

논문

전자빔 drip 용해횟수가 Mo 잉고트 특성에 미치는 영향

최국선, 이강인, 이동희*

Effect of the Nember of Electron Beam Drip Melting on the Characteristics of Molybdenum ingot

Good-Sun Choi, Kang-In Rhee and Dong-Hi Lee*

Abstract

Molybdenum ingot of 50mm in diameter were obtained from sintered Mo bars by EB drip melting technique. Macroscopic observation of EB remelted ingot indicates that coarse and columnar grains grow in the direction parallel to ingot pulling direction. This can be explained by slow solidification (3mm/min), large temperature gradient and heat flow to this direction. The orientation of columnar structure was found to be <110>, <200> and <211> by the analysis of X-ray diffraction patterns. The contents of typical metallic impurities in Mo sintered bar are 1.2ppm Cr, 3ppm Fe, 44ppm Zr, 150ppm W. Most of metallic impurities were reduced below the order of ppm except zirconium and tungsten by the selective evaporation. In the removal of nonmetallic impurities, oxygen and carbon impurities were lowered from 120 to 6ppm and from 157 to 106ppm, respectively, after first melting. Although the purification effect was not significant with the number of remelting, Vickers hardness was reduced from 217 to 195 and 184 in sequence with increasing the number of remelting.

(Recieved 13 May, 1995)

1. 서 론

몰리브덴은 융점이 2620℃로 텅스텐과 더불어 대표적인 고융점 금속(refractory metal)으로서 열팽창계수와 증기압이 낮고 탄성계수가 높으며 전기 및 열전도성이 우수하여 반도체, 고온구조용 재료로 각광받고 있다[1,2].

몰리브덴 분말로부터 금속을 제조하는 방법으로는 분말야금법과 전자빔 또는 아크 용해법이 있으나 용해, 주조의 어려움과 저가공성으로 인하여 대부분 분말야금법이 적용되고 있다. 그러나 물리·기계적 성질은 미세구조 외에 미량 침입형 불순물(H, O, N, C)의 농도에 따라 민감하

게 의존한다고 알려져 있어 제조공정상 오염이 불가피한 분말야금법에 의한 몰리브덴 소재 제조에는 한계가 있다[3,4]. 최근 전자빔 용해법의 발달로 인하여 고융점 금속의 용해, 주조가 가능하게 되어 미량의 불순물의 제어 및 합금기술, 그리고 정밀주조 기술에 대한 연구가 새로운 전기를 맞고 있다[5-7].

한편 전자빔 용해법은 고진공 용기내에서 가속된 전자빔을 피용해재 표면에 충돌시킴으로써 발생하는 열에너지를 이용하는 것으로 1905년 von Pirani가 탄탈륨 용해에 적용한 이래 1965년까지 상업적 생산규모로서의 전자빔 용해, 용접, 증발, 가공에 관한 기술이 정립되었다. 이후 전

한국자원연구소 자원활용·소재연구부(Mineral Utilization and Materials Division, Korea Institute of Geology, Mining and Materials)

*연세대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University)

자빔 기술개발이 박막, 또는 대형화하는 쪽으로 진행되어 1980년대 이후에는 6개의 전자총이 장착된 megawatt 용량의 용해로 뿐만 아니라, 컴퓨터 조절장치가 구비되고 응용기술 또한 다양한 분야로 확대되고 있다[4,8,9]. 전자빔 용해에서는 피용해재를 원하는 시간동안 용융상태로 유지할 수 있을 뿐 아니라 고진공도 하에서 작업이 진행되므로 외부로부터의 재오염 방지 및 불순물 제거에 효과적이다. 따라서 전자빔 용해로는 주로 고용점, 고효율 금속과 그 합금의 재용해, 잉고트 제조 및 고순도화를 목적으로 사용되어 왔으나 최근 기존 재료의 정련에도 응용되고 있다 [10].

본 연구에서는 기존의 용해법으로 소기의 잉고트를 얻기 힘든 몰리브덴 및 그 합금 개발에 상기의 전자빔 용해법을 적용하기 위한 것이다. 일차적으로 몰리브덴 분말로부터 전자빔(이하 EB) drip 용해법과 연속주조에 의해 잉고트 제조시 용해횡수가 잉고트의 특성 즉, 응고조직과 불순물 함량에 미치는 영향을 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

몰리브덴 분말로부터 잉고트의 제조, 평가에 이르는 전과정을 개략적으로 Fig. 1에 보였으며 상세한 내용은 다음과 같다.

2.1 원료소재

EB drip 용해법에 의해 Mo 잉고트를 제조하기 위하여 봉상의 Mo를 먼저 제조하여야 한다. 3~5 μ m 입도의 몰리브덴 분말을 이용하여 프레스로 압축, 성형하여 32×32×420mm의 압분체로 제조한 후 진공소결로에서 소결체로 제조하였

