

불소 첨가/미첨가 인공타액 용액에서 연마 및 마스크 조건이 적층제조 Ti-6Al-4V 합금의 동전위분극시험 결과에 미치는 영향

안경빈¹ · 장희진^{2,†}

¹조선대학교 첨단소재공학과, 광주광역시 동구 필문대로 309

²조선대학교 신소재공학과, 광주광역시 동구 필문대로 309

(2021년 12월 7일 접수, 2021년 12월 15일 수정, 2021년 12월 16일 채택)

Effects of Grinding and Masking Conditions on the Potentiodynamic Polarization Curves of Additively Manufactured Ti-6Al-4V Alloy in Artificial Saliva Solution with or Without Fluoride Ions

KyungBin Ahn¹ and HeeJin Jang^{2,†}

¹Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, 309 Pilmundaero, Dong-Gu, Gwangju 61452, Republic of Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Chosun University, 309 Pilmundaero, Dong-Gu, Gwangju 61452, Republic of Korea

(Received December 07, 2021; Revised December 15, 2021; Accepted December 16, 2021)

Additively manufactured titanium alloy is one of the promising materials in advanced medical industries. However, these additively manufactured alloys show corrosion properties different from those of conventional materials due to their unique microstructure. In this study, the effect of surface roughness and masking conditions on the results of the potentiodynamic polarization tests on additively manufactured or conventional Ti-6Al-4V alloys in artificial saliva solution with or without fluoride was investigated. The results showed that the corrosion potential was slightly lower with a flat cell with an O-ring than with masking tape. The corrosion rate was decreased with decreases in the surface roughness. Localized corrosion involving delamination of the surface layer occurred at 7 ~ 9 V (SSC) on the additively manufactured alloy in solution with or without fluoride when the samples were finished with 1000-grit SiC paper, whereas localized corrosion was not observed in the specimens finished with 1- μ m alumina paste.

Keywords: Ti-6Al-4V, Corrosion, Additive Manufacturing, Artificial Saliva, Fluoride ion

1. 서론

적층제조 합금은 특유의 미세조직으로 인하여 통상적인 주조 및 단조 소재와 다른 부식 특성을 보인다 [1]. 특히 국부부식 특성은 적층 방향의 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있으며, 이에 따라 별도의 부식 시험법을 개발해야 할 필요성이 제기되고 있다.

다양한 부식 시험법들 중 전기화학 분극시험은 단시간 내에 소재의 부식 특성을 전반적으로 파악할 수 있어 널리 이용된다. 분극시험을 위한 작업전극(working electrode)은 표면 연마 후 시험 면적만을 남기고 마스크

킹하여 사용한다. 대개의 경우 600 ~ 2000 grit의 SiC 연마지로 마무리하면 적당하나, 시험 목적과 조건에 따라서는 1 μ m 내외의 알루미나 파우더 등으로 마무리하기도 한다. 마스크를 위해서는 탄성이 있는 절연성 오링(O-ring)을 표면에 밀착시키는 시편 홀더를 사용하거나, 실리콘 실린트나 마스크 테이프 등으로 시험 면적만을 남기고 나머지 면적을 가린다. 마스크 및 연마의 방법과 정도에 따라서 분극 시험의 결과가 달라질 수 있다는 것은 흔히 알려져 있는 바이며 [2-5], 이 때문에 ASTM, ISO, KS 등 부식 관련 시험 규격에는 부식 시험편의 표면 마무리 방법이 포함되어 있다. 그러나 이러한 시험 규격들은 시험 결과에 대한 신뢰성을 확보하기 위한 최소한의 필요 조건을 제시할 뿐, 구체적으로 연마나 마스크 방법이 시험 결과에 어떠한 영향을 주는

[†]Corresponding author: heejin@chosun.ac.kr

안경빈: 석사과정, 장희진: 교수

지는 나와 있지 않다. 시험 규격에서 제시하는 것 이상으로 더 미세하게 연마를 한 경우에 어떠한 결과를 얻게 되는지도 연구자들의 노하우로 전해질 뿐 논문이나 보고서로 정리되어 많은 사람들에게 공유되지는 않는 것이 대부분이다. 특히 적층제조 합금에 관한 관심이 급격히 높아지고 있는 시점에서, 통상의 절삭 가공 합금에서 사용하던 실험 방법을 그대로 적용해도 믿을만한 실험 데이터를 얻을 수 있는지도 의문이나 이에 대해서는 앞으로 많은 데이터 축적이 필요한 상황이다.

본 연구에서는 티타늄 합금의 주 응용 분야 중 하나인 치과용 생체재료 환경을 고려하여, 인공타액 용액에서 연마 및 마스크 조건을 달리 한 적층제조 및 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금의 동전위 분극 거동을 조사하였다. 인공타액 용액에 불소를 첨가한 용액과 그렇지 않은 용액에서의 결과를 비교하여 불소 이온의 유무에 따라 마스크와 연마가 동전위 분극곡선에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료 준비

절삭가공(SM; Subtractive Manufactured) Ti-6Al-4V 합금과 DED(Directed Energy Deposition) 공정으로 분류되는 DMT(Direct Metal Tooling) 기술로 제작된 적층제조(AM; Additively manufactured) Ti-6Al-4V 합금을 시료로 사용하였다. 적층제조 합금의 경우에는 적층 방향을 Z로 정의하였을 때 노출면이 각각 YZ, XY 면이 되도록 15 × 15 × 2 mm의 크기로 절단하여 두 가지 시료를 준비하였다. 시료의 연마조건이 표면 거칠기에 미치는 영향을 조사하기 위해 SiC 연마지로 1000 grit까지 연마한 시료와 알루미늄 분말 혼탁액으로 1 μm까지 연마한 시료의 거칠기를 각 5회 반복하여 측정하였다.

