

Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5} 합금게터의 활성화 및 수소흡수특성

김원백[†] · 이동진* · 박제신 · 서창열 · 이재천

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부
*연세대학교 철강연구소

Activation and Hydrogen Sorption Characteristics of a Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5} Alloy Getter

Wonbaek Kim[†], Dongjin Lee*, Jeshin Park, Changyul Suh and Jaechun Lee

Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-310

*Yonsei University, Seoul 120-749

(2004년 11월 4일 받음, 2004년 12월 30일 최종수정본 받음)

Abstract The lowest activation temperature of a commercial vacuum getter reported so far in literature was about 400°C. Recently, Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5} alloy has been reported to exhibit the activation temperature lower than 200°C when they are prepared as thin film. In this study, the alloy was prepared as bulk form and its activation temperature and hydrogen sorption properties were investigated in compliance with a standard method. The alloy powder was prepared by arc melting and subsequent HDH(Hydride-DeHydride) process. The activation temperature of the alloy was estimated from the ultimate pressure-temperature curve and located between 150°C and 200°C. The hydrogen sorption speed measured by an orifice method was 0.895 liter/sec which is comparable to thin film of same composition.

Keywords nonevaporable getter, TiZrV, activation, hydrogen sorption.

1. 서 론

게터(Getter)란 화학적으로 활성화된 금속에 의하여 기체가 흡착되는 작용을 이용하여 진공배기를 할 수 있는 물질을 말한다. 게터는 그 특성에 따라서 증발형게터(Evaporable Getter)와 비증발형게터(NonEvaporable Getter)의 두 종류로 구분된다. 비증발형 게터는 증발형 게터와 같이 게터 자체를 증발시킬 필요가 없으며 활성화 공정의 용이성 때문에 평판디스플레이 등 용도가 넓어지고 있다.

비증발형 게터에 사용되는 물질로는 대부분 Zr계 합금 게터가 주를 이루고 있다. 비증발형 게터의 활성화온도를 낮추려는 연구는 오래전부터 진행되어 왔으며 벌크게터 중 대표적인 ST101 Zr-Al게터의 경우 활성화온도가 700~900°C이며 최근의 ST707 Zr-V-Fe게터의 경우 활성화온도는 400~500°C로 알려져 있다. 양호한 게터특성을 유지하면서 활성화온도를 더욱 낮추려는 노력이 경주되고 있으나 벌크형 게터의 경우 이 문제에 관한한 더 이상의 큰 진전은 없는 상태이다.

최근 박막게터의 경우 활성화가 200°C 이하에서도 가

능하다는 일부 연구결과들이 보고되었다.¹⁻³⁾ 이들 연구는 표면분석장비를 이용하여 진공가열 중의 산화막의 분해 및 활성화현상을 분석하고 있다. 일반적으로 박막의 표면상태는 벌크의 경우와 다르며 에너지적으로 활성화되어 벌크의 경우 특성이 동일하지 않은 경우가 있을 수 있다. 현재 활성화온도가 400°C 이하인 벌크형 게터에 대한 연구결과는 보고 되어 있지 않다.

진공게터의 흡수특성측정방법에 대해서는 최근 일부 ASTM 규격⁴⁾에서 규정하고 있으나 게터의 활성화온도 측정에 대해서는 아직 표준적인 방법이 없는 상태이다. 따라서 관련연구자들은 고진공하에서의 in-situ 표면분석 등에 의해 표면에서의 산화물피크가 감소 또는 소멸과정을 추적하여 활성화온도를 추정하고 있다. 최근 Lee⁵⁾ 등은 진공측정법을 사용하여 압력-온도곡선으로부터 비증발형 게터의 활성화온도를 측정하는 비교적 간단한 방법을 제시하였다.

본 연구에서는 박막의 경우 현재까지 가장 활성화가 낮은 것으로 보고된 Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5} 합금 벌크게터를 제조하고 Lee등이 제시한 활성화온도 측정방법에 따라 활성화온도 및 수소흡수특성을 평가하였다.

