

سنتر ترکیب بین فلزی نانوساختار Zr_3Co با خاصیت جذب بالا به روش آلیاژسازی مکانیکی

علی حیدری مقدم^۱، حسین یوزباشی زاده^{۲*}، ولی اله دشتی زاد^۳، علی کفلو^۳

۱- دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی و علم مواد، واحد علوم تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- استاد، دانشکده مهندسی و علم مواد، واحد علوم تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳- استادیار، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی های نو، سازمان پژوهشهای علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

*yoozbashi@sharif.edu

(تاریخ دریافت: ۹۳/۰۷/۱۲، تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۹/۱۲)

چکیده

ترکیب جاذب بین فلزی نانو ساختار Zr_3Co به صورت پودر، به دلیل داشتن سطح ویژه بالا، نسبت به جاذب های پوششی و بالک دارای ظرفیت بالای جذب گازهای فعال بخصوص گاز هیدروژن می باشد. در این تحقیق ترکیب بین فلزی نانوساختار Zr_3Co به روش آلیاژسازی مکانیکی از پودر عناصر اولیه تولید گردید. در فرآیند تولید، نسبت گلوله به پودر ۱:۱۵ و سرعت چرخش کاپ آسیاب سیاره ای ۳۰۰rpm در نظر گرفته شد. پس از ۱۶ ساعت آسیاکاری، پودر با دانه بندی آمورف، با ترکیب مورد نظر بدست آمد. تغییرات فازی، مشخصات ریز ساختاری و مکانیزم تشکیل ترکیب Zr_3Co در اثر فرایند آلیاژسازی مکانیکی با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز EDS و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پس از گذشت زمان بهینه آلیاژسازی مکانیکی و نیز اعمال فرایند فعالسازی مناسب، پودر ترکیب بین فلزی Zr_3Co با کریستالیت هایی با اندازه ی ۱۰ تا ۲۰ نانومتر بدست آمد. بررسی ها نشان داد که در مرحله اول، ترکیب بین فلزی Zr_3Co به واسطه نفوذ اتم های کبالت در ساختار زیرکونیوم در اثر آلیاژسازی مکانیکی تشکیل می گردد. سپس در مرحله دوم با اعمال فرایند فعالسازی بهینه، شکل گیری و رشد ترکیب بین فلزی Zr_3Co در اثر نفوذ اتمهای زیرکونیوم و کبالت، ادامه می یابد.

واژه های کلیدی:

ترکیب بین فلزی Zr_3Co ، پودر نانوساختار، مواد جاذب، آلیاژسازی مکانیکی، فعالسازی، جذب.

۱- مقدمه

خلاً بالا و نیز افزایش سرعت ایجاد خلاً، توسعه جاذب ها سرعت گرفته و در این راه با چالش هایی نیز روبرو بوده است. از جمله این چالش ها می توان به توان ایجاد یا دستیابی به خلاً مورد نظر، ظرفیت جذب جاذب، حساسیت تجهیزات قرار گرفته در محیط خلاً و غیره اشاره نمود [۱-۲]. به طور کلی جاذب ها به

جاذب ها^۱ موادی هستند که برای جذب گازهای باقیمانده در یک محفظه خلاً به منظور دست یابی به خلاًهای بالا و نیز نگهداری طولانی مدت خلاً بکار می روند. این جاذبها با مکانیزم جذب سطحی و نفوذ عوامل جذب شده به درون جاذب، عملیات جذب را انجام می دهند. با توسعه تکنولوژی و نیاز به

در افزایش ظرفیت جذب خواهد داشت. در تحقیق حاضر سنتز ترکیب بین فلزی Zr_3Co به عنوان ماده جاذب به روش آلیاژسازی مکانیکی صورت گرفته است. این در حالی است که سنتز ترکیب مذکور به عنوان ماده جاذب تا کنون به این روش انجام نشده است. البته در زمینه تولید پوشش های نازک Zr_3Co تحقیقات اندکی وجود دارد [۲۰-۲۱]. از سوی دیگر بررسی نتایج آزمون جذب، موفقیت روش حاضر در راستای تولید جاذب های نانو ساختار با ظرفیت جذب بالا را تایید می نماید. لازم به ذکر است که، این روش سنتز نسبت به روش های دیگر، ساده و از لحاظ اقتصادی مرقوم به صرفه است.

هدف تحقیق حاضر ارائه روشی برای تولید ترکیب خالص بین فلزی نانو ساختار Zr_3Co به عنوان ماده جاذب بوده و نیز مکانیزم تشکیل این ترکیب در فرایند آسیاکاری و فعالسازی ارائه خواهد شد. علاوه بر این، ریزساختار و مورفولوژی سطح جاذب که مواردی تاثیرگذار در خواص جذب هستند، مورد بررسی قرار خواهند گرفت. لازم به ذکر است که جاذب تولیدی، نسبت به نمونه تجاری دارای خصوصیات جذب بهتری می باشد.

۲- مواد و روش تحقیق

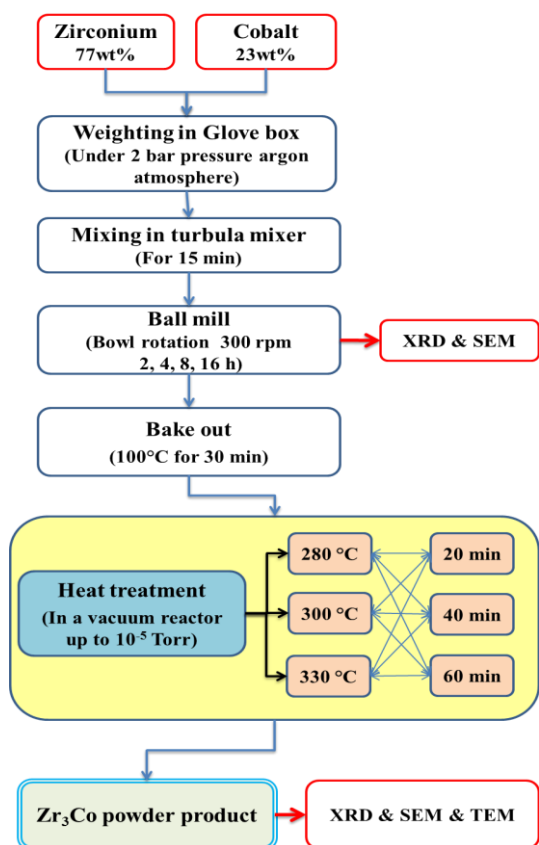
در این تحقیق پودر تجاری زیرکونیوم و کبالت (سیگما آلدريج^۸ با خلوص بالاتر از ۹۹/۹٪) به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفت. میانگین اندازه ذرات زیرکونیوم و کبالت به ترتیب ۱۵۰ و ۲۰۰ میکرومتر بود. فرایند آسیاکاری مکانیکی در زمانهای مختلف تحت اتمسفر گاز آرگون، با خلوص ۹۹/۹۹۹ درصد، در آسیاب سیاره ای (Retsch PM400) انجام شد. در تمام فرایند آسیاکاری نسبت گلوله به پودر ثابت و برابر ۱۵:۱ و سرعت چرخش کاپ، ۳۰۰ دور در دقیقه انتخاب گردید. به منظور انجام فرایند آسیاکاری، گلوله ها و کاپ از جنس فولاد ضد سایش و از گلوله هایی با قطر ۱۰ میلیمتر استفاده شد. گلوله ها و کاپ مورد استفاده از جنس فولاد DIN 1.2080 بود. فرایند آسیاکاری مخلوط زیرکونیوم و کبالت با نسبت وزنی $77wt\% Zr-23wt\% Co$ تحت اتمسفر گاز آرگون در دمای

دو گروه تبخیر شونده (EG)^۲ و غیر تبخیر شونده (NEG)^۳ تقسیم می شوند. امروزه جاذب های غیر تبخیر شونده برای جذب گازهای فعال باقی مانده در محیط خلا (H_2 , CO , CO_2 , O_2 , N_2 , H_2O , etc.) به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می گیرند [۴-۱].

به دلیل شعاع اتمی کم و نیز تحرك بالای اتم های هیدروژن، اصلی ترین گاز موجود در تجهیزات خلا، هیدروژن می باشد. بنابراین جذب این گاز از اهمیت ویژه ای برخوردار است. فازهای A_3B با ساختار کریستالی Re_3B که در سیستم های کریستالی پایه زیرکونیوم و هافنیوم شکل می گیرند، توانایی بالایی در جذب هیدروژن و تشکیل ترکیب A_3BH_7 (Zr_3CoH_7) را دارند [۵-۷]. اگر در ساختار کریستالی این فلزات، حفرات سه گوش منشوری^۴ بوسیله اتمهای فلزات واسطه پر شوند، نظیر ترکیبات Zr_3Co یا Zr_3Fe ، سلول واحد به شدت افزایش حجم می دهد که موجب افزایش ظرفیت جذب این ترکیبات می گردد [۸]. اتمهای هیدروژن در ساختار کریستالی Re_3B موقعیت های تتراهدرال را اشغال می کنند [۹-۱۰]. از این رو ترکیب Zr_3Co به دلیل قابلیت بالای جذب هیدروژن و گازهای فعال دیگر، به عنوان ماده جاذب در تجهیزات خلا از قبیل رسیورهای خورشیدی^۵، سیستم های میکرو الکترومکانیک^۶، پمپ های شیمیایی^۷ و غیره کاربرد دارد [۱۱-۱۳].

