

초합금 단결정 주조용 주형의 실리카 함량에 따른 고온강도 영향

安成郁 · V. Larionov · I. Grafas · 林玉童 · 秦永薰 · 徐東二* · 李在薰** · 金炳奭*** · 오제명****

한국과학기술연구원 금속연구부

*미시간대학교 재료공학과,

**한국타이어 중앙연구소

***고려대학교 재료공학과

****한국전력연구원 재료부식연구소

The Influence of the Silica Contents for High Temperature Strength for Single Crystal Casting Mold of Superalloys

Seong Uk An, V. Larionov, I. Grafas, Ok Dong Lim, Young Hoon Jin, Dong Yi Seo*, Jae Hoon Lee**,
Byong Ho Kim*** and Je Myung Oh****

Division of Metals, KIST

*Dept. of Materials Science and Mechanics, Michigan State University

**R & D Center, Hankook Tire Co., LTD., Taejeon

***Dept. Materials Science and Engineering, Korea University

****Materials & Corrosion Research Lab., Korea Electric Power Research Institute

(1998년 6월 8일 받음, 1998년 7월 15일 최종수정본 받음)

초 록 초합금의 진공정밀주조시에 진공하에서 용해한 합금을 1000~1700°C로 가열한 세라믹 주형에 주입하고 난 후, 용탕이 장시간 주형안에 노출됨으로써, 주형의 고온강도가 높아야 하므로 고품위의 주형재를 사용하여 왔으나, 저품위의 값싼 소재를 사용하여 고품위의 주형과 동등한 효과를 갖게 하고자 주형내의 Silica 함량을 조절하였다. 그 결과 SiO₂ 첨가량이 7.7wt.%일 때, 다른 시험편에 비해 소성강도와 고온강도가 10~55% 가량 증가 하였다. 따라서, 일반적으로 정밀주조 주형으로 사용하는 용융알루미나와 colloidal silica의 혼합비를 제어하여 단결정 주조용 주형을 개발하였다.

Abstract In the vacuum casting process for superalloys, molten metal are poured into the heated ceramic mold up to 1000°C~1700°C. The mold has to have the high temperature strength during casting and made by high purity alumina. In this study, the mold was made by low purity alumina and changed silica contents intended to have high strength. The 7.7wt.% SiO₂ specimens have 10~55% higher strength than others in room and high temp. Therefore, the cast mold has been developed in this study for single crystal vacuum cast by controlling the ratio of fused alumina and colloidal silica which are used commercially for conventional casting in industries.

1. 서 론

니켈기 초합금으로 만들어진 항공기 엔진의 주조 블레이드는 고온에서 수만rpm의 회전력에 견디어야 하며, 특히, 고성능 및 고효율을 위하여 때로는 블레이드 소재의 용점에 가까운 온도까지 견디어야 한다. 이러한 핵심부품들의 주조에서, 다결정 주조는 주형을 약 1000°C, 일방향 응고 및 단결정 부품주조는 1400~1700°C로 가열한다.^{1~3)} 이때, 주조합금의 비중은 약 8g/cm³이어서 주조합금 자체가 무거우므로, 주조시 1000~1700°C로 가열된 주형이 연화되어 합금의 무게를 견디기 어렵다. 더욱이, 주조온도에서 주조 용탕금속과 주형이 상호반응을 하여 주조품 표면을 손상시키므로, 주조합금의 화학조성에 따라 세라믹 주형의 소재선택에 유의하여야 한다.⁴⁾ 특히, 단결정 주조 블레이드나 베인 제작시 주형의 결정제어를 위해 주형의

고온 유지시간이 길어지기 때문에 주형의 고온강도가 매우 중요하다. 일반적으로 1600~1800°C용으로 고순도 알루미나와 지르코니아를 사용하나, 값이 비싼 것이 단점이다. 일반 진공 주조업체에서 사용하는 주형재료인 용융알루미나(0.1wt.% SiO₂ - 0.5wt.% Na₂O첨가)는 값이 저렴하나, SiO₂와 Na₂O의 미량 첨가원소에 의해 유리가 형성되어 고온강도를 저하시키므로 사용온도는 1400°C미만으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 기존의 값싼 재료인 용융알루미나와 colloidal silica를 적절히 배합 사용하여, 다결정 뿐만아니라 단결정 주조에도 장시간 사용할 수 있도록 주형의 사용온도를 높이고자 연구하였다.

