

마이크로 드로플릿 셀 기법과 임계공식온도 측정 기법을 이용한 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 내식성 평가

서 동 일 · 이 재 봉[†]

국민대학교 공과대학 신소재 공학부, 02707 서울시 성북구 정릉로 77
(2018년 4월 17일 접수, 2018년 5월 17일 수정, 2018년 5월 17일 채택)

Ti-6Al-4V Alloy Fabricated by Additive Manufacturing Method Using Micro-droplet Cell and Critical Pitting Temperature Techniques and Evaluation of its Resistance to Corrosion

Dong-Il Seo and Jae-Bong Lee[†]

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

(Received April 17, 2018; Revised May 17, 2018; Accepted May 17, 2018)

The resistance to corrosion of additive manufactured (3D printing) Ti-6Al-4V alloys was investigated using micro-electrochemical tests. In terms of corrosion resistance, the acicular martensitic α' phase in such additive manufactured Ti-6Al-4V was the focus of attention, and its behavior was distinct from that of conventional subtractive manufactured Ti-6Al-4V. To order to identify α' phase, XRD tests were performed and micro Vickers hardness was measured for different grains (bright and dark grains) in the additive manufactured Ti-6Al-4V alloy. Micro-electrochemical tests were performed to measure corrosion resistance of bright and dark grains in the additive manufactured Ti-6Al-4V alloy with specially designed electrochemical micro-droplet cell. Critical pitting temperature (CPT) measurement was performed to evaluate the resistance to pitting corrosion of additive manufactured Ti-6Al-4V alloys with different volumes of α' phase and subtractive manufactured Ti-6Al-4V alloy. The dark grains of the laminated Ti-6Al-4V alloy distributed broader than the bright grains measured with low microhardness. The dark grains of the Ti-6Al-4V alloy, which was rich in martensite α' , had lower general corrosion and pitting resistance than bright grains. As the fraction of martensite α' phase increased, the resistance to the pitting corrosion decreased.

Keywords: Additive manufacturing, Ti-6Al-4V, Corrosion Resistance, α' , Micro-droplet cell

1. 서론

타이타늄 합금은 가볍고 높은 강도를 가져 해양산업, 우주항공 그리고 의료용 임플란트 등에 사용되고 있다 [1-4]. 그러나 다른 합금들에 비해 상대적으로 고가인 타이타늄 합금은 기존 절삭가공으로 제조할 시 재료의 낭비가 많아 최근에 들어 3D 프린팅이라고 알려진 적층가공이라는 새로운 공정으로 타이타늄 합금을 제조하고 있다. 적층가공은

레이저 혹은 전자빔을 주사하여 재료의 분말을 용해하고 냉각시키는 방법을 이용하여 적층하므로 원하는 형상의 제품을 제조하는 공정인데 기존 절삭가공 공정에 비하여 사용되는 재료의 양이 1/20로 줄어드는 장점이 있다 [5]. 그러므로 많은 산업 현장에서 적층가공으로 제조된 타이타늄 합금 제품의 사용이 증가하고 있다. 적층가공으로 제조된 타이타늄 합금 제품을 평가하기 위하여 기존 공정인 절삭가공으로 제조된 타이타늄 합금과 적층가공으로 제조된 타이타늄 합금의 물성을 비교하는 연구는 현재 기계적 성질에 대한 연구가 주를 이루고 있고 적층가공 타이타늄 합금이

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

절삭가공 타이타늄 합금보다 기계적 성질이 동등하거나 더 우수하다는 연구 결과들이 많이 보고되고 있지만 [6] 적층가공 타이타늄 합금의 내식성 평가에 관한 연구는 아직 많지 않고 타이타늄 합금 중 광범위하게 쓰이는 Ti-6Al-4V 합금에 대해서도 내식성 평가에 관한 연구는 수가 매우 적은 실정이다 [7].

Ti-6Al-4V 합금의 내식성은 Ti-6Al-4V 합금이 지니는 이상(dual phase)조직에 영향을 받는데 적층가공 Ti-6Al-4V 합금은 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금에 존재하는 α (HCP)상과 β (BCC)상 [8] 외에 적층가공 공정 중 급속한 냉각에 의하여 생성된 α' (HCP)상이라는 에너지 상태가 높은 마르텐사이트 상이 존재하며 [9] 이로 인하여 적층가공 Ti-6Al-4V 합금은 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금과는 매우 다른 부식 특성을 나타낼 가능성이 존재한다. 또한 분말을 용해하여 제조하는 적층가공 과정에서 공공이 발생할 가능성도 존재할 수 있다. 본 연구에서는 μm^2 면적의 미세극부부위의 내식성을 평가 할 수 있는 장비인 마이크로 드로플릿 셀 기법을 이용하여 [10,11] 전기화학적 실험을 실시하므로 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 미세 결정립내의 α' 상의 분포에 따른 결정립간의 균일부식과 공식 저항성을 측정하고자 한다. 마이크로 드로플릿 셀 기법은 Kim과 Lee 등이 이 기법을 이용하여 스테인리스 강 표면에 존재하는 계면물 주위의 미세부식 저항성을 측정한 바 있고 [10] Park 및 Kwon등이 이 장비를 이용하여 다결정 아연표면에서 서로 다른 결정학적 방위를 가진 결정립의 미세 부식 특성을 연구한 바 있다 [11]. 그러므로 이 마이크로 드로플릿 셀 기법을 사용하면 적층가공된 Ti-6Al-4V 합금내에서 α' 상이 많은 분포하는 지역과 그렇지 않은 지역을 선택 하여 각각의 전기화학적 특성을 측정, 비교 할 수 있다. 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 공식 저항성은 임계공식온도 측정을 통하여 평가하는데 이 방법은 Flushed Port Cell을 사용하여 온도를 낮은 온도에서 높은 온도로 증가 시키면서 부동태 피막이 파괴되어 전류가 급격히 증가하는 온도인 임계공식온도를 측정 비교하므로 평가 할 수 있는 실험 방법이다 [12].

