

## Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y)게터합금의 수소 흡수특성

박제신<sup>†</sup> · 서창열 · 김원백

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 소재개발연구실

## Hydrogen Absorption Properties of Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y) Getter Alloys

Je-Shin Park<sup>†</sup>, Chang-Youl Suh and Won-Baek Kim

Minerals and materials processing Division, Materials Development Group  
Korea Institute of Geoscience, Mining and Materials, Taejeon 305-350, South Korea

(2005년 3월 30일 받음, 2005년 6월 7일 최종수정본 받음)

**Abstract** The  $Zr_{57}V_{36}M_7$  getter alloy was prepared by Fe substituting Ga or Y for Fe on  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  getter alloy(St707), and the activation temperatures and the hydrogen a sorption speeds of these alloys were investigated. The activation temperatures of these alloys were estimated from the ultimate pressure-temperature curve and lowered about 100~200 K compared to  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  getter alloy(St707). However, final pressures at fully activated temperature were increased with substitution of Fe by Ga and Y on  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  getter alloy. The hydrogen sorption speeds of these alloys measured by an orifice method were decreased about 0.460~0.586liter/sec g compared to  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  getter alloy.

**Key words** ZrVFe, Hydrogen sorption, Activation, Non-Evaporation Getter(NEG).

### 1. 서 론

비증발형 getter는 램프, 보온병, 진공 용기 등의 넓은 범위에 적용되고 있는데, 특히 최근에는 진공 유지가 필수적으로 요구되는 전계방출 디스플레이(Field Emission Display, FED)와 불순물 기체들의 정제가 요구되는 플라즈마 디스플레이(Plasma Display, PDP)와 같은 평판 디스플레이에 getter를 적용하여 디바이스의 효율, 성능, 수명을 증대시키고자하는 연구<sup>1,3)</sup>가 활발히 진행 중에 있다.

비증발형 getter에 사용되는 물질은 주로 Zr계 합금이 사용되는데, 이것은 Zr이 여러 기체들에 대한 친화력이 크다는 특성을 지니고 있으며, 특히 고진공영역에서 가장 많이 잔존하는 수소(H<sub>2</sub>)에 대한 흡수능이 뛰어나기 때문이다. 하지만 getter에 요구되는 특성은 기체의 흡수특성뿐만 아니라 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>4,5)</sup>가 진행되어 왔다.

예를 들어 Zr계 2원합금인 Zr-Al(St 101)합금은 활성

화 온도가 973~1173 K인데, 최근 들어 Zr계 3원계 합금인  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 조성인 합금(St707)은 활성화온도가 673~773 K로 낮으며,<sup>6-13)</sup> 거의 모든 활성 기체에 대해 뛰어난 흡수특성을 지니고 있다. 이 합금은  $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ (0.16 ≤ X ≤ 0.18)의 금속간화합물인 AB<sub>2</sub>형 Cubic Laves상과 Hexagonal α-Zr 고용체의 2상으로 이루어져 있으며, 온도가 증가할수록 Laves상이 감소하여 분해되는데, 이러한 조직변화가 가스흡수특성과 깊은 연관성이 있다는 보고가 있다.<sup>14)</sup> 한편 ZrV<sub>2</sub>는 안정한 수소화물을 형성하는데,  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 합금(St707)은 V를 천이금속인 Fe로 치환함으로써 수소화물의 안정성이 감소한다. 즉  $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ 에서 X가 증가할수록 수소화물의 안정성은 더욱 감소한다는 의미이다.<sup>15)</sup> 또한 Fe에 의한 치환은 결정구조의 불안정화를 초래할 것으로 예상된다. 이러한 구조의 불안정성은 활성화온도를 저하시키는데 긍정적으로 작용<sup>14)</sup>할 것으로 생각된다.

$Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 합금(St707)에서 합금 첨가원소 중 Fe를 B로 대체하여도  $Zr(V_{1-x}B_x)_2$ 화합물과 Zr고용체의 2상을 얻을 수 있으며, B는 원자반경이 천이금속보다 작기 때문에 합금 첨가 시 unit cell 내에서 치환형과 침입형의 중간형태로 존재할 수 있기 때문에 결정격자의 왜곡을 증대시켜 결정구조의 불안정성이 증가 할 경우 활성화 온도가 약 200°C 정도 저하한다고 보고하였다<sup>16)</sup>.

<sup>†</sup>E-Mail : jspark@kigam.re.kr

본 연구에서는  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 합금(St707)의 Fe를 Zr 및 V 과 친화력이 매우 큰 Ga와 그 반대인 Y로 각각 대체 하여 그에 따른 getter 특성인 활성화온도 및 수소흡수 특성변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 본 실험의 과정을 나타낸 것이다. 시판되고 있는 St707합금과 동일 조성으로 Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y)합금을 진공 아르코에서 5회정도 반복 용해하여 합금화 하였다. 이들 합금은 수소화물법(Hydride-Dehydride-Method, HDH법)을 이용하여 분말화 하였는데, 먼저 시료를  $3 \times 10^{-4}$ torr까지 진공배기한 후 3~4기압의 수소 분위기에서 700°C 가열하여 수소화물을 형성시킨 후 상온으로 냉각 하였다. 이들 수소화물은 매우 취약하기 때문에 분쇄하여 분말화하기 용이하다. 이들 분말은 대기와의 접촉을 최소화하기 위하여 Ar분위기의 글로브 박스에 보관하였다.

이들 분말들에 대하여 결정구조는 X선 회절(RIGAKU 사제 D/max IIA;)에 의해 분석하였으며, 미세조직은 SEM (JEOL사 JSM-2500)으로 관찰하였다. 또한 분말들의 산소(O<sub>2</sub>)농도는 LECO사 EF-400형 NO분석기에 의해 측정 하였으며, 비표면적은 Micromeritics사제 TRI-3000형 BET에 의하여 측정하였다.

제조한 합금분말은 2000 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 직경 10 mm인 pellet을 제조하여 활성화온도와 수소흡수특성을 조사하였다. getter의 활성화는 온도와 시간의 함수로 결정되는데, 다양한 종류의 getter재료의 특성으로 인하여 수식화 또는 표준화된 측정방법은 아직 없다. 본 실험에서는 시편의 활성화 온도는 Lee<sup>17)</sup>등이 제시한 방법을 사용하였다.

한편 수소흡수특성평가는 ASTM-F798에서 일산화탄소에 대하여 일반적인 방법을 규정하고 있다. 이 규격에 의거하여 자체적으로 평가장치를 제작하였는데, 본 연구에서는 이 장치를 이용하여 수소흡수특성을 측정하였다.<sup>17-19)</sup>

게터의 흡수특성은 오리피스법을 이용하였으며, 이미 알고 있는 컨덕턴스 값과 시료실과 기체도입부의 압력차를 이용하여 게터의 수소에 대한 배기속도와 흡수량을 측정 하였으며, 아래와 같은 방법으로 흡수량 Q와 배기속도 S를 계산하였다.

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

여기서 C<sub>0</sub>은 오리피스의 컨덕턴스, P<sub>1</sub>은 기체도입부의 압력, P<sub>2</sub>는 시료실의 압력, P<sub>10</sub>은 기체도입직전의 기체도입부의 압력 그리고 P<sub>20</sub>은 기체도입직전의 시료실의 압력을 나타낸다.

