

타이타늄 합금에서 산소발생전위 지연이 부동태 피막 특성과 국부부식 저항성에 미치는 영향

오 유 수 · 서 동 일 · 이 재 봉[†]

국민대학교 공과대학 신소재공학부, 02707 서울시 성북구 정릉로 77
(2020년 4월 23일 접수, 2020년 5월 14일 수정, 2020년 5월 14일 채택)

Effect of Delayed Oxygen Evolution in Anodic Polarization on the Passive Film Characteristic and Localized Corrosion Resistance of Titanium Alloys

Yu Soo Oh, 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 April 23, 2020; Revised May 14, 2020; Accepted May 14, 2020)

The objective of this study was to investigate delayed oxygen evolution and localized corrosion resistance of titanium alloys by performing potentiodynamic polarization, potentiostatic polarization, and Mott-Schottky measurements. Delayed oxygen evolution was compared among titanium alloys, 316 stainless steel, and platinum. Difference in delayed oxygen evolution between titanium alloys and other metals was attributed to specific surface characteristic of each metal. Delayed oxygen evolution of titanium alloys resulted from the predominant process of ionic conduction over electronic conduction. The effect of oxygen evolution on localized corrosion of titanium alloys was investigated using electrochemical critical localized corrosion temperature (E-CLCT) technique. Mott-Schottky measurement was performed to clarify the difference in film properties between titanium alloys and stainless steels. Titanium alloys were found to have much lower donor density than stainless steels by 1/28. These results indicate that delayed oxygen evolution has little influence on the concreteness of passive film and the resistance to localized corrosion of titanium alloys.

Keywords: Corrosion, Oxygen evolution, Titanium, Polarization, Mott-Schottky

1. 서론

타이타늄 합금은 높은 비강도와 우수한 내식성으로 인하여 우주항공, 해양산업 및 의료산업 등에 널리 사용되고 있다 [1]. 타이타늄 합금의 우수한 내식성은 타이타늄이 지니고 있는 높은 산소 친화력 때문에 발생하는 산화피막에 기인하는데 [2], 이 산화피막은 높은 인가전위에서 안정된 부동태 구간을 유지한다. 타이타늄 합금의 산화피막에 대하여 많은 전기화학적 연구들이 수행되어져 왔다 [3-8]. 특히 Mazzarolo 등은 [5] 타이타늄 합금에 25 V의 높은 인가전위를 가해 산화피막의 특성을 연구하였는데 타이타늄 산화

피막의 생성은 이온전도과정(ionic conduction process)과 전자전도과정(electronic conduction process)의 경쟁에 의해 이루어지며 타이타늄 합금에서는 이온전도과정이 전자전도과정에 비해 우세하여 산소발생 지연 가능성을 언급하였으며 Transmission electron microscopy (TEM)을 이용하여 피막의 비정질 결정질 전이 및 인가전위와 피막 두께 간의 관계를 연구한 바 있다.

수용액에 침지되어 있는 금속에 높은 양극전위를 인가하게 되면 물의 전기분해에 의하여 금속 표면에 산소가 발생하게 되는데 [9], 백금이나 금 같은 귀금속의 경우 인가전위를 높여감에 따라 금속 표면에서 산소가 발생하며 전류가 증가하는 현상이 관찰되지만 타이타늄 합금의 경우는 인가전위를 높여도 전류가 증가하지 않고 부동태가 형성이 되어 일정한 부동태 전류 구간을 유지한다 [6-9]. Seo와 Lee는 [8]

[†]Corresponding author: leejb@kookmin.ac.kr

오유수: 학사과정, 서동일: 박사과정, 이재봉: 교수

Ti-6Al-4V 합금에 전위를 9 V_{SCE} 까지 동전위 분극 시험을 실시하였는데 9 V_{SCE} 까지 전위를 인가하였음에도 부동태 피막 파괴에 따른 급격한 전류의 증가는 확인하지 못하였다. 인가전위를 증가시킴에 따라 타이타늄 합금 표면의 산소발생량은 다른 부동태 금속인 스테인리스 강과 많은 차이를 보이는데 이는 서로 다른 부동태 피막의 특성의 차이 때문이다. 그러나 타이타늄 합금에 높은 양극전위를 인가하여 표면에서 발생하는 산소의 거동에 대한 연구는 찾아보기가 어렵다. 더욱이 타이타늄 합금의 경우 공식이나 틸부식과 같은 국부부식이 발생하는 전위가 산소가 발생하는 전위보다 높게 형성되기 때문에 [6-8] 국부부식이 발생하는 전위가 산소발생전위보다 낮은 다른 부동태 금속들에 비하여 금속 표면에서의 산소발생이 국부부식에 미치는 영향도 연구된 바가 많지 않다.

