

정밀주조용 Ceramic Shell Mould 기술의 개발현황



김 신
(KIMM 요업재료실)

'78 서울대학교, 학사
'80 한국과학기술원, 석사
'80-'84 한국원자력연구소, 연구원
'91 University of Illinois, 박사
'91-현재 한국기계연구원, 선임연구원



이 재 성
(KIMM 요업재료실)

'91 경남대학교, 학사
'93 경남대학교, 석사
'93-현재 한국기계연구원, 위촉연구원

1. 머릿말

산업의 발달과 더불어 재료의 분야에서도 많은 발전이 이루어지고 있는데, 항공기용 제트엔진, 산업 및 선박용 가스터빈 등의 열기관에서는 지금까지 사용되어온 재료보다 더 높은 온도에서 재료를 사용하여 열기관의 효율을 증대시키고자 많은 노력을 기울이고 있다. 따라서 고온에서의 안정성과 기계적 성질이 뛰어난 재료의 개발에 많은 관심이 모아지고 있다. 항공기용 제트엔진과 같은 가스터빈의 부품중 응력, 고온, 부식성 환경이 조합된 가장 가혹한 조건에서 사용되는 것이 터빈 블레이드이다. 터빈 블레이드는 원심력에 의한 높은 응력과 고온연소가스에 의해서 고온부식 및 산화 분위기가 복합적으로 작용하는 조건하에서 견딜 수 있어야 하므로 초내열 합금이 그 재료로 사용된다. 특히 일방향 응고 초내열합금이나 입계를 완전히 제거한 단결정 초내열합금은 고온에서 기계적 강도가 강하며 내식성이나 내산화성이 뛰어나고, 크리프 수명이 길고, 피로강도가 강하다.[1, 2] 터빈 블레이드용 초내열 합금은 주조용과 단조용 합금이 있는데 현재 대형물을 제외하고는 거의 주조로써 제작하고 있다.

가스터빈 블레이드는 그 재료의 요구특성 때문에 일반적으로 초내열합금의 진공정밀주조(vacuum investment casting)에 의하여 제조된다. 정밀주조법은 치수정밀도가 좋고, 복잡한 형상의 제품도 가능하며, 제품의 표면이 깨끗하고, 통기성이 좋기 때문에 주물의 큰 결점인 가스로 인한 주물 불량률이 적고, 또한 대량생산이 가능한 여러가지

장점이 있다. 정밀 주조법에 의한 터빈 블레이드 제조시 제품의 형상과 치수에 가장 큰 영향을 미치는 공정은 왁스로 터빈블레이드 모형을 제작하기 위한 금형설계 및 제작과, 모형에 내화물을 피복시키는 주형제조라고 할 수 있다. 모형제작은 금형제조시 결정되는 요인이지만 주형은 공정이 복잡하고 각 피복공정마다 성분에 따른 내화도, 통기도 등의 제반 성질이 크게 변하게 되며 실제 주조공정 시간의 많은 부분을 차지하여 공장의 생산성에 커다란 영향을 미치는 중요한 공정이다. 정밀 주조법은 solid mould법과 ceramic shell mould법의 두가지로 크게 나누어 지는데, ceramic shell mould법은 solid mould법을 개량한 방법이다. [2-4]

2. Ceramic shell mould 공정

Ceramic shell mould법에서는 우선 wax 또는 유사한 재료로 주조하고자 하는 제품과 거의 같게, 열팽창 또는 수축을 고려하여 모형(wax pattern)을 제작한다. Wax표면에 부착되어 있는 이형제, 유지등을 제거하기 위하여 아세톤, 알콜등으로 세척한 후에 그 모형의 표면에 미립자의 내화물과 binder를 혼합한 slurry로 coating하여, 이것이 건조되는 중에 거친 내화물 입자를 끼얹는 과정(stucco)을 수회(5-10회) 반복하여 소정의 두께로 만든다. 건조된 몰드를 가열하여 wax모형을 용출시킨후, 이것을 고온에서 소성하여 mould를 완성한다. 그림 1에 ceramic shell mould법의 공정을 개략적으로 나타내었다.

