

CP-Ti 및 Ti-6Al-4V 합금의 전기화학적 특성에 미치는 제조공정의 영향

김기태^{1,2} · 조현우^{1,3} · 장현영^{1,4} · 김영식^{1,2,†}

¹한국부식방지학회, 서울특별시 강남구 테헤란로 7길 22

²안동대학교 신소재공학부, 청정에너지소재기술 연구센터, 경상북도 안동시 경동로 1375

³YG-1, 인천광역시 연수구 갯벌로 120

⁴KEPCO E&C, 미래전력기술연구소, 경상북도 김천시 혁신로 269

(2018년 1월 15일 접수; 2018년 2월 12일 수정; 2018년 2월 12일 채택)

Effect of Manufacturing Process on Electrochemical Properties of CP-Ti and Ti-6Al-4V Alloys

K. T. Kim^{1,2}, H. W. Cho^{1,3}, H. Y. Chang^{1,4}, and Y. S. Kim^{1,2,†}

¹The Corrosion Science Society of Korea, 22, Teheran-ro 7-gil, Gangnam-gu, Seoul, Korea

²Research Center for Energy and Clean Technology, School of Materials Science and Engineering, Andong National University, 1375 Gyeongdong-ro, Andong, Gyeongbuk, 36729, Korea

³YG-1, 120, Gaetbeol-ro, Yeonsu-gu, Incheon, Korea

⁴Power Engineering Research Institute, KEPCO Engineering & Construction Company, 8 Gumiro, Bundang, Seongnam, Gyeonggi, 463-870, Korea

(Received January 15, 2018; Revised February 12, 2018; Accepted February 12, 2018)

Ti and its alloys show the excellent corrosion resistance to chloride environments, but they show less corrosion resistance in HCl, H₂SO₄, NaOH, H₃PO₄, and especially HF environments at high temperature and concentration. In this study, we used the commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy, and evaluated the effect of the manufacturing process on the electrochemical properties. We used commercial products of rolled and forged materials, and made additive manufactured materials by DMT (Directed Metal Tooling) method. We annealed each specimen at 760°C for one hour and then air cooled. We performed anodic polarization test, AC impedance measurement, and Mott-Schottky plot to evaluate the electrochemical properties. Despite of the difference of its microstructure of CP-Ti and Ti-6Al-4V alloys by the manufacturing process, the anodic polarization behavior was similar in 20% sulfuric acid. However, the addition of 0.1% hydrofluoric acid degraded the electrochemical properties. Among three kinds of the manufacturing process, the electrochemical properties of additive manufactured CP-Ti, and Ti-6Al-4V alloys were the lowest. It is noted that the test materials showed a Warburg impedance in HF acid environments.

Keywords : commercially pure Ti, Ti-6Al-4V, additive manufactured, polarization

1. 서 론

산업이 고도로 성장함에 따라, 금속 제품의 생산 방법 또한 다양화 되어가고 있다. 금속 제품을 생산하는 방법들은 크게 주조, 압연, 단조, 그리고 분말야금 등으로 나눌 수 있다. 금속을 녹인 용탕을 원하는 형상의 몰드에 부어 굳히는 주조는 단일 금속 혹은 합금 등 금속 종류에 제한이 없으며,

비교적 큰 크기의 주조품 제작도 용이하며, 내·외부 모두 복잡한 형상을 알맞은 몰드를 사용하므로써 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있지만, 주조 후 열처리를 하지 않은 주조재의 경우 내외부의 냉각속도 차이로 인한 불균일한 미세조직의 생성으로 여러 물성이 균일하지 못하다는 단점이 있다 [1]. 두 개의 평행한 롤러 사이로 금속을 통과시켜 금속의 단면적 두께를 감소시키고 길이 방향으로 늘리는 압연 공정은 주조 조직의 불균일한 조직을 파괴하고, 내부의 기공을 없애 균일하고 미세한 조직을 만드는 특징이 있다 [2]. 해머

[†] Corresponding author: yikim@anu.ac.kr

Table 1 Chemical composition of Ti-Gr.2 (wt%)

| Classification | | C | O | N | H | Fe | Al | V | Ti |
|----------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---|------|
| Ti-Gr.2Spec. (ASTMB381) | | 0.08 | 0.25 | 0.03 | 0.015 | 0.3 | - | - | bal. |
| Ti-Gr.2 | CP-TiA (Additive manufactured) | 0.01 | 0.176 | 0.008 | 0.002 | 0.098 | 0.012 | 0 | bal. |
| | CP-TiF (Forged) | 0.008 | 0.12 | 0.002 | 0.008 | 0.019 | 0 | 0 | bal. |
| | CP-TiR (Rolled) | 0.009 | 0.16 | 0.003 | 0.005 | 0.018 | 0 | 0 | bal. |

Table 2 Chemical composition of Ti-Gr.5 (wt%)

| Classification | | C | O | N | H | Fe | Al | V | Ti |
|----------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------------|------|
| Ti-Gr.5Spec. (ASTMB381) | | 0.08 | 0.2 | 0.05 | 0.015 | 0.4 | 5.5- 6.75 | 3.5- 4.5 | bal. |
| Ti-Gr5 | (Ti-64A) Additive manufactured | 0.008 | 0.142 | 0.017 | 0.002 | 0.165 | 6.667 | 4.016 | bal. |
| | (Ti-64F) Forged | 0.007 | 0.102 | 0.004 | 0.004 | 0.129 | 6.497 | 4.543 | bal. |
| | (Ti-64R) Rolled | 0.008 | 0.11 | 0.008 | 0.005 | 0.134 | 6.518 | 4.325 | bal. |

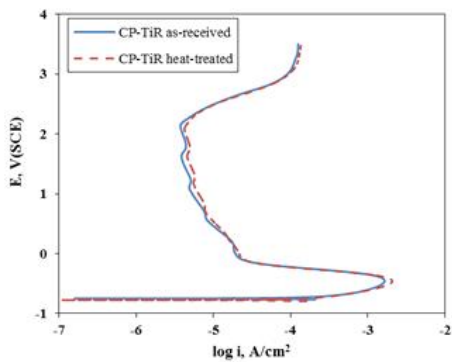
를 이용해 두들기거나 가압하는 방식으로 금속을 가공하는 방법인 단조는 주조품에 비하여 충격 강도나 인성 등이 크게 향상된다는 장점을 가지고 있다 [3].

하지만 이러한 제조 공정들은 제조 후 여러 가지 복잡한 후처리가 필요하다는 점과 복잡한 형상을 갖는 제품을 제작하는데 있어서는 어려움이 있다는 단점이 있다. 이에 반해 최근 금속 분말을 이용하여 층별 제조 방식 (Layer by Layer) 으로 3차원 입체형상을 만들어내는 적층가공 (Additive Manufacturing) 기술의 개발이 활발히 진행 중이다.