타이타늄 합금은 3D 프린팅이라 알려진 적층가공 방법에 의하여 제조되기도 하는데 [10], 적층가공 타이타늄 합금은 급속한 냉각에 따른 마르텐사이트상의 형성으로 내식성을 감소시켜 나타내어 기존의 절삭가공 타이타늄 합금과 상이한 부식 특성을 나타낸다 [6-8]. 이와 같은 적층가공 타이타늄 합금은 내식성 측정을 위하여 국부부식 저항성을 평가하기 위하여 개발된 새로운 방법인 임계국부부식온도(Electrochemical critical localized corrosion temperature) 측정방법 [11,12]이 제안되었으며 ISO/FDIS 22910에 등재된 바 있다. 임계국부부식온도 측정의 경우 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 국부부식을 발생시키기 위한 인가전위는 2.8 V_{SCE} 였는데, 이는 물의 전기분해에 따른 산소발생전위(0.63 V_{SCE})보다 매우 높기 때문에 타이타늄 합금 표면에서 산소발생에 따른 양극전류의 증가가 국부부식 발생으로 인한 양극전류 증가에 영향을 줄 수 있으므로 이에 대한 가능성을 조사할 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 타이타늄 합금에 양극전위를 인가하여 산소발생 시작전위를 실험적으로 측정하고 스테인리스 강, 백금과 같은 다른 금속들의 경우와 비교하여 타이타늄 합금의 경우 산소발생이 다른 금속에 비하여 특별히 높은 양극전위에서 이루어지는 원인을 밝히고자 한다. 또한 적층가공 타이타늄 합금의 국부부식을 측정하는 방법인 임계국부부식온도 측정에 산소발생 혹은 산소발생의 지연이 임계국부부식온도 값에 영향을 미치는지를 조사하고자 한다. 산소발생 지연 현상을 측정하기 위하여 적층가공 CP-Ti, 절삭가공 CP-Ti, 적층가공 Ti-6Al-4V 합금, 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금, 316 스테인리스 강, 그리고 백금의 동전위 분극시험을 0.6 M NaCl과 0.6 M Na_2SO_4 에서 실시하였고 시험에 사용된 타이타늄 합금들과 316 스테인리스 강 간의 부동태 피막의 견고성 상호 비교를 위하여 Mott-Schottky 시험 [13,14]을 실시하였다. 또한 ISO/FDIS 22910을 통하여 측정된 타이타늄 합금의 임계국부부식온도를 중심으로

더 높은 온도와 더 낮은 온도에서 정전위 실험을 실시하여 전류의 변화를 측정하고 산소발생에 따른 전류가 국부부식 온도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 및 실험용액 준비

본 실험에서는 적층가공과 절삭가공된 Ti-6Al-4V 합금 및 CP-Ti를 25 mm × 25 mm × 2 mm (두께)의 판 형태로 절단하여 시편으로 사용하였다. 이 외에도 비교 및 평가를 위해 15 mm × 15 mm × 1.5 mm (두께)의 316 스테인리스 강과 45 mm × 1.6 mm (지름) 크기인 와이어 형태의 백금(Pt) 시편도 함께 준비하였다.

모든 시편은 600 grit 연마지까지 습식연마를 한 뒤 2차 증류수로 세척을 하여 공기 중에서 건조시켰으며, 동전위 분극시험에서는 0.6 M NaCl 수용액과 0.6 M Na_2SO_4 수용액, 정전위 시험에서는 25 wt% NaCl 수용액, 그리고 Mott-Schottky 시험에서는 0.6 M Na_2SO_4 수용액을 각각 사용하였다.

2.2 동전위 분극시험

Gamry사의 전위차계(PCIB-4750)를 사용하여 적층가공과 절삭가공된 Ti-6Al-4V 합금 및 CP-Ti, 316 스테인리스 강 그리고 Pt 와이어를 모든 면이 노출되도록 각각 셀에 장착하여 동전위 분극시험을 실시하였다. 상대전극은 탄소봉, 기준전극은 포화카로멜전극을 사용하였으며 적층가공과 절삭가공된 Ti-6Al-4V 합금 및 CP-Ti는 측정된 개방전위(open circuit potential) 기준으로 200 mV 아래 (-0.2 V_{OCP})에서 시작하여 포화카로멜전극(SCE; 0.242V vs. standard hydrogen electrode) 기준으로 5 V_{SCE} 까지 동전위 분극시험을 실시하였고, 316 스테인리스 강과 Pt 와이어 시편의 경우 측정된 개방전위 기준으로 200 mV 아래 (-0.2 V_{OCP})에서 시작하여 포화카로멜전극 기준으로 공식전위 또는 2.5 V_{SCE} 까지 1 mV/sec의 주사속도로 양극 방향으로 상온에서 공기 중에 노출시킨 상태로 동전위 분극 시험을 각각 실시하였다.

