

적층가공 (3D 프린팅) Ti-6Al-4V합금의 국부부식 저항성 평가를 위한 임계국부부식온도와 임계국부부식전위 측정방법의 비교

서 동 일 · 이 재 봉[†]

국민대학교 공과대학 신소재 공학부, 02707 서울시 성북구 정릉로 77
(2021년 1월 20일 접수, 2021년 2월 9일 수정, 2021년 2월 10일 채택)

Measurement of Localized Corrosion Resistance in Additively Manufactured Ti-6Al-4V Alloys Using Electrochemical Critical Localized Corrosion Temperature (E-CLCT) versus Electrochemical Critical Localized Corrosion Potential (E-CLCP)

Dong-II Seo and Jae-Bong Lee[†]

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University, 77 Jeongneung-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02707, Republic of Korea

(Received January 20, 2021; Revised February 09, 2021; Accepted February 10, 2021)

Additively manufactured (AM) Ti-6Al-4V alloys exhibit a dominant acicular martensite phase (α'), which is characterized by an unstable energy state and highly localized corrosion susceptibility. Electrochemical critical localized corrosion temperature (E-CLCT, ISO 22910: 2020) and electrochemical critical localized corrosion potential (E-CLCP, ISO AWI 4631: 2021) were measured to analyze the localized corrosion resistance of the AM Ti-6Al-4V alloy. Although E-CLCP was measured under mild corrosive conditions such as human body, the validity of evaluating localized corrosion resistance of AM titanium alloys was demonstrated by comparison with E-CLCT. However, the mechanisms of resistance to localized corrosion on the as-received and heat-treated AM Ti-6Al-4V alloys under E-CLCT and E-CLCP differ at various temperatures because of differences in properties under localized corrosion and repassivation. The E-CLCT is mainly measured for initiation of localized corrosion on the AM titanium alloys based on temperature, whereas the E-CLCP yields repassivation potential of re-generated passive films of AM titanium alloys after breaking down.

Keywords: Ti-6Al-4V, Additive manufacturing, E-CLCT, E-CLCP, Repassivation

1. 서론

높은 비강도와 우수한 내식성을 가진 타이타늄 합금은 우주항공, 해양산업 그리고 생체재료와 같은 다양한 산업에 사용되고 있다 [1]. 절삭가공으로 제조하던 기존의 타이타늄 합금을 최근 적층가공(3D 프린팅)이라는 새로운 공법으로 제조하는데 이는 비싼 타이타늄 합금 재료의 소모를 적층가공 공법으로 제조 시 절삭가공으로 제조할 경

우 보다 제조비용을 약 1/20까지 감소시킬 수 있기 때문이다 [2]. 적층가공은 레이저나 전자빔 같은 에너지를 재료의 분말에 주사하고 적층을 통하여 원하는 형상의 제품을 제조하는 방식인데 본 연구에서는 Laser-aided Direct Metal Tooling (DMT) 방식을 이용하여 제조한 적층가공 Ti-6Al-4V합금을 실험에 사용하였다.

적층가공된 Ti-6Al-4V합금은 기존 절삭가공된 Ti-6Al-4V합금과는 다르게 적층을 위한 레이저가 지나간 뒤 급랭되면서 생성되는 마르텐사이트 α' 상이 생성되는데 이 불안정한 에너지 상태를 지닌 마르텐사이트 α' 상은 적층가공된 Ti-6Al-4V합금의 내식성 감소에 영향을 주는 것으로

[†]Corresponding author: leejb@kookmin.ac.kr
서동일: 박사과정, 이재봉: 교수

알려져 있다 [3,4,5,6]. 기존 절삭가공 Ti-6Al-4V합금은 주로 α 와 β 상으로 이루어진 이상조직인데, 적층가공된 Ti-6Al-4V합금의 경우는 적층가공 공정 중 급랭현상에 의한 마르텐사이트 α' 상이 α 와 β 상 외에 추가로 존재하게 되는데 Seo와 Lee는 기존의 α 상과 α' 상을 구분하기 위하여 X-ray diffraction (XRD) 분석을 시도하였지만 XRD 분석 만으로는 동일한 HCP구조를 가지는 α 상과 α' 상을 정확히 구분하는 것이 불가능하여 미세조직 관찰에서 발견된 침상조직이 많은 어두운 결정립과 상대적으로 침상조직이 적은 밝은 결정립, 각각을 비커스 미세경도기를 이용하여 미세경도를 측정하여 α' 상의 분포 차이를 상호 비교하였다 [4,6]. 한층 더 나아가 Seo와 Lee는 적층가공 Ti-6Al-4V합금의 각 결정립의 공식 저항성 측정을 위하여 특별히 제작한 마이크로 드로플릿 셀 장비를 사용하여 3.5 wt % NaCl (0.6M NaCl) 수용액 상에서 각각의 결정립의 동전위 분극시험을 실시한 후 α' 상의 분포가 많은 어두운 결정립에서는 공식이 발생에 따른 공식 전위가 측정되었으나 밝은 결정립에서는 동전위 분극곡선 상에서 공식이 발생하지 않는 것을 확인하였다 [4,6].

