

## 스테인리스강의 재부동태 속도를 측정하기 위한 새로운 방법 - 니켈 및 텅스텐의 영향 -

김 성 유 · 김 희 산 · 권 혁 상\*

홍익대학교 금속공학과, \* 한국과학기술원 신소재공학과

### New Method for Determining Repassivation Rate of Stainless Steels in Chloride Solution

Sung-Yu Kim, Hee-san Kim, Hyuk-Sang Kwon\*

School of Materials Sci. & Eng. Hongik University,

300 Sinan-Ri, Chochiwon-Eup, Younggi-Gun, Chungnam, 339-701, KOREA

\*Department of Materials Science and Engineering Korea Advanced Institute of Science and Technology  
373-1 Guseong-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon, 305-701, Korea

The stress corrosion cracking(SCC) susceptibility of the metals such as stainless steels whose SCC conforms to slip dissolution model was predicted based on repassivation rate measured by scratch test and slow strain test. The recent development of method analyzing repassivation rate using a rapid scratch test and high field conduction model in which  $\log i(t)$  is proportional to  $1/q(t)$ , makes it possible to predict SCC susceptibility more quantitatively, as well as to conduct the test more easily from the viewpoint of cost and timesaving. Since scratched surface is affected by the shape of scratching tip as well as mechanical properties, the inconsistency of scratched surface area having significant influence on the analyzed repassivation rate causes it difficult to distinguish the repassivation rates with a little difference.

Hence, based on the high conduction model like the rapid scratch test, a new test where the passive film is removed by electrochemical method instead of mechanical method is proposed. The validity of the proposed test was confirmed by examination of the effect of the alloy elements(W, Ni) on the repassivation rates of ferritic stainless steels obtained from both rapid scratch tests and the proposed tests.

*Keywords : repassivation rate, ferritic stainless steel, stress corrosion cracking, high field conduction model, tungsten, nickel*

## 1. 서 론

현장에서 관찰되는 부식 문제 중 가장 많은 비중을 차지하는 부식 형태인<sup>1,2)</sup> 응력부식균열(SCC, stress corrosion cracking) 저항성을 예측하기 위한 실험 방법으로 일정변형시험(constant strain rate test)<sup>3,5)</sup>과 일정하중시험(constant load test)<sup>3,5)</sup>이 많이 사용되어왔다. 그러나 이들 시험법은 SCC를 위한 하중의 조절,

시험 준비, 설치 및 균열 검사에 많은 시간과 비용을 필요로 하는 문제점이 있다.<sup>5)</sup> 또한, 열처리로 인해 다양한 기계적 성질을 지닌 동일 성분 재료의 SCC 저항성을 비교하는데 어려움이 있다.<sup>5)</sup>

기존에 제안된 SCC기구 중에서 니켈 합금이나 스테인리스강과 같이 부동태 피막이 존재하는 합금의 SCC는 슬립 용해(slip dissolution) 모델<sup>6)</sup>로 설명되어진다. 이 모델에 따르면 SCC발생 여부는 피막 파괴

속도, 부동태 피막 파괴부위에서의 금속 용해 반응, 피막 재생성 반응에 의해 결정되므로<sup>7)</sup> 환경 인자에 의해 결정되는 금속의 용해 반응이 일정한 경우 SCC민감도는 재부동태 거동에 의존 되므로 재부동태 거동을 통해 SCC민감도를 예측할 수가 있다.<sup>8,9)</sup> 재부동태 거동 조사를 통한 SCC민감도를 예측하기 위해 변형시험법,<sup>10,11)</sup> 마모전극시험법,<sup>12,13)</sup> 파괴시험법<sup>14)</sup> 등 수 많은 연구 방법이 제안되어왔다.

부동태 피막 성장 거동에 대해 Stern<sup>15)</sup>은 실험적 결과를 바탕으로 피막성장 시간과 재부동태 과정에 의한 전류밀도의 상관성을  $\log i(t) \propto \log t$  인 관계로 나타내었다. 피막성장의 이론적 모델에는 Cabrera와 Mott,<sup>16)</sup> 그리고 Sato와 Cohen<sup>17)</sup>이 각각 제안한 고전기장 이온 전도 모델(high field ion conduction model)과 위치 교환 모델(place exchange model)이 있다. 고 전기장 이온 전도 모델은 피막에 유도되는 높은 전기장에 의해 이온이 이동함으로써 피막이 성장한다는 이론이며, 위치 교환 모델은 산소이온과 금속 원자가 서로 자리바꿈을 하면서 피막이 성장한다는 이론이다. 피막생성 초기에는 위치 교환 모델을 따르고 재부동태 속도를 평가하는 영역인 피막성장 구간에서는 고 전기장 이온 전도 모델을 따르는 것으로 보고되었으므로<sup>18)</sup> 고 전기장 이온 전도 모델에 대하여 좀더 자세히 다음과 같이 언급하였다. 고 전기장 이온 전도 모델에 따른 부동태 피막 내에 흐르는 전류밀도와 전기장과의 관계는 다음과 같이 표현된다.<sup>15)</sup>

$$i(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{BV}{h(t)}\right) \quad (1)$$

