

## 나노결정형 $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 게터합금의 수소흡수특성

박제신\* · 서창열 · 김원백

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 소재개발연구실

### Hydrogen Absorption Properties of Nanocrystalline $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ Getter alloy

Je-Shin Park\*, Chang-Youl Suh and Won-Baek Kim

Minerals and materials processing Division, Materials Development Group

Korea Institute of Geoscience, Mining and Materials, Taejoen 305-350, South Korea

(Received November 1, 2005; Accepted December 9, 2005)

**Abstract** The hydrogen sorption speed of  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  nanocrystalline and amorphous alloys was evaluated at room temperature. Nanocrystalline alloys of  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  were prepared by planetary ball milling. The hydrogen sorption speed of nanocrystalline alloys was higher than that of the amorphous alloy. The enhanced sorption speed of nanocrystalline alloys was explained in terms of surface oxygen stability which has been known to retard the activation of amorphous alloys. The retardation can be reduced by formation of nanocrystals, which results in the observed increase in sorption properties.

**Keywords :** Non-Evaporation Getter(NEG), Hydrogen sorption speed, Activation, Nanocrystalline Amorphization, Crystallization

#### 1. 서 론

진공게터는 불순기체를 흡착제거함으로써 진공제품 내에서 진공배기를 하는 물질을 통칭한다. 진공게터는 작동방법에 따라 증발형게터(Evaporable Getter)와 비증발형게터(Non-Evaporable Getter)로 나누어진다. 비증발형 게터는 증발형 게터와는 달리 게터물질 자체가 증발되지 않으며 디바이스의 오염 가능성이 작기 때문에 평판디스플레이등 용도가 확장되고 있다.

금속내의 수소거동에 미치는 합금의 조성 및 미세구조의 영향에 대해서 많은 연구가 이루어져 왔으며 주로 이차전지용 수소저장 합금을 대상으로 수행되었다<sup>1-9)</sup>. 진공게터합금에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았으며 이유 중의 하나는 현재 진공게터 산업이 세계적인 독과점체제하에 있기 때문이다.

비증발형 getter에 사용되는 물질은 주로 Zr계 합금이 사용되는데, 이것은 Zr이 여러 기체들 대한 친화력이 크다는 특성을 지니고 있으며, 특히 고진공영역에서 가장 많이 잔존하는 수소( $H_2$ )에 대한 흡수능이 뛰어나기 때문이다. 하지만 getter에 요구되는 특성은 기체의 흡수특성뿐만 아니고 고진공영역에서의 활성화온도도 매우 중요한 인자이므로 Zr만을 사용할 경우 활성화 온도를 제어하기 매우 어렵다. 따라서 수소 흡수특성을 지닌 Zr에 고용체 및 금속간 화합물을 형성하는 원소를 첨가하여 합금화를 통하여 활성화 온도를 제어하려는 연구<sup>10-11)</sup>가 진행되어 왔다. 예를 들어 Zr계 2원합금인 Zr-Al(St 101)합금은 활성화 온도가 973~1173K인데, 최근 들어 Zr계 3원계 합금인  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  조성인 합금(St707)은 활성화온도가 673~773K로 낮으며<sup>12-19)</sup>, 거의 모든 활성 기체에 대해 뛰어난 흡수특성을 지

\*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-3577; E-mail : jspark@kigam.re.kr]

니고 있다. 한편 저자들은 Zr-V-Fe게터합금의 합금 원소 변화에 따른 활성화온도 및 흡수특성에 관한 연구를 수행해왔다<sup>20,21)</sup>.

게터가 적용되는 제품들은 점차 구조가 복잡해지고 소형화되고 있기 때문에 게터 특성의 고성능화를 통한 소형화가 필수적이다. 게터 합금의 수소 흡수속도는 가스와 접촉면(표면)에서의 반응과 시료내부의 확산에 영향을 받는다. 수소의 확산속도는 결정내부에서의 확산보다는 crack, grain boundary(결정입계), 전위 등의 선결함 또는 면결함에 더 큰 영향을 받으며, 또한 결정내의 확산도 공공(vacancy)보다는 interstices에서 주로 진행된다<sup>22-23)</sup>. Zr계 합금에서는 수소원자들은 항상 결정의 Tetragonal [T]와 Octagonal [O] site로 들어가게 되는데<sup>24,25)</sup>, 이는 구성원자들의 반경이 차이가 나기 때문이다. 결정미세화는 입계표면의 증가에 따른 흡수속도에 영향을 미칠 것으로 생각되며, 표면도 비정질상태보다 적은 에너지로도 활성화 될 것으로 예상된다. 최근 게터합금의 비정질화 및 결정화과정의 수소 흡수특성변화 연구결과를 보고하였다<sup>26)</sup>.