2. 실험 방법

주형재의 강도측정을 위해 두께가 1cm인 직사각형(2.5cm×7.5cm)의 세라믹 시험편을 주형제작과 동등한 공정으로

Table 1. Mixing ratio of the slurry and the stucco powders for ceramic coatings

	Slurry	Stucco	Viscosity
1st coating	(Zirconia Flour)	Alumina 0.2-0.3mm	32sec
2nd coating	colloidal silica : 40-50kg	Alumina 0.5-1.0mm	25sec
3rd coating	Alumina flour : 150-170kg	Alumina 0.5-1.0mm	20sec
4th-8th coating	wetting agent : 240mml	Alumina 0.5-1.0mm	16sec
9th coating	antifoam agent : 100mml	none	15sec

작하였으며, 상온 및 고온에서 굽힘강도 시험을 하였고, 용융알루미나와 silica의 혼합비에 따른 내부구조와 조성을 SEM 및 XRD로 분석하여, 주형의 강화현상의 원인을 규명하고자 하였다.

왁스(Wax) 사출은 주형강도 측정을 위해 F28-26A 왁스를 사용하였으며, 왁스를 용해조(Wax Tank)에서 120°C로 용해시킨 후에 보온조에서 71°C를 유지하여 왁스사출기에서 45kg/cm²의 압력으로 10초간 사출하여, TCE(Trichloroethylene) : IPA(Isopropyl Alcohol) 혼합용액으로 세척을 하고, 잘 건조시킨 후에 코팅하였다.

주형코팅은 표 1에 개략적으로 보인다. 본 실험에서는 용탕과 주형과의 반응성 및 고온강도를 고려하여, 기존의 주형제와 본연구실에서 개발한 방법으로 전체적인 점성의 변화없이 Slurry 중의 silica 양을 변화시켰다. 또한 고온에서의 용탕과의 반응을 억제하기 위하여 1차 코팅은 #320 지르코니아 slurry 를 사용하였다. 코팅액의 조성은 알루미나에 SiO₂첨가량을 7.0, 7.3, 7.7 및 8.0wt.%등으로 변화시켰다. 이때의 각 코팅 조건에서의 점성을 Jahn-cup #4로 측정하여 코팅조건을 확인하였다. 최종적인 코팅이 완료된 후, 12시간 이상 함온.함습중에서 건조하였고, 수증기압 7kg/cm²의 압력으로 20분간 탈왁스 하였다. 이어서, 1,100°C의 전기로에서 소성하여, 잔류왁스 제거와 소성에 의한 강도를 갖는 최종적인 세라믹 강도시험 시편을 제작하였다.

세라믹강도시험은 시편을 소성전(Green test)과 1100°C, 1450°C에서 소성을 행한후, 굽힘강도 측정기내에서 각각 25°C, 600°C, 800°C, 1000°C, 1150, 1300, 1450°C의 온도에서 Triple Test Method에 의하여 시험을 행하였다. 이때 강도, σ 는 다음과 같다.

$$\sigma = \frac{3Pl}{2bd^2} = \frac{3P}{d^2} \quad (1)$$

여기서 P는 하중값 kg 중이며, l 지지대 간의 거리인 5.08cm 이고, b는 시편의 폭 2.54cm, d는 시편의 두께 측정값이다.

x-선 분석에 의해 세라믹 시편의 강도 변화의 원인을 규명하기 위해 각각 시편의 구조를 분석함으로써, 강도의 상승 원인을 밝히고자 하였다. 소성전의 시편과 소성후의 시편을 분말상태로 만든 후, Rigaku D/MAX -III A X-ray Diffractometer 를 사용하여 Cu K- α_1 /40kV의 가속 전압하에서 2 θ 를 0° ~ 90° 까지 측정을 행하여 각각의 소성온도에 따른 결정구조를 분석하였다.

