

## 콜로이드 실리카로 결합된 알루미나 세라믹 셸 몰드의 강도에 미치는 요인

강종봉 · 문중수 · 조범래\* · 최승주\*\* · 김학민\*\*

계명대학교 공과대학 재료공학과

\*경남대학교 신소재연구소

\*\*한국기계연구원 내열재료실

### Factors Influencing the Strength of Alumina Ceramic Shell Molds Bound with Colloidal Silica

J. B. Kang, C. S. Mun, B. R. Cho\*, S. J. Choe\*\* and H. M. Kim\*\*

Department of Inorganic Materials Eng., Kyungnam University, Masan 631-701

\*Department of Materials Eng., Keimyung University, Taegu 704-701

\*\*Korea Institute of Machinery & Metals, Changwon 641-010

초 록 고온용 세라믹 셸 몰드를 용융 알루미나와 콜로이드 실리카를 사용하여 제조한 후, 세라믹 셸 몰드의 강도에 영향을 주는 요인을 분석하였다. 세라믹 셸 몰드의 강도는 바인더의 실리카 입자의 크기가 작을수록 크며 또한 실리카 농도에 비례하여 증가함을 보이며 저온에서의 강도 발현은 콜로이드 실리카의 필름 형성에 의한 입자들의 결합임을 알 수 있었다. 세라믹 셸 몰드의 소성 강도는 부착 스타코의 크기가 작을수록 크며 또한 소성 온도에 비례하여 증가함을 보였다. 고온에서의 강도 발현은 알루미나 입자와 콜로이드 실리카 바인더의 결합뿐만 아니라 알루미나 입자사이의 결합도 영향을 줄 수 있었다. 셸 몰드의 결정상은 1300°C 이하에서 소성한 경우  $\alpha$ -알루미나만 존재함을 보여 실리카는 비정질로 계속 남아 있음을 알 수 있고 1400°C 이상에서 소성한 경우 무라이트가 생성됨을 보였다.

**Abstract** Ceramic shell molds for high temperature applications were fabricated using fused alumina and colloidal silica, then the factors influencing the strength of shell molds were investigated. The strength of shell molds increased as the size of silica binder decreased, and it increased as the concentration of silica increased. The strength of shell molds at low temperature depends on the bonding of particles with silica film. The strength of sintered molds increased as the size of stucco decreased, and it increased with the sintering temperature. The strength of sintered shell molds is affected by the bonding between alumina particles as well as between alumina and silica. The crystalline phase of the shell mold sintered at 1300°C and below was  $\alpha$ -alumina and the silica from the binder remained as a noncrystalline form. The mold sintered at 1400°C and 1500°C showed the  $\alpha$ -alumina and mullite phases.

### 1. 서 론

항공기형 제트엔진, 산업 및 선박용 가스 터빈 등의 열기관에서는 지금까지 사용되어 온 재료보다 더 높은 온도에서 열적, 기계적 안정성이 뛰어난 재료를 사용하여 열기관의 효율을 높이고자 많은 노력을 기울이고 있다<sup>1)</sup>.

항공기용 제트엔진과 같은 가스 터빈의 부품 중 고온, 고응력, 부식성 환경이 복합된 가혹한 조건에서 사용되는 터빈 블레이드는 원심력에 의한 높은 응력과 고온 연소가스에 의한 고온부식 및 산화분위기가 함께 작용하는 조건에서 사용되어지므로 주로 초내열합금으로 제작된다. 근래 기존의 등축 다결정합금

