

적층가공 방식으로 제조된 CP-Ti의 캐비테이션 중 부식에 대한 전기화학적 접근

김기태^{1,2} · 장현영^{1,3} · 김영식^{1,2,*}

¹한국부식방지학회, 서울특별시 강남구 테헤란로 7길 22

²안동대학교 신소재공학부, 청정에너지소재기술연구센터, 경상북도 안동시 경동로 1375

³KEPCO E&C, 미래전력기술연구소, 경상북도 김천시 혁신로 269

(2018년 12월 11일 접수, 2018년 12월 21일 수정, 2018년 12월 21일 채택)

Electrochemical Approach on the Corrosion During the Cavitation of Additive Manufactured Commercially Pure Titanium

K. T. Kim^{1,2}, H. Y. Chang^{1,3}, 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

³Power Engineering Research Institute, KEPCO Engineering & Construction Company, 269, Hyeoksinro, Gimcheon, Gyeongbuk, 39660, Korea

(Received December 11, 2018; Revised December 21, 2018; Accepted December 21, 2018)

The effect of passive film on corrosion of metals and alloys in a static corrosive environment has been studied by many researchers and is well known, however few studies have been conducted on the electrochemical measurement of metals and alloys during cavitation corrosion conditions, and there are no test standards for electrochemical measurements ‘During cavitation’ conditions. This study used commercially additive manufactured(AM) pure titanium in tests of anodic polarization, corrosion potential measurements, AC impedance measurements, and repassivation. Tests were performed in 3.5% NaCl solution under three conditions, ‘No cavitation’, ‘After cavitation’, and ‘During cavitation’ condition. When cavitation corrosion occurred, the passive current density was greatly increased, the corrosion potential largely lowered, and the passive film revealed a small polarization resistance. The current fluctuation by the passivation and repassivation phenomena was measured first, and this behavior was repeatedly generated at a very high speed. The electrochemical corrosion mechanism that occurred during cavitation corrosion was based on result of the electrochemical properties ‘No cavitation’, ‘After cavitation’, and ‘During cavitation’ conditions.

Keywords: Additive manufactured CP-Ti, Cavitation corrosion, Electrochemical mechanism

1. 서론

캐비테이션 부식은 수압의 영향을 받는 기계의 수많은 손상 중 가장 일반적인 손상이다. 빠르게 흐르는 유체 내에서 유체의 흐름을 방해하고 증기압 이하로의 급격한 압력 하강을 야기하는 요소가 존재할 경우 광범위하게 나타나게 된다. 캐비테이션 부식에 의해 프로펠러나 임펠러, 배관 등에 손상이 발생하면 선박이나 발전소 등의 가동이 중단되고 많은 비용 소모가 발생하게 된다.

유체내의 압력이 급격히 감소하여 증기압 이하로 떨어지게 될 경우 액체 내에 용해되어 있던 기체가 증기포를 생성하게 되며 이렇게 생성된 증기포는 주변 압력의 증가에 따라 파괴가 일어난다. 파괴된 기포는 강력한 충격파나 마이크로 제트(Micro jet), 음파를 재료에 반복적으로 전달하여 재료 표면에 소성변형에 의한 균열 야기, 균열의 성장을 통해 재료의 손상을 일으켜 캐비테이션 손상을 일으키게 된다 [1-5]. 이러한 손상의 원인 때문에 캐비테이션 손상은 일반적으로 충격파나 마이크로 제트가 재료 표면에 기계적 작용을 함으로서 일어나는 결과로 인식되어왔다 [3-6]. 따라서 캐비테이션 손상을 줄이기 위한 기술이나 방법은 유체

* Corresponding author: yikim@anu.ac.kr

Table 1 Manufacture condition of additive manufacturing specimen

Laser power	460 W
Travers speed	0.85 m/min
Powder feed	2.0 g/min
Powder feeding gas	2.5 L/min
Airtight	10 L/min
Using gas	Ar gas

Table 2 Chemical composition of CP-Ti (wt%)

C	O	N	H	Fe	Ti
0.01	0.176	0.009	0.0023	0.098	Bal.

역학에 의한 최적 설계 [7, 8], 새로운 합금 사용 [9, 10], 코팅 [11–17], 표면 개질 [18, 19] 등의 연구가 진행되어 왔다.

