

## 게터용 $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 합금의 수소 흡수특성에 미치는 비정질화의 영향

박제신<sup>†</sup> · 서창열 · 김원백

한국지질자원연구원 자원활용소재연구부 소재개발연구실

### The Effects of Amorphization on Hydrogen Absorption Properties of $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ Getter alloy

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 10월 17일 받음, 2005년 11월 14일 최종수정본 받음)

**Abstract** The hydrogen sorption speeds of  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  amorphous alloy and its crystallized alloys were evaluated at room temperature.  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  amorphous alloy was prepared by ball milling. The amorphous alloy was crystallized through two stages. Initially,  $\alpha$ -Zr solid solution was appeared from the amorphous phase. Two cubic Laves compounds were precipitated afterwards from the remained amorphous and from excessively saturated solid solution at higher temperature. The hydrogen sorption speed of the partially crystallized alloy was higher than that of amorphous. The enhanced sorption speed of partially crystallized alloy was explained in terms of surface oxygen stability which has been known to retard the activation of amorphous alloys. The retardation could be reduce by crystallization process resulting in the observed increase in sorption property.

**Key words** hydrogen sorption speed, activation, Non-Evaporation Getter(NEG), amorphization, crystallization.

## 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( $H_2$ )에 대한 흡수능이 뛰어나기 때문이다. 하지만 getter에 요구되는 특성은 기체의 흡수 특성뿐만 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<sup>4,5)</sup>가 진행되어 왔다. 예를 들어 Zr계 2원합금인 Zr-Al(St 101)

합금은 활성화 온도가 973~1173K인데, 최근 들어 Zr계 3원계 합금인  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  조성인 합금(St707)은 활성화온도가 673~773 K로 낮으며,<sup>6-13)</sup> 거의 모든 활성 기체에 대해 뛰어난 흡수특성을 지니고 있다. 한편 저자들은 Zr-V-Fe게터합금의 합금원소 변화에 따른 활성화온도 및 흡수특성에 관한 연구를 수행해왔다.<sup>14,15)</sup>

게터가 적용되는 제품들은 점차 구조가 복잡해지고 소형화되고 있기 때문에 게터 특성의 고성능화를 통한 소형화가 필수적이다. 게터소재 관련연구도 활발하게 진행되고 있지 못하는 실정인데, 이는 게터소재와 관련 세계 시장을 단일 기업이 독점적으로 지배하고 있는 현실과 무관하지 않다.

게터 합금의 수소 흡수속도는 가스와의 접촉면(표면)에서의 반응과 시료내부의 확산에 영향을 받는다. 수소의 확산속도는 결정내부에서의 확산보다는 crack, grain boundary (결정입계), 전위 등의 선결함 또는 면결함에 더 큰 영향을 받으며, 또한 결정내의 확산도 공공(vacancy)보다는 interstices에서 주로 진행된다.<sup>16-18)</sup> Zr계 합금에서는 수소 원자들은 항상 결정의 Tetragonal[T]와 Octagonal[O] site로 들어가게 되는데,<sup>19,20)</sup> 이는 구성원자들의 반경이 차이가 나기 때문이다. 즉 Zr-V-Fe합금에서는 Zr의 원자반경이 크기 때문에 수소는 [T]site에 채워지게 된다. 비정

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

질 합금은 random하게 배열되어 있어서 결정에 비하여 수소가 채워질 수 있는 site가 증가하며, 친화력도 강하여 결정중의 수소보다 안정한 상태를 유지할 수 있다.<sup>21)</sup> 이는 수소의 흡수량 및 흡수속도의 증가시킬 수 있는 요인이 될 수 있다. 하지만 표면 흡수과정은 물리흡착(physisorption)과 화학흡착(chemisorption)의 2단계로 진행되는데,<sup>22)</sup> 수소흡수능은 시료의 표면상태에 매우 큰 영향을 받는다. 비정질 상태의 경우 표면이 매우 활성화되어 표면에 흡착된 산소는 결정형 합금에 비하여 안정한 상태일 것이다. 이는 결정형에 비하여 수소 흡수를 위한 표면 활성화를 위해서는 더 많은 에너지를 필요로 한다는 의미이다. 한편 비정질상의 결정화 과정에서 얻어지는 미세결정은 입계표면의 증가에 따른 흡수속도에 영향을 미칠 것으로 생각되며, 표면도 비정질상태보다 적은 에너지로도 활성화 될 것으로 예상된다. 하지만 게터합금의 비정질화 및 결정화과정의 Amo.+Cry.(또는 나노결정)의 수소 흡수특성의 연구결과는 아직 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는 Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Fe<sub>7</sub> 합금을 볼밀을 이용하여 비정질화 하였으며, 결정형과 비정질 합금의 수소 흡수속도를 조사하고, 비정질 합금의 결정화 과정의 수소 흡수속도를 측정하여 게터합금의 구조변화가 수소흡수특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

