

論 文

TiAl 합금의 CaO 도가니 용융 및 정밀주조

김명균[†] · 성시영 · 김영직

CaO Crucible Induction Melting and Investment Casting of TiAl Alloys

Myoung-Gyun Kim[†], Si-Young Sung and Young-Jig Kim

Abstract

The main objectives were to investigate the suitability of CaO crucible for melting TiAl alloys and to develop investment mold for investment casting of TiAl alloys. TiAl alloy specimen were prepared by plasma arc furnace under argon atmosphere. After melting of TiAl alloy using CaO crucible, the results showed that there is little contamination of oxygen in the TiAl bulk. Conventional vacuum induction furnaces can be readily adaptable to produce cast parts of TiAl without high skilled techniques. The determination of optical metallography and microhardness profiles in investment cast TiAl alloy rods has allowed the gradation of the relative thermal stability of the oxides examined. The molds used for the present study were ZrO₂, Al₂O₃, CaO stabilized ZrO₂ and ZrSiO₄. Even although high temperature of mold preheating, Al₂O₃ mold is a promising mold material for investment casting of TiAl alloys in terms of thermal stability, cost and handling strength. It is important to take thermal stability and preheating temperature of mold into consideration for investment casting of TiAl alloys.

(Received February 1, 2002)

Key words: TiAl alloys, investment casting, CaO crucible, thermal stability, mold preheating temperature, Al₂O₃ mold

1. 서 론

근래 항공기술산업이 급속한 발전을 거듭하고 에너지 문제와 환경문제가 대두됨에 따라 종래의 항공구조재 및 엔진재료들을 대체할 수 있는 보다 우수한 경량 내열재료 개발에 대한 요구가 증대되고 있는 가운데, 가벼우면서 구성원소간의 강한 결합력, 복잡한 결정구조로 고온강도 및 크립저항 등의 우수한 물성을 지닌 TiAl 합금이 주목받고 있다.[1,2] 그러나 TiAl 합금의 실용화를 위해서는 상온에서의 낮은 연성의 개선, 고온에서의 산화문제 및 제조공정의 어려움을 들 수 있다. 그중 전자 두 가지의 문제점은 합금설계, 열처리, 표면 코팅 및 복합재료 설계 등의 연구가 행해지고 있다.[3] 후자 경우 중 특히 용융과정에서의 높은 활성으로 공기 중의 산소, 질소, 수소 등과 반응하여 오염되는 문제가 있어 진공이나 Ar분위기에서 용융작업이 행해지고 있다.

이러한 TiAl 합금의 용융기술은 일반적으로 크게 도가니의 종류에 따라서 두 가지 방법으로 분류할 수 있다.[4] 즉, Vacuum Arc Remelting, Induction Skull Melting 및 Electron Beam Melting 등의 수냉동 도가니를 사용하는 용융법과 내화물 도가니 용융법으로 나뉜다. 먼저 수냉동 도가니 용융법은 용탕과 도가니가 반응을 하지 않으므로 용탕의 오염을 방지할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있으나, 장비가 대체로 고가이며 주조성 확보를 위한 용탕의 과열이 어렵고, 비교적 낮은 에너지효율, 조성의 균일성 등에서 문제가 있다. 이에 반해, 내화물 도가니 용융법은 도가니와 용탕간의 반응이 문제가 되지만 높은 에너지 효율, 전자기장의 교반효과에 의한 합금조성 균일성 및 기존 장비를 이용할 수 있는 장점이 있다. 특히 CaO 도가니 용융법은 CaO의 자원이 풍부하여 저가로 도가니를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 열역학적으로도 매우 안정하여 각광받고 있으나, 대기 중에서 수분을 흡수하여 취약

하게 되므로 취급상의 주의가 따르는 문제점이 있다. 그러나, CaO 도가니를 Just-in-time으로 제작하여 사용한다면 진공 혹은 불활성분위기내에서 용융하여 불순물 및 비금속개재물이 거의 없는 주조품을 얻을 수 있다. 또한 고온에서의 CaO 환원에 의한 산소오염이 약간 있지만 이는 미미한 실정이다.[5]

한편, 소비자의 다양한 요구에 부응하며 소재와 가공공정의 Synergy 효과를 극대화할 수 있는 성형공정의 중요성이 점차 고조되고 있다. 특히, Ti은 원광석에서 주괴까지의 제조공정비용이 철강, Al에 비해 각각 약 16, 2배의 에너지를 필요로 하는 에너지 다소비형 금속으로, 실용화를 위해서는 가능한 최종제품에 가까운 형상 및 크기의 소형재를 제조하여, 용접 및 절삭 등의 공정을 생략함으로써 비용절감을 기할 수 있는 정형가공기술 확립이 요구된다.[6] 특히 TiAl 합금은 냉간가공특성이 현저히 떨어지고 절삭가공이 불가능하므로 복잡한 형상 및 중공형의 제품의 제조가 가능한 정밀주조공정이 주목받고 있다.[7]

TiAl 합금의 정밀주조공정은 용융 후 출탕되는 용융금속과 주형과의 반응문제를 고려해야 한다. 용탕과 주형과 반응하는 주형재의 선택은 제품의 치수정밀도, 특성의 저하 및 생산단가 상승의 문제가 일어난다. 종전에 TiAl 합금의 정밀주조용 주형재로 용융 TiAl에 대한 열적 안정성 및 열충격에 강한 특성으로 CaO주형이 주목받기도 하였으나, CaO는 대기 중에서의 강한 흡습성으로 취급상의 문제, 알코올계 점결제사용으로 인한 분산성 저하와 slurry의 농도관리 어려움, 낮은 주형강도 등으로 본 실험에서는 배제하였다.[8]

이와 같은 배경으로 본 연구에서는 TiAl 합금의 유도용융을 위한 CaO 도가니의 내용성(耐用性), 용융 TiAl 합금과의 반응성 및 산소에 대한 오염정도를 평가한다. 한편, TiAl합금의 정밀주조를 위해 용융 TiAl과 반응이 없으면서도 작업성, 실용성 및 경제적인 측면을 고려하여 정밀주조용 주형재를 개발하고자 한다. 이를 위해 각각의 주형재와 용융 TiAl간의 Metal-Mold 계면반응에 미치는 주형재 및 주형예열온도의 영향에 관한 연구를 하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 CaO도가니 제작

TiAl 합금의 유도용융을 위한 CaO도가니의 제조는

다음과 같은 방법으로 행하였다. Junsei Chemical社(日本)의 덩어리 형태의 일급 CaO를 파쇄, Seiving한 후 미분과 조분의 적정비율로 혼합한 후 에틸알콜 100 g 당 CaCl_2 4 g을 녹인 용액을 CaO 150 g당 20 ml 비율로 혼합, 사용하였다. 점결제와 혼합된 CaO분말을 내외경을 각각 80, 50 mm로 Ramming법을 이용하여 도가니를 제작하였다.[9] 그후 전기로에서 950°C에서 2시간 동안 소성하여 적정강도를 유지한 후, 일정온도 냉각하여 유도가열로에 장착하였다.

