

전자빔용해법에 의한 고순도 티타늄 잉고트의 제조 및 분석

김원백 · 이강인 · 최국선 · 서창열 · 양동효

한국자원연구소 자원활용소재부

Preparation and Characterization of Pure Titanium Ingots Prepared by Electron Beam Melting

Wonbaek Kim, Kang-in Lee, Good-sun Choi, Changyoul Suh and Donghyo Yang

Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Taejeon, 305-350

(1997년 2월 27일 받음, 1997년 5월 30일 최종수정본 받음)

초 록 전자빔 용해법에 의해 고순도 티타늄잉고트 및 버튬시편을 제조하였다. 이들 중 18개의 금속불순물을 GDMS(Glow Discharge Mass Spectrometry)로 그리고 탄소, 질소, 산소의 함량을 고온연소법으로 측정한 후 이들과 전기비저항, 경도와의 관계를 조사하였다. 99% 와 99.6% 스폰지를 용해한 경우 대부분의 금속불순물들이 대폭 감소하는 큰 휘발 정련효과가 나타났으며 비금속불순물들의 경우는 장비의 진공상태에 따라 큰 영향을 받으며 정련효과를 기대할 수 없었다. 금속 불순물중 철은 가장 제거하기 어려운 원소로 밝혀졌으며 이는 원료 스폰지중에서 철이 주불순물이기 때문이며 추가적인 예비정련이 필요한 것으로 나타났다. 상온 및 액체질소온도에서의 전기비저항은 가스불순물의 양이 증가함에 따라 직선적으로 증가하였으며 이들의 저항비(ρ_{RT}/ρ_{N2})는 가스불순물의 총량이 1,000ppm이하의 경우 불순물량이 감소함에 따라 급격하게 저하하였으며 이 이상인 경우 완만하게 감소하였다. 이들의 경도는 가스불순물의 양이 증가함에 따라 증가하였으며 산소당량의 평방근에 비례하는 것으로 나타났다.

Abstract Pure titanium ingots were prepared by electron beam melting(EBM) of two titanium sponges having 99% and 99.6% purity and a commercial Ti sputtering target of 99.995%. After EBM, metallic elements were analyzed by GDMS(Glow Discharge Mass Spectrometry), ICP(Inductively Coupled Plasma). Carbon, oxygen and nitrogen were analyzed by the combustion method. The electrical resistivity and hardness were measured and explained in terms of the non-metallic impurities. GDMS results showed that fourteen out of eighteen elements increased to various extents due to the contamination during EBM and post treatments. The refining capability of EBM was demonstrated by melting titanium sponges and most of metallic elements were reduced greatly. However, iron was difficult to reduce part of the reason being the initial high content in raw sponges. The electrical resistivity increased linearly with oxygen and nitrogen content showing no relation with metallic impurities. The resistivity ratio (ρ_{RT}/ρ_{N2}) revealed a sharp dependence to the amount of gaseous impurities only when the total amount was below 1000ppm. The hardness of titanium increased with the amounts of gaseous impurities showing a square root dependence on the oxygen equivalent.

1. 서 론

티타늄은 지구상에서 매우 흔한 원소중의 하나이다. 이들은 화학적 활성이 커서 산화물 형태의 원광으로부터 직접환원이 어려우며 정련, 용해, 주조등의 비용이 높아서 범용소재로서의 응용이 제한되어 왔다. 그러나 최근 제조단가가 낮은 환원법의 개발과 함께 전기·전자, 우주항공, 해양기기, 화학공업, 생체의료등 다양한 분야에서 필수불가결한 소재로 그 응용범위가 확산되고 있다. 티타늄, 지르코늄과 같은 고활성금속의 용해시에는 통상적으로 진공용해법이 적용되며 이는 탈가스에 의한 정련효과와 주위 환경으로부터의 오염을 최소화 할 수 있기 때문이다. 공업적으로 보급되어 있는 티타늄 용해법중 소모식 아크용해법(VAR)은 생산비용이 저렴하고 대형 잉고트제조에 적합하다는 장점 때문에 널리 사용되고 있지만 용해속도조절의 어려움, 성분 원소의 편식, 전극제작시 침입형 불순물의 오염 등의 단점이 있다. 최근 전자산업이 첨단화함에 따라 원료소재의 불

순물에 대한 규제가 강화되고 있으며 이러한 요구를 충족시키기 위해 전자빔용해법(EBM)이 고순도화 공정에서 실용화되고 있다¹⁻⁷⁾.

전자빔 용해법은 고진공 용기내에서 가속된 전자빔을 피용해재 표면에 충돌시킴으로써 발생하는 열에너지를 이용하는 것으로 1905년 von Pirani가 탄탈륨 용해에 적용한 이래 1950년대에 상업적 규모로 도입되었다. 이 방법은 고진공 하에서 용해작업이 진행되므로 외부로부터의 재오염 및 불순물을 효과적으로 제거할 수 있으며 최종 잉고트 형태에 제약이 없는 반면 높은 증기압을 갖는 원소가 함유된 합금의 용해시에는 화학조성을 정밀하게 제어하기 어렵다는 단점도 있다.

고순도금속 분야에 대한 국내의 연구개발은 국내 고순도 금속시장의 협소, 정련시설 및 고순도관련기술의 부족등의 이유로 활발하게 이루어 지지 못하고 있는 실정이다. 현재 티타늄의 고순도화 기술과 가장 밀접하게 관련되어 있는 응용분야중의 하나로 전자산업용의 고순도 스퍼터링 타겟트