한편 내식성이 강한 타이타늄 합금도 가혹한 분위기에서는 틈부식이 발생할 수 있는데 Abdulsalam 등은 25 wt% NaCl 용액과 같은 가혹한 수용액에서 침지된 절삭가공 타이타늄 합금의 틈부식을 확인하였다 [8]. 그러므로 내식성을 감소시키는 α' 상을 포함하고 있는 적층가공 타이타늄 합금의 경우도 틈부식과 같은 국부부식이 발생할 가능성이 존재한다. 적층가공 타이타늄 합금에 절삭가공된 합금에 적용할 수 있는 임계틈부식온도 측정 [9] 방법을 적용시킨 결과 틈부식이 틈부식 형성기구에 집중되어 발생하는 기존의 절삭가공 시편과 달리 틈부식 형성기구 내에서는 틈부식이 발생하지 않고 오히려 틈부식 형성기구와 무관한 시편 가장자리에서 layer-by-layer 부식과 같은 형태의 국부부식이 발생하였고 적층가공 타이타늄 합금의 경우는 기존 절삭가공 타이타늄 합금과는 전혀 다른 국부부식 mechanism이 적용된다는 것을 확인할 수 있었다 [10]. 따라서 적층가공 타이타늄 합금의 경우는 국부부식 저항성을 측정하는 방법으로 임계국부부식온도 측정방법이 새로 도입되었는데 [11], 임계국부부식온도 측정방법이란 틈부식 형성기구를 체결하여도 틈이 아닌 시편가장자리에서 layer-by-layer 형상의 부식이 발생하는 적층가공 타이타늄 합금을 틈부식 형성기구의 체결없이 가혹한 부식 분위기인 고농도의 (25 wt%) NaCl 수용액에 침지한 후 일정한 인가 전위를 가한 상태에서 낮은 온도부터 천천히 온도를 일정하게 상승시키면서 전류의 급격한 증가가 발생하는 온도, 즉 임계국부부식온도를 측정하는 방법인데 이 측정방법은 대한민국의 제안으로 ISO 22910: 2020으로 등재되어 있으며 현재 적층가공된 타이타늄 합금의 국부부식 저항성을

측정, 비교할 수 있는 유일한 국제 표준이다 [11].

그러나 체내 임플란트로 많이 사용되는 생체재료 적층가공된 타이타늄 합금의 경우는 온도를 계속 상승시켜 국부부식 저항성을 측정하는 임계국부부식온도 측정 방법 [11]은 37 °C 로 일정한 체내환경에서는 적당하지 않다. 기존의 국부부식 저항성을 측정하는 방법으로는 동전위 분극을 통하여 공식전위(pitting potential) 혹은 순환 분극을 통하여 보호전위(protection potential)를 측정하는 동전위 분극 방법 [12]이 있고 THE method 로 알려진 스테인리스강의 재부동태전위(repassivation potential)에 적용되는 ASTM G192 [13] 방법과 같은 측정 방법들이 있다. 생체재료 적층가공 타이타늄 합금의 국부부식저항성의 측정의 경우는 순환분극 방법으로 측정된 보호전위는 부정확하고 재현성이 높지 않으며, 스테인리스강이나 니켈합금강에 틈부식형성기구를 사용하여 틈부식 전위를 측정하는 THE method 경우는 틈부식형성기구에서는 오히려 틈부식이 발생하지 않고 틈부식형성기구 이외의 지역에서 layer-by-layer 부식이 발생하는 적층가공 타이타늄합금의 경우 이 방법은 국부부식 저항성 측정방법으로 적절하지 않을 것으로 판단된다. 생체내 분위기에서의 생체재료 적층가공 타이타늄 합금의 국부부식 저항성을 측정 비교하기 위하여 이를 위한 임계국부부식전위 측정방법이 새로 제안되어 ISO AWI 4631: 2021 [14]으로 현재 진행중에 있는데 시편에 동전위분극-정전류-정전위분극 과정을 차례로 거쳐 부동태 피막이 파괴 후 다시 형성되는 순간의 전위 즉 재부동태 전위를 측정하므로 시편의 국부부식 저항성을 측정 및 비교를 하는 방법이다. 이 방법은 THE method, ASTM G192 [13]와 비교하면 초기에 가해지는 높은 전류밀도를 유지하기 위하여 스테인리스 강の場合에 비하면 높은 인가 전위를 인가하며 THE method와 달리 시편에 틈부식형성기구를 장착하지 않고 시편 중앙에 원형의 구멍이 없다는 점에서 상이하다. 따라서 본 연구에서는 임계국부부식온도와 임계국부부식전위 측정방법을 비교하여 현재의 임계국부부식전위의 측정방법의 타당성을 확인하고 적층가공된 타이타늄 합금의 국부부식 저항성을 측정하는 서로 다른 두가지 방법들 간에 국부부식 저항성 평가에 어떠한 차이점을 나타내는지 알아보려고 한다. 이를 위하여 다양한 온도와 냉각 조건에서 열처리된 적층가공된 Ti-6Al-4V합금을 사용하여 [16] 두가지 측정 방법들이 주는 영향, 즉 공통점과 차이점을 확인하고자 한다.

