

실리카 바인더 함량과 소결조건이 지르콘계 주형의 강도에 미치는 영향

김재원 · 김두현 · 김인수 · 서성문 · 조해용** · 김두수* · 조창용 · 최승주

한국기계연구원 내열재료그룹

*한국전력연구원

**충북대학교 기계공학부

The Effect of Silica binder content and Sintering condition on the Strength of Zircon-based Shell Mold

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

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

*Korea Electric Power Research Institute, 103-16 Munji, Yusung, Taejeon 305-380

**Dept. of Precision & Mechanical Eng., Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763

(2000년 4월 19일 받음, 2000년 5월 17일 최종수정본 받음)

초 록 실리카 바인더 함량이 지르콘 셸 주형의 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 실리카 졸/지르콘 함량비 R_w 는 0.18~0.43 범위에서 변화시켰으며, 주형의 소결온도는 871°C ~ 1400°C 범위에서 변화시켰다. 생형의 상온강도는 실리카 졸/지르콘 함량비 R_w 에 비례하여 증가하였다. 소결온도가 1300°C 이하인 경우, R_w 가 증가함에 따라 소결된 주형의 상온강도와 치밀화는 증가하였다. 그러나 R_w 가 0.43이고 1400°C에서 3시간 동안 소결시킨 경우 주형의 상온강도와 치밀화가 오히려 감소하였다. 이는 소결 중 내화물 입자와 실리카 바인더와의 열팽창계수의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 정밀주조용 지르콘 셸 주형 제작을 위한 최적의 R_w 값은 0.33인 것으로 나타났다.

Abstract The effect of silica binder content on the mechanical properties of zircon shell mold was investigated. Content of binder silica sol to refractory powder in weight [R_w] was adjusted from 0.18 to 0.43. Sintering of the shell mold was carried out in the temperature range of 871°C to 1400°C. Green strength of the shell mold at room temperature increased with increasing R_w . Strength at room temperature and densification of the sintered shell increased proportionally with increasing R_w and sintering temperature up to 1300°C. However, the mold with R_w of 0.43 that sintered at 1400°C for 3 hours showed relatively low strength and large level of porosity. The mechanical behavior of the shells is supposed to attributed to the difference in thermal expansion coefficient between refractory powder and binder silica. The optimum value of R_w for zircon-based shell molds was found to be 0.33.

Key words : zircon, shell mold, investment casting, binder silica, strength

1. 서 론

초내열합금의 일방향응고 및 단결정응고용 주형은 통상적으로 1500°C 정도의 가혹한 조건에서 장시간 유지되며 복잡한 형상의 부품으로써 요구되는 치수 정밀도를 만족시키기 위해서는 고온에서도 충분한 주형강도와 더불어 고온 변형에 대한 저항성 등이 우수해야 한다.

Valette 등¹⁻³⁾은 주형 제조공정에서 유기 내화물 바인더 종류에 따른 건조시간의 획기적인 단축으로 생산성이 향상될 수 있음을 지적한 바 있다. 그러나 에틸실리케이트 바인더(ethylsilicate binder) 등과 같은 유기 바인더는 작업 환경, 환경, 저장성 등의 측면에서 문제점이 있으므로 최근에는 가수분해 없이 사용할 수 있고 건조 후 강도가 우수하며 반영구적으로 보존이 가능한 콜로이드 실리카 바인더(colloidal silica binder)를 사용하는 추세이다.^{4,5)}

용융실리카와 같은 실리카는 고온강도 및 creep 저항성이 우수하여 주형재료로서 널리 사용된다. Kington⁶⁾은 Primary 층에는 열팽창계수가 큰 지르콘을 사용하고 Back-up 층에는 열팽창계수가 적은 실리카 슬러리로 코팅하여 실제 정밀주조 시 Back-up 층에서 Primary 층으로 압축응력이 작용케 하도록 하여 주형의 특성을 개선시킨 바 있다. 하지만 과량의 실리카 입자와 점결제인 실리카 바인더는 고온에서 유동성을 가지므로 주형의 치수안정성을 저하시키고, 용탕과의 반응에 의해 주조품의 표면에 caneling과 같은 결함을 야기하게 되어 주조품의 품질을 저하시킨다. 따라서 주형 강도를 적절히 유지하면서 용탕과의 반응을 최소화시키기 위해서는 적합한 내화물 재료의 선택과 더불어 실리카 바인더 함량의 제어가 요구된다.⁷⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 니켈기 초내열합금의 방향성응고에 사용할 수 있는 지르콘계 주형재를 개발할 목적으로 무기계 바

