

## 전자선 용해법에 의한 sponge Ti 및 Ti-6Al-4V 합금의 정련 및 용해에 관한 연구

김희준\*, 백홍구, 윤우영\*\*, 이진형\*\*\*, 강춘식\*\*\*\*

연세대학교 금속공학과, 서울, 120-749

\*생산기술연구원, 서울, 152-050

\*\*고려대학교 재료금속공학부, 서울, 136-701

\*\*\*한국과학기술원 재료공학과, 대전, 305-701

\*\*\*\*서울대학교 재료공학부, 서울, 151-742

## Study on refining and melting of sponge Ti and Ti-6Al-4V alloy by electron beam melting

H.J. Kim\*, H.K. Baik, Y.Y. Yun\*\*, Ch.H. Lee\*\*\* and Ch.S. Kang\*\*\*\*

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

\*Korea Academy of Industrial Technology, Seoul 152-050, Korea

\*\*Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

\*\*\*Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejon 305-701, Korea

\*\*\*\*Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

**요 약** 적은 양의 침입형 불순물을 함유한 고순도 재료를 제조하기 위해 70 kW 전자빔 용해기를 제작하였으며 이를 이용해서 sponge Ti와 Ti-6Al-4V 합금을 용융시켰다. 전자빔 용해법을 이용해 정련된 sponge Ti에 대한 실험 결과를 바탕으로 초기 용해 180초 동안에는 Ti의 순도가 증가하였지만 그 이후로는 크게 변화지 않는 것을 알 수 있었다. 그리고 Ti의 정련 결과, 침입형 불순물과 금속 불순물의 양을 포함한 전체 불순물의 양이 900 ppm인 고순도(99.9 wt%)의 Ti를 얻었다. Ti-6Al-4V 합금의 전자빔 용해에 대한 실험 결과로부터 손실되는 Al의 양은 열역학적 데이터, regular solution model 그리고 model of solute removal kinetics를 통해서 판단할 수 있음을 알 수 있었으며, 이 모델들로부터 계산된 합금 조성과 실험을 통해서 구한 합금 조성이 일치하였다. 그리고 Ti-6Al-4V 합금의 조성은 매우 균일하였으며 이것을 EPMA line scanning을 통해서 확인하였다.

**Abstract** In order to make high purity materials including low contents of interstitial impurities, 70 kW electron beam melter was manufactured. The sponge Ti and Ti-6Al-4V alloy were required and melted by electron beam melter. Based on the experimental results of sponge Ti refining by electron beam melting, the purity of Ti was increased for 180 seconds but thereafter did not significantly vary. In addition, it was found that with number of melting, the purity of Ti did and vary but the yield of Ti was decreased. As a results of Ti refining, high purity Ti of 3N (99.9 wt%) could be obtained including interstitial impurities with total contents of which were maximum 900 ppm.

From the experimental results of Ti-6Al-4V alloy electron beam melting, the amounts of Al loss could be estimated through thermodynamic data calculated from the regular solution model and the model of solute removal kinetics and the alloy composition calculated from the models was in accord with the experimental composition of the alloy. It took 10 minutes to make Ti-29Al-4V alloy calculated from the model into Ti-6Al-4V alloy and the composition of Ti-6Al-4V alloy was very homogeneous.

## 1. 서 론

Ti은 Al, Fe, Mg 다음으로 4번째로 풍부한 금속으로서 경량·고강도이고 내식성이 뛰어나 우주항공, 조선, 의료, 화학공업, 원자력 및 화력발전 등에 이용되고 있으며, 최근에는 자동차 및 반도체산업에까지 응용분야가 확대되고 있다[1,2]. Ti은 강한 활성으로 인해 산화물 형태의 원광으로부터 직접 환원이 어려워 제조가격이 높다는 점이 비항공분야의 이용에 장애가 되어왔다. 그러나, 최근 제조단가가 낮은 환원법의 개발과 함께 적은 노이즈(noise) 및 진동, 연료소비의 감소, 경량화 등에 대한 요구가 높아짐에 따라 자동차 산업 등의 비항공분야의 소재로서 수요가 증가하고 있다[1-5]. 한편, Ti-6Al-4V 합금은  $\alpha$ - $\beta$  상의 near  $\alpha$ 상 합금으로 분류되며 비강도, 크립강도(creep strength), 용접성 및 인성이 우수하여 Ti합금 중 대표적인 우주항공소재로 이용되고 있다[6-8].

Ti 및 Ti합금을 용해하는 방법으로는 소모

전극식 진공 아크용해법이 널리 사용되어 왔으나 최근 이들 소재의 불순물에 대한 규제가 엄격해짐에 따라 전자선용해법에 대한 관심이 집중되고 있다. 전자선용해법을 이용하여 Ti 및 Ti합금을 제조할 경우 Ti 및 Ti 합금(Ti-6Al-4V) scrap의 주괴화가 용이하고, Ta, Mo, W등의 고밀도 재생물과 TiN 등의 저밀도 재생물을 제거할 수 있으며, 직접 슬랩(slab)을 만들 수 있고, 용탕중으로부터 직접 주괴를 얻을 수 있다는 장점이 있으나, Ti 용해원료의 대부분인 sponge Ti를 전자선용해할 경우 sponge Ti에 함유되어 있는 염화물이 용해시에 증발하여 전자총(EB Gun) 및 진공배기계를 손상시키기 때문에 실용화되지 못하였다. 그러나, 최근에 전자총과 용해로 사이에 1~2단의 차동배기장치(差動排氣裝置)를 설치하므로써 용해로 내에서 발생하는 가스의 영향을 극소화하는 전자총이 개발되어 sponge Ti의 전자선용해의 실용화가 가능하게 되었다[9-11].

