

비정질 Zr-V-Ti 합금분말의 결정화에 따른 게터 특성 변화

박제신* · 김원백 · 백진선

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 소재개발연구실

Changes of Getter properties by Crystallization of Amorphous Zr-V-Ti alloy Powders

Je-Shin Park*, Won-Baek Kim and Jin-Sun Baek

Minerals and materials processing Division, Materials Development Group

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

(Received February 8, 2007; Accepted February 20, 2007)

Abstract The hydrogen sorption speeds of $Zr_{57}V_{36}Ti_7$ amorphous alloy and its crystallized alloys were evaluated at room temperature. $Zr_{57}V_{36}Ti_7$ amorphous alloy was prepared by ball milling. The hydrogen sorption rate of the partially crystallized alloy was higher than that of amorphous. The enhanced sorption rate of partially crystallized alloy was explained in terms of grain refinement that has been known to promote the diffusion into metallic bulk of the gases. The grain refinement could be obtained by crystallization of amorphous phase resulting in the observed increase in sorption property.

Keywords : Non-Evaporation Getter(NEG), Hydrogen sorption rate, 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 오염가능성이 작기 때문에 평판디스플레이등 용도가 확장되고 있다.

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 흡수능

이 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^{1,2)}가 진행되어 왔다. 예를 들어 Zr계 2원합금인 Zr-Al(St 101)합금은 활성화 온도가 973~1173K인데, 최근 들어 Zr계 3원계 합금인 $Zr_{57}V_{36}Fe$ 조성인 합금(St707)은 활성화온도가 673~773K로 낮으며,³⁻¹⁰⁾ 거의 모든 활성 기체에 대해 뛰어난 흡수특성을 지니고 있다. 한편 저자들은 Zr-V-Fe게터합금의 합금원소 변화에 따른 활성화온도 및 흡수특성에 관한 연구를 수행해왔다.¹¹⁻¹²⁾

게터가 적용되는 제품들은 점차 구조가 복잡해지고 소형화되고 있기 때문에 게터 특성의 고성능화를

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

통한 소형화가 필수적이다. 게터 합금의 수소 흡수속도는 기체와 접촉면(표면)에서의 반응과 시료내부의 확산에 영향을 받는다. 수소의 확산속도는 결정내부에서의 확산보다는 크랙, 결정입계, 전위 등의 선결함 또는 면결함에 더 큰 영향을 받으며, 또한 결정내의 확산도 공공(vacancy)보다는 interstices에서 주로 진행된다.¹³⁻¹⁵⁾ 결정미세화는 입계표면의 증가에 따라 흡수속도에 영향을 미칠 것으로 생각되며, 표면도 비정질상태보다 적은 에너지로도 활성화 될 것으로 예상된다. 본 연구 그룹에서는 상용 게터(St707)인 $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 합금조성에서 수소 흡수능이 없는 Fe를 Ga, Y, B, Ti등으로 치환하여 게터 특성을 조사한 결과,¹¹⁻¹²⁾ 활성 금속인 Ti로 치환한 합금이 상용합금보다 약 30%정도 흡수능이 향상된다는 것을 밝혀냈다. 따라서 본 연구에서는 $Zr_{57}V_{36}Ti_7$ 합금을 볼밀을 이용하여 비정질화에 의한 결합증가와 결정미세화로 인한 가스 흡수특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

그림 1은 본 실험의 과정을 나타낸 것이다. Zr-V-Ti합금을 진공 아크로에서 5회정도 반복 용해하여 합금화 하였다. 이들 합금은 수소화물법(Hydride-Dehydride-Method, HDH법)을 이용하여 분말화 하였는데, 먼저 시료를 3×10^{-4} torr까지 진공배기한 후 3~4기압의 수소 분위기에서 973K로 가열하여 수소화물을 형성시킨 후 상온으로 냉각하였다. 이들 수소화물은 매우 취약하기 때문에 분쇄하여 분말화 하기 용이하다. 진공소결로에서 973K로 가열하여 탈수소하였으며, 대기와의 접촉을 최소화하기 위하여 Ar분위기의 글로브 박스에 보관하였다. 수소처리에 의하여 얻어진 분말은 진공도 1×10^{-6} torr이상으로 배기한 후 대기압으로 Ar가스를 채워서 유성 볼밀을 이용하여 밀링하였는데, 이때 Ball 200 g에 시료 20 g으로 하였다. 이들 분말들의 산소(O_2)농도는 LECO사 EF-400형 NO분석기에 의해 측정하였으며, 비표면적은 Micromeritics사제 TRI-3000형 BET에 의하여 측정하였다. 또한 이들 분말들에 대하여 결정구조는 X선 회절(RIGAKU사제 D/max IIA;)에 의해 분석하였으며, 미세조직은 SEM(JEOL사 JSM-2500)으로 관찰하였다. 제조한 합금분말은 2000 kgf/cm²의 압력으로 직경 10mm인 pellet을 제조하여 수소흡수

