

078/94

원자력 신소재 개발

Development of Advanced Nuclear Materials

가압중수로용 Zr-Nb 합금 제조에 관한 연구

Fabrication of Zr-Nb Alloy used in PHWRs

연구기관
한국자원연구소

RECEIVED

OCT 15 1997

OSTI

한국원자력연구소

MASTER

원자력 신소재 개발

Development of Advanced Nuclear Materials

가압중수로용 Zr-Nb 합금 제조에 관한 연구

Fabrication of Zr-Nb Alloy used in PHWRs

연구기관
한국자원연구소

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED

한국원자력연구소

DISCLAIMER

**Portions of this document may be illegible
electronic image products. Images are
produced from the best available original
document.**

제 출 문

원자력연구소장 귀하

본 보고서를 “가압중수로용 Zr-Nb 합금의 제조에 관한 연구” 과제의 연차
보고서로 제출합니다.

1995. 7.

연구책임자 : 이 강 인

연 구 자 : 김 원 백

연 구 자 : 이 철 경

연 구 자 : 최 국 선

연 구 자 : 장 대 규

연 구 자 : 서 창 열

요 약 문

I. 제목

가압중수로용 Zr-Nb 합금의 제조에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

지르코늄의 80% 이상이 여러종류의 합금형태로 주로 핵반응로에 다양하게 사용되고 있다. 원자로에는 zircaloy로 불리는 Zr-Sn 합금계통이 많이 쓰이고 있으나 원자로의 형태에 따라 중성자 흡수가 작고 부식저항력이 크면서 기계적 성질이 좋은 Zr-Nb 합금의 수요가 증가추세에 있다. 특히 이 합금은 가압중수로에서 피복재나 구조재료로 사용되고 있으며 압력관 소재로 필수적으로 이용되고 있다. 그러나 sagging 등의 압력관 파괴로 인한 원자력발전 사고의 주요원인이 되고 있으며 이는 Zr-Nb 합금에서 DHC (Delayed Hydridation Cracking)에 기인하는 것으로 이 합금에 대한 개선이 요구되고 있다.

합금의 기저가 되는 지르코늄의 경우 일반적으로 99.8 % 정도의 것이 사용된다. 따라서 합금제조시 불순물의 제어가 중요하게 되며 용해시에 이들을 제거하지 못하면 가공 또는 열처리 후 필요한 성질을 갖출 수가 없다. 일반적으로 지르코늄의 불순물로 알려져 있는 O, H, C, Fe 등의 함량을 조절함으로써 원하는 성질을 얻게 되므로 이들 원소들의 함량조절이 중요하다. 특히 합금을 제조하고자 하는 경우 순수 지르코늄 뿐만 아니라 합금제조를 위한 모합금 제조에서는 불순물 원소의 제어나 합금원소의 편석을 방지하는 기술개발이 핵심이 된다.

지르코늄은 티타늄과 같이 활성이 매우 큰 금속으로서 대기중에서의 용해가 불가능할 뿐만 아니라 도가니와도 반응을 일으키기 때문에 이 반응을 방지하기 위하여 수냉 동주형을 사용한다. 또한 이들 금속용해의 열원으로는 아크, 플라즈마, 전자빔 등이 있으나 현재 가장 일반적으로 채용되고 있는 것은 역시 아크열이다. 아크 용해 방법에는 비소모성 전극식과 소모성 전극식이 있으나 전자의 경우 텅스텐전극에 의한 용탕 오염의 문제가 있으므로 소규모의 실험용로를 제외한 상업적 생산에는 거의 사용되지 않는다. 따라서 지르코늄의 용해를 위해서는 수냉 동주형을 사용한 소모성 전극식 진공 아크 용해법을 사용하여야 한다.

그러나 아크용해의 경우 수냉 동주형과 용융풀과의 온도구배가 심하여 잉고트의 표면과 중심부 사이에서 응고조직이 달라지므로 수지상의 형성과 입자간 균열이 일어나는 단점이 있다. 이를 개선하기 위해 두 전극의 아크에 의한 액적이 용융풀을 형성하는 VADER(Vacuum Arc Double Electrode Remelting)란 용해법이 개발되어 잉고트 내에 수지상의 형성을 막고 미세한 입자조직을 얻었으며 미세편석에 의한 조성의 균일성을 향상시킬 수 있었다. 그러나 VADER은 이러한 장점을 가지고 있는 반면에 장치개발의 어려움이 있어 상업화에는 문제가 있다.

따라서 본 연구에서는 VADER와 유사한 효과를 얻을 수 있는 전자빔 용해장치를 이용하여 지르코늄 합금 잉고트를 제조하는 기술을 개발하고자 한다. 주로 고융점, 고활성 금속과 그 합금의 재용해, 잉고트 제조 및 고순도화에 이용되는 전자빔 용해는 고진공 분위기와 고에너지의 전자빔으로 불순물의 정련효과가 크며 아크용해법의 응고조직을 개선할 수 있다. 또한 부대장비의 설치에 따라 대정련, button용해, drip 용해, cold hearth용해가 가능하므로 지르코늄의 합금개발에 최적용해법으로 판단되어 이를 이용한 고품질의 Zr-2.5Nb 합금을 제조하고자 한다.

구분 \ 연도	연구 목표	연구 내용
1차년도	합금 용해조건 확립	- 아크용해를 위한 소모성 전극제조 - 아크용해조건 변화에 따른 잉고트 특성변화 연구 - O, N, C, Fe 등 불순물 제어 및 잉고트 결함 억제 연구 - 진공용해에 의한 잉고트 제조
2차년도	용해특성평가 및 합금원소 연구(5kg의 잉고트 제조)	- 전자빔용해용 합금물의 제조 - 전자빔용해의 조업변수에 따른 잉고트 특성 연구 - 합금원소 및 불순물의 거동현상 연구
3차년도	최적조건에 의한 합금제조(직경 100mm 잉고트 제조)	- 아크용해와 전자빔용해의 최적방법으로 잉고트를 제조하고 잉고트의 용성평가 - 용해조건 및 열처리조건 변화에 따른 합금의 물성변화 연구

별 연구목표와 내용은 다음과 같다.

3개년으로 진행되는 가압중수포용 Zr-Nb 합금 제조에 관한 연구의 연차

III. 연구개발의 내용 및 범위

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

가압중수로용 Zr-Nb 합금제조에 대한 1차년도와 전자빔 용해와 주조에 대한 기초연구 결과를 바탕으로 2차년도에는 본격적인 합금개발에 필요한 합금원소 제어기술의 확립과 EB drip melting법으로 직경 50mm 크기의 Zr-2.5 Nb 잉고트(6kg 정도)를 제조하였으며 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 용해시 증기압이 낮은 금속인 Nb, V, Sn, Mo, Fe는 목표조성과 거의 일치하는 경향을 보였으나, 증기압이 매우 큰 Cr, Te의 경우는 모함금 또는 과량으로 첨가하여 합금원소를 조절하였다. 그러나 Bi는 어느 방법으로도 제어가 불가하였다.
2. 산소는 Zr-10%O의 모함금을 제조한 후 가중치를 고려하여 최종농도는 스폰지의 산소량과 합하여 원하는 양을 제어할 수 있었다.
3. Button용해, 주조, 진공용접으로 직경 38mm, 길이 946mm의 EB drip melting용 장입봉을 제조한 후 이로부터 직경 50mm, 길이 550mm의 Zr-2.5 Nb 잉고트를 제조하였다.
4. Nb를 목표조성의 115%로 첨가하여 용해과정의 전혀 손실이 없었다면 2.88wt%로 예상하였으며 상기 과정에서의 커다란 손실은 보이지 않고 최대 3% 정도의 감소로 나타났다.
5. 스폰지 Zr에 520ppm 정도 있던 산소가 button 용해시 760으로 증가되었으며 이는 표면중 산화물이 재용해과정에서 용입된 결과라고 추정된다. 이후의 주조상태와 drip 용해과정에서는 각각 740ppm 및 780ppm 으로 거의 변화가 없었다.

원자력발전 소재는 전량 외국에 의존하고 있으며 지르코늄 합금관의 수

요가 연간 1,000만 달러에 달하고 있다. 또한 핵연료의 고효율화가 이루어지면서 새로운 지르코늄 합금개발에 대한 수요도 아울러 증가하리라 예상되어 이 분야에 대한 연구개발로 원자력 소재의 수입대체 효과가 지대할 것으로 사료된다. 또한 기술적 측면에서 고효율 금속의 용해 및 진공정련 기술의 확립, 합금원소의 제어기술 및 특성평가 기술, 원자력발전 소재로서 지르코늄 합금기술 개발, 개발된 합금용해 및 설계기술을 다른 금속에 응용할 수 있는 연구결과가 예상된다.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that proper record-keeping is essential for transparency and accountability, particularly in financial matters. The text outlines various methods for organizing and storing data, including digital databases and physical filing systems. It also mentions the need for regular audits and reviews to ensure the integrity of the information.

2. The second section focuses on the role of communication in achieving organizational goals. It highlights the importance of clear and concise communication, both internally and externally. The text provides examples of effective communication strategies, such as regular team meetings, open-door policies, and the use of various communication channels like email, phone, and face-to-face interactions. It also discusses the importance of listening and understanding the needs and concerns of all stakeholders.

3. The third part of the document addresses the challenges of managing a large and diverse workforce. It discusses the importance of providing ongoing training and development opportunities to ensure that employees have the skills and knowledge needed to perform their jobs effectively. The text also touches on the importance of fostering a positive work environment and promoting diversity and inclusion. It mentions the need for strong leadership and the ability to motivate and inspire employees.

4. The final section discusses the importance of staying up-to-date with the latest trends and technologies in the industry. It emphasizes that continuous learning and innovation are key to long-term success. The text mentions the importance of attending conferences, workshops, and seminars, as well as staying informed through industry publications and online resources. It also discusses the importance of being open to new ideas and willing to experiment with new approaches.

Summary

I. Title

Fabrication of Zr-Nb alloy used in PHWRs

II. Objectives and Importance of the Project

Zirconium alloys have emerged as the principal materials for various nuclear reactors. In comparison to Zircaloy typically used as Zr-Sn, Zr-Nb alloys display better creep resistance properties, and show a lower tendency to pick up hydrogen. Because of their relatively high strength, the thinner walled pressure tubes possibly result in desirable neutron economy. However, DHC(Delayed Hydride Cracking) of these tubes in the Pickering reactors causes a serious problem and remedies to prolong the life of tubes have been required. The presence of hydride platelets can lower the low-temperature ductilities and raise the ductile-brittle transition temperature. Moreover, hydrides have some effect on the mechanical properties of the Zr-Nb alloy pressure tube regardless of orientation, although hydrides located perpendicular to the major stress direction known to be the most detrimental. It becomes desirable to establish the precipitation characteristics of hydrides likely to occur in Zr-2.5Nb during reactor service and to ascertain whether or

not hydrogen seriously affects the mechanical properties of the material. Apart from the hydriding, it is also necessary to take into account the irradiation influence on Zr-2.5Nb for the purpose of its reactor performance evaluation as a pressure tube material.

Even reactor grade of sponge zirconium has a purity of about 99.8%. Therefore, impurity control plays an important role in the manufacture of alloys because required properties cannot be obtained by heat treatment and stress applied or relieved. Metallic and interstitial impurities such as Hf, Fe, O, H have to be removed below the tolerance limit. In addition, segregation of alloying elements.

Zirconium and its alloy are reactive metals which react with the crucible and water cooled copper crucible has to be used under any melting techniques. Due to high temperature gradient between molten pool and crucible, VAR process have a marked influence on the tearing and cracking tendency and the forgeability of the resulting ingots. Recently, VADER process has been developed and the temperature gradient and solid/liquid interface velocity values in this processing result in uniform fine grain structures with the ingot cooling rate approximately the same order of magnitude as that in VAR. However, this has a drawback in commercializing despite several advantages. Electron beam melting technique can give similar effects as the VADER. Especially, EB melting turns out to be very useful casting ingots of reactive metals because the high power density of the beam and protective action of the vacuum with respect to the uptake of gases in the melt can be fully utilized.

Therefore, the manufacture of Zr-Nb alloy ingot is carried out to meet the chemical composition and mechanical property specifications and to ensure that the ingots are free of unacceptable defects in this study.

III. Scope and Contents of the Project

	Scope	Contents
1st year	Establishment of melting conditions	- Manufacture of consumable electrode for VAR - Effect of melting conditions on ingot characteristics - Control of impurities such as O, N, C, Fe and defects in ingot - Ingot manufacture by EB melting
2nd year	Evaluation of melting behavior (manufacture of the ingot with 5kg in weight)	- Study on the variables in EBM and effect of alloying elements - Effect of EB melting conditions on ingot characteristics - Study on the effect of alloying elements and impurities
3rd year	Optimization of alloy manufacture (manufacture of the ingot with 100mm in diameter)	- Evaluation of ingot characteristics prepared by arc and EB melting - Effect of melting and heat treatment conditions on the properties of ingot

IV. Results and Proposal for Application

The following conclusions can be made from the second year research:

1. Easy control for alloying elements can be made for the following adding metals like Nb, V, Sn, Mo, Fe due to low vapor pressure. In case of Cr and Te known to have high vapor pressure, they are controlled by adding master alloy(Zr-Cr) or quite excess of aimed composition. However, Bi was found to be very difficult to charging the certain amount into the melt.
2. Oxygen content can be adjusted by adding the Zr-10%O master alloy considering the inherent amount of oxygen in sponge zirconium.
3. The charging rod of 38mm in diameter, 96mm in length was made by a series of button melting, casting and vacuum welding, From this, Zr-2.5Nb ingot of 50mm in diameter and 550mm in length was fabricated by EB drip melting process.
4. The amount of Nb can be successfully adjusted at 2.8% with charging 15% excess. Nb as adding element is easily controlled due to high-melting-point metal and its low vapor pressure
5. Oxygen content is not varied during remelting, casting, and drip melting, only slight change was observed in button melting stage due to uptake the desorbed gases during the melting operation.

Nuclear materials in domestic nuclear power plants depend on import and this amount reaches 100 million dollars per year. The increase in demand for the development of new zirconium based alloys are expecting. All the results involving this research can be applied for the the melting of reactive metals, vacuum refining and alloy design.

Contents

Chapter 1. Introduction

Section 1. Status and Purpose of the Study

Section 2. Work Scope

Chapter 2. Theoretical Background

Section 1. Zr-Nb Alloy

Section 2. EB Melting Furnace

1. Indroduction

2. EB Drip Melting

Section 3. Purification by EB Melting

1. Estimation of Melt Temperature

2. Evaporation and Outgassing

Chapter 3. Experiments

Section 1. Manufacture of Zr Alloy Button

1. Apparatus for EB Button Melting

2. Materials

3. EB Button Melting

Section 2. Manufacture of Zr-2.5Nb Ingot by EB Drip Melting

1. Materials

2. Manufacture of Ingot

3. Characterization of Ingot

Chapter 4. Results and Discussion

Section 1. Evaluation of Zr Alloy Button

Section 2. Evaluation of Zr-2.5Nb Ingot

1. Ingot by the EB Button Melting
2. Ingot by the EB Casting
3. Ingot by the EB Drip Melting and Continuous Casting
4. Impurities of Ingot

Chapter 5. Conclusions

References

목 차

제 1 장 서론	1
제 1 절 연구개발의 현황과 목적	1
제 2 절 연구개발의 범위	3
제 2 장 이론적 배경	4
제 1 절 Zr-Nb 합금	4
제 2 절 전자빔 용해로	10
1. 개요	10
2. EB Drip Melting	12
제 3 절 전자빔 용해에 의한 정련	17
1. 전자빔 용해시의 온도 추산	17
2. 증발 및 탈가스	18
제 3 장 실험	22
제 1 절 Button형 Zr 합금 잉고트 제조	22
1. EB button 용해장치	22
2. 원료소재	25
3. EB button 용해	31
제 2 절 EB drip 용해법에 의한 Zr-2.5Nb 잉고트 제조	33
1. 원료소재	33
2. 잉고트 제조	36
3. 잉고트 특성분석	39

제 4 장 결과 및 고찰	41
제 1 절 Button형 Zr합금 잉고트의 특성	41
제 2 절 Zr-2.5Nb 잉고트의 특성	44
1. EB button 용해된 잉고트	44
2. EB 주조된 잉고트	47
3. EB drip 용해, 연속주조된 잉고트	49
4. 잉고트의 불순물의 변화	53
제 5 장 결론	56
참고문헌	57

그림목차

- 그림 2. 1. CANDU reactor의 핵심부품
- 그림 2. 2. Zr-Nb phase diagram
- 그림 2. 3. Fabrication routes for Zr-2.5Nb pressure tubes
- 그림 2. 4. Zr-H phase diagram
- 그림 2. 5. 전자빔 용해로의 개요도
- 그림 2. 6. 전자빔 drip 용해시 energy balance
- 그림 2. 7. 금속 증발속도에 미치는 가스압력의 영향
- 그림 2. 8. 용점에서 금속 증기압
- 그림 3. 1. EB button 용해법에 의한 Zr 합금 잉고트 제조 공정도
- 그림 3. 2. 전자빔 용해법에 의한 Zr-2.5Nb 합금의 잉고트 제조 공정도

사진 목차

- 사진 3. 1. 100kW급 다목적 전자빔 용해로의 외형 및 챔버 내부 모습
- 사진 3. 2. Button mold의 단면도(a)와 외형(b)
- 사진 3. 3. 스폰지 지르코늄의 형상
- 사진 3. 4. 진공아크 용접장치(a)와 제조된 Zr-2.5Nb 합금 feed stock의 외형(b)
- 사진 3. 5. Crystallizer 내부의 수냉동 도가니(a) 및 puller에 장착된 ingot(b)
- 사진 3. 6. EB drip 용해용 Zr-2.5Nb seed ingot
- 사진 4. 1. EB button 용해된 잉고트의 외형(a) 및 단면구조(b)
- 사진 4. 2. EB 주조된 잉고트의 외형(a) 및 단면구조(b)
- 사진 4. 3. EB drip 용해, 연속주조된 잉고트의 외형(a), 건전한 표면구조(b), 결함있는 표면구조(c)
- 사진 4. 4. 사진 4. 3(b)의 횡단면 내부구조 (a) 횡단면도, (b) 종단면도

표 목차

표 2. 1. Nominal Composition of Zirconium-based alloys

표 3. 1. 스폰지 지르코늄의 불순물 분석표

표 3. 2. 산소첨가용 Zr-10.5w%O 모합금 제조 결과

표 3. 3. Zr-Nb 합금제조시 첨가 원소의 가중치

표 4. 1. EB button 용해된 Zr 합금 잉고트의 조성

표 4. 2. 전자빔 용해공정에 따른 잉고트의 조성변화

제 1 장 서 론

제 1 절 연구개발의 현황과 목적

지르코늄의 80% 이상이 여러종류의 합금형태로 주로 핵반응로에 다양하게 사용되고 있다. 원자로에는 zircaloy로 불리는 Zr-Sn 합금계통이 많이 쓰이고 있으나 원자로의 형태에 따라 중성자 흡수가 작고 부식저항력이 크면서 기계적 성질이 좋은 Zr-Nb 합금의 수요가 증가추세에 있다. 특히 이 합금은 가압중수로에서 피복재나 구조재료로 사용되고 있으며 압력관 소재로 필수적으로 이용되고 있다. 그러나 sagging 등의 압력관 파괴로 인한 원자력발전 사고의 주요원인이 되고 있으며 이는 Zr-Nb 합금에서 DHC (Delayed Hydridation Cracking)에 기인하는 것으로 이 합금에 대한 개선이 요구되고 있다[1][2].

