

소결조건이 지르콘 셸 몰드의 기계적 특성에 미치는 영향

김재원 · 김두현 · 서성문 · 조창용 · 최승주 · 김재철*

한국기계연구원 내열재료그룹

*전력연구원 발전연구실

Effect of Sintering condition on Mechanical Properties of Zircon Shell Molds

J.W. Kim, D.H. Kim, S.M. Seo, C.Y. Jo, S.J. Choe and J.C. Kim*

Korea Institute of Machinery and Materials, 66 Sangnam, Changwon, Kyungnam 641-010

*Korea Electric Power Research Institute, 103-16 Munji, Yuseong, Taejon 305-380

(1999년 6월 5일 받음, 1999년 7월 7일 최종수정본 받음)

초 록 지르콘 셸 몰드를 제조하여 소결 온도 및 시간에 따른 소결거동이 기계적특성에 미치는 영향을 관찰하였다. 1000℃에서 1.5시간동안 소결 한 셸 몰드의 1차 코팅 표면층에서 미세균열의 크기 및 수가 극대화되었으며 소결온도 및 시간이 증가할수록 상온강도와 기공의 비표면적은 감소하였다. 1차 소결 후 1500℃에서 4시간동안 소결 처리한 주형의 고온변형거동은 백업층과 하층의 역방향으로 스테코와 지르콘 슬러리의 경계면을 따라 변형이 발생하였다. 1차 코팅층에서 알루미늄 스테코와 지르콘 슬러리의 열팽창계수 차이와 백업 코팅층에서 지르콘 스테코와 지르콘 슬러리간의 입도 차이가 고온변형시험 중 역변형을 일으킨 것으로 판단된다.

Abstract Effect of sintering condition on mechanical properties of ZrSiO₄ shell molds was investigated. Number of microcrack in primary layer of the mold was maximized after preheating at 1000℃ for 1.5 hours. Yield strength and specific surface area of the mold were inversely proportion to sintering temperature and time. After hot deformation test at 1500℃ for 4 hours, molds were deformed opposite to the loading direction and backup layers were cracked along the interface between stucco and zircon slurry. Reverse deformation of the molds during hot deformation test was considered to be resulted from the difference of thermal expansion coefficient between alumina stucco and zircon slurry in primary coat, and size difference between zircon stucco and zircon slurry in backup coat.

1. 서 론

정밀주조공정(Investment casting process)은 수천년 이상의 역사를 가진 기술로서 기원전 1766~1122년 중국에서 미세한 귀금속, 금속장신구 그리고 모사(模寫) 조각품 등을 제작하는데 사용되었다.¹⁾ 현대적인 정밀주조기술의 시초는 1930년대 미국의 치과의사들이 의치를 제조하기 위해 적용한 기술이며, 1940년대부터 터빈 관련 부품 제조에 응용되기 시작하였다. 그 이후로 지속적인 정밀 주조기술이 개발되어 왔으나 주로 소형 부품 제조에 국한되어 왔다. 현재 정밀주조기술 개발은 보다 복잡한 형상의 셸 몰드 및 세라믹 코어를 적용하는 부분과 발전용 가스터빈 부품과 같은 대형 부품의 제조 등을 들 수 있다.

가스터빈에 사용되는 주조용 부품들은 초내열합금을 진공에서 용해 및 정밀주조 하여 제조하는 것이 일반적이며, 이를 위한 주형의 제작공정 조건은 매우 까다롭다. 특히 요업분말의 분산²⁾ 및 균일한 성형체 제조공정과 주조시 주형의 강도, 통기성, 주조 후 주형의 탈사성, 주조품의 치수안정성, 주형재와 용탕과의 반응성³⁾ 등의 많은 문제점을 극복해야 한다.

일반적으로 국내·외에서 사용되고 있는 정밀주조용 주형재료는 각 제조 회사마다 고유한 주형재의 조성을 가지고

있으나 재료의 변수에 따른 조건변화가 발생할 수 있으며 이로 인해 최종제품의 품질에 영향을 줄 수 있다. 또한 재료의 선정에 따른 관련 제품의 금형을 수정해야 하는 어려움을 가지고 있다. 따라서 이러한 점을 고려할 때 주형의 제작 기술 체계를 중심으로 하여 셸 몰드의 특성을 개선시키는 방향으로 내화재, 결합제 그리고 각 코팅층의 입도, 슬러리의 조건, 소결조건, 콜로이드 화학^{4~6)} 등의 측면에서 체계적인 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 현재 국내·외에서 주로 많이 사용하고 있는 지르콘을 기본으로 하는 정밀주조용 주형을 제조하여 다양한 소결조건이 셸 몰드의 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료 및 실험조건

본 실험에서 사용한 슬러리를 내화물의 특성을 표 1에 나타내었다. Primary coat(1~2차) 및 backup coat(3차 이상)에 사용된 스테코(stucco) 입자는 각각 80~120mesh 크기의 알루미늄(99.9%) 및 200~900mesh 크기의 지르콘(99.9%)을 사용하였다. 바인더로는 Dupont사의 Ludox™을 사용하였다. ZrSiO₄:SiO₂ 무게비를 80:20으로 슬러리의 침적 용이성과 소성시 실리카가 지르

Table 1. Investment slurry composition.