배기속도 S는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$S = Q / (P_2 - P_{20}) \tag{1}$$

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 973 K, 3~4기압의 수소분위기에서 열처리한 Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y)합금의 XRD분석결과를 나타내고 있다. 이들 두 합금은 모두 Zr수소화물과 ZrV<sub>2</sub>수소화물로 구성되어 있으며, Ga 및 Y로 치환한 합금의 경우 이들 수소화물 이외에 제3상이 석출하고 있다. 특히 Y로 치환한 합금은 Zr수소화물상보다 ZrV<sub>2</sub> 수소화물의 결정구조변화에 큰 영향을 미치고 있는데, 이는 Y가 V와 액상분리가 일어나는 불용성이기 때문이다. 한편 이들 합금들의 수소화물은 복잡한 성분의 수소화물이기 때문에 결정구조의 indexing이 용이하지 않았다 따라서 이들 수소화물의 결정구조에 대하여 체계적인 분석이 필요하다.

Fig. 3은 수소처리 후 분쇄한 Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y)수

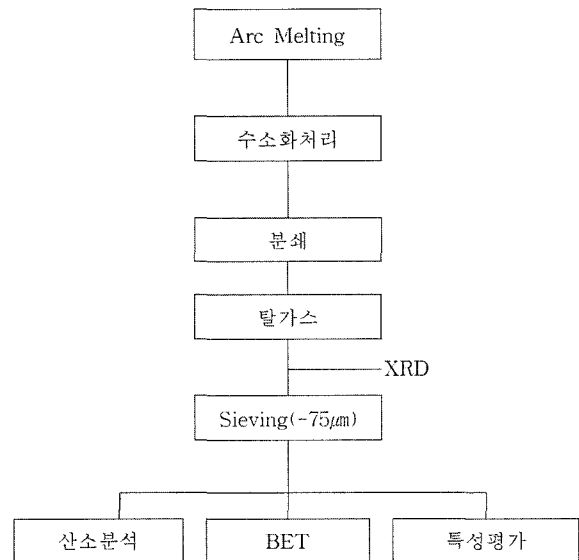


Fig. 1. A flow sheet for process of this work.

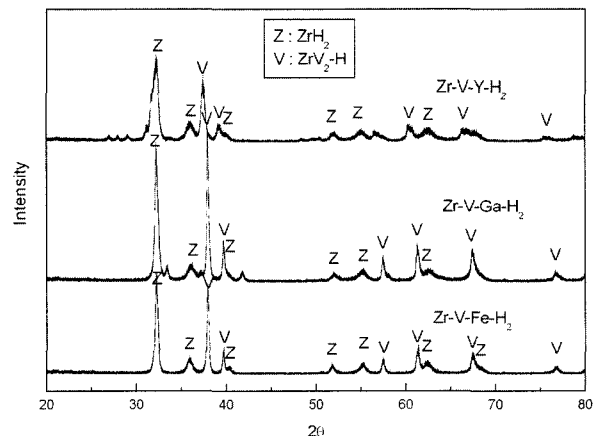


Fig. 2. XRD pattern of Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y) hydrides.

소화물의 주사전자현미경(SEM) 관찰한 결과인데, 분말 입자들은 약 1~50  $\mu\text{m}$  정도의 넓은 입도분포를 가지고 있다는 것을 알 수 있으며, 형상은 각형의 불규칙한 형태이다. 고배율에서는 파면이 벽개파괴의 형태를 볼 수 있는데 이는 수소화물이 형성되면 매우 취약하여 분말화하기 용이하다는 것을 말해준다.

Fig. 4는 진공로에서 973 K로 가열하여 탈수소 처리한 Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y)합금의 XRD결과를 나타내고 있다. 이들 합금은 AB<sub>2</sub>형 Laves상 및 Hexagonal  $\alpha$ -Zr 고용체상으로 구성되어 있다. 한편 Hexagonal  $\alpha$ -Zr 고용체상 회절피크는 이들 3합금 모두 일정하지만 AB<sub>2</sub>형 Laves상은 Zr-V-Fe합금에 비하여 Ga 및 Y로 치환한 합금이 저각으로 이동하여 있는 것을 알 수 있다. 이는 Fe는 V를 치환하여 ZrV<sub>2</sub>상의 결정을 수축시키지만 Ga 및 Y는 V에 고용되지 않아서 ZrV<sub>2</sub>결정에 영향을 적게 미친다고 생각된다.