본 연구에서는  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  합금을 볼밀을 이용하여 결정미세화 및 비정질화 하였으며, 미세 결정형과 비정질 합금의 수소 흡수속도를 조사하고, 비정질 합금의 결정화와 milling에 의해 얻어진 나노결정형 합금들의 수소 흡수속도를 비교하여 게터합금의 구조변화가 수소흡수특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

그림 1은 본 실험의 과정을 나타낸 것이다. 시판되고 있는 St707합금과 동일 조성으로 Zr-V-Fe합금을 진공 아크로에서 5회정도 반복 용해하여 합금화하였다. 이들 합금은 수소화물법(Hydride-Dehydride-Method, HDH법)을 이용하여 분말화 하였는데, 먼저 시료를  $3 \times 10^{-4}$  torr까지 진공배기한 후 3~4기압의 수소 분위기에서 973K로 가열하여 수소화물을 형성시킨 후 상온으로 냉각하였다. 이들 수소화물은 매우 취약하기 때문에 분쇄하여 분말화하기 용이하다. 진공소결로에서 973K로 가열하여 탈수소 하였으며, 대기와의 접촉을 최소화하기 위하여 Ar분위기의 글로브 박스에 보관하였다. 수소처리에

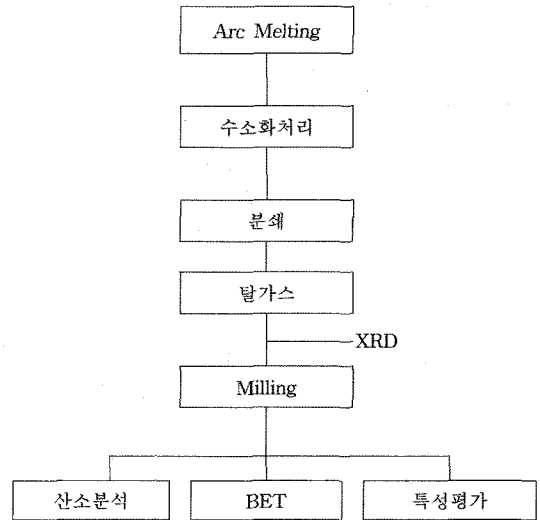


Fig. 1. A flow sheet for experimental process of this work.

의하여 얻어진 분말은 진공도  $1 \times 10^{-6}$  torr 이상으로 배기한 후 대기압으로 Ar가스를 채워서 유성 볼밀을 이용하여 밀링하였는데, 이때 볼 200 g에 시료 20 g으로 하였다. 이들 분말들에 대하여 결정구조는 X선 회절(RIGAKU사제 D/max IIA)에 의해 분석하였으며, 미세조직은 SEM(JEOL사 JSM-2500)으로 관찰하였다. 제조한 합금분말은  $2000 \text{ kgf/cm}^2$ 의 압력으로 직경 10 mm인 pellet을 제조하여 수소흡수속도를 조사하였다. 수소흡수속도 측정은 ASTM-F798에서 일산화탄소에 대하여 일반적인 방법을 규정하고 있다. 이 규격에 의거하여 자체적으로 평가장치를 제작하였는데, 본 연구에서는 이 장치를 이용하여 수소흡수특성을 측정하였다<sup>27,28)</sup>. 게터의 흡수특성은 오리피스법을 이용하였으며, 이미 알고 있는 컨덕턴스 값과 시료실과 기체도입부의 압력차를 이용하여 게터의 수소에 대한 배기속도와 흡수량을 측정하였으며, 아래와 같은 방법으로 흡수량 Q와 배기속도 S를 계산하였다.

$$Q = C_0[(P_1 - P_{10}) - (P_2 - P_{20})] \quad (1)$$

여기서  $C_0$ 은 오리피스의 컨덕턴스,  $P_1$ 은 기체도입부의 압력,  $P_2$ 는 시료실의 압력,  $P_{10}$ 은 기체도입직전의 기체도입부의 압력 그리고  $P_{20}$ 은 기체도입직전의 시료실의 압력을 나타낸다.

