

.....
 論 文

전자선 용해법에 의한 V의 정련 및 용해에 관한 연구

김휘준, 백홍구, 윤우영*, 이진형**, 강춘식***

A Study on Refining and Melting of V by Electron Beam Melting

Hwi-Joon Kim, Hong-Koo Baik, Woo-Young Yun*, Zin-Hyoung Lee** and Choon-Sik Kang***

Abstract

In order to improve the production process of low cost and high purity Vanadium, this study was done to reduce V_2O_5 into V-Al master alloy by Aluminothermic Reduction, followed by refining of V-Al master alloy electron beam melting. As melting time was increased in electron beam melting of V, the contents of interstitial impurities and Al, Fe were decreased but the contents of Si, Mo and W were increased due to lower vapor pressure of these elements than that of matrix V. Consequently, it was profitable that melting of V was done for 180 seconds.

In addition, with number of melting, the purity of V did not significantly vary, because volatile impurities in V were removed mostly during the first step of melting. As a result of V refining by electron beam melting, high purity Vanadium of 3N(99.91wt%) was acquired including interstitial impurities total contents of which were maximum 400ppm. (Received 14 December, 1994)

1. 서 론

최근 Ti-합금을 이용한 우주·항공산업, sputter target 소재를 이용하는 전자·반도체산업 및 V, Ti, Nb 등의 초전도 소재를 이용하는 산업이 발달함에 따라 이들 소재에 대한 불순물의 규제가 엄격해 지고 있다.[1-9]

종래에 이들 소재들은 대부분 진공 유도 용해법(Vacuum Induction Melting) 및 소모전극식 진공 아-크 용해법(Consumable Electrode Vacuum Arc Melting)에 의해 제조되어 왔다. 그러나 진공 유도 용해법에서는 용해온도의 제한, 합금 성분 원소의 편석, 도가니로부터의 오염 등의 여러 가지 문제들이, 소모전극식 진공 아-크 용해법(Consumable Electrode Vacuum Arc Mel-

ting)의 경우 용해 속도 조절의 어려움, 합금 성분 원소의 편석, 전극 제작시 침입형 불순물의 오염, 비산에 의한 mold내면의 오염, 제조된 주괴 표면의 불균일 등의 문제점들이 제기되고 있다. 이에 따라 미국, 독일, 구 소련 등의 기술 선진국에서는 종래의 용해법의 단점을 극복하고자 전자선 용해법(Electron Beam Melting)에 대하여 활발한 연구를 수행하게 되었다.[9-12] 전자선 용해법은 고온·고진공 분위기를 이용하기 때문에 침입형 불순물의 함량이 낮은 고순도 소재의 제조, 다양한 형태의 용해물질 사용, 조성이 균일하고 표면이 깨끗한 주괴(ingot)의 제조, 단일 공정으로 정련 및 주괴제조가 가능하다. 본 연구에서는 고온·고진공 분위기의 전자선 용해법으로 V의 고순도 소재 제조를 위해 전자선 용

연세대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei Univ.)

*고려대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engineering, Korea Univ.)

**한국과학기술원 재료공학과(Dept. of Materials Science Engineering, KAIST)

***서울대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engineering, Seoul National Univ.)

해장치를 최초로 국내제작하여 실험을 행하였다. 이와 함께 고순도 바나듐(V)을 저가로 제조하기 위해 오산화바나듐(V_2O_5)을 알루미늄 환원법(Aluminothermic Reduction)에 의해 V-Al 모합금으로 환원한 다음 전자선 용해법에 의해 정련 하는 실험을 수행하였으며, 실험결과로부터 순도 및 정련도에 미치는 용해시간, 용해횟수, 용해온도의 영향을 조사하였다.

또한 알루미늄 환원법으로 제조된 V-Al 모합금을 전자선 용해하여 Al의 제거정도 및 모합금 내 Al이 탈산에 미치는 영향을 조사하였으며, 이와 더불어 탈산에 미치는 탄소의 영향도 조사하여 Al에 대한 실험결과와 비교하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1 실험장치

2.1.1 전자선 용해장치의 제작

본 실험에서 전자선 용해에 사용된 장치는 70kW 용량의 전자선 용해장치이며 장치의 전체적인 개략도를 Fig. 1에 도시하였다.

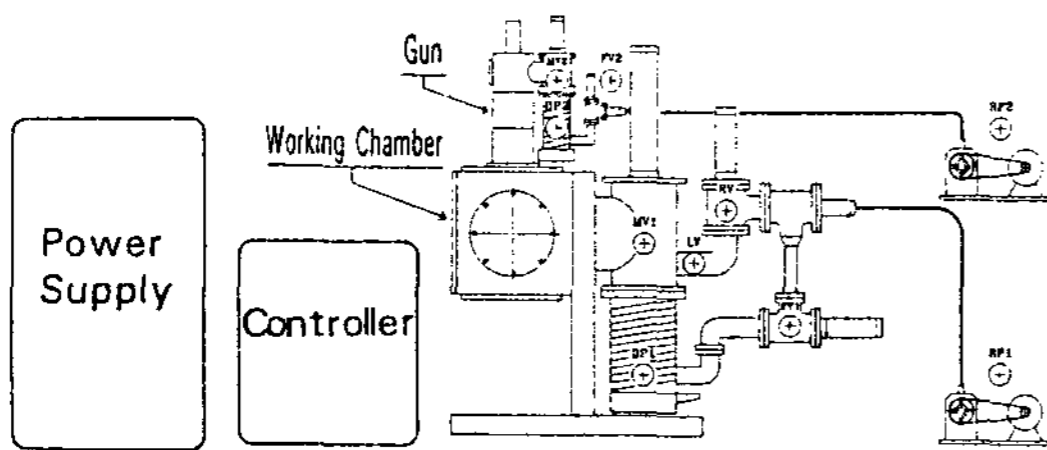


Fig. 1. Schematic Diagram of 70kW Electron Beam Melting Unit

2.1.2 전자총

본 연구에 사용된 전자총은 two-electrode source의 self-acceleration axial gun type 으로, W음극으로부터 방출된 전자빔은 2개의 자력 집속 렌즈에 의해 집속된 후, 빔 운동의 진폭 및 주기를 조절하기 위한 주사 코일과 스위프 코일(sweeping coil)을 거쳐 편향 코일에 의해 원하는 장소로 굴절되도록 설계, 제작하였다. 또한, 전자총 내부는 10^{-6} Torr이하의 고진공을 유지해야 안정된 조건에서 원하는 조업을 할 수 있으므로 본 실험에서는 유확산펌프와 회전펌프를 이용

하여 5.0×10^{-6} Torr로 유지하였다.

