論 文

티타늄 용탕의 산화칼슘 및 흑연과의 반응 및 기포 결함의 형성에 미치는 압력의 영향

배창근 · 권해욱

The Reactions of the Ti Melt with CaO and Graphite and the Effect of Pressure on the Formation of Gas Porosity

Chang-Gun Bae and Hae-Wook Kwon

Abstract

Titanium was melted in the CaO-coated alumina crucible and the reaction between the melt and the coating layer was negligible. The volume fraction of the gas porosity was decreased with increasing pressure and the sound bar castings with no porosity was obtained under the Ar atmosphere of the pressure of 300 kN/mm^2. The surface of the casting obtained from CaO-coated graphite mold was slightly rougher than that from graphite without coating. The reaction product of titanium melt with the layer of CaO was mainly titanium oxide and that with graphite crucible was titanium cabide with small amount of titanium nitride.

(Received April 3, 2000)

1. 서 론

티타늄은 밀도가 4.54 g/cm^{3}로 비교적 낮고 알루미늄(2.71 g/cm^3)과 철(7.87 g/cm^3)의 중간 정도의 값을 가진다. 중량에 대한 강도(비강도)가 크고 고온 특성이 우수하며 내식성이 뛰어난 재료이다. 따라서 우주 항공 공업, 화학 공업, 식품 공업 및 스포츠 산업 분야 등에서 많이 사용되고 있으며 수요가 늘어나고 있다.

그러나 티타늄과 그 합금의 용해는 티타늄의 융점이 1688°C[1]로 매우 높고 산소, 질소 및 탄소와 같은 침입형 원소와 반응성과 친화력이 매우 크기 때문에 생산하는 데에 어려운 점이 많다. 특히 용융 상태에서는 활동도가 너무 높으므로 용탕을 제어하기가 매우 어렵다.

티타늄 및 티타늄 합금의 용해법으로는 플라즈마 아아크 용해법(plasma arc melting), 레비테이션법(levitation), 아아크 스컬 용해(arc skull melting) 및 유도 스컬 용해법(induction skull melting) 등이 있다[2,3]. 대부분의 티타늄 및 그 합금 주조품은 진공에서 소모성 전극을 수냉식 구리 도가니에 아아크 용해하여 주형에 주입하는 스컬 주조법(skull casting process)으로 생산한다. 이 방법은 오염을 방지할 수 있는 매우 효과적인 방법이다. 그러나 소모성 전극을 엄격하게 조정하여 제조하여야 하고, 균일한 합금을 제조하기 위하여 주의 깊게 제어하여 재용해하여야 하며 전력 소모가 많다. 따라서 이 방법으로 용해할 때 단위 무게당 용해비는 주강의 약 2배 그리고 알루미늄의 약 10배로 매우 높아 경비가 많이 들고 적용할 수 있는 분야가 극히 제한되고 있다.

유도 용해법은 다른 용해법에 비하여 장점이 많다. 용탕을 고온에서 유지시킬 수 있으며 덩어리, 가공칩, 판, 게이트 및 압탕 또는 스폰지 등 여러 가지 형태의 장입물을 용해할 수 있다[4]. 그리고 여러 가지의 분위기를 적용할 수 있으며 진공에서 고압에 이르기까지 다양하게 압력을 변화시킬 수 있다. 또한 용해 중 용탕이 매우 심하게 교반되어 용탕과 용탕의 온도가 균일하며 융점이 높은 재료를 용해하기 쉽고 고온에서 합금 원소를 첨가하기 쉽다. 따라서 본 연구에서 티타늄을 용해하기 위하여 이 방법을 선택하였다.

생석회(CaO)는 다른 일반적인 산화물 내화재료에 비

영남대학교 공과대학 재료금속 공학부 (School of Mat. Sci. & Eng., Yeungnam University)

하여 열역학적으로 매우 안정하고 지르코니아나 이트리아보다 가격이 싸기 때문에 좋은 내화재료로 생각되어 선택하였다[5,6]. 그리고 본 연구에서는 기초 및 응용 실험을 통하여 티타늄 주조 제품을 생산하기 위한 기초 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 진공 유도 용해 장치

직경 800 및 길이 1300 mm의 원주형 진공 용기 내에 유도 코일을 장착시킨 진공 유도 용해로를 제작하여 사용하였으며 개략도는 그림 1에서 보이는 바와 같다[7]. 진공 용기의 입구에는 O-링으로 밀폐되는 문을 부착시켰으며 반대편에는 내경 25 mm의 관을 부착시켜 진공 펌프를 연결하였다. 그리고 이 관에 T-형태의 관을 사용하여 호스로 아르곤 기체 용기를 호스로 연결시켰으며 진공 게이지, 압력계 및 배기용 밸브를 부착시켰다.

내부에는 외경 10 mm의 동관으로 제작한 직경 200 mm 회전수 10의 유도 코일을 장착하였으며 이 유도 코일에 15 kw 및 10 kHz 용량의 Pillar사 제작 고주파 전원 발생 장치를 연결하였다. 이 유도 코일은 기계적 밀폐 장치를 이용하여 외부와 차단시켰으며 회전시켜 출탕할 수 있다. 그리고 진공 배기 후 아르곤을 취입하여 압력을 0.05~300 kN/mm^2 범위에서 변화시킬 수 있다.

2.2 용해 및 주조

용해 및 주입을 하는 동안 강도를 충분히 유지할 수 있도록 내경 120, 두께 5 및 깊이 250 mm의 알루미나 도가니를 사용하였으며 이 도가니의 내벽에 Duksan Pure Chemical사 제조 일반 시약 등급의 산화 칼슘으로 약 10 mm 두께의 산화 칼슘층을 형성시켰다[4,5]. 즉, 산화 칼슘 분말을 도가니와 금속 포머(former)사이의 공간에 채워 넣고 다진 후 1200°C의 온도에서 3시간 소결한 후 진공용기 내에 보관하였다.

개략적인 용해 및 주조 과정은 그림 2에서 보이는 바와 같다. 내부 표면에 산화 칼슘층을 형성시킨 알루미나 도가니를 석면 천으로 싸서 진공 용기 내의 유도 코일에 장착하고 500 g의 공업용 순수 티타늄 스폰지를 압착한 케이크를 장입하였다. 진공 용기를 닫고 진공 펌프를 가동하여 진공 배기시켰다. 이 때 진공도는 약 0.05 kN/mm^{2}였다.

