

플라즈마 아크 방전법에 의한 Zr계 나노분말 제조

이길근* · 김경주 · 박제신^a

부경대학교 신소재공학부, ^a한국지질자원연구원 자원활용소재연구부

Synthesis of Zirconium-Based Nanopowder by the Plasma Arc Discharge Process

Gil-Geun Lee*, Kyong-Ju Kim and Je-Shin Park^a

Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University,
San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

^aDivision of Minerals and Materials Processing, Korea Institute of Geoscience and
Minerals Resources, Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

(Received January 31, 2007; Accepted February 21, 2007)

Abstract The present study was focused on the synthesis of a zirconium-based alloyed nanopowder by the plasma arc discharge process. The chemical composition, phase structure, particle size and hydrogen sorption property of the synthesized powders under various synthesis conditions were analyzed using XRF, XRD, SEM, XPS and the ASTM-F798 method. The chemical composition of the synthesized Zr-V-Fe-based powders approached that of the raw material with an increasing hydrogen fraction in the powder synthesis atmosphere. The synthesized $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ powder consist of a mixed phase structure of the Zr, ZrH_2 , FeV and $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ phases. This powder has an average particle size of about 20 nm. The synthesized $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ nanopowder showed getter characteristics, even though it had a lower hydrogen sorption speed than the $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ getter powder. However, the synthesized Zr nanopowder with an average particle size of 20 nm showed higher hydrogen sorption speed than the $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ getter powder.

Keywords : Nanopowder, Zirconium, Getter, Gas sorption, Plasma arc discharge

1. 서 론

나노분말의 제조법으로는 크게 액상법, 기상법, 고상법으로 대별할 수 있다.¹⁾ 그 중에서 기상법은 고체 혹은 액체의 원료를 증기화시켜 과포화된 증기상의 원소들을 응축, 성장시켜 나노분말을 제조하는 방법으로 대량생산이 상대적으로 용이하여 액상법과 함께 많은 연구가 진행되고 있다. 원료를 증기화시키기 위한 에너지원으로는 저항열, 플라즈마, 레이저 등이 사용되고 있다. 플라즈마 아크 방전법은 직류전류를 전원으로 한 아크 플라즈마를 열원으로 하여, 고체원료를 용해, 증기화시켜 금속, 세라믹 혹은 이들의 복합

분말을 제조하는 방법이다.²⁻⁷⁾ 일반적으로 용융된 고체의 증기화 정도는 고체 원료를 구성하는 원소들의 평형 증기압에 의존하고, 원소의 융점이 높을수록 낮은 평형 증기압을 나타낸다.⁸⁾ 따라서 다원계 합금을 고체 원료로 사용하여 플라즈마 아크 방전법에 의하여 다원계의 합금 나노분말을 제조하기 위해서는 원료를 구성하는 각 원소들의 증기화 정도를 엄밀하게 제어하여야 한다. 그러나, 다원계 합금을 구성하는 개개 원소들의 증기압을 독립적으로 제어하여, 고체 원료의 합금조성과 동일한 합금조성을 가지는 증기상을 제조하는 것은 매우 어려울 것으로 판단된다. 따라서 플라즈마 아크 방전법에 의한 나노분말의 제

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-51-620-1664; E-mail : gglee@pknu.ac.kr]

조에 관한 연구는 대부분 순수 금속 혹은 단순 화합물들의 합성에 국한되어져 왔다.^{4,7)}

한편, 지르코늄(Zr)계 합금분말은 수소저장 및 진공부품의 게터재로서 주목을 받고 있다.^{9,12)} 수소저장 합금은 청정 에너지인 수소의 안정적 활용에 이용되고, 게터재는 진공부품의 화학적 배기(chemical pumping)에 이용되고 있다. 이들 지르코늄계 합금분말은 Zr-V-Fe, Zr-Ti-V, Zr-Al-Ni 등의 다원계 합금으로서 가스 흡수성이 중요한 특성으로 요구되고 있다. 일반적으로 이들 합금 분말들은 용해+수화물화+분쇄/밀링+탈수소화 공정으로 구성된 수소화-탈수소화 방법(HDH; hydride-dehydride method)으로 제조되고 있다. 현재 이 방법으로 제조된 지르코늄계 합금분말의 가스 흡수 특성 향상을 위하여 합금 원소의 영향 및 기계적 밀링 효과에 대한 연구들이 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁵⁾ 그러나 분쇄/밀링 공정은 입자의 크기를 1 μm 이하로 미세화 시키는 데 어려움이 있다. 분말 입자의 가스 흡수특성은 조성, 결정구조, 입자의 크기, 형상, 비표면적 및 표면 산화물 등에 크게 의존한다. 10~100 nm의 입자크기를 가지는 지르코늄계 합금 나노분말은 입자들이 가지는 높은 비표면적에 의해 우수한 가스 흡수특성을 나타낼 것으로 기대된다. 그러나, 게터재로서의 활용을 위한 지르코늄계 합금 나노분말의 제조 및 특성평가에 대한 연구는 아직 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 플라즈마 아크 방전법으로 다원계의 Zr계 합금 나노분말의 제조를 시도함과 동시에 제조된 분말의 특성을 분석하여, 게터용 Zr계 합금 나노분말의 제조에 플라즈마 아크 방전법의 적용 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