2.1.3 용해관련 장치 및 진공배기계

본 연구에서는 전자선용해에 관한 기초연구를 위해 button melting방식을 채택하여 용해물질이 수냉 동 도가니에 미리 장입해 놓고 스크랩 공급 장치에 의해 계속 공급하면서 용해할 수 있도록 설계 제작하였다. 즉, 두께 30mm의 스테인레스강으로 제조된 $450\text{mm} \times 450\text{mm} \times 450\text{mm}$ 크기의 정육면체형 챔버 내부에 지름 40.8mm×높이 18mm의 홈 2개와 지름 10mm×높이 12mm×길이 110mm의 긴 타원형 홈 1개를 갖추고 있는 수냉 동 도가니를 사용하여 skull melting 및 zone melting이 가능하도록 하였다.

2.1.4 제어장치

전자방출을 위한 전기장치의 설계 시는 용융부로부터의 탈가스로 인한 압력상승 때문에 발생하는 빔 전류의 변화를 고려해야 한다. 탈가스로 인해 압력이 상승하면 양이온의 생성량이 증가하여 음극과의 충돌도 증가하며, 이로 인해 전자방출 표면이 손상됨으로써 빔전류가 변하게 된다. 본 실험 장치는 빔전류가 변하면 자동으로 전원 공급을 중단하도록 설계, 제작하였다. 또한, 15KV이상의 높은 가속 전압을 안정적으로 공급하기 위해 silicon controlled rectifier(SCR) 전류 제한기를 사용하였다. 조절장치는 전자빔 집속을 위한 2개의 집속조절스위치, 빔 운동의 진폭과 주기를 조절하기 위한 각각 2개의 주사(scanning), 스위프(sweeping) 스위치 그리고 전자빔을 원하는 위치로 이동시키기 위한 편향 스위치와 2개의 position 스위치에 의해 전자빔을 임의로 조절하도록 설계, 제작하였다. 또한, 오실로스코프를 이용하여 전자빔의 조절상태를 관찰하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 모합금의 제조

본 전자선 용해법에 의한 V정련에 사용한 V-Al모합금의 제조는 반응물간의 접촉면적을 넓혀 반응성을 향상시키기 위해 혼합한 분말시료를 compacting하여 장입하고, 보다 장시간 용체를 유지하기 위하여 도가니와 반응 용기 사이에 단열재의 사용 및 반응 온도까지 저항가열한 다음 일정시간 동안 유지하는 방법으로 기존의 알루미

늄 환원법을 개량하였다. 이 방법을 통하여 전자선 용해 정련법에 의한 고순도 바나듐제조에 유리한 조건을 제공하는 V-Al 모합금내 알루미늄 함량을 임의로 조절할 수 있었다.

2.2.2 실험절차

모합금 바나듐을 전자선 용해 장치의 수냉 동도가니에 장입한 다음 진공 배기 시키고 실험조건에 따라 전자선 용해를 실시하였다. 바나듐이 고온에서 분위기 중의 불순물에 의해 오염되는 것을 방지하기 위해 용해 후 바나듐이 완전히 냉각될 때까지 진공을 유지했다.

전자선 용해에 의해 제조된 바나듐를 이용하여 회수율을 측정하고 다음 성분분석을 하였다. 성분 분석은 침입형 불순물과 금속계 불순물로 구분하여 탄소의 경우 LECO사의 CS-244장치, 산소와 질소의 경우 LECO사의 TC-436장치, 수소의 경우 LECO사의 RE-1장치를 이용하였으며, Al, Fe, Si, Mo, 그리고 W 등의 금속계 불순물들은 모델명 LABTAM 8440의 I.C.P 분석기를 이용하여 유도 결합 플라즈마 분광법(Inductively Coupled Plasma Spectrometry)에 의해 습식분석을 행하였다

3. 실험결과 및 고찰

3.1 용해시간에 따른 정련도의 변화

본 연구에서는 15mg의 바나듐을 약 219°K의 온도에서 각각 10초부터 1200초까지 30초 또는 60초 간격으로 전자선 용해하여 불순물의 거동을 조사하였다. 전자선 용해시간을 달리하여 바나듐을 용해하였을 때 침입형 불순물에 대한 성분 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2로부터 용해시간에 따른 침입형 불순물인 O, H, C, N의 거동을 살펴보면 H, C, N 그리고 O 모두 잘 제거되어 최종 조성은 각각 9ppm, 18ppm, 123ppm 그리고 220ppm에 도달하였다. 용해시간에 따른 수소의 거동을 보면 용해시간 3분 이내에 조금은 감소하지만 그 후에는 거의 농도 변화가 없었다. 수소는 용융 바나듐 내에 용존하는 수소 원자들끼리 또는 수소원자와 산소원자가 재결합하여 수소분자나 수증기로 증발 제거되었다고 판단되나 처음상태에서 용탕내의 수소 농도가 탄소 또는 산소의 농도에 비하여 매우 적으므로

용해시간에 따른 수소 농도 증발제거의 변화가 적다고 판단된다. 탄소와 산소의 경우는 용융 바나듐 내에 용존하는 산소 또는 산소 원자와 결합하여 CO 또는 CO₂로 증발 제거되었다고 판단되며 질소의 농도는 용해 시작 360초까지는 잘 제거되나 그 이후부터는 약간 증가한 값으로 거의 변화가 없었다. 탄소 또는 산소의 제거 속도에 비하여 탈질 속도가 느린 이유는 H₂O, CO 및 suboxide 형태로 증발 제거되는 탄소 또는 산소의 제거와는 달리 거의 질소분자상태로 제거되기 때문인 것으로 판단된다.