캐비테이션 부식 저항성을 평가할 수 있는 방법에는 크게 무게의 손실이나 손상깊이를 측정하는 방법과 전기화학적 특성의 변화를 평가하는 방법이 있다. 그러나 캐비테이션 부식 저항성 평가에 대한 표준 [20]에 명기되어 있는 평가법은 캐비테이션에 따른 무게의 변화와 표면 깊이 측정에 따른 캐비테이션 저항성 평가법이며 전기화학적 평가법에

대한 기준이 없는 상황이다. 이로 인해 캐비테이션 저항에 관한 기존 논문은 현상적 손상 평가에 그쳐있으며, 전기화학적 평가를 실시한 논문 [21–25]도 표준화된 평가법 없이 캐비테이션 부식 중 측정된 분극이나 캐비테이션 부식 시험 후 AC-임피던스를 측정할 수준에 그치고 있다.

따라서 본 연구에서는 적층가공법 [26, 27]으로 제조된 CP-Ti 를 시험합금으로 사용하여 캐비테이션 중 부식 과정을 3가지 조건, 즉 ‘No cavitation’, ‘After cavitation’, 그리고 ‘During cavitation’ 하에서 전기화학적 방법으로 측정하고 그 측정결과에 기초하여 전기화학적 캐비테이션 부식 기구에 대하여 논하였다.

2. 연구방법

2.1 연구 합금

본 연구에서는 적층가공 방식으로 제조된 Commercially Pure Titanium (CP-Ti)를 사용하여 연구를 진행하였다. 적층가공은 InssTek (Korea)사에서 Directed Energy Deposition (DED) 방식으로 제조하였으며, 제조 시 AP&C (Canada)사의 분말을 사용하였다. 적층가공 조건은 Table 1에 나타냈으며 Table 2는 제조된 시편의 성분을 나타내고 있다.

2.2 캐비테이션 부식시험

캐비테이션 부식 시험은 magnetostrictive-driven 방식으로 제조된 장치 (R&B - RB 111-CE, Korea)를 사용하

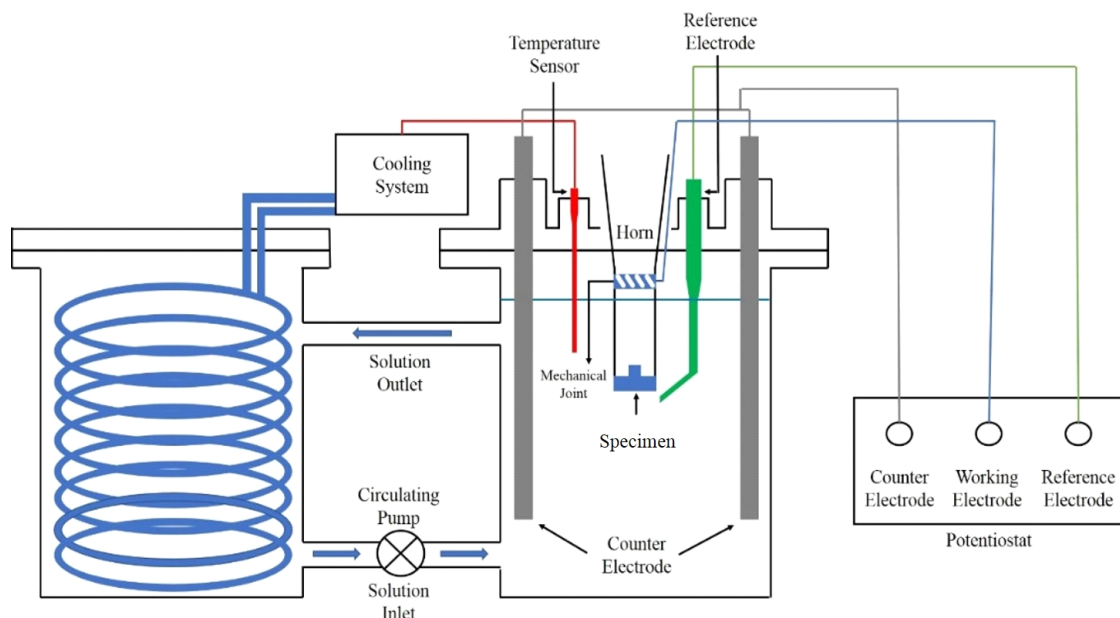


Fig. 1 Schematic diagram of the cavitation corrosion tester.