2.1. Slurry 제조

Coating용 slurry의 제조는 ceramic shell mould의 제작에 있어서 중요한 부분이다. slurry는 크게 내화물 입자(filler)와 binder로 구성되어 있다. 내화물 입자는 coating층의 첫번째 층을 형성하며 용탕과 직접 접촉하고 용탕에 의한 급격한 열충격을 받으며, 탈 wax시 급격한 가열을 받으므로 binder와 더불어 열화학적으로 안정한 것이어야 한다. 또한 일반적으로 제2층 이후의 보강층에도

이 내화물 입자를 사용하는 경우가 많으므로 건조강도와 소성강도가 모두 높은 것이어야 한다. 일반적으로 사용되어지는 325-400mesh 정도의 zircon ($ZrSiO_4$)은 열팽창계수가 작으므로 직접용탕이 닿는 1, 2층용 slurry 배합용으로 많이 사용된다. 용융석영(SiO_2)은 어떤 불순물과 반응하여 결정화하면 cristobalite로 상변화가 일어나면서 부피팽창을 일으켜 주형에 균열이 발생하거나 주형의 치수가 변화될 수 있다. 이 외에 용융 알루미나(Al_2O_3), 용융 몰라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 등이 사용되고 있다.

Binder는 상온에서나, 소성온도에서, 그리고 용탕의 주입온도에서 내화물 입자를 단단히 결합시켜 줄 수 있어야 하며, 주입급속과 반응을 일으켜서는 안된다. 이와같은 조건을 만족시키는 binder는 일반적으로 colloidal silica, tetra-ethyl-ortho-silicate, 그리고 ethyl-silicate 40이 사용되고 있다. 일반적으로 ethyl-silicate계의 binder는 가수분해하여 사용된다. Ethyl-silicate에는 tetra-ethyl-ortho-silicate와 ethyl-silicate 40의 두 종류가 있으며 전자는 $Si(OC_2H_5)_4$ 의 화학식을 갖고 비등점 165-167°C의 방향성 물질이며, 후자는 tetra-ethyl-ortho-silicate의 초기 혼합물이다. tetra-ethyl-ortho-silicate 100g으로 부터 28.8g의 규산이 생성되므로 일반적으로 ethyl-silicate 28이라고 부른다. 또한 초기 혼합물로부터 약 40%의 규산을 생성하는 것을 ethyl-silicate 40이라고 한다. Ethyl-silicate의 가수분해는 물만으로는 반응이 매우 느리므로 촉매가 사용된다. 촉매는 산이나 염기 모두 좋으나, 보통 산이 사용되고 있다. 염기를 사용하는 경우에는 가수분해된 용액이 불안정하며, sol에서 gel로 단시간에 변화하는 결점이 있다. 산으로는 보통 염산이 사용되고 있다. 가수분해된 ethyl-silicate binder의 규산농도는 20-25% 정도의 것이 비교적 사용하기에 편리하다. Coating층의 green strength는 binder내의 규산농도에 따라 변화하며 규산농도가 높을수록 강도가 높아진다고 알려져 있으나, 실제로는 항상 규산농도가 높을수록 강도가 높아지는 것은 아니다. 규산 농도가 30% 이상이 되면 건조중 coating층에 microcrack이 발생하여 강도가 저하될 수 있다. Microcrack이 발생하지 않으면