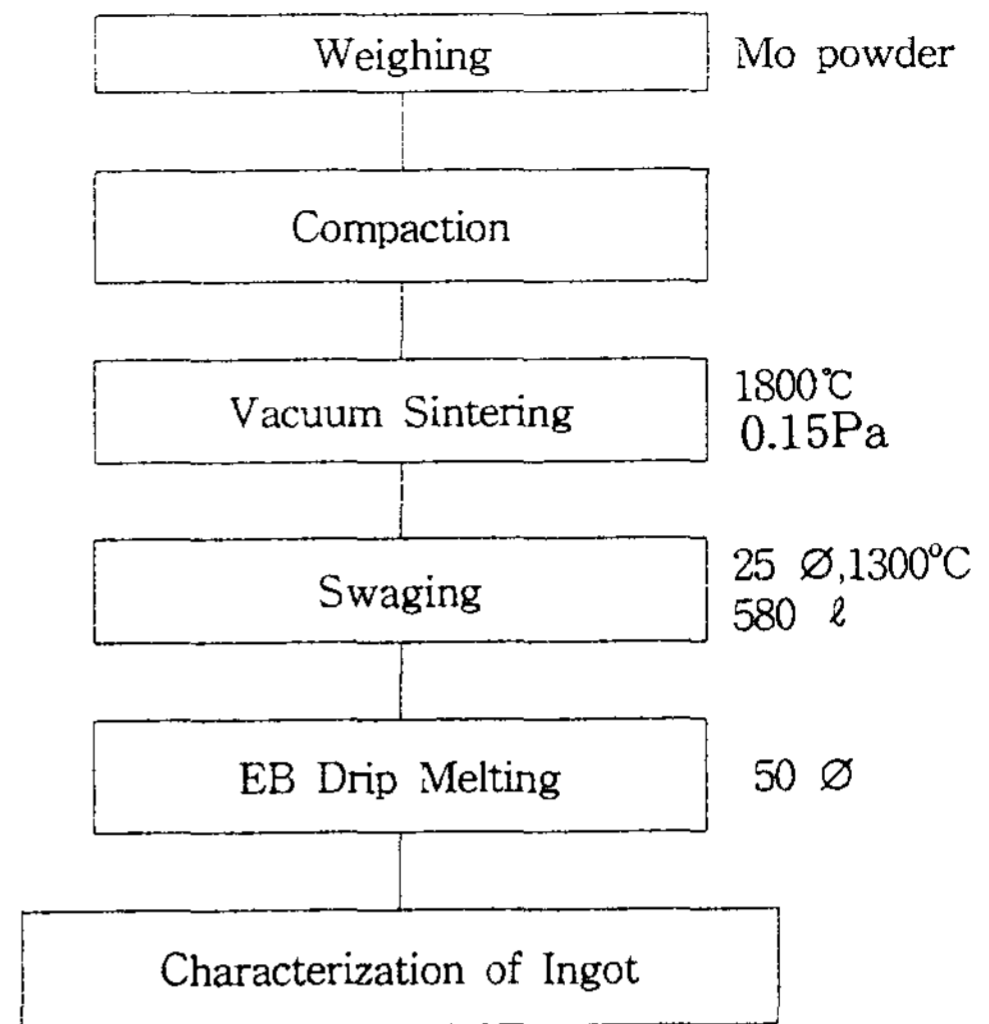


Fig. 1. Flow sheet of experimental procedure.

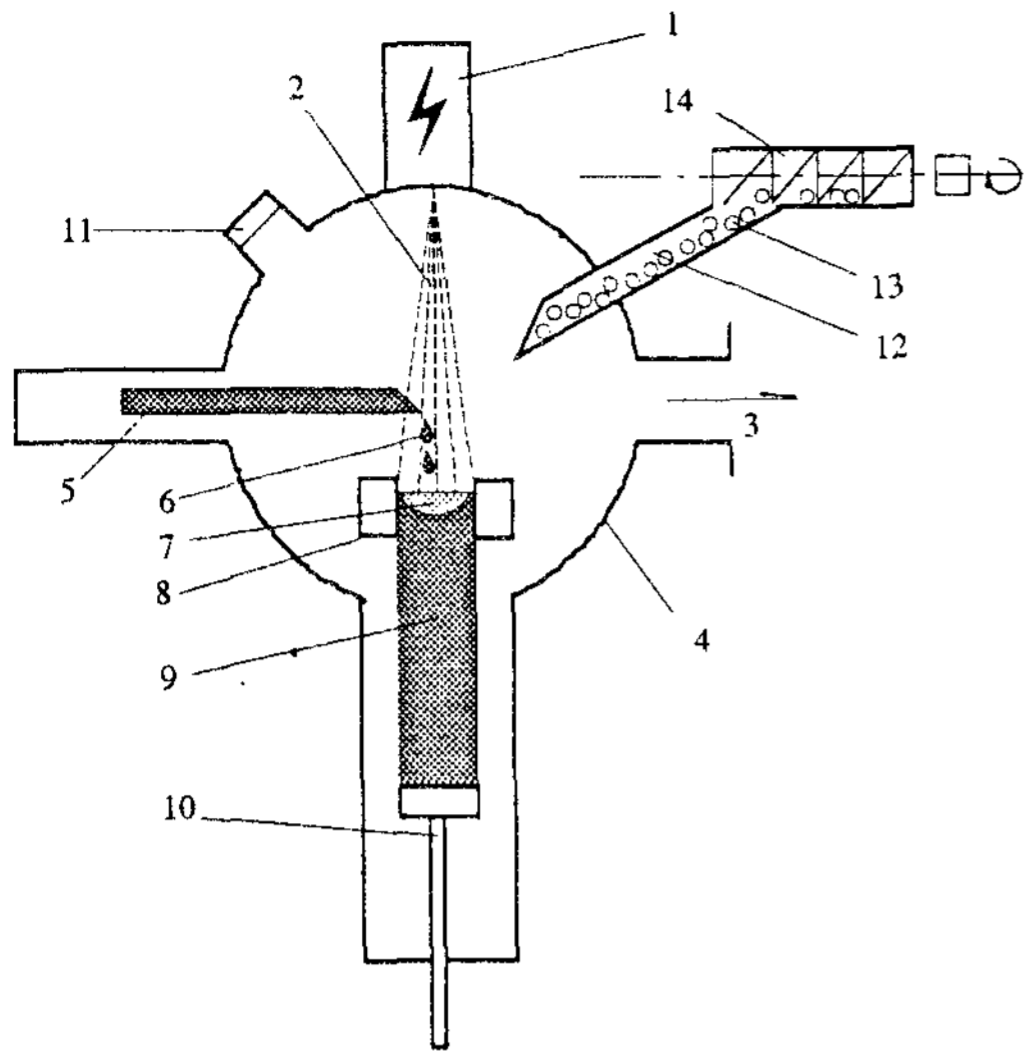
다. 사용된 분말은 독일의 Herman C. Starck사 제품으로 화학조성은 Table 1과 같이 순도 99.95% 이상이고 소결시 온도는 1800°C, 진공도는 1.5×10⁻³Pa였다. 이 소결체를 스웨이징 가공에 의해 직경 25mm, 길이 580mm의 봉상으로 제조하여 용해용 원료소재로 사용하였다. 이 봉의 소결밀도는 9.84g/cm³로 이론밀도(10.2g/cm³)의 96.5%이며, 1개의 무게는 2,800g이었다.