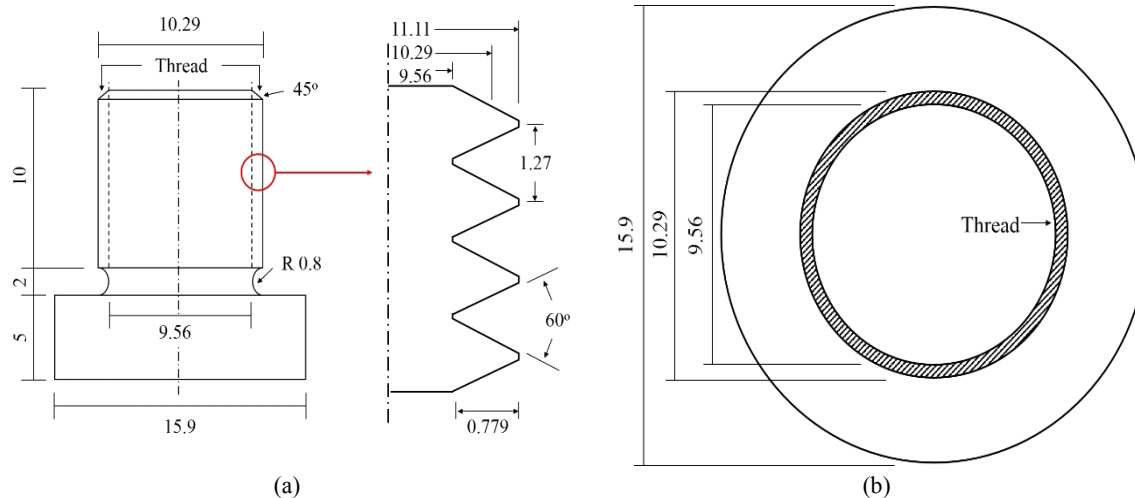


Fig. 2 Dimension of Test specimen; (a) Specimen and screw thread, (b) Overview.

였다. 본 장치는 ASTM G32 표준 [28]에 따른 캐비테이션 부식 시험이 가능하도록 제작된 장치이며 출력은 1,000W이며 Ultrasonic transducer는 $20 \text{ KHz} \pm 0.5 \text{ KHz}$, 진폭은 $50 \mu\text{m} \pm 5\%$ 의 용량을 가진다. 본 연구에서 사용한 조건으로는 전류 출력값 50%, 진폭은 13/1000 mm, 주파수는 19,828 Hz로 설정하여 연구를 진행하였다.

2.3 전기화학적 시험

캐비테이션 부식 과정 중에 전기화학적 시험을 위하여 전기화학적 셀은 Fig. 1과 같이 구성하여 연구를 진행하였으며, 사용한 시편은 Fig. 2와 같이 제작하여 실험을 진행하였다. 본 연구에서 진행한 전기화학적 시험으로는 전위 측정, 양극분극시험, AC-임피던스 측정시험, 재부동태화 시험을 진행하였으며, 시험 용액으로는 탈기된 25°C , 3.5% NaCl 용액을 사용하였다. 또한 캐비테이션 부식이 일어나는 시편 밑면을 제외한 모든 곳은 에폭시 수지를 이용하여 절연처리를 하였다. 전기화학적 측정 장비로는 포텐시오스 타트 (Interface 1000, Gamry, USA)를 이용하였으며 기준전극으로는 포화감홍전극 (SCE), 상대전극으로는 고밀도 흑연봉을 사용하여 진행하였다.

전위측정은 두 가지 방법으로 진행하였다. 첫 번째로 30분간 캐비테이션 부식 중 전위를 측정 후 다시 초기의 전위로 회복되는 전위회복속도를 측정하였고, 두 번째로는 2시간 연속 캐비테이션 부식을 진행하면서 캐비테이션 시간에 따른 전위변화를 측정하였다.

양극분극시험은 0.33 mV/sec 의 속도로 주사하며 실험을 행하였으며 캐비테이션 부식이 없는 'No cavitation' 상태, 2시간 캐비테이션 부식 후 측정된 'After cavitation' 상태, 캐비테이션 부식 중에 측정된 'During cavitation' 상

태에서 실험을 행하였다.

AC-임피던스 측정은 양극분극시험과 마찬가지로 'No cavitation' 상태, 'After cavitation' 상태, 'During cavitation' 상태에서 실험을 행하였으며 측정은 $0.01 \text{ Hz} \sim 10 \text{ kHz}$ 구간에서 이루어졌다.

재부동태화속도 측정은 -1 V(SCE) 에서 10분간 환원시킨 다음, 부동태전위 $+1 \text{ V(SCE)}$ 를 인가하여 나타나는 재부동태화 거동을 구하였다. 재부동태화 거동은 전위 인가와 동시에 전류밀도 변화를 0.001초 간격으로 30초 동안 부동태 피막이 형성되는 과정에서의 전류밀도 변화를 측정하였다. 재부동태화 거동의 측정은 각각 캐비테이션이 일어나지 않는 'No cavitation', 캐비테이션 중에 측정된 'During cavitation' 상태에서 측정하였다. 또한 캐비테이션 부식에 따른 표면 형상 관찰을 위해 SEM (TESCAN - VEGA II LMU)을 이용하여 관찰하였다.