Fig. 1은 본 실험의 과정을 나타낸 것이다. 시판되고 있는 St707합금과 동일 조성으로 Zr-V-Fe합금을 진공 아크로에서 5회정도 반복 용해하여 합금화 하였다. 이들 합금은 수소화물법(Hydride-Dehydride-Method, HDH법)을

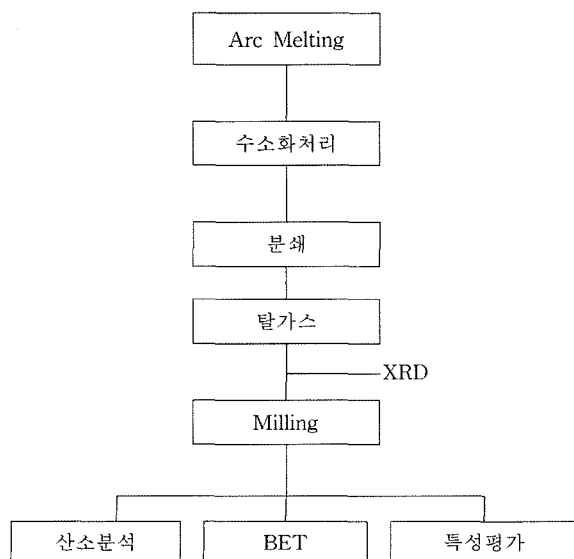


Fig. 1. A flow sheet for process of this work.

이용하여 분말화 하였는데, 먼저 시료를 3×10<sup>-4</sup> torr까지 진공배기한 후 3~4기압의 수소 분위기에서 973 K로 가열하여 수소화물을 형성시킨 후 상온으로 냉각하였다. 이들 수소화물은 매우 취약하기 때문에 분쇄하여 분말화 하기 용이하다. 진공소결로에서 973 K로 가열하여 탈수소하였으며, 대기와의 접촉을 최소화하기 위하여 Ar분위기의 글로브 박스에 보관하였다. 수소처리에 의하여 얻어진 분말은 진공도 1×10<sup>-6</sup> torr 이상으로 배기한 후 대기압으로 Ar가스를 채워서 유성 볼밀을 이용하여 milling 하였는데, 이때 Ball 200 g에 시료 20 g으로 하였다. 이들 분말들에 대하여 결정구조는 X-선 회절(RIGAKU사제 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 측정하였으며, 비표면적은 Micromeritics사제 TRI-3000형 BET에 의하여 측정하였다. 제조한 합금분말은 2000 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 직경 10 mm인 pellet을 제조하여 수소 흡수속도를 조사하였다. 수소흡수속도 측정은 ASTM-F798에서 일산화탄소에 대하여 일반적인 방법을 규정하고 있다. 이 규격에 의거하여 자체적으로 평가장치를 제작하였는데, 본 연구에서는 이 장치를 이용하여 수소흡수특성을 측정하였다.<sup>23-25)</sup>

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.

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

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 Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Fe<sub>7</sub>합금분말의 milling시간에 따른 상변화의 XRD결과를 나타내고 있다. Zr-V 2원상태에서 약 1573 K에서 Liquid → ZrV<sub>2</sub> + bcc-Zr의 공정반응(Eutectic Reaction)이 있으며, 1050 K에서 bcc-Zr → ZrV<sub>2</sub> + hcp-Zr의 공석반응(Eutectoid Reaction)이 있다. 본 실험에 사용한 원료분말은 그림에서 보는 바와 같이 AB<sub>2</sub>형 Laves상 및 Hexagonal α-Zr 고용체상으로 구성되어 있

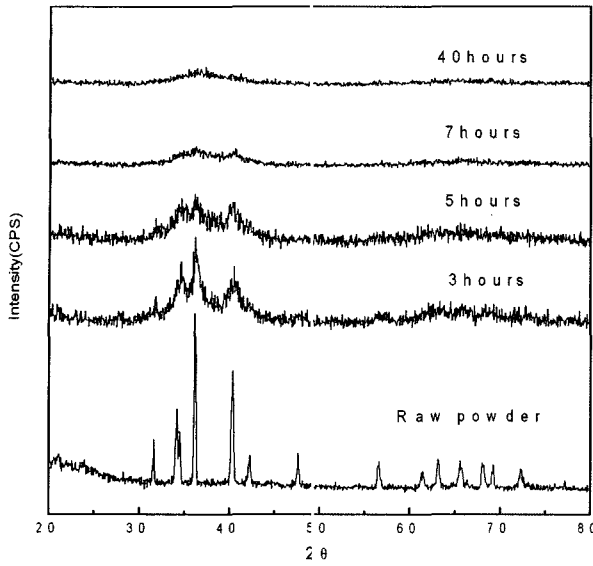


Fig. 2. XRD patterns of according to milling time of  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  alloy.

