

■■■■■■■■■■  
技術資料  
■■■■■■■■■■

# Mg 및 Ti 정밀주조재의 Metal/Mold 계면반응

김세광<sup>†</sup> · 김영직

## Metal/Mold Reactions of Mg and Ti Investment Castings

Shae-kwang Kim<sup>†</sup> and Young-jig Kim

### 1. 서 론

Mg합금은 비중이 약 1.8 g/cm<sup>3</sup>로 실용금속 중 최경량이며 Al합금(0.111)이나 강(0.077)에 비하여 중량비 강도(0.147)가 크기 때문에, 경량화, 에너지절감, 고성능화 등의 목적으로 자동차 부품을 위시하여 최근 전기부품, 컴퓨터부품 등에 널리 이용되고 있다[1,2]. 더욱이 Mg은 자원의 제한이 거의 없으며 플라스틱에 비하여 재활용이 가능하다는 특징으로부터, 환경친화적 자동차의 연구/개발뿐만 아니라 환경친화재료(Eco-materials)로서 그 중요성이 인식되게 되었다[3-5].

Ti합금은 가볍고, 강하며 내식성이 우수하다는 3가지 특성을 바탕으로 -Ti합금은 -200~600°C의 온도범위에서 어떤 공업용 재료보다 비강도(0.213)가 높으며 산화성 및 환원성 분위기에서 내식성이 우수하다. 지난 30년간 우주항공 산업의 근간을 이루는 재료로 사용되어 왔으며[6], 최근 동서냉전구도의 와해에 기인하여 군용 항공기 수요가 급격히 감소하고 구소련을 위시한 동구권으로부터 대량의 Sponge Ti이 염가로 출하됨에 따라, 또한 산업의 발전과 더불어 생활수준의 향상으로 인하여, 새로운 민간수요 개척에 큰 힘을 경주하고 있다 [7,8].

신소재 개발에 관한 중요성과 병행하여, Needs에 적합하며 아울러 소재-가공-특성의 순환 Paradigm에 의한 소재와 가공공정의 Synergy 효과를 극대화할 수 있는 성형 Process의 중요성이 점차 고조되고 있다. Mg 및 Ti합금은 용접성 및 결정구조가 HCP로서 냉간

가공에 난점이 있으며, 원광석 및 해수로부터 주괴를 제조하기까지 많은 에너지를 필요로 하는 에너지 다소비형 금속으로, 실용화를 위해서는 가능한 최종제품에 가까운 형상 및 크기의 소형재를 제조하여, 용접 등의 공정을 생략함으로써 비용절감을 기할 수 있는 NNS(Near Net Shape)기술 확립이 요구된다.

주조는 대표적 NNS기술이며, 특히 Lost-Wax법으로 대표되는 정밀주조는 분말법이나 항온단조 등 다른 가공법으로는 성형할 수 없는 복잡한 형상의 부품을 비교적 경제적으로 제조할 수 있다[9,10]. 이러한 장점은 철강 및 Al합금 등에서 잘 알려져 있으며, 유사한 효과가 Mg 및 Ti합금에 있어서도 당연히 기대될 것이나, 실제로 이 합금의 정밀주조공정에 관해서는 아직 충분히 연구되어 있지 않은 것이 현황이다. 그 이유로 Mg 합금은 완전 용융상태에서 산화 및 연소가 극심하고 내화물 주형과 반응성이 크며, Ti합금은 Fe보다 용점이 100K 이상 높을 뿐 아니라 용융상태에서 만능용매(Universal Solvent)라고 불릴 만큼 반응성이 강하기 때문에, Mg 및 Ti합금의 정밀주조에 있어서 일반 금속재료와는 다른 용융/주조 기술 및 주형재가 필요하며, 이들을 사용하더라도 생산성이 낮아 정밀주조품의 Cost-Up은 피할 수 없는 것으로 인식되어 왔기 때문이라 생각한다.

Metal/Mold 계면반응은 Mg 및 Ti합금만의 문제는 아니며, 주강 및 주철의 탈탄층 등 여러 주물에 있어서도 발생하지만, Mg 및 Ti의 계면반응층은 기계적 연마 또는 화학적 연마에 의해 제거하지 않으면 안되

성균관대학교 금속재료공학부(School of Metall. and Mater. Eng., SKK Univ.)  
<sup>†</sup>E-mail : skkim@nature.skku.ac.kr

는 경우가 많으며, 정밀주조공정의 단축 및 주물의 치수정밀도를 고려할 때, 이러한 반응층의 형성을 억제한다는 것은 매우 중요하다[11].

본고에서는 Mg 및 Ti합금의 재료적 특징을 활용한 부품의 제조 및 보급확대를 위하여 지금까지 Mg 및 Ti합금의 용융 및 주조에 대한 연구 중, 정밀주조시 Metal/Mold 계면반응을 중심으로 몇가지 결과를 요약·소개하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 주형제작

정밀주조시 Metal/Mold 계면반응(이하 계면반응)은 주형재 및 점결재뿐만 아니라 주조온도와 냉각속도 등 여러인자에 의해 지배되며, 계면반응에 미치는 주형재와 점결재의 영향을 보다 엄밀하게 고찰하기 위하여 Sato 등에 의해 시도된 적층주형을 적용하여 반응성을 관찰하였다[12]. 적층주형에 의한 계면반응 실험에 의해, 열전대에 의해 용탕온도를 엄밀히 제어할 수 있는 Mg합금뿐만 아니라 용탕의 온도를 정확히 측정제어하는 것이 용이하지 않는 Ti합금의 경우에도 계면반응에 미치는 주형재와 점결재의 영향을 관찰할 수 있었다. 적층주형은 각각의 주형재로부터 제작된 원통형의 작은 주형을 적층한 주형으로, 전술한 바와 같이 주조시 동일온도의 용융금속과 주형재가 접하게 되므로 주조온도를 특별히 조정하지 않고 시간 및 온도에 관한 동일조건으로 계면반응을 관찰할 수 있다. 실험결과 재현성은 주형의 적층순서를 바꾸는 것에 의하여 확인하였다.

한편, 본 연구에서 주형재로 사용한 산화물은 화학시약(특급 및 1급)으로 Mg합금의 경우는  $Al_2O_3$ ,  $ZrSiO_4$ , CaO 및  $CaZrO_3$ , Ti합금의 경우는 Mullite,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , CaO Stabilized  $ZrO_2$ , CaO 및  $CaZrO_3$ 를 사용하였다. 사용한 주형재와 점결재 및 혼합비를

Table 1. Types of oxides and binders examined and their mixing ratio for Mg.

Oxide	Binder	Mixing Ratio
$Al_2O_3$	Colloidal Silica	Binder vs. Oxide 1st: 1 vs. 3 2nd: 1vs. 2.5
$ZrSiO_4$	Colloidal Silica	
$CaZrO_3$	$ZrCl_2 \cdot 8H_2O : (CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O = 1 \text{ mol} : 1 \text{ mol}$	

표 1(Mg합금)과 표 2(Ti합금)에 나타내었다.