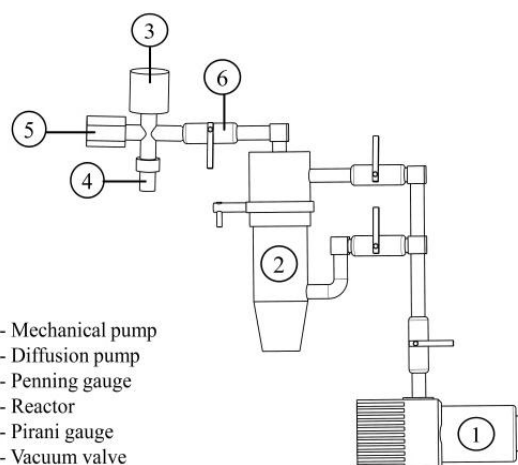
جاذب های پایه زیرکونیوم با ترکیب Zr_3Co قابلیت جذب بازه وسیعی از گازهای مختلف را دارا بوده و علاوه بر این، به دلیل دمای فعالسازی پایین در مقایسه با جاذب های دیگر (Ti , $Ti-V$, Mo , $Ti-Zr-V$, $Zr-V-Fe$ or ZrV_2)، به منظور استفاده ایمن در تجهیزات خلا مورد توجه قرار گرفته اند [۱۴-۱۹]. ظرفیت جذب مواد جاذب به شدت به سطح ویژه ماده جاذب وابسته است، بنابراین انتظار می رود که مواد جاذب به شکل پودر سینتر شده، دارای ظرفیت جذب بالایی نسبت به جاذب های پوشش داده شده و بالک باشند. علاوه بر این، با رفتن به سمت ساختارهای نانو، سطح ویژه افزایش یافته که این امر تاثیر بسزایی

الکترونی عبوری مدل ZEISS, LIBRA200 استفاده گردید. یکی از اهداف تحقیق حاضر بررسی نقش فرایند عملیات حرارتی (فعالسازی) بر خصوصیات جذب پودر جاذب تولیدی می باشد. برای دست یابی به این هدف، یک سیستم آزمایشگاهی برای بررسی خصوصیات جذب، طراحی و ساخته شد (شکل ۱). پس از ۱۶ ساعت آسیاکاری، پودر حاصل با رعایت تمهیدات لازم برای جلوگیری از اکسید شدن پودر، از کاپ خارج و به درون قالب تولید قرص شارژ گردید. به منظور جلوگیری از اکسید شدن پودر حاصل تمام مراحل شامل توزین پودر اولیه، مخلوط سازی، پر کردن و تخلیه کاپ، قالبگیری و تهیه قرص جاذب در گلوباکس صورت گرفت. لذا به منظور ثابت نگه داشتن چگالی قرص های تولیدی، قالب تولید قرص به گونه ای طراحی و ساخته شد تا حجم قرص ها همیشه ثابت بماند، لذا با ثابت نگه داشتن وزن پودر، قرص هایی با چگالی ثابت 4 gr/cm^3 تولید گردید.



شکل (۲): فلوجارت انجام آزمایشها

اتاق در زمانهای مختلف انجام شد. به منظور جلوگیری از انجام واکنشهای ناخواسته مواد اولیه و ترکیب حاصل (به دلیل داشتن خصوصیات جذب) در حین پروسه تولید، تمام فرایندها از جمله توزین پودر، جابجایی و پرس در گلوباکس^۹ تحت اتمسفر گاز آرگون با فشار ۲ بار انجام شد. به منظور اطمینان از عدم اکسیداسیون نمونه تولیدی قبل از فرایند فعالسازی، گلوباکس ۴ مرتبه تا فشار 10^{-2} Torr تخلیه شده و مجدداً با گاز آرگون پر شده است. پس از زمان های مشخص فرایند آسیاکاری، به منظور بررسی های فازی از پودر حاصل نمونه گیری شد. از آنجایی که پودر آسیاب شده دارای ساختاری آمورف می باشد، لذا پودر حاصل در زمان ها و دماهای مختلف به منظور تولید ترکیب بین فلزی نانو ساختار Zr_3Co در راکتور (شکل ۱) تحت عملیات حرارتی قرار گرفت. در این شرایط پس از زمان بهینه آسیاکاری و عملیات حرارتی، ترکیب بین فلزی نانو ساختار Zr_3Co به دست آمد. فرآیند تولید ترکیب بین فلزی نانو ساختار Zr_3Co و نیز شرایط هر مرحله در فلوجارت شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل (۱): شماتیک سیستم خلا و راکتور انجام آزمایش

به منظور بررسی ساختار ترکیب حاصل از دستگاه XRD مدل Philips X'Pert Pro diffractometer با تابش اشعه X با طول موج Co-K α استفاده گردید. به منظور بررسی های ریزساختاری پودر حاصل، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN مجهز به آنالیزگر EDS و نیز میکروسکوپ

ترکیب Zr_3Co افزایش می یابد، این درحالی است که از شدت پیک های مربوط به عناصر Zr و Co کاسته می شود.

جدول (۱): اطلاعات مربوط به ساختار کریستالی Re_3B [۸۵]

Re_3B			
Structure type(Cmcm)			
	a= 289.0 pm		
	b= 931.3 pm		
	c= 725.8 pm		
	V= 0.1953 nm ³		
Atom Position	x	y	z
4Re(1) in 4(c)	0	9/22=0.409	1/4
8Re(2) in 8(f)	0	3/22=0.136	1/12=0.083
4B in 4(c)	0	0.73	1/4

با ادامه فرایند آسیاکاری تا ۱۶ ساعت، با ناپدید شدن پیک های مربوط به عناصر Zr و Co ، الگوی پراش اشعه X آمورف شدن ترکیب پودر آسیا شده را نشان می دهد. البته لازم به ذکر است که با بررسی الگوی پراش اشعه X پس از ۱۶ ساعت آسیاکاری، پیک های کوچکی که نشانگر حضور ترکیب Zr_3Co می باشد، قابل مشاهده هستند. البته از آنجایی که میزان فاز آمورف زیاد می باشد، لذا تشخیص این پیک ها مشکل است و نیاز به دقت بالایی دارد. با در نظر گرفتن نتایج به دست آمده از پراش اشعه X، ۱۶ ساعت آسیاکاری، زمان بهینه جهت دست یابی به فاز آمورف و تشکیل ترکیب بین فلزی Zr_3Co تحت شرایط عملی می باشد. با مراجعه به دیاگرام فاز $Zr-Co$ نشان داده شده در شکل ۴، می توان گفت که حلالیت Zr در Co تقریباً صفر بوده و حلالیت Co در Zr بسیار کم است [۲۴]. لذا در این سیستم آلیاژی، فرایند آلیاژسازی مکانیکی به واسطه نفوذ Co در Zr انجام می پذیرد. با توجه به دیاگرام فاز $Zr-Co$ اولین ترکیب غنی از Zr ، ترکیب Zr_3Co بوده که به واسطه نفوذ اتمهای Co در شبکه کریستالی Zr شکل می گیرد. از این رو تشکیل ترکیباتی نظیر Zr_2Co و $ZrCo$ به واسطه فرایند آسیاکاری، حتی در نسبتهای مولی برابر پودر اولیه، تقریباً غیر

سپس قرص تولیدی در راکتور انجام آزمایش قرار گرفته و راکتور تا فشار 10^{-5} Torr خلا گردید. به منظور خروج گازهایی که جذب سطح پودر حاصل شده اند، فرایند گاززدایی در دمای $100^\circ C$ به مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت. سپس سیکل عملیات حرارتی (فعالسازی) جذب در دما و زمان مشخص اعمال شد. پس از اتمام فرایند فعالسازی، راکتور به سرعت تا دمای اتاق خنک شده و با بستن شیر خلا و ثبت تغییرات فشار خلا (روش استاتیکی) [۲۲-۲۳]، آزمون جذب بر روی نمونه های جذب انجام شد.

