와 계단구조의 이중 구조를 보이면 예민화가 안된 것으로 평가한다. Fig. 2에 계단 구조와 골짜기 구조를 나타냈다.<sup>29)</sup>

## 2.2 전기화학적 입계부식 시험법(EPR방법)

앞에서 언급한 입계부식 시험방법들은 oxalic acid 시험법을 제외하면 시험방법이 파괴적이고 입계부식 민감도가 정성적이며 오랜 시험시간이 요구되는 단점이 있다. 기지와 크롬고갈입계를 갖는 재료의 분극곡선은 균일한 조성을 갖는 재료의 분극곡선과는 차이가 있을 것이라는 생각에서, 예민화된 재료의 분극곡선과 균일한 시편의 분극곡선을 비교하여 예민화 정도를 측정하려는 시도가 오래전부터 진행되었다. 즉 예민화된 재료의 부동태 전류밀도( $i_{pass}$ )나 혹은 부동화 임계전류밀도( $i_{crit}$ )값을 예민화되지 않은 재료의 값과 비교하여 예민화정도를 평가하였다. Osozawa<sup>30)</sup>의 분극곡선(Fig. 3)을 보면 예민화될수록  $i_{pass}$ 가 증가하는 것을 보여주며, Clarke 등<sup>31)</sup>은 active-passive전이 영역의 anodic nose의 면적을 예민화정도의 인자로 예민화 평가 가능성을 연구하였다. Clerbois 등<sup>32)</sup>은 분극곡선의 2차 peak를 예민화와 관련시켰다. 이러한 노력 중에 Cihal 등<sup>12)</sup>이 제안한 EPR방법을 Novak 등,<sup>13)</sup> Clarke 등<sup>31)</sup>과 Akashi 등<sup>33)</sup>이 개선하여 입계부식을 신속하고 비

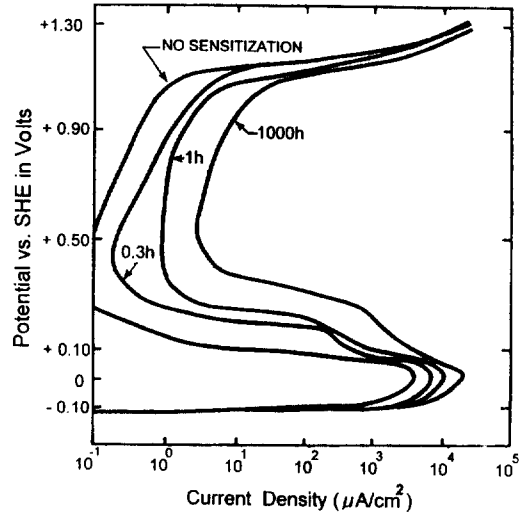


Fig. 3. Anodic polarization curves of type 304 stainless steel in a 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 90 °C after sensitization at 650 °C for various times.<sup>30)</sup>

파괴적으로 그리고 정량적으로 측정하는 것이 가능하게 되었다.<sup>13-16)</sup>

이 방법은 30 °C의 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.01MKSCN에서 시편을 부동태영역에서 active영역으로 역분극시키면 예민화된 재료는 재활성화(reactivation)되지만 예민화되지 않은 재료는 거의 재활성화 되지 않는다는 사실을 이용한 것이다. KSCN은 입계 재활성 촉진제 역할을 하며, KSCN 대신에 CH<sub>3</sub>CNSNH<sub>2</sub>을 사용하는 것이 시도되고 있다.<sup>34)</sup> EPR방법에는 single loop EPR방법, double loop EPR방법과 reactivation ratio EPR방법 등이 있다.

### 2.2.1 Single loop EPR방법

이 방법은 1μm까지 연마한 시편을 부식전위에서 약 30min유지한 후 200mV<sub>SCE</sub>에서 2분 동안 부동화시킨다. 그 다음 1.67mV/sec의 큰극속도로 200mV<sub>SCE</sub>에서 부식전위까지 역분극시킨다.(Fig. 4(a)) 역분극이 됨에 따라 Cr고갈 입계가 reactivation되면서 전류가 증가한다. 이 전류를 적분하여 식 (3)으로 전하량을 구한다.