여기서, A는 전기장이 작용하지 않는 조건에서의 이온의 이동도에 비례하는 상수, V는 피막 사이의 전위차, h(t)는 피막 파괴 후 t시간 이후의 피막 두께이다. 상수 B는 금속과 피막, 그리고 피막 내부에서 이온과 에너지 장벽에 관련된 상수<sup>19,20)</sup>로써 B값의 증가는 전하 이동의 용이함을 의미한다. 중성 용액과 같이 금속 용해 반응에 의한 전류가 무시되는 경우 대부분의 전류는 부동태 피막 형성에 사용되므로<sup>21,22)</sup> 파라데이 법칙을 이용하여 전하 밀도 q(t)와 피막두께 h(t)사이에 다음과 같은 관계가 얻어진다.

$$q(t) = \frac{zF\rho}{M} h(t) \quad (2)$$

여기서  $\rho$ 는 피막의 밀도, M은 피막의 분자량이다. 식(1)과 식(2)으로부터 전류밀도 i(t)와 전하 밀도 q(t)사이에 식(3)이 얻어진다.

$$\begin{aligned} \log i(t) &= \log A + \frac{zF\rho}{2.3M} BV \frac{1}{q(t)} \\ &= \log A + cBV \frac{1}{q(t)} \end{aligned} \quad (3)$$

여기서 c는  $\frac{zF\rho}{2.3M}$ 이다.

Burstein<sup>23)</sup>은 식(3)과 실험값으로부터 얻어진  $\log i(t)$ -vs.- $\log 1/q(t)$  곡선의 기울기(cBV)에 기초하여 피막이 고 전기장 이온 전도 모델을 따라 성장하며 성장속도는 전해질의 pH에 따라 달라진다고 보고하였다. 또한, Yeom<sup>24)</sup>은 굽기 시험의 결과로 얻은  $\log i(t)$ -vs.- $1/q(t)$  곡선의 기울기인 cBV값이 높아짐에 따라 금속이온의 이동이 용이해지므로, 이로 인한 재부동태 속도의 감소는 슬립 용해(slip dissolution) 모델을 따르는 재료의 SCC민감도를 증가시키기 때문에 cBV값이 어떤 한계 값을 가질 때 SCC가 발생하고 그 이상의 조건에서는 SCC보다는 금속용해 반응에 의해 재료의 파괴가 발생한다고 결론지었다. 이러한 이유 때문에 cBV값의 평가를 통하여 SCC민감도의 예측이 가능하다고 보고하였다.

하지만 굽기 시험의 경우 여전히 실험장비가 복잡하고, 시험편의 경도와 굽기 팁의 마모 정도에 따라 측정된 재부동태 속도 값이 변하므로 일관성 있는 시험결과를 얻는데 어려움이 있다.

본 연구에서는 이를 보완하기 위한 방법으로 굽기 방법인 기계적인 방법 대신 전기화학적으로 부동태 막을 제거시킬 수 있는 방법인 전위 계단 대시간 전류법(potential step chronoamperometry method)을 통하여 재부동태 거동을 조사하였고 그 결과를 굽기 시험의 결과와 비교함으로써 새로운 시험법의 타당성을 조사하고자 하였다. 이를 위하여 굽기 시험을 통하여 재부동태에 미치는 합금원소(W, Ni)의 영향에 대해 보고되었을 뿐만 아니라<sup>18)</sup> 슬립 용해(slip dissolution)모델에 의해 SCC현상이 잘 설명되며 활성화 영역이 분명하며 낮은 pH에서도 부동태 영역이 안정한 고 크롬 페라이트 스테인리스강이 시편으로 사용되었다.

Table 1. Chemical compositions of the experimental alloys(wt%)

No	Cr	Mo	C	N	Ti	Nb	Al	Ni	W	P	Si	Mn	S	O
1	30.1	4.0	.008	.01	.05	.26	.05	NA	NA	0.03	0.33	0.3	.002	.007
2	29.9	3.2	.011	.01	.06	.26	.05	NA	2.15	0.03	0.3	0.3	.002	.005
3	29.7	3.2	.015	.01	.06	.26	.06	2.15	2.18	0.03	0.29	0.3	.002	.004

NA\* indicating "No Addition"

Table 2. Chemical compositions of the commercial alloys(wt%)

No	UNS	Cr	Mo	Ni	C	N	Ti	Mn	P	Si
4	S44700	28.5	4.18	NA	0.0049	0.0025	0.05	<0.1	0.02	0.11
5	S44800	28.9	3.83	2.42	.002	0.008	NA	<0.1	0.02	0.11

NA\* indicating "No Addition"

## 2. 실험방법

### 2.1 시편 준비

긋기 시험과 전위 계단 대시간 전류법에서 페라이트 스테인리스강의 재부동태 속도 측정 및 이에 대한 합금원소(W, Ni)의 영향을 조사하기 위해 Table 1 및 Table 2에 제시된 용해제와 상용재를 사용하였다.

모든 용해제는 아르곤 가스 분위기 하에서 1250℃에서 2시간 동안 용해 제조 하였고 6 mm로 850~950℃의 고온에서 압연을 하였다. 그 후에 1100℃에서 1분간 어닐링 하였고 상온에서 최종 3 mm두께로 압연 후에 1050℃에서 30초간 최종 열처리를 하였다.

