

# 티타늄 합금의 용해



박 노 광

(내열재료실 선임연구원)

- '73-'77 연세대 금속공학과 (학사)
- '77-'79 한국과학기술원 재료공학과 (석사)
- '83-'87 Monash University (박사)
- '89-'90 The University of Michigan(연구원)
- '79-현재 한국기계연구소 선임연구원



이 용 태

(내열재료실 책임연구원)

- '70-'77 서울 공대(학사)
- '74-'76 한국과학기술원(석사)
- '76-'80 국방과학기술연구소 (선연 및 연구원)
- '80-'85 Case Western Reserve University (박사)
- '85-'85 Case Western Reserve University (연구원)
- '85-'90 DLR (독일 항공 우주 연구소) (연구원)
- '90-현재 한국기계연구소 (책임 연구원)

## 1. 서 론

티타늄(Ti) 및 그 합금은 가볍고, 견고하며 화학적 안정성이 우수하여, 항공우주 산업을 위시하여 수력발전용 자재, 잠수정 및 석유시추용 구조재, 원자력 및 화력 발전소용 부품, 의료기기, 경주용 자동차 등의 스포츠 용품에 이르기 까지 광범위하게 이용되고 있다<sup>1-3)</sup>.

티타늄 합금은 특히 항공 우주용 구조재로서 가장 많이 쓰이고 있는데, 현재 생산되고 있는 제트 엔진의 25% 정도가 티타늄 합금으로 구성되어 있고, 높은 비강도(강도/밀도)가 요구되는 동체 부분에도 상당량 이용되고 있다. 제트 엔진의 압축기에는 고온강도, 내열성, 고온 저주기 피로 성질 등이 우수한 준  $\alpha$  합금(Near  $\alpha$  alloy)이 주로 이용되고 있으나, 작동 온도가 300°C 이내인 공기 흡입기, 날개 및 항공기 동체 부분에는 구조용  $\alpha + \beta$  합금, 즉 Ti-6Al-4V 합금이 대량 사용되고 있다. 이처럼 티타늄 합금의 사용량과 중요성이 증대됨에 따라, 세계적으로 그 제조법에 관한 연구가 잉고트 품질 및 경제성 향상 관점에서 활발히 진행되어 왔다.

티타늄 합금은 용해중에 산화되기 쉽고 주형 재료와도 반응하는 결점이 있기 때문에, 여타 금속재료와는 달리 진공 유도 용해법(Vacuum Induction Melting)을 이용할 수 없고 특수 용해 기술을 필요로 한다. 1950년대에 미국 Bureau of Mines에서 소모성 전극을 사용한 진공 아크 용해법(Consumable Vacuum Arc Melting: CVAM)을 이용함으로써 기존의 제조법으로 얻을 수 없었던 티타늄 합금 소재 특성을 얻을 수 있었고<sup>4)</sup>, 동일 공정을 거쳐 재용해하여 잉고트내의 기포를 줄이고, 균

질성이 우수한 티타늄 소재를 만들 수 있음을 보였다.

CVAM법은 내화물 도가니 대신 수냉 동(Cu) 도가니를 사용하는 특수 용해기술로서, 아크 발생으로 형성된 용융 티타늄이 수냉된 동 도가니와 접촉하는 내벽에서 응고되어 도가니 내벽에 티타늄 고체 피막을 형성하기 때문에 도가니 재료와의 접촉 반응이 일어나지 않게 된다. 이러한 용해방법을 Skull melting 이라고도 하는데, 이는 용융 티타늄을 주조하고 난 다음 도가니에 붙어 있는 고체 티타늄을 들어내면, 이 형상이 두개골(Skull)과 비슷하기 때문에 붙여진 명칭이다. 항공우주 목적에 사용하기 위한 티타늄 합금의 제조를 위해서는, 불순물의 제거 및 재료의 균질화가 필요하기 때문에 필요에 따라 2-3차 재용해 작업을 한다. 이처럼 CVAM을 이용한 티타늄 합금 용해에 의하여, 미국에서만 한 해 5000만톤 이상의 티타늄 잉고트가 제조되고 있다.

현재 세계 여러나라에서 티타늄합금 용해 기술을 보유하고 있고 그 기술 수준은 상당한 위치에 달해 있으나, 업체 별로 제조 설비, 재료 취급방법(Handling), 작업조건, 용해수, 잉고트 크기와 생산품 등에서 큰 차이를 보이고 있다. 여러가지 알려진 용해법 중 어떠한 제조 방법을 선택 할 것인가는 노내 분위기, 용해시간, 수소가스제거, 원재료 종류, 경제성 분석등에 따라 결정되어진다. 현재 사용되는 가장 보편적인 티타늄 잉고트 제조 공정은 원재료의 혼합, 혼합재의 성형, 스크랩을 포함한 성형재의 용접 및 최후 용해 작업으로 마무리를 한다. 잉고트의 무게는 대략 3~7톤을 홑가하며 직경은 약 10~15cm 가량되지만, 대용량의 것으로는 무게 10~20톤 직경 130cm 정도도 있으며<sup>9)</sup>, 30톤 이상의 초대형 티타늄 잉고트를 제조할 수 있는 CVAM도 보고되고 있다<sup>9)</sup>. 본 소고에서는 티타늄 합금용해기술과 관련하여, 사용되는 원자재, CVAM기술, 잉고트의 품질 관리 및 여타 신 용해기술 등에 관하여 고찰해 보고자 한다.

## 2. 원소재

양질의 티타늄 합금을 제조하기 위해서는 청

정도가 높고, 균일하며, 그 특성이 잘 알려진 원 소재를 사용하여야 한다. 원소재는 크게 대별하여 스폰지와 슬래그로 나뉠 수 있다. 스폰지 제조 공정으로서는 Rutile, Ilmenite와 같은 티타늄 광석이나 슬래그로부터 제조된  $TiCl_4$ 로부터 티타늄 산화물 형태로 변환시키는 공정이 여러나라에서 공통으로 이용되고 있으며, 특히 가격면에서 유리한 Ilmenite와 슬래그를 이용한 공정이 많은 주목을 받고 있다.  $TiCl_4$ 에서 티타늄 스폰지나 분말을 제조하는 기술은 잉고트 원가 결정에 중요한 역할을 하며, 여러가지 제안된 방법 중에서 Kroll magnesium과 Hunter sodium process가 업체에서 주로 이용되고 있다. 특히 일본과 소련에서 주로 이용하고 있는 Kroll magnesium기술은 세계 티타늄스폰지 생산량의 약80%를 담당하고 있다<sup>7)</sup>.