미세구조관찰을 위하여 HR SEM (고분해상 표면전자현미경 : High Resolution Scanning Electron Microscope) 을 사용하였으며, 세라믹 시험편의 파단면과 표면을 연마한 후의 시험편을 SEM 관찰하였다. SEM 관찰에서는 파단면의 형상과 소성정도에 따른 소결구조, 고온강도 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 세라믹 주형소재는 Al₂O₃가 95wt.%와 SiO₂가 5wt.%를 함유하고 있다. 상평형도⁹⁾에 의하면 이 조성에서는 corundum(Al₂O₃)과 mullite(Al₆SiO₁₃)가 공존하는 것으로 알려져 있다. 그러나, 화학분석을 한 결과, 화학조성이 Al₂O₃, SiO₂ 및 Na₂O가 각각 92wt.%, 8wt.% 및 0.68wt.%로서 다소 달랐다. 특히, Na₂O의 함량이 1wt.%미만이라는 하지만 Al₂O₃와 SiO₂등의 결합을 잘 깨뜨리므로 용점과 고온강도를 저하시킨다.¹⁰⁾ 따라서, Na₂O의 존재는 세라믹 주형의 고온강도를 저하 시킨다.

표 2는 세라믹 시편의 강도 측정결과를 나타내고 있다. 표 2에서 Green은 소성직전의 주형강도이고, 상온 및 600~1400°C에서 수행한 주형강도를 나타낸다. *로 표시한 온도는 고온소성의 영향을 관찰하기 위하여 1100°C와 1450°C에서 두번 소성한 시편의 강도이다. 주형의 고온강도시험은 시

Table 2. The results of strength tests pre- heated at 1100°C for 4hrs.

Silica Contents (wt.%)		Green Strength (kg/cm ²)	Sintered Strength(kg/cm ²)							
			25°C	25°C*	600°C	800°C	1000°C	1150°C*	1300°C*	1400°C
A	7.0	26.8	94.9	119.8	88.3	85.1	103.2	115	27	13
B	7.3	33	83.1	128.5	103.1	80.7	91.9	120.9	29	9
C	7.7	29	114	142.7	117.5	111.3	117.6	135	33	19
D	8.0	35.8	93.2	108.2	79.3	90.8	90.7	53.1	31	8

