

논문

Ti 용탕과 정밀주조용 주형 간의 반응에 미치는 내화재료 조성 및 슬러리 pH의 영향에 관한 연구

신재오[†] · 김원용 · 김목순 *

한국생산기술연구원

*인하대학교 금속공학과

A study on the Effect of Refractory Materials Composition and Slurry pH on the Reaction between Investment Casting Mold and Molten Ti

Jae-Oh Shin[†], Won-yong Kim, and Mok-Soon Kim*

Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-840, Korea

*Dept. of Metallurgy, Inha University, Incheon 402-751, Korea

Abstract

The effect of CaO mold on the formation of reaction layer was investigated. CaO mold was prepared by mixing of Colloidal silica(NALCO® 1130) and an ZrO₂, CaO at room temperature. The dried at 20 ± 3 °C, 75% humidity for 12hrs. Sample was prepared from the Cp-Ti(grade-2) and melted by high frequency induction melting system in the vacuum condition. The reaction layer of Ti was confirmed by optical microscopy, microhardness(Hv) and X-ray diffraction. Thickness of reaction layer using the CaO stabilized ZrO₂ was thinner than the CaO added ZrO₂. And thickness of reaction layer were decreased with decreasing pH of slurry. CaO addition in the slurry could not controlled reaction between molten Ti and investment mold. On the other hand, the CaO chemical bonded ZrO₂ by stabilization treatment could controlled reaction between molten Ti and investment mold.

Key words : CaO, Investment, Casting, Slurry pH.

(Received September 23, 2008 ; Accepted November 20, 2008)

1. 서 론

Ti 및 Ti합금은 가벼우면서 저온부터 고온까지 비강도가 높게 유지되며, 피로강도 및 파괴인성 등의 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라 해수 및 화학약품에 대한 내식성이 탁월하여 석유, 화학플랜트, 자동차, 해양 등의 구조용 소재뿐만 아니라 생체재료 및 스포츠용품으로 다양하게 사용되고 있다[1]. 이러한 용도의 다양화에 따라, 판 혹은 봉 등과 같은 단순형상의 전신재뿐만 아니라 형상이 보다 복잡한 부품의 수요가 확대되는 것은 구조재료의 일반적인 경향이다[2]. Ti의 제조공정들 중 주조법은 최종형상에 가장 근접하게 제조 가능한 방법이다. Ti 및 Ti합금 주조법의 종류에는 Investment casting, Shell mold, Sand mold, Rammed graphite mold법 등이 있으며, 그중 Investment casting이 가장 많이 적용되고 있다. Investment casting은 분말법이나 항온단조 등 다른 가공법으로는 성형할 수 없는 복잡한 형상의 부품을 비교적 경제적으로 제조할 수 있다[3,4]. Investment casting은 주조과정에서 고온의 티타늄 용탕과 몰드의 직접적인 접촉에 의해 주조재의 표면에 반응층을 형성한다. 반응층은 몰드 중의 O, N, C, H등이 Ti과의 화

합물형성에 기인한 것으로 알려져 있으며, 이들 원소들이 주조재 표면으로 확산되어 반응층을 형성하게 되는데, 이층을 산소부화층이라 한다[5]. 이층은 취약하고 균열발생의 원인이 되기 쉽기 때문에 제거하지 않으면 안되는 경우가 많다. 그 결과 제품의 치수정밀도나 생산성이 저하된다. 따라서 형성된 산소부화층은 반드시 제거공정을 거치게 되는데, 제거공정으로는 화학적(chemical milling)인 방법이나 기계적인(Mechanical milling) 방법이 있다. 위의 산소부화층 제거공정의 추가로 인해 주조재의 제조원가 상승이나 공해를 유발하는 등의 단점을 야기시킨다[6].