2.2 미세조직 분석

적층제조 합금과 절삭가공 합금의 미세조직에 따른 부식 거동의 차이를 분석하기 위하여 광학현미경과 주사전자현미경으로 미세조직 관찰을 수행하였다. 이를 위한 시편은 1 μm 알루미늄 파우더로 미세연마하고 Kroll's reagent (1 mL 불산 + 2.5 mL 질산 + 1.5 mL 염산 + 95 mL 증류수)로 5분동안 에칭한 후 20분간 흐르는 물에 세척하였다.

2.3 전기화학적 동전위 분극시험

전기화학 동전위 분극시험을 위한 시편의 마스크 방법은 두 가지로 하였는데, 한 가지는 평판 셀(flat cell)에 시편을 장착하는 것이고 다른 하나는 마스크 테이프를 사용하는 것이다. 마스크 테이프를 노출면을 제어한

Table 1. Compositions of artificial saliva solution

Reagents	Concentration (g/L)
NaCl	6.7
KCl	1.2
Na ₂ HPO ₄	0.26
KH ₂ PO ₄	0.2
KSCN	0.33
NaHCO ₃	1.5
urea	1.5

시료는 전도성 접착제를 이용하여 뒷면에 구리 선을 연결하여 굳힌 후 콜드마운팅하고 노출면을 SiC 연마지로 1000 grit까지 연마하였다. 평판 셀을 이용한 경우에는 시료 표면을 SiC 연마지로 1000 grit까지 연마하거나 알루미늄 분말 혼탁액으로 1 μm까지 연마하였다.

분극시험은 시편을 작업전극으로 하고 대전극과 기준전극을 장착한 통상적인 3전극 전기화학 셀을 구성하여 수행하였다. 마스크 테이프를 면적을 제어한 시편의 노출면적은 0.277 cm²이었으며 대전극으로 고밀도 탄소봉, 기준전극으로 포화감홍전극(SCE, Saturated Calomel Electrode)을 사용하였다. 평판 셀을 이용하여 면적을 제어한 시료의 노출면적은 0.785 cm²이었으며, 대전극으로 백금(Pt), 기준전극으로는 염화은전극(SSC, Silver/Silver Chloride Electrode) 전극을 사용하였다. 분극시험의 전위 데이터는 모두 SSC로 환산하여 나타내었다.

전해질은 인공타액(Artificial Saliva solution) 및 인공타액에 2000 ppm (4.4 g/L) NaF를 첨가한 용액으로 하였으며, 젖산(Lactic acid)을 이용하여 두 용액 모두 pH가 7이 되도록 하였다. 용액은 탈기하지 않았으며, 상온(20 ± 5 °C)에서 실험을 진행하였다. 시험에 사용된 인공타액의 조성은 Table 1에 기재하였다 [6].

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 표면 거칠기 및 미세구조

Fig. 1에 나타낸 바와 같이, 1000 grit까지 연마한 시편의 거칠기(Ra)는 0.138 ~ 0.160 μm이며, 1 μm까지 연마한 시편의 거칠기는 0.027 ~ 0.041 μm이었다. 1000 grit으로 마무리한 것에 비하여 1 μm로 마무리하였을 때 거칠기가 1/4 정도로 감소한 매끄러운 표면임을 알 수 있다.

1 μm 알루미늄 분말로 마무리한 시편 표면을 광학현미경 및 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. SM Ti-6Al-4V 합금의 경우(Fig. 2a), α + β

구조의 상을 보였다. AM Ti-6Al-4V 합금의 YZ 면(Fig. 2b)에서는 층 내 공정 경로(scanning direction)와 수직인 방향으로 200 ~ 600 μm 정도의 폭을 가진 밝은 상과 어두운 상이 번갈아 나타나는 구조를 보이며, 밝은 부

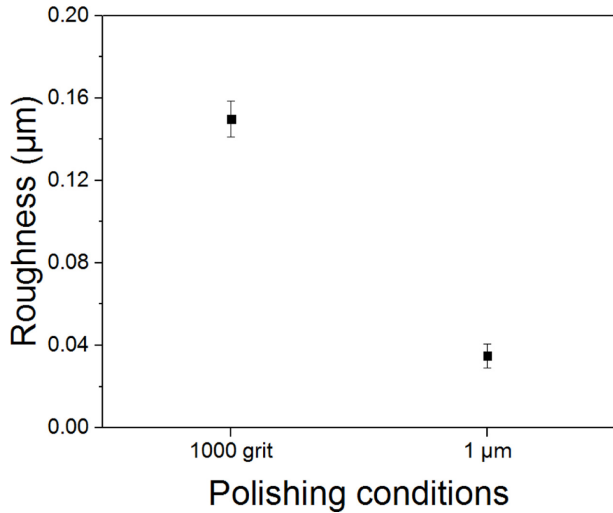


Fig. 1. Roughness (Ra) of the samples with surface finishing grit

분과 어두운 부분 모두에서 침상 구조의 마르텐사이트 α' 상이 관찰되었다. 이와 같은 구조는 적층제조 합금에서 흔히 관찰되는 것으로, 마르텐사이트 상은 적층제조 공정에서 분말이 고온에서 용융되었다가 급냉되는 과정에서 형성된다. AM Ti-6Al-4V 합금의 XY 면(Fig. 2c)에서는 밝은 면을 기반으로 국부적으로 어두운 상이 생성된 것을 확인하였다. 침상의 마르텐사이트 상 또한 YZ면에서처럼 뚜렷하게 관찰되지는 않았다.

광학현미경을 이용하여 미세조직 관찰 시 발견되는 AM Ti-6Al-4V 합금의 밝은 면과 어두운 면의 차이뿐만 아니라, 적층제조 시 발생하는 기공을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. Fig. 3a로부터 표시된 1의 경우 금속 분말이 완전히 용융되지 못하고 떨어져나가며 생성된 기공으로 보고되고 있으며, 표시된 2는 적층제조 시 레이저의 이동 속도와 용융 풀 간의 Hatch spacing에 의한 기공으로 보고되고 있다. 이와 같이 적층제조 합금은 다양한 형태의 기공이 발견되고 있다[7-11].