[†]E-Mail : wbkim@kigam.re.kr

2. 실험 방법

목표조성의 합금을 제조하기 위해 Ti 30at%-Zr 20at%-V 50at%의 조성에 맞추어 칭량된 40 g의 원료금속을 진공챔버 내부에 있는 버튼도가나에 넣고 챔버를 밀폐시킨 다음 진공펌프(rotary pump)를 가동시켜 <math> < 50 \text{ mtorr}</math>로 진공배기 하였다. 이후 5N급의 고순도 Ar을 -0.2 기압까지 채운 후 아크를 접화시켜 용해를 실시하였다. 용해 시간은 통상 120초이었으며, 전류는 300 A로 일정하게 하였다. 1차 용해가 끝난 후 완전히 냉각될 때까지 기다린 후 시편을 꺼내고 편석을 방지하기 위하여 시편을 위아래로 뒤집어 2차 용해를 하였고 위의 과정을 반복하여 5차 용해를 실시하였다.

수소는 많은 금속과 반응하여 각종의 금속수소화물을 만든다. 금속수소화물을 만드는 금속은 Ti, Zr, Pd, U, V 등이 대표적이며 이들은 매우 취약하여 용이하게 분말화할 수 있다. Fig. 1은 본실험에서 $\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{0.5}$ 합금분말 제조에 사용한 수소화-탈수소화공정도이다.

제조한 합금과 분말의 불순물분석은 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 사용하였다. 산소와 질소의 분석은 LECO TC-436를 그리고 수소분석에는 LECO TC-404를 사용하였다. 시료의 외관은 SEM(JEOL사 JSM-2500)을 사용하여 관찰하였고 상분석에는 XRD(Rigaku사의 분말회절분석기)를 사용하였다. 제조한 분말의 입도는 SEISHIN사의 LMS-30 입도분석기를 사용하여 측정하였

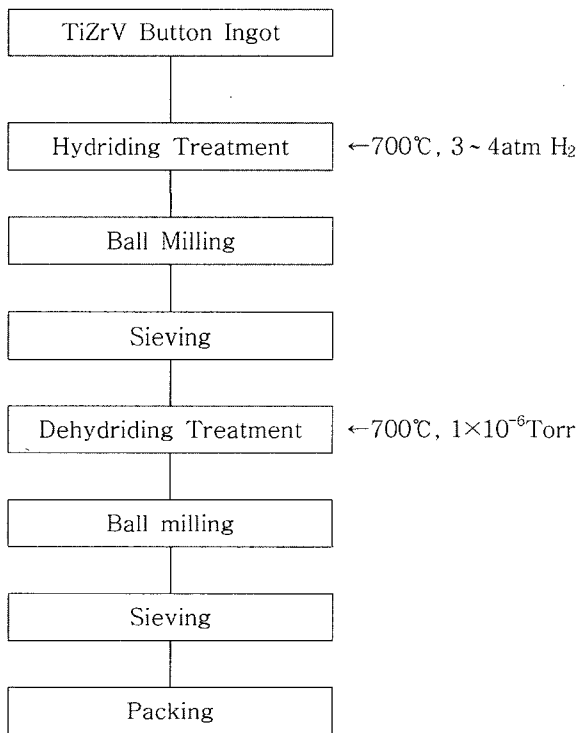


Fig. 1. Flow diagram of Hydride-DeHydride (HDH) process.

으며 게터성형체의 밀도는 성형체의 외관 치수를 측정하여 계산하였다.

제조한 TiZrV 합금분말을 2500 kgf/cm^2 의 압력을 가하여 직경 25 mm인 pellet을 제조하였다. 게터의 표면적을 일정하게 하기 위하여 게터 홀더를 제작하였다. 홀더는 스테인레스를 이용하여 제조하였으며 측정시 시편의 정확한 온도를 측정하기 위하여 홀더에 K-type 열전대를 부착하였다.

게터의 활성화는 온도와 시간의 함수로 결정된다. 현재까지 게터의 활성화온도를 측정하기 위한 표준적인 측정법은 제시되어 있지 못한 상태이다. 본 실험에서는 시편의 활성화온도는 Lee 등이⁵⁾ 제시한 방법을 사용하였다.