2.3 정전위 시험

산소발생이 임계국부부식온도 측정에 [11] 미치는 영향을 알아보기 위하여 적층가공된 Ti-6Al-4V 합금을 상대전극은 탄소봉, 기준전극은 포화카로멜전극을 사용하여 질소로 탈기된 25 wt% NaCl 수용액에서 40 °C, 50 °C와 60 °C의 일정한 온도를 각각 유지시킨 상태에서 2.8 V_{SCE} 의 전위(임계국부부식온도(53 °C))를 인가하여 정전위 분극시험을 각각 실시하였다.

2.4 Mott-Schottky 시험

Gamry사의 전위차계(PCIB-4750)를 사용하여 적층가공된 Ti-6Al-4V 합금, 절삭가공된 Ti-6Al-4V 합금 그리고 316 스테인리스 강을 노출면적이 1 cm²이 되도록 하여 Mott-Schottky 시험을 실시하였다. 상대전극은 백금전극을, 기준전극은 포화카로멜전극을 사용하였고, Fig. 1b (타이타늄 합금의 경우)와 Fig. 2a (316 스테인리스 강의 경우)의 동전위 분극곡선에서 부동태 영역에 위치한 1 V_{SCE}를 피막형성전위로 선택하여 2시간동안 피막을 성장시킨 후 피막의 캐패시턴스를 측정하였다. 교류전압 진폭을 10 mV로 지정하였고 1000 Hz의 주파수로 피막형성전위로부터 50 mV씩 음극방향으로 전위를 -1 V_{SCE}까지 낮춰가면서 시험을 실시하였다.

3. 실험결과

3.1 타이타늄 합금과 다른 금속들의 산소발생전위 측정

Fig. 1은 적층가공과 절삭가공된 Ti-6Al-4V 합금 및

CP-Ti를 0.6 M NaCl (Fig. 1a)과 0.6 M Na₂SO₄ 수용액 (Fig. 1b)에 침지하여 동전위 분극곡선을 각각 그린 결과이고 Fig. 2a는 316 스테인리스 강을 0.6 M NaCl과 0.6 M Na₂SO₄ 수용액에, Fig. 2b는 Pt 와이어를 0.6 M NaCl과 0.6 M Na₂SO₄ 수용액에 각각 침지하여 동전위 분극곡선을 그린 결과이다. NaCl 용액에서 공식이 발생한 316 스테인리스 강을 제외한 시험에 사용된 모든 시편들은 양극분극 중 부동태 전위 구간이 끝난 후 전류가 증가하기 시작하는 전위 지점에서 산소발생이 관찰되었다. Fig. 1을 보면 적층가공과 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금 및 CP-Ti의 분극곡선이 재료가공법(절삭가공 또는 적층가공 방법), 타이타늄 합금의 종류(Ti-6Al-4V 합금 또는 CP-Ti)와 시험에 사용된 수용액의 종류에 상관없이 모두 일치되는 곡선들이 그려졌고 산소가 발생하기 시작하는 전위는 2.8 V_{SCE}의 값을 나타내었다. Nernst의 식 [9]을 통하여 계산한 물 분해에 따른 이론산소발생전위는 0.6 M NaCl (pH=6.1) 수용액에서는 0.63 V_{SCE}, 0.6 M Na₂SO₄ (pH=6.7) 수용액에서는 0.59 V_{SCE}의 값을 갖는데 실제로 타이타늄 합금에서 산소가 발생하는 전위(2.8 V_{SCE})는 계산값보다 매우 높게 측

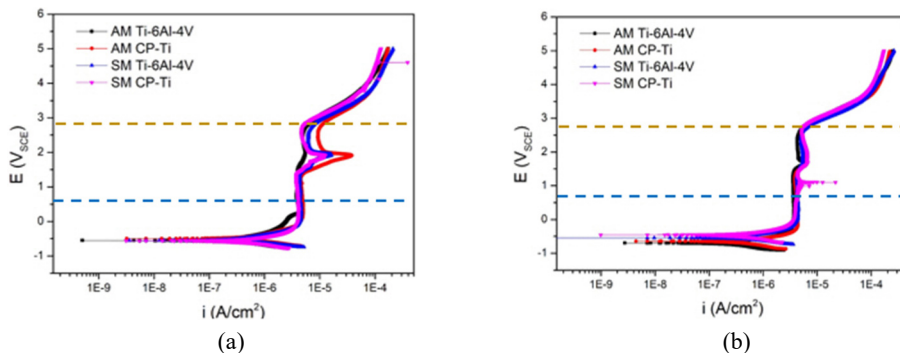


Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves of titanium alloys (AM Ti-6Al-4V, AM CP-Ti, SM Ti-6Al-4V, SM CP-Ti) in (a) 0.6 M NaCl aqueous solution and (b) 0.6 M Na₂SO₄ aqueous solution. Blue line is theoretical oxygen evolution potential and yellow line is actual oxygen evolution potential. (Where AM and SM means additive manufacturing and subtractive manufacturing, respectively.)