이에, 본 연구에서는 침입형 불순물의 함

량이 낮은 Ti-6Al-4V합금 및 합금원소인 Ti의 고순도 소재제조를 위해 전자선용해장치(Electron Beam Melter)를 최초로 국내제작하여, Ti-6Al-4V합금의 용해 및 Ti정련 실험을 행하였다. 실험 결과로부터 용해시간 및 용해횟수에 따른 순도 및 회수율의 변화와, 정련도 및 회수율에 미치는 용해온도의 영향을 조사하였으며, 탈산에 미치는 Al과 C의 영향에 대해서도 조사하였다.

한편, 중기압이 높은 성분원소를 함유한 합금을 전자선용해할 경우 합금원소의 증발 손실에 의해 합금조성이 달라지는 문제가 있다[12-16]. 본 연구에서는 Ti-6Al-4V합금의 전자선용해에 대해 ‘용질 제거 속도론적 모델(Model of solute removal kinetics)’을 이용한 계산된 값과 실험결과를 비교하여, 전자선 용해시 성분원소의 증발손실을 정량적으로 예측가능한지의 여부를 조사하였다. 또한, 모델을 이용하여 열역학적으로 계산한 합금조성이 평형에 도달하는 시간을 파악하기 위해 용해시간에 따른 성분원소의 변화를 조사하였다.

## 2. 실험장치 및 실험방법

### 2.1. 실험장치

#### 2.1.1. 전자선 용해장치의 제작

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

#### 2.1.2. 전자총

본 연구에 사용된 전자총은 two-electrode source의 self-acceleration axial gun type으로, W음극으로부터 방출된 전자빔은 2개

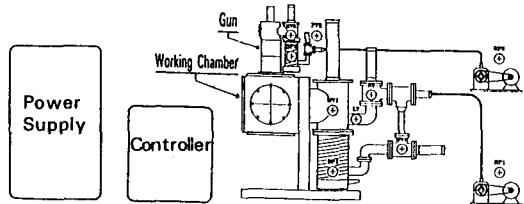


Fig. 1. Schematic diagram of 70 kW electron beam melting unit.

의 magnetic focussing lens에 의해 집속된 후, 빔 운동의 진폭 및 주기를 조절하기 위한 scanning coil과 sweeping coil을 거쳐 detection coil에 의해 원하는 장소로 굴절되도록 설계, 제작하였다. 또한, 전자총 내부는  $10^{-6}$  torr 이하의 고진공을 유지해야 안정된 조건에서 원하는 조업을 할 수 있으므로 본 실험에서는 유학산펌프와 회전펌프를 이용하여  $5.0 \times 10^{-6}$  torr 이하로 유지하였다.

### 2.1.3. 용해관련 장치 및 진공배기계

본 연구에서는 전자선용해에 관한 기초연구를 위해 button melting 방식을 채택하여 용해물질을 수냉 동 도가니에 미리 장입해 놓고 scrap 공급장치에 의해 계속 공급하면서 용해할 수 있도록 설계 제작하였다. 즉, 두께 30 mm의 스테인레스강으로 제조된 450 mm × 450 mm × 450 mm크기의 정육면체형 용기 내부에 지름 40.8 mm × 높이 18 mm의 홈 2개와 지름 10 mm × 높이 12 mm × 길이 110 mm의 긴 타원형 홈 1개를 갖추고 있는 수냉 동 도가니를 사용하여 skull melting 및 zone melting이 가능하도록 하였다.

#### 2.1.4. 제어장치

전자방출을 위한 전기장치의 설계시에는 용융부로부터의 탈가스로 인한 압력상승 때문

에 발생하는 빔 전류의 변화를 고려하여야 한다. 탈가스로 인해 압력이 상승하면 양이 온의 생성량이 증가하여 음극과의 충돌도 증가하며, 이로 인해 전자 방출 표면이 손상되므로써 빔 전류가 변하게 된다. 본 실험 장치는 빔 전류가 변하면 자동으로 전원 공급을 중단하도록 설계, 제작하였다. 또한, 15 KeV 이상의 높은 가속 전압을 안정적으로 공급하기 위해 silicon controlled rectifier (SCR) current limitation을 사용하였다. Controller는 전자빔 집속을 위한 2개의 집속 조절 스위치, 빔 운동의 진폭과 주기를 조절하기 위한 각각 2개의 scanning, sweeping 스위치 그리고 전자빔을 원하는 위치로 이동시키기 위한 deflection 스위치와 2개의 position 스위치에 의해 전자빔을 임의로 조절하도록 설계, 제작하였다. 또한, 오실로스코프를 이용하여 전자빔의 조절상태를 관찰하였다.