2.2 EB drip 용해

연구에 사용된 100kW급의 다용도 전자빔 용해장치(EMO-100, 독일 Von Ardenne Anlagentechnik GmbH)의 개요도를 Fig. 2에 보였었다. 장치의 구성은 크게 전자총, 연속주조장치(crystallizer와 잉고트 puller), 원료공급장치(bar feeder와 granule feeder), 전원공급장치, beam guidance system 으로 구성되어 있다. 수

Table 1. Chemical composition of as-received molybdenum powder.

		(unit : ppm)						
metallic element	Al	Ca	Si	Cr	Cu	Fe	Zr	
		3	10	10	10	0.5	50	44
interstitial element	Mg	Na	Ni	Pb	Ti	V	W	
	0.5	10	10	25	0.5	10	100	
interstitial element	C	N	O	S	P			
	30	30	1000	10	0.5			



- | | |
|--|-------------------------------|
| (1) electron gun | (8) water-cooled crystallizer |
| (2) beam directed to melting rod and molten pool | (9) ingot |
| (3) vacuum pumping system | (10) ingot puller |
| (4) melting chamber | (11) viewing device |
| (5) feed stock | (12) feed tube |
| (6) dripping material | (13) pellets |
| (7) molten pool | (14) screw conveyor |

Fig. 2. Schematic diagram of electron beam melting system used.

직으로 대칭인 전자빔을 이용하고 빔의 deflection으로 에너지의 분산을 효과적으로 조절할 수 있기 때문에 전자빔의 에너지 활용도가 높고 균질의 잉고트를 얻을 수 있을 뿐 아니라 $3 \times 10^{-2} \sim 5\text{Pa}$ 의 비교적 넓은 범위의 진공도에서 용해작업이 가능하다. 원료공급 방법으로 봉상 또는 각형 시료용 bar feeder장치와 과립상의 시료용 granule feeder장치가 부착되어 있다. 또 수냉동 주형의 crystallizer 안으로 목적금속을 용해하여 직접 떨어뜨리거나 cold hearth를 통해 액적으로 떨어뜨린 후 용융 pool을 형성하면서 원하는 적절한 속도로 잉고트 puller를 하강시켜 원하는 크기의 잉고트를 연속주조하는 EB drip 용해가 가능하다. 이 방법에 의하여 제조가능한 최대 잉고트는 금속 종류에 따라 다르나 Mo의 경우 직경 100mm, 길이 800mm 정도이다.

EB drip 용해, 연속주조시 잉고트의 크기는 각각 crystallizer 내부의 수냉 동 도가니의 직경

에 의존하는 바 본 연구에서는 직경 50mm의 crystallizer를 사용하였다. 잉고트 제조는 먼저 기존의 Mo seed ingot을 puller head에 장착하여 crystallizer 상부에 위치시켰다. 준비된 Mo 소결봉 2개를 bar feeder holder에 장착한 feed stock을 crystallizer 내경 근처까지 이동시키므로써 준비가 완료된다. 이후 진공도를 0.005Pa 이하로 한 다음 아르곤 가스를 주입하여 적절한 진공도(용해챔버 : 0.05Pa)에 도달하면 전자빔을 켜고 Mo seed를 용융시켜 pool을 형성시킨 후 feed stock을 용해시켜 crystallizer 내로 떨어뜨리고 동시에 puller를 아래쪽으로 내리면서 연속 주조를 진행시켰다. 이때 전자빔 deflection mode는 halfcircle과 ellipse를 혼합하므로써 Mo bar의 용해와 동시에 crystallizer 내부의 용융 pool을 제어하였다. 전자빔의 power는 예비실험 결과에 따라 가장 작업조건 및 잉고트의 표면상태가 양호한 50kW로 고정하였고 이때의 feed stock의 속도는 5mm/min, puller 하강속도는 3mm/min였다.

2.3 잉고트 분석

전자빔 용해에 의한 분순물의 제거효과를 보기 위해 전자빔 용해횟수를 달리하였다. 즉, 소결봉을 이용하여 1차 용해·연속주조된 길이 500mm의 잉고트로부터 분석시편을 채취하였고 이를 다시 feed stock으로 사용하여 2차용해를 그리고 동일한 방법으로 3차용해를 하였다. 이때 여타 용해·연속주조 조건은 1차의 경우와 동일하였다.

제조된 잉고트의 종단면 및 횡단면을 절단, 연마, macroetching 과정을 거쳐 내부조직을 관찰하였고 횡단면의 경우 XRD 분석을 행하였다. 용해전후의 대표적인 미량 불순물(Cr, Fe, W 및 Zr)의 변화를 알아보기 위해서 NAA(Neutron Activation Analysis)분석을 하였고 비금속 분순물중 제어가 힘든 산소 및 탄소함량은 각각 LECO TC-436, CS-244로 분석하였다. 또한 정련에 따른 기계적 특성변화를 간접적으로 알아보기 위해 잉고트 횡단면 중심으로부터 시작하여 바깥쪽으로 2mm 씩 옮기면서 Vickers 경도측정을 하였으며 이때 하중은 1000g이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Mo 잉고트의 표면구조

1차 용해·연속주조한 Mo 잉고트의 외형을 나타낸 Photo 1에 의하면 깊이 1mm내외의 serration이 일정한 간격으로 나타나 있다. 이는 정상상태의 용해 및 주조과정에서 발생한 것으로 피용해재의 용해속도 및 pulling 속도의 불균형에 의해 생성되는 것으로 추측된다.