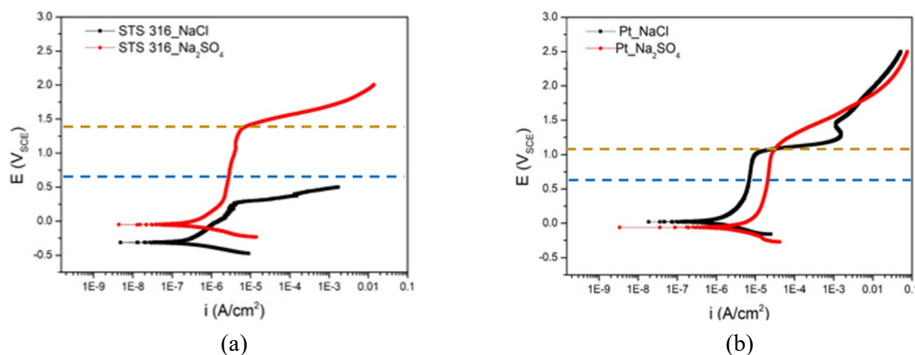


Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves of (a) 316 stainless steel and (b) Pt wire in 0.6 M NaCl and 0.6 M Na₂SO₄ aqueous solution. Blue line is theoretical oxygen evolution potential and yellow line is actual oxygen evolution potential.

정이 되었고 더욱이 타이타늄 합금의 경우는 316 스테인리스 강 또는 백금보다 산소가 발생하기 시작하는 전위가 2배 높게 측정이 되어 이론산소발생전위와 실제산소발생전위 간의 차이는 2.28 V의 값을 나타내었다. Fig. 2a는 316 스테인리스 강의 분극곡선으로, 0.6 M NaCl 수용액에서 실시한 시험에서는 산소가 발생하기 시작하는 이론산소발생전위(0.63 V_{SCE})보다 낮은 전위에서 전류의 증가가 관찰되어 공식전위를 확인하였으나 0.6 M Na_2SO_4 수용액에서는 이론산소발생전위(0.59 V_{SCE})보다 높은 1.36 V_{SCE} 에서 실제 산소의 발생이 관찰되었다. Fig. 2b를 보면 Pt 와이어의 경우에는 두 수용액 모두 이론산소발생 계산 값보다 높은 1.12 V_{SCE} 에서 산소발생이 관찰되었다. 이론산소발생전위와 실제산소발생전위 간의 차이는 0.6 M Na_2SO_4 수용액에서 316 스테인리스 강은 0.77 V, Pt 와이어는 0.53 V이었으며 0.6 M NaCl 수용액에서의 Pt 와이어의 경우는 0.49 V로, 2.28 V의 차이를 나타내는 타이타늄 합금에 비해 비교적 작은 값을 나타내었다.

3.2 정전위 시험

적층가공 Ti-6Al-4V 합금에 대한 ISO/FDIS 22910 [11]에 따르면 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 임계국부부식 온도 측정의 경우 국부부식 발생에 대한 인가전위는 2.8 V_{SCE} 이므로 Fig. 3은 적층가공 Ti-6Al-4V 합금에 40 °C, 50 °C와 60 °C에서 2.8 V_{SCE} 의 정전위를 각각 인가하여 시간에 따른 전류밀도를 나타낸 것이다. 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 임계국부부식 온도 측정의 경우 53 °C를 [12] 나타내기 때문에 53 °C 부근의 온도, 그 이하와 이상의 온도에서 각각의 전류밀도의 거동을 보기 위하여 위와 같은 온도들을 설정하였다. 40 °C에서 실시한 정전위 시험에서는 시편 전체에서 산소가 발생하였으나 낮은 전류가 일정하게 유지되