## 2.2. 실험방법

### 2.2.1. Sponge Ti의 정련

본 연구에서는 sponge Ti 27 mg을 약 1950 K의 온도에서 각각 10초부터 1200초 까지, 30초 또는 60초 간격으로 전자선 용해하여 불순물의 거동을 침입형과 치환형으로 나누어 조사하였다.

### 2.2.2. Ti-6Al-4V 모합금의 제조

고진공 분위기 하에서 증기압이 높은 성분 원소를 포함한 합금을 용해할 경우 그 합금의 조성이 변한다는 문제가 있다. Ti-6Al-4V 합금의 주괴를 제조할 때에도 증기압이 높은 Al이 증발하여 합금조성이 달라지게 된다. 본 실험에서는 Ti-6Al-4V 합금을 전자선 용해장치에서 button melting하여 성분원소인 Al의 증발손실을 열역학 data를 이용하

여 예측 가능한지의 여부를 ‘용질 제거 속도론적 모델(Model of solute removal kinetics)’에 의해 계산한 값과 실험결과를 비교·조사하였으며, 모델을 이용하여 열역학적으로 계산한 합금조성이 평형에 도달하는 시간을 조사하기 위하여 용해시간에 따른 성분원소의 변화를 조사하였다[12,17].

본 실험에서는 Ti-6Al-4V 모합금을 용해한 직후 여분의 알루미늄을 0 %부터 15 % 까지 적당한 간격으로 변화시키면서 첨가한 후 180초 동안 용융부를 약 1950 K로 유지한 다음, 냉각시켜 제조한 Ti합금의 조성변화를 조사하여 계산 결과와 비교하였다.

### 2.2.3. 실험절차

Ti-6Al-4V 합금의 최종 합금조성을 얻기 위한 초기합금조성을 ‘용질 제거 속도론적 모델’로 계산한 조성에 맞게 칭량하여 혼합한 시료를 전자선용해장치의 수냉 동 도가니에 장입한 다음  $1.5 \times 10^{-5}$  torr까지 진공배기한 후 실험조건에 따라 전자선용해를 실시하였다. 이때 Ti이 고온에서 분위기 중의 불순물에 의해 오염되는 것을 방지하기 위해 용해 후 Ti이 완전히 냉각될 때까지 진공을 유지했다.

전자선용해에 의해 제조된 Ti-6Al-4V 합금을 성분 분석하여 합금조성 및 침입형 불순물의 농도를 조사하였다. 성분분석은 침입형 불순물과 합금조성분석으로 구분하여 산소, 수소, 질소 그리고 탄소 등의 침입형 불순물은 LECO사의 TC-436장치와 CS-244장치를 이용하여 분석하였으며, 합금조성 분석을 위해 EDS분석과 습식분석(ICP 분석)을 병행하여 비교·조사하였다. 한편, EPMA의 line scanning법에 의해 합금조성의 균일성을 조사하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. Sponge Ti의 정련

##### 3.1.1. 용해시간에 따른 정련도의 변화

전자선 용해법에 의해 Ti를 용해하여 시간에 따른 불순물들의 거동을 조사함으로써 각 불순물들이 제거되는 속도 즉, 임계값에 도달되는 시간을 알 수 있을 것으로 기대된다. 용해시간에 따른 침입형 불순물의 성분 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2로부터 용해시간에 따른 침입형 불순물인 O, H, C, N의 거동을 살펴보면 H, C, N은 잘 제거되어 최종 조성은 각각 6 ppm, 128 ppm, 50 ppm에 도달하였으나, 산소의 농도는 시간에 따라 뚜렷한 경향이 없이 약간 감소하여 20분 용해후 660 ppm이 되었다. 수소는 용해시간 1분 이내에 급속히 제거된 후 거의 농도 변화가 없었다. 수소는 용융 Ti내에 용존하는 수소 원자들끼리 또는 수소 원자와 산소 원자가 재결합하여 수소분자나 수증기로 증발 제거되었다고 판단되며 용융 Ti내의 수소농도가 감소할수록 제거 속도는 감소하다가 임계값에 도달하였다.

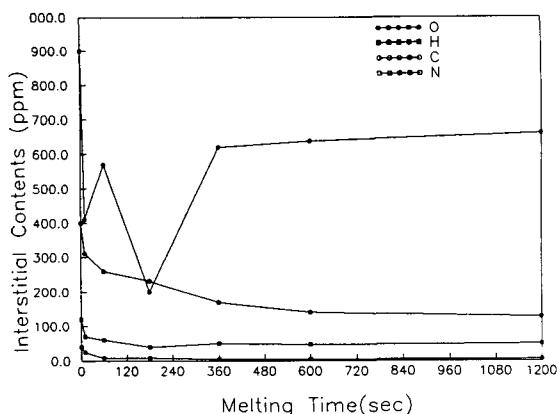


Fig. 2. Variation of interstitial impurity contents in Ti with E. B. melting time.