보다 일방향응고 초내열합금 또는 입계가 없는 단결정 초내열합금이 고온 강도 및 내식성, 내산화성이 우수하고, 크립 수명이 길며 피로 특성이 양호하다고 알려지면서 최근의 터어빈 블레이드 소재로 이용되고 있다. 이러한 터어빈 블레이드는 초내열합금을 이용하여 치수 정밀도가 좋고, 복잡한 형태의 제품도 가능하며, 제품의 표면도 깨끗하고, 통기성도 양호한 진공정밀주조법에 의하여 제조된다. 진공정밀주조법의 제조 공정은 왁스 금형의 설계 및 제작, 왁스 모형제작에 이어 세라믹 쉘 몰드 제작, 그리고 용융합금의 주조의 공정으로 나누어진다. 그 중 세라믹 쉘 몰드 제조 공정은 근대 정밀주조 공정의 핵심적인 기술로 왁스 모형에 슬러리를 입히는 공정, 스타코를 부착시키고 건조하는 공정, 왁스를 녹여내고 소결하는 공정으로 크게 나눌 수 있다. 세라믹 쉘 몰드에서 특히 이용되는 재료는 20세기 중반에 무기질 실리카 바인더의 개발 이후 공정의 큰 변화없이 몇 가지 기본적인 산화물 내화재료(용융 실리카, 지르콘 등)를 사용하여 제조하여 왔다. 그러나 근래 초내열합금을 일방향응고 또는 단결정으로 제조하기 위해서는 기존의 몰드보다 고온특성이 더욱 우수하고 주조시 용융합금과의 반응성이 보다 적은 재료의 개발이 절실히 요구되고 있다<sup>2)</sup>.

본 연구에서는 정밀주조법으로 일방향 및 단결정 블레이드의 제조를 위한 고온용 세라믹 몰드를 용융 알루미늄을 내화재료 사용하고 콜로이드 실리카를 바인더로 사용하여 제조하고 몰드의 특성에 미치는 여러 가지 요인 중 특히 몰드의 강도에 영향을 미치는 요인을 분석하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

일반적으로 세라믹 쉘 몰드의 재료는 슬러리를 내화물 입자와 무기질 바인더 그리고 스타코 입자로 이루어지며 왁스 모형에 부착성을 좋게 하기 위한 소량의 계면활성제와 슬러리 내의 기포를 없애기 위한 소포제를 사용한다. 본 실험에 사용한 슬러리를 내화물은 평균입경이  $10\mu\text{m}$  인 용융 알루미늄(99.8%, 일본연마)이며 스타코 입자는  $0.125\sim 0.354\text{mm}$  크기의 용융 알루미늄(99.9%, 일본연마)를 사용하였다. 바인더로는 Dupont사의 Ludox SM

Table 1. Properties of colloidal silica

properties \ name	TM	HS	SM
Average particle size(nm)	22	12	7
Specific surface area( $\text{m}^2/\text{g}$ )	140	240	360
Silica content(wt.%)	30	30	30
pH(25°C)	9.1	9.8	10.0

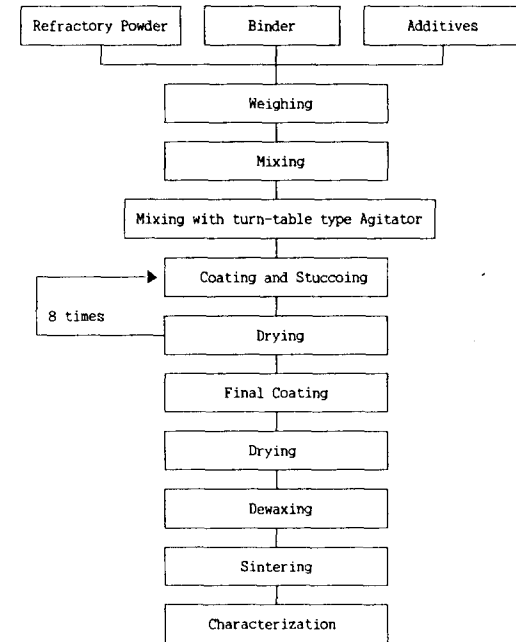


Fig. 1. Flow chart for experiment.

을 사용하였고, 콜로이드 실리카의 크기 효과 비교를 위해 HS, TM을 사용하였으며 각각의 특성을 Table 1에 나타내었다.