본 연구는 절삭가공과 적층가공된 Ti-6Al-4V 합금을 광학현미경, FE-SEM을 통하여 미세조직 관찰 비교 하고, 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 생성된 상을 파악하기 위하여 XRD 측정을 하였고 결정립내의 α' 상의 분포 정도를 판단하기 위하여 각 결정립에 비커스미세경도(Vickers microhardness, HV) 측정을 실시하였다. 마이크로 드로플릿 셀 기법을 통하여 3.5wt% NaCl 수용액 분위기 하에서 결정립과 같은 미세 부위에서의 동전위 분극곡선 실험, 선형분극 실험 그리고 교류 임피던스 실험을 실시하였고 임계공식 온도 측정을 실시하여 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금과 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 공식 저항성을 비교하여 평가하였다. 이러한 전기화학적 실험들을 통하여 적층가공한

Ti-6Al-4V 합금과 절삭가공한 Ti-6Al-4V 합금에 대한 균일부식 저항성과 공식저항성을 비교하여 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 시편과 실험용액 준비

3D 프린팅 적층가공 방법에는 분말을 받침대인 bed 에 도포한 후 레이저 혹은 전자빔으로 용해 응고하여 3D 형상 제품을 제조하는 Powder bed fusion (PBF) 방식과 분말을 레이저 혹은 전자빔과 함께 분사하여 제조하는 Directed energy deposition (DED) 방식이 있는데 본 연구에서는 국내에서 개발된 DED 방식의 한 종류인 DMT(Laser-aided Direct Metal Tooling) 방식을 사용하여 적층가공 Ti-6Al-4V 합금을 제조하였다. DMT 적층가공 제조공정은 적층 시스템(InssTek, MX-4, Korea)을 이용하여 아르곤 분위기 하에서 460W의 레이저 출력과 0.85 m/min의 주사속도로 Ti-6Al-4V 합금 분말(C:0.011, Fe:0.18, Al:6.1, V:3.7, Sn:0.01, Ti: Bal, wt%)을 레이저와 동시에 분사하여 적층을 하였다. 본 실험에서는 적층방향에 평행하게 절단한 Ti-6Al-4V 합금의 수직면을 시편으로 사용하였는데 적층된 잉곳을 와이어 커팅으로 25 mm X 25 mm X 2 mm(두께)의 면적으로 절단하여 실험에 사용하였으며 절단 후 따로 열처리하는 하지 않고 as-received 시편을 그대로 실험에 사용하였다. 적층가공된 Ti-6Al-4V 합금 이외에도 비교 평가를 위하여 절삭가공으로 제조된 Ti-6Al-4V 합금도 같은 크기의 면적의 시편을 함께 준비하였다.

모든 시편은 600 grit 연마지까지 연마를 한 뒤 2차 증류수로 세척을 하였다. 전기화학적 실험에 사용한 용액은 3.5wt% NaCl 수용액을 사용하였다.

2.2 XRD 측정 및 비커스미세경도 측정

미세조직 관찰을 위하여 7 mL 불산, 40 mL 질산과 50 mL 증류수를 혼합한 에칭용액을 제조 후 70 °C 조건에서 에칭을 실시 하였다. 에칭 후 2차 증류수로 다시 세척한 후 건조시켰다. 광학현미경(Nikon, eclipse LV100)과 FE-SEM (JSM-7610F)의 RBEI(Retractable backscatter electron detector)을 통하여 에칭 된 기존 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금과 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 수직면 시편 표면을 각각 관찰하였으며 적층가공 Ti-6Al-4V 합금에 존재하는 α' 상과 α 상의 존재를 확인하기 위하여 X-ray Diffraction (XRD, D/MAX-2500/PC) 으로 측정을 하였다. XRD 측정을 위한 시편은 모두 연마지 2000 grit까지 연마를 한 뒤 1 μm 알루미늄아 엑으로 연마하였고 연마된 시편은 XRD 장비의 Cu·K α 특정 X-ray 선을 이용하여 30°에서 90°의 범위 내에서 분당 1°씩 변화시켜 가면서 상온에서 측정하였다. 측정된 XRD 결과는 HighScore(PANalytical, UK)

Fitting 프로그램으로 각 피크에 해당하는 상을 확인하였다. 비커스미세경도 측정(Mitutoyo HM-211)을 통하여 적층 가공 Ti-6Al-4V 합금내의 각기 다른 두 결정립을 선택하여 각각의 경도를 측정하여 결정립 내의 α' 상의 분포정도를 확인하였다.

2.3 적층가공 Ti-6Al-4V 합금과 적층가공한 Ti-6Al-4V 합금의 전기화학적 실험

Gamry사의 전위차계(PCIB-4750)를 사용하여 적층가공 Ti-6Al-4V 합금과 적층가공 Ti-6Al-4 V 합금을 플랫 셀(flat cell)에 각각 장착하여 마크로 전기화학적 실험을 실시하였다. 동전위분극시험의 경우 상대전극은 백금전극으로 기준전극은 포화카로멜전극을 사용하였으며 측정된 개방전위(open circuit potential) 기준으로 $-0.2 V_{OCP}$ 에서 포화카로멜전극을 기준으로 $9 V_{SCE}$ 또는 공식전위까

지 $1 mV/sec$ 의 주사속도로 양극방향으로 동전위분극을 하였으며 선형분극시험은 측정된 개방전위를 기준으로 $-0.02 V_{OCP}$ 에서 $0.02 V_{OCP}$ 까지 $40 mV$ 구간을 $0.1 m/sec$ 의 주사속도로 실시 하였고 교류 임피던스 시험은 $10 mV$ 의 교류전압을 인가하며 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5 Hz$ 의 주파수 범위 내에서 실시하였다. 모든 실험은 공기 중에 노출시킨 상태로 실시하였다.