그림 1에 플라즈마 아크 방전법을 이용한 나노 분말 제조 장치의 개략도를 나타내었다. 장치는 기본적으로 크게 진공 챔버, 텅스텐 음극, 동 양극, 가스 공급부 및 직류 전원부로 구성되어 있다. 원료로는 직경 20 mm의 버튼형상의 순수 Zr과 $\text{Zr}_{57}\text{V}_{36}\text{Fe}_7$ 합금을 사용하였다. 진공 챔버를 1×10^{-5} Torr로 진공 배기한 후에 아르곤/수소의 혼합가스를 300~500 Torr로 주입하였다. 그 후 동 양극위에 놓여진 버튼형상의 원료와 텅스텐 음극사이에 직류전류 180 A,

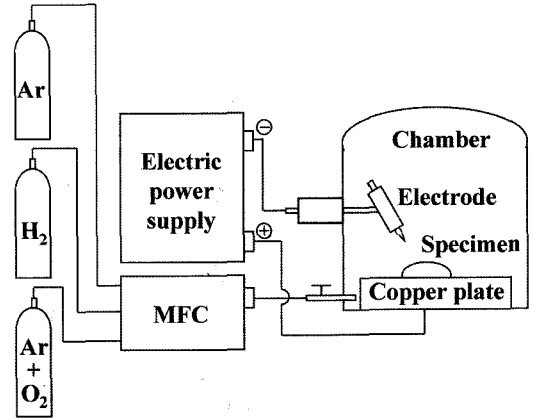


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for producing nanopowders by the plasma arc discharge process.

전압 16~25 V의 아크 플라즈마를 발생시켰다. 이때 아르곤 : 수소의 혼합비는 6:4~5:5의 범위에서 변화시켰다. 아크 플라즈마에 의해 용융된 고체 원료로부터 발생된 금속 증기를 응축시켜 나노크기의 분말입자를 합성하였다. 합성된 분말입자는 아르곤/산소의 혼합가스 분위기에서 10시간 동안 안정화 처리를 한 후에 챔버에서 채취하였다. 합성된 Zr계 분말의 조성, 결정구조, 입자크기 및 표면특성 등을 XRF, XRD, FE-SEM, XPS를 이용하여 분석하였다. 또한 합성된 Zr계 분말은 2000 kgf/cm²의 성형압력으로 직경 10 mm의 원주형으로 성형하여, ASTM-F798에 규정된 방법¹⁶⁾으로 자체 제작된 평가 장치를 이용하여 수소 흡수특성을 조사하였다.

분말의 흡수특성은 오리피스법을 이용하였으며, 이미 알고 있는 컨덕턴스 값과 시료실과 기체 도입부의 압력 차이를 측정하여 분말의 수소에 대한 흡수 속도(sorption speed)와 흡수량 (sorption quantity)을 식 (1), (2)를 이용하여 계산하였다.

