

■■■■■■■■■■
論 文
 ■■■■■■■■■■

Ti 및 TiAl 주조재의 α -case 형성에 미치는 공정변수에 대한 영향

이상화* · 김명균† · 성시영 · 김영직

Effects of Process Parameter on Alpha-Case Formation of Ti and TiAl castings

Sang-Hwa Lee*, Myoung-Gyun Kim†, Si-Young Sung and Young-Jig Kim

Abstract

The main purpose of this study is to investigate the effects of process parameter on alpha-case formation of Ti and TiAl castings. The previous studies showed that the molten titanium is excessively reactive to the refractory oxide mold, resulting in alpha-case of the titanium castings regardless of composition of titanium alloys. However, the behavior of the alpha-case formation of TiAl alloy is not consistent with conventional titanium alloy. In order to investigate the alpha-case formation of Ti and TiAl castings with process parameter, especially the associated factors of investment mold such as mold material, binder and mold preheating temperature. An attempt has been made to characterize the alpha-case of titanium castings by using optical microscope, EDS, XRD, EMPA and hardness profiles. The formation of the alpha-case on the surface of pure titanium during investment casting was rather by that of solid solution with metallic element from mold material. The required mold strength was obtained with CaZrO_3 because of the possibility of using water soluble binder. However, the separation phenomenon between facing and back-up mold materials should be considered. The interfacial reaction of TiAl alloy showed different behavior from that of pure titanium and Al_2O_3 was best mold materials. The effect of binder as well as mold material on the formation of alpha-case was significant. (Received May 9, 2003)

Key words: Ti, TiAl alloys, alpha-case, investment mold, CaZrO_3 , Al_2O_3 , binder

1. 서 론

티타늄(이하, Ti)과 그 합금은 가볍고 강하며 우수한 내식성으로 군수 및 우주항공산업의 근간을 이루는 재료로 사용되어 왔다.[1-6] 또한, TiAl 합금은 우수한 고온특성으로 인해 열악한 환경하에서 회전 및 왕복운동을 하는 항공기 및 자동차용 부품을 경량으로 대체할 수 있는 차세대 고온경량구조용재료로 주목받고 있다.[7,8] 그러나, Ti은 원광석에서 주괴까지의 제조공정 비용이 철강 및 Al에 비해 각각 약 16 및 2배의 에너지를 소요하는 에너지 다소비형 금속으로 타금속재료에 비해 비싸다. 특히, TiAl 합금은 구성원소간의 강한 결합력 및 복잡한 결정구조로 인해, 우수한 특성을 갖고 있음에도 불구하고, 절삭성 및 소성가공능이 현

저하게 떨어지는 문제점이 있다. 이들의 실용화를 위해 가능한 최종제품에 가까운 형상 및 크기의 소형재를 제조할 수 있는 정형가공기술의 확립이 요구된다. 이에 많은 연구자들은 분말야금법[9] 및 항온단조[10] 등의 공정으로 제품을 정형가공하고 있으나, 이는 공정비용 상승 및 제품형상제약 등의 난점을 갖고 있다. 이러한 난점을 해결하고자, 기계가공이 불가능한 복잡한 형상과 중공형의 제품의 제조가 가능한 lost-wax법으로 대표되는 정밀주조법이 오래 전부터 연구개발되고 있다.[11,12]

그러나, Ti은 용융상태에서 만능용매(universal solvent)라 불릴만큼 강한 활성으로 인해, 일반적인 용융 및 주조공정에서는 분위기 가스 및 내화물과 격렬한 반응이 일어나므로, 용융 및 주조공정제어가 무엇보다

*동아대학교 금속공학과(Department of Metallurgical Engineering, Donga University)

성균관대학교 신소재공학과(Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University)

†E-mail : mgkim@skku.edu

도 중요하다. 특히, Ti 합금의 정밀주조시 용탕과 주형과의 반응으로 생기는 α -case라는 주조품의 표면반응층은 제품의 치수정밀도, 특성의 저하 및 연마제거에 따른 생산단가 상승 등의 문제를 일으킨다.[13] 이에 많은 연구자들이 산화물 표준생성자유에너지(이하 ΔG°)를 나타내는 Ellingham 도표를 기초로 하여 열역학적으로 안정한 주형재의 선정 및 개발에 대하여 연구하고 있으나, 주형재료가 Ti의 ΔG° 보다 낮은 ΔG° 를 가지는 열역학적으로 안정한 주형재료이므로 열역학적 데이터와는 상반되는 결과를 나타냈다.[14-16] 이에 본 연구에서는 Ti 및 TiAl 주조품표면의 α -case 형성 및 반응기구에 미치는 주조공정인자 중, 특히 주형재 및 점결제에 초점을 맞추어 실험하였다. 아울러, 정밀주조시 주형에 관련한 주조공정변수인 주형재료, 점결제 및 주형예열온도에 관한 체계적인 고찰을 통하여 주형제작의 용이성, 실용성 및 경제적인 측면을 고려한 Ti 및 TiAl 합금의 정밀주조용 주형재를 제안하였다.

2. 실험 방법

2.1. 정밀주조용 주형제작

본 연구에서는 Ti 및 TiAl 합금의 주조시 계면반응층 α -case에 대해 고찰하고자 두 가지 정밀주조용 주형을 제작하였다. 먼저, 순 Ti의 정밀주조용 주형제작을 위하여, 그림 1의 Ellingham 도표에서 TiO_2 보다 표준생성자유에너지가 낮은 산화물인 ZrO_2 , Al_2O_3 , CaO 및 CaZrO_3 을 선정하였다. 주형제작은 직경 9 mm 및 길이 30 mm로 절단된 왁스패턴으로 표면 코팅층의 제거를 위해 아세톤으로 5분간 초음파 세척 후, 표 1과 같이 준비된 슬러리에 왁스패턴을 침적하고, 꺼내어 내화입자를 피복시킨 뒤 항온항습기에서 건조(23°C , 습도: $50\% \pm 10$, 시간: 5 h)하였다. 이러한 과정을 2회 반복한 후, 직경 20 mm인 원형틀에 넣고, 물라이트를 이용하여 보강하여 주형을 제작하였다. 한편, TiAl 합금의 경우에는 ZrO_2 , CaO 안정화 ZrO_2 , Al_2O_3 , 및 ZrSiO_4 주형을 선정, 사용하였으며, 주형제작은 직경 20 mm 및 길이 150 mm의 왁스패턴을 표 2와 같이 준비된 슬러리에 침적·피복을 3회 반복한 후, 하나의 틀로 조립하여 샤프트로 보강하여 셀주형을 제작하여, 동일한 용탕온도, 예열온도 조건하에서 주조품의 α -case, 즉 계면반응정도를 관찰하였다.[17] 충분히 건조된 주형을 autoclave를 이용하여 150°C 의 온도에서

