

بررسی تاثیر افزودن پرزدمیم و نتودمیم و مقایسه آن با ایتیریم بر خصوصیات جذب گازهای فعال در جاذب شیمیایی تبخیرنشونده پایه زیرکونیم-کبالت

مهرداد فتاح زاده، علی کفلو* و ولی الله دشتی زاد

سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۱/۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۴/۳۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۶/۵

چکیده در این پژوهش جاذبی با ترکیب ۷۵ درصد وزنی زیرکونیم، ۲۲ درصد وزنی کبالت، ۱٫۵ درصد وزنی پرزدمیم و ۱٫۵ درصد وزنی نتودمیم سنتز شده است تا تاثیر این عناصر بر شرایط فعال‌سازی و خواص جذب آن بررسی و با تاثیر ایتیریم مقایسه شود. با توجه به اکتیویته بالای جاذب‌های تبخیرنشونده، برای از بین بردن لایه اکسیدی، نمونه‌ها ابتدا به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ °C قرار داده شده و سپس به مدت ۸۰ دقیقه در دمای ۳۶۰ °C فعال شدند. با توجه به نتایج آزمون جذب و بیان آنها برحسب تغییرات فشار و دما با زمان، مشخص شد که شروع دمای فعال‌سازی برای نمونه حاوی ایتیریم تقریباً ۶۰ درجه کاهش داشته و از ۲۶۰ °C به ۲۰۰ °C رسیده است. فشار شروع آزمون جذب در محفظه جاذب برای همه نمونه‌ها 1.5×10^{-5} mmHg بوده که فشار نهایی سیستم با جاذب حاوی ایتیریم کمترین میزان را داشته و برابر با 1.3×10^{-6} mmHg بوده است. هم‌چنین بعد از پایان فعال‌سازی و ثبت فشار نهایی، ارتباط بین راکتور و پمپ‌های خلأ قطع شد تا زمان لازم برای شکستن خلأ از ۰٫۰۰۱ mmHg تا ۰٫۲ mmHg مشخص شود. حداکثر زمان شکستن خلأ برای نمونه حاوی ایتیریم می‌باشد بوده که برابر با ۴۹۵۵ ثانیه بوده است. با توجه به نتایج به دست آمده، عملکرد پرزدمیم، نتودمیم و ایتیریم نزدیک به یکدیگر بوده و هر سه عنصر نزدیک به ده برابر فشار سیستم را کاهش داده و زمان شکستن خلأ را به بالاتر از ۴۰۰۰ ثانیه افزایش داده‌اند.

کلمات کلیدی: جاذب شیمیایی، زیرکونیم - کبالت، پرزدمیم و نتودمیم، ایتیریم، خلأ، فعال‌سازی.

Study the Effect of Praseodymium and Neodymium on Adsorption Properties for Active Gases in Non-Evaporable Zr-Co Base Chemical Getter and Comparing With Yttrium

Mehرداد Fattahzade, Ali Kafloo and Valiollah Dashtizad

Iranian Research Organization for Science and Tech, Advanced Materials, Tehran, Iran.

Abstract In this research, a chemical getter with 75%wt zirconium, 22% cobalt, 1.5%wt of praseodymium and 1.5%wt neodymium was synthesized by ball milling. The effect of these elements on the adsorption/desorption properties of the getter was compared with the effect of yttrium. Due to the high activity of non-evaporable getters, oxide layers were formed on the surface. So, for activating a getter these layers must be removed. For this purpose, the samples were first placed at 100 °C for 30 minutes and then were activated at 360 °C for 80 minutes. The results of the adsorption tests in terms of pressure and temperature variations versus time indicated that the activation temperature for the yttrium sample was reduced by about 60 degrees and reached from 260 to 200 °C. The start pressure of the adsorption test in the getter chamber for all samples was 1.5×10^{-5} mmHg. While in the case of Y the final pressure of the reactor was reached to 1.3×10^{-6} mmHg. After completion of the activation process, the connection between the reactor and the vacuum pumps were disconnected to determine the time of vacuum preserving from 0.001 to 0.2 mmHg. The required time to break the vacuum for yttrium containing sample was 4955 seconds, which has the highest value. According to the results, the performance of the Pr, Nd and Y was close to each other, and all of these elements reduced the pressure of the system by about ten times and increased the vacuum breaking time to more than 4000 seconds.

Keywords: Chemical getter, zirconium- cobalt, praseodymium, neodymium, yttrium, vacuum, activation.

۱- مقدمه

با توجه به پیشرفت فناوری در سالهای اخیر، افزایش میزان خلأ و نگهداری بلند مدت آن از اهمیت بالایی برخوردار شده است. یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای این منظور، استفاده از موادی تحت عنوان جاذب^۱ می‌باشد [۱]. تا به امروز مواد متنوعی مانند آلیاژهای پایه زیرکونیم، پایه تیتانیوم و پایه وانادیوم به عنوان جاذب سنتز و تجاری‌سازی شده‌اند [۲-۵].

جاذب‌ها به دو دسته تبخیرشونده (EG)^۲ و تبخیر نشونده (NEG)^۳ تقسیم می‌شوند [۲]. هر یک از جاذب‌ها با توجه به محل مورد استفاده دارای مزایا و معایبی می‌باشند. از جاذب‌های تبخیرشونده در مکان‌هایی استفاده می‌شود که سطح زیادی وجود دارد تا جاذب بعد از تبخیر بر روی آن رسوب کرده و گازهای فعال جذب شوند. از جاذب‌های تبخیرنشونده در سیستم‌هایی استفاده می‌شود که فضای کافی در دسترس نیست. هم‌چنین با توجه به تبخیر جاذب‌های EG، احتمال انجام واکنش‌های ناخواسته در محفظه وجود دارد.

با توجه به فعالیت شیمیایی بالای جاذب‌ها، روی سطح آنها لایه اکسیدی تشکیل می‌شود که این اکسید به صورت محافظ عمل کرده و مانع از ادامه فرآیند اکسید شدن جاذب می‌شود. برای حذف لایه اکسیدی نیاز به افزایش درجه حرارت می‌باشد. با افزایش دما اکسیدها تجزیه شده، اکسیژن درون جاذب نفوذ کرده و سطح جاذب آماده جذب گازهای فعال می‌شود [۱-۳]. بعد از هر بار استفاده از جاذب، لایه اکسیدی بر روی آن مجدداً شکل گرفته و در استفاده بعدی با حرارت‌دهی از بین می‌رود تا شرایط جذب گاز را فراهم کند. جذب گازها توسط جاذب تا زمانی ادامه دارد که جاذب توسط مولکول‌های گازهای فعال اشباع شود [۴]. رابطه دمای فعال سازی با زمان فعال‌سازی به صورت عکس می‌باشد: هر چه دمای فعال‌سازی جاذب بیشتر باشد به همان نسبت زمان کمتری برای فعال سازی آن مورد نیاز است [۵].

