

해외기술자료

CaO 도가니에 의한 Ti-6Al-4V 합금의 용해와 구조결함¹⁾

内田省寿* · 鎌田動也** · 田中直裕* · 柳沢平***²⁾

Melting of Ti-6Al-4V Alloy Using CaO Crucible and Internal Defects of its Casting

Seiju Uchida*, Kinya Kanata**, Naohiro Tanaka*, and Osamu Yanagisawa***

번역 : 최정철³⁾

Abstract

The CaO crucible is expected to serve as a useful tool for melting Ti and its alloys due to its thermodynamic stability. However, there still remain problems that need to be resolved in the melting of Ti and its alloys to enable commercial use. The cause of the defects of Ti-6Al-4V alloy castings melted in the CaO crucible were examined and compared with induction skull melting. The key factors of the melting technique using the CaO crucible, affecting the quality of Ti-6Al-4V alloy castings, were investigated. Defects of the Ti-6Al-4V alloy castings are caused by the chemical reduction of CaO by Ti. Pressurizing with argon gas in a vacuum induction chamber is effective for reducing the defects. Preheating of the charged material in the crucible and quick pouring into a mold of lower temperature, just after melting down, are important for producing sound Ti-6Al-4V castings.

Key words: Titanium, Alloy, Calcia crucible, Casting defect, Vacuum melting, Skull melting.

1. 서 언

티타늄은 철에 비해 비중이 작고, 내식성에도 우수하기 때문에 화학플랜트나 해양구조물, 건축물, 항공우주분야에서 주로 사용되고 있지만[1], 고가이며 영향 있는 공업적 사용범위가 한정되어있는 것이 실정이다. 이것은 티타늄이 철보다 활성 성질때문에, 용해에는 특수한 설비가 요구되며, 더욱 가공, 용접등에 있어서도 철계와는 다른 가공기술이 요구되기때문에, 이로서 제조 코스트를 높게하는 한 원인도 되어있다. 근년, 가공비의 저감에 효과가 있는 니어네트세이프프로 대표되는 정밀주조가 주목되어 재료수율의 향상이 기대되고 있다[2].

티타늄 및 티타늄합금의 용해는 지금까지 소모전극형 아크 용해가 주류이지만 전자빔용해, 프라즈마아크용해[3]등도 보고되어있다. 그렇지만, 이들의 용해방법은 어느것이나 수냉동 기반 혹은 수냉동도가니가 이용되기 때문에 용해시의 용탕의 과열이 충분하다고 말하기 어렵다. 그 때문에 주조시도 원심주조나 차압주조[4] 등에 의해 당흐름의 확보 대책이 강구되는 경우가 많다.

한편 CaO내화물은 우수한 탈황 작용을 가진 내화재로서 그 효과가 보고되어있으며[5], 티타늄의 제조에 관해서도 그 효과에 관해서도 오래전부터 연구되어있다[2].

또 열역학적으로도 안정한 것에서 활성금속의 용해

1) 日本 鑄造工學會誌 Vol. 75 No. 11 pp. 769~776에 게재된 자료임.
2) *三造メタル(株) SANZO Metal Inc.
**三井造船(株) MITSUI Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.
***島大學工學部 Faculty of Engineering, Hiroshima University
3) 아주대학교 화공·신소재공학부(Dept. of Chemical and Materials Eng. Ajou University)

의 가능성도 기대되어, 근년 고주파진공유도용해로를 이용한 티타늄 용해도 보고되어있어[7,8], 그 교반력에 의한 용탕의 균일 가열이나 합금화도 비교적 용이한 것에서 공업적으로는 이점도 많다. 그러나 공업적으로 티타늄 및 티타늄합금을 CaO도가니로 용해, 주조하면 용탕에의 산소의 오염과 주조결합등 극복해야할 과제 도 많다.

2. 실험 방법

2.1 도가니의 제조방법

Table 1에 나타내는 철환산으로 1, 5, 10 kg용의 3 종류의 CaO 도가니를 실험에 사용했다. 도가니는 전용CaO를 원료로서 이용해 0.3 mm 이하의 미분을 약 30%, 0.2 mm에서 1 mm의 미세입자를 30%, 1에서 3 mm 굵은 입자를 약 40% 포함하는 입도구성으로 제작했다.

바인더에는 우레탄계 수지를 이용해서 수지의 첨가량은 CaO에 대해서 중량비 5%로 했다. 혼련후 1 kg 용과 5 kg용 도가니는 프리쿠션 프레스에 의해 성형용 금형을 이용해서 성형하고, 10 kg용 도가니는 성형용 목형에 원료를 순차 충전해서, 치구를 이용해서 손으로 채워넣음으로서 성형했다. 손으로 채워넣는 성형시에는 1회 당 충전량을 적게해서 계속해서 더하는 회수를 늘려서 충전 얼룩의 발생을 억제했다. 발형후의 도가니는 1873 K로 40시간 소성했다. CaO원료의 성분 및 도가니의 주요 물진치를 각각 Table 2, Table 3에 나타낸다. 또, 비교를 위해 이용한 시판의 ZrO₂도가니의 성분을 Table 4에 나타낸다. 흑연도가니는, 순도 99.999%의 고순도 등방성 전기흑연질을 이용했다.