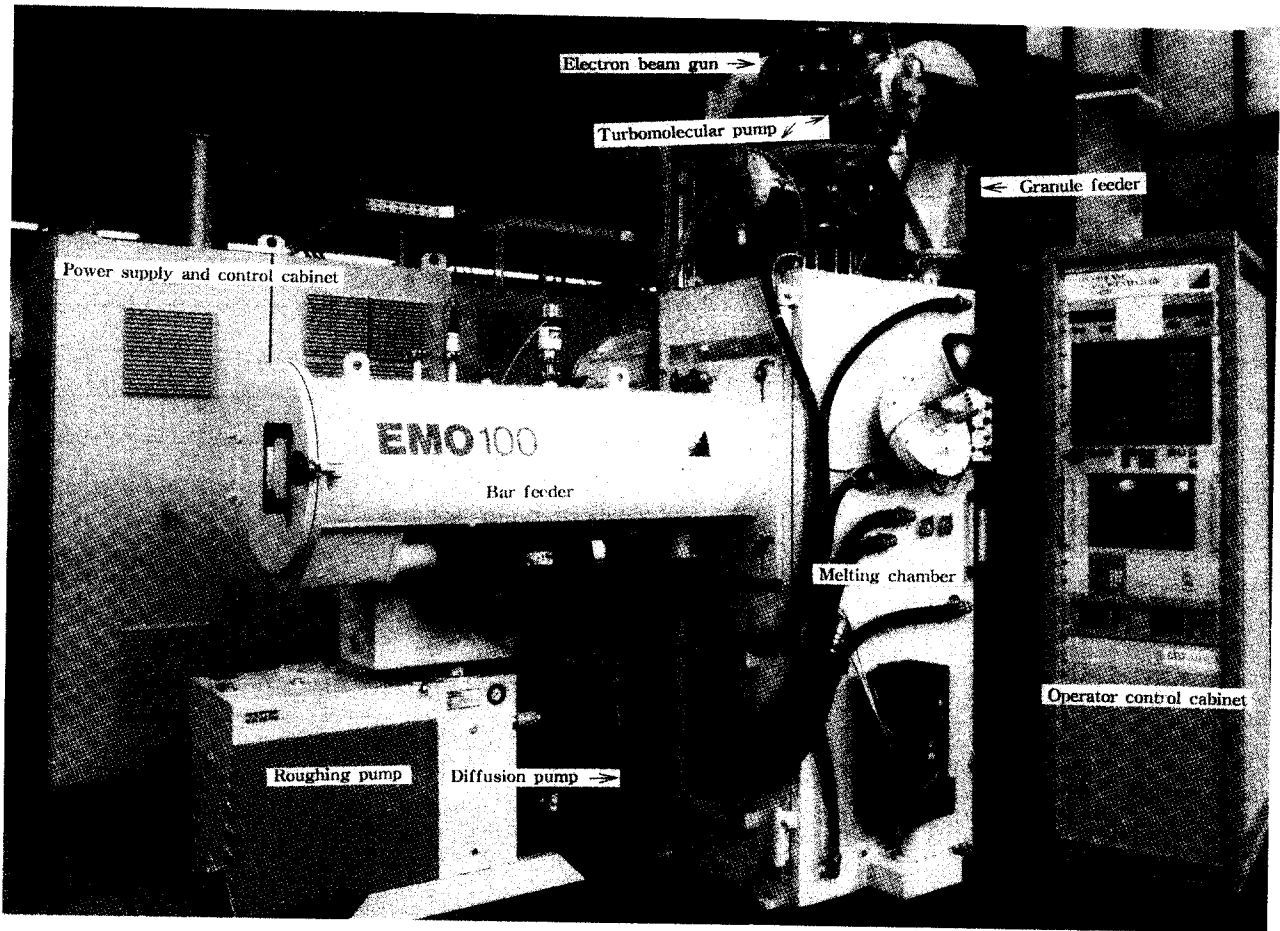


Fig. 1. Appearance of Electron Beam Melting Furnace.

를 들 수 있다. 반도체공정에서 사용하고 있는 스퍼터링 타겟트는 순수 티타늄의 경우 현재 약 1,400만불정도가 수입되고 있다. 본 연구에서는 티타늄 스퍼터링 타겟트급의 순도를 갖는 티타늄금속의 진공정련을 목표로 고순도화 관련 기술을 개발하고자 하였다. 이러한 목적으로 두종류의 티타늄스폰지 및 상용 티타늄타겟트를 전자빔용해법으로 용해하여 잉고트를 제조하였다. 제조한 잉고트는 타겟트제조업체에서 제공한 분석표에 수록된 18개 금속원소와 탄소, 산소, 질소등의 가스불순물을 분석하였다. 또 이들 불순물들의 함량과 전기비저항 및 경도와의 관계를 살펴보았다.

2. 실험 방법

전자빔 용해 장치

본 연구에 사용된 100kW급의 다용도 전자빔 용해장치(EMO-100, 독일 Von Ardenne Anlagentechnik GmbH)는 부대장비의 설치에 따라 대정련, 버튼용해, cold hearth 용해를 할 수 있으며 외형을 Fig. 1에 그리고 개요도를 Fig. 2에 보였다. 본 장치의 구성은 크게 전자총, 연속주조장치(crystallizer와 잉고트 puller), 원료공급장치(bar feeder와 granule feeder), 전원공급장치, beam guidance system으로 구성되어 있다. 수직으로 대칭인 전자빔을 이용하고 빔의 deflection으로 에너지의 분산을 효과적으로 조절할 수 있기 때문에 전자빔의 에너지 활용도가 높

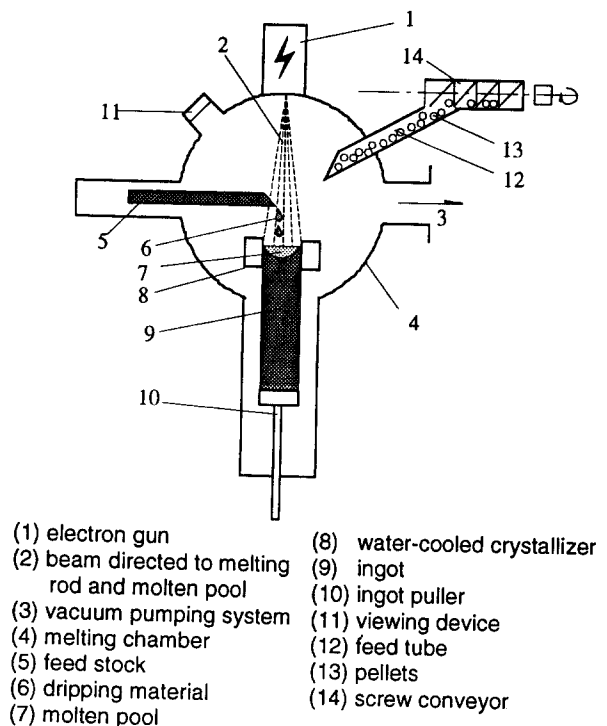


Fig. 2. Schematics of Electron Beam Melting Furnace.