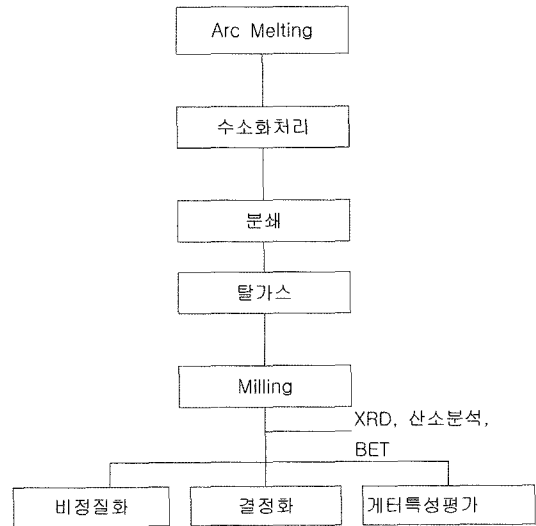


Fig. 1. A flow sheet for experimental process of this work.

속도를 조사하였다. 수소흡수속도 측정은 ASTM-F798에서 일산화탄소에 대하여 일반적인 방법을 규정하고 있다. 이 규격에 의거하여 자체적으로 평가 장치를 제작하였는데, 본 연구에서는 이 장치를 이용하여 수소흡수특성을 측정하였다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 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.

배기속도 S는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

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

3. 실험결과 및 고찰

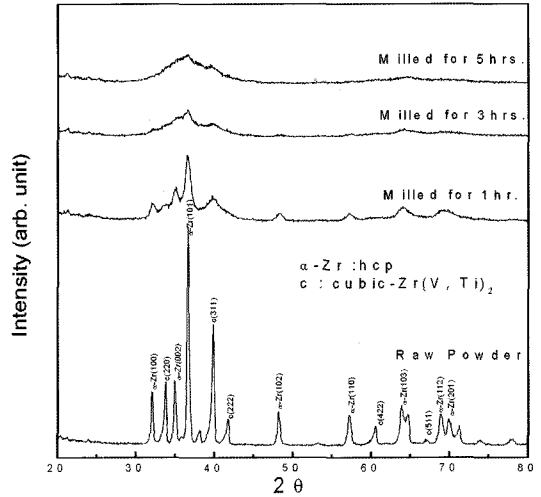
표 1은 본 실험에 사용된 $Zr_{57}V_{36}Ti_7$ 합금분말의 밀링 시간에 따른 비표면적과 산소량 변화를 나타내고 있다. 원시료와 밀링시료의 비표면적은 0.3674~

Table 1. Specific surface area and O₂ content of milled powders

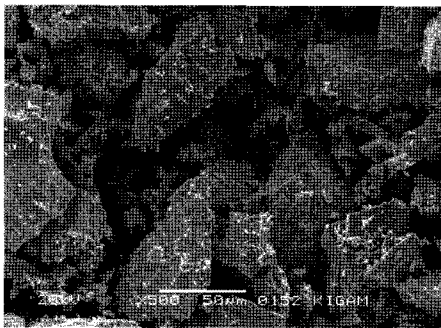
Milling Time(hr)	Analysis Specific Surface area (m ² /g)	Oxygen Contents (mass%)
0	0.4564	0.6598
1	0.4749	0.7229
3	0.3674	0.8812
5	0.3740	0.8875

0.4749 m²/g범위에서 특별한 경향 나타내지 않았다. 이는 원시료의 경우 각형 또는 판상의 큰 입자와 미세한 입자들도 이루어져 있지만 밀링한 시료들은 응집이 일어나 표면적이 작은 구형에 가까운 형태로 이행하기 때문에 비표면적이 큰 차이가 없는 것으로 이해된다. 한편 0.6598 wt%이었던 원시료의 산소량은 5시간 밀링한 비정질 분말은 0.8875 wt%로 약간 증가를 나타냈다.