이러한 반응층의 형성을 억제하기 위해서는 열역학적으로 안정한 주형재료를 선택하여야 하는데, Investment casting법에 주로 적용되는 세라믹 몰드재는 Y₂O₃, CaO, ZrO₂, MgO, Al₂O₃등이 있으며, Ti용점(1943K)근처에서 안정성은 Y₂O₃, CaO, ZrO₂, Al₂O₃, MgO순으로 감소하는 것으로 알려져 있다[7]. Y₂O₃는 반응성은 낮으나 고가이고 CaO는 수분을 흡수하는 성질 때문에 슬러리를 관리하기 힘들다는 단점이 있다. 이러한 이유로 비교적 안정하며 슬러리의 취급, 관리가 용이한 ZrO₂가 폭넓게 적용되고 있으며, ZrO₂는 몰드재의 가격이 저렴하고 binder에 관계없이 Slurry 제조가 가능하며, 몰드강도가 높아

[†]E-mail : hidegreat@nate.com

취급하기 용이한 장점이 있다. 하지만 Y_2O_3 나 CaO에 비해 표준생성자유에너지의 영향으로 용융티타늄과 반응하고, 접촉면에 반응층을 형성하는 것으로 나타났다.

Y_2O_3 와 CaO주형재료는 용융된 Ti와의 반응이 크게 차이가 나지 않는다는 실험결과로부터 본 연구에서는 slurry제조와 취급이 용이한 ZrO_2 와 ZrO_2 에 비하여 안정한 산화물계이면서 Y_2O_3 에 비하여 경제적 주형재료인 CaO를 혼합하여 주형을 제작하였고, ZrO_2 와 CaO가 화학적으로 결합된 CaO stablized ZrO_2 를 사용하여 주형을 제작하였다. 그리고 슬러리의 pH를 조절하여 Cp-Ti과의 반응성 및 오염정도를 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 출발원료 및 실험조건

출발원료로 사용된 콜로이드 실리카는 비교적 불순물 함량이 적고 값싼 원료인 Colloidal silica (NALCO® 1130)를 사용하였고, 주형재료로는 산화물계 내화재료인 ZrO_2 와 ZrO_2 에 CaO를 각각 5%, 10%, 15%첨가한 주형재료 및 CaO stablized ZrO_2 로 총 5가지의 주형재료를 사용하였다.

2.2 정밀주조 주형제작

정밀주조 주형제작은 $80 \pm 5^\circ C$ 의 온도로 왁스를 용해한 후 왁스의 표면을 2.1절에서 열거한 5가지 내화물과 colloidal silica를 일정 비율로 혼합하여 제조한 Slurry로 coating하였으며 이와 함께 동일한 slurry조성에서 pH를 변화하여 제조한 slurry를 사용하여 coating하였다. 코팅은 모형의 표면에 직접적으로 실시하는 primary coating과 그 위에 coating되는 back-up coating으로 나누어 실시하였는데, primary coating의 경우 Ti용탕과 직접적으로 접촉하는 관계로 용탕과의 반응성을 고려

Table 1. Summary Coating process

(a) Primary coating		
주형재료	Binder	Viscosity (Zhan cup#4)
ZrO_2		
$ZrO_2 + CaO(5\%)$		
$ZrO_2 + CaO(10\%)$		
$ZrO_2 + CaO(15\%)$	Colloidal silica	45s
$ZrO_2 + CaO(15\% \text{ pH3})$		
CaO stablized ZrO_2		

(b) back-up coating

코팅횟수	주형재료	Binder	Viscosity (s) (Zhan cup#4)	내화재료
1			45	Chamotte sand 5#
2			40	Chamotte sand 4#
3			35	Chamotte sand 4#
4	Chamotte flour	Colloidal silica	30	Chamotte sand 4#
5			25	Chamotte sand 3#
6			20	Chamotte sand 3#
7			20	Chamotte sand 3#
8			15	

하여 반응을 억제할 수 있는 안정한 zircon sand(8#) 내화물 입자를 사용하였고, back-up coating의 내화재료는 일반적인 정밀주조에 사용되고 있는 chamotte sand를 사용하였다. 본 연구에서 적용한 coating 조건을 table 1에 나타내었다.

피복을 완료한 주형은 에어컨과 가습기를 이용하여 건조 ($20 \pm 3^\circ C$, 습도: 75%, 12hr)하였는데, 이 때 습도와 온도가 적절하지 않을 경우 1차 coating재와 주형이 서로 밀착되지 않아 주형이 손상되는 경우가 발생할 수 있으며 이후 용탕 주입시 주물 표면에 crack이 발생할 우려가 있어 적절한 온도와 습도를 유지하고자 하였다.