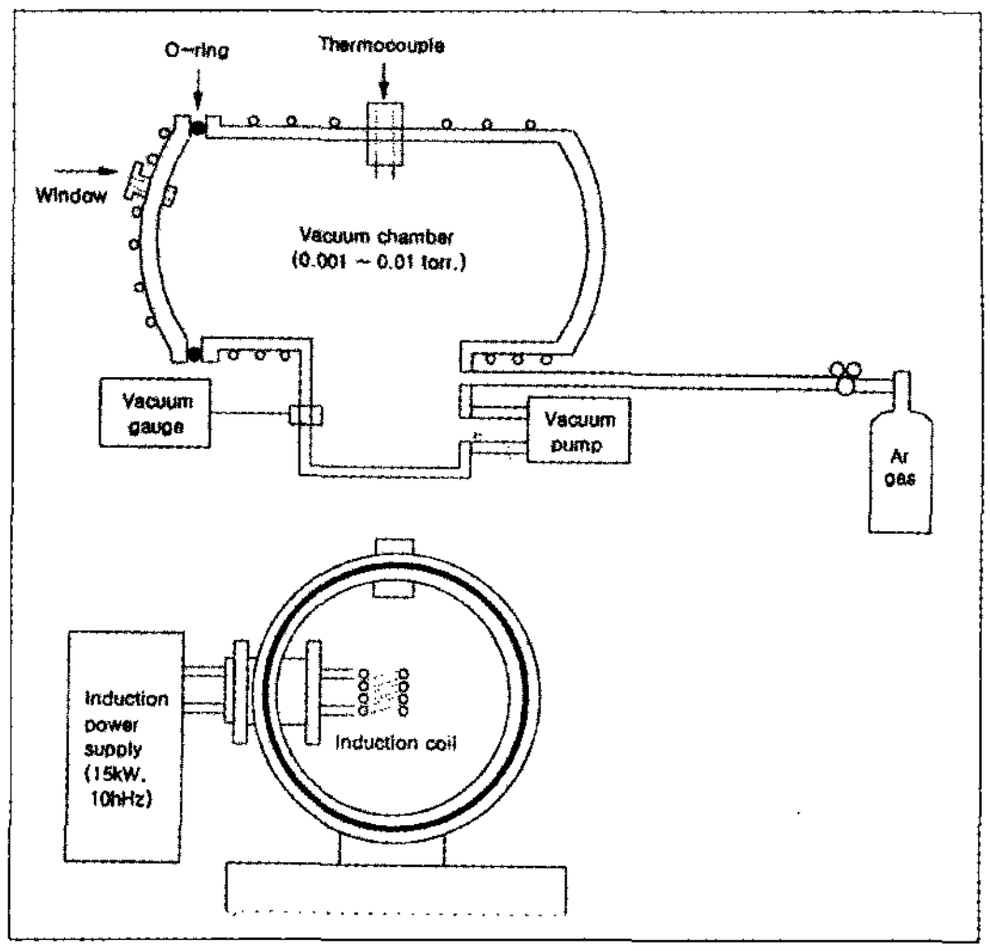


Fig. 1. Vacumn induction melting furnace.

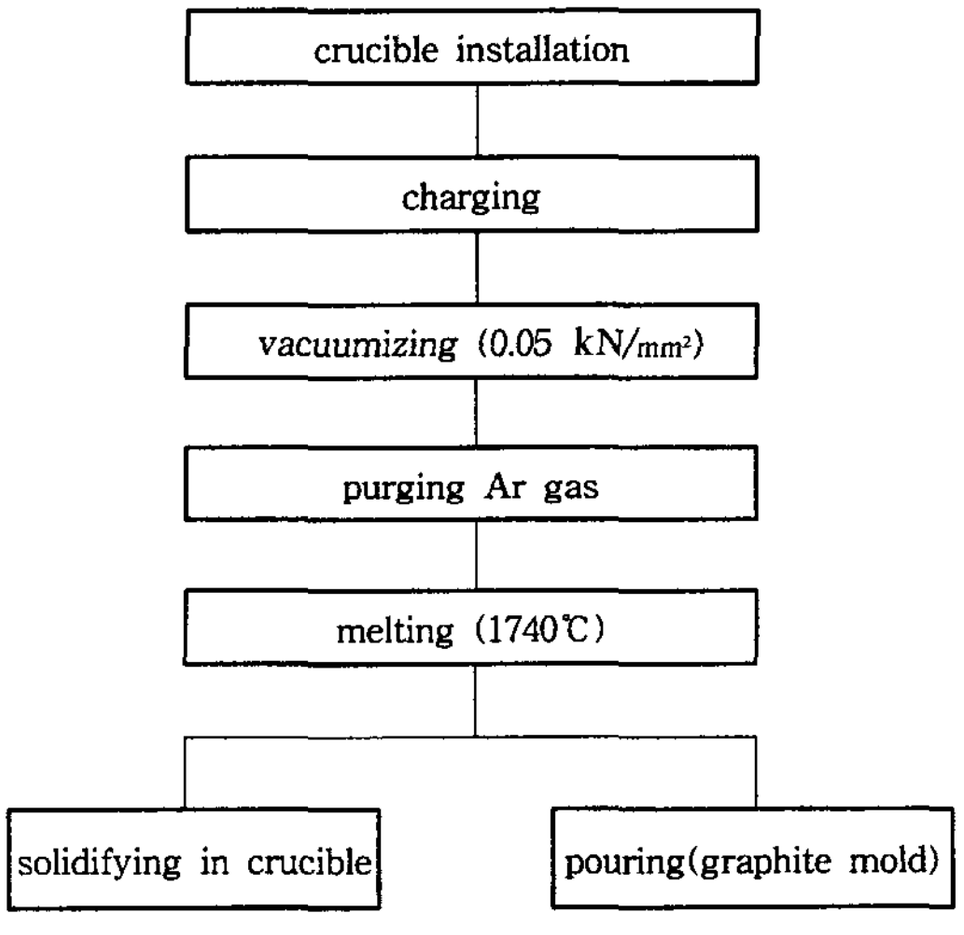


Fig. 2. Experimental procedure.

아르곤을 취입하여 원하는 압력으로 조절한 다음 고주파 유도 전원 장치를 가동하여 용해하였다. 과열 온도를 약 50°C로 하여 약 1740°C의 온도에서 주형에 주입하였다.

2.3 용탕과 도가니 내의 산화 칼슘층의 반응성 시험

0.05 kN/mm^{2}의 진공도에서 티타늄을 용해한 다음 1740°C로 승온시켜 10 분간 유지한 다음 냉각 및 응고시켜 용탕과 도가니 내의 산화 칼슘층과의 반응성을 시험하였다.

2.4 아르곤 분위기의 압력과 주형 도포층의 영향

먼저 아르곤 분위기의 압력의 주조품의 표면과 기포 결함의 형성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 직경 25 및 길이 130 mm 봉형 시편을 얻을 수 있는 흑연 주형을 사용하여 0.05~300 kN/mm^{2}의 범위에서 100 kN/mm^2 간격으로 아르곤 압력을 변화시키면서 주조하였다. 그리고 알코올에 산화 칼슘을 분산시킨 도포액을 붓으로 주형 표면에 도포한 후 불을 붙여 알코올 및 수분을 제거하였다. 티타늄을 용해한 후 이와 같이 산화 칼슘을 도포한 주형에 주입하여 도포층의 주조품이 표면과 기포 결함에 미치는 영향을 조사하였다.