탄소의 경우는 용융 Ti내에 용존하는 산소 원자와 재결합하여 CO 또는  $\text{CO}_2$ 로 증발 제거되었다고 판단되며 초기 탄소농도가 400 ppm으로 높았기 때문에 탈수소 반응과는 달리 탈탄 반응은 임계값에 도달하지 못하고 계속 진행되었다. 한편 질소의 농도는 용해 시작 180초까지는 잘 제거되나 그 이후부터는 약간 증가한 값으로 거의 변화가 없었다. 탈질 속도가 느린 이유는 질소는 일반적으로 질소분자 상태로 제거되며 이의 반응 속도가 작기 때문이라고 판단된다.

산소의 농도는 시간에 따라 특별한 경향이 없이 약간 감소하였는데, 이와 같은 결과는 산소가  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  반응이나  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ 와 같은 suboxide로 제거되지만 working pressure ( $1.5 \times 10^{-5}$  torr)가 1950 K에서의 평형산소 분압(약  $1.5 \times 10^{-12}$  torr) 보다 훨씬 높기 때문에 Ti와 강한 친화력을 가진 산소가 분위기로부터 용융 Ti내로 유입되었기 때문이다.

용해시간에 따른 금속계 불순물의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3으로부터 용해시간에 따른 금속계 불순물인 Al, Fe, V, W의 거동을 살펴보면, Al 및 Fe는 잘 제거되지만 V와 W은 약간 증가하여 최종조성은 Al과

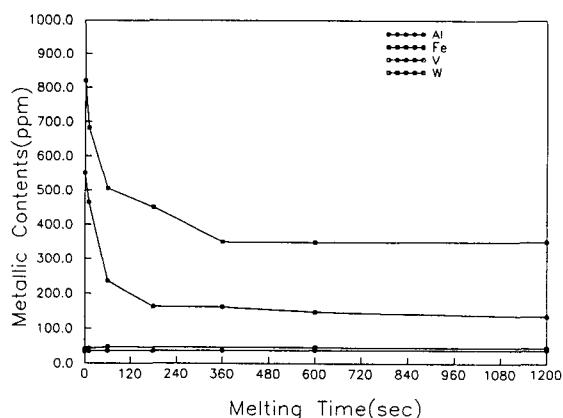


Fig. 3. Variation of metallic impurity contents in Ti with E. B. melting time.

Fe의 경우 각각 135 ppm, 350 ppm이 되었으며, V과 W의 경우 각각 38 ppm, 45 ppm에 도달했다. Al 및 Fe는 용해시작 180초까지는 급격히 감소한 후 10분까지 거의 변하지 않았으며, 10분부터 20분 사이에 약간 감소하였다. 결국, Al과 Fe는 180초 이후에 임계값에 도달하였다. 이와 같은 결과는 1950 K에서 순수 금속 상태의 경우 Ti보다 Al과 Fe의 증기압이  $10^2\sim 10^3$ 배 정도 높기 때문에 Ti에 비하여 Al과 Fe가 쉽게 제거되는 것으로 판단된다.

한편, Ti보다 증기압이 같거나 낮은 V과 W의 경우, 제거되기보다는 시간에 따라 약간 증가하고 있다. 이와 같은 결과는 Ti의 증기압이 이들 불순물보다 높아 증발손실되어 V과 W의 상대농도가 증가하기 때문이다.

### 3.1.2. 용해온도에 따른 정련도의 변화

용융 Ti의 온도가 상승하면 각 불순물들의 열역학적 성질이 달라지므로 거동 또한 달라지게 된다. 본 연구에서는 온도변화에 따른 불순물의 거동을 조사함으로써, 각 불순물들의 거동에 미치는 온도의 영향을 파악하기

위해, 27 mg의 Ti을 약 1990 K에서부터 2100 K까지 대략 50 K 정도의 온도간격으로 각각 20분동안 전자선 용해하였다. 용해 온도에 따른 금속계 불순물들의 거동을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4로부터 용해온도의 Al, Fe, V 및 W등의 거동에 미치는 영향을 살펴보면, 용해온도가 증가함에 따라 Al, Fe는 더욱 잘 제거되지만, V, W의 농도는 증가함을 알 수 있다. Al, Fe의 경우, 용융 Ti의 온도가 상승함에 따라 더욱 감소하였으며 이와 같은 현상은 앞의 Fig. 3에서 설명된 것과 같은 이유로 설명될 수 있다.

한편, V, W의 농도는 용융 Ti의 온도상승에 따라 증가하고 있으며, V보다는 W의 농도 증가가 더 심하다. 이와 같은 결과는 Ti보다는 V, V보다는 W의 증기압이 더욱 낮아 용융 Ti의 온도가 상승함에 따라 증발속도차가 심하기 때문이다. 침입형 불순물의 농도는 각 온도에 따라 같다고 가정하고, 각 금속계 불순물들의 거동을 종합하여, 용융 Ti의 온도 변화에 따른 Ti의 순도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는바와 같이 Ti의 용점인 1950 K 이상에서는 온도 변화에 따라 순도는 거의 변하지 않았다. 이

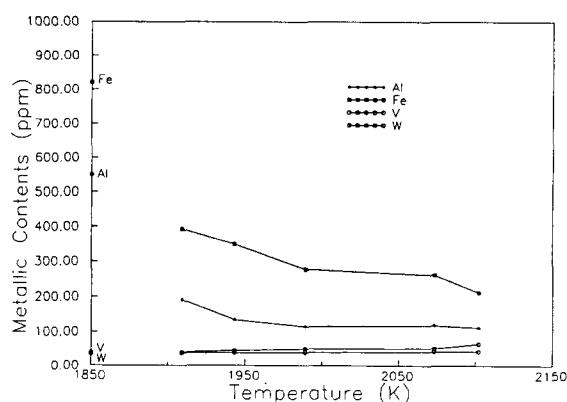


Fig. 4. Effect of melting temperature on removal of metallic impurities in Ti.