جاذب‌ها به صورت شیمیایی عملیات جذب گازها را انجام می‌دهند و باید خصوصیتی اعم از تخلخل بهینه، ظرفیت جذب بالا و سرعت جذب بالا داشته باشند. جاذب‌ها برای

عملکرد بهتر باید دارای خصوصیتی باشند که در ادامه به آنها اشاره می‌شود:

- ۱) داشتن انرژی پیوندی بالا بین مولکول‌های گاز و جاذب: در این صورت از نظر ترمودینامیکی پیوند تشکیل شده پایدار بوده و امکان رسیدن به خلأهای بالاتر نیز وجود دارد؛
- ۲) ظرفیت جذب بالا: هر جاذبی برای جذب مولکول گاز فعال ظرفیتی دارد که بسته به نوع جاذب و گازی که جذب می‌شود، این حد متفاوت می‌باشد؛
- ۳) فشار پایین تجزیه هیدروژن: فشار تجزیه هیدروژن به علت برگشت‌پذیر بودن جذب هیدروژن باید کم باشد تا جدا شدن هیدروژن از سطح جاذب در زمان‌های طولانی بعد از جذب مقادیر بالاتری از هیدروژن اتفاق بیفتد؛
- ۴) استفاده از موادی که ضریب نفوذ اکسیژن در آنها بالا باشد؛ با استفاده از این مواد به عنوان جاذب، نفوذ اکسیدهای سطحی از سطح به درون ماده در دمای پایین‌تری مشاهده می‌شود [۶]. با توجه به موارد بالا، استفاده از عناصری مانند زیرکونیوم، تیتانیوم و وانادیوم ذکر شده را تا حد بسیار زیادی فراهم کرده و در سال‌های اخیر به عنوان جاذب استفاده شده‌اند [۷ و ۸].

جدول ۱. مشخصات ساختاری عناصر نادر خاکی و ایتیریم [۱۱].

عنصر	Z	A	ساختار	a/pm	b/pm	c/pm
اسکاندیم	۲۱	۴۵	hcp	۳۳۰۹	۵۳۶۸	۱۵۹۲
ایتیریم	۳۹	۸۹	hcp	۳۶۴۸	۵۷۳۲	۱۵۷۱
لاتالوم	۵۷	۱۳۹	dhcp	۳۷۷۴	۱۲۱۷	۳۲۲۵
سریم	۵۸	۱۴۰	fcc	۵۱۶۱	-	-
پرزدمیم	۵۹	۱۴۱	dhcp	۳۶۷۲	۱۱۸۳	۳۲۲۲
نئودیم	۶۰	۱۴۴	dhcp	۳۶۶۸	۱۱۷۹/۷	

جهت بهبود عملکرد این جاذب‌ها (کاهش دمای فعال سازی، افزایش سینتیک و ظرفیت جذب)، مقادیر کمی از عناصر افزودنی به این جاذب‌ها اضافه می‌شوند. انتخاب هرکدام از این عناصر به تنهایی یا با هم مستلزم هم‌افزایی عملکرد آنها بر آلیاژ پایه می‌باشد. مهم‌ترین عناصر که در مقادیر کم اضافه می‌شوند عبارتند از: La, Ce, Nd, Pr و غیره

[۹].

¹ Getter

² Evaporable Getter

³ Non Evaporable Getter

زمینه بستگی دارد. در جاذب با عنصر اصلی زیرکونیم، افزودن کبالت، پارامتر شبکه را بزرگتر کرده و میزان جذب را افزایش داده است. عناصر نادر خاکی اکسیژن موجود در اکسیدها را جذب کرده و شرایط را برای جذب گازهای فعال آماده می کنند [۸]. در این پژوهش مشخص شده است که نفوذ از سطح به درون جاذب عامل کنترل کننده سرعت می باشد (ضخامت لایه نشانده شده یک میکرون بوده است).

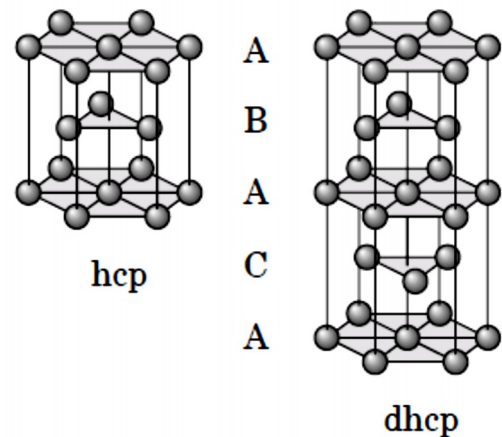
در پژوهش انجام شده توسط حیدری و همکاران [۱۴]، ترکیب بین فلزی Zr_3Co نانو ساختار، به روش آسیاکاری مکانیکی پودرهای Zr و Co تهیه شده است. تکامل فازی، خواص ریزساختاری و سازوکار تشکیل پودرهای Zr_3Co در حین آسیاکاری مکانیکی به وسیله SEM، XRD، EDS و TEM مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج حاصل نشان داد پس از آسیاکاری و عملیات حرارتی در دمای $330^\circ C$ به مدت ۶۰ دقیقه، ترکیب نانو ساختار بین فلزی Zr_3Co تشکیل شد. ترکیبات بین فلزی Zr_3Co به واسطه نفوذ کبالت درون ساختار زیرکونیم در حین آسیاکاری تشکیل شده است. در مرحله بعد، پس از عملیات حرارتی بهینه (فعال سازی)، تشکیل و رشد ترکیبات بین فلزی Zr_3Co توسط نفوذ درون ساختاری Co و Zr کنترل شد. به علاوه، پودرهای بین فلزی Zr_3Co سنتز شده نسبت به جاذب های دیگر به صورت بالک و فیلم نازک، دارای خواص پمپاژ و جذب گاز بهتری بود.

در این پژوهش، به منظور بررسی اثر عناصر نئودیم، پرزدمیم و ایتیریم، مقدار سه درصد وزنی از این عناصر به ترکیب زیرکونیم- کبالت اضافه شدند. بعد از توزین و مخلوط کردن پودرها، نمونه ها به مدت ۴۲ ساعت آسیاکاری شده و به صورت قرص پرس شدند. قرص های تولیدی در دماهای $280^\circ C$ ، $320^\circ C$ و $360^\circ C$ به مدت ۳۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه تحت عملیات حرارتی قرار گرفته و خصوصیات جذب آنها بررسی شد.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش از زیرکونیم و کبالت به عنوان عناصر اصلی جاذب و از عناصر ایتیریم، نئودیم و پرزدمیم به عنوان افزودنی استفاده شده است که مشخصات آنها در جدول ۲ مشاهده می شوند.

تاثیر عناصر La و Ce با هم و به صورت مجزا توسط محققان دیگری مطالعه و بررسی شده است [۱۰]. با توجه به تمرکز این پژوهش به مطالعه و بررسی Pr، Nd و Y خصوصیات مهم فیزیکی آنها در جدول ۱ ارائه شده است. توجه به جدول ۱ ساختار ایتیریم به صورت hcp و ساختار عناصر پرزدمیم و نئودیم نیز به صورت dhcp بوده که با توجه به شکل ۱، این ساختار کشیده تر و ارتفاع آن حدود دو برابر ارتفاع ساختار hcp می باشد. همچنین با توجه به اینکه یکی از روش های مهم نفوذ، جایگیری اتمها به صورت بین نشین می باشد و با توجه به بزرگ تر بودن حجم سلول واحد ساختار dhcp نسبت به hcp، نفوذ ایتیریم با ساختار hcp راحت تر انجام می شود [۱۱].



شکل ۱. شماتیک ساختار hcp و dhcp.

در پژوهش انجام شده توسط چاتاراج^۱ و همکاران [۱۲]، خواص آلیاژهای پایه زیرکونیم برای جذب گاز هیدروژن مورد بررسی قرار گرفته اند. در این پژوهش مشخص شده که $ZrCo$ در سیکل های حرارتی طولانی، کارکرد مناسب خود را از دست نداده و به خوبی عمل می کند.