Fig. 5는 수소화물을 탈수소 처리하여 Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y)합금의 주사전자현미경(SEM) 관찰한 결과인데, 분말 입자들은 약 1~60  $\mu\text{m}$  정도의 넓은 입도분포를 가지고 있다는 것을 알 수 있으며, 형상은 수소화물과 마찬가지로 각형의 불규칙한 형태이다. 고배율 관찰결과 탈수소 반응 중 작은 분말입자들이 큰 분말입자 표면에 용착하는 현상을 볼 수 있는데, 이는 일반적으로 수소화물 분말의 탈수소처리 시 입도증가의 원인으로 생각된다. 한

편 이들 관찰결과 각 합금분말의 입자크기 또는 형상 등의 현저한 차이점은 발견할 수 없었다.

Table 1은 이들 탈수소 처리한 합금분말들의 비표면적을 BET로 측정된 값과 산소농도 분석치를 나타내고 있다. Zr-V-Fe와 Zr-V-Y분말은 각각 0.4809±0.0065 cm<sup>2</sup>/g, 0.4348±0.0046 cm<sup>2</sup>/g, 정도이었으나, Zr-V-Ga분말은 0.6356±0.0135 cm<sup>2</sup>/g를 나타냈는데, 이는 Zr-V-Ga합금의 경우 AB<sub>2</sub>형 Laves상 및 Hexagonal  $\alpha$ -Zr 고용체상 이외에 Ga계 화합물상으로 구성되어 있어서 상대적으로 분

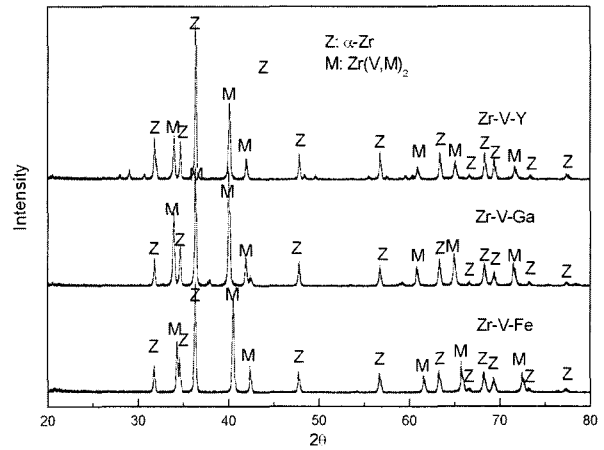


Fig. 4. XRD pattern of Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y) getter alloys.

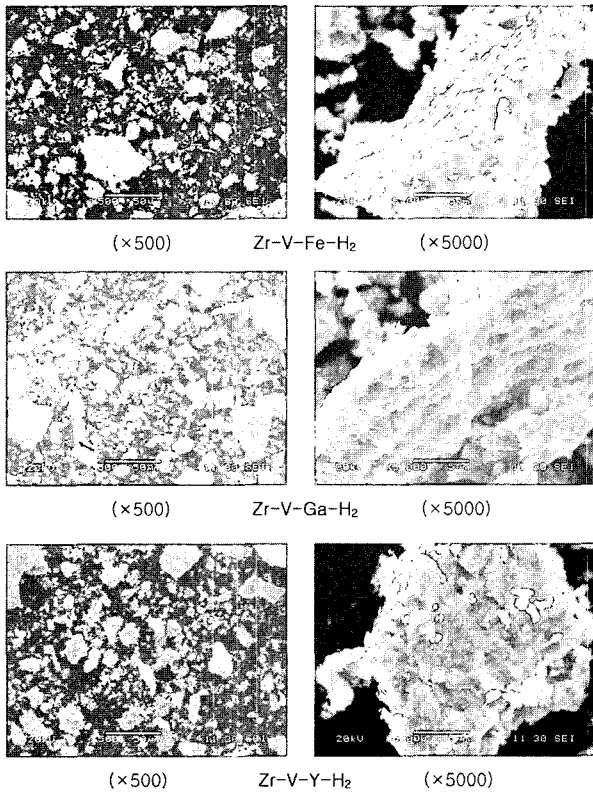


Fig. 3. SEM images of Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y) hydrides.