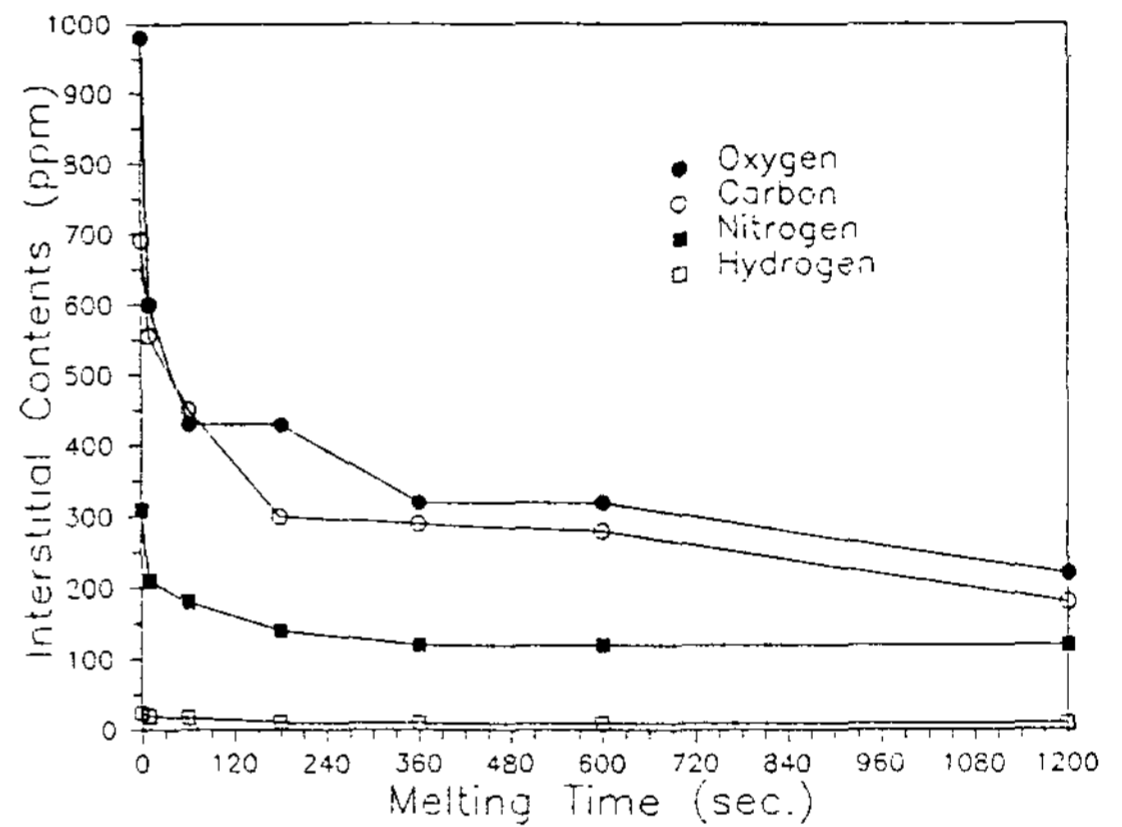


Fig. 2. Variation of Interstitial Impurity Contents in V with EB Melting Time

용해시간에 따른 금속계 불순물 등의 성분 분석 결과인 Fig. 3으로부터 Al, Fe, Si, Mo 및 W의 거동을 살펴보면, Al 및 Fe는 잘 제거되지만 Si, Mo 및 W은 약간 증가했다. Al 및 Fe는 용해 시작부터 감소했으며, 시간이 증가함에 따라 제거속도는 점점 감소하였다. 이와 같은 결과는 2195°K에서 순수금속의 경우 바나듐보다 Al 및 Fe의 증기압이 102~103배 정도 높기 때문이다. 한편, V의 증기압보다 같거나 낮은 증기압을 갖는 Si, Mo 및 W의 경우, 시간에 따라 약간 증가하고 있다. 이와 같은 결과는 V의 증기압이 이들 불순물의 증기압보다 높아 증발 손실되어 Si, Mo 및 W의 V 모합금에 대한 상대농도가 증가하기 때문이다.

이상의 불순물 거동을 종합하여 용해시간에 따른 V의 순도변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4