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

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

여기서 Q는 흡수량, S는 흡수속도, C_0 는 오리피스의 컨덕턴스, P_1 는 기체 도입부의 압력, P_2 는 시료실의 압력, P_{10} 는 기체 도입 직전의 기체 도입부의 압력, P_{20} 는 기체 도입 직전의 시료실의 압력을 나타낸다. 흡수특성 평가의 자세한 방법은 다른 논문에 기술하였다.¹⁷⁾

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 다원계 Zr계 합금 원료로부터 플라즈마 아크 방전법을 이용하여 다원계 Zr계 합금 나노 분말의 제조 가능성을 검토하기 위하여, 분말 제조 공정 변수 중에서 분말의 조성에 크게 영향을 미칠 것으로 생각되는 챔버압력과 아르곤/수소 혼합 가스 중의 수소 분율을 변화시켜 Zr계 합금 나노분말의 제조를 검토하였다. 그림 2에 $Zr_{37}V_{36}Fe_7$ 을 원료로 하여 챔버압력 및 아르곤/수소 혼합 가스 중의 수소 분율을 변화시켜 제조된 Zr-V-Fe계 분말의 조성 분석 결과를 나타내었다. 분말의 조성분석에는 XRF를 이용하였으며, Zr, V, Fe 원소를 대상으로 하여 분석하였다. 아르곤/수소 혼합가스 중의 수소 분율이 40%이고 챔버내 압력이 300 Torr인 조건에서 제조된 분말의 경우에는 약 $Zr_{16}V_{48}Fe_{36}$ 의 조성을 나타내

었다. 수소 분율이 40%로 일정하고 챔버 압력이 300 Torr에서 500 Torr로 증가하면 제조된 분말의 조성은 $Zr_{11}V_{40}Fe_{49}$ 로 변화하여, 상대적으로 Fe의 함량이 증가하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 용융된 금속 원소가 증기화되는 정도는 주어진 온도에서의 이들 금속 원소들의 평형증기압에 의존하고, 평형 증기압이 큰 원소일수록 쉽게 증기화되는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 또한 금속 원소가 낮은 용점을 가질수록 상대적으로 높은 평형 증기압을 나타낸다. Zr, V, Fe 원소의 용점은 각각 1852°C, 1900°C, 1536°C로, Fe가 상대적으로 가장 낮은 용점을 가진다. 따라서 $Zr_{37}V_{36}Fe_7$ 조성의 금속 용탕내에 존재하는 Zr, V, Fe 중에서 Fe가 가장 쉽게 증기화될 것으로 판단된다. 한편 증기압에 미치는 분위기 압력의 영향은 저용점 원소의 경우가 고용점 원소의 경우보다 상대적으로 현저하게 나타날 것으로 생각된다. 따라서 그림 2와 같이 합성된 Zr-V-Fe계 분말의 조성은 상대적으로 저용점 원소인 Fe의 함량이 높게 나타났으며, 분위기 압력의 변화에 따라 Fe 함량의 변동 폭이 크게 나타난 것으로 판단된다.

챔버내 압력을 300 Torr로 일정하게 하고 아르곤/수소 혼합 가스 중의 수소 분율을 40%에서 50%로 증가시킨 경우에는 제조된 분말의 조성은 약 $Zr_{16}V_{48}Fe_{36}$ 에서 약 $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 으로 변화하였다. 수소 분율 50%에서 제조된 $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 조성의 분말은 수소 분율 40%에서 제조된 $Zr_{16}V_{48}Fe_{36}$, $Zr_{11}V_{40}Fe_{49}$ 조성의 분말들과는 달리 Zr, V, Fe 순으로 원소 함량이 높았으며, 원료 합금의 조성인 $Zr_{37}V_{36}Fe_7$ 에 가장 근접한 조성을 나타내었다. 따라서 수소 분율 50%의 경우에는 수소 분율 40%의 경우와는 달리 용탕내에 존재하는 금속 원소들의 증기화 거동이 전술한 원소들의 용점(혹은 증기압)에 크게 의존하지 않는 것을 알 수 있다.

일반적으로 가스 분위기에서 금속을 용해하면 분위기 중에 존재하는 가스 성분은 단(單) 원자상태로 금속 용탕에 용해되고, 가스 성분의 용해도는 Sievert 법칙에 의해 그 성분의 분위기 가스 중의 분압에 의존한다.¹⁸⁾ 수소와 같은 분자상태의 가스는 플라즈마에 의해 단 원자상태로 해리된다.^{19,20)} 해리된 단원자들은 플라즈마로 용해된 용탕 중에서 플라즈마 직하의 온도가 가장 높은 부분을 통하여 용탕내로 급격하게 용해된다. 용탕내로 용해된 원자들은 플라즈마