마이크로 드로플릿 셀을 이용한 전기화학적 실험의 경우 개략도(Fig. 1a)에서 알 수 있듯이 현미경에 장착된 캐필러리가 포함된 마이크로 드로플릿 셀 (Fig. 1b)을 사용했으며 캐필러리의 직경은 Fig. 1c와 같이 $540 \mu m$ 로 제작하였다. 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 수직면의 각기 다른 결정립에 캐필러리를 직접 위치시켜 Gamry사의 전위차계(PCIB-4750)를 사용하여 동전위 분극곡선 실험, 선형분극실험과 교류 임피던스 실험을 실시하였다.

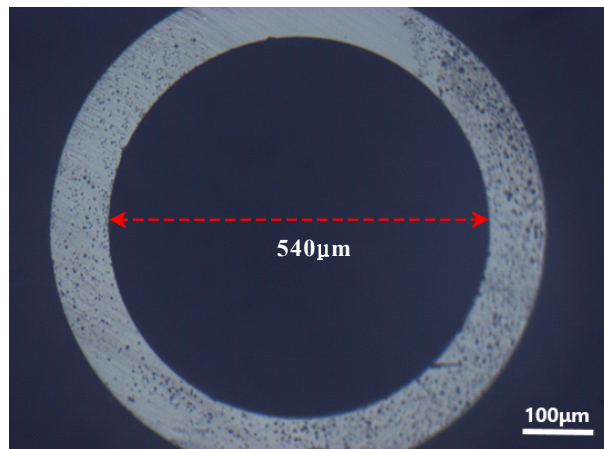
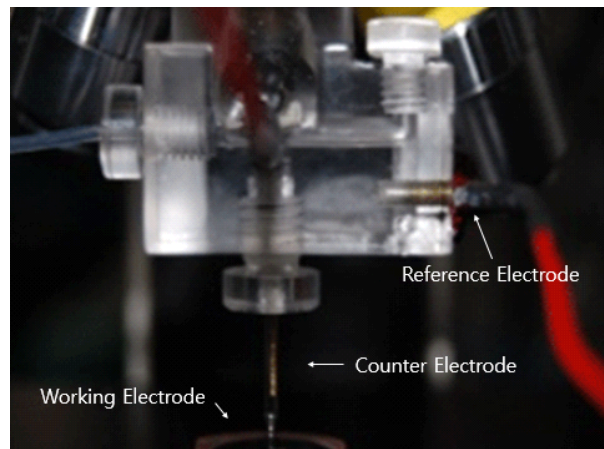
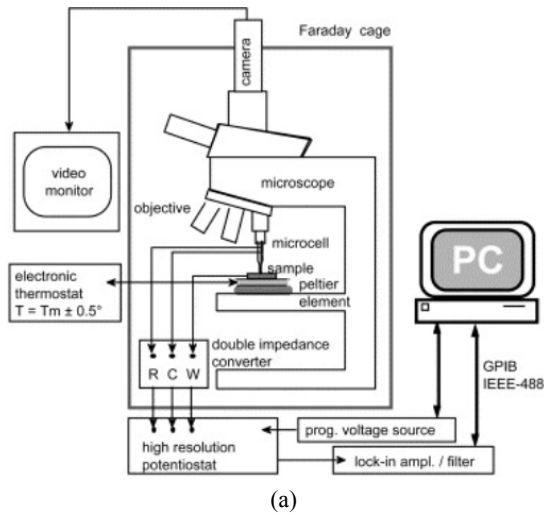


Fig. 1 Experimental set-up with (a) micro-droplet cell [11], (b) the specially designed capillary micro-droplet cell and (c) the diameter of a capillary tip.

2.4 임계공식온도 측정 실험

절삭가공된 Ti-6Al-4V 합금과 적층가공된 Ti-6Al-4V 합금을 Flushed Port Cell(Fig. 2)을 사용하여 상대전극은 탄소봉을, 기준전극은 포화카로멜전극을 사용하여 탈기된 3.5wt% NaCl 수용액에서 온도를 증가시키면서 임계공식 온도를 측정 하였다. Gamry사의 전위차계(PCIB-4750)로 4.5 V_{SCE}의 인가전위를 가하면서 저온에서부터 분당 0.7 °C로 온도를 서서히 상승시켜 전류가 급격하게 증가하는 순간의 측정된 온도를 임계공식온도로 측정하였다. 사용된 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 시편은 α'상의 분포가 다른 두 가지 시편을 선택하였으며 이미지 분석 프로그램(Image-Pro Plus 6.0, USA)을 사용하여 α'의 분포 정도를 측정한

후(Fig. 10b, c). 각각의 시편의 임계공식온도를 측정하였다. 적층가공한 시편 이외에도 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금의 임계공식온도도 함께 측정하여 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 경우와 각각 비교하였다.