Table 1. Chemical composition of the 4N5 titanium sputtering target.

(unit : ppm)							
Metallic	Al	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Mg
	1.2	<0.2	<0.1	0.3	<0.05	3.7	<0.01
	Nm	Mo	Ni	Si	Sn	Li	Na
	<0.005	<0.05	0.1	0.1	0.05	<0.005	<.026
	K	Zr	Th	U	S		
	<0.01	0.6	<0.0005	<0.0005	<10		
Non-	C	N	O	H			
Metallic	<10	13	254	3.9			

Table 2. Chemical composition of as-received 99% and 99.6% titanium sponges.

(unit : ppm)										
Metallic	Element	Fe	Mn	Mg	Si	Na	Cr	Ni	Al	Mo
	99% Sponge	2000	20	300		40	200	100	60	40
	99.6% Sponge	800	100	400	100					
Non-metallic	Element	C	N	O	H	Cl				
	99% Sponge	<100	200	1600	20	900				
	99.6% Sponge	100	200	900	40	900				

고 균질의 잉고트를 얻을 수 있으며 $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ mbar의 비교적 넓은 범위의 진공도에서 용해작업이 가능한 특징을 가지고 있다. 원료공급을 위해 봉상 또는 각형 시료용 bar feeder장치와 과립상의 시료용 granule feeder장치가 부착되어 있다. 또 수냉동주형의 crystallizer안으로 목적금속을 용해하여 직접 떨어뜨리거나 cold hearth를 통해 액적으로 떨어뜨린 후 용융 pool을 형성하면서 원하는 적절한 속도로 잉고트 puller를 하강시켜 원하는 크기의 잉고트를 연속주조하는 EB drip용해가 가능하다. 이 방법에 의하여 제조가능한 최대 잉고트는 금속 종류에 따라 다르나 티타늄의 경우 직경 150mm의 잉고트 까지 제조할 수 있으며 길이는 최대가 800mm로 설치되어 있다.

EB button용해법은 수냉 동주형내에 소량의 금속을 장입하여 용해하는 방법으로 용해가 간편한 장점은 있으나 시료 전체가 균일하게 용해되지 못하여 편석과 성분의 불균일이 발생하기 쉬우므로 통상 3회 이상의 재용해를 하여야 된다. 이러한 이유로 본 실험에서는 1회의 운전으로 다수의 소형 잉고트를 제조할 수 있도록 별도로 설계·제작한 button melting장치를 EMO-100전자빔 용해장치에 설치하여 용해에 이용하였다. Button mold의 재질은 동이었으며 내부는 수냉이 되도록 제작하여 최대 200g급의 티타늄 잉고트 6개를 제조할 수 있도록 하였다.

원료소재

연구에 사용된 원료소재는 GDMS(Glow Discharge Mass Spectrometry)분석결과와 검증 및 용해시의 오염 가능성을 알아보기 위하여 고순도의 상용 티타늄 스퍼터링 타

겟트를 이용하였다. Table 1은 Tosoh SMD, Korea에서 제공한 4N5(99.995%)상용 타겟트의 조성표이며 1ppm이 넘는 주요 불순물은 Al(1.2ppm) 및 Fe(3.7ppm)이었다. 또한 전자빔 용해법의 정련특성 및 효용성을 알아보기 위해 저급(99%up, 高純度化學)과 고급(99.6%up, Toho titanium co.) 2종류의 스폰지 티타늄을 구입하여 실험에 사용하였으며 제조업체가 제시한 불순물의 양을 각각 Table 2에 보였다. 스폰지 티타늄의 불순물중 Fe와 O의 함량은 저급품의 경우 2,000ppm과 1,600ppm 그리고 고급품의 경우 800ppm 및 900ppm 이었다.

EB button용해

상용 티타늄 타겟트의 경우는 구입한 타겟트를 절단한 후 100g을 칭량하여 용해에 사용하였다. 한편 스폰지 티타늄의 경우는 부피가 크기때문에 이를 줄이기 위해 직경 50mm의 mold에 넣고 $1,000\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하여 용해에 사용하였다. 이렇게 만들어진 피용해재를 용해시 이윽하는 버튼간의 오염을 방지하기 위하여 1개씩 button mold에 장입한 후 용해하여 직경 42mm, 두께 15mm의 잉고트를 제조하였다. 용해시 진공챔버내의 진공도는 8.0×10^{-4} mbar, 전자빔 deflection mode는 ellipse를 사용하였다. 1차 용해에서는 스폰지 티타늄에서의 급격한 가스방출로 생기는 spitting현상을 억제하기 위해 beam power는 7kW, 진공도는 8.0×10^{-4} mbar로 하였고 holding time은 180 sec 이었다. 이때 mold에 접촉하고 있는 아래 부분의 스폰지 티타늄이 불완전 용해하기 때문에 뒤집어서 2차용해를 행하였으며 이때 beam power는 10kW였고 여타 실험

Table 3. GDMS results of as-recieved Tosoh 4N5 targets and its EB button melted ingot.

Element \ Sample no.	A Target	B Target	C EB button
Li	<0.005	0.007	0.014
Na	0.026	0.03	0.063
Mg	<0.01	0.016	0.059
Al	1.2	1.2	3.2
Si	0.1	0.126	0.228
K	<0.01	0.013	0.157
Ca	<0.2	0.077	0.154
Cr	<0.3	0.3	0.2
Mn	<0.005	0.006	0.358
Fe	3.7	3.4	3.0
Co	<0.1	0.102	0.023
Ni	0.1	0.1	0.7
Cu	<0.05	0.1	0.5
Zr	0.6	0.080	0.213
Mo	<0.05	0.049	0.450
Sn	<0.05	0.6	0.2
Th(ppb)	<0.0005	0.00036	0.191
U(ppb)	<0.0005	0.00047	0.00085
Total(ppm)	6.5070	6.20683	9.71085

A : As-received Ti target analyzed by Tosoh
 B : As-received Ti target analyzed by 국립기술품질원
 C : EB button melted ingot analyzed by 국립기술품질원

협조조건은 1차용해와 동일하였다.