2. 시험 방법

2.1 시편과 실험용액 준비

본 연구에는 적층가공으로 제조된 as-received Ti-6Al-4V 합금과 열처리를 한 적층가공된 Ti-6Al-4V합금을 시편

으로 사용하였다. 합금의 분말(C: 0.011, Fe: 0.18, Al: 6.1, V: 3.7, Sn: 0.01, Ti: Bal, AP&C, Canada)을 적층가공 시스템(InssTek, MX-4, Korea)을 사용하여 잉곳을 제작하였으며 제조된 적층가공된 Ti-6Al-4V합금 잉곳은 와이어 커팅을 이용하여 22 mm × 22 mm × 2 mm (두께)의 부피인 적층방향에 수직한 방향(적층면)으로 절단하여 실험에 사용하였다. 임계국부부식전위 측정방법의 타당성에 대한 확인 시험을 위하여 같은 적층 가공으로 제조된 Ni 718, Ti-6Al-7Nb, CP Ti합금을 또한 준비하였다.

열처리 시편의 경우 적층가공 as-received Ti-6Al-4V 합금을 노에 넣고 분당 5 °C 로 승온시키면서 650 °C (650HT), 750 °C (750HT), 850 °C (850HT) 그리고 1000 °C (1000HT) 온도에 각각 도달하면 그 온도에서 2시간동안 온도를 유지시킨 뒤 노냉처리(furnace cooling)을 하여 시편을 마련하였다. 노냉처리 시편들 이외에도 650 °C (650WQ)와 750 °C (750WQ)에서 각각 1분간 유지시킨 뒤 급랭처리한 적층가공 Ti-6Al-4V합금 시편들도 함께 준비하여 실험에 사용하였다 [16].

모든 시편은 적층면을 포함한 모든 면을 600 grit까지 연마한 뒤 2차 증류수로 세척하여 실험에 사용하였다. 실험용액은 임계국부부식온도 측정방법의 경우 탈기된 25 wt% NaCl 수용액을 사용하였고, 임계국부부식전위 측정방법의 경우 탈기된 37 °C 의 Ringer 생체모사용액(8.69 g/L NaCl, 0.30 g/L KCl, 0.48g/L CaCl₂) [17]과 50 °C 의 탈기된 3.5 wt% NaCl 수용액을 각각 제조하여 사용하였다.

2.2 임계국부부식온도 시험

적층가공된 합금들과 다양한 온도에서 열처리 한 적층가공

Ti-6Al-4V합금들을 Gamry사의 PCIB-4750포텐쇼스텝을 사용하여 측정하였다. 기준전극은 포화카로멜 전극을 사용하였고, 상대전극은 탄소봉을 사용하였다. 임계국부부식온도 시험은 2.8 V_{SCE}의 정전위를 가하면서 시편의 온도를 순환수조를 통하여 분당 1 °C 로 상승시키고, 국부부식이 발생하여 급격히 증가하는 전류밀도에 해당하는 온도를 측정하는 방법 [11]이며 이 때 온도를 임계국부부식온도라 한다.

2.3 임계국부부식전위 시험

Gamry사의 WBCS 3000포텐쇼스텝을 이용하여 적층가공된 합금들과 다양한 온도에서 열처리된 적층가공 Ti-6Al-4V 합금들의 임계국부부식전위를 측정하였다. 포화카로멜 전극과 탄소봉을 기준전극과 상대전극으로 각각 사용하였고 37 °C 의 탈기된 Ringer생체모사용액에서 1시간 동안 개방전위를 측정하였다. 개방전위 측정 후 양의 전위방향으로 초당 1 mV의 주사속도로 전위를 증가시켜 양극분극을 하였고 국부부식이 발생하여 500 μA/cm²의 전류밀도에 도달하면 500 μA/cm²의 전류밀도를 2시간 동안 유지하여 국부부식을 성장시키면서 양극분극 때 상승시켰던 전위가 재부동태전위 근처까지 감소하도록 한다. 2시간이 지난 후 측정된 전위에서 다시 10 mV씩 2시간 주기로 하강시켜 더 이상 전류밀도가 증가하지 않고 오히려 감소하여 재부동태가 일어나는 전위를 임계국부부식전위로 결정한다 [14,15].