2.5 거시 조직 및 광학 현미경 조직 관찰

먼저 도가니에 형성시킨 산화 칼슘층과 용탕 사이의 반응성을 조사하기 위한 시편을 얻었으며 시편의 표면을 관찰하였다. 그리고 이 시편을 수직으로 절단하여 절단면을 연마지로 연마한 다음 기포의 모양과 분포를 관찰하였다.

흑연 주형과 산화 칼슘을 도포한 주형에 용탕을 주입하여 얻은 직경 25 및 길이 130 mm 크기의 봉형 시편의 바닥(0 mm) 그리고 바닥으로부터 32, 64 및 96 mm 위치에서 절단하였다. 그리고 연마지로 2000번까지 연마한 후 기포의 크기와 분포를 관찰하였다. 화상 분석 장치를 이용하여 각 위치에서의 기포의 부피 분율을 측정하였다. 그리고 에탄올, n-부틸 알코올 및 과염소산(perchloric acid, $HClO_4$)을 각각 60, 35, 및 5%의 부피 비율로 혼합한 전해액을 사용하여 0°C의 온도, 58V의 전압 및 150~200 mA의 전류 조건에서 45초간 전해 부식시켜 광학 현미경으로 관찰하였다.

2.6 주사 전자 현미경 조직 검사 및X-선 회절 시험

도가니에 형성시킨 산화 칼슘층과 용탕 사이의 반응층 및 주형과 용탕 사이의 반응층의 조직을 관찰하기 위하여 각 시편의 표면층을 포함하는 부위를 절단, 마운팅 및 연마하여 100배의 배율에서 주사전자 현미경으로 관찰하였다. 그리고 반응 생성물을 분석하기 위하여 도가니에 형성시킨 산화 칼슘층과 용탕 사이의 반응층 및 각 주조 시편의 표면으로부터 분말을 채취하여 X-선 회절 시험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

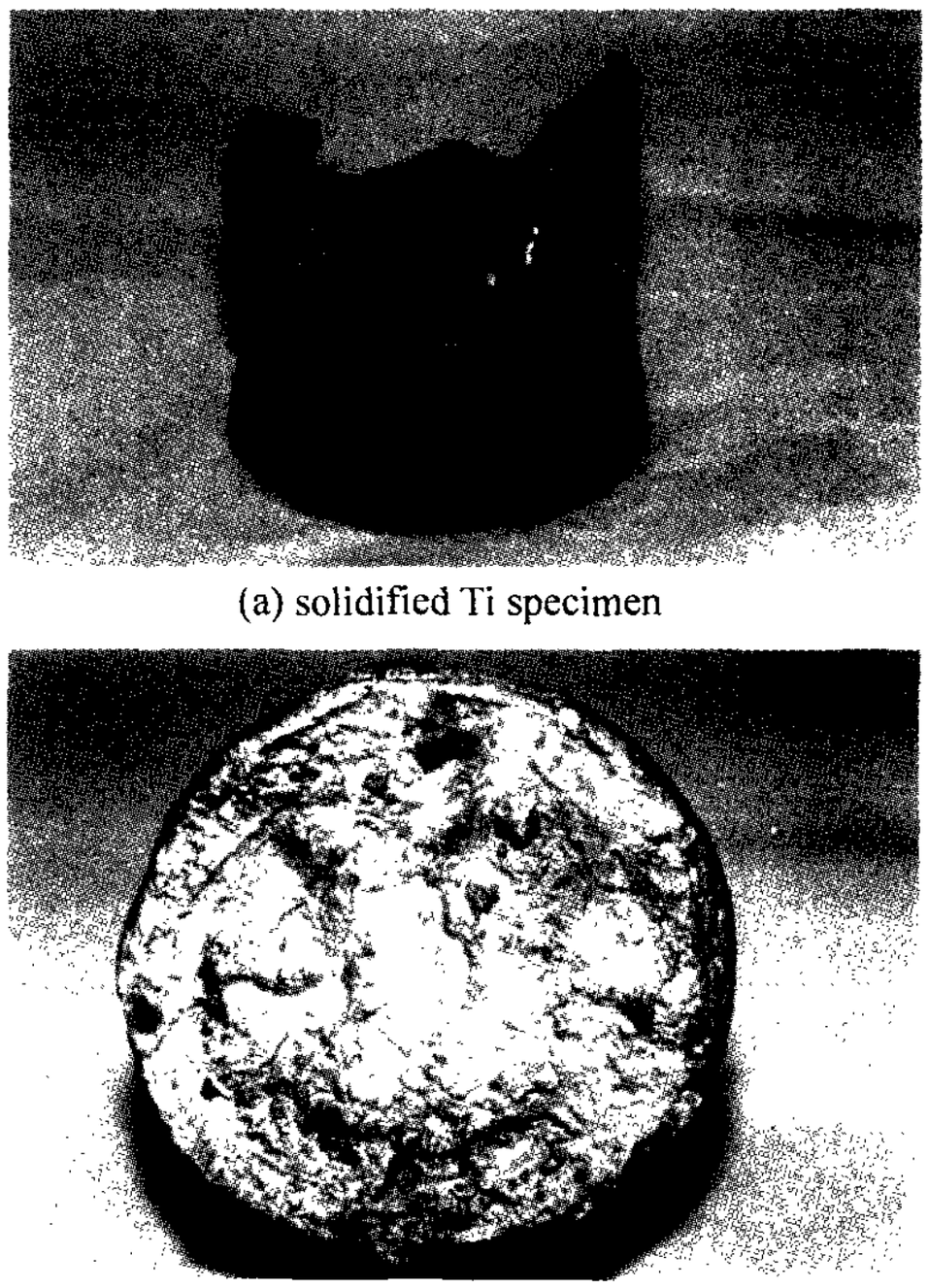
3.1 용탕과 도가니 내의 산화 칼슘층의 반응성 및 기포의 형성

용탕과 도가니의 산화 칼슘층 사이의 반응을 조사하기 위하여 0.05 kN/mm^{2}의 진공에서 티타늄을 용해한 후 1740°C의 온도에서 10 분간 유지시킨 후 냉각 및 응고시켜 얻은 시편의 전체 모양과 바닥의 표면은 그림 3에서 보이는 바와 같다. 반응이 심하게 일어나지는 않았으며 표면층도 비교적 양호하였다.

이 시편 내의 기포의 분포를 관찰하기 위하여 가운데를 수직으로 절단하였다. 절단면을 연마하여 기포의 모양과 분포를 관찰하였으며 그림 4에서 보이는 바와 같다. 티타늄 용탕 내의 수소의 용해도는 매우 높으며 융점에서 고상과 액상의 용해도의 차이는 매우 크다. 응고할 때에 수소 농도는 고상의 용해도를 넘게되어 기포가 형성하였을 것이다. 더욱이 압력이 0.05 kN/mm^{2}인 진공 분위기였으므로 형성하는 기포의 부피가 매우 팽창하여 큰 기포가 형성한 것으로 생각된다.