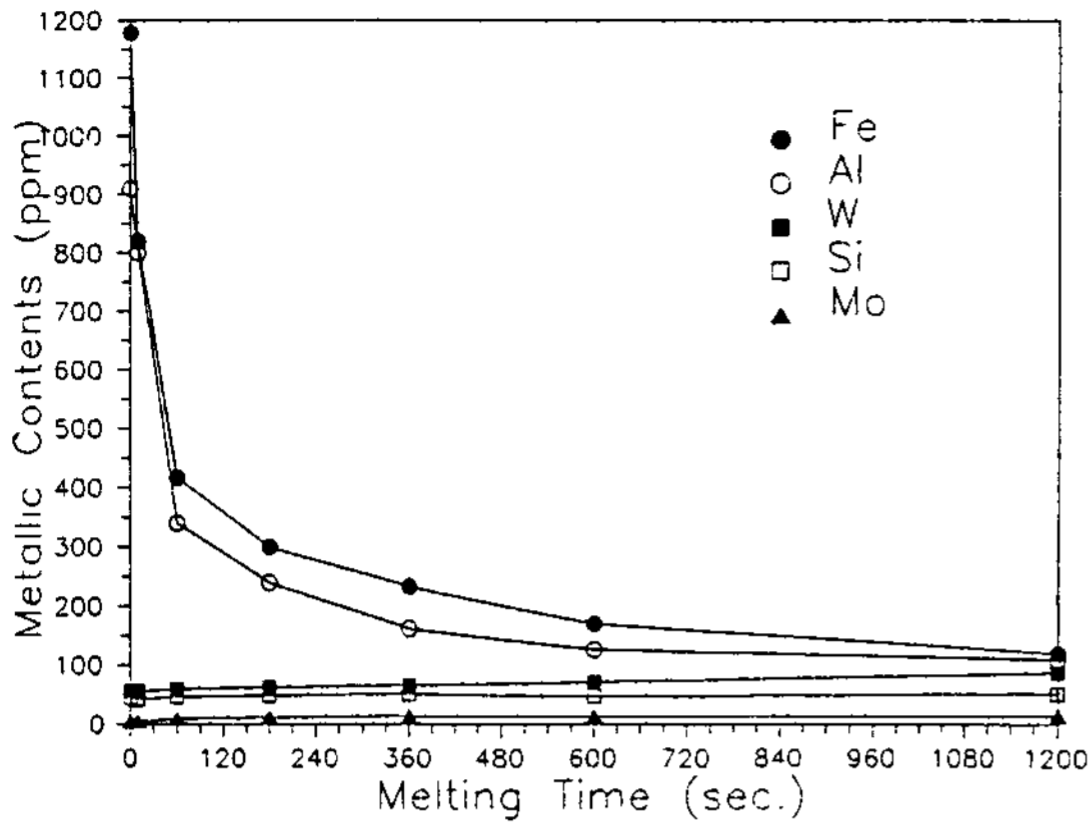


Fig. 3. Variation of Metallic Impurity Contents in V with EB Melting Time

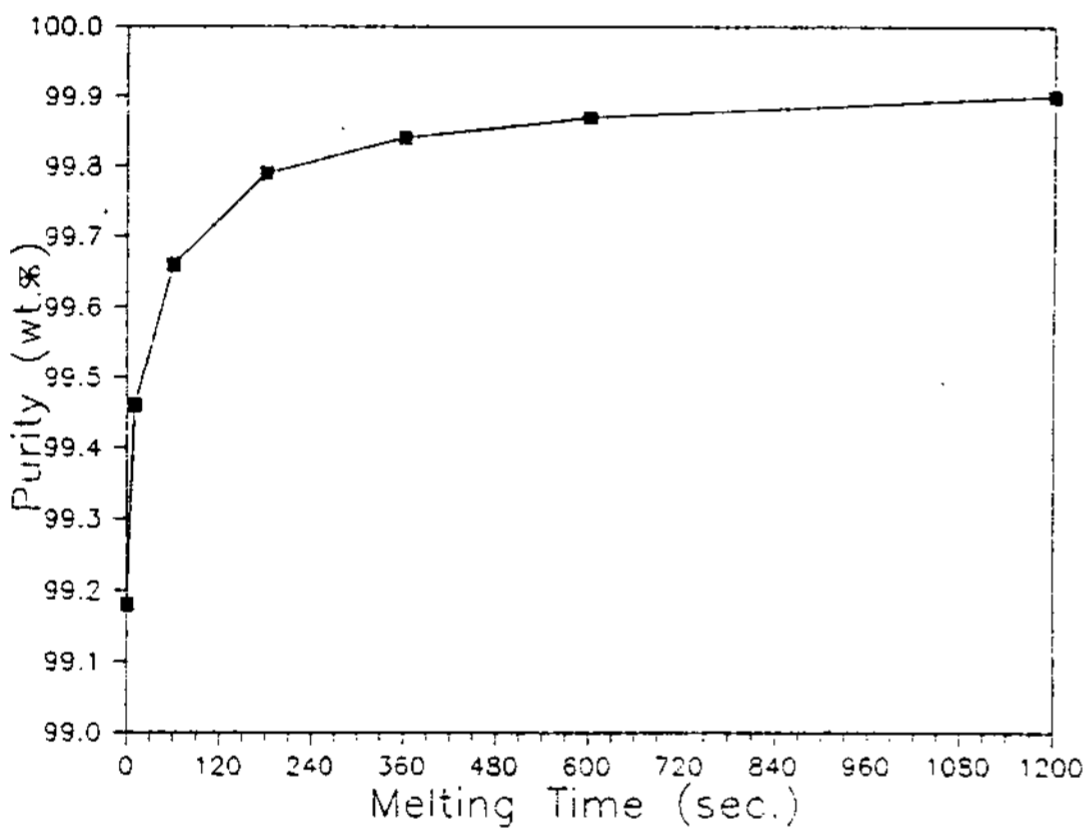


Fig. 4. Variation of V Purity with EB Melting Time

에 의하면 용해시작 180초까지는 용해시간이 증가함에 따라 순도가 계속 증가하였으나, 그 이후부터 용해시간이 증가함에 따라 순도의 증가폭이 둔화되어 거의 변화가 없었다. 이와 같은 결과는 180초까지 휘발성 불순물들이 급속히 제거되다가 그 후부터 제거 속도가 둔화되는 반면, V보다 증기압이 같거나 낮은 Si, Mo 및 W 등은 용해 시간 증가에 따른 V의 증발 손실에 의해 상대적으로 농도가 계속 증가하기 때문이다.

3.2 용해 횟수에 따른 정련도의 변화

전자선 용해시 용해 횟수에 따른 정련도의 변화를 조사하기 위하여 15mg의 바나듐을 약 2195°K의 온도에서 각각 1회, 2회, 3회에 걸쳐

전자선 용해하여 불순물의 거동을 조사했다. 이때, 총 용해시간은 모두 600초가 되도록 했다. 전자선 용해 횟수에 따른 바나듐의 침입형 불순물들에 대해 성분 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5로부터 용해 횟수에 따른 H, C, N, O의 거동을 살펴보면, 먼저 수소의 경우 용해횟수에 따라 수소 농도는 거의 변하지 않았는데, 이것은 Fig. 2에 나타낸바와 같이 용해시작 180초 이내에 수소 농도는 임계값에 도달하기 때문으로 생각된다. 이와는 달리 탄소와 산소는 용해 횟수가 증가함에 따라 계속 감소하였다. 이 현상은 용탕내에 존재하는 탄소와 산소의 양이 CO 및 CO₂의 반응을 일으키는데 충분하므로 시간이 감에 따라 계속 감소되는 것으로 판단된다. 이에 비하여 질소는 질소 분자에 의하여 제거되므로 초기에만 감소하며 시간에 따라 큰 변화는 없었다.

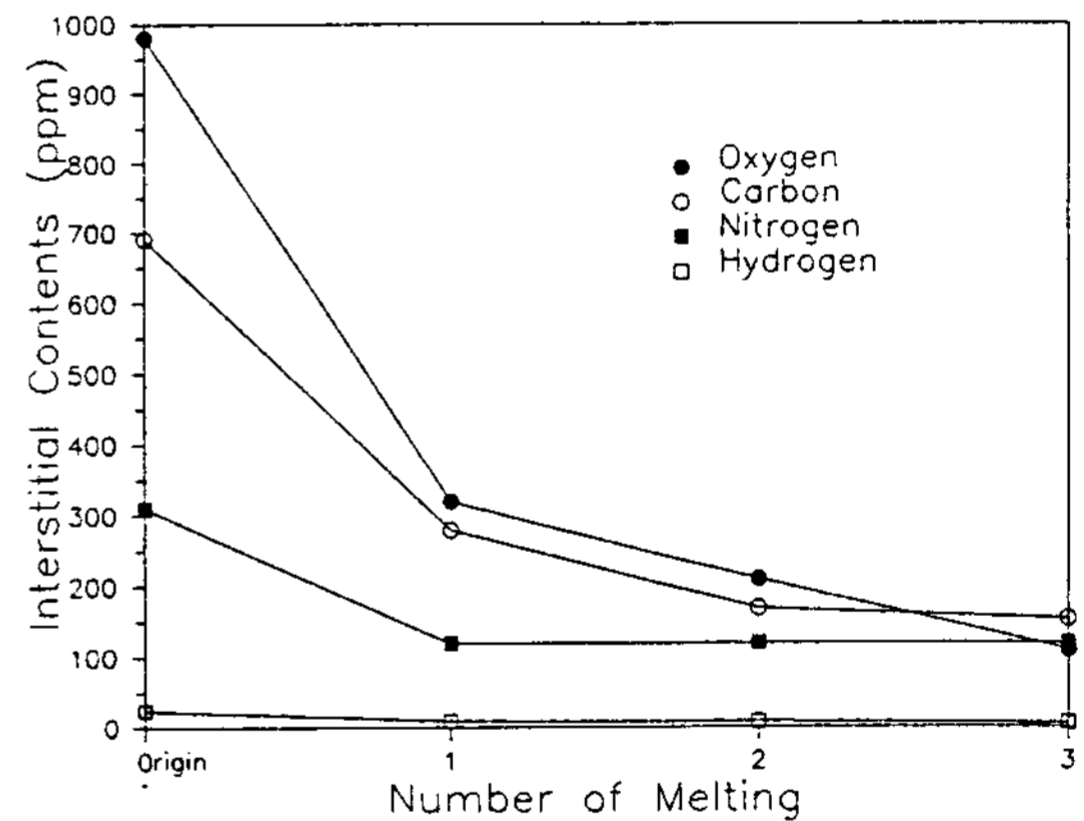


Fig. 5. Variation of Interstitial Impurity Contents in V with Number of EB Melting