세라믹 쉘 몰드 시편의 제조 공정을 Fig. 1에 나타내었으며 개략적인 실험방법은 다음과 같다. 콜로이드 실리카 바인더에 소량의 계면활성제와 소포제를 첨가하고 슬러리를 알루미늄 분말을 첨가한 다음 프로펠러 교반기로 1시간 혼합하였다. 슬러리의 기포 발생을 억제하고 알루미늄 분말의 침강을 방지하기 위하여 원통 회전식 교반기를 사용하여 24시간 혼합하였으며 코팅이 끝날 때까지 계속 교반하였다. 바인더의 종류에 따라 같은 양의 분말을 첨가하더라도 슬러리 점도는 약간씩 차이를 보이므로 분말의 양을 조절하여 1, 2차 코팅용 슬러리(A)는 점도를 35초로 그리

Table 2. Slurry composition and viscosity

slurry designation materials and viscosity	slurry A for 1st and 2nd layer coating	slurry B for back-up coating
Fused Alumina (g)	350 ± 50	275 ± 25
Colloidal Silica (g)	100	100
Surfactant (g)	0.05	0.05
Antifoaming Agent (g)	0.1	0.1
Viscosity by Zahn-cup #4 (sec.)	35	15

Table 3. Stuccoing method.

No. of Coating	Slurry	Stucco size (mm)	Drying time
1	A	0.125	4 hrs,
2	A	0.125	"
3	B	0.149	"
4	B	0.149	"
5	B	0.177	"
6	B	0.177	"
7	B	0.250	"
8	B	0.354	"
9	B	No stucco	48 hrs

고 백업용 슬러리(B)의 점도는 15초로 고정하였다(Table 2). 이 때 슬러리의 점도 측정은 Zahn cup #4(단위 : 초)로 하였다.

100×50×5mm 사각 왁스 모형을 슬러리에 담구어 표면에 골고루 코팅한 다음 코팅된 면 전체에 스타코 입자를 균일하게 부착시킨 후 항온항습기에서 20℃, 상대습도 50%의 조건으로 건조하였으며 이 과정을 9번 반복하였다. 각 코팅시 사용한 슬러리, 스타코 그리고 건조 시간을 Table 3에 나타내었다. 건조된 시편들은 내부압력을 5 kgf/cm<sup>2</sup>, 온도는 120℃로 하여 증기 고압솥에서 왁스 모형을 녹여낸 다음 100℃에서 건조하였다.

몰드 시편에 남아 있는 왁스 및 첨가제를 제거하기 위하여 300℃에서 1시간, 그리고 700℃에서 1시간 유지한 다음 1000℃에서 2시간동안 1차 소성을 한 후 노냉하였다. 1차 소성한 시편을 1300, 1400, 1500℃에서 각각 2시간 동안 2차 소성을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

세라믹 셀 몰드의 특성에 미치는 공정상의

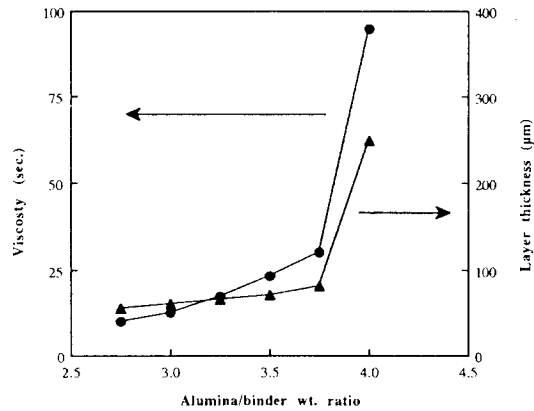


Fig. 2. Viscosity and layer thickness vs. refractory powder/binder ratio.

변수는 수없이 많으나<sup>4~5)</sup> 그 중 바인더, 슬러리의 상태, 스타코의 크기, 소결 조건 등을 변화시켜 셀 강도에의 영향을 조사하였다.