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 적층가공된 Ti-6Al-4V합금의 임계국부부식전위 측정

적층가공된 타이타늄 합금의 국부부식 저항성을 측정, 비

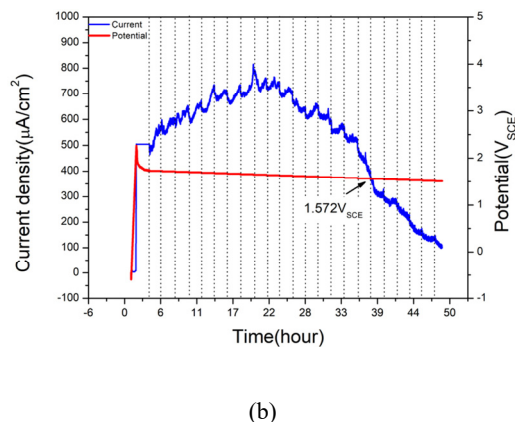
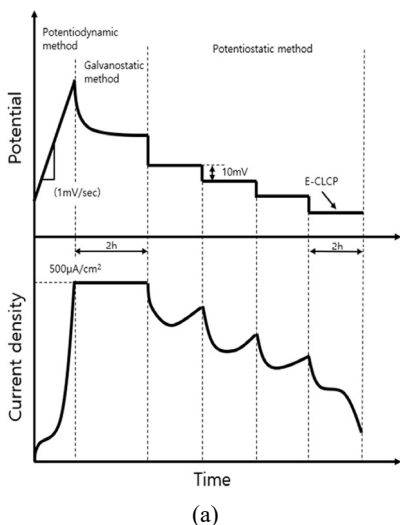


Fig. 1 (a) The schematic illustration of the procedure for determining the E-CLCP in additively manufactured Titanium alloys, (b)Determination of the E-CLCP values for additively manufactured Ti-6Al - 4V alloy at 37 °C in Ringer solution and (c) shape of layer-by-layer corroded area of additively manufactured Ti-6Al-4V alloy.

교할 수 있도록 임계국부부식전위 측정 방법 [14]이 고안되었다. 임계국부부식전위의 측정은 그림 1a에서와 같이 양극 방향으로의 동전위 분극곡선 시험에서 시작하여 국부부식이 발생하여 급격히 증가된 전류밀도가 $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에 이르게 되면 2시간 동안 이 전류밀도를 유지하며 2시간 후에는 정전위 분극시험으로 전위를 2시간마다 10 mV씩 낮추어 가면서 전류의 증가를 확인하다가 전류가 더 이상 증가하지 않는 구간에 이르면 이 때의 전위를 임계국부부식전위로 결정한다. 그러므로 실제 실험 data인 그림 1b의 적층가공 Ti-6Al-4V합금의 경우 정전위 구간에서 10 mV 전위 감소에도 불구하고 더 이상 전류밀도가 증가하지 않고 재부동태가 일어나는 $1.572 V_{\text{SCE}}$ 를 임계국부부식전위로 결정하였다. 그림 1(c)는 임계국부부식전위 실험에서도 임계국부부식온도 측정 방법과 마찬가지로 국부부식이 layer-by-layer 형태로 발생하여 진행되는 것을 잘 보여준다.

3.2 임계국부부식전위와 임계국부부식온도 측정치 비교를 통한 임계국부부식전위 시험 방법의 타당성 평가

그림 2는 적층가공한 다양한 타이타늄 합금을 임계국부부식전위를 측정하고 또 임계국부부식온도를 측정 [10] 하여 각각의 측정치를 상호 비교한 것이다. 적층가공 타이타늄 합금들의 국부부식 저항성을 측정하는 임계국부부식온도 측정 방법은 ISO 22910: 2020으로 이미 등재되어 타당성이 입증되었지만 새롭게 고안하여 제안한 임계국부부식전위 측정방법 [14]은 임계국부부식온도 측정 보다 상대적으로 낮은 수용액의 염분농도와 시험 온도 때문에 과연 적층가공 타이타늄 합금의 국부부식 저항성을 측정하고 비교할 수 있는지 확인이 필요하다. 따라서 이미 그 타당성이 입증된 임계국부부식온도 측정 [11]과 새로이 제안된 임계국부부식전위 측정 [14] 방법을 비교하였는데 그림 2와 같이 두 가지 측정 방법 이외에 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 3.5 wt% NaCl수용액에서

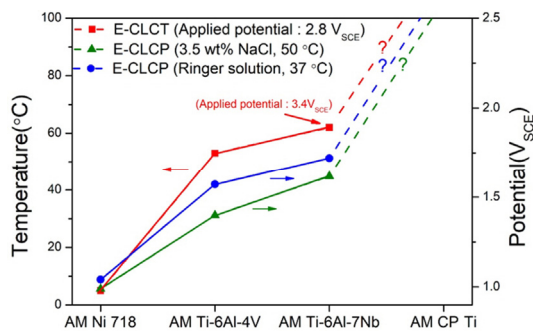


Fig. 2 The comparison between values of E-CLCT (ISO 22910 [11]) and E-CLCP of nickel and titanium alloys fabricated by additively manufacturing methods (Note that E-CLCT test for AM Ti-6Al-7Nb was performed at the applied potential of $3.4 V_{\text{SCE}}$).