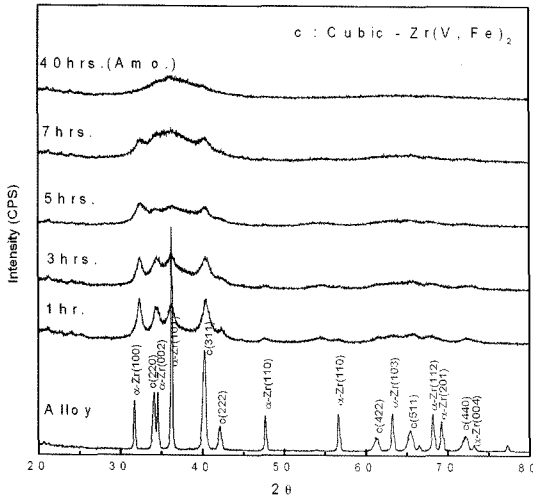


Fig. 2 XRD patterns of Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Fe<sub>7</sub> alloy according to milling time.

배기속도  $S$ 는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$S = Q / (P_2 - P_{20}) \quad (2)$$

### 3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Fe<sub>7</sub>합금분말의 밀링시간에 따른 상변화의 XRD결과를 나타내고 있다. Zr-V 2원상태에서 약 1573K에서 Liquid→ZrV<sub>2</sub>+bcc-Zr의 공정반응(Eutectic Reaction)이 있으며, 1050K에서 bcc-Zr→ZrV<sub>2</sub>+hcp-Zr의 공석반응(Eutectoid Reaction)이 있다. 본 실험에 사용한 원료분말은 그림에서 보는 바와 같이 AB<sub>2</sub>형 Laves상 및 Hexagonal α-Zr 고용체상으로 구성되어 있으며, AB<sub>2</sub>형 Laves상은 Cubic-Zr(V, Fe)<sub>2</sub>으로서 본래 Hexagonal-ZrV<sub>2</sub>에 Fe가 첨가되면 Cubic으로 변화한다<sup>29)</sup>. 한편 유성 볼밀을 이용하여 7시간 정도 밀링하면 결정상들이 거의 소멸하고 40시간 milling하면 비정질상으로 전이한다.

그림 3은 원료분말과 밀링한 시료들을 주사전자현미경(SEM)에 의해 관찰한 것이다. 원료분말의 경우 입도분포가 매우 넓고, 큰 입자와 미세한 입자들이 불규칙하게 혼합된 형태를 나타내지만, 1시간 밀링하면 약 5 μm이하로 분쇄되며 이후 시간이 경과함에 따라서 응집이 일어난다. 10시간이상 밀링하면 분쇄된 미세입자들이 응집하여 구형에 가까운 형태를 나

타내게 되는데, 직경이 40~60 μm정도로 균일한 형태를 지니고 있으며, 이들 입자들은 많은 기공이 존재한다.

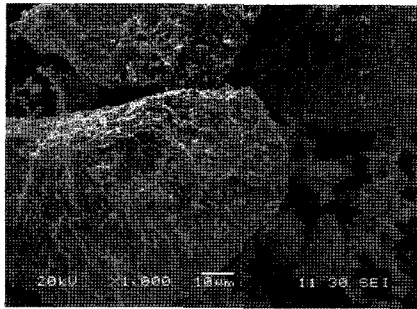
본 합금이 동일조성인 상용합금(ST707, SAES사)의 활성화 조건은 723K, 10분이기 때문에 흡수속도 측정 시 이 조건을 적용하여 활성화 처리하였다. 일반적으로 수소흡수속도에 영향을 미치는 인자로는 표면에서의 수소의 부착계수(sticking coefficient)와 수소의 내부확산속도를 생각할 수 있는데, 게터의 배기속도 또는 흡수속도(Pumping speed:  $S$ )는 다음과 같은 식<sup>30)</sup>으로 된다.

$$S_p = ACs \text{ or } S_p/A = Cs \quad (3)$$

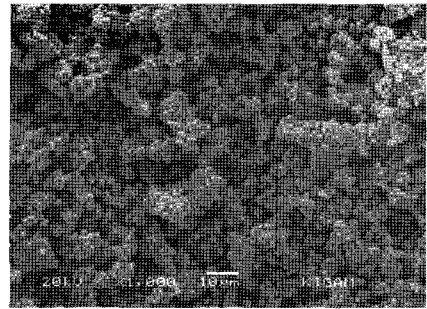
여기서  $A$ 는 게터소자의 면적,  $C$ 는 기체분자의 체적유속(volume flux),  $s$ 는 부착계수(sticking coefficient)이다. 체적유속은 물체의 단위면적, 단위시간당 부딪치는 기체의 체적으로  $V_{av}/4$  또는  $3.64 \sqrt{(T/M)}$  ( $T$ : 온도,  $M$ : 분자량)으로 구해진다. 따라서 식(3)에 의하여 부착계수(sticking coefficient)를 알 수 있다. 식(2)로부터 얻어진 흡수속도는 게터의 용량단위로 통용되는 분말 압분체 표면적당 흡수속도(pumping speed)로 나타났다.