EB drip 용해

전자빔 용해 횟수에 따른 티타늄 순도 변화를 알아보기 위해 bar feeder와 직경 50 mm의 crystallizer를 이용하여 EB drip용해하였으며 Fig. 2에 장치의 개략도를 언급하였다. 용해시 bar feeder에 장착되는 피용해재(feedstock)을 만들기 위하여 먼저, 스폰지 티타늄 665g을 금형에 장입하고 200톤의 힘으로 압축성형하여 최종적으로 25.4 × 25.7 × 320mm크기의 compact를 제조하였다. 이 성형체 6개를 두 개씩 겹쳐놓고 진공 아르곤용접을 하여 최종적으로 길이 960mm, 무게 4kg의 사각봉 2개를 만들어 drip용해용 feed stock으로 사용하였다. 용해시 진공도는 앞서의 button용해와 동일하게 8.0 × 10⁻⁴mbar로 하였고 전자빔 power는 예비실험의 결과에 따라 가장 작업조건 및 잉고트의 표면상태가 양호하였던 17kW, feed stock의 이동속도는 15mm/min, puller의 하강속도(연속주조속도)는 7.2mm/min이었으며 2개의 feed stock을 연속으로 용해하여 최종적으로 길이 600mm의 잉고트로 제조하였다. 전자빔 deflection mode는 feed stock의 오른쪽을 녹이기 위한

halfcircle과 crystallizer내의 용융 pool을 유지시키도록 ellipse를 혼합시킴으로써 feed stock끝을 용해시킴과 동시에 crystallizer내부의 용융 pool을 제어하였다. 1차 용해·연속주조된 길이 600mm의 잉고트로부터 분석시편을 채취하였고 이를 다시 feed stock으로 사용하여 2차용해를 그리고 동일한 방법으로 3, 4차용해를 하였고, feed stock의 이동속도는 3.5mm/min, puller의 하강속도는 3mm/min, 전자빔 power는 20kw였고 여타 실험조건은 1차와 동일하였다.

불순물 분석

GDMS는 분석한계치가 가장 높은 방법중의 하나이며 현재 전자용 스퍼터링 타겟트등 전자관련분야에서 거의 표준적인 방법으로 받아들여 지고 있어 본 연구에서도 이 방법을 사용하였다. 본 연구에서는 타겟트 제조업체인 Tosoh SMD가 제공한 수요자용 분석표에 수록된 18개 금속을 대상으로 선정하여 분석, 비교하였다. 사용한 장비는 국립기술품질원이 보유하고 있는 double magnetic sector type의 VG 9000모델(영국의 VG Instruments Co.사 제품)였다.

잉고트에 포함된 가스불순물중 산소 및 질소의 분석에는

Table 4. GDMS results of Ti button prepared from 99% and 99.6% Ti sponges.

Elements	D (99% sponge titanium)		E (99.6% sponge titanium)	
	as received	EB melted	as received	EB melted
	Sample no.			
Li		0.018		0.016
Na	40	0.433		0.267
Mg	300	0.04	400	0.042
Al	60	5.6		2.8
Si	100	0.551	100	0.108
K		0.063		0.023
Ca		0.099		0.081
Cr	200	22		1.0
Mn	20	0.039	100	0.091
Fe	2,000	1,631	800	183
Co		0.477		0.061
Ni	100	3.2		2.6
Cu		4.0		1.4
Zr		0.395		0.204
Mo	30	0.221		0.415
Sn		78.8		2.7
Th		0.310		0.081
U		0.013		0.0037
Total(ppm)	2,850	1747.26	1,400	194.89

한국자원연구소 보유의 LECO TC-436을, 탄소의 분석에는 국립품질기술원의 LECO CS-244를 이용하였다.

특성 분석

잉고트 또는 button으로부터 3×3×50mm의 측정시편 4개를 만들고 상온 및 액체질소 온도에서 전기비저항을 4단자법으로 측정하여 평균치를 구하였다. 측정시 전압측정 단자간의 거리는 10mm 또는 15mm이었고 각각의 단자는 구리선을 spot welding하여 제조하였다. 이때 비저항은 전류 단자사이에 100mA의 정전류를 흘려주면서 전압측정 단자사이의 유기전압을 nanovoltmeter로 측정하여 아래식으로부터 계산하였다.

$$\rho = \frac{V \cdot W \cdot H}{I \cdot L}$$

여기서 ρ 는 비저항, V는 유기전압, I는 전류, W는 시편의 폭, H는 높이, 그리고 L은 전압측정단자간의 거리이다.

티타늄 잉고트의 기계적 특성 변화를 알아보기 위하여 잉고트의 횡단면의 Brinell 경도(BHN)와 microvickers경도(VHN)를 측정하였다. 이때 Brinell경도측정시는 30kgf의 하중을 그리고 microvickers경도는 1kgf의 하중이었고 시편당 5~10회를 측정하여 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

금속 불순물

Table 3은 상용타겟트와 이를 EB button용해한 잉고트에 대한 GDMS 분석 결과이다. 이중 절대량으로 0.1ppm 이상 증가하거나 또는 10배이상 증가한 원소들을 살펴보면 Al, Si, K, Mn, Ni, Mo, Cu, Th등이며 18개중에서 14개 원소의 경우가 증가한 것으로 나타났다. 이중 K, Ca등은 주로 handling과정에서 생기는 대표적인 오염원소들이며 또 절대량으로 볼 때 가장 많이 증가한 Al(2ppm 증가)은 GDMS용 시편을 알루미늄으로 연마하는 과정에서 유입되었을 것으로 추정된다. 이외에도 0.36ppb이었던 Th은 무려 191ppb로 크게 증가하였으며 용해증기압이 높아 가장 정제하기 쉬운 금속중의 하나인 Mn은 0.006ppm에서 용해후 0.358ppm으로 증가한 것으로 나타났다. 이상과 같은 분석 결과를 살펴보면 고순도금속의 용해정련 및 불순물의 분석 작업시 매우 세심한 주의가 필요하며 각 과정에서의 오염을 방지하기 위해서는 체계적인 분석과 청정한 실험조건이 필요하다는 것을 알 수 있다. 특히 이들 각종 오염물질들은 총불순물이 100ppm에 불과한 99.99% 이상급의 고순도금속 분석결과에 치명적인 오류를 가져올 것이므로 향후 이들

Table 5. GDMS analysis of EB drip melted ingots from 99.6% sponge.