한편 부분적으로 발견되는 2~3mm의 깊은 결함은 피용해재(feed stock) 선단부 직하의 표면과 용해를 중단한 부분에서 주로 발생되고 있으며 특히 2, 3차의 용해의 경우가 더 심하다. 이것은 용융풀에 조사되는 전자빔의 일부가 피용해재의 선단부에 의한 그림자 현상으로부터 유래되는 crystallizer 내부 용융풀의 온도분포 불균형성에 일차적인 원인이 있다고 판단된다. 즉, 양호한 표면을 얻기 위해서는 용해속도와 pulling 속도의 균형 외에도 피용해재의 직경과 crystallizer 직경(연속주조되는 잉고트의 직경)의 비가 0.7을 초과하지 말아야 된다고 알려져 있다[11]. 1차 용해의 경우에 0.5(25mm/50mm)로 낮으나 2, 3차의 용해의 경우에 1(50mm/50mm)이 되어 상기 그림자 현상을 더욱 악화시켜 표면결함

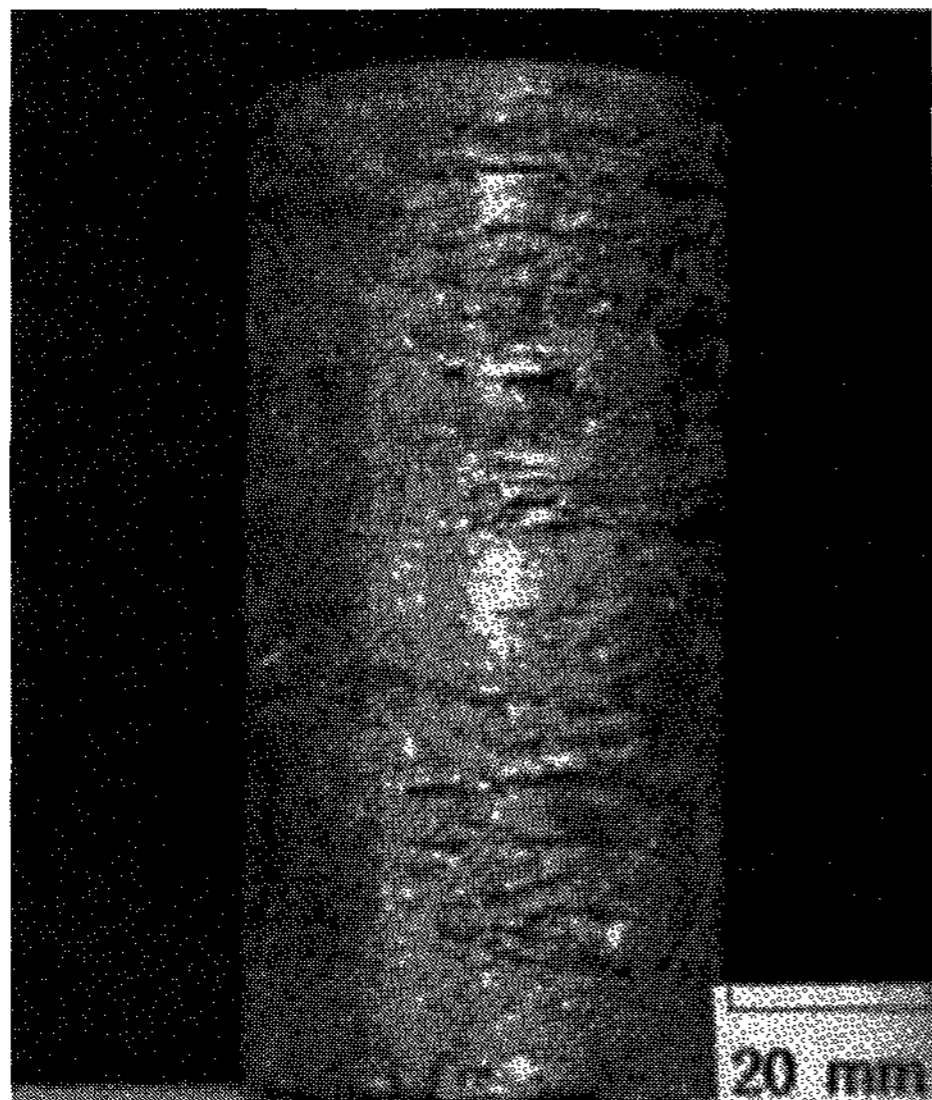


Photo 1. Surface appearance of as-prepared Mo ingot by first EB drip melting.

생성을 촉진시켰기 때문인 것으로 분석된다.

3.2 Mo 잉고트의 응고조직

EB drip 용해·연속주조로 얻은 Mo 잉고트의 횡단면 및 종단면의 거시구조를 Photo 2에 보였다(종단면의 경우 1, 2차는 용해가 최종적으로 끝난 윗부분을, 3차의 경우 중간부분의 모습임). 응고조직은 전체적으로 용해횟수에 관계없이 일 방향으로 배열된 직경 3~6mm의 주상정으로 구성되어 있다. 또한 종단면의 중심부에는 pulling 방향에 거의 평행한 주상정이 발달하고 있으나 표면으로 갈수록 결정립이 미세해질 뿐만 아니라 안쪽방향으로 최대 25°까지 기울어지고 있으며 이러한 현상은 다음과 같이 정성적으로 설명할 수 있다.