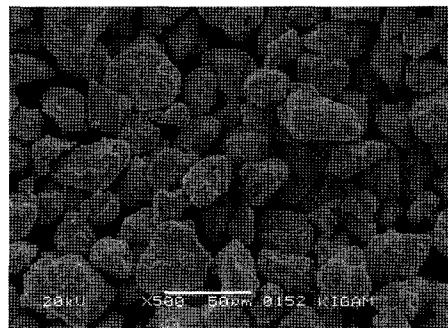
그럼 2는 Zr₅₇V₃₆Ti₇합금분말의 밀링시간에 따른 상변화의 XRD결과를 나타내고 있다. Zr-V 2원상태도

**Fig. 2. XRD patterns of Zr₅₇V₃₆Ti₇ alloy according to milling time.**

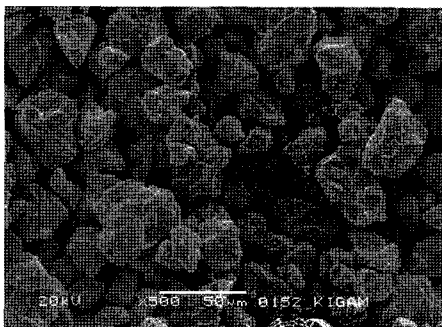
에서 약 1573K에서 Liquid→ZrV₂+bcc-Zr의 공정반응(Eutectic Reaction)이 있으며, 1050K에서 bcc-Zr→ZrV₂+hcp-Zr의 공석반응(Eutectoid Reaction)이 있



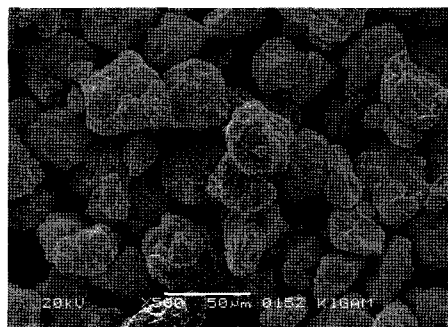
Alloy powder



Milling for 1hr.



Milling for 3hrs.



Milling for 5hrs.

Fig. 3. SEM images of Zr₅₇V₃₆Ti₇ alloy and milled powders.

다. 본 실험에 사용한 원료분말은 그림에서 보는 바와 같이 AB₂형 Laves상 및 Hexagonal α -Zr 고용체상으로 구성되어 있으며, AB₂형 Laves상은 Cubic-Zr(V, Ti)₂로서 본래 Hexagonal-ZrV₂에 Ti가 첨가되면 Cubic으로 변화한다. 한편 유성 불밀을 이용하여 5시간 정도 밀링하면 비정질 상으로 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 10~40 μm 이하로 분쇄되며 이후 시간이 경과함에 따라서 응집이 일어난다. 5시간이상 밀링하면 분쇄된 미세입자들이 응집하여 구형에 가까운 형태를 나타내게 되는데, 직경이 20~60 μm 정도로 균일한 형태를 지니고 있다.

그림 4는 5시간 밀링 하여 비정질화한 분말의 열분석에 의한 결정화과정을 나타낸 것이다. Zr₅₇V₃₆Ti₇ 비정질상은 약 756K에서 결정화가 이루어진다. 그림 5는 그림 4에서의 결정화 과정의 XRD결과를 나타내고 있다. 본 합금의 활성화 온도(그림 7참조)인 473K이상의 온도에서(473K(a), 573K(b), 623K(c), 673K(d), 773K(e)) 결정화 거동을 조사한 결과, 473K(a)~623K(c)에서는 Am_o→Nano-Zr(Supersaturated solid solution)+Am_o상태이며, 673K이상(d-e)에서는 Am_o→cubic-Zr(V, Ti)₂ + hcp-Zr(Supersaturated solid solution)→hcp-Zr+cubic-compound의 2개 반응이 동시에 일어난다.

그림 6은 XRD결과로부터 본 합금에서 회절강도가

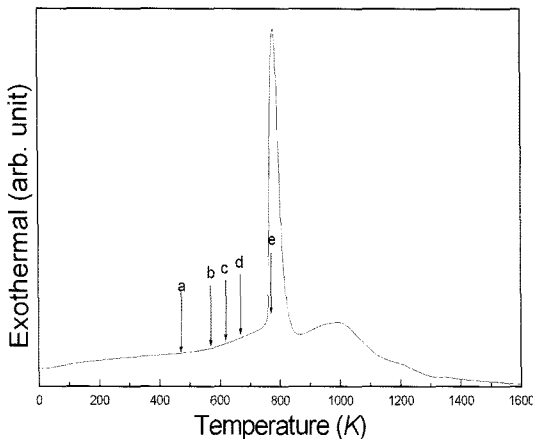


Fig. 4. Crystallization behavior of amorphous Zr₅₇V₃₆Ti₇ alloy by differential thermal analysis (DTA).