3.2 동전위 분석시험

Fig. 4a와 b는 SiC 연마지로 1000 grit까지 연마한 시

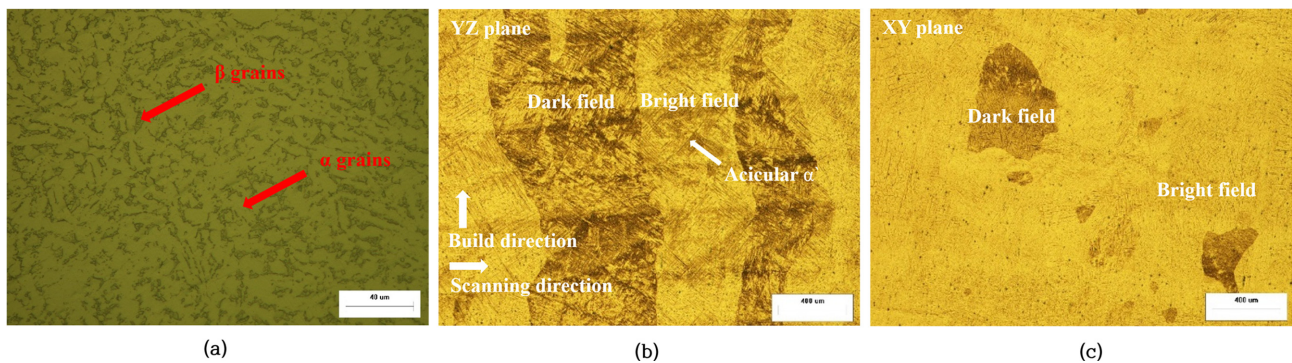


Fig. 2. Microstructures of (a) SM Ti-6Al-4V alloy, (b) YZ plane of AM Ti-6Al-4V alloy, and (c) XY plane of AM Ti-6Al-4V alloy

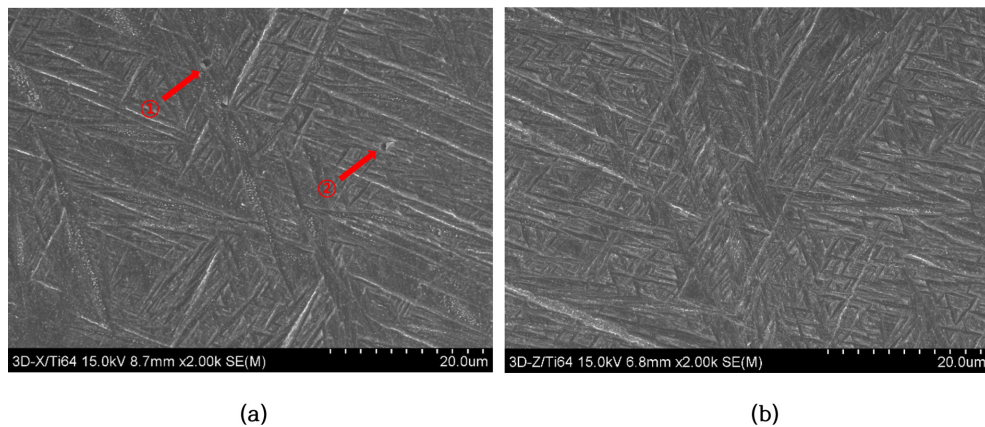


Fig. 3. Microstructures of (a) YZ plane and (b) XY plane of AM Ti-6Al-4V alloy

편에 마스킹 테이프를 붙여 노출면을 제어한 뒤 측정된 동전위 분극시험 결과이다. Fig. 4a로부터, 불소를 첨가하지 않은 인공타액에서 세 가지 시편의 부식전위는 모두 -0.2 V (SSC) 근방이었으며 약 0.5 V (SSC)에서 약 3.5 V (SSC)까지 전위 상승에 무관하게 거의 일정한 전류밀도를 보였다. 이 구간에서 부동태 전류밀도는 $2 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 내외였으며, $10 \mu\text{A/cm}^2$ 이하의 작은 전류 피크들이 불규칙적으로 나타났다. 4 V (SSC) 이상에서는 전류밀도가 전위 증가에 따라 서서히 증가하는 경향을 나타내었는데, SM Ti-6Al-4V 합금은 약 9 V (SSC)까지 이 경향성을 유지하다가 이후에 전류밀도가 다시 일정해졌다. 그런데, 용액에 불소 이온이 함유되지 않았음에도 불구하고 AM 합금의 YZ 면과 XY 면에서는 각각 8.8 V (SSC), 7.9 V (SSC)에서 마차 공식이 발생한 경우와 같이 전류밀도가 크게 증가하는 양상을 보

였다. 이와 관련하여, 분극시험 종료 후의 표면에서 한 층의 Layer가 떨어져 나간 것을 확인하였다(Fig. 5 a, b). Fig. 4b로부터, 불소가 함유된 인공타액에서 세 가지 시편의 부식전위는 모두 -0.15 V (SSC) 수준이었고, 약 0.3 V (SSC) 에서 약 3.5 V (SSC) 까지 전위 상승과 무관하게 $1.6 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 내외의 전류밀도를 보였다. 하지만, 2.5 V (SSC) 부근에서 SM 및 AM 합금 모두 전류밀도가 증가하였다가 감소하는 경향을 보였으며, 전반적인 부동태 전류밀도는 $1.8 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 내외로 불소를 첨가하지 않은 인공타액에서보다 높은 수준이었다. 이후 약 8 V (SSC) 이상에서 SM 및 AM 합금의 급격한 전류밀도 증가하며, 시료에 국부부식이 발생한 것을 알 수 있었다.