또 다른 주요한 티타늄 합금의 원소재로서 폐 처리된 티타늄 스크랩을 재용해시켜 잉고트를 만드는 방법이 있다. 티타늄 스크랩은 자원의 재활용면에서, 또한 스폰지의 가격 상승에 따라 티타늄 잉고트 생산시 원재료로서 중요성이 점점 증대되고 있는데, 티타늄의 생산시 혹은 부품 가공시 얻어진 비교적 큰 스크랩의 많은 양이 CVAM의 1차 전극으로 재활용되고 있다<sup>9)</sup>. 질삭 칩과 같은 작은 스크랩은 질삭용구, 기름 등에 오염되어 있기 쉬우므로 합금의 조성 조절이 용이한 전자빔 용해법을 이용하여 이들 저급 스크랩을 효과적으로 재활용하고 있다<sup>9)</sup>. 또한 플라즈마용해법을 이용한 티타늄 잉고트 제조 및 주조에 관한 연구에도 관심이 증대되고 있는데<sup>10)</sup>, 이들 용해법은 원재료의 특성, 특히 장입물(Feed Stock) 크기와 품질 면에서 각기 다른 특성을 필요로 한다.

스크랩으로서의 가공 잔류품(질삭칩)은 손쉽게 파쇄, 세척, 탈지, 조리질, 자화정제 된 후, 검사·혼합·분석과정을 거치고 적당량의 합금 원소 혹은 스폰지가 첨가됨으로써 사용 가능한 소모성 전극으로 재생될 수 있다. 내화물질의 제거는 상당히 어려운 작업이나 여러가지 방법에 의하여 상당한 효과를 보고있다. 그중 중금속간의 비중 차이를 이용하여 내화물질을 제거하는 여러 방법이 보고되고 있다<sup>17)18)</sup>. 선별된 가공 잔류품은 용해 장입시 섞여지거나 용해로에 직접적으로

공급되기도 한다.

세계적으로 최종 단계의 티타늄용해 목적으로는 CVAM법이 주로 이용되고 있는데<sup>11)</sup>, 기술적으로 지난 10여년간 많은 진보를 거듭하여 용해속도, 잉고트 내외부의 품질 향상을 기할 수 있었다. CVAM용 원재료는 티타늄 스폰지와 합금 원소를 성형시켜 만든 것에 스크랩을 용접시켜 전극으로 이용한다. 또한 스폰지 블록에 티타늄 절삭칩을 접착시켜 이용되기도 하며, 비소모성 전극 용해로에는 작은 스크랩과 스폰지를 경사를 이용하여 도가니에 주입시키기도 한다<sup>12)</sup>.

합금 원소재는 압착에 의해 블록(Block) 형태로 만들 수 있는데, 이때의 블록크기, 밀도, 압력간에는 일정한 상관 관계식이 성립한다<sup>13)</sup>. 이 블록은 스크랩과 함께 전극으로 사용되며, 소모성 아크 혹은 플라즈마 방법으로 용접된다. 이들 용접물은 오염을 방지하고 산화물 질화물 형성을 막기 위하여 불활성분위기에서 제조되어 잘 포장하여 보관하게 된다. 블록의 밀도와 용접체는 적절한 강도와 전기 전도도를 유지하여야 전극으로 사용이 가능하다. 합금원소 첨가시 용융점이 낮은 합금 원소는 원소 금속을 직접 용융 금속에 장입하여 조성을 바꿀

Table 1) Comparisons of Several Process for Final Melting of Titanium Ingot

Component Atmosphere	CVAM Vacuum	PM Ar, He	PCHM Ar, He	EBCHM He. Vacuum	ISM(a) Ar, He Vacuum
Operational :					
Rate, kg/hr	1200	200		400	300
Power, kwh/Kg	2.0	2.2		2.0	1.4
Cost, \$/kg	< \$1.00	< \$2.00	< \$2.00	< \$2.00	? ?
Degassing of H :					
Liquid Residence	Yes	No	No	Yes	No/Yes
Time Control	No	No	Tes	Yes	Yes
Material Input :					
Scrap Input Suitability					
(a) Large	Yes	No	Yes	Yes	No
(b) Small	No	Yes	Yes	Yes	Yes
Sponge Input Suitability					
High Chloride	Yes	Yes	Yes	No	No
Output Quality :					
Ingot Structure	No	No	Yes	Yes	No
HDI Elimination	No	No	Yes	Yes	No
IRI Elimination	No	No	Yes	Yes	No
Al Vaporization	No	No	No	Yes	No
CVAM	-Consumable Vacuum Arc Melting				
PM	-Plasma Melting (NO Hearth)				
PCHM	-Plasma Cold Hearth Melting				
EBCHM	-Electron Beam Cold Hearth Melting				
ISM	-Inductoslag Melting				
(a)	-Small Diameter Ingots				

수 있으나, Si이나 Mo, Nb, W 등과 같은 고용점 원소는 모합금 형태로 첨가한다. 한편  $O_2$ 는  $TiO_2$  분체 등과 같은 산화물 형태로 첨가하며<sup>14)</sup>, 소량의  $N_2$  역시 강도를 증가시키기 위하여 첨가될 수도 있는데, 주로 저용점 질화물 형태로 첨가한다<sup>15)</sup>.

티타늄은 용융상태에서 반응성이 좋기 때문에, 용해 공정이 적절히 조절되지 않고 원재료가 오염되었을 경우 여러가지 결합이 최종 잉고트에 함유될 수 있다. 이러한 오염물로는 철삭공구에서 오는 고밀도 개재물, Type I 결합으로 불리우는 침입형 개재물, Type II 결합인 고 알루미늄 부위 등으로 나눌 수 있다. 이중에 고용점을 갖는 고밀도 개재물은 스폰지 생산, 스크랩 준비, 전극용접, 용해 등이 부적절 할 경우 혼입될 수 있다.

경제적인 관점에서 여러가지 종류의 원재료가 다양하게 사용되는 것이 바람직하다. Table 1에 여러가지 최종 티타늄 용해에 사용되는 원소재의 특성 및 용해 특성을 나타내었는데, CVAM법은 가격이 저렴한데 비하여 고품질 잉고트 제조시 스크랩 사용량에 제한을 받는다. 특히 저가의 스크랩은 Hearth process에 적절한데, 이는 크기가 제한되어 있지 않고, 정제가 가능한 용해공정이기 때문이다.

한편 침출 티타늄 스폰지는 일반적으로 수소 이외에 3000ppm 이상의 염(Salt)을 함유하기 때문에, 용해작업중 가스가 분출 노벽에 침착되는데, 특히 고진공 EBCHM 공정의 경우 문제가 심각하므로 원소재의 20% 이상을 넘지 않도록 조절하고 있다.