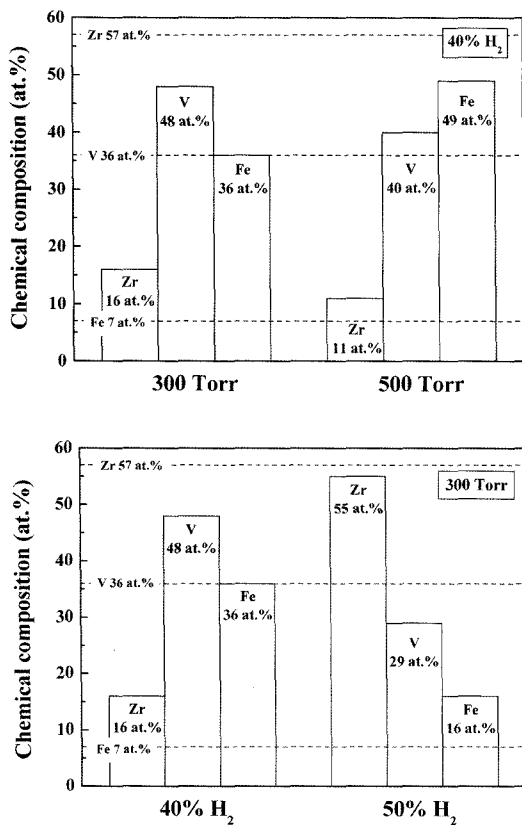


Fig. 2. Effects of chamber pressure and hydrogen fraction in the powder synthesis atmosphere on the chemical composition of the synthesized Zr-V-Fe-based powder.

직하의 용탕보다 온도가 상대적으로 낮은 주변부의 용탕으로 확산되고, 이 주변부의 가스 용해도는 평형 용해도 보다 높은 용해도를 가지는 과포화 상태가 된다. 용탕내의 가스 성분의 평형 용해도를 유지하기 위하여, 단 원자상태로 용탕내로 용해된 가스 원자들은 용탕과 분위기의 경계부에서 분자상태로 재결합하여 분위기 내로 다시 방출된다. 이 방출되는 가스 분자는 금속 용탕의 증기를 포함하게 된다. 따라서 플라즈마 아크 방전 공정에 있어서 분말 합성 분위기 가스 중에 존재하는 수소분자는 이들의 금속 용탕으로의 용해-방출작용에 의해 금속 용탕으로부터의 금속 증기의 발생을 조장하게 된다.^{6,7,20)} 이와 같은 수소분자의 증기발생 조장작용은 Sievert 법칙에 의해 분말 합성 분위기 중의 수소 분율이 증가할수록 증가한다. 수소의 조장작용에 의한 금속 용탕의 증기화 거동은 금속 용탕을 구성하는 원소들의 용점(혹은 증기압)에 의존하지 않는 강제적인 거동이다. 따라서 높은 수소 분율에서 제조된 Zr-V-Fe계 합금 분말의 경우가 고용점 원소인 Zr, V의 함량이 높고, 사용한 원료 합금의 조성치에 가장 가까운 조성을 나타낸 것은 이러한 수소 분자의 강제적인 증기화 작용에 의한 것으로 판단된다.

이상과 같이 Zr-V-Fe계 합금분말의 조성 제어를 위해 본 연구에서는 플라즈마 아크 방전 공정의 공정변수인 챔버내 압력과 분말 합성 분위기 가스 중의 수소 분율을 변화시켰다. 금속 원소들의 자발적 증기화 거동에 큰 영향을 미칠 것으로 생각되는 챔버내 압력의 조정만으로는 구성원소인 Zr, V, Fe의 용점 차이에 의해 목적조성과 동일한 조성을 가지는 Zr-V-Fe계 합금분말의 합성이 어려움을 알았다. 또한 수소 분자의 강제적 증기화 작용을 이용함으로써 구성 원소들의 용점 차이에서 발생하는 문제점을 극복하고 목적조성과 동일한 조성을 가지는 Zr-V-Fe계 합금분말의 제조 가능성이 있음을 알았다. 그러나 본 연구에서 제조된 Zr-V-Fe계 합금분말 중에서 목적조성에 가장 가까운 조성을 가진 합금분말은 $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 으로 목적조성 $Zr_{57}V_{36}Fe_{7}$ 과는 다른 조성을 나타내었다. Zr-V-Fe계 합금 분말의 게터특성은 조성과 결정구조에 크게 의존하므로, Zr-V-Fe계 합금 나노분말의 제조에 있어서도 조성의 엄밀한 제어가 중요한 것으로 생각된다. 그러나 본 연구에서는 플라즈마 아크 방전 공정에 의한 게터용 Zr계 합금 나노분말의 제조가