1, 2차 잉고트에서 주상정이 위로 올라갈수록 중심쪽으로 모이는 현상은 용해가 끝난후 ingot pulling을 멈추고 전자빔의 power를 줄이는 과정에서 용융 pool이 중심쪽으로 작아지고 깊이가 얕아지는 과정에서 중심부로 모인 것으로 분석된다. 이러한 현상을 이용하여 1차 잉고트의 상부의 종단면 결정립의 그림에 점선으로 된 추정 고/액 응고계면의 모습을 Fig. 3에 보였다. 이로부터 용융pool의 최대 깊이는 12mm 정도이고 그 형상이 얇고 넓은 모양임을 알 수 있는 바 이는 Mo의 열전도도가 클 뿐만 아니라 pulling 방향으로의 열흐름이 상당히 크다는 것을 의미한다. 실제로 응고가 진행되고 있는 상황에서는 잉고트의 상부는 상기 형태의 용융pool과 Photo 2(c)의 종단면의

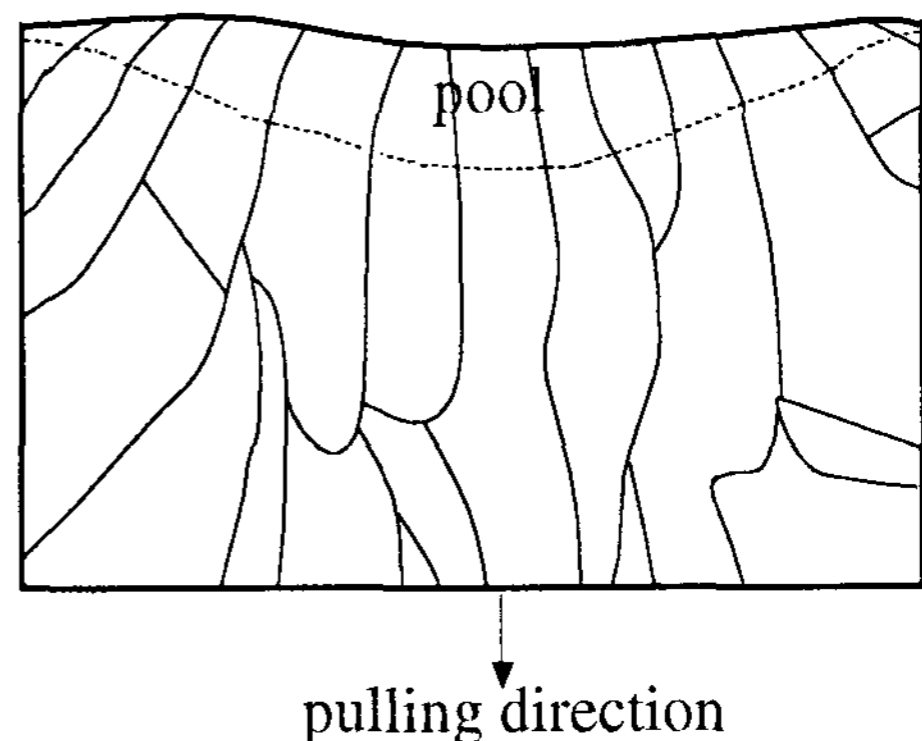


Fig. 3. Schematic grain structure of photo. 2(a) and estimated melting pool area.