در پژوهش انجام شده توسط بو^۲ و همکاران [۱۳]، خصوصیات جذب جاذب Zr-Co-RE مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش مشخص شده است که دمای فعال سازی این جاذب کمتر از $500^\circ C$ می باشد. در این پژوهش، جاذب به روش مگنترون^۳ Sputtering RF بر روی زیرلایه بوروسیلیکاتی نشانده شده است. مشخص شده که خصوصیات جذب به عوامل سطح مخصوص جاذب، نفوذ و حد حلالیت

^۱ Chattaraj

^۲ Bu

^۳ کندوپاش با فرکانس رادیویی

جدول ۲. خصوصیات مواد اولیه استفاده شده.

نوع ماده	منبع	درجه خلوص	اندازه پودر (میکرون)
زیرکونیم (Zr)	Sigma-Aldrich	$\leq 99/9\%$	≥ 150
کبالت (Co)	Sigma-Aldrich	$\leq 99/9\%$	۱۵۰-۲۰۰
پرزدمیم (Pr)	Sigma-Aldrich	$\leq 99/9\%$	≥ 150
نئودیمیم (Nd)	Sigma-Aldrich	$\leq 99/9\%$	≥ 150
ایتیریم (Y)	روسی	۹۸%	۱۵۰-۲۰۰

سختی در حد ۶۲ راکول C ریخته شدند. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵ به ۱ (جرم پودر به جرم گلوله‌ها) انتخاب شد. تمامی مراحل توزین، مخلوط‌سازی و بسته‌بندی درون گلاوباکس در حضور گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹۹٪ انجام شد. بعد از ریختن مواد و بستن درب کاپ‌ها، داخل کاپ‌ها گاز آرگون تا فشار چهار بار تزریق شد. سپس کاپ درون دستگاه آسیا قرار گرفته و در مدت زمان‌های مختلف از چهار تا ۴۲ ساعت آسیا کاری انجام شد. نمونه‌ها بعد از ۴۲ ساعت آسیاکاری تحت فشار ۲ GPa در قالبی به قطر ۱۰ میلی‌متر به وزن ۱/۳ گرم پودر به شکل قرص پرس شدند. جدول ۳ مشخصات نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد.

با توجه به روش سنتز نمونه‌ها که آسیاکاری مکانیکی می‌باشد، پودر مواد اولیه با نسبت ۷۵ درصد وزنی زیرکونیم، ۲۲ درصد وزنی کبالت و سه درصد از عناصر پرزدمیم، نئودیمیم و ایتیریم مخلوط شده و داخل کاپ فولادی ضدسایش با

جدول ۳. کدگذاری نمونه‌های تهیه شده.

کد نمونه	دمای فعال سازی (°C)	زمان فعال سازی (min)	مشخصات نمونه
42Pr36080	۳۶۰	۸۰	آسیاشده به مدت ۴۲ ساعت، ۳ درصد وزنی پرزدمیم
42Nd36080	۳۶۰	۸۰	آسیاشده به مدت ۴۲ ساعت، ۳ درصد وزنی نئودیمیم
42PrNd36080	۳۶۰	۸۰	آسیاشده به مدت ۴۲ ساعت، ۱/۵ درصد وزنی نئودیمیم و ۱/۵ درصد وزنی پرزدمیم
42Y36080	۳۶۰	۸۰	آسیاشده به مدت ۴۲ ساعت، ۳ درصد وزنی ایتیریم، فشار پرس ۱/۶۶ GPa

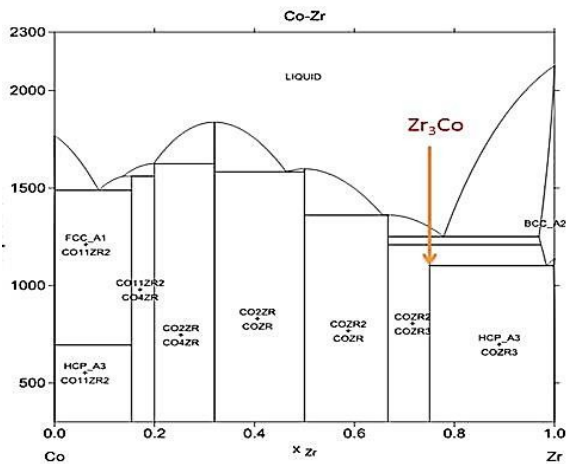
سرعت خنک شده و دمای آن به دمای محیط رسانده شد. حین فعال‌سازی، فشار محفظه و دمای محفظه توسط تنظیم‌کننده‌های دقیق دیجیتالی بررسی شده و به صورت نمودار فشار-زمان و دما-زمان رسم شدند.

در ادامه به منظور بررسی نحوه جذب و عملکرد جاذب‌ها، ارتباط راکتور و پمپ‌های خلأ به وسیله شیر خلأ قطع شده و تغییرات فشار راکتور با زمان توسط فشارسنج پیرانی از ۰/۰۰۱ mmHg تا ۰/۲ mmHg ثبت شد. بعد از اتمام آزمون‌ها نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی، BET و XRD بررسی شدند.

۳- نتایج و بحث

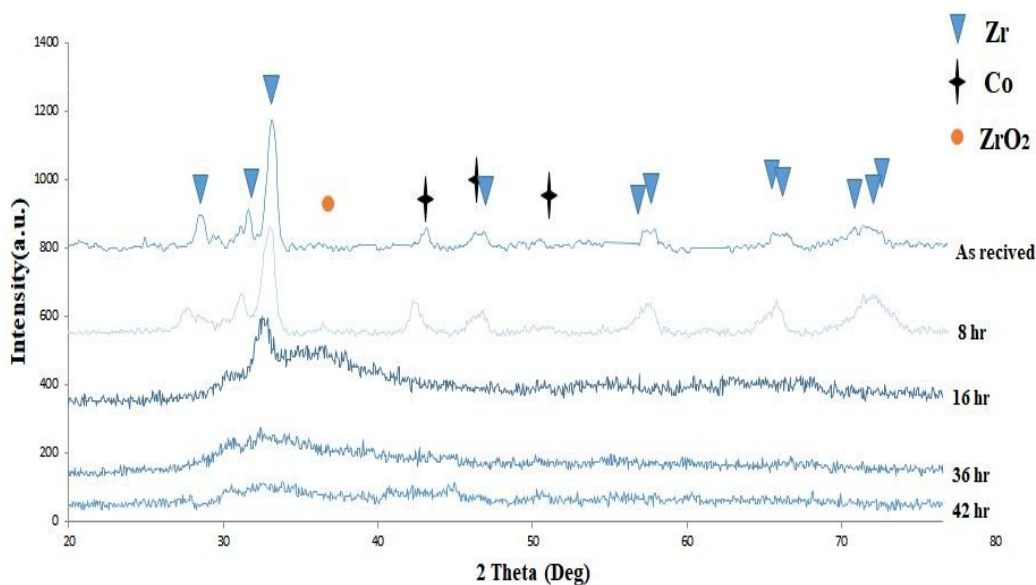
با توجه به تحقیقات و آزمون‌های انجام شده، نمونه‌ها برای آلیاژ سازی، کاهش اندازه دانه و افزایش سطح مخصوص، به مدت ۴۲ ساعت آسیا شدند. با توجه به استوکیومتری ترکیب