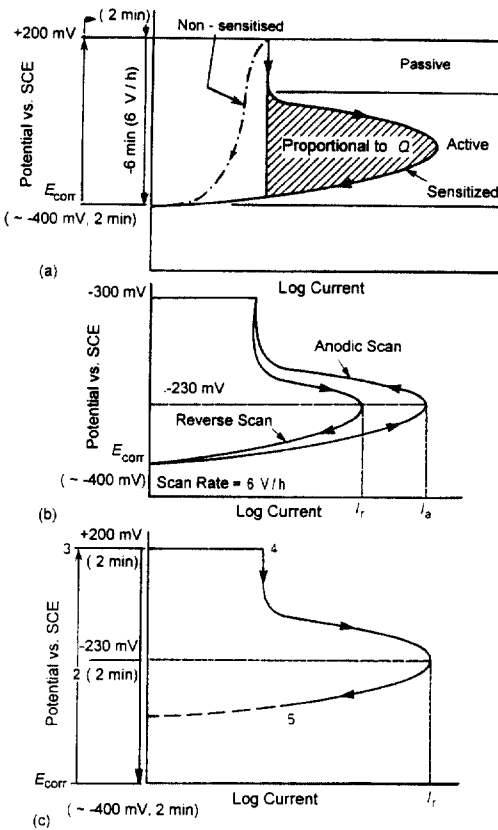


Fig. 4. Schematics of reactivation polarization curves (a) Single loop EPR test method, (b) double loop EPR test method and (c) reactivation ratio EPR test method.

$$Q = \int idt \tag{3}$$

이 전하량(Q)을 시편의 입계면적 식 (4)로 나눈 값을 예민화 지수(sensitization parameter), Pa로 사용한다(식 (5)).

$$A = A_s \times 5.1 \times 10^{-3} \exp(0.35G) \tag{4}$$

$$Pa(C/cm^2) = Q/A \tag{5}$$

A는 입계면적이고, A<sub>s</sub> 시편 표면적이며, G는 ASTM 입계크기이다. Pa가 0.1보다 적으면 예

민화되지 않은 것으로, Pa가 0.4보다 크면 예민화된 것으로 간주한다. 이 방법은 약간 예민화된 재료를 민감하게 감지하나 심하게 예민화된 재료에서는 변별력이 별로 크지 않다.

### 2.2.2 Double loop EPR 시험

이 시험방법은 100번 grit로 연마한 시편을 부식전위에서 300mV<sub>SCE</sub>까지 1.67mV/sec 양극분극시킨 후 즉시 300mV<sub>SCE</sub>에서 부식전위까지 동일한 분극속도로 역분극시킨다. 양극 분극시켰을 때의 임계 전류(critical current), I<sub>a</sub>값으로 역분극시켰을 때의 재활성 전류(reactivation current), I<sub>r</sub>값을 나눈 값(I<sub>r</sub>/I<sub>a</sub>)을 예민화 지수로 사용한다(Fig. 4(b)).

### 2.2.3 Reactivation ratio EPR방법

이 방법은 double loop EPR방법에서 I<sub>a</sub> 값이 예민화 정도와 관계가 없다는 사실을 이용한 것이다. 시편을 100번 grit로 연마한 후 부식전위(약 400mV<sub>SCE</sub>)에서 약 2분 유지 후 -230mV<sub>SCE</sub>에서 2분 유지한다. -230mV<sub>SCE</sub>에서 2분 유지하면 1μm까지 연마 필요성이 없게 된다. 그 후 200mV<sub>SCE</sub>에서 2분 부동화 처리 후 부식전위까지 1.67mV/sec로 역분극시킨다(Fig. 4(c)). I<sub>r</sub> 값을 시편 표면적으로 나눈 것을 예민화 지수로 사용한다.

## 3. Cr 고갈 profile계산

### 3.1 크롬탄화물 석출에 대한 열역학 모델

스테인레스강 입계에 크롬탄화물이 석출함에 따라 크롬탄화물은 인접하는 오스테나이트상(γ상)과 계면에서 국부적 평형상태에 있는 것으로 가정할 수 있다. 실제로 탄화물에는 크롬 이외의 다른 금속원소가 있으나 탄화물의 금속 성분은 대부분 크롬이다. 그래서 탄화물을 크롬탄화물로 가정할 수 있다. 입계에서 크롬탄화물은 다음과 같은 반응 (6)에 의해 생성된다.

$$Cr_x + C_y = Cr_x C_y \quad (6)$$

반응 (6)에 대한 Gibbs 자유에너지 변화는 식 (7)로 주어진다.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[a_{Cr_x C_y}]}{[a_{Cr}][a_C]} \quad (7)$$