게터의 가스 흡수특성평가는 ASTM-F798에서 일산화탄소에 대하여 일반적인 방법을 규정하고 있다. 최근 이 규격에 의거하여 자체적으로 제작한 평가장치를 제조하였다.(Fig. 2) 장치는 세부분으로 되어 있는데 가운데 공동실을 통해 양쪽 시료실을 동시에 또는 각각 배기할 수 있도록 게이트밸브로 연결되어 있다. 각 시료실은 중앙부를 거치지 않고도 TMP로 배기가 가능하도록 우회 배기통로가 달려있고 이 통로를 이용해 때에 따라서는 TMP를 거치지 않고 보조펌프로 초벌배기가 가능하도록 되어 있다. 각 시료실에는 오리피스를 통해 기체도입실이 연결되며 기체도입실은 역시 별도로 배기가 가능하도록 되어 있다. 각 부분은 배기와 대기개방이 자유롭게 이루어질 수 있으며 대기개방 후에도 TMP를 가동하는 상태에서 초벌배기가 가능하다. 게터의 배기속도를 구할 때 오리피스 양단의 압력차를 읽기 위해 진공압력계를 시료실과 기체도입실에 달았다. 실험에 사용한 오리피스는 직경이 2 mm로 오리피스 컨덕턴스는 20°C에서 수소에 대해서 1.4 L/s이다. 장치의 주배기 펌프는 60 L/s TMP (Pfeiffer사 TMU071)이며 압력은 기체도입부 및 시료실

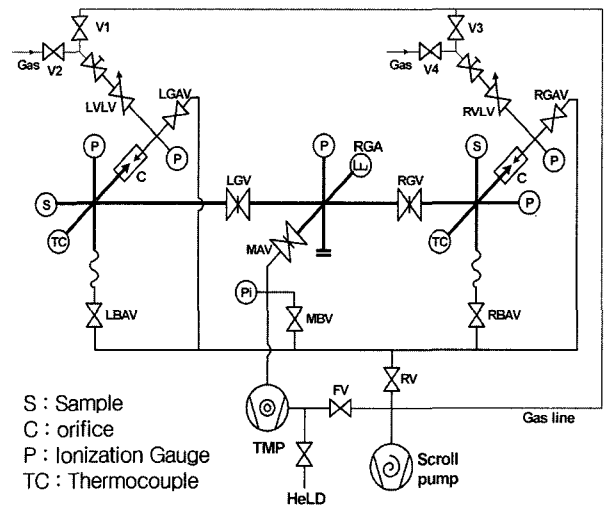


Fig. 2. Configurations of hydrogen sorption test.

에 같은 종류의 진공계(Pfeiffer사 MaxiGauge+PBR260)를 사용하였다. 본 연구에서는 이 장치를 사용하여 수소 흡수 특성을 측정하였다.^{6,7)}

계터의 흡수측정은 오리피스법을 이용하였으며 알고 있는 컨덕턴스값과 시료실과 기체도입부의 압력차를 이용하여 TiZrV 계터의 수소에 대한 배기속도와 흡수량을 측정하였다. 흡수량은 초기 배기속도의 1/10이 될 때까지 측정하였으며 아래와 같은 방법으로 흡수량 Q와 배기속도 S를 계산하였다.

흡수량 Q는 다음과 같이 계산된다.

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

여기서 C₀는 오리피스의 컨덕턴스, P₁은 기체도입부의 압력, P₂는 시료실의 압력, P₁₀는 기체도입 직전의 기체도입부의 압력 그리고 P₂₀는 기체도입 직전의 시료실의 압력을 나타낸다.

배기속도 S는 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$S = \frac{Q}{P_2 - P_{20}}$$

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 진공챔버내의 잔류가스를 흡수측정장치에 부착된 RGA(Residual Gas Analyzer)를 사용하여 50A.M.U 까지 측정된 결과를 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 챔버내의 잔류가스는 대부분이 수소이며 수분과 일산화탄소가 소량 존재하는 것으로 나타났다. 이에 따라 본 연구에서는 주 잔류가스인 수소에 대한 흡수특성을 측정하였다.