Element	Sample no.	Sponge	F (1st melted)	G (2nd melted)	H (3rd melted)	I (4th melted)
Li			0.021	0.010	0.018	0.035
Na			0.063	0.043	0.065	1.034
Mg		400	0.024	0.028	0.048	0.171
Al			0.197	2.062	1.335	1.692
Si		100	0.115	0.230	0.116	0.421
K			0.606	0.043	0.644	0.686
Ca			0.164	0.109	0.165	0.088
Cr			0.915	0.339	0.708	2.511
Mn		100	0.028	0.044	0.030	0.012
Fe		800	41.7	21.6	111.3	55.6
Co			0.670	0.036	0.684	0.318
Ni			0.776	0.106	0.779	0.409
Cu			0.876	0.01	1.09	1.192
Zr			0.077	0.036	0.070	0.134
Mo			0.533	0.138	0.398	1.404
Sn			1.631	0.09	1.088	0.946
Th			0.003	0.020	0.002	0.003
U			0.00066	0.00029	0.00065	0.00085
Total(ppm)		1,400	48.40	24.94	118.54	66.66

의 용해공정 및 분석등에 대한 특별한 주의가 필요할 것으로 생각된다.

Table 4는 99% 와 99.6% 티타늄 스펀지를 EB button 용해한 잉고트를 GDMS로 분석한 결과이다. 이들 스펀지와 같이 비교적 저순도의 원료를 용해한 경우 EB의 정련효과가 뚜렷하게 나타났다. 스펀지 티타늄 용해의 경우 상용 타겟트를 용해했을 때 증가한 것으로 나타난 Na, Mg, Al, Si, Cr, Mn, Mo 등이 모두 1/100이하로 크게 감소하였다. Ni도 역시 100ppm에서 3.2ppm으로 상당히 감소한 것을 볼 수 있다. 한편 Fe를 보면 초기의 2,000ppm중에서 약 400ppm정도가 휘발감소하였으나 용해후에도 다량(1,631ppm)이 불순물로 남아 있다. 한편 Fe함량이 비교적 낮은 99.6% 티타늄 스펀지의 경우 원분석표에 제시된 Mg, Mn, Si 등을 보면 용해후 약 1/1000정도로 크게 감소하여 대부분 0.1ppm이하의 값을 보이고 있다. 앞서 99%스폰지의 경우 문제가 되었던 Fe를 살펴보면 초기의 800ppm에서 상당량이 감소하여 183ppm이 남아 있다. 그러나 이 경우에도 Fe의 감소율이 99%스폰지의 경우보다 커지기는 하였지만 다른 금속들에 비해 절대 잔류량이 많아 향후 전체순도를 높이는 데 지장이 될 것으로 보인다.

Table 5는 EB drip용해시 반복용해에 의한 지속적인 정련효과 여부를 알아보기 위해 99.6% 티타늄 스펀지를 여러

번 EB drip용해하여 얻은 잉고트의 GDMS 분석결과이다. EB drip용해한 잉고트들의 총불순물은 각각 48.4ppm, 24.94ppm, 118.54ppm 및 66.66ppm으로 button용해한 시편의 194.89ppm(Table 4)보다 모두 낮게 나타나 drip용해의 경우가 button용해보다 정련효과가 더 큰 것으로 보인다. 그러나 Table에서 각 원소들의 분석결과를 살펴보면 용해횟수에 따라 특정원소의 연속적인 정련효과는 없는 것으로 보이며 또 총불순물량을 비교해 보아도 2차, 1차, 4차, 3차순으로 증가하고 있어 일관성이 나타나지 않고 있다. 따라서 EB에 의한 정련효과는 1차용해시에 거의 이루어지고 있는 것으로 보이며 이후의 연속적인 용해를 통해서 큰 정련효과를 기대할 수 없는 것으로 생각된다. 한편 Fe의 경우를 보면 초기의 800ppm에서 용해횟수에 따라 21.6~111.3ppm으로 크게 감소하고 있으나 button 용해시와 마찬가지로 대폭적인 휘발감소는 일어나지 않고 있다.

앞서의 결과들로부터 Fe는 EB용해에 의해 가장 제거하기 어려운 대표적인 불순물임을 알 수 있다. 이와 같이 Fe의 제거가 어려운 것은 원료 스펀지중에서 Fe가 주불순물이기 때문이며 이는 Ti스폰지의 제조공정중 Fe의 제거 및 오염방지가 어렵기 때문일 것이다. 전년도에 같은 방법으로 스펀지를 용해한 Mo의 전자빔용해실험의 경우 본 실험의 결과와는 다소 다른 경향을 보였다⁸⁾. 즉 초기에 50ppm이

Table 6. Analysis of Interstitial Impurities.

No.	Sample		Gas Impurity (ppm)			
	Designation	Shape	Oxygen	Nitrogen	Carbon	Total
Target	As received	6" target	434	10	215	659
	EB button melted	button	325	12	278	615
99% sponge	As received	sponge	1,600	200	100	630
	○ EB button melted	button	1,048	100	144	1,292
99.9% sponge	As received	sponge	900	200	100	1,200
	EB button melted	button	3,186	38	173	3,397
	1st EB drip melted	ingot	2,974	67	208	3,249
	1st EB drip melted	"	3,131	86	270	3,487
	1st EB drip melted	"	3,309	106	167	3,582
	1st EB drip melted	"	3,932	136	137	4,205

었던 Mo스폰지중의 Fe는 1차 EB 용해후 3ppm으로 대폭 감소하였으며 이후 2차 및 3차의 용해를 통해 연속적으로 감소하여 상당한 정련효과가 있었다. 이러한 차이점이 모재 금속의 차이때문인지 또는 원료스폰지중의 Fe의 초기량에 큰 차이가 있기 때문인지는 명확하지 않다. 어쨌든 현재까지의 결과에 의하면 Ti의 경우 Fe를 줄이기 위해서는 원료스폰지 티타늄중의 Fe의 양을 낮추는 것이 EB용해를 반복하는 것보다 효과적일 것으로 생각된다.