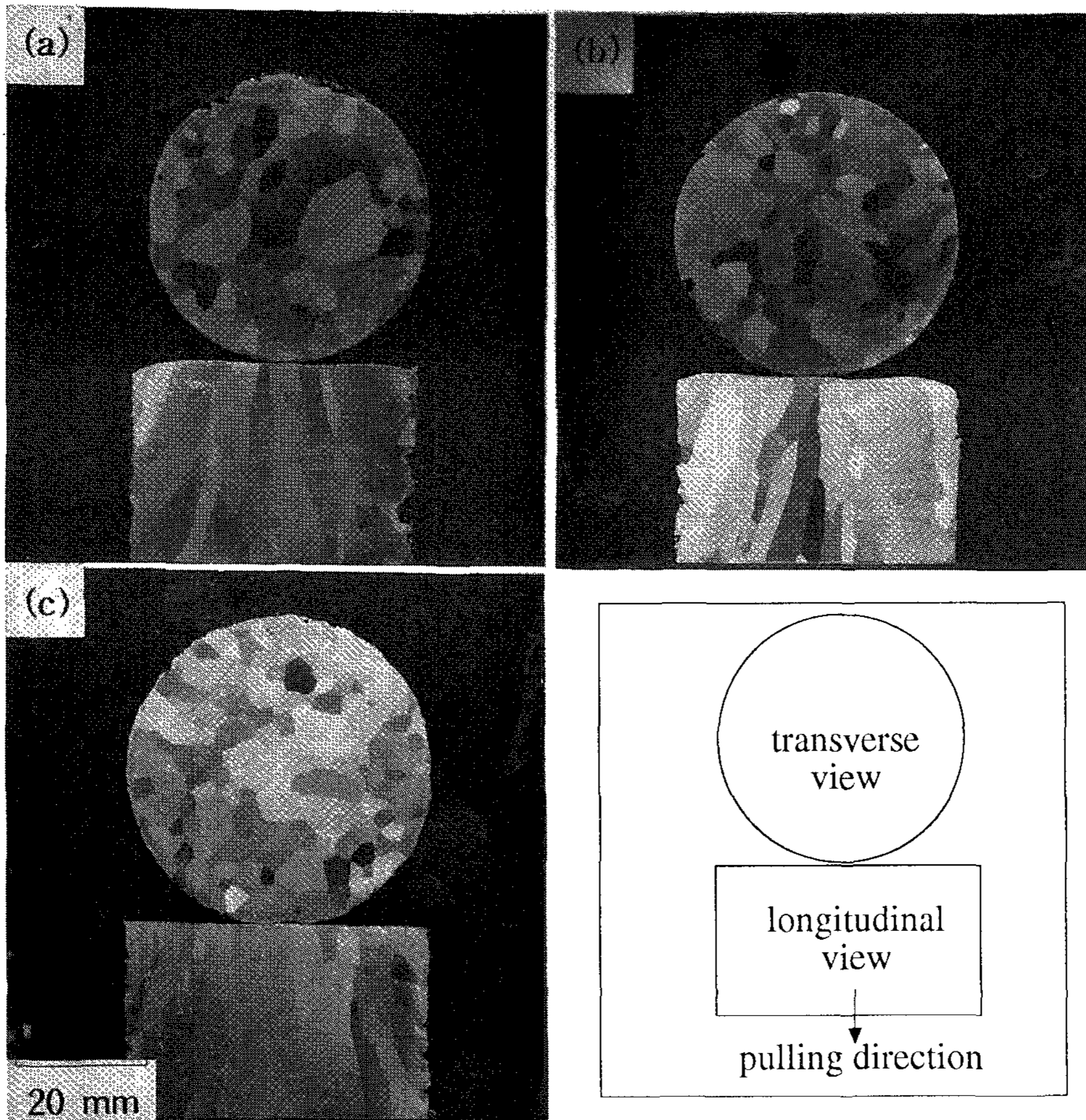


Photo 2. Macrostructures of as-prepared Mo ingot with the number of EB drip melting :
 (a) first melting, (b) second melting and (c) third melting

응고조직이 공존할 것이다. 열흐름의 관점에서 고려해보면 상당히 복잡하지만 연속주조시 용융pool 내로 전자빔이나 용융상태의 Mo drip을 매개체로 도입되는 열중 용융pool 상부로의 증발 및 복사에 열량을 제외하고는 모두 응고계면을 통하여 수냉동 도가니와 잉고트를 통하여 제거된다[11]. 주조조직의 성장방향은 일방향 응고조건에 있어서 거시적 열흐름의 반대방향이므로 crystallizer 내측에 접한 고/액계면의 주변부에서 불균일 핵생성된 주상정이 열흐름의 반대방향인 중심부 쪽으로 성장해 들어간다. 이후 열흐름의 방향에 따라 pulling방향에 평행한 쪽으로 배향하다가 경쟁성장에

의해 소멸되는 현상이 계속 반복됨에 의해 상기의 주조조직이 생성된 것이다.

응고조직이 재용해횟수에 따라 차이가 없는 것은 세경우 공히 실험조건이 동일하여 응고계면 주위의 온도분포가 동일하기 때문인 것으로 분석된다. 3.3절에서 논의 되겠지만 1차와 3차 용해·주조사이에 100ppm 내외의 불순물 농도 차이를 보이고 있음에도 불구하고 Photo 2에서는 수지상정으로서의 천이는 관찰되지 않고 있다. 이는 상대적으로 낮은 pulling 속도와 높은 온도구배, 그리고 전자빔의 조사로 야기되는 용융풀 내의 교반효과로 인하여 상기 불순물의 차이로 발생되

는 조성적 과냉을 억제시켜 응고계면의 안정성에 별 영향이 주지 않았다는 것을 의미한다.

잉고트의 횡단면을 XRD 분석한 결과(Fig. 4)에 의하면 의미있는 peak이 관찰되는 <110>, <200>, <211> 방향이 주상정의 주성장방향으로 고려될 수 있다. 결정립의 크기가 3~6mm 임을 감안한다면 용해횟수에 따른 상대적인 peak의 크기의 의미는 없고 Mo 잉고트는 이들의 주상성이 혼합된 것으로 판단된다.

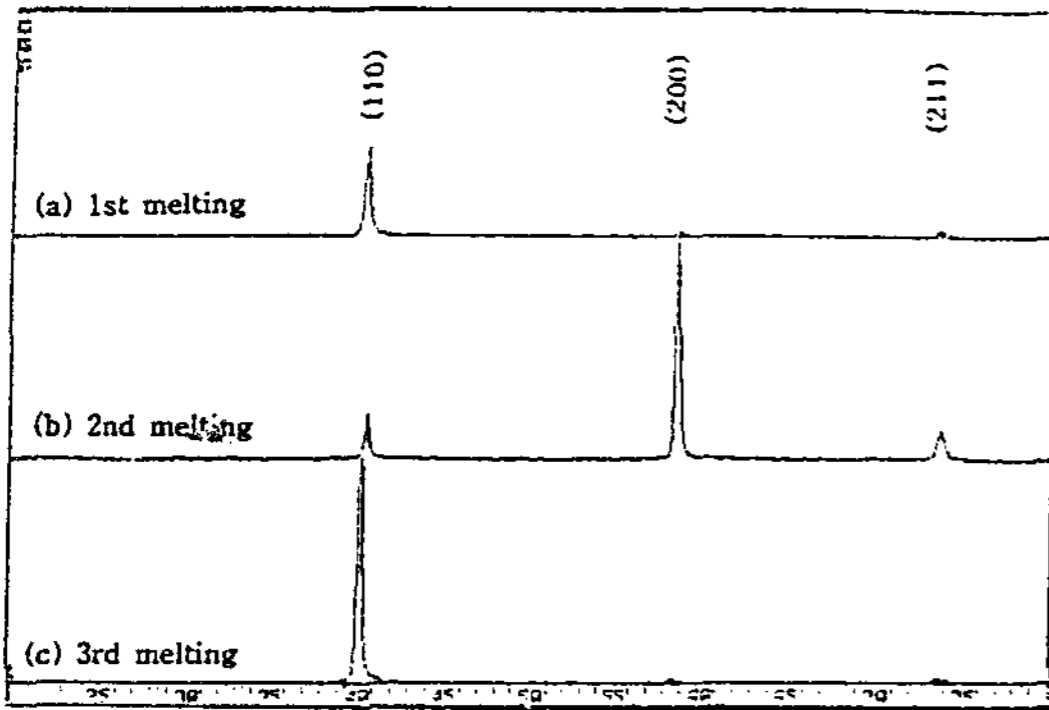


Fig. 4. X-R-D patterns of as-prepared Mo ingot : (a) first melting, (b) second melting and (c) third melting