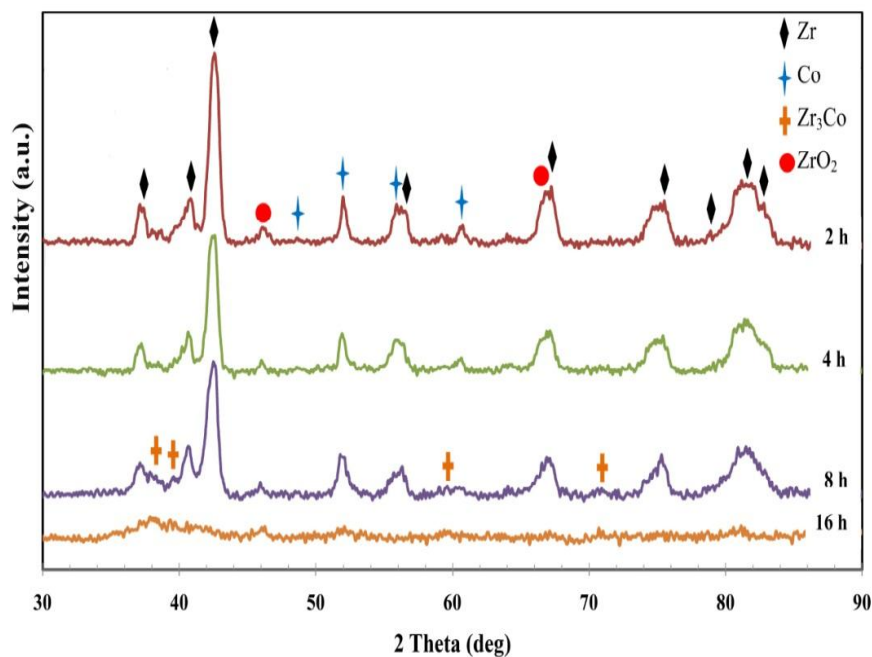
۳- نتایج و بحث

در این قسمت نتایج مختلف به ترتیب آورده و درمورد چرایی آنها بحث می شود.

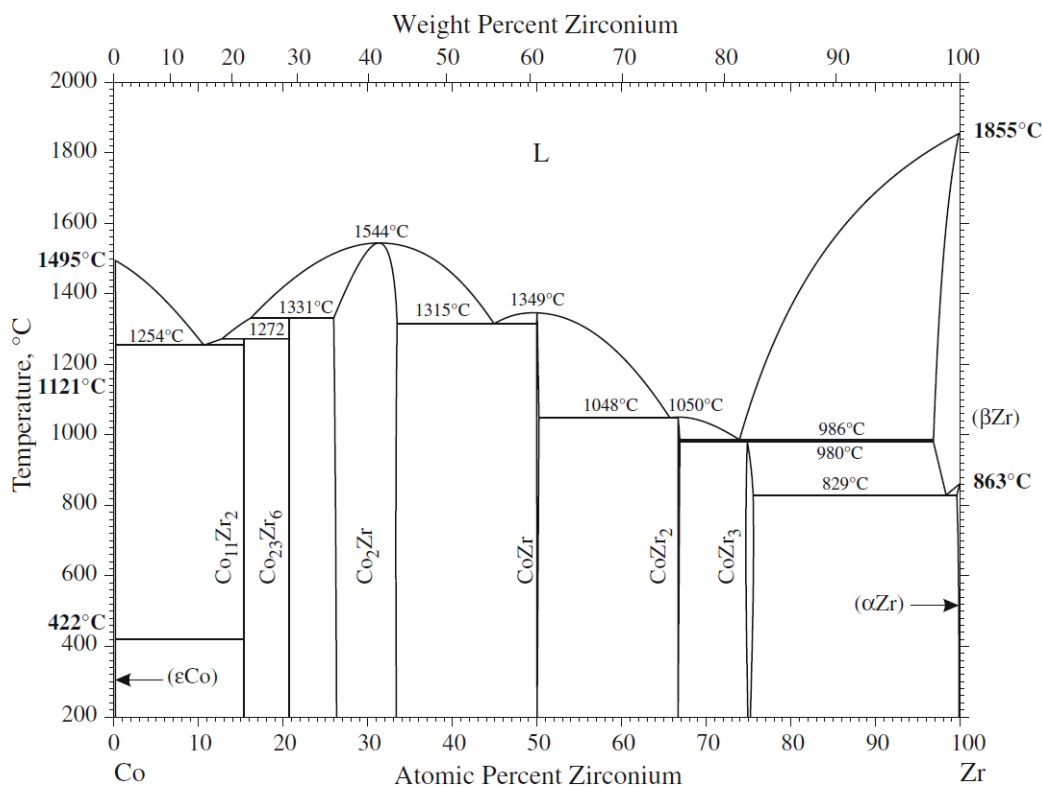
۳-۱- بررسی نتایج XRD

در شکل ۳ الگوی پراش اشعه X ترکیب $Zr_{77}Co_{23}$ در زمانهای مختلف آسیاکاری نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود، الگوی پراش اشعه X ترکیب پودر، پس از ۲ ساعت آسیاکاری دارای پیک های بلندتر و تیزتری نسبت به بقیه الگوهای پراش است. با افزایش زمان آسیاکاری تا ۸ ساعت، کاهش شدت و نیز پهن شدگی پیکهای مربوط به عناصر زیرکونیوم و کبالت، قابل مشاهده است. این امر بیانگر ریز شدن اندازه ذرات و کریستالیت های 10^1 پودر و نیز تشکیل فازهای جدید در اثر فرایند آسیاکاری است. علاوه بر این، با بررسی دقیق الگوهای پراش بدست آمده (شکل ۳)، با توجه به شرایط آسیاکاری می توان گفت که پس از گذشت ۴ ساعت از فرایند آسیاکاری، پیک های مربوط به ترکیب بین فلزی Zr_3Co ، با ساختار Re_3B ، قابل مشاهده هستند. در جدول ۱ اطلاعات مربوط به این نوع ساختار شامل اندازه پارامترهای شبکه، نوع ساختار کریستالی و موقعیت قرار گیری اتمها نشان داده شده اند. با افزایش زمان آسیاکاری تا ۸ ساعت، شدت پیک های مربوط به

ممکن است. به بیان دیگر اگر به نسبت مولی برابر، پودر عناصر Zr و Co تحت فرایند آسیاکاری و آلیاژسازی مکانیکی قرار گیرد، تشکیل ترکیب $ZrCo$ تقریباً غیرممکن بوده و این فرایند منجر به تولید ترکیب Zr_3Co می شود [۲۵].



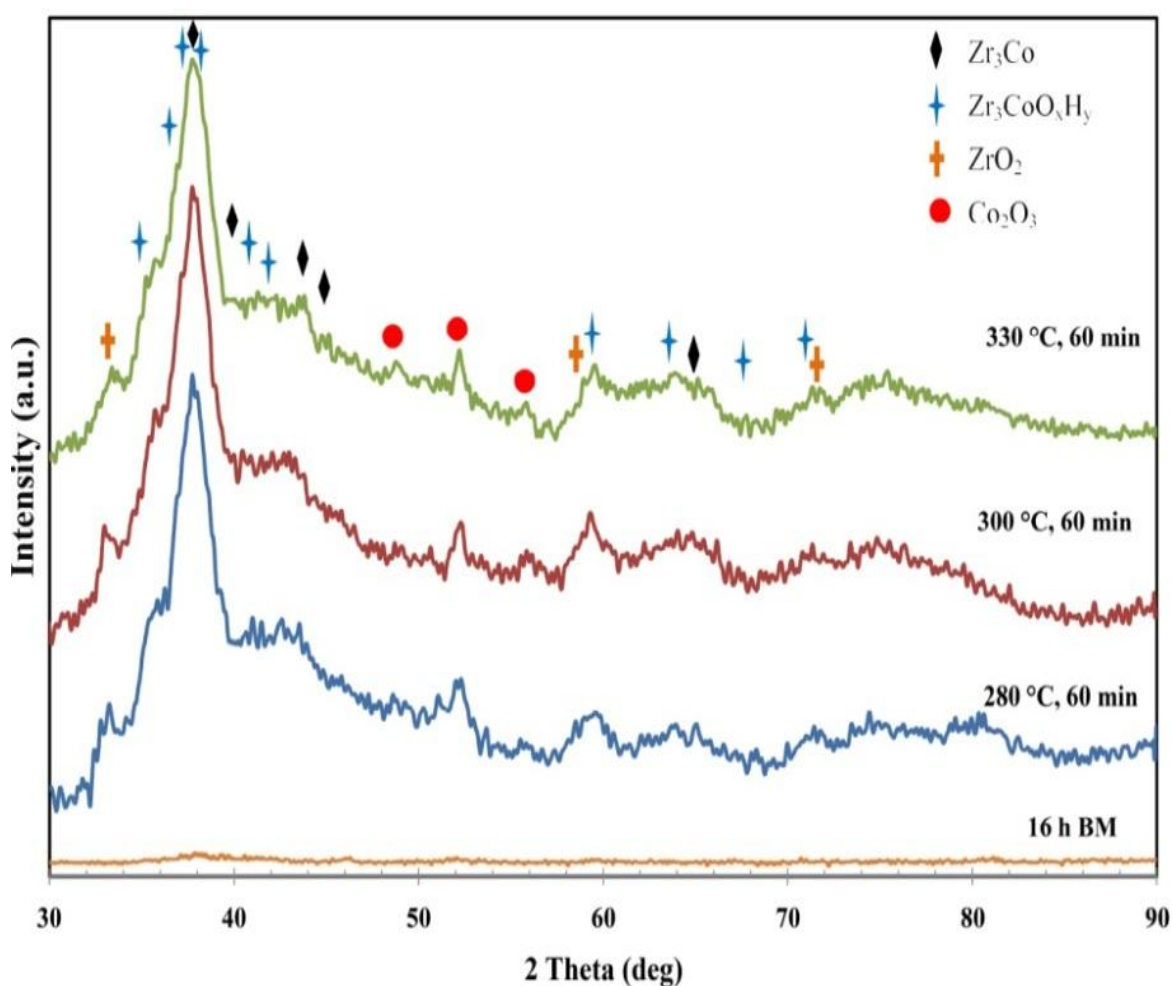
شکل (۳): الگوی تفرق اشعه ایکس ترکیب $Zr_{77}Co_{23}$ در زمانهای ۲، ۴، ۸، ۱۶ ساعت آسیاکاری



