

Ti_{80-x}Zr₂₀V_x 합금분말의 게터 특성

박제신* · 김원백 · 서창열 · 조성욱

한국지질자원연구원 광물자원연구본부 산업원료화학연구실

Getter Properties of Ti_{80-x}Zr₂₀V_x Alloy Powders

Jeshin Park*, Wonbaek Kim, Changyoul Suh and Sungwook Cho

Minerals Resources Research Division, Industrial Materials Research Department

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

(Received January 2, 2009; Received in revised form January 22, 2009; Accepted February 11, 2009)

Abstract The activation temperatures and hydrogen sorption rates of Ti_{80-x}Zr₂₀V_x alloys were evaluated at room temperature. The alloy powders were prepared by arc melting and then hydride-dehydride (HDH) process. The alloy powders were apt to activate by increase of vanadium in Ti-Zr-V alloys. The easy activation was explained in terms of surface oxygen content which decreased with increase of vanadium on Ti-Zr-V alloys.

Keywords : Non-evaporation getter (NEG), Hydrogen sorption rate, Activation, Ti-Zr-V alloy

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 평판디스플레이 등 용도가 확장되고 있다.

비증발형 게터에 요구되는 특성은 기체의 흡수특성 뿐만 아니고 고진공영역에서의 활성화온도도 매우 중요한 인자이므로 Zr만을 사용할 경우 활성화하기 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 700~900°C인데, 최근 들어 Zr계 3원계 합금인 Zr₅₇V₃₆Fe₇ 조성인 합금(St707)은 활성화온도가 400~500°C로 낮으며 [3-10], 거의 모든 활성 기체에 대해 뛰어난 흡수특성

을 지니고 있다.

Zr-V-Fe합금에서는 수소 등의 활성가스와의 친화력은 Zr이 가장 크며, 다음으로 V이다. 하지만 순금속 Zr만 사용한 게터는 아직 없으며, 합금화를 통해서만 게터의 특성이 나타난다. 이는 Zr 이외의 구성원소의 역할이 있으며, 특히 V를 첨가한 합금에서는 활성화 온도가 저하한다고 하는 공통점이 있다. 따라서 본 연구에서는 최근 가장 낮은 활성화온도를 가진 게터 합금인 Ti-Zr-V합금에서 V 양에 따른 흡수특성변화를 조사하여 합금 중 V의 효과에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

그림 1은 본 실험의 과정을 나타낸 것이다. Ti_{80-x}Zr₂₀V_x(x=20, 30, 40, 50)합금들을 진공 아크로에서 5회 정도 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 873K로 1시간 동안 가열하여 수소화물을 형성시킨 후 상온으

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

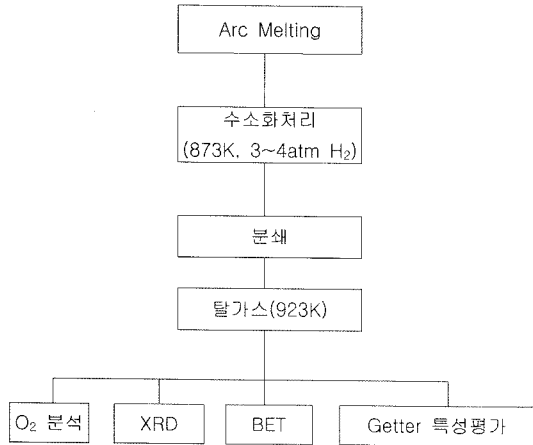


Fig. 1. A flow chart for experimental process.

로 냉각하였다. 이들 수소화물은 매우 취약하기 때문에 분쇄하여 분말화하기 용이하다. 진공 소결로에서 923K로 2시간 동안 가열하여 탈수소 하였으며, 대기와의 접촉을 최소화하기 위하여 Ar분위기의 글로브 박스에 보관하였다. 수소처리에 의하여 얻어진 이들 분말들에 대하여 결정구조는 X선 회절(RIGAKUSA, D/max IIA)에 의해 분석하였으며, 미세조직은 SEM(JEOL사 JSM-2500)으로 관찰하였고, 비표면적은 Micromeritics사 TRI-3000형 BET로 측정하였다.

제조한 합금분말은 2000 kgf/cm²의 압력으로 직경 10 mm인 압축체로 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 측정하였으며[11-12], 그림 2에 장치의 개요도를 나타냈다. 게터의 흡수특성은 오리피스법을 이용하였으며, 이미 알고 있는 컨덕턴스 값과 시료실과 기체도입부의 압력차를 이용하여 게터의 수소에 대한 배기속도와 흡수량을 측정하였으며, 아래 와 같은 방법으로 흡수량 Q(mbar L/s)와 배기속도 S를 계산하였다.