Fig. 6a와 b는 SiC 연마지로 1000 grit 까지 연마한 시료를 오링이 설치된 시편 홀더에 장착하고 평판 셀에서

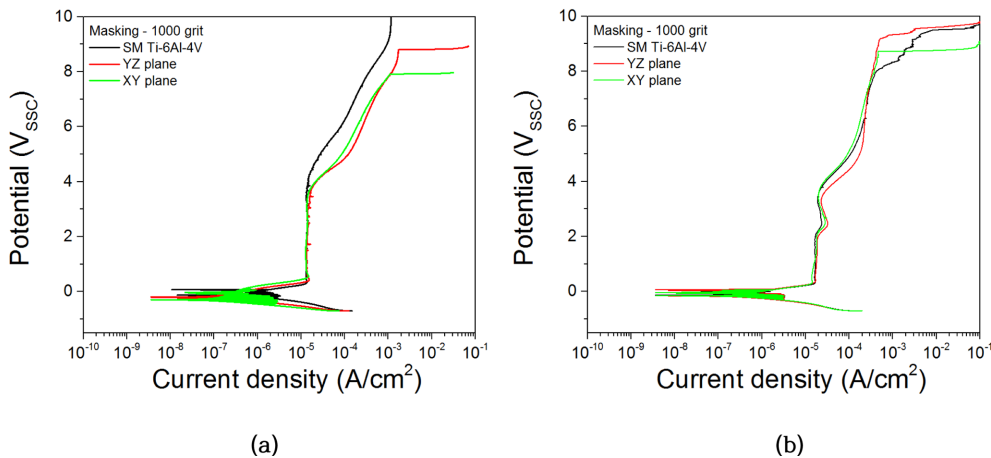


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of SM and AM Ti-6Al-4V alloys in the pH 7 artificial saliva solution (a) without and (b) with NaF at room temperature. The surfaces were masked with masking tape after the surface finish with 1000 grit SiC paper

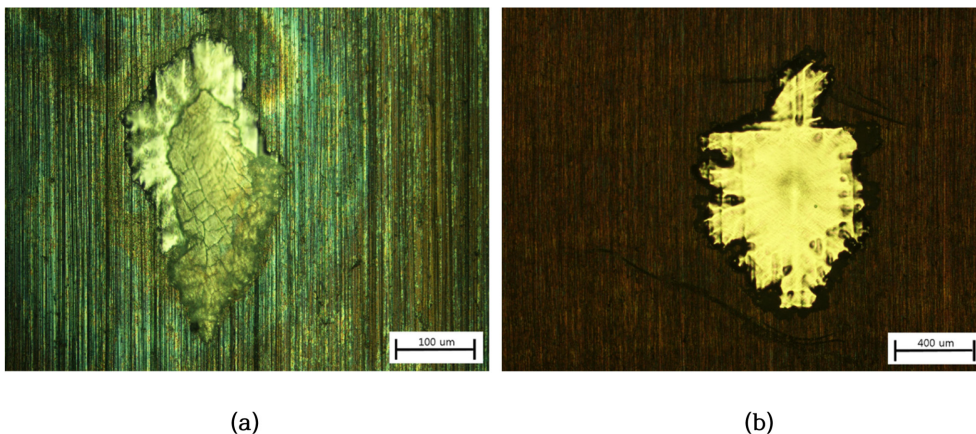


Fig. 5. Images showing localized corrosion of (a) YZ and (b) XY surface of AM Ti-6Al-4V alloy after polarization tests (Fig. 4(a)) using masking tape in the pH 7 artificial saliva solution without fluoride at room temperature

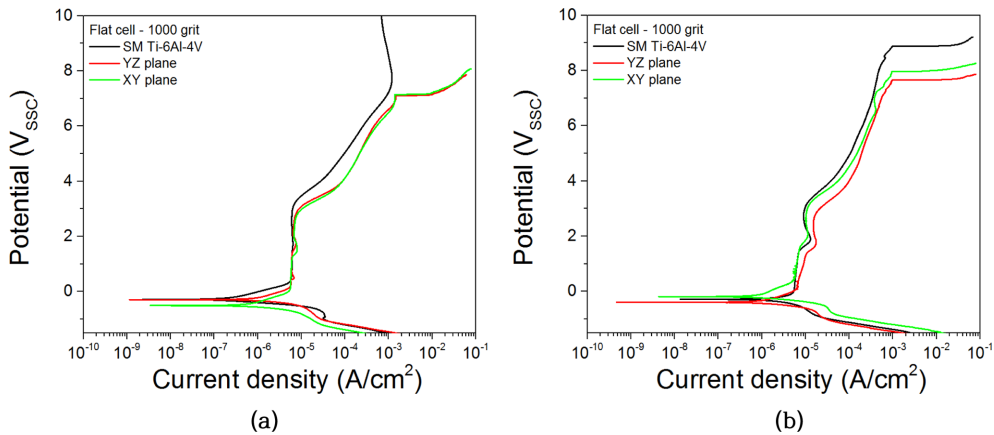


Fig. 6. Potentiodynamic polarization curves of SM and AM Ti-6Al-4V alloys in the pH 7 artificial saliva solution at room temperature (a) without and (b) with 2000 ppm NaF, measured with a flat cell after the surface finish with 1000 grit SiC paper