비금속 불순물

고순도 금속에서 산소와 질소등의 가스 불순물은 통상 금속의 순도결정에 있어 포함되지 않고 있으나 이들의 물리적, 기계적 특성에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. Table 6은 각 시편의 산소, 질소 및 탄소의 함량을 측정할 결과이다. 가스 불순물들의 전체적인 변화경향을 살펴보면 이들이 전자빔 용해에 의해 감소하고 있지 않으며 금

속 불순물들의 경우에서 볼 수 있었던 것과 같은 정련효과는 엿볼 수 없다. 산소와 탄소는 대부분의 경우 용해후에 증가하는 것으로 나타났다. 한편 질소의 경우를 보면 99.6%스폰지의 경우 200ppm에서 용해후 38~136ppm의 범위로 감소하였다. 원료 스폰지내의 가스불순물의 양은 스폰지 제조공정과 밀접한 관계를 가지고 있으며 흔히 금속불순물의 양으로 표시되는 순도와는 직접적인 관계가 없다. 따라서 원료용 Ti스폰지를 구입할 때 진공용해에 의해 용이하게 제거할 수 없는 것으로 보이는 Fe이외에도 이들 가스 불순물들에 대한 추가적인 고려가 필요할 것이다.

가스불순물들의 EB용해시 거동을 알아보기 위해 초기산소량이 가장 많았던 99.6%스폰지를 4차에 걸쳐 drip용해하였다. Fig. 3은 이때 용해횟수에 따른 가스불순물의 변화를 보여주고 있다. 우선 산소의 경우를 보면 원료스폰지내에 900ppm이었던 산소가 1차 용해후 3배이상인 2,974ppm으로 급증하고 있다. 한편 질소의 경우는 초기의 200ppm에서 1차 용해후 67ppm으로 약 1/3로 감소하였다. 그러나 이후 여러 차례 용해하여도 더 이상의 감소는 일어나지 않으며 점차 증가하는 양상을 보이고 있다. 또 1차용해시 급격하게 증가하였던 산소의 경우도 증가폭은 감소되고 있으나 2차이상에서도 계속적으로 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 이 경우 1차용해 구간에서 산소가 급증한 것은 진공누설때문이 아니고 진공오일등에 의한 오염에 기인하는 것으로 생각된다. 왜냐하면 만약 진공누설에 의해 산소가 증가한 것이라면 질소도 함께 증가할 것이 예상되나 실제의 경우 질소는 약 1/5로 크게 감소하였기 때문이다. 그러나 2차 이후의 용해과정에서 산소와 질소가 동시에 증가하는 것은 일부 진공누설과 관계가 있는 것으로 생각된다. 실제의 경우 2차 이후의 잉고트들의 경우 용해후 표면에 일부 산화에 의한 착색도 확인되었으며 이는 drip용해시 용융금속이 액적의 형태로 feed stock으로 부터 crystallizer 내로 떨어질 때 상대적으로 비표면적이 넓으며 오랫동안 분위기 gas와 접촉하게 됨으로써 장비의 진공상태에 민감하

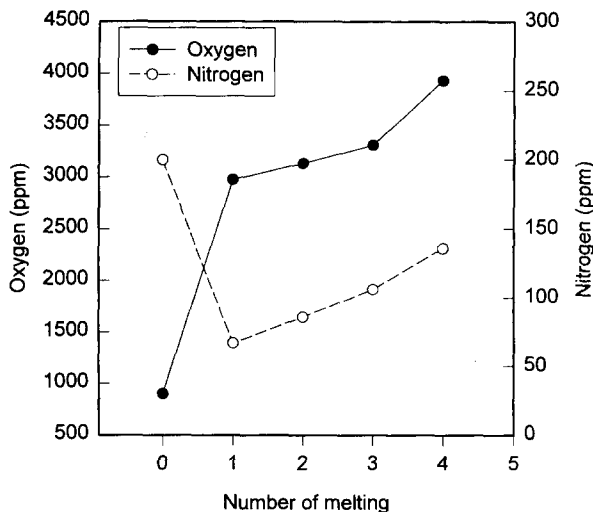


Fig. 3. Variation of oxygen and nitrogen with number of melting.

Table 7. Resistivity at room and liquid-N₂ temperatures.

Sample	$\rho(n \cdot m)$		ρ_{RT}/ρ_{N_2}
	RT	N ₂	
As received Target	460.5±34.4	49.8±5.6	9.29±0.56
Button melted Target	465.8±60.3	49.5±5.6	9.40±0.42
Button melted 99% sponge	523.8±19.8	124.2±7.4	4.22±0.10
Button melted 99.6% sponge	511.2±32.9	130.7±8.1	3.91±0.08
1st EB drip melted	587.3±31.5	140.9±9.3	4.18±0.20
2nd EB drip melted	554.3±48.3	148.4±19.8	3.76±0.23
3rd EB drip melted	564.0±96.2	146.9±24.2	3.84±0.10
4th EB drip melted	617.3±50.4	168.3±16.4	3.68±0.36

계 영향을 받기 때문인 것으로 판단된다. 향후의 연구에서는 EB 용해시 용해 챔버내의 진공상태와 원료내의 가스불순물의 량에 따른 가스불순물의 정련효과에 대해 보다 명확한 관계를 도출할 것이 요망된다.