이러한 작업을 8회 이상 반복하여 적절한 두께로 주형을 제작하고 완전 건조된 주형을 $90 \pm 5^\circ C$ 의 비등수에 침적, 왁스를 균일하게 녹여내는 공정으로 탈왁스하였다. 이 후 주형의 강도를 높이고 불순물을 제거하며 또한 주형에 남아있는 잔류 왁스를 완전히 제거하기 위해 소성을 실시하였는데, 이 때 소성은 탈왁스한 주형을 석면천을 감싸고 열처리로에 장입하고로의 온도를 $1000^\circ C$ 까지 $100^\circ C/1hr$ 의 속도로 승온시킨 후 동일 온도에서 1시간동안 유지하는 공정으로 진행하였다.

2.3 Ti 용해 및 주조

용탕 주입시 주형의 온도가 낮을 경우 고온의 용탕을 주형에 주입하게 되면 주형이 안정적인 상변태를 일으키지 못하고 급열에 의해 파손되는 문제를 일으킬 수 있으므로 완성된 주형은 대기중의 온도손실을 최대한 줄이기 위해 석면천을 감싸고 진공 유도 용해로(Vacuum Induction Melting, VIM)의 주형 장착대에 설치하였다.

용해소재로는 상용 순수 Ti(CP-Ti, Grade-2)를 사용하였으며 장입 도가니는 고순도 흑연도가니를 사용하였다. CP-Ti의 장입량은 모든 조건에서 280g을 유지하였는데 이 조건은 용탕의 질량변화로 인해 야기될 수 있는 주조재의 영향을 최소화하기 위하여 설정되었다. 흑연도가니는 VIM내에 설치된 수냉식 동관 코일 내부에 장착하였는데 코일과 도가니간의 전기적 반응을 억제하기 위해 석면천을 사용, 흑연도가니를 피복하여 장착하였다.

이 후 VIM 챔버를 밀폐하고 10^{-5} torr 이상의 고진공 분위기로 30분 유지한 후, 고진공 챔버 내부를 불활성 가스의 분위기로 제어하기 위해 고순도 Ar(5N이상)가스를 챔버에 충전하였고, 이 후 통전하여 용탕 온도를 $1900^\circ C$ 로 승온시킨 후 설치한 주형에 주입하여 시험편을 제조하였다.

2.4 Pure-Ti의 반응층 관찰

용탕 주입 후 응고 및 냉각되어 제조된 시험편은 용융 Ti과 주형재료와의 반응층을 관찰하기 위해 전류 방전 가공기 (Electro Discharge Machine, EDM)을 사용하여 절단하였으며 이렇게 준비한 각각의 시험편으로 미세조직을 관찰하고 X-선 회절 분석을 통해 상분석을 실시하였으며 반응층의 두께를 측정하기 위해 마이크로 빅커스 경도 측정을 실시하였다.

미세조직시험편은 광학적으로 반응층의 두께를 확인하기 위해 반응 표면부위를 채취하였으며 emery paper #2000까지 연마 후 1 μm까지 정마하여 시험편을 준비하였다. 이 후 90 ml/H₂O-10 m/HF용액을 사용하여 부식하였으며 이렇게 준비된 시험편을 광학 현미경을 사용하여 관찰하였다. 이와 함께 반응층의 상분석을 위해 X-선 회절 분석을 실시하였는데 측정 범위는 30°-80°로 설정하였으며 장비는 Bruker(社)의 D8기종을 사용하여 측정하였다. 미세경도는 하중 500 g을 적용하였으며 반응층 부분부터 내부 1000 μm까지 50 μm의 간격으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 주형재의 변화에 따른 반응층 변화

주형재료의 변화에 따른 반응층의 형성 및 변화양상을 관찰 및 분석하기 위해 i)ZrO₂, ii)CaO stabilized ZrO₂, iii)ZrO₂-5wt.%CaO, iv)ZrO₂-10wt.%CaO, v)ZrO₂-15wt.%CaO의 총 5 가지 주형을 준비, 제작하였으며 용융 Ti을 주입, 응고 후 채취한 시험편을 사용해 각각의 미세조직, 빅커스경도, X-선회절 분석을 실시하여 반응층의 형상 및 두께 변화를 관찰하였다.