3. 실험결과

3.1 적층가공 Ti-6Al-4V 합금과 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금의 미세조직 비교

Fig. 3a는 광학현미경으로 촬영한 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 수직면에 대한 미세조직 관찰 사진이며 Fig. 3b는 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금의 미세조직 관찰사진이다. 적

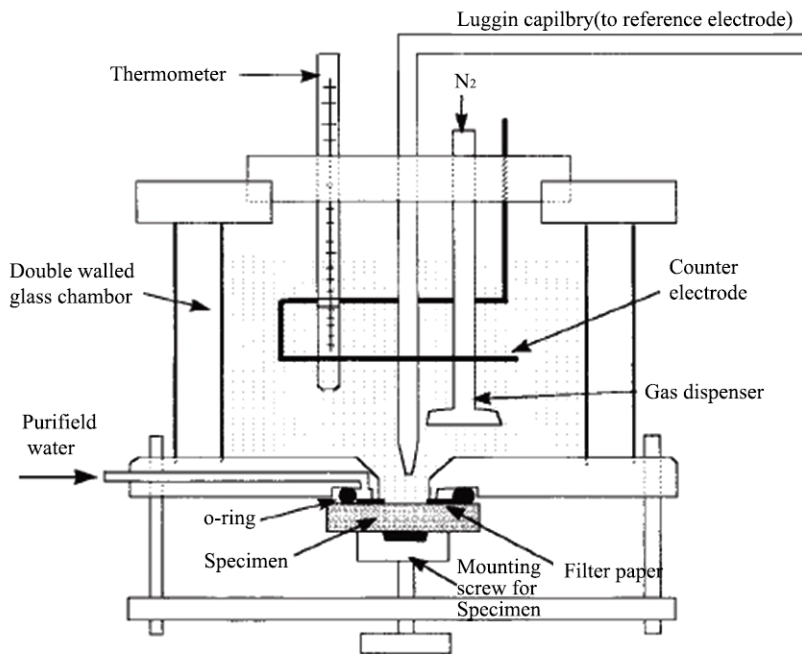


Fig. 2 Schematic diagram of the Flushed Port Cell [13].

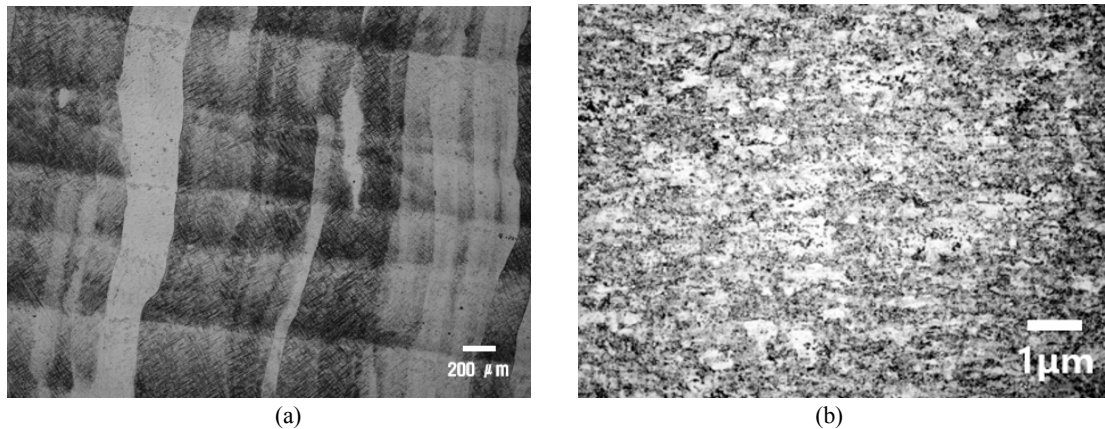


Fig. 3 Optical microstructures of (a) the additive manufactured Ti-6Al-4V alloy and (b) the subtractive manufactured Ti-6Al-4V alloys.

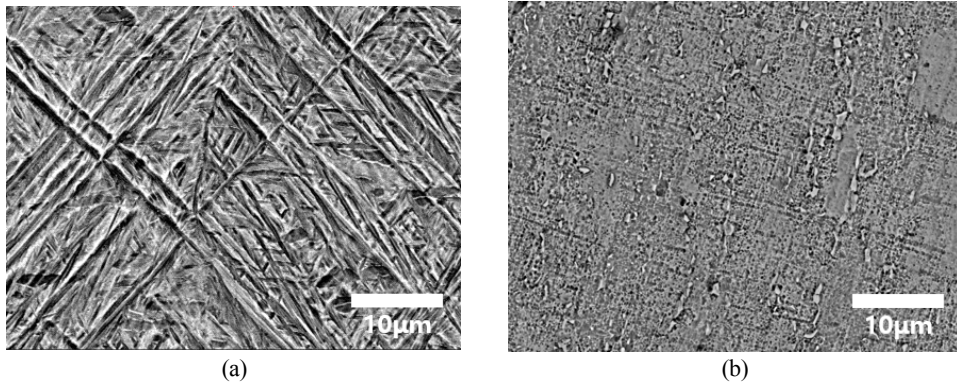


Fig. 4 Retractable backscattered FE-SEM images of (a) the additive manufactured Ti-6Al-4V alloy and (b) the subtractive manufactured Ti-6Al-4V.

적층가공 Ti-6Al-4V 합금은 기존 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금에 비해 결정립이 더 큰 크기로 관찰 되었으며 또한 어둡게 관찰된 결정립과 밝게 관찰된 결정립으로 구분된다. Fig. 4a는 광학현미경에 관찰된 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 어둡게 촬영된 결정립을 FE-SEM으로 확대하여 촬영한 것이며 Fig. 4b는 밝게 촬영된 결정립을 FE-SEM으로 확대하여 나타낸 것이다. 모두 침상의 마르텐사이트 조직을 나타내고 있다. 그러나 Fig. 4c는 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금을 FE-SEM으로 확대하여 관찰한 것인데 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 두 결정립에서 관찰된 침상조직이 아닌 미세한 결정립의 분포를 나타내고 있다.