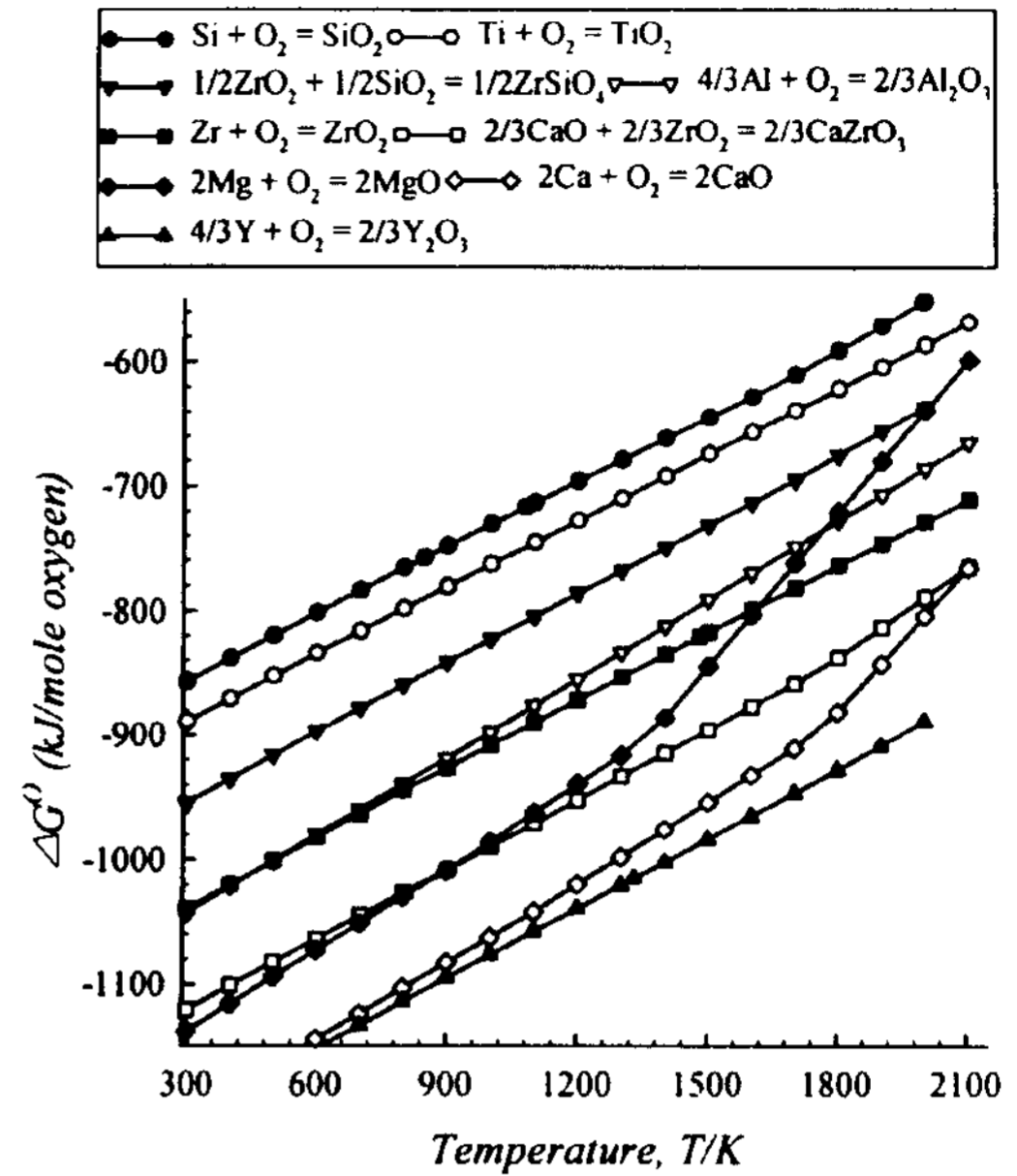


Fig. 1. Standard free energy change for the reaction of oxide formation.

Table 1. Oxides and binders examined and their mixing ratio for titanium investment casting

Oxide	Binder	Mixing Ratio Binder vs. Oxide
ZrO_2	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: Ethanol = 20g : 100cc	1st : 1 vs. 3 2nd : 1 vs. 2
Al_2O_3	Colloidal Silica	1st : 1 vs. 3 2nd : 1 vs. 2
CaZrO_3	$\text{ZrCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ · H_2O : water = 1 mol : 1mol	1st : 1 vs. 3 2nd : 1 vs. 2
CaO	Unhydrated CaCl_2 : Ethanol = 4g : 100cc	20cc vs. 150g

Table 2. Oxides, binders and the slurry viscosity for manufacturing investment mold

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

0.5 MPa 압력으로 탈왁스하고, 950°C 에서 2시간 소성하였다.

또한, Ti 및 TiAl 합금의 정밀주조용 주형재 개발에 있어 계면반응에 미치는 인자 중 하나인 주형제조시

필연적으로 첨가되는 점결제에 대한 영향을 고찰하고자, 순 Ti의 경우, 작업의 용이성과 경제성면에서 우수한 주형재인 Al_2O_3 를 자체 선정하였다. Al_2O_3 의 점결제로는 가장 일반적인 콜로이달 실리카(colloidal silica), 초산계 점결제 및 수용성 점결제인 SKKU 점결제를 이용하였다. 한편, TiAl 합금의 경우, 위에서 언급한 주형재에 대해 콜로이달 실리카와 SKKU 점결제를 이용하여 주조품표면의 계면반응에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

2.2. Ti 및 TiAl 합금의 용융 및 주조공정

일반적으로 Ti의 용융 및 주조는 진공 및 비활성가스 분위기내에서 행해지고 있다. 본 연구에서는 Ti 및 TiAl 합금의 계면반응관찰을 위한 용융 및 주조를 위해 도가니오염이 없는 수냉동도가니(water-cooled copper crucible)를 이용한 플라즈마 아크 용융(이하, PAM)법과 도가니의 오염은 어느 정도 있지만 이를 제어할 수 있는 흑연도가니를 이용한 진공유도용해법(Vacuum Induction Melting, 이하 VIM)을 이용하여 용융 및 주조하였다. 한편, 용융공정에 따른 Ti 및 TiAl 합금의 계면반응에 미치는 영향에 대해서는 거의 연구한 바 없는 것으로 나타났다.[17] 따라서, 본 실험에서는 순 Ti 합금의 계면반응조사에서는 PAM법을 이용하였으며, TiAl 합금의 경우는 주형예열이 가능한 VIM 장치로 실험하였다. 먼저, PAM법을 이용한 순 Ti 주조품의 계면반응 실험에서는, 진공으로 배기한 후 Ar 가스로 가압(1.5×10^5 Pa)하여 순 Ti를 용융한 후, 이를 상기와 같이 얻어진 주형재에 drop casting하였다. 반면, TiAl 합금 주조품의 계면반응관찰을 위해 본 연구에서는 VIM법을 이용하였는데, PAM법으로 얻어진 버튼형상의 TiAl 합금을 흑연 도가니에 장입한 후, 배기 및 진공의 과정을 거쳐서 천천히 Power를 올려 육안으로 TiAl 합금이 완전히 용융됨을 확인하였다. 그 후, 용탕의 충분히 과열시킨 후 균일한 용탕의 조성을 얻기 위해서, 60초간 유지 후 상기에서 얻어진 정밀주조용 주형에 중력주조하였다.

2.3. 계면반응성 조사

PAM법 및 VIM법으로 얻어진 순 Ti 및 TiAl 합금의 주조품의 계면반응성을 조사하기 위해, 주조된 Ti 및 TiAl 합금시편은 연마하고 Keller 용액으로 부식시킨 후 광학현미경을 사용하여 계면반응층을 관찰하였

다. 또한 Mitutoyo MVK-H2 Microvickers 경도기를 사용하여 하중 200 g, 유지시간 10초의 조건으로 표면에서 0.05 mm 간격으로 경도값을 측정하여 조직관찰결과와 비교하였다. 한편 점결제 및 주형재의 예열온도에 따른 계면반응성의 관찰을 위해 내부경도 뿐만 아니라 EDS를 통한 성분분석을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Ti 및 TiAl 합금 정밀주조용 주형의 계면반응

일반적으로 널리 이용되고 있는 정밀주조용 주형이 가져야 할 기본특성은 충분한 소성강도, 성형성, 주형통기도, 가격, 강한 열충격성 및 붕괴성 등을 들 수 있으나, Ti 및 TiAl 합금의 경우에는 이러한 기본적인 조건에 더하여 용탕과의 열적안정성, 즉, Ti 용탕과의 반응성이 낮아야 한다는 점이 중요하며, 이와 같은 관점에서 주형재로는 W, Mo과 같은 고융점 금속, 붕화물, 탄화물, 규화물, 질화물, 산화물 등 40여종의 재질이 검토되었으며, 고순도 흑연, 산화물 및 고융점 금속이 적합함을 알 수 있었다.[18]