주형의 제작은 CaO 및 Mullite 주형을 제외하고는 Lost-Wax법에 의하여, Mg합금의 경우는 표 1의 조건으로 30 mm길이의 절단된  $\varnothing 32$ 인 Wax Bar를 Pattern으로, Ti합금의 경우는 표 2의 조건으로  $\varnothing 20$ , 높이 20 mm의 Pattern을 사용하여 침적(Slurry Dipping)과 피복(Stuccoing) 그리고 건조과정(온도 :  $23^\circ C$ ; 습도 :  $50\% \pm 10$ ; 시간 : 5h)을 반복하여 제작하였다. Wax Pattern은 침적전 표면 이물질 제거를 위해 Isopropyl-Alcohol에 1분간 침지 후 수세하고, 에탄올을 이용하여 3분간 초음파 탈지 후 사용하였으며, 침적, 피복, 건조 과정을 8회까지 반복한 뒤 제작된 주형을 Autoclave(온도 :  $167^\circ C$ , 압력 : 0.7 MPa)에서 Dewaxing 후  $950^\circ C$ 로 7200초 동안 소성하였다. Slurry용 산화물의 입경은 약  $45 \mu m$ 이며, 1차 피복 산화물의 입경은 0.1 mm, 이후 점차로 0.5 mm로 두꺼운 Stucco를 사용하여 피복을 하였다. CaO 주형은 도가니 제작법과 같은 방법으로 제작되었으며, Alumina Tube내에  $\varnothing 32$  및  $\varnothing 20$ 인 Core를 두어 생긴 빈 공간에 CaO 및 Mullite를 채운 후 Ramming하고 동일한 방법으로 소성하였다.

### 2.2 용융 및 정밀주조

본 실험에서 사용한 AZ91HP Mg합금(Norsk Hydro사)의 화학조성은 표 3과 같으며, HILGER사의 AES (Analytical Emission Spectroscopy) POLYVAC 2000을 이용하여 측정된 결과, 내식성에 악영향을 미치는 Fe, Ni, Cu 불순물은 정밀주조 이후에도 한계범위인

Table 2. Types of oxides and binders examined and their mixing ratio for Ti.

Oxide	Binder	Mixing Ratio	Binder vs. Oxide
Mullite	$Si(OC_2H_5)_4(45\%)$ , $CaH_5OH(50\%)$ , Water(5%)	250 g vs 1000 g	
$ZrO_2$	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O : Ethanol = 20g : 100cc$	1st : 1 vs. 3	2nd : 1 vs. 2
$Al_2O_3$	Colloidal Silica	1st : 1 vs. 3	2nd : 1 vs. 2
CaO stabilized $ZrO_2$	Aqueous solution	1st : 1 vs. 3	2nd : 1 vs. 2
$CaZrO_3$	$ZrCl_2 \cdot 8H_2O : (CH_3COO)_2Ca \cdot H_2O : water = 1 \text{ mol} : 1 \text{ mol}$	1st : 1 vs. 3	2nd : 1 vs. 2
CaO	Unhydrated $CaCl_2 : Ethanol = 4g : 100cc$	20cc vs. 150g	

Table 3. Chemical composition of AZ91HP Alloy(mass%).

Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Mg
8.29	0.695	0.196	0.011	0.0057	0.0	0.0034	Bal.

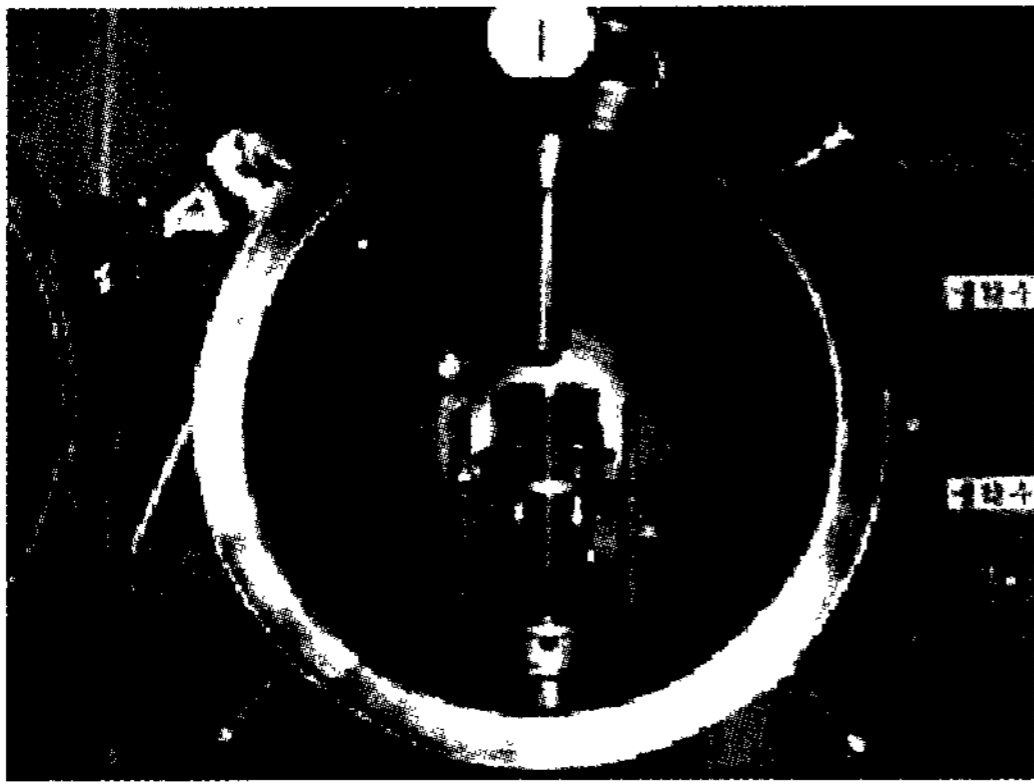


Fig. 1. Photograph showing the plasma arc melting furnace.

50 ppm 정도로 포함되어 있음을 알 수 있다. Mg합금의 용융시 발화를 방지하기 위하여 1:100의 SF<sub>6</sub>와 CO<sub>2</sub> 혼합가스로 분위기를 제어하였으며, 주철재 도가니를 이용하여 용융한 뒤 650°C에서 각각의 주형에 중력주조하였다. 이 때 주형의 온도는 상온, 350, 600°C로 변화하여 계면반응에 미치는 주형온도의 영향을 관찰하였다.