ZrSiO ₄	Particle Size(mesh)	Primary coat	200~325	
		Backup coat	120~200	
	Chemical composition	ZrSiO ₄		96.7% MIN
		Free SiO ₂		0.2% MAX
		TiO ₂		0.35% MAX
		Fe ₂ O ₃		0.05% MAX
	Al ₂ O ₃		2.0% MAX	
Colloidal silica	SiO ₂ (wt%)	30		
	Particle Size(μm)	8~13 × 10 ⁻¹		
	pH(25℃)	10.5		
Viscosity(Zahn cup #4)	Primary coat : 38~47 sec			
	Backup coat : 18~27 sec			

큰과의 결합형성을 최적화 할 수 있는 슬러리 혼합비로 정하였다.

2.2. 시편제조 및 분석

세라믹 셸 몰드는 일반적인 정밀주조 주형과 동일한 공정으로 그림 1에 나타난 바와 같이 왁스모형을 슬러리에 침적하고 세라믹 슬립을 코팅하는 과정을 4~6회 반복한 후 왁스 모형을 증기 가마솥에서 탈왁스 과정을 거친 다음 소결하여 제작되어진다. 탈왁스 되어진 성형체는 650℃, 843℃에서 각각 1시간, 1000℃에서 1.5시간동안 1차 소결 한 후 로냉 하였다. 이렇게 준비된 각각의 시편 [110(길이) × 20(너비) × 6.7(두께)mm] 들을 하부 span 60mm, 상부 span 30mm, cross head speed 0.5mm/min의 조건에서 상온강도(3점 곡강도) 측정시험(Series IX Automated Materials Testing System 1.0, Instron Co., U.S.A)을 하였다. 1차 소결한 성형체의 기공크기 분포와 비표면적은 측정영역이 360μm부터 3nm까지 범위의 기공들의 침투가 가능한 수은 기공도 측정기(Autoscane-25, 60, Quantachrome Co., U.S.A)를 사용하여 측정하였으며, 본 실험에서는 0~20,000 psi 범위의 측정압력 하에서 관찰하였다. 1차 소결한 시편은 실제 주조시 용탕의 조건과 유사한 1500℃에서 4시간동안 2차 소결을 하였다. 1차 및 2차 소결한 시편의 미세조직은 SEM (JSM-5800, JEOL Co., Japan)으로 관찰하였으며, primary coat층의 크리스토팔라이트 생성거동은 X-선 회절분석기(D-MAX3C, Rigaku Co., Japan)를 사용하여 확인하였다.

고온변형특성 측정은 실제 주조시에 용융 금속이 셸 몰드에 가해지는 압력을 고려하여 상온강도 시험편과 동일한 크기의 1차 소결한 판상 시험편을 60mm 간격의 지지대 위에 올려놓고 그 중앙에 3.3g(순수 Al₂O₃ 99.99%)의 하중을 가한 상태에서 원하는 소결온도/시간에 따라 시편을 유지시킨 후 그 시편을 꺼내서 변화량을 측정하여 변형량을 판단하였다.

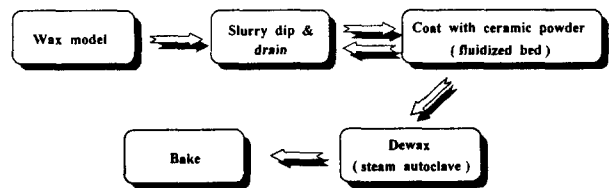


Fig. 1. Schematic illustration of shell building.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성형 미세구조 관찰

정밀주조에 있어서 세라믹 주형은 최종 주조품의 품질에 영향을 주는 중요한 공정의 한 부분이며 여러 물리·화학적 영향들 중에서 특히 소결조건이 셸 몰드의 특성에 미치는 영향은 매우 크다.

셸 몰드 제작을 위한 기본 조성은 표 2에 나타내었으며 그림 1에 나타난 일반적인 셸 몰드 제작 공정으로 제조한 시편의 primary 및 backup coat층 내부 미세조직은 그림 2와 같다. 이것은 탈왁스 과정을 거친 셸 몰드의 절단면을 나타낸 미세조직이며, 미세한 지르콘 슬러리와 스테코 알루미나로 구성된 primary coat층에서부터 입자가 큰 지르콘 스테코 및 지르콘 슬러리로 구성된 backup coat층의 전형적인 정밀주조용 셸 몰드의 조직을 보여준다.

Table 2. Zircon-based slurry formula to fabricate investment shell mold.