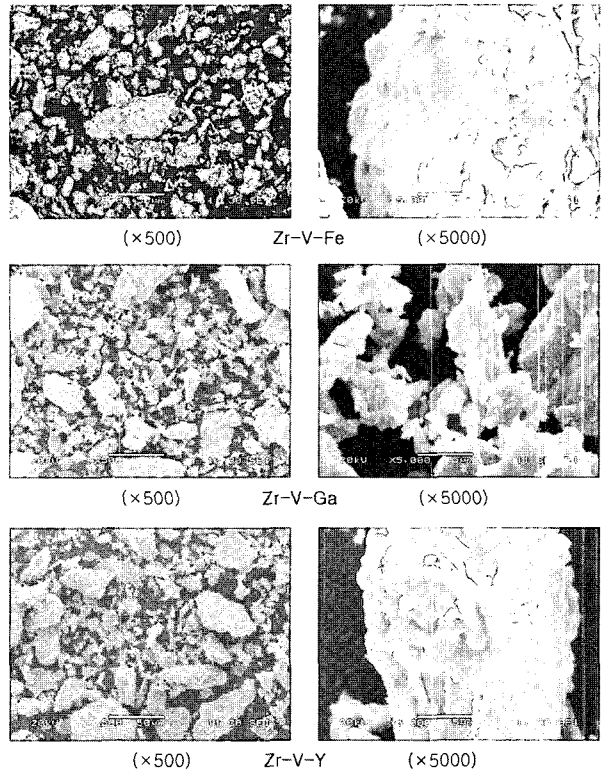


Fig. 5. SEM images of Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y) getter alloy powders.

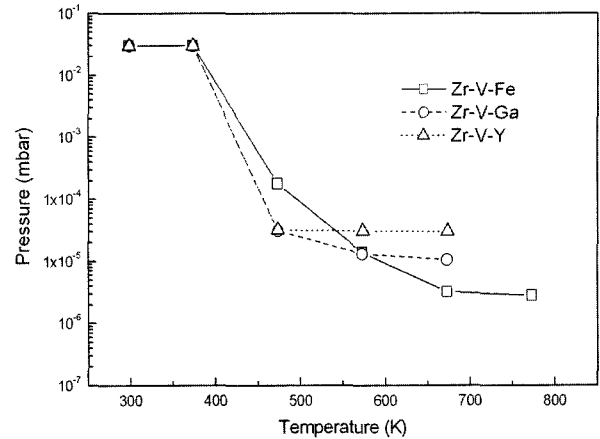
**Table 1.** BET and oxygen contents of Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y) getter alloy powders.

Analysis Alloy	Surface area(cm <sup>2</sup> /g)	O <sub>2</sub> contents (wt%)
Zr <sub>57</sub> V <sub>36</sub> Fe <sub>7</sub>	0.4809±0.0065	0.5601
Zr <sub>57</sub> V <sub>36</sub> Ga <sub>7</sub>	0.6356±0.0135	0.7249
Zr <sub>57</sub> V <sub>36</sub> Y <sub>7</sub>	0.4348±0.0046	0.7707

쇄가 용이하기 때문으로 생각된다. 이러한 비표면적의 차이는 getter의 가스흡수에서 기체와의 접촉면을 의미하므로 매우 중요한 인자이다. 또한 Zr-V-Fe분말의 산소농도는 0.5601 wt%, Zr-V-Ga분말은 0.7249 wt%, Zr-V-Y분말은 0.7707 wt%를 나타냈다.