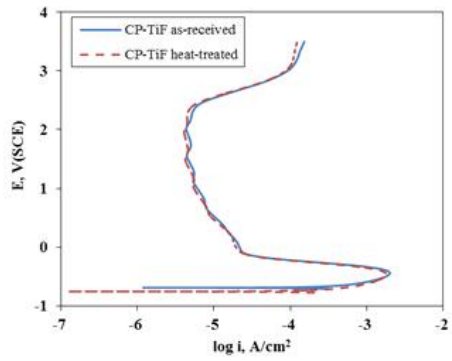
적층가공은 재료의 손실을 최소화하면서 제품을 생산할 수 있다는 점과 다양한 형상의 제품을 기타 가공의 필요 없이 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다. ASTM에서는 이러한 적층가공의 종류로 접착제 분사식 (Binder Jetting), 분말 베드 용융식 (Powder Bed Fusion), 직접 에너지 석출식 (Directed Energy Deposition), 판형 적층식 (Sheet Lamination), 재료압출식 (Material Extrusion), 재료분사식 (Material Jetting) 등이 있으며, 이 중 금속의 적층가공 방법은 접착제 분사식과 분말베드 용융식, 직접 에너지 정출식, 판형 적층식 등이 적용되고 있다 [4].

적층가공은 1988년 3D systems사에서 개발한 쾌속 조형 (Rapid Prototyping) 방법을 시작으로, 2009년에 미국 재료시험협회 (ASTM)에서 금속, 세라믹, 플라스틱, 복합 재료 등의 소재들을 3D 스캔 혹은 모델링 데이터를 기반으로 적층하여 3차원의 형상을 제조하는 방법을 말한다. 그

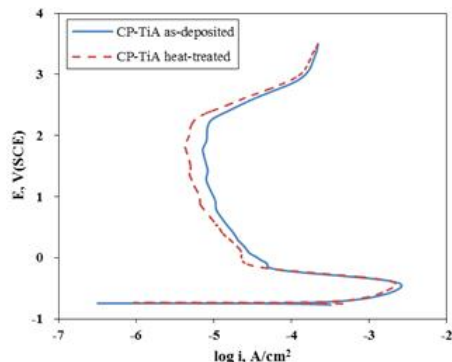
중 DED방식은 소지 금속 위에 분사되는 금속 분말을 레이저 또는 전자빔을 주사하여 용융풀을 생성한 후 냉각 시키는 방식을 반복하여 한 층 한 층 원하는 형상으로 적층하여 제품을 만드는 방법이다 [5]. 개발된 방법은 일반적인 접근은 같지만, 기계의 레이저 출력, 레이저의 크기, 레이저의 종류, 분말 공급 방법, 가스 공급 방법 등이 서로 다르다. 이러한 DED방식을 따르는 기계들은 Laser Engineered Net Shaping (LENS) [6], Directed Light Fabrication (DLF) [7], Direct Metal Deposition (DMD), 3D Laser Cladding, Laser Generation, Laser-Based Metal Deposition (LBMD), Laser Freeform Fabrication (LFF), Laser Direct Casting, Laser Cast [8] 등이 있다. 본 연구에 사용된 티타늄은 내식재료로서 비교적 낮은 밀도, 우수한 내식성, 높은 비강도 등을 가지며 넓은 분야에 걸쳐 사용되고 있다. 티타늄은 hcp구조를 가지는 α 상과 bcc구조를 가지는 β 상으로 이루어져 있다. 합금원소에 따라 크게 α 합금, β 합금, $\alpha + \beta$ 합금으로 분류되며, 고온에서 β 상의 급냉으로 α' (Martensite)상을 생성한다. 티타늄은 표면에 생성되는 치밀한 TiO_2 , Ti_2O_3 등의 피막이 외부 부식인자로부터 소지 금속의 부식을 차단한다. 하지만 고온, 고농도의 HCl, H_2SO_4 , NaOH, H_3PO_4 중에서 부식속도가 크며, 특히 HF 등에는 취약하다 [9]. 따라서 본 연구에서는 압연, 단조, 적층가공 등 제조 공정 별로 제작된 2종의 합금에 대하여 각 합금의 분극 특성에 미치는 열처리의 영향에 대해 비교 분석하였다.



(a)

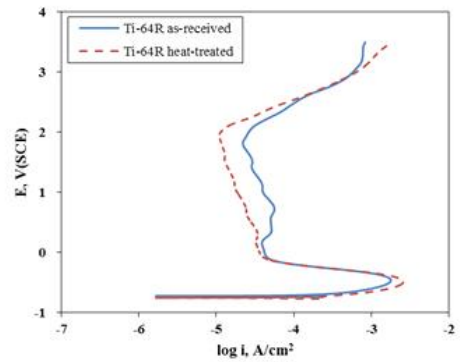


(b)

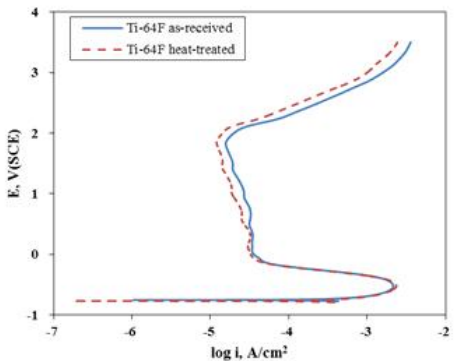


(c)

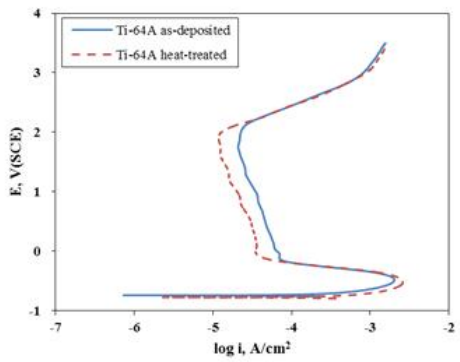
Fig. 1 Effect of heat treatment at 760 °C (1hr, air cooling) on the anodic polarization behavior of CP-Ti made by various process in 50 °C 20% H₂SO₄; (a) CP-TiR (b) CP-TiF (c) CP-TiA.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2 Effect of heat treatment at 760 °C (1hr, air cooling) on the anodic polarization behavior of Ti-6Al-4V alloys made by various process in 50 °C 20% H₂SO₄; (a) Ti-64R (b) Ti-64F (c) Ti-64A.

2. 연구방법

2.1 연구 합금

본 연구에 사용한 합금은 Commercially Pure Ti (CP-Ti)과 Ti-6Al-4V(Ti-64)으로 압연, 단조, 적층가공 방식으로 제조되었으며, 압연재와 단조재는 상용재를 이용하였다.