그림 4는 Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Fe<sub>7</sub>계터의 원료분말, 밀링과정의 분말, 비정질(40시간 밀링)분말은 723K에서 10분간 활성화 시킨 후 수소흡수속도를 측정한 결과이다. 흡수량  $1 \times 10^{-4}$  mbar에서의 원료분말과 비정질 분말의 흡수속도는 각각 0.991 liter/sec · cm<sup>2</sup>, 0.965 liter/sec · cm<sup>2</sup>를 나타냈으며, 흡수량  $1 \times 10^{-3}$  mbar에서는 각각 0.810 liter/sec · cm<sup>2</sup>, 0.910 liter/sec · cm<sup>2</sup>를 나타냈다. 반면에 밀링과정의 분말은 원료분말 및 비정질 분말보다 높은 값을 나타냈다.

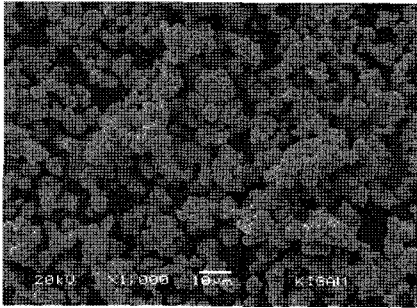
그림 5는 본 실험에서 처리한 원료분말에서 비정질화 및 결정화 과정의 수소흡수속도 변화를 나타내고 있다. hcp-Zr 결정과 cubic-Zr(V, Fe)<sub>2</sub>로 구성되어 있는 본 합금의 게터특성의 발현은 hcp-Zr 결정은 주로 합금원소 중 원자크기가 가장 크고 수소와의 친화력이 크기 때문에 수소를 흡수하여 저장하는 역할을 하며, cubic-Zr(V, Fe)<sub>2</sub> 등의 화합물상은 활성화 온도를 저하시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이러한 활성화 과정은 금속분말 표면의 산소의 내부확산에 의한 것으로 알려져 있다<sup>31-33)</sup>. 따라서 이러한 관점에서 생각하면 비정질화가 이루어지기 전



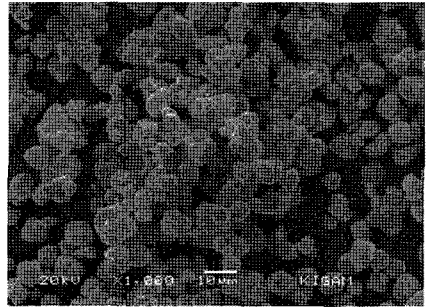
Alloy powder



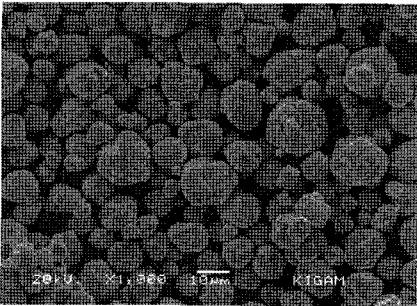
Milling for 1hr.



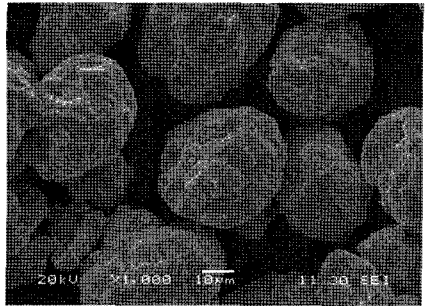
Milling for 3hrs.



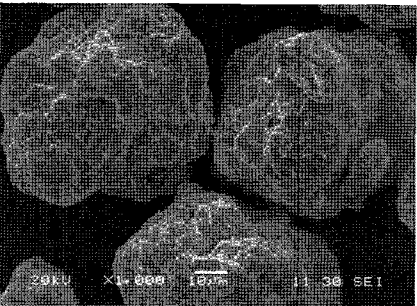
Milling for 5hrs.