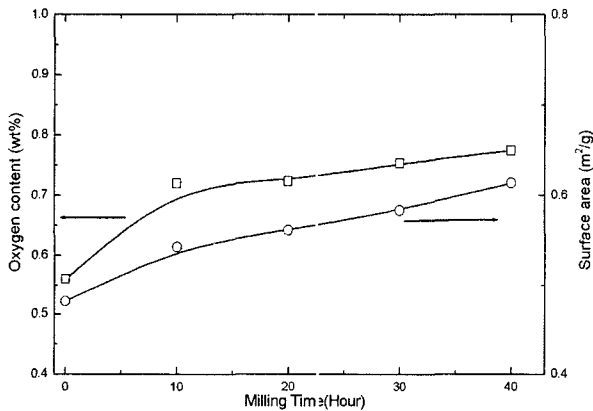


Fig. 3. Variation of surface area and oxygen content according to milling time of  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  alloy.

으며,  $AB_2$ 형 Laves상은 Cubic- $Zr(V, Fe)_2$ 으로서 본래 Hexagonal- $ZrV_2$ 에 Fe가 첨가되면 Cubic으로 변화한다.<sup>26)</sup> 한편 유성 불밀을 이용하여 10시간 정도 milling하면 결정상들이 거의 소멸하고 40시간 milling하면 비정질상으로 전이한다.

Fig. 3은 milling시간에 따른 비표면적과 산소( $O_2$ )함유량의 변화를 나타내고 있다. 원료분말의 비표면적은  $0.4984 \text{ cm}^2/\text{g}$ 이며, 산소함유량은  $0.5601 \text{ wt}\%$ 이며, 40시간 milling한 비정질상에서는 각각  $0.6138 \text{ cm}^2/\text{g}$ ,  $0.7745 \text{ wt}\%$ 를 나타냈다. 이는 입자가 분쇄되어 분말의 기체 접촉면 증가하고 표면이 활성화되어 산소함유량이 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 원료분말과 milling한 시료들을 주사전자현미경(SEM)에 의해 관찰한 것이다. 원료분말의 경우 입도

분포가 매우 넓고, 큰 입자와 미세한 입자들이 불규칙하게 혼합된 형태를 나타내지만, 10시간 이상 milling하면 분쇄된 미세입자들이 응집하여 구형에 가까운 형태를 나타내게 되는데, 직경이  $40\sim 60 \mu\text{m}$  정도로 균일한 형태를 나타내고 있다. 한편 비표면적 측정결과에서 보듯이 입자들이 응집하여 있기 때문에 비표면적은 원료분말보다 증가하는데, 이는 이들 입자들은 많은 기공이 존재한다.

본 합금이 동일조성인 상용합금(ST707, SAES사)의 활성화 조건은  $723 \text{ K}$ , 10분이기 때문에 흡수속도 측정 시 이 조건을 적용하여 활성화 처리하였다. 일반적으로 수소 흡수속도에 영향을 미치는 인자로는 표면에서의 수소의 부착계수(sticking coefficient)와 수소의 내부확산속도를 생각할 수 있는데, 게터의 배기속도 또는 흡수속도(Pumping speed:S)는 다음과 같은 식<sup>27)</sup>으로 된다.

$$Sp = ACs \text{ or } Sp/A = Cs \tag{2}$$

여기서 A는 게터소자의 면적, C는 기체분자의 체적유속(volume flux), s는 부착계수(sticking coefficient)이다. 체적유속은 물체의 단위면적, 단위시간당 부딪치는 기체의 체적으로  $V_{av}/4$  또는 (T: 온도, M: 분자량)으로 구해진다. 따라서 식 (2)에 의하여 부착계수(sticking coefficient)를 알 수 있다. 식 (1)으로부터 얻어진 흡수속도는 게터의 용량단위로 통용되는 분말 압분체 표면적당 흡수속도(pumping speed)로 나타났다.