적층가공재의 경우, Innstek사에서 제조하였다; AP&C

(Canada)사의 분말을 사용하였고. DED방식의 레이저 적층 시스템 (InssTek, MX-4, Korea) 을 이용하여 레이저 파워 460 W, 이동속도 0.85 m/min, 분말 공급량 2.0 g/min, 분말분사용 가스량 2.5 L/min, 공기차단 가스량 10 L/min의 조건으로 제조되었다. 이 때 사용된 가스는 Ar 가스였다. 제작된 시편의 크기 (단위; mm)는 CP-Ti의 경우 101W x 132L x 27T이었고, Ti-6Al-4V의 경우 101W x 130L x 27T으로 제작되었다. 적층가공재의 경우, 모든

평가는 적층방향에 평행한 면에 대하여 이루어졌다.

Table 1과 Table 2는 분광분석기를 통해 측정된 CP-Ti와 Ti-6Al-4V 합금의 압연재, 단조재, 적층가공재의 성분 분석 결과를 나타내었다. 압연, 단조, 적층가공재에 대하여 760 °C에서 1시간 소둔 열처리하였다. 소둔 후 냉각방식은 공랭하여 냉각하였다.

2.2 미세조직분석

미세조직 분석은 광학현미경 관찰, 주사전자현미경(SEM) 관찰 등을 통해 이루어 졌다. 광학현미경 관찰용 시편은 1.5 cm × 1.5 cm의 크기로 절단한 후 에폭시 레진으로 고정한 뒤, SiC paper #2000까지 연마, 콜로이드 실리카 (0.04 μm)를 이용하여 경면연마 하였다. 광학현미경 관찰을 위하여 Kroll's reagent (1.5 mL HF + 4 mL HNO₃ + 94 mL H₂O) 용액을 사용하여 에칭한 후 광학현미경 (ZEISS AXIOTECH 100HD)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 주사전자현미경 관찰용 시편은 광학현미경 시편과 동일하게 준비하였으며 TESCAN사 VEGA II LUM를 이용하여 분석하였다.

2.3 부식특성 평가

모든 전기화학실험에서 각각의 시편의 표면상태를 균질화하기 위하여 갈바노스타트 (Gamry DC105)를 이용하여 -1 mA/cm²의 환원전류밀도로 10분 동안 음극분극을 시켜 표면의 산화물을 제거한 뒤 진행하였다.

2.3.1 분극 시험

양극분극실험을 위한 시편은 1.5 cm × 1.5 cm × 0.5 cm로 절단 후, 구리피복동선을 시편의 한 면에 점용접하여 연결한 뒤, Epoxy resin으로 고정하였다. 시험편 표면을 SiC paper #600까지 연마 후 1 cm²의 면적만 노출되도록 나머지 부분을 에폭시 수지로 덮어 주었다. 기준전극으로는 포화황전극 (SCE, Saturated Calomel Electrode)을, 상대전극으로는 고밀도 흑연봉을 이용하였다. 실험용액은 50°C, 20% H₂SO₄ 용액에 HF의 농도를 0.005%, 0.1%로 변화시켜 제조하였고, 시험 전 용액을 N₂ gas를 이용하여 200 ml/min으로 30분 동안 탈기하였으며 0.33 mV/sec의 주사 속도로 분극하였다.

2.3.2 AC 임피던스 측정

부동태 피막의 분극 저항성을 알아보기 위해 AC 임피던

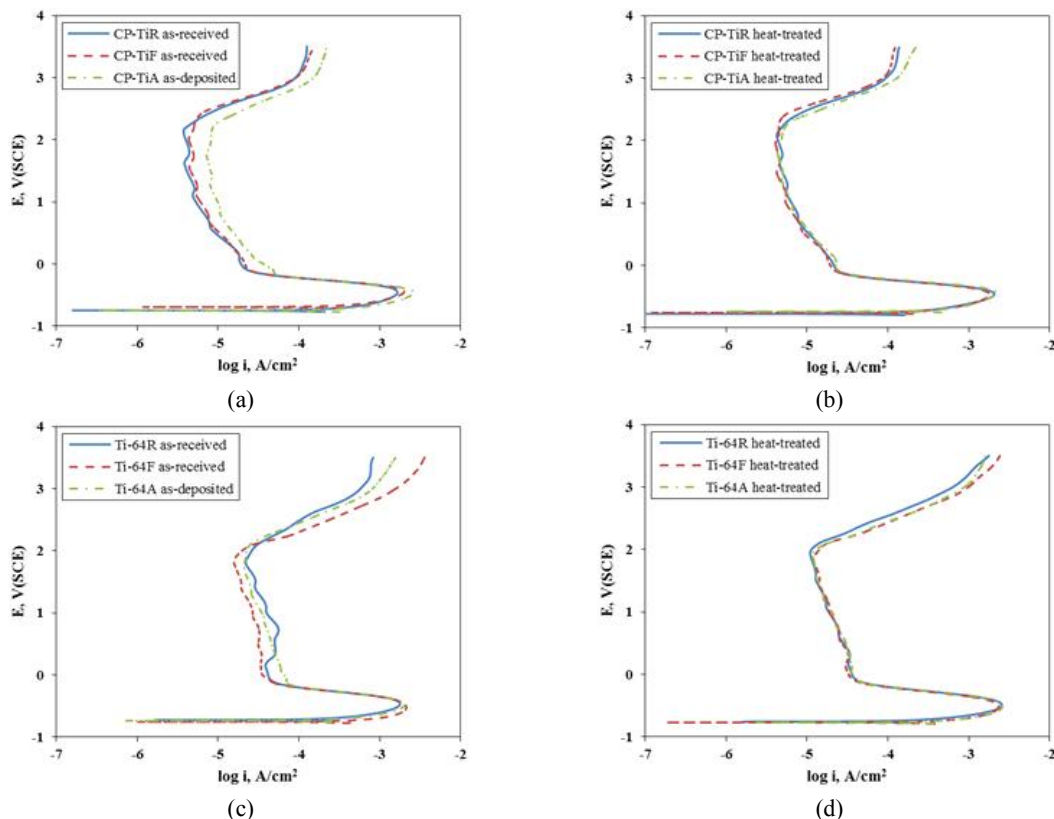


Fig. 3 Effect of manufacturing process on the anodic polarization behavior of CP-Ti and Ti-64 made by various process in 50 °C 20% H₂SO₄; (a) CP-Ti(R,F,A) as-received (b) CP-Ti(R,F,A) heat-treated (c) Ti-64(R,F,A) as-received (d) Ti-64(R,F,A) heat-treated.

스 측정을 진행하였다. 시편은 양극분극 시험과 동일하게 준비하였으며 SiC paper #2000까지 연마 후 1 μm 다이아몬드 페이스트를 이용하여 경면연마를 진행하였다. 실험 용액은 50 °C 20% H₂SO₄ 용액에 HF의 농도를 0.005%, 0.1%로 변화 시켜 제조하였다. 30분간 탈기한 실험용액에 시편을 침지한 다음, 포텐시오스타트 (Gamry EIS 300)를 이용하여 양극분극곡선상 +1,000mV(SCE) 에서 부동태 피막을 30분간 생성한 후, 그 상태에서 부동태 전위를 가하면서 임피던스를 측정하였으며, AC Voltage amplitude는 10mV, 측정은 0.1 Hz - 10 kHz 구간에서 이루어 졌다.