인더인 실리카 졸의 고온영역에서의 전이에 관한 고찰과 실리카 졸(sol) 바인더의 함량에 따른 주형의 상온강도 변화에 관하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

출발원료로 사용된 Primary 및 Back-up용 내화물 슬러리의 바인더로는 NALCO® 1130와 NALCO® 6002를 사용하였다. 슬러리에 사용한 세라믹 분말은 평균 입도가 8.16 μ m와 13.36 μ m로서 이중 입도 분포를 지니는 [Fig. 1] 지르콘 ($\geq 97.4\%$)을 사용하였으며, 기본적인 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 1~3차 및 4~7차 층에 사용된 스투코(stucco) 입자는 각각 80~120 mesh 및 28~48 mesh 크기의 용융 알루미나(fused alumina, $\geq 99.5\%$)를 사용하였다.

Table 1. Composition for refractory powders.

ZrSiO ₄	Chemical composition	ZrSiO ₄	$\geq 97.4\%$
		Free SiO ₂	0.2%
		TiO ₂	0.35%
		Fe ₂ O ₃	0.05%
		Al ₂ O ₃	2.0%
Density		4.7g/cc	
Stucco (Fused alumina)	Chemical composition	Al ₂ O ₃	$\geq 99.5\%$
		SiO ₂	0.02%
		TiO ₂	0.01%
		Na ₂ O	0.30%
		CaO	0.02%
		Fe ₂ O ₃	0.08%
Density		3.97g/cc	

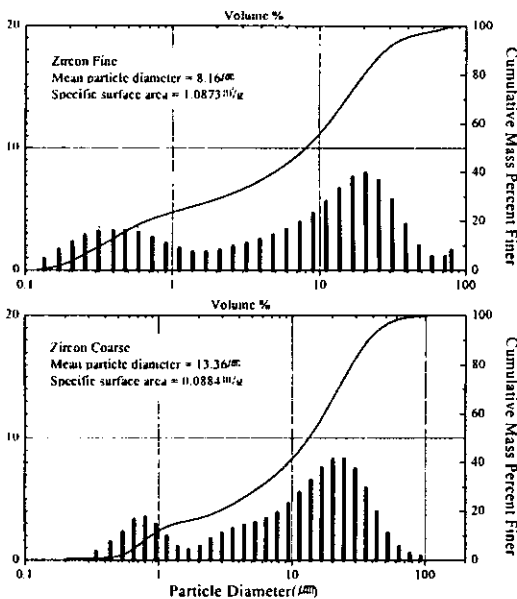


Fig. 1. Particle size distribution of zircon flour.

2.2. 시편제조 및 분석

세라믹 주형 시편 제조에 사용된 재료의 기본적인 조성을

Table 2에 나타내었다. 실리카 졸/지르콘 함량비(R_w)에 따라 준비한 코팅용 슬러리의 기본적인 물성을 Table 3에 제시하였다. 슬러리와 왁스모형간의 젖음성을 향상시키기 위해 전기적으로 중성을 띄는 계면활성제(surfactant)를 실리카 바인더 부피에 대해 1.0% 첨가하였다. 주형 시편의 제작 시 왁스모형의 팽창 및 수축을 방지하기 위해 실내 분위기는 항온·항습(20℃, 60%)을 유지하였다.

시편의 제조는 통상적인 로스트왁스법(Lost wax process)에 의해 이루어졌는데 우선 왁스모형을 슬러리에 침적한 후 스투코 모래를 뿌리는 코팅과정을 8회 반복한 후 충분히 건조시킨 다음 온도가 120℃이고 압력이 7~8kg/cm²인 증기 가마솥(autoclave)에서 약 30분 동안 탈왁스 과정을 거치는 순서로 구성하였다. 탈왁스된 성형체는 871℃에서 3시간동안 1차 소성하였으며 소결온도가 1100~1400℃영역에서 3시간 동안 2차 소성한 후 로냉하였다. 이때 승온속도는 7℃/min으로 고정하였다.