Ti합금의 경우 계면반응에 대한 합금조성의 영향을 조사하기 위하여  $\alpha$ 와  $\alpha + \beta$ 의 대표적인 cpTi과 Ti-6%Al-4%V 합금을 선정하였다. 전술한 바와 같이 Ti은 용융상태에서 만능용매라고 불릴 만큼 반응성이 강하기 때문에 용융상태에서 주형뿐만 아니라 도가니와의 반응도 중요하며, 이에 Ti 및 Ti합금 도가니로 통상 사용되는 Graphite부터의 오염을 방지하고, 도가니 및 분위기의 영향을 배제한 계면반응을 관찰하고자 하였다. 그림 1의 수냉동(Cold Copper Crucible)을 이용한 Plasma Arc Melting(PAM) 장치를 사용하여 그림 2와 같이 재료와 주형을 장입하고 진공/Ar Gas 혼입의 과정을 3회 반복 후, 상압보다 5 kPa 높은 Ar Gas 분위기에서 Plasma에 의해 서서히 Melts Pool을 형성시킨 후 급격히 출력을 증가시켜 Drop-Casting하였다.

### 2.3 계면반응의 판정

Metal/Mold 계면반응 관찰을 위해 정밀주조된 시편을 종방향으로 절단한 뒤, AZ91HP Mg 시편은 연마

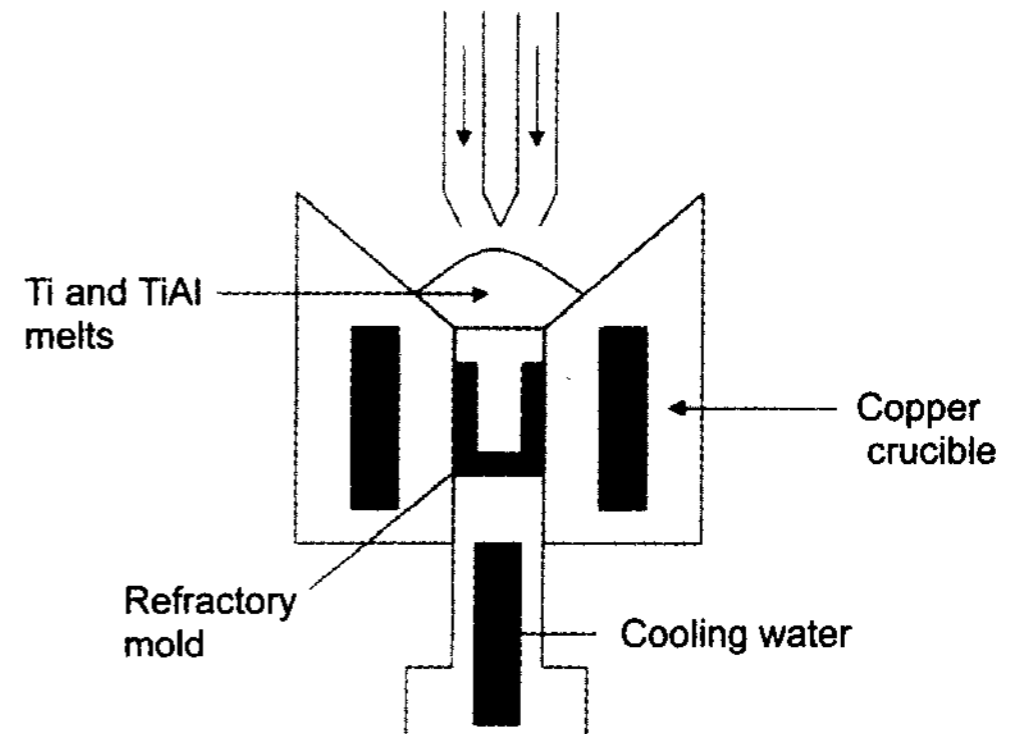


Fig. 2. Schematic illustration showing plasma arc melting and drop casting process for metal/mold investigation of Titanium alloys.

및 5% Citric산으로 10초간 에칭 후 광학현미경을 사용하여 계면반응층을 관찰하였으며, cpTi 및 Ti-6%Al-4%V 시편은 연마 및 Keller용액(5 ml HF + 20 ml HCl + 20 ml HNO<sub>3</sub> + 20 ml H<sub>2</sub>O)으로 에칭 후 광학현미경을 사용하여 계면반응층을 관찰하고, Mitutoyo MVK-H2 Microvickers 경도기를 사용하여 하중 2 kg, 유지시간 10초의 조건으로 표면에서 0.2 mm 간격으로 경도값을 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 주형재 선정

일반적으로 정밀주조 주형이 갖추어야 할 기본적인 조건으로는 성형성, 강도, 통기도, 붕괴성 등이 있다. Mg 및 Ti의 주조를 위한 주형은 기본적인 조건에 더하여 용융 Mg 및 Ti에 대한 안정성(반응성)이 특히 중요하다. 이런 조건을 만족하는 주형재로 금속간화합물 등의 고용점금속, 붕화물, 탄화물, 규화물, 질화물, 산화물 등 40 여종의 재질이 검토된 결과 주물의 형상 및 주조목적에 부합하여 다음의 4종류가 적합함을 알 수 있었다[13].

- 동 및 연동 : 영구금형
- 고순도 흑연 : Rammed Graphite 및 기계가공
- 산화물 : Lost-Wax 정밀주조

· 고용점금속(Nb, Mo) : 분말 및 영구금형

동, 고용점금속 및 고순도 흑연은 기계가공에 의한 영구금형용 주형재로 비교적 단순한 형상의 주물을 주조하는 것에 적합하다. 고순도 흑연분말은 역청, 전분, 물 등의 Binder와 혼합 후 통상의 사형법, 자경성법 및 탄소가스법에 의해 Rammed Graphite 주형제작에 적용된다. Mg에 대해서는 안정하고 Ti에 대해서도 비교적 안정하며 특별한 설비를 필요로 하지 않는 이점이 있으나, 고순도 흑연이 에너지 다소비재로 고가이고 주형을 환원성 분위기에서 고온소성하지 않으면 안되며, 흑연의 열전도도가 높기 때문에 압탕효과가 낮고 조형시 작업환경이 열악하다는 등 여러 문제점들이 있다.

전술한 바와 같이, 에너지 다소비형 금속인 Mg 및 Ti의 실용화를 위해서는 가능한 최종 제품에 가까운 형상으로 제조하여, 용접 등의 공정을 생략함으로써 비용효율을 높이는 NNS 기술개발이 중요하며, NNS 기술로 Lost-Wax 정밀주조법이 주목을 받는 것은 주지의 사실이다.

이러한 관점으로 Mg 및 Ti합금의 정밀주조에는 주형의 기본적 요건을 만족하기 위하여 Lost-Wax법에 의한 주형제조법이 적합한 것과, 대기 분위기에서 소성의 가능성과 소성후의 열적·화학적 안정성의 관점에서부터 주형재료로서 산화물이 적합함을 알 수 있다.