شکل (۴): دیاگرام فازی ترکیب $Zr-Co$ [۲۴]

در شکل ۵ الگوی پراش اشعه X ترکیب $Zr_{77}Co_{23}$ پس از ۱۶ ساعت آسیاکاری و فعال سازی در راکتور خلا در دماهای ۲۸۰، ۳۰۰ و ۳۳۰°C به مدت ۶۰ دقیقه نشان داده شده است. در این شکل الگوی پراش نمونه ۱۶ ساعت آسیاکاری شده بدون فرایند فعال سازی به منظور مقایسه هرچه بهتر نیز آورده شده است. همانگونه که مشاهده می شود، پس از ۱۶ ساعت آسیاکاری، پودر ترکیب $Zr_{77}Co_{23}$ تقریباً آمورف شده و این نکته مویید این است که شرایط برای تشکیل ترکیبات جدید بواسطه عملیات حرارتی بعدی (فرایند فعال سازی) مهیا گردیده است.

فرایند آسیاکاری، با ایجاد مسیرهای نفوذ سریع از قبیل مرزدانه ها و خطوط نابجایی، باعث افزایش سرعت نفوذ اتمها می گردد [۲۵-۲۸]. لذا با کنترل دما و زمان عملیات حرارتی، می توان به ترکیب Zr_3Co با ساختار نانو دست یافت. ورود CO در ساختار Zr، باعث انبساط شبکه شده و ترکیب Zr_3Co را با ساختار کریستالی اورتورمبیک ایجاد می کند [۷-۸]. این ترکیب با دارا بودن ۳۲ مکان بین نشین از نوع تتراهدرال برای جذب گازها، بالاخص هیدروژن بسیار مناسب بوده و ظرفیت جذب بالایی دارد [۹-۱۰].



شکل (۵): الگوی پراش نمونه های جاذب فعال شده در زمان ۶۰ دقیقه

اکسیدی و هیدریدی آن با فرمول شیمیایی $Zr_3CoO_xH_y$ (0 ≤ x ≤ 1 and 0 ≤ y ≤ 7) را در ترکیب جاذب تولیدی نشان می

بررسی الگوی پراش نمونه های جاذب پس از فرایند فعال سازی، وجود ترکیب بین فلزی Zr_3Co و همچنین ترکیبات

جذب هیدروژن و اکسیژن دارد.

در حالتی که دما و زمان فعالسازی مناسب انتخاب گردد، علاوه بر فعال شدن بهتر جاذب، Zr و Co فرصت انجام واکنش (بواسطه فرایند آسیاکاری قبلی) را داشته و ترکیب Zr_3Co را ایجاد می نمایند. اما اگر شرایط فعالسازی بهینه و مناسب نباشد، مقداری از Zr و Co فرصت کافی برای تشکیل ترکیب Zr_3Co را نداشته و در نهایت ترکیبات اکسیدی از قبیل ZrO_2 و Co_2O_3 را تشکیل گیرد. لذا با توجه به الگوهای پراش نشان داده شده در شکل ۵، شدت پیک های مربوط به ترکیبات ZrO_2 و Co_2O_3 با افزایش دمای فعالسازی کاهش یافته و در عوض بر شدت پیک های ترکیبات Zr_3Co و $Zr_3CoO_xH_y$ افزوده می شود.

در ساختار کریستالی Zr ، به دلیل اندازه اتم Co ، پارامتر شبکه ساختار Zr بزرگتر شده و این امر باعث می شود که سرعت نفوذ اتمها به درون شبکه افزایش یافته و در نهایت تشکیل ترکیب Zr_3Co با ساختار کریستالی اورتورمبیک آسان تر می گردد. حال می توان گفت که در فرایند فعالسازی با افزایش سرعت نفوذ Co در ساختار کریستالی Zr ، باعث تشکیل ترکیب بین فلزی Zr_3Co می گردد.

به منظور بررسی نقش زمان فعالسازی بر روی تشکیل ترکیب بین فلزی Zr_3Co ، فرایند فعالسازی در زمانهای ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه انجام شد. الگوهای پراش نشان داده شده در شکل ۶ تاثیر زمان فعالسازی بر تشکیل فازهای نمونه های جاذب را به ترتیب در دماهای ۲۸۰، ۳۰۰ و ۳۳۰ درجه سانتی گراد نشان می دهند. با بررسی این سه الگوی پراش، می توان گفت که در زمان های کم فعالسازی (نمونه فعال شده در دمای $280^\circ C$ به مدت ۲۰ دقیقه) میزان تشکیل فازهای Zr_3Co و $Zr_3CoO_xH_y$ کم بوده ولی در عوض پیک های مربوط به ترکیبات اکسیدی زیر کونیوم و کبالت دارای شدت بیشتری هستند. با افزایش دما و زمان فعالسازی، میزان تشکیل فازهای Zr_3Co و $Zr_3CoO_xH_y$ به مرور افزایش می یابد. با افزایش زمان فعالسازی، کریستالیت های ترکیبات مذکور رشد کرده و از میزان آمورف بودن

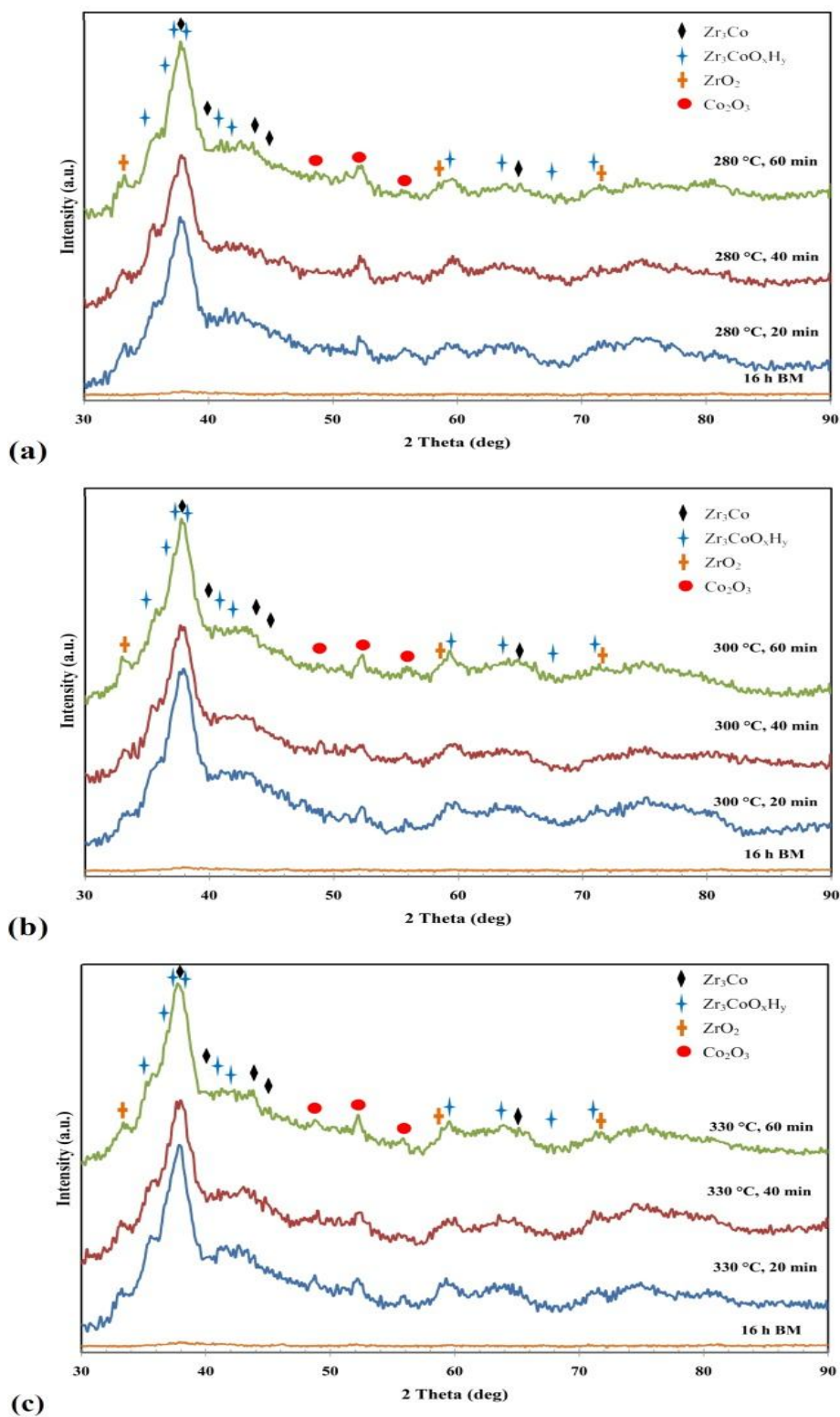
دهد. این فازها، ترکیبات اصلی الگوهای پراش بدست آمده می باشند. در این الگوها پیک موجود در زاویه $2\theta = 37.81^\circ$ با پیک های اصلی ترکیبات مذکور همخوانی کامل دارد. در اینجا لازم به ذکر است که موقعیت پیک های الگوی پراش ترکیبات Zr_3Co و $Zr_3CoO_xH_y$ بسیار زیاد بوده و با هم همپوشانی دارند، لذا این امر فرایند فاز یابی و تحلیل الگوهای پراش را دشوار ساخته است.