Coating layers	Slurry for coat	Stucco
1-layer	Zircon base	alumina
2-layer	"	"
3-layer	"	Zircon sand
4-layer	"	"
final layer	"	none

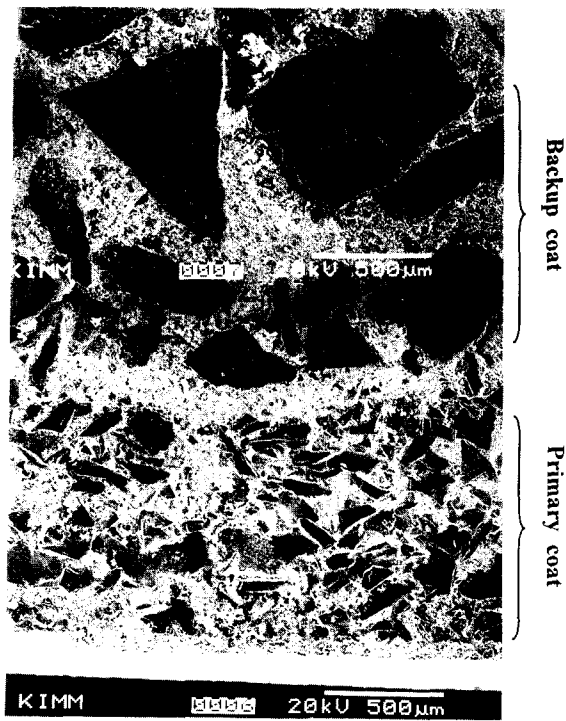


Fig. 2. Cross sectional micrograph of the zircon-base shell mold.

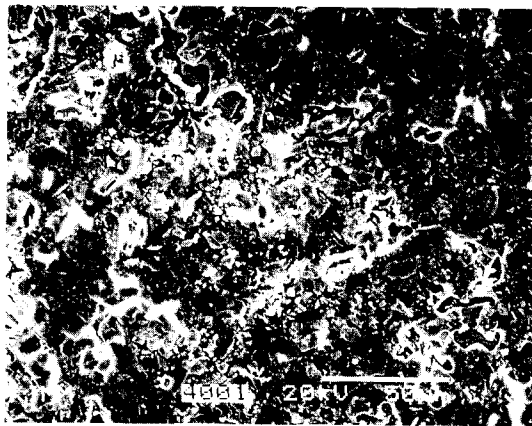


Fig. 3. Surface morphology of the first layer(green body).

그림 3은 소결하지 않은 지르콘 성형체의 primary coat 층 표면 미세조직을 보여주고 있다. primary coat 표면층에 대한 SEM 관찰에서 보는바와 같이 green 성형체는 실리카의 젤화 및 고분자 결합제로 지르콘 입자들을 강하게 결합하고 있으며 주로 실리카가 대부분 결합체의 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 이러한 셸 몰드의 결합제로 사용되어지는 실리카는 퀴츠, 크리스토팔라이트 및 실리카 유리의 세 가지 형태로 구성되어 있으며 573℃로 소성 하였을 때 퀴츠는 계에 가해진 열에너지에 의해 실온형(α -quartz)에서 고온형(β -quartz)으로 전이가 일어난다. 이러한 전이기간 동안에 수소-산소 결합은 끊어지지 않으며 열에너지에 의해 SiO_4^{4-} 사면체를 회전시켜 준다. 1200℃까지 계속 소결처리 하면 β -퀴츠는 크리스토팔라이트로 변화하며 이때

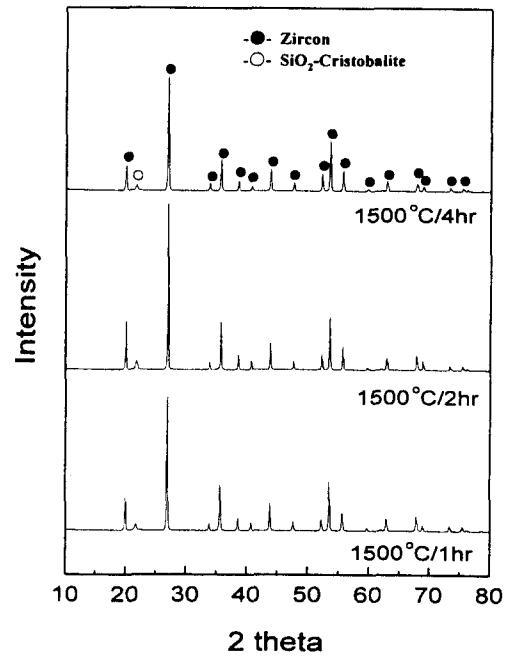


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for specimens that were sintered at the indicated sintering conditions.