준비된 각 시편 [110(길이)×20(너비)×6.7(두께)mm] 들을 하부 span 60mm, 상부 span 30mm, cross head speed 0.3mm/min의 조건에서 굽힘강도를 측정하였다. 시

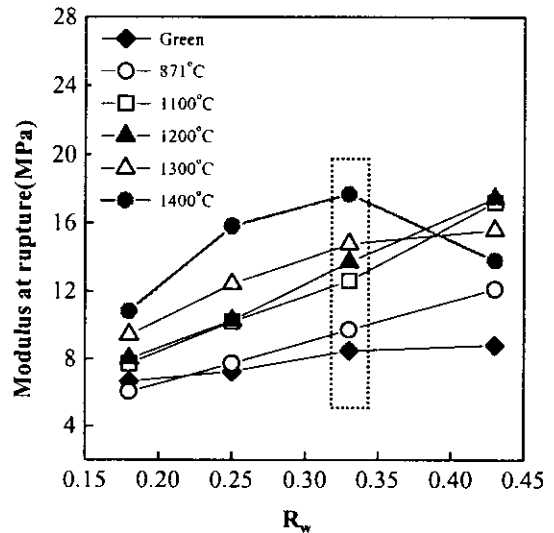


Fig. 2. Effect of silica sol contents on room temperature strength of the zircon-based shell molds.

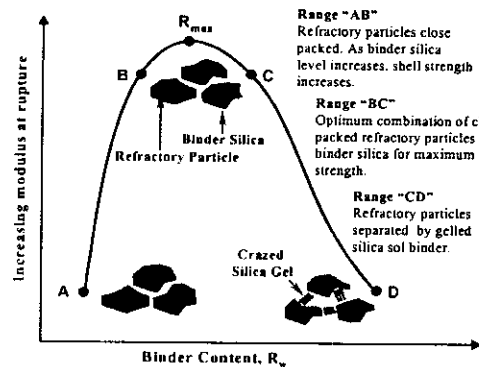


Fig. 3. Schematic representation of binder content effect on shell strength.¹²⁾

Table 2. Formula of zircon-based shell mold.

Coating layers		Slurry for coat	Stucco size(mesh)
Primary	1-layer	Zircon Fine	fused alumina(80~120 mesh)
	2-layer	Zircon Coarse	fused alumina(80~120 mesh)
	3-layer	"	fused alumina(80~120 mesh)
Back-up	4-layer	"	fused alumina(28~48 mesh)
	5-layer	"	fused alumina(28~48 mesh)
	6-layer	"	fused alumina(28~48 mesh)
	7-layer	"	fused alumina(28~48 mesh)
	final layer	"	none

Table 3. Slurry composition and properties.

R _w [*]	Slurry pH		Specific gravity	Slurry viscosity Zahn #4(sec)
0.43	Primary	-	2.76	19~21 (sec)
	Back-up	9.40	2.84	
0.33	Primary	9.60	2.78	
	Back-up	9.26	2.92	
0.25	Primary	9.76	2.87	
	Back-up	9.42	2.93	
0.18	Primary	9.52	2.64	
	Back-up	9.06	2.87	

* R_w = SiO₂ binder sol(g)/ZrSiO₄ flour(g)

협장비로는 만능시험기 (Series IX Automated Materials Testing System 1.0, Instron Co., U.S.A)를 이용하였다. 또한 1차 및 2차 소결한 시편의 미세조직을 주사전자현미경 (JSM-5800, JEOL Co., Japan)으로 관찰하였다. 각 조건의 시편에 대해 360 μ m부터 3nm까지 범위의 기공들의 침투가 가능한 수는 기공도 측정기 (Autoscan-25, 60, Quantachrome Co., U.S.A)를 사용하여 기공도와 비표면적을 측정하였으며, 이때 가해진 압력의 범위는 25~60, 000 psi이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리카 바인더의 함량비와 소성온도에 따른 주형 강도 변화

871 $^{\circ}$ C에서 3시간 동안 예비 소성하여 잔류 왁스 고분자를 열분해 시킨 후 1100 $^{\circ}$ C~1400 $^{\circ}$ C의 온도에서 3시간 동안 소결한 주형 시편들의 상온강도 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 생형 (green body) 시편을 포함하여 871 $^{\circ}$ C~1300 $^{\circ}$ C의 소결온도에서 실리카 졸/지르콘 함량비 (R_w=0.18~0.43)가 증가할수록 강도는 거의 선형적으로 증가하는 경향을 보여주고 있다. 하지만 R_w가 0.43이고 소결온도가 1400 $^{\circ}$ C인 경우에는 강도가 저하되었다.