2.2 용해방법 및 공시재

1 kg용 도가니에 의한 용해의 경우, 10 kW 50 kHz의 고주파진공유도용해로(이하 1 kg로라고 한다.)를 이용해서, 5 kg용 도가니에 의한 용해에서는 출력

Table 2. Chemical composition of raw material of CaO.

CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ig loss
97.0	0.72	0.35	0.04	0.06	1.79

Table 3. Physical properties of fused CaO.

Apparent porosity (%)	12.0
Apparent specific gravity	3.33
Volumetric specific gravity	2.93
Compression strength (kg/cm ²)	650
Flexural strength (at 1400°C, kg/cm ²)	65
Hot linear expansion ratio (at 1000°C, %)	1.26
Softening temperature under loads (T°C)	≥1700

Table 4. Chemical composition of ZrO₂ crucible. (mass%)

ZrO ₂	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
≥94.0	≤4.0	≤0.2	≤0.1	≤0.2

50 kW-9.9 kHz의 진공유도용해로(이하 5 kg로라고 한다)를 사용했다. 또 10 kg용 도가니에 의한 용해에서는 출력 5 kw-3 kHz의 진공유도용해로(이하 10 kg로라 한다)를 사용했다. 각 로에서 용해에 제공한 Ti-6Al-4V 합금은, ASTM B 348Gr.5를 만족하는 각각 외경 30, 70, 90 mm의 압연구봉으로 하고, 사전에 아세톤에 의해 표면을 세정했다. 그 조성을 Table 5에 나타낸다.

1 kg로에서의 용해의 경우는, 유탄산펌프에서 0.13 Pa 이하로 배기후, 99.999% 이상의 순도의 아르곤으로 치환하고 아르곤분위기중에서 약 300 g을 용해하며, 녹아 내린 후는 재빠르게 정지한 금형에 주조했다.

5 kg로와 10 kg에서의 용해의 경우는 유탄전 펌프 및 메카니컬부스터 펌프에 의해 65 Pa 이하까지 배기한 후, 99.999% 이상 순도의 아르곤으로 치환하고, 게이 지압 0.15 MPa의 분위기에서 각각 약 2500 g, 약 5200 g을 용해했다. 녹아내리기 전에 아르곤의 가압분 위기로 한 이유는 티타늄용해시의 갑작스런 비등을 억제하기 위해 유효하다고 하는 佐藤들의 보고[9]에 기

Table 1. Specifications of various CaO crucibles

Designation	Melting Capacity (kg)		Size (mm)		Weight (kg)
	(Corresponding to iron)		Outer(inner) diameter × outer(inner) depth		
VCA-1	1		φ64(φ48) × 150(140)		0.7
VCA-5	5		φ107(φ89) × 200(185)		1.8
VCA-10	10		φ140(φ110) × 250(220)		5.2

Table 5. Chemical requirements of ASTM B367 Grade C-5.

Grade	Aluminum	Vanadium	Nitrogen (max.)	Carbon (max.)	Hydrogen (max.)	Iron (max.)	Oxygen (max.)	Other element (each) (max.)	Other element (total) (max.)
C-5	5.5-6.75	3.5-4.5	0.05	0.10	0.015	0.40	0.25	0.10	0.40

초했다.

한쪽을 봉한 흑연제 파이프에 통한 Pt/Rh30%-Pt/Rh6%열전대로서 용해시의 온도측정을 시험해서 2013-2053 K를 얻었다. 그러나 티타늄합금의 용해가 고온에서 또한 반응성이 풍부해서 실제의 용해작업중의 온도 측정이 곤란하기 때문에 이후의 용해는 동일 출력, 동일 수순으로 용해해서 극력 동일 조건으로 되도록 노력했다.

10 kg로에서의 용해를 예로하면, 녹아내릴 때의 재료의 붕괴를 막기 위해, 배기시로부터 약 24 kW의 출력에 의해 1073 K 정도까지 예열을 행하고, 그 상태에서 약 20분간 가열해서 재료전체가 충분 균열되도록 노력해, 그 후 출력을 38 kw까지 올려서 용해했다. 녹아내린 후에 평가용 재료로서 Fig. 1에 나타낸 I.C.I (Investment Casting Institute)의 표준 시편 혹은 지름 6 mm, 길이 약 100 mm의 환봉을 붙인 후술하는 로스트왁스주형에 주조했다. 주조에 대해서는 미리 1223K의 대기전기로중에 주형을 예열한 후 꺼내서 소정의 금속케이스에 넣어서 무라이트질의 모래로 주형의 대부분을 메꿔서 용해로에 붙였다. 또, 탕흐름을 확보하기 위해 주조에는 중력배수로 35-42 G의 중회전형의 원심주조장치를 이용했다.