Fig. 1은 ZrO₂와 Colloidal silica binder를 교반하여 제작한 슬러리에 CaO를 첨가하여 제작한 주형재료와 CaO stabilized ZrO₂ 주형재료에서 Pure-Ti의 계면반응 미세조직사진을 나타낸 것이다. CaO의 함량이 5wt.%에서 10wt.%, 15wt.%로 증가함

에 따라 반응층의 두께가 지속적으로 감소하고 있음을 확인할 수 있었다. CaO 함량이 20wt.% 이상으로 계속 증가할 경우 반응층의 두께가 지속적으로 감소할 수 있다는 가정이 가능하나, CaO가 가지고 있는 강한 흡습성으로 인하여 20wt.% 이상의 과도한 CaO의 첨가는 실질적으로 불가능하였으며 이에 따라 CaO의 첨가에 따른 반응층의 감소는 한계를 보일 수 밖에 없다고 판단된다.

반면 CaO가 5wt.% 첨가된 CaO stabilized ZrO₂를 첨가한 slurry로 만든 주형의 경우 Fig. 1(f)에서 나타난 바와 같이 반응층이 거의 나타나지 않음을 확인하였다. 이는 ZrO₂에 단순히 CaO를 첨가하여 물리적으로 혼합된 slurry와는 달리 CaO Stabilized ZrO₂는 CaO와 ZrO₂가 화학적으로 결합되어 있어 용탕과의 접촉 시 반응층의 형성을 억제할 수 있는 것으로 판단된다. 이는 CaO의 경우 흡습성이 강하기 때문에 최초 혼합 후 교반하는 동안 대기중의 수분과 함께 colloidal silica에 존재하는 일부 수분을 흡습함으로 반응층을 억제할 수 있는 기능을 상실하게 된다. 하지만 CaO Stabilized ZrO₂의 경우 초기부터 CaO는 ZrO₂와 화학적으로 결합되어 있어서 흡습성이 낮고 따라서 흡수에 따른 CaO의 손실량을 억제할 수 있어서 적은 양의 CaO를 첨가함에도 높은 반응층 생성 억제를 보이는 것으로 사료된다. 이는 CaO를 5wt.%첨가한 것과 비교할 때 극명하게 나타나는데 5wt.%CaO를 첨가하여 형성되었던 반응층이 5wt.%CaO가 첨가된 CaO Stabilized ZrO₂를 주형재료 사용하였을 경우에는 거의 나타나지 않는 것으로도 증명된다.

Fig. 2에 나타난 CaO첨가량 변화에 따른 경도분포를 살펴보면, CaO첨가량이 5wt.%부터 15wt.%까지 증가함에 따라 표면에서의 경도차이는 크게 나타나지 않는 것으로 나타났다. 표면부에서의 경도차이는 CaO 5wt.%첨가 주형의 경우 610Hv정도를 나타내었지만 이후 CaO 첨가량이 증가되어도 경도차이는 10~20Hv내외로 근소하게 나타났다. 하지만 CaO stabilized