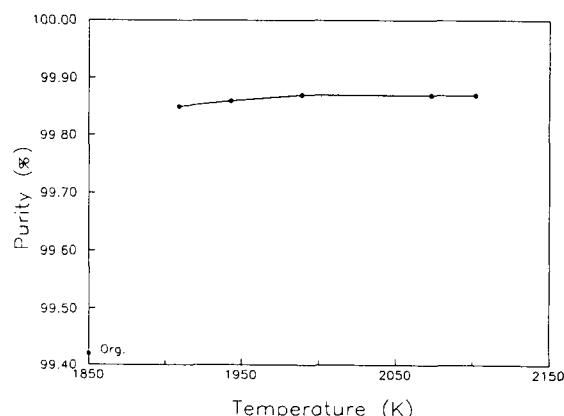


Fig. 5. Effect of melting temperature on Ti purity during E. B. melting.

와 같은 이유는 온도상승이, Ti보다 증기압이 높은 Al, Fe의 증발제거에 미치는 영향이, Ti보다 증기압이 낮은 V, W의 농도 증가에 의해 상쇄되기 때문이다.

**3.1.3. 탈산에 미치는 탈산제(Al, C)의 영향**  
 전자선용해에 의해 Ti를 용해할 경우, Ti 내에 용존하는 산소는 Katsutoshi[5]등이 mass spectrometer로 조사하여 보고한 것에 의하면 O<sub>2</sub>만으로서는 거의 제거되지 않고 대부분 금속과 반응하여 suboxide를 형성하여 증발 제거된다. suboxide의 증발에 의한 탈산효과를 기대하기 위해서는 증발비(evaporation ratio) 즉, R값이 최소한 10보다 커야 한다. 그러나 Leo Brewer[18]등의 보고에 의하면, Ti용해시 suboxide의 증발에 의한 탈산효과를 기대하기 어렵다. 본 실험에서도 산소함량이 낮은 Ti제조를 위해 탈산제로 Al과 C를 Ti 27 mg에 대해 각각 3 wt%씩 첨가하여 20분동안 전자선 용해하여 용융 Ti 내에 용존하는 탈산제에 따른 침입형 불순물들의 거동을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6으로부터 탈산에 미치는 Al, C의 영향을 살펴보면 탈산제로서 Al을 사용할 때보다 C를

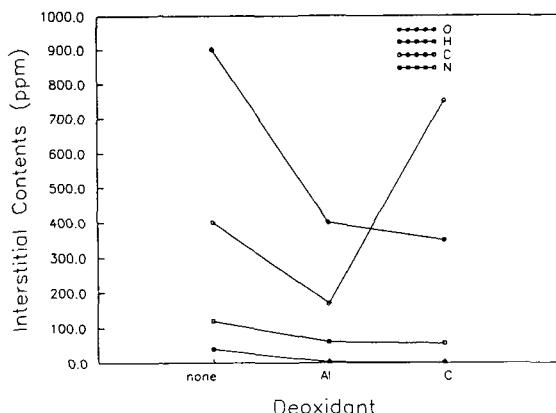


Fig. 6. Effect of deoxidants (Al, C) on deoxidation of Ti during E. B. melting.

사용할 때의 산소농도가 낮았다. 이와 같은 결과는 탈산제로서 C를 사용할 경우의 반응 생성물인 CO나 CO<sub>2</sub>는 모두 기체상이지만 Al의 경우는 suboxide인 Al<sub>2</sub>O이 외에도 용융 슬랙으로 존재하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 함께 형성되기 때문이다. 그러나, 본 실험에서는 탄소를 탈산제로 사용할 경우 탄소의 잔류량이 많았다.

### 3.2. Ti-6Al-4V의 용해

#### 3.2.1. Model을 이용한 합금조성의 최적 조건 설정

위에서 언급한 바와 같이 전자선 용해장치에서 연속주조방법으로 침입형 불순물의 함량이 낮은 Ti-6Al-4V 합금의 주괴를 제조할 때에는 증기압이 높은 Al이 증발하여 합금조성이 달라지게 된다.

이에 본 연구에서는 Ti 합금 이성분계에 대하여 규칙용액 상태도 계산으로부터 규칙용액 모델의 Interaction Parameter를 Ti-V, Ti-Al 이성분계 성분원소에 대해 구하였다. 이 Interaction parameter를 규칙용액모델에

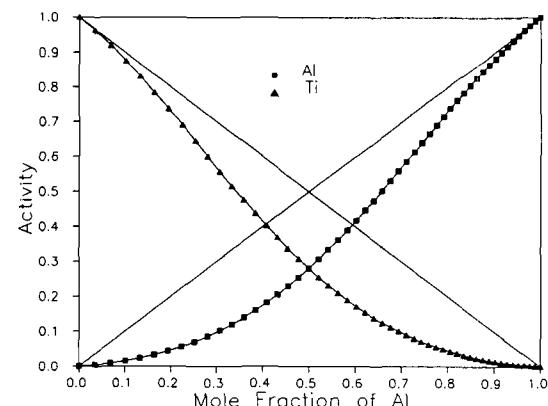


Fig. 7. The results of activities calculation from regular solution model for Ti-Al binary system.