측정한 동전위 분극시험 결과이다. 부식전위가 -0.3 V (SSC) 근방으로 마스킹 테이프를 사용한 경우보다 약간 낮았으며, 안정한 부동태 구간을 지난 뒤 약 3 V (SSC) 이상에서 전류밀도가 서서히 증가하였다. 두 가지 AM 합금은 1.8 V (SSC) 근방에서 전류밀도가 약간 증가했다가 감소하였는데, SM 합금에서는 이러한 현상이 관찰되지 않았다. 전반적인 부동태 전류밀도는 6×10^{-6} A/cm² 내외로 마스킹 테이프를 사용한 경우보다 약간 낮았다. 이후 약 7.1 V (SSC) 이상에서 SM 합금의 전류밀도는 전위 상승에 따라 약간의 감소 추세를 보이는 반면 AM 합금에서는 급격한 전류밀도 증가가 있었다. 이것은 Fig. 5a, b에서 8.8 V (SSC) 및 7.9 V (SSC)에서 적층제조 시편의 한 층이 국부적으로 박리되는 형태의 부식이 발생한 것과 유사한 거동이다. 본 연구에서 사용한 평판 셀의 노출 면적이 0.785 cm²으로 마스킹 테이프 사용 시의 노출면적인 0.277 cm²보다 크므로 평판 셀을 사용한 경우의 공식 저항성이 더 낮게 측정될 가능성이 있으나, 실험 결과에서는 평판 셀 사용 시의 국부부식 저항성이 더 높다. 따라서, 노출 면적보다 마스킹 방식의 영향이 더 큰 것으로 판단된다.

불소를 첨가한 용액에서(Fig. 6b) SM 및 AM 합금의 부식전위는 불소를 첨가하지 않은 경우와 차이가 없었다. 그러나 부동태 구간에서의 전위에 따른 전류밀도 변화에 차이가 있었는데, 불소를 첨가하지 않은 용액에서는 부동태 구간 내의 전류밀도가 거의 일정한 반면 불소를 첨가한 용액에서는 약 1.7 V (SSC)에서 전류밀도의 피크가 세 가지 시편 모두에서 뚜렷하게 나타났다. 이 전류밀도 피크는 Ti의 pourbaix diagram에서 알 수 있듯이 Ti⁴⁺에서 Ti⁶⁺로의 추가적인 산화에 의한 것으로 추정되며, 용액에 불소 이온이 존재할 시 위 반응이 촉진되는 것으로 생각된다.

이후 SM 합금은 8.9 V (SSC), AM 합금의 YZ면에서

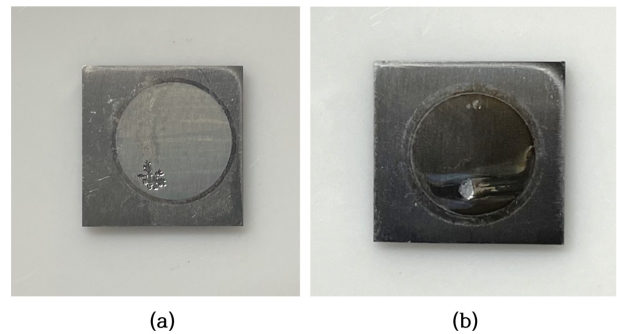


Fig. 7. Localized corrosion images of (a) AM Ti-6Al-4V and (b) SM Ti-6Al-4V after potentiodynamic polarization tests (Fig. 6(b)) using a flat cell with the pH 7 artificial saliva solution with 2000 ppm NaF

는 7.7 V (SSC), AM 합금의 XY 면에서는 8.0 V (SSC)에서 급격한 전류밀도 증가가 나타나 국부부식이 발생하였음을 알 수 있었는데, AM 합금의 경우 국부부식 전위가 불소를 함유하지 않은 경우보다 오히려 더 높았다. 실험을 종료한 후 시편의 표면을 관찰한 결과, SM 합금은 오링 접촉 부와 무관한 안쪽 표면에서 공식이 발생하고 성장한 반면 AM 합금은 노출 면의 가장자리에서 시작하여 시편이 층상으로 박리된 것으로 판단된다(Fig. 7a, b). 따라서, SM 합금은 불소 이온 첨가 용액에서 불소 이온에 의한 공식 발생 거동을 적절히 조사할 수 있지만 AM 합금의 경우에는 불소와 무관하게 층상 국부부식이 발생하며 이것은 일반적인 공식이나 틈 부식 거동과도 달라서, 절삭가공 소재에 대하여 일반적으로 적용해오던 시험 방법을 그대로 사용하여 적층제조 합금의 국부부식을 평가해서는 안될 것으로 보인다.

Fig. 8a와 b는 알루미늄 파우더로 1 μm 까지 연마한 시편을 사용하여 오링을 장착한 평판 셀에서 측정한 동전위 분극시험 결과이다. 부식전위가 -0.4 V(SSC) 내외

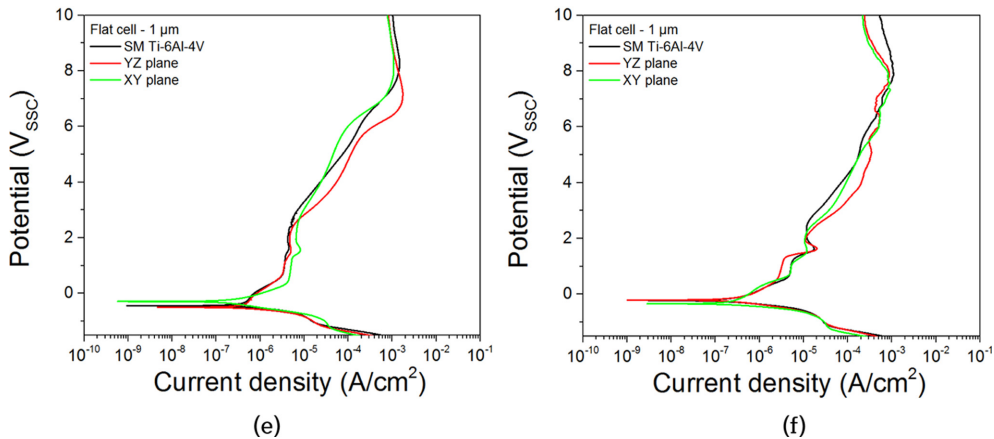


Fig. 8. Potentiodynamic polarization curves of SM and AM Ti-6Al-4V alloys in the pH 7 artificial saliva solution (a) without and (b) with 2000 ppm NaF at room temperature, measured with a flat cell after surface finish with 1 μm alumina paste