그림 3으로부터 MgO 보다 표준생성자유에너지가 낮은 산화물은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CaO이며, TiO<sub>2</sub>보다 표준생성자유에너지가 낮은 산화물은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로, Ti 용점(1670°C) 근처에서 안전성은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 순으로 감소함을 알 수 있

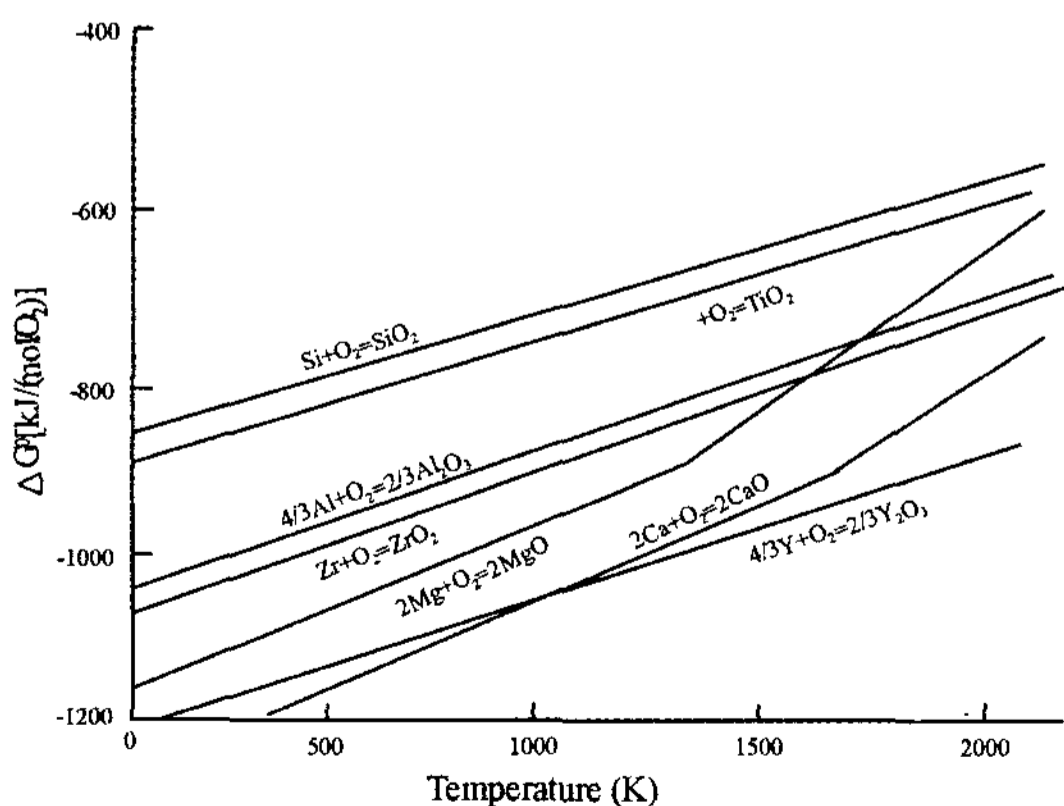


Fig. 3. Standard free energy change of the formation of oxides.

다[14].

3.2 Mg합금

Mg합금의 정밀주조를 위한 주형재의 선정은 두가지 방향으로 접근되었다. 첫째는, 표준생성자유에너지가 MgO에 비하여 높지만 경제성 및 주형제작의 용이성을 고려하여 상업적으로 널리 이용되고 있는, 점결재로 Colloidal Silica를 사용하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrSiO<sub>4</sub>에 주목하여, 적용가능한 주조조건을 찾고자 하였다. 다른 한편으로는 산화물의 표준생성자유에너지에 근거하여 Silica가 배제된 안정한 주형재 개발에 초점을 두어, CaO 및 CaZrO<sub>3</sub> 주형재를 사용하였다. 그림 4에 각각의 주형 및 주형온도에 따른 계면의 미세조직을 나타내었다. 그림 4에서 볼 수 있는바와 같이 400°C 이하에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(그림 4(a)), ZrSiO<sub>4</sub>(그림 4(b)) 및 CaZrO<sub>3</sub>(그림 4(c))의 경우 계면반응이 일어나지 않음을 알 수 있다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrSiO<sub>4</sub>의 경우 열역학적으로 MgO에 비해 안정성이 낮으며, 따라서 용융 Mg합금과 반응의 여지가 존재함에도 불구하고, 400°C 이하에서는 계면반응이 일어나지 않은 것은 주목할 만하다. 이는 주어진 계에서 주형온도가 400°C 이하인 경우에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrSiO<sub>4</sub>로부터 산소가 분해될 정도의 활성화 에너지 및 시간이 주어지지 않았기 때문이며, 주조온도, 용탕의 양 및 주형의 형상 등 주어진 계의 변화에 따라 계면반응에 대한 임계온도의 고찰이 필요하다. 주형이 보다 높은 온도인 경우 CaZrO<sub>3</sub>(그림 4(g))를 제외하고는 계면반응이 일어나며, 주형이 600°C인 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(그림 4(e)) 및 ZrSiO<sub>4</sub>(그림 4(f))에서 극심한 계면반응을 관찰할 수 있었다.

주목할 것은 CaO 주형과 용융 Mg합금과의 반응은 주형이 350°C(그림 4(d))인 경우뿐만 아니라 상온(그림 4(h))에서도 발생하였다는 것이다. 보다 충분한 고찰이 필요하지만, (1) 계면반응은 용융금속과 내화물 및 점결재뿐만 아니라 주입시 표면에 형성된 산화물과 주형과의 반응에 의해서도 발생하며[15], (2) CaO는 다른 산화물과 반응하여 저융점 Slag를 형성하고, (3) 특히, CaO는 MgO와 반응하여 Dolomite (CaO·MgO)를 형성하기 용이하다는 점으로부터[16], CaO 주형과 주조시 표면에 형성된 MgO와의 반응에 기인하였다고 생각한다.

Mg합금에 대한 산화물의 안정성은 CaO → ZrSiO<sub>4</sub> → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → CaZrO<sub>3</sub>의 순으로 증가하며, 산화물의 표준