아크용해한 합금 잉고트를 분말로 만들기 위해 수소화 열처리를 하였다. 수소화처리된 잉고트는 기계적으로 파

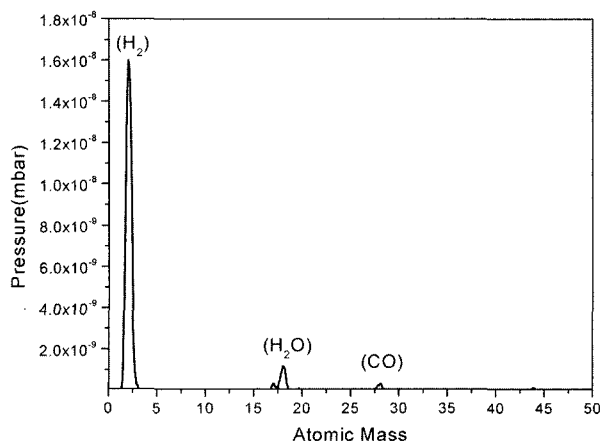


Fig. 3. RGA spectrum of sorption test chamber.

쇄하고 분급하여 Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5} 합금의 수소화물 분말을 제조하였다. 수소화물 분말은 Fig. 4의 SEM 사진에서 볼 수 있는 것처럼 불규칙한 다각형의 모양을 하고 있다. 미세하고 불규칙한 분말은 용해법에 의해 제조할 수 있는 구형의 조대분말보다 표면적이 크기 때문에 진공계터용 합금의 제조방법으로는 본 실험에서 사용한 것과 같은 수소화물법이 유리하다.

Fig. 5는 700°C 3~4 기압의 수소분위기에서 열처리한 합금의 X선 회절곡선이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5} 합금의 수소화물은 피크들이 broad하고 명확하지 않아 결정구조의 indexing이 용이하지 않았다. 따라서 이들 수소화물의 결정구조에 대해서는 좀 더 체계적인 분석이 필요할 것으로 판단된다. 이들 수소화물은 진공 중에서 열처리하여 합금분말을 제조하는 탈수소화 공정 중에 입도 및 형상이 거의 변하지 않았다.

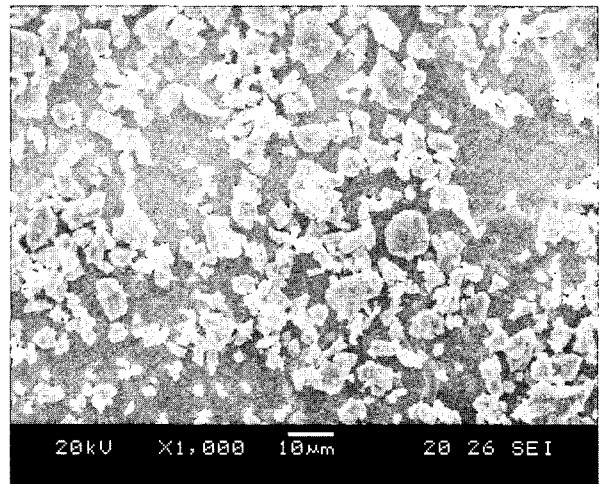


Fig. 4. Scanning Electron Micrograph of Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5} hydride powder.

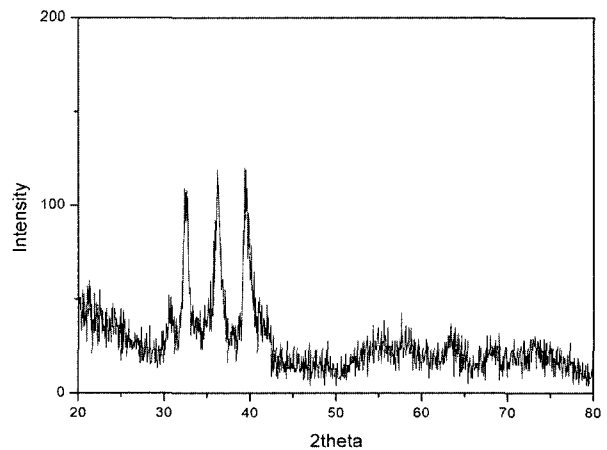


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5} hydride powder.