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

여기서 C₀은 오리피스의 컨덕턴스(L/s), P₁은 기체도입부의 압력(mbar), P₂는 시료실의 압력(mbar), P₁₀은 기체도입 직전의 기체도입부의 압력(mbar) 그리고 P₂₀은 기체도입 직전의 시료실의 압력(mbar)을 나타낸다.

배기속도 S(L/s)는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

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

3. 실험결과 및 고찰

그림 3은 Ti_{80-x}Zr₂₀V_x 합금의 X 값 변화에 따른 상변화를 나타내고 있다. X가 50인 합금은 β-Zr, β-Ti 과 bcc-V 고용체 상으로 이루어져 있다. 또한 β-Zr과 β-Ti사이의 피크들도 전율고용체합금인 bcc형의 Zr-Ti 고용체 상인 것으로 판단된다. 이들 3원계 합금의 유일한 금속간 화합물 상인 ZrV₂(hcp) 또는 Zr(V, Ti)₂(fcc 또는 hcp)에 해당하는 회절패턴은 발견할 수 없었다. 한편 X가 증가함에 따라서 bcc-V의 회절강도는 감소하며, X가 20으로 감소하면 bcc인 β-Ti 고용체상의 회절강도가 급격히 증가하였다.

표 1은 Ti_{80-x}Zr₂₀V_x 합금분말의 비표면적과 산소함유량을 나타내고 있다. 비표면적은 0.2084~0.3660 m²/g사이의 값을 나타내며, 조성 및 상변화에 따른 특이한 경향을 나타내고 있지 않으며, 이러한 게터특성은 비표면적 값들의 차이로 인해 영향을 미치지 않

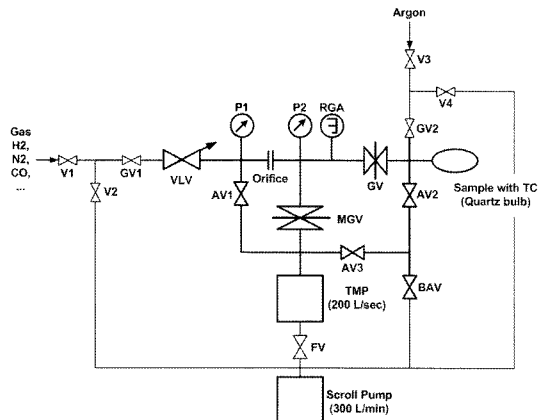


Fig. 2. Schematic diagram of the sorption speed measuring device.

Table 1. Specific surface area and O₂ content of Ti-Zr-V alloy powders

Specimen	Specific surface area (m ² /g)	O ₂ (ppm)
Ti ₆₀ Zr ₂₀ V ₂₀	0.2603	7,570
Ti ₅₀ Zr ₂₀ V ₃₀	0.2614	6,320
Ti ₄₀ Zr ₂₀ V ₄₀	0.2084	5,702
Ti ₃₀ Zr ₂₀ V ₅₀	0.3660	2,746

는다. 한편 산소함유량은 x값이 증가함에 따라서 7,570 ppm에서 2,746 ppm으로 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 산소 친화력이 상대적으로 작은 V량이 증가하기 때문이라고 이해된다. 또한 이러한 V 양 증가에 따른 산소 함유량 감소는 게터분말 표면의 활성화를 용이하게 해주며, 저자들은 이와 관련하여 동일한 활성화온도에서 분말 산소함유량이 증가하면 표면 산소가 제거되기 위해서는 항온 유지시간이 길어진다는 것을 보고 하였다[14].

그림 4는 이들 시료의 SEM관찰 사진을 나타내고 있다. 모든 시료는 각형의 불규칙한 입형을 가지고 있으며, 10~80 μm의 넓은 입도분포를 지니고 있다. Ti₃₀Zr₂₀V₅₀시료만이 10~80 μm의 큰 입자와 약 1 μm내외의 작은 입자로 이루어져 있다. 이는 표 1에서 비표면적 결과에서도 가장 높은 값을 나타내며, 산소함유량도 가장 적다.