합금의 기저가 되는 지르코늄의 경우 일반적으로 99.8 % 정도의 것이 사용된다. 따라서 합금제조시 불순물의 제어가 중요하게 되며 용해시에 이들을 제거하지 못하며는 가공 또는 열처리 후 필요한 성질을 갖출 수가 없다. 일반적으로 지르코늄의 불순물로 알려져 있는 O, H, C, Fe 등의 함량을 조절함으로써 원하는 성질을 얻게 되므로 이들 원소들의 함량조절이 중요하다. 특히 합금을 제조하고자 하는 경우 순수 지르코늄 뿐만 아니라 합금제조를 위한 모합금 제조에서는 불순물 원소의 제어나 합금원소의 편석을 방지하는 기술개발이 핵심이 된다[1]~[4].

지르코늄은 티타늄과 같이 활성이 매우 큰 금속으로서 대기중에서의 용해가 불가능할 뿐만 아니라 도가니와도 반응을 일으키기 때문에 이 반응을 방지하기 위하여 수냉 동주형을 사용한다. 또한 이들 금속용해의 열원으로

는 아크, 플라즈마, 전자빔 등이 있으나 현재 가장 일반적으로 채용되고 있는 것은 역시 아크열이다. 아크 용해 방법에는 비소모성 전극식과 소모성 전극식이 있으나 전자의 경우 텅스텐전극에 의한 용탕 오염의 문제가 있으므로 소규모의 실험용로를 제외한 상업적 생산에는 거의 사용되지 않는다. 따라서 지르코늄의 용해를 위해서는 수냉 동주형을 사용한 소모성 전극식 진공 아크 용해법을 사용하여야 한다[1].

그러나 아크용해의 경우 수냉 동주형과 용융풀과의 온도구배가 심하여 잉고트의 표면과 중심부 사이에서 응고조직이 달라지므로 수지상의 형성과 입자간 균열이 일어나는 단점이 있다. 이를 개선하기 위해 두 전극의 아크에 의한 액적이 용융풀을 형성하는 VADER(Vacuum Arc Double Electrode Remelting)란 용해법이 개발되어 잉고트 내에 수지상의 형성을 막고 미세한 입자조직을 얻었으며 미세편석에 의한 조성의 균일성을 향상시킬 수 있었다. 그러나 VADER은 이러한 장점을 가지고 있는 반면에 장치개발의 어려움이 있어 상업화에는 문제가 있다[5].

따라서 본 연구에서는 VADER와 유사한 효과를 얻을 수 있는 전자빔 용해장치를 이용하여 지르코늄 합금 잉고트를 제조하는 기술을 개발하고자 한다. 주로 고용점, 고활성 금속과 그 합금의 재용해, 잉고트 제조 및 고순도화에 이용되는 전자빔 용해는 고진공 분위기와 고에너지의 전자빔으로 불순물의 정련효과가 크며 아크용해법의 응고조직을 개선할 수 있다. 또한 부대장비의 설치에 따라 대정련, button용해, drip 용해, cold hearth용해가 가능하므로 지르코늄의 합금개발에 최적용해법으로 판단되어 이를 이용한 고품질의 Zr-2.5Nb 합금을 제조하고자 한다.

제 2 절 연구개발의 범위

3개년으로 진행되는 가압중수로용 Zr-Nb 합금 제조에 관한 연구의 연차별 연구목표와 내용은 다음과 같다.

구분 연도	연구 목표	연구 내용
1차년도	합금 용해조건 확립	- 아크용해를 위한 소모성 전극제조 - 아크용해조건 변화에 따른 잉고트 특성변화 연구 - O, N, C, Fe 등 불순물 제어 및 잉고트 결함 억제 연구 - 진공용해에 의한 잉고트 제조
2차년도	용해특성평가 및 합금원소 연구(5kg의 잉고트 제조)	- 전자빔용해용 합금봉의 제조 - 전자빔용해의 조업변수에 따른 잉고트 특성 연구 - 합금원소 및 불순물의 거동현상 연구
3차년도	최적조건에 의한 합금제조(직경 100mm 잉고트 제조)	- 아크용해와 전자빔용해의 최적방법으로 잉고트를 제조하고 잉고트의 물성평가 - 용해조건 및 열처리조건 변화에 따른 합금의 물성변화 연구

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 Zr-Nb 합금

Zr-Nb 합금은 주로 CANDU-PHW의 압력관 소재로 사용되며 그 개략도가 그림 2. 1 에 나타나 있다[1]. 이 합금은 일반적으로 원자로 재료로 많이 사용되는 zircalloy에 비해 강하고, 크립강도도 높을 뿐 아니라 수소흡수도가 낮다. 높은 강도를 갖기 때문에 비교적 얇은 관형태로의 사용이 가능할 뿐 아니라 중성자 흡수가 작아 유리하다. Zr-Nb 합금에서 니오븀은 지르코늄 합금의 β 상 안정화제로 알려져 있다(표 2. 1참조). 그림 2. 2에서 보는 바와 같이 1200K 이상의 β -지르코늄에서 급냉을 하게되면 마르텐사이트 변태에 의해 α -지르코늄이 되며 이를 편석정반응 온도 이하에서 시효화시키면 다시 α -지르코늄과 β -니오븀으로 된다. 이때 α -지르코늄은 0.6% 정도의 니오븀을 고용하고 있으므로 나머지 1.9%의 니오븀은 β 상에 존재하게 된다.

그림 2. 3에 나타난 바와 같이 압력관은 압출, 열처리, 인발 등의 공정을 거치게 되며 조직의 변화에 따라 기계 및 화학적 성질이 달라지게 된다. 특히 이때의 온도는 1120K 정도이고 조직상으로 20% 정도의 α 상과 80%의 β 상으로 존재하게 된다. 따라서 압출 후 육각정의 α 상 입자와 니오븀이 많은 β 상이 입계에 존재하는 2상 구조이다.

Zr-2.5Nb 합금이 Zircalloy에 비해 방사선 조사시 부식속도가 느린 이유는 두개 산화층 형성의 차이에 기인된다고 보고되고 있다. 즉 전자의 경우 치밀한 산화층의 보호막이 형성되나 후자의 경우에는 보다 두꺼운 산화막이 불균일하게 형성이 되어 금속층까지 균열이 존재하며 이것으로 인해 부

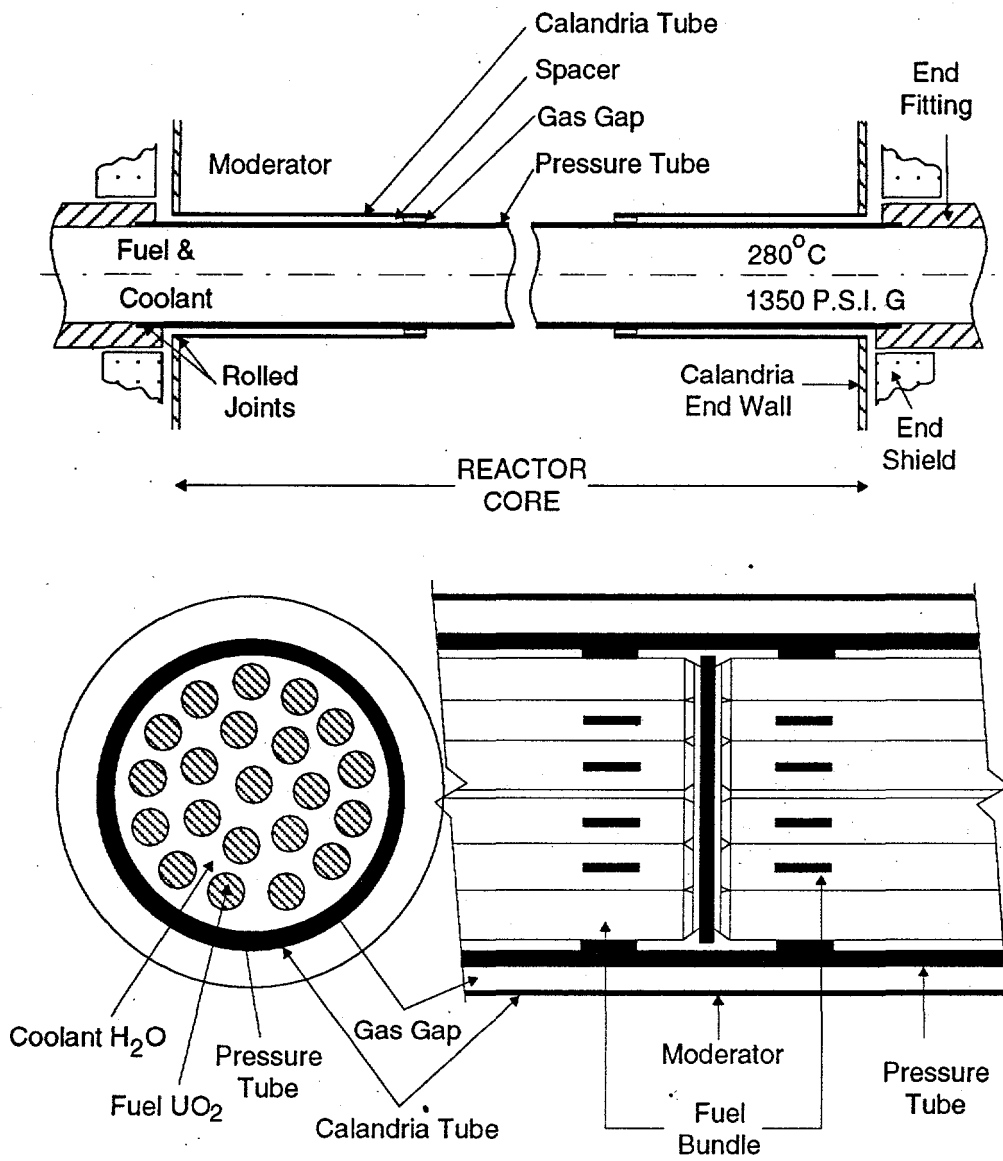


그림 2. 1. CANDU reactor의 핵심부품

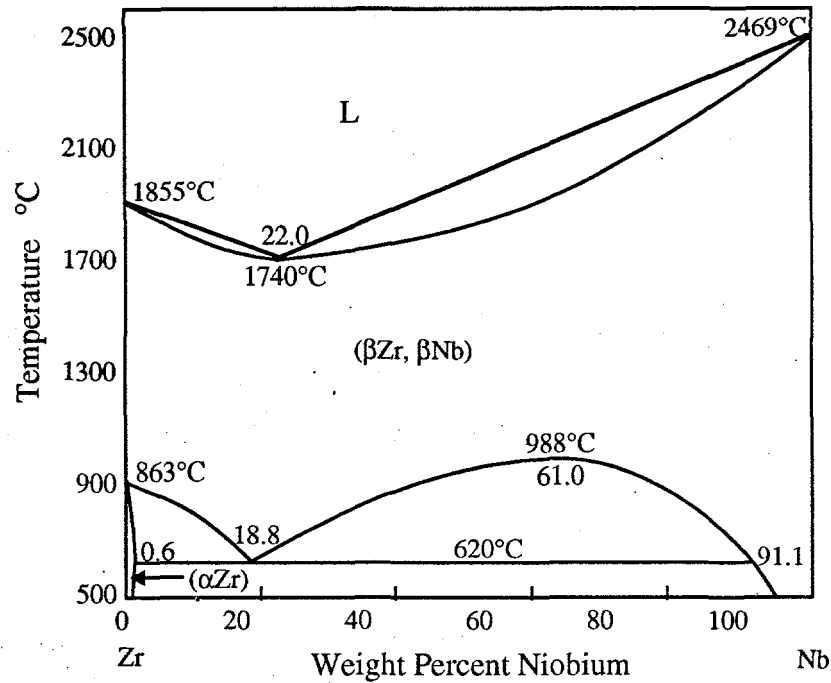


그림 2. 2. Zr-Nb phase diagram[6]

표 2. 1. Nominal Composition of Zirconium-based alloys

Alloy designation	Alloy elements(wt%)								Application
	Sn	Fe	Cr	Ni	Cu	Nb	Mo	O(ppm)	
Zr-1Nb	-	-	-	-	-	1.0	-	-	Fuel cladding (Russian)
Zr-2.5Nb	.001	.08	.01	.003	-	2.5	-	900-1300	Pressure tubes
Zr-2.5Nb-0.5Cu	-	-	-	-	0.5	2.5	-	900-1300	Garter springs or spacers
Ozhennite	.2	.1	.02	.01	-	.1	-	-	Russian experimental
Excel	3.3	-	-	-	-	-	0.8	-	Pressure tube material under development

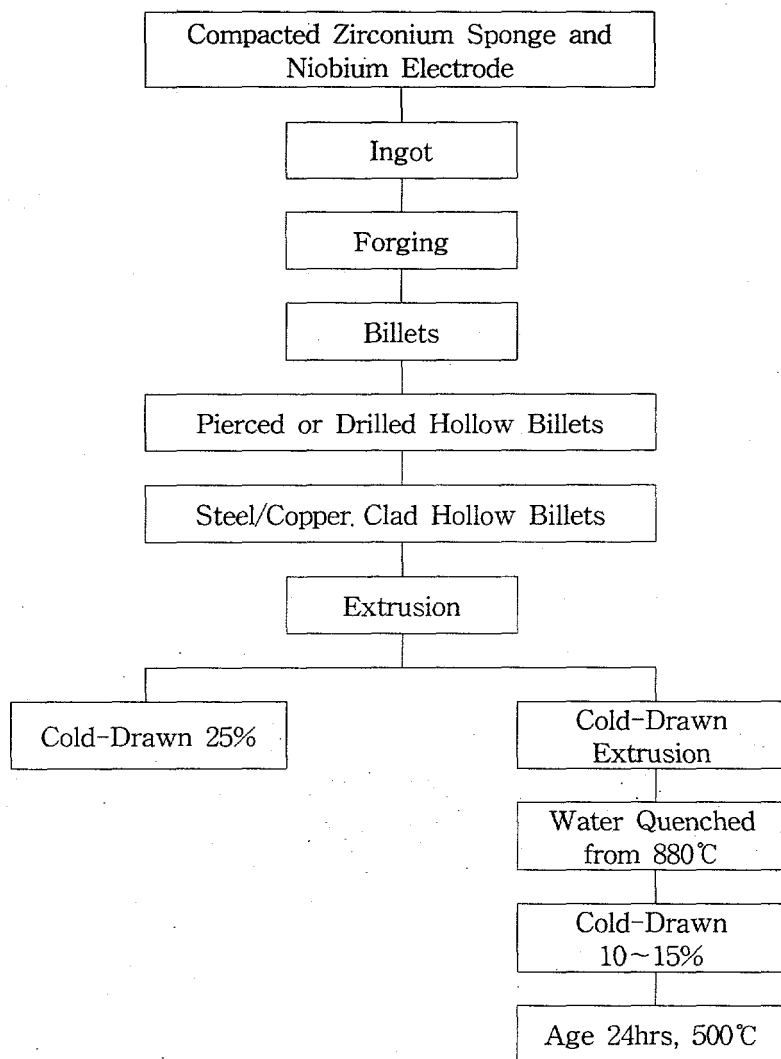


그림 2. 3. Fabrication routes for Zr-2.5Nb pressure tubes[1]

식이 가속화된다는 연구보고가 있다. 또한 조직 및 화학성분 관찰결과에 의하면 산화막과 금속층 경계면에서 나타나는 기공은 높은 수소농도를 갖기 때문에 생성되며, 이것이 구상부식을 유발시켜 산화층이 파괴의 원인이 된다[2].

Zr-H의 상태도(그림 2. 4 참조)에서 보는 바와 같이 안정한 δ (fcc)와 ϵ (fct) 2개와 준안정한 γ (fct)의 hydride가 존재한다. 후자의 경우 $\alpha + \delta = \gamma$ 의 포석반응에 의한 상변태가 아니고 마르텐사이트 전단응력 변화에 의한 준안정상으로 알려져 있으며 이는 α -Zr과 공존하여 관찰되는 것으로 뒷받침된다. 따라서 이 γ -hydride는 α -Zr으로부터 빨리 냉각을 시킬 때 형성이 되나 150-250°C에서 시효화를 시키면 δ -hydride로 비가역 변태를 일으키게 된다. CANDU에 사용되는 Zr-2.5Nb 압력관에서는 주로 δ -hydride가 주로 관찰된다. 이러한 것은 Shinha와 Singh의 연구에 의하면 니오븀의 존재하에서 β -Zr으로부터 δ -hydride가 석출되기는 어렵다는 결과와는 상반되지만 압력관 실제 제조공정에서 β 상이 아닌 α 상의 온도로 제조됨을 감안한다면 타당한 결과이다.