Fig. 5는  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 게터의 원료분말과 비정질(40시간 milling)분말은  $723 \text{ K}$ 에서 10분간 활성화 시킨 후 수소 흡수속도를 측정된 결과이다. 흡수량  $1 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ 에서의 원료분말과 비정질 분말의 흡수속도는 각각  $0.991 \text{ liter}/\text{sec} \cdot \text{cm}^2$ ,  $0.965 \text{ liter}/\text{sec} \cdot \text{cm}^2$ 를 나타냈으며, 흡수량  $1 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ 에서는 각각  $0.810 \text{ liter}/\text{sec} \cdot \text{cm}^2$ ,  $0.910 \text{ liter}/\text{sec} \cdot \text{cm}^2$ 를 나타냈다. 이 결과는 수소가스와 실질적인 접촉면을 의미하는 비표면적 측정치를 고려하면 비정질 분말의 흡수속도가 원료분말보다 낮다고 할 수 있다. 이는 전술한 바와 같이 동일조건의 활성화에서는 비정질상의 표면산소가 결정상의 표면에 비하여 안정한 상태이므로 가스흡수를 위한 활성표면의 형성이 어렵기 때문이다. 한편  $-Q/s$ 의 기울기는 원료분말보다 비정질 분말이 더 큰 값은 나타냈는데, 이는 비정질의 경우 표면 흡수된 수소가 채워질 수 있는 site가 증가하여 수소 흡수용량(absorption capacity)이 증가하기 때문이다.<sup>21)</sup>

Fig. 6은 비정질 분말의 열분석에 의한 결정화과정을 나타낸 것이다.  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$ 비정질상의 결정화는 2단계 과정으로 이루어지며, Fig. 7은 각 결정화 단계의 석출상의 XRD결과를 나타내고 있다. 열분석 결과의 A단계는  $\text{Amo.} \rightarrow \text{hcp-Zr(Supersaturated solid solution)} + \text{Amo. (or Nano-cry.)}$ 이며, B단계는  $\text{Amo.} \rightarrow \text{cubic-Zr(V, Fe)}_2 + \text{hcp-}$