پس از فرایند آسیاکاری، پودر ترکیب $Zr_{77}-Co_{23}$ آمورف شده و تشکیل مقادیر کمی از فاز Zr_3Co در ترکیب پودر قابل مشاهده است. از آنجایی که پودر آسیاب شده تا مرحله فعال سازی تحت اتمسفر کنترل شده قرار داشته، لذا امکان انجام واکنش با اتمسفر محیط مهیا نگردیده و به واسطه فعالسازی در خلا بالا، ترکیب Zr_3Co تشکیل شده است. پس از فرایند فعالسازی، به واسطه آزمون جذب و نیز فرایندهای بعدی، نمونه جاذب در معرض اتمسفر محیط قرار گرفته، لذا ترکیب بین فلزی Zr_3Co که خود دارای خصوصیات جذب بالایی است، با اتمسفر محیط (حاوی اکسیژن و هیدروژن) وارد واکنش شده و ترکیبات اکسیدی و هیدریدی با فرمول شیمیایی $Zr_3CoO_xH_y$ را ایجاد می کند. به بیان ساده تر تشکیل ترکیبات اکسیدی و هیدریدی در نمونه جاذب نهایی، به دلیل فرایندهای بعدی شامل آزمون جذب و حمل و نقل نمونه، پس از فرایند فعالسازی می باشد.

حلالیت اتمهای هیدروژن در فازهای آمورف بیشتر از فازهای کریستالی است [۲۳]. دلیل حلالیت بالاتر فازهای آمورف نسبت به فاز های کریستالی، وجود بی نظمی و نیز وجود حفرات بین نشین بیشتر و بزرگتر می باشد.

در فرایند جذب هیدروژن و اکسیژن (پس از فعالسازی و حذف لایه پسیو سطحی) بر روی سطح ماده جاذب، ملکولهای اکسیژن و هیدروژن بر روی سطح ماده جاذب، جذب شده و سپس به اتمهای سازنده خود تجزیه می شوند. سپس این اتمها به درون لایه های داخلی ماده جاذب نفوذ می کنند. از این رو تغییرات ساختاری رخ داده شده بر روی سطح جاذب تاثیر زیادی بر روی

ترکیب پودر اولیه کاسته می شود. این امر با کاهش پهنای پیک است. اصلی این ترکیبات در نصف ارتفاع (FWHM) قابل توجه

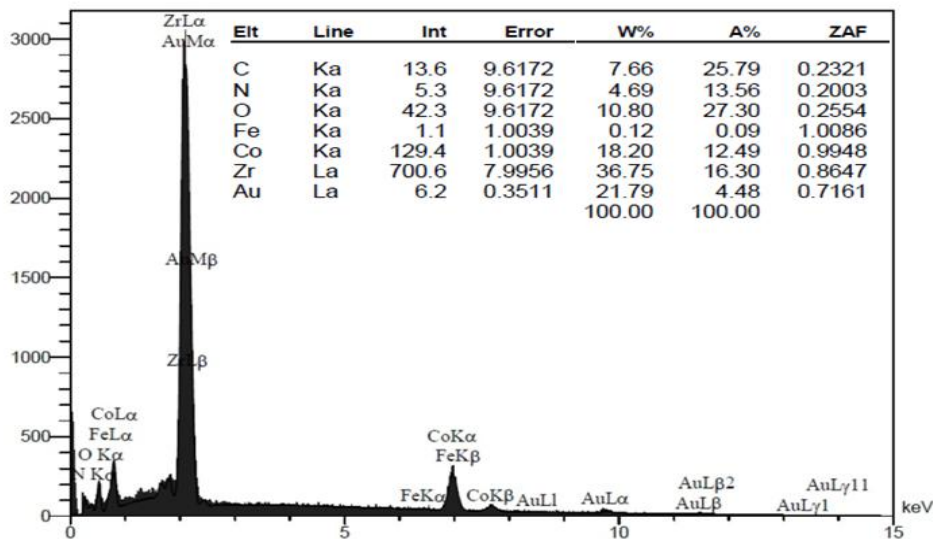
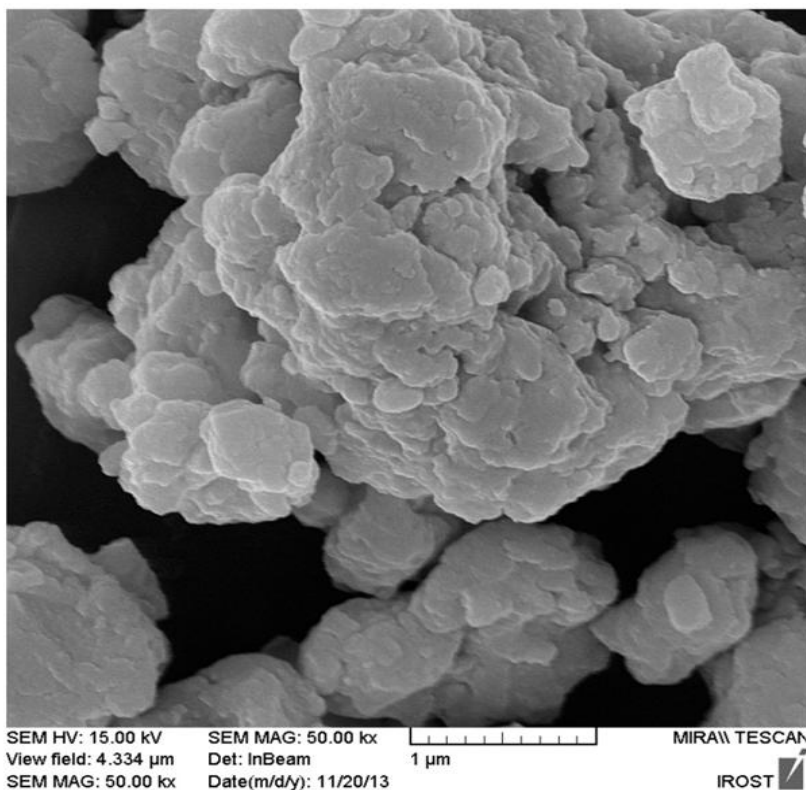


شکل (۶): الگوهای پراش نمونه‌های جاذب فعال شده شرایط مختلف فعال سازی

۲-۳- ریزساختار و مکانیزم تشکیل ترکیب بین فلزی Zr_3Co

در فرایند آلیاژسازی مکانیکی ترکیب جاذب مورد بررسی، مواد آغازین در کاپ دستگاه آسیاب سیاره ای شارژ شده و فرایند

آلیاژسازی بر روی آنها صورت گرفت. شکل ۷ تصویر SEM و آنالیز EDS پودر ترکیب $Zr_{77}Co_{23}$ را پس از ۱۶ ساعت آسیاکاری نشان می دهد.