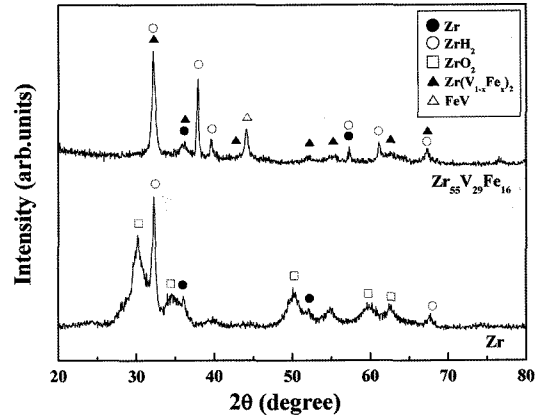


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the synthesized pure Zr and $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ powders.

능성을 검토하기 위하여, 조성제어의 문제점이 남아 있음에도 불구하고 제조된 Zr계 합금분말의 특성을 분석하고자 하였다.

그림 3에 플라즈마 아크 방전법에 의해 챔버압력 300 Torr, 수소분율 50%에서 제조된 순수 Zr 분말과 $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 분말의 X선 회절패턴을 나타내었다. 순수 Zr 분말은 Zr, ZrH_2 , ZrO_2 의 회절피크를 나타내었으며, $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 분말은 Zr, ZrH_2 , FeV, $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ 의 회절피크를 나타내었다. Zr-V-Fe계 분말을 게터재로 사용하기 위해서는 높은 가스 흡수능과 낮은 활성화 처리 온도가 요구된다. 게터의 활성화 처리는 게터분말이 진공기내에 존재하는 활성가스와 반응하여 활성가스를 흡수할 수 있도록 분말에 청정 표면을 형성시키는 것을 의미한다.⁹⁾ Zr-V-Fe계 게터 분말의 경우에 활성화처리는 게터 분말을 가열하여 분말 표면에 존재하는 산소를 분말 내부로 체적확산시킴으로써 이루어진다. 이 활성화 처리과정은 처리온도와 시간에 의존하며, 게터의 실용화를 위해서는 낮은 활성화 처리 온도가 요구된다. 일반적으로 Zr-V-Fe계 게터재에 있어서 금속간화합물($Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$, ZrV_2 등)이 활성화 온도를 감소시키고, α -Zr이 가스를 흡수하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.^{9,21)} 따라서 Zr-V-Fe계 게터재의 제조를 위해서는 α -Zr과 금속간화합물이 혼합된 상구조를 얻는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서 제조된 $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 분말은 Zr과 $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ 이 혼합된 상구조를 나타내어, 게터특성의 발현이 가능할 것으로 기대된다.

그림 4에 제조된 순수 Zr 분말과 $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 분

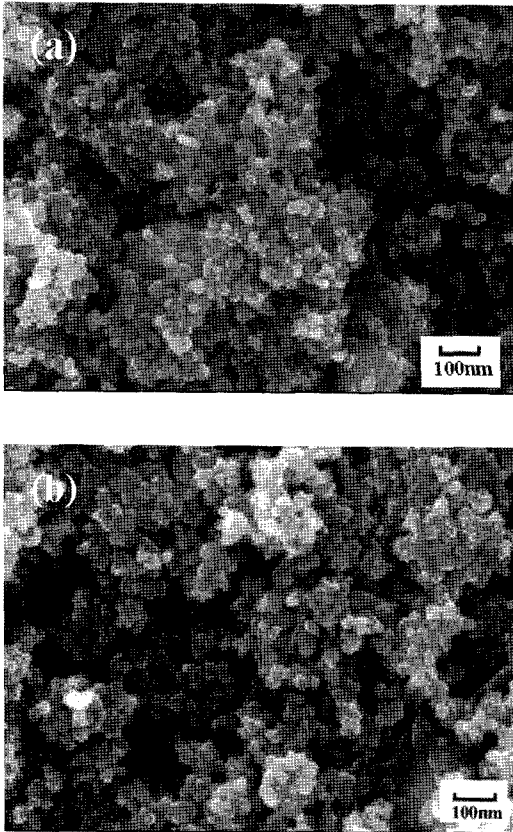


Fig. 4. FE-SEM micrographs of the synthesized (a) pure Zr and (b) $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ powders.