가스흡수특성을 측정하기 전에 먼저 진공시스템에 진공도에 영향을 미치는 요인들은 챔버 표면에서 나오는 out-gassing등을 고려하여야 한다. 따라서 측정 장치를 약 10<sup>-7</sup>mbar까지 진공도를 낮춘 후 밀폐하였을 때 챔버 내의 평형압력은 3×10<sup>-2</sup>mbar를 나타냈다. 이와 같이 진공도가 떨어지는 이유는 앞서 설명한 out-gassing의 영향에 의한 것으로 생각된다. 시료의 가스흡수특성 및 활성화 온도의 측정 시 평형 압력 값은 챔버 내부의 out-gassing과 시료의 가스 흡수속도의 평형 값을 의미하는데, 따라서 시료의 크기 및 챔버의 내부 용적 등의 차이에 의하여 평형 압력 값은 변화할 수 있다. 하지만 동일 조건의 시료의 경우 활성화가 일어나면 평형 압력 값이 변화하기 때문에 분말의 활성화 온도를 도출 해낼 수 있다<sup>17)</sup>. 이와 같은 방법으로 시료실을 10<sup>-8</sup>mbar 까지 배기한 후 각각 상온, 373, 473, 573, 673 그리고 773 K 까지 가열한 후 도달 압력 값을 측정하였다.

Fig. 6은 Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y)합금분말의 각 온도에서 측정된 도달압력을 온도에 대하여 나타낸 것이다. 상온에서 3×10<sup>-2</sup>mbar 이었던 진공도가 373~673 K 온도구간에서 10<sup>-5</sup>mbar 이하로 급격히 떨어지는 것을 볼 수 있는데, 이것은 계터에 의한 가스흡수를 의미한다. 널리 알려진 상용 getter 합금인 Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Fe<sub>7</sub>합금(St707)은 773 K에서 10분간 가열하면 90~100% 활성화한다고 알려져 있는데, 낮은 온도일수록 유지시간을 늘려주어야만 활성화도가 높아지게 된다. 따라서 이 상용합금의 경우 673~773 K의 구간이 활성화 온도구간으로 알려져 있다. 한편 Y로 치환한 합금은 473 K에서 완전히 활성화가 완료되어 그 이상의 온도에서도 진공도가 3.2×10<sup>-5</sup>mbar의 일정한 값을 나타냈으며, Ga으로 치환한 합금의 경우 473 K에서부터 활성화가 진행하여 573~673 K에서 활성화가 완료되는데 이때의 진공도는 1×10<sup>-5</sup>mbar를 나타냈다. Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Fe<sub>7</sub>합금은 673~773 K에서 활성화가 완료되어 진공도는 2.5×10<sup>-5</sup>mbar를 나타냈다. 따라서 활성화 온도는 Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Fe<sub>7</sub>합금에 비하여 Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Y<sub>7</sub>합금은 약 200K, Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Ga<sub>7</sub>합

**Fig. 6.** Pressure-temperature curve for activation temperature determination of Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y) getter alloy powders.

금은 약 100 K 정도 저하 하였다고 볼 수 있다. 하지만 동일 조건에서 최종 도달 진공도는 활성화 온도와 정반대의 경향을 나타내고 있다.

수소흡수속도에 영향을 미치는 인자로는 표면에서의 수소의 부착계수(sticking coefficient)와 수소의 내부확산속도를 생각할 수 있는데, 계터의 배기속도 또는 흡수속도(Pumping speed:S)는 다음과 같은 식<sup>20)</sup>으로 된다.

$$S_p = ACs \text{ or } S_p/A = Cs \quad (2)$$

여기서  $A$ 는 계터소자의 면적,  $C$ 는 기체분자의 체적유속(volume flux),  $s$ 는 부착계수(sticking coefficient)이다. 체적유속은 물체의 단위면적, 단위시간당 부딪히는 기체의 체적으로  $V_w/4$  또는  $3.64\sqrt{(T/M)}$ 으로 구해진다. 따라서 식 (2)에 의하여 부착계수(sticking coefficient)를 알 수 있다. 그러나 실제 분말을 압분 하여 흡수속도를 측정할 경우 일반적 bulk상태와는 달리 기체와의 접촉면이 명확하게 구분하기 어렵기 때문에 본 실험에서는 식 (1)으로부터 얻어진 흡수속도를 시료의 g당 흡수속도(pumping speed)로 나타냈다.