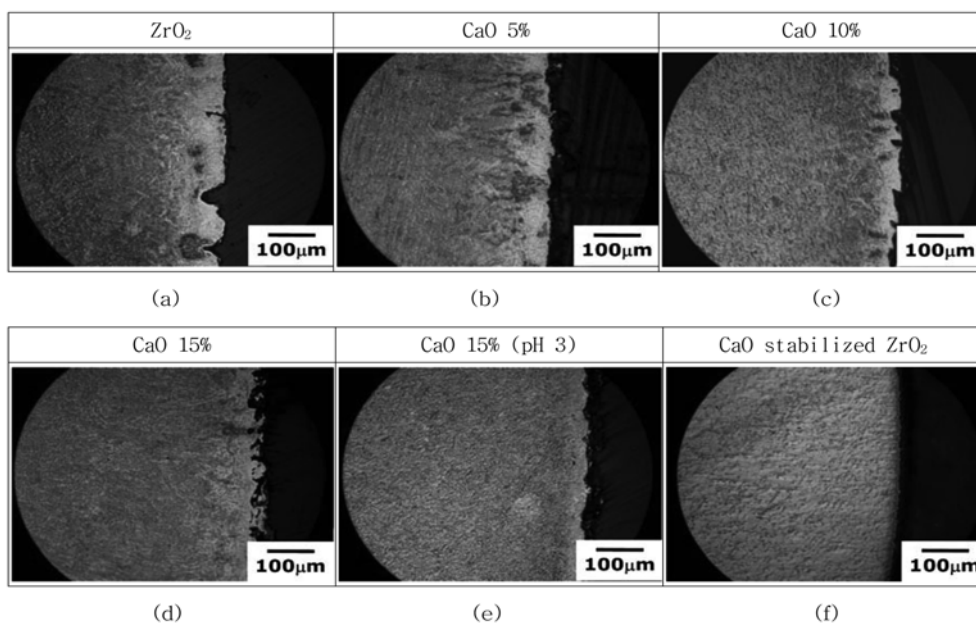


Fig. 1. Micro structures of Cp-Ti with ZrO₂ mold, ZrO₂ based CaO added mold(pH controlled), CaO stabilized ZrO₂ mold.

ZrO₂의 경우 표면 경도값이 450Hv 정도로 낮게 나타났는데, 이는 CaO stabilized ZrO₂가 첨가될 경우, CaO를 첨가하였을 때보다 단단한 조직인 반응 생성물의 형성이 억제되어 그에 따른 경도의 감소로 나타난 것으로 판단된다. 하지만 반응층의 침투깊이는 CaO 첨가시와 CaO stabilized ZrO₂첨가시 모두 400 μm 정도로 동일한 깊이를 나타내었다. Fig. 3은 ZrO₂에

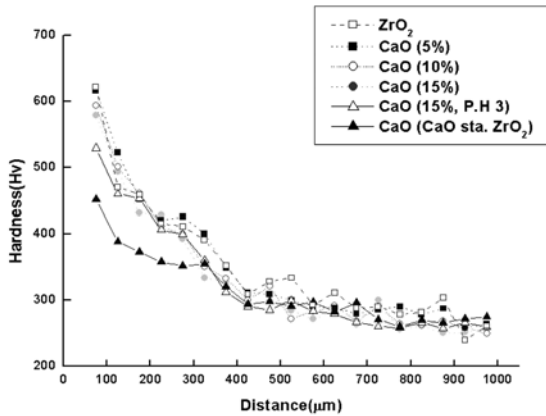


Fig. 2. Variations in hardness of Cp-Ti with ZrO₂ mold, ZrO₂ based CaO added mold (pH controlled), CaO stabilized ZrO₂ mold.

CaO를 각각 5wt.%, 10wt.%, 15wt.% 첨가하여 제작한 주형과 CaO stabilized ZrO₂를 사용하여 제조한 시험편의 X-선 회절 분석 결과이다. ZrO₂를 주형재료로 사용하였을 경우 분석되었던 α-Ti, TiC, TiO₂의 3가지 상 외에 CaZrO₃와 Titanite(CaTi(SiO₄)O) 등의 추가적인 화합물이 형성된 것을 확인하였다. CaZrO₃는 ZrO₂와 CaO가 혼합되어 형성된 것이고 Titanite(CaTi(SiO₄)O)는 colloidal silica binder에 첨가되어 있는 SiO₂와 용융 Ti이 CaO와 반응하여 형성된 것으로 판단된다. CaO stabilized ZrO₂는 약 5wt.%의 CaO가 함유되어 있으나 CaO를 첨가한 시험편에서 발견되었던 CaZrO₃와 Titanite(CaTi(SiO₄)O) 등의 추가적인 화합물이 발견되지 않거나 극히 일부만이 발견되는 것으로 나타났는데 이는 이전 시험편의 물리적인 결합이 아닌 ZrO₂와의 화학적 결합으로 인해 안정적인 구조를 가짐에 따라 고온의 용탕 분위기에서도 분리되지 않는 것으로 판단되고 이 때문에 CaZrO₃와 Titanite(CaTi(SiO₄)O)과 같은 화합물의 형성이 억제되는 것으로 판단된다.