전기비저항

고순도금속의 저항은 금속내의 불순물의 량과 관계가 있다는 것이 알려져 있으며 이러한 관계는 본 실험에서 얻은 각종 분석치의 신뢰성을 테스트하기 위한 좋은 수단을 제공할 수 있을 것으로 생각되었다. 일반적으로 저온저항은 액체 He를 사용하여 측정하는 것이 보편적이다. 그러나 측정장비가 고가이며 또 냉매인 액체 He의 가격이 비싸서 대신 액체질소를 사용하여 저온저항을 측정하였다. Table 7은 본연구에서 제조한 시편들의 상온 및 액체질소온도에서의 비저항값을 정리한 것이다. 문헌상에 나온 99.9% 티타늄의 비저항(Metal Handbook)은 420nΩ·m(200°C)이었으

며 본 실험에서 측정된 상온비저항치는 순도가 가장 높은 상용타겟트 및 이를 재용해한 경우가 461nΩ·m와 466nΩ·m로 가장 낮은 값을 보이고 있으며 4차 용해한 잉고트의 경우가 상온 및 액체질소온도에서 가장 비저항이 큰 것으로 나타났다. 비저항은 금속불순물들의 량과는 무관한 것으로 나타났으며 이러한 사실은 99.9% 급이상의 고순도 금속에서는 금속불순물들이 저항에 미치는 영향이 미미하다는 것을 말해주고 있다.

Fig. 4는 비금속 불순물량과 비저항과의 관계를 그린 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 상온비저항은 침입형 불순물의 량이 증가함에 따라 직선적으로 증가하고 있으며 저온에서의 비저항도 비슷한 기울기를 가지고 증가하고 있다. 한가지 특기할점은 상온에서의 비저항값의 표준편차와 저온에서의 표준편차가 큰 차이를 보이고 있다는 것이다. 이는 상온에서의 저항측정시 여러 가지 저항의 발생요인 즉 격자의 열진동(ρ_{th}), 시편의 격자결함(ρ_d)들이 가공상태에 따라 시편마다 다르기 때문인 것으로 생각되며 따라서 저온에서는 이러한 차이점들이 줄어들어 불순물에 의한 영향(ρ_i)만이 반영되기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 비저항측정 시편을 제작하는 경우 시편가공의 영향을 줄이기 위해 충분한 열처리가 필요할 것이며 이때 산화등에 따른 침입형 고용원소들의 침투, 오염가능성에 대해 특별한 주의가 필요할 것이다.

위와 같은 문제점 때문에 실제의 경우 측정된 비저항의 절대치보다는 상온 및 저온에서 측정된 저항값의 비(ρ_{RT}/ρ_{N_2})와 금속의 순도와의 관계를 설정하고 있다. Fig. 5는 침입형 불순물(탄소, 산소, 질소)의 총량과 저항비의 관계를 그린 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 저항비는 시편내의 가스 불순물이 증가함에 따라 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 저항비의 변화양상을 보면 이 값은 가스불순물의 총량이 0~1,000ppm인 구간에서 매우 급격하게 감소하고 있으나 1,000ppm이상이 되면 감소율이 현저하게 떨어지고 있다. 따라서 이 방법에 의한 금속의 순도(비금속불순

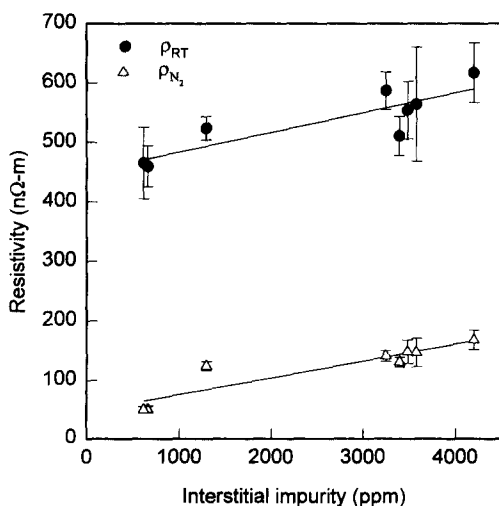


Fig. 4. Variation of resistivity with the amounts of interstitial impurities.

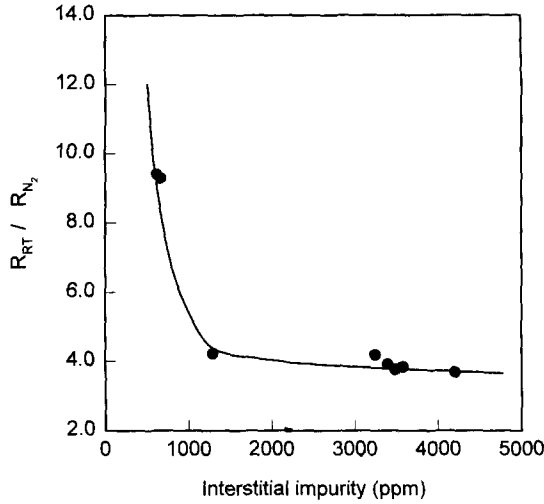


Fig. 5. Effect of total interstitial impurities on resistivity ratio.

물)추정은 비금속불순물의 총량이 1,000ppm이하인 경우에 티타늄의 순도를 비교하는 지표를 제공해 줄 수 있을 것으로 보인다. 그러나 총 비금속불순물이 1,000 ppm이상인 경우 불순물의 증가에 따른 저항비의 감소는 미미하며 이 경우에는 이 방법을 적용할 수 없을 것으로 생각된다.

경도

금속의 기계적 성질은 불순물의 종류 및 농도에 따라 큰 영향을 받는다는 사실이 알려져 있다. 그러나 본 연구에서와 같이 고순도 금속의 경우에는 치환형 원소들의 양이 매우 작고 따라서 치환에 따른 격자 왜곡이 크지 않아 경도나 강도등 기계적 성질에 미치는 영향은 미미하였다. Fig. 6은 본 실험에서 용해한 시편들의 Brinell경도를 측정 한 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 산소의 함량은 매우 넓은 범위에 걸쳐 있으며 함량이 증가함에 따라 경도가 직선적으로 증가하고 있다. 한편 질소의 경우는 함량의 범위가 작아서 산소와 같은 스케일로 그리기에는 문제가 있고 또 데이

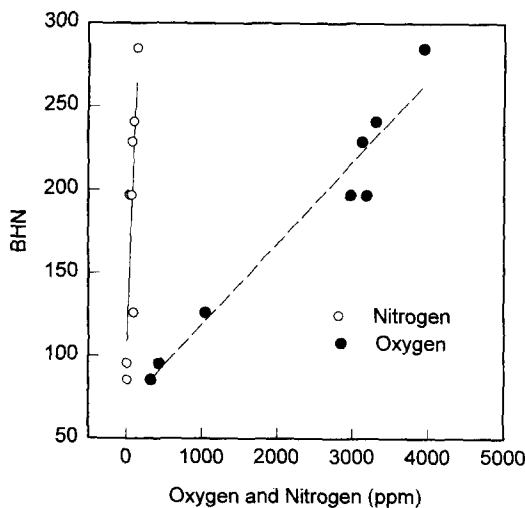


Fig. 6. Effect of oxygen and nitrogen on Vickers hardness.