در مرحله بعد جاذب درون راکتور قرار گرفته و میزان فشار سیستم توسط دو پمپ پره ای روغنی (روتاری) و نفوذی به مقدار $10^{-5} \times 1/5$ mmHg رسانده شد. پس از ثابت شدن فشار سیستم، با وصل کردن سیستم آبگرد، کوره روشن شده و به وسیله دو هیتر که از دو منبع تغذیه مختلف فرمان می‌گرفتند، دمای جاذب افزایش یافت. ابتدا در دمای 100°C به مدت ۲۰ دقیقه فرآیند خروج گازهای محبوس در نمونه (Bake out) انجام شده و سپس دمای راکتور به دمای فعال سازی مورد نظر رسید و زمان داده شد تا فرآیند فعال‌سازی کامل شود. لذا در ابتدا دما در مدت پنج دقیقه به دمای 100°C رسانده شده و نمونه در این دما به مدت ۳۰ دقیقه نگه داشته شد (مرحله Bake Out). سپس در مدت ۱۵ دقیقه، دمای نمونه به 360°C رسانده شده و ۸۰ دقیقه در این دما باقی ماند (مرحله فعال‌سازی). بعد از اتمام فعال‌سازی، محفظه جاذب به



شکل ۲. دیاگرام فازی ترکیب Zr-Co [۱۵].

و مول جزئی زیرکونیم که برابر با $2/78$ و مول جزئی کبالت که $7/21$ می باشد، نزدیکترین ترکیب Zr_3Co می باشد. با توجه به 32 فضای تتراهدرال، تشکیل این ترکیب باعث افزایش پارامتر شبکه شده و میزان جذب را افزایش می دهد [۱۵]. با توجه به شکل ۲ و مول جزئی نشان داده شده، ترکیب فلزی ایجاد شده Zr_3Co می باشد. با گرایش ساختار به سمت حالت آمورف، حین فعال سازی شرایط لازم برای نفوذ و تشکیل نانوبلورک های Zr_3Co فراهم می شود. شکل ۳ نتایج آزمون XRD نمونه های آسیا شده در زمان های مختلف را نشان می دهد. برخلاف کارهای قبلی مشاهده می شود که بعد از گذشت ۱۶ ساعت پیک زیرکونیم همچنان وجود دارد. بعد از گذشت ۴۲ ساعت نمونه در حد تشخیص XRD به طور تقریبی آمورف شده است.

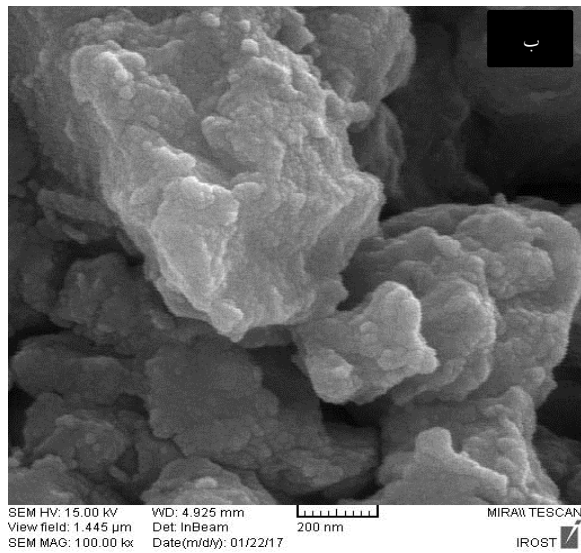
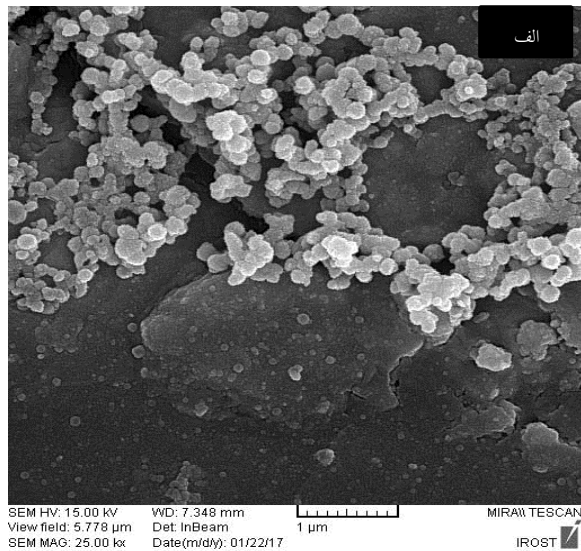


شکل ۳. نتایج آزمون XRD بعد از آسیاکاری.

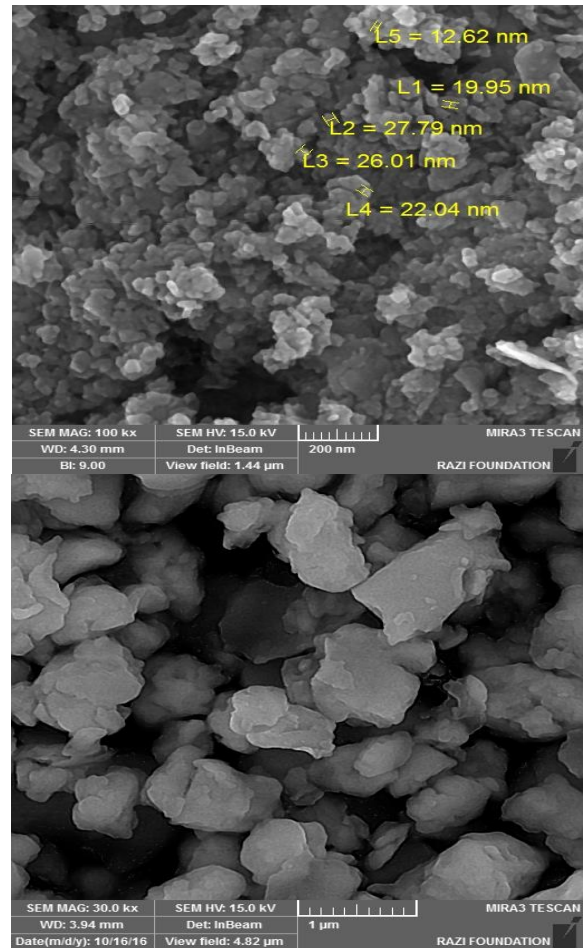
شکل ۴ الف و ب، به وضوح کاهش اندازه دانه برای آسیاکاری در زمان های ۸ تا ۴۲ ساعت مشاهده می شود. شکل ۵ تصویر میکروگراف نمونه حاوی ایتیم بعد از فعال سازی در دمای $360^\circ C$ را نشان می دهد. در بزرگنمایی بالا (شکل ۵ الف)، نانوذرات جدیدی مشاهده می شوند که در نتیجه افزایش حرارت روی دانه های قبلی جوانه زنی و رشد کرده اند. با توجه به شکل های ۵ و ۶ و جدول ۵ آنالیز این نانو ذرات (قسمت مشخص شده در شکل ب)، به ترکیب Zr_3Co نزدیک می باشد.

استفاده از روش آسیاکاری مکانیکی از آن جهت حائز اهمیت می باشد که با این روش اندازه دانه کاهش یافته و سطح مخصوص بیشتری تولید می شود. سطح مخصوص بیشتر موجب افزایش ظرفیت جذب جاذب می شود. شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در زمان های مختلف آسیاکاری را نشان می دهد.