본 연구에서는 대기 중에서 안정적이며 저가인 산화물계 주형재를 선정하였으며, 앞서 언급한 바와 같이 그림 1의 산화물표준생성자유에너지(Ellingham diagram)가 TiO_2 보다 낮은 산화물을 선정하여 실험을 행하였다. 그림 2는 순 Ti 및 TiAl 합금을 용융하여 각각의 주형재에 주조한 주조품 표면사진을 나타낸 것이다. 순 Ti의 주조품은 ZrO_2 및 Al_2O_3 주형에 주조된 시편의 경우, 주조품 표면 약 50~70 μm 부근에서 락스형상의 표면반응층, α -case가 보이고 있으나, CaO 및 $CaZrO_3$ 주형의 경우는 표면반응층으로 보이는 이상조직이 관찰되지 않았다. 이들 주조품의 표면으로부터 내부로의 경도변화 profile을 그림 3에 나타내었다. 순 Ti의 경우, 그림 2의 결과와 동일하게 주조품표면에서 이상조직을 보이는 ZrO_2 및 Al_2O_3 주형에 주조된 시편은 약 200~400 μm 정도의 경도상승층을 나타내고 있으나, CaO 및 $CaZrO_3$ 의 경우는 주조품표면에서 일부 경도상승층이 관찰되나 이는 미미한 실정이다(그림 3(a)). 한편, 그림 2(d)의 조직관찰 및 그림 3(a)의 주조품 표면의 경도분포에서도 알 수 있듯이 기계가공한 흑연주형에 주조한 시편은 용탕과의 계면반응이 일어나지 않음을 확인할 수 있었는데, 이는 종전의 T.Sato 등의 연구에서 밝혔던 결과와는 상반되는 현상

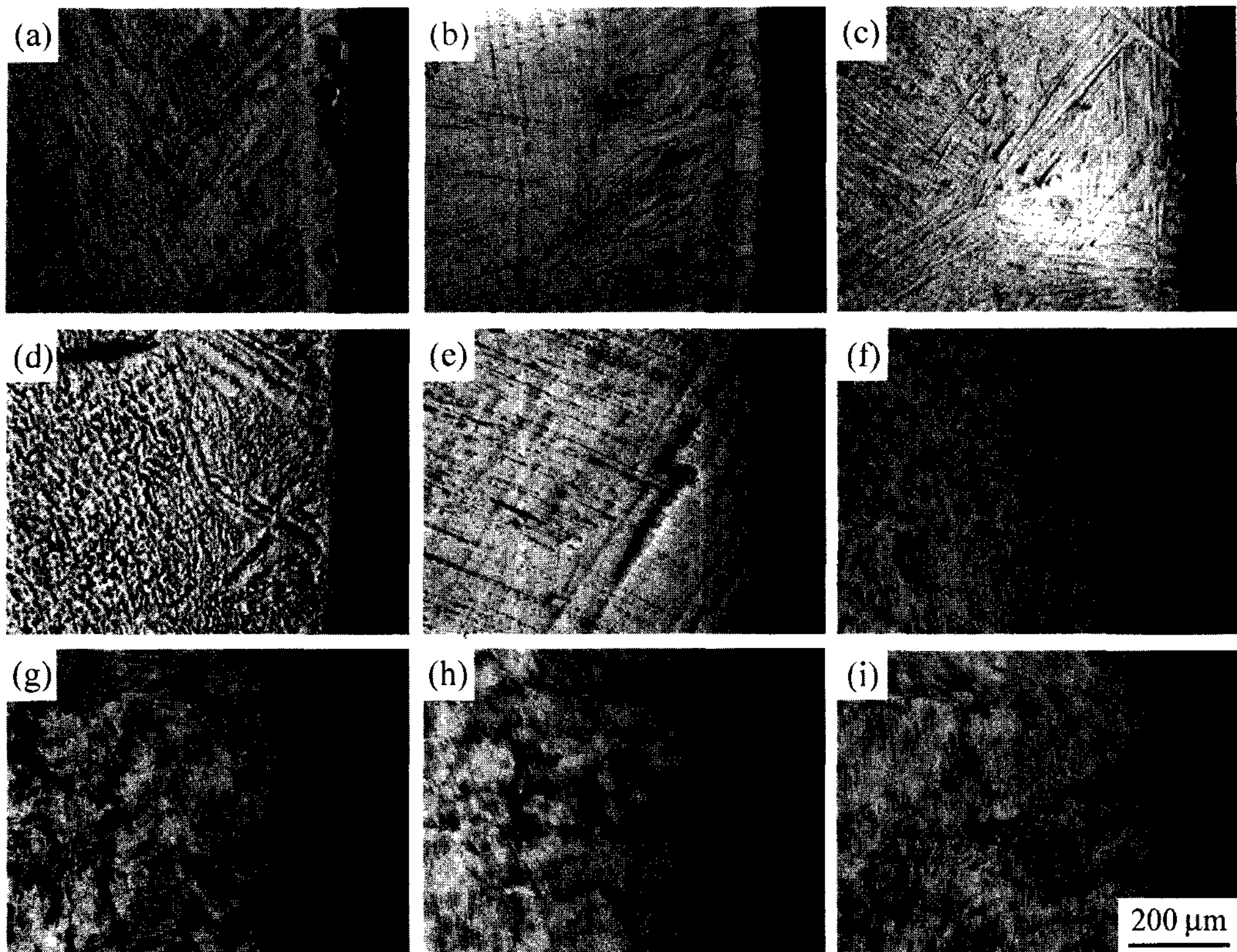


Fig. 2. Microstructures of regions below the surface of the as-cast specimen; (a) cp Ti in ZrO_2 , (b) cp Ti in Al_2O_3 , (c) cp Ti in CaO, (d) cp Ti in graphite, (e) cp Ti in $CaZrO_3$, (f) TiAl in ZrO_2 , (g) TiAl in CaO stabilized ZrO_2 , (h) TiAl in Al_2O_3 and (i) TiAl in $ZrSiO_4$ mold.

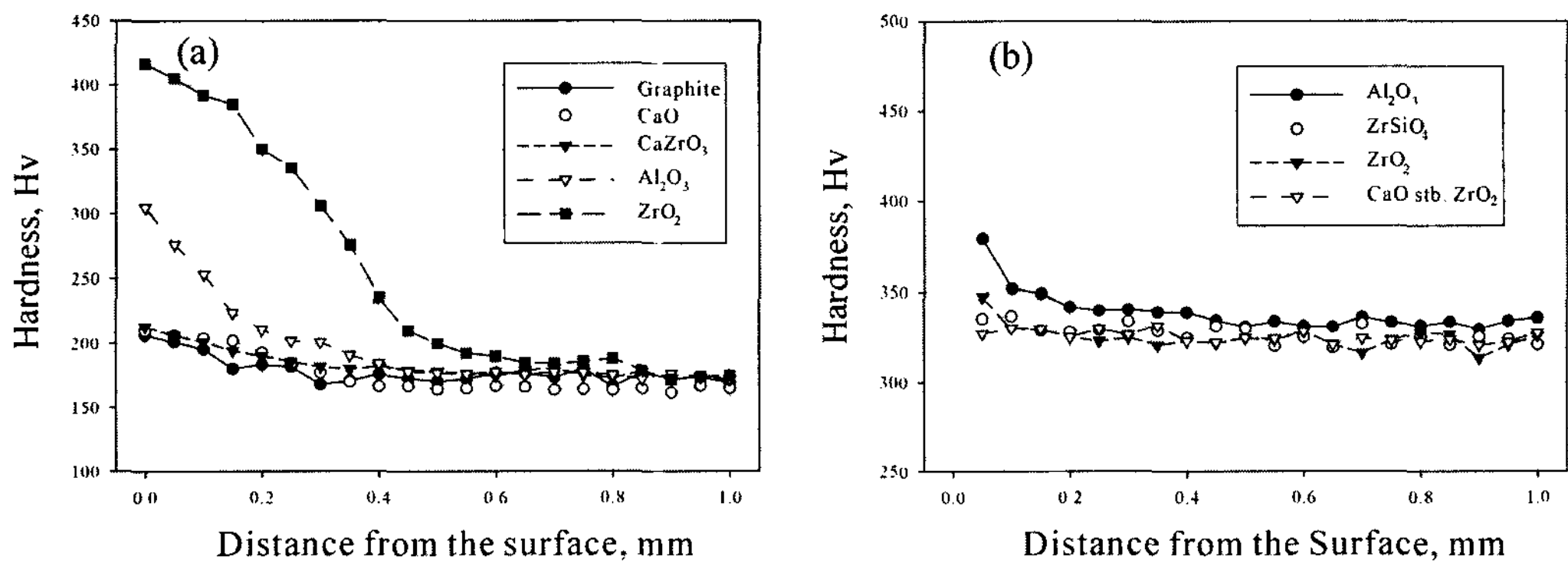


Fig. 3. Hardness profile from the surface of castings; (a) cp Ti and (b) TiAl alloy.