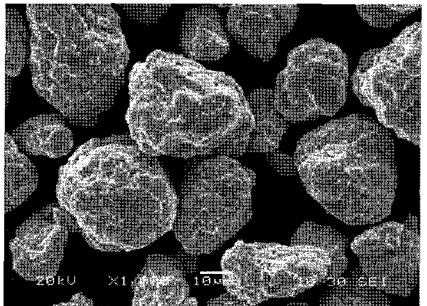
Milling for 7hrs.



Milling for 10hrs.



Milling for 20hrs.



Milling for 40hr

Fig. 3. SEM images of  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  alloy and milled powders.

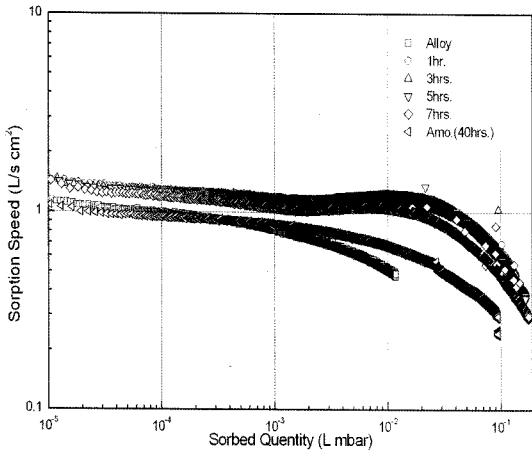


Fig. 4. Hydrogen sorption speeds of  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  alloy according to milling time.

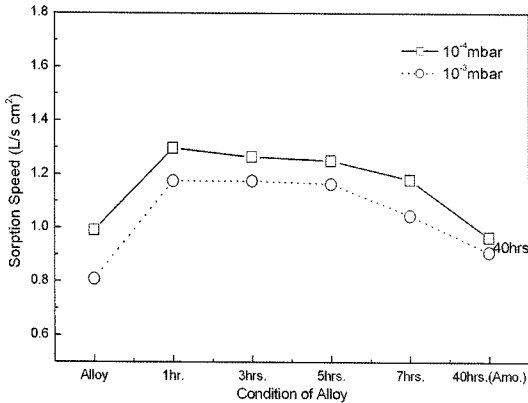


Fig. 5. Variation of hydrogen sorption speed according to structure conditions of  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  alloy.

의 나노결정립이 형성되는 1시간에서 흡수속도가 가장 높은 값을 나타내는데, 이는 표면 활성화 정도와 입자 내부로의 확산속도를 증가시키기 위한 조건, 즉 입계표면적의 증가, 비정질화 정도 등의 적절한 조화가 이루어졌기 때문으로 생각된다. 다시 말하면 내부 확산, 수소흡수용량을 감안하면 비정질 단상의 흡수속도가 가장 높아야 하지만 표면의 활성화가 어렵기 때문에 오히려 감소한 것으로 생각되었다.

그림 6은 40시간 밀링하여 비정질화한 분말의 열분석에 의한 결정화 과정을 나타낸 것이다.  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  비정질상의 결정화는 2단계 과정으로 이루어지며, 그림 7은 그림 6에서의 A 결정화 단계의 석출상이며,

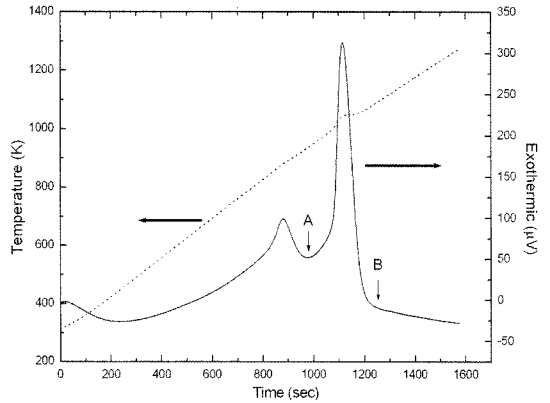


Fig. 6. Differential thermal analysis(DTA) result of amorphous  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  alloy.