بعد از آسیاکاری در زمان های مختلف با استفاده از نتایج آزمون XRD و رابطه دبای-شرر اندازه دانه ها محاسبه شدند که نتیجه آن در جدول ۴ مشاهده می شود. همچنین با توجه به

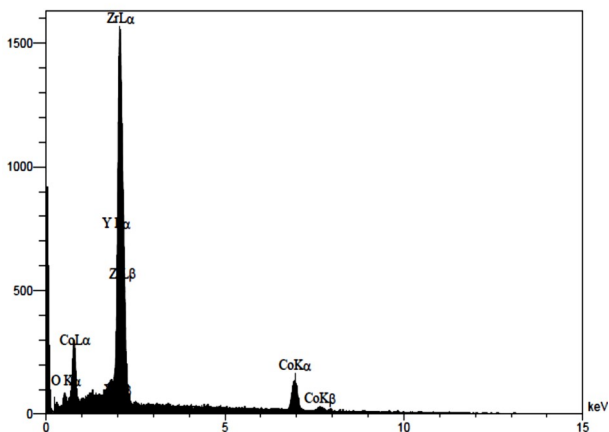


مشخص است که در اثر ایجاد این نانوساختارها با توجه به مورفولوژی گل کلمی آنها، سطح مخصوص به صورت قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است [۱۶]. همچنین با توجه به شکل ۵ ب، رشد دانه مشهود است که اندازه دانه در حدود ۰٫۵ میکرون می‌باشد.



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپی نمونه 42Y36080 (الف) تصویر از سطح مقطع نمونه در بزرگنمایی ۲۵ هزار برابر (ب) بزرگنمایی ۱۰۰ هزار برابر از سطح مقطع.

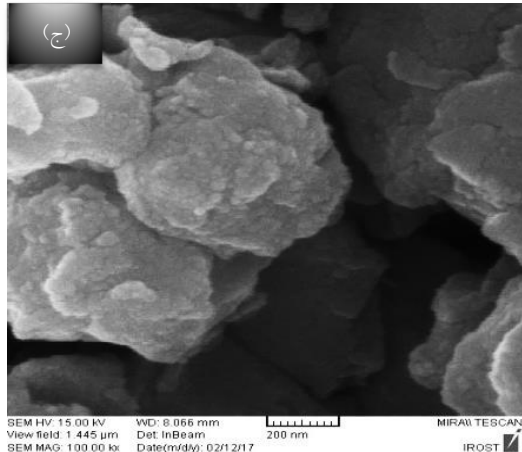
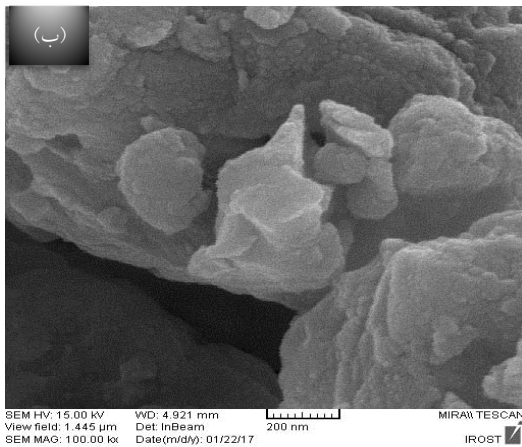
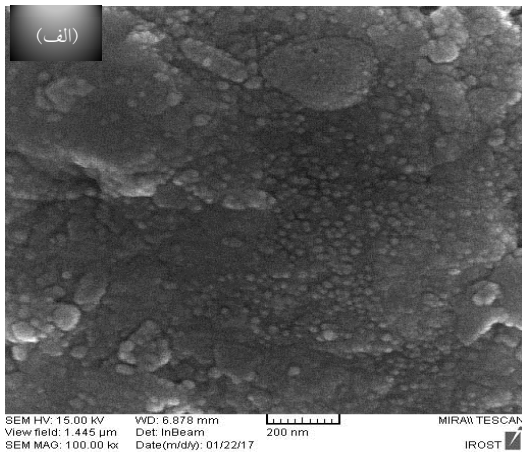
شکل ۴. مورفولوژی پودر آسیا شده (الف) ۴۲ ساعت، (ب) هشت ساعت.



شکل ۶. آنالیز نقطه مشخص شده در شکل ۵ ب.

جدول ۴. میانگین اندازه دانه نمونه‌های آسیا شده بعد از زمان‌های مختلف.

اندازه دانه (آنگستروم)	FWHM (رادیان)	شدت پیک	زاویه 2θ (درجه)	زمان آسیاکاری (ساعت)
۱۰۸،۵۴۱۸	۰،۸۱۵۷	۳۳۲،۸۷	۴۲،۵۹	۲
۱۰۶،۹۹۵۱	۰،۷۹۶۹۹	۲۸۶،۹۲	۴۲،۵۹	۴
۹۸،۴۵۳۵	۰،۸۶۶۱۴۲۳	۲۸۳،۶	۴۲،۵۸	۸
۸۹،۲۱۶۱	۰،۹۵۵۸۲۲	۱۱۱،۹۷۷	۳۲،۵۷	۱۶
۹۱،۸۸۵۱	۰،۹۲۸	۱۱۱،۵۹۲۲	۳۲،۴۴	۲۴
۱۴۹،۶۰۴۹	۰،۵۷	۳۰،۱۵۶	۳۲،۳۹	۳۶



شکل ۷. تصاویر میکروسکوپی نمونه الف) 42Pr36080 (ب) 42Nd36080 (ج) 42PrNd36080.

جدول ۶. مقادیر r_p حاصل از آزمون BET در نمونه‌های مختلف.

کد نمونه	r_p شعاع تخلخل (nm)
42Y36080	۳/۸۴
42Pr36080	۳/۴۹
42PrNd 36080	۳/۴۲
42Nd36080	۳/۶۷
Non-activated	۴/۹۲

جدول ۵. ترکیب قسمت مشخص شده در شکل ۵ ب.

Elt	Line	W%	A%
O	Ka	۹/۴۱	۵۵/۶۰
Co	Ka	۲۴/۰۰	۱۰/۸۹
Y	La	۳/۷۷	۱/۹۴
Zr	La	۷۲/۸۲	۳۱/۵۷

شکل ۷، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های حاوی نئودیمیم، پرزدمیم و ترکیب این دو را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۷ در هر سه نمونه، در نتیجه افزایش دمای جذب‌ها تا دمای 360°C ، تشکیل نانوذرات بر سطح دانه‌ها مشاهده می‌شود. با مقایسه شکل‌های ۵ و ۷ مشخص می‌شود که مورفولوژی نمونه حاوی ایتیریم به علت تشکیل نانوذرات با مورفولوژی متفاوت (رشد شبه‌دندریتی) دارای سطح ویژه بالاتری می‌باشد. در شکل ۷ نانوذرات تشکیل شده مشخص شده‌اند.

با توجه به جدول ۶ تا ۸، مقدار شعاع تخلخل نمونه قبل از فعال‌سازی، $4/92$ نانومتر بوده که بعد از فعال‌سازی در نمونه‌های مختلف، نمونه حاوی ایتیریم بیشترین میزان شعاع تخلخل (r_p) را در مقایسه با سه نمونه دیگر داشته است. جهت محاسبه سطح ویژه از رابطه ۱ استفاده شده است:

$$S_B = \frac{V_m N_a a}{m \times 22400} \quad (1)$$

در رابطه ۱، V_m حجم گاز جذب شده بر روی سطح، N_a عدد آوگادرو، A سطح مقطع اتم نیتروژن (برای گاز نیتروژن 0.162 nm^2) و m جرم نمونه تحت آزمون برحسب گرم می‌باشد. عدد 22400 حجم اشغال شده توسط یک مول گاز جذب شده در حالت استاندارد براساس میلی‌لیتر می‌باشد. با توجه به محاسبات انجام شده میزان حجم گاز خارج شده متناسب با ظرفیت جذب بوده و در نتیجه نمونه حاوی ایتیریم با دارا بودن 0.584 g/cm^3 ، بیشترین مقدار را دارد.