이다.[19] 이는 T.Sato의 실험에서는 흑연 주형제작시 점결제를 첨가한 rammed 흑연 주형에 주조하여 Ti 용탕이 점결제 등의 성분과 반응을 할 수 있었기 때문이라고 생각된다. 또한, 본 연구결과에서 주목한 것은 graphite가 다른 산화물계 주형재에 비해 열전도도가

상당히 크기 때문에 용융 Ti과의 반응시간이 다른 주형재료에 비해 상대적으로 단축되었기 때문이라고 생각되며, 이는 종전의 Ti-6Al-4V합금의 계면반응에서도 유사한 결과가 나타났다.[20]

반면에 CaO 주형은 T.Yoneda 및 많은 연구자들이

열역학적으로 안정할 뿐만 아니라 풍부하여 저가인 점을 들어 많은 관심을 가졌다.[18] 그러나 본 실험에서도 알 수 있었듯이 CaO는 대기 중에서 강한 흡습성으로 인하여 수용성 점결제를 사용할 수 없어 알코올계 점결제를 사용함으로 인해 정밀주조용 주형의 적정강도에 미치지 못하며 autoclave를 이용한 탈왁스에 문제가 있어 Ti의 정밀주조용 주형재료로는 부적당함을 알 수 있었다. 반면에, CaO 주형과 마찬가지로 주조품표면의 반응층이 거의 없고 유사한 정도분포를 하는 CaZrO₃ 주형은 수용성 점결제를 이용함으로써 점결제의 점도 및 작업성에서 CaO 주형에 비해 우위를 보이며 적정한 주형강도를 가진다. 그러나, CaZrO₃ 주형의 점결제는 수용성임에도 불구하고 주형강도를 부여하는 back-up 공정시 back-up재와 CaZrO₃의 분리현상이 일어나 이에 대한 대책이 요구된다.[21]

한편, TiAl 합금을 각각의 주형재에 주조한 시편은 순 Ti의 계면반응 경우와 달리, 주형종류에 관계없이 미세조직 및 경도변화 Profile(그림 3(b)) 결과 등이 주조품표면에서 반응층이 생성되지 않으며, 주조품의 표면 및 내부에서 TiAl 합금의 전형적인 α₂/γ

lamellar 조직을 나타내고 있다. 이러한 경향은 TiAl 합금의 경우 순 Ti에 비해 용융시 활동도가 약 1/10 수준으로 떨어지며, 산소의 고용도는 거의 없다는데 기인한다.[22,23] 이를 실험적으로 고찰하고자 Al₂O₃ 주형에 순 Ti 및 TiAl 합금을 주조한 후, 주조품의 α-case 형성에 미치는 인자에 대해 조사하였다. 먼저, 순 Ti 합금을 용융하여 Al₂O₃ 주형에 주조한 주조품표면의 BE image 및 원소 mapping한 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4에서 보듯이 Ti 주조품에 생기는 α-case의 주성분원소는 산소가 아니라 주형재의 합금 원소인 Al임을 알 수 있었다.[24] 또한, 그림 5의 XRD 분석결과에서도 α-case를 구성하는 주성분은 기

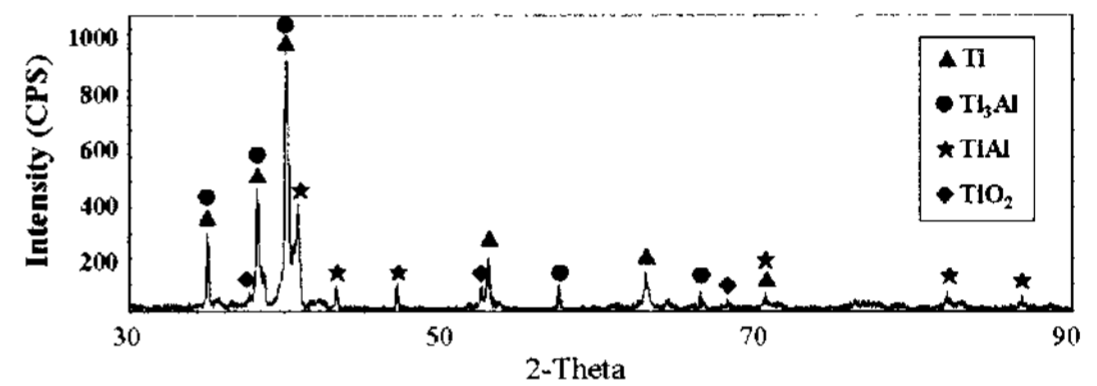


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of cp Ti castings surface into Al₂O₃ mold.

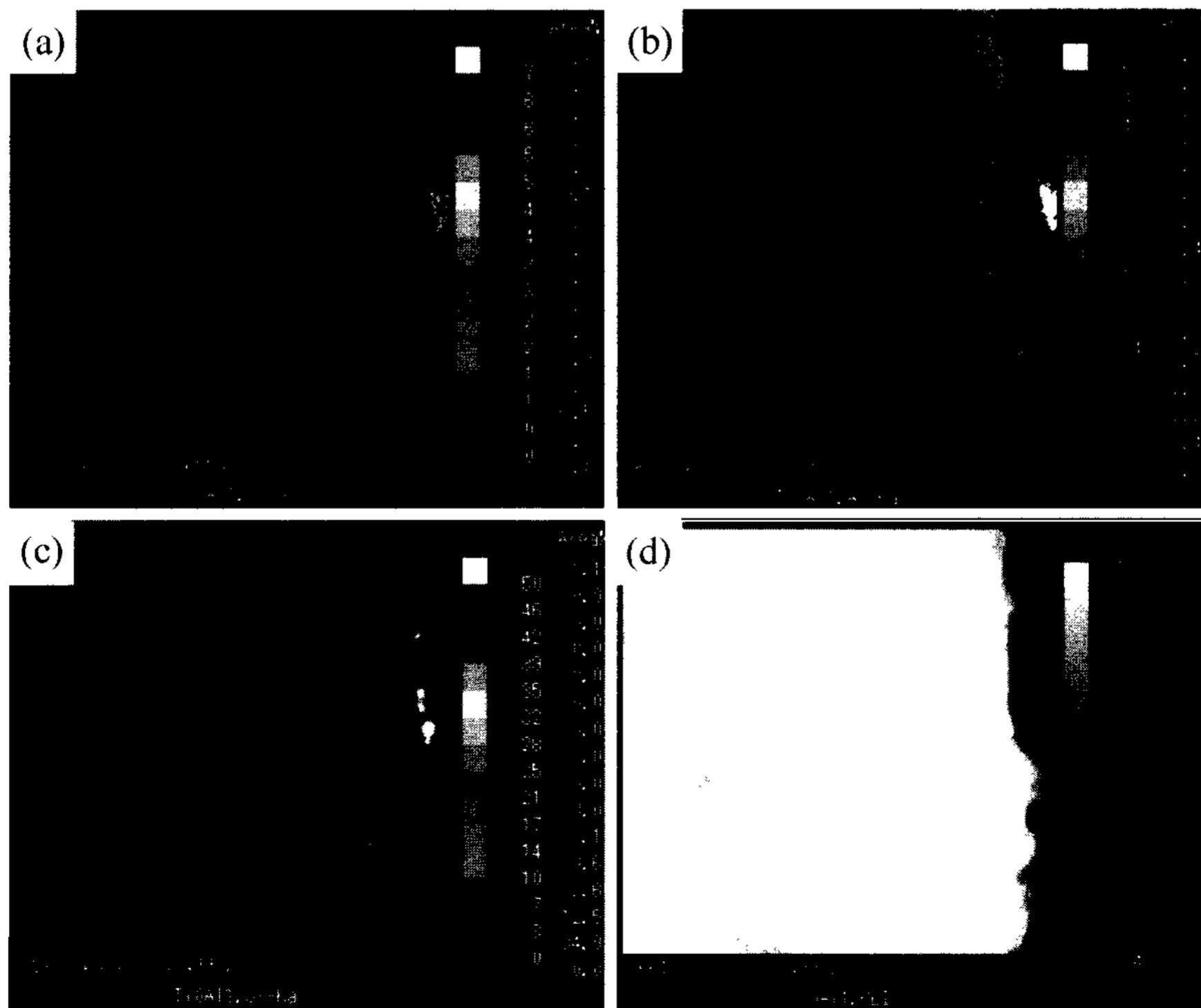


Fig. 4. Elemental mapping images of (a) O, (b) Al and (c) Si in cp Ti castings from Al₂O₃ mold and (d) BE image by EPMA.