말의 FE-SEM 사진을 나타내었다. 두 분말 모두 약 20 nm의 입자크기를 가지는 입자들이 응집되어 있는 것을 알 수 있으며, 조성에 따른 입자크기 및 형상의 큰 차이는 관찰할 수 없었다. 합금분말($Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$)의 경우에는 개개 입자들의 조성, 상구조의 규명을 위해서 추후 입자 개개에 대한 분석이 필요할 것으로 생각되나, 플라즈마 아크 방전법에 의해 나노크기의 Zr계 합금 분말의 제조가 가능함을 알 수 있다. 순수 Zr 분말의 경우 비표면적은 약 7.531×10^3 m²/kg, 산소농도는 약 8.365 wt.%였으며, $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 분말의 경우 비표면적은 약 7.334×10^3 m²/kg, 산소농도는 약 3.487 wt.% 였다.

표 1에 제조된 순수 Zr 분말과 $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 분말의 표면을 XPS 분석한 결과를 나타내었다. 결합에너지의 분석은 Zr 3d5/2, Zr 3d3/2, V 2p3/2, Fe 2p3/2를 대상으로 하였으며, 측정된 피크의 분리 및 분석은 Gaussian 함수에 기초하였다. 그림 5에 순수

Table 1. Summary of the identified phases in the XPS peaks of the synthesized pure Zr and $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ powders

Level	Identified phases	
	Pure Zr powder	$Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ powder
Zr3d5/2, Zr3d3/2	Zr, ZrO ₂ , O ₂ /Zr	Zr, (Fe _{0.9} V _{0.1}) ₂ Zr, O ₂ /Fe ₂₄ Zr ₇₆ , O ₂ /V ₂ Zr, O ₂ /Zr
V2p3/2		V ₂ O ₃ , V ₂ O ₄
Fe2p3/2		Fe, Fe ₃ O ₄ , Fe(OH)O

Zr 분말의 경우에 XPS의 피크를 분석한 예를 나타내었다. 순수 Zr 분말의 경우 약 181.3 eV에서 Zr의 피크, 약 182.1 eV에서 ZrO₂의 피크, 약 184.6 eV에서 O₂/Zr의 피크가 관찰되었다. $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 분말의 경우에는 Zr(Fe_{0.9}V_{0.1})₂Zr, O₂/Fe₂₄Zr₇₆, O₂/V₂Zr, O₂/Zr, V₂O₃, V₂O₄, Fe, Fe₃O₄ 및 Fe(OH)O의 피크가 관찰되었다. 이 중에서 O₂/Fe₂₄Zr₇₆, O₂/V₂Zr 및 O₂/Zr는 비화학양론조성의 산화물을 의미한다. XPS 피크에서 관찰된 산화물 상들은 순수 Zr 분말의 ZrO₂ 상을 제외하고는 그림 3의 X선 회절피크에서는 관찰되지 않았다. 일반적으로 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 금속분말은 순수 금속 상을 가지는 중심부 (core)와 중심부를 에워싸고 있는 산화물 상으로 구성된 외피부(shell)로 구성된 shell-core 구조를 가지는 것으로 알려져 있다.^{2,6,7} 외피부의 두께는 수 nm 범위로서 분말 합성조건에 의존한다. 본 연구에서 제조된 Zr계 나노분말들도 이와 같은 shell-core 구조를 가질 것으로 생각되고, XPS 분석에서 관찰된 산화물 상들이 외피부를 이루고 있을 것으로 생각된다

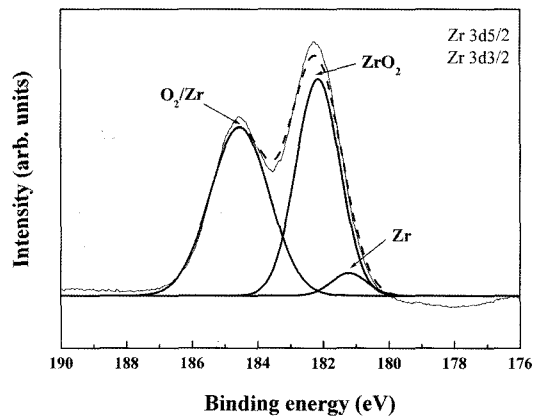


Fig. 5. Analysis results on the XPS peaks of the synthesized pure Zr nanoparticles.