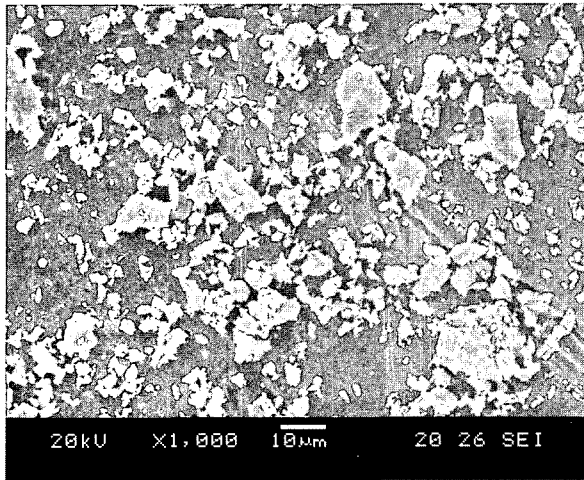


Fig. 6. Scanning Electron Micrograph of $Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5}$ powder.

Fig. 6은 탈수소처리하여 제조한 합금분말의 SEM 사진으로 수소화물과 외형상의 차이가 거의 없는 것을 보여주고 있다. 이점은 입도분석 결과와도 일치하고 있다. Table 2에서 볼 수 있는 것처럼 수소화물과 합금의 평균입도는 각각 $26.4 \mu m$ 과 $25.7 \mu m$ 으로 거의 동일한 값을 나타내고 있으며 탈수소 열처리 중 분말의 소결이 거의 발생하지 않는다는 것을 의미한다.

X-선 회절분석결과 탈수소하여 제조한 $Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5}$ 합금은 두개의 상으로 구성되었으며 Fig. 7에 표시된 바와 같이 바나듐의 solid solution과 C15 Laves 상이었다. 합금중의 바나듐의 조성이 50 at%이기 때문에 합금화 과정에서 티타늄과 지르코늄이 바나듐의 사이트에 치환되어 고용체를 형성한 것으로 판단된다.

일반적으로 수소화물법에 의한 분말제조 공정은 여러 번의 파쇄 및 분급공정이 수반되기 때문에 금속 및 산소 등 비금속불순물의 오염가능성이 있으며 이의 방지가 매우 중요하다. 이러한 점을 확인하기 위해 수소화물 및 합금의 ICP 분석을 수행하였다.

Table 1은 합금과 수소화물의 금속불순물 분석결과를

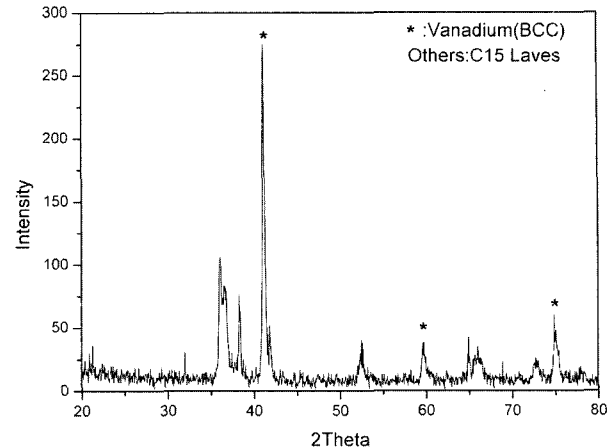


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of $Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5}$ powder.

수록한 것이다. 이중 Fe 와 Ni이 수소화물의 탈가스 공정 중에 다소 증가한 것으로 나타났으며 이는 스테인레스 용기로부터 오염된 것으로 추정된다. 분말중의 산소량은 수소의 흡수특성을 평가하는데 있어 금속불순물의 경우보다 더욱 중요한 의미를 갖는다. 산소량이 높을 경우 특히 분말표면에서의 산소 오염이 심한 경우 산화층은 수소의 흡수특성 측정 및 게터의 활성화처리에 문제가 야기할 수 있다. Table 2는 가스불순물 분석결과이다. $Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5}$ 합금의 산소량은 3755 ppm으로 Zr, Ti 등 산소친화력이 큰 금속 상용분말의 산소량과 비슷한 값을 보여주고 있어 측정에 문제가 될 만큼 큰 오염은 없는 것으로 판단된다.