3.2 XRD 측정과 비커스미세경도 측정 결과

상의 분포를 확인하기 위하여 절삭가공과 적층가공한 두 가지 종류의 Ti-6Al-4V 합금들의 XRD 측정을 각각 실시한 결과 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금은 $2\theta = 39^\circ$ 부근에서 β 상으로 추정되는 (110)면이 검출되었으나 적층가공

Ti-6Al-4V 합금은 β 상이 검출되지 않았으며 기존에 존재하는 α 상은 적층가공 시 생성되는 마르텐사이트 상인 α' 상과 같은 HCP 구조와 같은 밀러지수(Miller index)를 지니므로 두상간의 차이를 XRD 측정으로는 구별하기가 어렵다. 절삭가공 시편에서 측정된 β 상의 양은 매우 적고 내식성에 미치는 β 상의 영향은 미미하다고 생각되며 α 상과 마르텐사이트 상인 α' 상의 경우는 두 상 간에 정확한 구분이 어렵지만 에너지 상태가 높은 α' 상의 분포 정도가 많을 경우에는 내식성에 나쁜 영향을 미치리라 생각된다. 따라서 α 상과 마르텐사이트 상인 α' 상과의 구분이 어려운 XRD 측정 대신 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 각기 다른 두 결정립의 α 상과 마르텐사이트 상인 α' 상의 분포 정도의 차이를 확인하기 위하여 각각의 결정립에 대하여 미세 비커스 경도 측정을 각각 실시하였다. 적층가공 Ti-6Al-4V 합금에서 어둡게 촬영된 결정립과 밝게 촬영된 결정립의 비커스미세경도 측정을 한 결과를 나타낸다. 어두운 결정립의 경도(335 HV)가 밝은 결정립의 경도(287 HV)보다 48 HV 만큼 높게 측정이 되어 어두운 결정립이 밝은 결정립보다 더 많은 α' 상이 분포 하는 것으로 생각 된다.

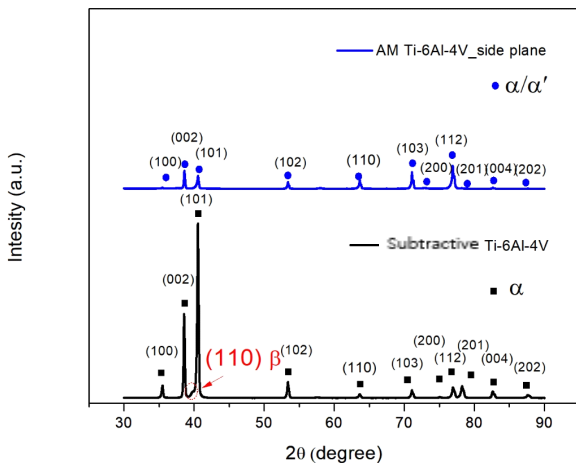


Fig. 5 XRD patterns for the side plane of an additive manufactured Ti-6Al-4V alloy and a subtractive manufactured Ti-6Al-4V alloy.

3.3 마이크로 드로플릿 셀 기법을 이용한 전기화학적 실험 결과

절삭가공 Ti-6Al-4V 합금과 적층가공 Ti-6Al-4V 합금내의 두 결정립 즉 밝은 결정립과 어두운 결정립 각각의 균일부식 속도를 측정하기 위하여 동전위 분극 시험, 선형 분극 시험과 교류 임피던스 시험을 실시하여 Fig. 6과 Table 1로 나타내었다. 동전위분극 실험에서는 타펠외삽법을 이용하여 부식전류밀도를 구하였고 선형분극시험과 교류 임피던스 시험에서는 분극저항 R_{ct} 값을 측정한 후 이를 Stern-Geary 식을 이용하여 부식전류 밀도를 계산하였다. 서로 독립된 각기 다른 시험을 통하여 얻은 부식전류밀도가 매우 근사한 값을 보였으며 이 결과로부터 부식속도는

Table 1 Characteristics of corrosion resistance of the specimens in 3.5wt% NaCl solution

	Potentiodynamic polarization			Linear polarization		AC impedance	
	Tafel constant		i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
	β_a	β_c					
AM (dark grain)	0.23	0.15	1.274	3.6×10^4	1.068	1.8×10^4	2.153
AM (bright grain)	0.1	0.08	0.772	5.1×10^4	0.373	2.5×10^4	0.764
SM	0.12	0.09	0.301	1.7×10^5	0.153	8.8×10^4	0.252

※ AM: additive manufacturing, SM: subtractive manufacturing

적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 어두운 결정립이 부식속도가 가장 빨랐고 밝은 결정립이 그 다음이고 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금이 가장 느린 부식속도를 보였다.