* : pre- heated at 1100°C + 1450°C

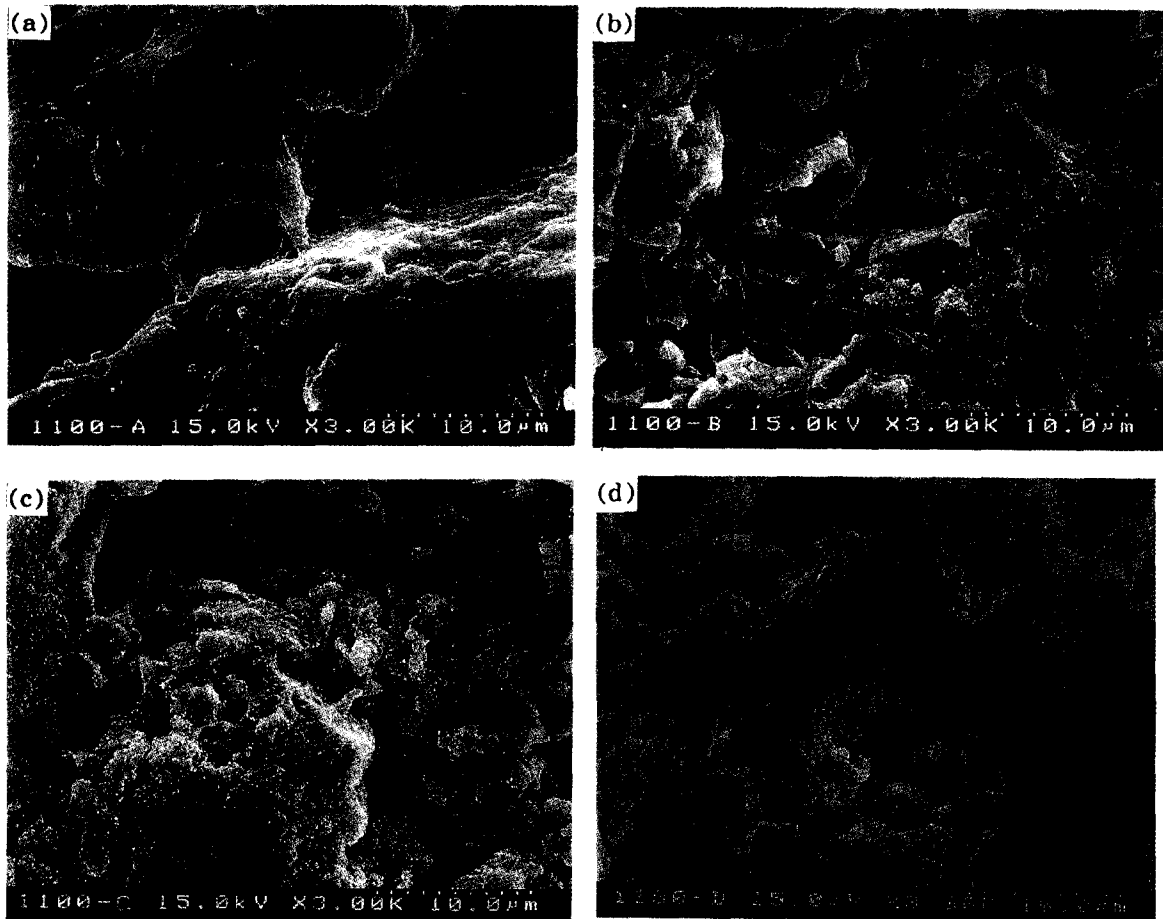


Fig. 1. The SEM micrographs of ceramic molds pre-heated at 1100 °C by different SiO₂ additions.

협장비의 한계로 1400°C까지 수행하였다. 실험결과(표 2) SiO₂양이 7.0~7.7wt.%인 것이 8.0wt.% 때 보다 고온강도가 10~30% 우수하였다. 특히, SiO₂ 첨가량이 7.7wt.%일 때, 다른 시험편에 비해 소성강도와 고온강도가 10~55% 가량 증가하였다.

이러한 실리카의 함량변화에 따른 강도의 증가는 그림 1의 SEM 분석에서와 같이, 초기의 알루미늄 stucco 입자 사이의 slurry가 고온소성으로 인하여 mullite를 형성하며, 이러한 mullite는 SiO₂ 첨가량이 증가할수록 큰 입자들을 유리질 형태로 덩거나 연결하면서 큰 입자들간의 결합력을 높여주기 때문인 것으로 사료된다. 즉, SiO₂첨가량이 가장적은 7.0wt.%일 때(그림 1(a)) 알루미늄의 큰 입자들 사이에서 Mullite가 미세하고 균질한 유리질로서 이들 큰 입자들 표면과 큰 입자들 사이에 생성하여 있으나 큰 입자들을 연결시켜 강도를 높이는 데에는 부족한 것으로 보여진다. 반면에 SiO₂의 첨가량을 더욱 증가할수록(그림 1(b)와 (c)), 조대한 알루미늄 입자들 사이에 있는 Mullite들의 유리질화가 더욱 뚜렷하여 조대한 유리질 조직을 형성한다. 이러한 유리질은 조대한 알루미늄 입자들 사이에 채워지면서 알루미늄의 결합력을 향상시켜 주는 것으로 사료된다. 그러나 유리질 조직이 그림 1(a)와 같이 입계간에 너무 취약하게 발달되거나, 또는 그림 1(b)와 같이