3.2 Slurry의 pH에 따른 계면반응

Colloidal silica 바인더와 ZrO₂와의 혼합물인 slurry의 pH를 조절하여 제작한 주형으로 시험편을 제조하여 pH의 변화에 따른 반응층의 형성을 확인하고자 하였다. pH 변화는 pH 10의

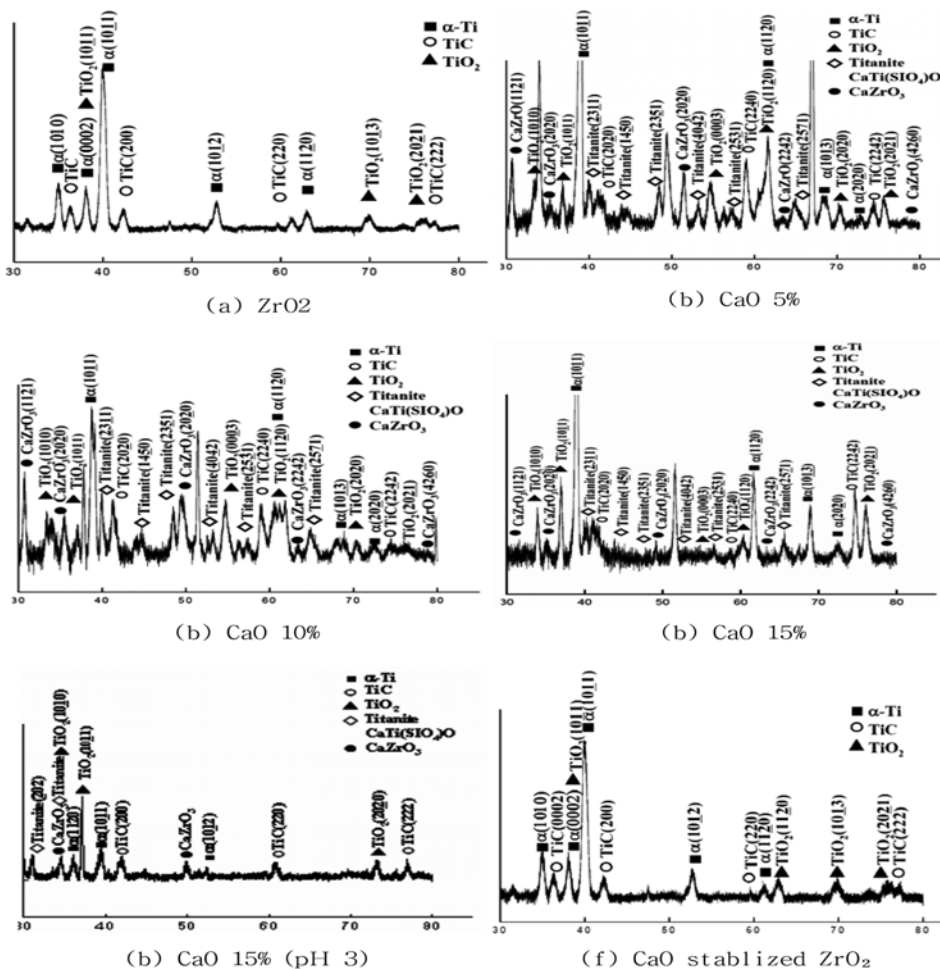


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of Cp-Ti with ZrO₂ mold, ZrO₂ based CaO added mold (pH controlled), CaO stabilized ZrO₂ mold.