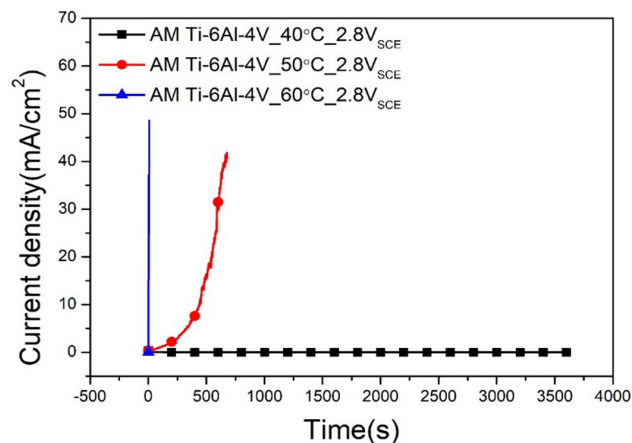


Fig. 3 Potentiostatic polarization results of AM Ti-6Al-4V alloys with the applied potential of 2.8 V_{SCE} at 40 °C, 50 °C and 60 °C in 25 wt% NaCl aqueous solution.

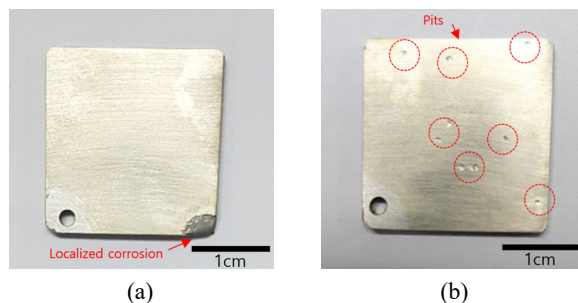


Fig. 4 Localized corrosion and pitting corrosion of AM Ti-6Al-4V alloy after potentiostatic polarization tests at (a) 50 °C and (b) 60 °C.

었고 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 임계국부부식온도에 근접한 50 °C에서 실시한 정전위 시험에서는 Fig. 4a와 같이 국부부식이 발생하며 전류밀도가 계속 상승하였다. 60 °C에서 실시한 정전위 시험에서는 시험 시작과 동시에 급격한 전류의 증가가 관찰되어 즉시 실험을 종료한 후 관찰한 시편의 표면은 Fig. 4b와 같이 시편 여러 지역에서 공식이 동시에 발생하였음을 알 수 있었다.

3.3 Mott-Schottky 시험

Fig. 5는 0.6 M Na_2SO_4 수용액에서 1 V_{SCE} 의 인가전위 하에서(Fig. 1b, Fig. 2a 참조) 피막을 2시간 동안 성장시킨 후 측정된 적층가공 Ti-6Al-4V 합금, 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금 그리고 316 스테인리스 강의 Mott-Schottky plot이다. 캐패시턴스 제곱의 역수에 대하여 전위로 표현된 도표의 기울기를 통하여 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금과 적층가공 Ti-6Al-4V 합금 그리고 316 스테인리스 강의 donor 농도를 구하였다 [13]. 그 결과 가장 큰 양의 기울기 값을 갖는 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금의 donor 농도가 0.79 ×

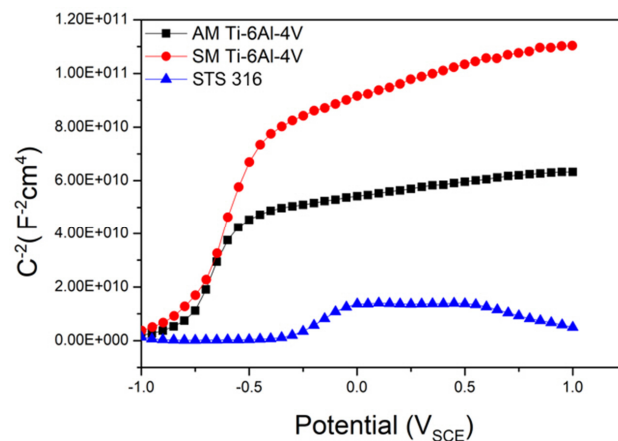


Fig. 5 Mott - Schottky plots of AM and SM Ti-6Al-4V alloys and 316 stainless steel with passive films formed at film formation potentials (1 V_{SCE}) for 2 hours in 0.6 M Na_2SO_4 aqueous solution.

$10^{19}/\text{cm}^3$ 로 계산이 되었고, 적층가공 Ti-6Al-4V 합금은 $1.03 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 의 donor 농도를, 가장 작은 양의 기울기 값을 가지는 316 스테인리스 강은 donor 농도가 $28.2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 로 제일 높게 계산되었다.