### 2.2 양극분극시험

긋기 시험에서의 부동태 전위와 전위 계단 대시간 전류법에서의 부동태 전위 및 활성전위에 대한 시험 조건을 얻고자 양극분극시험이 수행되었다. 모든 시편은 1200번 SiC연마지로 최종 연마 후 데시케이터 안에서 24시간 동안 보관되었다. 양극분극시험에 사용된 용액은 질소가스로 1시간 동안 탈기한 25℃ 산성 염소(0.8M HCl + 3.2M LiCl)용액을 사용하였다. 부식전위에서 정상상태가 될 때까지 1시간 유지 후 약 -500 mV<sub>SCE</sub>부터 시작해 20 mV/min의 주사속도로 전위를 증가시켜 455 mV<sub>SCE</sub>까지 측정하였다.

### 2.3 긋기 시험

페라이트 스테인리스강의 재부동태 속도를 측정하기 위한 방법으로 전위 계단 대시간 전류법과 비교

를 하기 위하여 긋기 시험을 행하였다. 긋기 시험 설비에 대한 자세한 내용은 참고문헌<sup>18)</sup>에 나타나 있다. 모든 시편을 2 mm × 8 mm 크기로 절단한 후 시편의 용액 접촉면 뒷면에 피복된 구리선을 용접하여 에폭시로 마운팅하였다. 2000번 SiC연마지로 최종 연마 후에 에탄올과 증류수를 이용하여 순차적으로 세척하였으며 최종적으로 노출 면적을 2 mm × 8 mm로 최대한 유지시키면서 시편 가장자리를 락카로 봉합하여 틈에서 발생하는 전류를 최소화 시켰다. 긋기 팁에 의한 스크래치의 겉보기 크기는 폭 ~50 μm, 길이 ~2 mm 이었다. 대전극과 기준전극으로는 각각 탄소전극과 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)이 사용되었으며 모든 시험은 1L 용량의 플라스크에서 질소가스로 30분 이상 탈기한 25℃ 0.8M HCl + 3.2M LiCl용액과 25℃ 4M LiCl용액에서 행하였다. 용액에 침지된 시편은 안정한 부식전위에서 10분간, 안정한 부동태 전위에서 500초간 유지시켜 정상상태에 이르게 한 후 스크래치를 내었다. 스크래치 이후 전류는 재부동태 성장이 이루어지는 구간이 모든 시편에서 약 100 msec로 짧은 시간동안 이루어 졌으므로<sup>18)</sup> 1 msec간격으로 총 10초간 측정하였고 측정된 전류는 모두 스크래치 부분에서만 반응이 일어났다고 간주<sup>20,23)</sup>하여 전류밀도를 계산하였다. 스크래치 이후 최대 전류가 관찰되는 시간을 기준으로 하여 이 시간부터 전류 밀도와 전하 밀도를 계산하였다.

전위 제어 및 전류 측정과 스크래치 면적은 각각 전기화학분석기(ECO CHEMIE사의 PGSTAT30)와 광학현미경에 부착된 영상분석기(NIKON사의 EPI

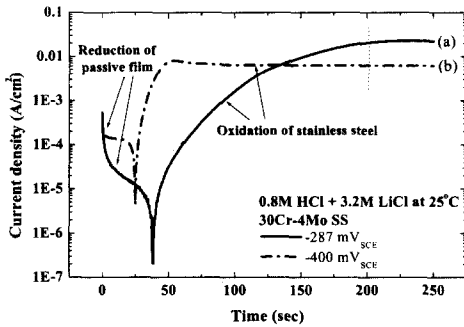
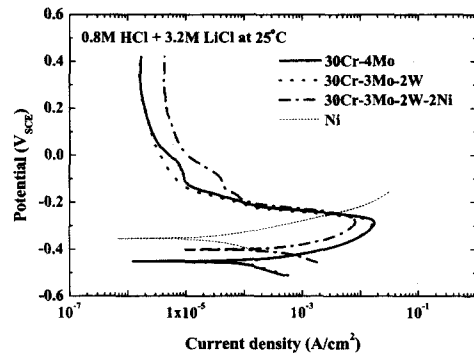


Fig. 1. Log  $i$ -vs.- $t$  plots of 30% Cr and 4% Mo containing stainless steel (alloy no 1) after potential transition from  $200\text{mV}_{\text{SCE}}$  to the following active potential in deaerated  $25^\circ\text{C}$   $0.8\text{M HCl} + 3.2\text{M LiCl}$  solution; (a)  $-287\text{mV}_{\text{SCE}}$ , (b)  $-400\text{mV}_{\text{SCE}}$

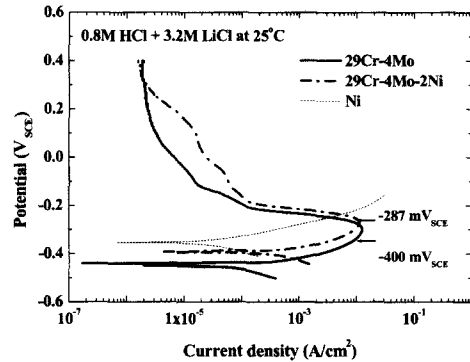
PHOT300)를 통해 측정하였다.