여기서  $\Delta G^\circ$ 는 크롬탄화물 형성 자유에너지이고,  $a_{Cr}$ 과  $a_C$ 는 크롬탄화물과 접하는 오스테나이트상의 계면에서 크롬(Cr)과 탄소(C)의 활동도이다. 오스테나이트계 스테인레스강에서 크롬탄화물은 일반적으로  $Cr_{23}C_6$ 가 형성되며, 식 (6)의 크롬탄화물 형성자유 에너지는 다음의 식 (8)과 같이 온도에 의존한다.<sup>35)</sup>

$$\Delta G^\circ = -208,560 - 19.5T(\text{cal}) \quad (8)$$

탄소의 확산계수는 크롬의 확산계수에 비해 수 order정도 크기 때문에 탄소의 활동도( $a_C$ )는 입내와 입계에 걸쳐 균일한 것으로 가정할 수 있다. 크롬탄화물( $Cr_x C_y$ )을 순수한 물질로 간주하면,  $a_{Cr_x C_y} = 1$ 이다. 그리고 R은 기체상수, T는 절대온도이다. 크롬탄화물과 오스테나이트상이 계면에서 국부적 평형상태에 있다고 가정하였으므로,  $\Delta G = 0$ 이다. 크롬탄화물과 평형을 이루는 계면 Cr농도는 식 (9)의 관계를 이용하여 식 (10)으로 주어진다.

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (9)$$

여기서  $\gamma_i$ 는 성분 i의 활동도계수이고,  $x_i$ 는 성분 i의 몰비이다.

$$X_{Cr} = \frac{1}{[\gamma_{Cr}][\gamma_C][x_C]} \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (10)$$

입계부식은 일반적으로 입계에 있는 Cr고갈영역에서의 Cr농도 및 Cr고갈영역의 폭에 의존한

다. 따라서 식 (9)는 입계부식을 예측하는 중요한 변수이다. 크롬탄화물/ $\gamma$ 상 계면에서 Cr과 C의 농도( $C_{Cr}$ ,  $C_C$ ) 및 활동도 계수( $\gamma_{Cr}$ ,  $\gamma_C$ )와 크롬탄화물의 형성 자유에너지 값,  $\Delta G^\circ$ 을 알면 식 (10)로 부터 크롬탄화물/ $\gamma$ 상 계면에서의  $\gamma$ 상의 계면 Cr농도를 알 수 있다.

### 3.1.1 탄소 활동도계수 ( $\gamma_C$ )

Tedmon<sup>23)</sup>은 Wagner<sup>36)</sup>의 excess partial molar free energy를 Taylor expansion한 식 (11)에 따라 탄소 활동도계수를 구했다.

$$\ln \gamma_C = \ln \gamma_C^\circ + \left[ x_C \frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial x_C} + x_{Ni} \frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial x_{Ni}} + x_{Cr} \frac{\partial \ln \gamma_C}{\partial x_{Cr}} \right] + \left[ \frac{1}{2} x_C^2 \frac{\partial^2 \ln \gamma_C}{\partial x_C^2} + x_C x_{Ni} \frac{\partial^2 \ln \gamma_C}{\partial x_C \partial x_{Ni}} \right] \quad (11)$$

식 (11)에서 두 번째 괄호안에 있는 항은  $x_{Cr}$ 가 적어서 무시하였다. 그리고  $\partial \ln \gamma_C / \partial \ln x_i$ 는 2원계 열역학자료<sup>37,38)</sup>를 이용한다. 식 (11)의 확장은  $x_{Fe} = 1$ 인 부근에서 되었기 때문에 용질 농도가 거의 0인 부근의 극한 경우에 미분한 것이다. 그런데 500~800°C사이의 열역학 자료가 없어, 다음 식 (12)의 regular solution을 가정해서 고온의 값을 500~800°C로 외삽해서  $\gamma_C$ 를 구했다.

$$\ln \gamma_C = \frac{H_m}{RT} \quad (12)$$

일반적으로  $H_m$ 은 혼합 엔탈피로 온도에 민감하지 않다. Fullman<sup>39)</sup> Bruemmer<sup>40)</sup>와 Hall<sup>24)</sup>은 Natesan<sup>41)</sup>이 실험실적으로 유도한 식 (13)을 이용하여 스테인레스강에서 탄소의 활동도 계수를 구하였다.

$$\ln \gamma_C = -1.845 + \frac{5100}{T} + (0.525 - \frac{300}{T})\%C - (0.021 - \frac{72.4}{T})\%Ni + (0.28 - \frac{404}{T})\%Cr$$



$$-(0.0102 - \frac{9.422}{T}) \% Cr^2 \quad (13)$$

여기서 단위는 wt.%이다.