실리카 바인더 함량 및 종류가 주형의 강도에 미치는 영향은 Ruser^{11,12)}에 의해 보고된 바 있다. 그가 제시한 주형은 실리카 바인더 (silica sol), 지르콘 (zircon), 용융실리카 (fused silica)의 내화물로 구성된 주형을 제조하였으며, 모든 주형시편의 상온강도 측정을 실리카 바인더의 종류와 함량에 따라 생형 (green body) 강도와 954 $^{\circ}$ C에서 40분간 소성한 주형시편으로 상온강도를 측정하였다. 즉, Ruser

는 모든 주형시편의 상온강도 측정을 실리카 바인더의 종류에 따라 1000 $^{\circ}$ C 이하의 소성온도에서 수행하였으며 최고 상온강도 값은 모두 1000 $^{\circ}$ C 이하의 소성온도에서 나타났다. 그가 제시한 최적의 실리카 바인더 함량은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 B~C 영역이며, C~D 영역은 실리카 바인더가 과량 첨가되는 경우로써 내화물과 바인더간의 열팽창계수 차이 효과로 인하여 입계에 미세균열이 발생하게 되고 결과적으로 주형 강도를 감소되는 것이라 하였다.

그러나 본 연구 결과 소성온도가 1300 $^{\circ}$ C 이하일 경우에는 주형의 강도가 실리카 바인더 함량에 비례하여 증가하였으며 주형의 소결온도가 1400 $^{\circ}$ C인 경우 R_w가 0.43인 주형에서만 주형의 강도가 감소하는 것으로 보아 Ruser가 주장한 내용과 차이가 있음을 알 수 있다. 즉, Ruser는 주형 강도 감소의 주된 원인으로 실리카 바인더 함량만을 지적한 것에 비해, 본 연구 결과에서는 실리카 바인더 함량과 더불어 소결온도 또한 주형 강도에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 즉 1300 $^{\circ}$ C 이상의 고온에서는 주형의 바인더로 첨가된 콜로이드 실리카가 비정질의 입자에서 결정질인 크리스토파라이트 (SiO₂-cristobalite)로 완전히 전이하며 이러한 실리카 바인더의 전이는 이온들간의 재배열에 의한 비가역적 과정으로서 주형의 팽창을 동반하기 때문에 주형의 기계적 특성을 감소시킬 수 있다.¹³⁾ 이와 더불어 과량의 실리카 졸/지르콘 함량비 (R_w=0.43)와 내화재료간의 선형열팽창계수차이에 의해 주형의 기계적 특성에 영향을 줄 수 있는 것으로 판단된다. 그러므로 과량의 실리카 바인더를 첨가한 주형 (R_w=0.43)을 1300 $^{\circ}$ C 이상의 온도에서 소결 하였을 때 주형의 상온강도를 감소시키는 것으로 사료된다.