2.2 CaO도가니의 내용성 평가

본 연구에 사용된 재료는 99.76% Ti sponge와 99.9% Al shot을 정량한 후, 도가니의 오염이 배제된 Plasma Arc Melting법으로 Ar분위기하에서 버튼형으로 5회 반복, 용융하여 제조하였다. 이렇게 얻어진 500 g의 TiAl 합금을 CaO도가니에 장입한 후 Rotary Pump 및 Diffusion Pump를 이용하여 1.33×10^{-3} Pa (10^{-5} torr)로 배기한 후, Ar가스를 1.5×10^5 Pa로 가압하였다. 한편, 용융작업은 천천히 Power를 올려 육안으로 TiAl 합금이 완전히 용융됨을 확인한 후, 충분한 superheating과 균일한 용탕의 조성을 얻기 위해서, 60초간 유지 후 정적주조(Static Casting)를 행하였다. 그림 1과 같이 원심주조가 가능한 35 kHz, 30 kW급 진공유도용융로를 이용하여 1회 용융한 후 육안으로 도가니의 상태를 평가하였다.

또한 CaO의 환원에 의한 산소오염의 정도를 측정하기 위하여 CaO도가니에서 TiAl 합금을 완전 용융 후, 용탕을 10분간 유지한 후 도가니 내에 노냉하여 TiAl 합금의 도가니 벽면부와 중간부 시편을 채취, 산소함

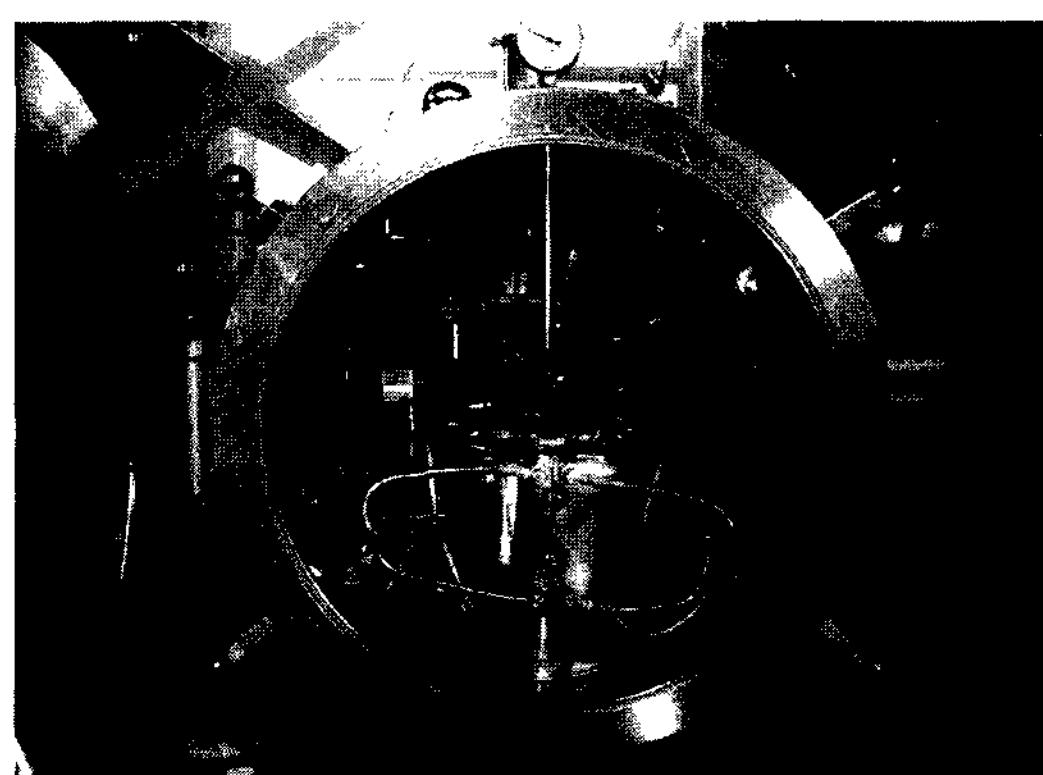


Fig. 1. Photograph of a vacuum induction melting furnace.

Table 1. Type of oxides, binders and the slurry viscosity for manufacturing investment mold.

Oxide	Binder	Viscosity (Zahn Cup #4)
Al_2O_3		1st 45~55 s
ZrSiO_4		2nd 30~35 s
ZrO_2	Colloidal Silica	3rd 23~25 s
CaO stabilized ZrO_2		

유량을 장입전 시편과 비교하였다.

2.3 정밀주조 주형제작

전술한 바와 같이 높은 치수정밀도와 낮은 비용으로 주조가 가능한 Lost-wax정밀주조를 위해 본 연구에서 채택한 주형재료는 산화물계 내화재인 ZrO_2 , CaO stabilized ZrO_2 , Al_2O_3 , 및 ZrSiO_4 이다. 주형제작은 Ø20 mm×150 mm의 왁스패턴을 사용하였으며 표 1과 같이 준비된 slurry에 침적(slurry dipping)하고, 꺼내어 내화입자를 피복(stuccoing)시킨 뒤 항온항습기에서 건조(23°C, 습도: 50%±1, 시간: 5 h)하였다. 이러한 과정을 3회 반복한 후, 하나의 틀로 조립하였으며, mullite를 이용하여 back-up하여 shell mold를 제작하였는데, 이는 같은 용탕온도, 예열온도 조건하에서 Metal-Mold 계면반응정도를 관찰하기 위함이다. 한편, 충분히 건조된 주형을 Autoclave를 이용하여 150°C, 0.5 MPa로 탈왁스하고, 950°C에서 2시간 소성하였다.

2.4 Metal-Mold 계면반응성 관찰

용융 TiAl과 앞서 언급한 주형재료와의 Metal-Mold 계면반응성을 측정하기 위해 주조된 TiAl 합금시편은 polishing 및 Keller 용액 (5 ml HF + 20 ml HCl + 20 ml HNO_3 + 20 ml H_2O)으로 etching한 후 광학현미경을 사용하여 계면반응층을 관찰하였다. 또한 Mitutoyo MVK-H2 Microvickers 경도기를 사용하여 하중 100 g, 유지시간 10초의 조건으로 표면에서 0.05 mm간격으로 경도값을 측정하여 조직관찰 결과와 비교하였다. 한편 주형재의 예열온도에 따른 Metal-Mold 계면반응성의 관찰을 위해 내부경도 뿐만 아니라 EPMA를 통한 주조재내로의 원소분포를 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 CaO도가니 내용성 평가