그림 5는 조성이 다른 Ti-Zr-V 합금들을 상온에서 10⁻⁹ mbar 이하로 시료실(P₂)을 진공배기 한 후, 밀폐 상태에서 5K/sec의 가열 속도로 373K, 423K, 473K, 573K, 673K, 773K로 가열하여 10분간 유지하였다. 이와 같은 가열 처리 후 실온으로 냉각하고 다시 시료실(P₂)을 10⁻⁹ mbar이하로 진공 배기한 후 밀폐하

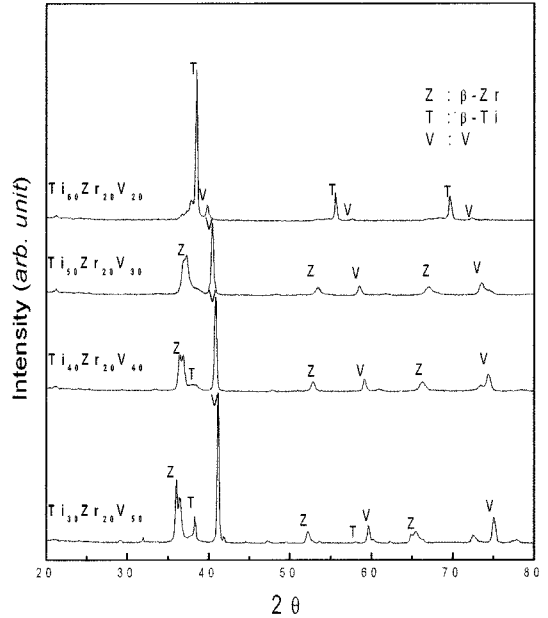


Fig. 3. XRD patterns of Ti-Zr-V alloy powders according to composition change.

여 도달압력(게터의 흡수속도=시료실(P₂)의 out-gassing 속도)을 측정하여 합금들의 가열온도에 따른 도달압력 변화를 나타내고 있다.

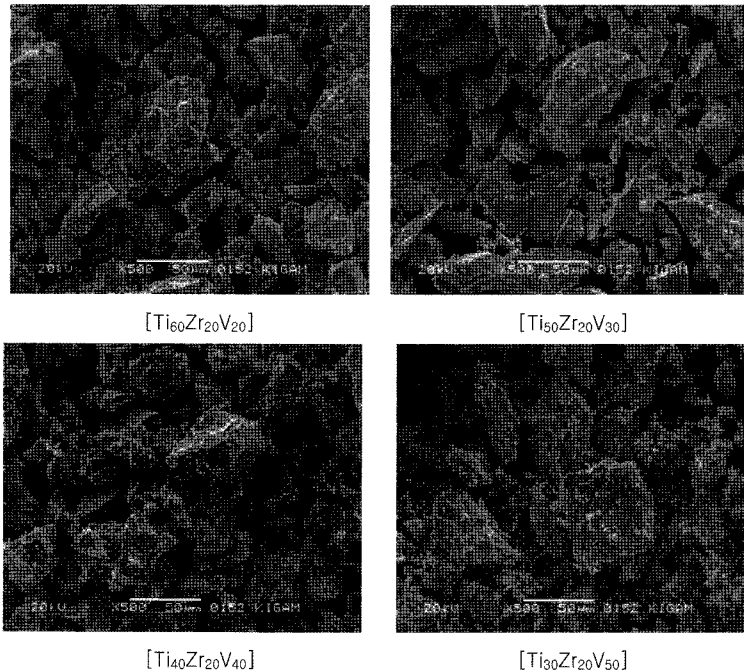


Fig. 4. SEM images of Zr-V-Ti alloy powders.

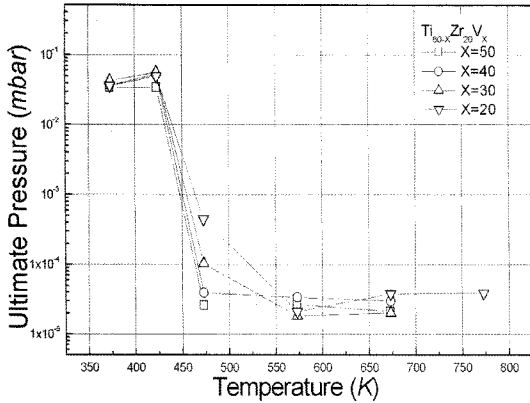


Fig. 5. Activation temperature of Zr-V-Ti alloys according to composition change.

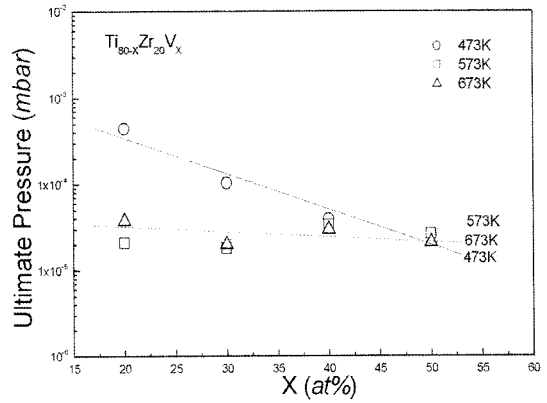


Fig. 6. Variation of ultimate pressure according to composition change of Zr-V-Ti alloys.