였으며 그 이상에서 부동태 거동을 나타내었는데, 1000 grit 연마지로 마무리한 경우와 달리 전위 상승에 따라 부동태 전류밀도가 다른 구간이 여럿으로 구분된다. 부식전위로부터 약 0.3 V(SSC)까지 전류밀도가 10^{-6} A/cm² 이하로 낮았다가 그 이후에 $4 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-6}$ A/cm² 정도로 높아지는데, 이 값은 1000 grit까지 연마한 뒤 마스크 테이프를 사용한 경우보다는 50% 내외 낮고 1000 grit까지 연마한 뒤 평판 셀을 사용한 경우와는 유사하다. 즉, 연마에 의한 거칠기 차이보다 마스크 방법이 부동태 전류밀도에 더 큰 영향을 끼친 것이다. 시편의 마스크 방법이 부동태 전류밀도에 영향을 끼친다는 것은 마스크 경계선 근방의 부식 거동이 경계에서 면 표면과 다르다는 것을 의미하는 것으로 보이며, 마스크 테이프를 사용하는 경우 접착제의 수밀성 부족으로 경계선 부근에 미세한 틈이 형성되어 전류밀도를 증가시키는 것이 아닌지 의심된다.

1 μm까지 연마한 시편에서는 1000 grit까지 연마를 진행한 시편과 달리 불소가 없는 용액에서는 국부부식이 발생하지 않았다. 따라서 일반적인 절삭가공 합금과 달리 층상 박리가 일어나는 적층제조 합금에 있어서도 표면의 불균일성이 국부부식에 큰 역할을 하는 것으로 보인다. 본 연구에서는 10 V (SSC)까지만 실험을 진행하였으므로 1 μm까지 연마한 시편의 경우에 적층제조 합금의 국부부식 양상이 일반적인 합금과 같은지 혹은 층상 박리가 일어나는지는 확인하지 못하였는데, 이에 대해서는 국부부식에 초점을 맞추어 차후에 별도의 연구를 진행해야 할 것으로 생각한다.

불소를 첨가한 인공타액 용액에서는 1.7 V (SSC) 부근에서의 전류밀도 피크가 불소 미첨가 용액에 비해 훨씬 강하게 나타났는데, 이 피크의 크기는 1000 grit까지 연마한 시편에서 관찰되는 것(Fig. 6 (b))보다 더 크다.

따라서 Ti⁴⁺ 에서 Ti⁶⁺로 일시적인 부식에 의한 전류밀도 증가는 거칠기가 낮은 시편에서 더 빠르게 진행되는 것으로 보인다. 또한, SM Ti-6Al-4V 합금에 비해 적층제조 시료의 경우 6 ~ 8 V (SSC) 구간에서 전류밀도의 약한 증가/감소를 반복하며 불안정한 양상을 보였는데 이것은 1 μm까지 연마한 시편에서만 나타나는 현상이다. 1000 grit까지 연마한 시편에서는 이 전위 구간에서 국부부식이 발생하였다는 사실(Fig. 6b)을 참고할 때, 1 μm까지 연마하여 거칠기가 낮은 시편에서는 이 전위 구간에서 국부부식의 발생(initiation)은 가능하나 성장하지 않는 준안정(meta-stable)한 거동에 의해 이러한 전류의 요동이 나타나는 것일 가능성이 있다. 덧붙여 일반적으로 절삭가공 소재에서 준안정공식은 순간적인 산화전류의 피크가 반복되는 것으로 나타난다는 사실을 고려할 때, Fig. 8b의 6~8 V (SSC) 구간에서 나타나는 전류의 요동은 적층제조 특유의 국부부식 기구와 관련이 있을 수도 있다.

Fig. 4 ~ Fig. 8의 분극곡선들로부터 부식전위와 부식속도를 구하여 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 9로부터 인공타액 내 불소의 첨가/미 첨가에 따라 SM 및 AM 합금의 부식전위에는 큰 영향이 없었다. 즉, 인공타액 내에서 불소가 부식전위에서의 부동태 피막의 조성에 큰 영향을 주지는 않는 것으로 보인다.

같은 거칠기를 가진 절삭가공 합금 시편 2종의 부식속도를 비교하였을 때, 마스크 테이프를 사용했을 때보다 오링이 장착된 평판 셀을 사용했을 때 부식전위가 낮은 경향이 있었다. 마스크 방법에 따른 부식전위 차이는 불소가 함유되지 않은 용액에서 약 0.35 V였으나 불소가 함유된 용액에서는 0.15 V 가량으로 작아서, 부식성이 낮은 환경일수록 마스크 방법의 영향을 크게 받는 것으로 보인다. 적층제조 합금의 YZ면에서도 평

판 셀을 사용한 경우에 마스크 테이프 적용 시보다 부식전위가 낮게 측정되는 경향이 나타났는데, XY면은 마스크 방법의 영향을 크게 받지 않았다. 시편의 노출 면 전체가 균일한 전기화학적 조건에 놓여 있다면 마스크 방법과 부식전위는 무관해야 마땅하다. 그런데 Fig. 9과 같이 마스크 방법에 따라 부식전위가 차이가 있다는 실험 결과는 마스크 테이프나 오링의 가장자리(즉, 노출 면의 가장자리) 부분이 완전히 개방된 노출면 중심부와는 전기화학적으로 다른 특성을 가진다는 점을 시사한다. 그리고 노출면적이 0.277 ~ 0.785 cm²인 수준에서 가장자리 부분의 전기화학적 특성 차이가 시편 전체의 부식 전위 측정 값에 수백 mV 정도의 차이를 유발할 수 있을 만큼 크다고도 볼 수 있다.