3.2 봉형 주조품의 표면에 미치는 도포층의 영향

압력 300 kN/mm^2 의 아르곤 분위기에서 산화 칼슘



(a) solidified Ti specimen

(b) bottom surface

Fig. 3. Solidified Ti specimen in the crucible coated with CaO

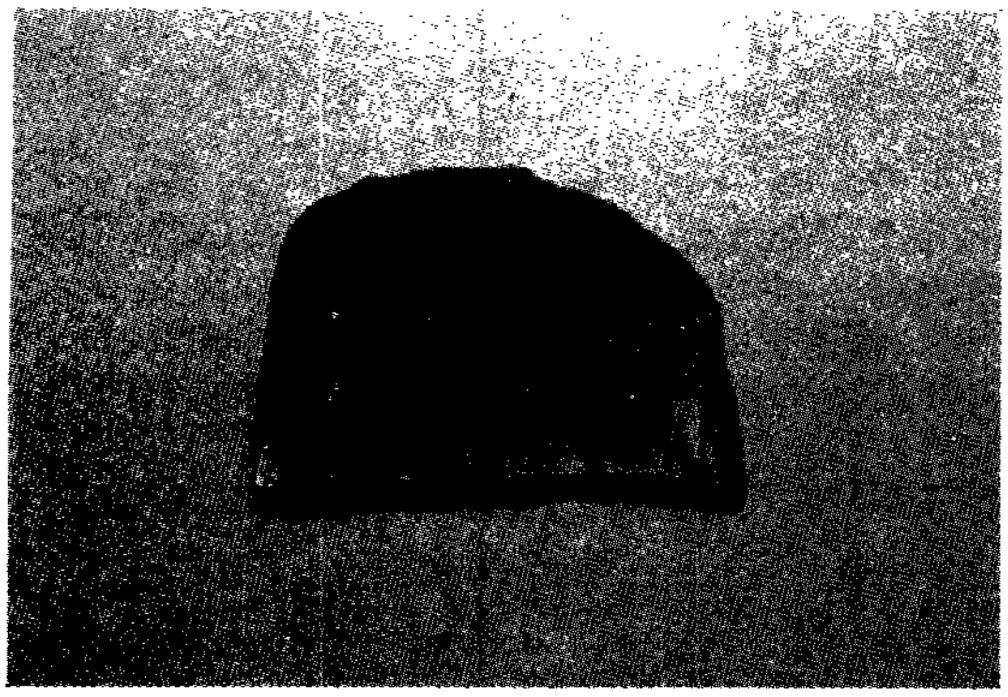
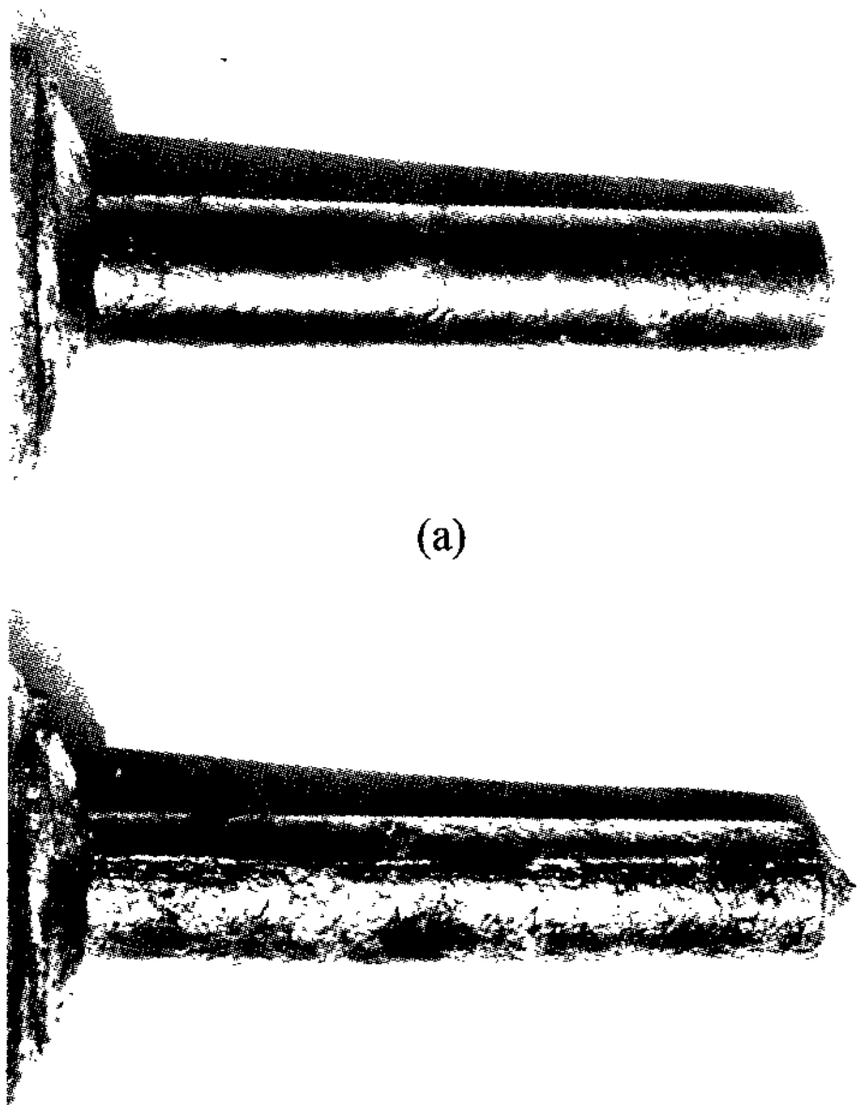


Fig. 4. Vertical-section of the solidified Ti specimen in the crucible coated with CaO

을 도포하지 않은 흑연 주형과 산화 칼슘을 도포한 흑연 주형에 용탕을 주입하여 얻은 시편은 그림 5에서 보이는 바와 같다. 외부의 주조 결함은 없었으며 건전한 봉형 주조품을 얻었다.

흑연 주형에 주조한 시편의 표면은 흑피 조직을 나타내었으며 이는 표면층으로부터 얻은 분말을 X-선 회절 실험하여 얻은 결과, 그림11, (b),로 미루어 보아 탄화 티타늄이 형성하였기 때문일 것으로 생각되었다. 그리고 그 표면은 비교적 매끈하였다. 산화칼슘을 도포한 주형에 용탕을 주입하여 얻은 시편의 표면은 금속 광택을 어느 정도 나타낼 정도로 반응층은 얇게 형성하였음을 알 수 있으나 표면이 상대적으로 거칠게 나타났다. 우선 진공 또는 아르곤 분위기에서 용해 및 주조하였다고는 하나 여전히, 분압이 낮기는 하지만, 산소가 존재할 것이기 때문에 산화 피막이 형성하였을 것이다. 산화 칼슘을 도포한 흑연 주형에 용탕을 주입하여 얻은 시편의 표면 조도가 산화 칼슘을 도포하지 않은 흑연 주형으로부터 얻은 시편의 표면 조도보다 큰 것으로 미루어보아 산화 칼슘은 도포한 주형의 표면적이 더 클 것이다. 또한 두 가지 주형으로부터 얻은 시편 내의 아르곤 분위기의 압력에 따른 내부 기포의 분포, 그림 7(a) 및 (b),를 비교하여 보면 산화 칼슘을 도포한 흑연 주형에 주조하여 얻은 시편 내의 기포의 부피 분율이 더 크며 0.05 kN/mm^2 의 진공 분위기에서 주조한 시편의 경우에는 분별하기 어려우나 100 및 200 kN/mm^{2}의 아르곤 분위기의 압력하에서 주조한 시편의 경우에는, 산화 칼슘을 도포하지 않은 흑연 주형에 주조한 시편은 그렇지 않으나, 기포가 표면쪽에 분포한 것으로 보아 산화 칼슘 도포층의 표면



(a)

(b)

Fig. 5. Ti bar castings obtained from the graphite mold, (a), and that coated with CaO, (b), under the argon atmosphere of the pressure of 300 kN/mm^2

에 의하여 기포의 핵생성이 촉진되었을 것으로 생각되었다.