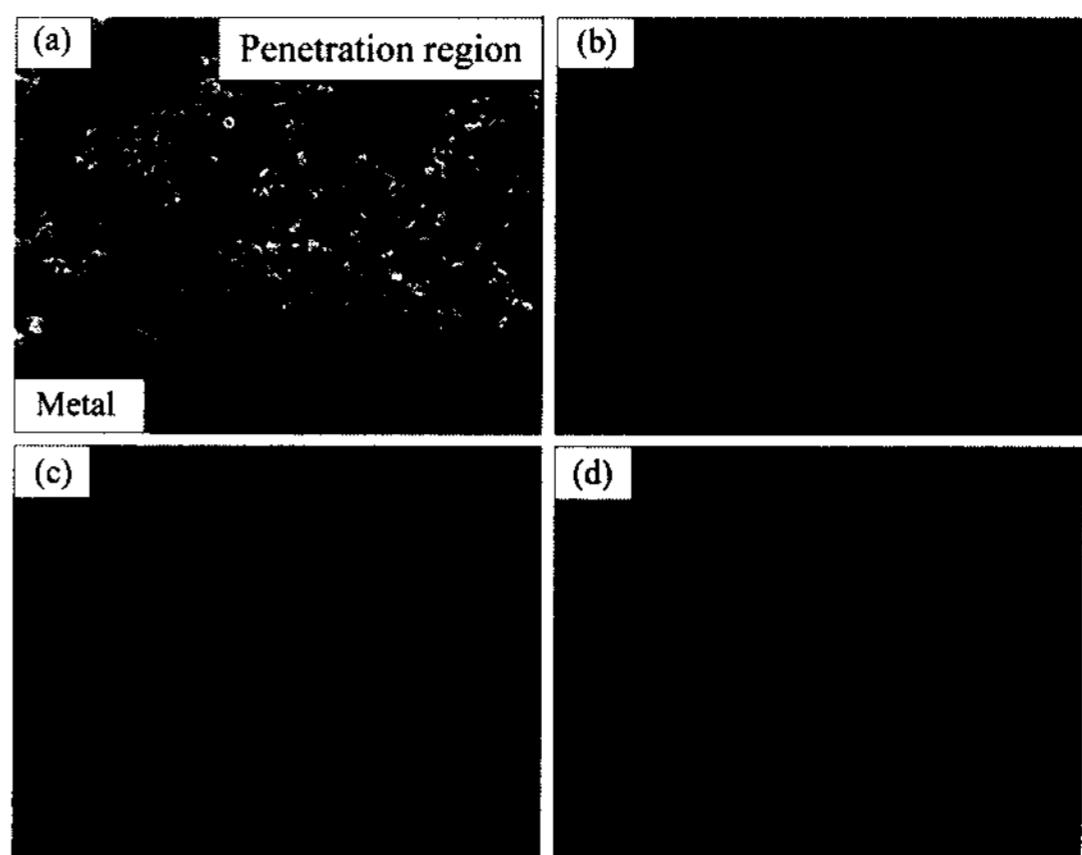


Fig. 2. SEM micrograph taken from interacted CaO crucible, (b)Ti mapping, (c)Al mapping and (d)Ca mapping.

CaO도가니를 이용하여 유도용융법으로 TiAl 합금을 용융 및 10분 유지한 후 노냉시킨 도가니를 관찰한 결과, 용융 TiAl의 열충격에 의한 도가니 벽면균열은 거의 존재하지 않았으나 화학적 반응으로 도가니내벽에 침식이 약간 일어남을 확인할 수 있었다.[10] 한편, 용융 TiAl과 CaO도가니사이의 침식정도를 SEM 및 Image Mapping한 결과를 그림 2에 나타냈다. 용융 TiAl은 CaO도가니내로 약 200 μm 정도 침식됨을 확인할 수 있으며, 그림 2(d)에서와 같이 CaO inclusion은 표면에만 존재함을 알 수 있었다. 한편, CaO도가니내에서 용융되어 주조된 TiAl 합금 주조품에는 CaO inclusion 같은 결함은 관찰되지 않았다.

또한, Leco社 RO-416/EF-400 산소분석기를 이용하여 TiAl 합금의 산소분석의 결과에서, Plasma Arc Melting법에 의해 준비된 TiAl합금의 시편은 90ppm의 산소를 함유하고 있었으나, CaO도가니에서 용융 후, 10분 유지하여 노냉한 TiAl 합금의 도가니벽면 및 내부의 산소함유량을 측정한 결과는 각각 107, 92 ppm이었다. 또한 용융 후 Al_2O_3 주형내 주조된 시편은 약 124 ppm의 산소를 함유하고 있었다. 이러한 결과로부터 CaO도가니를 이용한 TiAl합금의 용융에 있어서는 산소에 의한 오염은 극히 미비해 문제가 되지 않음을 확인할 수 있었다. 또한 그림 3에서와 같이 TiAl표면으로부터 내부로의 경도 profile에서도 산소오염에 의한 경도값의 상승도 나타나지 않았다. 한편, 주조품내에서 산소함유량이 약간 증가하는 것으로 보아 도가니 뿐만 아니라 용탕이 주형재에 충전되므로 주형재와의

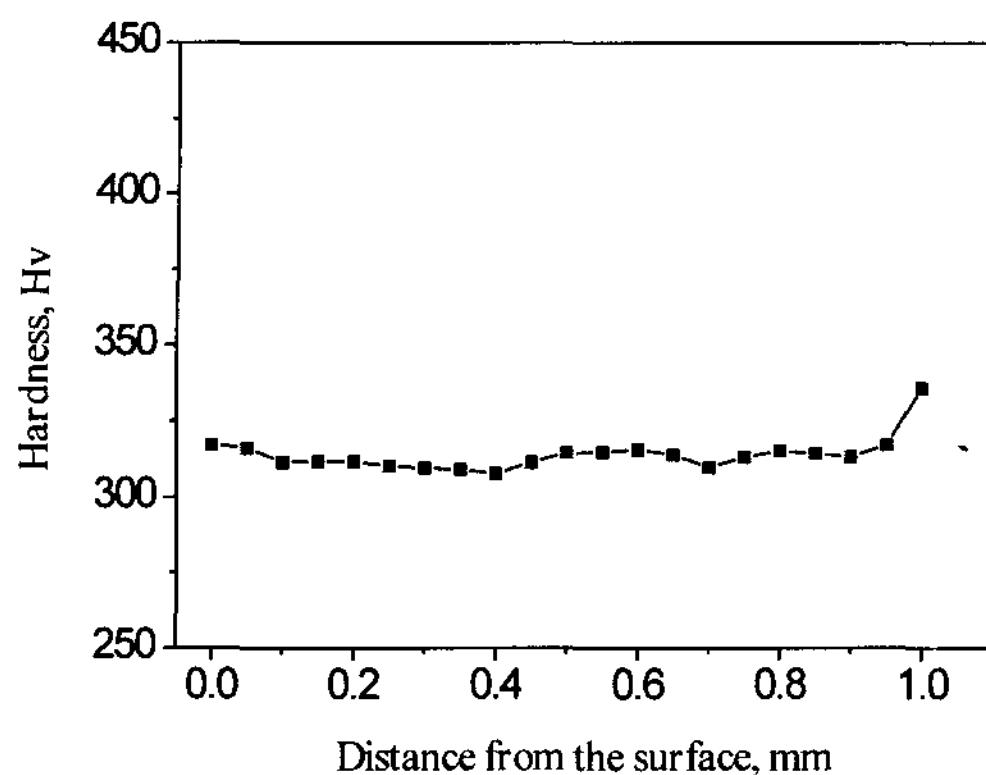


Fig. 3. Hardness profile from the surface of TiAl castings.