한편, 1300 $^{\circ}$ C 이상의 온도에서 소량의 실리카 졸/지르

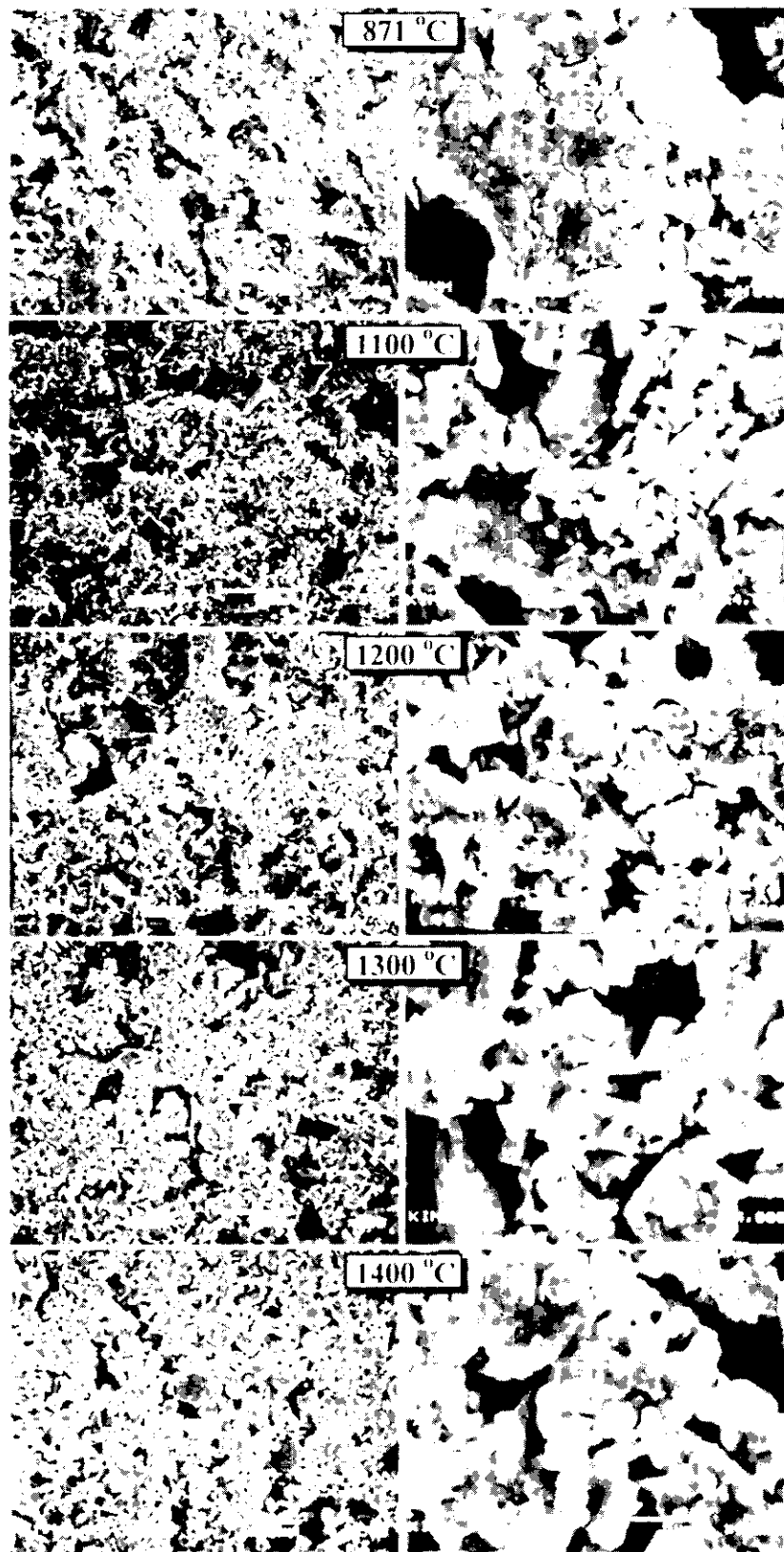


Fig. 4. Microstructural evolution of the mold at the surface with increasing sintering temperature. [R_w=0.33, pre-sintering : at 871 °C for 3 hours].

큰 함량비 ($R_w=0.18\sim0.33$)를 첨가한 주형의 강도가 증가하는 현상은 과량의 실리카 졸/지르콘 함량비 ($R_w=0.43$)인 주형에 비해 실리카 바인더의 상전이와 실리카 바인더와

내화재료간의 선형열팽창계수차이가 주형의 강도 저하에 미치는 영향은 극히 적음을 예상할 수 있으며, Ruser가 제시한 모델에서 보는 바와 같이 아직 주형강도의 최고점이

나타나지 않은 것으로 판단된다. 따라서 $R_w=0.43$ 을 제외한 주형은 실제 주조 온도(약 1500°C)에서도 주형의 강도를 유지할 수 있을 것으로 판단된다.

3.2. 소성온도에 따른 주형시편의 미세구조 변화

실리카 졸/지르콘 함량비가 $R_w=0.33$ 인 주형 시편의 강도변화(Fig. 2 참조)의 원인을 고찰하고자 소결 온도에 따른 1차 코팅 층의 표면 미세조직을 관찰하여 Fig. 4에 나타내었으며, Fig. 5에서의 주형의 비표면적과 Fig. 6에서의 기공도 측정 결과와 연계하였다.

871°C에서 3시간 동안 소성된 주형의 1차 코팅 표면층의 미세조직을 관찰한 결과 소성 온도에 따라 실리카 바인더가 지르콘 입자와 결합하고 있으나 부분적으로 실리카 바인더 겔 층에 미세균열이 다량 생성된 것을 알 수 있다. 573°C~871°C 영역에서 실리카 바인더는 계에 가해진 열 에너지에 의해 부분적으로 실리카의 팽창과 수축이 일어나며, 이때 Si-O-Si 결합이 끊어지지 않는지만 냉각 시 급격한 변화를 일으키게 된다. 이러한 변화는 Fig. 5와 6에서도 시한 결과에서도 알 수 있다. 즉 871°C에서 3시간 동안 소성한 주형의 비표면적과 기공도 값을 다른 조건들과 비교해 보았을 때 비표면적은 크지만 기공도는 1100°C와 1200°C에서 소결한 주형에 비해 오히려 낮게 나타났다. 이러한 결과는 871°C에서 소성 후 로냉하는 과정에서 발생하는 실리카의 팽창과 수축에 의해 지르콘 내화물의 입계에 결합하고 있는 실리카 바인더의 온도에 따른 열적특성과 관계하는 것으로 추측될 뿐 이에 대한 상세한 원인을 확인할 수 없었다.