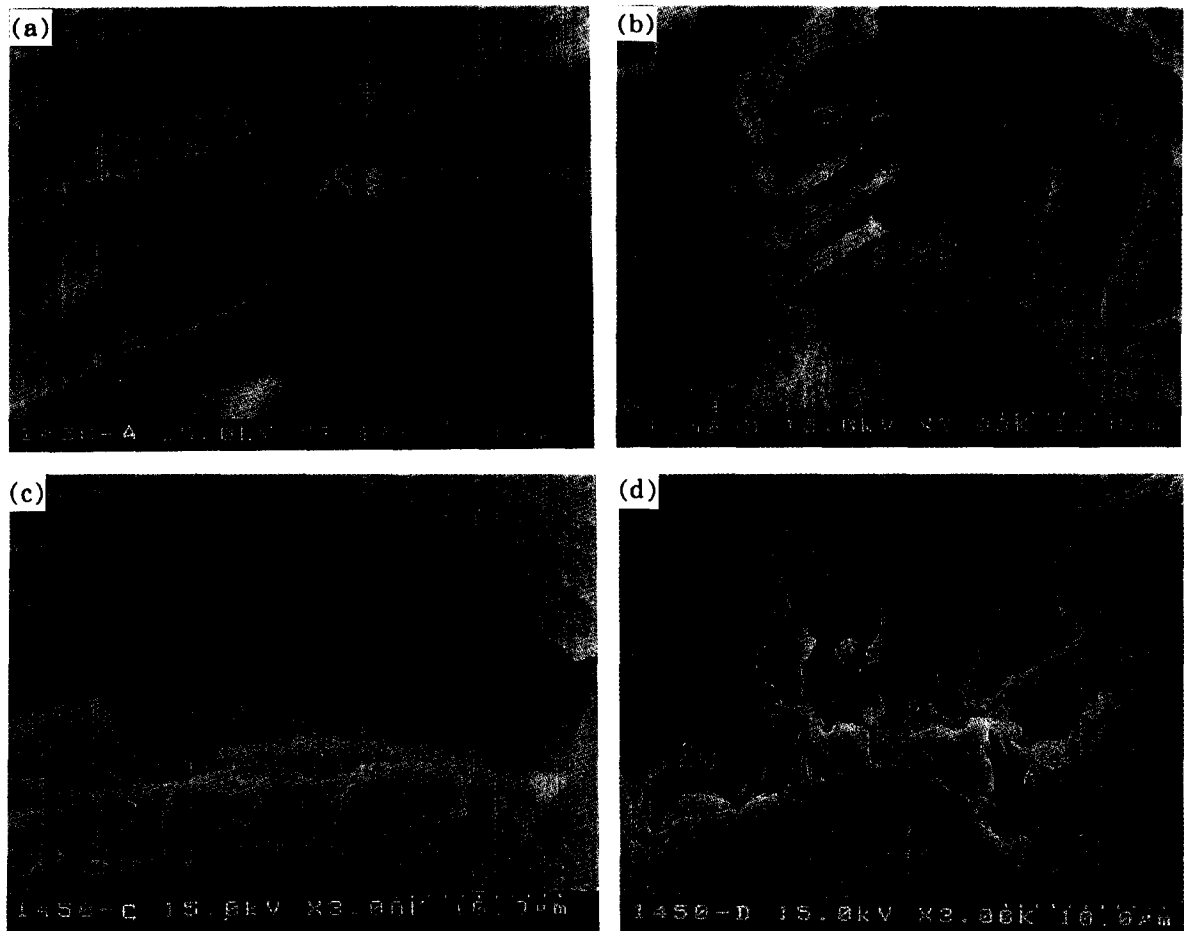
입계간에 필름형으로 성장하면, 취성이 높아지는 것으로 사료된다. 그러나 그림 1(c)와 같이 비교적 미세하고 균질한 유리질 조직을 갖는 경우, 이러한 취성이 낮아지기 때문에 SiO₂첨가량을 7.7wt.%한 주형이 가장 우수한 상온 및 고온강도를 갖게 된다.

이러한 유리질의 형성은 그림 3의 XRD결과에서도 나타난다. 제작된 시험편은 소성전에 미세하게 포함되어 있는 Na₂O 탈락스 중에 취약한 β′-NaAlO₂가 형성되며, 이러한 Sodium Aluminate는 고온에서 취약하므로 1450°C에서 소성하여 제거되어, Mullite가 형성됨을 알 수 있었다. 또한 silica는 콜로이드 상태를 사용하였기 때문에 1100°C의 낮은 소결온도에서도 고온에서 안정한 Crystobalite를 얻을 수 있었다.