Si-O-Si의 결합이 끊어지게 된다. 이러한 이온들간의 재배열에 의한 비가역적과정인 실리카의 전이는 팽창을 동반하며 가열과 냉각시 소재에 영향을 미치게 된다. 또한 1100℃ ~ 1250℃의 소결 영역에서 퀴츠는 모두 크리스토팔라이트로 전이한다. 전이된 크리스토팔라이트는 반응성이 아주 높으며 이때 유리상이 충분히 존재한다면 크리스토팔라이트는 유리상으로 녹아 들어가기 때문에 XRD상으로 관찰이 되지 않는다.⁷⁾

본 연구에서는 1500℃에서 1, 2, 4시간 동안 2차 소결한 primary coat 표면층 시험편의 XRD 분석결과 실리카는 크리스토팔라이트로 전이되었음을 알 수 있었으며 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 또한 primary coat층의 조성에 대해 소결조건에 관계없이 약 1.72%의 크리스토팔라이트를 함유하고 있음을 알 수 있었으며 유리 실리카는 관찰되지 않았다.

그림 5는 1차 소결 후 primary coat인 1차 코팅층과 backup coat인 3차층 내부 미세조직을 나타내었다. 소결하지 않은 성형체에 비해 1차 소결을 한 시험편의 primary coat 표면층의 미세구조는 다양한 양상을 보여주고 있다. 650℃에서 1시간동안 1차 소결한 시험편에서는 소결하지 않은 시험편에 비해 미세 기공이 많이 분포하고 있다. 이것은 지르콘 입자들과 단단하게 결합하고 있던 고분자 첨가제의 열분해로 생긴 기공으로 판단된다. 그런데 843℃에서 1시간으로 소결 처리한 성형체는 부분적으로 수 μm의 미세균열이 발생하기 시작하였으며 1000℃에서 1.5시간 동안 소결 처리한 시험편에서는 primary coat 표면층 전체에 균열이 발생하였다. 이러한 원인은 실리카와 지르콘의 열팽창계수를 고려해 보았을 때 대부분 지르콘입자의 소결 온도에 따른 부피팽창이 실리카보다 큼으로 인하여 실리카의 균열이