Fig. 7은 Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y)계터합금의 완전 활성화 온도 723 K에서 10분간 활성화 시킨 후 수소흡수속도를 측정한 결과이다. Zr-V-Fe합금의 초기흡수속도는 1.633 liter/sec g이며, Zr-V-Ga합금은 1.173 liter/sec g이고, Zr-V-Y합금은 1.047 liter/sec g을 나타냈다. Zr-V-Fe 및 Zr-V-Ga합금은 측정 범위 내에서 거의 일정한 값을 유지하지만 Zr-V-Y합금은 수소의 흡착량이 증가함에 따라서 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또한 이들 합금들은 초기 흡수 속도값이 활성화온도 측정시의 최종도달진공도와 같은 거동을 하고 있다. 이는 가스흡수능이 클수록 더욱 큰 활성화 에너지를 필요로 한다는 것을 의미한다. 또한 Zr-V-Ga합금이 Zr-V-Y보다 흡수속도가 높는데, 이는 앞서 설명한 바와 같이 비표면적의 차이가 영향을 미치고 있는

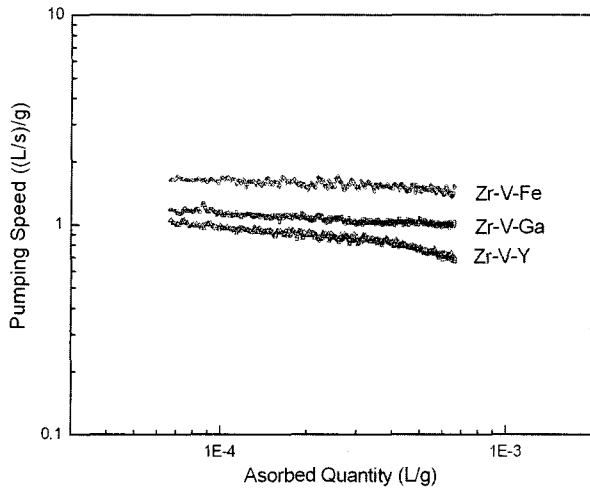


Fig. 7. Hydrogen sorption curves of Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y) getter alloy powders.

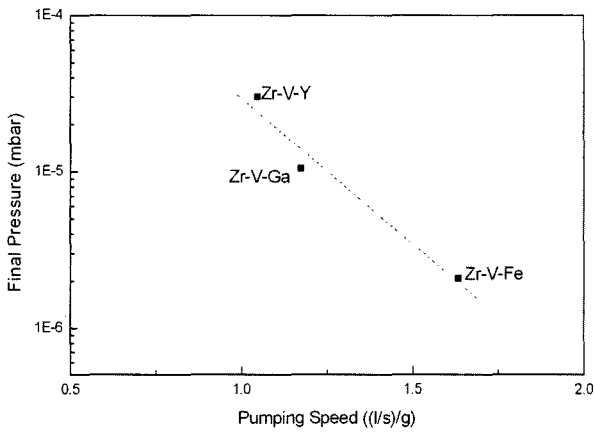


Fig. 8. Relation of between pumping speed and final pressure on fully activated getter alloys.

것으로 판단된다.

Fig. 8은 이들 합금들의 완전 활성화되었을 때의 도달 진공도와 흡수속도의 관계를 나타내고 있다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 Zr-V계 3원 합금에서는 도달진공(압력)이 낮을수록 흡수속도는 감소한다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 활성화 과정은 금속분말 표면의 산소의 내부확산에 의한 것으로 알려져 있는데,<sup>21,22)</sup> 이들 합금에서는 수소흡수속도와 활성화 온도에는 일정한 관계가 있다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y)getter합금의 수소 흡수특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다

1) Zr-V-M(M=Fe, Ga, Y)합금은 AB<sub>2</sub>형 Laves상 및 Hexagonal α-Zr 고용체상을 구성되어 있다.