도 임계국부부식전위 측정 방법은 추가로 진행하여 염분농도와 시험온도를 비교하였다. 시험결과 세 종류의 모든 시험에서 국부부식 저항성 순서는 가장 낮은 적층가공된 Ni 718부터 Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb 그리고 가장 높은 CP Ti의 순서로 나타났다. 따라서 25 wt% ($\approx 5.7 \text{ M}$) NaCl수용액에서 측정한 임계국부부식온도 측정값들과 $37 \text{ }^\circ\text{C}$ Ringer solution $\approx 0.15 \text{ M}$ NaCl에서 측정한 임계국부부식전위 측정값들, 그리고 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 3.5 wt% NaCl 수용액에서 측정한 적층가공 타이타늄 합금의 임계국부부식전위 측정값들을 서로 비교하여 국부부식 저항성의 순서가 서로 정확히 일치하여 임계국부부식전위 시험 방법의 타당성이 확인되었다. 한편 적층가공된 Ti-6Al-7Nb는 임계국부부식온도 측정 시 적층가공된 Ti-6Al-4V의 인가전위인 $2.8 V_{\text{SCE}}$ 대신 $3.4 V_{\text{SCE}}$ 의 인가전위를 가하였는데 이는 적층가공된 Ti-6Al-4V 합금보다 국부부식 저항성이 커서 $3.4 V_{\text{SCE}}$ 에서 임계국부부식온도가 인가전위에 영향을 받지 않는 독립구간을 가지기 때문이다 [10,11].

3.3 열처리에 따른 적층가공된 Ti-6Al-4V합금의 임계국부부식온도와 임계국부부식전위 측정값들의 상호 비교

임계국부부식온도 측정의 경우 낮은 온도부터 온도를 올리면서 국부부식개시온도를 찾는 방법이기 때문에 체온 $37 \text{ }^\circ\text{C}$ 와 Ringer solution $\approx 0.15 \text{ M}$ NaCl의 낮은 염분농도를 지닌 생체모사용액에서 국부부식이 발생한 후 부동태 피막이 다시 회복되는 재부동태전위를 측정하는 임계국부부식전위와는 비록 유사한 경향을 보이더라도 국부부식 저항성 측정 메커니즘에 다소 차이가 있을 수 있다. 그림 3은 적층가공된 Ti-6Al-4V합금과 열처리된 다양한 시편들의 임계국부부식온도 시험 결과이다. 표 1에서 알 수 있듯이 다양한

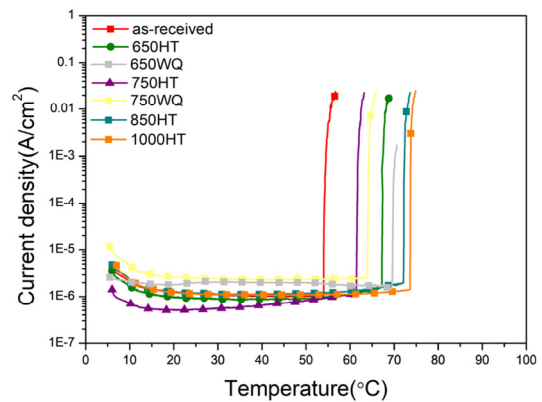


Fig. 3 Determination of the E-CLCT values for the additively manufactured Ti6Al - 4V and heat-treated additively manufactured Ti6Al - 4V in various temperature and cooling methods according to applied potentials of $2.8 V_{\text{SCE}}$ in a concentrated sodium chloride (25 wt%) solution (HT: furnace cooling, WQ: water quenching).

Table 1 Values between electrochemical critical localized corrosion temperature (E-CLCT) and electrochemical critical localized corrosion potential (E-CLCP) of as-received and heat-treated additively manufactured Ti-6Al-4V alloys in various temperature

| | E-CLCT (°C) | E-CLCP (V _{SCE}) |
|-------------|-------------|----------------------------|
| As-received | 53 | 1.576 |
| 650HT | 67 | 1.606 |
| 650WQ | 70 | 1.615 |
| 750HT | 62 | 1.676 |
| 750WQ | 64 | 1.605 |
| 850HT | 72 | 1.725 |
| 1000HT | 74 | 1.735 |

※ HT: furnace cooling, WQ: water quenching

열처리에 따른 준비한 적층가공 Ti-6Al-4V시편의 경우 임계국부부식온도는 국부부식 저항성은 낮은 순서부터 기존 적층가공 Ti-6Al-4V (As-received), 750HT, 750WQ, 650HT, 650WQ, 850HT 그리고 1000HT 순서로 차례로 증가하였다. 850HT 와 1000HT에서 열처리한 시편의 경우는 Ti-6Al-4V합금의 마르텐사이트 변태 종료온도 M_f (≈ 800 °C) [16,18] 이상에서 열처리를 한 시편이므로 생성된 마르텐사이트 α'상이 분해되어 국부부식 저항성이 증가하였으며 특히 1000HT에서 열처리한 시편은 β-transus (≈ 995 °C) 이상의 온도에서 열처리를 하기 때문에 β상의 생성으로 내식성 향상에 더욱 도움을 주는 것으로 판단되어[16,19] 1000HT 열처리 시편이 국부부식 저항성이 제일 높은 것으로 생각된다. 그러나 650HT와 750HT에서 열처리한 시편은 열처리를 하였음에도 불구하고 열처리 온도가 마르텐사이트 변태 종료온도 M_f (≈ 800 °C) 온도보