3.3 기포 결함에 미치는 아르곤 분위기의 압력과 도포층의 영향

0.05 kN/mm^{2}의 진공에서 용해한 후 진공에서 흑연 주형이나 산화 칼슘을 도포한 흑연 주형에 주입한 경우에는 주조품 내에 기포가 매우 심하게 형성하였다. 따라서 주조품 내의 기포 결함을 제거하기 위하여 용해 주입시 고압의 아르곤 분위기에서 용해 주입하고자 하였으며 그 압력을 0.05~300 kN/mm^{2}의 범위에서 100 kN/mm^{2}기압 간격으로 변화시켰다. 얻은 주조품의 바닥, 바닥으로부터 32, 64 및 96 mm의 4위치의 면을 각각 절단 연마하여 거시 조직을 관찰하여 기포의 양과 분포를 비교하였으며 그 결과는 표 1 및 그림 6에서 보이는 바와 같다.

각 시편의 기포의 평균 부피 분율의 변화는 그림 7에서 보이는 바와 같다. 흑연 주형에 용탕을 주입하여 얻은 주조품 내의 기포의 부피 분율이 산화 칼슘을 도포한 주형으로부터 얻은 경우에 비하여 낮았고 두 가지 경우 모두 아르곤 압력이 증가할수록 기포의 부피

Table 1. Effect of the pressure of argon atomosphere on the volume percent of gas porosity in the titanium bar casting, vol%.

(a) *casting obtained from graphite mold*

positon from bottom(mm) \ pressure of Ar atmosphere (kN/mm^2)	0.05	100	200	300
0	17.44	0.40	0.15	0.05
32	30.89	0.68	0.28	0.22
64	10.49	0.73	0.07	0.22
96	11.92	0.66	0.29	0.20
average	11.69	0.62	0.20	0.17

(b) castings obtained from CaO-coated graphite mold

positon from bottom(mm) \ pressure of Ar atmosphere(kN/mm^2)	0.05	100	200	300
0	61.66	0.89	0.83	1.09
32	45.78	1.21	1.44	0.46
64	31.94	3.14	0.63	0.59
96	10.19	3.69	0.59	0.54
average	37.39	2.23	0.87	0.67

분율은 크게 감소하였으며 300 kN/mm^2의 고압의 아르곤 분위기에서 내부 기포 결함이 없는 건전한 주조품을 얻었다. 주조할 때 외압이 매우 높으므로 수소가 고체 내에 고용되었을 것으로 생각된다.

0.05 kN/mm^2의 진공에서 주입한 시편의 경우를 보면 흑연 주형에 주입한 경우에는 바닥에서 얻은 시편의 경우보다 바닥으로부터 32 mm 위치에서 얻은 시편의 경우에 기포의 부피 분율이 더 컸으며 위쪽으로 갈수록 감소하였다. 그러나 산화 칼슘을 도포한 주형에 주입한 경우에는 바닥에서 얻은 시편의 경우 기포의 부피 분율이 가장 컸으며 위쪽으로 갈수록 감소하는 경향을 보였다. 흑연 주형에 주입한 경우에는 초기에 바닥 쪽으로 열이 빠져나감에 따라 위쪽으로 응고가 진행되면서 기포가 핵생성하여 성장하다가 빠른 응고로 인하여 기체가 빠져나가지 못하고 남았을 것이다. 산화 칼슘을 도포한 주형에 주입한 경우에는 도포 산화 칼슘 표면 층이 거칠어서 기포의 핵생성을 촉진시킨 것으로 생각하며 역시 빠른 냉각 및 응고로 인하여 아래쪽에서 발생한 기체가 빠져나가지 못하였을 것이다. 그리고 동일한 조건에서 흑연 주형과 산화 칼슘을 도포한 흑연 주형에 주입하여 얻은 주조품의 거시 조직