주조에 이용한 로스트왁스주형의 제작에는 1.2층의 입경 45 μm 이하의 CaO안정화 ZrO₂ 파우더와 30% ZrO 졸에 따른 슬러리를 이용했다. 소정의 왁스슬러리에 침적한 후, 샌드사위에 따라 스타코분으로서 입경

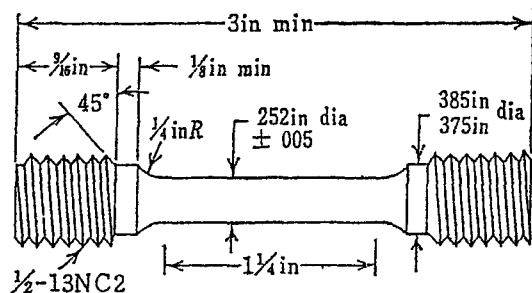


Fig. 1. I.C.I. standard test specimen.*

*I.C.I. stans for Investment Casting Institute.

0.35-0.7 mm의 CaO 안정화 ZrO₂를 뿌렸다. 3층째 이후는 30% 코로이달실리카졸과 입경 45 μm 이하를 60%이상 포함하는 무라이트파우더에 의한 슬러리에 침적한 후, 유동상에서 스타코분으로서 입경 0.4-1.2 mm의 고알루미나무라이트질의 모래를 부착시켰다. 건조시켜 탈왁스한 후 1323 K에서 4시간 소성해서 주형으로 했다. 로스트왁스주형의 구성을 Table 6에 나타낸다.

비교를 위해 이용한 인덕션스칼로는, 출력이 280 kw 주파수 10 kHz, 철환산으로 10 kg의 용해능력을 가지고, 수냉 동도가니에는 스톱트가 설계되어있다. 스톱트로부터의 탕누수방지에는 알루미늄이 주성분으로 몰유리를 포함하는 시판의 충전물을 스칼로에 의한 용해에 있어서는 티타늄합금의 예열은 행하지 않고 13 Pa 이하까지 배기를 해서 용해했다.

Table 6. Structure of lost wax mold.*

	1st. Layer	2nd Layer	3rd. to 7th Layer
Binder	ZrO ₂ zol	ZrO ₂ zol	SiO ₂ zol
Powder	ZrO ₂	ZrO ₂	Mullite
Stucco	ZrO ₂	ZrO ₂	Mullite

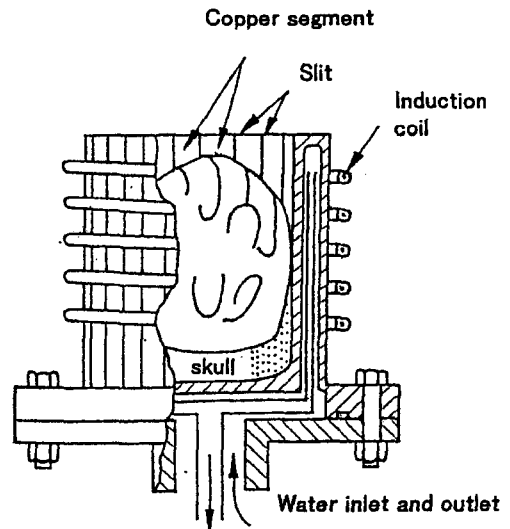


Fig. 2. Induction skull melt.

2.3 화학분석, 굽힘시험, 광학현미경시험 및 ERMA 분석

주조후의 I.C.I.의 표준시험편과 지름 6 mm, 길이 100 mm의 환봉으로부터 산소, 질소분석용시료를 잘라냈다. O,N분석 및 C,S분석은 각각 헬륨가스용해법 및 연소법에 의해 행했다. 새롭게 고안, 시작한 간이 굽힘 시험기를 이용해서 지름 6 mm, 길이 100 mm의 환봉을 굽힘저항 때의 굽힘각도를 측정했다. 본 시험기는 측면에 있는 핸들을 손으로 회전시킴으로써, 웬기아를 개입해서 벤더를 굽힘방향으로 느리게 회전시키는 기구로 되어 있어 그 외관과 모식도를 Fig. 3 및 Fig. 4

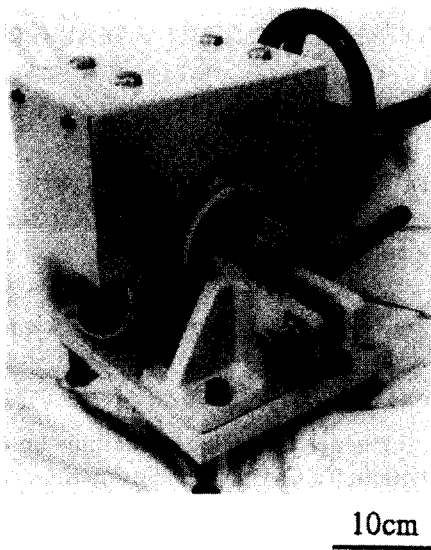


Fig. 3. Appearance of bending machine.

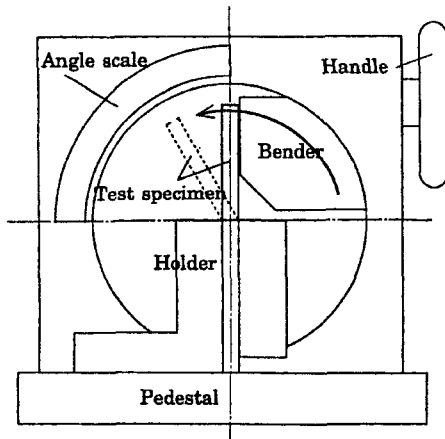


Fig. 4. Structure of bending machine.