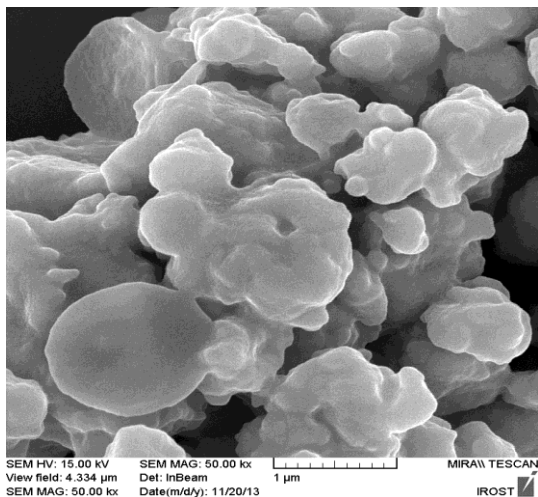


شکل (۷): تصویر SEM و آنالیز EDS نمونه $Zr_{77}Co_{23}$ پس از ۱۶ ساعت آسیاکاری

شدیدی قرار می گیرند. این فرایند موجب انتقال جرم بین ذرات پودر شده و نهایتاً با اعمال عملیات حرارتی بعدی منجر به

در طول فرایند آسیاکاری، ذرات پودر Zr و Co به واسطه اعمال ضربه توسط گلوله های آسیاب، تحت تغییر فرم پلاستیسته بسیار

در اینجا لازم به ذکر است که هدف از اعمال سیکل عملیات حرارتی، فرایند فعالسازی نمونه ها بوده و سینتر شدن و به هم چسبیدن ذرات در حدی که ذرات قرص جاذب به هم چسبیده و قرص تولیدی از هم نپاشد، کافی است. با اعمال سیکل عملیات حرارتی فرایند فعالسازی، ذرات به صورت سطحی به هم چسبیده و قرص جاذب استحکام قابل قبولی را به دست می آورد. از آنجایی که تشکیل ترکیب بین فلزی Zr_3Co وابسته به نفوذ اتم های کبالت در ساختار زیر کونیوم می باشد و دمای کلی فرایند به اندازه کافی برای تشکیل پیوندهای متالورژیکی قوی، کافی نیست، لذا منجر به تشکیل محصول آگلومره پودری با باندهای ضعیف و ساختار آمورف می شود (رجوع شود به شکل ۷ و نتایج الگوی پراش نشان داده شده در شکل ۳). با اعمال سیکل فعالسازی، تشکیل و رشد ترکیب بین فلزی Zr_3Co بواسطه فرایند کنترل نفوذی اتمهای کبالت و زیر کونیوم، منجر به تشکیل ساختار متخلخل بهم پیوسته ای می گردد. زمانیکه دما و زمان فعالسازی افزایش می یابد، کریستالیت ها زمان کافی برای تشکیل و رشد را خواهند داشت. این واقعیت با کاهش فاکتور $FWHM$ و افزایش شدت پیکهای الگوی پراش اشعه X نمونه ها، همخوانی دارد. در فرایند های نفوذی ارزش فاکتور دما برای سرعت گرفتن فرایند بیشتر از فاکتور زمان است. لذا فاکتور دما در شکل گیری ترکیب Zr_3Co موثرتر است [۳۰].



شکل (۸): تصویر SEM نمونه $Zr_{77}Co_{23}$ پس از ۱۶ ساعت آسیاکاری و

فعال شده در دمای $280^{\circ}C$ به مدت ۲۰ دقیقه

تشکیل ترکیبات جدید و نیز تغییر فاز ذرات پودر می گردد [۲۶-۲۸]. در این میان ذرات پودر بر اساس مراحل زیر دچار تخت شوندگی^{۱۱}، جوش سرد^{۱۲}، شکست^{۱۳} و جوش مجدد^{۱۴} می گردند [۲۶ و ۲۹].

۱- جوش سرد و شکست ذرات که موجب مخلوط سازی بهتر عناصر شده و به واسطه آن ترکیبات بین فلزی شکل می گیرد (مراجعه کنید به شکل ۷).

۲- بدلیل تغییر شکل پلاستیک شدید، نقایص شبکه ای بسیار زیادی از قبیل نابجایی بوجود می آید.

۳- نفوذ عناصر در هم بواسطه فرایند آسیاکاری.

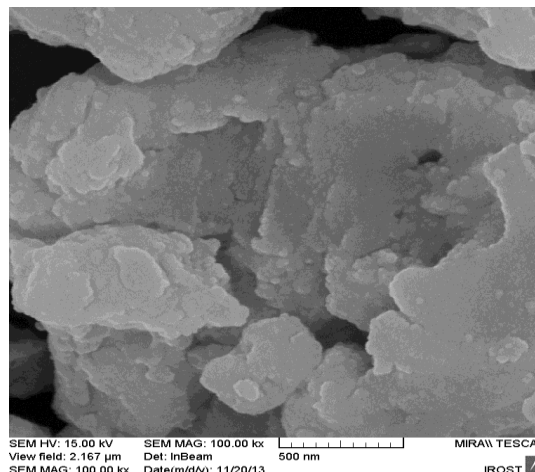
همانگونه که در شکل ۷ نشان داده شده است، می توان گفت که مورفولوژی ذرات پس از ۱۶ ساعت آسیاکاری، به صورت آگلومره به هم چسبیده و دارای ابعادی بین یک تا چند میکرون هستند. این آگلومره ها شامل ذرات ریزی بوده که به واسطه جوش سرد به هم چسبیده اند. آنالیز EDS این آگلومره ها حاکی از حضور Zr و Co و نیز پیک های مربوط به عناصر دیگری می باشد. البته در این آنالیز پیک های اصلی مربوط به Zr و Co هستند. حضور پیک های مربوط به عناصر طلا (از پوشش طلا) و آهن (ناشی از سایش کاپ و گلوله ها) بواسطه شرایط تولید و نیز آماده سازی نمونه برای SEM است. از سوی دیگر محصول فرایند آسیاکاری بدلیل افزایش سطح ویژه، به شدت تمایل به انجام واکنش با اتمسفر محیط را داشته، لذا وجود عناصر اکسیژن، کربن و نیتروژن بنا به دلیل مذکور بواسطه حمل و نقل و جابجایی نمونه پودری در اتمسفر محیط، قبل از آنالیز SEM-EDS می باشد. در شکل ۸ تصویر SEM نمونه فعالسازی شده در دمای $280^{\circ}C$ به مدت ۲۰ دقیقه را نشان می دهد. با مقایسه تصاویر نمونه های آسیاب شده بدون عملیات حرارتی و این نمونه، می توان سینتر شدن ذرات پس از فرایند آسیاکاری و اعمال سیکل فعالسازی را مشاهده نمود. در این شکل اتصال قابل توجه ذرات و تشکیل توده متخلخل، مشاهده می شود. لذا می توان گفت که پیوندهای متالورژیکی ضعیفی در اثر فرایند فعالسازی این ذرات را در کنار هم نگه داشته است.

با مطالعه تصاویر SEM می توان به این نتیجه رسید که ذرات آمورف تولید شده از فرایند آسیاکاری، به واسطه اعمال دما و زمان (فرایند فعالسازی) شروع به کریستاله شدن می کنند. نقصهای شبکه ای ایجاد شده در طی فرایند آسیاکاری، انرژی بالایی را در خود ذخیره نموده و لذا پتانسیل بالایی برای هسته گذاری دارند. بدلیل اینکه پراکندگی این محلهها بسیار زیاد می باشد، لذا کریستالیت های Zr_3Co شروع به جوانه زنی و رشد می نمایند. از سوی دیگر تعدد محلههای پر انرژی، باعث می شود که مسیرهای نفوذ سریع زیاد بوده و این امر تشکیل و رشد کریستالیت های Zr_3Co را تسریع می کند. شایان ذکر است که ترکیب Zr_3Co نانو ساختار بدست آمده، با اندازه کریستالیت هایی بین ۱۰ تا ۲۰ نانومتر و همچنین میزان بسیار بالای مرزدانه، برای استفاده به عنوان ماده جاذب، بسیار مناسب است. علاوه بر این در جاذب های نانو ساختار، سطح ویژه به شدت افزایش می یابد [۳۱-۳۲]، لذا به نظر می رسد که ترکیب بین فلزی Zr_3Co نانو ساختار تولیدی، دارای ظرفیت جذب بالایی باشد. البته نتایج آزمون جذب این مطلب را تایید می نماید.