### 3. 소모전극식 진공 아크 용해(CVAM)

용해

CVAM은 경제적이며 그 작업 조건이 비교적 잘 알려져 있는데, 그 전체 개괄도는 그림 1에 도시하였다. 작업공정은 장입 후 내부를 진공으로 만든 뒤에 누수율(Leak rate), 냉각매 흐름, 제어 장치 등을 점검하고 용해 작업을 수행한다. 우선 전극에 저전압 음극을 걸고, 서서히 내려주어 도가니에 미리 장치해 놓은 장입물에 전극이 접촉하도록 한 후, 부하를 높이어 고전력이 용융욕에

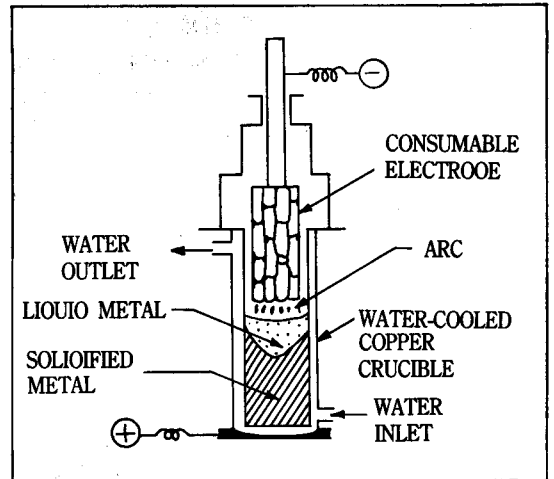


Figure 1) Consumable Vacuum Arc Furnace

전달되게 함으로써 양질의 용해상태 및 잉고트 표면 상태를 유지하게 한다. 부하전압은 전극 및 노내 가스함량, 필요 전류밀도, 아크 길이, 전극 저항, 잉고트크기 등의 조업조건에 따라 대개 30-50 V 정도에서 결정된다.

아크가 발생되기 시작하면 부하전압을 서서히 증가시키는데, 최대 전류 밀도는 도가니 직경이 커짐에 따라 작아지지만 대략 직경 1cm당 200-400 A 정도의 전류를 걸어 준다<sup>16)</sup>. 최대 전류밀도는 용해속도, 용융욕의 깊이, 잉고트 표면의 품질에 직접적으로 영향을 미치기 때문에 주의해서 결정되어야 한다. 과부하가 걸리면 용융욕의 깊이가 필요이상으로 커지므로 Hot top은 매우 길어지며, 이에 따라 표면 혹은 내부 재질에 문제가 야기되고, 소부하가 걸리게 되면 용해 속도도 작고 잉고트 표면도 거칠게 된다. 일반적으로 용해 속도는 진공 용해시에는 1kg/kWh, 알곤 용해시에는 0.8kg/kWh 정도가 유지된다<sup>17)</sup>.

아크 길이는 대략 2.5-5cm정도로 유지시키는데, 전압 조절에 따라 자동적으로 조정될 수 있도록 하고 있다. 아크 길이가 매우 작으면 전기 단락이 빈번하게 일어나고, 이에 따라 잉고트 재질이 저하될 수 있기 때문에 주의할 필요가 있다. 아크 길이가 필요 이상으로 커지게 되면 도가니가 침식되고 재질이 나쁘게 되는데, 그 경향은 아크가 자장에 의해서 조절되지 않을 수록, 전극의 위치가

중심부에서 떨어질 수록 더욱 심해진다. 고부하를 이용할 경우, 도가니가 갑자기 파손되어 이에 따라 수증기나 수소의 폭발이 수반되어 엄청난 재난이 야기될 수도 있으므로, 자동전락·장치폭발에 대비한 방어 장치 등 안전장치가 필요하며<sup>19,21)</sup>, 냉각수 대신 NaK 공정 물질이 이용되기도 한다<sup>19)12)</sup>

## 노내압력

노내 가스 압력과 장입물의 가스 함량은 아크 거동과 제품 성질을 결정할 수 있다. 특정 저압력에서는 아크가 매우 불안정하고 불균일하여 도가니벽으로 옮겨 갈 수도 있다<sup>4)5)</sup>. 이러한 문제를 해결하기 위하여, 노내 압력은 종종 2-3차 용해시 진공속도와 밸브 장치를 조절하여 200-700 μHg를 유지한다.

1단계 용해시 잔류 수소 가스 때문에 노내압력이 올라가는데, 특히 전극이 고분율의 침출 스폰지로 이루어진 경우 그 경향은 심해진다. 마그네슘, 나트륨 및 그 화합물과 같이 휘발성이 강한 재료에서 기인하는 가스 역시 아크 거동에 영향을 미친다. 이들 응착가능한 휘발성 재료는 축적이 용이하지 않고, 실제로 노내 압력에 영향을 미치지 않을 수도 있다. 일반적으로 아크 부위내의 가스 압력이 낮아지면, 아크는 점점 확산되고 전력은 올라가며 그 변동량은 감소하게 된다. 함유물의 갑작스런 증발은 용융금속의 비산, 불량한 잉고트 벽, 잉고트내 기공 상승, 노내 작업중 시야를 어둡게 하는 등 문제를 야기한다.

## HOT TOPPING과 냉각

최종단계의 용해 작업중 전극이 90% 이상 소모되면, 전력량을 줄여 용융금속이 재료 결합을 형성하지 않고 응고될 수 있도록 한다. 큰 잉고트를 Hot topping 하기 위해서는 수시간의 작업시간이 필요하며, 충분한 전극재료가 있어야 한다. 특히 잉고트의 상단이 너무 빨리 응고되지 않도록하여, 커다란 수축공이나 기포가 형성되는 것을 막을 필요가 있다.

용해작업이 완료되면, 잉고트 제거전에 어느 정도 노냉해 주어야 할 필요가 있는데 그 시간은 용해 작업 및 장치에 따라 적절하게 선택하여야

한다. 잉고트를 재용해할 경우 표면에 산화층이 두껍게 형성되지 않도록 유의하여야 하며, 최근 산화층 형성을 방지하기 위하여 1차 용해 후 곧바로 연결된 2차 용해로에서 재용해하는 방법등도 이용되고 있다. 열응력에 의한 균열이 형성되기 쉬운 합금 잉고트는 채 식기 전에 제거하여 서냉시킴으로써 균열을 방지하고 성형성을 향상시킬 수 있다.

## 자장효과

용융금속 주위에 형성되는 자장은 아크 거동과 잉고트 품질을 결정할 수 있는데, 아크 전류 그 자체역시 매우 강한 자장을 형성하고, 이 자장은 전기선, 철골재, 주위의 전기로 및 부대설비 등에 의해서도 영향 받는다. 이 자장에 의해 형성되는 이상 아크는 아크로에 설치된 관찰구를 통해 감지할 수 있다.