2.3.3 Mott-Schottky 시험

부동태 피막의 반도체적 특성을 알아보기 위해 Mott-

Schottky 시험을 행하였다. 시편은 AC 임피던스 측정과 동일하게 준비하였다. 30분 동안 탈기한 실험 용액에 시편을 침지 한 다음, 포텐시오스타트를 이용하여 양극분극곡선상 +1,000 mV(SCE) 전위에서 부동태피막을 30분간 생성하였다. 그 후 진폭을 10mV (peak-to-peak), 주파수를 1,580 Hz로 고정하고 +1 V(SCE)에서부터 -1 V(SCE)까지 50 mV/s 속도로 인가전위를 강하하면서 정전용량을 측정하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 CP-Ti 및 Ti-6Al-4V 합금의 분극 특성에 미치는 열처리 영향

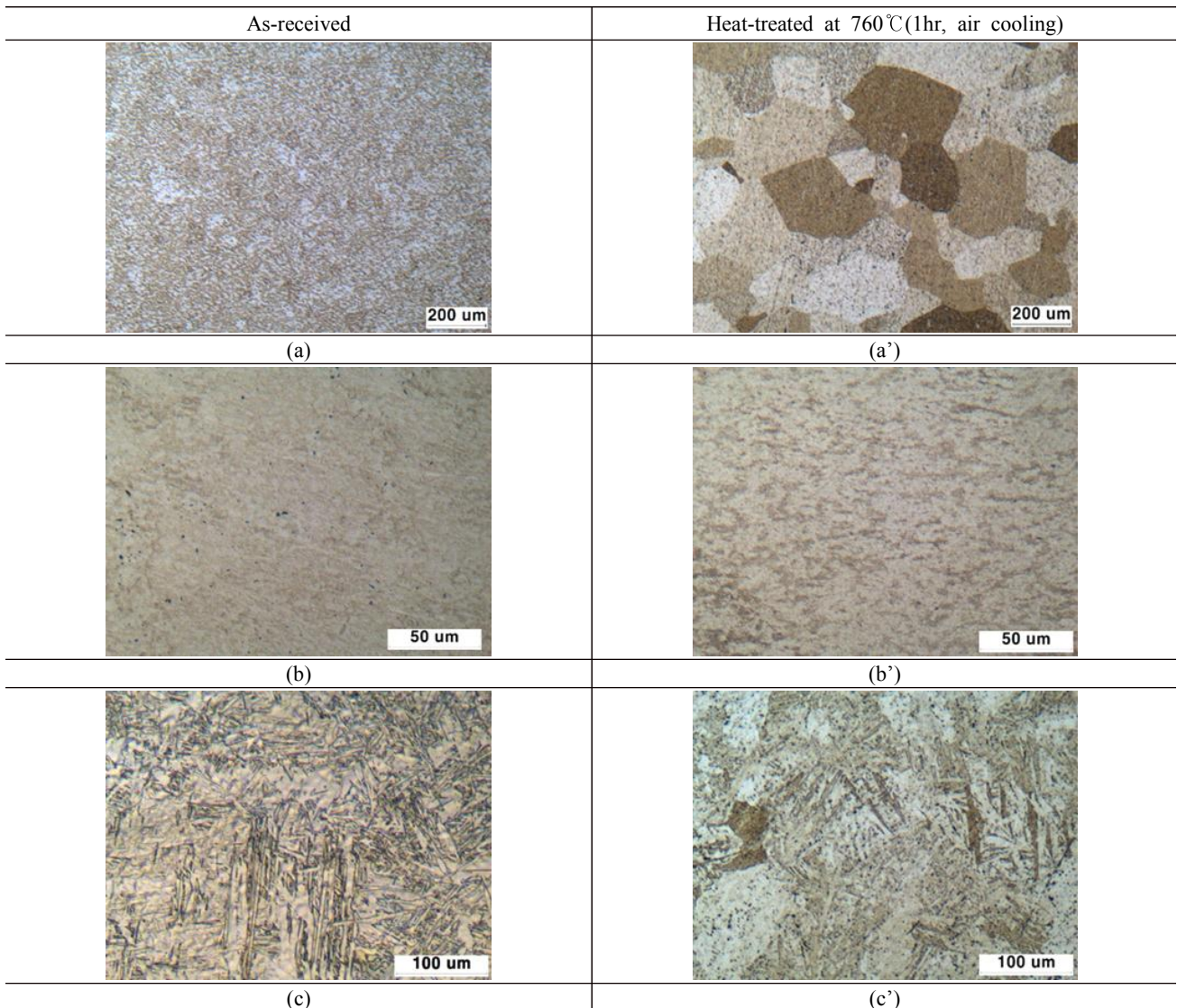


Fig. 4 Optical microstructure of (a, a') cold-rolled CP-TiR, (b, b') forged CP-TiF, and (c, c') additive-manufactured CP-TiA.