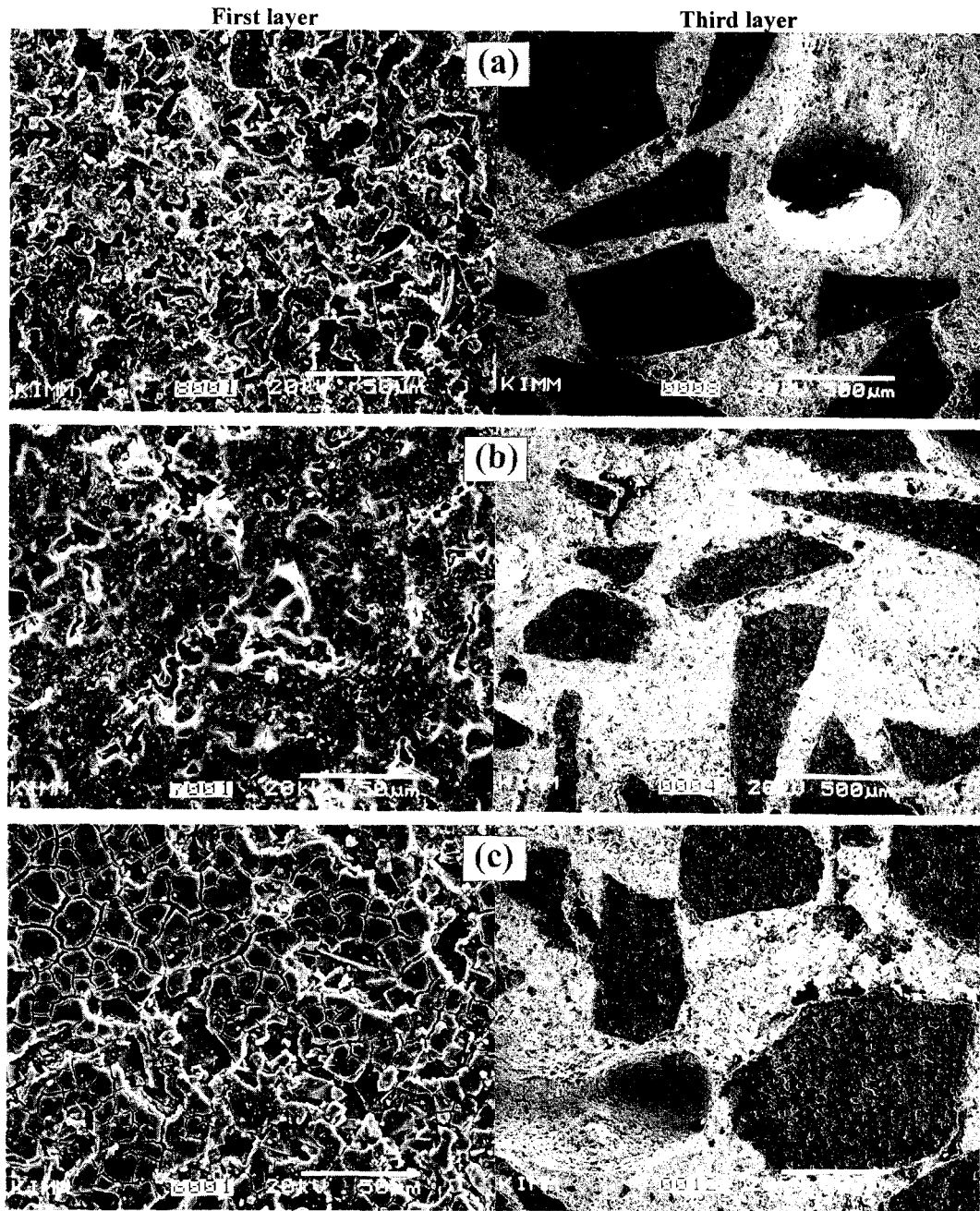


Fig. 5. SEM micrographs of the zircon shell molds after heat treatment at (a) 650°C for 1hr, (b) 843°C for 1hr and (c) 1000°C for 1.5hrs.

유도된 것으로 사료되며, 또 한가지 원인은 3차원적인 가교 반응에 의해 젤화된 실리카가 높은 소결 온도에서 열 분해 거동에 의한 실리카 chain의 분열과 연관되어 있는 것으로 판단된다. 반면 backup coat층 내부에는 소결 조건에 따라 미세조직의 뚜렷한 차이는 나타나지 않았다.

3.2. 성형체의 기공분포 및 비표면적 관찰

기공 크기 분석은 소결된 응결체, 약하게 결합된 응집체와 과립 등의 재료에서 기공의 크기와 구조에 관한 정보를 얻기 위하여 사용된다. 다공성 물질의 기공크기를 측정하기 위한 방법 중 수은의 non-wetting한 성질을 이용하여 시료의 외부에서 압력을 가해 시료에 함유된 열림기공(open

pore) 속으로 수은을 관입(intrusion)하여 기공의 부피, 기공의 크기와 분포, 기공의 모양, 표면적 등의 정보를 더욱 명확하게 얻을 수 있다. 이러한 측정방식에 대한 이론은 E. L. Washburn에 의해 처음으로 제안되었다. 일정 압력 P 에서 침투한 반경 R 은 원통형 기공에 대한 Washburn식으로 부터 계산되며 아래 식 (1)에 나타내었다.⁸⁾ 여기서 $\cos\theta$ 는 수은의 접촉각(140°)이며 γ_{LV} 은 기체와 접하고 있는 수은의 표면장력(480 erg/cm^2)이다.

$$R = -2 \gamma_{LV} \cos\theta / P \quad (1)$$

본 실험에서는 각 소성온도에 따라 1차 소결한 셸 몰드

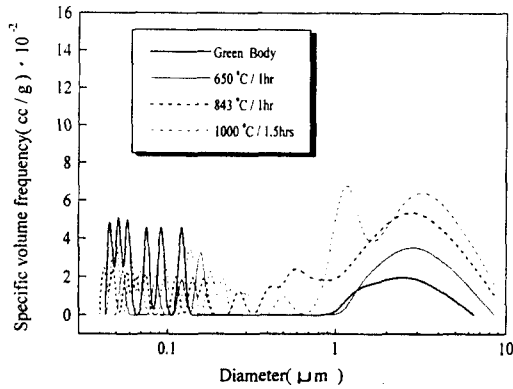


Fig. 6. Pore size distributions of the sintered zircon shell molds.

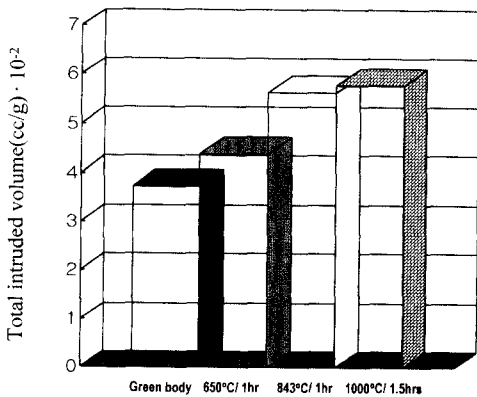


Fig. 7. Intruded mercury volume of the zircon shell mold as a function of sintering condition.

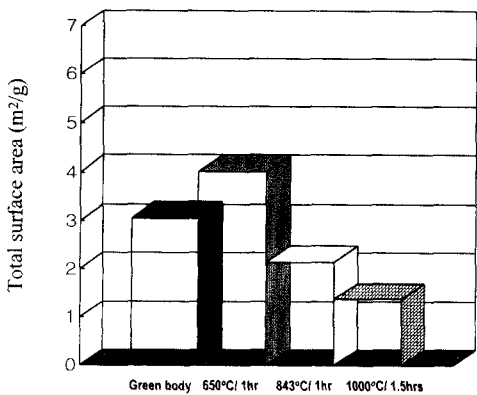


Fig. 8. Specific surface area of the zircon shell mold in various sintering condition.