아크와 용융속을 조절하기 위하여 수냉판 주위에 Solenoid coil을 감아 놓기도 하지만, 이는 잘못된 노설계 및 위치 설정에 따른 강한 자장을 제거하는 데는 역부족이다. 노와 코일이 잘 설계될 경우에 형성된 아크는 도가니 벽으로 이동하지 않으면서 전극 주위를 서서히 움직이게 되고, 최종 잉고트 표면은 균일하게 좋은상태를 유지하게 된다. 이 경우에 용융속은 서서히 완만하게 교반 되는데, 심한 용탕교반은 비산, 저품질의 잉고트 벽, 잉고트 내 결함 등을 야기하며, 아크 회전이 용이하지 않을 경우에는 잉고트 벽의 품질이 부위에 따라 달라지게 된다. 용해시 원만한 아크의 형성은 전력량, 전극과 벽과의 간격, 아크 길이, 가스 함량 등과 함께 최종 잉고트 품질을 결정하는데 중요하다<sup>22)</sup>.

자장 조절용 코일에는 두 종류가 있다. 즉 수냉판 주위에 완전히 부착된 상태로 도가니 전체 길이 만큼 벌려져 있는 형태와 용융속 윗 부분에 위치하도록 설치되어 아크 형성 부위가 상승함에 따라 이동하거나 잉고트 하향식의 경우엔 고정 위치에 배치된 형태 등 두 종류가 있다. 한 방향으로의 지속적인 코일 작업은 금속이 응고할 때 결정립이 선별적으로 성장하고, 추후의 열간 가공시 판재등에 비틀림 현상 등을 야기할 수

있으므로 작업도중 주기적으로 자장방향을 바꾸어 주며 용해하기도 한다.

#### 4. 잉고트 품질

##### 응고조직

방향성을 갖는 수지상 조직을 얻기 위해서는, 응고시 고상/액상 계면에서 비교적 높은 온도구배를 유지해야 한다. 세포수지상(Cellular dendrite) 조직의 성장 방향은 온도구배 방향, 즉 고상/액상 계면에서의 열전달 방향과 일치하므로 응고면은 항상 열전달 방향과 수직 관계를 유지한다. 결국 수지상정 조직의 성장 방향은 용융금속속의 형상에 따라 변한다. 용융 금속속의 깊이는 용해 속도에 따라 결정되기 때문에, 잉고트 축에 대한 수지상정 조직의 성장 방향은 용해속도가 커질수록 증가되어, 심할 경우 수지상정 조직의 성장은 중단되고 등방정 조직이 형성되어 조성편석, 미세수축공 등을 형성하게 된다. 수지상 조직이 형성될 경우에는, 그 수지상간 간격(Arm spacing)이 커질수록 미세 조성 편석은 증가된다. 결국 최적 조업조건은 수지상정 조직이 잉고트 축에 평행하게 배열되었을 경우에 해당된다.

##### 조성 편석

일반적으로 편석은 합금 원소의 분배율, 응고 속도, 용융금속의 유동, 확산, 결정립, 결정형태 등 여러가지 원인에 의하여 형성되는데, 특히 합금원소의 분배율에 영향을 크게 받으며 여타 원인을 제조 기술의 향상을 통해 제거할 수 있다. 분배계수  $K$ 는 고상내의 용질 원자 농도와 액상내의 용질 원자 농도비로 표시되는데, Table 2에 용질 원자농도가 5% 정도에서의 2상 상태도로부터 구한 값을 나타내었는데,  $K$ 값이 1로부터 멀어질수록 합금 원소는 편석되는 경향을 보인다.

일례로  $\beta$ 반점(Fleck)은  $\beta$ 상 안정화 원소의 가시 편석(Macroseggregation)에 의하여 형성되는데,  $\alpha + \beta$ 상 합금을  $\beta$ 변태점 이상으로 가열했다가 급냉시키면 조성 편석에 의하여 초내열 합금에서의 작은 얼룩점(Freckle)과 같은 결함이 형성된다. 작은  $K$ 값을 갖는 Cr, Cu, Fe, Mn등은 티타늄

Table 2) Partitioning Coefficient for Binary Titanium Alloys

Solute Elements	Partitioning Coefficient, K	
	Ref. 40	Ref. 41
Al	0.9	0.4
Co	0.5	-
Cr	0.4	0.5
Cu	0.3	0.2
Fe	0.6	0.3
Mn	-	0.3
Mo	3.5	-
Ni	0.4	0.05
Nb	4.0	-
Si	0.35	0.2
Sn	-	0.3
V	0.5	0.5
Zr	-	0.4

제품내에 이와같은 결함을 유발할 가능성이 크며, 이들 원소는 응고중 액상에 잔류하여 용융점을 낮추고, 수지상정 사이에 분포하게 되는데, 특히 응고 속도가 낮고 결정립이 큰 경우 그 현상은 심화된다.

이처럼 국부적인 조성편석은 열처리후의 기계적 성질에 영향을 미치지만, 어닐링에 의한 균질화 처리를 행하면 그 영향은 점차로 줄어든다. 조성 편석을 완화시키기 위하여 응고속도를 빠르게 하고, 잉고트 크기를 작게하며, 짧은 Hot dipping 및 잉고트 Soaking 하는 것이 효과적이다.

나이테형의 잉고트 조직(Tree ring pattern)은 잉고트 성장 방향에 수직으로 절단한 면을 마크로 부식 시켰을 때에 증앙을 기점으로 나타나는 모양으로 고상/액상 계면을 나타내며 역조성 편석을 나타낸다. 이들 나이테형의 조직 결함은 용해속도가 넓은 범위에 걸쳐 다르게 되었을 경우에 나타나는 현상이다. 즉 용해 속도가 부위별로 다를 경우에, 부위별로 고상/액상 계면이 바뀌어지고, 합금 원소의 분배 정도가 달라지게 되어 합금 원소의 국부농도 변화가 야기되며 궁극적으로

마크로 형상으로 나타나게 된다. 이러한 나이트 조직을 피하기 위해서는 최종용해시 전기단락, 부하, 용탕교반 등의 조업 조건을 정상상태에서 급작스럽게 변화시키면 안된다. 이처럼 용해 속도 변화에 따른 조성편석은, 전극무게의 정확한 조절, 컴퓨터를 이용한 전극이동 등을 통하여 전기단락, 부하전력, 교반등의 작업조건이 항상 정상상태를 유지하게 됨으로써 피할 수 있다.

얼룩점(Freckle)과 백색 반점은 나이트형의 조직결합에 비하여 기계적 성질을 크게 저하시키는 것으로 알려져 있다. 얼룩점은 탄화물 혹은 탄화물 형성 원소가 국부적으로 높기 때문에 과부식 원형상태로 나타나보이는데, 주로 깊이가 깊은 용융욕이 회전하는데서 발생된다. 얼룩점은 용해시 용융금속속의 깊이를 낮게 유지하며, 잉고트와 동일 축상에 전류를 걸어주어 형성되는 자장세기를 일정하게 유지하여 줌으로써 방지할 수 있다.