1차 코팅층은 주조시 용융 금속과 접촉하여 열적, 기계적 충격을 받는 동시에 몰드와 용융 금속의 계면에서 반응이 일어나므로 세라믹 셀 몰드의 성능에 가장 큰 영향을 미친다. 따라서 1차 코팅층은 일정 강도 이상을 가지는 동시에 초내열합금의 미량원소와의 반응성이 큰 실리카의 함량을 최대한 줄이는 것이 바람직하다. 실제 적용할 수 있는 슬러리의 상태를 알아보기 위하여 알루미늄 분말과 콜로이드 실리카 바인더의 비를 변화시켜 점도를 측정하고 왁스 모형에 코팅되는 슬러리의 막 두께를 측정하였다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 점도는 내화물 입자의 양이 증가함에 따라 서서히 증가하다가 콜로이드 실리카에 대한 내화물 입자의 무게비가 3.75이상에서는 급격히 증가하여 비가 4에 이르면 점도는 약 100 sec. 정도를 나타내어 더 이상의 혼합은 불가능하게 됨을 보였고, 층 두께 역시 무게비가 3.75이상에서는 급격한 증가를 보였다. 무게비가 높은 부분에서는 무게비의 변화에 따른 점도의 변화가 매우 민감함을 알 수 있고 따라서 균일한 코팅막을 형성하기 위한 슬러리를 제조하기 위해서는 무게비의 조절보다는 슬러리의 점도로 조절함이 용이함을 알 수 있다. 왁스 모형에 균일한 막의 코팅을 위하여 본 실험에서는 바인더와 내화물의 양을 조절하여 점도를 1차 슬러리는 35초, 2차 슬러리

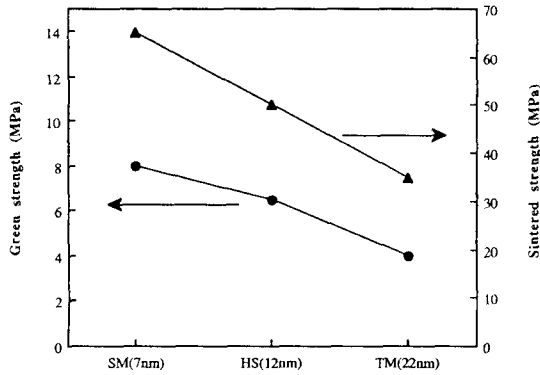


Fig. 3. Strength of the shell mold with various sizes of colloidal silica dried and sintered at 1300 °C for 2 hrs.

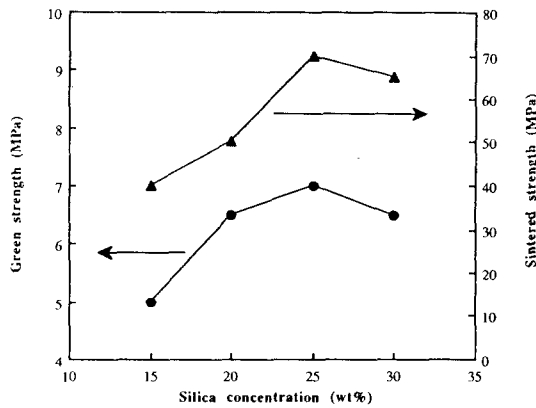


Fig. 4. Strength of the shell mold dried and sintered at 1300 °C for 2 hrs. with various colloidal silica concentration.

는 15초로 조절하였다.

무기질 바인더를 사용하는 셸몰드의 강도에 직접적인 영향을 주는 것은 바인더의 종류이며 본 실험에서 사용한 콜로이드 실리카의 경우 실리카 입자의 크기에 따른 강도 변화를 조사하였다. 바인더만 달리하고 같은 조건으로 제조한 건조 시편 및 1300 °C에서 2시간 소결한 시편의 강도를 Fig. 3에 나타내었다. 사용한 콜로이드 실리카의 입자 크기가 작을수록 건조 및 소결 강도 모두 높음을 보이고 있고 이는 같은 양의 실리카를 사용하는 경우 실리카 입자가 작을수록 비표면적이 높아 내화물 입자를 결합할 수 있는 면적이 크기 때문이라고 설명할 수 있다.