2) 비표적은 Zr-V-Fe와 Zr-V-Y분말이 각각 0.4809±0.0065 cm<sup>2</sup>/g, 0.4348±0.0046 cm<sup>2</sup>/g, 정도 이며, Zr-V-Ga 분말은 0.6356±0.0135 cm<sup>2</sup>/g이었다. 산소농도는 Zr-V-Fe 분말이 0.5601 wt%, Zr-V-Ga분말이 0.7249 wt%, Zr-V-Y분말은 0.7707 wt%를 나타냈다.

3) 활성화 온도는 Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Fe<sub>7</sub>합금에 비하여 Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Y<sub>7</sub>합금은 약 200 K, Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Ga<sub>7</sub>합금은 약 100 K 정도 저하 하였으나, 동일 조건에서 최종 도달 진공도는 활성화 온도와 정반대의 경향을 나타 냈다.

4) Zr-V-Fe합금의 초기흡수속도는 1.633 liter/sec g이며, Zr-V-Ga합금은 1.173 liter/sec g이고, Zr-V-Y합금은 1.047 liter/sec g을 나타냈다.

#### 참 고 문 헌

1. C. Benvenuti, II European Vacuum Conference, 21 (1990).
2. P. della Porta, Vacuum, **47**(6-8), 771 (1996).
3. E. Schaschel, Metal Powder Report, **46**(12), 30 (1991).
4. K. Derbyshire, Solid State Technol., **37**, 55 (1994).
5. K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe and T. Takeuchi, J. Vac. Sci. Technol., **A2**(3), 1341 (1984).
6. C. Benvenuti and P. Chiggiato, J. Vac. Sci. Technol., **A14**(6), 1341 (1996).
7. B. Ferrario, A. Figini and M. Borghil, Vacuum, **35**, 13 (1984).
8. S. P. Garg, E. A. Gulbransen and P. Vijendranl, Vacuum, **40**, 275 (1990).
9. C. Benvenuti, Vacuum, **44**(5-7), 511 (1993).
10. H. F. Dylla, J. Cecchi and M. Ulrickson, J. Vac. Sci. Technol., **18**(3), 1111 (1981).
11. C. Boffito, B. Ferrario P. Della Porta and L. Rosail, J. Vac. Sci. Technol., **18**(3), 1111 (1981).
12. R. J. Knize, J. L. Cecchi and H. F. Dylla, J. Vac. Sci. Technol., **20**, 1135 (1982).
13. K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe and T. Takeuchil, J. Nuclear Materials, **128**, 876 (1984).
14. M. M. J. Mendelsohn, J. Less-Common Met., **104**, 149 (1984).
15. M. M. Gunter, D. Herein, R. Schumacher, G. Weinberg and R. Schogl, J. Vac. Sci. Technol., **A16**(6), 3526 (1998).
16. J. S. Park, D. J. Lee, D. S. Kil and W. B. Kim, J. the Korean Society for Geosystem Engineering., **41**(6), 496 (2004).
17. D. J. Lee, W. Kim, S. R. In, J. Y. Im and K. B. Kim, J. the Korean Vacuum Society, **14**(1), 1 (2005).
18. S. R. In, M. Y. Park and K. S. Jung, J. the Korean Vacuum Society, **13**, 47 (2004).
19. K. H. Chung, KRIS/IR-2003-097, 99 (2003).
20. W. B. Kim, D. J. Lee, J. S. Park, C. Y. Suh and J. C. Lee, Korean J. of Materials Research, **15**(2), 79 (2005).
21. B. Ferrario, Vacuum, **47**(4), 363 (1996).
22. W. V. Lampert, K. D. Rachocki, B. C. Lamartine and T. W. Haas, J. Vac. Sci. Technol., **18**(3), 1121 (1981).