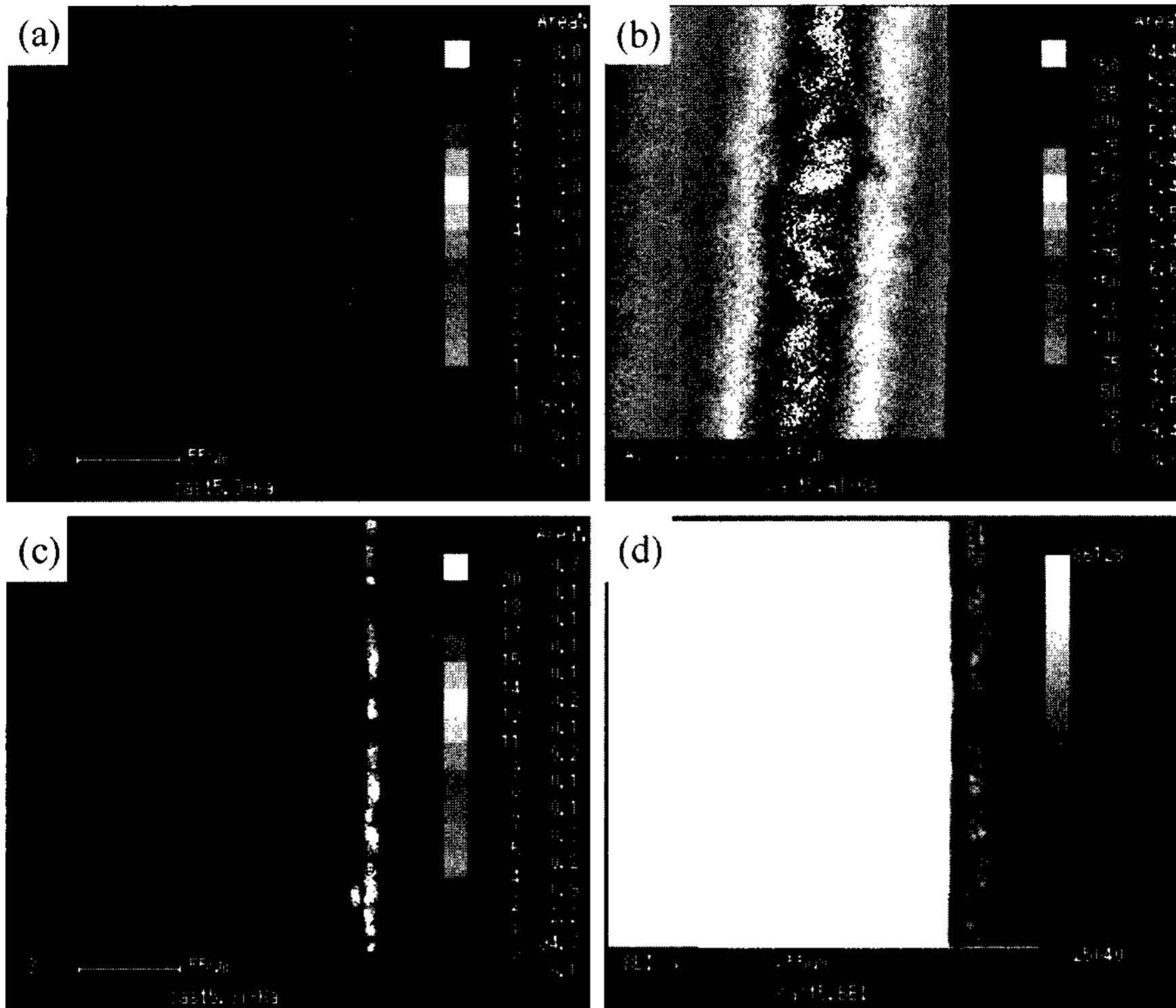


Fig. 6. Elemental mapping images of (a) O, (b) Al and (c) Si in TiAl castings in Al_2O_3 mold and (d) BE image by EPMA.

존에 알려진 TiO_2 가 아니라 $TiAl$ 및 Ti_3Al 을 형성하고 있음을 알 수 있으며, EPMA를 통한 정량분석결과에서도 이를 뒷받침해준다. 이는 기존의 Metal Handbook이나 기존의 연구자들이 언급한 Ti 주조품의 α -case 주성분이 TiO_2 가 아니고 합금원소의 성분임을 실험적으로 증명한 것이다. 또한, 그림 4(c)의 Si mapping 결과에서도 Ti 정밀주조품의 경우는 주형재료의 성분뿐만 아니라 점결제의 성분도 고려해야함을 보여주는 단적인 예이다. 한편, 그림 3(a)의 Al_2O_3 주형에 주조한 순 Ti 합금시편의 약 $200 \mu m$ 정도상승층은 그림 4(b)에서처럼 α -case는 주조품표면에서 일부 생성(약 $50 \mu m$)되며, 이후의 정도상승층은 산소 및 주형 합금원소의 확산에 의한 것으로 생각되며, 이는 그림 4(b) 및 (c)의 결과에서도 뒷받침하고 있다.[25] 반면에 그림 6의 TiAl 합금을 용융하여 Al_2O_3 주형에 주조한 주조품표면의 BE image 및 원소 mapping 결과를 보면, 먼저 주조품표면에서 산소에 의한 침투 및 확산의 거동은 거의 나타나지 않음을 알 수 있었다. 한편, 점결제의 성분인 Si은 주조품표면에서 극히 일부영역에

서 나타나고 있으나(그림 6(c)), 이는 주조품의 α -case 형성에는 거의 영향을 주지 못한다. 이러한 거동은 A.K.Misra 등의 Al 성분에 따른 Ti 합금과 Al_2O_3 와의 확산접합실험에서 γ -TiAl 합금부근의 조성에서 Al_2O_3 와의 반응에 거의 나타나지 않으며, Al 성분이 적은 Ti 합금의 경우에는 TiAl 상이 형성되는데, 이는 본 연구에서도 일치하는 결과이다.[26]

또한, 주조품의 계면반응에 미치는 주형예열온도에 따른 영향을 고찰하고자 그림 2와 3(b)의 결과로부터 TiAl 합금의 정밀주조용 주형재 중 기존의 정밀주조공정을 고려하여 경제성 및 작업성면에서 우수한 Al_2O_3 및 $ZrSiO_4$ 주형을 선정, 주형예열온도에 따른 주조품 표면 및 내부경도 profile 결과를 그림 7에 나타내었다. $ZrSiO_4$ 주형의 경우, 주형예열온도의 상승과 함께 주조품의 표면뿐만 아니라 내부까지 경도값이 상승함을 알 수 있는데, 이는 주형과 용탕온도차이가 적을수록 열전달이 적게 일어나 응고시간을 증가시켜 그 결과, 주형재의 금속성분인 Zr 및 Si의 주조품내로 확산이 일어나는데 기인한다.[17] 반면에 Al_2O_3 주형은 주형