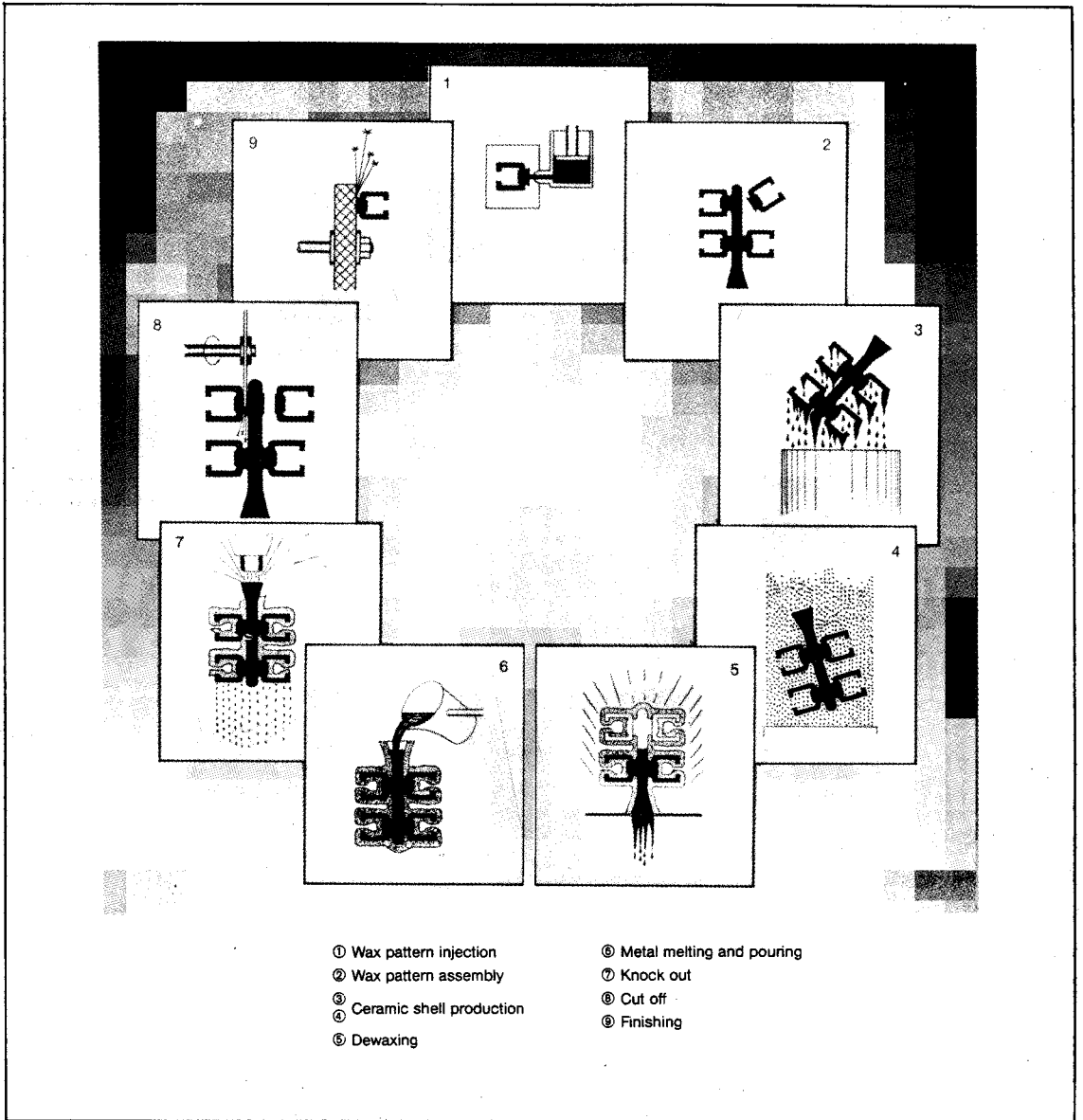


그림 1. 정밀주조 공정의 개략도

규산농도가 높을수록 강도가 높아진다. Ethyl-silicate는 암모니아 가스로 경화시키면 빠른 시간내에 경화하므로 시간이 많이 절약되어서 생산성이 높아지지만 값이 비싸고, 6개월이상 보관이 어렵고, 알콜이 혼합되어 있어서 화재의 위험이 있다.

일반적으로 현장이나 실험실에서 주로 사용되는 colloidal silica는 (-)로 하전된 Si-O-Si 구조의 silica 입자가 물속에 분산, 현탁되어 colloid로 된

액체이다. Silica 입자의 크기는 $6-100 \times 10^{-3} \mu\text{m}$ 정도의 초미립자이다. 전해질이 존재하지 않는 상태에서는 매우 안정하다. 가수분해를 하지 않고 그대로 사용할 수 있고, 건조후 내화물 결합 강도가 ethyl-silicate binder보다 우수하고, 가격이 싸다는 장점이 있는 반면에 주성분이 물이므로 건조하는데 시간이 많이 걸려서 생산성이 낮다는 단점이 있다.