백색 반점 모양의 조직 결합은 마크로 부식 후에 불완전 부식된 하얀 반점으로 나타나며, 이는 합금 원소가 국부적으로 다르기 때문에 일어나는 일종의 조성편석으로 잉고트 내에 소모식 전극의 수지상정 조직 혹은 Crown, Shelf부분의 일부가 용융욕에 들어가 녹지 않고 잉고트의 고상/액상 계면으로 침적, 응고함에 따라 형성되며 CVAM의 특성상 완전제거는 거의 불가능하다. 이들 결합 발생율을 줄이기 위하여 용해시 가능한 한 빨리 용해시키고, Crown 형성을 막기 위하여 아크 길이를 최대한 작게 유지하며, 공동이나 균열이 없는 균일한 전극을 사용해야 한다.

한편 잉고트 상·하단의 편석 역시 균일 제품을 얻는데 필수적이며, 일례로 Ti-Mn합금의 심한 망간(Mn) 편석 현상이 상부에 나타날 수 있다. 아울러 산소 및 질소의 함량에 국부적으로 변할 수 있는데, 이들 원소는 분배율에 의한 결과가 아니고 대부분 노의 누수, 전극의 청정도, 스폰지 내의 습도에 기인하는 것으로 알려져 있다.

#### 연약한 $\alpha$ 상 편석

크기가 비교적 큰  $\alpha$ 안정화 구역은 Type II 불순물로 불리우는데, 종종 알루미늄 혹은 주석을 함유한 합금에서 발견된다. 이러한 결합은 티타늄 합금에서만 발견되며 주로 수축공에 형성되고<sup>23)24)</sup>,

거스름한 에칭선으로 나타난다<sup>25)</sup>. 알루미늄, 주석등과 같이 휘발성이 강한 원소들의 증발 및 침적등에 의하여 조성이 변화된 양상을 띄며, Hot topping을 적절히 함으로써 이들 형성을 피할 수 있다. 이들 결합은 궁극적으로 수직 방향으로의 기계적 성질을 저하시킨다.

#### 저밀도의 강한 개재물

$\alpha$ 조직 안정화물은 비교적 다량의  $N_2$  혹은  $O_2$ 를 함유하고 있고 또한 취약하다. 이들 개재물은 선별하기가 용이하지 않으나 기공과 연결된 커다란 형태는 초음파 탐상으로 찾아낼 수 있다<sup>26)</sup>. 이들 결합은 Type I으로 불리우며 티타늄스폰지 제조도중 대기 오염으로 혼입된다. 또한 용해작업 중 누수 형성, 용접 차폐 불량, 이물질, 저급스크랩,  $TiO_2$ 등의 혼입등에 의하여 형성된다. 3단계 용해가 이러한 문제점들을 타개하기 위하여 이용되기도 하지만 용해작업 중에 형성되거나 커다란 내화물질의 혼입등에 의한 경우 근본적 해결책이 되지 못한다.

#### 고밀도 개재물

고밀도 개재물은 W, Mo, Ta, Nb등과 같은 내화금속과 내화금속 탄화물의 두종류로 나뉘어 있는데, 주로 재생 스크랩의 사용시 혹은 공구를 사용하였을 때 나오는 절삭공구 잔재 등이 주원인이 되고 있다. 텅스텐(W)입자는 종종 비소모성 전극으로 부터 들어오기도 한다. 이들 물질은 비교적 용융점 및 밀도가 높아서, 2-3차 용해후에도 분해되지 않고 용융욕 하단부위에 침적되며<sup>27)</sup> 잉고트에 혼입될 경우 고주기 피로와 같은 동적 기계적 성질을 저하시킨다. 재생용 스크랩을 사용하는 공정에서 특히 이러한 개재물의 혼입을 막기 위해 방안을 강구할 필요가 있다.

#### 잉고트 기공

진공 재용해는 궁극적으로 수축공부위 이외의 잉고트 기공도를 낮춘다. 기공은 주로 스폰지 내의 잔류 염화염에 기인하는데, 이들은 고체 금속내에 고용되지 않고 액상에 기포를 형성한다. 이들 염은 빌렛 내의 수축공, Ti-Mn판재에서 나타나는 블

리스터 (Blisters), 원소 금속을 이용한 분말 제품내에 기공을 형성한다<sup>27)</sup>. 진공 용해시 수소는 대부분 제거되어 기포 형성을 유발하지 않는다. 수축 혹은 휘발성 원소 때문에 형성되는 수축공내의 기포는 Hot topping을 잘 함으로써 제거할 수 있으며, 급속 용해법이 저속 용해법에 비하여 잉고트내에 기공을 더 많이 형성한다<sup>28)</sup>. 탈가스는 서서히 진행되는 것이 좋고, 용융욕 깊이가 작을수록 응고시 수축공이 형성되지 않는다. 지연 용해시 너무 압력이 낮으면 Hot topping에서의 알루미늄의 손실이 심하여 빌렛이나 봉 형상의 최종 제품의 중앙 부위에 코어(Core)를 형성하기도 하므로 유의할 필요가 있다.

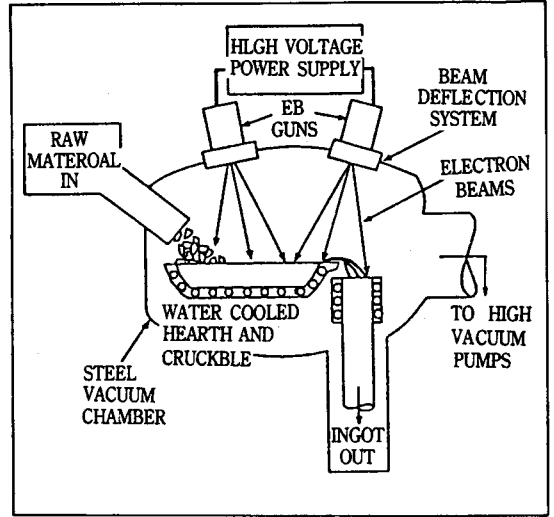


Figure 2) Cold Hearth Electron Beam Melting

### 잉고트 표면상태

잉고트 표면 상태는 회수를 및 후작업 여부를 결정하는 주요인인데 여러가지 용해 조건에 의하여 바뀌어진다. 가스 함량이 높을 경우에는 용탕의 비산, 도가니에의 증착, 1차용해시 특히 심하게 높은 Skull현상 등이 나타나지만, 재용해 목적으로 전극에 붙어 있는 염을 손질하여 제거해 주고, 적절한 부하 상태에서 형성된 아크가 전술한 바와같이 끝부분에서 서서히 움직이도록 작업을 행하면 양질의 잉고트 표면 상태를 얻을 수 있다. 전극 간격 및 위치가 중앙에 있지 않고, 전기장치가 동일 축상에 있지 않거나, Solenoid작업이 적절하지 않으면 잉고트 표면이 부위별로 불균일 하게 된다. 만일 아크가 도가니 주위의 한 부분에 너무 오래 정체되어 있으면, 상단의 Skull을 통해 도가니와 잉고트사이로 액상 금속이 녹아 떨어짐으로 인하여 표면 재질이 저하된다. 한편 중간단계의 전극에 현성된 불량한 표면 부위나 비산물과 초기 전극에 잘못 지지된 용접물들은 재용해시 용융욕에 떨어져 내부결함으로 잔류할 수 있다.