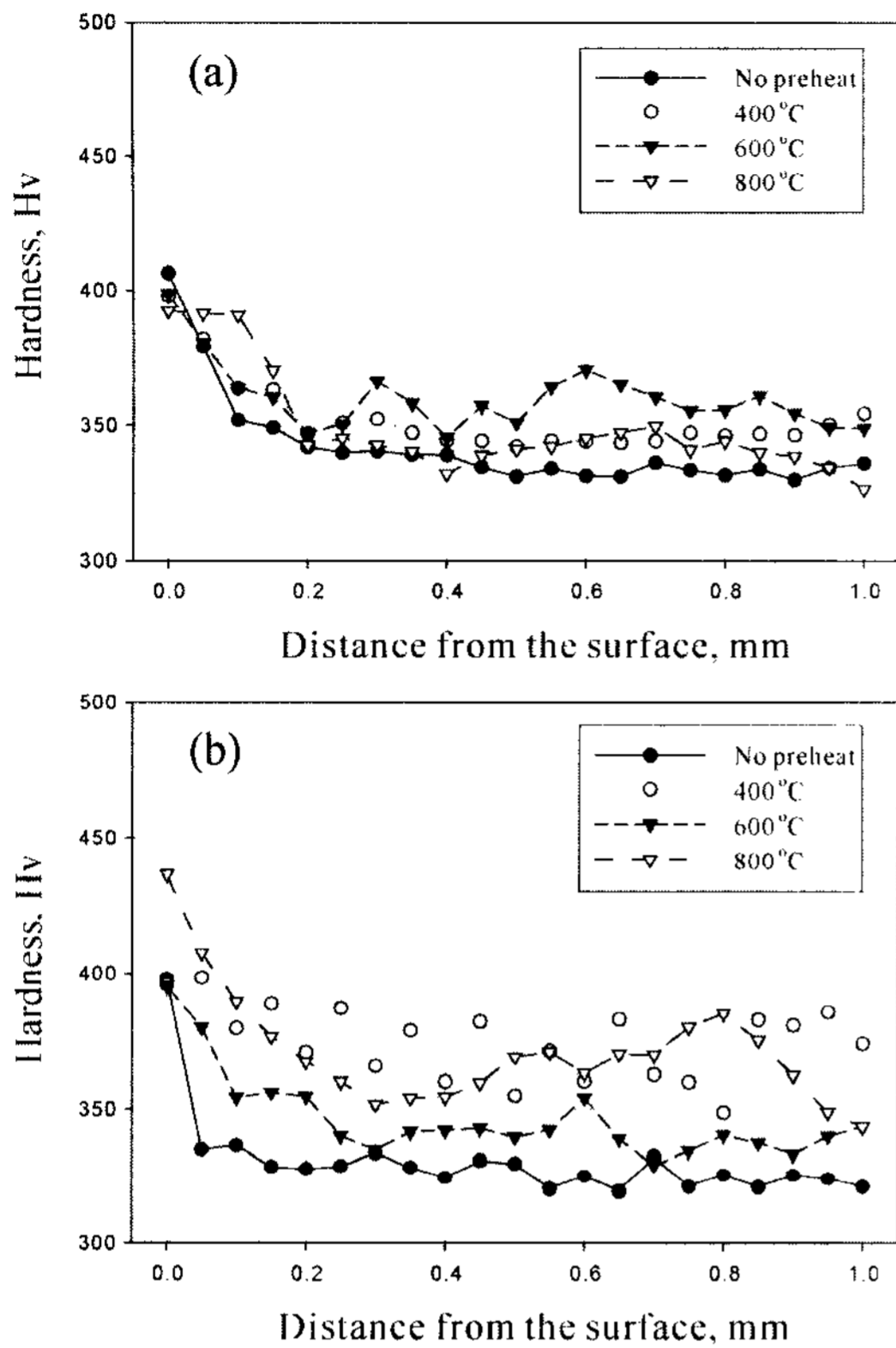


Fig. 7. Hardness profiles of TiAl alloy castings produced from (a) Al₂O₃ mold and (b) ZrSiO₄ mold with preheating temperature.

예열 약 500°C 이하에서는 주조품 표면 및 내부에서도 경도상승이 일어나지 않았으나, 500°C 이상의 경우에는 앞서 언급한바 있는 점결제의 성분에 대한 영향으로 주조품의 내부에서 경도가 일부 상승된다. TiAl 합금의 계면반응결과로부터 일반적인 정밀주조용 주형과는 계면반응이 일어나지 않으나, 주조품의 품질향상을 위한 일련의 정밀주조공정을 고려할 때, Al₂O₃ 주형이 경제성, 작업성 및 고온안정성면에서 우수한 주형재료임을 알 수 있었다.[17]

3.2. Ti 및 TiAl 합금의 계면반응에 미치는 점결제의 영향

한편, 앞 절에서도 언급하였듯이 용융 Ti와 주형재료의 계면반응성 뿐만 아니라 점결제에 따른 영향이 고찰되었듯이, 본 절에서는 Ti 및 TiAl 합금의 계면반응에 미치는 점결제에 대한 영향을 체계적으로 고찰한다. T.Yoneda[18] 등은 주형반응에 미치는 점결제의

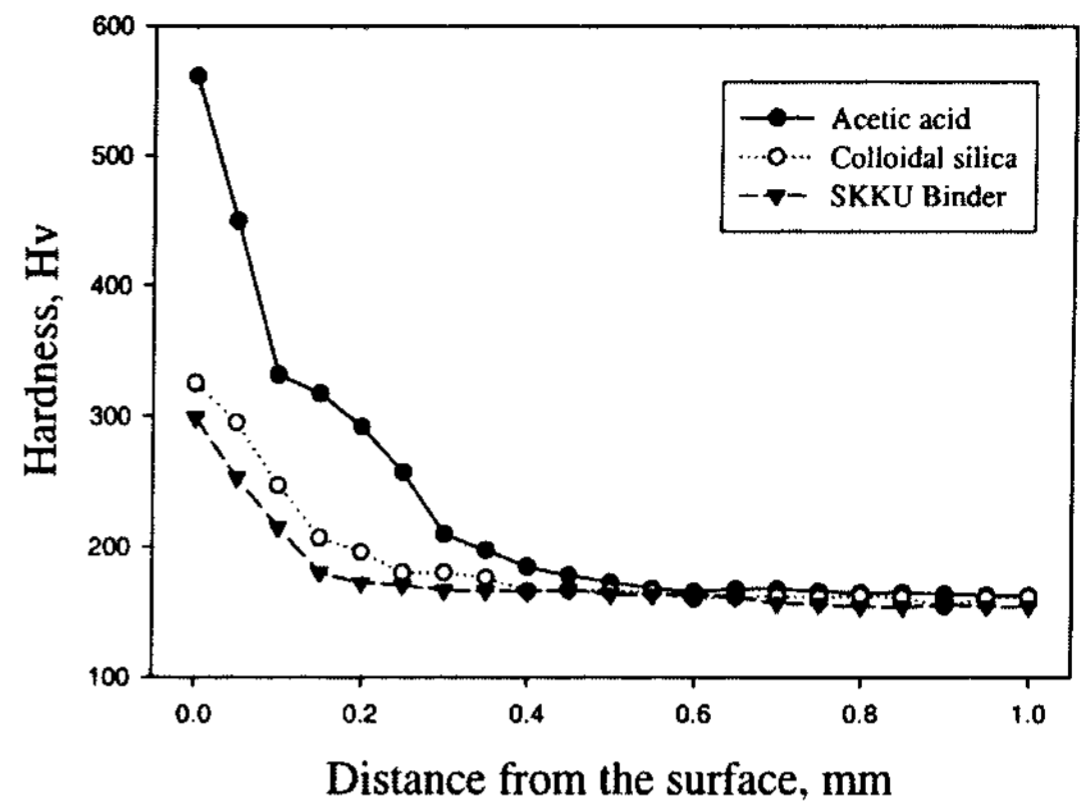


Fig. 8. Effects of binder on the metal-mold reaction of cp Ti from Al₂O₃ mold.