با توجه به محاسبات انجام شده، سطح ویژه نمونه حاوی ایتیریم $82.56 \text{ m}^2/\text{gr}$ بوده که نسبت به نمونه‌های حاوی نئودیمیم و پرزدمیم بیشتر است. سطح ویژه بیشتر نمونه حاوی ایتیریم با توجه به بیشتر بودن سرعت نفوذ در سطح نسبت به بالک، مشخص‌کننده سرعت جذب بالاتری می‌باشد [۵].

با توجه به شکل ۸ و جدول ۹ مشاهده می‌شود که سطح زیر نمودار برای نمونه حاوی ایتريم بیشترین مقدار را دارا می‌باشد. با توجه به یکسان بودن جرم و چگالی همه نمونه‌های سنتز شده، خروج مقدار بیشتر گاز از سیستم (افزایش مقطعی فشار سیستم) معادل با افزایش ظرفیت جذب جاذب می‌باشد. با توجه به شکل ۸، همه نمونه‌ها دارای دو پیک اصلی می‌باشند که پیک اول نشان‌دهنده خروج گازهای محبوس در نمونه (گازهای مولکولی) بوده و پیک دوم مربوط به تجزیه اکسیدها و نفوذ آنها درون توده جاذب می‌باشد [۱۱].

در قسمتی که پیک دوم مشاهده می‌شود دمای متناظر با نقطه شروع افزایش فشار سیستم، به عنوان دمای شروع فعال سازی و زمان بین آغاز و پایان پیک دوم به عنوان پهنای پیک فعال‌سازی در نظر گرفته شده است.

دمای شروع فعال‌سازی برای نمونه حاوی ایتريم نسبت به نمونه حاوی پرزدمیم، 15°C و نسبت به نمونه‌های دیگر حداقل 85°C کمتر می‌باشد. پهنای پیک‌ها می‌تواند به عنوان سینتیک جذب در نظر گرفته شود: هرچه پهنای پیک کمتر باشد زمان حذف لایه اکسیدی سریع‌تر خواهد بود. نمونه حاوی ایتريم کمترین پهنای پیک را دارا می‌باشد. با توجه به سطح زیر نمودار فشار- زمان برای نمونه حاوی ایتريم، فشار نهایی سیستم و پهنای پیک دوم، به نظر می‌رسد که نمونه حاوی ایتريم هم سینتیک جذب بالاتری داشته (پهنای کمتر) و هم میزان جذب آن بالاتر بوده (سطح بیشتر زیر نمودار) است که در نتیجه فشار نهایی سیستم برای این نمونه 1.3×10^7 mmHg بوده است [۱۵].

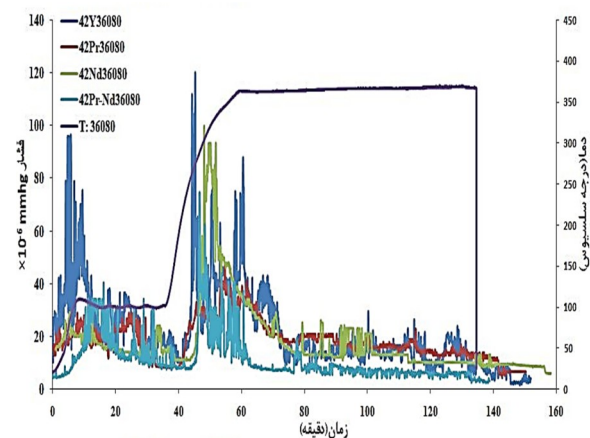
جدول ۷. مقادیر V_m حاصل از آزمون BET در نمونه‌های مختلف.

کد نمونه	$V_m (\text{cm}^3/\text{g})$
42Y36080	۰/۵۸۴۴
42Pr36080	۰/۵۷۸۴
42PrNd 36080	۰/۵۳۶۹
42Nd36080	۰/۵۵۳۹
Non-activated	۰/۵۳۲۱

جدول ۸. مقادیر سطح ویژه به دست آمده از آزمون BET در نمونه‌های مختلف.

کد نمونه	$S_B (\text{m}^2/\text{gr})$
42Y36080	۸۲/۵۶
42Pr36080	۷۹/۵۶
42PrNd 36080	۸۰/۱۲
42Nd36080	۸۱/۲۳
Non-activated	۷۹/۷۸

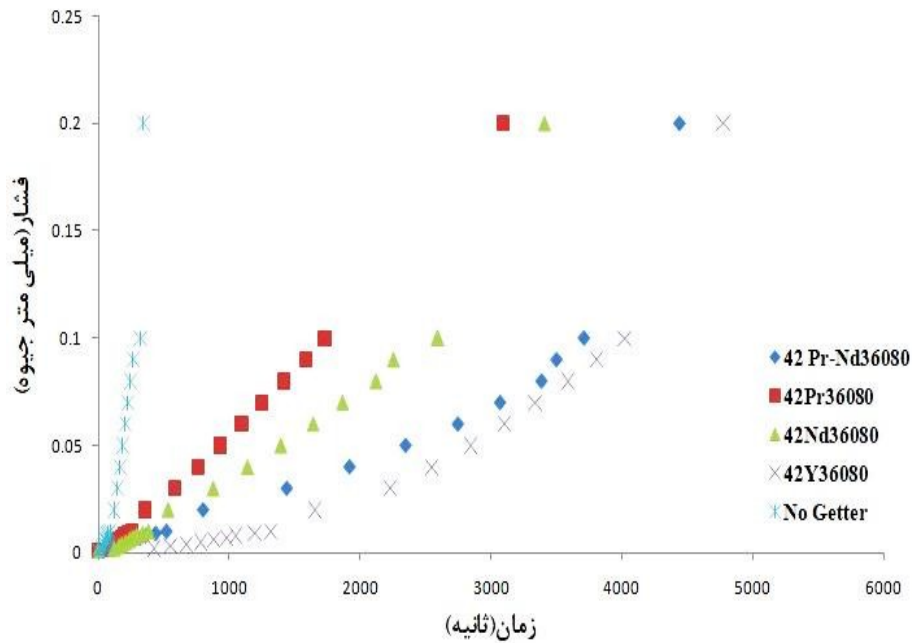
در ادامه نمودار جذب و فعال‌سازی جاذب‌های حاوی عناصر پرزدمیم، نئودیم و ایتريم جهت مقایسه در شکل ۸ رسم شده است. محور افقی زمان و محورهای عمودی سمت راست فشار و سمت چپ دمای راکتور را نشان می‌دهد.



شکل ۸. نمودار تغییرات فشار و دمای راکتور برحسب زمان در نمونه‌های مختلف.

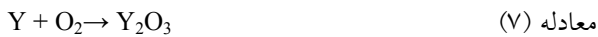
جدول ۹. اطلاعات به دست آمده از فعال‌سازی نمونه‌های مختلف.