그림 6은 조성변화에 따른 온도별 도달압력을 나타내고 있다. 모든 조성의 활성화는 473K에서 시작하여 573K에서 완료된다는 것을 알 수 있다. 하지만 X가 감소할수록 573K 이상에서 도달압력이 약간 상승하는 경향을 나타내고 있다. 이는 순금속 Zr에서 자주 나타나는 현상으로서 고온에서 가스 흡수능이 저하하는데 그 원인은 아직 명확하게 알려지지 않았으나, 고온으로 가열하면 표면 비정질층 내에서 잔류 수소에 의한 수소화물로 결정화가 일어난다[15]. 이러한 결정화에 의해서 가스 흡수능이 저하하는 현상이 일어난다고 추측되고 있다. 따라서 표면의 활성화 방해 현상을 완화시키기 위하여 게터 재료는 합금화가 필요하며, 특히 V를 첨가한 합금이 매우 유용하다. 한편 그림 6은 각 온도에서 V의 양이 증가할수록 도달압력은 저하하며, 활성화 시작온도를 낮추는 경향을 나타내고 있다.

그림 7~9는 Ti-Zr-V 합금에서 조성변화에 따른 수소흡수 특성, 수소 흡수용량, 초기 흡수속도의 변화를 나타내고 있다. 식(2)에서 얻어진 흡수속도(S)는 게터의 용량단위(L/sec)로 실제 게터소재의 흡수속도는 분말 압분체 표면적당 흡수속도(L/s cm²)로 나타난다. 수소 흡수속도(S)는 V의 양에 관계없이 거의 일정하지만, 흡수용량은 V의 양이 감소함에 따라서 증가한다. 이는 V는 수소와 반응하여 VH화합물을 형성하지만 Ti와 Zr은 각각 TiH₂ 및 ZrH₂를 형성하기 때문에 흡수용량에서 차이가 나는 것으로 이해된다. X=20 합금의 수소/금속(H/M)값은 9.140×10⁻⁵이고, X=50합금은 3.984×10⁻⁵이다. 한편 수소흡수속도

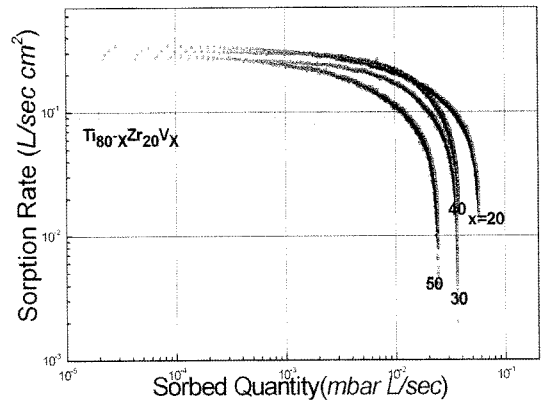


Fig. 7. The hydrogen sorption rates according to change of composition of Ti-Zr-V alloy powders.

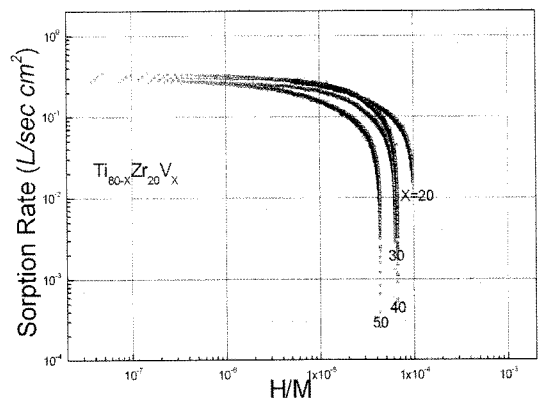


Fig. 8. Relationship between hydrogen sorption rates and ratio of H/M according to the change of composition of Ti-Zr-V alloy powders.

는 X=50합금은 0.299 L/s·cm²이며, X=20합금은 0.348 L/s·cm²이다.