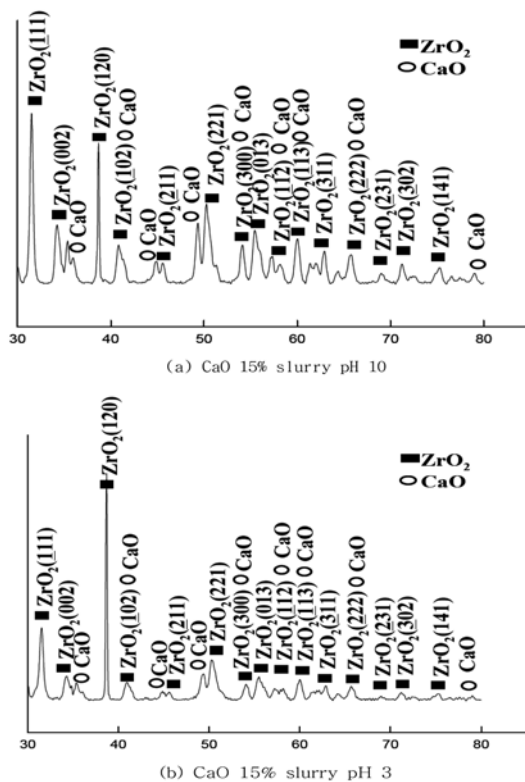


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of CaO 15% slurry (pH 10) and CaO 15% slurry (pH 3).

slurry와 pH 3의 slurry의 두 가지 조건을 사용하였는데 이때 pH10 Slurry는 상용 colloidal silica의 pH가 약염기성인 10으로 설정되어 있는 것을 그대로 사용하였고 pH3은 강산성 용액인 염산을 소량 첨가하여 설정하였으며, 이러한 공정변화를 통해 두 조건에서의 물성을 비교하고자 하였다. pH변화를 제외한 모든 실험 공정은 이전과 동일하게 진행하였으며 각각의 분석은 미세조직, 마이크로 빅커스 경도, X-선 회절 분석을 통한 상분석을 진행하였다.

Fig. 1(d),(e)는 CaO를 15wt.%로 동일하게 첨가한 공통조건에서 pH만을 pH10과 pH3으로 변화시켜 제조한 slurry를 사용하여 준비한 시험편의 미세조직 사진이다. 미세조직 사진에서 보는 바와 같이 반응층의 두께 변화가 확연하게 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 2의 빈삼각형(△)으로 표시된 데이터는 은 CaO를 첨가한 slurry의 pH를 조절한 경우 경도값을 나타낸 것이다. pH를 3으로 낮추었을 때 pH 10일 때의 값(약 580Hv)보다 50Hv정도가 감소한 530Hv 정도로 나타남을 알 수 있었으며 CaO를 첨가하지 않은 경우와 비교할 때 약 30~50Hv정도의 경도값이 감소하는 것으로 나타났다.

CaO를 첨가한 slurry의 pH를 조절한 경우 X-선 회절 분석 결과, CaO 첨가시 pH 변화에 따른 변화가 극명하게 나타남을 확인하였는데 이것을 Fig. 3(e)에 나타내었다. pH를 10으로 조절했던 시험편의 경우 반응층의 구성상은 CP-Ti의 주 구성상인 α-Ti과 흑연 도가니와의 반응으로 인한 TiC, 산소와의 반응으로 인한 TiO₂와 함께 CaZrO₃와 Titanite(CaTi(SiO₄)O)같

은 반응 생성물들의 peak가 매우 높게 나타남을 확인하였다. 하지만 pH를 3으로 낮게 유지하였을 경우 반응 생성물은 극히 낮아졌으며 TiC, TiO₂와 같은 반응 생성물 역시 상당히 낮게 검출되는 것으로 나타났다. 이는 CaO의 분해억제에 따른 반응 생성물(CaZrO₃와 Titanite(CaTi(SiO₄)O))의 형성이 제한되는 것으로 판단되었으며 이를 확인하기 위해 CaO를 첨가하여 pH를 변화시킨 slurry의 X-선 회절분석결과를 Fig. 5에 나타내었다.