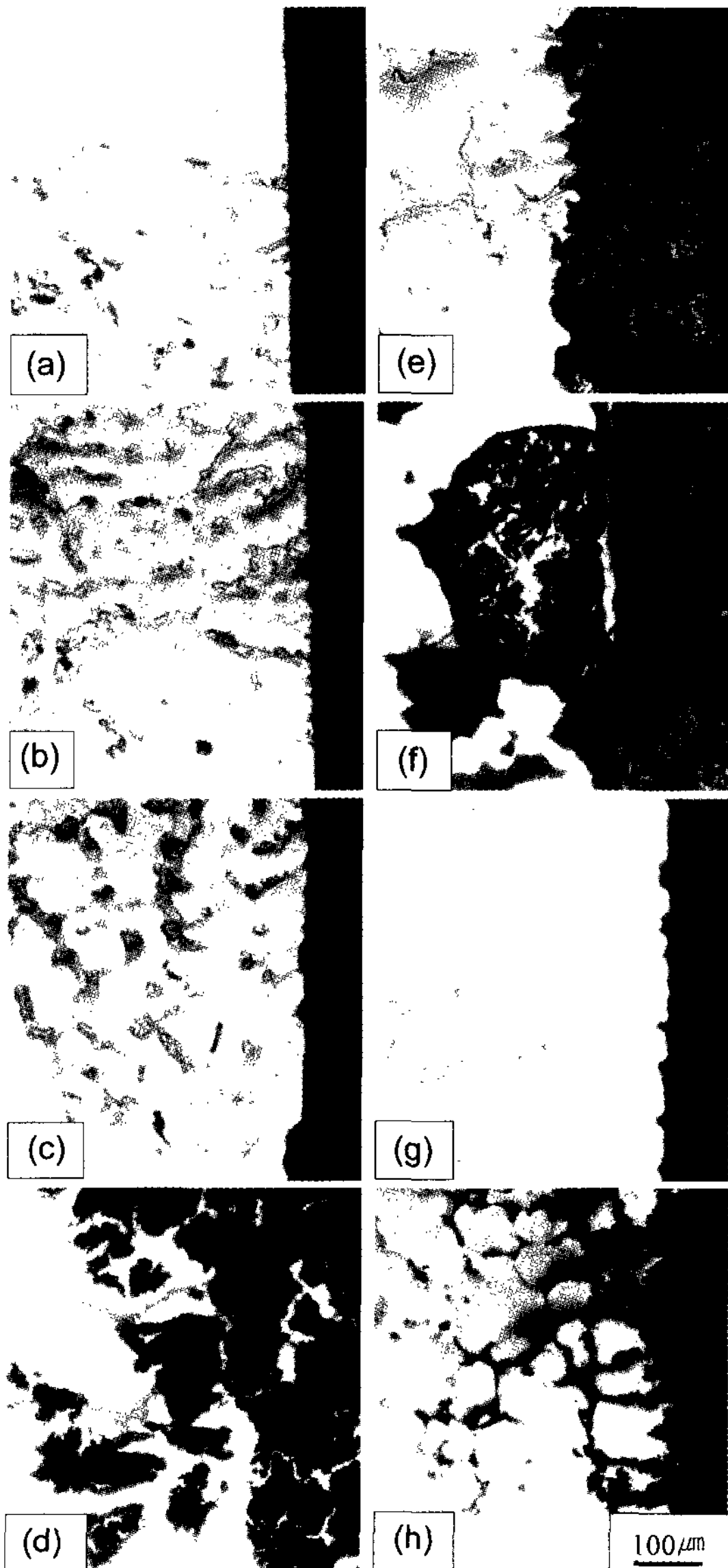


Fig. 4. Photographs showing thermal stability of oxides for magnesium investment castings, (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 350°C; (b)  $\text{ZrSiO}_4$ , 350°C; (c)  $\text{CaZrO}_3$ , 350°C; (d)  $\text{CaO}$ , 350°C; (e)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 600°C; (f)  $\text{ZrSiO}_4$ , 600°C; (g)  $\text{CaZrO}_3$ , 600°C; (h)  $\text{CaO}$ , room temperature.

생성자유에너지와 일치하지 않으나 주어진 계에 따라  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{ZrSiO}_4$ 가 적용가능하다는 것과  $\text{CaZrO}_3$ 의 안정성을 알 수 있다.

### 3.3 Ti합금

$\text{Y}_2\text{O}_3$ 는 계면반응의 측면에서 우수하나 상당히 고가

이며,  $\text{CaO}$ 는 고융점(2615°C)으로서  $\text{ZrO}_2$  및  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 보다 가격이 저렴한 점등 이점을 가지고 있는 반면, (1) 다른 산화물과 반응하여 저융점 Slag을 형성하며, (2) 흡수성이 강하고, (3)  $\text{Ca}$ 의 비점(1430°C) 이상의 고온에서 환원되기 쉽다는 단점에 의해, 초기 주형재료로  $\text{ZrO}_2$ 의 상변태를 고려한  $\text{Y}_2\text{O}_3$  안정화  $\text{ZrO}_2$  및 Colloidal 흑연 Binder의 고순도흑연 분말이 사용되었으나,  $\alpha$ -안정화 원소인 산소와 탄소의 침입에 의해 주물표면에 오염 및  $\alpha$ -Case가 형성되기 때문에 보다 안정한 주형재가 요구되게 되었다.

반응의 관점에서 보다 안정한 주형재로서 Tungsten 등의 고융점 금속분말[17]과 희토류산화물[18]을 1차 피복재로 이용한 주형이 개발되었으나, 제작의 자세한 방법은 분명치 않다.

저자들은 주형재로서  $\text{CaO}$ 의 난점에도 불구하고 Ti합금의 정밀주조에 있어서는, (1) 철강등의 대기용융과는 다른 진공용융에 의해 산화물은 발생하지 않으며, (2) 주형을 소성 후 바로 사용하거나, 진공 또는 불활성 분위기에서 보관하면 수분의 흡수는 방지할 수 있고, (3)  $\text{CaO}$  도가니에 의해 Ti합금의 용융이 가능하다는 점으로부터,  $\text{CaO}$  주형의 가능성을 검토하여 오랜 연구 및 적용을 하였으나, (1) Binder로 Ethyl Alcohol을 사용하기 때문에 작업 중 Ethyl Alcohol의 증발에 의하여 Slurry의 점도가 변화함으로  $\text{CaO}$ 의 분산성을 저해하고 Slurry의 관리가 어려운 문제점이 있으며, (2) 시제품인 Ethyl Alcohol을 사용하면 표면에 Pin-Hole 및 기공이 발생하게 되고, (3)  $\text{CaCl}_2$ 나  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$  등의 용매로는 충분한 주형강도를 얻을 수 없다는 것을 확인할 수 있었다.  $\text{CaO}$  주형은 현재 실용화에 적합한 Binder 및 성형법을 모색하고 있는 단계이다.

이에 새로운 주형재로서 반응성뿐만 아니라 주형강도 및 작업의 편리성을 검토하여, 수용성 Binder를 사용하고 상대적으로 낮은 온도에서 소성이 가능하며 충분한 주형강도를 얻을 수 있는  $\text{CaZrO}_3$  주형을 개발하였다.  $\text{CaZrO}_3$  주형은 Slurry의 보관 및 농도적정이 용이할 뿐 아니라 실험을 통하여 Ti과 계면 반응층이 형성되지 않는 안정한 산화물계임을 알 수 있었으며,  $\text{CaO}$  주형에서 Porosity의 발생 요인이 되는  $\text{CaO} + \text{Ti} \rightarrow \text{Ca}\uparrow + \text{Ti(O)}$ 의 반응이 발생하지 않음으로 인하여 진공상태 및 대기압하에서 주조가 가능함을 알 수 있었다.