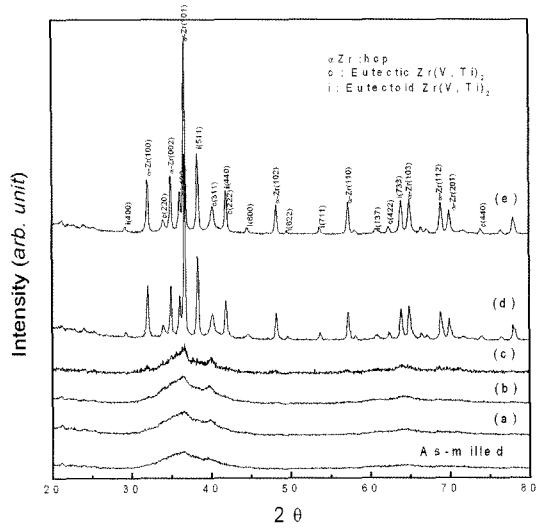


Fig. 5. XRD patterns according to crystallization of amorphous Zr₅₇V₃₆Ti₇ alloy.

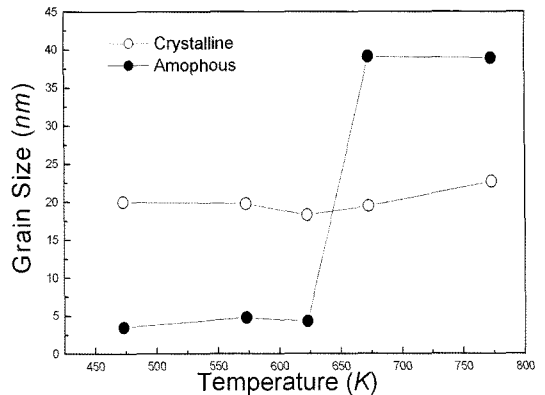


Fig. 6. Changes of grain sizes according to activation temperature for crystalline and amorphous Zr₅₇V₃₆Ti₇ alloys.

가장 큰 Zr(101) peak를 이용하여 Scherrer식에 의해 비정질 상의 결정화 과정의 온도변화에 따른 결정립 크기 변화와 결정분말의 활성화 가열 온도에 따른 결정립 크기 변화를 비교한 결과이다. 623K까지는 비정질 상 기지에 5nm이하의 α -Zr 고용체상이 석출하지만, 673K이상에서는 급격한 결정화가 이루어져 약 38~70 nm의 α -Zr 고용체상과 cubic-Zr(V, Ti)₂ 상으로 성장한다. 한편 결정분말은 약 17~21 nm의 결정입도로 모든 온도 범위에 걸쳐서 거의 일정한 값을 나타내고 있다.

그림 7은 결정 분말과 비정질 분말의 각각의 활성화 온도에서 10분간 유지한 후 도달 압력을 측정할

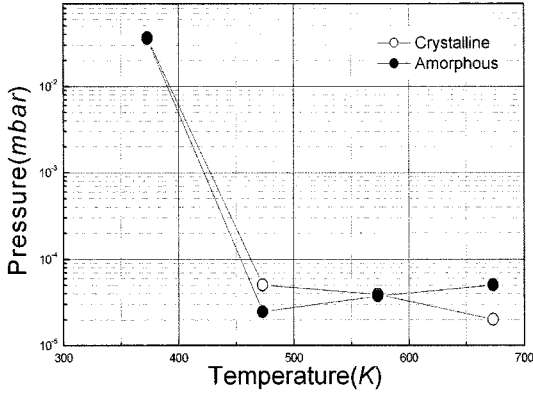


Fig. 7. Activation temperatures of crystalline and amorphous $Zr_{57}V_{36}Ti_7$ alloys.