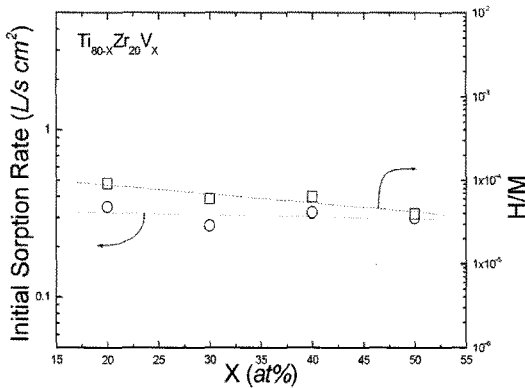


Fig. 9. The initial hydrogen sorption rates and H/M ratio at 1/10 times of initial hydrogen sorption rates according to composition change of Ti-Zr-V alloy powders.

Ti-Zr-V합금에서 V는 활성화 온도를 저하시키는 중요한 역할을 하지만 흡수속도에는 그다지 기여하지 않는 것으로 생각되며, 오히려 V의 양이 많으면 흡수용량을 저하시킨다. 그러나 V가 증가하면 분말 입자표면의 흡착산소량이 감소하여 활성화가 용이하게 되는데, 이는 V의 산소 친화력이 Ti 및 Zr에 비하여 상대적으로 작아서 평형 압력에 쉽게 도달하기 때문이라 이해된다.

4. 결 론

1. $Ti_{80-x}Zr_{20}V_x$ ($x=20, 30, 40, 50$) 합금들은 β -Zr, β -Ti와 bcc-V 고용체 상, bcc형의 Zr-Ti 전율고용체 상들로 이루어져 있었다.
2. 산소 함유량은 합금 중 V의 양이 증가함에 따라서 7,570 ppm에서 2,746 ppm으로 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 합금 구성 원소 중 V의 산소친화력이 가장 작기 때문이라 생각된다.
3. 모든 조성의 활성화는 473K에서 시작하여 573K에서 완료되었다. 각 온도에서 V의 양이 증가할수록 도달압력은 저하하였다. 이는 합금 구성 원소 중 V 양이 많을수록 분말입자 표면의 산소 흡착량이 감소하여 가열에 의하여 제거되기 쉽기 때문이다.
4. 수소 흡수속도는 V의 양에 관계없이 거의 일정

하지만, 흡수용량은 합금 중 V의 양이 감소함에 따라서 증가하였다. 이는 합금 구성 원소 중 V만이 수소 화물 VH를 형성하지만 Ti와 Zr은 각각 TiH_2 및 ZrH_2 를 형성하기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 '전략급속 산업 원료화 기술개발' 과제의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] R. J. Knize, J. L. Cecchi and H. F. Dylla: J. Vac. Sci. Technol., **20** (1982) 1135.
- [2] K. Ichimura, N. Inoue, K. Watanabe and T. Takeuchi: J. Nucl. Mater., **128** (1984) 876.
- [3] R. Guo, L. X. Chen, Y. Q. Lei, S. Q. Li, Y. W. Zeng and Q. D. Wang: J. Alloys Compd., **358** (2003) 223.
- [4] X. B. Yu, Z. Wu, B. J. Xia and N. X. Xu: J. Alloys Compd., **372** (2004) 272.
- [5] H. Yuan, Y. An, G. Xu and C. Chen: Mater. Chem. Phys., **83** (2004) 340.
- [6] X. B. Yu, Z. Wu and N. X. Xu: Physica B, **344** (2004) 456.
- [7] J. K. Chang, D. N. Shong and W. T. Tsai: Mater. Chem. Phys., **83** (2004) 361.
- [8] H. Pan, Y. Zhu, M. Gao, Y. Liu, R. Li, Y. N. Lei and Q. Wang: J. Alloys Compd., **364** (2004) 271.
- [9] X. B. Yu, Z. Wu, B. J. Xia and N. X. Xu: J. Alloys Compd., **375** (2004) 221.
- [10] R. Li, J. Wu, S. Zhou and X. Wang: J. Alloys Compd., **363** (2004) 292.
- [11] X. G. Li, T. Otagara, S. Takahashi, T. Shoji, H. M. Kimura and A. Inoue: J. Alloys Compd., **297** (2000) 303.
- [12] K. Cheistmann: Surf. Sci. Rep. **9** (1988) 1.
- [13] D. J. Lee, W. Kim, S. R. In, J. Y. Im and K. B. Kim: J. Kor. Vac. Soc., **14**(1) (2005) 1 (Korean).
- [14] J. S. Park, S. B. Woo, C. Y. Suh, M. Y. Park, G. C. Shim and W. B. Kim: J. Kor. Inst. Mat. & Mater., **44**(5) (2006) 344 (Korean).
- [15] J. Park, W. Kim and M. Won: Mater. Trans., **48**(5) (2007) 1012.