계면반응 후의 내부로의 산소오염도 고려해야 된다고 생각되며, 이는 다음 장에서 고찰하기로 한다. 한편, CaO 도가니 유도용융법은 기존의 장비를 그대로 이용할 수 있는 장점뿐만 아니라 기존의 VAR 등의 장비와 달리 특별한 기술 없이도 TiAl 합금을 용융 및 주조를 행할 수 있었다.

3.2 정밀주조 주형재에 따른 Metal-Mold 계면반응

그림 4에는 각각의 주형재료에 따른 용융 TiAl과의 계면반응 후의 계면사진을 나타내었다. 시편내부는 전형적인 γ -TiAl과 α_2 상의 복합 lamella구조를 보이고 있으며, 계면반응층, α -case으로 추정되는 영역을 갖는 ZrO_2 주형을 제외하고는 CaO stabilized ZrO_2 , Al_2O_3 및 $ZrSiO_4$ 주형의 경우에는 계면조직이 내부조직과 거의 유사하다.

이들 주조품의 표면으로부터 내부로의 경도변화를 그림 5에 나타내었다. 그림 4(a)에서처럼 실질적인 계면반응층은 약 $50\ \mu m$ 이며, 그림 5에서의 경도상승층은 약 $200\ \mu m$ 이다. 이러한 결과는 일반적으로 용융 TiAl이 산화물계 주형재에 충전이 될 때 우선적으로 주형재의 금속원소들과 반응이 일어나고(전자의 경우) 그 이후는 산소에 의한 반응 및 내부로의 확산에 의해 표면층이 경화된다.(후자의 경우) 조직사진에서의 반응층 즉, 계면반응층과 경도 Profile의 경도상승층과의 실질적인 차이는 산소부화영역으로 불리는 영역의 존재로 인한 것이다.[11]

CaO stabilized ZrO_2 주형재에 주조된 시편의 경우, ZrO_2 가 상온에서의 단사정계(monoclinic)인 ZrO_2 이 $1170^\circ C$ 에서 정방정계(tetragonal)로 구조가 바뀌며 부

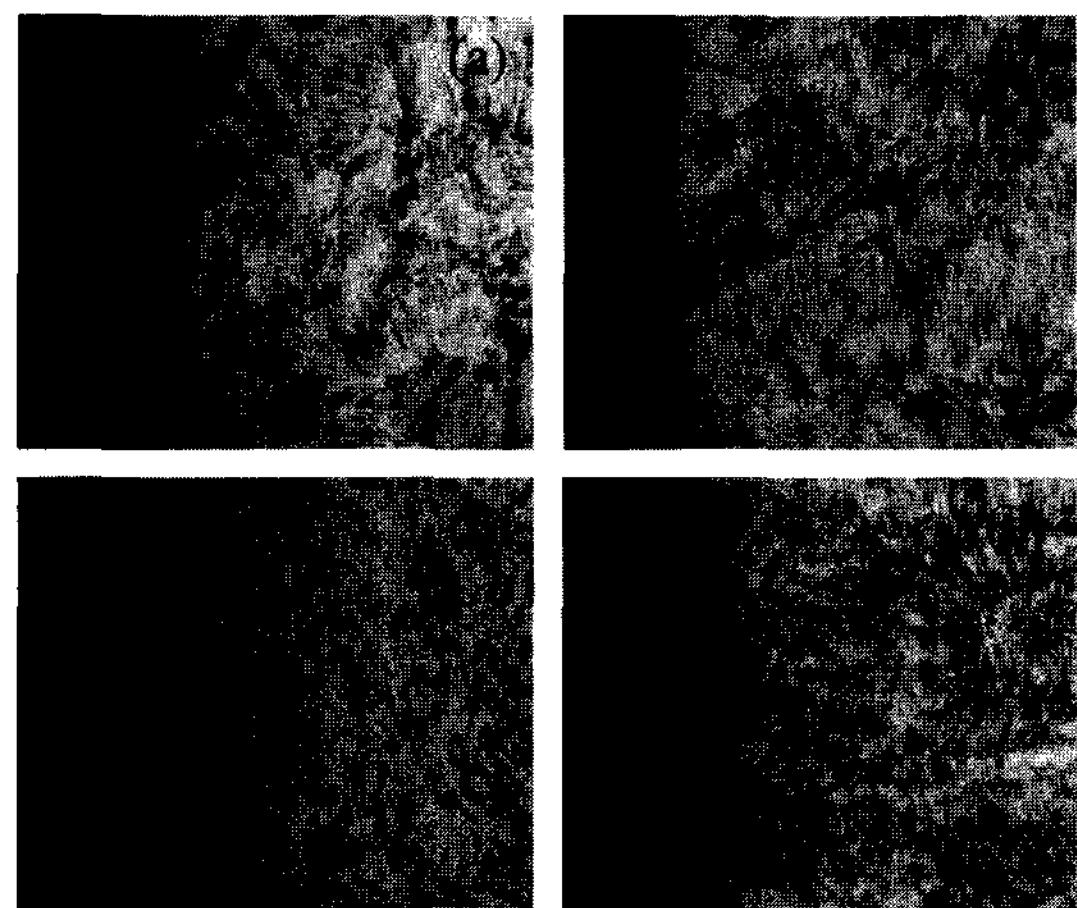


Fig. 4. Photographs showing the microstructures of regions below the surface of the as-cast of TiAl alloys; (a) ZrO_2 , (b)CaO stabilized ZrO_2 , (c) Al_2O_3 and (d) $ZrSiO_4$ mold.

피팽창을 일으키며 불안정하게 되므로 이를 개선하여 안정화시킨 주형재이므로 Ti 및 Ti6Al4V 합금에서의 약간의 반응층에 비해 거의 반응이 없는 점을 확인할 수 있었으나, 이는 타 정밀주조 주형재료에 비해 비싸다는 단점이 있다.