#### 2.4 전위 계단 대시간 전류법

산성용액 굿기 시험에서 평가된 재부동태 속도와 비교하기 위하여  $25^\circ\text{C}$ ,  $0.8\text{M HCl} + 3.2\text{M LiCl}$  용액에서 전위 계단 대시간 전류법을 통해 재부동태 속도를 측정하였다. 전위 계단 대시간 전류법은 부식전위에서 안정화 한 후에 부동태 전위에서 충분히 유지 한 후 활성전위로 분극 시켜 부동태 피막을 제거한 후에 다시 부동태 전위로 분극 시켜 이때의 전류를 측정함으로써 재부동태 속도를 평가하는 방법이다. 굿기 시험과의 정확한 비교를 위하여 굿기 장치 이외에 사용된 시편 및 시편 전 처리, 용액, 실험 조건, 사용기기 및 결과 해석 방법 등을 모두 동일하게 하였다. 전위 계단 대시간 전류법에서는 굿기 시험과는 달리 스크래치를 내는 장치 대신 시편에 일정 시간 동안 활성전위를 가해 부동태 피막을 벗겨내었다. 본 시험에 사용될 부동태 전위와 활성전위는 양극분극시험을 통해 결정하였고 활성전위는 양극분극시험에서 최대산화전류를 나타내는 구간으로 정하였다. 활성전위에서의 유지시간은 굿기 시험에서의 스크래치와 같이 부동태 피막을 충분히 벗겨내야 하기 때문에 부동태 전위에서 활성전위로 분극 시 정상상태에 이르는 시간(200초, Fig. 1참조)에 근거하여 결정하였다. Fig. 1에서 초기 전류의 감소는 부동태 피막의 환원을, 그 이후 증가는 금속의 산화를 각각 의미한다. 전위 계단 대시간 전류법에서 전류 측정은 굿기 시험과 동일하게  $1\text{ msec}$ 간격으로 총 10초간 측정



(a) experimental alloys



(b) commercial alloys

Fig. 2. Effects of W and Ni on the anodic polarization behaviors of stainless steels in deaerated  $25^\circ\text{C}$   $0.8\text{M HCl} + 3.2\text{M LiCl}$  solution; (a) experimental alloys and, (b) commercial alloys

하였으며 측정된 전류는 모두 재부동태 과정에 사용된 전류로 간주<sup>21,22)</sup>하여 전류밀도를 환산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 양극분극시험

Fig. 2는 탈기된  $25^\circ\text{C}$   $0.8\text{M HCl} + 3.2\text{M LiCl}$  용액에서 실험재와 상용재의 양극분극 거동을 보여준다. 분극 시험 결과 니켈의 첨가는 부식전위 및 부동태 전류를 증가시키고 활성화 전류를 감소시킨다는 것을 확인할 수 있다. 특히 니켈이 첨가된 강에서 부동태 영역에서의 전류 밀도 증가는 부동태 영역으로 전위가 변함에 따라 니켈이 우선적으로 용해되어 부동태 피막 형성을 억제함으로써 부동태 전류 밀도가 증가한다는 앞선 연구자의 결과<sup>25)</sup>와 동일한 경향을

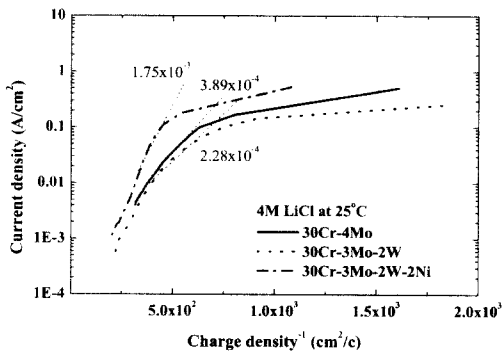
보여주고 있다. 이에 비해 텅스텐의 첨가는 활성화 전류에는 큰 영향을 미치지 않았으나 활성화에서 부동태로 전환되는 영역 근처인 낮은 전위영역(-300~0 mV<sub>SCE</sub>)에서는 부동태 전류를 감소시켰다. 이는 부동태 영역에서 분극 거동 변화는 활성화 영역에서 부동태 영역으로 전이 동안 텅스텐에 의한 철의 용해 속도의 증가가 부동태 막을 구성하는 (Fe, Cr)MoO<sub>4</sub>의 형성을 용이하게<sup>26)</sup> 하기 때문으로 생각된다.

### 3.2 굿기 시험

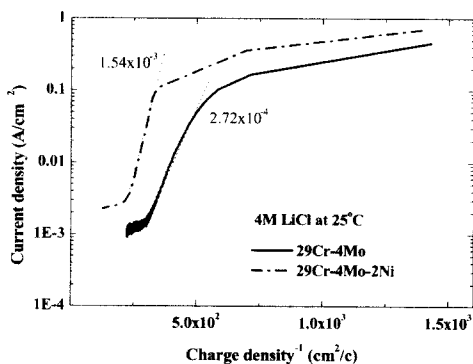
25℃ 4M LiCl 용액에서 행한 굿기 시험 결과로부터 얻어진 log i(t)-vs.-1/q(t) 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. Log i(t)-vs.-1/q(t) 곡선의 기울기인 cBV를 통해 재부동태 속도를 비교해 보면 2%W이 치환 첨가된 30Cr-3Mo-2W강은 cBV 값이 가장 작았고 여기에