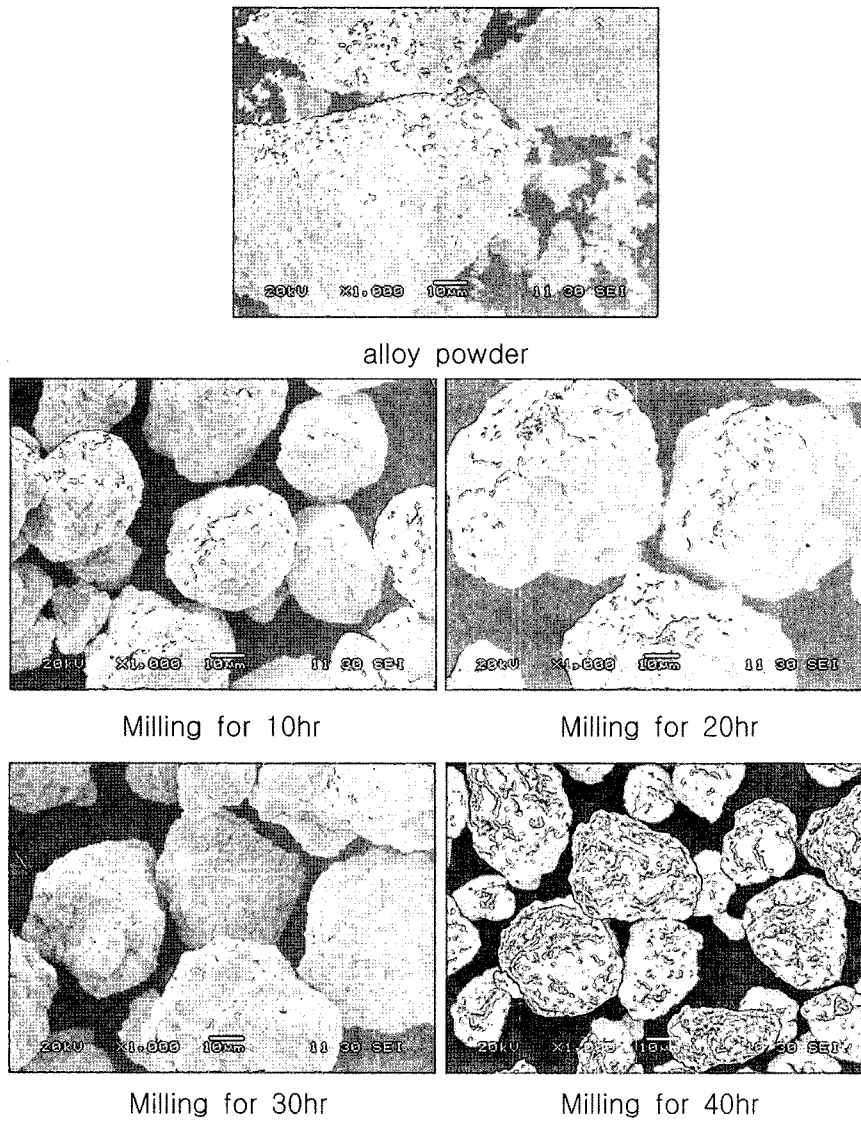


Fig. 4. SEM images of  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  alloy and milled powders.

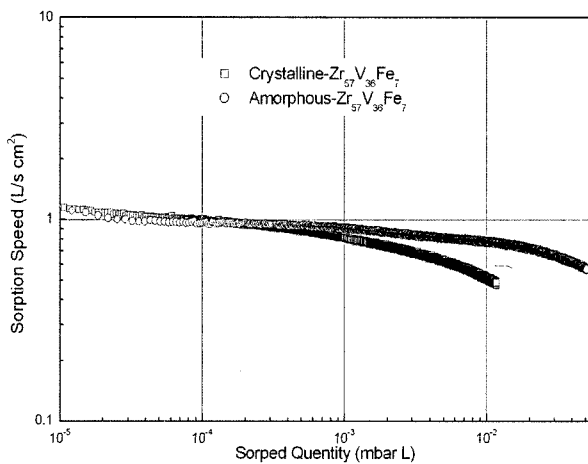


Fig. 5. Hydrogen sorption speeds of crystalline and amorphous  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  alloy.

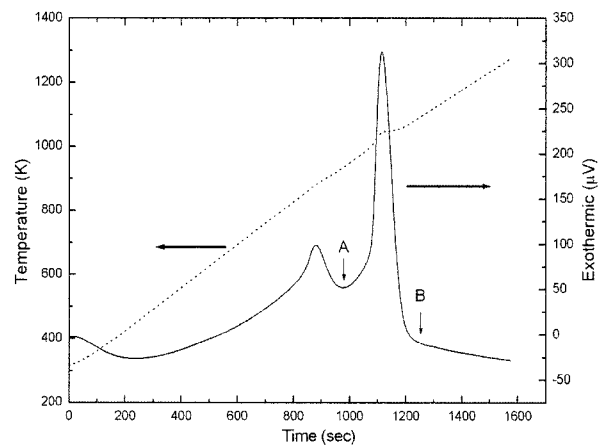


Fig. 6. Differential thermal analysis(DTA) result of amorphous  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  alloy.

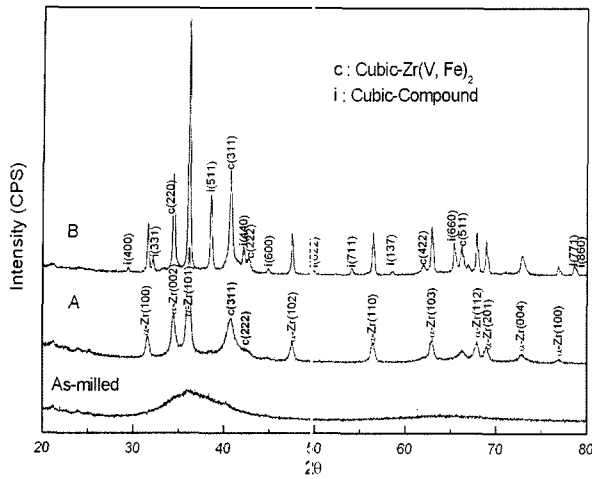


Fig. 7. XRD patterns according to crystallization of amorphous  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  alloy.

Zr(Supersaturated solid solution)  $\rightarrow$  hcp-Zr+cubic-compound의 2개 반응이 동시에 일어나는데, Zr-V 2원 상태도의 공석온도인 1050 K보다 높은 온도인 1073 K에서 B반응이 종료하기 때문에 hcp-Zr $\rightarrow$ bcc-Zr $\rightarrow$ hcp-Zr+cubic-compound의 과정을 거치는 것으로 생각된다. 또한 cubic-compound상은 cubic-Zr(V, Fe)<sub>2</sub>와 동일한 fcc결정형이지만 결정크기에 차이가 있는데, 이는 과포화 고용체(hcp-Zr)에서 석출하기 때문에 Zr농도가 상대적으로 높기 때문으로 추측되며, 상의 조성 등의 더욱 심층적인 연구가 필요하다. 한편 Fig. 2 원료분말의 경우 Arc-melting