한편, Al_2O_3 주형에 주조된 경우에는 주조품의 조직 관찰 및 경도변화결과에서도 알 수 있듯이 계면반응층이 거의 나타나지 않았는데, 이는 종전의 연구결과인 Ti 및 Ti6Al4V 합금의 Metal-Mold계면반응의 경우와 전혀 다른 결과이다.[8] 특히, Ti 및 Ti6Al4V 합금에 주조된 경우에는 계면에서 주형재와 격렬한 반응으로 주조품 표면에 상당한 계면반응층을 갖는다. 이러한 결과는 TiAl 합금의 경우 상대적으로 Al함유량의 증가로 인해 TiAl 합금의 열역학적 안정성과 더불어 Al_2O_3 에 대해 매우 안정적이기 때문이다. 이러한 결과는 K. Misra 등의 연구에서 TiAl-base alloy에서 Al함유량이 γ -TiAl상을 형성하는 일정조성이 되면 화학적으로 안정하다는 연구결과와 일치하는 것이다.[12]

마지막으로 $ZrSiO_4$ 주형에 주조된 TiAl 합금의 경우는 CaO stabilized ZrO_2 나 Al_2O_3 와 마찬가지로 주조품표면에 계면반응층을 확인할 수 없었으며, 또한 경도경과에서도 표면 및 내부의 경도상승은 나타나지 않았다. 이러한 결과로부터 Al_2O_3 및 $ZrSiO_4$ 주형재를 TiAl합금의 정밀주조를 위한 주형재 후보로 선정하여 주형의 예열온도에 대한 영향을 평가를 다음 절에서 하기로 한다.

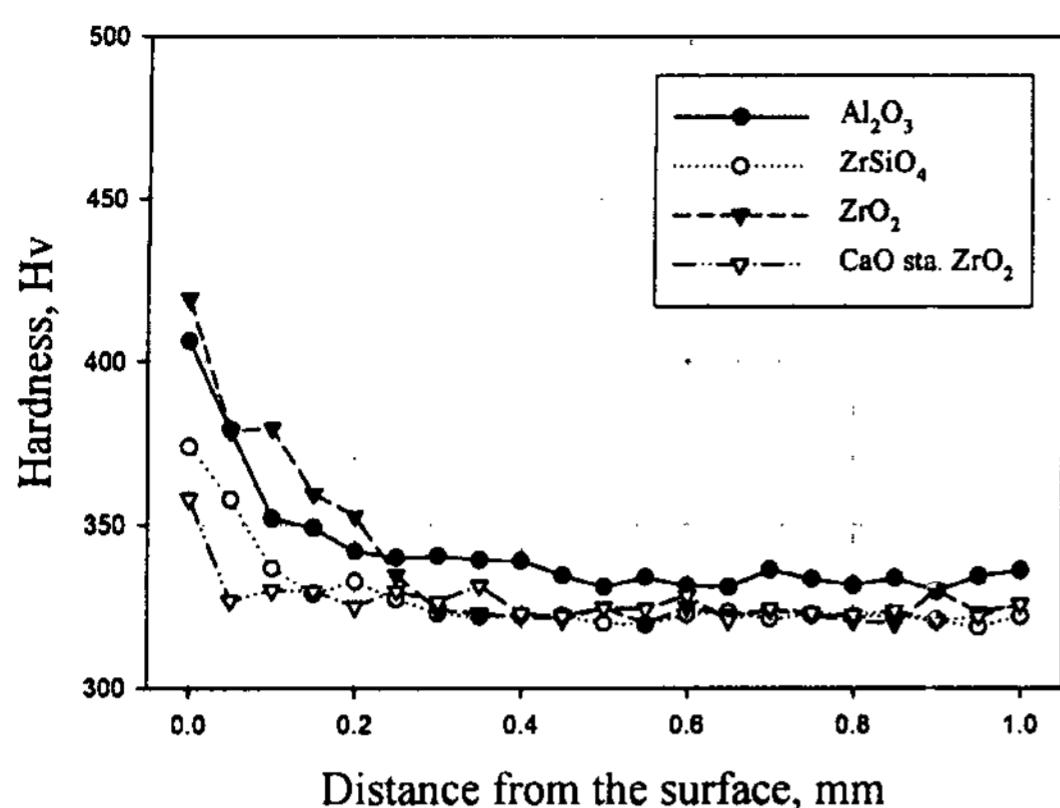


Fig. 5. Effect of mold materials on microhardness profile of investment cast TiAl alloys.

3.3 Metal-Mold 계면반응에 미치는 주형예열온도에 대한 영향

일반적으로 Ti 합금의 주조에 있어서는 타재료에 비해 유동성이 떨어지므로 이를 보완하기 위해 원심력을 이용한 원심주조법과 주형의 예열이 이용된다.[13] 그러나 활성이 큰 용융TiAl의 경우는 주형의 예열온도가 낮으면 TiAl의 유동성이 떨어져 주조품에 shrinkage, gas defect 및 misrun 등의 결함이 발생하고, 반면에 예열온도가 너무 높으면 Metal-Mold 계면반응을 가중시킨다. 따라서 주형의 적절한 예열온도의 선정은 TiAl 합금의 정밀주조공정에서 상당히 중요하며, 그에 따른

Metal-Mold계면반응에 대한 고찰 역시 중요하다.

앞 절에서 언급한 바와 같이 ZrSiO₄ 및 Al₂O₃주형을 각각의 주형예열온도에 따른 용융TiAl과의 계면반응 후의 계면 및 내부조직을 그림 6에 나타내었다. 또한 그림 7에는 이들 주형재에 각각의 예열온도에 따른 경도변화를 나타내었다. 상온의 경우(그림 5)는 두 주형 모두 주조품내부로의 경도가 일정한 값을 가지며 분포하고 있으나, ZrSiO₄주형에 주조한 시편은 400, 600 및 800°C의 경우에는 계면뿐만 아니라 내부까지 일정한 경도의 경향이 관찰되지 않고 경도가 상승되었다. 이는 그림 6에서의 조직에서 보이는 이상조직과 연관이 있다. 반면에 Al₂O₃주형의 경우는 예열온도가 600°C 이상인 경우에 주조품 내부경도가 약간 상승한다.

그림 8 및 9에는 ZrSiO₄ 및 Al₂O₃주형에 예열온도에 따른 TiAl주조품의 계면으로부터의 EPMA를 이용한 원소 Profiling 결과를 나타내었다. ZrSiO₄주형은 예열온도가 증가할수록 주형재의 성분원소인 Zr, Si 등이 계면으로부터 주조품내부로 확산의 정도가 큼을 확인할 수 있다. 또한 정밀주조주형 제조시 첨가된 점결제인 colloidal silica의 주성분인 Si 등의 영향도 있다고 볼 수 있다. 또한 Al₂O₃주형의 경우에는 예열온도가 600°C의 주조품 내부에서 점결제의 성분인 Si이 검출된 것은 점결제의 영향으로 볼 수 있다. 따라서 TiAl 합금의 정밀주조를 위해서는 주형재료에 대한 영