2%Ni을 첨가한 30Cr-3Mo-2W-2Ni강은 cBV 값이 가장 높았다. 상용재의 경우에 있어서도 실험재와 동일하게 니켈의 첨가가 cBV 값을 증가시켰으나 텅스텐이 미 첨가된 상용재의 경우 Table 3에 나타난 바와 같이 cBV 값의 증가 정도가 컸다. 또한 텅스텐과 니켈이 복합 첨가된 강(30Cr-3Mo-2W-2Ni)의 cBV 값이 니켈만 첨가된 강(29Cr-4Mo-2Ni)에 비해 감소된 것으로 보아 재부동태 속도에 미치는 텅스텐의 영향은 니켈이 첨가된 강에서도 동일하게 작용되었다. 이처럼 재부동태 속도에 미치는 텅스텐 및 니켈의 영향은 앞서 보고된 중성 용액에서의 굿기 실험 결과<sup>27-30)</sup>와 정량적인 차이는 있지만 정성적으로 같은 양상을 보여주고 있다.

Fig. 4는 중성용액에서 수소이온의 농도만 변화시킨 용액(0.8M HCl + 3.2M LiCl)에서 굿기 시험을 통

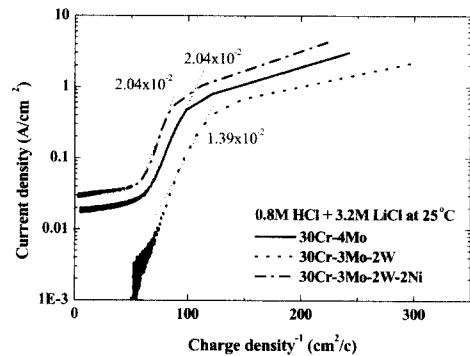


(a) experimental alloys

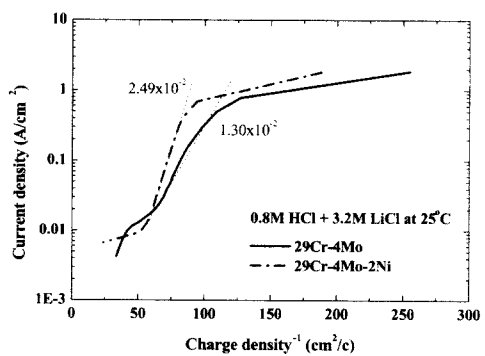


(b) commercial alloys

Fig. 3. Log i(t)-vs.-1/q(t) plots of ferritic stainless steels after scratch test at 200mV<sub>SCE</sub> in deaerated 25℃ 4M LiCl solution ; (a) experimental alloys, (b) commercial alloys



(a) experimental alloys



(b) commercial alloys

Fig. 4. Log i(t)-vs.-1/q(t) plots of ferritic stainless steels after scratch test at 200mV<sub>SCE</sub> in deaerated 25℃ 0.8M HCl + 3.2M LiCl solution ; (a) experimental alloys, (b) commercial alloys

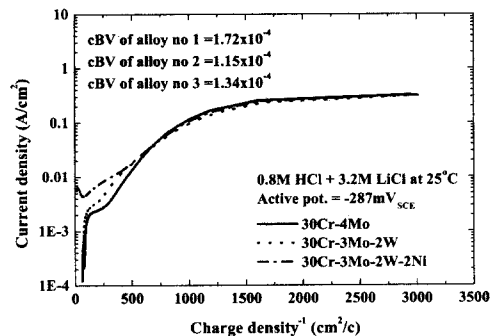
Table 3. cBV values of ferritic stainless steels in scratch tests in the deaerated 25°C solutions

Relative cBV value	Solution	
	4M LiCl	0.8M HCl + 3.2M LiCl
$\frac{cBV \text{ of } 30Cr-3Mo-2W}{cBV \text{ of } 30Cr-4Mo}$	0.59	0.60
$\frac{cBV \text{ of } 30Cr-3Mo-2W-2Ni}{cBV \text{ of } 30Cr-4Mo}$	4.52	1.49
$\frac{cBV \text{ of } 29Cr-4Mo-2Ni}{cBV \text{ of } 29Cr-4Mo}$	5.86	1.92

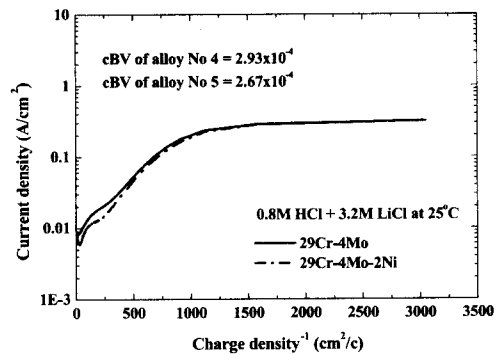
해 얻어진  $\log i(t)$ -vs.- $1/q(t)$  곡선을 나타내었다. 중성 용액에서의 결과와 유사하게 텅스텐은 재부동태 속도를 증가시키고(cBV 값의 감소) 니켈은 재부동태 속도를 감소(cBV 값의 증가)시켰다. 또한 Table 3에 표시된  $\log i(t)$ -vs.- $1/q(t)$  곡선의 기울기인 상대적인 cBV 값은 산성 용액에서 재부동태 속도에 미치는 텅스텐의 영향 크기가 중성용액과 유사함을 보여 주었다. 그러나 Table 3에 표시된 것처럼 재부동태 속도에 미치는 니켈의 영향은 중성용액에서와는 달리 산성 용액에서는 상대적 cBV 값이 약 3배 감소하였다. 즉, 산성 용액에서는 중성 용액과 달리 니켈에 의한 재부동태 속도의 저하가 크지 않았다. 위의 결과와 이상 스테인리스강에서 pH에 따른 재부동태 속도의 합금원소(W, Ni) 의존성 경향<sup>31)</sup>의 일치함을 통하여 위의 실험 결과가 확신될 수 있었다. 하지만 현재까지 그 이유에 대해서는 정립된 이론이 없기 때문에 여기에 대한 연구가 필요하다.