에 나타낸다. 또, 광학현미경에 의해 시험편의 미시조직을 관찰하고, X선투과장치 및 EPMA(과장분산형전자선마이크로에너지)를 이용해서 주철결합을 조사했다.

3. 실험결과와 고찰

3.1 Ti-6Al-4V합금의 개스성분예의 각종의 도가니재질의 영향

Table 7에 1 kg용 각종 도가니에서 용해했다. Ti-6Al-4V합금의 개스성분에 미치는 도가니재질의 영향을 나타낸다. 또, Table 8에 10 kg로에서 ZrO₂ 도가니를 이용해서 Ti-6Al-4V합금을 용해할 때의 산소분석치를 나타낸다.

ZrO₂ 도가니는 이용한 경우는, CaO도가니와 비교해서 산소함유량의 증가가 확인되어, 특히 10 kg로에 있어서는 큰 증가가 확인되었다. 또, 흑연도가니의 경우에는 탄소에 의한 오염이 확인되었다.

이 실험으로부터 진공유도용해에 있어서 티타늄합금용의 도가니재질로서는 CaO가 실용에 제공되기 쉬운 내화물로서 가능성이 있지만 ZrO₂ 혹은 흑연 도가니에서는 산소 혹은 탄소에 의한 오염이 현저하게 실용상 적용이 곤란하다고 확인되었다.

3.2 CaO 도가니에 의한 Ti-6Al-4V합금의 용해조건

10 kg용 CaO 도가니에서 Ti-6Al-4V합금을 용해한 바 1073 K 정도의 예열을 충분히 행하는 것이 붕괴

Table 7. Influence of various crucibles on the gaseous contents in Ti-6Al-4V. (Holding time after melt down : about 1 min, argon atmosphere : 93324Pa)

Element	Charged Material	After melting		
		CaO crucible	ZrO ₂ crucible	Graphite crucible
Oxygen	1100	2300	3200	1450
Nitrogen	100	69	35	43
Carbon	100	73	-	8070

Table 8. Effect of ZrO₂ crucibles of 10 kg (corresponding to iron) on oxygen and nitrogen contents of Ti-6Al-4V alloy casting. (Holding time after melt down : about 30 sec, argon pressure : 151,9854Pa)

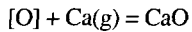
Element	Charged material	After melting
Oxygen content	1100	6743~6901
Nitrogen content	100	75~91

방지에 유효했다. 이것은 출력을 증가해서 녹아 떨어 짐을 개시한 후, 거의 전체가 순차 녹기 시작하는 것으로, 부분적인 붕괴를 방지할 수 있는 것으로 생각되어진다.

또, 아르곤으로 가압하면, 녹아내린 후의 갑작스런 비등을 억제하는 효과를 가지지만, 녹아내린 후의 용탕을 과열유지하면 용탕표면에 갑자기 비등현상이 일어나는 것이 확인되었다. 그렇기 때문에 일부 산소량이 많은 주물을 얻는 경우를 제외하고, 녹아내린 후는 30-60초의 사이에 재빠르게 주조했다.

Fig. 5에 CaO 도가니를 이용해서 Ti-6Al-4V합금을 용해했을 때의 녹기 시작해서 주입까지의 용해시간과 산소함유량의 관계를 나타낸다. 이 결과 용해시간과 산소함유량의 관계에는 편차가 많지만 바른 상관성이 있다고 판단한다. 이것으로부터 용융티타늄합금에 의한 CaO도가니의 환원반응이 진행되고 있는 것이 추찰된다.

그런데 크리코프[12]에 의하면 CaO와 티타늄중의 산소의 반응은 다음 식으로 표현된다.



여기서 [O]는, 용융티타늄중의 산소농도를 나타낸다. 이 반응의 자유에너지변화는 온도T(K)의 함수로서 이하와 같이 나타낸다.

$$\Delta G^{\circ} = -57720 + 29.82T$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$$

$$= -4.575T \log a_{CaO} / [O] \cdot p_{Ca}$$

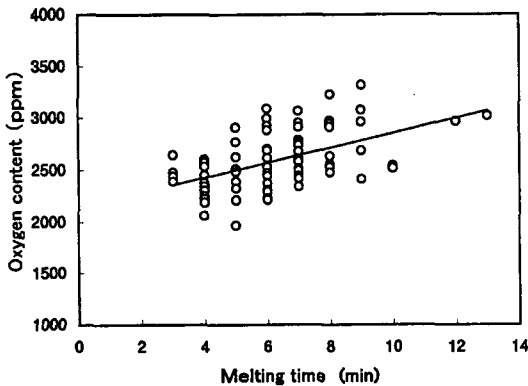


Fig. 5. Relationship between melting time from melting to cast and oxygen content of Ti-6Al-4V alloy melted in CaO crucible.