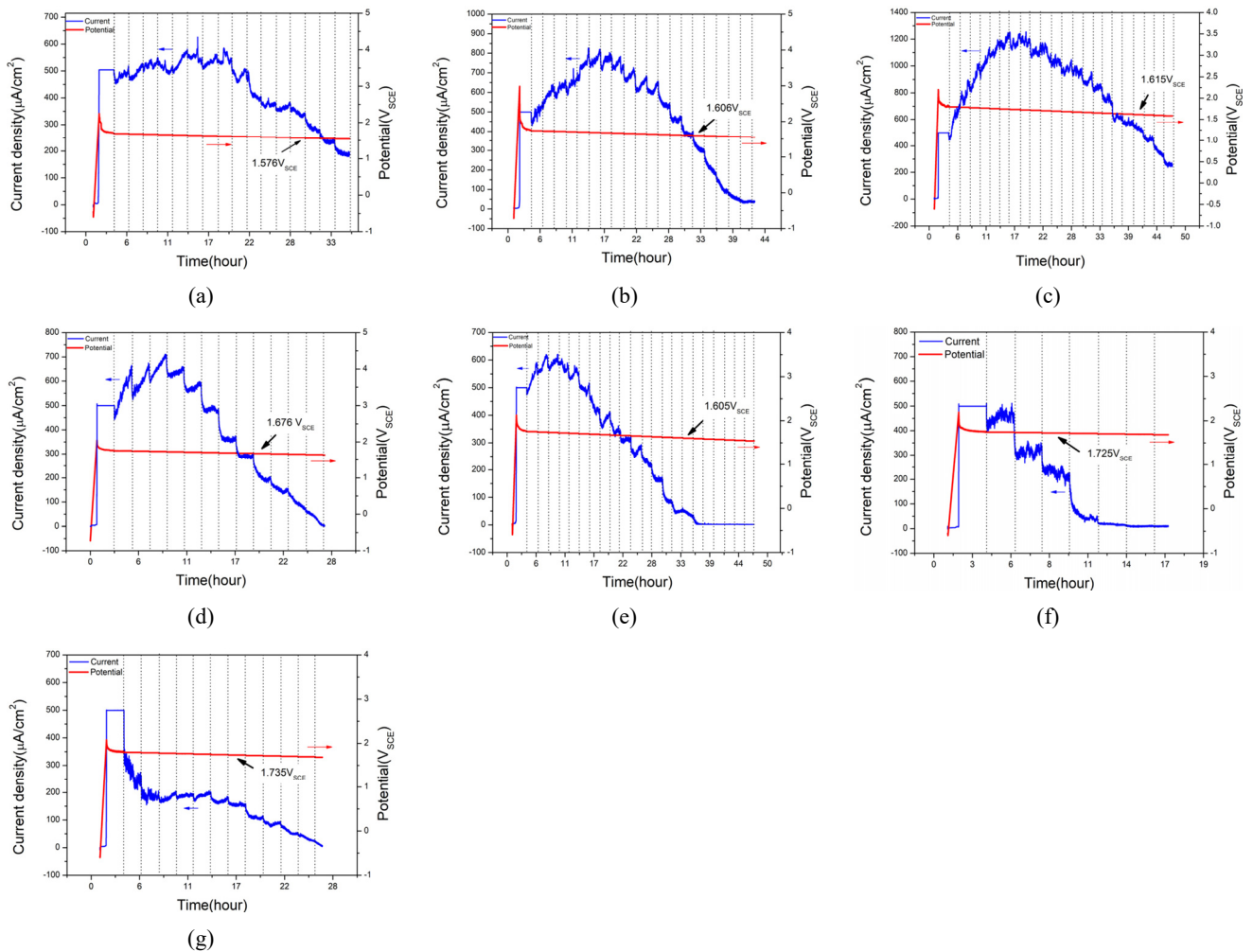


Fig. 4 Determination of the E-CLCP values for (a) as-received additively manufactured Ti-6Al - 4V and heat-treated at (b) 650 °C (furnace cooling), (c) 650 °C (water quenching), (d) 750 °C (furnace cooling), (e) 750 °C (water quenching), (f) 850 °C (furnace cooling) and (g) 1000 °C (furnace cooling) of additively manufactured Ti-6Al - 4V alloys at 37 °C in a Ringer solution.