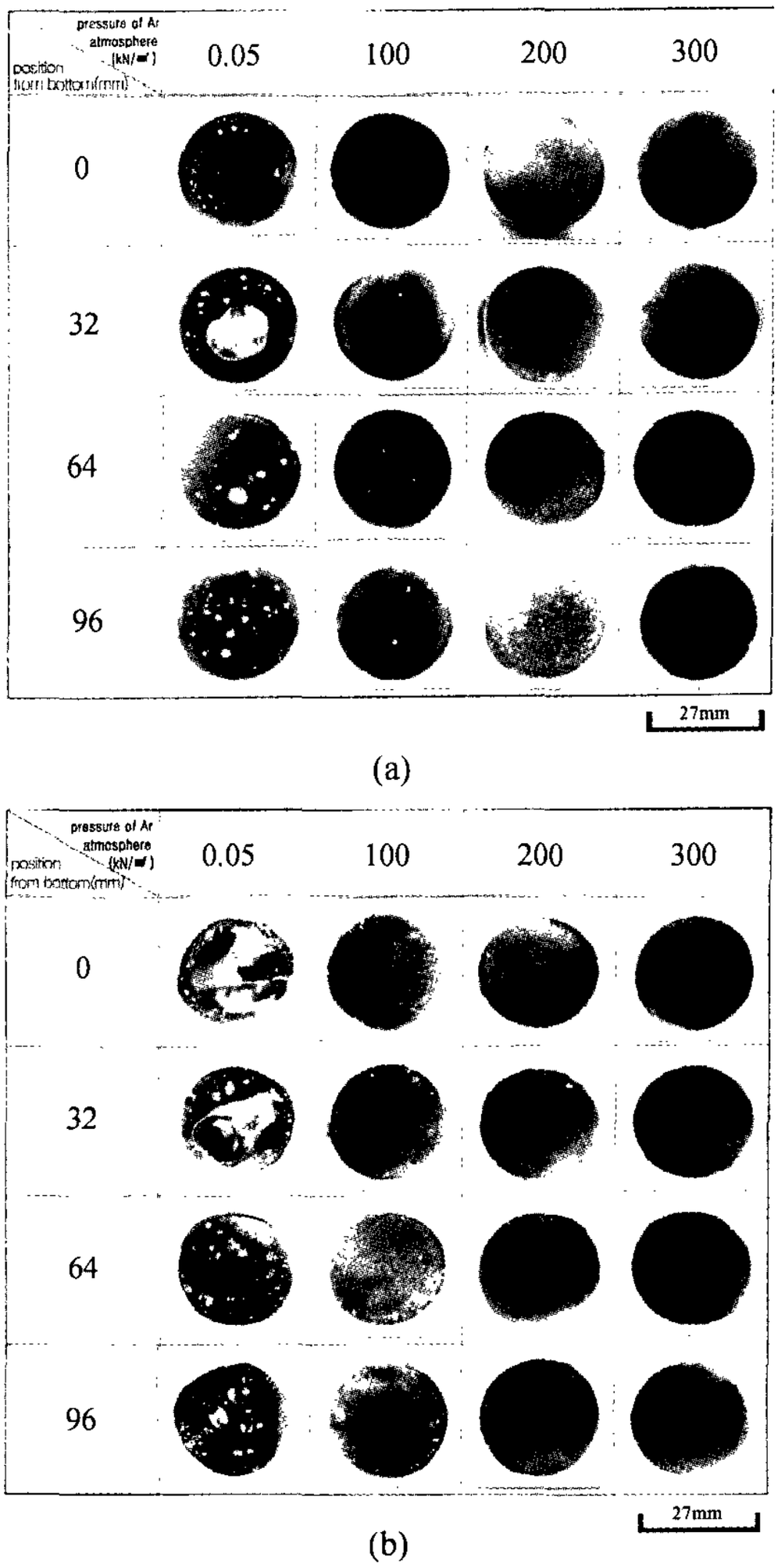


Fig. 6. Macrostructures of the cross-sections of Ti-bar cast specimens poured into graphite mold, (a), and that coated with CaO, (b).

을 비교해 보면 후자의 경우에 주조 표면 층 근처에 기포가 존재함을 알 수 있었다.

3.4 광학 현미경 조직

200 kN/mm^2의 압력의 아르곤 분위기에서 흑연 주형에 주입하여 얻은 봉형 시편의 바닥으로부터 32 mm 위치에서 얻은 조직은 그림 8에서 보이는 바와 같다. 공업적으로 순수한 화학적 조성이므로 응고 후 고체 상태에서 변태 하여 형성한 전형적인 렌즈 모양의 α결정립 조직을 나타내었다[8].

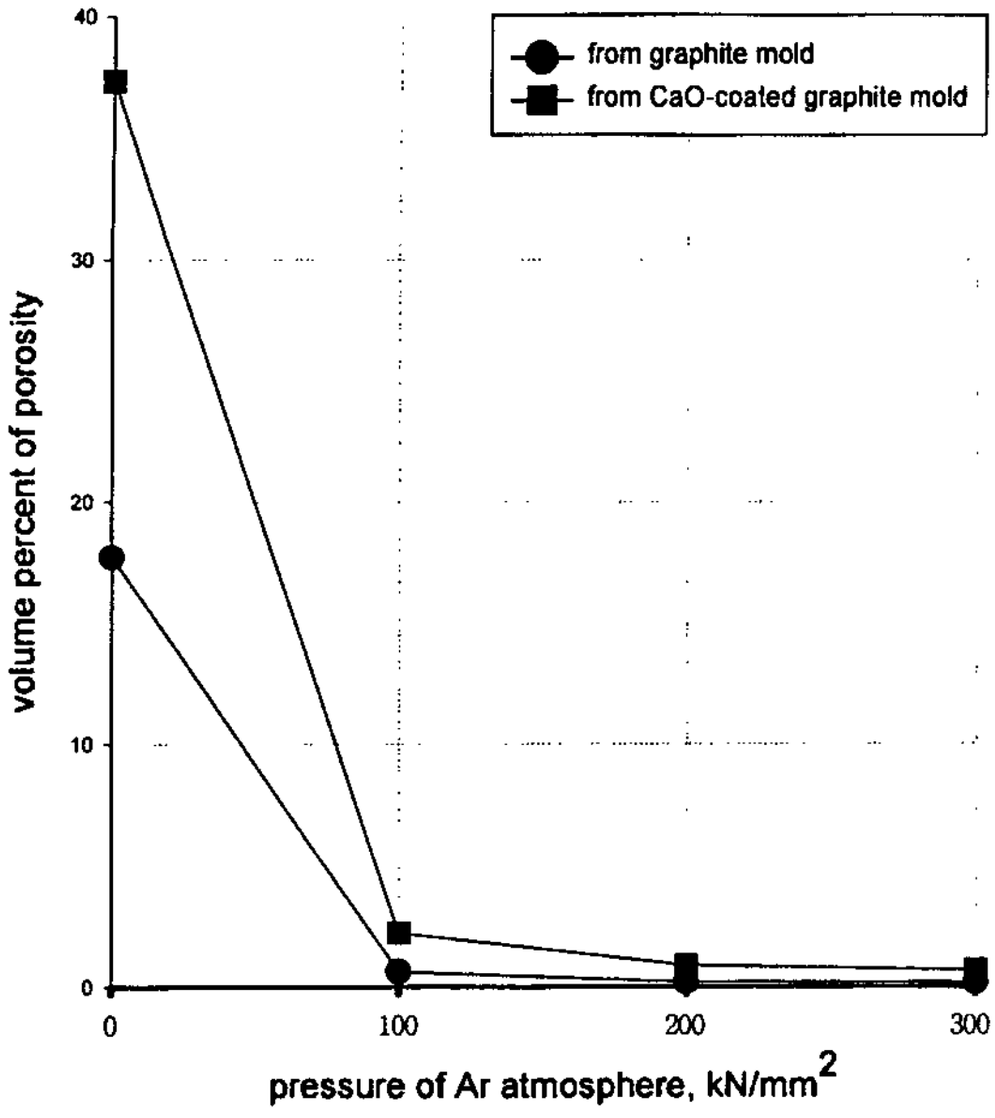


Fig. 7. Effect of the pressure of argon atmosphere on the volume percent of gas porosity in the titanium bar casting.