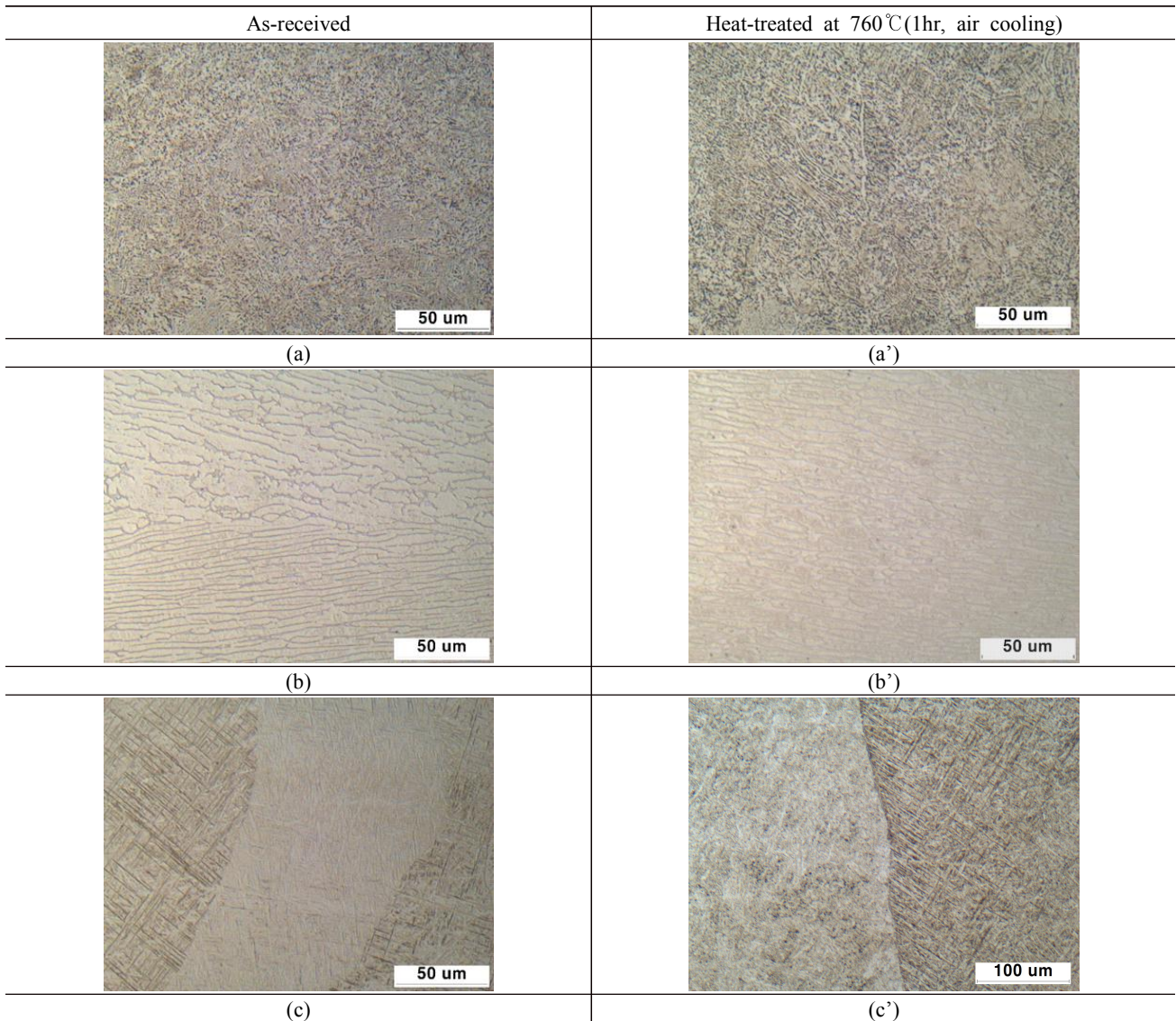


Fig. 5 Optical microstructure of (a, a') cold-rolled Ti-64R, (b, b') forged Ti-64F, and (c, c') additive-manufactured Ti-64A.

Fig. 1에 제조공정 별 CP-Ti의 열처리 전후의 양극 분극 거동을 나타내었다. 이 때 사용된 용액은 50°C, 20% H₂SO₄이다. 분극 거동을 보면, 압연재인 CP-TiR과 단조재인 CP-TiF의 경우, 열처리의 전후에 따른 양극분극거동에 거의 차이가 없이 유사한 거동을 보이는 것을 알 수 있다. 반면, DMT방식으로 적층 제조된 CP-TiA의 경우, 열처리 후의 부동태전류밀도가 소폭 감소하여 부동태 특성이 향상된 것을 알 수 있다.

Fig. 2에 제조공정 별 Ti-6Al-4V (이하 Ti-64) 합금의 열처리 전후의 양극 분극 거동을 나타내었다. 분극 거동을 보면, 압연재인 Ti-64R, 단조재인 Ti-64F, Ti-64A 모두 열처리 후의 부동태전류밀도가 열처리 전보다 소폭 감소하여 부동태 특성이 향상된 것을 알 수 있다.

CP-Ti와 Ti-64 각각 제조공정 별 열처리 전후의 분극 거동을 비교하기 위하여 Fig. 3에 열처리 전후의 제조공정 별 CP-Ti 및 Ti-64의 분극 거동을 나타내었다. 열처리 전인 Fig. 3a CP-Ti (as-received)와 Fig. 3c Ti-64 (as-received) 모두 다소 불균일한 분극 거동을 보이고 있으나, Fig. 3b CP-Ti (heat-treated)와 Fig. 3d Ti-64 (heat-treated)처럼 열처리 후에는 비교적 균일한 분극 거동을 보이고 있다.

열처리에 따른 제조 공정 별 CP-Ti 및 Ti-64의 분극 거동을 미세조직적 관점에서 분석하기 위하여 광학현미경을 이용한 미세조직 관찰 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4a 및 Fig. 4a'는 압연재인 CP-TiR의 미세조직 관찰 결과로서, as-received는 압연공정에 따른 소성 변형에 의하

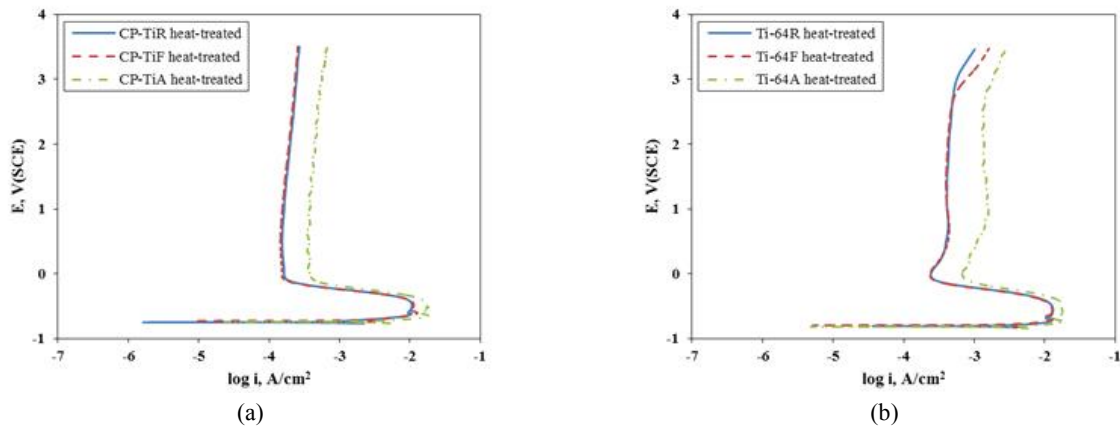


Fig. 6 Polarization behavior of CP-Ti and Ti-64 alloy made by various process in 20% H₂SO₄ + 0.1% HF (a) CP-Ti , (b) Ti-64.