کد نمونه	پهنای پیک فعال‌سازی min	دمای شروع فعال‌سازی $^{\circ}\text{C}$	فشار نهایی سیستم mmHg	سطح زیر نمودار mmHg.s
42Y36080	۳۲	۲۰۰	1.3×10^6	۳۳۰۶/۹۵
42Pr36080	۳۶	۲۱۵	1.5×10^6	۲۸۵۵
42Nd36080	۳۵	۲۹۰	1.9×10^6	۲۸۰۵/۲۷
42Pr-Nd36080	۳۷	۲۸۵	1.4×10^6	۲۸۵۸/۰۹۵



شکل ۹. تاثیر عناصر نادر خاکی و ایتريم بر زمان شکست خلأ.

$$(\Delta G_0 = -290 \text{ Kcal/gfw})$$



$$(\Delta G_0 = -302.3 \text{ Kcal/gfw})$$



$$(\Delta G_0 = -262.5 \text{ Kcal/gfw})$$



$$(\Delta G_0 = -113 \text{ Kcal/gfw})$$



$$(\Delta G_0 = -287.2 \text{ Kcal/gfw})$$



$$(\Delta G_0 = -285 \text{ Kcal/gfw})$$



$$(\Delta G_0 = -286 \text{ Kcal/gfw})$$

با توجه به روابط ۲ تا ۵ آنتالپی اکسایش زیرکونیم -1039.7 KJ/mol بوده و آنتالپی کاهش اکسید زیرکونیم توسط عناصر ایتريم، پرزدميم و نئودميم به ترتيب برابرا $-1807/9$ ، $-1809/6$ و $-1816/65$ كيلو ژول بر مول می باشد. لذا با توجه به این مقادير واكنش کاهش اکسید زیرکونيم توسط ایتريم بیشترین مقدار آنتالپی را داشته و پایدارترین اکسید، اکسید ایتريم می باشد.

در خصوص دمای شروع فعال سازی نیز طبق شکل ۸،

نمونه حاوی ایتريم بهترین نتیجه را داشته است که به نوعی نشان دهنده عملکرد بهتر ایتريم نسبت به عناصر پرزدميم و نئودميم در حل کردن ترکیبات اکسیدی و آزاد کردن گازها در سیستم می باشد.

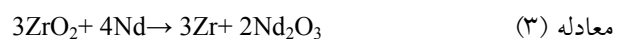
در رابطه با دمای شروع فعال سازی نیز بهترین نتایج برای نمونه حاوی پرزدميم و ایتريم و در ادامه نمونه حاوی نئودميم-پرزدميم می باشد. این پدیده را می توان با ترمودینامیک تشکیل اکسید این عناصر توجیه نمود.

واکنش اکسیداسیون/احیای عناصر و ترکیبات مورد

استفاده در این تحقیق به همراه آنتالپی انجام آنها در روابط ۲-۱۲ آمده است (فشار یک اتمسفر و دمای محیط 298 K) [۱۷] و [۱۸].



$$(\Delta H = -1809.6 \text{ KJ/mol,})$$



$$(\Delta H = -1807.9 \text{ KJ/mol})$$



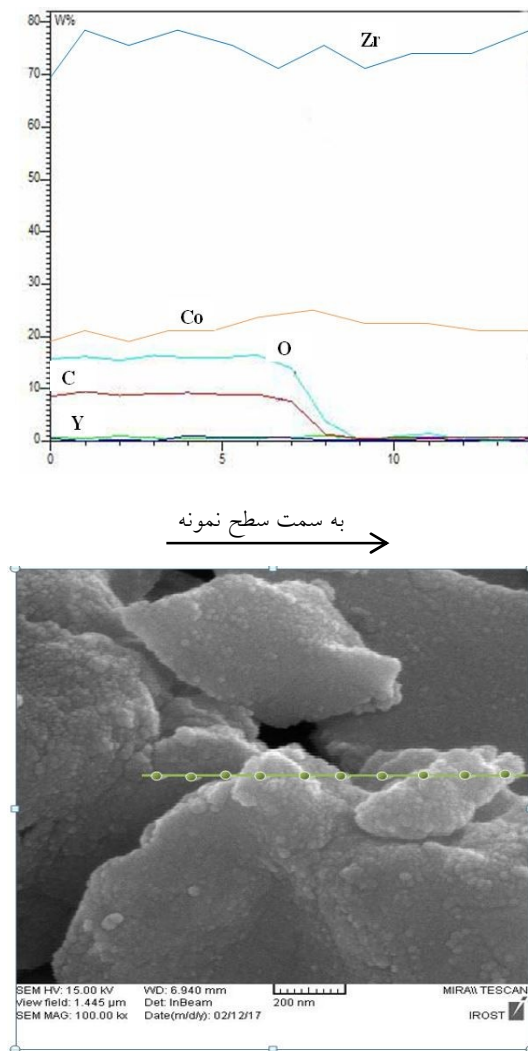
$$(\Delta H = -1816.65 \text{ KJ/mol})$$



$$(\Delta H = -1039.7 \text{ KJ/mol})$$



در شکل ۱۰ آنالیز خطی نمونه حاوی ایتیریم بعد از فعال‌سازی آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود سمت راست تصویر، سطح نمونه را نشان داده و با حرکت به سمت داخل نمونه، آنالیز خطی انجام شده است. درصد عناصر زیرکونیم و کبالت در محدوده ۲۰ درصد و ۸۰ درصد دچار نوسان هستند که نشان‌دهنده ترکیب اصلی جاذب می‌باشد. در صد عنصر ایتیریم نیز در حد بسیار کم ثابت شده است. با توجه به کاهش درصد عنصر کربن و اکسیژن از سطح به درون جاذب، ترکیبات اکسیدی و کاربیدی حل شده [۷] و به داخل جاذب نفوذ کرده‌اند که نشان‌دهنده فعال شدن سطح جاذب می‌باشد.



شکل ۱۰. آنالیز خطی روی نمونه حاوی ایتیریم بعد از فعال‌سازی.

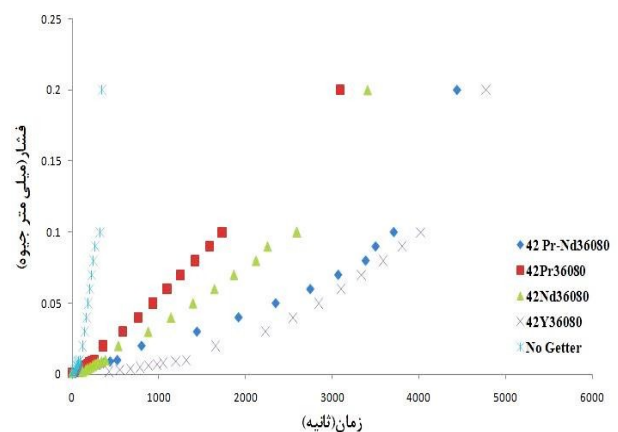
۴ - نتیجه گیری

در مقایسه ایتیریم با پرزدمیم و نئودیمیم، نمونه حاوی ایتیریم دارای سطح مخصوص بزرگتری بوده است.

با توجه به رابطه ۷ انرژی آزاد اکسایش ایتیریم $30.2/3$ - $Kcal/gfw$ بوده در حالی که این مقدار برای زیرکونیم و کبالت، به ترتیب $40 Kcal/gfw$ و $119/3 Kcal/gfw$ می‌باشد. با مقایسه این مقادیر مشخص می‌شود که پایداری اکسید ایتیریم با اختلاف معنی‌داری بیشتر از باقی عناصر می‌باشد. در بین عناصر نادر خاکی نیز، کمترین انرژی آزاد بعد از ایتیریم مربوط به عنصر پرزدمیم بوده و بعد از آن نئودیمیم قرار داشته و عناصر لانتانیم و سریم در مراحل بعدی قرار گرفته‌اند. لذا با توجه به تفاوت انرژی آزاد اکسایش عناصر پرزدمیم و نئودیمیم، نتایج بهتر نمونه $42Pr36080$ نسبت به $42Pr-Nd36080$ قابل توجیه می‌باشد.