결론적으로 수소의 농도는 냉각속도가 감소할수록 δ -hydride 형성이 증가하여 감소하게 된다. 또한 니켈, 바나듐, 티타늄 등의 합금원소 첨가로 β , δ 상의 수소용해도는 감소하게 된다. 따라서 Zr-2.5Nb의 수소흡수도는 감소하게 된다. 지르코늄 내의 니오븀이나 티타늄과 같은 β 상 안정화제는 $\alpha/(\alpha + \beta)$ 변태온도를 낮춤으로써 α 상 내의 수소 용해도를 감소시키는 반면 산소, 납, 인듐, 안티모니, 이트륨, 하프늄은 반대로 변태온도를 상승시켜 α 상 안정화제가 된다. 그러나 β 상에서의 수소농도는 산소량이 증가함에 따라 감소하는 것으로 보고된 바 있다.

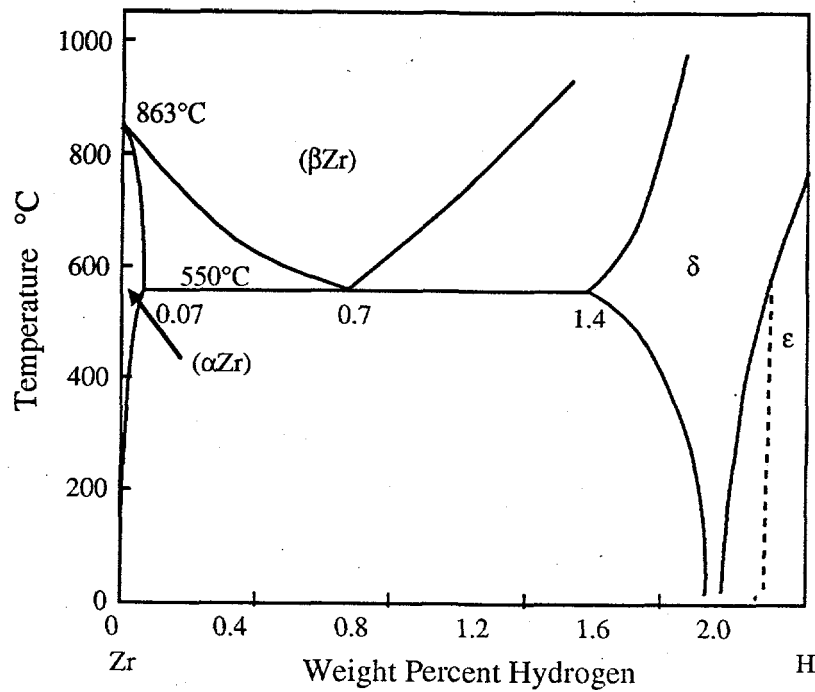


그림 2. 4. Zr-H phase diagram[7]

그러나 DHC에 영향을 주는 용체화온도, 냉각속도, 잔류응력 등인데 이보다도 hydride의 형태와 방위가 가장 중요하게 된다. 원래 내재되어 있거나 아니면 냉각수와 반응하여 생긴 수소들이 용해도 이상이 되면 hydride를 형성하게 되고 α -지르코늄의 수소취화를 일으키게 된다. 이들이 fracture toughness, impact strength, tensile ductility에 직접적인 영향을 미치게 된다.

제 2 절 전자빔 용해로

1. 개요

전자빔용해는 고진공 챔버내에서 전자총으로부터 방출된 전자빔이 가속 전압에 의해 높은 운동에너지가 충돌에 의해 열에너지로 변환되어 대상물질을 가열용해하는 공정이다. 전자의 운동에너지가 충돌순간 물체의 격자에 전달되면 국부적으로 온도가 상승하고 이와 동시에 불순물의 선택적인 증발이 일어나게 된다. 이 용해법은 진공아크용해와는 달리 대상물질을 원하는 시간동안 용융상태로 유지할 수 있으므로 증발속도를 조절할 수 있으며 진공도가 높기 때문에 증발속도가 빠르고 외부로부터 재오염을 방지할 수 있어 고용점 금속의 고순도화에 더욱 효과적이다.

1905년 von Pirani가 실험실 규모의 전자빔 용해로를 이용하여 탄탈륨의 용해가 성공한 이래 진공기술과 전자광학의 발달로 진보가 빠르게 진행되었다. 특히 1938년 von Ardenne이 자장렌즈를 사용하여 전자빔을 세밀하게 조절하는 기술의 발전을 이룩하게 되었다. 그러나 고진공기술의 미흡으로 1950년대에 이르러서야 전자빔을 이용한 각종 기술 즉, 용해, 증발, 용접 등의 분야에서 괄목할 만한 진전을 보게 되었으며 상업적 규모의 전자빔용해로가 제작되었다. 1957년에서 1961년 사이에는 전자빔용해의 기술과 설비의 발전을 위한 연구소가 설치 운영되므로써 더욱 박차를 가할 수 있게 되었다. 1965년까지 상업적 생산규모로서의 전자빔용해, 용접, 증발, 가공에 관한 기술의 성숙을 이룩하였으며 그 후에는 전자빔의 저온영역에서의 기술확장으로 전자분야에 응용이 되어 박막, 또는 대형화하는 쪽으로 기술개발이 진행되고 있다[8]~[12].

미국의 Temescal Metallurgical Corp., NRC Inc.와 Consarc, 독일의

Leybold와 von Ardenne, 구소련의 Patron Institute 등이 대표적인 용해로 제작회사들이다. 1960년대에 들어서면서 megawatt 용량의 용해로와 hearth type의 응용이 시작되었다. Ti scrap의 EB hearth melting이 상용화된 1970년대에 전자빔용해와 진공유도용해(VIM)와 결합하여 정련공정에 이용되었으며, 1500kW 용량의 Ta용해로가 미국에서 1200kW 용량의 Fe 기저합금 용해로가 유럽에서 제작되었고, 기술적으로는 대용량의 전력공급 장치의 제작과 자동화된 beam deflection system의 출현이 이루어졌다. 1980년대 6개의 전자총이 장착된 megawatt 용량의 용해로 뿐만 아니라, 컴퓨터 조절장치, 응용기술의 확장 등이 현저하게 발달하고 있다[13]~[15].

전자빔 용해에 의한 정련은 주로 fractional distillation과 degassing에 의한 휘발성 물질의 진공증류와 floatation과 coagulation 같은 불용성 물질의 중력에 의한 분리에 의해 이루어진다. 전자의 경우 진공도, 액상금속의 표면적, 액상물의 과열정도 및 교반상태가 정련도를 결정하게 되며 후자에서는 불용성 불순물의 밀도와 액상물의 교반이 중요한 함수가 된다. 더우기 전자빔용해는 높은 power density와 진공에 의한 탈가스 효과가 크기 때문에 내열금속과 반응성이 강한 금속의 잉고트 제조에 효과적이다. 다른 진공용해법과 비교하여 진공도가 낮으므로 가스의 혼입이 없을 뿐만 아니라 재용해 속도와 beam power를 독립적으로 변화시켜 온도와 체류시간을 조절할 수 있는 장점이 있다.

전자빔 용해장치의 구성은 크게 전자총, 진공장치, 진공챔버, 수냉장치를 기본으로하며 용해방법에 따라 특수장치가 부착된다. 즉, 용해의 목적과 장치의 특성에 따라 drip 용해, cold hearth 용해, 주조, button 용해, EB floating zone refining 등 다양한 용해법이 알려져 있다. 이중 전자빔 정련 효과를 극대화시키고 연속주조법에 의하여 대형잉고트를 제조할 수 있는 drip 용해에 대하여 상세히 알아보려고 한다.

2. EB Drip Melting

봉상 및 granule 형태의 피용해재를 drip 용해함과 동시에 crystallizer를 이용한 연속주조가 가능한 전자빔 용해장치의 개략도를 그림 2.5에 보였다. 그림에서 볼 수 있듯이 drip melting에서는 전자빔이 양극으로 하전된 장입봉에 국부적으로 충돌하여 용융이 일어나고 그 액적을 crsyallizer로 떨어뜨린 후 다시 용융물을 가열하여 정련하는 용해법이다. 이에 요구되는 전자빔의 power는 장입봉의 예비가열과 탈가스, 봉끝의 용융, 용융물을 유지하기 위한 에너지(냉각수에 의해 빼앗기는 열량)에 의해 정해진다. 정확한 식으로는 나타낼 수는 없으나 경험적으로

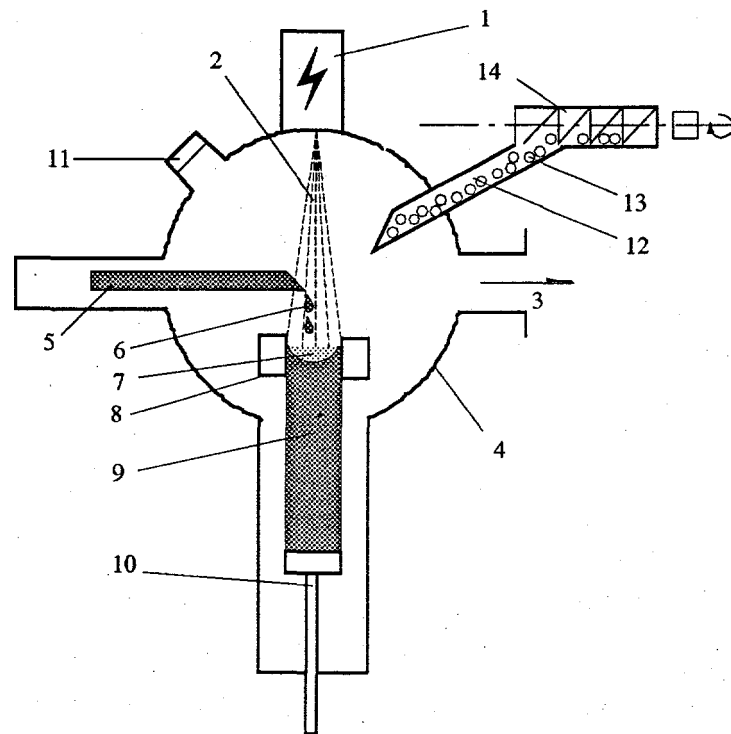
$$N_{EB} = A \cdot (D_F^2 + D_{pool}^2) + B \cdot D_{pool} + C \cdot v$$

$$\text{where } A, B = f(T_s, \Delta T, s, p), C = f(T_s, L, \alpha)$$

(2. 1)

로 나타내며 D_F , D_{Pool} , v , T_s , ΔT , s , p , L , α 는 장입봉의 지름, 용융물의 지름, 용융속도, 용융온도, 과열정도, 전자빔의 자유거리, 용해시 압력, 용융열, 전자빔의 입사각을 의미한다[14].

재용융의 에너지 발란스는 그림 2.6과 같다. 전자빔의 전용량 P_0 중에 P_Q 만이 열로 전환이 되며 이중에서도 가스나 증기에 의한 분산되어 없어지거나 충돌로 인한 이차적 효과 뿐만 아니라 열복사나 전달에 의한 손실로 유효전력만이 작용하게 된다. 전용해전력(P_Q)을 다시 P_{Q1} 과 P_{Q2} 로 나누어 장입봉과 용융물에 소비되는 전력으로 하면, P_{Q1} 은 장입봉의 가열(P_{11})과 용융(P_{21})에 그리고 복사(P_{S1}), 장입봉 클램프로의 전도(P_{31}) 및 금속증기의 잠열(P_{L1})의 합으로 나타낼 수 있다. 즉,



- | | |
|--|-------------------------------|
| (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 |

그림 2. 5. 전자빔 용해로의 개요도

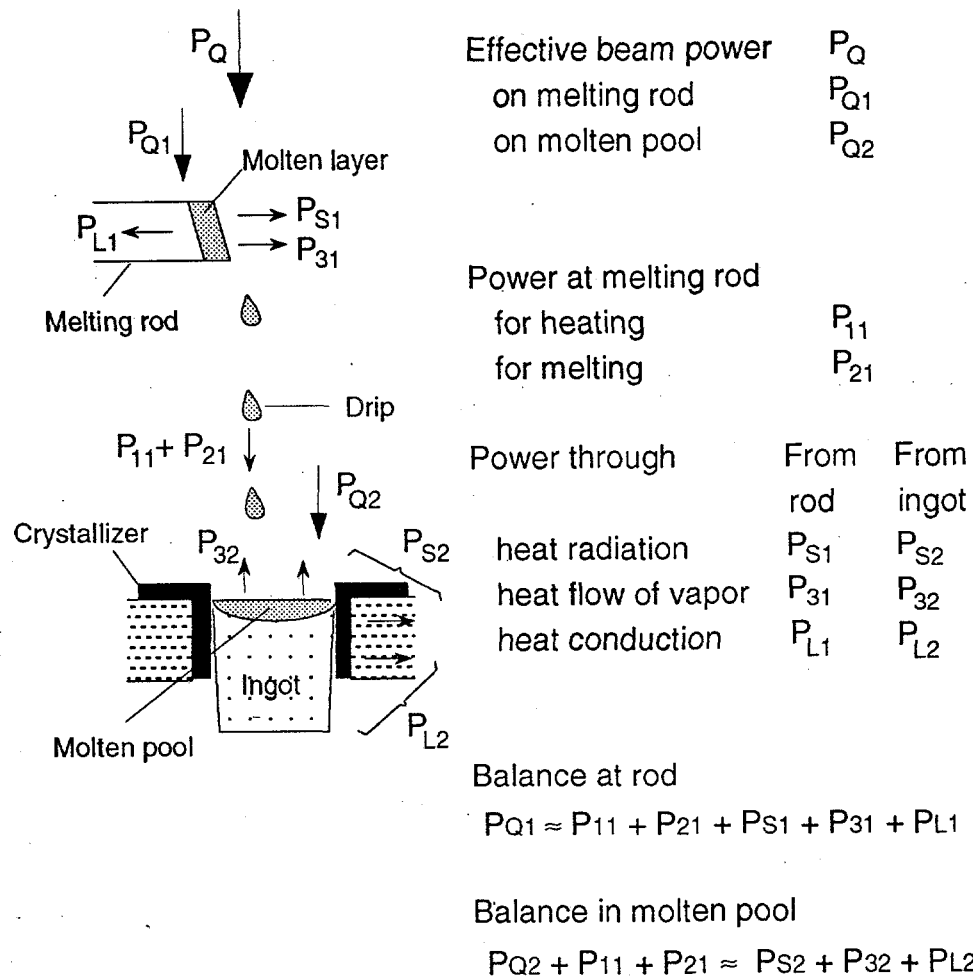


그림 2. 6. 전자빔 drip 용해시 energy balance

$$P_{Q1} \approx P_{11} + P_{21} + P_{S1} + P_{31} + P_{L1} \quad (2. 2)$$

로 표시할 수 있다. 또한 crystallizer에 공급되는 열은 전자빔에 의한 P_{Q2} 뿐만 아니라 공급봉의 액적에 의하여 과열이 되는 P_{11} 과 P_{21} 은 용해챔버와 crystallizer로의 복사(P_{S2}), 전도(P_{L2}), 용융폴의 표면으로부터 금속증기의 잠열(P_{32}) 합으로 표시되어

$$P_{Q2} + P_{11} + P_{21} \approx P_{S2} + P_{32} + P_{L2} \quad (2. 3)$$

로 된다. Crystallizer에서는 P_{S2} 과 P_{L2} 에 비해 P_{S1} 과 P_{L1} 이 작기 때문에 crystallizer의 형상과 액체상의 성질(온도, 열전도율, 점도, 복사량 등)에 의해 좌우된다.

선택적인 증발에 의한 효과도 수치적으로 정확하게 평가한다는 것은 증발에 따른 복잡한 현상과 용탕의 예기치 않은 변화에 의해 어려우나 다음과 같은 경험식이 알려져 있다[18].

$$N = n_o + N_o \cdot \exp\left(-k \frac{A}{v \sqrt{p}}\right) \quad (2. 4)$$

여기서 N_o , N , A , k , n_o 은 각각 장입봉의 불순물의 양, 잉고트내의 양, 탈가스상수, 최대로 얻을 수 있는 잔류가스를 나타낸다.

Drip melting의 장점으로는 첫째, 장입물질의 선택이 쉽고 봉상의 형태는 압축성형과 예비소결이나 열환원법에 의하여 얻을 수 있다. 둘째, 연속적인 장입장치를 이용하여 진공챔버를 열지 않고도 충분한 크기의 잉고트

를 제조할 수 있으며 마지막으로 장입장치를 이용하여 봉에 흡착된 가스나 수분을 제거할 수 있다. 그러나 또한 단점도 존재하여 첫째, 측면장입으로 인해 전자빔이 가려지므로써 잉고트의 단면 상으로의 불균일을 초래할 수 있다. 둘째, 장입봉이 덩어리가 용융풀로 떨어져 용탕의 튀겨져 나가고 금속의 crown이 생겨 용융풀의 높이를 가름할 수 없으며 결과적으로 잉고트의 조성 불균일 등을 가져온다. 그러나 이러한 단점은 beam power의 분포와 봉의 장입속도 등을 조절하여 최소화할 수 있다.

근본적으로 용융상태로부터 가스의 발생과 용탕의 비탈현상이 일어나고 이로 인해 전자빔 발생장치가 오염되어 전자빔의 균일공급을 초래할 뿐만 아니라 안정한 조업을 하기 어려울 수가 있다. 이를 개선하기 위하여 transverse gun을 사용하여 전자빔을 270° 편향시켜 용해하거나 아니면 continuous flow melting을 사용한다. 그러나 전자의 경우 전자빔의 효율적인 이용면에서 원천적인 단점이 있어 cold hearth를 부착한 후자의 방법을 사용한다. 경우 불용성 불순물을 제거할 수 있는 trough가 설치되어 용탕이 crystallizer로 흘러 들어가기 전에 제거되어 정련의 효과가 더욱 향상된다.