2.2. Coating과정

Slurry 및 stucco입자를 wax모형에 coating하는 방법은 wax모형을 slurry에 침적하는 과정, 내화물 입자를 입혀주는 stucco과정, 그리고 건조의 세가지 공정에 의해 이루어진다. 일반적으로 ceramic shell mould법에서는 앞의 각 공정들이 반복된다. 주물 표면을 좋게하기 위하여, 제1층의 slurry는 내화물 입자의 첨가량이 많고 점도가 높은 것이 사용되며, 제2층 이후부터는 점도가 낮고 침투성이 좋은 것이 사용된다. Coating층의 두께는 주조품의 형상, 크기등에 의해서 결정되며, coating 횟수는 증감된다. Ceramic shell mould에 있어서 shell의 두께는 보통 4-8 mm정도이다. 용탕에 접하는 ceramic shell의 제 1층의 성질은 주물표면에 직접 영향을 미치므로 매우 중요하다. 이 제1층용 slurry의 성질간격중에서 wax모형에 slurry가 균일하고 쉽게 부착되도록 하는 것, 즉 부착된 slurry의 떨어짐이 적은 것이 요구되는 중요한 성질이다. 일정 조건하에서 slurry의 떨어짐을 적게하기 위해서는 요변성(thixotropy)의 부여로 점도를 증가시키는 것이 중요한 요소로 되어 왔다[5]. 요변성은 slurry를 계속 강하게 교반하면 좋은 유동성을 나타내나, 교반을 멈추면 바로 응고되는 성질을 말한다. 요변성이 좋은 slurry에 wax모형을 침적하고 꺼내면 wax모형의 표면에 slurry가 적당한 두께로 coating되며, 또한 빨리 응고되기 때문에 떨어짐을 적게 할 수 있다. 그림 2에 coating 과정을 보여주고 있다.

2.3. Stucco

Slurry에 침적된 wax모형의 부착층이 건조되기 전에 거친 내화물 입자를 뿌리는 조작을 stucco라고 한다. Stucco 입자는 filler와 마찬가지로 열적, 화학적으로 안정된 것이어야 한다. 일반적으로 zircon, 용융 silica, 용융 alumina, mullite등이 사용되고 있다. Stucco 입자는 coating층의 안쪽 부분에는 50-100 mesh 정도의 것이 사용되며, 외측으로 갈수록 20-40 mesh 정도의 거친 것이 사용된다. Stucco는 내화물 입자를 빗방울 형태로 낙하시키

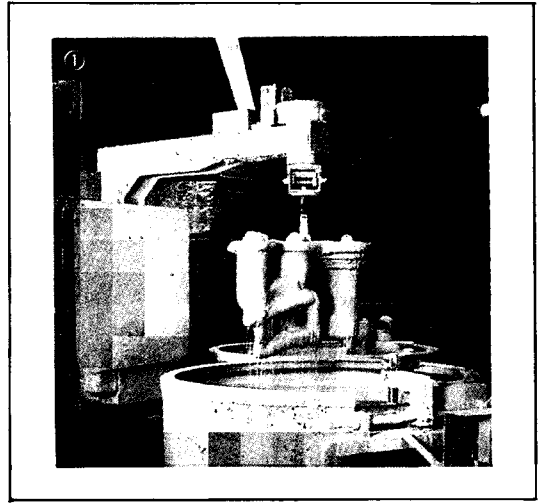


그림 2. Coating 공정

면서 그 속에서 slurry가 부착된 wax모형을 적절히 회전시켜 내화물 입자가 균일하게 부착되도록 하는 방법(rain stucco)과 stucco 입자가 들어있는 용기 바닥으로 공기를 불어넣어 stucco 입자를 공중으로 띄워 놓은 상태에서 slurry로 coating된 wax모형을 stucco하는 방법(fluidized bed)이 있다.