هم‌چنین با توجه به اندازه شعاع اتمی سه عنصر ایتیریم، پرزدمیم و نئودیمیم، کمترین شعاع مربوط به ایتیریم می‌باشد که شعاع اتمی کوچک‌تر می‌تواند باعث سهولت در نفوذ شود [۱۹]. هم‌چنین ساختار hcp نسبت به dhcp برای نفوذ مناسب تر بوده و نرخ بالاتری دارد [۱۱].

در شکل ۹ تاثیر افزودن عناصر پرزدمیم، نئودیمیم و ایتیریم بر زمان شکست خلأ مشاهده می‌شود. با توجه به این شکل بهترین نتیجه مربوط به نمونه $42Y36080$ می‌باشد که زمان رسیدن فشار از $0.002 mmHg$ ت $0.1 mmHg$ را به میزان 4950 ثانیه افزایش داده است. نمونه $42Pr-Nd 36080$ در جایگاه بعدی قرار داشته که زمان شکستن خلأ برای این نمونه 4300 ثانیه می‌باشد. دو نمونه $42Nd36080$ و $42Pr36080$ نیز زمانی بین 3000 تا 3500 ثانیه دارند زمان شکستن خلأ در عدم حضور جاذب 345 ثانیه بوده است.



شکل ۹. تاثیر عناصر نادر خاکی و ایتیریم بر زمان شکست خلأ.

- study, *Applied surface science*, 243(1-4) (2005) 106-112.
9. Fana, J.F., Yang, C.L., Hana, G., Fanga, S., Yang, W.D., Xua, B.S., Oxidation behavior of ignition-proof magnesium alloys with rare earth addition, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 2137-2142.
 10. Detian, L., Applications of non-evaporable getter pump in vacuum metrology, *Vacuum*, 85(7) (2011) 739-743.
 11. Barrett, S.D., Dhesi, S.S., The Structure of Rare-Earth Metal Surfaces, (2001), Barrett University of Liverpool.
 12. Chattaraje, D., Chandra, S., Dash, S., Majumder, C., Structural, Electronic and thermodynamic properties of ZrCo and ZrCoH₃: A first-principles study, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(24) (2012) 18952-18958.
 13. Bu, J.G., Mao, C.H., Zhang, Y., Wei, X.Y., Du, J., Preparation and sorption characteristics of Zr-Co-RE getter films. *Journal of Alloys and Compounds*, 529 (2012) 69-72.
 14. Heidary Moghadam, A., Dashtizad, V., Kafrou, A., Yoozbashizadeh, H., Ashiri, R., Development of a nanostructured Zr₃Co intermetallic getter powder with enhanced pumping characteristics, *Intermetallics*, 57 (2015) 51-59.
 15. Heidary Moghadam, A., Dashtizad, V., Kafrou, A., Yoozbashizadeh, H., Effect of rare earth elements on sorption characteristics of nanostructured Zr-Co sintered porous getters in Material engineering department, (2015), Olom tahghighat university.
 16. Bloch, J., Brill, M., Ben-Eliahu, Y., Gavra, Z., The initial stages of the reaction between ZrCo and hydrogen studied by hot-stage microscopy, *Journal of Alloys and Compounds*, 267 (1998) 158-166.
 17. John, A.D., Lange's Handbook of Chemistry, ed. 11. 1979, McGraw-Hill: New York.
 18. Ellingham Diagram for Selected Oxides, Data from Thomas B. Reed, Free Energy of Formation of Binary Compounds, MIT Press, Cambridge, MA, (1971).
 19. Bakker, H., Bonzel, H.P., Bruff, C.M., Dayananda, M.A., Gust, W., Horvath, J., Kaur, I., Kidson, G.V., LeClaire, A.D., Mehrer, H., Murch, G.E., Neumann, G., Stolica, N., Stolwijk, N.A., Diffusion in solid metals and alloys, *Condensed Matter*, 26 (1990) 38-40.

نمونه حاوی ایتیریم، دمای شروع فعال‌سازی را به میزان ۱۵ °C نسبت به نمونه حاوی پرزدمیم و ۹۰ °C درجه نسبت به نمونه زیرکونیم-کبالت کاهش داده است.

زمان شکستن خلأ برای نمونه حاوی ایتیریم نسبت به نمونه‌های حاوی پرزدمیم و نئودمیم حداقل ۵۰۰ ثانیه بیشتر بوده بنابراین ایتیریم در زمینه نگه‌داشت مدت زمان خلأ بهتر عمل کرده است. هم‌چنین حداقل فشار قابل دستیابی در نمونه حاوی ایتیریم به $10^{-6} \times 1/6$ mmHg مقدار رسیده در صورتی که حداقل فشار در بقیه نمونه‌ها بیشتر از این مقدار بوده است.

سیتیک جذب گازهای فعال در نمونه حاوی ایتیریم بیشترین مقدار بوده است. با توجه به آنالیز خطی، حذف اکسیژن از سطح نمونه اتفاق افتاده که مویید فعال شدن جاذب می‌باشد.

اکسید ایتیریم در مقایسه با سایر اکسیدهای موجود، پایدارترین اکسید بوده و احیای اکسید زیرکونیم توسط این اکسید به سهولت و با سرعت بیشتری انجام می‌شود.

مراجع

1. Prodromides, A., Non-evaporable getter thin film coatings for vacuum applications. 2002, Ingénieur diplômée de l'ENSI de Caen, DEA en sciences des matériaux, Université de Caen, France et de nationalité française.
2. Benvenuti, C., Chiggiato, P., Pumping Characteristics of the St707 Nonevaporable Getter (Zr 70 V 24.6-Fe 5.4 wt %). CERN-MT/95-10 (SM), (1995).
3. Lafferty, J.M., Foundations of vacuum science and technology, *Vacuum Science and Technology*, (2003) 262-268.
4. Yoon, Y.J., Kim, K.W., Baika, H.K., Jang, S.-W., Lee, S.-M., Effects of catalytic surface layer on Zr-based alloy getters for hydrogen absorption, *Thin Solid Films*, 350(1-2) (1999) 138-142.
5. Benvenuti, C., Molecular Surface Pumping: the Getter Pump. *Vacuum Technology*, June 1999 ((Proceedings of the CERN Accelerator School, Scanticon Conference Centre)) 265, 99-105.
6. Kim, Y.H., Suzuki, R.O., Numakura, H., Wada, H., Ono, K., Removal of oxygen and nitrogen from niobium by external gettering, *Journal of alloys and compounds*, 248(1-2) (1997) 251-258.
7. Roupova, P., Schneeweiss, O., Changes in phase composition of Zr-Fe-V getter after hydriding and vacuum dehydriding cycles, *Journal of alloys and compounds*, 492(1-2) (2010) 160-165.
8. Matolin, V., Dudr, V., Fabik, S., Chab, V., Masek, K., Matolinova, I., Prince, K.C., Skala, T., Sutara, F., Tsud, N., Veltruska, K., Activation of binary Zr-V non-evaporable getters: synchrotron radiation photoemission