그림 5 및 6에 cpTi 및 Ti-6%Al-4%V 합금의 각

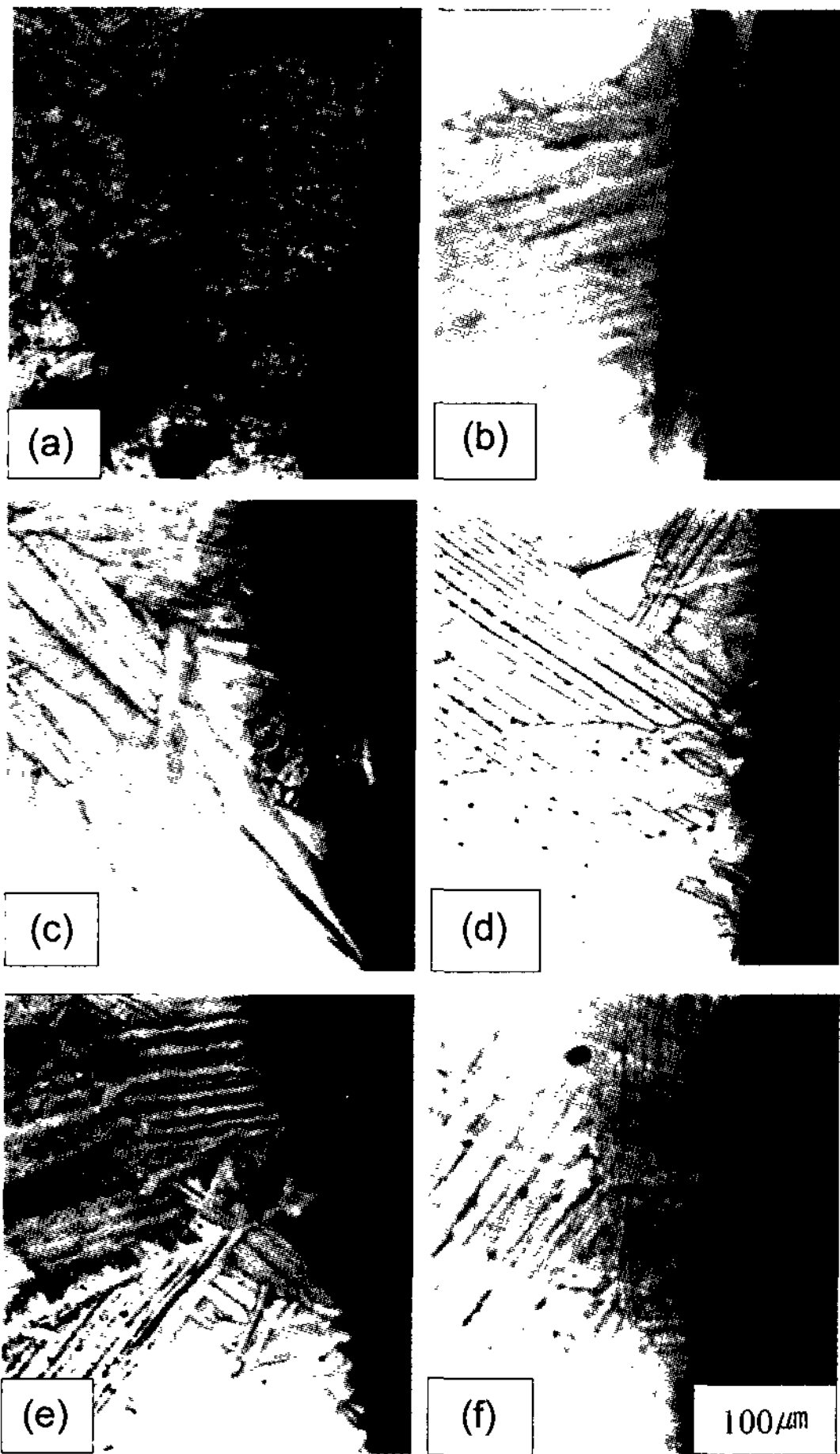


Fig. 5. Photographs showing thermal stability of oxides for commercial purity titanium investment castings, (a)Mullite; (b)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c)ZrO<sub>2</sub>; (d)CaO Stabilized ZrO<sub>2</sub>; (e)CaO; (f)CaZrO<sub>3</sub>.

각의 산화물계 주형재에 대한 계면반응층의 미세조직을 나타내었으며, 계면으로부터 내부로의 경도변화를 그림 7과 8에 나타내었다. Mullite, ZrO<sub>2</sub>, 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 주형을 사용한 경우에 2종류의 합금에 모두 식별가능할 정도의 반응층이 형성되었으며, CaO stabilized ZrO<sub>2</sub>, CaZrO<sub>3</sub> 및 CaO 주형이 경우에는 반응층이 거의 관찰되지 않았으나 CaO 주형의 경우 가장 양호함을 알 수 있었다. Ti합금에 대한 산화물의 안정성은 2종류 합금에 모두 Mullite → ZrO<sub>2</sub> → Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → CaO Stabilized ZrO<sub>2</sub> → CaZrO<sub>3</sub> 및 CaO 주형의 순으로 증가하며, ZrO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이외에는 산화물의 표준생성자유에너지와 잘 일치함을 알 수 있다. 그림 7과 8의 경도측정 결과로부터, 계면반응층의 관찰결과와 경도측정