Fig. 7은 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금의 매크로 동전위 분극곡선과 마이크로 드로플릿 셀을 이용하여 적층가공

Ti-6Al-4V 합금내의 두 결정립 즉 밝은 결정립과 어두운 결정립 각각의 동전위 분극곡선을 그린 결과이다. 매크로 동전위 분극곡선과 밝은 결정립의 마이크로 동전위 분극곡선에서는 공식에 따른 급격한 전류의 증가가 관찰되지 않았으나 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 어두운 결정립의 마이크로 동전위 분극곡선에서는 7.7 V_{SCE}에서 급격한 전류의 증가가 관찰되어 공식이 발생한 것을 확인할 수 있었다. Fig. 8은 동전위 분극시험을 마친 후 시편 표면을 광학현미경과 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. Fig. 8a는 적층가공 Ti-6Al-4V 합금 중 밝은 결정립의 동전위 분극곡선 실험 후 시편 표면 관찰한 것인데 밝은 결정립의 경우 인가전위가 9 V_{SCE}에 이를 때까지 공식이 발생하지 않았지만 Fig. 8b에서 알 수 있듯이 7.7 V_{SCE}에서 공식전위가 발생한 어두운 결정립에서는 공식의 발생을 확인할 수 있었고 Fig. 8c에서는 FE-SEM으로 공식의 자세한 모습이 관찰되었다.

3.4 임계공식온도 측정 결과

Fig. 9는 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금과 적층가공 Ti-6Al-4V

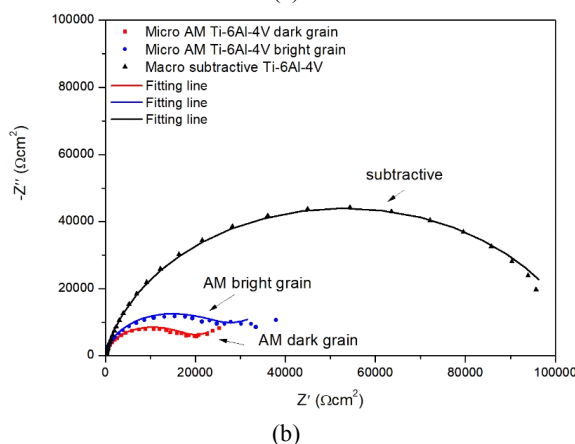
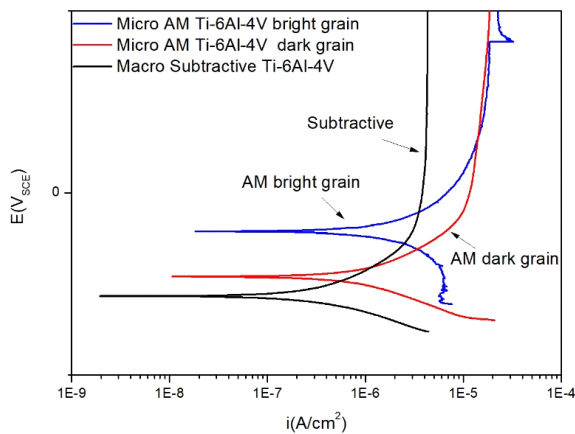


Fig. 6 (a) Potentiodynamic polarization curves and (b) Nyquist plots of ac impedance spectroscopy for the bright and dark grains on additive manufactured Ti-6Al-4V alloys with a micro-droplet cell and the subtractive manufactured Ti-6Al-4V alloy in 3.5wt% NaCl solution.

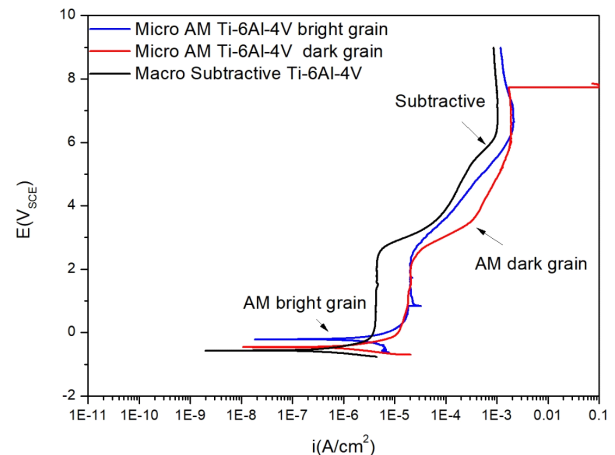


Fig. 7 Potentiodynamic curves for the bright and dark grains on the additive manufactured Ti-6Al-4V alloy with a micro-droplet cell and the subtractive manufactured Ti-6Al-4V alloy in 3.5wt% NaCl solution.