여기서, K_p 는 평형상수, R은 기체상수이며, a_{CaO} 는 CaO의 활량, [O]는 산소농도(mass%) p_{Ca} 는 Ca의 분압 (Pa)이다.

CaO의 활량을 1로 해서 탈산상수 $[O] \cdot p_{Ca}$ 는, 이하의 (1)식으로 표현된다.

$$\log([O] \cdot p_{Ca}) = -12400/T + 6.518$$

이번의 용해조건인 p_{Ca} 를 0.15 MPa. 용탕의 온도를 2013 K로 하면 용탕의 산소농도는 1.19mass%로 된다. 실제의 용해에 있어서는 녹기 시작해서 주입까지의 용해시간을 될 수 있는 한 짧게 하고 평형상태에 도달하기 전에 출탕함에 의해 비교적 산소농도가 낮은 티타늄합금을 얻을 수 있다.

티타늄중의 산소가 기계적성질에 기여하는 영향은 이미 몇건 보고되어 있다[13,14]. 산소를 강도향상에 활용하는 방책[15]도 보고되어 있어 그 경우에는 적절한 산소량의 제어가 요구된다. CaO도가니를 이용해서 Ti-6Al-4V합금을 용해하는 경우에는, 녹기 시작해서 주입까지의 용해시간에 주의할 필요가 있지만 주입후의 주물의 재질관리를 간편하게 행하는 방법으로서 간이 굽힘시험기에 의한 재질평가의 가능성을 검토했다.

3.3 Ti-6Al-4V합금의 산소함유량과 굽힘각도

Ti-6Al-4V합금중의 산소량이 증가하면 연성이 내려가 취화하는 특성[15]을 이용해서, Ti-6Al-4V합금중의 산소량이 저항할 때의 굽힘각도에 미치는 영향을 조사하기 위해 간이 굽힘시험기를 만들어, Ti-6Al-4V합금중의 산소함유량과 항절시의 굽힘각도의 관계에 대해서 조사했다.

미리 주형에 짜넣고 동시에 주입한 지름 6 mm, 길이 약 100 mm의 환봉을 굽힘시험에 제공했다. 굽힘속도는 수동에 의하기 때문에 필히 일정하지는 않지만 될 수 있는 한 같은 속도로 굽히도록 주의하고 항절한 시점에서의 각도를 조사하기 위해 용해시간을 연장해서 산소함유량이 많은 티타늄합금을 용제했다. 얻어진 결과를 Fig. 6에 나타낸다.

이 결과로부터 산소함유량이 증가함에 따라 굽힘각도도 작게 되는 경향이 있고, 이것은 산소가 티타늄합금의 연성에 영향을 주고 있다는 것을 나타내고 있다. 이 간이 굽힘시험기에 의한 굽힘시험은 시험편의 항절시의 굽힘각도에 대해서 일정한 기준 각도를 설정함에

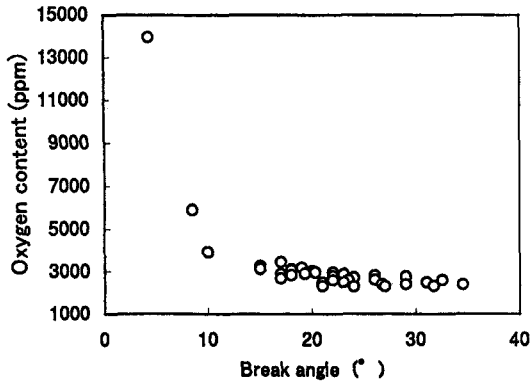


Fig. 6. Relationship between break angel and oxygen content of test specimen melted in CaO crucible.

따라 주입후에 산소함유량의 이상에 높은 주물을 제거 하는 것을 가능하게 하고, 산소분석까지 요구하지 않는 주물의 재질관리기술로서 역할을 하는 것이 가능하게 되었다.

3.4 CaO 도가니에서 용해한 Ti-6Al-4V합금의 기계적 성질

10 kg로를 이용해서 Ti-6Al-4V합금을 CaO도가니에서 용해하고, 녹아내린 후, 재빠르게 주입해서 얻어진 I.C.I.표준시험편의 인장강도와 신율을 측정했다. 이 결과(Table 9)는, CaO도가니를 이용한 용해에 있어서 ASTM의 규격(B367-87, Gr.C-5)을 만족하는 것을 나타내고 있다. 본 실험에 의해 재료의 예열을 약 20분간 행하고 녹아내린 후에 재빠르게 주입하는 것에 의해, ASTM의 규격에 준한 품질의 Ti-6Al-4V합금이 얻어지는 확실하게 되었다.