### 3.3 전위 계단 대신 전류법

부동태 영역의 전위인 200 mV<sub>SCE</sub>에서 500초간 유지 후, Fig. 2의 양극 분극 곡선에 나타난 것처럼 활성화 영역에서 최대 전류를 나타내는 활성화전위인 -287 mV<sub>SCE</sub>에서 일정 시간을 유지하여 부동태 피막을 제거한 후에 다시 스텝의 형태(step waveform)로 전위를 부동태 영역의 전위인 200 mV<sub>SCE</sub>로 변화 후에 시간에 따른 전류밀도의 변화를 측정하였다. 여기서, 200 mV<sub>SCE</sub>의 값은 모든 시편이 부동태 영역에 있는 전위 값에서 임의로 정하였다. 굿기 시험한 동일한 산성 용액에서 -287 mV<sub>SCE</sub>부터 전위 계단 대신 전류법을 통해 얻어진  $\log i(t)$ -vs.- $1/q(t)$  곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 굿기 시험의 결과와 유사하게 텅스텐은 재부동태 속도를 증가시키고(cBV 값의 감소) 니켈은 재부동태 속도를 감소(cBV 값의 증가)시



(a) experimental alloys



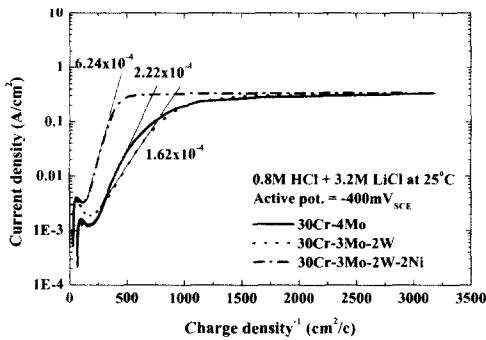
(b) commercial alloys

Fig. 5. Log  $i(t)$ -vs.- $1/q(t)$  plots of ferritic stainless steels after potential step chronoamperometry method from the active potential of -287mV<sub>SCE</sub> in deaerated 25°C 0.8M HCl + 3.2M LiCl solution ; (a) experimental alloys, (b) commercial alloys

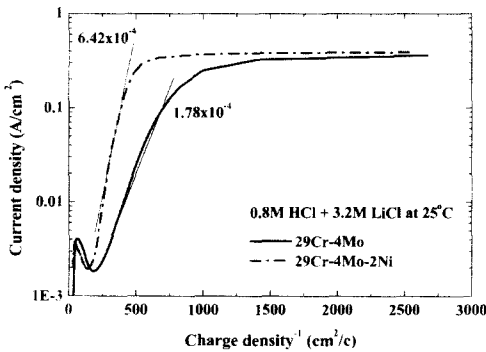
켰다. 또한 텅스텐에 의한 재부동태 속도 증가 크기 (Table 4)는 산성 용액에서 굿기 시험 결과(Table 3)와 유사하였다. 그러나 전위 계단 대신 전류법에서 얻어진 cBV 값에 미치는 니켈의 영향은 상대적으로

Table 4. cBV values of ferritic stainless steels in potential step chronoamperometry method from the different active potential of (a)-287mV<sub>SCE</sub>, (b)-400mV<sub>SCE</sub> in deaerated 25°C 0.8M HCl + 3.2M LiCl solution

Relative cBV value	Active potential(mV <sub>SCE</sub> )	
	-287	-400
$\frac{cBV \text{ of } 30Cr-3Mo-2W}{cBV \text{ of } 30Cr-4Mo}$	0.88	0.73
$\frac{cBV \text{ of } 30Cr-3Mo-2W-2Ni}{cBV \text{ of } 30Cr-4Mo}$	0.78	2.81
$\frac{cBV \text{ of } 29Cr-4Mo-2Ni}{cBV \text{ of } 29Cr-4Mo}$	0.91	3.60



(a) experimental alloys



(b) commercial alloys

Fig. 6. Log  $i(t)$ -vs.- $1/q(t)$  plots of ferritic stainless steels after potential step chronoamperometry method from the active potential of -400mV<sub>SCE</sub> in deaerated 25°C 0.8M HCl + 3.2M LiCl solution ; (a) experimental alloys, (b) commercial alloys

매우 미비하였으며 굿기 시험의 결과(Table 3)와 상이하였다.