SiO₂첨가량이 적거나 많은 조직(그림 2(a), (d))에서는 Mullite의 유리화가 심화되어 그림 2(a)에서는 껍질이 벗겨진 유리질 가교를 관찰할 수 있었고, 그림 2(b)에서는 국부적인 침상형 구조를 관찰할 수 있었다. 반면에 SiO₂첨가량이 가장 높은 그림 2(d)에는 유리질이 조대한 알루미늄 입자를 너무 두껍게 둘러싸고 있으므로 고온강도를 상실한 것으로 사료된다. 이러한 경향은 주형을 1450°C로 소성한 조직에서도 유사하였다. SiO₂를 7.7wt.% 첨가한 조직(그림 2(c))에서는 조대한 알루미늄 사이에 표면이 거

Table 3. The contents of free silica in specimens analyzed by ICP

Symbols of Slurry	Contents of Free Silica(wt.%)		
	Green	1100 4hrs	1450 0.5 hr
A	6.01	5.47	4.31
B	6.12	5.52	4.38
C	6.14	5.72	4.48
D	6.18	5.87	4.94

Fig. 2. The SEM micrographs of ceramic molds pre-heated at 1450 °C by different SiO₂ additions.

친 미세한 Mullite를 형성하고 있다. 이와같이 알루미늄 입자들 사이에 미세하고 표면이 거친 Mullite의 유리질을 형성하기 때문에 고온강도가 우수함을 알 수 있었다.

세라믹 주형을 1100°C+1450°C로 소성(pre-heating)한 경우, 1100°C에서만 소성했을 때 보다 상온과 고온에서 모두 약 30%이상 강도가 향상되었다. 이러한 결과로 주형의 고온강도는 열처리조건에 크게 영향을 받음을 알 수 있었다. 즉, 그림 3에 의하면, 높은 소성온도에서는 β' -NaAl₃O₁₁의 양이 감소함과 동시에 mullite의 함량이 증가하기 때문인 것으로 관찰되었다. 또한 표 3에 의하면, 시험편 내에 존재하는 free silica의 양도 소결온도의 증가에 따라 상당히 감소하기 때문에, 이러한 free silica의 감소는 소결온도가 증가할수록 많은 실리카의 양이 알루미늄과 반응하여 mullite를 형성하였기 때문인 것을 알 수 있었다.

그림 3(d)에서와 같이 실리카의 함량이 8.0wt.%의 경우, 알루미늄 Stucco 입자 사이에 고온에서 취약한 유리질이 그림 3(b)와 (c)에 비해 너무 많이 형성되어 주형의 고온강도를 감소시키므로, 이들 실리카의 함량을 조절함으로써, 주형의 고온강도를 개선할 수 있었다.

4. 결 론

1) 일반 정밀주조용 주형재료를 사용하여 SiO₂첨가량을 조절하여 1800°C 이상의 온도에서 안정한 단결정용 주형을 개발하였다.

2) 조대한 알루미늄 입자들 사이에 있는 침상형의 Mullite가 고온 소성되는 동안 조대한 유리질이 되는데, SiO₂첨가량으로 알루미늄 입자사이의 유리질양과 조직을 최적화함으로써, SiO₂가 7.7wt.%에서 가장 높은 고온강도