결론적으로 drip melting은 생산율, 에너지소비량, 고정 및 인건비에 의해 경제적인 효율이 정해지며 이들은 다시 잉고트의 크기, 장입봉의 품질, 전자빔 power와 펌핑능력, 조업변수의 최적화의 함수가 된다.

제 3 절 전자빔 용해에 의한 정련

1. 전자빔 용해시의 온도 추산

전자빔 용해시에는 증기압이 높은 성분 원소나 기지금속의 증발이 매우 심하기 때문에 관찰창이 증발된 물질들의 증착으로 쉽게 오염되어 광고온계에 의한 측정은 매우 부정확해진다. 따라서 전자빔 용해시 광고온계로 측정한 용융부의 온도를 보정할 수 있는 방법이 필요하다. 이를 위해 물리브텐의 용해시 Langmuir 방정식과 액상에서의 증기압식을 이용하여 추정할 수 있다. 즉,

$$\frac{dw}{dt} = P \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$$
$$\text{where } \log P = \frac{26,900}{T} + 10.1 + 0.33 \log T - 0.265 \times 10^{-3}$$

(2. 5)

여기서 dW 는 증발에 의한 소재의 손실량(g), dt 는 용해시간(초), P 는 압력(atm), M 은 소재의 원자량(g/mol), R 은 기체상수($82.06 \text{ m}^3 \text{ atm/mol K}$)이고, T 는 계산하고자 하는 용해온도(K)이다. 위 식에 사용된 변수 및 상수들의 단위를 통일하여 보정하면 단위면적(cm^2)당 증발손실에 대한 값이므로 실험시 시편의 증발표면적을 고려하여야 한다. 따라서 도가니에 짝 차게 시편을 용해한 경우에는 원의 면적(πr^2)으로, 그렇지 않을 경우에는 반구의 표면적($8\pi r^2$)으로 고려할 수 있다. 실험으로 원자량이 95.94g인 Mo을 30g 용해하여 측정된 손실량은 870mg이었다. 따라서 이들 값을 식(2. 5)에 넣고 컴퓨터 수치해석으로 계산한 용융부의 온도는 약 3031K로 용해시의 온도를 추산할 수 있다.

2. 증발 및 탈가스(Evaporation and Outgassing)

진공 중에서 용해를 할 경우, 정련하고자 하는 금속의 증기압에 비해 불순물들의 증기압이 클 때, 용융금속으로부터 휘발성 불순물들을 선택적으로 증발시켜 제거할 수 있다. 특히 고용점금속인 경우, 고용점금속의 증기압이 다른 불순물의 증기압보다 대개 작기때문에 더욱 이 효과에 의한 정련이 많은 비중을 차지하고 있다. 이때, 질량보존에 의해 불순물의 증발속도와 용매금속의 증발속도의 비가 이들의 농도비보다 커야 하는데, Olette는 이 기준을 다음과 같이 표현하고 있다[21].

$$\frac{\xi_i}{\xi_b} \frac{p_i^0}{p_b^0} \left(\frac{M_b}{M_i} \right)^{1/2} \quad (2.6)$$

ξ_i, ξ_b 는 불순물과 용매금속의 Rault 활동도 계수,

p_i^0, p_b^0 는 불순물과 용매금속의 평형증기압,

M_i, M_b 는 불순물과 용매금속의 원자량을 나타낸다.

식(2. 6)에 의해 증발의 구동력이 결정되나, 증발속도는 물질전달이나 속도론적인 고찰에 따라 결정된다. 반응기구는 다음의 3단계로 나눌 수 있다.

- ① 불순물 원자의 기액계면으로의 이동
- ② 이동한 원자의 표면에서의 증발
- ③ 기액계면으로부터 증발한 원자들의 주위 분위기로의 이동

진공분위기에서 순수한 형태를 갖는 재료의 증발속도는, 증발이 Langmuir 분자상태로 이루어진다고 가정할 때, Langmuir 식에 의해 다음의 식으로 표시된다.

$$\frac{dw}{dt} = \alpha \cdot 4.4 \cdot 10^{-4} p_s \left(\frac{M_D}{T_v} \right)^{1/2} \quad (2.7)$$

위의 식에서 dw/dt 는 단위면적당 증발속도($g/s \cdot cm^2$), α 는 증발계수, p_s 는 그 온도(T_v)에서의 포화증기압 (Pa), M_D 는 분자량이다. 증발이 일어날 때의 주위압력이 높으면 위의 3단계 과정중 ③단계가 원활하지 않게 되어, 증발하는 원자들이 주위의 잔류가스 원자들과 충돌하여 되돌아 오게 된다. 이러한 상태에서는 증발속도가 압력에 의존하게 되므로, 증발속도가 압력에 따라 변화하기 시작하는 순간의 압력을 임계압력이라고 부른다.

그림 2. 7은 몇몇 합금에 대한 증발속도와 압력의 관계를 보여주고 있는 것으로서 임계압력이 대략 10^{-1} Torr 범위 전후해서 있음을 알 수 있다. 임계압력보다 낮은 압력상태에서는 진공도를 높이더라도 증발속도의 변화가 없으나 이보다 높은 압력상태에서는 증발속도가 압력에 비례하여 줄어든다.

용융점에서 금속원소들의 평형 증기압을 나타낸 그림 2. 8에 의하면 일부 원소의 평형증기압이 융점에서 이미 임계압력을 넘어서고 있거나 근접하고 있으므로 증발속도가 크리라고 예상할 수 있다. 이때문에 증기압이 10^{-1} torr 보다 큰 금속 - Mg, Ca, Sr, Cr, Mn, An, Cd, As, Sb, Te - 은 진공용해가 어렵다. 또한 자체의 증발속도가 크므로 불순물의 증발효과도 거의 없다. 증기압이 10^{-2} torr 정도이면 진공용해에는 부적당하지만 진공중에서 용해하는 것이 산화방지 등의 장점이 있어 용해하는 경우가 있다. 이

때는 가능한한 용해속도를 빠르게 해야하며 여기에 속하는 금속은 Be, Ba, V, Re, Fe, Ru, Pd, Si, Se, Ir, Mo, W 등이 있다. 이 가운데서 Mo 및 W 은 거의 진공용해를 나는 데 그 이유는 이 금속들의 용점이 높아서 불순물 대부분이 이들 용점보다 낮으므로 진공용해시 증발 되기 때문이다. 진공용 해에 최적인 금속은 용점이 높고 증기압이 낮은 금속 - Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Rh, Co, Ni, Pt, Ge, U - 이며, 녹는 점이 낮으면서도 증기압이 낮은 금속들 - Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi - 등도 진공용해에 적절하다.

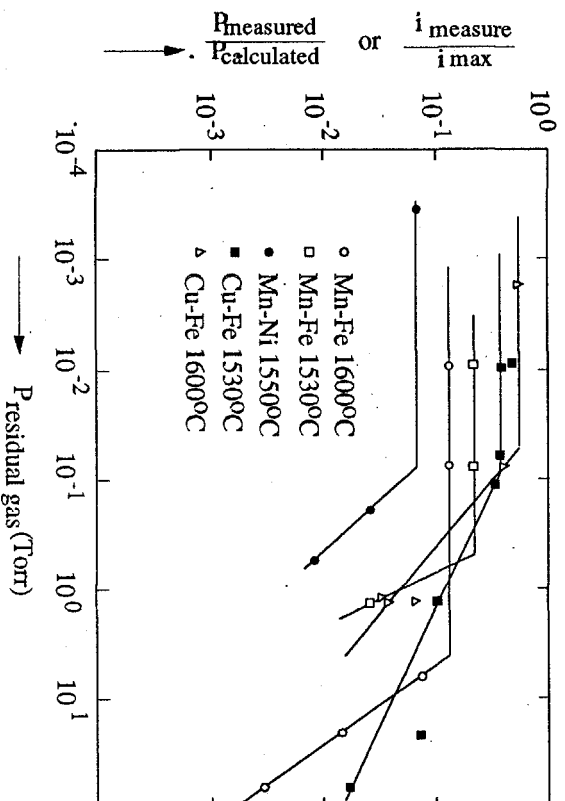


그림 2. 7. 금속 증발속도에 미치는 가스압력의 영향

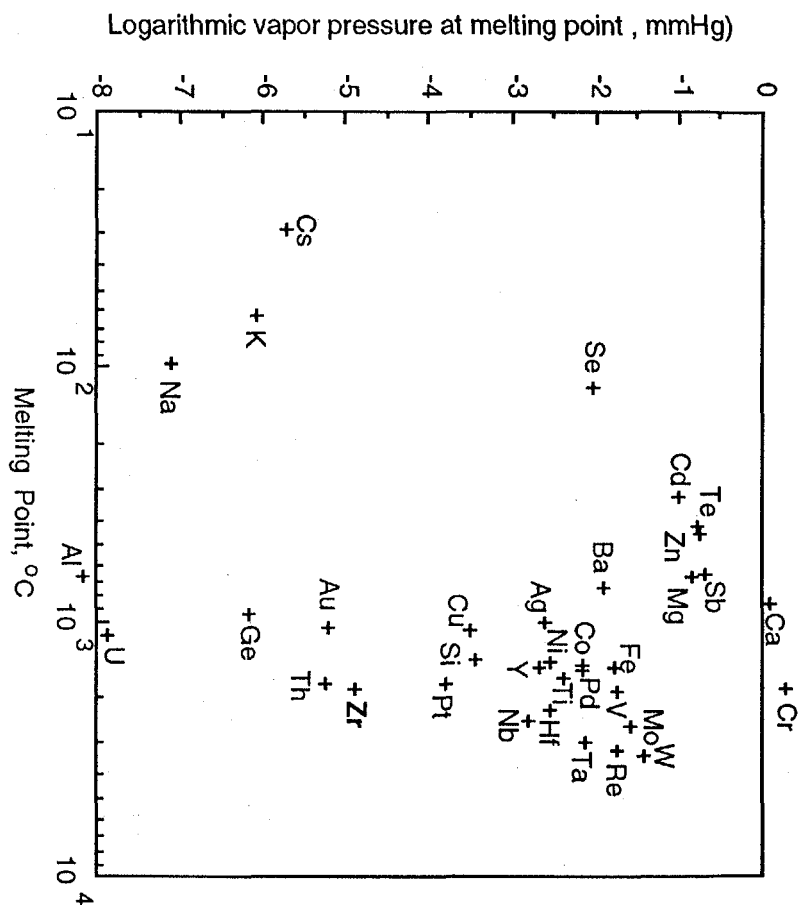


그림 2. 8. 융점에서의 금속 증기압

제 3 장 실험

가압증수로용 Zr-Nb 합금제조에 대한 1차년도에의 고융점, 고효성의 지르코늄 합금의 전자빔 용해와 주조에 대한 기초연구 결과를 바탕으로 본격적인 합금개발에 필요한 400g급 button형 잉고트의 용해제조에 대한 실험방법을 1절에 기술 하였다. 또한 전자빔 용해장치(사진 3. 1)를 이용하여 대형 Zr-Nb 합금 잉고트 제조연구의 일환으로 Zr-2.5Nb 조성의 직경 50mm 크기의 잉고트 제조에 대한 실험방법을 2절에 기술하였다.

제 1 절 Button형 Zr합금 잉고트 제조

본 연구는 1차년도에의 고융점, 고효성의 지르코늄 합금의 전자빔 용해와 주조에 대한 기초연구 결과를 바탕으로 본격적인 합금개발에 필요한 400g급 button형 잉고트의 용해제조에 대한 연구로 개략적으로 그림 3. 1에 보였으며 상세한 내용은 다음과 같다.

1. EB button 용해장치

연구에 사용된 100kW급의 다용도 전자빔 용해장치(EMO-100, 독일 Von Ardenne Anlagentechnik GmbH)의 개요도를 그림 2. 5에, 외형을 사진 3. 2에 보였다. 장치의 구성은 크게 전자총, 연속주조장치(crystallizer와 잉고트 puller), 원료공급장치(bar feeder와 granule feeder), 전원공급장치, beam guidance system 으로 구성되어 있다. 수직으로 대칭인 전자빔을 이용하고 빔의 deflection으로 에너지의 분산을 효과적으로 조절할 수 있기