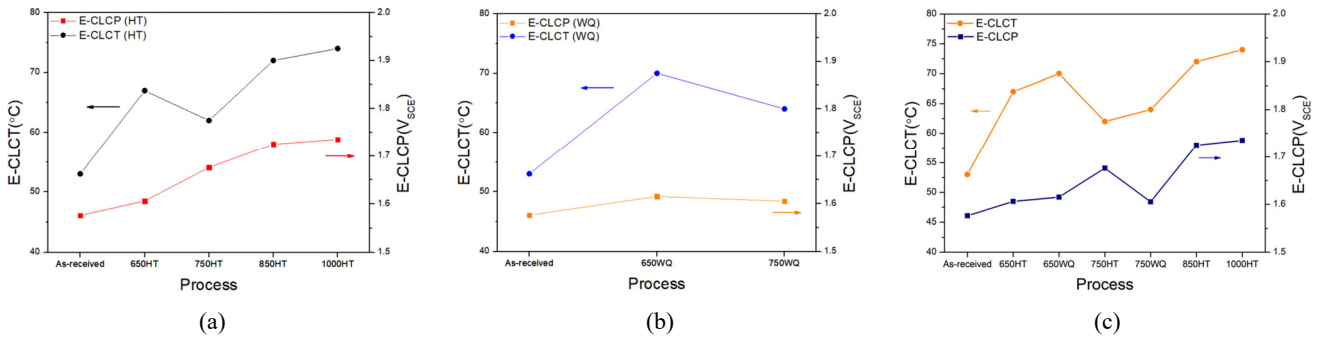


Fig. 5 Comparison between the E-CLCT and E-CLCP values for the additively manufactured Ti6Al - 4V and various heat-treated additively manufactured Ti6Al - 4V by using (a) furnace cooling, (b) water quenching methods and (c) combined E-CLCT and E-CLCP values both furnace cooling and water quenching methods. (HT: furnace cooling, WQ: water quenching).

다 낮아 이미 존재하고 있는 마르텐사이트 α' 상이 분해되지 않고 여전히 존재하며 노냉으로 냉각되는 동안 과시효에 의한 석출물(α_2 , Ti_3Al) 도 함께 생성되어 국부부식 저항성이 열처리를 하지 않은 시편보다 오히려 상대적으로 낮았다. 이에 대한 자세한 원인은 Seo와 Lee가 동전위분극곡선 시험, 교류 임피던스 시험 그리고 임계공식온도 측정 시험을 통하여 650 °C 와 750 °C 에서 열처리 후 노냉된 시편들의 석출물이 내식성 감소에 주는 영향을 이미 확인한 바 있다 [16]. 따라서 650WQ와 750WQ의 급랭 열처리 한 시편은 급랭을 통하여 석출물의 생성을 억제하므로 그 결과 노냉으로 냉각한 시편인 650HT와 750HT 시편보다 국부부식 저항성이 오히려 증가하였다. 한편 재부동태 전위를 측정하는 임계국부부식전위 측정시험 결과는 그림 4와 표1에서 국부부식 저항성은 As-received시편으로부터, 750WQ, 650HT, 650WQ, 750HT, 850HT 그리고 1000HT의 순서로 낮은 순서에서 시작하여 높은 순서로 차례로 나타내었다. 재부동태전위는 측정된 전위가 귀(noble) 전위로 증가할수록 국부부식 저항성이 증가하는데 그림 5의 열처리한 시편에 대한 임계국부부식온도와 임계국부부식전위 시험의 측정값을 비교하면 750 °C 에서 노냉한 시편의 경우 임계국부부식온도는 급격히 감소하였으나 임계국부부식전위는 오히려 증가하였는데 이는 37 °C Ringer solution \approx 0.15 M NaCl 수용액에서 실시한 임계국부부식전위의 경우는 상대적으로 낮은 온도와 약한 염분농도인 생체모사용액에서 재부동태가 발생하여 생성된 부동태 피막이 부식에 대한 보호 작용으로 작동하는데 반하여 임계국부부식온도의 경우는 25 wt% (\approx 5.7 M) NaCl 수용액과 온도의 지속적인 상승으로 인하여 일단 부동태 피막 자체가 파괴되면 재부동태가 이루어 질 수 없기에 상대적으로 낮은 국부부식 저항성을 나타내는 것으로 사료된다. 열처리를 한 적층가공 Ti-6Al-4V합금들 간의 국부부식 저항성을 비교한 결과 임계국부부식온도와 임계국부부식전위의 두 측정방법간 차이가 발생함을 알 수 있었다. 임계국부부식전위 측정에서 750HT 노냉 열처리 시편이

650HT 노냉과 650WQ 급랭 시편들 보다 더 낮은 임계국부부식온도와 더 높은 임계국부부식전위 측정값들을 나타내었는데 이는 750HT 열처리 시편이 석출물이 더 많이 생성되어 비록 임계국부부식온도는 낮은 값을 나타내더라도, 더 낮은 온도와 더 낮은 염분농도에서 측정하는 임계국부부식전위에서는 오히려 더 높은 전위값을 나타내어 생성된 석출물들이 재부동태 피막 형성에는 상대적으로 영향이 적은 것으로 사료된다.