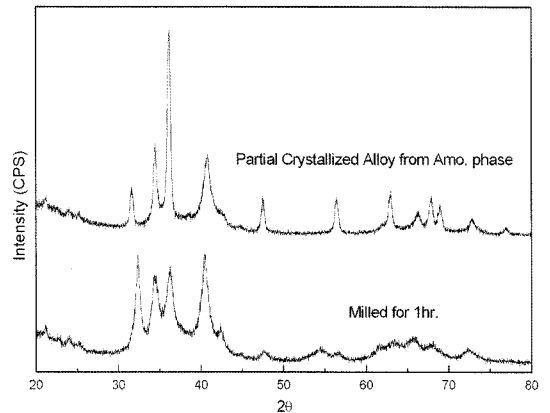
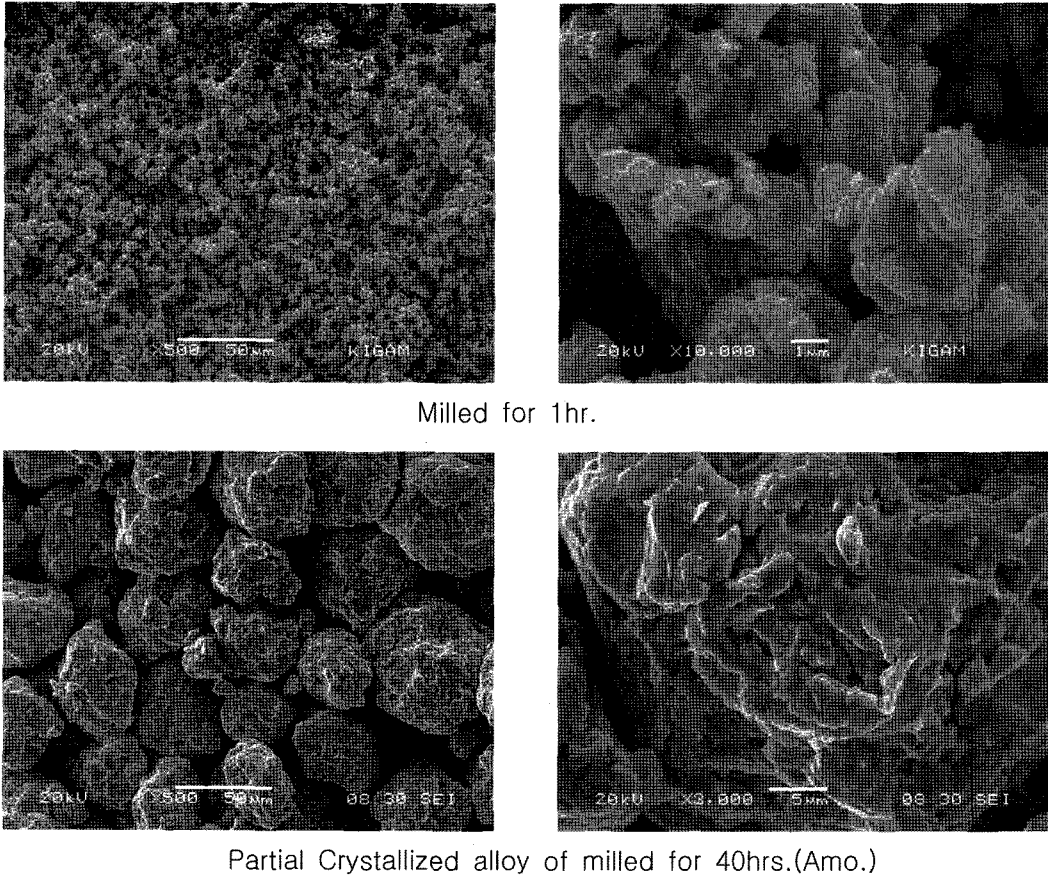


Fig. 7. XRD patterns of milled for 1 hour and partially crystallized alloy from amorphous phase.

1시간 밀링한 시료의 XRD결과를 나타내고 있다. 열분석 결과의 A단계는 Amorphous  $\rightarrow$  hcp-Zr(Supersaturated solid solution)+Amorphous(or Nano-cry.)이며, B단계는 Amorphous  $\rightarrow$  cubic-Zr(V, Fe)<sub>2</sub>+hcp-Zr(Supersaturated solid solution)  $\rightarrow$  hcp-Zr+cubic-compound의 2개 반응이 동시에 일어나는데, Zr-V 2원상 상태의 공석 온도인 1050K보다 높은 온도인 1073K에서 B반응이 종료하기 때문에 hcp-Zr  $\rightarrow$  bcc-Zr  $\rightarrow$  hcp-Zr+cubic-compound의 과정을 거친다<sup>26)</sup>. 한편 1시간 밀링한 분말은 A 단계 결정화 분말에 비하여 회절강도가 낮으며, 30°~45° 사이에 Hallow pattern과 결정 회절 peak가 겹쳐져 있어 상당부분 비정질화가 진행되었음을 알 수 있다.