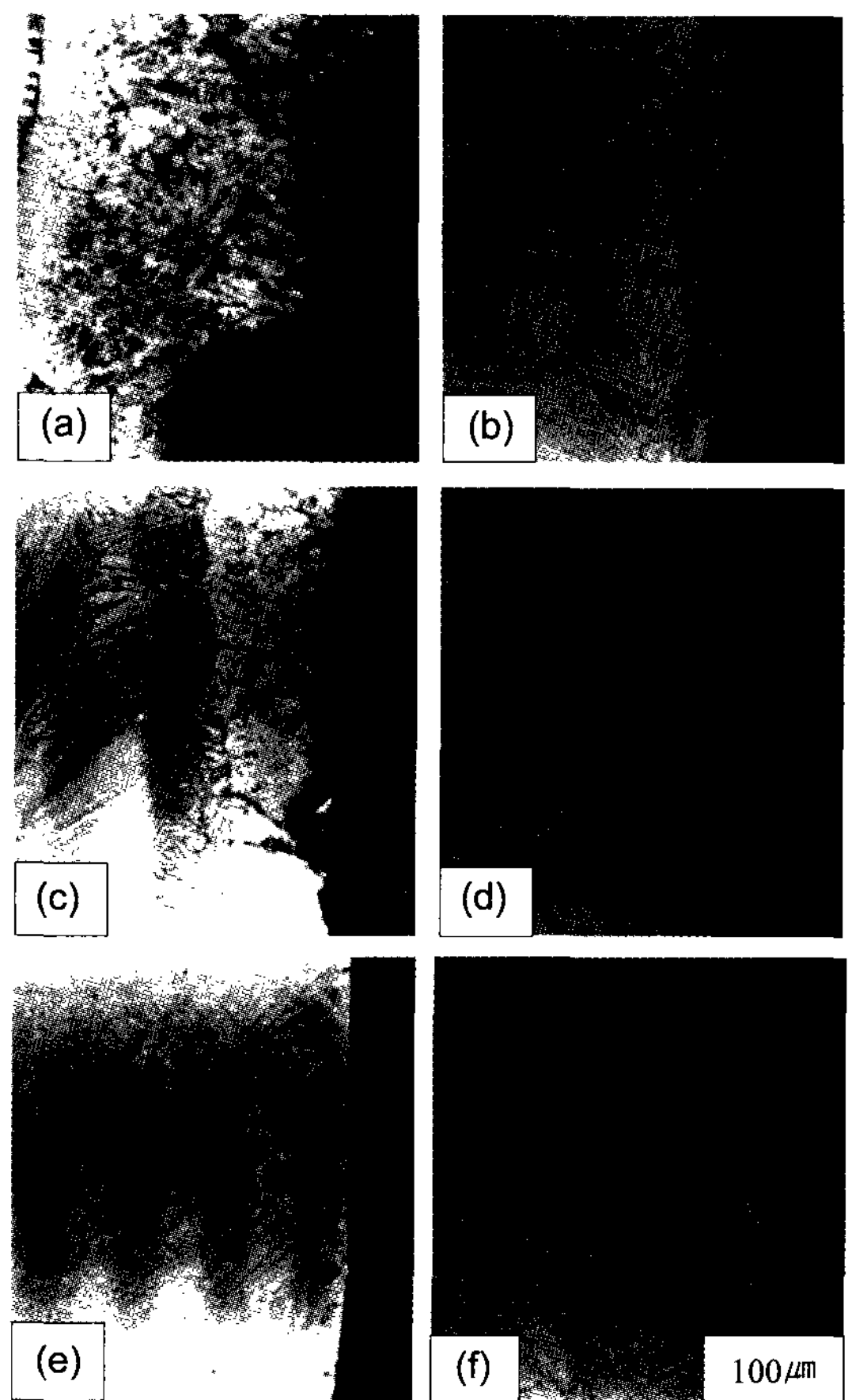


Fig. 6. Photographs showing thermal stability of oxides for Ti-6%Al-4%V titanium investment castings, (a)Mullite; (b)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c)ZrO<sub>2</sub>; (d)CaO Stabilized ZrO<sub>2</sub>; (e)CaO; (f)CaZrO<sub>3</sub>.

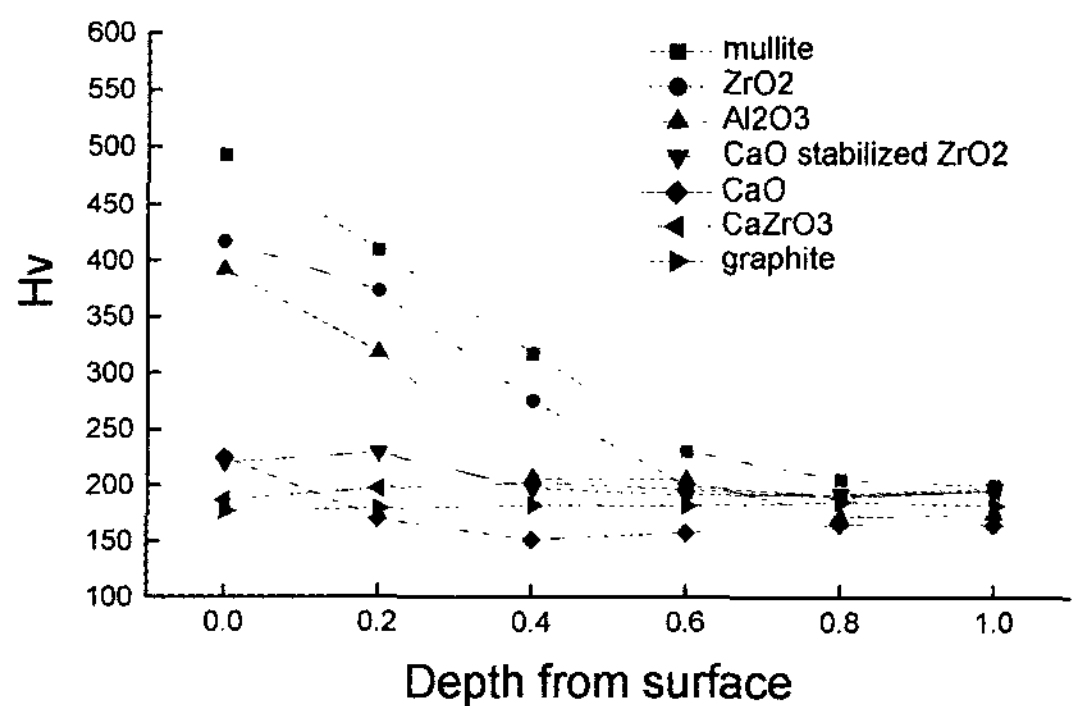


Fig. 7. Vickers microhardness profiles near the surface of commercial purity titanium investment castings.

값은 잘 일치하며, 경도측정에 의해 계면반응의 여부

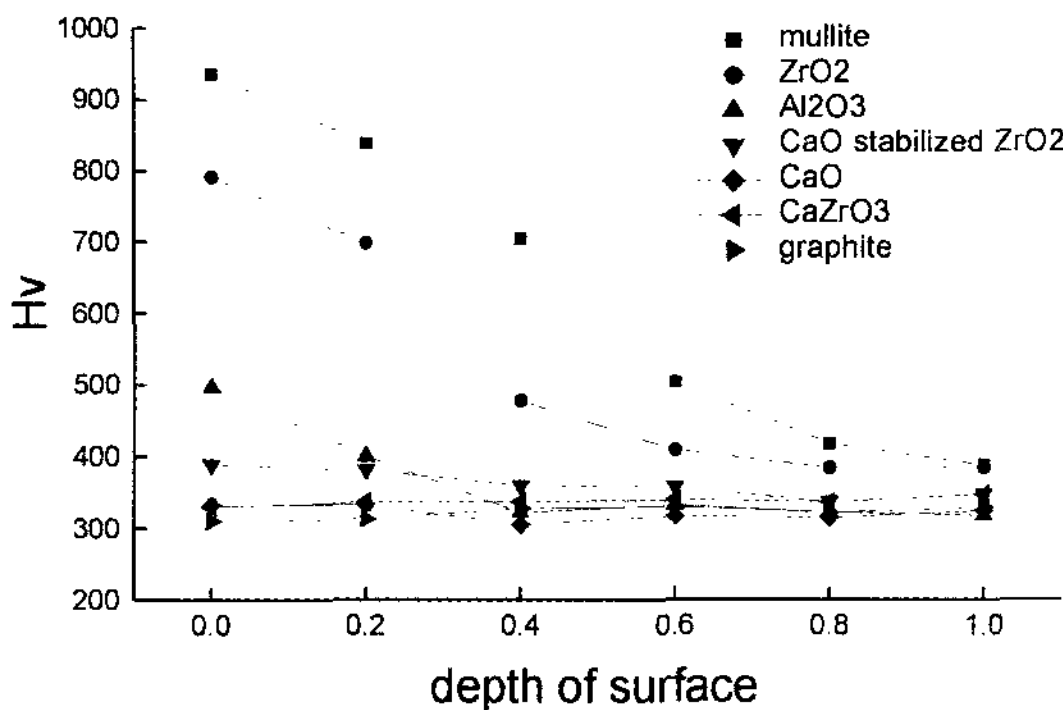


Fig. 8. Vickers microhardness profiles near the surface of Ti-6%Al-4%V titanium investment castings.