4. 결론

1. 새로 제안된 적층가공된 타이타늄 합금 국부부식 저항성 측정방법인 임계국부부식전위 측정(ISO AWI 4631: 2021) 방법의 경우, ISO 국제규격으로 이미 인증된 임계국부부식온도 측정(ISO 22910: 2020) 방법과 비교하면 국부부식 저항성에 대하여 정확히 같은 경향을 나타내므로 생체분위기에서 적층가공 타이타늄 합금의 국부부식 저항성은 이 논문에서 제안된 임계국부부식전위 측정방법으로 평가할 수 있다.
2. 그러나 적층가공 타이타늄 합금의 국부부식 저항성을 측정하는 임계국부부식온도 측정방법의 경우와 이 논문에서 제안한 임계국부부식전위 측정 방법의 경우는 전자의 경우가 강한 농도의 염분 수용액에서 온도 증가에 따라 부동태 피막의 파괴가 발생하는 임계온도를 측정하는 방법인데 반하여 후자의 경우는 생체모사환경에서 생체재료 적층가공 타이타늄 합금의 국부부식 발생에 따라 부동태 피막이 파괴된 후 다시 부동태 피막이 회복되는 임계재부동태전위를 측정하는 방법이라는 점에서 서로 차이점이 있다.

Acknowledgements

이 연구는 2019년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관

리원 (KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임 (20006868).

References

1. F. H. Froes and B. Dutta, *Adv. Mater. Res.*, **1019**, 19 (2014).
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1019.19>
2. T. J. Horn and O. L. Harrysson, *Sci. Prog.*, **95**, 255 (2012).
<https://doi.org/10.3184/003685012X13420984463047>
3. N. Dai, L. C. Zhang, J. Zhang, X. Zhang, Q. Ni, Y. Chen, M. Wu, and C. Yang, *Corros. Sci.*, **111**, 703 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.06.009>
4. D.-I. Seo, J.-B. Lee, *Corros. Sci. Tech.*, **17**, 129 (2018).
<https://doi.org/10.14773/cst.2018.17.3.129>
5. D.-I. Seo, J.-B. Lee, *Corros. Sci. Tech.*, **18**, 110 (2019).
<https://doi.org/10.14773/cst.2019.18.3.110>
6. D.-I. Seo, J.-B. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, C428 (2019).
<https://doi.org/10.1149/2.0571913jes>
7. D.-I. Seo, J.-B. Lee, *Corros. Sci.*, **173**, 108789 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108789>
8. M. I. Abdulsalam, *J. Mater. Eng. Perform.*, **16**, 736 (2007).
<https://doi.org/10.1007/s11665-007-9090-7>
9. ISO/18089: 2015, Corrosion of metals and alloys — Determination of the critical crevice temperature (CCT) for stainless steels under potentiostatic control.
10. J.-B. Lee, D.-I. Seo, H.-Y. Chang, *Met. Mater. Inter.*, **26**, 39 (2020).
<https://doi.org/10.1007/s12540-019-00484-z>
11. ISO/22910: 2020, Corrosion of metals and alloys — measurement of the electrochemical critical localized corrosion temperature (E-CLCT) for Ti alloys fabricated via the additive manufacturing method.
<https://www.iso.org/standard/74150.html>
12. ISO/17475: 2005, Electrochemical test methods — Guidelines for conducting potentiostatic and potentiodynamic polarization measurements.
<https://www.iso.org/standard/31392.html>
13. ASTM G192, Standard Test Method for Determining the Crevice Repassivation Potential of Corrosion-Resistant Alloys Using a Potentiodynamic-Galvanostatic-Potentiostatic Technique (2014).
https://www.asminternational.org/search/-/journal_content/56/33542825/ASTMSTDTESTG0192-08/PUBLICATION-STANDARD-TEMPLATE
14. ISO AWI 4631: 2021, Corrosion of metals and alloys — Measurement of the Electrochemical Critical Localized Corrosion Potential (E-CLCP) for Biomedical Ti Alloys Fabricated via Additive Manufacturing Method.
15. J.-B. Lee, D.-I. Seo, and H.-Y. Chang, *Met. Mater. Inter.*, (2021) Accepted.
16. D.-I. Seo and J.-B. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 101509 (2020).
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab9d64>
17. Chee Meng Benjamin Ho, Sum Huan Ng, and Yong-Jin Yoon, *Int. J. Precis. Eng. Man.*, **16**, 1035 (2015).
<https://doi.org/10.1007/s12541-015-0134-x>
18. F. G. Mur, D. Rodriguez, and J. A. Planell, *J. Alloys. Comp.*, **234**, 287 (1996).
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(95\)02057-8](https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)02057-8)
19. N. Dai, L. C. Zhang, J. Zhang, Q. Chen, and M. Wu, *Corros. Sci.*, **102**, 484 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.10.041>