결과이다. 활성 금속으로 구성되어 있는 게터합금분말의 표면은 대기에 노출 될 경우 산소 등의 가스에 의해 산화물 또는 가스 흡착되어 있어 가스의 흡수 반응이 일어날 수 없다. 활성화 온도는 내부 확산 등에 의해서 표면 피복층이 제거 되어 금속 표면이 드러나서 활성가스를 흡수하기 시작하는 온도를 말한다. 이 그림의 결과에서 볼 수 있듯이 결정분말과 비정질 분말들은 약 473K에서 활성화하기 시작한다. 즉 표면의 산소 등의 흡착 가스가 제거 되어 금속 표면이 생겨서 챔버 내의 잔류 가스와의 접촉면이 증가 하였다는 것을 의미한다. 또한 결정 분말과 비정질 분말의 활성화 온도는 거의 차이가 없으며, 특히 비정질 상의 활성화가열에 의한 결정화과정이 활성화 온도에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다.

그림 8은 결정 분말과 비정질 분말의 활성화 온도에 따른 초기 수소흡수속도 변화를 나타내고 있다. 식(1)으로부터 얻어진 흡수속도는 게터의 용량단위로 통용되는 분말 압분체 표면적당 흡수속도(Sorption Rate)로 나타냈다. 활성화 처리온도473~623K의 범위에서는 결정 분말보다 비정질 분말의 수소흡수속도가 높은 값을 나타냈다. hcp-Zr 결정과 cubic-Zr(V, Ti)₂로 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, Ti)₂등의 화합물상은 활성화 온도를 저하시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.²¹⁾ 이러한 활성화 과정은 금속분말 표면의

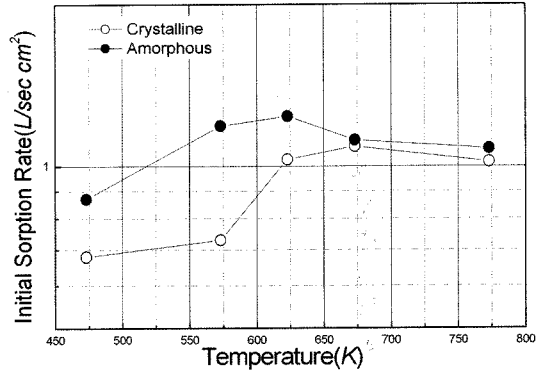


Fig. 8. Changes of hydrogen sorption rates according to activation temperature of crystalline and amorphous $Zr_{57}V_{36}Ti_7$ alloys.

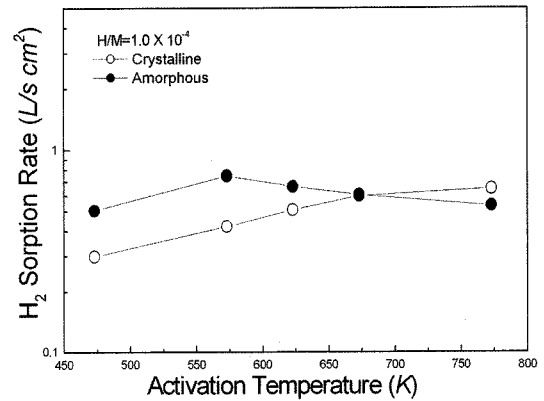


Fig. 9. Changes of hydrogen sorption rate according to activation temperature of crystalline and amorphous $Zr_{57}V_{36}Ti_7$ alloys at constant sorption capacity.

산소의 내부확산에 의한 것으로 알려져 있다.²²⁻²³⁾ 그림 5와 6에서 설명한 바와 같이 473~623K의 온도 범위에서는 비정질상이 결정화 초기 단계로서 비정질 기지에 약 5 nm이하의 미세한 α -Zr 고용체상이 석출한 상태로서 표면 활성화정도와 입자 내부로의 확산속도를 증가시키기 위한 조건, 즉 입체표면적의 증가, 비정질화정도 등의 적절한 조화가 이루어졌기 때문으로 생각된다.

그림 9는 일정한 수소흡수량($H/M=1.0 \times 10^{-4}$)에서 결정분말과 비정질 분말의 활성화 온도에 따른 수소 흡수 속도변화를 나타내고 있다. 비정질 분말이 경우 473~623K 온도 범위에서는 비정질 분말의 수소 흡수속도가 결정 분말에 비하여 높은 값을 나타내고 있다. 하지만 673K이상에서는 결정분말의 흡수속도가

지속적으로 증가하지만 비정질 분말은 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 비정질 분말의 경우 나노 결정립 형성에 의한 입계증가에 따른 트랩 사이트 증가와 결정상에 비하여 수소가 채워질 수 있는 site가 많은 비정질상이 잔존하여 수소 흡수용량 (absorption capacity)이 증가하는 것으로 생각된다.¹⁶⁾ 하지만 673K 이상에서는 비정질 분말은 결정성장에 따른 입계감소로 인하여 흡수속도가 감소하는 반면, 결정 분말의 결정크기는 거의 변화가 없는 반면, 온도 상승으로 인한 표면 산소 제거율 증가에 의하여 흡수속도는 지속적으로 증가하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Zr₅₇V₃₆Ti₇ 합금을 불필을 이용하여 비정질상의 결정화를 통한 게터 특성변화를 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다

1) 유성 불필을 이용하여 5시간 밀링하면 비정질단상으로 전이한다.