그림 8은 1시간 밀링한 시료와 결정화처리 한 시



Milled for 1hr.

Partial Crystallized alloy of milled for 40hrs.(Amo.)

Fig. 8. SEM images of as-milled and crystallized powders of  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ -alloy

료를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. A단계 결정화 시료는 분쇄된 입자들이 직경 약 10~50  $\mu\text{m}$ 로 응집하여 많은 기공을 보유하고 있으며, 밀링 분말은 분쇄가 진행되는 과정에 있으며 크기는 약 5  $\mu\text{m}$ 이하의 입자들로 이루어져 있다.

그림 9는 그림 6의 A단계 결정화시료와 1시간 밀링한 시료의 수소 흡수속도를 나타내고 있다. 이들 시료의 수소흡수속도는 흡수량  $10^{-4}$  mbar에서 각각  $1.232\text{L/s}\cdot\text{cm}^2$ 와  $1.298\text{L/s}\cdot\text{cm}^2$ 로서 거의 비슷한 값을 나타냈다. 다만  $-Q/s$ 의 기울기가 결정화 분말보다 밀링한 분말이 더 큰 값을 나타냈는데, 이는 밀링한 분말이 결정화 분말보다 비정질상이 많기 때문이며, 이들 비정질상은 표면 흡수된 수소가 채워질 수 있는 site가 증가하여 수소 흡수용량(absorption capacity)이 증가하는 것으로 생각된다<sup>24)</sup>.

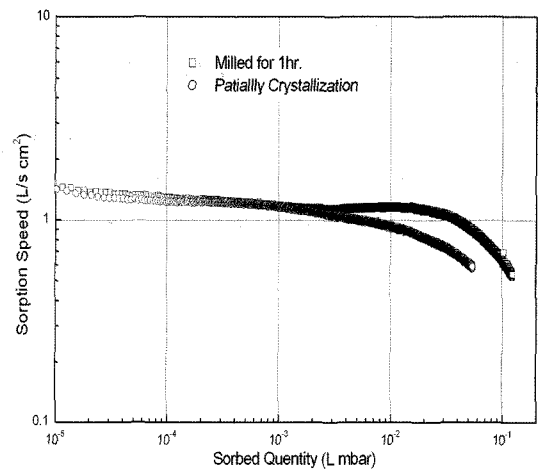


Fig. 9. Hydrogen sorption speeds of milled for 1-hour and partially crystallized alloy from amorphous phase

이와 같이 부분결정화 및 밀링을 통하여 형성된 나노결정은 비정질 단상에 비하여 표면 산소의 안정성이 저하하여 활성 금속표면이 증가하기 때문에 흡수속도가 비정질 단상에 비하여 높게 되는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

$Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 합금분말의 단시간 밀링 및 비정질상의 부분결정화를 통한 나노결정형 분말의 수소 흡수특성변화를 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 유성 볼밀을 이용하여 1~5시간 밀링하여 나노결정형 분말을 얻을 수 있었다. 또한 7시간이상 밀링하면 결정상들이 거의 소멸하고 40시간 밀링하면 비정질단상으로 전이한다.

2) 밀링과정의 나노 결정형 분말의 수소 흡수속도는 원료분말 및 비정질 분말보다 높은 값을 나타냈는데, 특히 1시간 밀링한 분말은 흡수량  $1 \times 10^{-4}$  mbar에서 1.298 liter/sec·cm<sup>2</sup>로서 가장 높은 값을 나타냈다.

3) 결정화시료와 1시간 밀링한 시료의 수소 흡수속도는 흡수량  $10^{-4}$ mbar에서 각각 1.232 L/s·cm<sup>2</sup>와 1.298L/s·cm<sup>2</sup>로서 거의 비슷한 값을 나타냈으며, -Q/s의 기울기가 결정화 분말보다 밀링한 분말이 더 큰 값을 나타냈는데, 이는 밀링한 분말이 결정화 분말보다 비정질상이 많기 때문이며, 이들 비정질상은 표면 흡수된 수소가 채워질 수 있는 site가 증가하여 수소 흡수용량(absorption capacity)이 증가하는 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