3. 연구결과 및 고찰

Fig. 3은 캐비테이션 조건에 따른 CP-Ti의 양극분극거동을 나타내고 있다. 캐비테이션 조건으로는 캐비테이션 부식이 없는 'No cavitation' 상태, 2시간 캐비테이션 부식 후 측정된 'After cavitation' 상태, 캐비테이션 부식 중에 측정된 'During cavitation' 상태이며, 'No cavitation' < 'After cavitation' < 'During cavitation'의 순서로 전류밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 정량적 판단을 위해 Fig. 4에 $+1 \text{ V(SCE)}$ 전위에서의 부동태 전류밀도 값을 측정하여 나타내었다. 측정결과, 'After cavitation' 상태와 'During cavitation' 상태의 부동태 전류밀도가 'No cavitation' 상태의 부동태 전류밀도에 비해 약 5.25배, 27.5배 증가하는

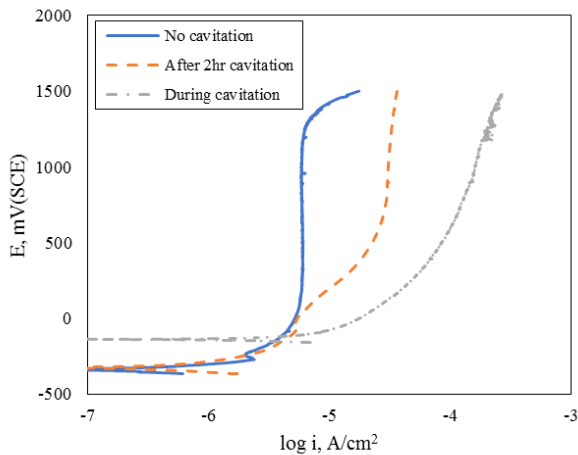


Fig. 3 Effect of cavitation condition on anodic polarization behavior of additive manufactured CP-Ti in deaerated 3.5% NaCl solution at 25°C.

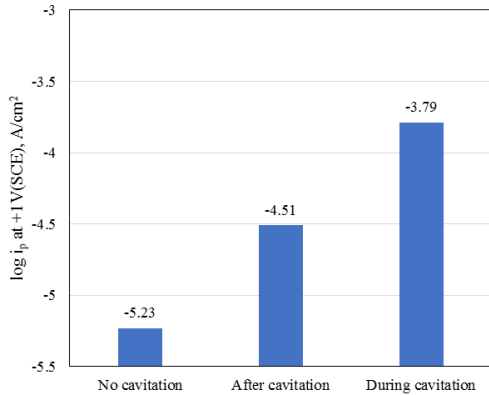


Fig. 4 Effect of cavitation condition on passive current density of additive manufactured CP-Ti in deaerated 3.5% NaCl solution at 25°C.

것으로 나타났다. 전류밀도의 증가는 면적 증가의 영향도 존재하지만, 20배 이상 증가한 전류밀도로 보아 면적 증가 외에도 전기화학적 인자 효과가 존재하는 것으로 판단된다.

또 다른 전기화학적 인자의 변화를 관찰하기 위해 캐비테이션에 따른 전위 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 30분간 캐비테이션 부식시험을 진행 후 약 0V까지 전위가 회복되면 다시 30분간 캐비테이션 부식을 진행시키는 시험을 반복하였다. 캐비테이션 부식이 진행됨에 따라 초기에 비해 캐비테이션 부식 시간이 증가할수록 전위가 점점 감소하는 것을 확인하였으며 1시간 캐비테이션 부식이 진행된 후에는 캐비테이션 부식 시간이 증가해도 일정한 전위를 보였다. 캐비테이션 부식이 일어남에 따라 전위는 약 0.3 V(SCE)가 감소하였으며 캐비테이션 부식을 중지시키면 전위가 급격히 상승하는 것을 알 수 있다. Fig. 6은 2시간 연속으로 캐비테이션 부식 시험을 진행하였을 때의 전위를 보여주고 있다. 30분 간격으로 캐비테이션 부식 시험을 진행하였을 때와

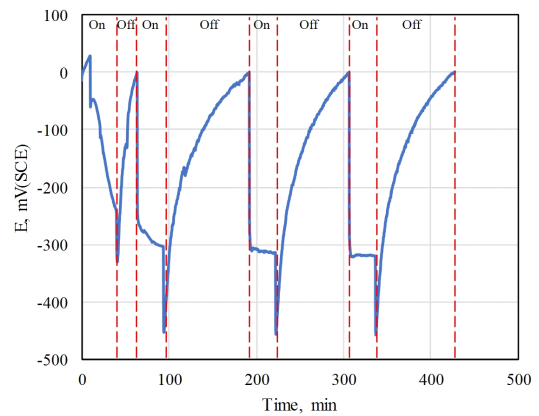


Fig. 5 Effect of cavitation condition on potential change by cavitation at each 30-minute intervals of additive manufactured CP-Ti in deaerated 3.5% NaCl solution at 25°C.