4. 고찰

4.1 절삭가공 및 적층가공 타이타늄 합금의 동전위 분극 시 산소발생의 지연

산소에 대한 친화력이 높은 타이타늄의 경우 Mazzarolo 등에 따르면 [5] 타이타늄 기지와 부동태 피막이 전해질과 접촉할 경우 Fig. 6에서와 같이 Ti^{4+} 이온이 전해질로부터 온 산소이온과 결합하여 TiO_2 산화피막이 성장하는 이온전도과정과 전해질 내의 산소이온이 전자를 산화피막에 전달 후 산소원자들이 산소분자를 형성하여 산화피막 표면에서 산소기체로 방출되는 전자전도과정이 작용하는데 만약 이온전도과정이 더욱 우세하게 작용하면 Nernst의 식으로 계산한 이론산소발생전위까지 인가전위를 증가시켜도 산소발생이 관찰되지 않는다. 인가전위를 계속 증가시켜 $2.8 V_{\text{SCE}}$ 에 이르러서야 전류의 증가와 산소발생이 관찰된다. 따라서 타이타늄의 경우는 이론산소발생전위에 이르러도 산소발생이 관찰되지 않고 인가전위를 계속 상승시켜도 이온전도과정이 전자전도과정을 압도하여 산소발생을 지연시키게 된다. 동전위 분극곡선 시험에서 타이타늄 표면에서 산소가 발생이 관찰되기 시작하는 전위인 $2.8 V_{\text{SCE}}$ 부터는 전류가 증가하는 것으로 보아 산화피막의 성장보다 타이타늄의 피막 표면에서 산소이온이 전자를 잃고 산소분자가 되어 산소기포가 발생하는 전자전도과정이 비로소 작용하

기 시작하는데 이를 스테인리스 강과 비교하면 타이타늄의 산소 친화력이 스테인리스 강보다 강하여 부동태 피막의 성장과 함께 산소발생의 지연이 더욱 크게 이루어지므로 산소발생이 관찰되는 전위가 스테인리스 강보다 높게 관찰되는 것으로 판단된다.

4.2 적층가공 타이타늄 합금의 국부부식온도측정 시 산소발생이 국부부식발생에 미치는 영향

타이타늄 합금의 산소발생이 임계국부부식온도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 임계국부부식온도인 53°C 부근의 40°C , 50°C 와 60°C 에서 정전위 시험을 각각 실시한 결과 임계국부부식온도 이하의 온도인 40°C 분위기의 정전위 시험에서는 산소발생에 따라 작은 전류가 일정하게 유지되었는데 이는 상온에서 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 측정된 산소가 발생하기 시작된 전위가 $2.8 V_{\text{SCE}}$ 이므로, 40°C 에서는 전자전도과정이 작동하여 산소가 발생하는 것으로 생각할 수 있다. 임계국부부식온도에 근접한 50°C 분위기의 정전위 시험에서는 국부부식이 시작되어 전류의 증가가 확인되었는데 비록 전자전도과정에 의해 산소가 적층가공 Ti-6Al-4V 합금 표면에 발생하더라도 시험 온도가 국부부식이 발생하는 임계국부부식온도 부근이기 때문에 산소발생보다는 국부부식에 따른 전류의 증가가 압도적이라 판단된다. 60°C 분위기의 정전위 시험은 임계국부부식온도 이상의 온도에서 실시한 시험이기 때문에 50°C 분위기의 정전위 시험보다 더욱 급박하게 전류가 증가하였고 이 또한 산소의 발생에 관계 없이 국부부식 발생에 따른 전류증가에 주로 기인하는 것임을 확인할 수 있었다. 따라서 타이타늄 합금의 산소발생은 타이타늄 합금의 국부부식 발생에 영향을 주지 않으며 대부분의 전류 증가는 산소발생이 아니라 부동태 피막의 견고성과 피막 파괴에 따른 것으로 판단된다.

4.3 적층가공된 Ti-6Al-4V 합금의 산소발생전위의 지연이 부동태 피막 견고성에 미치는 영향

적층가공 타이타늄 합금의 정전위 시험은 타이타늄 합금에서 인가전위 $2.8 V_{\text{SCE}}$ 를 일정하게 유지하면서 측정하게 되는데, 시험 결과 임계국부부식온도 부근 혹은 이상의 온도에서는 전류가 급증하여 산소발생에 따른 전류의 기여도는 부식에 따른 기여도보다 낮다고 판단되었다. 이는 타이타늄 합금의 부동태 피막의 견고성 때문이라 생각되어 Mott-Schottky 시험을 통하여 316 스테인리스 강과 타이타늄 합금 간의 피막 견고성을 비교하였다. 타이타늄 합금과 스테인리스 강의 부동태 피막은 n형 반도체 성질을 나타내는데 [14,15] n형 반도체의 경우 Mott-Schottky 관계식은 식 (1)과 같다.