거칠기가 다른 두 가지 시편을 사용하여 평판 셀에서 측정된 부식전위는 적층제조와 절삭가공 합금 모두에서

일관적인 경향성을 찾아보기 어려웠다. 절삭가공 합금의 부식전위는 거칠기에 따라 큰 차이가 없었으며, 적층제조 합금에서는 면 방향에 따라 서로 반대의 경향성을 나타내었다. 이것은 절삭가공 합금, 적층제조 YZ면, 적층제조 XY면의 미세조직이 각기 다르다는 사실(Fig. 2)과 관련이 있을 것으로 추정된다. 절삭가공 합금의 실험 노출면에는 α 상과 β 상이 고르게 섞여 있으나 적층제조 합금의 경우에는 적층방향 대비 면 방향에 따라 상의 분포가 전혀 다른 양상을 띠므로, 시편 준비 과정에서 연마 방향이 약간 틀어지거나 노출 면 위치 선정에 의한 상 비율 차이 등 기술적 오차에 의해 부식 데이터 측정 값의 오차 범위가 절삭가공 합금보다 클 것으로 추정된다.

Fig. 10으로부터, 인공타액 내 불소 첨가 시 모든 시편의 부식속도가 수 배 정도 증가하는 경향을 보였다.

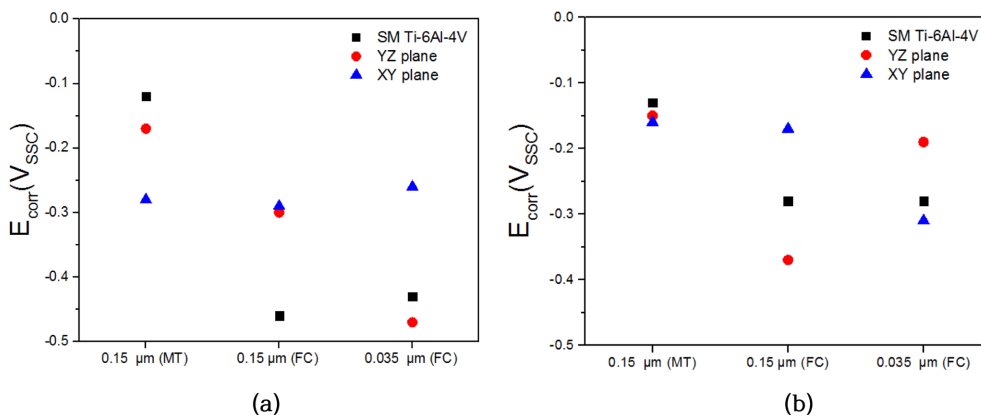


Fig. 9. Corrosion potential of SM and AM Ti-6Al-4V alloys in the pH 7 artificial saliva solution (a) without and (b) with 2000 ppm NaF at room temperature, measured with a masking tape (MT) or flat cell (FC) after surface finish with 1000 grit SiC Paper (Ra:0.15 μm) or 1 μm alumina paste (Ra: 0.035 μm)

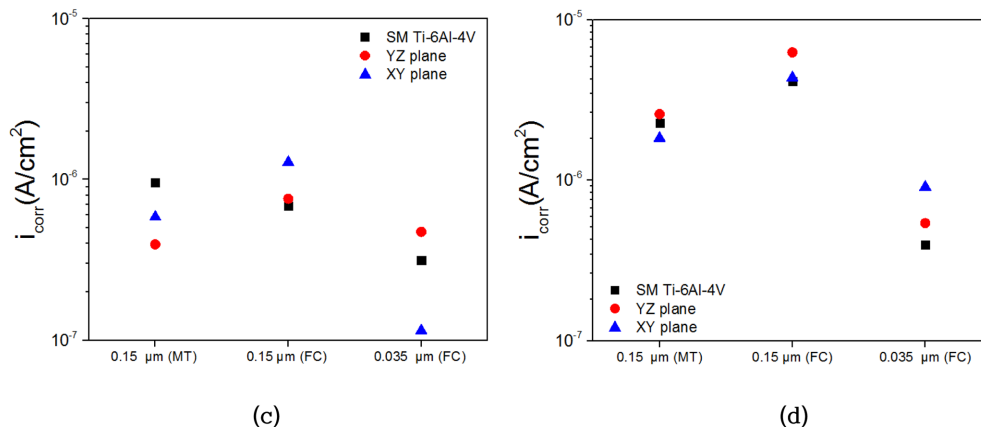


Fig. 10. Corrosion rate of SM or AM Ti-6Al-4V alloys in the pH 7 artificial saliva solution (c) without and (d) with 2000 ppm NaF at room temperature, measured with a masking tape (MT) or flat cell (FC) after surface finish with 1000 grit SiC Paper (Ra:0.15 μm) or 1 μm alumina paste (Ra: 0.035 μm)

이것은 할로겐 이온이 부동태 금속에 미치는 일반적인 영향과 같이, 불소 이온에 의해 부동태 피막의 안정성이 저하되었기 때문으로 생각된다.

같은 거칠기를 가진 시편들끼리 비교했을 때, 불소가 없는 용액에서는 별 차이가 없으나 불소가 있는 용액에서는 마스킹 테이프를 사용했을 때에 비하여 평판 셀을 사용했을 때의 부식속도가 전반적으로 약간 높았다. 만일 마스킹 소재(테이프 또는 오링)가 닿는 노출 면 가장자리 영역에 비해 노출 면이 용액에 완전히 개방된 면에서 불소의 작용이 더 원활하게 일어난다면, 가장자리 대비 개방 면의 비율이 높은 평판 셀 조건에서 부식속도가 더 높게 측정되는 현상을 설명할 수 있다. 이를 검증하기 위해서는 같은 마스킹 방법으로 노출 면적을 변수로 한 분극시험과 마스킹 단면의 구조를 고려한 전기화학적 해석 등 충분한 추가 연구가 있어야 할 것이다.