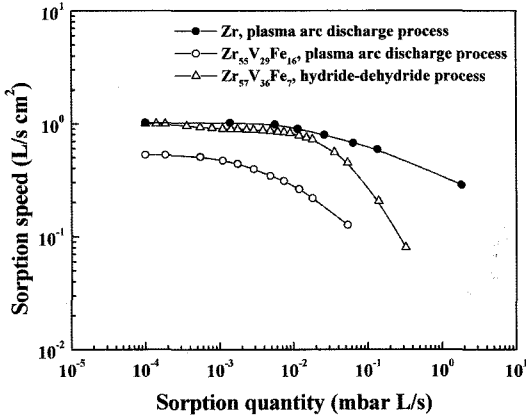


Fig. 6. Change in the hydrogen sorption speed of the synthesized pure Zr and $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ nanopowders versus sorption quantity.

다. 또한 X선 회절 피크에서 이들 산화물 상들이 관찰되지 않은 것은 이들 산화물 상들로 구성된 외 피부의 두께가 매우 얇기 때문으로 생각된다.

그림 6에 제조된 순수 Zr 나노분말과 $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 합금 나노분말의 수소에 대한 흡수속도와 흡수량과의 관계를 나타내었다. 수소 흡수속도는 $450^{\circ}C$ 의 1×10^{-9} Torr의 진공도에서 10분간 활성화 처리를 한 후에 측정하였다. 비교를 위하여 수소화-탈수소화(HDH)법으로 제조된 $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 게터 분말²²⁾의 수소 흡수특성을 나타내었다. 이 분말은 본 연구에서 사용된 원료와 같은 조성을 가지며, 입자크기는 약 10 μm , 비표면적은 약 0.496×10^3 m^2/kg , 산소농도는 약 0.798wt.%를 가진다. 흡수량 1×10^{-4} mbarL/s에서 순수 Zr 나노분말과 $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 합금 나노분말은 각각 약 0.99 L/scm², 약 0.57 L/scm²의 수소 흡수속도를 나타내었으며, $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 게터분말은 약 0.98 L/scm²의 수소 흡수속도를 나타내었다. 본 연구에서 제조된 $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 합금 나노분말은 비교재인 $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 게터 분말보다 낮은 흡수특성을 나타내었으나, 순수 Zr 나노분말은 비교재인 $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 게터 분말보다 높은 흡수특성을 나타내었다.

일반적으로 게터재의 흡수속도는 산소농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타낸다.^{15,22)} 비교재로 사용한 $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 게터 분말의 경우 산소농도가 0.798wt.%에서 3.312wt.%로 증가함에 따라 1×10^{-4} mbarL/s의 흡수량에서 흡수속도가 약 0.98 L/scm²에

서 약 0.7 L/scm²으로 감소하였다. 따라서 본 연구의 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 합금 나노분말이 $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 게터 분말보다 약 1/2 정도 낮은 흡수특성을 나타내는 것은 높은 산소함량과 조성 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 한편 순수 Zr 나노분말은 높은 산소함량에도 불구하고 $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 게터 분말보다 높은 흡수속도를 나타내었다. 이것은 Zr, V, Fe 원소 중에서 수소 흡수능이 가장 큰 Zr의 높은 상대적 양과 입자크기의 미세화에 기인하는 것으로 생각된다. 이와 같이 플라즈마 아크 방전법에 의해 제조된 순수 Zr 나노분말 및 다원계의 Zr-V-Fe계 합금 나노분말은 게터재의 특성인 가스(수소) 흡수특성을 나타내었다.

한편 게터재의 게터특성은 가스 흡수거동과 활성화 거동에 의해 결정되므로, 본 연구의 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 Zr계 나노 분말의 실용화를 위해서는 활성화 거동에 대한 연구가 추후에 진행되어야 할 것으로 판단된다. 또한 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 순수 Zr 나노분말 및 Zr-V-Fe계 합금 나노분말의 가스 흡수특성을 향상시키기 위해서는 조성 제어, 표면 산화물 제어 및 입자크기 제어 등에 관한 연구도 추후에 진행되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

플라즈마 아크 방전법으로 다원계의 Zr계 합금 나노분말의 제조를 시도함과 동시에 제조된 합금분말의 특성을 분석하여, 게터용 Zr계 합금 나노분말의 제조에 플라즈마 아크 방전법의 적용 가능성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 플라즈마 아크 방전법으로 합성된 Zr-V-Fe계 합금 분말은 초기 원료 합금의 조성과 다른 조성을 나타내었으며, 제조된 합금 분말의 조성은 챔버압력 및 분말합성 분위기 중의 아르곤/수소 혼합비에 따라 변화하였다.