Table 1. BET and oxygen contents according to structure conditions of  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  alloy getter alloy.

alloy	analysis	Surface area (cm <sup>2</sup> /g)	O <sub>2</sub> contents (wt%)
$Zr_{57}V_{36}Fe_7$		0.4984±0.0096	0.5601
Amorphous		0.6138±0.0941	0.7745
Partial crystallization		0.6862±0.0065	0.7232
Full crystallization		0.5126±0.0076	0.6063

에 의한 용해 시 냉각속도가 빠르고 HDH처리 시 가열 온도가 973 K이기 때문에 cubic-compound상이 석출하지 않는다.

Table 1은 결정화과정의 비표면적과 산소 함유량을 측정한 결과이다. Milling에 의하여 비정질 분말의 비표면적과 산소함유량은 증가하여 A결정화의 비표면적은 약 0.6~0.7 cm<sup>2</sup>/g, 산소함유량은 0.7 wt% 이상을 나타내지만 B단계 결정화에서는 비표면적 0.51 cm<sup>2</sup>/g, 산소 함유량 0.61 wt%로 다시 낮아지게 된다.

Fig. 8은 비정질 및 결정화처리 한 시료를 수소흡수특성 측정 후의 압분체를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. 비정질 시료와 A단계 결정화 시료는 응집입자 크기 및 기공을 그대로 유지하고 있으나, B단계 결정화 시료는 응집입자 크기가 약간 감소하고 기공도 응축에 의해 상당히 감소하여 비표면적의 감소가 기공의 소멸에 의한 것임을 알았다.

Fig. 9는 결정화 과정의 수소 흡수속도변화를 나타내

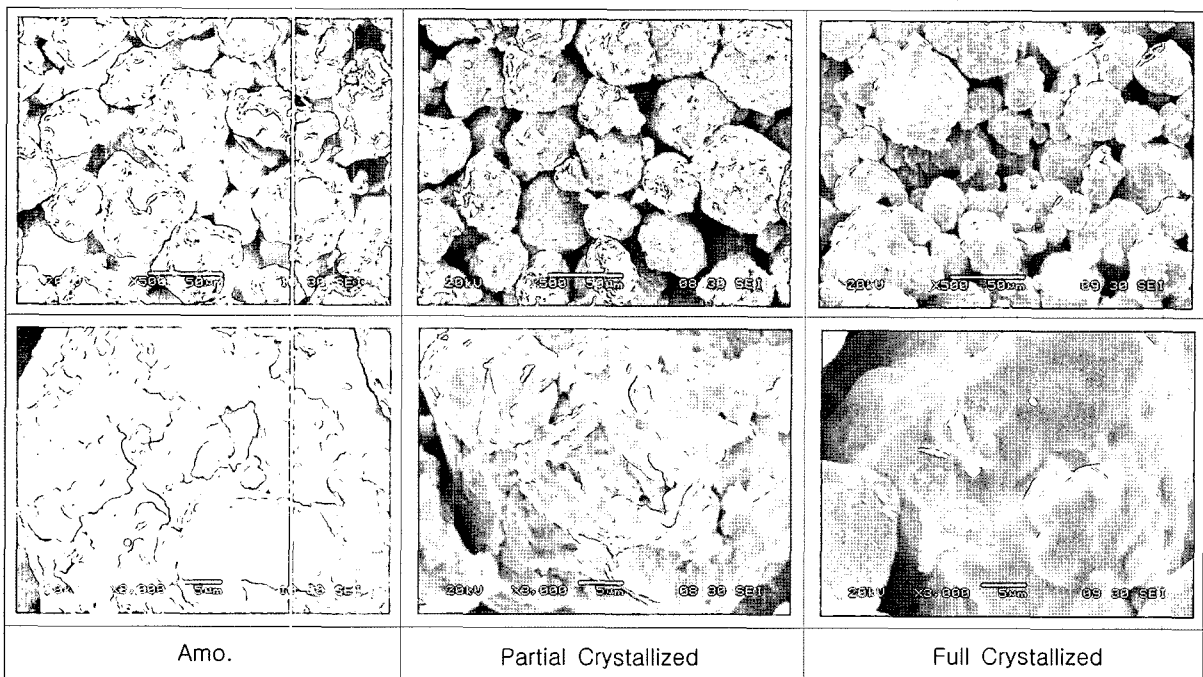


Fig. 8. SEM images of as-milled and crystallized powders of  $Zr_{57}V_{36}Fe_7$  alloy.