3.3 불순물의 변화

EB drip 용해시 용해횟수에 따라 몰리브덴 잉고트 내에 존재하는 대표적인 금속계 불순물의 농도를 원료분말 및 소결봉과 비교하여 Table 2에 보였다. 전체적으로 불순물 중 Cr과 Fe는 EB drip 용해에 의해 급격히 제거되었으나 Zr과 W은 완만하게 감소하고 있다. 원료분말에 Cr 및 Fe가 각각 10, 50ppm 존재하던 것이 진공소결 후에 각각 1.2, <3ppm으로 크게 감소하였고 이

후 EB 용해시 각각 <0.06, <2ppm으로 낮아졌으며, 이는 5×10^{-4} mbar의 고진공에서 Mo의 용점(2620°C) 이상의 고열에 의한 증발효과로 분석된다. 그러나 용해횟수의 증가에 따라 농도가 낮아지는 경향을 보이거나 큰 효과는 없었으며 이는 Mo의 경우 1회의 drip 용해에 의해서도 충분한 효과를 얻을 수 있다는 것을 의미한다. Cr의 경우 Fe 보다 통전소결과 전자빔 용해시에 정련효과도 상당함을 알 수 있으며 이는 Cr의 높은 증기압에 의한 것으로 분석된다[12, 14].

한편 용점이 Mo보다 높은 W과 증기압이 낮은 Zr의 경우, 진공소결시 정련효과는 거의 없었으며, 전자빔 용해에 있어도 큰 정련효과는 없다. 그러나 용해횟수의 증가에 따라 계속 농도가 낮아지는 경향을 보였으며 소결봉에서의 농도가 각각 150, 42ppm이던 것이 3차 용해후 각각 94, 21ppm 정도로 정련효과가 저조하였다. 따라서 이들 불순물들은 전자빔 용해전에 제거되어야 한다.

한편 원료분말에 1000ppm 정도 존재하던 산소는 진공소결에 의해 120ppm까지 낮아진 후 1회의 전자빔 용해에 의해 <6ppm으로 낮아지는 높은 정련효과를 보였다. 이는 molybdenum suboxide의 높은 증기압에 기인되는 것으로 분석된다. 탄소의 경우 원료분말에 30ppm 존재하던 것이 소결후 157ppm으로 높아 졌으며 이는 분말 야금법 적용시 오염에 의한 것으로 분석된다. 이후 1,2,3차 전자빔 용해시 각각 106, 91, 65ppm으로 용해횟수의 증가에 따라 낮아지고 있으나 산소의 경우 만큼 현저하지 않다. 이 이유로는 탄소의 경우 가장 가능성이 높은 정련반응으로서 탄소산화반응[C(in Mo)+O(in Mo)→CO]을 예상할 수 있으나[15,16] 용융풀 내에서의

Table 2. Impurity level of as-prepared Mo ingot with the number of EB drip melting.

(unit : ppm)

impurity		poeder	intered bar	EB drip melted ingot		
				first melting	second melting	third melting
metallic	Cr	10	1.2±0.06	<0.06	<0.05	<0.05
	Fe	50	<3	<3	<2	<1
	Zr	44±4	42±4	39±3	33±3	21±3
	W	146±20	150±20	130±20	94±17	80±12
interstitial	O	1000	120	<6	<6	<4
	C	30	157	106	91	65

산소가 molybdenum suboxide 형태로 제거됨으로써 효과적으로 탄소가 제거되지 못하였기 때문인 것으로 분석된다.

고순도 Mo의 경우에 기계적 성질은 미량 불순물의 종류와 농도에 따라 민감하게 의존한다고 알려져 있으므로[3,4] 이를 잉고트 분석에 응용하였다. Mo 잉고트의 종단면의 중심으로부터 원주방향으로 측정한 Vickers 경도를 재용해 횟수에 따라 비교하여 Fig. 5에 보였다. 이에 의하면 1차, 2차, 3차 용해에 의해 평균 경도가 각각 217, 195, 184로 감소하였고 위치에 따른 경도의 편차도 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 반복 용해에 의한 정련효과로 분석되며 잉고트 내부의 용질의 편석도 동시에 감소되었음을 의미한다.