Was등<sup>22)</sup>은 Kohler<sup>42)</sup>의 excess free energy( $G^E$ )에 대한 2원계 모델(식 (14))을 4성분계에 적용하여  $\gamma_{Cr}$ 를 구하였다.

$$G^E = \sum (x_1 + x_2)^2 \frac{x_1}{x_1 + x_2} \frac{x_2}{x_1 + x_2} A_{12}^0 + \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} A_{12}^1 \quad (14)$$

식 (14)을 4성분계에 적용하여 4성분계의 총 자유 에너지를 구하고 그것을 식 (15)처럼 미분하여 탄소의 활동도 계수( $\gamma_c$ )를 구하였다.

$$\frac{\partial G^E}{\partial n_i} = RT \ln \gamma_i \quad (15)$$

### 3.1.2 크롬 활동도계수( $\gamma_{Cr}$ )

Tedmon등<sup>23)</sup>은 Cr의 경우 식 (11)의 두 번째 괄호안에 있는 항목을 무시할 수 없고, 또한  $\partial \ln \gamma_{Cr} / \partial x_c$ 의 값을 알 수 없어서, 부식시험 결과로부터  $\gamma_{Cr}$ 을 구했다. 600°C에서 예민화한 시편을 Strauss용액에서 측정된 입계부식 속도와 입계를 모사한 Fe-xCr-8Ni시편의 부식속도를 관련시켜 입계에서의 Cr농도를 예측하고, 그것으로부터 식(10)에 의해 크롬 활동도계수( $\gamma_{Cr}$ )을 구하였다. 600°C에서  $\gamma_{Cr}$ 을 계산한 후, 식 (12)에 의해 다른 온도에서의  $\gamma_{Cr}$ 을 계산하였다.

Fullman등<sup>39)</sup>과 Was등<sup>22)</sup>은 Kaufman,<sup>43)</sup> Hasebe<sup>44)</sup>와 Kohler등<sup>42)</sup>의 excess free energy에 대한 열역학 함수와 식 (15)을 이용하여 크롬 활동도계수( $\gamma_{Cr}$ )를 구했다. Was등<sup>22)</sup>은 식(10)로부터 예측한 계면 Cr농도와 AEM으로 직접 Cr농도를 측정한 것이 일치하지 않아서 4원계를 2원계 상호작용항에 3원계 상호작용항,  $G^I$ 을 다음과 같이 (식 (16)) 첨가하여서 탄소와 크롬의 계면 활동도계수를 구하였다.

$$\Delta G^I = x_c(x_{Ni} + x_{Fe})x_{Cr}AT \quad (16)$$

여기서 AT는 온도의존 상수이다. 식 (16)에서 탄소 및 크롬의 partial molar free energy는 식 (15)를 이용하여 구한다.

$$\frac{\partial G^I}{\partial n_c} = (1 - 2x_c)(x_{Ni} + x_{Fe})x_{Cr}AT \quad (17)$$

$$\frac{\partial G^I}{\partial n_{Cr}} = (1 - 2x_{Cr})x_c(x_{Ni} + x_{Fe})AT \quad (18)$$

탄소의 용해도로부터 AT값을 결정하였고, 계면에서 탄소와 크롬의 농도를 계산하였다. 한편, Stawstrom등<sup>45)</sup>은 스테인레스강에서 석출이 일어나지 않는 임계 온도 T와 탄소 농도  $x_c^i$ 사이의 Rocha<sup>46)</sup>의 관계식(식 (19))과 Nishizawa<sup>45)</sup>의 Fe-Cr-C계의 열역학 함수를 Fe-Cr-Ni-C계에 확장하여 식 (20)를 얻었다.

$$\ln x_c^i = 1.02 - 7000/T \quad (19)$$

$$RT \ln a_c = RT \ln x_c + 11856 - 4.5T - 4.5T + 1300x_{Cr}^2 - 2700x_{Cr} \quad (20)$$

모재의 조성 ( $x_c^0, x_{Cr}^0$ )일 때 입계에서 크롬 탄화물/오스테나이트 계면에서 석출 초기에 모재의 탄소 농도는  $x_c^0$ 이며 이때 계면에서 크롬과 같이 생기며, 계면 Cr농도가 입계부식에 영향을 준다. 계면 Cr농도를 구하기 위해 식(19)에 의해  $x_c^i$ 를 구하고 이 값과 모재의 크롬농도  $x_{Cr}^0$ 를 식 (20)에 넣으면  $RT \ln a_c$ 값을 구하게 된다. 그렇게 한 다음에 모재 조성의 탄소농도  $x_c^0$ 를 식 (20)에 넣으면 크롬탄화물/오스테나이트 계면  $C_r^i$ 농도를 구하게 된다. 초기 계면 농도가 ( $x_c^0, x_{Cr}^i$ )일 때, 석출이 진행됨에 따라 모재 탄소농도가  $x_c^0$ 에서  $x_c$ 로 감소하고, 계면 탄소농도도  $x_c^0$ 에서  $x_c$ 로 감소하며 계면 Cr농도는  $X_{Cr}^i$ 에서  $X_{Cr}^0$ 로 증가한다.