앞서 설명한 바와 같이 현재 진공게터의 활성화온도 결정방법에 대한 문헌상의 표준방법은 제시되어 있지 못한 상태이다. 이러한 점에 착안하여 저자들은 게터가 장착된 진공챔버 내에서 일정시간 내의 도달압력과 가열온도로부터 얻은 압력-온도 곡선으로부터 활성화온도 측정방법을 제시한 바 있다.⁹⁾

제시된 측정방법에 의해 활성화온도를 측정하기 위해 시료실의 gate valve를 개방하고 시료실을 10^{-8} torr 까지

Table 1. Metallic impurities in $Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5}$ alloy and hydride powder.

시편	Metallic Impurity (ppm)						
	Fe	Ni	Mn	Cr	Cu	Pb	Sn
합금	451	8.4	16	32	34	< 5	< 5
수소화물	413	< 5	16	32	38	< 5	< 5

Table 2. Non-metallic impurities in $Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5}$ alloy powder.

시편	평균입도(μm)	가스불순물(ppm)			충진밀도	BET (m^2/g)
		산소	질소	수소		
합금	25.7	3755	141	< 10	4.3	0.3
수소화물	26.4	-	-	-	3.7	0.5

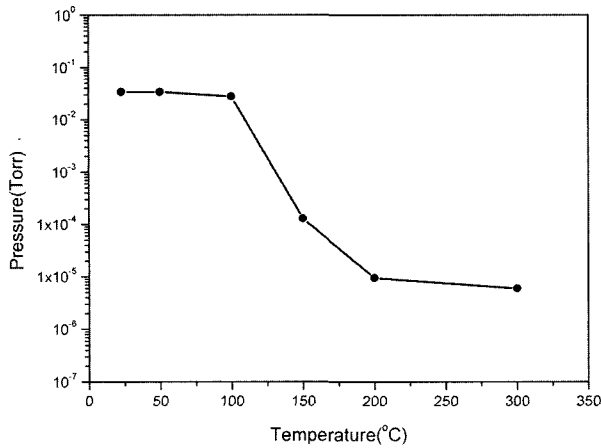


Fig. 8. Pressure-temperature curve for activation temperature determination.

배기한 후 게터를 각각 50°C, 100°C, 150°C, 200°C 그리고 300°C까지 가열한 후 도달압력을 측정하였다. Fig. 8은 각 온도에서 측정한 도달압력을 온도에 대해 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 상온에서 5×10^{-2} torr 이었던 진공도는 100~200°C 온도구간에서 10^{-5} torr까지 2 order 이상 급격하게 떨어지는 것을 볼 수 있으며 이것은 게터에 의한 수소가스 흡수를 의미한다. 따라서 활성화는 100°C에서 시작되어 200°C에서 완료되는 것을 알 수 있으며 이 온도구간이 Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5} 합금의 활성화온도가 된다. 활성화온도의 정의 및 결정방법은 아직 정립된 상태가 아니지만 기본적으로 활성화는 온도와 시간의 함수이기 때문에 실용화의 관점에서는 온도와 함께 시간을 제시되어야 한다. 그러나 이에 대한 본격적인 논의는 본 연구의 관점을 벗어나기 때문에 추후 이 점에 대한 광범위한 논의가 필요할 것으로 생각된다.

게터표면에서의 수소 흡착속도에 영향을 미칠 수 있는 인자로는 표면에서의 수소의 부착계수(sticking coefficient)와 수소의 내부 확산속도를 생각할 수 있다. 게터의 배기속도 (Pumping speed: S)는 게터소자의 면적 A, 기체분자의 체적유속 (volume flux: C) 및 부착계수(sticking coefficient: s)의 곱이다. 즉 $S_p = ACs$ 또는 $S_p/A = Cs$ 로 표시된다. 체적유속은 어떤 물체의 표면에 단위면적, 단위시간 당 부딪히는 기체의 체적으로 $V_{av}/4$ 또는 $3.64\sqrt{(T/M)}$ 으로 구해진다. V_{av} 는 기체분자의 평균속도, T는 온도, M은 분자량이다. 20°C에서 수소의 체적유속은 44 L/s로 계산하였다. 본 실험의 결과로 초기 부착계수를 계산한 값이 4.144×10^{-5} 이었다.