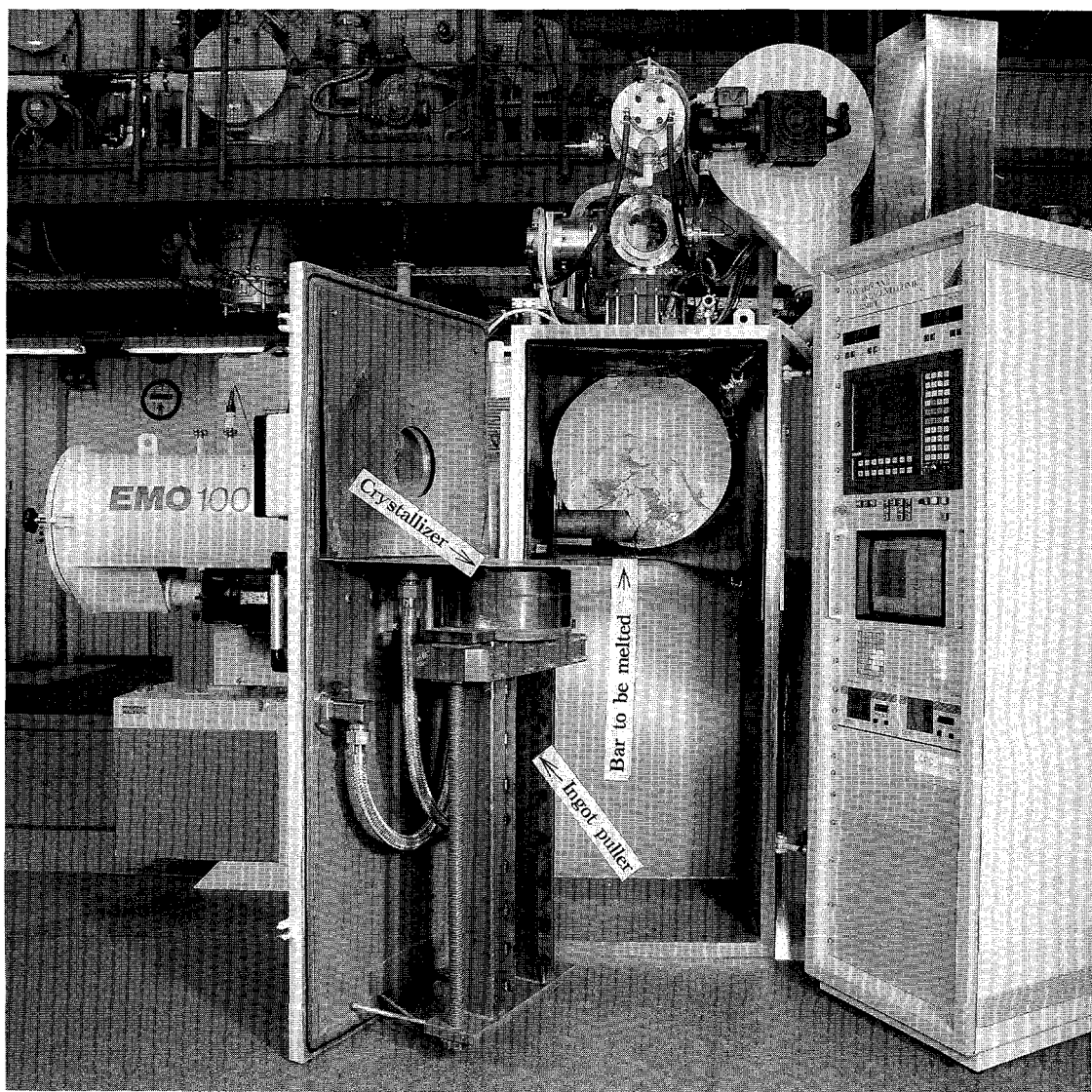


사진 3. 1. 100kW급 다목적 전자빔 용해로의 외형 및 챔버 내부 모습

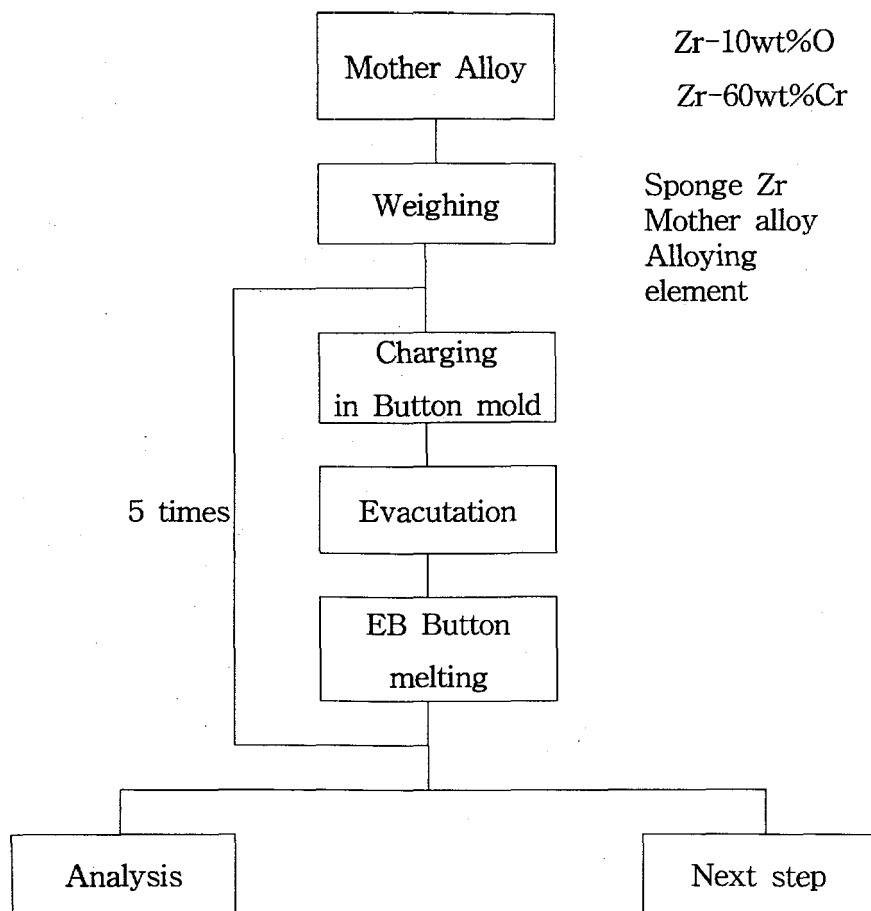


그림 3. 1. EB button 용해법에 의한 Zr 합금 잉고트 제조 공정도

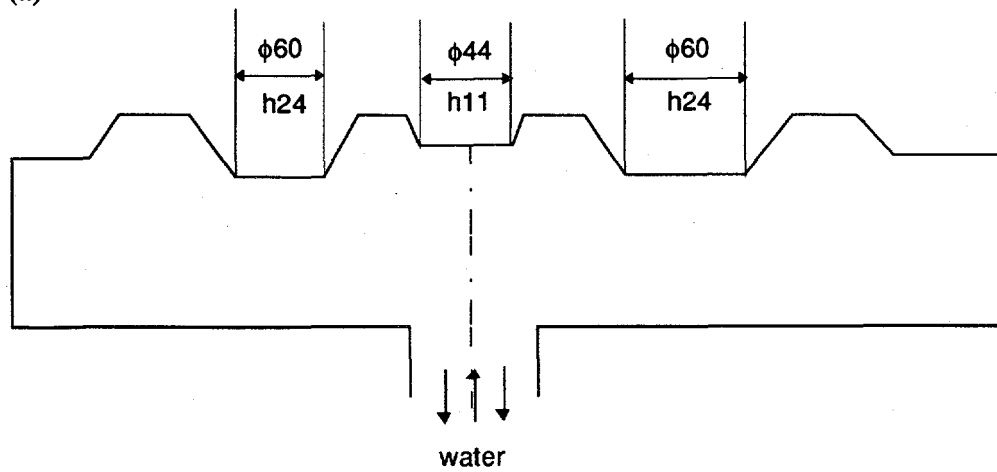
때문에 전자빔의 에너지 활용도가 높고 균질의 잉고트를 얻을 수 있을 뿐 아니라 $3 \times 10^{-2} \sim 5 \text{ Pa}$ 의 비교적 넓은 범위의 진공도에서 용해작업이 가능하다. 원료공급 방법으로봉상 또는 각형 시료용 bar feeder 장치와 과립상의 시료용 granule feeder 장치가 부착되어 있다. 또 수냉동주형의 crystallizer 안으로 목적금속을 용해하여 직접 떨어뜨리거나 cold hearth를 통해 액적으로 떨어뜨린 후 용융 pool을 형성하면서 원하는 적절한 속도로 잉고트 puller를 하강시켜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

Zr 합금 개발연구에는 소량다품종 시편이 요구되므로 이에 부응하여 1회의 운전에서 다수의 소형 잉고트를 제조할 수 있도록 독자적으로 설계, 제작한 button melting 장치가 부착되어 있다. 수냉 동도가니를 이용한 button mold에는 중심부에 getter용 hole(깊이 11 mm, 직경 44 mm) 1개와 그 주위에 최대 500g(Zr합금 기준)의 버튼형잉고트를 제조할 수 있는 4개의 hole(깊이 24 mm, 직경 60 mm)이 있으며 사진 3.2에 개략도 및 외형사진을 보였다. 이것으로부터 Zr 합금용 모합금 및 400 g의 button형 Zr 합금 잉고트를 제조하였다.

2. 원료소재

EB button 용해법으로 소량의 잉고트를 쉽게 얻을 수 있으나 용해시 시료 전체가 균일하게 용해되지 못하여 생기는 편석을 제거하기 위하여 통상 3회 이상(본 연구에서는 5회)의 재용해를 행해야 된다. 이러한 과정에서 전자빔의 고열로 인하여 통상적인 정련효과 외에 목적 합금원소의 손실도 배제할 수 없다. 이를 극복하기 위한 방법으로 손실을 예상하여 합금원소의 특성에 따라 첨가방법을 달리하였다.

(a)



(b)

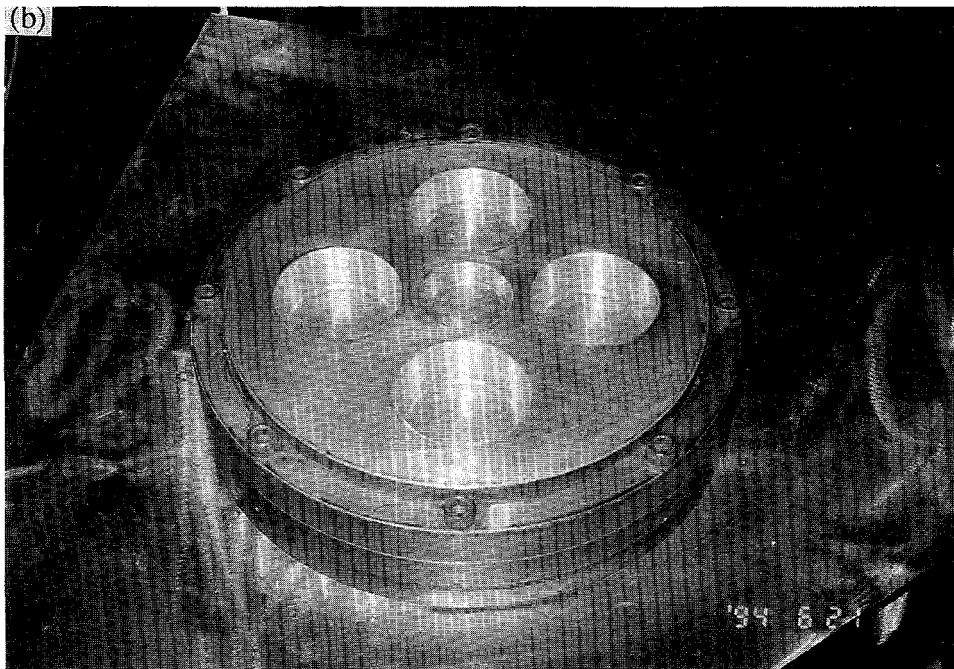


사진 3. 2. Button mold의 단면도(a)와 외형(b)

지르코늄 용점이 1852°C로 높고 EB button 용해시 고진공과 전자빔의 고열로 야기되는 합금원소의 손실을 과잉의 합금원소 첨가로 보정함으로써 목표조성의 잉고트를 제조하여야 한다. 이를 위해서 먼저 1차년도 연구결과와 문헌으로부터 확인되는 합금원소의 특성을 이용하여 다음의 세 경우로 구분하였다.

a) 성분 금속으로 첨가하는 경우

- 용해시 증기압이 낮은 금속 : Nb, Sn, V, Mo, W, Fe
(예비실험을 통하여 가중치를 고려하여 과량첨가)
- 모합금을 제조하기 힘들고 증기압이 높은 경우 : Bi, Te
(목표조성의 10배이상의 과량 첨가)

b) 모합금 형태로 첨가하는 경우 : Cr(Cr-40wt%Zr),
O(Zr-9.6wt%O)

- 용해시 증기압이 높은 금속
- 용해조성 : 금속간화합물, 공정조성
 - 응고시 편석을 억제
 - 분말제조가 용이,
 - 용점이 높음(금속간화합물 조성)
 - 모합금 용해의 용이성(공정조성)

2. 1. 지르코늄

용해에 사용된 지르코늄은 99% 이상의 순도와 1.5~10 mm의 입도를 갖는 reactor grade 스폰지 형태였으며 대표적 금속 및 비금속 불순물의 조성을 표 3. 1에, 외형을 사진 3. 3에 보였다. 여타 합금원소들은 99.9% 이상의 고순도 granule 형태였다.

표 3. 1. 스폰지 지르코늄의 불순물 분석표

(unit : ppm)

Hf	Fe	C	H	O	Zr
47	280	<50	<10	430	99% up

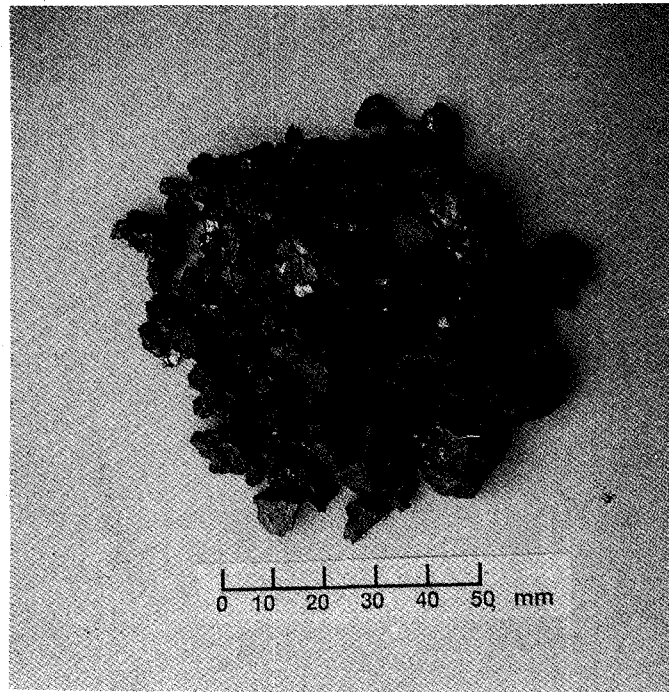


사진 3. 3. 스폰지 지르코늄의 형상

2. 2. 산소첨가용 Zr-10.5wt%O 모합금 제조

Zr에 산소를 첨가 하기 위해서는 지르코니아(ZrO_2) 형태로 첨가하고자 하였다. 그러나 예비실험 결과에 의하면 지르코니아의 용점이 $2550^{\circ}C$ 로 Zr보다 $600^{\circ}C$ 정도 높아 용해시 합금원소의 많은 손실이 있었다. 이를 극복하기 위해 용점이 $2065^{\circ}C$ 로 낮고 공정조성을 갖고 있어 편석이 적다고 예상되는 Zr-10.5wt%O 조성의 모합금을 제조하였다. 스폰지 지르코늄에 첨가되어야 할 지르코니아(ZrO_2) 분말량은 다음과 같이 계산하였다. 실제로 표 3. 1에서 원료소재(sponge Zr)의 산소함량 430 ppm은 모합금의 조성보다 매우 적으므로 무시하였다.

- W_{ZrO_2} : weight of ZrO_2
(known-balance에 의해 측정되는 양)
- W_{Zr} : weight of sponge Zr
(W_{ZrO_2} 측정후 추가되는 sponge Zr 양)
- W_m : total weight($W_{ZrO_2} + W_{Zr}$)
(최종적인 master alloy 양)
- x : wt% of oxygen
(Master alloy 중의 산소 wt%, 여기서는 10.5%)

$$x\% = \frac{\frac{32}{132.22} \times W_{ZrO_2}}{W_m} \times 100 \quad (3.1)$$

윗 식으로부터 측정된 ZrO_2 양에 따라 추가되어야할 sponge Zr 양은

$$\begin{aligned}
W_{Zr} &= W_m - W_{ZrO_2} \\
&= \frac{3200 \times W_{ZrO_2}}{123.22 \times x\%} - W_{ZrO_2} \\
&= \left(\frac{3200}{123.22 \times x\%} - 1 \right) \times W_{ZrO_2} \\
&= \left(\frac{3200}{123.22 \times 10.5} - 1 \right) \times W_{ZrO_2} \\
&= 1.47332 W_{ZrO_2}
\end{aligned} \tag{3.2}$$

이고, 따라서 total master alloy 양은

$$\begin{aligned}
W_m &= W_{ZrO_2} + W_{Zr} \\
&= (1.47332 + 1) W_{ZrO_2} \\
&= 2.47332 W_{ZrO_2}
\end{aligned} \tag{3.3}$$

으로 계산할 수 있다.

EB button 용해는 표 3. 2에 보인 바 같이 칭량하여 스폰지 지르코늄에 지르코니아(ZrO_2) 분말을 혼합하여 장입하고 0.2Pa의 비교적 낮은 진공도에서 최대 20kW의 power로 진행하였다. 1차로 4개의 시료를 2회 용해한 후 Alloy ID ZrO-1과 ZrO-2를, Alloy ID ZrO-3와 ZrO-4를 합하여 각각 추가로 2회 용해하여 최종 master alloy용 잉고트를 제조하였고 최종 산소 분석치는 표 3. 2에 나타낸 바와 같이 각각 9.6 및 8.2wt% 였다. 이를 직경 5mm이하로 파쇄하여 합금첨가 모합금으로 사용하였다.

표 3. 2. 산소첨가용 Zr-10.5w%O 모합금 제조 결과

Alloy ID	용해전				모합금 특성	
	목표조성 (Zr-Xw%O)	W _{ZrO2}	W _{Zr}	Total wt.	조성 (Zr-Xw%O)	Total wt.
ZrO-1	10.5	64.85	95.55	160.4	9.61	250
ZrO-2	"	61.10	90.01	151.1		
ZrO-3	"	64.64	95.26	159.9	8.23	270
ZrO-4	"	75.38	111.05	186.4		

2. 3. Cr 첨가용 Cr-40wt% Zr 모합금 제조

일반적으로 Cr의 증기압이 높아 Cr합금의 진공용해가 곤란하다고 알려져 있다. 따라서 전자빔 용해에 적용해보기 위해서는 용해시 Cr의 증기압을 억제할 수 있도록 Zr의 융점에 가까운 조성의 모합금(Cr-40w%Zr)으로 첨가하고자 하였다. 모합금을 제조하기 위해서 상기의 조성으로 칭량한 후 용해시 Cr의 높은 휘발, 손실을 억제하기 위하여 여 Ar 1기압하에서 Plasma Arc button melting 으로 3회 용해하였다. 용해 전후에 1% 이하의 무게감량이 관측되었다.

3. EB button 용해

1차년도와 결과와 예비실험을 바탕으로 400g의 버튼형 잉고트 제조시 적용한 첨가 합금원소의 가중치를 표 3. 3에 보였다. 이들중 Cr 및 O는 모합금 형태로 첨가 하였으며 Bi의 경우 진공용해의 가능성을 알아보기 위해 목표조성의 10배로 첨가하였다.

표 3. 3. Zr-Nb 합금제조시 첨가 원소의 가중치

합금계 합금첨가원소	가 중 치 (%)									
	Zr	Nb	Sn	V	Mo	Fe	Te	Cr	Bi	O
Zr-0.4Nb-0.5X	100	115	130	200	120	280	550	400	1000	100
Zr-1.0Nb-0.5X										
Zr-2.0Nb-0.5X										
Zr-0.4Nb-0.8Sn-0.5X										
Zr-0.4Nb-0.8Sn-0.3X										
Zr-1.0Nb-0.8Sn-0.3X										
Zr-2.0Nb-0.8Sn-0.3X										
Zr-2.5Nb										
Zircalloy-4										
(Zr-1.4Sn-0.2Fe-0.1Cr)										

* 목적조성과 동일하게 첨가하는 경우 가중치가 100%임

소정의 조성으로 칭량된 400g 정도의 Zr 및 합금원소의 부피가 커 button mold내에 장입할 수 없었다. 이를 직경 50 mm의 mold에 넣고 1000 kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 이때 합금원소는 성형체 중앙부에 위치시킴으로써 성형 및 용해시 합금원소의 손실을 억제하고자 하였다.

용해는 먼저 성형체를 button mold의 4개의 hole에 각각 장입하였다. 진공도를 0.005Pa 이하로 하여 성형체 표면 및 진공챔버 내부의 불순물을 제거한 후 용해시 합금 원소의 증발을 억제하기 위하여 아르곤 가스를 주입하여 전자빔 용해장치의 최저 허용치의 진공도에 가까운 진공도(용해챔버 : 0.2Pa)에 도달하면 전자빔을 켜고 용해를 시작하였고 이때 전자빔 deflection mode는 ellipse를 사용하였다. 1차용해에서는 스폰지 지르코늄으로부터 급격한 가스방출로 생기는 spitting현상을 억제하기 위해 beam

power는 7kW로 각각의 시편에 대해서 7분간 용해하였다. 이후 2차, 3차, 4차 및 5차의 용해에서는 각각 10kW, 12kW, 15kW 및 20kW의 power로 3분 내외의 짧은 시간동안 용해를 완료하였다. 이때 button형 잉고트의 편석을 방지하기 위해 매회 뒤집었으며 최종적으로 직경 63 mm, 두께 17mm의 button형 잉고트를 제조하였다.

제조된 버튼형 잉고트로부터 시료채취를 한다음 ICP에 의해 정량분석을 행하였다. 비금속 불순물 중 Zr 합금의 기계적 특성에 중요한 산소의량은 LECO TC-436으로 분석하였다.

제 2 절 EB drip 용해법에 의한 Zr-2.5Nb 잉고트 제조

본 연구는 1차년도의 고융점, 고활성의 지르코늄 합금의 전자빔 용해와 구조에 대한 기초연구 결과를 바탕으로 본격적인 합금개발에 필요한 5kg급 잉고트의 EB drip 용해제조에 대한 연구로 개략적으로 그림 3. 2에 보였으며 상세한 내용은 다음과 같다.