한편 871°C에서 3시간 동안 예비소성 후 1100°C~1400°C에서 3시간 동안 소결한 주형 시편들의 미세조직을 관찰한 결과, 소결온도가 증가할수록 1차 코팅 표면층에서 미세조직의 치밀화가 진전됨을 알 수 있다. 또한 치밀화에 따른 주형의 비표면적이 감소됨을 Fig. 5에서 알 수 있다. 그러나 1100°C와 1200°C의 소결 조건에서 주형의 Primary 표면층에서의 미세균열이 증가하였다. 이러한 미세균열의 증가의 원인은 1100°C~1200°C의 온도는 실리카 바인더가 크리스토팔라이트로 전이되는 영역으로서 Si-O-Si의 결합이 끊어지게 된다. 이러한 이온들간의 재배열에 의한 비가역적 과정인 실리카의 전이는 주형의 가열과 냉각 시 주형의 특성에 직접적으로 영향을 미치게 된다. 따라서 이러한 이유로 1100°C~1200°C의 소결 조건에서 미세균열의 수가 증가한 것으로 생각된다. 그리고 미세균열의 또 다른 주원인은 주형의 가열과 냉각시 내화물 재료간의 열팽창계수차이에 의해 지르콘 입자와 실리카 바인더간의 입계 균열이 야기된 것으로 판단된다.

실리카 졸/지르콘 함량비가 $R_w=0.33$ 인 주형 시편을 1300°C 이상에서 소결한 경우 실리카 바인더의 미세 균열은 발생하지 않았으며 지르콘 입자는 실리카 바인더와 강하게 결합하고 있음을 알 수 있다. 이것은 Fig. 2에서 도시한 주형의 상온강도 측정 결과와 상응한다. 또한 치밀화에 따른 비표면적과 기공도 감소를 Fig. 5와 Fig. 6으로부터 알 수 있다. 결과적으로 $R_w=0.33$ 인 주형의 균일한 미세조직

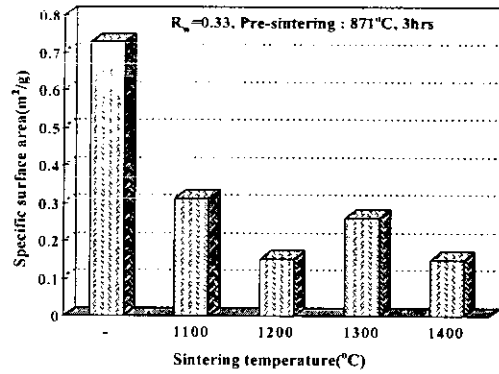


Fig. 5. Relationship for specific surface area and sintering temperature.

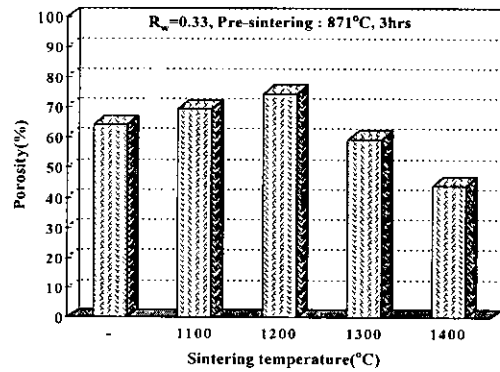


Fig. 6. Relationship for porosity and sintering temperature.

형성을 위해 지르콘 주형의 소결 온도는 1300°C 이상이 유리할 것으로 판단된다.

3.3. 실리카 바인더의 함량비에 따른 주형시편의 미세구조 변화

Fig. 7은 소결온도가 1400°C인 경우 실리카 졸/지르콘 함량비(R_w)에 따른 강도변화를 고찰하기 위해 R_w 가 0.18~0.43인 슬러리 혼합비로 준비하여 제작된 각각의 주형 시편을 1400°C에서 3시간 동안 소결한 후 관찰한 시편의 1차 표면층과 단면의 미세조직이다. Fig. 7의 (a)에서 보는 바와 같이 실리카 바인더 함량이 소량인 경우 내화물 입자들의 결합력이 충분하지 못하여 치밀한 미세조직을 부여하기 위해서는 보다 높은 소결온도가 필요하다. R_w 값이 0.18에서 0.33으로 증가함에 따라 지르콘 입자와 실리카 바인더간의 치밀화가 진전됨을 알 수 있으며, 이는 Fig. 2에서 나타난 상온강도의 증가 현상과도 일치한다.