바인더로 사용한 콜로이드 실리카의 농도에 따른 건조 시편 및 1300 °C에서 2시간 소결한

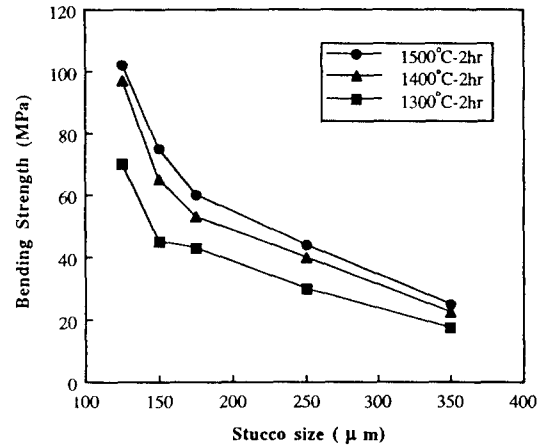


Fig. 5. Bending strength of the specimen sintered at various temperatures as a function of stucco size.

시편의 꺾임 강도를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 실리카의 농도는 기본 조성에 증류수만을 첨가, 희석하여 조절하였으며 슬러리용 용융 알루미늄의 양을 변화시켜 1, 2차 슬러리의 점도는 35초, 백업용 슬러리는 15초로 조절하였다. 실리카의 농도가 증가하면 셸 몰드의 강도도 증가함을 보이고 농도가 25%에서 최고 값을 나타내었으며 30%에서는 다시 약간 감소함을 보이고 있다. 셸 몰드는 콜로이드 실리카가 겔화하고<sup>11-13)</sup> 필름 형태의 매트릭스를 형성하여 강도를 발현하므로 실리카의 농도에 비례하여 강도가 증가함을 알 수 있다. 실리카 농도가 30%에서 강도가 약간 감소하는 이유는 30% 슬러리에서의 용융 알루미늄 입자의 양이 25%의 슬러리보다 적어 건조시편이 증발할 때 알루미늄 입자와 입자 사이의 거리가 멀어지기 때문이라고 사료된다. 따라서 셸 몰드의 강도는 실리카의 입자 크기와 농도뿐 아니라 내화물 입자의 상대적인 양, 크기 및 형상에 의존하게 될 것이며 또한 슬러리의 구성 재료에 따라 변화됨을 예측할 수 있다.

몰드의 형상을 유지하고 일정 두께와 강도를 높이기 위하여 슬러리 코팅 후 스타코를 부착하게 되는데 본 실험에서는 초내열합금의 주요 온도인 1600 °C 이상에서 사용하기 위하여 알루미늄 입자를 선택하였다. 스타코로 사용한 용융 알루미늄의 크기에 따른 강도 변화를 알아보기 위하여 일정 크기의 스타코만 사

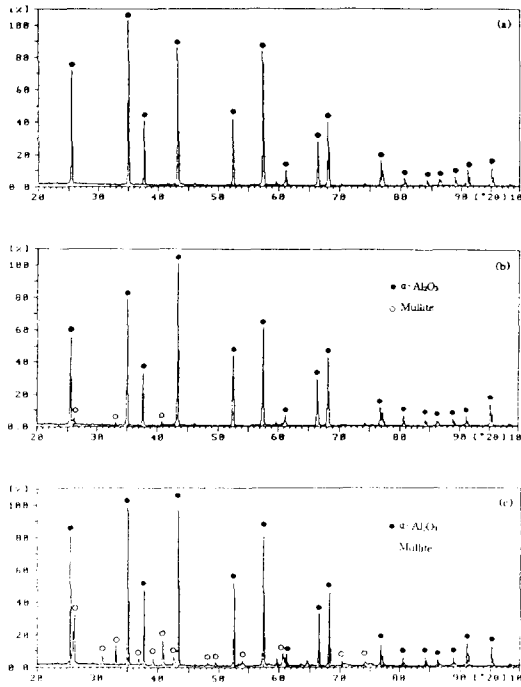


Fig. 6. XRD patterns for the specimen sintered at 1300 °C (a), at 1400 °C (b), and at 1500 °C (c) for 2 hrs.