## 5. 신 용해 기술

### 전자빔 용해 (Electron Beam Melting)

전자빔 용해로 개괄도를 그림 2에 나타내었다<sup>29)</sup>. 이 방법은 정제된 원재료를 수냉식 도가니에 넣으면서 전자빔 토오치를 이용 hearth 윗부분을

선회하며 용해하고, 수냉식 도가니에 용탕을 주입하는 연속 구조하는 방법으로 스크랩을 잉고트로 재용해하는데 이용될 수 있다. 이 용해 방법을 이용하면 용융 금속은 완전히 탈가스될 수 있고, 고밀도 개재물은 반응고 상태로 skull에 모을 수 있으며, 연속구조할 수 있다는 장점이 있다. 또한 대량의 절삭칩 정제에 이용될 수 있으며, 합금 원소를 함유하지 않은 티타늄 용해는 1차용해로 충분하다는 장점을 보유하고 있다. 필요한 경우 합금을 첨가하고 CVAM을 이용 재용해 할 수 있는데, 이때에는 피상 스크랩, 스폰지, 합금 원소등을 섞어 재용해 전극으로 이용해야 한다. 이 방법의 단점은 장치비가 비싸고, 저압력하에서 용해할 경우 합금 원소가 손실될 수 있으며, 원재료로서 가스 함량이 비교적 높은 티타늄 스폰지를 저압력하에서 용해하기 힘들다는 점등이다<sup>30) 31)</sup>.

전자빔 용해에 사용되는 토오치 개발이 잘되어서, 신뢰도가 높고 고전력에서 사용 가능할 수 있게 됨을 따라, 1983년 미국 A. Johnson and Company 사에서는 600kW급 토오치를 4개 이용하여 연간 생산 능력 약 1500-2000톤 능력의 전자빔 용해로를 가동 중이며, Viking Metallurgical Corp에서는 2개의 1.2MW급 토오치를 이용하여 연간 3000톤의 잉고트를 생산할 수 있고, 그 보다 대



용량의 전자빔 용해로도 설치 혹은 작업중이다.

플라즈마 아크 용해(Plasma Arc Melting)

플라즈마 용해법의 장점은 용해시 노내압력을 대기압 이상으로 할 수 있기 때문에 합금 원소의 손실이 거의 없고, 회수율이 매우 높아 통상적으로 99.5% 이상을 얻을 수 있으며, 여러가지 종류의 장입물(Feed stock)의 용해시 나타나는 가스발생에도 불구하고 안정한 조업을 할수 있고, 용융욕의 깊이가 비교적 낮아 잉고트의 조직이 미세하다는 점 등을 장점으로 들 수 있다. 일본 Daido Steel에서 용해용으로 설치한 2톤 용량의 플라즈마 아크 용해로의 개략을 그림 3에 나타내었다<sup>6)</sup>.

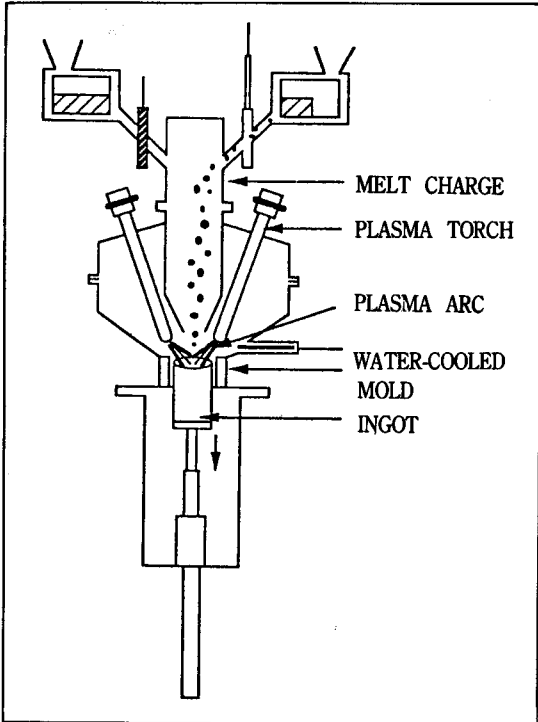


Figure 3) Plasma Arc Melting of Granular Feed Stock(Daido Steel)

티타늄과 같이 반응성이 강한 재료를 용해할 경우, 헬륨·알곤 혹은 이들의 혼합가스 분위기를 이용하는데, 헬륨의 경우 알곤에 비하여 원자량이 작아 열전달이 우수하며 동일 전류 밀도에서 전압 및 용융속도가 크게 된다. 가스 유속 역시 알곤에

비하여 약 2.5배 가량 크게하며, 토오치에서의 가스 압력은 약 250-500kPa를 유지한다<sup>36)</sup>. 플라즈마 용해의 경우 양질의 잉고트를 제조하기 위해서는, 토오치의 부하를 개별적으로 조정하고, 토오치가 용탕 주위를 선회할 수 있도록 설계, 운용되어야 한다. 실험적으로 적절한 전력 공급 선택, 용탕의 교반등을 통하여 표면상태가 양호하고, 수축공이 적으며, 조성편석이 거의 없는 잉고트 제조가 가능하다.

제조 단가는 CVAM에 비하여 비싼 편이나, 분위기를 바꿈에 따라 안정된 조업을 할 수 있으며, 절삭칩과 같은 작은 입도의 원재료를 직접 Hearth 혹은 Skull에 용해할 수 있고, 잉고트 형상을 여러가지로 바꿀 수 있다. 전자빔 용해와 비교해보면, 설치비 및 관리비가 적게 들고, 합금 원소의 손실이 거의 없으며, 전력 효율이 우수하다는 점등을 장점으로 들 수 있다<sup>7)</sup>. 전자빔 용해용 토오치와 플라즈마 용해용 토오치는 여러모로 유사점이 있으나, 전자의 경우 조업시 고부하, 저압력을 필요로 한다.