뿐만 아니라 계면반응층의 두께 판정이 가능함을 알 수 있었다. 계면반응층의 두께는 현미경조직으로부터 판명된 반응층의 두께에 대응하며, 주물내부의 경도는 동일합금에서는 주형재의 종류에 관계없이 동일하였다.

### 3.4 계면반응성 판정

주형의 안정성은 많은 경우 주물표면에 형성된 계면반응층의 두께 및 표면으로부터의 경도분포로부터 얻어질 수 있다[19]. 본 연구에서도 유사한 판정법을 적용한 결과 주형반응층의 두께는 주형재에 따라 다른 것을 알 수 있었다. 또한 주물내부의 경도 Level은 주형재에 따르지 않고 동일한 합금에 대해서 동일한 것을 명확히 알 수 있었다. 한편, R.L.Saha등[20]의 연구결과에서는 여러 산화물 주형재와 cpTi과의 계면반응을 조사한 결과, 반응층의 두께는 주형재와 무관하게 일정하다는 것과, 주물 내부경도는 주형재에 따라 다르며 내부경도 Level은 주형 안정성을 비교하는 척도로서 적합하지 않다는 결과를 보였다.

이에 본 연구결과와 Saha등의 연구결과가 다른 원인 및 계면반응은 반응층의 두께와 주물 내부경도에 현저한 영향을 주는가를 고찰할 필요가 있다.

Saha등은 비소모전극 Arc 용융된 cpTi을 여러 산화물 주형에 주조하였지만, 점결재로는 모든 주형재에 대해 동일하게 Collidal Silica를 사용하였다. 규소산분을 함유한 점결재가 Ti과 큰 반응을 일으키는 것은 이전부터 알려져 왔으며, 본 연구에서도 인식되었다. 이에 Saha등의 계면반응은 주형재보다 점결재에 의해 지배되며, 그러하기 때문에 계면반응층의 두께가 일정하게 되었다고 추정한다. 그것에 대하여 본 연구의 반응층

의 두께 변화는 주형재의 반응의 차이를 반영하는 것이라 생각한다.

주물 내부경도 Level이 주형종류에 의해 다른 이유로 Saha등은 주형의 안정성에 대하여 반응생성물의 양이 다르고, 반응생성물은 용탕 주입시 난류등에 의해 주물내부에 균일하게 분포되며, 주물은 계면반응에 의해 주형근방에만 존재하지 않고 많건 적건간에 주물내부까지 오염한다고 보고하였다. 따라서 내부경도는 오염정도(반응생성물 양)에 대하여 변화하며, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 주형의 주조된 시료의 순으로 저하하였다.

본 연구에서 cpTi의 주물의 내부경도는 주형의 종류에 의하지 않고 동일합금에 대하여 거의 동일하였으며, Saha등이 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 주형에 주조된 시료의 내부경도에 근사한 값을 나타내었다. 주물의 계면반응에 관한 문헌의 대부분은 주형근방의 경도와 계면반응층의 두께는 다르지만, 내부경도는 일정하게 되는 것을 나타내며, Saha등의 결과는 현재까지 알려져 있는 유일한 예외이다.

### 4. 맺음말

신소재 개발에 관한 중요성과 병행하여, Needs에 적합하며 아울러 소재-가공-특성의 순환 Paradigm에 의한 소재와 가공공정의 Synergy 효과를 극대화할 수 있는 성형 Process의 중요성이 점차 고조되고 있다. Mg 및 Ti합금은 에너지 다소비형 금속으로, 실용화를 위해서는 가능한 최종 제품에 가까운 형상 및 크기의 소형재를 제조하여, 용접 등의 공정을 생략함으로써 비용 절감을 기할 수 있는 NNS기술로서 정밀주조공정을 확립하는 것은 중요하다.

본고에서는 Mg 및 Ti합금의 재료적 특징을 활용한 부품의 제조 및 보급확대를 위하여, 지금까지의 Mg 및 Ti합금 용융 및 주조에 관한 연구 중, 정밀주조시 주형과의 계면반응에 대한 연구결과 및 문제점들을 살펴보고, 실용화를 위해 필수적인 주형재의 적용가능성을 제시하였다.

### 참고문헌

[1] K. Hirose, T. Suzuki and S. Koike : Kobe Steel Eng. Report, 36 (1986) 85

- [2] D. R. Poirier, S. Gamesan, M. Andrews and P. Ocansey : Mater. Sic. Eng. A, A148 (1991) 289
- [3] F. H. Froes, D. Eliezer and E. Aghion, JOM, 50 (1998) 30.
- [4] F. H. Froes : Light Metal Age, Aug., (1997) 46
- [5] F. H. Froes : Light Metal Age, Feb., (1998) 54
- [6] P. A. Blenkinsop : Proc. of the 5th Int'l Conf. on Titanium, Munnich, West Germany (1984)
- [7] M. Yamada : Mater. Sic. Eng. A, A123 (1996) 8
- [8] A. M. Sherman and J. E. Allison : SAE Int'l Cong. & Expo., Warrendale, PA:SAE (1986)
- [9] N. G. Tupper, J. E. Elbaum and H. M. Brute : JOM, 30 (1978) 7
- [10] D. Elyon, M. Field, F. H. Froes and G. E. Eichelman : SAMPE Quarterly, 12 (1981) 19
- [11] K. Krone, H. G. Luelfing and H. Rodehueser : Intern. Cast Met. Res., 2 (1997) 37
- [12] T. Yoneda, T. Sato and E. Niyama : Imono, 67 (1995) 619
- [13] T. Sato and T. Yoneda : JACT News, 3 (1995) 14407
- [14] W. D. Kingery : "Property Measurement at High Temperature", Jone Wiley & Sons, (1959) 35
- [15] John Campbell : "Castings", Oxford, Butterworth-Heinemann Ltd., (1991)
- [16] R. E. Birch : JOM, 16 (1964) 512
- [17] K. Krone : Metall, 6 (1976)556
- [18] R. C. feagin : Proc. 5th World Cong. Investm. Cast, (1984) 1
- [19] R. L. Saha, T. K. Nandy, R. D. K. Misra and K. T. Jacob : Bull. Mater. Sci., 12 (1989) 481
- [20] R. L. Saha, T. K. Nandy, R. D. K. Misra and K. T. Jacob : Metall. Trans. B, 21B (1990) 559