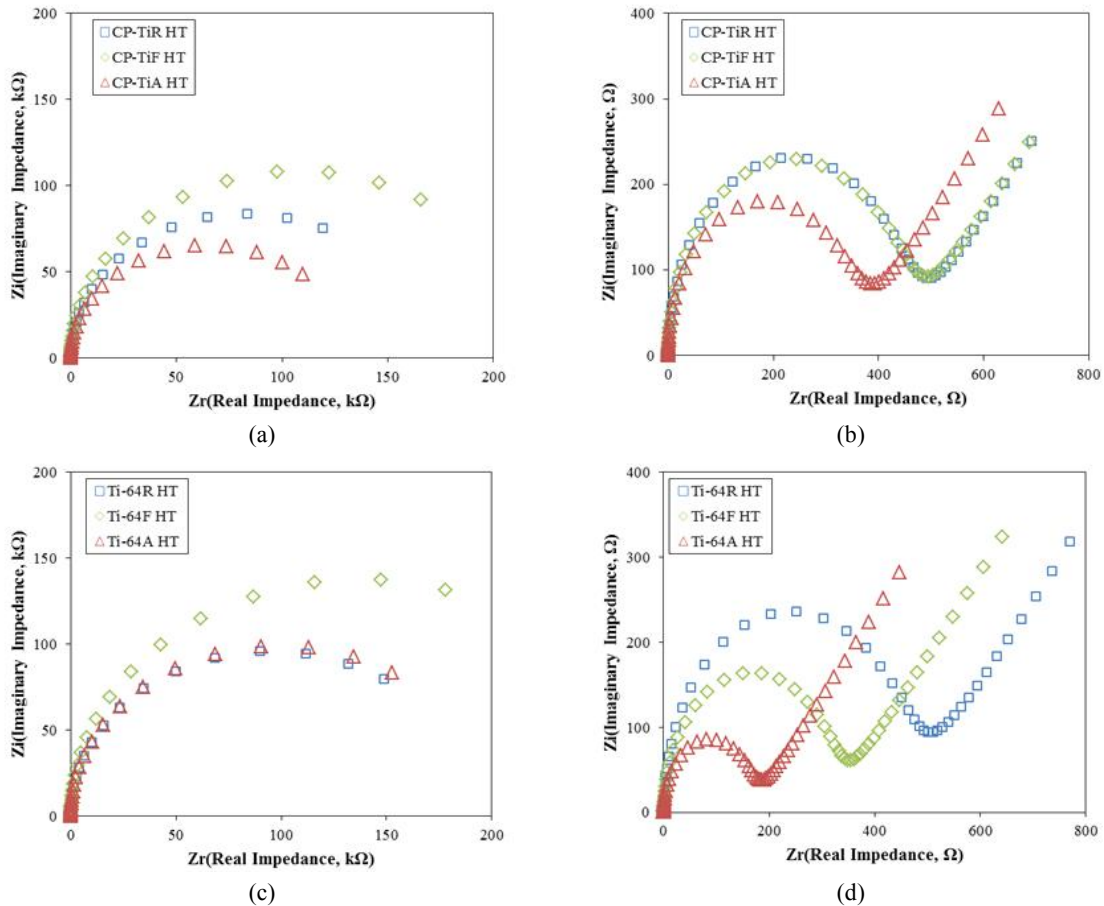


Fig. 7 Nyquist plot of CP-Ti and Ti-64 alloy made by various process at +1V(SCE) in 20% H₂SO₄ (+ 0.1% HF); (a) CP-Ti in 20% H₂SO₄ (b) CP-Ti in 20% H₂SO₄ + 0.1% HF (c) Ti-64 in 20% H₂SO₄ (d) Ti-64 in 20% H₂SO₄ + 0.1% HF.

여 재결정이 일어나 미세한 α 상의 결정립들이 고르게 분포하고 있고 (Fig. 4a), 760°C에서 1시간 열처리 후에는 평균 결정립 크기가 200 μ m 이상의 조대한 α 등축정이 관찰되었다 (Fig. 4a'). Fig. 4b 및 Fig. 4b' 는 단조재인 CP-TiF의 미세조직 관찰 결과로서 as-received 상태에서는 등축

정의 α 상들이 단조가공을 통해 변형되어 구형의 α 상으로 이루어져 있다고 추정된다 (Fig. 4b). 열처리 후의 CP-TiF (Fig. 4b')는 as-received 상태에서 결정립 성장에 의해 결정립이 조대해진 것으로 나타났다. 적층가공제인 Fig. 4c 및 Fig. 4c' 는 CP-TiA의 미세조직 관찰 결과로서, 기존

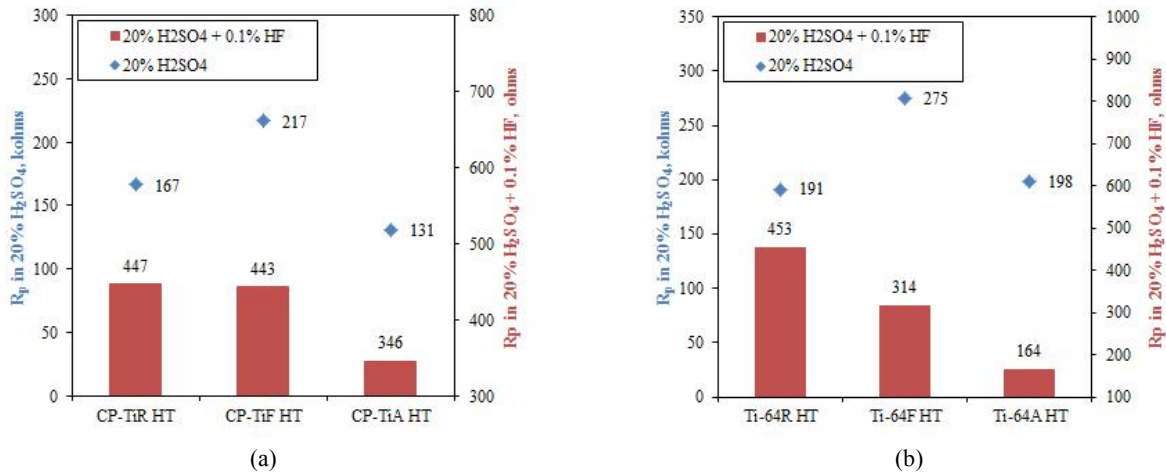


Fig. 8 R_p (polarization resistance) of (a) CP-Ti and (b) Ti-64 alloy made by various process at +1V(SCE) in 20% H_2SO_4 and 20% $H_2SO_4 + 0.1\% HF$.

의 CP-Ti의 미세조직은 α 등축정을 나타내지만 as-deposited의 경우 제조 방법의 특성상 melting pool이 형성된 후 레이저가 지나감에 따라 냉각 속도가 급격히 빨라져 Widmanstätten 형상의 α 상이 형성된다. 따라서 Fig. 4c의 미세조직은 Widmanstätten 상이 형성된 것을 확인하였으며, 열처리 후의 미세조직인 Fig. 4c'는 Widmanstätten상과 열처리를 통해 변태한 α 등축정이 공존하는 bimodal phase가 관찰된 것으로 확인하였다. 이는 Widmanstätten상에서 등축정으로 변태하는 과정에서 열처리 시간이 충분치 않은 것이 원인인 것으로 생각된다.

Fig. 5a 및 Fig. 5a'는 압연재인 Ti-64R에 대한 미세조직 사진으로서, as-received재와 열처리재에서 모두 넓은 침상의 α 상 (밝은 부분)과 α 상의 입계를 따라 β 상 (어두운 부분)이 관찰되었으나 큰 차이점은 없었다. Fig. 5b 및 Fig. 5b'는 단조재인 Ti-64F에 대한 미세조직 사진으로서, as-received재와 열처리재 모두 판상 조직을 갖는 α 상 (밝은 부분)과 α 상의 입계를 따라 β 상 (어두운 부분)이 관찰되었으며 큰 차이점은 없었다. Fig. 5c 및 Fig. 5c'는 적층가공재인 Ti-64A에 대한 미세조직 사진이다. as-deposited재의 경우 (Fig. 5c), prior β 결정 (사진에서 중간의 밝은 띠부분)이 적층방향을 따라 발달되어 있는 것을 확인하였고, 침상의 α' (마르텐사이트, 밝은 부분)과 β 상 (어두운 부분)으로 있는 것을 확인하였다. 열처리재의 경우(Fig. 5c'), prior β 결정립계와 넓은 침상의 α 상, 침상의 α' 상과 입계를 따라 β 상을 확인하였다.