비소모성 아크 용해 (Non-Consumable Arc Melting)

초기의 텅스텐(W) 혹은 흑연 전극은 용탕을 오염시키기 때문에 비소모성 전극으로 사용할 수 없었으나, 냉각된 구리 전극의 발명으로 이러한 문제점을 피할 수 있었다. 전극 끝부위에서의 아크 발생에 의한 손상을 막기 위하여 전극을 회전시키거나<sup>32,34)</sup>, 자장을 회전<sup>32)35)</sup> 시키는데, 이들 전극은 사용이 간편하고 조업중에 장입물 및 스크랩을 공급하기도 수월하다. 구리 전극에 의한 잉고트의 오염은 미미하기 때문에 염려 할 필요가 없으나, 아크 조정이 손쉽지 않으므로 양질의 표면 상태를 얻기 위해서는 세심한 주의가 필요하다<sup>33)</sup>.

주조용 용해로는 정지된 전극과 연속 하강식 잉고트를 사용하기도 하는데<sup>33)34)</sup>, 이 경우 Skull에 장입물을 직접 공급 가능하고, 용해 및 주입시 작업 조절이 용이하다. 이 방법은 오염된 스크랩을 사용할 경우에 특히 유효한데 비중차이에 의하여 이들 오염 물질이 Skull 내에 잔존하기 때문이다.

### Induction Slag Melting

유도 용해법을 이용하여 고융점 혹은 고순도의 반응성이 높은 재료를 용해하기 어려운데, 이는 용융금속과 도가니 재료인 세라믹 혹은 흑연과의 반응에 의하여 잉고트가 오염되기 때문이다. 특히 융점이 1660°C인 티타늄의 경우 산소 및 탄소와의 친화력이 크기 때문에 유도 용해법을 이용할 수 없었다. 그러나 미국 Bureau of Mines에서 기존 유도 용해법의 단점을 보완한 수냉식 도가니를 이용한 유도 슬래그 용해법(Induction slag melting)을 개발하였다<sup>36)37)</sup>.

원재료로서는 티타늄 스폰지 보다는 절삭칩이나 스크랩 파편들이 이용될 수 있으며, 용해 과정중 혼입된 슬래그(CaF)는 재용해에 의해 제거할 수 있고, 잉고트 크기도 증가시킬 수 있다<sup>37)</sup>. 한편 수냉 도가니를 이용한 연속 주조법으로서 슬래그를 사용하지 않는 유도 용해법을 이용하여, Ti, Zr, Mo 등을 용해함으로써 미세한 조직의 잉고트를 연속적으로 제조할 수 있었는데, 이 경우 슬래그 사용에 따른 여러가지 기술적인 문제를 피할 수 있으나 노설계 및 작업조건 선택에 세심한 주의가 필요하다<sup>39)</sup>.

## 6. 결 언

반응성이 강한 티타늄 합금의 용해에는 소모 전극식 진공 아크 용해(CVAM)가 보편적으로 이용되고 있으나, 잉고트 품질 개선, 경제성 향상 등을 위한 연구개발 여지가 많이 남아 있다. 특히 티타늄 잉고트의 품질 및 가격 결정은 원소재 및 용해법의 선택에 따라 좌우되는데, 원재료내의 고밀도 개재물 등은 CVAM법으로 제거하기가 용이하지 않기 때문에 Cold Hearth를 이용한 전자빔 용해등의 특수 용해 기술을 필요로 한다.

CVAM의 경우 기존 티타늄 용해 방법 중 가장 경제적인데, 양질의 표면 및 내부조직을 갖는 잉고트를 제조하기 위해서는 용해시 철저한 아크 관리, Hot topping, 냉각 속도관리 등을 통하여 세포수지상 조직이 균일하게 성장하고 수축공 형성을 막을 필요가 있다.

그간 한국기계연구소에서는 철용해 용량 15kg의

GCA사 VIM, 진공기술과 공동 제작한 135kW급 CVAM 및 LEYBOLD AG사의 비소모성 VAM을 보유하고, 주로 Ni기 초내열합금을 위시한 특수 금속 소재를 용해하여 왔다. 최근에는 항공우주 재료의 제조에 관한 관심이 고조되면서 티타늄 및 그 합금의 용해기술에 관한 연구 필요성이 인식되어 티타늄 합금의 용해 조건 확립에 관한 연구를 적극적으로 수행 할 예정이다.

## 참고문헌

- [1] N. I. Koryagin, "New Trends in Titanium Application", Proc. 6th World Conf. on Ti, eds., P. Lacombe, R. Tricot and G. Beranger, France, 1988, pp.49-56.
- [2] R. I. Jaffee ed., "Titanium Steam Turbine Blading", EPRI ER-6538, Pergamon Press, 1988.
- [3] D. Eylon ed., "Titanium for Energy and Industrial Applications", AIME, 1981.
- [4] A. R. Beall, J. O. Borg, and F. W. Wood, "A Study of Consumable Electrode Arc Melting", Bureau of Mines RI 5144, 1955.
- [5] N. Fukada, H. Okano, M. Koizumi, T. Fukuyama, and A. Kawabe, "Production of High Quality Titanium Alloy Ingots in Large-Sized Advanced VAR Furnace", Proc. of 6th World Conf. on Titanium, eds. P. Lacombe, R. Tricot and G. Beranger, 1988, pp.631-36.
- [6] W. Knorr, "Critical Review, Melting and Casting", Titanium '80 Science and Technology, Vol. 1. eds., H. Kimura and O. Izumi, TMS-AIME Publications, Warrendale, PA. 1980, pp.233-42.
- [7] T. Tanaka, "New Development in Titanium Elaboration-Sponge, Melting and Casting", Proc. 6th World Conf. on Titanium, eds., P. Lacombe, R. Tricot, and G. Beranger, France, 1988. pp.11-22.
- [8] H. B. Bomberger and F. H. Froes, "The Melting of Titanium", J. of Metals, Vol. 36, No. 12, Dec. 1984, pp.39-47.
- [9] R. Bakish, "Electron Beam Melting-State of the Art, 1984", J. of Metals, Vol. 36, No.6 June 1984,