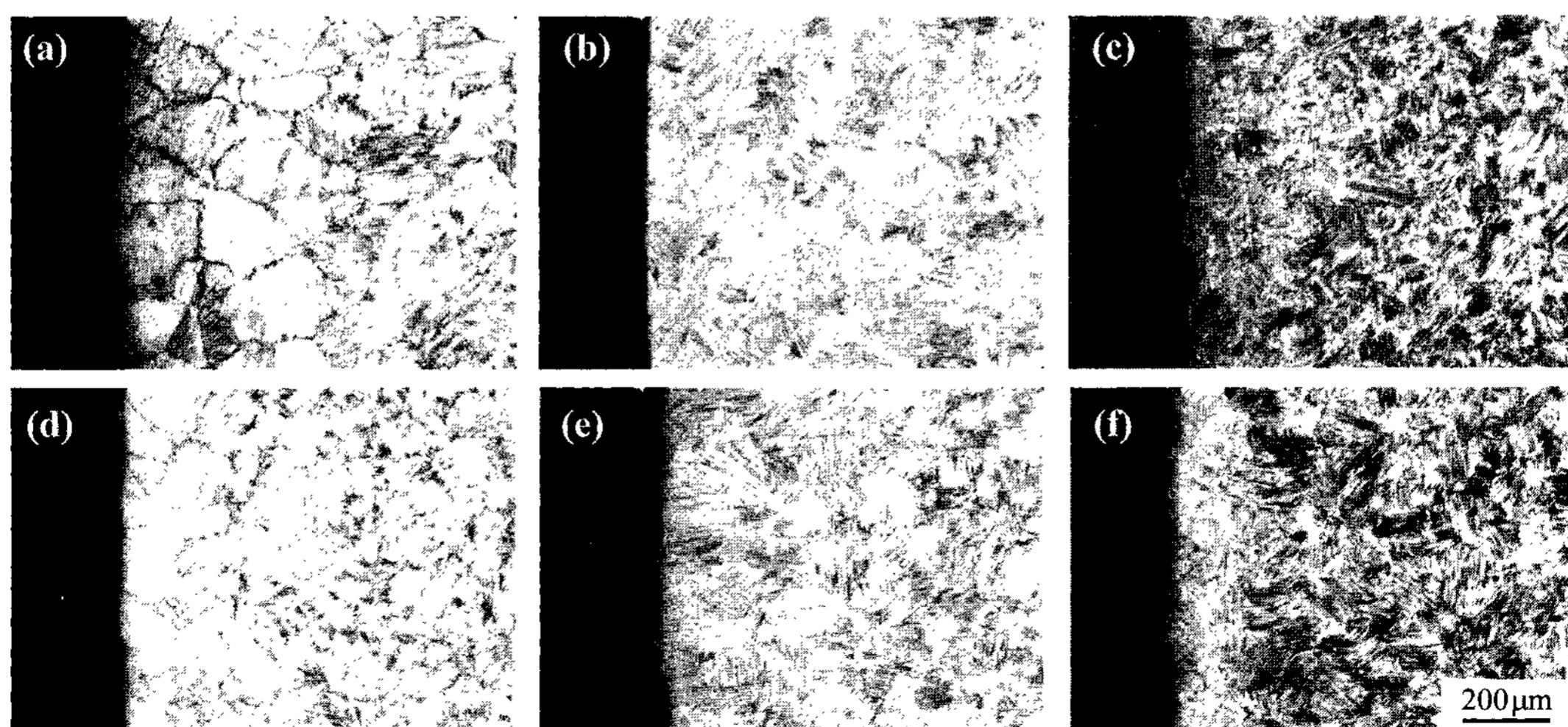


Fig. 6. Photographs showing the microstructures of regions below the surface of TiAl alloys castings, (a)ZrSiO₄ at 400°C, (b)ZrSiO₄ at 600°C, (c)ZrSiO₄ at 800°C, (d)Al₂O₃ at 400°C, (e)Al₂O₃ at 600 and (f)Al₂O₃ at 800°C.

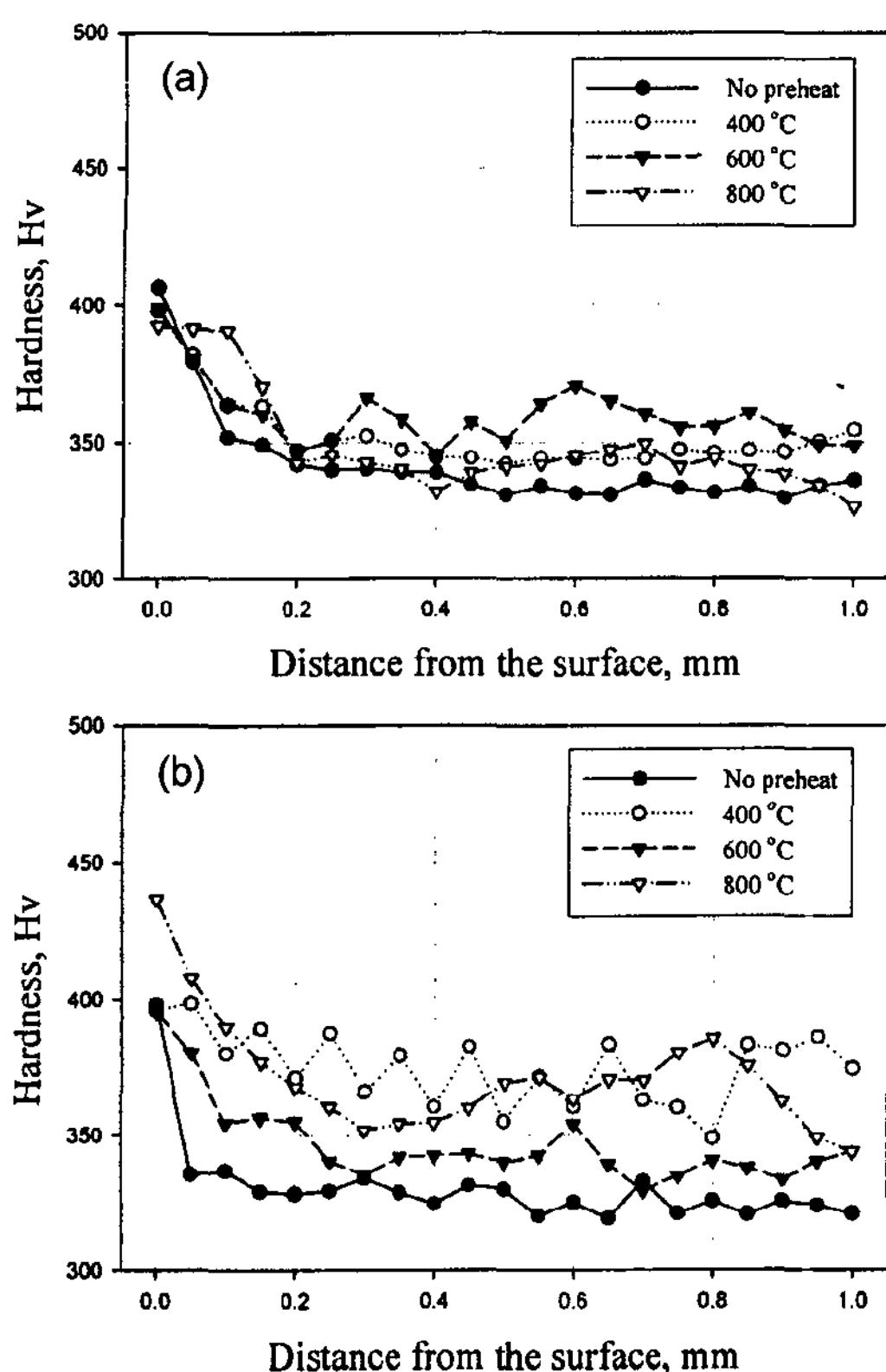


Fig. 7. Hardness profiles of TiAl alloy castings produced into (a) Al_2O_3 investment mold (b) ZrSiO_4 investment mold with preheat temperature.