### 3.2 크롬고갈영역분포 속도론

크롬탄화물이 입계에 석출함에 따라 석출물

주변의 입계를 따라서 혹은 입계에 수직한 부분에서 크롬의 고갈이 있게 된다. 입계 주변에서 Cr의 분포는 Fick의 제 2법칙 (식 (21))에 따른다. 크롬탄화물/오스테나이트 계면 Cr농도는 앞에서 언급한 식 (10)에 의해 주어진다.

$$\frac{dN}{dt} = D \frac{\partial^2 N_A}{\partial x^2} \quad (21)$$

Fick의 제 2 법칙 (식 (21))을 입계 Cr고갈에 적용할때, 식 (21)의 해를 구하는 방법은 크게 두 가지가 있다. 첫째는 입계에 반경  $r_1$ 인 크롬탄화물이 생성되고, 크롬탄화물/오스테나이트 계면에서 계면Cr농도,  $C_{Cr}(r_1, t) = C_1$ 이라고 가정하고 즉  $C_1$ 이 시간에 의존하지 않는다고 가정하여 식 (15)의 해를 구한 것이다. 그래서 입계에 수직한 부분에서 시간, 거리에 따른 Cr농도를 다음 식 (22)으로 유도하였다.<sup>47,48)</sup>

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(r,t)}{\partial r^2} + \left( \frac{2D}{r} \right) \frac{\partial C(r,t)}{\partial r} \quad (22)$$

식 (22)의 해는 식 (23)로 주어진다.<sup>48)</sup>

$$C(r,t) = C_M + (C_1 - C_M)$$

$$\left[ \frac{\frac{e^{-r^2/4Dt}}{r/\sqrt{Dt}} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1 - \text{erf}(r/2\sqrt{Dt}))}{\frac{e^{-r_1^2/4Dt}}{r_1/\sqrt{Dt}} - \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1 - \text{erf}(r_1/2\sqrt{Dt}))} \right] \quad (23)$$

$C_M$ 은 시편의 초기 Cr농도이고  $t$ 는 예민화 처리시간이다. Hall등<sup>24)</sup>은 AEM으로 측정된 Cr분포곡선에서 Cr의 최소값을 식 (23)의  $C_1$ 으로 하고 식 (23)로부터 계산한 Cr의 분포는 AEM으로 측정된 Cr분포곡선과 잘 일치함을 보였다 (Fig. 5). 그러나 식 (10)로 계산한 계면 Cr농도 값은 AEM으로 측정된 최소값보다 더 적었다. 그것은 크롬탄화물/오스테나이트 계면 부근에서

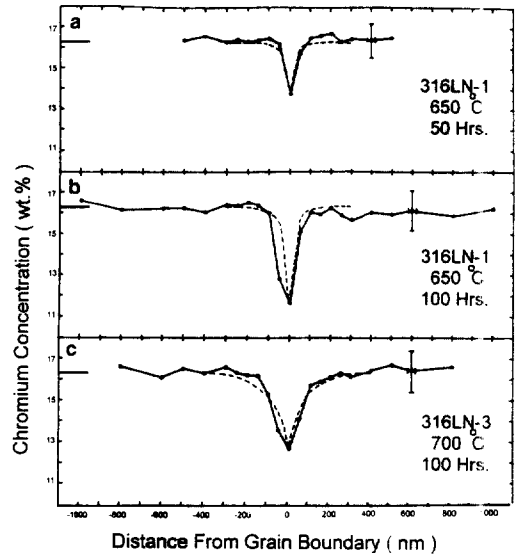


Fig. 5. Calculated chromium concentration profiles normal to grain boundaries (dashed lines) from Eq. 23) for aging conditions of (a) 650°C for 50h, (b) 650°C for 100h, (c) 700°C for 100h, (d) 700°C for 300h, and (e) 700°C for 100h. The calculated curves are superimposed upon the experimental data, from which the chromium concentration at the grain boundary for use in the calculation was obtained.<sup>24)</sup>

Cr농도 측정시 beam broadening에 의해 실제 농도보다 더 높은 Cr이 측정된 것에 기인한다. 그래서 beam broadening을 고려하여 측정된 Cr농도 분포곡선을 얻고 계산한 농도분포를 최적 가우스 함수에 일치시켜 계산한 Cr농도 분포곡선을 얻으면, 두 Cr농도 분포곡선은 서로 잘 일치함을 보여준다.<sup>24)</sup>