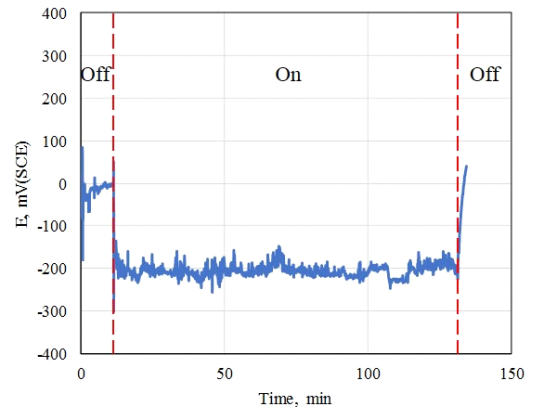


Fig. 6 Effect of cavitation condition on potential change at continuously 2 hours cavitation of additive manufactured CP-Ti in deaerated 3.5% NaCl solution at 25°C.

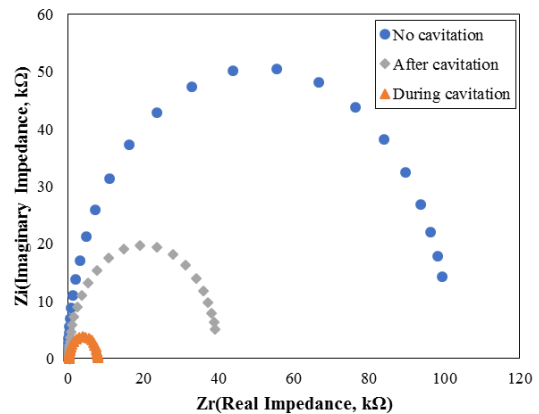


Fig. 7 Effect of cavitation condition on AC-impedance of additive manufactured CP-Ti in deaerated 3.5% NaCl solution at 25°C.

마찬가지로 캐비테이션 부식이 진행됨에 따라 전위가 감소하고 일정 시간 후에는 전위가 약 200 ~ 300 mV 감소하며 캐비테이션 부식을 중지시키면 전위가 급격히 상승하는 것

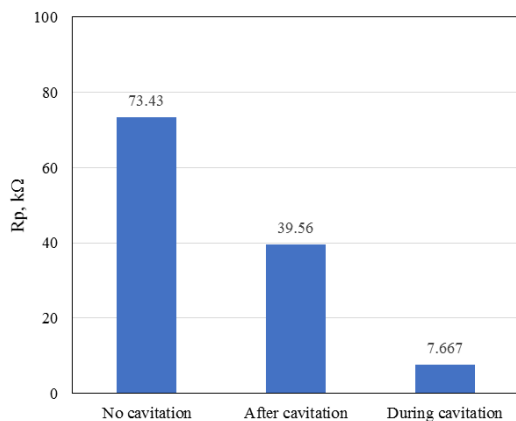


Fig. 8 Effect of cavitation condition on the polarization resistance of passive film obtained from AC-impedance measurement of additive manufactured CP-Ti in deaerated 3.5% NaCl solution at 25°C.

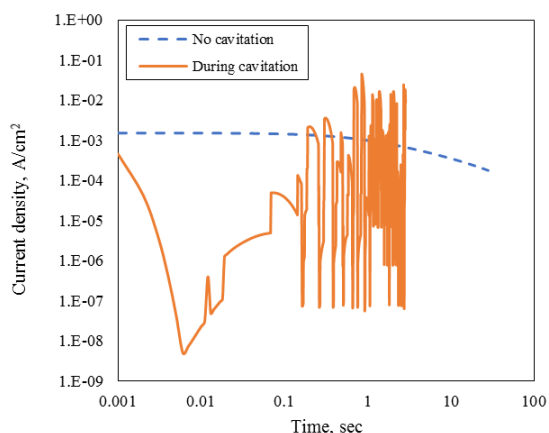
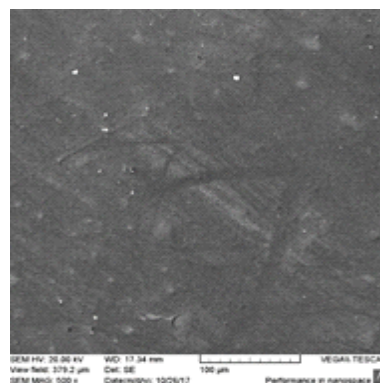


Fig. 9 Effect of cavitation condition on the repassivation behavior of additive manufactured CP-Ti in deaerated 3.5% NaCl solution at 25°C.