۳-۳- خصوصیات جذب جاذب های تولیدی

خصوصیات جذب، یکی از مهمترین مشخصه های یک جاذب به شمار می آید [۲ و ۱۳]. همانگونه که اشاره شد، به منظور انجام آزمون جذب نمونه های جاذب، پس از مرحله فعالسازی، ارتباط راکتور انجام آزمایش بوسیله شیر خلا از پمپ خلا قطع گردید و تغییرات افت فشار ثبت شد (روش استاتیک^{۱۶}). در شکل ۱۰ نمودار جذب قرص های جاذب با ترکیب $Zr_{77}Co_{23}$ پس از فرایندهای فعال سازی مختلف نشان داده شده است. به منظور درک هرچه بهتر تاثیر ماده جاذب در حفظ فشار خلا و نیز تعیین میزان نشی محفظه خلا، تستی پس از اعمال سیکل فرایند فعال سازی (در دمای $280^{\circ}C$ به مدت ۲۰ دقیقه) بدون حضور جاذب انجام شد. به منظور مقایسه نتایج کار حاضر با نمونه های تجاری، جاذب تجاری با ترکیب $Zr-Co$ (st787) فعال شده در دمای $330^{\circ}C$ به مدت ۶۰ دقیقه) فعال شده و نتایج آزمون جذب آن

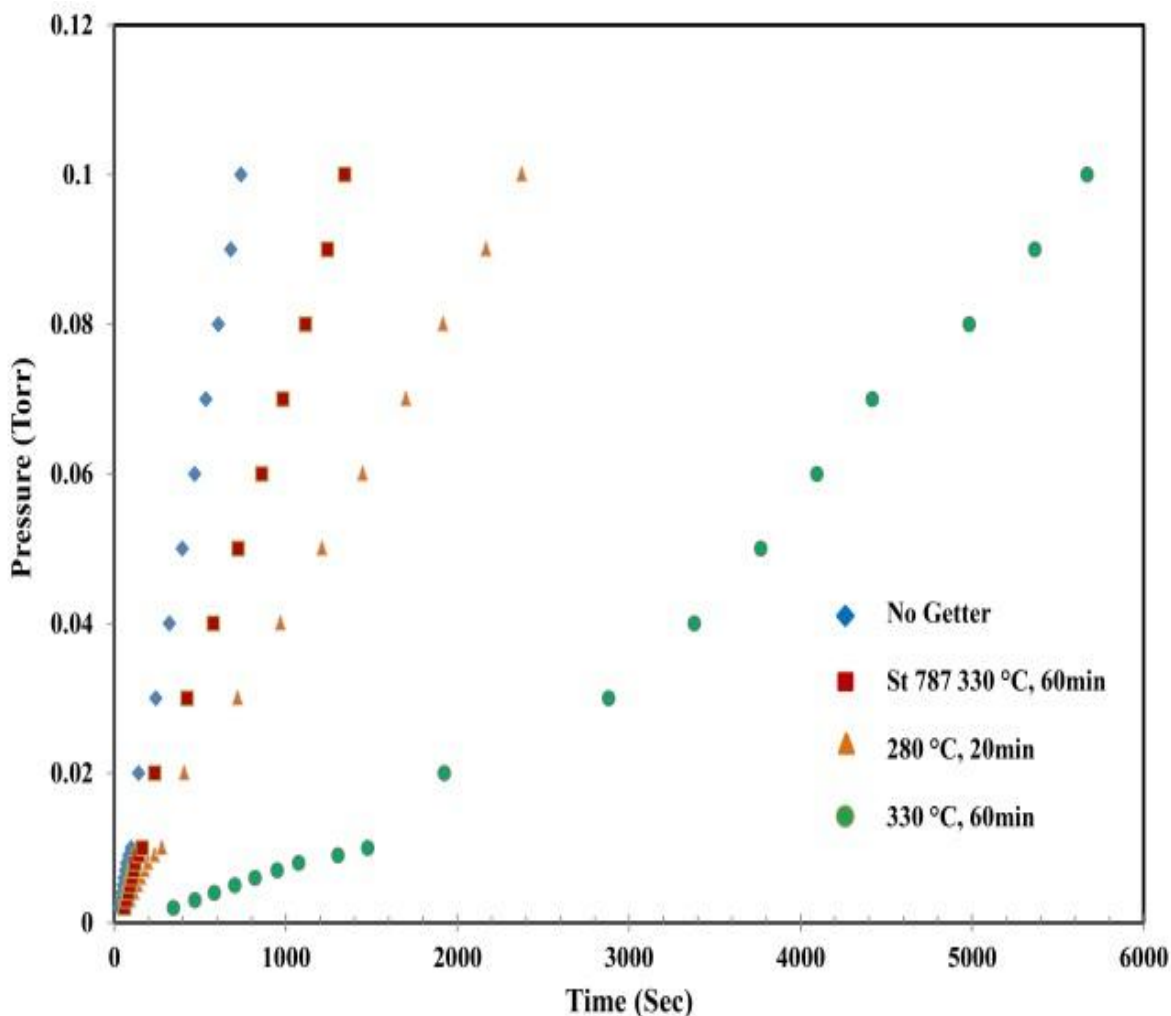
در شکل ۹ تصویر SEM نمونه فعال شده در دمای $330^{\circ}C$ به مدت ۶۰ دقیقه نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می گردد، با افزایش دما و زمان فعالسازی، می توان تشکیل کریستالیت ها را بر روی سطح نمونه جاذب مشاهده نمود. با مقایسه تصاویر SEM مربوط به نمونه فعال شده در دمای $330^{\circ}C$ به مدت ۶۰ دقیقه با تصاویر SEM مربوط به دیگر نمونه ها، رشد کریستالیت ها در این نمونه بسیار مشهود است. مورفولوژی این نمونه به صورت نانو ساختار گل کلمی شکل^{۱۵} فشرده می باشد. بررسی نتایج XRD و تصویر SEM این نمونه نشان دهنده هسته گذاری و رشد ترکیب بین فلزی Zr_3Co بر روی سطح نمونه می باشد. همانگونه که قبلا نیز اشاره شد، این فاز برای جذب گازهای فعال بالاخص گاز H_2 بسیار مناسب است. با تشکیل فاز Zr_3Co بر روی سطح و نیز به دلیل مورفولوژی گل کلمی شکل آن، سطح ویژه و مسیرهای نفوذ سریع افزایش می یابد. این امر برای نمونه های جاذب امری مثبت به شمار می آید. حضور و شکل گیری این کریستالیت ها ناشی از وجود مکانهای جوانه زنی زیاد بر روی سطح ذرات جاذب در اثر فرایند آسیاکاری بوده و منجر به ایجاد بستری مناسبی با سطح ویژه بسیار بالا با مسیرهای نفوذ سریع مرزدانه ای، می گردد. در نتیجه حضور کریستالیت های ریز موجب افزایش ظرفیت جذب ماده جاذب می گردد.



شکل (۹): تصویر SEM نمونه $Zr_{77}Co_{23}$ پس از ۱۶ ساعت آسیاکاری و فعال شده در دمای $330^{\circ}C$ به مدت ۶۰ دقیقه

آلیاژسازی مکانیکی به منظور تولید جاذب های متخلخل، روش مناسبی بوده و خصوصیات جذب را به واسطه افزایش سطح ویژه و تولید ترکیب نانوساختار افزایش می دهد. از سوی دیگر، می توان مشاهده نمود که با افزایش دمای فعال سازی خصوصیات جذب (زمان نگهداری خلاء) افزایش می یابد.

با نمونه های تولیدی در کار حاضر مورد مقایسه قرار گرفت. در شکل ۱۰ نتایج آزمون جذب نمونه های جاذب نشان داده شده است. همانگونه که ملاحظه می گردد، نمونه های تولید شده در کار حاضر، به مراتب دارای خصوصیات جذب بالاتری نسبت به نمونه تجاری st787 هستند (بیش از ۴/۳ برابر زمان نگهداری خلاء بهبود یافته است). لذا نتایج نشان می دهد که فرایند