한편, 박육주물등에서는 주형내의 유동성을 확보하기 위해 주형을 예열하는 것이 생각되어진다. 5 kg로에서 CaO도가니를 이용해서 Ti-6Al-4V합금을 용해, 녹아내린 후, 재빠르게 약 1373 K로 예열한 로스트왁스주형

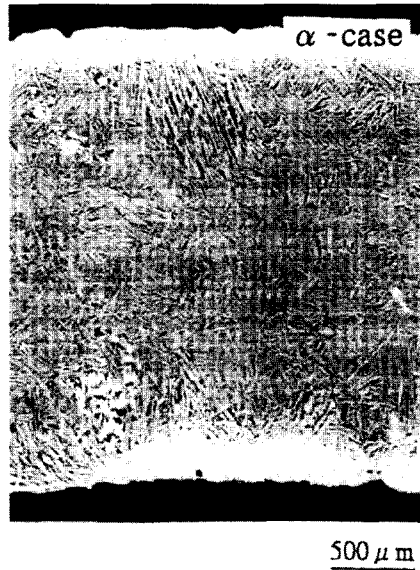


Fig. 7. Microstructure of Ti-6Al-4V alloy cast into a 1373 K mold.

에 주조하여, 얻어진 I.C.I.표준시험편의 기계적 성질을 Table 9에 나타내고 있다. 또, 시험편을 광학현미경에서 관찰한 미시조직을 Fig. 7에 나타낸다. 예열한 주형에 주입한 시험편의 미시조직은, 예열하지 않은 주형에 주입한 시험편의 미시조직과 비교해서 조대화하고 있는 것과 동시에 α 케이스라 일컬어지는 산화층이 관찰되었다. 또, 인장시험의 결과에서는 신율이 현저하게 저하하고, 취화하고 있는 것이 판명되었다. 이것은 주형온도가 높기 때문에 주조후 응고까지의 사이에, 주형과 Ti-6Al-4V합금 사이에 티타늄에 의한 주형재질의 환원반응이 진행하고, 산소가 Ti-6Al-4V합금의 표면에 침입한 것으로 추찰되어, 용해와 같이 주형의 온도관리도 품질을 확보함과 동시에 주요한 인자라는 것을 시사하고 있다.

Table 9. Tensile properties of Ti-6Al-4V alloys cast into molds at different temperature.

Mold temperature (K)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Remark
room temperature	1013.0~1058.1	6.3~9.4	As Cast
1373	660.0~735.5	≤1.2	
	≥892.4	≥6	ASTM B367 Gr. C-5 (specification)

3.5 CaO도가니에 용해한 Ti-6Al-4V합금의 주조결합

1 kg로를 이용해서 Ti-6Al-4V합금을 CaO도가니에서 용해하고, 아르곤분위기압력이 주조결합의 발생에 미치는 영향을 조사한 결과를 Fig. 8에 나타낸다. 이것은 아르곤분위기압력을 13.3 Pa, 133.3 Pa 및 80 kPa의 3 단계로 변화시켜서 용해하고, 주형의 영향을 배제하기 위해 금형으로 주조한 주괴의 방사선투과시험결과를 나타내고 있다. 그 결과 아르곤의 분위기압력이 80 kPa

Argon pressure (Pa)	600 (79992Pa)	1 (133.32Pa)	0.1 (13.332Pa)
Radio-graphic examination result			

20mm

Fig. 8. Internal defects of Ti-6Al-4V alloy cast into $\phi 20$ metal mold under various pressure of argon at-atmosphere.

일 때는 주괴상부에 수축공이 확인되지만 분위기압력이 낮게됨에 따라 주괴내부에 기포상 결함이 많이 관찰되었다. 또, 얻어진 주괴의 양에 차가 생기지만 이것은 아르곤분위기압력이 낮게 됨에 따라 용해중에 비등 현상이 현저하게 되어 용탕이 도가니 주위에 부착하고 출탕량이 감소한 것에 의한 것이라고 판단되었다.

또한, 10 kg로를 이용해서 Ti-6Al-4V합금을 CaO도가니에서 용해하고, 전술한 방법으로 제작한 로스트와 스주형으로 주조한 주물에 나타난 결함에 대해서 조사했다. Fig. 9에 Ti-6Al-4V합금주물에 나타난 개스결함의 SEM상을 나타낸다. 개스결함의 생성원인은 용탕의 주조시의 주형과의 반응에 의한 개스발생이나 주탕시의 분위기개스의 혼입등이 생각되어지지만, 티타늄에 의한 CaO도가니의 환원반응도 생각되어진다. Fig. 10에 무작위로 추출한 개스결함을 EPMA로 분석한 결과를 나타내는데, 결함부의 표면에는 Ca가 검출되고 있다. 이것은 티타늄에 의한 CaO도가니의 환원반응에 의해 생성한 Ca이 티타늄 용탕중에 거의 용해도를 가지지 못하기 때문에 응고시에 주물내부에 포획되어 잔존했기 때문이라고 추찰된다.

식 (2)에 티타늄과 CaO의 평형반응식을 나타낸다.

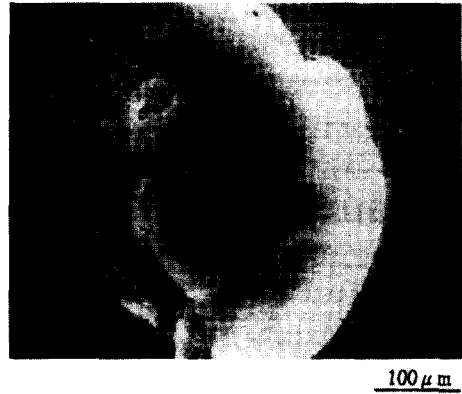
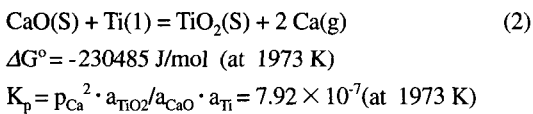


Fig. 9. SEM of gaseous defect in Ti-6Al-4V casting melted in CaO crucible.