시험편을 수은기공도 측정을 통하여 성형체의 상온강도 측정결과와 연계하였다. 각 소결 조건에 따른 수은기공도 측정결과는 그림 6에 나타내었다. 전반적으로 소결 온도가 증가할수록 큰 기공이 많이 분포하고 있음을 알 수 있으며 이 결과를 뒷받침 해 주는 근거는 그림 7에서 보는 바와 같이 수은이 관입(intrusion) 된 양에 따라서 기공의 크기를 간접적으로 판단할 수 있다. 즉 소결 온도가 증가할수록 큰 기공이 많이 분포하여 관입된 수은의 양은 이에 비례하여

증가됨을 알 수 있다. 또한 그림 5의 SEM 조직에서 보는 바와 같이 소결 온도의 증가에 따라 실리카 결합체의 미세 균열이 현저하게 증가됨을 나타내고 있으며 이러한 결과로 성형체의 비표면적이 감소하는 경향을 그림 8에서 보여준다. 이러한 결과는 성형체의 기계적 성질에 직접적으로 영향을 줄 수 있다.

3.3. 셸 몰드의 상온강도 측정

그림 9에서는 1차 소결한 주형의 시험편들의 상온강도 측정 결과를 나타내었다. 그림 3의 green 성형체의 primary coat 표면층은 실리카의 젤화와 고분자 결합체로 지르콘 입자들을 강하게 결합해 있으며 소결 온도를 증가했을 때 상온강도가 감소되는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 그림 5에서 이미 언급한 바와 같이 소결 조건에 따른 성형미세구조와 연계될 수 있다. 즉 650°C에서 1시간동안 소결한 시험편은 유기결합체의 열분해에 의해 형성된 미세 기공을 보이고 있으며 843°C와 1000°C에서 각각 1시간 및 1.5시간동안 소결한 시험편은 실리카의 크리스토팔라이트로 전이되기 시작하는 소성영역으로서 실리카, 크리스토팔라이트 및 알루미나 스테코 등의 열팽창계수 차이에 의해 발생하는 primary coat층 표면에서의 미세균열을 나타낸다. 결과적으로 상온강도는 그림 3의 소결하지 않은 그린 성형체(green microstructure)보다 소결 온도가 증가할 수록 점차 저하되는 것을 알 수 있다.

3.4. 주형의 고온변형 특성

주조시에 장시간 동안 셸 몰드의 치수 안정성 유지의 중요성은 최종 주조품의 부수적인 가공 과정을 거치는 시간과 비용을 줄일 수 있다는 점이다. 본 실험에서는 주형시험편의 고온변형량을 측정하기 위하여 실제 주조조건과 유사한 분위기에서 1차 소결한 판상 시험편을 60 mm 간격의 지지대 위에 올려놓고 그 중앙에 주조시 주형의 내부에 가해지는 용탕과의 압력을 고려하여 일정하게 하중을 가한 상태에서 원하는 소성온도/시간에 따라 시험편을 유지시킨 후 그 시험편의 변화량을 측정하여 변형량을 판단하였다.

지르콘($ZrO_2 \cdot SiO_2$) 셸 몰드의 고온변형 측정결과를 표 3

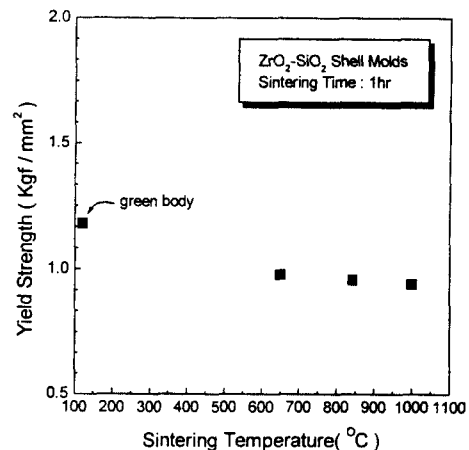


Fig. 9. The strength of the sintered shell mold as a function of sintering condition.