Was등<sup>22)</sup>은 Fick의 제 2법칙(식 (21))를 입계 수직한 부분에서 Cr농도 분포를 구하기 위해 다음과 같이 가정하였다. 탄소활동도는 입계면과 입내에서 동일하다. 또한 입계에 균일한 크롬탄화물이 생성되고 크롬탄화물/오스테나이트 계면에서 Cr계면 농도는 계속적으로 식 (10)에 의해 변화한다. 즉 크롬탄화물이 성장함에 따라 재료의 탄소농도는 감소하고 그래서 계면 Cr농

도는 증가한다는 것을 고려하여 식 (24)의 불연속 Cr 확산식을 설정하였다.

$$V_n \frac{x_n^i - x_n^{i-1}}{\Delta t} = -D_{Cr} \left\{ A_n \frac{x_n^i - x_{n-1}^i}{\Delta r_{n-1}} - A_{n+1} \frac{x_{n+1}^i - x_n^i}{\Delta r_n} \right\} \quad (24)$$

여기서  $x_n^i$ : node j와 시간 i에서 Cr의 몰분율  
 $\Delta r_j$ : node j의 폭  
 $A_j$ : node j의 shell 표면적  
 $V_j$ : node j의 부피  
 $D_{Cr}$ : Cr 확산 계수  
 $\Delta t$ : 시간 변화이다.

식 (24)을 다시 정리하면 식 (25)로 주어진다.

$$\frac{-DA_n \Delta t}{V_{n-1} \Delta r_{n-1}} x_{n-1}^i + \left[ 1 + \frac{D \Delta t}{V} \left( \frac{A_n}{\Delta r_{n-1}} + \frac{A_{n+1}}{\Delta r_n} \right) \right] x_n^i \quad (25)$$

그리고 입계 크기 h는 다음식으로 주어진다.

$$h = \sum \Delta r_j \quad (26)$$

식 (25)에서 N개의 식에 N+2의 미지수가 있다. 식(25)에서  $x_0 = x_1$ 이고,  $x_{N+1}$ 은 계면 농도로 식 (10)에 의해 주어진다고 가정하여 식 (25)의 해를 구한다.  $x_N$ 에서  $x_{N+1}$ 로 Cr이 확산함에 따라 식 (6)의 반응이 진행되어  $Cr_{23}C_6$ 가 형성되면 크롬확산량 ( $J \cdot \Delta t$ )의  $\frac{6}{23}$ 만큼 기지의 탄소 농도가 감소한다. 그때 크롬탄화물/오스테나이트 계면에서의 Cr농도는 식 (10)에 의해 주어진다. 이렇게 계산한 계면Cr농도를 후속 계산시의  $x_{n+1}$ 의 값으로 활용하여 시간에 따른 Cr의 분포곡선을 얻었다(Fig. 6)

$$J \cdot \Delta t = D_{Cr} \frac{x_{Cr}^N - x_{Cr}^{N+1}}{r_{N+1} - r_N} \cdot \Delta t \quad (27)$$

Was등<sup>22)</sup>의 Cr고갈 profile 예측식은 측정 pro-

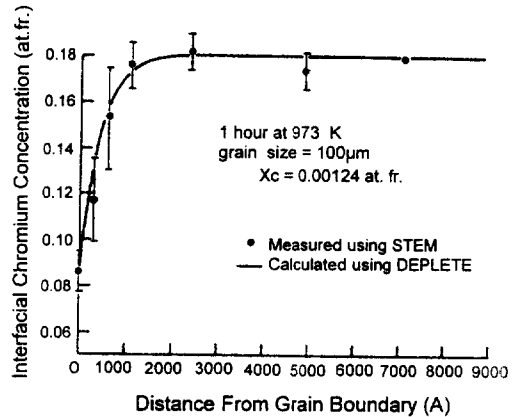


Fig. 6. Measured vs calculated interfacial chromium concentration for the model verification alloy held at 973K for 100h. Each data point represents the average of about 4 measurements.<sup>22)</sup>

file과 700℃에서는 잘 일치하고 있다.

#### 4. 예민화 예측 및 예민화 평가에 고찰

침지 입계부식 시험법으로 예민화 평가시 이 때 시험결과로 부터 입계 부식 민감도를 정량화하기 어렵다. 예민화가 되지 않은 시편을 입계 부식 시험시 동시에 넣어서 기준 시편으로 사용하여 예민화시편을 평가하는 것이 필요하다.