한편, 용해횟수에 따른 금속계불순물들의 성분 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6으로부터 Al, Fe, Si, Mo 및 W의 거동을 살펴보면, Al 및 Fe의 농도는 1회 용해에서 급격히 감소한 후 2회 및 3회 용해단계에서는 감소 폭이 크게 둔화되었으며, 반면 Si, Mo 및 W의 농도는 용해횟수가 증가함에 따라 계속 증가하였다. 용해 횟수가 증가함에 따라 Al 및 Fe는 제거되는 반면 Si, Mo 및 W의 농도는 상대적으로 증가하는 이유는 용해횟수를 바꿈에 따라 증발표면 직상의 분위기가 새롭게 되고 이에 따라 증발표면 직상에

서의 분압이 감소하기 때문이다. 즉, 기저금속인 V보다 증기압이 높은 Al, Fe의 경우는 증발표면 직상의 분압이 감소함에 따라 증발제거에 유리한 조건을 갖게 되지만, V보다 증기압이 비슷하거나 낮은 Si, Mo 및 W의 경우는 분압감소에 따른 V 증발손실의 증가로 상대농도가 증가했기 때문이다. 이상의 결과를 정리하여 용해횟수에 따른 V의 순도를 나타낸 Fig. 7로부터, 2회 이상의 용해횟수에서는 큰 순도의 변화가 없었다. 이와 같은 결과는 휘발성 불순물들이 1회 용해 단계에서 급격히 감소한 후 2회 및 3회 용해에서는 감소 폭이 둔화된 반면, 증기압이 비슷하거나 낮은 Si, Mo 및 W은 계속 조금씩 증가하여 서로 상쇄되기 때문이다.

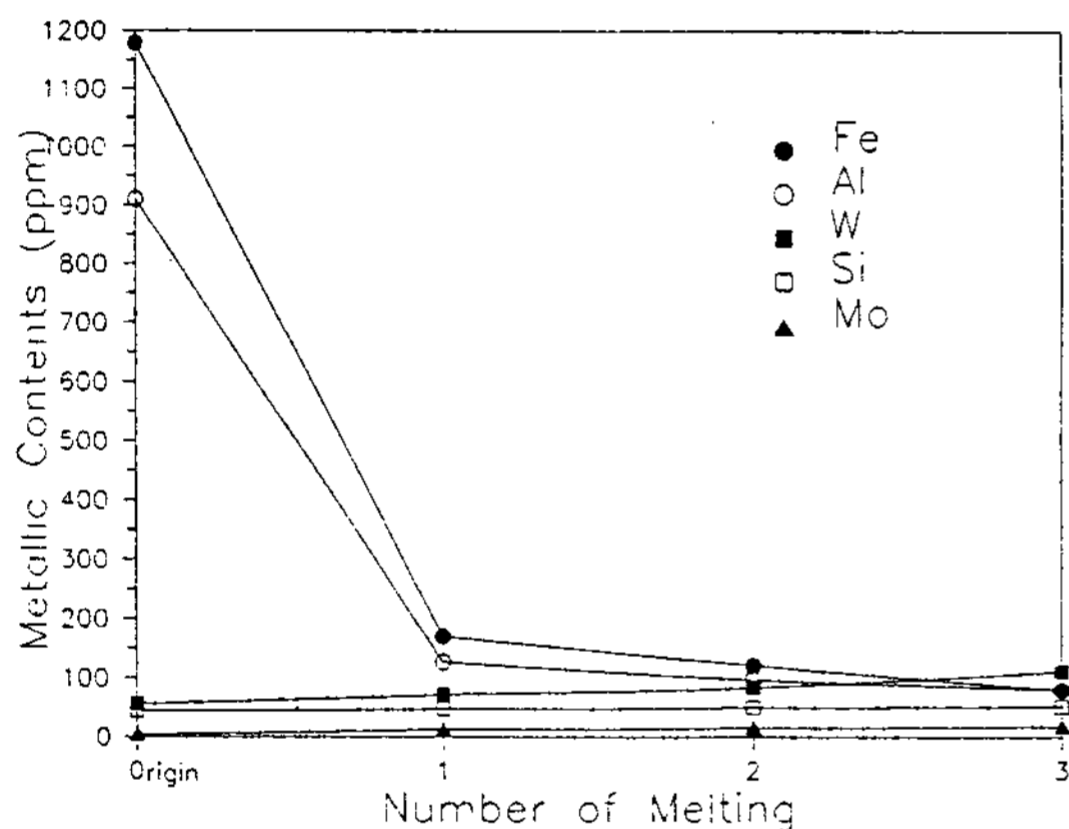


Fig. 6. Variation of Metallic Impurity Contents in V with Number of EB Melting

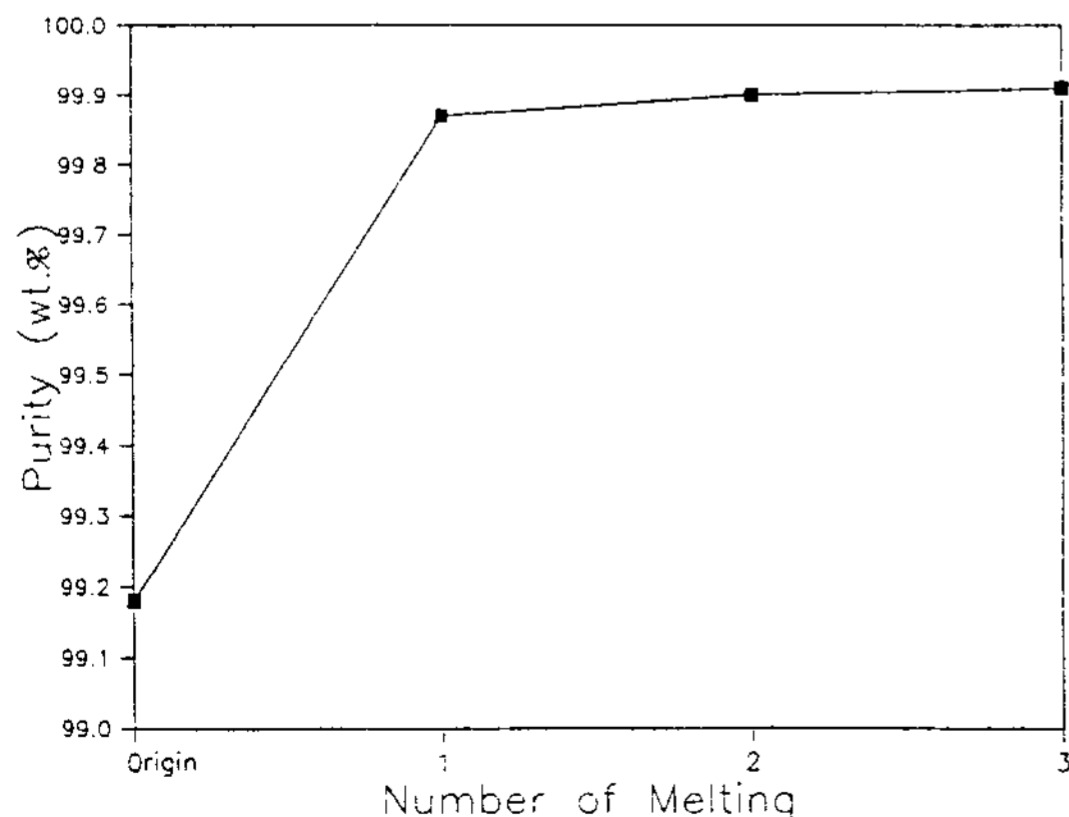


Fig. 7. Variation of V Purity with Number of EB Melting

3.3 용해온도에 따른 정련도의 영향

용융 V의 온도가 상승하면 각 불순물들의 열역학적 성질이 달라지므로 거동 또한 달라지게 된다. 본 연구에서는 각 불순물들의 거동에 미치는 온도의 영향을 파악하기 위해, 각각 15mg의 V을 약 2150°K에서부터 2300°K까지 대략 50°K 정도의 온도간격으로 각각 10분동안 전자선 용해하였다.