고 있다. 비정질분말을 Fig. 6의 A단계 결정화시키면 흡수속도가 증가하지만 B단계 결정화가 완료되면 다시 감소한다. 이는 A단계의 결정화는 미세한 hcp-Zr 결정과 nano size cubic-Zr(V, Fe)<sub>2</sub> 또는 잔류 비정질상으로 구성되어 있어 비정질 단상에 비하여 표면 산소의 안정성이 저하하여 활성 금속표면이 증가하기 때문에 흡수속도가 비정질 단상에 비하여 높게 되는 것으로 생각된다. B 단계 결정화에서는 SEM관찰결과에서 알 수 있듯이 분말의 비표면적이 감소하며, 결정 입계 표면적 감소, cubic-compound 석출에 의하여 hcp-Zr상 영역이 감소하여 흡수속도가 비정질 분말보다 낮아지는 것으로 생각된다.

Fig. 10은 본 실험에서 처리한 원료분말에서 비정질화 및 결정화 과정의 수소흡수속도 변화를 나타내고 있다. hcp-Zr 결정과 cubic-Zr(V, Fe)<sub>2</sub>로 구성되어 있는 본 합

금의 게터특성의 발현은 hcp-Zr 결정은 주로 합금원소 중 원자크기가 가장 크고 수소와의 친화력이 크기 때문에 수소를 흡수하여 저장하는 역할을 하며, cubic-Zr(V, Fe)<sub>2</sub> 등의 화합물상은 활성화 온도를 저하시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 이러한 활성화 과정은 금속분말 표면의 산소의 내부확산에 의한 것으로 알려져 있다.<sup>28,29</sup> 따라서 이러한 관점에서 생각하면 Fig. 10의 결과는 부분결정화(A단계 결정화)에서 흡수속도가 가장 높은 값을 나타내는데, 이는 표면 활성화정도와 입자 내부로의 확산속도를 증가시키기 위한 조건, 즉 입계표면적의 증가, 잔류 비정질상 등의 적절한 조화가 이루어졌기 때문으로 생각된다. 다시 말하면 내부확산, 수소흡수용량을 감안하면 비정질단상의 흡수속도가 가장 높아야 하지만 표면의 활성화가 어렵기 때문에 오히려 감소한 것으로 생각되었다.

#### 4. 결 론

Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Fe<sub>7</sub>합금분말의 비정질화 및 결정화 과정의 수소 흡수특성변화를 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다

1) 수소흡수속도를 측정할 결과, 흡수량 1×10<sup>-4</sup>mbar에서의 원료분말과 비정질 분말의 흡수속도는 각각 0.991liter/sec·cm<sup>2</sup>, 0.965liter/sec·cm<sup>2</sup>를 나타냈는데, 이는 비표면적 측정치를 고려하면 비정질 분말의 흡수속도가 원료분말보다 작다고 할 수 있다. 한편 -s/Q의 기울기는 비정질화에 의해 증가하는데 이는 흡수용량이 증가했다는 것을 의미한다.

2) Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Fe<sub>7</sub>비정질상의 결정화는 2단계 과정으로 이루어지며 1단계는 Amo.→hcp-Zr (Supersaturated solid solution)+Amo.(or Nano-cry.)이고, 2단계는 Amo.→cubic-Zr(V, Fe)<sub>2</sub>와 hcp-Zr(Supersaturated solid solution)→hcp-Zr+cubic-compound의 2개의 반응이 동시에 일어났다.

3) 1단계 결정화시키면 흡수속도가 비정질 단상보다 증가하지만 2단계 결정화가 완료되면 비정질 단상보다 감소한다. 이는 1단계 결정화는 미세한 hcp-Zr 결정과 nano size cubic-Zr(V, Fe)<sub>2</sub> 또는 잔류 비정질상으로 구성되어 있어 비정질 단상에 비하여 표면 산소의 안정성이 저하하여 활성 금속표면이 증가하기 때문에 흡수속도가 비정질 단상에 비하여 높게 되며, 2단계 결정화가 완료되면 입계 표면적이 감소하며, cubic-compound 석출에 의하여 hcp-Zr상 영역이 감소하여 흡수속도가 비정질 분말보다 오히려 감소하는 것으로 생각된다.