평판 셀을 사용하여 거칠기가 다른 시편들의 부식속도를 측정할 결과에서는 거칠기가 낮은 시편에서의 부식속도가 상대적으로 낮았다. 거칠기가 낮은 경우 실질적인 표면적이 감소할 뿐만 아니라 공격성 이온의 흡착이 감소되어 부식속도가 낮아지는 것으로 생각된다.

4. 결론

pH를 7로 조절한 인공타액 용액에 NaF를 2000 ppm 첨가한 상온의 수용액에서 적층제조 및 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금의 동전위 분극 거동에 미치는 마스킹 조건(마스킹 테이프-노출면적 0.277 cm^2 , 오링 장착한 평판 셀-노출면적 0.785 cm^2 과 표면 거칠기(Ra $0.15 \mu\text{m}$ 또는 $0.035 \mu\text{m}$)의 영향을 조사하였다.

1000 grit까지 연마하여 거칠기 $0.15 \mu\text{m}$ 인 시편으로 동전위 분극시험을 진행한 결과, 마스킹 테이프를 사용하거나 평판 셀을 사용한 경우 모두 적층제조 Ti-6Al-4V는 용액 내 불소 함유 여부와 무관하게 7 ~ 9 V (SSC)에서 표면이 층상으로 박리되는 형태의 국부부식이 일어났다. 그러나 $1 \mu\text{m}$ 까지 연마를 하여 거칠기 $0.035 \mu\text{m}$ 인 시편으로 실험을 진행하였을 경우 절삭가공 및 적층제조 합금 모두 국부부식이 일어나지 않았다.

1000 grit까지 연마한 시편에서, 마스킹 테이프를 사용한 경우보다 평판 셀을 사용한 경우의 부식전위가 낮게 측정되었으며 그 차이는 불소를 함유하지 않은 용액에서 더 컸다. 불소를 함유하지 않은 인공타액에서 부식속도는 마스킹 방법에 따라 큰 차이가 없었으나, 불소를 함유한 용액에서는 평판 셀을 사용한 경우의 부식속도가 약간 높았다. 이러한 경향성은 절삭가공 합금에서 뚜렷하게 관찰되었으며 적층제조 합금에서는 불분명하였다.

평판 셀을 사용하여 측정된 분극곡선에서, 부식전위는

거칠기 및 불소 함유 여부에 별 영향을 받지 않았다. 부식속도는 불소를 함유한 용액에서 수 배 가량 높았으며, 거칠기가 낮은 시편에서 상대적으로 낮게 나타났다. 이러한 경향성은 절삭가공 합금과 적층제조 합금에서 모두 공통적으로 관찰되었으며 적층제조 합금과 절삭가공 합금의 부식속도에 큰 차이는 없었다.

감사의 글

본 연구는 2021년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 에너지인력양성사업(No. 20194030202410) 및 2019년도 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 성과임(20006868).

References

1. Dong-II Seo and Jae-Bong Lee, Ti-6Al-4V alloy fabricated by additive manufacturing method using microdroplet cell and critical pitting temperature techniques and evaluation of its resistance to corrosion, *Corrosion Science and Technology*, **17**, 129 (2018). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2018.17.3.129>
2. Cheng, Xiaoliang, and Sharon G. Roscoe, Influence of surface polishing on the electrochemical behavior of titanium, *Electrochemical and Solid State Letters*, **8**, B38 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.1996509>
3. Guangfang Chi, Danqing Yi, and Huiqun Liu, Effect of roughness on electrochemical and pitting corrosion of Ti-6Al-4V alloy in 12 wt% HCl solution at 35 °C, *Journal of Materials Research and Technology*, **9**, 1162 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.044>
4. Dănilă, Eliza, and Lidia Benea, The effect of surface roughness on corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy in saliva solution, 2015 E-Health and Bioengineering Conference (EHB), IEEE (2015).
5. Jean-Yves Gal, Yannick Fovet, and Myriam Adib-Yadzi, About a synthetic saliva for in vitro studies, *Talanta*, **53**, 1103 (2001). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00618-4](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00618-4)
6. Carolina Aurélia Ribeiro Maestro, Marina Cristina Ferreira, Alysson Helton Santos Bueno, and Artur Mariano de Sousa Malafaia, Corrosion Resistance of Ti-6Al-4V Machined Surfaces Improved by Thermal Oxidation, *Engineering Journal*, **24**, 185 (2020). Doi: <https://doi.org/10.4186/ej.2020.24.5.185>
7. Haijun Gong, H. Khalid Rafi, Thomas Starr, and Brent Stucker, The effects of processing parameters on defect regularity in Ti-6Al-4V parts fabricated by selective laser

- melting and electron beam melting, 24th annual international solid freeform fabrication symposium—an additive manufacturing conference, Austin, TX (2013). Doi: <http://dx.doi.org/10.26153/tsw/15565>
8. Ross Cunningham, Sneha P. Narra, Tugce Ozturk, Jack Beuth and A. D. Rollett, Evaluating the effect of processing parameters on porosity in electron beam melted Ti-6Al-4V via synchrotron X-ray microtomography, *Jom*, **68**, 765 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1802-0>
 9. M. Simonelli, Y. Y. Tse, and C. Tuck, Microstructure of Ti-6Al-4V produced by selective laser melting, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 371. No. 1., IOP Publishing (2012). Doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/371/1/012084>
 10. Jing Bo Gao, Xiao Li Zhao, Ju Kun Yue, Meng Chao Qi, and De Liang Zhang, Microstructure and mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy samples fabricated by selective laser melting, *Key Engineering Materials*, Vol. 770, pp. 179 - 186, Trans Tech Publications Ltd. (2018). Doi: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.770.179>
 11. J. Günther, D. Krewerth, T. Lippmann, S. Leuders, T. Tröster, A. Weidner, H. Biermann, and T. Niendorf, Fatigue life of additively manufactured Ti-6Al-4V in the very high cycle fatigue regime, *International Journal of Fatigue*, **94**, 236 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2016.05.018>