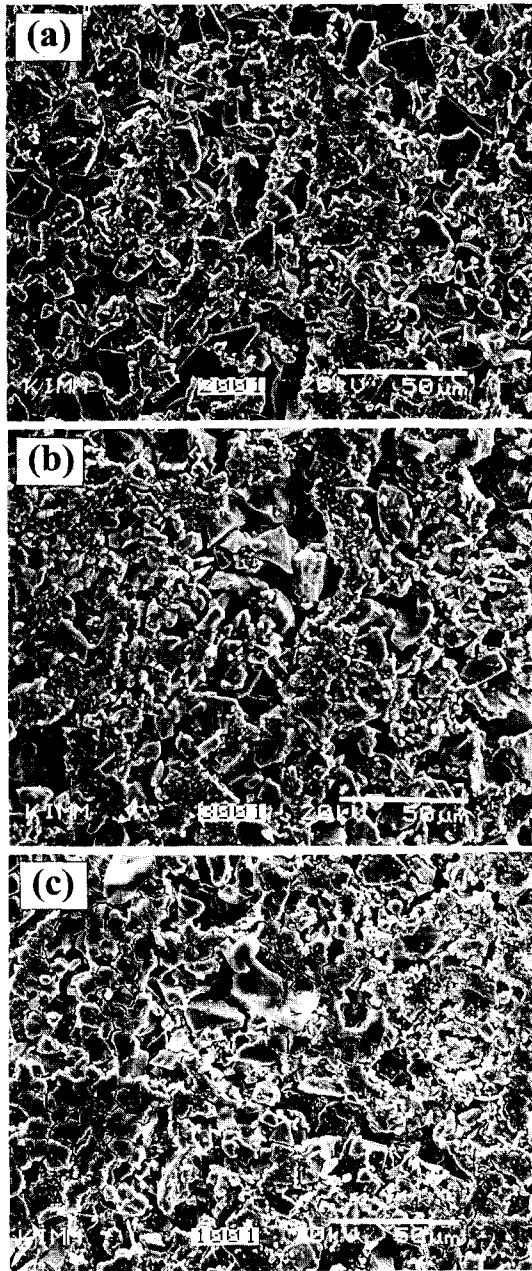


Fig. 10. SEM micrographs of the first layer of the zircon-based shell molds sintered at 1500°C for 4hrs after heat treatment at (a) 650°C for 1hr, (b) 843°C for 1hr, (c) 1000°C for 1.5hrs.

Table 3. The hot deformation results of the zircon base ceramic shell molds.

Sample	K-1	K-2	K-3
Preheating	650°C/1hr	843°C/1hr	1000°C/1.5hrs
Sintering	1500°C/4hrs	1500°C/4hrs	1500°C/4hrs
Deflection of center of sample(mm)	-0.5	-0.5	-0.6

에 나타내었다. 2차 소결 후 각 소결온도 및 시간에 따른 셸 몰드의 변형량은 전체 -0.5~-0.6mm영역으로 나타났

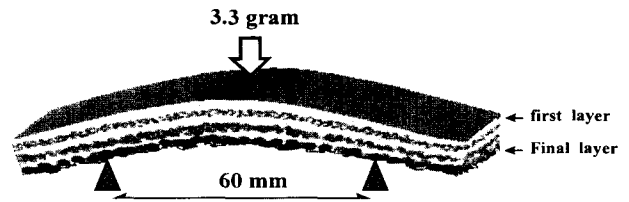


Fig. 11. Schematic illustration of the hot deformation test.

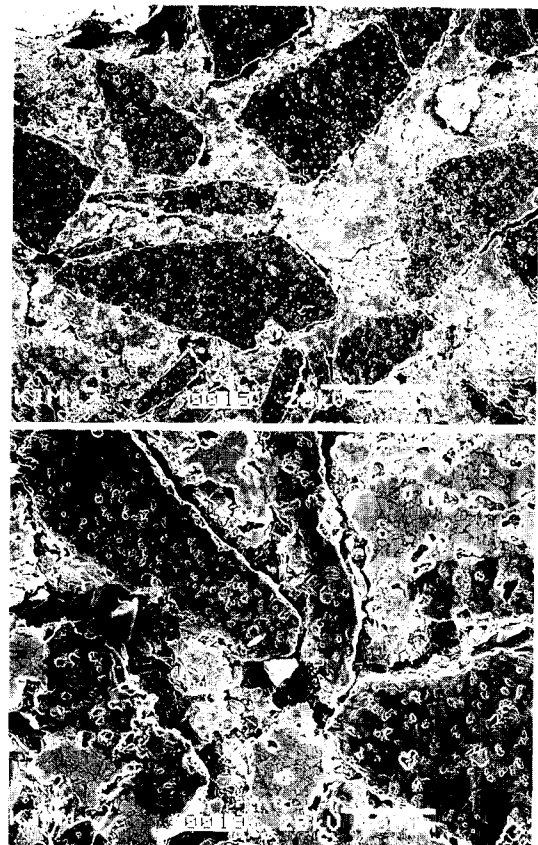


Fig. 12. SEM micrographs of the third layer of the zircon-based shell mold sintered at 1500°C for 4hrs.