- pp.42-44.
- [10] R. Ward, "Thermal Plasma Melting/Remelting Technology", in Plasma Processing and Synthesis of Materials, eds. D. Apelian and J. Szekely, MRS Proc., Vol.3, Holland Elsevier, 1984.
- [11] W. M. Minkler, "Titanium, More of the Same", Engineering and Mining Journal, March 1987, pp.53-55.
- [12] K. Rudinger, K. Piper, and H. Schnecke, "Experience of Vacuum Arc Melting With Non-Consumable and Consumable Furnaces", Titanium, Science and Technology, Vol. 1, eds., G. Lutjering, U. Zwicker, W. Bunk, Deutsche Gesellschaft Fur Metallkunde e.V., Munich, FRG, 1985, PP.115-21.
- [13] T. Nishikawa and T. Tsuruno, "On the Relation among Pressure, Dimension and Density in Titanium Sponge Compact Making" Titanium '80, Science and Technology, Vol.3, eds., H. Kimura and O. Izumi, TMS-AIME Publications, Warrendale, PA, 1980, pp.2129-34.
- [14] H. B. Bomberger, "Method for Adding Oxygen to Titanium and Titanium Alloys", U.S. Patent NO. 3433626, March 1969.
- [15] H. B. Bomberger, "Method of Raising the Content of Nitrogen and Oxygen in Titanium", U.S. Patent No. 3,625,679, Dec.1971.
- [16] S. R. Seagle and R. L. Fisher, "Critical Review: Raw Materials", Proc. 6th World Conf. on Ti, eds., P. Lacombe, R. Tricot and G. Beranger, France, 1988, pp.565-72.
- [17] Suisman Titanium Corporation, "Process and Apparatus for Treating Titanium Machine Scrap", US Patent NO. 4,363,722, December 1983.
- [18] J. E. Destry, Jr., "Process for Removal of High Density Inclusions from Titanium Turnings for Rotor/Premium Quality Ingot", Proc. of 5th Inter. Conf. on Titanium, Munich, West Germany, 10-14 September 1984.
- [19] V. A. Garmata, B. S. Gulyanitskiy, V. Y. Kramnik, Y. M. Lipkes, G. V. Seryakov, A. B. Suchkov, and P. P. Khomyakov, "The Metallurgy of Titanium", Air Force Foreign Technology Division, FTD-HL-23-352-69: National Technical Information Service, AD 717831, 1970, pp.511-58.
- [20] V. I. Dobatkin, N. F. Anoshkin, A. L. Andreyev, and G. V. Bochvar, "Modern Production Techniques of Titanium Alloy Ingots", Air Force Foreign Technology Division, FTD-MT-24-1304-71: National Technical Information Service, AD 742378, 1972.
- [21] F. W. Wood, "Discharge Behavior in Vacuum Arc Melting", Bureau of Mines RI 5749, 1961.
- [22] P. Schlatter, "Electrical and Magnetic Interactions in Vacuum-Arc Remelting and Their Effect on the Metallurgical Quality of Steels" Journal of Vacuum Science and Technology, Vol.11, No.6, Nov./Dec. 1974, pp.1047-54.
- [23] H. B. Bomberger, "Alpha Segregation in Titanium Alloys", Titanium '80. Science and Technology, Vol.3, eds., H. Kimura and O. Izumi. TMS-AIME Publications, Warrendale. PA. 1980, pp.2197-202.
- [24] H. B. Bomberger, "Alpha Segregation in Titanium Alloys", Proc. of the 1975 Vacuum Metallurgy Conf., American Vacuum Society and Battelle Columbus Laboratories, 1975, pp.67-78.
- [25] F. J. Vicki, "Non-Destructive Inspection of Titanium Jet Engine Disks", Titanium Science and Technology, Vol. 1, eds., R. J. Jaffee and H. M. Burte, Plenum Press, New York, 1973, pp.733-41.
- [26] K. Rüdinger, K. E. Piper, and H. Schnecke, "Dissolution of Tungsten Carbide Particles during Vacuum Arc Melting of Titanium Base Alloys", Proc. 6th World Conf. on Titanium, eds., P. Lacombe, R. Tricot and G. Beranger, France, 1988, pp.609-14.
- [27] F. H. Froes and D. Eylon. "Powder Metallurgy of Titanium Alloy-A Review", Proc. 5th Inter. Conf. on Titanium, Munich, West Germany, 10-14, September 1984.
- [28] V. I. Dobatkin and M. I. Musatov, "The Effect of the Rate of Filling Molds on the Solidification

- of Titanium alloy Ingots”, Titanium Science and Technology, Vol. 1, eds., R. I. Jaffee and H. M. Burte, Plenum Press, New York, 1973, pp.319-30.
- [29] J. A. Hall, “Recent Advances in Titanium Processes, Alloys and Products”, Proc. of 6th World Conf on Ti, eds., P. Lacombe, R. Tricot, and G. Beranger, France 1988, pp.1-10.
- [30] P. M. Stocchi and M. Socci, “Selective Evaporation of Some Titanium Alloy Components in the Electron Beam Furnace”, Titanium and Titanium Alloys, Vol. 1, eds., J. C. Williams and A. F. Belov, Plenum Press, New York, 1982, pp.197-208.
- [31] W. M. Minkler, “The Titanium Industry 1983”, J. of Metals, Vol. 36, No.4, April 1984, pp.69-71.
- [32] H. D. Kessler. “Critical Review-Consolidation, Primary and Secondary Fabrication”, Titanium, Science and Technology, Vol. 1, eds., R. I. Jaffee and H. M. Burte. eds, Plenum Press, New York, 1973, pp.303-9.
- [33] M. P. Schlienger. “Melting Systems for Production of Titanium Ingots and Castings”, Proc. Inter. Conf. on Titanium, Munich, West Germany, 10-14 September 1984.
- [34] G. D. Willette, “The Effect of Non-Consumable Melting on the Quality of Ti-6Al-4V”, J. of Vacuum Science and Technology, Vol. 11, No.6, 1974, pp. 10-60.
- [35] A. R. Vaia and R. R. Ackers, “Durarc Process for Melting and Casting Titanium, Titanium Science and Technology, Vol.1.
- [36] P. G. Clites and R. A. Beall, “Preparation of Ingots and Shaped Castings by Inductoslag Melting”, Proc. 5th Inter. Conf. on Electroslag and Special Melting Technology, eds., G. K. Bhat, Mellon Institute, Pittsburgh, PA, 1975, pp.477-96.
- [37] B. Francis and E. L. Courtright, “Estimated Costs of Consolidating Ti Scrap by Inductoslag Melting”, Proc. 1981 Inter. Sem. on Pilot Plant Experiences, Battelle-Northwest, BN-SA-1366, 1981, pp.1-5.
- [38] R. C. Eschenbach and M.P. Schlienger, “Recent Developments in Plasma Melting and Refining of Titanium”, Proc. 6th World Conf. on Titanium, eds., P. Lacombe, R. Tricot and G. Beranger, France 1988, pp.11-22.
- [39] P. Paillere, J. F. Wadier, Y. Boussant-Roux, and M. Garnier, “Cold Crucible Induction Melting of Titanium”, Proc. 6th World Conf. on Titanium, eds., P. Lacombe, R. Tricot and G. Beranger, France 1988, pp.583-86.
- [40] H. D. Brody and S. A. David, “Application of Solidification Theory to Titanium Alloys”, The Science, Technology and Application of Titanium, eds., R. I. Jaffee and N. E. Promisel, Pergamon Press, New York, 1970, pp.21-34.
- [41] K. Rüdinger and D. Fisher, “Effect of Beta Flecks on the Fatigue Behavior of Ti-6Al-6V-2Sn”, Titanium '80, Science and Technology, Vol. 3, eds., H. Kimura and O. Izumi, TMS-AIME Publications, Warrendale, PA, 1980, pp.1907-17.