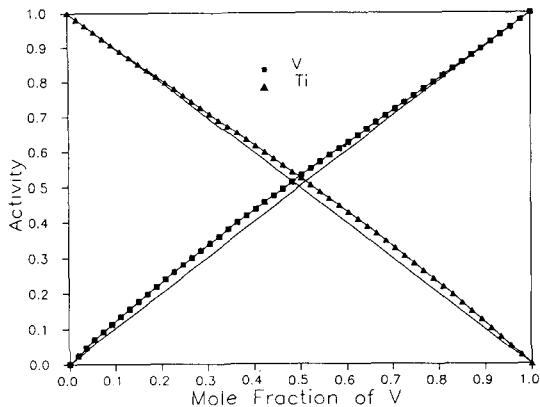


Fig. 8. The results of activities calculation from regular solution model for Ti-V binary system.

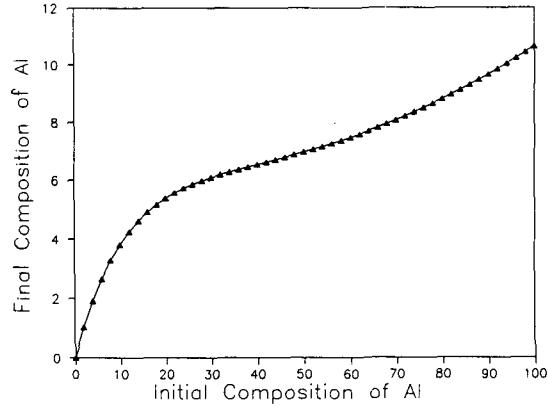


Fig. 9. Final composition of Al in Ti-xAl-yV alloy calculated from model during E. B. melting.

적용하여 Ti-Al 이성분계에 대하여 계산된 활동도를 Fig. 7에 나타내었으며, Ti-V 이성분계에 대해 계산된 활동도를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7의 결과로부터 Ti-Al은 라울형 이상용액에 대하여 부편차(Negative Deviation)를, Ti-V은 라울형 이상용액에 대하여 정편차(Positive Deviation)를 보이고 있다. 이탈정도를 살펴보면 Ti-V계가 Ti-Al계 보다 라울형 이상용액에 더 가깝다. 이와 같은 결과는 실험에 의하여 구해진 Ti-V 상태도가 전율고용체 형태임을 고려할 때, 규칙용액 상태도 계산 결과와 실제값과 잘 일치함을 알 수 있다.

또한, 본 연구에서는 전자선 용해장치에서 연속주조하여 Ti-6Al-4V 합금 주괴를 제조하기 위한 기초연구로 R.J. Andreini[12] 등이 제안한 ‘용질 제거 속도론적 모델’을 이용하여 전자선용해에서 Ti-6Al-4V 조성의 합금을 제조하기 위해 합금성분원소들의 초기조성을 계산하였다. 계산된 결과를 나타낸 Fig. 9와 Fig. 10으로부터 Al은 초기조성의 상당량이 증발손실되는 것에 반해 V은 거의 변화하지 않음을 알 수 있다. 이와 같은 결

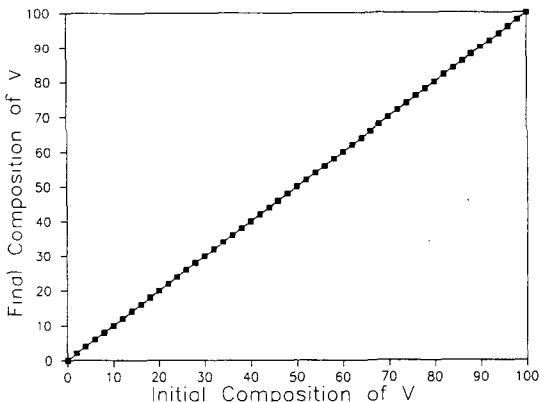


Fig. 10. Final composition of V in Ti-xAl-yV alloy calculated from model during E. B. melting.

과의 가장 큰 이유는 Ti에 대해 Al은 중기 압이 상당히 높지만, V은 Ti보다 약간 낮기 때문이다. 결국, 전자선 용해법을 이용하여 Ti-6Al-4V을 제조하기 위해서는 초기 조성을 Ti-29Al-4V이 되도록 해야한다.

### 3.2.2. 첨가된 Al량에 따른 합금조성의 변화

일반적으로 진공용해에 의해 Ti-6Al-4V 합금을 제조해온 방법은 Ti에 60 wt% Al-

40 wt%V 모합금을 혼합하여 Ti-6 wt% Al-4 wt% V의 조성이 되도록하여 용해하면서 증발손실이 되는 Al을 첨가하여 증발로 인해 손실되는 Al을 보충해 주는 것이다. 본 실험에서는 기존의 제조방법으로 Ti-6Al-4V를 전자선 용해에 의해 제조하는 조건 설정을 위해 modeling한 다음 실험을 통해 비교하였다.