다. 이들의 변형량은 650°C 및 843°C에서 각각 1시간 동안 1차 소결한 후 1500°C에서 4시간동안 유지한 K-1 및 K-2의 시편에서 -0.5mm의 동일한 변형이 발생하였으며 1000°C에서 1.5시간동안 1차 소결 후 1500°C에서 4시간 동안 2차 소결한 K-3시편에서는 K-1 및 K-2의 시편에서 보다 -0.1mm의 변형이 더 많이 발생하였다. 이러한 변형량은 전체적으로 큰 차이를 보이지 않았다. 그림 10에서는 표 3의 고온 변형량 측정시 소결조건에 따른 primary coat 표면층의 미세구조를 나타내었다. 650°C 및 843°C에서 각각 1시간 동안 1차 소결한 시편을 1500°C에서 4시간 동안 유지하였을 때 primary coat 표면층의 미세구조는 큰 차이점을 발견할 수 없으나 1000°C에서 1.5시간동안 1차 소결 후 1500°C에서 4시간동안 2차 소결한 K-3시편에서는 미세 균열이 전반적으로 나타나고 있음을 알 수 있다.

이러한 결과는 표 3에서 언급한 미세한 변형량의 차이와 연관되는 것으로 판단된다.

그림 11에서는 소결 중 셸 몰드의 변형이 발생하는 형태를 나타내었으며 소결 후 모든 시험편에서 역변형이 발생하였다. 이러한 역변형이 발생한 이유는 다음과 같이 요약할 수 있다. 첫째 primary coat층 이후의 지르콘의 열팽창계수와 primary coat층의 0℃~1000℃ 영역에서 선형열팽창계수 (in./in.℃×10⁶)⁹를 이론적 계산으로 비교하였을 때 각각 32.3%와 67.7%로 primary coat층의 알루미늄아 스테르코의 열팽창계수가 지르콘층에 비해 35.4%가 더 크음을 알 수 있다. 따라서 알루미늄아 스테르코의 열팽창계수가 지르콘층 보다 크므로 소결 중 부피팽창이 발생한다. 둘째는 primary coat층의 부피 팽창에 반하여 2차 이후의 backup coat층은 소결시에 입자가 큰 지르콘 스테르코에 비해 입도가 미세한 지르콘 슬러리층의 입자가 우선적으로 소결이 일어나며 이에 따른 소결 수축은 지르콘 모래와 지르콘 슬러리층의 입자간의 미세 균열을 유발하게 된다. 즉 실리카는 소결시에 일부분이 액상으로 존재하며 미세한 지르콘 입자와의 액상 소결을 일으켜 입도가 큰 지르콘 모래층과의 균열이 발생됨을 그림 12에 나타내었다. 따라서 전체적으로 primary coat층 알루미늄아 스테르코의 부피팽창과 backup coat의 지르콘 슬러리층의 소결 수축에 따른 역변형이 발생함을 알 수 있다. 이러한 셸 몰드의 고온변형은 실제 주조 후 제품의 치수에 영향을 주게 된다.

4. 결 론

본 연구에서 지르콘을 기본으로 하는 정밀주조용 주형을 제조하여 소결온도 및 시간에 따른 셸 몰드의 소결거동이 셸 몰드의 기계적특성에 미치는 영향을 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 각 소결 조건에 따라서 1차 소결한 주형의 primary coat 표면층 시험편의 미세구조는 1000℃에서 1.5시간 조건에서 수 μm의 미세균열의 수가 극대화되었으며, 소결온도 및 시간이 증가할수록 상온강도는 감소하였다.

2) 1차 소결한 주형시험편에서 소결 온도가 증가할수록 미

세 균열에 의한 기공크기는 증가하였으며, 이에 비례하여 기공의 비표면적은 감소하였다.

3) 1차 소결 후 다시 2차 소결 처리한 주형의 고온변형은 하중을 가하는 역방향으로 변형이 발생하였으며 변형량은 -0.5~-0.6mm영역이었다. 이는 코팅층간의 열팽창계수 차이에 의한 것으로 판단된다.

4) 2차 소결을 한 backup coat층 내부의 미세구조는 지르콘 스테르코에 비해 입도가 작은 지르콘 입자의 우선적인 소결 수축거동에 의해 균열이 발생하였다.

참 고 문 헌

1. L.D. Hart, Alumina Chemicals, Science and Technology Handbook, pp. 511, 1990.
2. J.C. Cesarano III, I.A. Aksay, and A. Bleier, Stability of Aqueous α-Al₂O₃ Suspensions with Poly (methacrylic acid) Polyelectrolyte, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 (4) pp. 250-255 (1988).
3. J.K. Tien, T. Caulfield, Superalloys, Supercomposites and Superceramics, pp. 67-72 1989.
4. R.J. Hunter, Zeta Potential in Colloid Science, Academic Press, London, (1981).
5. T. Sato and R. Ruch, Stabilization of Colloidal Dispersion by Polymer Adsorption, Marcel Dekker, NY, 1984.
6. F.F. Lange, Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72(1), pp. 3-15 (1989).
7. 한상목, 세라미스트, 1 (2), pp. 40~44 (1998).
8. R.J. Hunter, Principles of Ceramics Processing, 2nd ed., pp. 123-125, Wiley & Sons, New York, U.S.A, 1995.
9. W.D. Kingery, Introduction to Ceramics, 2nd ed., pp. 594-595, Wiley & Sons, New York, U.S.A, 1976.