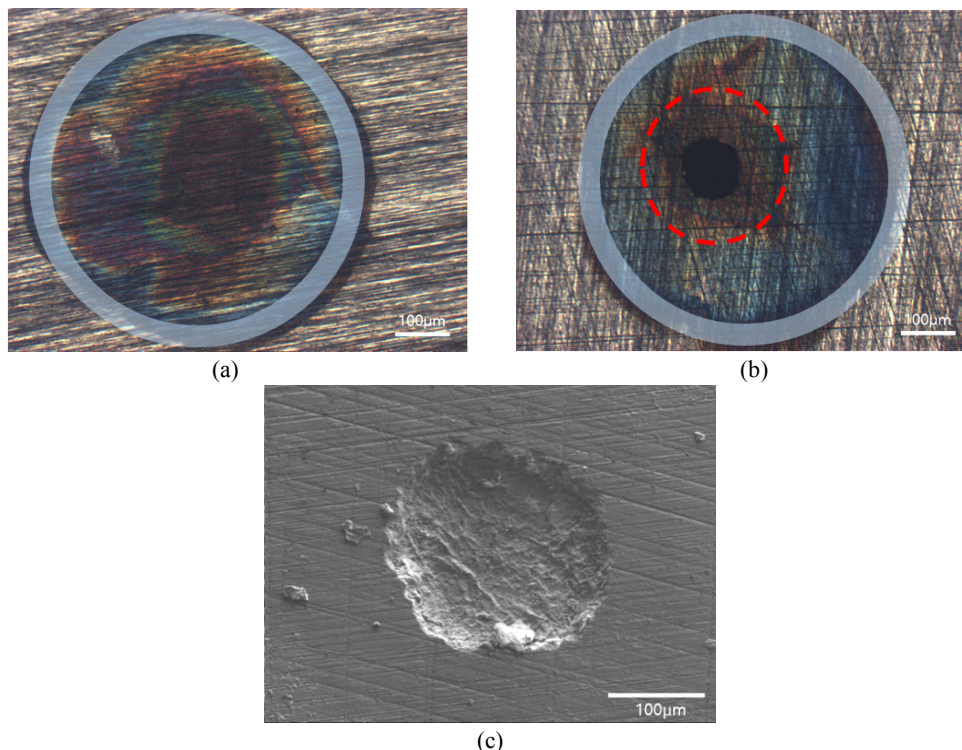


Fig. 8 Optical micrographs of the additive manufactured Ti-6Al-4V alloy; (a) bright grain, (b) dark grain and (c) FE-SEM micrograph of the pit shown at (b) after potentiodynamic polarization test in 3.5wt% NaCl solution.

합금내의 α' 상의 차이를 보이는 두 결정립 즉 밝은 결정립과 어두운 결정립의 시편 각각의 임계공식온도를 측정 한 결과이다.

두 결정립 시편의 어두운 결정립의 분율을 이미지 분석 프로그램으로 계산한 결과 α' 상의 양이 많은 어두운 결정립

의 분율이 상대적으로 많은 결정립 시편(어두운 결정립 분율 51%) 이 그렇지 않은 결정립 시편(어두운 결정립 분율 47%) 보다 10 °C 정도 더 낮은 임계공식온도가 측정되어 공식에 대한 저항성이 낮았고 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금의 경우 임계공식온도가 제일 높게 측정이 되어 가장 공식에 대한 저항성이 가장 높은 것을 확인 할 수 있었다.

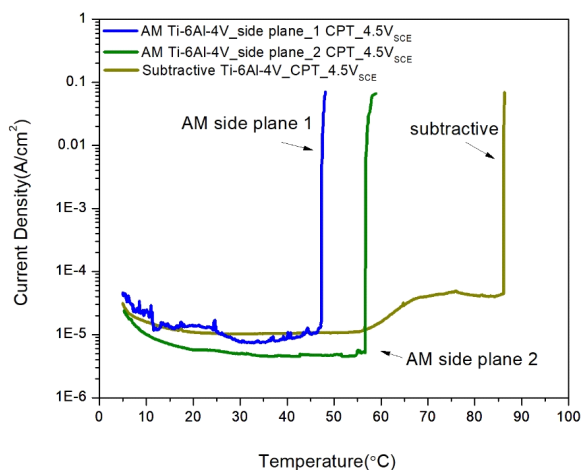


Fig. 9 CPT results of additive manufactured Ti-6Al-4V alloys with different dark grain percentage (plane1; 51%, plane 2; 47%) and the subtractive manufactured Ti-6Al-4V alloys in 3.5wt% NaCl solution.

4. 고찰

4.1 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금과 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 미세조직 분석

광학현미경과 FE-SEM으로 마세 관찰 결과에 따르면 적층가공 Ti-6Al-4V 합금은 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금과는 다르게 침상조직인 마르텐사이트 α' 상이 관찰되었다. α' 상은 적층가공 공정 중 재료 분말을 레이저로 용해시킨 후 급랭에 의해 발생하는 상으로 에너지 상태가 높아 부식에 취약하다고 알려져 있다 [9]. XRD 측정을 통하여 Ti-6Al-4V 합금에서 이미 존재하고 있는 α 상과 적층가공 시 급랭에 의해 새로 생성된 α' 상을 구분하고자 하였으나 α 상 및 α' 상 모두 같은 HCP 결정구조를 가지므로 XRD 그래프 상으로는 정확한 구분이 어려워 마르텐사이트 상인 α' 상이 더 높은 정도 값을 가질 것으로 예상하여 비커스미세경도 측정을 실시하였다. 비커스미세경도 측정은 미세조직 관찰 시

나타나는 어두운 결정립과 밝은 결정립을 각각 독립적으로 실시하였다. 선택한 적층가공 시편 표면의 어두운 결정립 (335 HV)에서는 밝은 결정립(287 HV) 보다 48 HV의 더 높은 경도가 측정됨으로써 어두운 결정립이 밝은 결정립 보다 마르텐사이트 조직인 α' 상이 더 많이 분포 하는 것으로 판단된다.

4.2 적층가공 Ti-6Al-4V 합금에서 어두운 결정립과 밝은 결정립 간의 내식성 분석

마이크로 드로플릿 셀 기법을 사용하여 적층가공 Ti-6Al-4V 합금내의 두 결정립 즉 마르텐사이트 조직인 α' 상의 차이를 보이는 밝은 결정립과 어두운 결정립 각각의 균일 부식 속도를 동전위 분극 시험, 선형분극 시험과 교류 임피던스 시험을 통한 부식전류밀도 측정을 통하여 비교하였다. 서로 독립된 전기화학 시험을 통하여 얻은 부식전류밀도가 매우 근사한 값을 보였으며 이 결과로부터 부식속도는 α' 상이 더 많은 어두운 결정립이 α' 상이 상대적으로 적은 밝은 결정립 보다 균일 부식 속도가 더 빨랐다. 이는 α' 상이 α 상 보다 더 높은 에너지 상태에 기인하는 것으로 판단 된다.