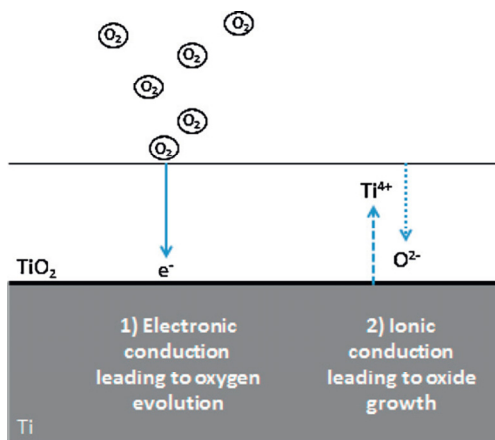


Fig. 6 Schematic diagram of the conduction process taking place during titanium oxide growth. Electronic conduction within the oxide produces oxygen evolution at the oxide-electrolyte interface and does not contribute to oxide thickening. Ionic conduction results in inward migration of oxygen ions and outward migration of titanium ions and it is responsible for oxide growth [5].

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 e N_d} \left(V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (1)$$

여기서 ϵ 은 각 합금의 부동태 피막의 유전상수이고 ϵ_0 는 진공에서의 유전율 (8.854×10^{-14} F/cm), A 는 노출면적, e 는 전자의 전하량 (1.6×10^{-19} C), V 는 인가전위, V_{fb} 는 플랫밴드 전위, k_B 는 볼츠만 상수 (1.38×10^{-23} J/K), T 는 절대온도이다. 타이타늄 합금에 형성된 부동태 피막의 유전상수는 85로 [13], 스테인리스 강에 형성된 부동태 피막의 유전상수는 크롬 산화막과 철 산화막의 유전상수를 고려하여 12로 사용하였다 [11].

Nd는 n형 반도체의 특성을 나타내게 해주는 donor의 농도를 뜻한다. Macdonald의 [16] point defect model (PDM)에 따르면 부동태 피막은 산소 또는 양이온 공공을 지니고 있는데 이는 피막에 각각 donor 또는 acceptor로 작용한다. 이는 n형 반도체의 경우 donor 농도가 높아지면 부동태 피막에 산소 공공이 증가하는 것을 뜻한다. Fig. 7은 식 (1)을 이용해 계산된 0.6 M Na_2SO_4 수용액에서 $1V_{SCE}$ 의 피막 형성전위로 2시간 동안 성장시킨 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금, 적층가공 Ti-6Al-4V 합금과 316 스테인리스 강에 대한 부동태 피막의 donor 농도이다. 타이타늄 합금 중 적층가공 Ti-6Al-4V 합금은 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금보다 donor 농도가 비교적 높아 부동태 피막의 견고성이 떨어진다는 것을 의미한다. 또한 316 스테인리스 강은 절삭가공 및 적층가공 Ti-6Al-4V 합금에 비해 약 28배 높은 donor 농도를 가진다. 이는 스테인리스 강보다 타이타늄 합금의 부동태 피막의 견고성이 매우 높다는 것을 의미한다. A. Mazzarolo 등에 따르면 [5] 타이타늄 합금의 피막생성기구를 전자전도와 이온전도의 경쟁으로 설명하고 있는데 두가지 전도과정 중 만약 이온전도가 전자전도에 비하여 어느 정도 우세하느냐에 따라 피막의 성장과 견고성이 결정된다는 것이다. 타이타늄 합금

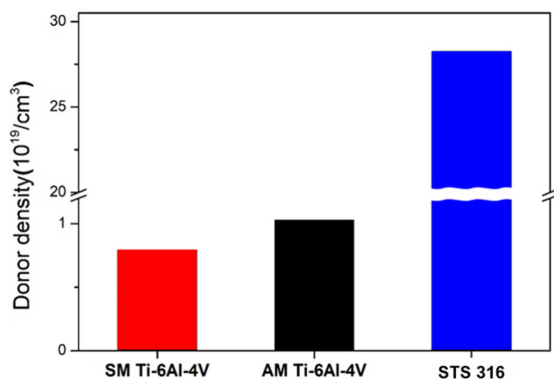


Fig. 7 Donor densities of AM and SM Ti-6Al-4V alloys and 316 stainless steel with passive films formed at film formation potentials ($1V_{SCE}$) for 2 hours in 0.6 M Na_2SO_4 aqueous solution.