Fig. 9는 게터시료를 활성화온도 이상인 300°C에서 충분히 활성화 시킨 후 수소흡수특성을 측정한 결과이다. 유사한 조성의 박막게터의 측정결과는 문헌상의 데이터를 인용하였다.⁸⁾ 그림에서 볼 수 있는 것처럼 본 실험에서 제조한 합금의 초기배기속도는 0.895 liter/sec로 문

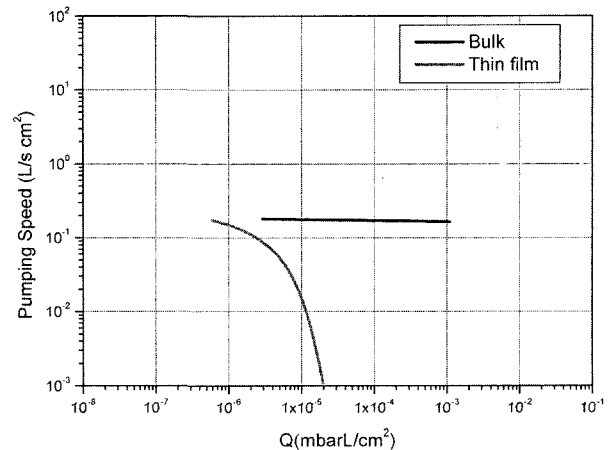


Fig. 9. Hydrogen sorption curve of Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5} getter.

헌상의 박막게터의 경우와 거의 동일한 값을 나타내고 있으며 이들의 배기속도는 측정범위 내에서 일정한 값을 유지하고 있다. 이에 반해 박막게터의 흡수속도는 수소의 흡착량이 증가함에 따라 급격하게 감소하여 포화되는 양상을 나타내고 있다. 이러한 차이점은 박막시편의 경우 시편의 두께가 수 μm 로 얇기 때문에 게터의 수소흡수가 장시간 지속되지 못하고 벌크시편에 비해 빨리 포화되기 때문으로 판단된다. 이 점은 두께가 다른 일련의 박막게터 측정실험을 통해 확인될 수 있을 것이다.

본 실험을 통해 저온활성화 합금인 Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5}의 경우 박막과 벌크재료의 활성화 및 수소흡수 특성이 동일하다는 것을 알 수 있었다. 벌크와 박막게터의 특성에 대한 보다 체계적인 결론을 유도하기 위해서는 향후 보다 광범위한 합금계에 대한 비교연구가 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

Ti_{0.3}Zr_{0.2}V_{0.5} 합금 벌크게터를 제조하고 활성화온도 및 수소흡수 특성을 측정하였다. 압력-온도곡선으로부터 측정한 합금게터의 활성화온도는 200°C이었고 상온에서의 수소 흡수속도는 0.895 liter/sec로 문헌상의 동일조성 박막게터의 특성치와 동일하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 특정연구개발사업 (과제번호 M1-0401-00-0001)의 지원에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Ciccoira and Y. L'Aminot, J.

- Vac. Sci. Technol. A **16**, 148 (1998).
2. C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira and V. Ruzinov, *Vacuum* **50**(1-2), 57 (1998).
3. C. Benvenuti, J. M. Cazeneuve, P. Chiggiato, F. Cicoira, A. Escudeiro Santana, V. Johaneck, V. Ruzinov and J. Fraxedas, *Vacuum* **53**, 219 (1999).
4. ASTM F 798-97.
5. D. J. Lee, W. Kim, S. R. In, J. Y. Im and K. B. Kim, J. the Korean Vacuum Society, submitted.
6. S. R. In, M. Y. Park and K. S. Jung, J. the Korean Vacuum Society, **13**, 47 (2004).
7. K. H. Chung et al., KRISS/IR--2003-097, 99 (2003).
8. C. Benvenuti, P. Chiggiato, P. Costa Pinto, A. Prodromides and V. Ruzinov, *Vacuum* **71**, 307 (2003).