마르텐사이트 α' 상의 분포에 차이가 있는 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 어두운 결정립과 밝은 결정립간의 동전위 분극곡선 시험결과에 따르면 마르텐사이트 α' 상이 존재하지 않는 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금과 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 마르텐사이트 α' 상의 분포가 상대적으로 적은 밝은 결정립의 경우는 인가전위가 9 V_{SCE}에 이를 때까지 공식이 발생하지 않았으나 마르텐사이트 α' 상의 분포가 상대적으로 많은 어두운 결정립의 경우는 7.7 V_{SCE}에서 공식전위가 확인되었고 광학현미경과 Fe-SEM 을 통하여 공식 발생이 관찰 되었다. 따라서 마르텐사이트 α' 상이 공식 저항성에 직접적인 영향을 주어 마르텐사이트 α' 상의 분포가 많아 질수록 공식에 대한 저항성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

4.3 적층가공 Ti-6Al-4V 합금 내에서 마르텐사이트 α' 상의 분포가 임계공식온도에 미치는 영향 분석

마이크로 드로플릿 셀 기법을 이용한 미시적인 실험에서 마르텐사이트 α' 상의 양이 많은 어두운 결정립이 마르텐사이트 α' 상이 적은 밝은 결정립보다 동전위 분극곡선 시험에서 공식저항성이 상대적으로 낮았으므로 이를 바탕으로 하여 거시적인 실험으로 임계공식온도 측정을 실시 하였다. 마르텐사이트 α' 상의 분포 양의 차이가 있는 즉 어두운 결정립의 양에 차이가 있는 서로 다른 적층가공 Ti-6Al-4V 합금 두 시편을 선정하여 일정한 인가전위(4.5 V_{SCE})를 가한 상태에서 낮은 온도에서 순차적으로 증가 시키면서 전류가 급격히 증가하는 순간의 온도 즉 임계공식온도를 측정하여 공식 저항성을 비교하였다. 어두운 결정립의 양이

많은 적층가공 Ti-6Al-4V 합금 시편이 그렇지 않은 시편 보다 더 낮은 임계공식온도를 나타내었으며 이는 공식저항성이 낮은 마르텐사이트 α' 상이 더 많이 존재하기 때문이라 생각되며 앞의 미세 동전위 분극곡선에서 확인한 결과와 정확히 일치 한다. 한편 절삭가공 Ti-6Al-4V 합금의 경우는 마르텐사이트 α' 상이 존재하지 않고 α 상만 존재하므로 α' 상의 분포가 다른 두 적층가공 Ti-6Al-4V 합금 시편 보다 더 높은 임계공식온도가 측정 되었다. 따라서 α' 상의 존재와 그 분포 량이 공식 개시뿐만 아니라 분포에 따라 공식저항성을 감소에 직접적인 영향을 미치는 것으로 판단 된다.

5. 결론

1. 비커스미세경도 측정에 의해 경도가 높게 측정된 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 어두운 결정립은 미세경도가 낮게 측정된 밝은 결정립 보다 상대적으로 많은 마르텐사이트 α' 상의 양이 존재한다. 마이크로 드로플릿 기법에 의한 미시적인 전기화학적 실험결과에 따르면 마르텐사이트 α' 상의 양이 많은 적층가공 Ti-6Al-4V 합금의 어두운 결정립이 밝은 결정립 보다 균일부식과 공식에 대한 저항성이 모두 낮았다.

2. 임계공식온도 측정을 통하여 마르텐사이트 α' 상이 많은 어두운 결정립 분율이 높은 적층가공 Ti-6Al-4V 합금 시편이 그렇지 않은 밝은 결정립이 많은 시편보다 임계공식온도가 낮게 측정이 되어 마르텐사이트 α' 상의 분율이 많아 질수록 공식에 대한 저항성이 감소하였다.

감사의 글

이 연구는 2015년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구(10053656)입니다. 지원에 감사 드립니다.

References

1. B. Dutta and F. H. Froes, *Adv. Mater. Res.*, **1019**, 19 (2014).
2. W. D. Brewer, R. K. Bird, and T. A. Wallace, *Mater. Sci. Eng. A*, **243**, 299 (1998).
3. G. He, J. Eckert, Q.L. Dai, M.L. Sui, W. Loser, M. Hagiwara, and E. Ma, *Biomaterials*, **24**, 5115 (2003).
4. G. B. Cho, K.W. Kim, H. J. Ahn, K. K. Cho, and T. H. Nam, *J. Alloys. Comp.*, **449**, 317 (2008).
5. J. P. Kruth, G. Levy, F. Klocke, and T. H. C. Childs, *Annals of the CIRP*, **56**, 730 (2007).
6. B. Vrancken, L. Thijs, J. P. Kruth, and J. V. Humbeeck, *J. Alloys. Comp.*, **54**, 177 (2012).
7. N. Dai, L. C. Zhang, J. Zhang, Q. Chen, and M. Wu, *Corros. Sci.*, **102**, 484 (2016).

8. L. Thijs, F. Verhaeghe, T. Craeghs, J. V. Humbeeck, and J. P. Kruth, *Acta Mater.*, **58**, 3303 (2010).
9. R. Boyer, E. W. Collings, and G. Welsch, *Materials properties handbook: Titanium alloys*, pp. 1 – 1169, ASM International, Ohio (1994).
10. E. Sallica-Leva, A. L. Jardini, and J. B. Fogagnolo, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **26**, 98 (2013).
11. J. J. Kim and J. B. Lee, *J. Kor. Inst. Met. Mater.*, **46**, 809 (2008).
12. C.-J. Park, H.-S. Kwon, and M. M. Lohrengel, *Mater. Sci. Eng. A.*, **372**, 180 (2004).
13. ASTM G150-13, Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels (2013).