영향에 대해 고찰하기 위하여 CaO 주형재에 대한 점결제의 영향에 대하여 연구를 진행한 바 있으나, CaO는 흡습성이 매우 강해 수분을 흡수하게 되면 팽창하여 쉽게 균열이 발생되므로 건조 및 다른 공정 중에서도 특별한 주의가 필요하기 때문에 Ti 정밀주조용 주형재로는 부적절하다는 상기의 실험결과를 고찰하였다. 그림 2 및 3에서와 같이 용융 Ti와 어느 정도의 계면반응은 관찰되나, 정밀주형 제작시 작업의 용이성과 경제성 등을 고려하여 자체 선정한 Al₂O₃ 주형에 대하여, 콜로이달 실리카, 초산계 점결제 및 SKKU 점결제 등의 점결제를 이용하여 배합한 Al₂O₃ 주형과의 계면반응에서의 경도변화를 그림 8에 나타내었다. 이상의 결과로 CaZrO₃ 주형의 점결제인 초산계 점결제가 가장 큰 반응을, 콜로이달 실리카 및 SKKU 점결제의 순으로 주조품의 계면반응정도가 적었다. 초산계 점결제의 경우는 그림 9(c)에서 볼수 있듯이 점결제의 성분원소인 탄소가 계면부근에서 나타나며, 이는 주조품의 계면반응에 주형재료뿐만 아니라 점결제도 영향을 미침을 확인할 수 있고, 주조품의 경도 profile 결과에서도 이를 뒷받침하고 있다. 한편, 상대적으로 많은 SiO₂ 성분을 함유한 콜로이달 실리카가 용융 Ti와 계면반응층이 넓은 것을 확인할 수 있는데, 이는 일반적인 점결제인 콜로이달 실리카의 SiO₂ 성분이 계면반응에 악영향을 미치며, 열적 화학적으로 제일 안정한 Y₂O₃ 주형재료를 사용하더라도, 점결제에 SiO₂ 성분이 포함되어 있다면 기존의 Ti 합금은 계면반응에 영향을 미친다고 C.Frueh 등의 보고와도 일치한다.[27]

반면에 SiO₂ 성분의 함량을 제어하여 개발된

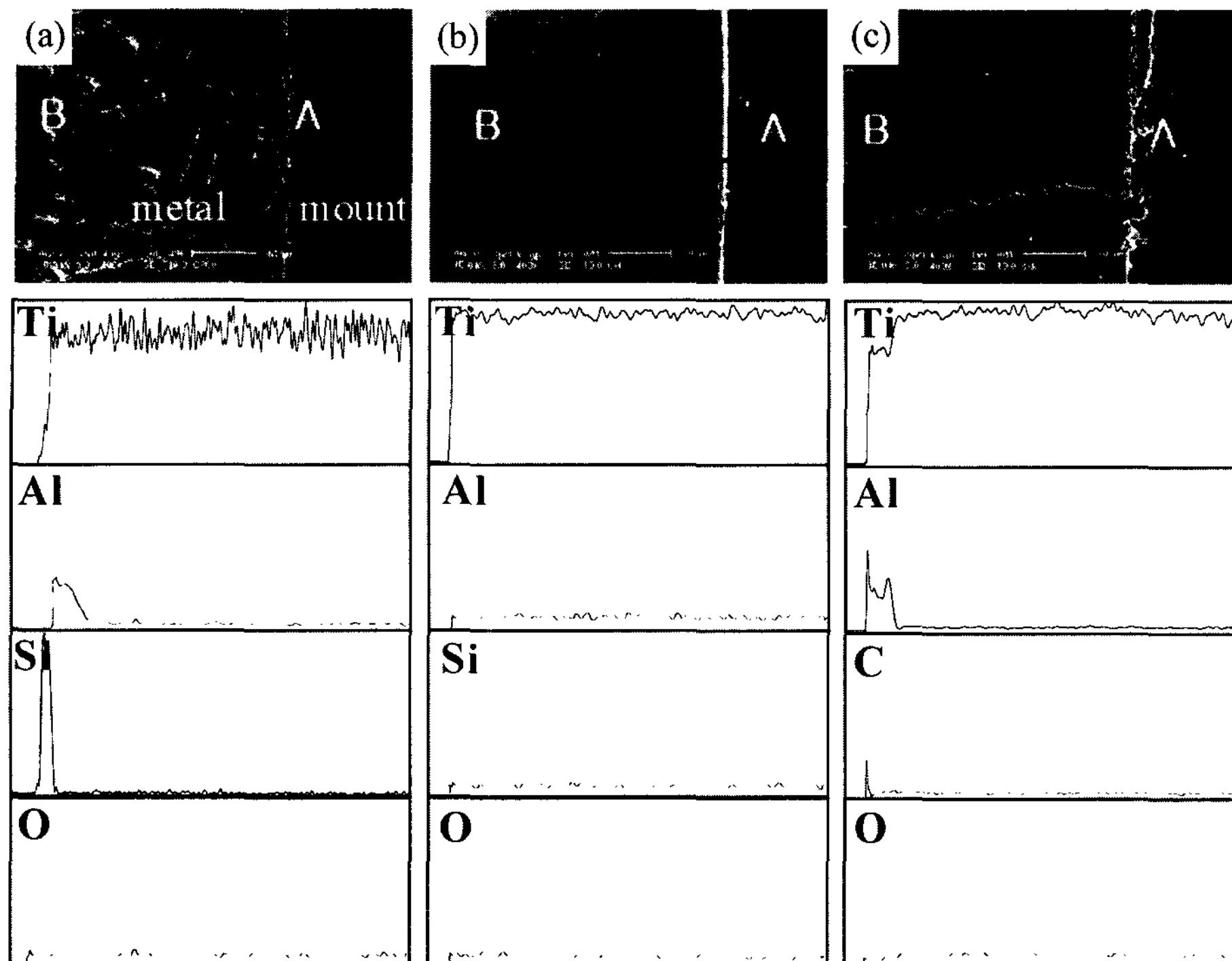


Fig. 9. EDS line profiling of the regions below the surface of the castings with different binders; (a) colloidal silica, (b) SKKU binder and (c) acetic acid.

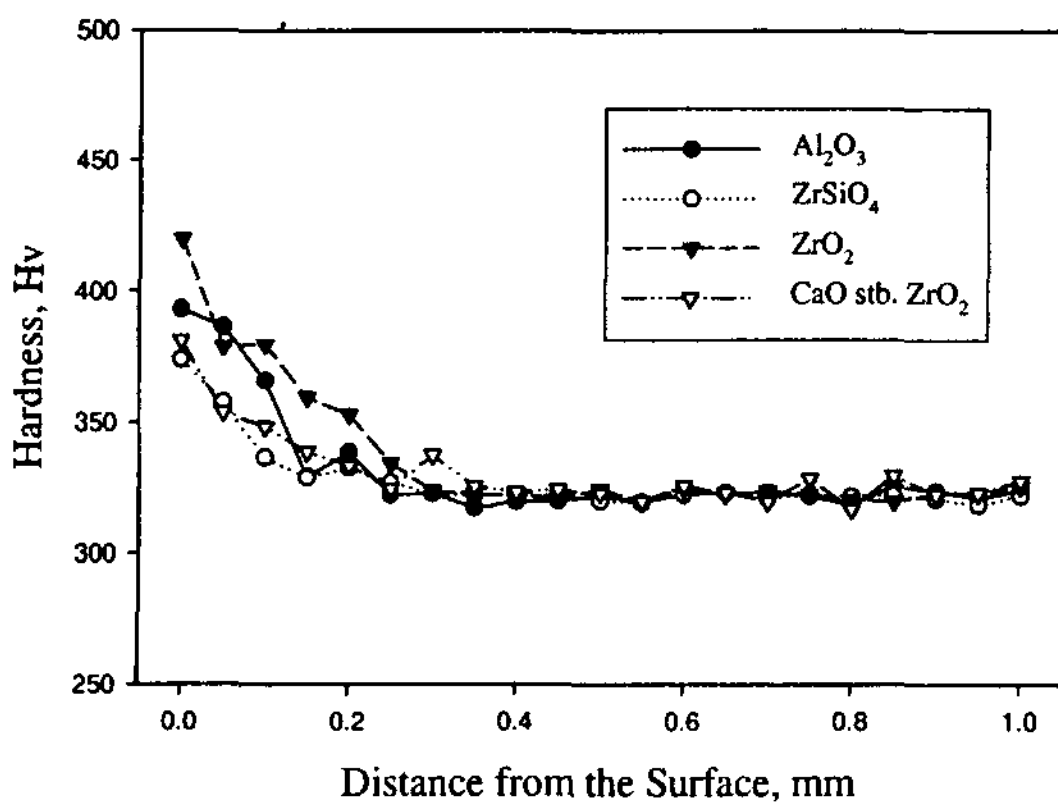


Fig. 10. Hardness profile of TiAl alloy rod casting from SKKU binder bonded investment mold.