1. 원료소재

EB button 용해법으로 소량의 잉고트를 쉽게 얻을 수 있으나 용해시 시료 전체가 균일하게 용해되지 못하여 생기는 편석을 제거하기 위하여 통상 3회 이상의 재용해를 행해야 되고 또한 EB drip 용해시에도 통상적인 정련효과 외에 목적 합금원소의 손실도 배제할 수 없다. 앞선 실험에 의하면 Nb의 융점이 높고 증기압이 낮아 용해시 손실율이 비교적 작다. 1차년도의 결과와 예비실험을 바탕으로 350g의 버튼형 잉고트 제조시 적용한 Nb의 가중치는 115% 였다. 또한 제조공정에서 도입되는 산소의 오염정도를 알아보기 위해 산소 포함금은 첨가하지 않았다.

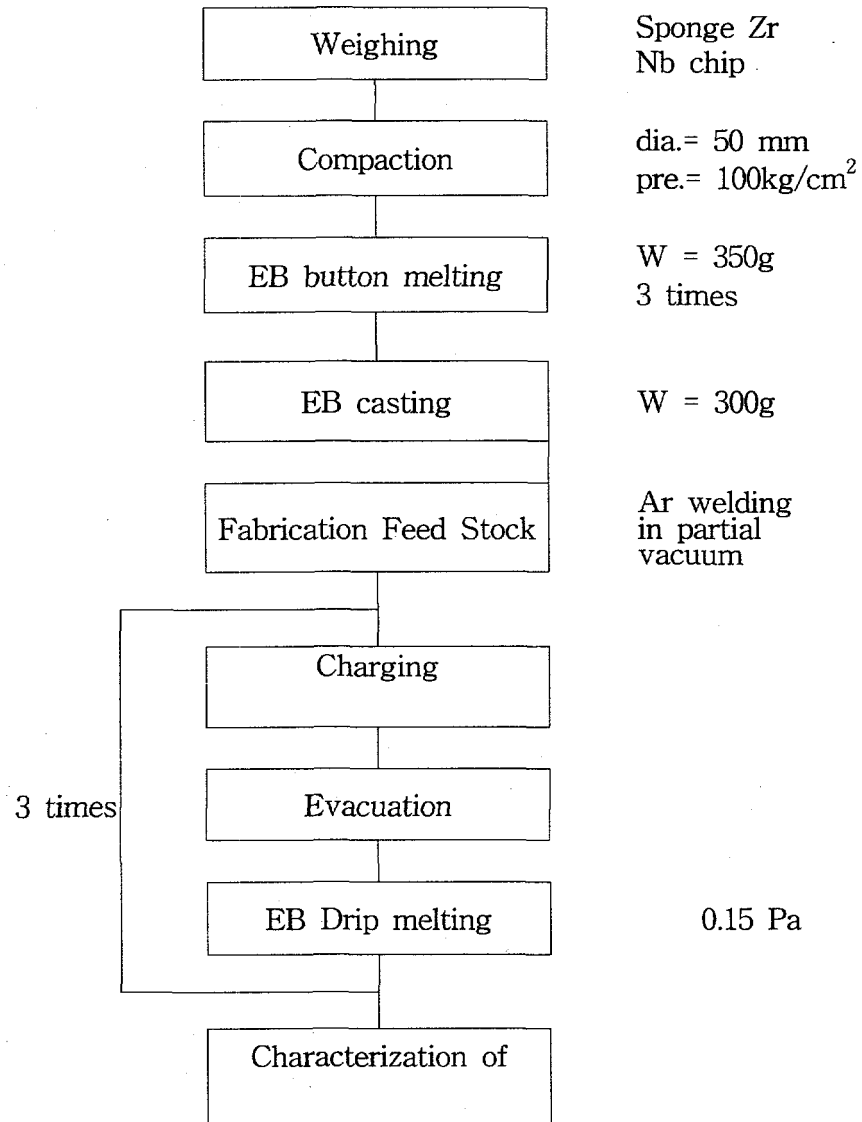


그림 3. 2. 전자빔 용해법에 의한 Zr-2.5Nb 합금의 잉고트 제조 공정도

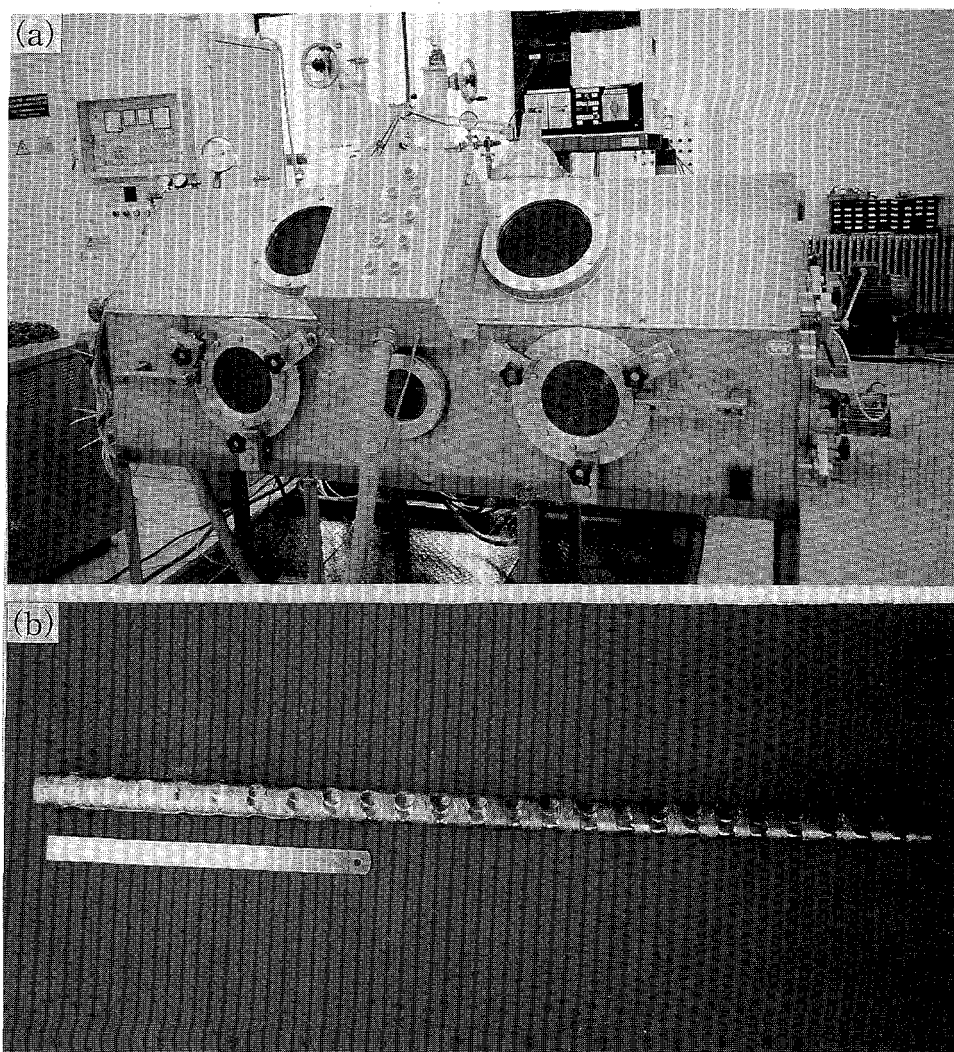


사진 3. 4. 진공아크 용접장치(a)와 제조된 Zr-2.5Nb 합금 feed stock의
외형(b)

용해에 사용된 지르코늄의 순도는 1 절과 동일하였고 Nb는 chip의 형태로 99.9% 이상의 순도를 가지고 있다.

2. 잉고트 제조

Zr-2.5Nb 합금의 대형 잉고트 제조에는 EB drip 용해법이 적용되었다. 일차적으로 수냉 동주형중 가장 소형인 직경 50 mm 크기를 이용하였다. Drip 용해시 피용해제는 granule feeder 또는 bar feeder를 이용해야 된다. 스폰지 Zr의 입도가 크고 Nb의 첨가량이 2.5%로 작기 때문에 granule feeder를 이용할 경우에 합금첨가 방법에 난점이 예측되었다. 이를 극복하고자 350g 내외의 button을 제조하고 이를 봉상으로 주조하였다. 이 주물을 진공아크 용접을 하여 최종적으로 길이 946mm, 무게 6.6kg의 봉으로 만들어 drip 용해용 feed stock으로 사용하였으며 상세한 내용은 다음과 같다.

2. 1. EB button 용해

먼저 EB button 용해장치와 용해방법은 2절에서 설명한 것과 동일한 것이다. 소정의 조성으로 칭량된 350g 정도의 Zr 및 Nb의 원료소재의 성형체를 button mold의 4개의 hole에 각각 장입하였다. 1차용해에서는 스폰지 지르코늄으로부터 급격한 가스방출로 생기는 spitting현상을 억제하기 위해 beam power는 7kW로 각각의 시편에 대해서 6분간 용해하였다. 이후 2차와 3차 용해에서는 각각 10kW, 15kW power로 3분 내외의 짧은 시간 동안 용해를 완료하였다. 이때 button형 잉고트의 편석을 방지하기 위해 매회 뒤집었으며 최종적으로 제조된 잉고트의 크기는 직경 63 mm, 두께 16mm, 무게는 330~340g 정도였으며 이를 사진 4. 1(a)에 보였다.

2. 2. EB 주조 및 feed stock의 제조

제조된 350g의 button형 Zr-2.5Nb 잉고트를 이용하여 1차년도에 개발된 주조장치를 이용하여 주조하였다. 주조는 잉고트를 주조기 위에 위치시킨 후 버튼 용해와 동일 한 순서로 진공을 뽑고 동일한 진공도에서 30kw의 power로 급속히 용해, 주조를 진행시켰다. 용해시 전자빔의 균일성을 위해 deflection mode는 spiral을 사용하였다. 제조된 잉고트는 직경 38mm, 높이 크기의 300 g 정도로 이를 사진 4. 2(b)에 보였다.

주조된 잉고트 26개를 선삭에 의해 위와 아랫을 평행하게 가공한 다음 이를 특수 제작된 진공아크 용접기를 이용하여 feed stock으로 제조하였으며 이를 용접기와 함께 사진 3. 4에 보였다. Feed stock의 길이는 946mm, 직경은 38mm, 무게는 6600g이었다. 특히 용접시 Zr의 고반응성을 고려하여 용접기 내부의 진공을 0.1Pa 이하로 한후 0.5 기압의 Ar 채운 상태에서 용접을 진행 시켰다.

2. 3. EB drip 용해

EB drip 용해, 연속주조시 잉고트의 크기는 각각 crystallizer 내부의 수냉 동 도가니의 직경과 puller의 stroke에 의존하는 바 본 연구에서는 직경 50 mm의 crystallizer를 사용하여 잉고트 제조를 시도하였으며 수냉동 도가니의 외형을 사진 3. 5(a)(사진에서는 직경 100mm인 경우임)에 보였다.

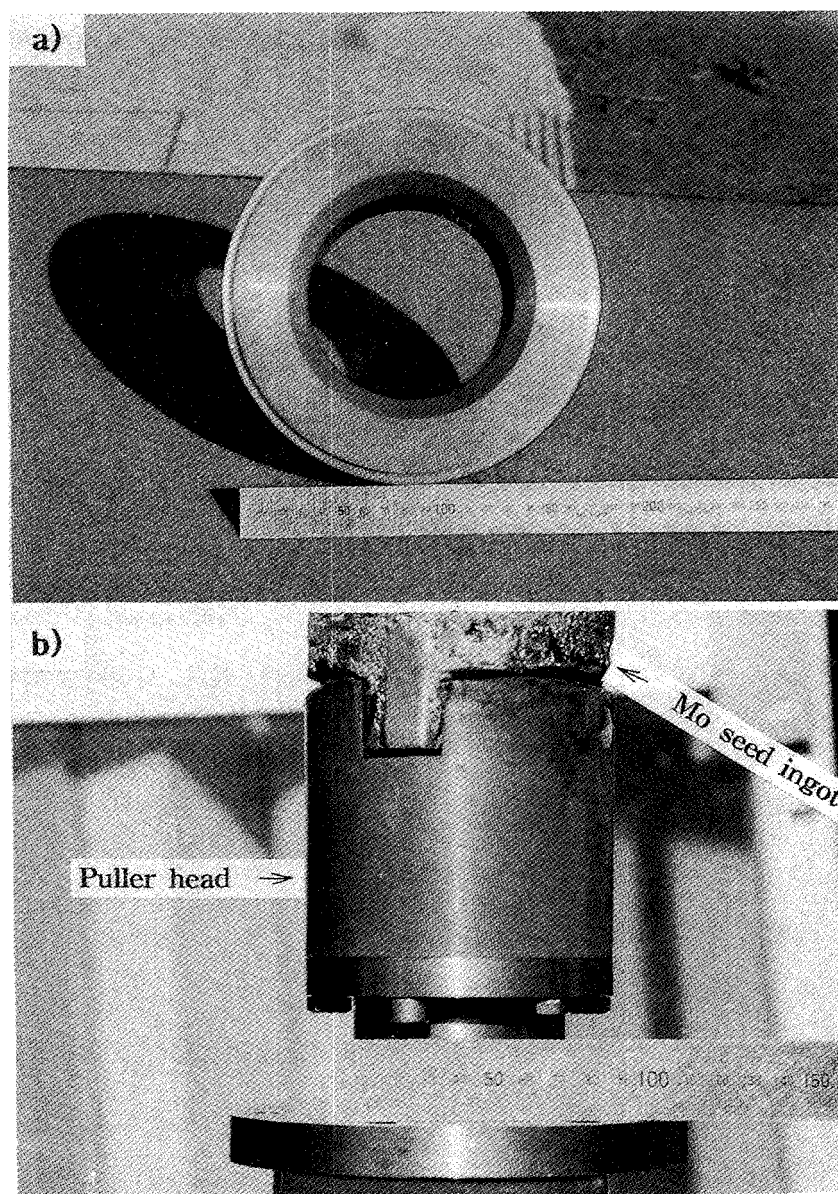


사진 3. 5. Crystallizer 내부의 수냉동 도가니(a) 및 puller에 장착된 ingot(b)

잉고트 제조는 먼저 사진 3.5(b)(Mo 잉고트의 경우임)에 보인 바와 같이 기존의 seed ingot을 puller head에 장착하여 crystallizer 상부에 위치시킨다. 1차 용해의 경우에는 Zr-2.5Nb seed ingot이 없으므로 Ti 잉고트 상부에 주조된 Zr-2.5Nb 잉고트를 나사식으로 결합시켜 seed ingot을 제조하였으며 이를 사진 3. 6에 보였다. 또 준비된 Zr-2.5Nb feed stock을 bar feeder holder에 장착한 다음 crystallizer 내경 근처까지 이동시키므로써 용해준비가 완료된다. 이후 진공도를 0.05Pa 이하로 한 다음 아르곤 가스를 주입하여 적절한 진공도(용해챔버 : 0.15Pa)에 도달하면 전자빔을 켜고 Zr-2.5Nb seed ingot을 용융시켜 pool을 형성시킨 후 feed stock을 용해시켜 crystallizer 내로 떨어뜨리고 동시에 puller를 아랫쪽으로 내리면서 연속 주조를 진행시켰다. 이때 전자빔 deflection mode는 halfcircle과 ellipse를 혼합하므로써 feed stock 끝을 용해시킴과 동시에 crystallizer 내부의 용융 pool을 제어하였다. 이때 전자빔의 power는 예비실험의 결과에 따라 가장 작업조건 및 잉고트의 표면상태가 양호한 28kW로 고정하였고 이때의 feed stock의 이동속도는 12mm/min, puller의 하강 속도는 7mm/min이었다.

3. 잉고트특성 분석

전자빔 용해에 의한 Nb증발 손실과 조성의 균일성, 불순물 제거효과를 알아보기 위해 전자빔 용해 횟수를 달리하였다. 즉, 3차용해해한 버튼, 주조 잉고트, 그리고 feed stock을 이용하여 1차 용해·연속주조된 길이 550mm의 잉고트로부터 분석시편을 채취하였고 이를 다시 feed stock으로 사용하여 2차용해를 그리고 동일한 방법으로 3차용해를 하였다. 이때 여타 용해·연속주조 조건은 1차의 경우와 동일하다(본 보고서에서는 1차용해의 경우만 실험하였고 2,3차 용해 결과는 3차년도 보고서에서 다룰 예정임).

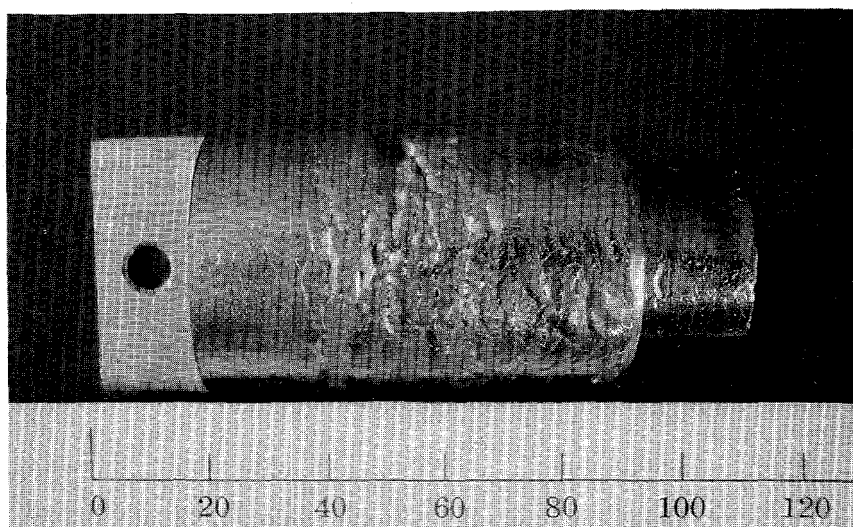


사진 3. 6. EB drip 용해용 Zr-2.5Nb seed ingot

제조된 버튼의 종단면과 주조체 및 drip 용해된 잉고트의 종단면 및 횡단면을 절단, 연마, macroetching 과정을 거쳐 내부조직을 관찰하였고 횡단면의 경우 XRD 분석을 행하였다. 용해전후의 Nb변화를 알아보기 위해 화학분석을 행하였고 비금속 분순물 중 산소의량을 LECO TC-436으로 분석하였다.