용하여 시편을 만든 다음 강도를 측정하였다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 스타코의 크기가 클수록 소결강도가 저하됨을 보이고 있으며, 이는 스타코의 크기가 커질수록 소결시 몰드의 수축이 작고 소결이 잘 일어나지 않음을 보이기 때문이라고 설명할 수 있다. 따라서 고강도의 셀 몰드를 제조하기 위해서는 1차 스타코는 작은 크기의 것을 사용하여야 하며 이

후의 스타코는 크기를 차츰 크게 하여 소결과 주조시 수축, 팽창 응력이 너무 크지 않게 조절함으로써 주조시 가해지는 열적, 기계적 응력을 충분히 견딜 수 있게 하여야 한다”.

기존의 다결정 합금용 몰드의 소성온도는 약 1000 °C 정도였으나 본 실험에서는 1000 °C 에서 1차 소성을 하고 1300~1500 °C에서 2차 소성을 하였다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 소성온도가 높을수록 강도가 비례하여 증가함을 알 수 있다. 하지만 고온에서 장시간 소성할 경우 몰드의 수축에 따른 변형이 발생할 것이므로 치수 제어가 어렵게 되므로 적정 소성온도와 시간의 제어가 요구된다.

소성 후 몰드의 상을 알아보기 위하여 각 온도에서 소성한 시편의 XRD분석을 행하였다(Fig. 6). 본 실험에 사용된 세라믹 셀 몰드의 조성은 알루미늄이 90~93wt.%로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>의 상태도에서 플라이트와 알루미늄상 영역으로 peritectic 온도가 1840 °C로 내화도가 뛰어난 영역이다. 그러나 Fig. 6의 XRD 분석에서 알 수 있듯이 용융 알루미늄 분말을 첨가한 슬러리의 경우 1300 °C 이하에서 소성한 시편의 결정상은 α-알루미나만 존재함을 보여 실리카는 비정질로 계속 남아 있음을 알 수 있고 1400 °C 이상에서 소성한 경우에는 α-알루미나와 플라이트 상이 존재함을 알 수 있었다. 이는 바인더의 실리카는 저온에서는 계속 비정질 상태를 유지함을 알 수 있고 고온에서는 알루미늄과 반응하여 플라이트 결정을 생성시킴을 알 수 있었다. Fig. 7은 건조한