CP-Ti 및 Ti-6Al-4V 합금의 물성에 미치는 열처리 및 제조공정의 영향을 요약하면, 열처리에 따라서 CP-Ti의 미세조직은 결정립 크기가 조대해지거나 2상의 bimodal 상이 나타났으며, Ti-64는 미세조직의 큰 차이가 나타나지 않았다. 분극특성의 경우 부동태전류밀도 값이 유사하거나

감소하여 분극특성이 향상되는 경향을 나타냈다. 제조공정의 경우에는 미세조직 관찰 시 서로 다른 조직들이 관찰되었지만 다른 미세조직에도 불구하고 20% H_2SO_4 환경에서 분극 시험 시 유사한 분극특성을 나타냈다. 따라서 각각의 제조공정 및 열처리에 따라서 부식특성을 평가하기에는 20% H_2SO_4 환경이 적합하지 않다고 판단하여 HF를 첨가하여 시험을 진행하였다.

3.2 HF 첨가에 따른 제조 공정 별 CP-Ti 및 Ti-6Al-4V 합금의 부동태 특성

제조 공정 별 CP-Ti 및 Ti-64 열처리재의 부동태 특성을 좀 더 명확히 보기 위하여 보다 가혹한 환경인 20% $H_2SO_4 + 0.1\% HF$ 용액 중에서 양극분극시험, AC Impedance, Mott-Schottky 시험을 진행하였다. 양극분극시험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림을 보면, CP-Ti와 Ti-64 모두 0.1% HF가 첨가됨에 따라 부동태전류밀도가 $100\mu A/cm^2$ 이상으로 크게 증가하였고, 임계부동태전류밀도 또한 $10 mA/cm^2$ 이상으로 크게 증가한 것을 확인하였다. 또한 적층가공된 CP-TiA 및 Ti-64A 모두 기타 제조공정과 다르게 더욱 낮은 분극 특성을 가지는 것을 확인하였다.

이와 같은 현상을 각 시료의 표면에 생성된 부동태 피막의 관점에서 확인하기 위하여 AC Impedance 측정 결과를 Fig. 7에 Nyquist plot으로 나타내었다. 임피던스 측정은 분극 곡선 상에서 안정한 부동태를 만드는 것으로 판단되는 +1V(SCE)에서 30분 동안 부동태를 형성한 뒤 행해졌다. CP-Ti와 Ti-64 모두 0.1% HF 첨가에 따라 부동태저항이 급격히 감소한 것을 확인하였으며 Warburg Impedance가 측정되었다. 이는 표면에서 소지 금속이 이온화되어 용

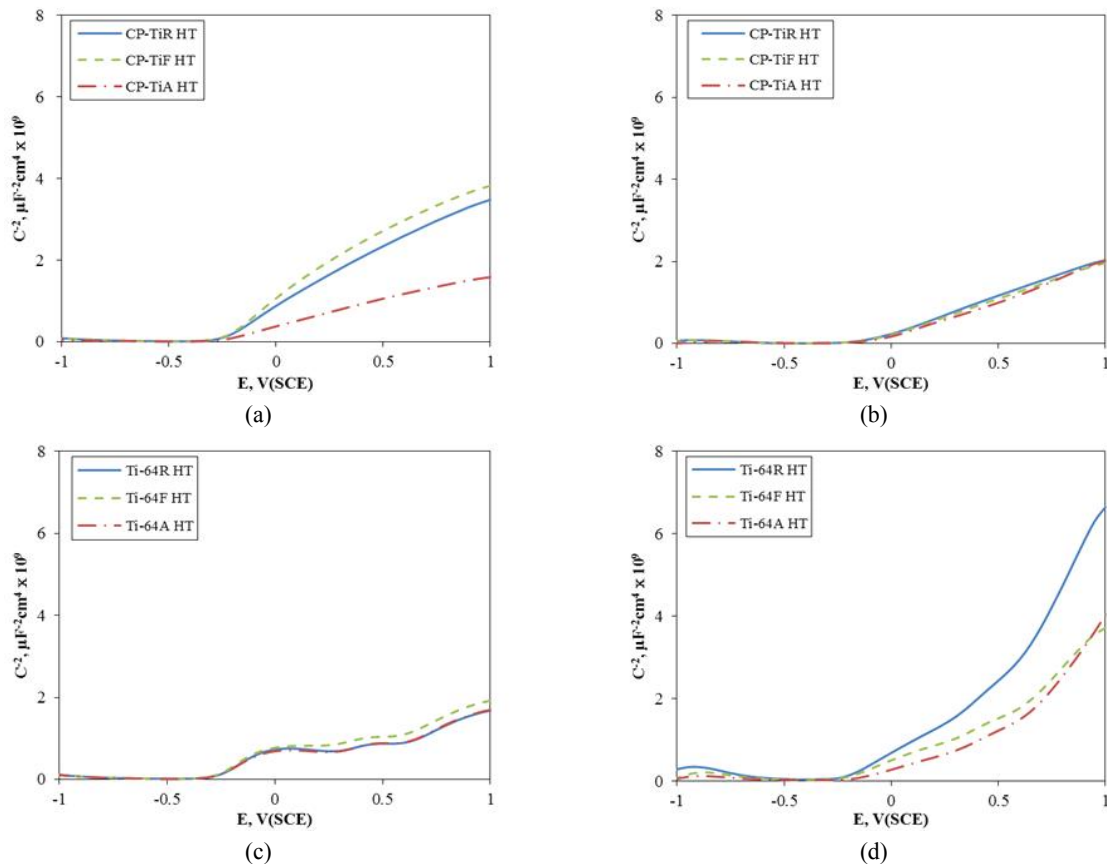


Fig. 9 Mott-Schottky plot of CP-Ti and Ti-64 alloy made by various process at +1V(SCE) in 20% H₂SO₄ (+ 0.1% HF); (a) CP-Ti in 20% H₂SO₄, (b) CP-Ti in 20% H₂SO₄ + 0.1% HF, (c) Ti-64 in 20% H₂SO₄, (d) Ti-64 in 20% H₂SO₄ + 0.1% HF.