2) 분말 합성 분위기 가스 중의 수소의 분율이 증가할수록 합성된 Zr-V-Fe계 합금 분말의 조성은 초기 원료 합금의 조성에 근접하였다.

3) 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 합금 나노분말은 Zr, ZrH_2 , FeV 및 $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ 상들로 구성되어 있었으며, 약 20 nm의 평균 입자크기를 가지고 있었다.

4) 플라즈마 아크 방전법으로 제조된 $Zr_{55}V_{29}Fe_{16}$ 합금 나노분말은 $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 게터 분말에 비하여 약 1/2의 수소 흡수특성을 나타내어, 플라즈마 아크 방전법으로 게터특성을 가진 Zr-V-Fe계 합금 나노 분말의 제조가 가능하였다.

5) 플라즈마 아크 방전법으로 약 20 nm의 평균 입자크기를 가지는 Zr 나노분말을 제조하였으며, 제조된 Zr 나노분말은 $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 게터 분말보다 우수한 수소 흡수특성을 나타내었다.

참고문헌

1. K. E. Gonsalves, S. P. Rangarajan and J. Wang: *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology* ed. by H. S. Nalwa, (Academic Press, London, 2000) pp. 1-56.
2. Y. Sakka, and S. Ohno: *Applied Surface Science*, **100/101** (1996) 232.
3. H. Li, H. Yang, G. Zou and S. Yu: *Advanced Materials*, **9** (1997) 156.
4. P. M. Kumar, C. Balasubramanian, N. D. Sali, S. V. Bhoraska, V. K. Rohatgi and S. Badrinarayanan: *Materials Science and Engineering*, **B63** (1999) 215.
5. F. Brochin, X. Devaux and H. Scherrer: *Nanostructured Materials*, **11** (1999) 1.
6. S. Ohno, H. Okuyama and Y. Sakka: *J. Japan. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **51** (2004) 777.
7. G. G. Lee and W. Y. Kim: *Metals and Materials International*, **11** (2005) 177.
8. O. Kubaschewski and C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry 5th edition*, (Pergamon Press, New York, 1979), pp.114-155.
9. B. Ferrario: *Vacuum*, **47** (1996) 368.
10. X. G. Li, T. Otahara, S. Takahashi, T. Shoji, H. M. Kimura and A. Inoue: *J. Alloys and Compounds*, **297** (2000) 303.
11. B. K. Singh, A. K. Singh, M. A. Imam and O. N. Srivastava: *J. Alloys and Compounds*, **354** (2003) 315.
12. J. S. Park, C. Y. Suh and W. B. Kim: *J. Korean Powder Metallurgy Institute*, **12** (2005) 433.
13. K. Derbyshire: *Solid State Technology*, **37** (1994) 55.
14. K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe and T. Takeuchi: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2** (1984) 1341.
15. J. S. Park, C. Y. Suh, G. C. Shim and W. B. Kim: *Korean Journal of Materials Research*, **16** (2006) 116.
16. American Society for Testing and Materials: *Annual Book of ASTM Standards*, (ASTM, New York, 1997), F978.
17. D. J. Lee, W. B. Kim, S. R. In, J. Y. Im and K. B. Kim: *J. the Korean Vacuum Society*, **14** (2005) 1.
18. D. R. Askeland: *The Science and Engineering of Materials*, (PWS Engineering, Boston, 1984), pp. 169.
19. D. Y. Kim and I. Y. Go: *Plasma Metallurgy*, (Bando, Seoul, 1997), pp. 390
20. S. Ohno: *J. High Temp. Soc. Japan*, **19** (1993) 105.
21. W. V. Lampert, K. D. Rachocki, B. C. Lamartiner and T. W. Haas: *J. Vac. Sci. Technol.*, **18** (1981) 1121.
22. J. S. Park, S. B. Woo, C. Y. Suh, M. Y. Park, G. C. Shim and W. B. Kim: *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **44** (2006) 344.