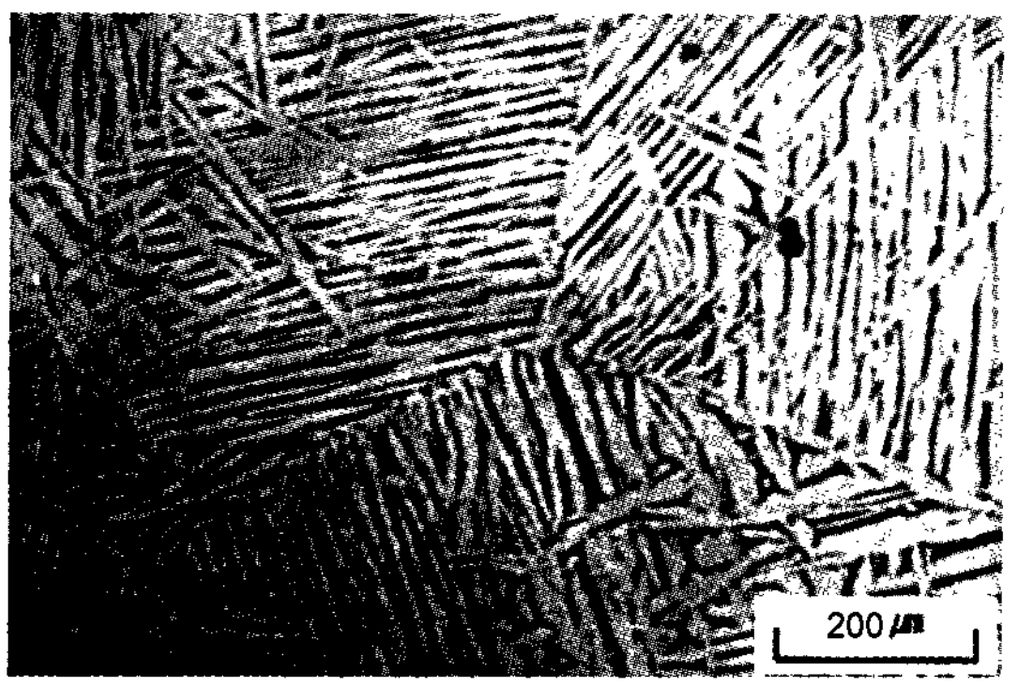


Fig. 8. Optical micrograph of Ti cast specimen at 32 mm from bottom, poured into graphite mold at the argon atmosphere of the pressure of 200 kN/mm^2.

3.5 반응층의 조직과 성분

산화 칼슘을 도포한 도가니와 용탕과의 반응성 시험을 통하여 얻은 시편으로부터 얻은 반응층을 포함하는 시편의 저 배율에서의 주사 전자 현미경 조직은 그림 9에서 보이는 바와 같다. 비교적 얇은 반응층이 형성하고 있으며 금속, 비금속 및 발생 기체로 인한 기포가 혼재하고 있는 것을 알 수 있다. 흑연 주형과 산화 칼슘을 도포한 주형에 용탕을 주입하여 얻은 봉재 시편의 반응층을 관찰하기 위하여 표면층을 포함하는 시편

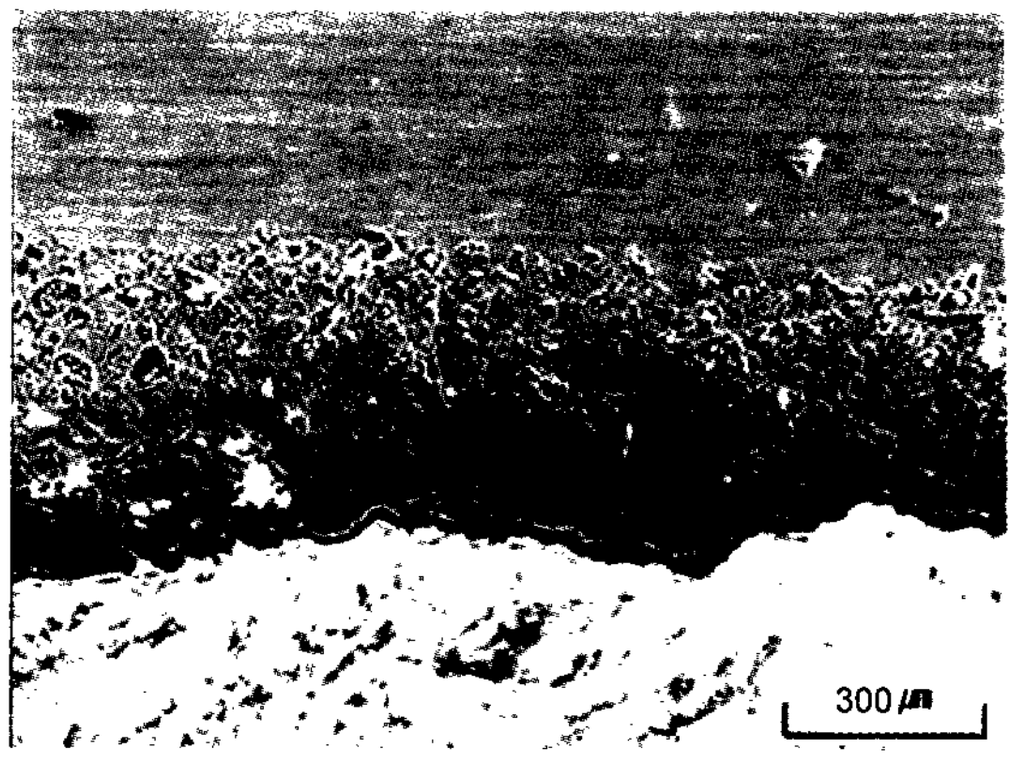


Fig. 9. Scanning electron micrograph showing the reaction layer of the specimen solidified in the CaO coated Al_2O_3 crucible.

을 절단 연마하여 광학 현미경 및 주사 전자 현미경으로 관찰하였으나 형성한 반응층의 두께가 너무 얇아서 그 조직은 관찰할 수 없었다. 봉형의 주조품의 경우 단면의 직경이 25 mm로 직경이 약 100 mm인 주형 내에서 응고시킨 시편보다 단면이 작아 단위 부피당 표면이 훨씬 크고 흑연 주형의 열전도도가 클 것이므로 응고 속도가 빨라서 반응층이 형성할 시간이 충분하지 않았을 것이므로 반응층의 두께가 매우 얇았을 것으로 생각되었다.

반응층의 성분을 조사하기 위하여 도가니의 도포층과 용탕 사이의 반응층 그리고 300 kN/mm^{2}의 압력의 아르곤 분위기 하에서 흑연 주형과 산화 칼슘을 도포한 흑연 주형에 용탕을 주입하여 얻은 시편의 표면층으로부터 분말 시료를 얻어서 X-선 회절 시험을 하였으며 그 결과는 그림 10에서 보이는 바와 같다. 산화 칼슘층을 형성시킨 도가니 내에서 응고한 시편의 표면층은 주로 산화 티타늄이다. 흑연 주형에 용탕을 주입하여 얻은 시편의 표면층은 탄화 티타늄과 소량의 질화 티타늄이 혼합되어 있으며 산화 칼슘을 도포한 흑연 주형에 주입하여 얻은 시편의 경우에는 산화 티타늄과 질화 티타늄이 혼합되어 있다. 주조품의 표면층에 질화 티타늄이 혼합되어 있는 것은 300 kN/mm^{2}의 고압의 아르곤 분위기 하에서 두 가지 주형에 용탕을 주입하는 실험 과정, 그림 2에서 진공 용기의 진공 밀폐가 완전하지 못하여 진공 배기 후 아르곤을 취입하는 사이 그리고 아르곤을 취입하는 동안에 일부의 공기가 혼입되어 이 중 질소가 티타늄과 반응하여 형성하였을 것으로 생각된다. 0.05 kN/mm^{2}의 진공 분위기