용해온도에 따라 V를 전자선 용해한 후 금속계 불순물에 대하여 성분 분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8로부터 용해온도가 Al, Fe, Si, Mo 및 W등의 거동에 미치는 영향을 살펴보면, 용해온도가 증가함에 따라 Al, Fe는 2250°K까지 잘 제거된다. 그 이상의 온도에서는 Fe의 경우 약간 증가하였고, Al은 거의 변하지 않았다. 이와 같은 결과는 용융 V의 온도가 V의 용점보다 높아짐에 따라 기저 금속인 V의 증발 손실 속도가 급격히 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 반면 용융 V의 온도가 증가함에 따라 V보다 증기압이 낮은 Si, Mo, W등의 농도는 증가하며 Mo, Si보다는 W의 농도 증가는 더 크다. 이는 W의 증기압이 Si, Mo보다 훨씬 더 낮아 용융 V의 온도가 상승함에 따라 증발속도차가 커지기 때문이다. 침입형 불순물의 농도는 각 온도에 따라 같다고 가정하고, 각 금속계 불순물 등의 거동을 종합하여, 용융 V의 온도변화에 따른 V의 순도 변화를 Fig. 9와 같이 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 2250°K 이상에서는 온도변화에 따라 순도가 급격히 변화하였다. 이와