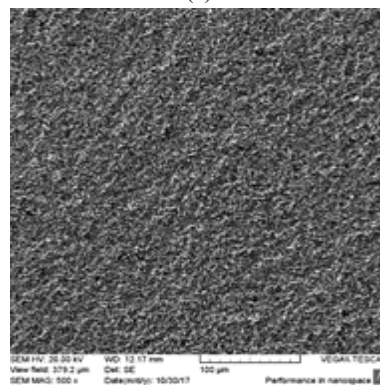
을 알 수 있다.

캐비테이션에 따른 피막의 저항성을 알아보기 위해 AC-임피던스를 측정하여 Fig. 7에 Nyquist plot으로 나타내었다. 피막의 임피던스 특성이 'No cavitation' > 'After cavitation' > 'During cavitation' 순으로 크게 감소하였다. Fig. 7에서 나타낸 Nyquist plot을 바탕으로 Randle 해석 모델을 이용해 R_p 값을 구하여 Fig. 8에 나타내었다. R_p 값은 'No cavitation' > 'After cavitation' > 'During cavitation' 순으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

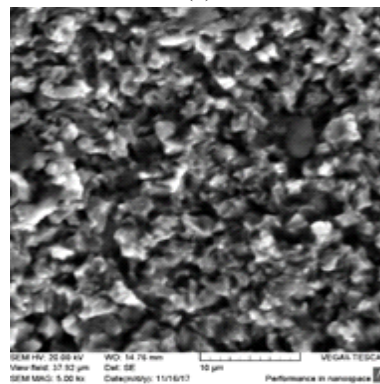
Fig. 9는 캐비테이션에 따른 재부동태화 속도를 측정하여 나타내었다. 'No cavitation' 상태에서는 안정적으로 부동태 피막을 형성하는 것을 볼 수 있었으나, 'During cavitation' 상태에서는 부동태 피막의 파괴와 재부동태화가 매우 불규칙하고 반복적으로 발생하는 것을 관찰할 수 있었다. 여기



(a)



(b)



(c)

Fig. 10 Surface changes with cavitation corrosion time of additive manufactured CP-Ti in deaerated 3.5% NaCl solution at 25°C; (a) 0min(x500), (b) 120min(x500), (c) 120min(x5000).

서 주목하여야 할 사항은 캐비테이션이 금속표면에 발생되면 표면에 압축잔류응력을 부가하기 때문에 부동태 전류밀도가 감소된다는 점이다 (그림에서 0.01초 이전) [29]. 이러한 현상은 금속표면개질법인 UNSM [29], Laser shock peening [30], Water jet peening [31] 등에서 나타나는 현상과 유사하다. 캐비테이션 후 0.01초 이후부터는 다시 부동태전류밀도가 증가하고 0.1초 이후부터는 부동태 피막의 파괴에 의한 전류의 증가와 재부동태화에 의한 전류의