2.4. Dewaxing

Ceramic shell mould는 wax모형을 녹여 빼낸다. 그래서 정밀 주조법이 lost wax법이라고 불리운다. Dewaxing법에는 가열된 액체속에 주형을 넣어 wax를 녹여내는 법, 삼염화 에틸렌을 가열시켜 발생하는 증기로 wax를 녹여 내는 법, autoclave 내에서 수증기로 녹여 내는 법, microwave로 녹여 내는 법등이 있지만 널리 사용되는 것은 autoclave를 이용한 것이다. 이것은 건조된 mould를 autoclave에 넣고 150°C정도의 증기로 약 10분간 가열하여 탈 wax하는 것이다.

2.5. 주형 소성

주형에 부착된 잔류 wax를 완전히 태워 없애고 또한 주형에 강도를 부여하기 위하여 탈 wax후 소성한다. 만약 주형의 두께가 두껍고, 형상이

복잡한 경우에는 천천히 가열하지 않으면 균열이 발생한다. 소성온도, 소성시간에 따라 강도, 통기도, 치수가 변화하며, 소성온도와 시간은 일반적으로 어떤 filler를 사용했는가에 따라 달라진다.

3. Ceramic shell mould기술의 개발 현황

항공기용 가스터빈 블레이드등에 사용되는 초

내열합금의 주조를 위한 ceramic shell mould에 관한 연구가 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있으나 특히 등으로 기술이 보호되어 있는 실정이다. 선진국에서는 ceramic shell mould 기술을 이용하여 터빈 블레이드등의 제품이 대량생산되고 있다.(그림 3)

일본에서는 T. Takayanaki와 S. Katashima가 Ni기 단결정 합금을 주조하기 위해서 ceramic shell mould의 내화물(filler)의 조성을 mullite계[6], alu-