이는 전위 계단 대시간 전류법의 활성화 전위(-287 mV<sub>SCE</sub>)가 순수 니켈의 부식 전위(Fig. 2)에 비해 높

아서 활성화 전위에서 부동태 막을 제거하기 위해 유지 시키는 동안 니켈이 우선적으로 용해되어 부동태 전위로 변화 후에 재부동태 막의 형성 속도에 영향을 미치지 못하는 것으로 생각된다. 이를 확인하고자 니켈의 부식 전위보다 낮으면서도 활성화 영역의 최대의 전류 밀도 부근의 전위인 -400 mV<sub>SCE</sub>에서 부동태 피막을 제거한 후에 앞선 전위 계단 대시간 전류법 조건과 동일한 부동태 전위인 200 mV<sub>SCE</sub>로 천이에 따른 전류 거동을 조사하였다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 활성화 전위를 -400 mV<sub>SCE</sub>로부터 행한 전위 계단 대시간 전류법으로 얻어진 log  $i(t)$ -vs.- $1/q(t)$  곡선의 기울기(cBV)는 니켈의 영향(Table 4)을 제외하고는 앞선 전위 계단 대시간 전류법 결과와 유사하였다. 활성화 전위가 -400 mV<sub>SCE</sub>인 경우 cBV 값에 미치는 니켈의 영향 정도는 굿기 시험의 경우보다도 컸다. 이는 활성화 전위를 니켈의 부식 전위보다 낮은 전위(-400 mV<sub>SCE</sub>)로 설정되었기에 상대적으로 표면에 니켈의 상대적 농축을 발생시켜서 부동태 초기에 니켈의 용해가 부동태화를 억제하기 때문이라고 생각된다. 활성화 전위가 -400 mV<sub>SCE</sub>인 전위 계단 대시간 전류법 후에 얻어진 log  $i(t)$ -vs.-log  $t$  곡선(Fig. 7)에서 재부동태 과정 초기에 니켈이 함유된 시편에서만 관찰되는 높은 전류 값은 위의 주장을 잘 확인시켜 주고 있다. 이외에 중성용액 굿기 시험에서 cBV의 값에 미치는 니켈의 영향이 컸던 원인도 중성 용액의 경우에는 표면에 존재하고 있는 니켈의 용해 속도가 산성의 경우에 비해 늦기 때문일 것으로 예측되며 이에 대하여는 좀더 연구가 필요하다. 재부동태 속도에 미치는 텅스텐과 니켈의 영향에 대한 조사를 통하여 전위 계단 대시간 전류법의 결과가 굿기 시험의 결과와 거의 일치함을 알 수 있었다.

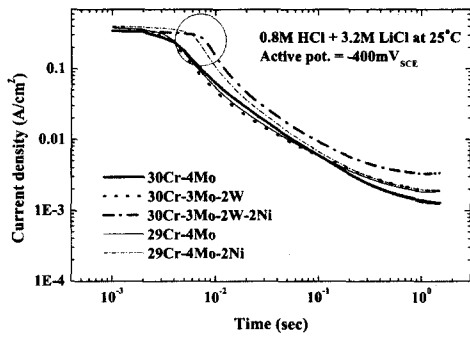


Fig. 7. Log  $i(t)$ -vs.-log  $t$  plots of ferritic stainless steels after potential step chronoamperometry method from the active potential of  $-400\text{mV}_{\text{SCE}}$  in deaerated  $25^\circ\text{C}$   $0.8\text{M HCl} + 3.2\text{M LiCl}$  solution

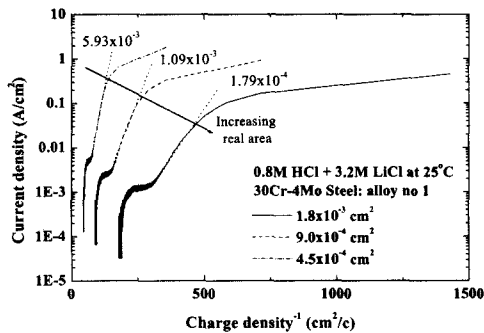


Fig. 8. Effect of scratched surface on the slope (cBV value) of  $\log i(t)$ -vs.- $1/q(t)$  plots

Fig. 8에 표시된 것처럼 예측과 달리 실제 노출 면적의 2~4배 증가는 cBV 값을 10~30배까지 매우 크게 변화시키므로 굽기 시험 시 노출 면적은 잘 제어되어야 할 변수이다. 그러나 동일 굽기 팁을 사용하더라도 실제 굽기 면적은 실행 때 마다 변할 뿐만 아니라 재료의 기계적 성질이 다른 경우 변하게 되므로 매 굽기 시험 후 전자현미경이나 3차원 조도기를 이용하여 면적의 측정을 통한 보정이 반드시 요구된다. 이에 비해 전위 계단 대시간 전류법은 면적의 보정 없이도 굽기 시험에서 얻어지는 것과 동등한 재부동태 속도의 측정이 가능하다. 특히 니켈의 경우 재부동태에 미치는 영향의 조사가 더욱 용이한 이점을 지니고 있다. 그러므로 전위 계단 대시간 전류법은 복잡한 시험 장비의 준비나 시편의 물리적인 손상 없이 손쉽게 시험을 수행할 수 있기 때문에 향후 주어진 환경에서 재부동태 거동을 평가하고, 나아

가 SCC 민감도를 예측하는데 있어서 유용하게 사용될 수 있는 시험법이다.