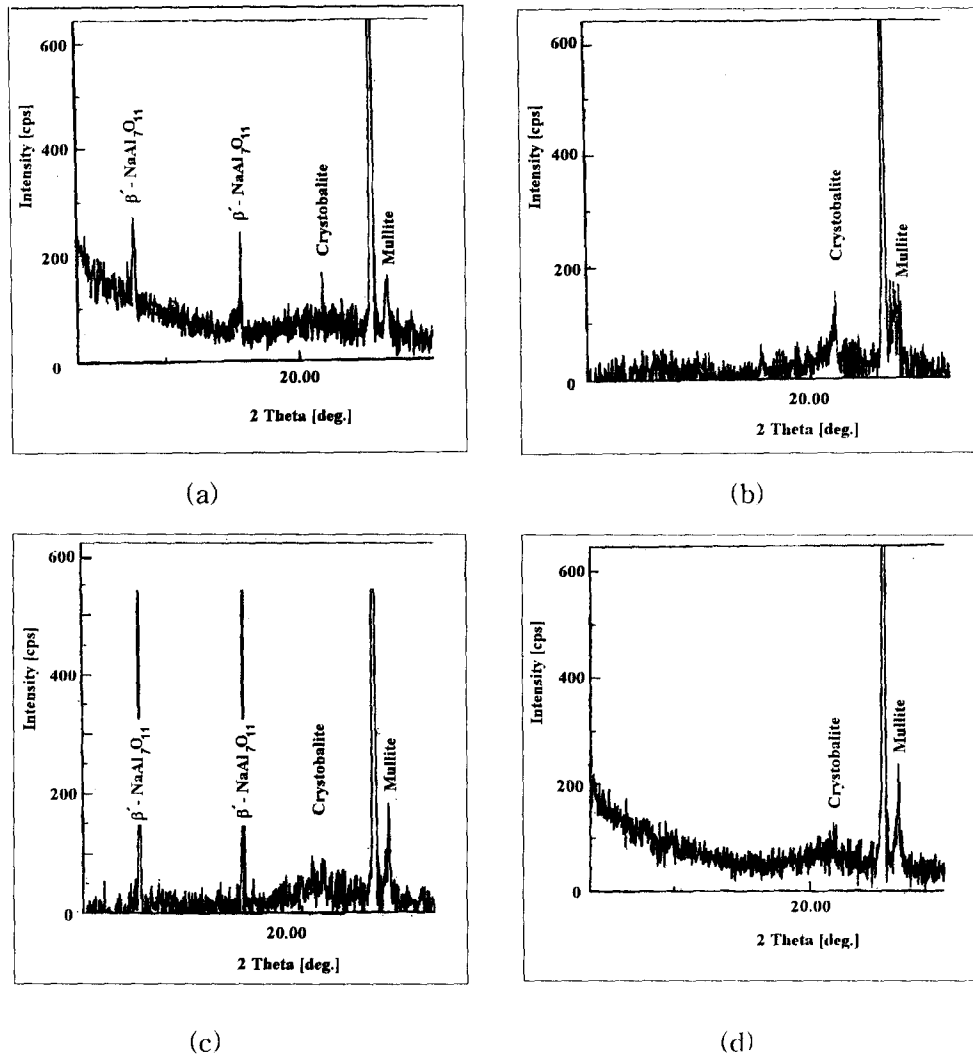


Fig. 3. X-ray analysis of the ceramic specimens after firing A at 1000°C(a), 1450°C(b), and D at 1000°C(c), 1450°C(d).

를 얻을 수 있었다.

3) 고온소성하는 동안 알루미나 Stucco 입자 주위에 Mullite에 의한 미세하고 균질하며 표면이 거친 유리질이 형성되고, 이러한 침상의 유리질은 SiO₂첨가량이 약 7.7wt.%에서 제거되므로, 가장 높은 고온강도를 보여준다. 그러나, SiO₂첨가량이 더욱 증가하면, Mullite가 조대한 유리질을 형성하여 고온강도를 저하시켰다.

4) 이러한 결과 SiO₂를 7.7wt.% 첨가시 조직이 가장 균질하고 안정하여 고온강도가 가장 우수하였다. 또한, 기공들의 모양, 크기 및 분포도 균질하므로, 단결정 블레이드 제조시 균질한 온도구배, 냉각속도를 제어하는 데에도 최적이었다.

참고 문헌

1. C.T. Sims, N.S. Stoloff and W.C. Hagel, Superalloys, John Wiley & Sons, 23 (1987)

2. T.M. Pollock, W.H. Murphy, E.H. Goldman, D.L. Uram and J.S. Tu, Superalloys 1992, The Minerals, Metals & Materials Society, 125-134 (1992)
 3. 일본주물협회정밀주조연구부회편, 정밀주조법, 임석원 최정원, 반도출판사, 서울, 53 (1991)
 4. A. Mitchell, Seminar at KIST in Seoul; Investment Casting Alloys and Processes (1996)
 5. Ernest. M. Elvin, Carl R. Robbins and Howard F. McHurdie, Phase Diagram for Ceramics, The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio (1989)
 6. M. Swain, Structure and Properties of Ceramics, Materials Science and Technology, R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer, VCH, Vol. 11 (1994)