#### 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).

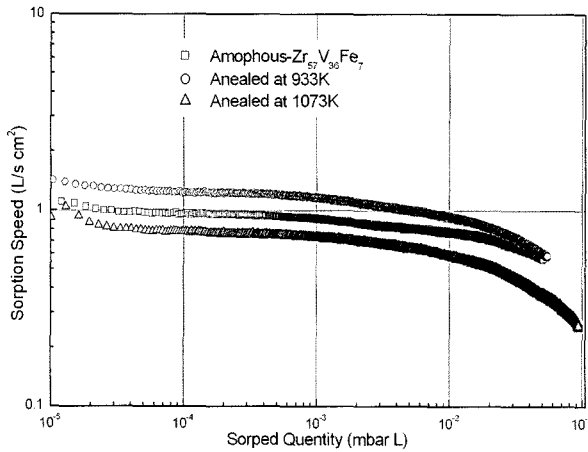


Fig. 9. Hydrogen sorption speeds of amorphous and crystallized powders of Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Fe<sub>7</sub> alloy.

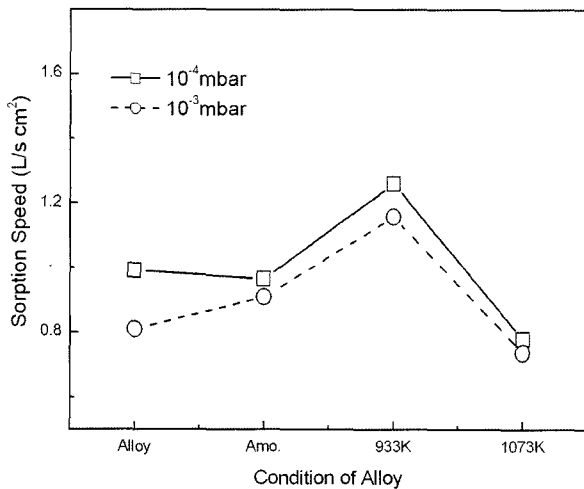


Fig. 10. Variation of hydrogen sorption speed according to structure conditions of Zr<sub>57</sub>V<sub>36</sub>Fe<sub>7</sub> alloy.

5. Kenji Ichimura, Naoya Inoue, Kuniaki Watanabe and Toyosaburo Takeuchi, *J. Vac. Sci. Technol.*, A2 (3), 1341 (1984).
6. C. Benvenuti and P. Chiggato, *J. Vac. Sci. Technol.*, A14 (6), 1341 (1996).
7. B. Ferrario, A. Figini and M. Borghil, *Vacuum*, 35, 13 (1984).
8. Surya Parkash Garg, Earl A. Gulbransen and P. Vijendran, *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. Kenji Ichimura, Naoya Inoue, Kuniaki Watanabe and Toyosaburo Takeuchi, *J. Nuclear Materials*, 128, 876 (1984).
14. J. S. Park, D. J. Lee, D. S. Kil and W. B. Kim, *J. the Korean Society for Geosystem Engineering*. 41(6), 496 (2004).
15. J. S. Park, C. Y. Suh and W. B. Kim, *Korean J. of Materials Research*, 15(6), 388 (2005).
16. Y. Iijima and K. Hirano, *Eull. JIM* 14 599 (1975).
17. J. O. Strom-Olsen, Y. Zhao, D. H. Ryan, Y. Huai and R. W. Cochrane, *J. Less-Common Met.* 172-179, 922 (1991).
18. H. Wipf, *Hydrogen in Metals*, Vol. 3 Springer, Chap. 3 (1997).
19. D. Shaltiel, *Less-Common Met.* 73, 329 (1980).
20. D. Richter, R. Hempelman and R. C. Bowman, *Hydrogen in Intermetallic Compounds*, Vol. 2, Springer, chap. 3 (1992).
21. X. G. Li, T. Otahara, S. Takahashi, T. Shoji, H. M. Kimura and A. Inoue, *J. of Alloys and Compounds*, 297, 303 (2000).
22. K. Cheistmann, *Surf. Sci. Rep.* 9, 1 (1988).
23. D. J. Lee, W. Kim, S. R. In, J. Y. Im and K. B. Kim, *J. the Korean Vacuum Society*, 14(1), 1 (2005).
24. S. R. In, M. Y. Park and K. S. Jung, *J. the Korean Vacuum Society*, 13, 47 (2004).
25. K. H. Chung, *KRISS/IR-2003-097*, 99 (2003).
26. M. M. Gunter, D. Herein, R. Schumacher, G. Weinberg and R. Schogl, *J. Vac. Sci. Technol.*, A16 (6), 3526 (1998).
27. 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).
28. B. Ferrario, *Vacuum*, 47(4) 363 (1996).
29. W. V. Lampert, K. D. Rachocki, B. C. Lamartine and T. W. Haas, *J. Vac. Sci. Technol.* 18(3), 1121 (1981).