#### 4. 결 론

스테인리스강의 재부동태 속도에 미치는 텅스텐과 니켈의 영향에 대한 다음과 같은 조사를 통하여 전위 계단 대시간 전류법은 굽기 시험의 단점을 보완하면서 재부동태 거동을 평가하는 방법으로서의 타당성과 효율성을 지닌 시험법임을 입증할 수 있었다.

1. 중성 굽기 시험에서  $\log i(t)$ -vs.- $1/q(t)$ 의 기울기 (cBV 값)를 통하여 페라이트 스테인리스강의 재부동태 속도는 텅스텐에 의해 커지고 니켈에 의해 작아짐을 알 수 있었다.

2. 전위 계단 대시간 전류법에서 측정된 재부동태 속도(cBV 값)는 굽기 시험에서 측정된 값과 유사하였다.

3. 재부동태 속도에 미치는 텅스텐의 영향은 굽기 실험에서 pH나 전위 계단 대시간 전류법에서 활성화 전위 값에 의존하지 않지만 니켈의 영향은 모두에 민감하였다. 이는 텅스텐과 달리 니켈이 pH나 전위에 따라 니켈의 안정도가 크게 변하여 재부동태 시 중성이나 낮은 활성화 전위 ( $-400\text{mV}_{\text{SCE}}$ )로 인한 니켈의 축적이 초기 부동태를 억제하는 것으로 판단된다.

4. 재부동태 속도는 노출 면적에 매우 의존적이기 때문에 굽기 시험의 결과는 전위 계단 대시간 전류법과 달리 큰 오차를 포함하므로 굽기 시험에 비해 전위 계단 대시간 전류법은 결과의 신뢰성, 실험 및 장비의 간편성, 경제성 측면에서 많은 장점을 지니고 있다.

#### 후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2003-000-10836-0)지원으로 수행되었음.

#### References

1. H. Spaehn, G. H. Wagner and U. Steinhoff. Stress Corrosion Cracking and Cathodic Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, p.57, NACE, Houston (1973).
2. O. Lissner. An Interesting Case of Stress Corrosion, p.85 ASEA Journal (1957).



3. D. O. Sprowls, *Metals handbook*, Vol.13, Corrosion, 9th ed., ASM International, Metals Park, OH, p.246 (1987).
4. R. N. Parkins, *Stress Corrosion Cracking-The Slow Strain Rate Technique*, ASTM STP 665, 5 (1979).
5. Denny A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, p.262, Macmillan Publishing Company, New York (1992).
6. R. Liu, N. Narita, C. Alstetter, H. Brinbaum and E. N. Pugh, *Metall. Trans. A.*, **11A**, 1563 (1980).
7. R. N. Parkins in *Corrosion* (ed. L. L. Shreir), 2nd edn, p.83, Newnes-Butterworths, London (1976).
8. J. C. Scully in *Environment Sensitive Fracture of Engineering Materials* (ed. Z. A. Foroulis), p.71, AIME, New York (1979).
9. H. J. Engell in *The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys* (ed. J. C. Scully), p.86, N.A.T.O. Scientific Affairs Division, Brussels (1971).
10. P. Engseth and J. C. Scully, *Corros. Sci.*, **15**, 505 (1975).
11. X. G. Zhang and J. Verreken, *Corrosion*, **45**, 57 (1989).
12. T. Kodama and J. R. Ambrose, *Corrosion*, **33**, 155 (1977).
13. S. I. Pyun and M. H. Hong, *Electrochim. Acta.*, **37**, 2437 (1992).
14. T. R. Beck, *Electrochim. Acta.*, **18**, 815 (1973).
15. M. Stern, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 376 (1959).
16. N. Cabrera and N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.*, **12**, 163 (1948).
17. N. Sato and M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 512 (1964).
18. E. A. Cho, Effects of alloying elements(Cr, Mo, W, Ni) on repassivation kinetics of ferritic stainless steels, M. S. Thesis, KAIST (1998).
19. T. P. Hoar, in *Modern Aspects of Electrochemistry* (ed. J.O'M Bockris), No.2, p.262, Butterworths, London (1959).
20. R. Kirchheim, *Corros. Sci.*, **29**, 183 (1989).
21. R. Kirchheim, *Electrochim. Acta.*, **11**, 1619 (1987).
22. P. I. Marshall and G. T. Burstein, *Corros. Sci.*, **24**, 463 (1984).
23. G. T. Burstein and P. I. Marshall, *Corros. Sci.*, **23**, 125 (1983).
24. K. A. Yeom, A study on the relationship between repassivation kinetics and stress corrosion cracking of austenitic stainless steels, M. S. Thesis, KAIST (1996).
25. J. E. Castle and J. H. Qiu, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2031 (1990).
26. Y. H. Lee, Effect of W on Corrosion Resistance and Precipitation Behaviour of Duplex Stainless steel, Ph. D. Thesis, Pohang University of Sci. & Tech. (1998).
27. A. P. Bond and H. J. Dundas, *Corrosion*, **24**, 344 (1968).
28. H. S. Kwon and S. P. Jang, *Corrosion*, **49**, 802 (1993).
29. H. R. Copson, *Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture*, T. N. Rhodin, ed., Interscience, p.247 (1959).
30. N. Bui, A. Irhzo, F. Dabosi and Y. Liouzin-Maire, *Corrosion*, **39**, 491 (1983).
31. P. Jixiang, J. S. Kim and K. Y. Kim, *Corrosion*, to be published (2005).