Fig. 7처럼 예민화 되었을 때 시험용액에 따라 최소 계면 Cr농도에 민감하게 반응하는 경우와, 크롬고갈영역의 폭에 민감하게 반응하는 경우가 있으므로 예민화 평가시 이에 대한 고려가 필요하다. 입계에서 Cr농도분포곡선이 profile A 과 profile B로 주어졌을 때 시험용액 A(test A)로 시험하면 profile B이 더 예민화된 것으로 나타나고, 반면에 시험용액 B(test B)로 시험하면 profile A가 더 민감한 것으로 나타날 수 있다. 또한 시험용액에 따라 침지시험시 예민화 재료의 입계분리가 있을 수 있으므로 침지시험 전후의 무게감량으로 예민화 평가시 이것을 고려해야 한다. 즉 예민화 시험방법이 다르면 무게 감량이 동일하여도 예민화 정도는 차이가 있

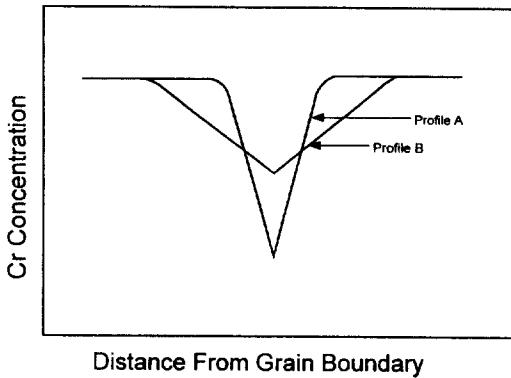


Fig. 7. Schematics of chromium concentration profiles across grain boundary.

다. 따라서 입계부식 시험용액의 특성과 재료의 열처리 이력을 검토하여 예민화 측정결과를 평가해야 한다. 앞에서 언급한 침지 입계부식 시험용액은 단 기간 내에 예민화를 평가하기 위한 매우 가혹한 분위기들이나 실제 사용환경은 대부분 훨씬 순한 분위기이기 때문에 재료의 사용환경을 검토 후 요구되는 예민화 정도를 결정하는 것이 경제적이다. 또한 시험 용액에 따라 용해되는 부분이 다르므로 재료의 조성을 확인후 적절한 시험 방법을 선택해야 한다.

크롬탄화물 석출에 대한 열역학적 모델과 Cr 확산의 속도론을 이용하여 석출물 주변의 Cr농도 profile을 얻을 수 있다. 앞에서 언급한 여러 모델을 적용하여 계산한 입계면 Cr농도는 AEM으로 측정된 계면 Cr농도와 특정 온도 구간에서는 잘 일치하나 여러 온도 구간에서는 잘 일치하지 않는다.<sup>40,49)</sup> 이것은 계면 Cr농도를 계산하기 위해 사용한 열역학합수가 여러 온도 범위에서 적용되지 않기 때문으로 판단된다. 또한 고온에서 측정된 탄소활동도를 외삽해서 저온의 탄소활동도를 계산하였는데 (식 (13)), 이것의 타당성도 검증할 필요가 있다. 저온에서 탄소활동도의 온도의존성이 적절하다고 가정할 때  $\gamma_{Cr}$ 을 여러 data base에 근거해서 실험실적으로 측정된 것을 적용하면 보다 정확한 계면 Cr농도를

계산할 수 있다.

AEM으로 입계면 Cr농도 측정시 크롬탄화물의 불연속 석출로 계면 Cr농도가 측정 부분에 따라 다르며 또한 입계마다 입계에너지가 동일하지 않아서 크롬탄화물의 석출속도가 다르기 때문에 많은 입계에서 Cr농도 측정이 필요하다. 따라서 AEM으로 측정시 많은 부분을 분석해야 하므로 AEM을 이용한 Cr농도측정이 모든 경우에 예민화 평가의 최선의 방법은 아니다.

### 5. 결 론

오스테나이트계 스테인레스강의 예민화 평가를 위한 입계부식 시험방법은 재료 조성과 사용환경을 고려하여 선정하고, 예민화 민감도는 열처리 이력에 기초한 최소 계면 Cr농도 및 Cr고갈영역의 폭과 시험용액을 고려하여 평가해야 한다.

열역학 및 속도론 모델을 이용하여 계산한 입계 주변 Cr농도 profile을 넓은 온도 구간에서 적용하고, 나아가 예민화로 많은 문제가 발생하는 용접시에도 적용할 수 있도록 기존 모델을 개선 및 보완하는 연구가 필요하다.