X-선 회절 분석결과 pH가 10인 경우 slurry의 주 구성상인 ZrO₂와 CaO의 intensity가 높게 나타났지만 pH가 3으로 낮아졌을 경우 이러한 상들의 Intensity가 크게 낮아짐을 확인하였다. 이는 pH가 낮아짐에 따라 ZrO₂와 CaO의 slurry내 활동도가 낮아지며 이를 통해 용탕과의 반응시 반응 생성물을 형성할 수 있는 CaO의 분해가 억제되는 것으로 판단된다. 이러한 결과들을 통해 pH를 낮게 관리할 경우 CaO의 분해 억제로 인한 CaO의 손실이 억제되고 이는 잔류 CaO의 함량이 증가하는 역할을 함으로써 반응층의 형성을 억제할 수 있는 요인으로 작용하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

1) ZrO₂와 CaO를 혼합하여 slurry를 제조한 경우 CaO의 함량변화에 따라 뚜렷한 미세조직의 변화가 관찰되었다. CaO의 경우, CaO의 함량이 5wt.%에서 10wt.%, 15wt.%로 증가함에 따라 반응층의 두께가 지속적으로 감소하는것을 확인할 수 있었다. CaO의 함량이 15wt.%인 slurry의 pH를 3으로 조절한 경우 역시, 반응층의 두께가 감소하였고, CaO stabilized ZrO₂를 사용하여 제조한 시편은 반응층의 형성이 관찰되지 않았다.

2) ZrO₂에 CaO를 혼합하여 제작한 주형재료에 주입한 시험편의 미세경도는 CaO의 함량이 5%, 10% 15%로 증가함에 따라 작게 측정되었고 CaO의 함량이 15wt.%인 slurry의 pH를 3으로 조절한 경우, 경도값이 크게 감소하였다. CaO stabilized ZrO₂로 제작한 주형의 경도는 반응층 형성의 억제로 인해 CP-Ti의 일반적인 경도와 가장 유사하게 나타났다. 이는 CaO stabilized ZrO₂의 첨가에 따른 반응층의 형성이 억제된 것으로 나타난 미세조직 변화와 일치하는 결과이며, 이러한 결과로 CaO의 함량이 증가할수록 반응층의 형성이 억제되는 것을 알 수 있었다.

3) ZrO₂와 CaO를 혼합하여 주형재료로 사용하였을 때의 상 분석 결과는 CaO와 함량이 증가한다고 해도 큰 차이는 발견되지 않았다. 하지만 slurry의 pH를 조절하여 제작한 시편과 CaO stabilized ZrO₂를 주형재료로 사용하여 제작한 시편의 경우, ZrO₂와 CaO를 혼합하여 제작한 시험편에서 형성되었던 CaZrO₃, Titanite(CaTi(SiO₄)O) 2가지 화합물이 형성되지 않았다.

4) CaO의 함량이 15wt.%인 slurry의 pH를 3으로 조절하였을 경우, slurry의 주 구성상인 ZrO₂와 CaO의 intensity가 크게 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

5) ZrO₂와 CaO(5, 10, 15%), 그리고 CaO stabilized ZrO₂의 5가지 주형재료 중 CaO stabilized ZrO₂주형이 용융 Ti와

가장 안정적인 반응성을 나타내었다. 이는 CaO 단순첨가는 Ti 용탕과의 반응 억제에 큰 효과를 나타내지 못하며, 안정화처리에 의해 CaO와 화학적으로 결합된 ZrO₂가 Ti과의 반응을 억제할 수 있는 것으로 사료된다.

참고문헌

- [1] E. W. Colling, Titanium Alloy, P.1, ASM (1984).
- [2] S. K. Kim : Melting and Investment Casting of Titanium Alloys (1999).
- [3] N.G Tupper, J. E. Elbaum and H. M. Burte : J. of Metals, 30 (1978) 7.
- [4] D. Elyon, M. Field, F. H. Froes and G. E. Eichelman : SAMPE Quarterly, 12(1981) 19.
- [5] M. Semliysch, H. Weber and R. Steger : 15Year's Experience with Ti-6Al-7Nb alloy for Joint Replacements, Titanium 95 science and technology, (1995)1742-1759.
- [6] S. L. ansmus and R. Beahl, Expendable Casting Molds for Reactive Metals, U. S. Bureau of Mines, Report 6509, 1964, 44p.
- [7] W. D. Kingery : "property Mesurements at High Temperature", Jone Wiley & Sons, (1959)35.