의 내식성이 스테인리스강보다 월등히 뛰어난 이유는 타이타늄 합금이 스테인리스강 보다 이온전도가 더욱 활성화되는 것으로 생각되는데 이는 타이타늄 합금의 donor 농도가 스테인리스강의 donor 농도의 1/28에 불과하다는 본 연구의 Mott-Schottky 실험 결과와도 잘 일치한다. 양극분극 시 타이타늄 합금의 실제 산소발생 전위가 스테인리스강의 전위에 비하여 더 높은 인가전위를 가지는 것도 타이타늄 합금 표면에서 산소 기포가 발생하는 기구인 전자전도 보다 피막성장과 관련된 이온전도의 활성화가 스테인리스강 보다 더 크기 때문인 것으로 판단된다. 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 경우 임계국부부식온도(53°C)보다 낮은 40°C 의 정전위 시험에서 시편 전체적으로 산소는 발생하지만 견고한 부동태 피막 때문에 전류밀도가 유지되지만 임계국부부식온도 근처인 50°C 에서는 산소발생과 부동태 피막의 파괴가 동시에 일어나며 전류밀도가 계속 증가하였고, 임계국부부식온도보다 높은 60°C 에서는 시험 시작과 동시에 시편 여러 지역에서 부동태 피막의 파괴에 따른 공식이 발생하며 산소발생보다 부식에 의한 기여도가 훨씬 커 전류가 급증하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 산소발생전위의 지연은 부동태 피막을 견고하게 하여 국부부식 저항성의 향상에 영향을 주지만 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 임계국부부식온도 측정 시에는 산소발생이 임계국부부식온도 측정값에 별다른 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

5. 결론

1. 타이타늄 합금에서 실제산소발생전위와 이론산소발생전위의 차이는 316 스테인리스 강과 백금에 비해 큰 값을 나타낸다. 이는 타이타늄 합금이 양극분극 시 이론산소발생전위 구간에서 피막 성장을 담당하는 이온전도과정이 전자전도과정보다 우세하게 작용하기 때문인데 이는 타이타늄 합금의 산소에 대한 강한 친화력 때문이다.
2. 타이타늄 합금의 강한 내식성은 스테인리스강의 donor 농도의 1/28에 불과한 측정값으로부터 산소발생 지연을 일으키는 이온전도과정의 활성화가 피막의 견고성을 향상시킨다는 것을 알 수 있다. 정전위 시험 결과 타이타늄 합금의 산소발생 지연은 국부부식온도 측정값에 영향을 주지 않는데 이는 적층가공 타이타늄 합금의 임계국부부식온도 이상의 온도의 정전위 시험에서 나타나는 급격한 전류의 증가에 산소발생보다 부식에 의한 전류의 증가가 매우 큰 기여도를 가지기 때문이다.

감사의 글

이 연구는 2019년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구입니다. (20006868) 이에 감사드립니다.

References

1. C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, p. 333, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
<https://doi.org/10.1002/3527602119.ch13>
2. A. Cigada, M. Cabrini and P. Pedferri, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **3**, 408 (1992).
<https://doi.org/10.1007/BF00701236>
3. B. Roh and D. D. Macdonald, *J. Solid State Electrochem.*, **23**, 1967 (2019).
<https://doi.org/10.1007/s10008-019-04254-0>
4. W. Yang and W. Hwang, *Corros. Sci. Tech.*, **12**, 203 (2013).
<https://doi.org/10.14773/cst.2013.12.5.203>
5. A. Mazzarolo, M. Curioni, A. Vicenzo, P. Skeldon, and G. E. Thomson, *Electrochim. Acta*, **75**, 288 (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.114>
6. D.-I. Seo and J.-B. Lee, *Corros. Sci. Tech.*, **17**, 129 (2018).
<https://doi.org/10.14773/cst.2018.17.3.129>
7. D.-I. Seo and J.-B. Lee, *Corros. Sci. Tech.*, **18**, 110 (2019).
<https://doi.org/10.14773/cst.2019.18.3.110>
8. D.-I. Seo and J.-B. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, C428 (2019).
<https://doi.org/10.1149/2.0571913jes>
9. D. A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*, p. 119, Macmillan Pub. Co., New York (1992).
10. T. J. Horn and O. L. Harrysson, *Sci. Prog.*, **95**, 255 (2012).
<https://doi.org/10.3184/003685012X13420984463047>
11. ISO/FDIS 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 (2020).
<https://www.iso.org/standard/74150.html>
12. J. -B. Lee, D. -I. Seo, and H. -Y. Chang, *Met. Mater. Inter.*, **26**, 39 (2020).
<https://doi.org/10.1007/s12540-019-00484-z>
13. J.-B. Lee and S.-I. Yoon, *Mater. Chem. Phys.*, **122**, 194 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.02.033>
14. N. Ibrîş, *Russ. J. electrochem.*, **39**, 430 (2003).
<https://doi.org/10.1023/A:1023330610633>
15. A. M. Schmidt, D. S. Azambuja, and E. M. Martini, *Corros. Sci.*, **48**, 2901 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.10.013>
16. D. D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3434 (1992).
<https://doi.org/10.1149/1.2069096>