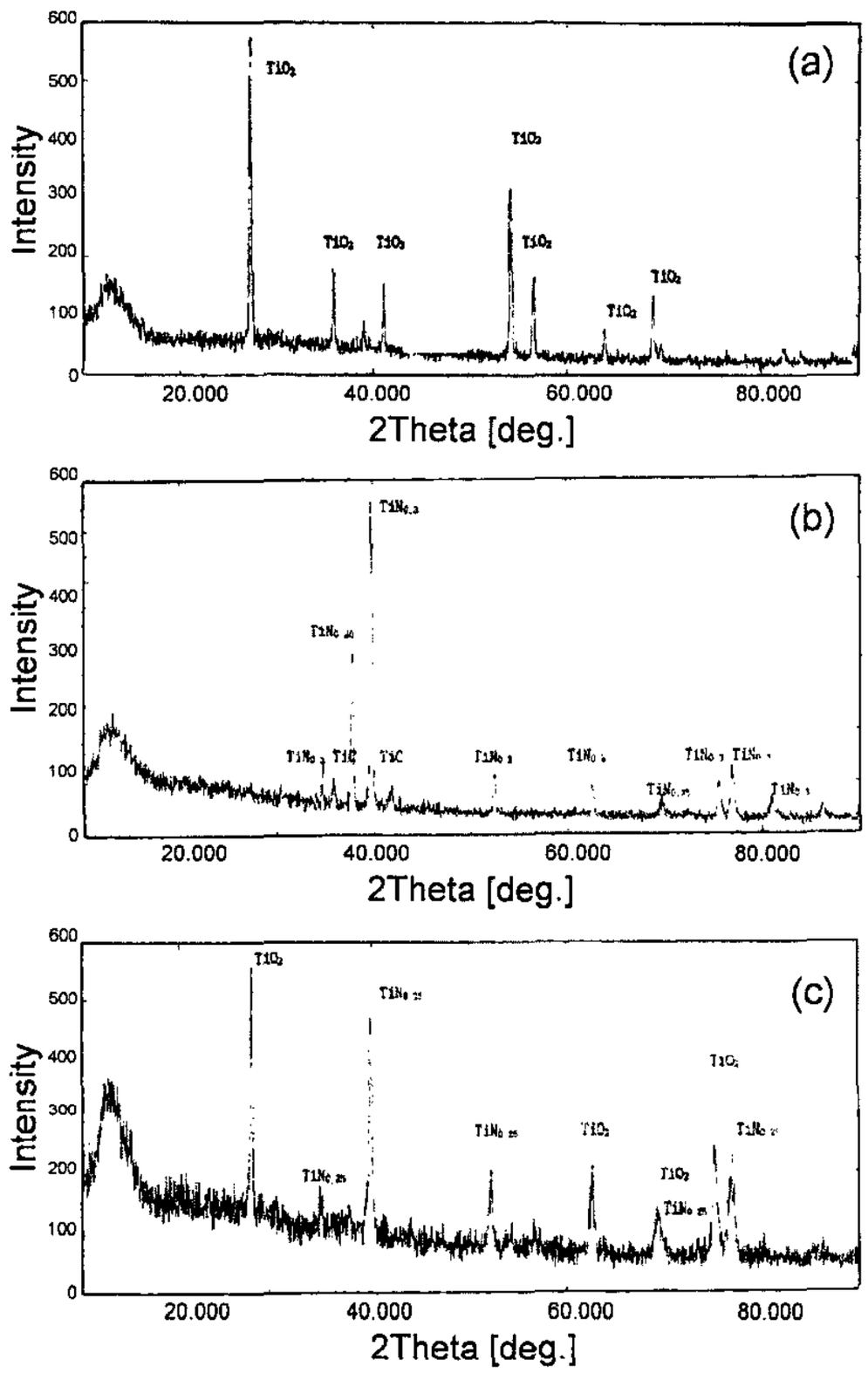


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of the powders obtained from the reaction layers on the surfaces of the solidified Ti specimen in the crucible under vacuum, (a), and the bar castings obtained from the graphite mold, (b), and that with CaO coating layer, (c), under the Ar atomosphere of the pressure of 300 kN/mm^2

에서 응고시킨 도가니 내에서 얻은 시편의 경우에는 표면층에는 그림10(a)에서 보이는 바와 같이 질화 티타늄이 존재하지 않았다.

4. 결 론

티타늄을 0.05~300 kN/mm^{2}의 아르곤 분위기에서 고주파 유도 용해 및 주조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 알루미나 도가니 내에 산화 칼슘층을 형성시켜 티타늄을 용해하였으며 산화 칼슘과 용융 티타늄의 반응은 무시할 수 있을 정도였다.

2) 용해 주입 시 분위기의 아르곤 압력이 증가할수록 주조품 내의 기포의 부피 분율은 감소하였으며, 300 kN/mm^{2}의 아르곤 분위기에서 기포가 없는 건전한 주조품을 얻었다.

3) 흑연 주형으로부터 얻은 주조품에 비하여 산화 칼슘을 도포한 주형으로부터 얻은 주조품의 표면 조도는 더 컸으나 표면 반응은 오히려 더 경미하였다.

4) 도가니 내의 산화 칼슘과 용융 티타늄의 반응층은 주로 산화 티타늄이었으며 흑연 주형 및 산화 칼슘을 도포한 흑연 주형과 용융 티타늄의 반응층은 각각 질화 티타늄이 혼합된 탄화 티타늄과 산화 티타늄이었다.

후 기

본 연구의 일부는 5차 산·학·연 컨소시엄 사업 연구 개발의 일환으로 진행되었으며 이에 중소기업청, 경상북도, 덕산산업 및 애크미 알로이에 감사드린다.

참 고 문 헌

[1] W. F. Smith: "Structure and Properties of Engineering Alloys", McGraw Hill,5 (1981) p 41

[2] A. Dunlop: "vacuum Melting without a Refractory Crucible, for Precision Casting", Foundry Trade J., June 2, (1966) 761

[3] H. Jäger: "Vacuum Melting of Superalloy an Titanium by means of a Non-consumable Electrode", Vacuum Metallurgy Conference on Special Melting, 6th, San Diego, Calf.,American Vacuum Soc., NY, (1980) 401

[4] R. J. Roberts: "Large Scale Cold Crucible Melting of Titanium and its Alloys", AFS Trans., (1996)

[5] P. C. Park, C.W. Choi & C. P. Hong : "A study on the Continuous Casting of Titanium and TiAl Intermetallic Compound by Plasma Arc Melting Process", J. of the Korean Inst. of Metals, 29 (4), (1991) 416

[6] C. H. Park, C.W. Choi & C. P. Hong : "A study on the Melting and Casting of TiAl Intermetallic Compound by VIM Process", J. of the Korean Inst. of Met. 29 (6), (1991) 562

[7] P. G. Simpson: "Induction Heating Coil and System Design", McGraw-Hill (1960)

[8] C.G. Rodes: "microscopy and Titanium Alloy Development", Applied Metallography, G. F. Vomder Voosted., Van Nostrand Reinhold Co, New York, (1986) 237