SKKU 점결제를 이용한 경우, 용융 Ti와 어느 정도의 반응은 보이나 다른 점결제에 비해 반응정도와 계면반응층이 현저하게 줄어들었음을 확인할 수 있었다. 상대적으로 계면반응이 큰 콜로이달 실리카의 경우, 구조품의 표면에서 큰 Si의 peak이 관찰되었으며, 구조품의 표면에서 산화물의 금속원소인 Al peak도 일정부분

에서 검출되었다(그림 9(a)). 반면, SKKU 점결제의 경우에는 그림 9(b)에서처럼 Al 및 Si의 peak이 그리 크게 관찰되지 않았으며, 이는 미세조직 및 경도분포에서도 그 영향을 반영하고 있다.

한편, 이러한 SKKU 점결제를 이용하여 TiAl 합금의 정밀주조용 주형을 제조한 후, 앞 절과 같은 실험을 행하여 각각의 주형재료에 따른 구조품 계면반응의 경도 profile 결과를 그림 10에 나타내었다. 점결제를 콜로이달 실리카로 이용한 앞 절의 실험인 그림 3(b)의 경우는 TiAl 합금의 구조품표면에서 경도상승층은 거의 없었으나, SKKU 점결제를 점결제로 사용한 경우는 주형재료에 관계없이 순 Ti와 유사하게 경도상승층이 약 100 μ m 정도 전후였다. 이는 점결제의 주성분인 SiO₂를 제어한 SKKU 점결제의 경우는 정밀주조용 주형으로써 필요한 성형성 및 주형강도의 충분치 못한 상태에서 VIM법을 통한 TiAl 용탕의 주탕시 주형의 일부표면반응으로 인한 TiAl 구조품표면의 경화현상으로 생각되며, 이에 대한 체계적인 고찰이 더 필요하다고 생각된다. 이상의 결과로부터 Ti 및 TiAl 합금의 정밀주조를 위해 주형의 실용화에 있어서 성형

성, 강도 및 작업성을 개선하고 동시에 용융 Ti와의 반응이 적은 점결제의 개발이 불가결한 과제이다. 위의 결과를 요약해보면, 본 연구에서는 Ti 주물표면의 반응성에 영향을 주는 인자로 주형재 뿐만 아니라 점결제 역시 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

순 Ti 및 TiAl 합금의 정밀주조시 주조품 표면에 발생하는 α -case 형성에 관한 주조변수인자 중 주형재에 관한 체계적인 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 순 Ti의 정밀주조시 주조품표면에 형성되는 α -case는 산소고용으로 인한 것보다는 주형금속원소의 반응에 의한 고용체에 기인하였다.

2) CaZrO_3 주형은 수용성 점결제를 사용할 수 있어 적절한 주형강도를 얻을 수 있으나, back-up재와의 분리현상이 일어나므로 이에 대한 대책이 요구된다.

3) TiAl 합금의 계면반응은 기존의 Ti 합금과 다른 거동을 보이며 Al_2O_3 주형이 가장 적합한 주형재임을 알 수 있었다.

4) Ti 및 TiAl 합금의 계면반응에 있어 α -case 형성은 주형재료 뿐만 아니라 점결제종류에 의한 영향도 크다.

후 기

이 논문은 2001학년도 동아대학교 학술연구비(연구기초자료비)에 의하여 연구되었음

참 고 문 헌

- [1] Matthew J. Donachie, Jr: The Materials Information Society, "Titanium; A Technical Guide", 2nd edition, ASM International, (2000), 5-11.
- [2] Chris Woodford: Marshall Cavendish, "The elements; Titanium", Benchmark Books, (2003), 17-20.
- [3] R. W. Schutz and H. B. Watkins: Mater. Sci. Eng., "Recent developments in titanium alloy application in the energy industry", A243 (1998) 305-315.
- [4] Y. Okada, K. Maki, S. Abou, M. Hirose and H. Asnuma: J. Japan Foundry Engineering Society, "Development of titanium alloy valves for gasoline engine", 73(12) (2001), 818-822.
- [5] J. R. BGilbert: Mater. Sci. Tech., "The uses of titanium", 1(4) (1985) 257-262.
- [6] M. Niinomi: Metall. Mater. Trans., "Recent metallic materials for biomedical applications" 33A(3) (2002) 477-486.
- [7] W. Y. Kim: JOM, "Intermetallic alloys based on gamma titanium aluminide", July (1989) 24-30.
- [8] M. Yamaguchi, H. Inui and K. Ito: Acta Mater., "High-temperature structural intermetallics", 48(1) (2000) 307-322.
- [9] R. Gerling, F. P. Schimansky and G. Wegmann: Adv. Eng. Mater., "Metal injection moulding using intermetallic γ -TiAl alloy powder," 3 (2001), 387-390.
- [10] N. Fujitsuna, H. Ohyama, Y. Miyamoto and Y. Ashida: ISIJ International "Isothermal forging of TiAl-based intermetallic compounds" 31(10) (1991) 1147-1153.
- [11] M. S. Cianci, R. G. Vogt and G. N. Colvin: Titanium '92 Science and Technology, "Recent advances in titanium investment casting" Edited by F. H. Froes and I. Caplan, The Mineral, Metals & Materials Society, (1993) 1495-1501.
- [12] S. Isobe: Materia Japan, "Investment casting of TiAl", 25(10) (1996) 1114-1117.
- [13] K. Lin and C. Lin: Scripta Mater., "Interfacial reactions between zirconia and titanium" 39(10) (1998) 1333-1338.
- [14] R. L. Saha, T. K. Nandy, R. D. K. Misra and K. T. Jacob, Metall. Trans., "On the evaluation of stability of rare earth oxides as face coats for investment casting of titanium" 21B (1999) 550-565.
- [15] K. Suzuki, K. Nishikawa and S. Watakabe, Mater. Trans. JIM, "Stability of yttria for titanium alloy precision casting mold" 38(1) (1997) 54-62.
- [16] J. P. Kuang, R. A. Harding and J. Campbell: Mater. Sci. Tech., "Investigation into refractories as a crucible and mould materials for melting and casting TiAl alloys", 16(9) (2000) 1007-1016.
- [17] M. G. Kim and Y. J. Kim: Met. Mater. Inter., "Investigation of Interfacial Reaction between TiAl alloys and Mold Materials", 8(3) (2002) 289-293.
- [18] T. Yoneda: Doctor thesis, Tohoku University, Japan (1998) 19-47.
- [19] T. Sato: J. Japan Foundry Engineering Society, "Precision casting processes for titanium alloys", 73(12) (2001) 791-797.
- [20] Eric A. Brandes: Smithells Metals Reference Book, Brandes Butterworths, London, (1983) 27-10.
- [21] M. G. Kim, S. K. Kim and Y. J. Kim: Mater. Trans. JIM, "Effect of mold material and binder on metal-mold interfacial reaction for investment castings of titanium alloys", 43(4) (2002) 745-750.
- [22] M. Maeda, T. Kiwake, K. Shibuya and T. Ikeda: Mater. Sci. Eng. A, "Activity of aluminum in molten Ti \circ §Al alloys" 239-240(1-2) (1997) 276-280.
- [23] A. Zalar, B. M. M. Baretzky, S. Hofmann, M. Ruhle and P. Panjan: Thin Solid Films, "Interfacial reactions in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{Al}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$ bilayers" 352 (1999) 151-155.

- [24] S. Y. Sung, M. H. Kang, M. G. Kim and Y.J.Kim: Proceedings of the 1st Korea-Japan Conference for Young Foundry Engineers, "Influence of Al contents on alpha-case formation of Ti-Al alloys", Edited by S.M.Lee, K.Ogi and T.W.Nam, (2003) 61-64.
- [25] K. Suzuki: JOM, "The high-quality precision casting of titanium alloys", September (1998) 20-34.
- [26] A. K. Misra: Metall. Trans., "Reaction of Ti and Ti-Al alloys with alumina", 22A (1991) 715-721.
- [27] 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.