한편 Fig. 7(d)에 나타난 바와 같이 실리카 바인더 함량이 과량인 경우에는 오히려 주형에 수십µm 크기의 기공이 분포된 불균일한 미세조직이 형성됨을 알 수 있는데, Fig. 2에 나타난 강도 감소의 원인임을 알 수 있다.

또한 Fig. 8와 Fig. 9의 R_w 에 따른 비표면적과 기공도 변화에서도 이러한 현상을 알 수 있다. 즉, R_w 가 0.33인 주형의 비표면적과 기공도가 가장 낮은 값을 나타내었다. 이것은 다른 조성의 주형에 비해 소결 중 치밀화가 더욱 진전되었음을 의미하며, 그 결과 Fig. 7(c)에서의 치밀한 미세

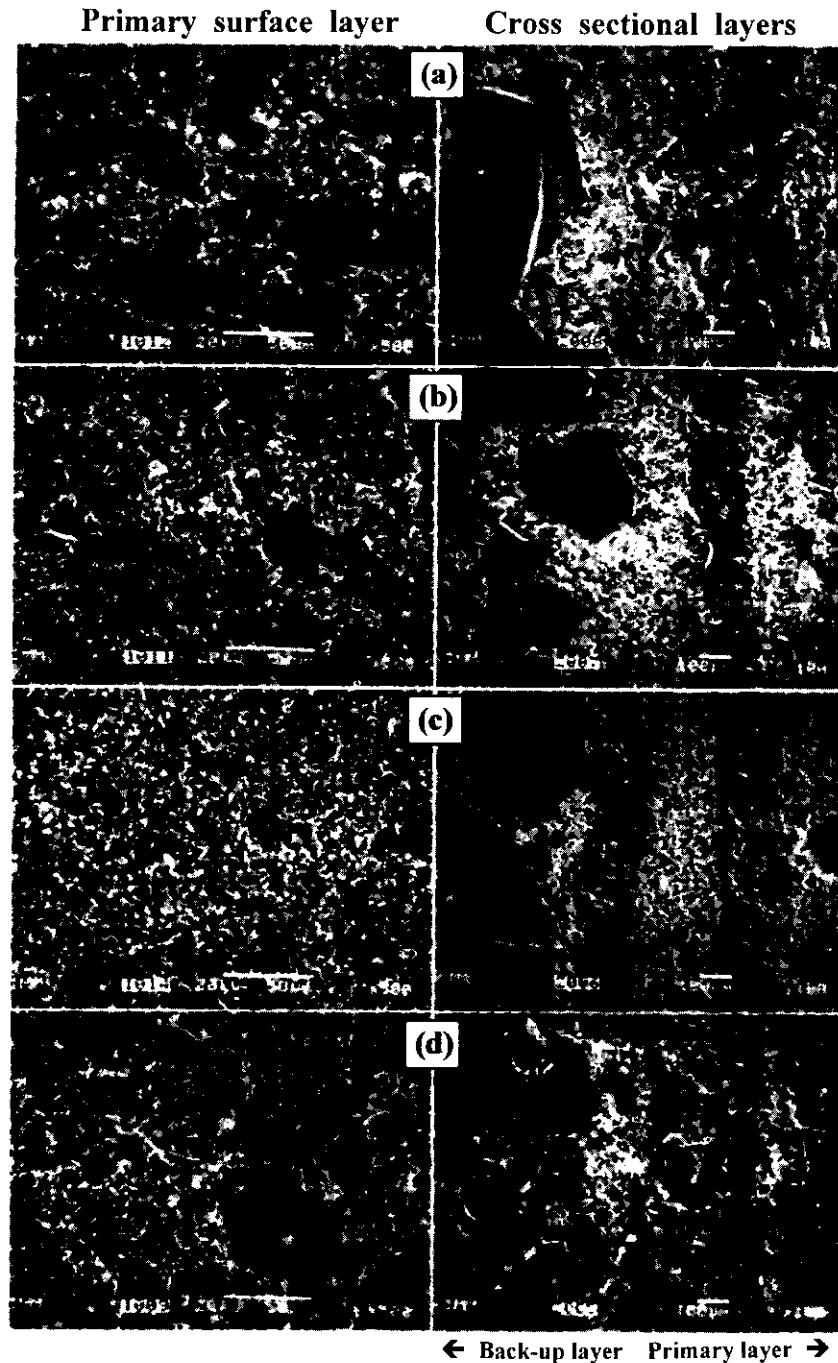


Fig. 7. Morphological evolution on the mold surface and cross section of the mold specimen with the ratio of R_w . [(a) 0.18, (b) 0.25, (c) 0.33, (d) 0.43]. (pre-sintering : at 871°C for 3 hours, sintering : at 1400°C for 3 hours).