2) 비정질 상을 473~623K까지 결정화하면 5 nm 이하의 α -Zr 고용체상이 석출하고, 673K 이상에서는 약 38~70 nm의 α -Zr 고용체상과 cubic-Zr(V, Ti)₂ 상으로 성장한다. 한편 결정분말은 약 17~21 nm의 결정 입도로 모든 온도 범위에 걸쳐서 거의 일정한 값을 나타내고 있다.

3) 활성화 처리온도 473~623K의 범위에서는 결정 분말보다 비정질 분말의 수소흡수속도가 높은 값을 나타냈다.

4) 일정한 수소흡수량($H/M=1.0 \times 10^{-4}$)에서 비정질 분말이 경우 473~623K 온도 범위에서는 비정질 분말의 수소 흡수속도가 결정 분말에 비하여 높은 값을 나타내지만 673K 이상에서는 결정분말의 흡수속도가 지속적으로 증가하고, 비정질 분말은 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다

참고문헌

1. K. Derbyshire: Solid State Technol., **37** (1994) 55.

2. Kenji Ichimura, Naoya Inoue, Kuniaki Watanabe and Toyosaburo Takeuchi: J. Vac. Sci. Technol., **A2** (1984) 1341.
3. C. Benvenuti and P. Chiggiato: J. Vac. Sci. Technol., **A14** (1996) 1341.
4. B. Ferrario, A. Figini and M. Borghil: Vacuum, **35** (1984) 13.
5. Surya Parkash Garg, Earl A Gulbransen and P Vijden-dranl: Vacuum, **40** (1990) 275.
6. C. Benvenuti: Vacuum, **44** (1993) 511.
7. H. F. Dylla, J. Cecchi and M. Ulrickson: J. Vac. Sci. Technol., **18**(3) (1981) 1111.
8. C. Boffito, B. Ferrario P. Della Porta and L. Rosail: J. Vac. Sci. Technol., **18** (1981) 1117.
9. R. J. Knize, J. L. Cecchi and H. F. Dylla: J. Vac. Sci. Technol., **20** (1982) 1135.
10. Kenji Ichimura, Naoya Inoue, Kuniaki Watanabe and Toyosaburo Takeuchi: J. Nuclear Materials, **128** (1984) 876.
11. J. S. Park, D. J. Lee, D. S. Kil and W. B. Kim: J. the Korean Society for Geosystem Engineering., **41** (2004) 496.
12. J. S. Park, C. Y. Suh and W. B. Kim: Korean J. of Materials Research, **15** (2005) 388.
13. Y. Iijima and K. Hirano: Bull. JIM **14** (1975) 599.
14. J. O. Strom-Olsen, Y. Zhao, D. H. Ryan, Y. Huai and R. W. Cochrane: J. Less-Common Met. **172-179** (1991) 922.
15. X. G. Li, T. Otahara, S. Takahashi, T. Shoji. H. M. Kimura and A. Inoue: J. of Alloys and Compounds, **297** (2000) 303.
17. K. Cheistmann: Surf. Sci. Rep. **9** (1988) 1.
18. D. J. Lee, W. Kim, S. R. In, J. Y. Im and K. B. Kim: J. the Korean Vacuum Society, **14** (2005) 1.
19. W. B. Kim, D. J. Lee, J. S. Park, C. Y. Suh and J. C. Lee: Korean J. of Materials Research, **15** (2005) 79.
20. S. R. In, M. Y. Park and K. S. Jung: J. the Korean Vacuum Society, **13** (2004) 47.
21. M. M. Gunter, D. Herein, R. Schumacher, G. Weinberg and R. Schogl, J. Vac. Sci. Technol., **A16** (1998) 3526.
22. B. Ferrario: Vacuum, **47** (1996) 363.
23. W. V. Lampert, K. D. Rachocki, B. C. Lamartine and T. W. Haas: J. Vac. Sci. Technol. **18** (1981) 1121.