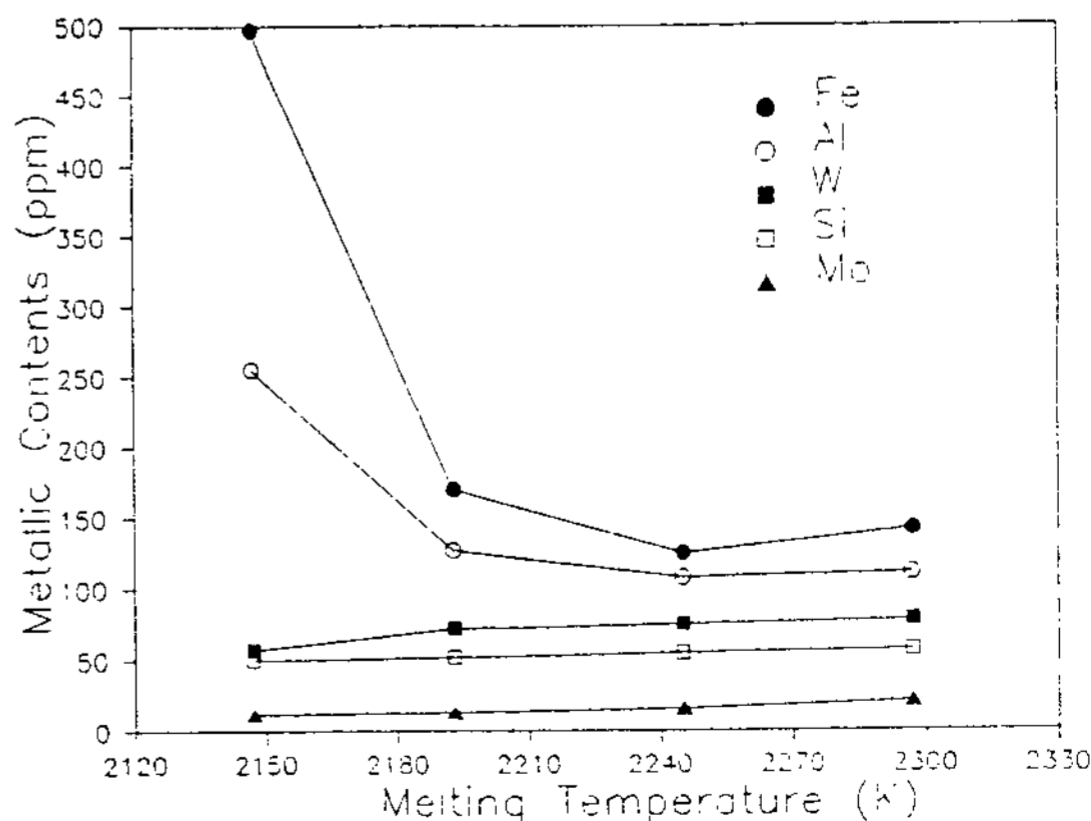


Fig. 8. Effect of Melting Temperature on Removal of Metallic Impurities in V

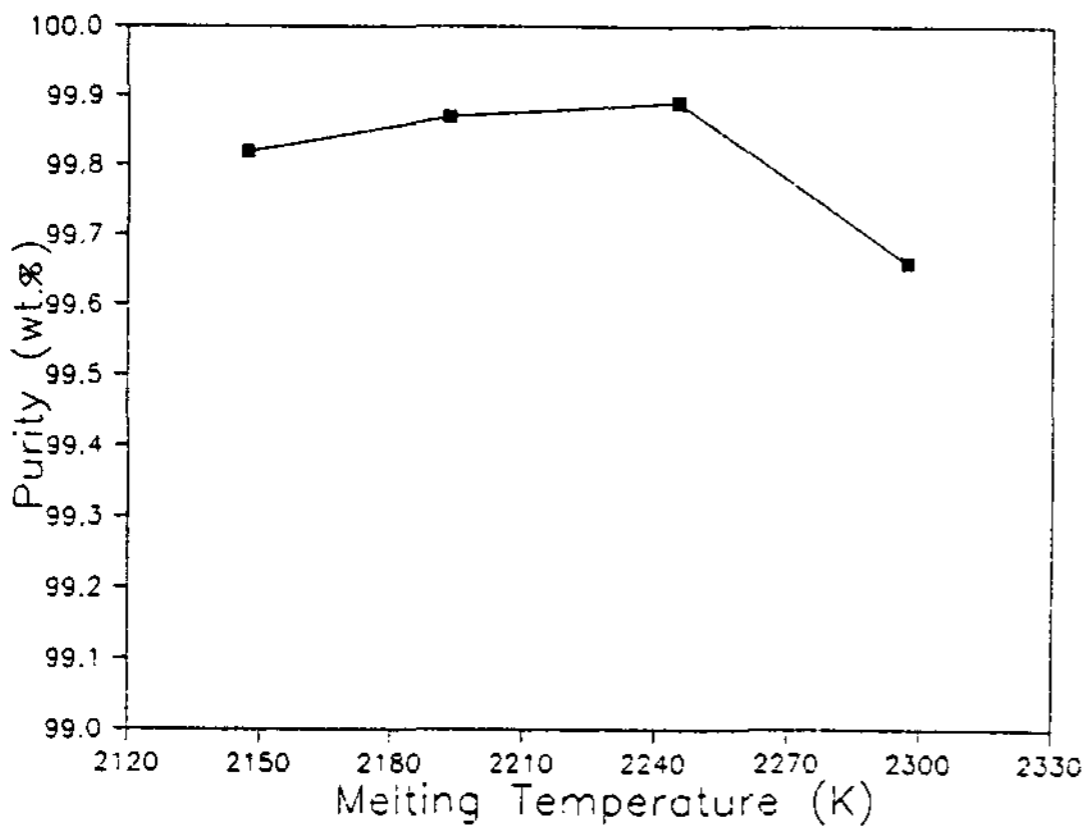


Fig. 9. Effect of Melting Temperature on V Purities during EB Melting

같은 이유는 V의 용점보다 온도가 높으면 V보다 증기압이 높은 Al, Fe의 증발 제거 속도는 Fig. 9에서 보는 바와 같이 거의 변하지 않으나, V보다 증기압이 낮은 Si, Mo, W등의 농도는 V의 증발손실에 의하여 증가하기 때문이다.

3.4 탈산에 미치는 탈산제(Al, C)의 영향

전자선용해에 의해 내열 금속을 용해할 경우, 내열 금속 내에 용존하는 산소는 Katsutoshi [13]등이 mass spectrometry로 조사하여 보고한 것에 의하면 O₂만으로서는 잘 제거되지 않기 때문에 대부분 금속과 반응하여 suboxide를 형성하며 증발 제거된다. suboxide의 증발에 의한 탈산효과를 기대하기 위해서는 증발비(evaporation ratio)의 R값이 최소한 10보다 커야 한다. Leo Brewer[14]등의 보고에 의하면, V의 경우 2190°K에서 R=10이다. 따라서, V용해시 suboxide의 증발에 의한 탈산효과를 어느 정도 기대할 수 있다. 본 실험에서도 산소함량이 낮은 V를 제조하기 위해 상업적으로 제조된 V에 탈산제로서 Al의 조성을 5wt% 부터 20wt%까지 5wt%간격으로 변화시켜 10분동안 전자선 용해하여 V내 Al의 제거여부 및 초기 Al 조성에 따른 산소의 거동을 조사하였다. 또한, Al과 함께 탈산제로서 널리 사용되는 C를 선택하여 Al을 탈산제로 사용하였을때와 비교하여 탈산제의 조성에 따른 산소농도의 거동을 분석한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10으로부터 탈산에

미치는 Al, C의 영향을 살펴보면 탈산제로 C를 사용하였을 때보다 Al을 사용했을 때의 산소농도가 더 낮았으며, 초기 Al조성이 증가함에 따라 탈산은 더욱 효과적이었다. 본 실험에서는 Al의 초기조성이 너무 많을 경우 V내에 Al이 잔존하여 순도를 저하시키므로, 충분한 탈산효과를 가져오면서도 완전히 제거되는 조건을 설정해야 된다고 판단된다. Fig. 11은 초기 Al량에 따른 전자선용해 후 V에 잔류하는 Al량의 변화를 보여주고 있다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 초기 Al의 양이 증가할수록 V에 잔류하는 Al의 양도 증가한다. 그러나, V내에서 Al보다 산소의 농도를 더 엄격하게 규제하고 있으므로, 비록 V내 Al의