항뿐만 아니라 보다 안정적이면서 주형제조시의 작업에 유리한 점결제에 대한 영향도 고려하여야 한다.[14]

한편, 예열없이 주조된 TiAl합금의 경우(그림 4)에는 전형적인 주상 응고조직을 보이고 있으나, 400, 600 및 800°C로 예열온도가 올라감에 따라 내부조직의 결정립이 미세한 등축응고 조직을 보이고 있다. 이는 예열온도가 증가함에 따라 특히 주형표면에서의 불균일 핵생성 site의 증가 및 주형재료인 Zr 및 Si이 주조품 내부로의 확산 등의 영향으로 미세화에 관여하여 TiAl 합금 주조품의 내부경도는 상승하게 된다고 생각된다.

이상의 결과로부터 본 연구에서 TiAl 합금의 정밀주조용 주형재료로써 경제적이며 안정한 산화물로 Al_2O_3 를 선정했다는 점이다. 이는 용융TiAl에 대해서 상온 뿐만 아니라 고온에서도 열적 안정성을 가지며, 정밀주조 주형재료 가장 널리 쓰이는 경제적인 내화물재이고 충분한 주형강도를 갖는 장점을 지닌다.

4. 결 론

TiAl 합금의 유도용융을 위한 CaO 도가니의 내용성, 특성평가 및 각각의 주형재와 용융 TiAl간의 Metal-Mold 계면반응에 미치는 주형재 및 주형예열온도의 영향에 관한 실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 특별한 기술없이 TiAl 합금을 CaO도가니를 이용

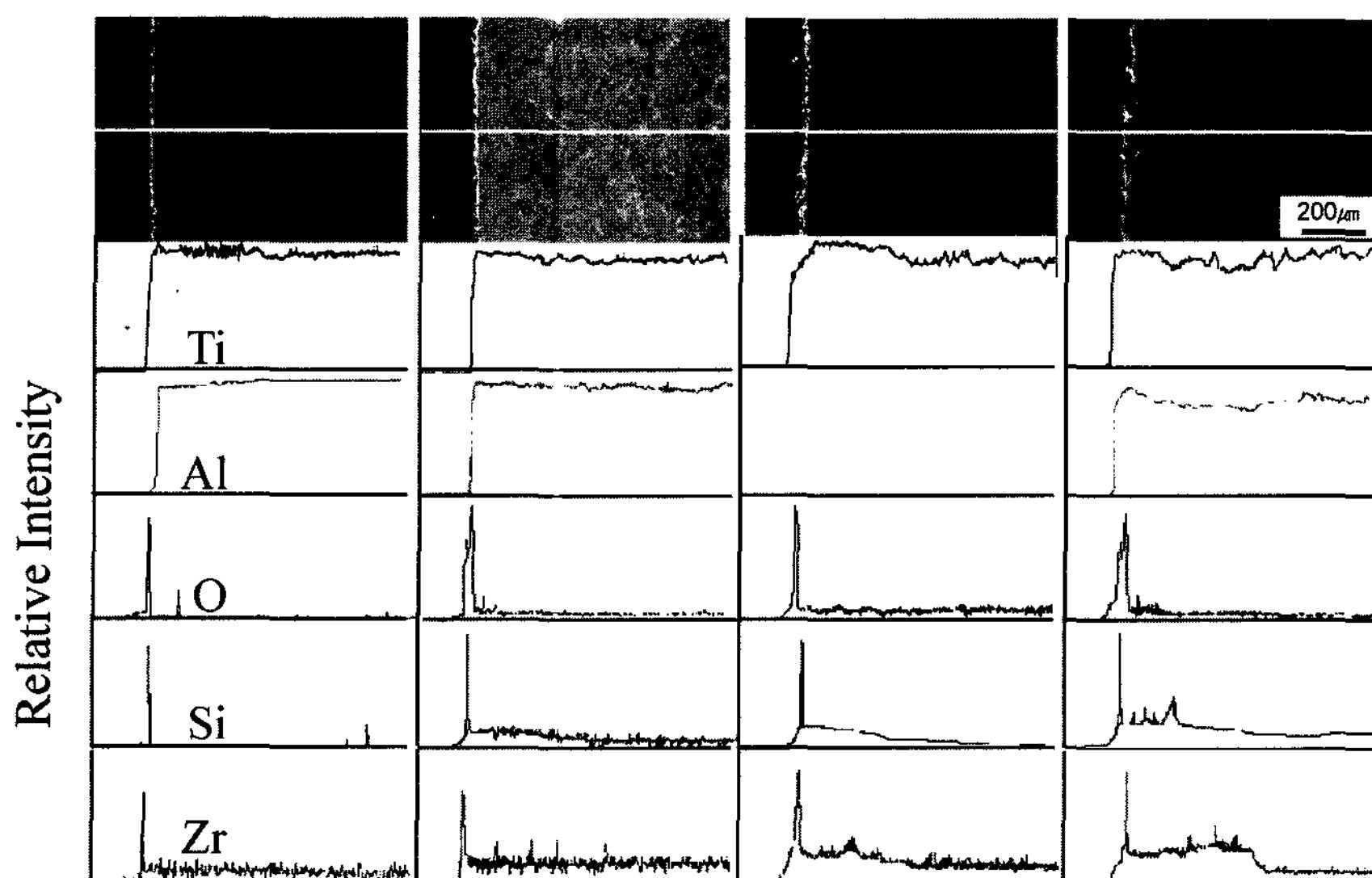


Fig. 8. EPMA elemental profiles of TiAl alloy castings produced in ZrSiO_4 investment mold with preheat temperature; (a)no preheat, (b)400, (c)600, and (d)800 °C.