조직과 Fig. 2에 나타난 높은 강도가 얻어지는 것으로 판단된다.

이상의 결과로부터 니켈기 초내열합금의 방향성응고용 주형의 제작에 있어서 실리카 졸/지르콘 함량비(R_w)를 정량적으로 제어하는 것이 주형 특성의 향상에 필수적임을 알 수 있다. 즉, 동일한 소결 조건에서 실리카 졸/지르콘 함량비(R_w)에 따른 강도와 미세조직 등의 결과를 조합하여 보았을 때, 지르콘 주형의 최적 실리카 졸/지르콘 함량비 R_w 가 0.33인 조건에서 치밀한 미세조직을 지니면서 강도가 우수한 주형을 얻을 수 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

니켈기 초내열합금의 방향성응고를 위하여 지르콘계 주형의 제조 시 내화물의 점결제로 사용되는 콜로이달 실리카 바인더의 함량이 주형강도에 미치는 영향을 고찰하였다. 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 생형 (green body)의 강도는 실리카 졸/지르콘 무게비(R_w)에 비례하여 증가하였다.
- 2) 소결온도가 1300°C 이하인 경우, 실리카 졸/지르콘 무게비가 증가함에 따라 소결된 주형의 강도가 증가하였고

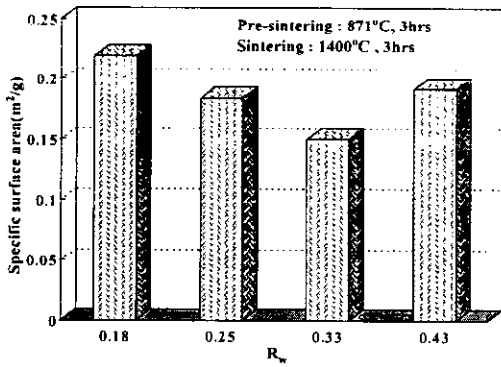


Fig. 8. Relationship for specific surface area and the ratio of R_w.

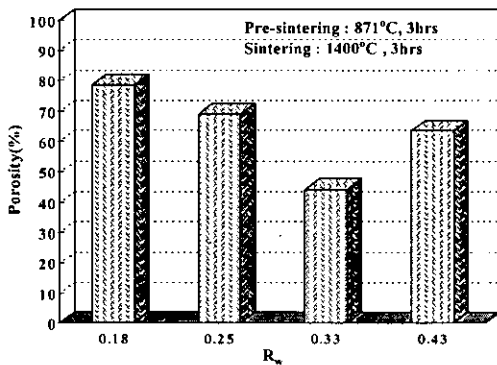


Fig. 9. Relationship for porosity and the ratio of R_w.

보다 치밀한 미세조직을 얻었다.

3) 실리카 졸/지르콘 무게비(R_w)가 0.43인 조건을

1400°C에서 3시간 동안 소결시킨 경우에는 주형강도와 치밀화 정도가 오히려 감소하였다. 이는 소성 중 내화물 입자와 실리카 바인더간의 열팽창계수 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

4) 정밀주조용 지르콘 주형 제작에 있어서 슬러리의 침적 용이성과 소결시 실리카와 지르콘과의 결합성을 위한 최적의 R_w값은 0.33인 것으로 나타났다.

참고 문헌

1. Valette and YaRood, U.S. Pat. No. 5,223,030 (1991).
2. Wilhelm, U.S. Pat. No. 4,080,214 (1976).
3. Khmelev et al, U.S. Pat. No. 4,212,677 (1978).
4. Elkachouty, U.S. Pat. No. 4,996,084 (1989).
5. Guerra, Jr., U.S. Pat. No. 5,824,730 (1993).
6. A.D. Kington, U.S. Pat. No. 4,989,667 (1991).
7. Sturgis, U.S. Pat. No. 4,996,175 (1991).
8. Guerra, Jr., U.S. Pat. No. 6,020,415 (1997).
9. Feagin, U.S. Pat. No. 5,944,088 (1997).
10. Chin et al, U.S. Pat. No. 5,335,717 (1992).
11. R.L. Rusher, *AFS Cast Metals Res. J.*, 10[4], 149 (1974).
12. R.L. Rusher, *AFS Cast Metals Res. J.*, 11[1], 21 (1975).
13. J.W. Kim, D.H. Kim, S.M. Seo, C.Y. Jo, S.J. Choe, and J.C. Kim, *Kor. J. Mat. Res.*, 9[9], 865 (1999).