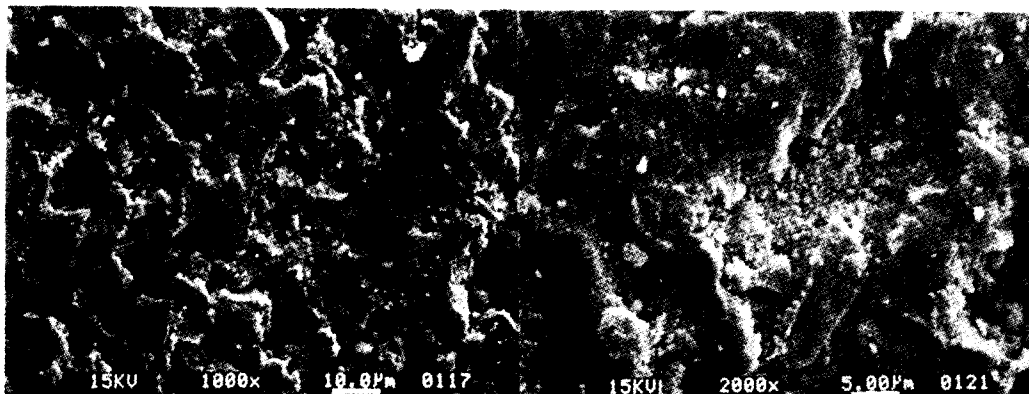
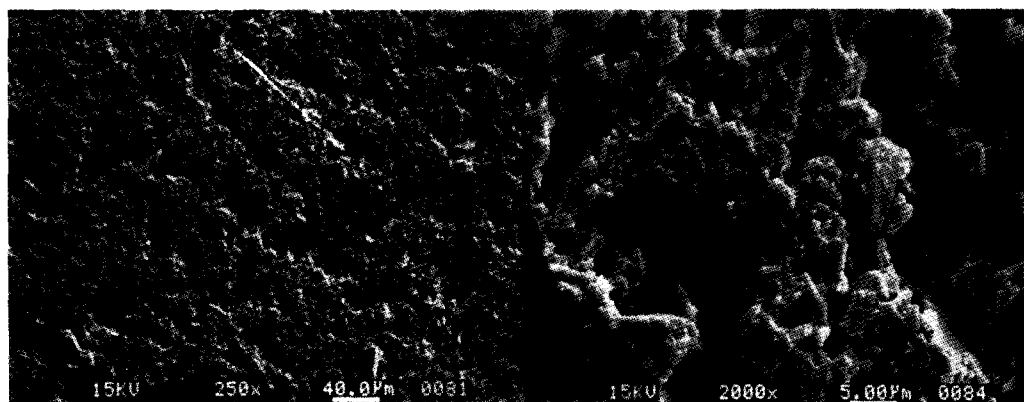
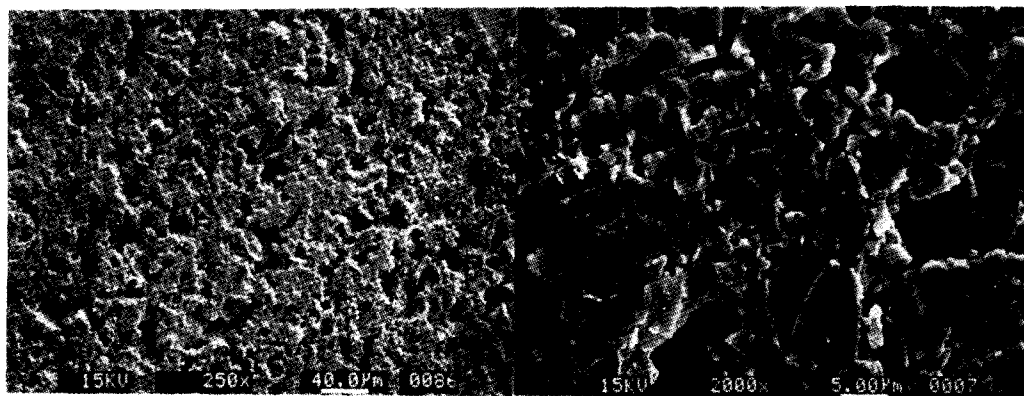


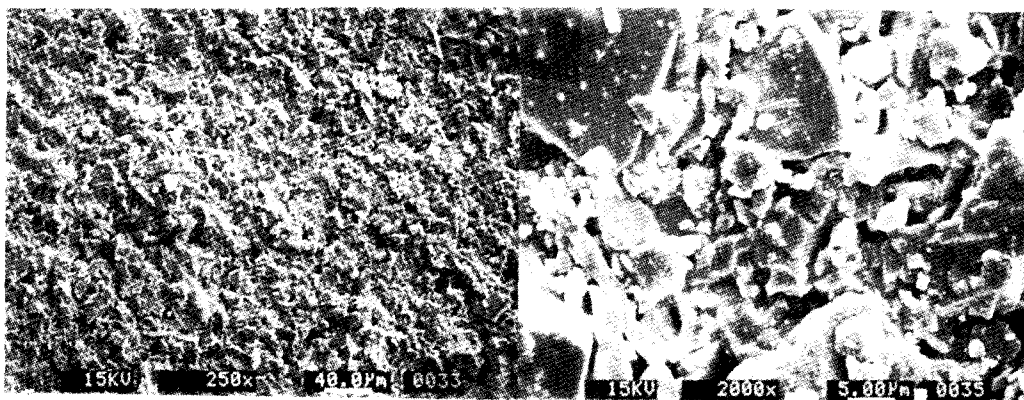
Fig. 7. SEM morphology of the inner surface of dried specimen.