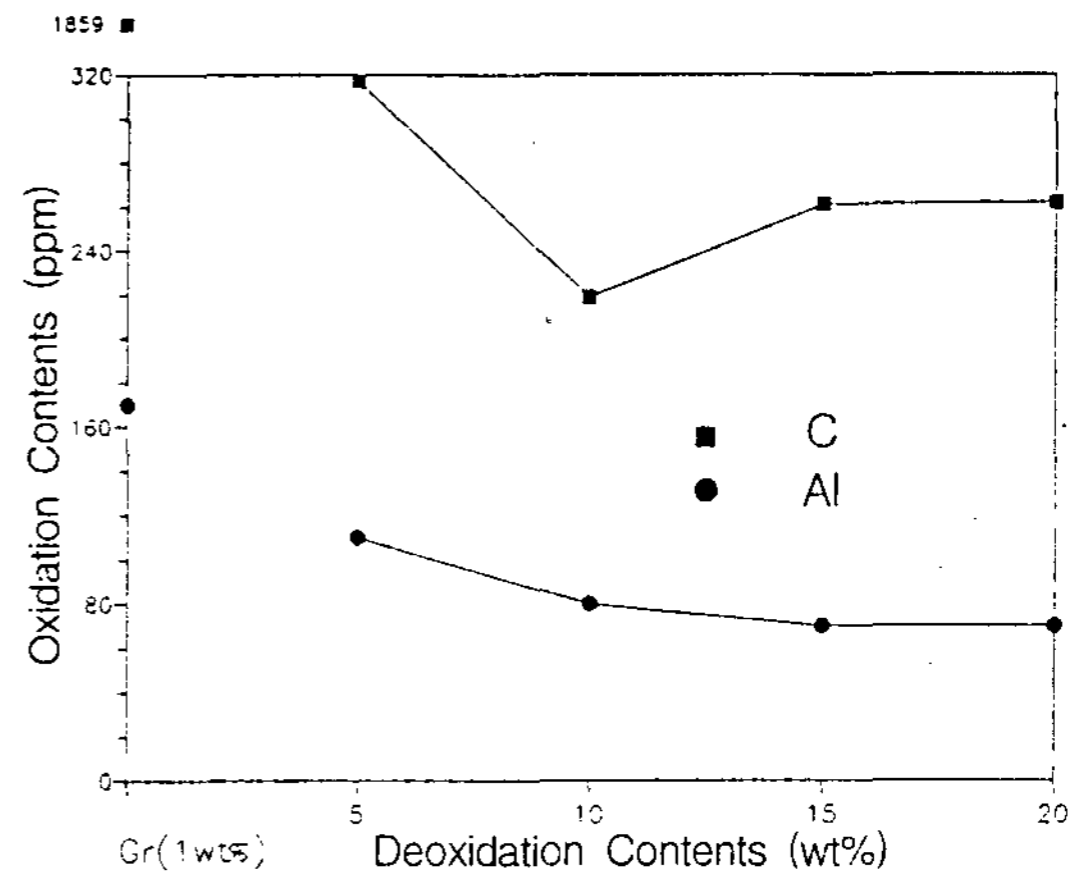


Fig. 10. Effect of Deoxidants(Al, C) on Deoxidation during EB Melting

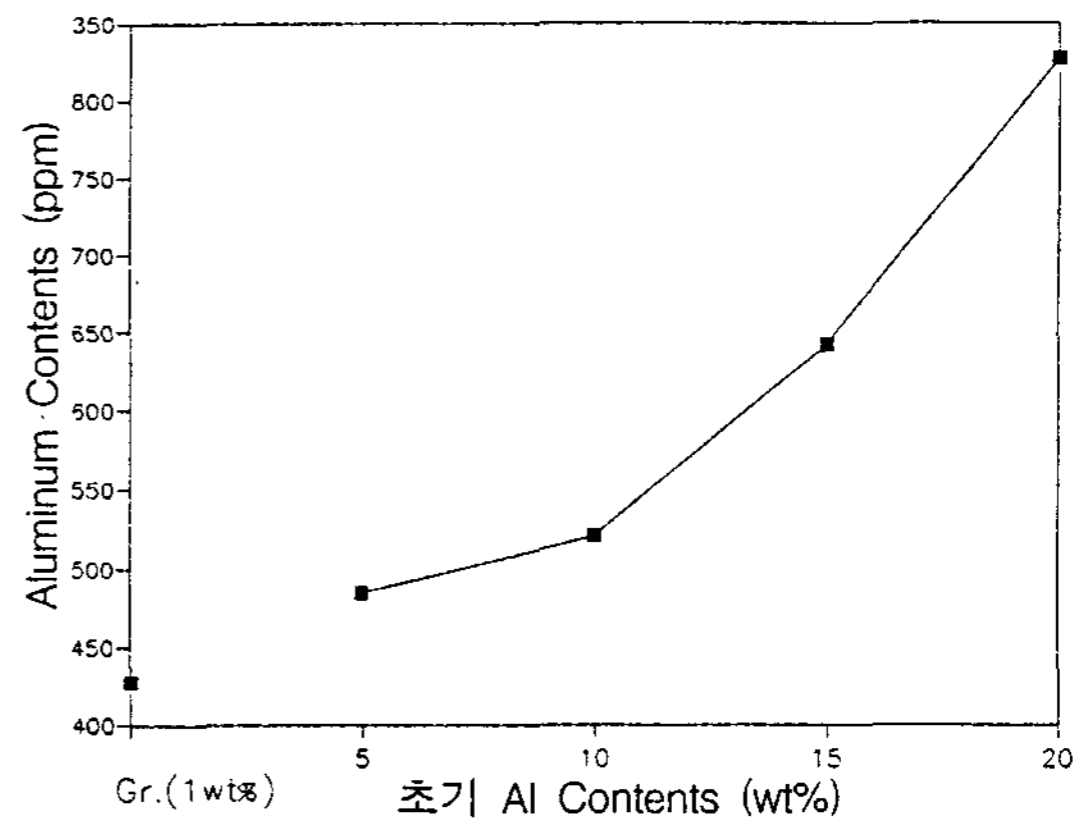


Fig. 11. Variation of Al contents with initial Al contents on V during EB Melting

잔류량은 증가하지만 충분한 탈산효과를 줄 수 있는 초기 Al농도 10wt%조건이 가장 최적이라고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 저가 고순도 바나듐을 제조할 수 있는 공정을 개발하기 위하여 알루미늄 환원법에 의해 오산화 바나듐을 환원하여 V-Al 합금을 제조한 다음 전자선 용해에 의해 정련을 행하였다.

1. V의 전자선 용해시간이 증가함에 따라 C, H, N, O의 침입형 불순물 모두 잘 제거되었으나, 용융직후 180초 이후에는 제거속도가 급격히 감소하였다. 한편, 금속불순물 중 V보다 증기압이 높은 Al과 Fe의 농도는 용해시간이 증가함에 따라 감소하였으나, 증기압이 비슷하거나 낮은 Si, Mo 및 W의 경우는 증가하였다. 따라서, 고순도 V를 경제적으로 제조하기 위해서는 180초 이내의 용해시간을 선택하는 것이 유리하다.

2. 전자선 용해시 용융 V의 온도가 증가함에 따라 증기압이 높은 Al과 Fe의 농도는 감소하였으나, 증기압이 비슷하거나 낮은 Si, Mo, W의 경우 오히려 증가하여, V용점 보다 100K이상인 2200°K부터는 온도증가에 따라 V의 증발손실이 증가하여 전체 순도는 낮아짐을 확인하였다.

3. V의 전자선 용해시 용해횟수가 증가함에 따라 순도의 큰 변화는 없었으며, 이와 같은 결과는 V의 경우 1차 용해시 휘발성 불순물이 거의 제거되기 때문이다. 한편, 용해횟수가 증가할수록 회수율은 감소하므로, 고순도 V를 경제적으로 제조하기 위해서는 1회 용해가 가장 유리함을 알 수 있었다.

4. 전자선 용해에 의해 V를 정련한 결과 전체 침입형 불순물의 함량이 총 400ppm 이하인 최고 3N(99.91%)의 고순도 V를 제조할 수 있었다.

후 기

본 연구는 교육부의 신소재 분야 학술 연구 조성비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] F. H. Froes, J. Metals, March (1987), pp 12-14
- [2] J. E. Allison, A. M. Sherman and M. R. Bapna, J. Metals, (1987), pp 15-18
- [3] R. L. Fleischer, J. Metals, december (1985), pp 16-20
- [4] 官地海雄, 日本金屬學會會報, 第26卷, 第3號, (1987), pp 161-167
- [5] W. W. Minkler, J. Metals, April (1988), pp 58-59
- [6] P. Kneisel, J. Less-Common Metals, Vol 139, (1988), pp 179-188
- [7] T. Landig, R. Mckoon and M. Young, J. Vac. Sci. Tech., Vol 14, No 3, (1977), pp 808-813
- [8] M. L. Wasz, C. C. Ko, F. R. Brotzen and R. B. McLellan, Scripta Metallurgica, Vol 24 (1990), pp 2043-2046
- [9] 小野 清雄, 鐵と鋼, 13號, (1977), pp 2010-2027
- [10] 河合重徳, 鐵と鋼, 13號, (1977), pp 1975-1993
- [11] O. Winkler, R. Bakish, Vacuum Materallurgy, (1972), pp 155-357
- [12] R. F. Bunshah, Vacuum Materallurgy, (1957), pp 295-305
- [13] Katsutoshi Ono, Metallurgical Review of MMIJ, Vol 4, No 2, (1987), pp 1268-1972
- [14] L. Brewer and G. M. Rosenblatt, Trans. Metal. Soc. AIME, Vol 224, December (1962) pp 1268-1972