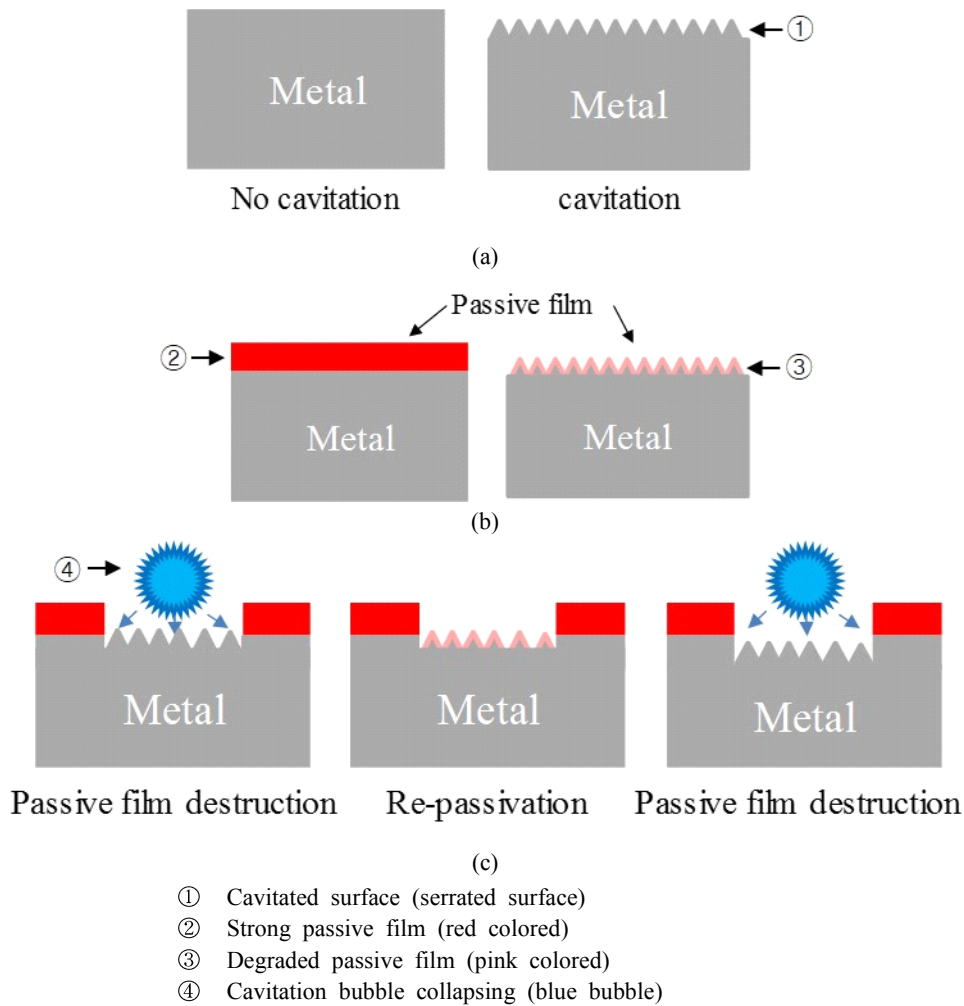


Fig. 11 New cavitation corrosion mechanism; (a) Increasing surface area after cavitation corrosion, (b) Formation of unstable passive film after cavitation corrosion, (c) Formation of unstable passive film and repeated destruction of passive film during cavitation corrosion.

감소가 반복적으로 발생하고 있다. 많은 연구자들이 ‘After cavitation’에 대한 전기화학적 시험은 많은 연구를 진행하였으나 [32–36], ‘During cavitation’ 상태에서의 재부동태화 시험결과는 최초로 확인하였다.

캐비테이션 부식에 따른 CP-Ti 시편의 표면 변화를 SEM으로 관찰한 사진을 Fig. 10에 나타내었다. 캐비테이션 후 표면이 파괴되어 예각화 되었으며 표면적이 증가한 것을 확인할 수 있었다.

위 결과들을 바탕으로 전기화학적 캐비테이션 부식 메커니즘을 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11a 에는 면적 증가 효과의 관점에서 캐비테이션 부식 저항성 감소의 원인을 나타내었다. 캐비테이션 부식이 일어남에 따라 표면적이 증가하여 (그림에서 ①로 형상화) 전류밀도가 증가하는 효과가 일부 있을 수 있으나, Fig. 4에서 확인된 바와 같이 약

27.5배의 부동태 전류밀도의 증가를 설명하긴 어렵다. 한편, Fig. 7과 Fig. 8의 AC-임피던스 측정결과를 통해 확인한 바와 같이, 캐비테이션 부식을 시킨 표면에 대하여 임피던스를 측정하여 구한 부동태 피막은 분극저항이 크게 감소된 피막이 형성되어 (그림에서 ②와 같은 피막(‘No cavitation’)에서 ③과 같은 피막(‘After cavitation’)으로 열화), 이로 인해 캐비테이션 부식 저항성이 감소함을 Fig. 11b에 형상화하였다. 최종적으로 캐비테이션 중 (‘During cavitation’)에는 Fig. 11c에 나타낸 바와 같이, 캐비테이션에 의해 생성된 수포의 붕괴 (그림에서 ④로 형상화)로 인하여 안정한 부동태 피막이 파괴되고 재부동태화되고 또한 파괴되는 과정이 매우 빠른 시간 내에 반복적으로 발생하기 때문에 (Fig. 9에서 캐비테이션 후 0.1초부터) 캐비테이션 부식 저항성이 감소하는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 적층가공된 CP-Ti의 캐비테이션 부식 과정 중에 발생할 수 있는 전기화학적 현상에 대하여 양극분극 시험, 부식전위측정, AC임피던스 측정 및 재부동태화 시험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 캐비테이션 부식이 발생되면 부동태전류밀도가 크게 증가하고, 부식전위는 매우 감소하며, 분극저항이 작은 부동태피막이 형성되고, 탈부동태와 재부동태가 매우 빠른 속도로 반복적으로 발생하는 것으로 확인되었다.