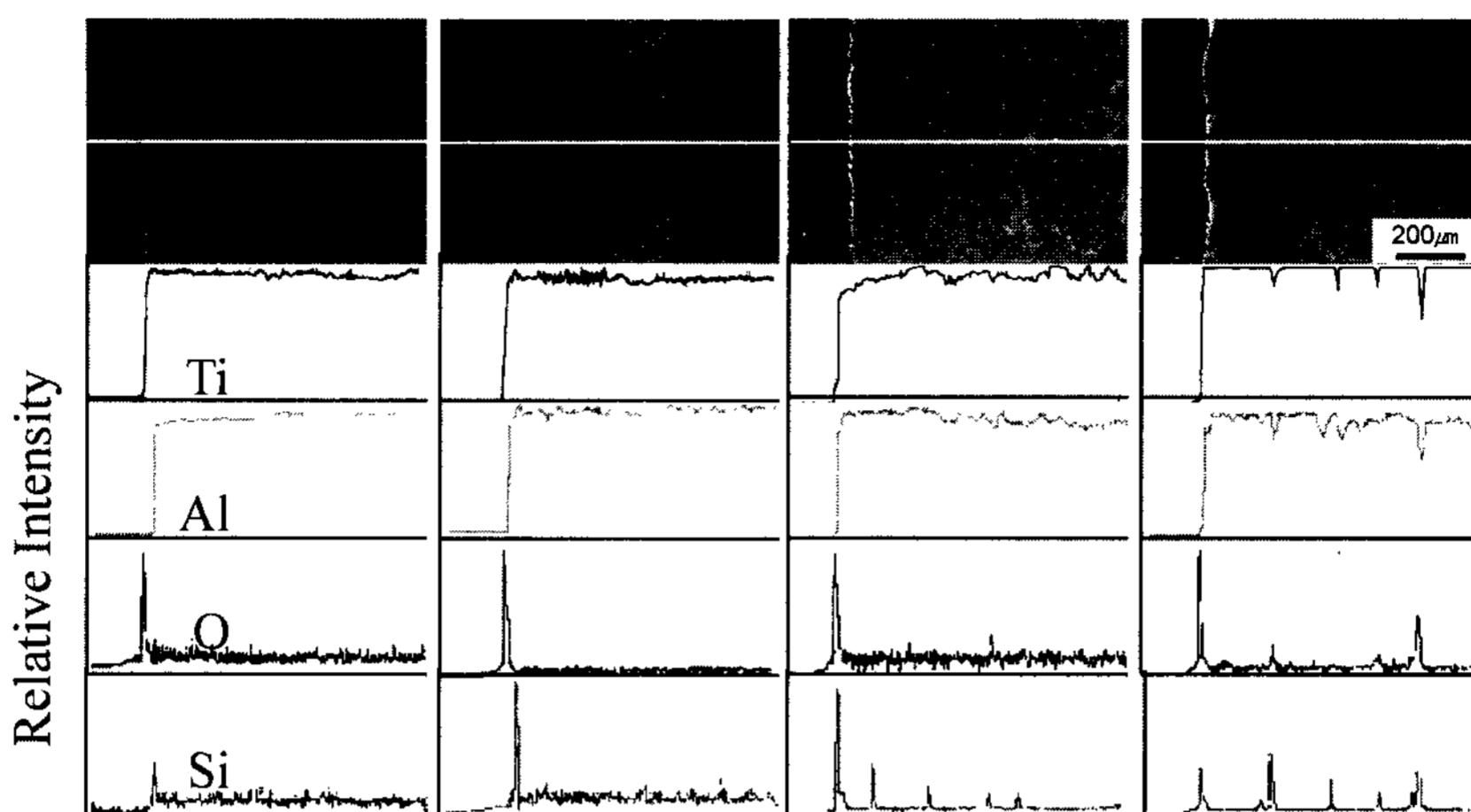


Fig. 9. EPMA elemental profiles of TiAl alloy castings produced in Al_2O_3 investment mold with preheat temperature; (a)no preheat, (b)400, (c)600, and (d)800 °C.

하여 유도용융이 가능하였으며, 산소에 의한 도가니로 부터의 오염은 거의 없다.

2) 용융TiAl합금에 대한 주형재료의 Metal-Mold 계면반응에서 Al_2O_3 및 ZrSiO_4 주형재는 무시할 정도의 계면반응층을 가졌는데, 이는 기존의 Ti 및 Ti합금에 비해 반응층이 적은 것으로 Al함유량의 증가로 인해 Ti합금의 열역학적 안정성과 관련이 있다.

3) 주형예열온도 증가에 따라 TiAl주조품내에 주형재 및 점결제 성분의 확산 및 그에 따른 미세화작용으로 주조품내 경도값이 상승하였다.

4) Al_2O_3 주형은 상온 및 고온에서의 용융TiAl에 대한 열적 안정성, 경제성과 작업효율로 TiAl 합금의 정밀주조에 적합한 주형재료임을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] W. Y. Kim, JOM : Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide, July (1989) 24-30.
- [2] M. Yamaguchi, H. Inui and K. Ito : Acta Materialia, "High-temperature structural intermetallics", 48(1) (2000) 307-322.
- [3] D. B. Lee, J. H. Park, Y. H. Park and Y. J. Kim : Mat. Trans., JIM, "High temperature oxidation of TiAl/SiCp composites manufactured by MA-SPS process", 38(4) (1997) 306-311.
- [4] H. B. Bomberger and F. H. Froes : JOM, "The melting of titanium", December (1984) 39-47.

- [5] T. Sato, Y. Yoneda, H. Iwanabe, Y. J. Kim and R. Sakagami : Imono, "Service life of electrically fused lime crucible for vacuum induction melting of reactive alloys", 61(11) (1989) 803-807.
- [6] S. K. Kim, T. W. Hong, S. H. Lee and Y. J. Kim : J. Kor. Foundrymen's Soc., "Melting and casting of titanium alloys", 19(3) (1996) 210-215.
- [7] S. Isobe : Materia Japan, "Investment casting of TiAl", 25(10) (1996) 1114-1117.
- [8] M. G. Kim, T. K. Kim, T. W. Hong, S. K. Kim and Y. J. Kim : J. Kor. Inst. Met & Mater., "Effect of the refractory oxide for mold materials and binders on surface layer reactions of titanium castings", 40(4) (2001) 429-434.
- [9] T. Sato, T. Takahashi and N. Matsumoto : Imono, "A simple method of making lime crucible for laboratory use", 49(3) (1977) 28-33.
- [10] J. P. Kuang, R. A. Harding and J. Campbell : Mat. Sci. Tech., "Investigation into refractories as a crucible and mould materials for melting and casting TiAl alloys", 16(9) (2000) 1007-1016.
- [11] K. Suzuki : JOM, "The high-quality precision casting of titanium alloys", September (1998) 20-34.
- [12] A. K. Misra : Metall. Trans., "Reaction of Ti and Ti-Al alloys with alumina", 22A (1991) 715-721.
- [13] K. Suzuki, K. Nishikawa, H. Matui, and S. Watakabe : J. Japan Institute Metals, "Effect of centrifugal force on mold filling and solidification in precision casting of Ti-6Al-4V alloy", 60(9) (1996) 853-862.
- [14] C. Frueh, D. R. Poirier and M. C. Maguire : Metall. Mater. Trans., "The effect of silica-containing binders on the titanium/face coat reaction", 28B (1997) 919-926.