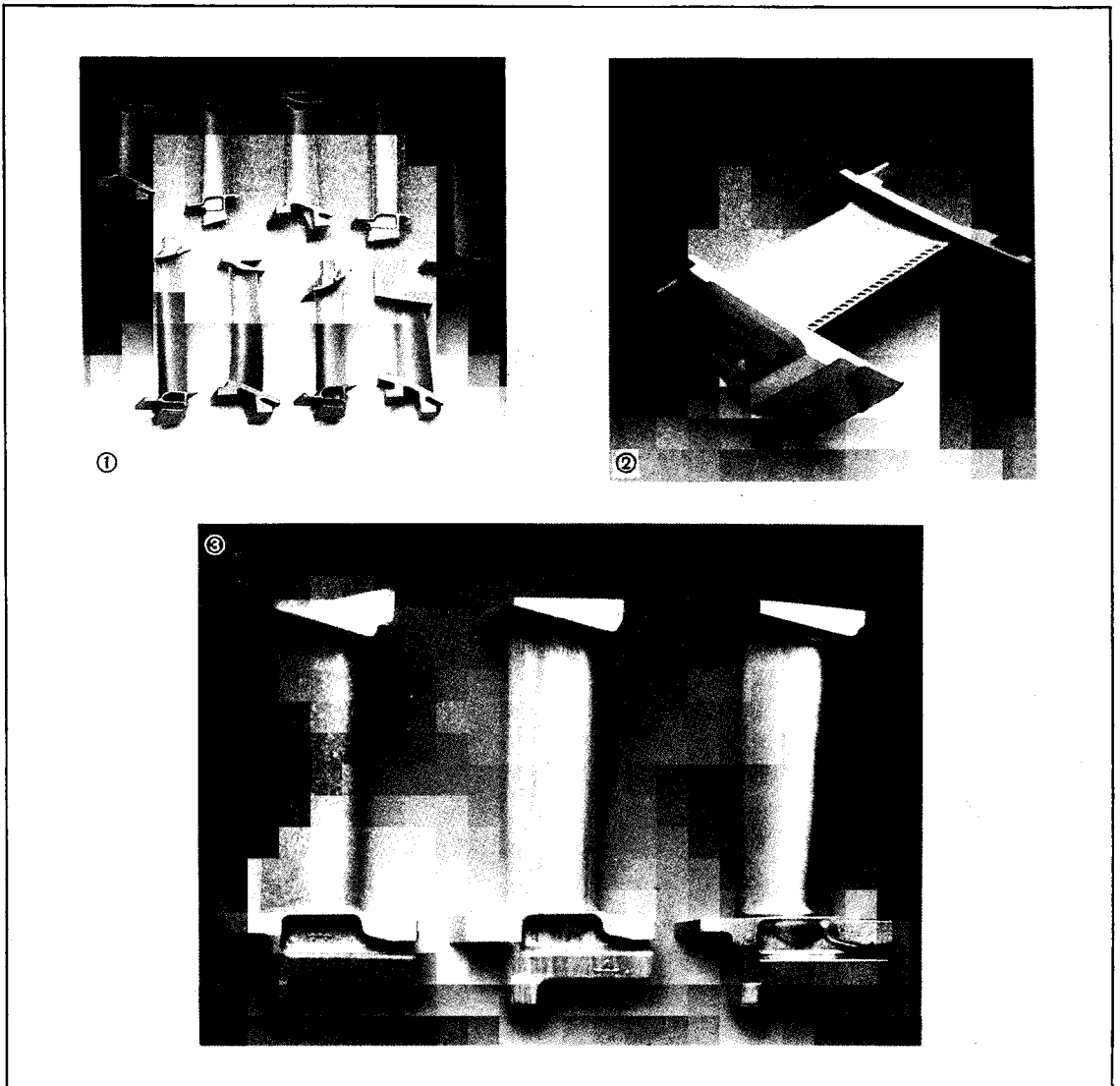


그림 3. 정밀주조에 의한 제품들. (1) 터빈 블레이드 및 vane (2) 증공형 고압 vane (3) 다결정, 주상정, 및 단결정 터빈 블레이드(왼쪽부터)

mina계[7], zircon-alumina-mullite계[8]등으로 변화시키면서 응고과정에서 용탕과 주형간의 반응을 집중 연구했다. 용탕과 주형간의 반응이 중요한 이유는 용탕으로 유해원소 및 비금속 개재물이 혼입되어 용탕을 오염시키고, 혼입된 개재물이 결정생성의 핵으로 작용하여 단결정화를 저해하기 때문이다. 연구결과 그들은 binder내에 함유되어 있는 silica의 성분과 Ni기 초내열합금의 성분 중에서 활성이 큰 Al이 반응하여 미세한 반응층이 생기고, 반응생성물은 주로 alumina라고 하였으며, 이것이 주물에 영향을 미칠 정도는 아니라고 보

고하였다. 또한 alumina-mullite계[9]에서는 slurry 중에 Al_2O_3 를 첨가해서 binder로부터 나온 SiO_2 와 $1500^{\circ}C$ 이상의 온도에서 반응시켜 양자의 복합 산화물인 mullite가 생성되게 하여 주형과 합금원소와의 반응을 저지시킬 수 있다고 보고하였다.

미국의 보고[10, 11]에 의하면 지금까지의 방법으로 ceramic shell mould를 만들면 건조과정 때문에 3-7일 정도가 걸리지만 backup과 seal coats 이후의 건조시간이 backup stucco에 달려 있으므로 coating된 stucco 입자를 사용함으로써 건조시간을 훨씬 줄여서 2일이면 가능하다고 보고하였다. Ki-