2) 캐비테이션 부식 중에 발생하는 전기화학적 부식 메커니즘은 캐비테이션 중 ('During cavitation')에는 캐비테이션에 의해 생성된 수포의 붕괴로 인하여 안정한 부동태 피막이 파괴되고 분극저항이 작고 매우 거친 피막으로 재부동태되고 또한 탈부동태 되는 과정이 극히 빠른 시간 내에 반복적으로 발생하기 때문에 캐비테이션 부식 저항성이 감소하는 것이다.

감사의 글

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

References

1. A. Thiruvengadam, *J. Basic Eng.*, **85**, 365 (1963).
2. M. S. Plesset, A. T. Ellis, *ASME*, **77**, 1055 (1955).
3. B. Vyas and C. M. Preece, *Metall. Trans. A*, **8**, 915 (1977).
4. E. H. R. Wade and C. M. Preece, *Metall. Trans. A*, **9**, 1299 (1978).
5. A. Karimi and J. L. Martin, *Int. Metals Rev.*, **31**, 1 (1986).
6. C. Z. Wu, Y. J. Chen, and T. S. Shih, *Mater. Charact.*, **48**, 43 (2002).
7. I. Senocak and W. Shyy, *J. Comput. Physics*, **176**, 363 (2002).
8. B. Stutz and J. L. Reboud, *Phys. Fluids*, **9**, 3678 (1997).
9. C. J. Heathcock, B. E. Protheroe, and A. Ball, *Wear*, **81**, 311 (1982).
10. R. H. Richman, A. S. Rao, and D. E. Hodgson, *Wear*, **157**, 401 (1992).
11. V. H. Marynin, *Mater. Sci.*, **39**, 447 (2003).
12. A. Krella, *Wear*, **297**, 992 (2013).
13. V. Belous, V. Vasyliiev, A. Luchaninov, V. Marinin, E. Reshetnyak, V. Strel'nitskij, S. Goltvyanytsya, and V. Goltvyanytsya, *Surf. Coat. Tech.*, **223**, 68 (2013).
14. S. Münsterer and K. Kohlhof, *Surf. Coat. Tech.*, **74**, 642 (1995).
15. W. Tabakoff, *Surf. Coat. Tech.*, **120**, 542 (1999).
16. A. Krella and A. Czyżniewski, *Wear*, **260**, 1324 (2006).
17. A. Krella and A. Czyżniewski, *Wear*, **265**, 963 (2008).
18. C. T. Kwoka, F. T. Chenga, and H. C. Manb, *Surf. Coat. Tech.*, **107**, 31 (1998).
19. Y. S. Tian, C. Z. Chen, S. T. Li, and Q. H. Huo, *Appl. Surf. Sci.*, **242**, 177 (2005).
20. ASTM G32-10, Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus, ASTM (2010).
21. D. G. Li, J. D. Wang, D. R. Chen, and P. Liang, *Ultrasonics Sonochemistry*, **29**, 279 (2016).
22. D. G. Li, J. D. Wang, D. R. Chen, and P. Liang, *Ultrasonics Sonochemistry*, **29**, 48 (2016).
23. A. Neville, *Wear*, **250**, 726 (2001).
24. R. M. Fernández-Domene, *Electrochim. Acta*, **58**, 264 (2011).
25. S. J. Kim, *Mater. Res. Bull.*, **58**, 244 (2014).
26. ASTM F2792-12a, Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, ASTM (2015).
27. Milan Brandt, *Laser Additive Manufacturing*, pp. 351 - 354, ELSEVIER, New york (2016).
28. ASTM G32-10, Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus (2010).
29. K. T. Kim, J. H. Lee, and Y. S. Kim, *Mater.*, **10**, 713 (2017).
30. J. Z. Lu, H. Qi, K. Y. Luo, M. Luo, and X. N. Cheng, *Corros. Sci.*, **80**, 53, (2014).
31. O. Takakuwa and H. Soyama, *Adv. Chem. Eng. Sci.*, **5**, 62, (2015).
32. R. M. Fernández-Domene, E. Blasco-Tamarit, D.M. García-García, and J. García-Antón, *Corros. Sci.*, **52**, 3453 (2010).
33. J. Ryl, K. Darowicki, and P. Slepski, *Corros. Sci.*, **53**, 1873 (2011).
34. C. Lin, Q. Zhao, X. Zhao, and Y. Yang, *Inter. J. Georesources and Environment*, **4**, 1 (2018).
35. D. G. Li, *Ultrasonics Sonochemistry*, **27**, 296 (2015).
36. X. Yong, D. Li, and H. Shen, *Mater. Chem. Phys.*, **139**, 290 (2013).