계산된 결과에 의하면 Ti-6Al-4V합금을 얻기 위해서는 Ti-29 wt%-4 wt%V의 조성을 원소재로 사용하여야 한다. 그러나, 이 계산 결과는 평형에 도달하였을 때의 값이며 Al의 손실이 너무 많다. 따라서 본 실험에서는 전자선용해시 대부분의 불순물들이 용해 직 후 180초 이내에 제거된다는 사실에 착안하여 Ti-6Al-4V 용해 직 후 여분의 Al을 첨가하여 전자선 용해시 180초 동안 용해할 때 Ti-6Al-4V 조성을 얻는데 필요한 여분의 Al첨가량을 조사하였다.

실험 결과인 Fig. 11로부터 15 wt% 여분의 Al첨가할 때 Ti-6Al-4V 합금조성을 얻을 수 있었다. 이것은 model에서 계산한 28.07 wt% 보다 훨씬 낮은 값으로 180초 동안 아직 평형에 도달하지 않았음을 알 수 있다.

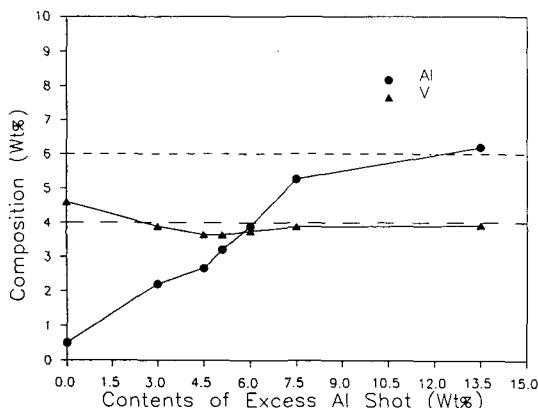


Fig. 11. Composition variation of Al and V in Ti-xAl-yV alloy with melting time.

결국 기존의 방법으로 침입형 불순물의 함량이 낮은 Ti-6Al-4V합금을 제조하기 위해서는 180초 동안 용해할 경우 15 wt%에 해당하는 여분의 Al을 첨가해야함을 알 수 있었다.

### 3.2.3. 용해시간에 따른 합금조성의 변화

전자선용해에 의해 V-Al 모합금이나 여분의 Al을 사용하지 않고 Ti-6Al-4V합금을 제조하기 위해 '용질 제거 속도론적 모델'을 통해 계산된 Ti-29Al-4V을 약 1950 K에서 용해하여 Ti-6Al-4V에 도달하는 시간, 즉 평형에 도달하는 시간을 구하고자 하였다.

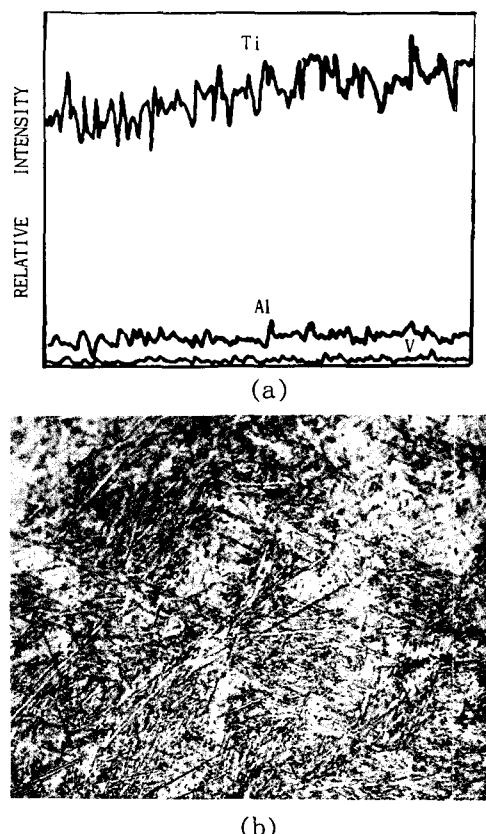


Fig. 12. Composition deviation of alloy elements in Ti-6Al-4V alloy (a) and microstructure of Ti-6Al-4V alloy (b).

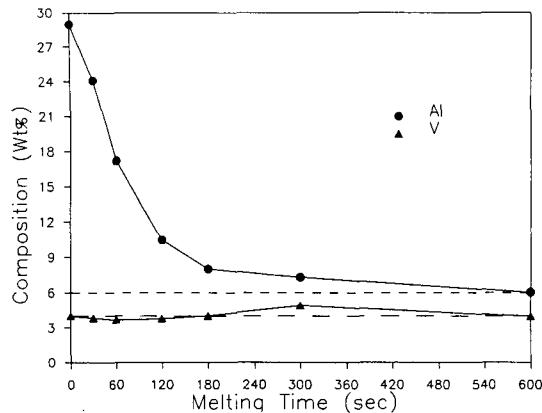


Fig. 13. Composition variation of Al and V in Ti-xAl-yV alloy with contents of excess Al shot.