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. SEM morphology of the inner surface of specimen sintered at 1300°C(a), at 1400°C(b), and at 1500°C(c) for 2 hrs.

시편의 표면 사진으로 콜로이달 실리카가 겔화되어 용융 알루미나 분말을 결합하고 있음을 보여주고 있으며 Fig. 8은 여러 온도에서

소성한 시편 표면의 미세구조를 보여주고 있다. 고온으로 갈수록 실리카에 의한 결합이 강하게 됨을 보이고 따라서 몰드의 강도가 증

가함을 알 수 있다. 세라믹 몰드의 강도 발현은 저온에서는 콜로이달 실리카의 결합에 의존하며 고온에서 소성시 실리카의 결합이 주된 강도 발현 기구이나 내화물 사이의 소결도 강도에 기여함을 보이고 있다<sup>10)</sup>.

#### 4. 결 론

여러 가지 크기의 용융 알루미늄을 내화물 입자와 스타코 재료로 사용하고 콜로이달 실리카를 바인더로 사용하여 고온용 세라믹 셀 몰드를 제조하였으며 몰드의 강도에 영향을 주는 요인을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 세라믹 셀 몰드의 강도는 바인더의 실리카 입자의 크기가 작을수록 크며 또한 실리카 농도에 비례하여 증가함을 보여 저온에서의 강도 발현은 콜로이달 실리카의 필름 형성에 의한 입자들의 결합임을 알 수 있었다.

2) 세라믹 셀 몰드의 소성 강도는 부착 스타코의 크기가 작을수록 크며 또한 소성 온도에 비례함을 보였다. 이는 고온에서의 강도 발현은 실리카 바인더의 결합뿐만 아니라 사용 내화분말의 소결 상태로부터의 영향도 있음을 보였다.

3) 셀 몰드의 결정상은 1300℃ 이하에서 소성한 경우  $\alpha$ -알루미늄만 존재함을 보여 실리카는 비정질로 계속 남아 있음을 알 수 있고 1400℃ 이상에서 소성한 경우 물라이트가 생성됨을 보이고 있다. 따라서 비정질 상태의

실리카 양을 줄이기 위해서는 2차 소성 온도를 충분히 높여야 함을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 G7 과제와 경남대학교 학술 연구 자원에 의해 이루어졌습니다.

#### 참 고 문 헌

1. C.T. Sims, Superalloys II, pp. 411, John Wiley & Sons, New York, USA, (1987).
2. L.D. Hart, Alumina Chemicals, pp. 511, American Ceramic Society, (1990)
3. C.H. Schwartz, AFS Transaction, **95**, 787 (1987).
4. C.H. Schwartz, Modern Casting, **77**(6), 31 (1987).
5. A.D. Kington, U.S. Patent, No.4 989 (1991).
6. J.R. Dick, Modern Casting, **76**(10), 23 (1986).
7. R.L. Rusher, AFS Cast Metals Research J., **10**(4), 149(1974).
8. V.M. Aleksandrov, B.A. Kulakov, and A. A. Solodyankin, Sov. Cast. Tech., **4**, 41 (1988).
9. G.Richards, Foundryman, **7**, 162(1979).
10. W. Zhou, L. Zhang, and H. Fu, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 77(1992).