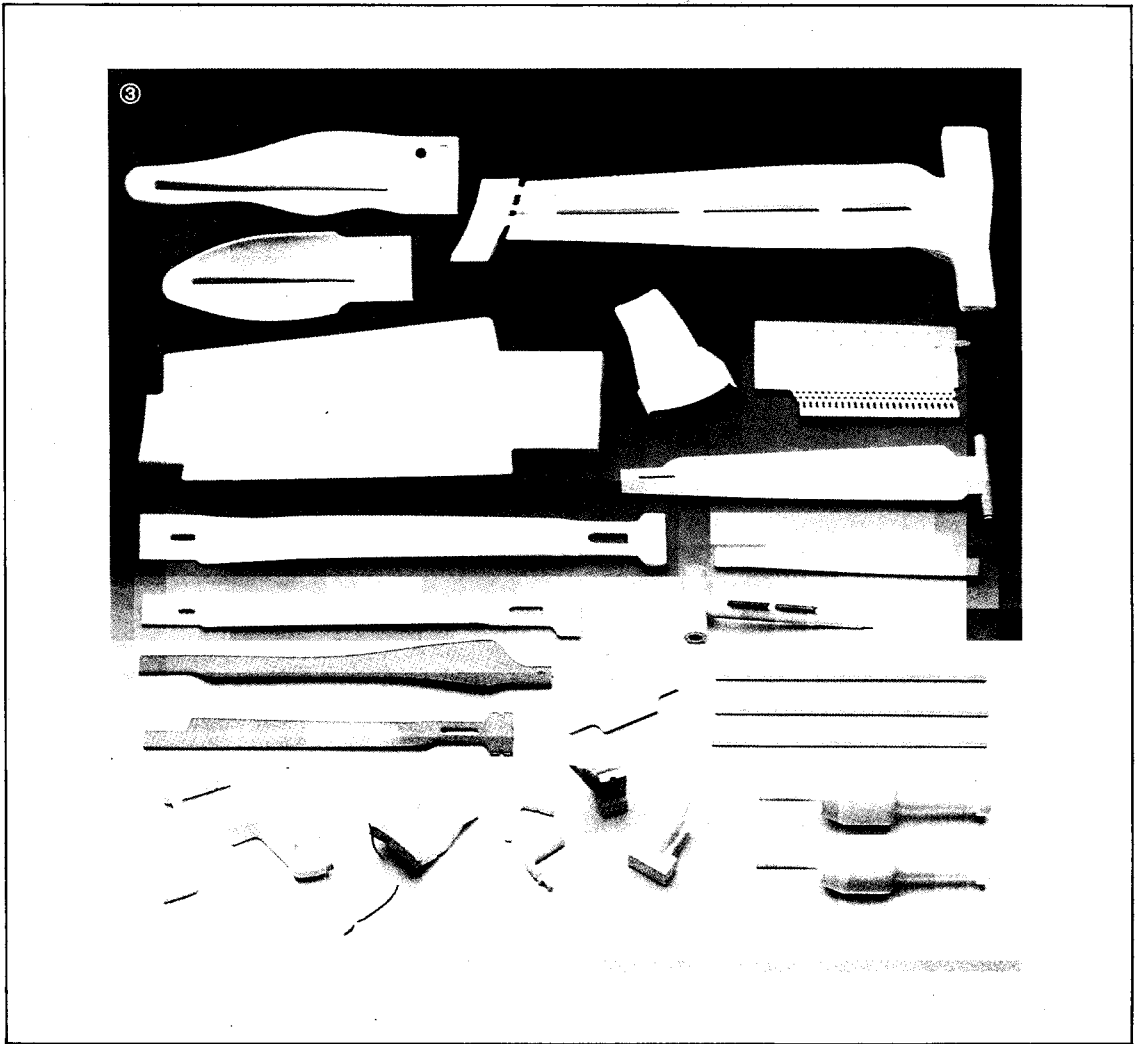


그림 4. 정밀주조용 ceramic core

ngton의 특허보고[12]에 의하면 ceramic shell muould의 안쪽 층에 열팽창 계수가 큰 zircon을 사용하여 주 coating층을 형성하고, 바깥층은 상대적으로 열팽창 계수가 작은 silica로 얇은 층을 overcoating하여 multiple layer 구조로 하여 안쪽 층이 압축응력을 받도록 함으로써 용융금속이 주형에 들어갔을때 변형을 억제할 수 있고, 고온 강도도 증가시킬 수 있었다. 또한 Spencer[13]는 그의 특허에서 일방향 응고와 단결정 주조물의 경우에 금속내의 Hf과 mould의 표면층내의 silica가 반응하여 과량의 HfO₂가 형성되면 주물표면에 canaling이라고 불리는 groove와 같은 결합이 발생하나, mould에 alumina rich layer를 입혀줌으로써 이러한 문제점을 해결할 수 있다고 보고하였다.