위의 실험결과를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 용해시간이 약 10분 일 때 평형값인 Ti-6Al-4V 조성에 도달하였다.

결국, 전자선 용해 장치에서 연속주조하여 Ti-6Al-4V 합금의 주괴를 제조하기 위해서는 용질제거 속도론적 모델에 의해 계산된 조성을 원소재로 사용할 경우, 약 10분가량의 충분한 국부응고시간(local solidification time)을 선택할 수 있어 조성의 균일성이나 응고조직의 조절 등을 용이하게 할 수 있다.

한편, 본 실험에서 제조한 Ti-6Al-4V 합금의 조성 균일성을 확인하고자 EPMA를 사용하여 line scanning하였고 이를 Fig. 13에 나타내었다. 이로부터 전자선 용해에 의해 제조된 Ti-6Al-4V 합금의 조성이 균일함을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 전자선용해법에 의해 침입형 불순물의 함량이 낮은 고순도 Ti제조를

위한 sponge Ti의 정련실험 및 진공분위기의 전자선용해에서 연속주조방법으로 Ti-6Al-4V 합금의 주괴를 제조하기 위한 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) sponge Ti의 전자선용해 시작 후 180초까지는 용해시간이 증가함에 따라 순도는 계속 증가하였으나, 그 후부터는 용해시간에 따라 감소하였다. 이와 같은 결과는 180초 이후부터 휘발성 불순물의 농도는 거의 변하지 않는 반면, Ti에 비해 중기압이 같거나 낮은 V, W등은 Ti의 증발손실에 의해 상대적으로 농도가 증가하기 때문이다.

2) 전자선 용해시 용융 Ti의 온도가 증가함에 따라 중기압이 높은 Al과 Fe의 농도는 감소하였으나, 중기압이 비슷하거나 높은 W, V의 경우 오히려 증가하였으며, 온도가 증가함에 따라 Ti의 증발손실이 증가하여 전체 순도는 낮아짐을 확인하였다.

3) 전자선 용해에 의해 sponge Ti를 정련한 결과 전체 침입형 불순물의 함량이 총 900 ppm 이하인 최고 3N(99.9 %)의 고순도 Ti를 제조할 수 있었다.

4) 진공분위기의 전자선용해시 발생하는 Ti-6Al-4V 합금 원소 중 Al의 증발손실량은 규칙용액모델로부터 구한 열역학 자료들을 이용한 계산에 의하여 정량적으로 예측할 수 있었다.

5) 용질제거 속도론적 모델에 의해 계산된 Ti-29Al-4V 합금이 평형조성인 Ti-6Al-4V 합금에 도달하는데는 약 10분이 소요되었다. 전자선용해법에 의해 제조된 합금은 균일한 조성분포를 갖고 있음을 EPMA 분석결과로 확인하였다.

### 감사의 글

본 연구는 95년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어 졌으며 이에 진심으로 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- [ 1 ] P. Kneisel, J. Less-Common Metals, 139 (1988) 179.
- [ 2 ] J.L. Murray and H.A. Wriedt, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 8(2) (1987) 148.
- [ 3 ] F.E. Katrak, I.S. Servi and J.C. Agarwal, LOM, July (1991) pp. 30-32.
- [ 4 ] E. Fromm, J. Vac. Sci. Tech. 7(5) (1970) s100.
- [ 5 ] Katsutoshi Ono and Joichiro Moriyama, Metallurgical Transactions B, Vol. 13B (1982) pp. 241-249.
- [ 6 ] R.I. Jaffee et al., The Science, Technology and Application of Titanium, (Pergamon Press, 1970) pp. 361-372.
- [ 7 ] F.H. Froes, J. Metals, March (1987) pp. 12-14.
- [ 8 ] R.L. Fleischer, J. Metals, December (1985) pp. 16-20.
- [ 9 ] T. Landig, R. Mckoon and M. Young, J. Vac. Sci. Tech. 14 (3) (1977) 808.
- [10] H. Hayakawa, N. Fukada, T. Udagawa, M. Koizumi, H.G. Suzuki and T. Fukuyama, ISIJ International, 31 (8) (1991) 775.
- [11] W. Dietrich, G. Lerch, R. Schmann, G. Sick and H. Stephan, New Melting Concepts for Titanium Alloys, pp. 137-144.
- [12] R.J. Andreini and J.S. Foster, J. Vac. Sci. Tech. 11 (6) (1974) 1055.
- [13] T. Santala and C.M. Adams, J. vac. Sci. Tech. 7 (6) (1970) s22
- [14] J.S. Foster and W.H. Pfeifer, J. Vac. Sci. Tech. 9 (6) (1972) 1379.
- [15] S.S. R., K.I.S. and Burkhanov., Mechanism of Removal of Certain Impurities during Melting of Tungsten, pp. 58-61.
- [16] H. Matsumoto, J. Mat. Sci. Lett., Vol. 10 (1991) pp. 417-419.
- [17] H. Ranke, V. Bauer, W. Dietrich, J. Heimerl and H. Stephan, Proc. of the Bakish Conference on Electron Beam Melting and Refining, (1985) pp. 77-99.
- [18] L. Brewer and G.M. Rosenblatt, Trans. Metal. Soc. AIME, 224 December (1962) 1268.