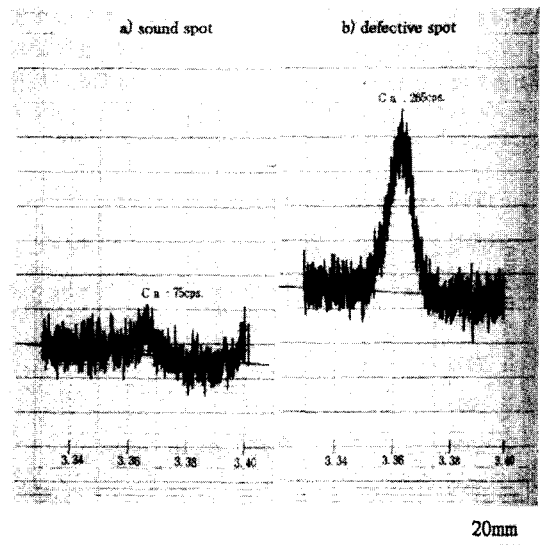


Fig. 10. EPMA of calcium in sound spot and defective spot.

이 반응의 표준자유에너지변화 ΔG° 는 (+) 수치를 나타내고, 평형상수 K_p 는 매우 작고[17] 반응은 (2)식의 오른쪽으로 진행하기 어렵다. 그러나 용융티타늄 혹은 용융티타늄합금에 있어서는 상기 실험결과로부터 CaO의 환원에 의한 것이라고 생각되는 Ca가 확인되었다. 생성한 Ca는 기상으로서 존재하고, 용탕중에 용해도를 가지지 못하기 때문에 대부분은 용탕외로 빠져나간다고 생각되어져 그 경우 반응은 Le Chaterier-Braun의 원리에 따라서 (2)식의 오른쪽으로 진행한다고 생각된다. 이 결과 녹아내린 후의 티타늄용탕의 유지중에 Ca가 환원되는 것에 의해 산소가 용이하게



Fig. 11. Appearance of Ti-6Al-4V ingot melted in CaO crucible.

침입합과 동시에 Ca에 의한 비등이 관찰되거나 Ca의 증기가 주물내에서 포획되었다고 생각된다. 여기서, CaO도가니와 티타늄과의 반응을 검증하기 위해 게이지압 0.15 MPa의 아르곤분위기 중에서 Ti-6Al-4V합금을 CaO도가니내에서 용해하고, 70초간 유지한 후 그대로 도가니내에서 응고시켰다. 그 주괴의 외관을 Fig. 11에 나타낸다. 이 그림에서 알 수 있듯이 주괴의 표면에 많은 기포가 관찰된다.

이 주괴의 절단면을 관찰한 결과, 주괴 내부에도 많은 기포가 확인되었다(Fig. 12). 이것은 용해중에 티타늄에 의한 CaO도가니의 환원반응이 진행되고 있다는 것을 시사하고 있다. 이 실험의 경우 주물중의 산소는 약 0.1mass% 정도 증가하고 있어, 이 산소량에 대응해서 발생하는 Ca량은 티타늄의 용해량을 5000 g이라고 하면 약 0.3 mol(표준상태에서 약 7000 mL에 상당)이라고 예측할 수 있다. 본 실험에서의 주입시간이 2 초정도인 것으로 판단하면 발생한 Ca개스는 극히 빠르게 용탕외로 빠져나간 것으로 예상된다.

비교를 위해 인덕션스칼로에서 2050 g의 Ti-6Al-4V 합금을 출력 150 kw에서 용해하고, 300초 유지 후 그대로 수냉동도가니 내에서 응고시킨 주괴를 절단해서 관찰했다. 그 결과를 Fig. 13에 나타낸다. 인덕션스칼 용해에 있어서는 용탕과 수냉동도가니의 슬릿트내에 충

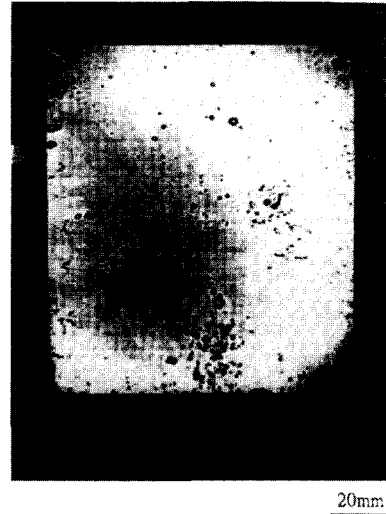


Fig. 12. Cross section of Ti-6Al-4V ingot melted in CaO crucible.