한편 터빈의 열효율을 증가시키기 위해서는 작동 온도를 높게 하면 좋지만 합금의 내열성에는 한계가 있다. 이를 해결하기 위해서 터빈 블레이드의 내부를 中空으로하여 냉각 공기를 흘려줌으로써 사용온도를 향상시킬 수 있다. 中空形 터빈 블레이드를 주조하기 위해서는 세라믹 core가 이용된다. 세라믹 core는 가늘고 긴 구멍, 좁고 깊은 틈이 있는 제품에 사용된다[4]. Core 원료로는 alumina, zircon, spinel, 용융석영 등이 사용되며, 특히 용융석영은 열팽창이 작고, 내열성, 내열 충격성이 우수해서 주로 사용된다[14]. Core용 binder로는 ethyl-silicate, colloidal silica, 열가소성 수지, 열경화성 수지등이 사용되고 있다. 이러한 binder와 원료를 이용해서 성형된 ceramic core는 강도부여와 잔류수지를 제거하기 위해서 600-1700°C의 온도에서 소성한다. 소결된 core는 너무 치밀한 것보다는 어느정도 연속 기공을 가지고 통기성이 있는 것이 좋다. 왜냐하면 고온에서 발생한 가스가 남아있는 채로 냉각하게 되면 제품내부에 기포가 잔류하기 때문이다. 그림 4에 독일의 Thyssen Guss사에서 제조한 다양한 ceramic 코어를 보여주고 있다.

국내에서는 40여개의 정밀주조업체가 있지만 아직 일방향 응고나 단결정 초내열 합금 주조용 ceramic shell mould의 개발은 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다. 따라서 KIMM의 요업재료실에서는 내열재료실과 공동으로 단결정 주조용

ceramic shell mould의 연구를 수행하고 있다.

4. 맺음말

초내열 합금의 정밀주조용 ceramic shell mould의 제조에서 중요한 것은 주형의 내열성을 향상시키고 green strength 및 소성강도를 증가 시킴으로써 불량률과 수선의 횟수를 줄이고, 건조시간의 단축에 의해서 제작원가를 줄이는 것이다. 또한 몰드의 두께를 더 얇게 하면서도 강도는 기존의 것과 같거나 높은 것이 요구된다. 이 분야에서 국내에서는 아직 연구가 미약하므로 앞으로 정밀주조업체와 연구소가 공동으로 연구에 주력하여야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. Meetham, G.W. "The Development of Gas Turbine Materials", Applied Science Publishers Ltd. 1981
2. Sims, Chester T., "Superalloys", John Wiley & Sons, 1987
3. 공업 진흥청, "정밀주물 소재 제조 작업 표준", 1981
4. 임석원 최정철, "정밀주조법", 반도 출판사, 1991
5. 森正博, "セラミックスラリのファイラ材の沈降", JACT NEWS, 1988
6. Takayanagi, Takeshi and Katashima, Saburo, "Reaction of Molten Ni-base Superalloy for Single Crystal Casting to Mullite", 鑄物, 61(2), 110-115, 1989
7. Takayanagi, Takeshi and Katashima, Saburo, "Reaction of Molten Ni-base Superalloy for Single Crystal Casting to Al₂O₃ Type Refractories in Vacuum", 鑄物, 57(7), 438-443, 1985
8. Takayanagi, Takeshi and Katashima, Saburo, "Reaction of Molten Ni-base Superalloys for Single Crystal Casting to Zircon-Mullite-Alumina Ceramic Shell Molds", 鑄物, 60(10), 631-636, 1988

9. Takayanagi, Takeshi, "Reaction of Molten Ni-base Superalloy for Single Crystal Castings and Ceramic Shell Molds of Mullite-Alumina System", 鑄物, 58(8), 566-571, 1986
10. Schwartz, C. H., "New Developments in Ceramic Shell Composition", AFS Transactions, 95, 787-790, 1987
11. Schwartz, C. H., "Coated Stucco Solves Ceramic Shell Drying Problems", Modern Casting, 77(6), 31-33, 1987
12. Kington, A. D., "Shell Moulds for Casting Metals", U.S. Patent No. 4 989, 1991
13. Spencer, G. J., "A Coating on a Foundry Core or Mold", UK Patent, GB 2 124 116 A, 1984
14. 野崎珪彦, "精密鑄造用セラミック中子の基礎研究", 素形材, 1992

환경보전 캠페인

환경마크 상품을 삽시다!



한국기계연구원