1. B. K. Singh, A. K. Singh, M. A. Imam and O. N. Srivastava: *Journal of Alloys and Compounds*, **354** (2003) 315.
2. Rui Guo, Li-Xin Chen, Yong-Quan Lei, Shi-Qun Li, Yue-Wu Zeng and Qi-Dong Wang: *Journal of Alloys and Compounds*, **358** (2003) 223.
3. X. B. Yu, Z. Wu, B. J. Xia and N. X. Xu: *Journal of Alloys and Compounds*, **372** (2004) 272.
4. Huajun Yuan, Yue An, Guohua Xu and Changping Chen: *Materials Chemistry and Physics*, **83** (2004) 340.
5. X. B. Yu, Z. Wu and N. X. Xu: *Physica B*, **344** (2004) 456.
6. J.-K. Chang, D.-N. Simon Shong and W.-T. Tsai: *Materials Chemistry and Physics*, **83** (2004) 361.
7. Hongge Pan, Yunfeng Zhu, Mingxia Gao, Yongfeng Liu, Rui Li, Yongquan Lei and Qidong Wang: *Journal of Alloys and Compounds*, **364** (2004) 271.
8. X. B. Yu, Z. Wu, B. J. Xia and N. X. Xu: *Journal of Alloys and Compounds*, **375** (2004) 221.
9. Rong Li, Jianmin Wu, Shaoxiong Zhou and Xinlin Wang: *Journal of Alloys and Compounds*, **363** (2004) 292.
10. K. Derbyshire: *Solid State Technol.*, **37** (1994) 55
11. Kenji Ichimura, Naoya Inoue, Kuniaki Watanabe and Toyosaburo Takeuchi: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2** (1984) 1341.
12. C. Benvenuti and P. Chiggiato: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14** (1996) 1341.
13. B. Ferrario, A. Figini and M. Borghil: *Vacuum*, **35** (1984) 13.
14. Surya Parkash Garg: *Earl A Gulbransen and P Vijendranl, Vacuum*, **40** (1990) 275.
15. C. Benvenuti: *Vacuum*, **44** (1993) 511.
16. H. F. Dylla, J. Cecchi and M. Ulrickson: *J. Vac. Sci. Technol.*, **18** (1981) 1111.
17. C. Boffito, B. Ferrario P. Della Porta and L. Rosail: *J. Vac. Sci. Technol.*, **18** (1981) 1117.
18. R. J. Knize, J.L. Cecchi and H. F. Dylla: *J. Vac. Sci. Technol.*, **20** (1982) 1135.
19. Kenji Ichimura, Naoya Inoue, Kuniaki Watanabe and Toyosaburo Takeuchi: *J. Nuclear Materials*, **128** (1984) 876.
20. J. S. Park, D. J. Lee, D. S. Kil and W. B. Kim: *J. the Korean Society for Geosystem Engineering.*, **41** (2004) 496.
21. J. S. Park, C. Y. Suh and W. B. Kim: *Korean J. of Materials Research*, **15** (2005) 388.
22. Y. Iijima and K. Hirano: *Bull. JIM*, **14** (1975) 599.
23. J. O. Strom-Olsen, Y. Zhao, D. H. Ryan, Y. Huai and R. W. Cochrane: *J. Less-Common Met.*, **172-179** (1991) 922.
24. X. G. Li, T. Otahara, S. Takahashi, T. Shoji, H. M. Kimura and A. Inoue: *Journal of Alloys and Compounds*, **279** (2000) 303.
25. D. Shaltiel: *Less-Common Met.*, **73** (1980) 329.
26. J. S. Park, C. Y. Suh and W. B. Kim: *Korean J. of Materials Research*, **15** (2005) 1.
27. K. Cheistmann: *Surf. Sci. Rep.*, **9** (1988) 1.
28. D. J. Lee, W. Kim, S. R. In, J. Y. Im and K. B. Kim: *J. the Korean Vacuum Society*, **14** (2005) 1.
29. M. M. Gunter, D. Herein, R. Schumacher, G. Weinberg and R. Schogl: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A16** (1998) 3526.
30. W. B. Kim, D. J. Lee, J. S. Park, C. Y. Suh and J. C.

- Lee: Korean J. of Materials Research, **15** (2005) 79.
31. S. R. In, M. Y. Park and K. S.: Jung, J. the Korean Vacuum Society, **13** (2004) 47.
32. B. Ferrario: Vacuum, **47** (1996) 363.
33. W. V. Lampert, K. D. Rachocki, B. C. Lamartine and T. W. Haas: J. Vac. Sci. Technol., **18** (1981) 1121.