### References

1. B. Strauss, H. Schottky and J. Hinnuber, Z. Anorg. Allgem. Chem. 188, 309 (1930).
2. E. C. Bain, R. H. Aborn and J. J. B. Rutherford, Trans. Am. Soc. Steel Treat. 21, 481 (1933).
3. B. E. Hopkinson and K. G. Carroll, Nature, 184, 1479 (1959).
4. C. W. Weaver, J. Inst. Met, 90, 404 (1961/62).
5. G. Pomey, Trans. AIME, 218, 310 (1960).
6. M. J. Fleetwood, J. Inst. Met, 90, 429 (1961/62).
7. S. Alm and R. Kiessling, J. Inst. Met, 91, 190 (1962/1963).
8. W. R. Huey, Trans. Am. Soc. Steel Treat., 18,

- 1126 (1930).
9. H. J. Rocha, *Stahlu. Eisen*, 75, 579 (1955).
  10. M. A. Streicher, *J. Electrochem. Soc.* 106, 161 (1959).
  11. H. Grafen, *ASTM STP No.* 369, 585 (1965).
  12. V. Cihal, A. Desestret, M. Froment and G. H. Wager. *Proc. Conf. European Federation on Corrosion, Paris, France*, 249 (1973).
  13. P. Novak, R. Stefec and F. Franz, *Corrosion*, 31, 344 (1975).
  14. W. L. Clarke, R. L. Cowan and W. L. Walker, *Comparative Methods for Measuring Degree of Sensitization in Stainless Steel*, *ASTM STP 656*, ASTM, Philadelphia, 99 (1978).
  15. W. L. Clarke and D. C. Carlson, *Materials Performance*, 19, 16 (1980).
  16. A. P. Maji and M. A. Streicher, *Corrosion*, 40, 393 (1984).
  17. T. Inazumi, et. al., *Corrosion*, 46, 786 (1990).
  18. N. Parvatha varthini, *Br. Corros., J.*, 26, 67 (1991).
  19. E. A. Trillo, et. al., *Material Characterization*, 35, 99 (1995).
  20. Hong Pyo Kim, Seong Sik Whang and Jung Soo Kim, to be submitted.
  21. E. L. Hall, D. Emeson and J. B. V. Sande, *Phil. Magazine A*, 43, 1596 (1981).
  22. G. S. Was and R. M. Kruger, *Acta Met.* 33, 841 (1985).
  23. C. S. Tedmon, D. A. Vermilyea and J. H. Rosolowski, *J. Electrochem. Soc.*, 118, 192 (1971).
  24. E. L. Hall and C. L. Briant, *Met. Trans. A*, 15A, 793 (1984).
  25. *Annual book of ASTM standards*, Vol.01.03, A262-93A (1994).
  26. R. L. Cowan and C. S. Tedmon, *Corrosion Science and Technology*, Vol. 3, (eds. M. G. Fontana and R. W. Staehle) Plenum Press (1973).
  27. M. A. Streicher, *Corrosion*, 20, 57 (1964).
  28. G. Herbsleb and W. Schwenk, *Corros. Sci.*, 7, 501 (1967).
  29. M. A. Streicher, *ASTM Bulletin No.* 188, 35 (1953).
  30. K. Osozawa, K. Bohnenkamp and H. J. Engell, *Corros. Sci.*, 6, 421 (1966).
  31. W. L. Clarke, V. M. Romero and J. C. Danco, *NACE Corrosion/77 Reprint No.* 180 (1977).
  32. L. Clerbois, F. Clerbois and J. Massart, *Electrochem. Acta.*, 1, 70 (1959).
  33. M. Akashi, *Boshoku Gijutsu*, 29, 163 (1980).
  34. Z. Fang, et. al., *Corrosion*, 51, 124 (1995).
  35. F. D. Richardson, *J. Iron Steel Inst.*, 167, 33 (1953).
  36. C. Wagner, "Thermodynamics of Alloys" Addison-Wesley, Reading, Mass., 51 (1952).
  37. J. Chipman and E. F. Brush, *Trans. TMS-AIME*, 242, 35 (1968).
  38. A. J. Heckler and P. C. Winchell, *Trans. TMS-AIME*, 227, 732 (1963).
  39. R. L. Fullman, *Acta Met.* 30, 1407 (1982).
  40. S. M. Bruemmer, *Corrosion*, 46, 698 (1990).
  41. K. Natesan and T. F. Kassener, *Nucl. Technol.*, 19, 46 (1973).
  42. F. Kohler, *Monatsh. Chemie* 91, 738 (1960).
  43. L. Kaufman and H. Nesor, *Z. Metallk.*, 64, 249 (1973).
  44. M. Hasebe and T. Nishizawa, *Application of Phase Diagram in Metallurgy and Ceramics 2* (edited by G. C. Carter). NBS special publication 496, 911 (1978).
  45. C. Stawstrom and M. Hillert, *J. Iron and Steel Inst.*, 207, 77 (1969).
  46. H. J. Rocha, *DEW-Technische Berichte*, 2, 16 (1962).
  47. C. Zener, *J. Appl. Phys.*, 20, 950 (1949).
  48. F. C. Frank, *Proc. Roy. Soc. A*, 201, 586 (1950).
  49. T. M. Devine, *Corros., Science*, 30, 135 (1990).