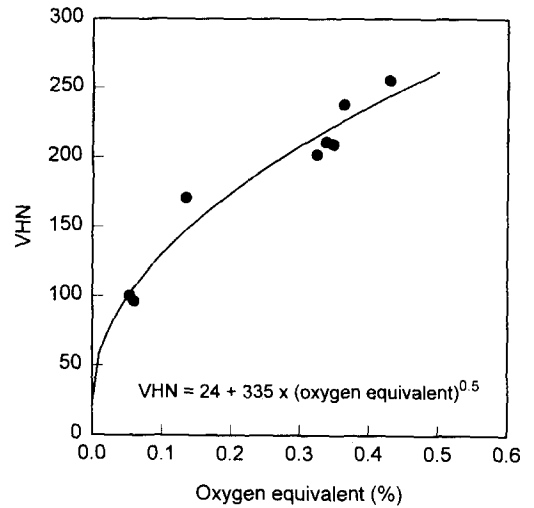


Fig. 7. Effect of oxygen equivalent on Vickers hardness.

터의 분산이 산소의 경우보다 크기는 하지만 역시 비슷한 경향을 보이고 있다. 그러나 또 하나의 침입형 고용원소인 탄소의 경우에는 경도와와의 특정관계를 도출할 수 없었으며 따라서 그림에 표시하지 않았다. 이러한 이유는 탄소의 경우 분석오차가 크거나 또는 탄소가 경도의 증가에 기여하는 비율이 산소나 질소들에 비해 작아서 탄소량만을 플롯하는 경우 다른 침입형 원소의 영향이 이를 상회하기 때문이 아닐까 생각된다.

침입형 불순물과 경도와와의 관계는 종종 산소당량(oxygen equivalent)라는 표현을 통해 설명되어 왔으며 산소당량의 평방근에 비례한다고 보고되었다⁹⁾. 여기서 산소당량(Oxygen equivalent)은 2/3 C+O+2N(%)로 정의되었다. 이 식을 보면 특정불순물의 증가량이 경도에 미치는 영향은 질소, 산소, 탄소순으로 커진다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 앞서 탄소량과 경도가 특정한 경향을 나타내지 않았던 것과도 일맥 상통하고 있지 않은가 보여진다. Fig. 7은 산소당량과 Vickers경도(VHN)와의 관계를 플롯한 것이며 이들 시편의 경도는 $VHN = 24 + 335 \times (\text{산소당량})^{0.5}$ 로 산소당량의 평방근에 비례하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

1) 99% 및 99.6%의 티타늄 스폰지 그리고 99.995% (4N5)의 순도를 갖는 상용 티타늄 스퍼터링 타겟트를 전자빔으로 용해하였다. 이들의 GDMS 분석결과에 의하면 통상의 용해조건에서 재용해를 한 경우 14개 원소의 함량이 용해전보다 증가하는 것으로 나타나 용해공정중의 오염 방지에 주의가 필요하다.

2) 99% 및 99.6%의 스폰지를 용해한 경우 금속 불순물들이 크게 감소하는 정련효과가 확인되었다. 이중 철불순물은 전자빔용해에서 가장 제거하기 어려운 원소이었다. 비금속불순물의 경우 전자빔용해에 의한 정련효과는 기대할 수 없는 것으로 보인다.

3) 용해한 티타늄의 비저항을 4단자법으로 측정 한 결과

순도에 따라 상온의 경우 $460.5\text{n}\Omega \cdot \text{m} \sim 617.3\text{n}\Omega \cdot \text{m}$ 그리고 액체질소온도에서는 $49.5\text{n}\Omega \cdot \text{m} \sim 617.3\text{n}\Omega \cdot \text{m}$ 의 값을 보였다. 이들의 비저항치는 비금속불순물의 량이 증가함에 따라 직선적으로 증가하였다. 한편 저항비(ρ_{RT}/ρ_{N_2})는 비금속불순물이 증가함에 따라 1,000ppm까지는 급격하게 감소하였으나 1,000ppm이상인 경우 거의 일정하게 나타났다. 따라서 저항비측정에 의한 금속의 순도추정은 비금속불순물의 총량이 1,000ppm이하인 고순도의 경우에만 적용할 수 있는 것으로 나타났다.

4) 전자빔용해한 티타늄의 Vickers경도는 비금속불순물의 량이 많아짐에 따라 증가하였으며 산소당량의 평방근에 비례하였다.

참고문헌

1. H.J. Stumpp et al., 8th Int. Conf. on Vacuum Metal and Metallurgy, 2, (1985) 1310
2. O. Winkler and Bakish, "Vacuum Metallurgy", (1971) 155
3. 河合重徳, 鐵と鋼, 13, (1977) 1975
4. S. Schiller and H. Forster, 9th Int. Conf. on Vacuum Metal and Metallurgy, Sandiego, USA, 1988.
5. R. Bakish, JOM, Conference Riview, (1988) 17
6. R.E. Lueders, Proc. Conf. of Electron Beam Melting and Refining, (1983) 230
7. J.A. Knecht, H.R. Harker, Proc. of Conf. on EB Melting and Refining, State of the Art 1984, (1984) 175
8. 이강인의, 희유금속 정제 및 활용연구, 한국자원연구소 연구보고서(1996).
9. R.I. Jaffe, Progress in Metal Physics, vol 7, ed. B. Chalmers and R.King, Pergamon, New York, (1958).