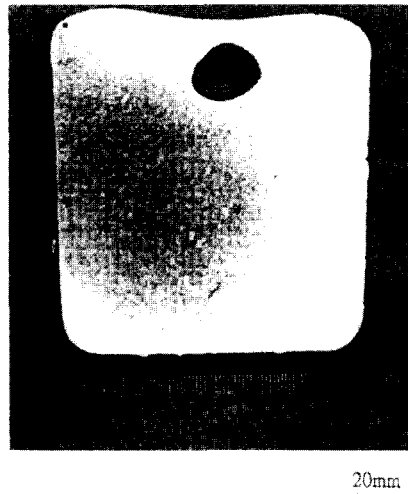


Fig. 13. Cross section of Ti-6Al-4V ingot melted in induction skull furnace.

전한 내화재와의 접촉이 생각되어진다. 그러나, 용탕에 의 자력의 영향에 의해 용탕과 충전한 내화재의 접촉 면적은 한정되므로 인덕션스칼용해중의 티타늄합금용탕과 산화물의 반응은 거의 일어나지 않는다고 생각하는 것이 좋을 것이다. 수냉동도가니내에서 응고된 주괴내부에 보여지는 큰 공동은, CaO도가니용해의 경우와 달라 응고수축에 의한 수축이라고 추찰된다.

위에서 기술한 바와 같이, 생성자유에너지변화로 부터는 CaO용융티타늄에 대해서보다 안정되어서 그 반응이 (2)식의 오른쪽으로 진행하기 어렵다고 판단되어도 티타늄에 의한 CaO의 환원반응은 진행한다고 생각되어진다. 그렇기 때문에 티타늄합금의 CaO도가니를 이용한 용해에 있어서는 CaO의 환원은 어느 정도 피하기 어려운 반응이고 티타늄주물의 결합 특히 개스결합의 발생원인이 되는 것에 유의해서 용해조건을 고르는 것이 중요할 것이다.

4. 결 론

CaO도가니를 이용해서 티타늄합금의 용해, 주조에 관한 실험을 행해서 이하의 결론을 얻었다.

(1) CaO도가니를 이용해서 Ti-6Al-4V합금을 용해한 결과, 용융티타늄내에 개스결합이 확인되었다. 또, 결합내 표면에는 Ca이 확인되었다. 이것에 의해 용해과정중의 티타늄에 의한 CaO의 환원반응에 의해 발생한 Ca개스가 결합의 원인이라고 생각되어진다.

(2) CaO도가니에 의한 Ti-6Al-4V합금의 용해에는 아르곤개스의 분위기압력의 증가나 녹아내린 후의 신속한 주입등이 산소량을 억제한 주물을 얻는데 유효하다.

본 실험에 대해서 유익한 조언을 주신 三井조선(주) 玉野기술센터장 久谷益士朗씨, 동 기술본부장 보좌 出川通박사, 동 전 玉野연구소장 長島義悟박사에 사의를 나타냄과 동시에 실험에 대해서 협력을 주신 三造메탈(주) 부장 大山八州男씨에 깊이 감사한다.

참 고 문 헌

- [1] 40週年記念誌 編輯委員會 : チタン21世紀へ(社)チタニウム協會 (1992).
- [2] S. Uchida, K. Kamata, T. Degawa, Y. Nagashima, Y. Yoneda : Titanium Zirconium (Jpn) 38 (1990) 87.
- [3] W. Knorr : Titanium 80 1 (1980) 233.
- [4] M. Miyano : Met. Technol. (Jpn) Extra edition Feb. (1982) 57.
- [5] T. Ototani, Y. Kataura, T. Degawa : Tetsuto-Hagane 61 (1975) 2167.
- [6] W. Kroll : Metallwissenschaft 18 (1939) 77.
- [7] T. Ikeda, T. Suzuki, H. Ichihashi, M. Okada, T. Arahori, R. Bada : Titanium Zirconium (Jpn) 34 (1986) 270.
- [8] T. Degawa, K. Kamata, Y. Yoneda : Proceedings of 6th World Conference on Titanium, Cannes (1988) 707.
- [9] T. Sato, N. Matsumoto, T. Yoneda, H. Iwanabe, R. Sakagami : IMONO 64 (1922) 312.
- [10] E. D. Calvert : Bureau of Mines report of Investigations (1981).
- [11] D. J. Chronister, S. W. Scott, D. R. Stickle, D. Eylon, F. H. Froes : Journal of Metals (1986) 51.
- [12] イ・エス・クリコフ : 金屬の脱酸 モスクワ冶金出版所 ((有)日ソ通信社).
- [13] H. Kusamichi : Kobe Steel Engineering Reports 32 No. 1 (1982) 1.
- [14] 草道英武, 村上陽太郎, 木村啓造, 和泉修 : 金屬タンとその應用(日刊工業新聞社) (1982) 48.
- [15] M. Okada, K. Toyama, H. Ichihashi : Technical Report of Sumitomo Metal Industries, Ltd., 41 (1989) 189.
- [16] T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett, H. Baker : Binary Alloy Phase Diagrams (1986) 640.
- [17] Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Thermodynamics data Base Working Group : MALT 2 (1992).