제 4 장 결과 및 고찰

가압증수로용 Zr-Nb 합금제조에 대한 1차년도에의 고용점, 고활성의 지르코늄 합금의 전자빔 용해와 주조에 대한 기초연구 결과를 바탕으로 2차년도에는 본격적인 합금개발에 필요한 400g급 button형 잉고트의 용해제조 결과와 전자빔 용해장치를 이용하여 직경 50mm 크기의 Zr-2.5Nb 잉고트 제조결과를 각각 1절 및 2절에 상술하였다.

제 1 절 Button형 Zr합금 잉고트의 특성

본 연구에서는 고용점, 고활성의 지르코늄 합금의 전자빔 용해와 주조에 대한 기초연구의 일환으로 1차년도에의 연구결과에 따라 합금개발에 필요한 400g급 button형 잉고트를 제조하였다. 합금원소의 종류에 따라 가중치와 첨가원소를 달리하여 5회의 재용해후 시편의 조성 분석 결과를 표 4.1에 보였다.

용해시 증기압이 낮은 금속인 Nb, V, Sn, Mo, Fe는 합금계에 상관없이 목표조성과 거의 일치하는 경향을 보이고 있다. 그러나 진공용해가 불가능하다고 알려진 Cr의 경우 모합금 형태로 400%, Bi의 경우 성분금속으로 1000%를 첨가하여도 잉고트에 전혀 남아 있지않고 완전히 손실되었다. 따라서 Cr과 Bi의 경우 전자빔 용해법을 적용할 수 없는 합금성분으로 판단된다. 한편 목표조성의 10배로 과량 첨가한 Te의 경우 목표조성의 60~105%까지의 범위에 있으나 용해에 따른 편차가 커 합금원소함량의 제어측면으로 볼 때 전자빔 용해가 힘든 합금성분인 것으로 판단된다. 반면 Sn의

표 4. 1. EB button 용해된 Zr 합금 잉고트의 조성

합금계	구분 기호	X의 공칭조성 (wt%)	측정된 조성(wt%)			산소 농도 (ppm)
			Nb	X		O
Group 1 Zr-0.4Nb- 0.5X	1-1	0	0.38			2030
	1-2	0.5V	0.40	0.72		
	1-3	0.5Mo	0.38	0.52		1780
	1-4	0.5Fe				
	1-5	0.5Te	0.36	0.53		
Group 2 Zr-1.0Nb- 0.5X	2-1	0	0.95			1110
	2-2	0.5V	0.92	0.64		1620
	2-3	0.5Mo	0.94	0.52		1213
	2-4	0.5Fe	0.93	0.69		2029
	2-5	0.5Te	0.85	0.33		1414
Group 3 Zr-2.0Nb- 0.5X	3-1	0	1.78			1109
	3-2	0.5V				
	3-3	0.5Mo	1.85	0.52		851
	3-4	0.5Fe	1.93	0.59		906
	3-5	0.5Te	1.74	0.39		1090
	3-6	0.5Cr	1.83	0.10		
	3-7	0.5Bi	1.95			936

경우에는 가중치 130%로 첨가하여 목표조성의 50%에 불과하지만 Cr과 Te이 포함된 합금계를 제외하고는 용해에 따른 편차가 적어 전자빔 용해가 가능한 합금원소로 사료된다.

Zr합금에서 산소의 농도를 적정한 수준으로 제어하는 것이 필수적이다. 우선 산소와 Zr을 용해하여 모합금을 만든후 1000ppm에 해당되는 량(가중치 100%)과 스폰지 Zr에 포함된 산소량 500pp을 합해야 하므로 전자빔 용해시 산소의 입출입이 없다면 용해후에 약 1500ppm이 예측된다. 표 4. 1에서 알수있 듯이 800ppm~2000ppm의 범위에서 불규칙하게 측정되었다. 따라서 이러한 결과는 다음과 같은 원인이 있는 것으로 판단된다. 첫번째로 생각될수 있는 것은 1차 및 2차 button 용해시 스폰지 Zr으로부터 폭발적인 가스의 분출로 용체를 튀기는 spitting 현상으로 인하여 합금원소의 손실에 의한 것이다. 두번째로 모합금 제조시 첨가한 Zr과 ZrO_2 사이에 융점 차이가 $600^{\circ}C$ 로 크가 분말이 미세하여 불완전한 용해로 인하여 모합금 자체의 성분의 불균일성이다. 마지막으로 용해시 첨가된 합금원소와의 반응으로 suboxide 형태로 탈산되는 경우도 생각해 볼 수 있다. 따라서 위에 언급된 3가지의 원인이 복합적으로 작용하였으리라는 예상을 하지만 현재의 자료만으로 그 원인을 정확하게 분석할 수 없고 차후의 연구에서 확실히 분석되어야 한다.

이상을 고려해 볼 때 다성분계 Zr 합금 특히 손실율이 큰 원소첨가된 잉고트를 전자빔 용해법으로 제조할 경우 상당한 문제점이 있음이 분명하다. 이러한 것은 고진공 분위기하에서 작동되는 전자빔 용해장치의 특성으로 볼 때 극복이 거의 불가능하다고 판단된다. 따라서 전자빔의 용해에는 손실율이 낮고 제어가 쉬운 합금원소가 포함된 Zr 합금계에 적용되어야 하며 특히 산소 함량 제어에 대한 기초적인 연구가 절실하다고 사료된다.

제 2 절 Zr-2.5Nb 잉고트의 특성

1. EB button 용해된 잉고트

스폰지 Zr에는 제조공법 상 도입되는 잔류염소 가스 등 불순물로 인하여 고진공의 전자빔 용해시에는 전자총을 비롯한 진공장치와 진공챔버에 부식과 같은 오염효과를 유발한다. 또한 조업시에도 많은 문제점을 야기한다. 즉, 합금원소 Nb가 포함된 스폰지 Zr의 성형체의 1차 용해의 경우, 용융도중 폭발적인 가스의 분출로 용체를 튀기는 spitting 현상으로 인하여 조업의 어려움과 용융 Zr 및 합금원소의 손실 그리고 이웃한 button을 오염시키는 문제가 대두되고 있다. 2차 용해에서는 1차용해된 button을 수직으로 세워서 용해를 진행시키는 바 spitting현상이 약화된 상태로 나타났다. 이는 1차 용해시 아랫부분에 미용해 상태로 남아 있던 스폰지 Zr의 용해에 기인된다. 2차 용해된 button을 다시 수직으로 세워 3차 용해시에는 spitting 현상이 전무하여 용해에 어려운 점은 없다.

2차 용해된 button을 수직으로 세워 최종적으로 15kW의 power로 3차 재용해(전체 약 3분간 소요)하여 얻은 무게 340g 정도의 Zr-2.5Nb button을 외형 및 내부구조를 사진 4. 1에 보였다. button의 표면은 반짝이고 깨끗하나 뒷면 - 사진에는 나와있지 않음 - 은 거칠고 미용해된 부분도 확인된다.

사진 4. 1(b)의 단면 사진을 관찰하면 전체적으로 결정립성장 방향은 수냉동 mold와 접한 아래부분으로부터 전자빔이 부딪치는 윗부분으로 주상정이 발달하였다. 이는 결정립이 거시적인 열흐름의 반대쪽으로 성장한다는 사실을 반영하고 있다. 좀더 자세히 살펴보면 button의 미세조직이 가로방향의 선과 contrast 차이로 3부분으로 구분됨을 알 수 있다. 즉, mold와 접한 아랫 부분에서 부분에서는 직경 1~2mm 내외로 결정립이 미세하

고 또한 위부분과의 경계가 중앙부는 낮고 양측면에서는 높다. 따라서 이는 button 용해시 초기에는 용체가 아랫쪽 원주쪽으로 흘러 수냉동 mold와 접함으로써 급속응고된다는 관찰과 잘 일치한다.

중간 부분은 직경 4~6mm 내외의 주상정이 발달하고 있으며 단면의 가장 넓은 부분을 차지하고 있다. 이부분은 전자빔의 power를 올려서 button 용해를 빠르게 진행시키는 단계로 mold로의 열제거가 상대적으로 작아 용체의 비율이 높은 단계이다. 따라서 상대적으로 응고속도가 늦어 결정립 성장을 촉진시킨 것으로 판단된다.

진공분위기와 접한 윗부분에 생성된 주상정의 직경은 10mm 내외까지 발달하고 있다. 이는 button용해시 최종적으로 시편 전체를 균일하게 녹이기 위하여 일정한 전자빔 power(15kW)로 약 20초간 유지시킨 단계에서 생성된 조직이다. 전자빔은 원형형태의 ellips mode로 직경 240mm이다. 이것에 의하여 생긴 flow patter에 의해 가운데가 오목한 free surface가 생성되었다고 판단 된다. 또한 아래부분과의 경계면이 용융시의 고/액 계면으로 판단되는바 용융 pool의 깊이는 5mm정도로 그 형상이 얇고 넓은 모양임을 알 수 있다. 이는 수냉동 mold쪽으로의 열흐름이 상당히 크기 때문에 통상적으로 button용해시 시편전체를 균일하게 용해할 수 없다는 사실을 증명하고 있다.

한편 button의 중앙부위의 윗 부분과 아랫 부분 경계면에 빈 구멍(사진에서 검게 보임)이 발견되었다. 이러한 것은 일반적인 button용해에서 거의 발견되지 않는 것으로서 상당히 주의가 요망되는 결함이다. 생성 원인으로는 우선 응고시 수축공을 고려 할 수 있으나 주조상태가 아니므로 유력하지 않다. 두번째로 전자빔의 고열에 의하여 용체 내부에서 탈가스가 진행되어 생긴 bubble인 것으로 고려할 수 있으나 확실한 생성기구의 규명에는 추가의 연구가 요망된다.

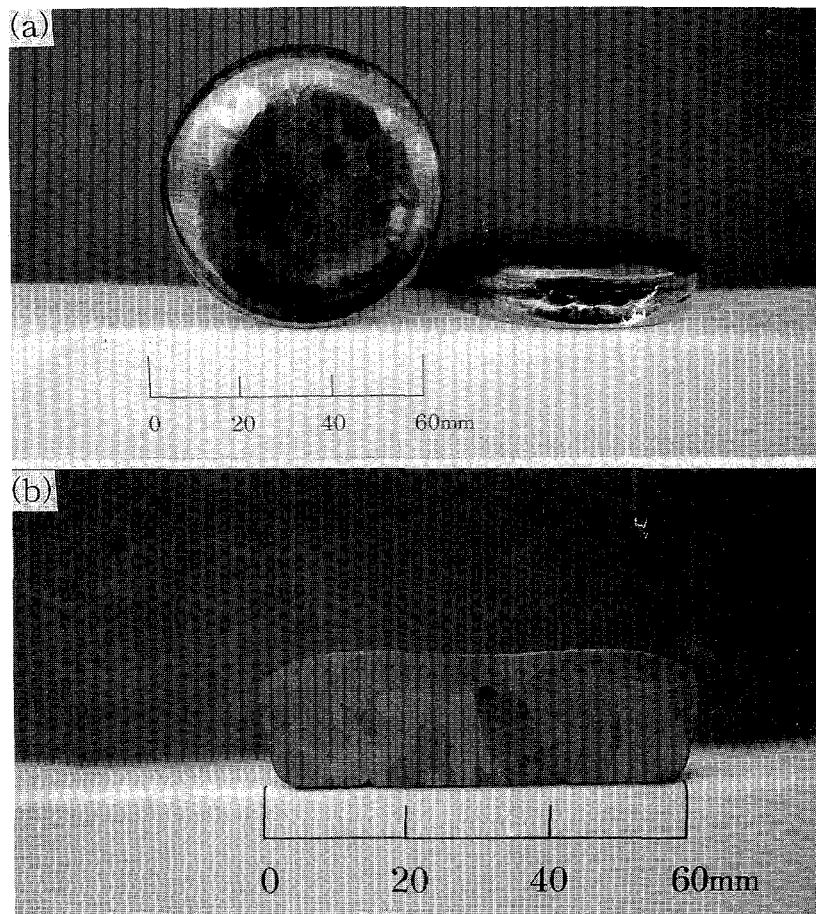


사진 4. 1. EB button 용해된 잉고트의 외형(a) 및 단면구조(b)

2. EB 주조된 잉고트

일반적으로 주조는 완전히 용해된 액상금속을 주형에 주입함으로써 진행된다. 그러나 본 연구에서는 전자빔 용해법으로 소량의 연구용 주조품을 얻기 위해 주형 상부에 가운데가 구멍이 뚫린 수냉 도가니를 설치한 후 내부에 button형 잉고트를 위치시키고 전자빔 power(여기에서는 30kW)를 급속 상승시켜 용해와 동시에 용융금속이 아랫쪽 주형으로 흘러 들어가게 하는 주조하는 방식을 사용하였으며 1차년도 보고서에서 다룬 바 있다.

상기 방법으로 얻은 Zr-2.5Nb 주물의 외형 및 거시구조를 사진 4. 2에 보였다. 주물의 크기는 직경 38mm, 높이 38mm 였다. 주물의 외형은 비교적 깨끗하고 특이할만한 결함은 발견되지 않고 있다. 주형과 접한 아랫부분과 양 측면에는 직경 1~2mm 크기의 등추경이 내부에는 직경 1mm 내외의 등축정을 갖는 전형적인 주조조직을 나타내고 있다.

주물에 따라 결함의 크기와 그 양상에는 차이가 있지만 사진 4. 2에 보인 시편에서는 상부에 직경 5mm, 길이 13mm 정도의 상당히 큰 빈공간이 발견되었다. 공간 아랫 부분은 거친 전형적인 수축공을 보이고 있으나 윗 부분은 내부구조가 매끈한 것으로 모아 통상적인 주조결함인 수축공과는 다른 것으로 판단된다. 이는 용융금속이 낙하하면서 생긴 가스가 외부로 빠져 나가지 못하여 수축공과 결합하여 생긴 것으로 추정할 수 있다.

아랫쪽에는 2종류의 결함이 발견되는 바 우선 제일 하단부에는 초기 용융금속이 응고된 1~2mm 두께의 얇은 판상과 바로 윗부분과의 사이에는 가늘게 발달한 빈 공간이 발견되었다. 또 다른 결함으로 하단부로부터 5mm 위에 밝은 색으로 물방울 형태가 확인되었다. 이들 결함의 원인은 본 주조방법의 특성 즉 용해와 동시에 자유낙하하므로 과열정도가 낮고 주입속도를 조정할 수 없다는 사실에 기인된다고 판단 된다. 즉, 주입초기에는 소량의 용탕이 주형바닥에 부딪쳐 일부는 표면에 얇게 급속응고되면서

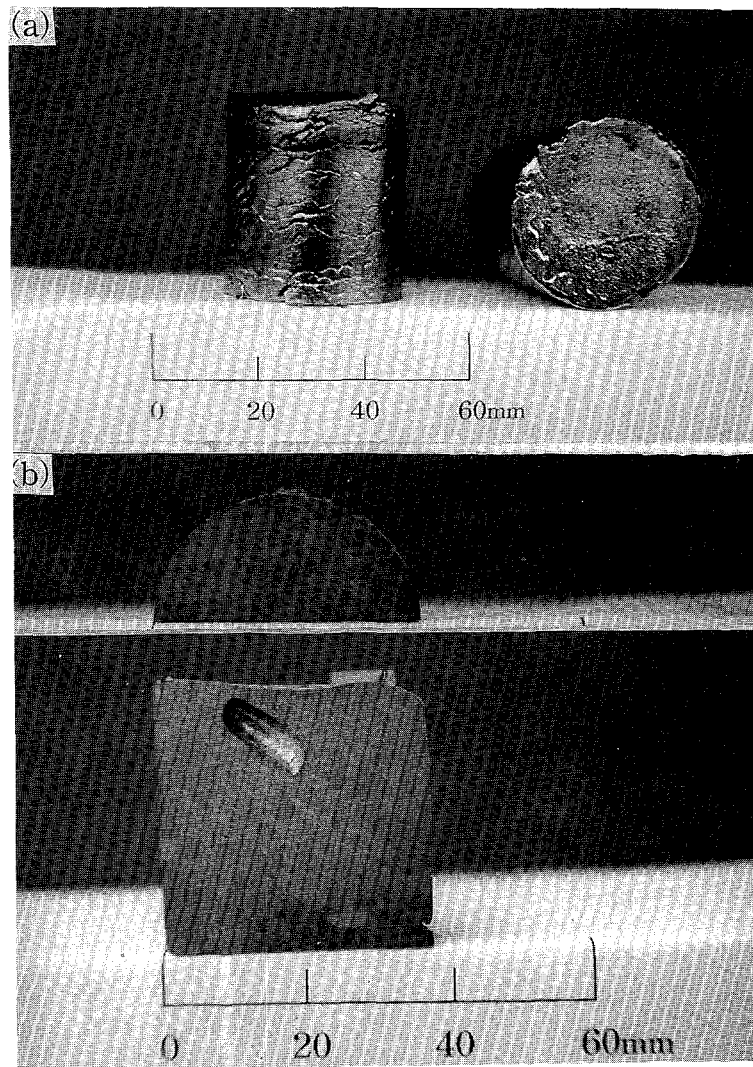


사진 4. 2. EB 주조된 잉고트의 외형(a) 및 단면구조(b)

일부는 튀기면서 물방울 형태로 존재할 것으로 예상된다. 대부분은 추가로 대량 흘러 내리는 용탕에 재용해될 것이나 상당히 큰 액적이나 용탕의 대량주입과의 시간차가 상당히 클 경우에 재용해되지 못하고 잔존한 것으로 추정된다.

따라서 주조시편을 시편으로 실험시편으로 사용할 경우에 상부는 12mm, 하부는 6mm 정도 제거하는 것이 필요하다고 판단된다.