Table 3 Donor density of CP-Ti and Ti-64

| | CP-TiR (cm ⁻³) | CP-TiF (cm ⁻³) | CP-TiA (cm ⁻³) | Ti-64R (cm ⁻³) | Ti-64F (cm ⁻³) | Ti-64A (cm ⁻³) |
|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 20% H ₂ SO ₄ | 3.31x10 ³⁰ | 3.12x10 ³⁰ | 6.89x10 ³⁰ | 3.06x10 ³⁰ | 2.88x10 ³⁰ | 3.23x10 ³⁰ |
| 20% H ₂ SO ₄ + 0.1% HF | 4.79x10 ³⁰ | 5.04x10 ³⁰ | 5.37x10 ³⁰ | 3.10x10 ³⁰ | 4.58x10 ³⁰ | 6.11x10 ³⁰ |

액 중에 용출됨에 따라 확산층을 만들어 나타나기 때문이다. 즉, 0.1% HF가 첨가됨에 따라 금속 표면에 보호적이지 않은 피막을 형성하는 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 8에 용액에 따른 제조 공정별 분극저항 값을 그래프로 나타내었다. CP-Ti재의 경우 (Fig. 8a), 20% H₂SO₄ 용액 중에는 단조재인 CP-TiF재가 가장 큰 분극저항을 보였고 (447 kΩ), 압연재, 적층가공재 순으로 분극저항이 감소하였다. 그런데 0.1% HF가 첨가된 용액 중에서는 단조재가 가장 큰 분극저항을 보였으나 그 값은 매우 작았다 (< 217 Ω). 한편 Fig. 8b에 나타낸 Ti-64합금의 경우, 20% H₂SO₄ 용액 중에는 압연재가 가장 큰 분극저항을 보였고 (453 kΩ), 적층가공재의 분극저항이 가장 작았다. 0.1% HF가 첨가된 용액 중에서는 단조재의 분극저항이 가

장 크게 측정되었으나 모두 작은 값을 보인다(< 275 Ω). 즉, 부식환경에 관계없이 적층가공재의 분극저항이 압연재와 단조재의 저항보다 대체적으로 작게 나타났다. 또한 Fig. 9에 제조 공정 별 부동태 피막의 반도체적 특성을 확인하기 위해 진행한 Mott-Schottky 결과를 나타내었다. 실험 결과, 용액의 환경과 무관하게 각 제조공정 별 CP-Ti과 Ti-64 모두 N-type의 반도체적 특성을 보인다. Table 3은 CP-Ti와 Ti-64의 donor density를 나타낸 표이다. CP-Ti와 Ti-64 모두 적층가공재의 donor density가 가장 높게 나타났다.

제조 공정 별 CP-Ti과 Ti-6Al-4V 합금의 전기화학적 특성에 미치는 HF의 영향을 요약해 보면, HF가 첨가됨에 따라 부동태 전류밀도와 임계 부동태 전류밀도가 모두 큰

폭으로 증가하였으며, 특히 적층가공재의 것이 기타 공정 재료에 비해 높은 값을 보였다. 또한 AC Impedance 측정 시 HF이 첨가됨에 따라 분극저항이 감소하였는데, 적층가공재의 분극저항이 가장 낮게 평가되었고 HF이 첨가된 환경에서는 Warburg Impedance가 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 압연재, 단조재, 적층가공재 등 제조공정별 CP-Ti 및 Ti-6Al-4V 합금에 대하여 미세조직, 분극 특성, 부동태 특성에 미치는 열처리 (760°C, 1시간 소둔 열처리 후 공랭)의 영향에 대해 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다;

1) 열처리에 따라서 CP-Ti 및 Ti-6Al-4V 합금의 분극 특성은 큰 변화가 없었으며 미세조직도 압연재를 제외하고는 변화가 거의 없었다. 한편 제조공정에 따라서는 CP-Ti 및 Ti-6Al-4V 합금의 미세조직이 서로 상이함에도 불구하고 20% H₂SO₄ 환경에서는 거의 유사한 분극 거동을 보였다. 즉, 본 시험 조건에서는 미세조직의 영향이 나타나지 않았다.

2) HF이 첨가됨에 따라 부동태 전류밀도와 임계 부동태 전류밀도가 모두 큰 폭으로 증가하였으며, 특히 적층가공재의 것이 기타 공정 재료에 비해 높은 값을 보였다. 또한 AC Impedance 측정 시 HF이 첨가됨에 따라 분극저항이 감소하였는데, 적층가공재의 분극저항이 가장 낮게 평가되었고 HF이 첨가된 환경에서는 Warburg Impedance가 나타났다.

감사의 글

이 연구는 2015년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원 (KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임 (10053656).

References

1. T. V. Ramana Rao, *Metal Casting: Principles and Practice*, pp. 1 - 3, New Age International, New Delhi (2007).
2. Z. Wusatowski, *Fundamentals of Rolling*, p. 1, Pergamon Press, Oxford (2013).
3. T. F. Waters, *Fundamentals of Manufacturing for Engineers*, p. 49 Taylor & Francis, London (2002).
4. ASTM F2792-12a, Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, ASTM, West Conshohocken, PA (2015).
5. I. Gibson, D. Rosen, and B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies*, p. 245, Springer, New York (2014).
6. D. M. Keicher and W. D. Miller, LENSTM moves beyond RP to direct fabrication, *Metal Powder Report*, 53:26 (1998).
7. G. K. Lewis, R. Nemeč, J. Milewski, D. J. Thoma, D. Cremers, and M. Barbe, *Proc. ICALEO '94*, p. 17, Laser Institute of America, Orlando (1994).
8. M. A. House, *Proc. Solid Freeform Fabrication Symposium*, p. 239, Austin, TX (1996).
9. M. J. Donachie Jr., *Titanium: a technical guide, 2nd ed.*, ASM international, Materials Park, Ohio (2000).
10. M. Levy, *Corrosion*, **23**, 236 (1967).
11. J. Vaughan, A. Alfantazi, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, B6 (2006).
12. Z. B. Wang, H. X. Hu, Y. G. Zheng, W. Ke, and Y. X. Qiao, *Corros. Sci.*, **103**, 50 (2016).
13. M. T. Jovanović, S. Tadić, S. Zec, Z. Mišković, and I. Bobić, *Mater. Des.*, **27**, 192 (2006).
14. H. Gong, K. Rafi, T. Starr, and B. Stucker, *Proc. 24th Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium —An Additive Manufacturing Conf.*, pp. 12 - 14, Austin, TX (2013).
15. S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, and Y. Oda, *Biomaterials*, **26**, 829 (2005).
16. R. Boyer, G. Welsch, and E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International, Materials Park, Ohio (1994).
17. D. J. Blackwood and L. M. Peter, *Electrochim. Acta*, **34**, 1505 (1989).
18. D. J. Blackwood, L. M. Peter, and D. E. Williams, *Electrochim. Acta*, **33**, 1143 (1988).
19. D. J. Blackwood, R. Greef, and L. M. Peter, *Electrochim. Acta*, **34**, 875 (1989).
20. A. Robin, J. L. Rosa, and H. R. Z. Sandim, *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 455 (2001).
21. H. H. Huang, *Biomaterials*, **23**, 59 (2002).
22. I. Gibson, D. Rosen, and B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies*, p. 266, Springer, New York (2014).