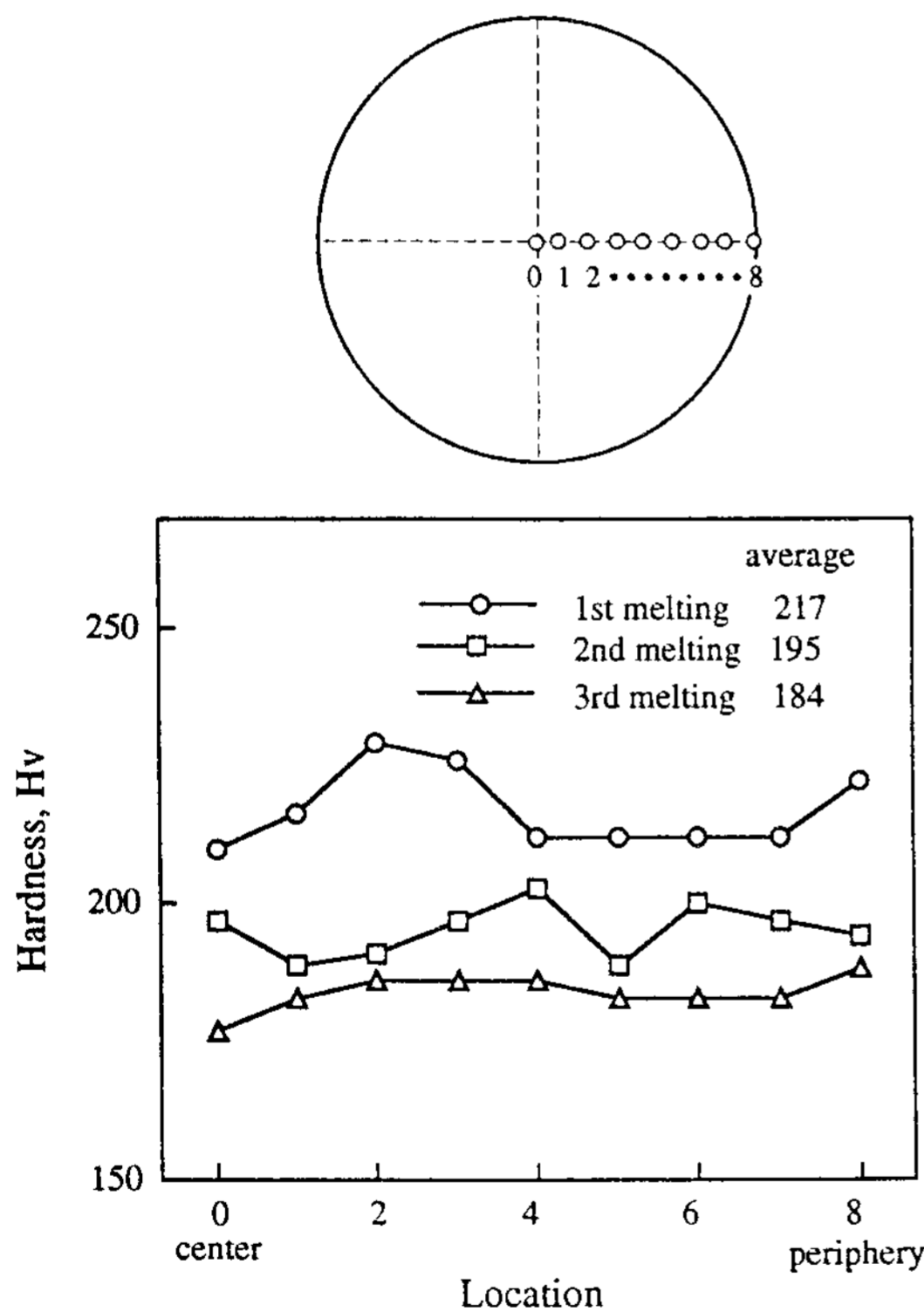


Fig. 5. Vickers hardness of as-prepared Mo ingot with the number of EB drip melting.

4. 결 론

전자빔 용해법에 의한 몰리브덴 및 그 합금개

발에 대한 연구의 일환으로 전자빔 drip 용해 횟수를 달리하여 제조된 직경 50mm의 Mo 잉고트 특성변화를 조사하였다.

EB drip 용해·연속주조과정에서 생성된 Mo 잉고트의 표면 결함은 깊이 1mm내외의 serration과 2~3mm의 깊은 결함으로 구성되어 있다. 잉고트의 내부 응고조직은 용해횟수에 관계없이 성장방향이 <110>, <200>, <211> 인 주상정(직경 3~6mm)으로 구성되어 있었으며 이는 응고계면의 불안정성이 상대적으로 낮은 pulling 속도와 높은 온도구배 등에 의하여 억제되었기 때문이다. 잉고트의 중심으로부터 표면으로 갈수록 결정립이 미세해질 뿐만 아니라 안쪽방향으로 최대 25°까지 기울어지고 있는 것은 crystallizer 내측에 접한 고/액계면의 주변부에서 불균일 핵생성과 경쟁성장 그리고 중심부로부터 바깥쪽으로 향하는 열흐름에 의한 것으로 추정된다.

Mo 소결봉에 잔존해 있던 불순물에 대한 전자빔 용해의 정련효과를 확인할 수 있었으며 이들 중 정련효과가 가장 높았던 Cr(1.2ppm)과 산소(120ppm)의 경우에 1회의 용해에 의해 각각 0.06 및 6ppm 이하로 낮아졌으며 이는 Cr과 molybdenum suboxide의 높은 증기압에 의한 것이다. 이후 반복용해에 따른 정련효과는 미미하였으며 잉고트의 종단면에 대한 Vickers 경도시험에 의하면 반복용해에 의해 불순물의 감소와 동시에 잉고트 내부의 불순물 분포도 균일해지는 것으로 간접적으로 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국학술진흥재단의 1993년도 신진 연구인력 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드리는 바입니다.

참 고 문 헌

[1] A. Sutulov : "International Molybdenum Encyclopedia 1778-1978 Vol. III," Santiago De Chile, (1980).
 [2] 유효신, 김준수 : "고순도 텅스텐 및 몰리브덴 첨단전자소재 개발," 한국동력자원연구소 연구보고서, (1989).

[3] H. M. Ortner : "Analysis of High Temperature Materials", Applied Science Pub., (1983) 1-39.

[4] S. Schiller, U. Heisig and S. Panzer : "Electron Beam Technology", John Wiley & Sons, (1982) 29-137.

[5] A. Choudhury and E. Hengsberger : ISIJ International, 32 (1992) 673.

[6] J. P. Touboul, L. Minel and J. P. Langerron : J. Less-Common Metals, 30 (1973) 279

[7] F. Shimizu, T. Yano et. al. : ISIJ International, 32 (1992) 656.

[8] O. Winkler and R. Bakish : "Vacuum Metallurgy," Elsevier Pub. (1971) 155-357.

[9] S. Schiller and H. Forster : 9th Int. Conf. on Vacuum Metal and Metallurgy, Sandiego, USA, (1988).

[10] J. A. Knecht, H. R. Harker : "Proc. of Conf. on EB Melting and Refining, State of the Art 1984", (1984) 175.

[11] H. Kanter : Ann. Phys. Leipzig 20, v.7, (1957) 51.

[12] R. J. Andrei and J. S. Foster : J. Vac. Sci. Tech., 11 (1974) 1055.

[13] T. Santala and C. M. Adams : J. Vac. Sci. Tech., 7 (1970) 22.

[14] H. Ranke, V. Bauer et al. : "Proc. of the Bakish Conf. on Electron Beam Melting and Refining," (1985) 77.

[15] 河合重徳 : 鐵と鋼, 13 (1977) 1975.

[16] 정용석 : 연세대학교 석사학위논문 (1992)