3. EB drip 용해, 연속주조된 잉고트

3. 1. 잉고트의 표면구조

EB drip 용해법으로 1차 용해·연속주조로 얻은 Zr-2.5Nb 잉고트의 외형을 확대한 표면모습과 함께 사진 4.3에 나타냈다. 잉고트의 직경 49mm, 길이는 550mm 중량은 6kg 정도이다. 사진에서 확인할 수 없지만 잉고트의 표면은 약간 푸른 색을 띠고 있으며 특히 이는 응고후 냉각되는 과정에서 분위기 가스와의 반응으로 생성된 것으로 판단된다.

잉고트 표면에서는 크게 두가지의 결함이 관찰되었다. 우선 사진 4.3(b)에서 확인되는 바와 같이 깊이 1mm내외의 serration이 일정한 간격으로 나타나있다. 이는 정상상태의 용해 및 주조과정에서 발생한 것으로 feed stock의 용해속도 및 pulling 속도의 불균형에 의해 생성되는 것으로 추측된다. 한편 잉고트의 하부쪽에서 발견된 결함을 확대한 사진 4.3(b)에 의하면 잉고트의 길이 방향으로 심각한 crack을 발견할 수 있다. 이는 정상상태의 용해 및 주조과정에서는 발생할 수 없는 것으로서 다음과 같이 전자빔 용해장치의 운전 미숙에 의한 결함인 것으로 설명된다. 즉 drip 용해, 주조 초기의 우에 feed stock의 용해속도가 pulling 속도보다 빨라서 고/액계면이 정상적인 위치(crystallizer 입구로부터 아래로 5~10mm 내외)

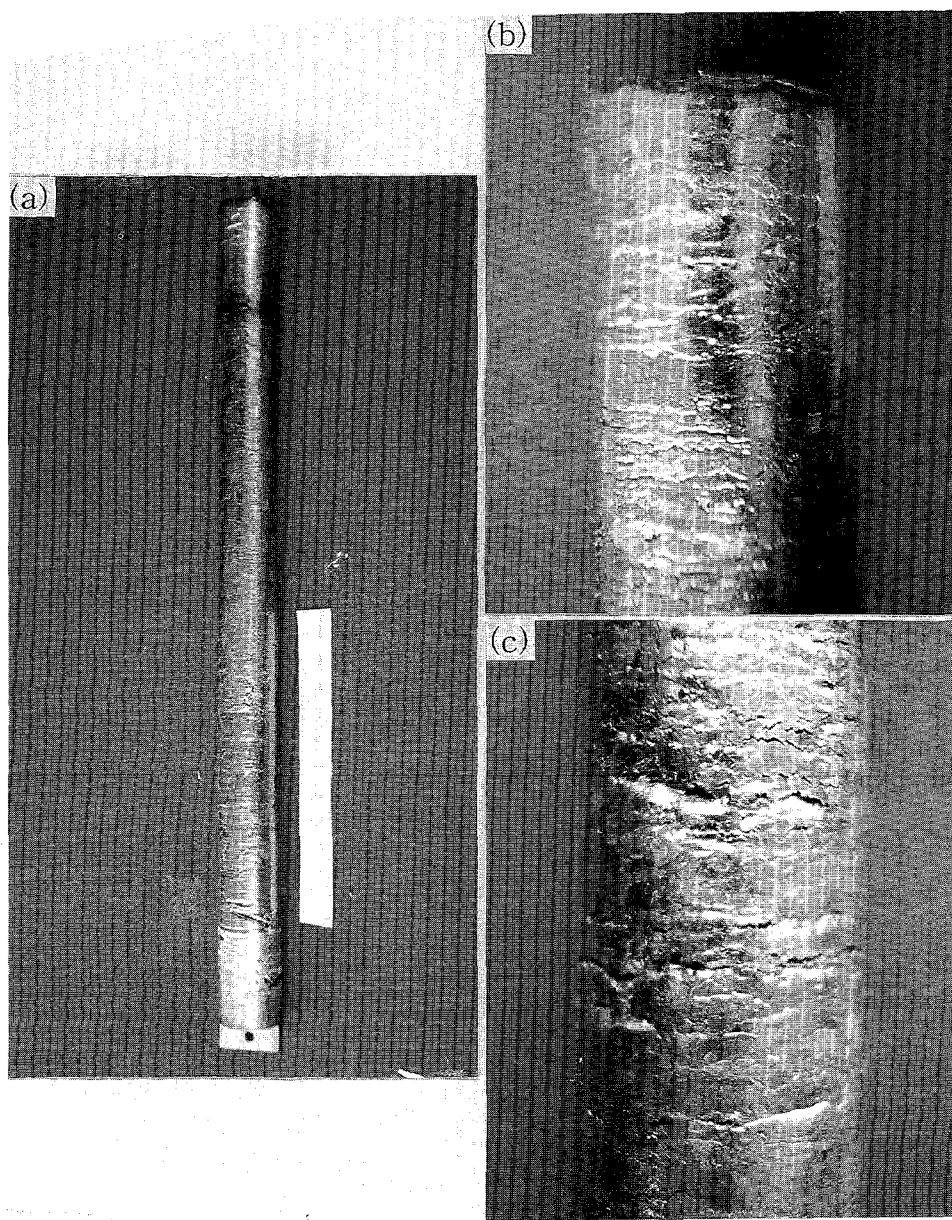


사진 4. 3. EB drip 용해, 연속주조된 잉고트의 외형(a),
건전한 표면구조(b), 결함있는 표면구조(c)

보다 윗쪽에 있어 응고된 잉고트와 crystallizer 사이에 마찰력이 크게 작용하게 된다. Puller의 pulling 속도는 일정하므로 잉고트에 과도한 응력이 부가된다. 결국 응력을 완화하기 위하여 높은 온도로 기계적 강도가 상대적으로 약한 고/액계면 직하에서 발생된 tearing현상에 의한 것으로 추정된다.

3. 2. 잉고트의 응고조직

사진 4. 3(a)에 보인 잉고트를 위로부터 60mm를 절단하여 채취한 시편의 횡단면 및 종단면의 거시구조를 사진 4. 4에 보였다. 잉고트 상부의 표면근처에서 밝게 보이는 부분은 feed stock으로부터 액적이 더 이상 crystallizer 내부의 용융 pool로 떨어지지 않게 하고 잉고트의 pulling 속도를 계속 유지한 채 약 30초간 전자빔을 유지시킨 상태에서 용융상태로 있던 부분인 것으로 판단 된다. 깊이는 약 10mm 정도이며 그 아랫부분과의 경계가 고/액계면이었을 것으로 추정된다. 실제로 조업 중에는 feed stock을 용해하는 데 전자빔의 일부가 소모되므로 용융pool의 깊이는 10m 보다 는 낮을 것으로 예상된다.

잉고트를 구성하고 있는 결정립은 일방향으로 배열된 직경 3~15mm의 주상정으로 구성되어 있다. 또한 종단면의 중심부에는 pulling 방향에 거의 평행한 주상정이 발달하고 있으나 표면으로 갈수록 결정립이 미세해질 뿐만 아니라 안쪽 방향으로 기울어 지고 있다. 이러한 현상을 조업중 열흐름의 관점에서 고려해보면 상당히 복잡하지만 연속주조시 용융pool 내로 전자빔이나 용융상태의 Zr 합금 drip을 매개체로 도입되는 열중 용융 풀 상부로의 증발 및 복사에 열량을 제외하고는 모두 응고계면을 통하여 수냉동 도가니와 잉고트를 통하여 제거된다[11].

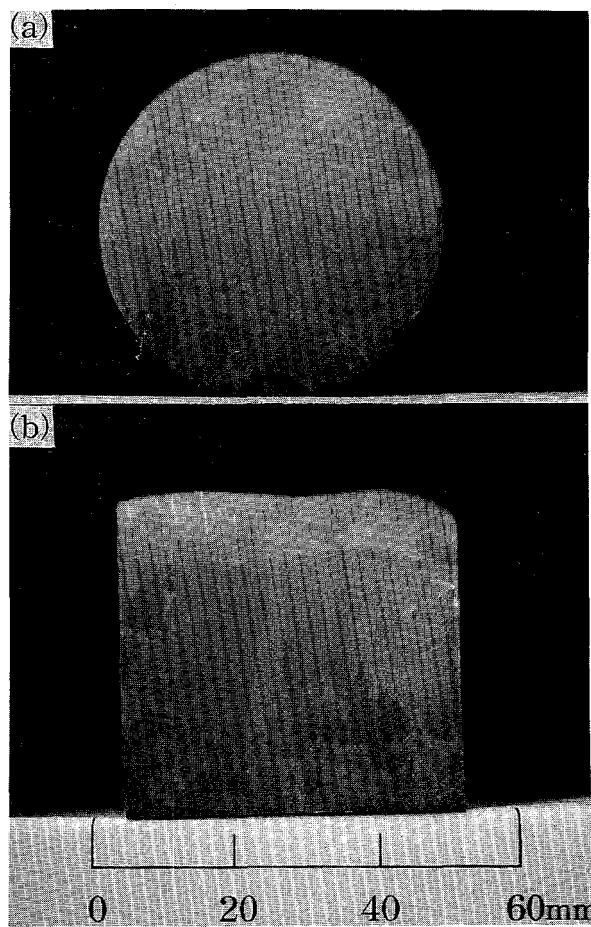


사진 4. 4. 사진 4. 3(b)의 횡단면 내부구조
(a) 횡단면도, (b) 종단면도

주조조직의 성장방향은 일방향 응고조건에 있어서 거시적 열흐름의 반대방향이므로 crystallizer 내측에 접한 고/액계면의 주변부에서 불균일 핵 생성된 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 것으로 추정된다.

또한 합금원소의 농도가 2.5wt%로 높음에도 불구하고 응고조직에서 수지상정으로의 천이는 관찰되지 않고 있다. 이는 상대적으로 늦은 pulling 속도와 높은 온도구배, 그리고 전자빔의 조사로 야기되는 용융풀 내의 교반효과로 인하여 상기 불순물의 차이로 발생하는 조성적 과냉을 억제시켜 응고계면의 안정성에는 별 영향이 주지 않았다는 것을 의미한다.

4. 잉고트의 분순물의 변화

EB button 용해, 주조 drip용해에 따른 잉고트의 합금원소 및 산소 농도의 변화를 표 4. 2에 보였다.

표 4. 2. 전자빔 용해공정에 따른 잉고트의 조성변화

구 분	Nb(wt%)	O(ppm)
Sponge Zr	-	520
Button-melted Ingot	2.88	760
Cast Ingot	2.79	740
Drip-melted ingot	2.83	780

Nb의 경우 용해공정에 따라 의미있는 조성변화가 관찰되지 않고 있다. 공칭조성의 115%로 첨가된 후 용해과정에서 전혀 손실이 없었다면 2.88wt%가 예측되는 바 최대 3% 정도의 감소가 나타났다. 따라서 4.1절에서와 같이 다성분계가 아닐 경우에는 Nb의 손실이 상당히 억제되고 있으며 특히 drip용해시에도 거의 증발되지 않음을 의미한다. 이는 Nb의 증기압이 낮고 용점이 2469℃로 Zr의 1855℃보 높기 때문인 것으로 분석된다. 따라서 Zr-Nb 2원계합금의 용해시에는 가중치를 약 103% 정도로 적용해도 충분할 것으로 판단 되고 또한 전자빔 용해법에 의한 합금연구 대상으로 적절한 합금계로 판단된다.

산소의 농도는 Zr합금에서 기계적 특성을 제어하는 중요한 인자이다. 본 연구에서는 기초 연구로서 스폰지 티나늄 자체의 산소와 조업시 분위기로부터 도입되는 산소의 량을 알아보기 모합금을 통한 산소의 첨가없이 수행되었다. 전체적으로 스폰지 Zr에 520ppm 정도 있던 산소가 button 용해시 760으로 증가 되었다. 이는 350g button을 3차의 반복 용해과정을 거치면서 분위기로부터 오염된 잉고트의 표면중 산화물이 재용해과정에서 용입된 결과라고 추정된다. 이후의 주조상태와 drip 용해과정에서는 각각 740ppm 및 780ppm 으로 거의 변화가 없다. 다만 주조시 전자빔의 power를 높혀 짧은 시간동안 작업하므로 오염에 노출되는 시간이 여타 공정보다 적을 뿐아니라 용탕의 표면부위가 고열로 가열되면서 미약하나마 탈산과정이 진행되어 산소함량이 낮아지는 경향을 보인 것으로 판단된다. 이후 drip 용해과정에서는 산소함량이 조금 증가하는 경향으로 보아 용융금속의 액적이 drip되는 과정에서 분위기로부터의 오염의 가능성을 배제할 수 없다. 결론적으로 전체 용해공정을 통해 산소농도가 약 150ppm 정도 상승하며 이 양은 일반적으로 Zr합금에 함유되어 있는 1500ppm과 비교해볼 때 양호한 결과라고 판단된다. 다만 오염의 가능성이 있는 탄소, 질소, 수소의 량

의 변화도 추가의 연구를 통해 조사되어야 최종적으로 용해과정의 효용성을 확증할 수 있다고 사료된다.

제 5 장 결 론

가압증수로용 Zr-Nb 합금제조에 대한 1차년도와 전자빔 용해와 주조에 대한 기초연구 결과를 바탕으로 2차년도에는 본격적인 합금개발에 필요한 합금원소 제어기술의 확립과 EB drip melting법으로 직경 50mm 크기의 Zr-2.5 Nb 잉고트(6kg 정도)를 제조하였으며, 이상의 결과로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 용해시 증기압이 낮은 금속인 Nb, V, Sn, Mo, Fe는 목표조성과 거의 일치하는 경향을 보였으나, 증기압이 매우 큰 Cr, Te의 경우는 모합금 또는 과량으로 첨가하여 합금원소를 조절하였다. 그러나 Bi는 어느 방법으로도 제어가 불가하였다.
2. 산소는 Zr-10%O의 모합금을 제조한 후 가중치를 고려하여 최종농도는 스폰지의 산소량과 합하여 원하는 양을 제어할 수 있었다.
3. Button용해, 주조, 진공용접으로 직경 38mm, 길이 946mm의 EB drip melting용 장입봉을 제조한 후 이로부터 직경 50mm, 길이 550mm의 Zr-2.5 Nb 잉고트를 제조하였다.
4. Nb를 목표조성의 115%로 첨가하여 용해과정의 전혀 손실이 없었다면 2.88wt%로 예상하였으며 상기 과정에서의 커다란 손실은 보이지 않고 최대 3% 정도의 감소로 나타났다.
5. 스폰지 Zr에 520ppm 정도 있던 산소가 button 용해시 760으로 증가되었으며 이는 표면중 산화물이 재용해과정에서 용입된 결과라고 추정된다. 이후의 주조상태와 drip 용해과정에서는 각각 740ppm 및 780ppm 으로 거의 변화가 없었다.

참 고 문 헌

1. C.K.Gupta; "Materials in Nuclear Energy Applications Volume II", CRC Press, Inc., Florida,(1989) ch.1
2. D.G.Franklin and P.M.Lang; in "Zirconium in the Nuclear Industry: Ninth International Symposium", ASTM Pub. Code No.: 04-011320-04,(1990) 3-32
3. E.Fromm and G.Horz; Int. Met. Rev., no. 5 and 6 (1980) 269-311
4. D.O.Northwood and U.Kosasih; Int. Met. Rev., 28 (1983) 92-121
5. K.O.Yu, C.B.Adaszczik et al.; in "Preceedings Vacuum Metallurgy Conference", eds. LW.Lherbier and G.K.Bhat, Pub. The Iron and Steel Society, Inc., (1987) 167-174
6. "Binary Alloy Phase Diagrams Vlume 3", 2nd edition, eds. T.B.Massalski et al., 2789
7. "Binary Alloy Phase Diagrams Vlume 3", 2nd edition, eds. T.B.Massalski et al., 2079
8. O. Winkler and R. Bakish, "Vacuum Metallurgy," p155-357, (1971)
9. 河合重徳, 鐵と鋼, Vol.13, p1975-1993, (1977)
10. S. Schiller and H. Forster, 9th Int. Conf. on Vacuum Metal and Metallurgy, Sandiego, USA, (1988)
11. R. Bakish, JOM, Conference Riview, p17-19, (1988)
12. R.E. Lueders, Proc. Conf. of Electron Beam Melting and Refining, p230-244, (1983)
13. H. Stephan, H. Stumpp, W. Dietrich, K. Samietz, "Vacuum

Engineering for Metallurgy," April 29, (1986)

14. J.A. Knecht, H.R. Harker, Proc. of Conf. on EB Melting and Refining, State of the Art 1984, p175, (1984)
15. H. Kanter, Ann. Phys. Leipzig 20, v.7, p51-60, (1957)
16. W.B. Nottingham, Handbuch der Physik, v.21, p1-175, (1956)
17. K. Schulze, O. Bach, D. Lupton and F. Schreiber, Proc. of Int. Sym. San Francisco, California, Nov. 8-11, (1981)
18. H. Stephan, Conf. on EB Melting and Refining, State of the Art 1984, Reno, Nevada, Nov. 8-10, (1984)
19. J.A. Belk, J. Less-Common Metals, Vol. 1, p50, (1959)
20. R.F. Bunshah, "Vacuum Metallurgy," Reinhold Pub. Co., N.Y. p295-305, (1957)
21. M. Olette, "Physical Chemistry of Progress Metallurgy Part 2," G.R. Piene ed., Interscience, N.Y., p1065-1087, (1961)
22. C.H.P. Lupis, "Chemical Thermodynamics of Materials," Elsevier Science Pub., N.Y., p134, (1983)
23. H.C.Yi and J.J.More, J.Mat.Sci., 25, p1159, (1990)
24. R.J. Andreini and J.S. Foster, J.Vac.Sci.Tech., 11(6), p1055, (1974)
25. T. Santala and C.M. Adams, J.Vac.Sci.Tech., 7(6), p22, (1970)
26. H. Ranke, V. Bauer, W. Dietrich, J. Heimerl and H. Stephan, "Proceedings of the Bakish Conference on Electron Beam Melting and Refining," p77, (1985)