شکل (۱۰): نمودار مقایسه آزمون جذب در شرایط مختلف

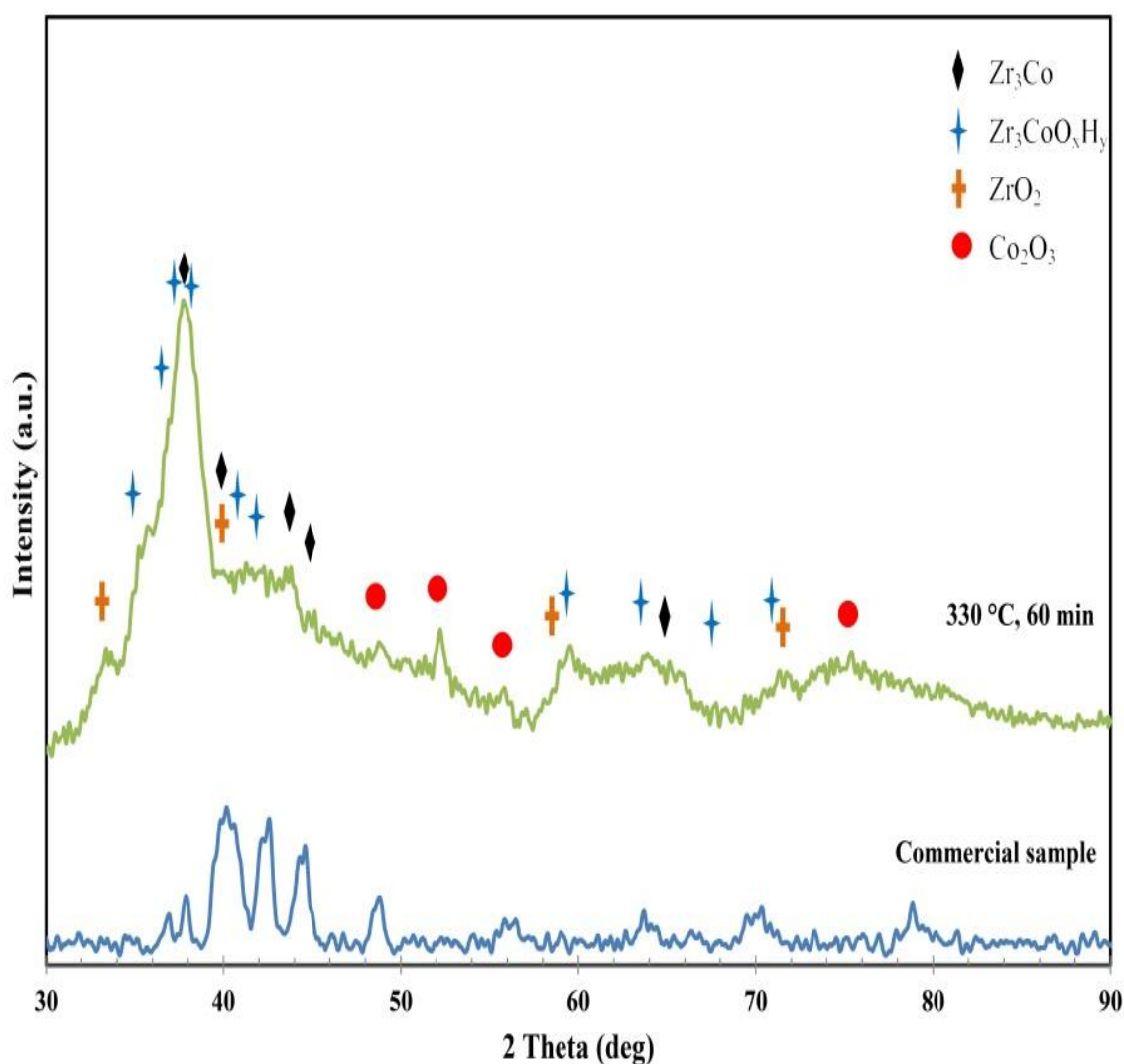
نشان داده شده است که در پودرهای نانو ساختار نسبت به پودرهای میکرونی، سطح ویژه به شدت افزایش می یابد [۳۲]، به نظر می رسد که یکی از دلایل افزایش خصوصیات جذب ترکیب بین فلزی Zr_3Co بدست آمده در این تحقیق نسبت به نمونه تجاری مشابه، بدلیل نانوساختار بودن ترکیب بدست آمده می باشد.

با بررسی نتایج بدست آمده، می توان به این نکته اشاره نمود که وقتی گازهای فعال بصورت فیزیکی یا شیمیایی جذب سطح جاذب می گردند، لایه ای از این عناصر بر روی سطح جاذب شکل می گیرد، حال نفوذ این عناصر به درون جاذب فاکتور کنترل کننده فرایند جذب به حساب می آید.

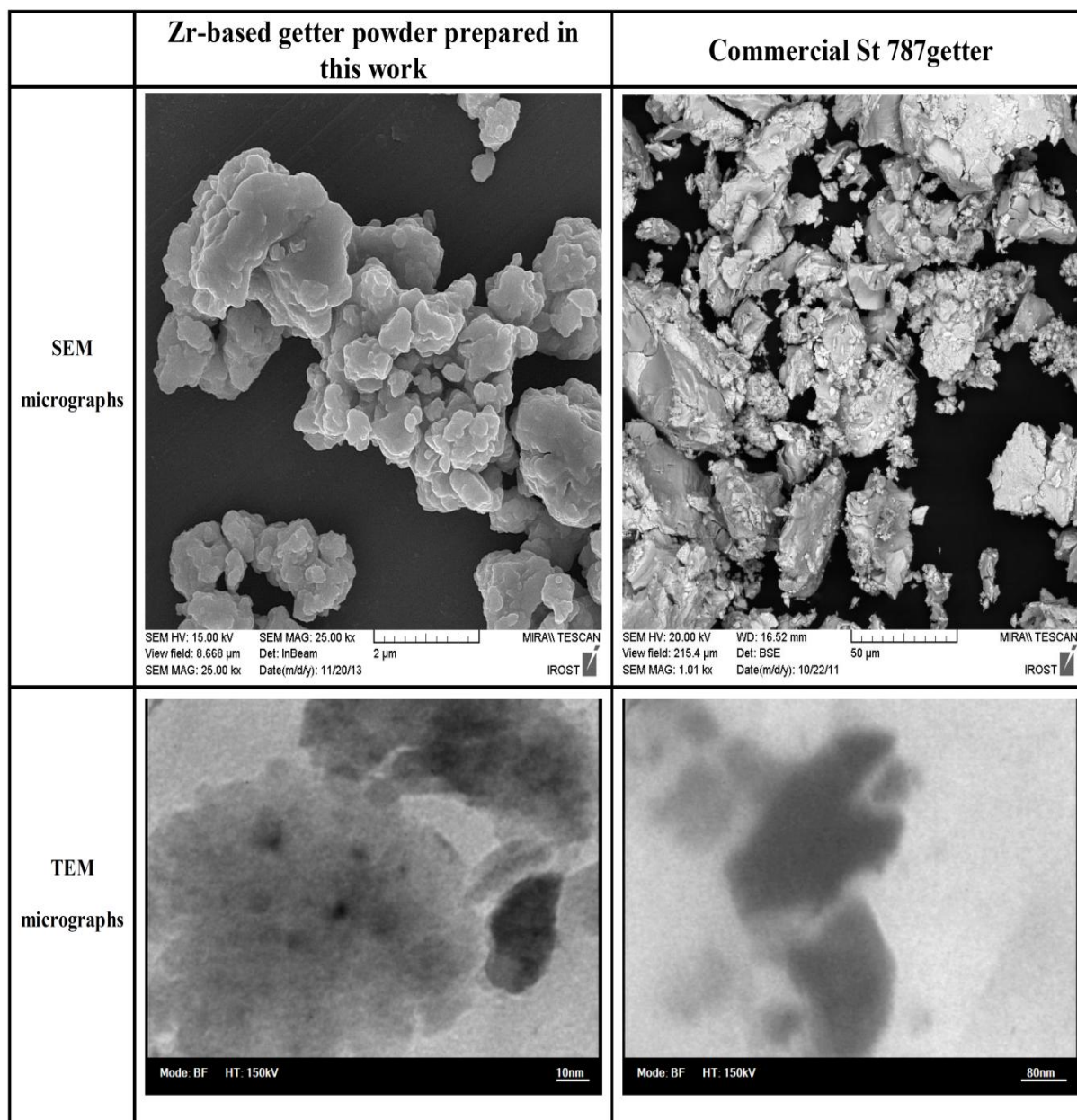
الگوی پراش نشان داده شده در شکل ۱۱، حضور پیکهای پهن در نمونه بهینه نشان دهنده وجود ساختار ریزتر در مقایسه با نمونه تجاری است. با اندازه گیری اندازه کریستالیت های پودرهای حاصل با استفاده از روش شرر^{۱۷}، اندازه کریستالیت های نمونه بهینه حدود ۵nm و برای نمونه تجاری ۶۵nm بدست آمد. تصویر TEM نشان داده شده در شکل ۱۲، نشان دهنده نانوساختار بودن ترکیب جاذب بهینه نسبت به نمونه تجاری است، لذا روش حاضر منجر به تولید کریستالیت هایی با ابعاد نانومتری با خصوصیات جذب بالا شده است.

سطح ویژه پودر سنتز شده پس از فعالسازی در دمای $330^{\circ}C$ به مدت ۶۰ دقیقه و نمونه تجاری با روش BET اندازه گیری شد و به ترتیب مقادیر سطح ویژه $83/1$ و $9/9m^2/gr$ بدست آمد. این نتیجه نشان می دهد که روش ارائه شده در این تحقیق باعث افزایش بسیار زیاد سطح ویژه نسبت به نمونه تجاری گردیده است.

در شکل ۱۱ و ۱۲ به ترتیب مقایسه الگوی پراش اشعه X و تصاویر SEM و TEM نمونه بهینه فعال شده در دمای $330^{\circ}C$ به مدت ۶۰ دقیقه و نمونه تجاری نشان داده شده اند. با بررسی



شکل (۱۱):مقایسه الگوی پراش جاذب بهینه و نمونه تجاری



شکل (۱۲): مقایسه تصاویر SEM و TEM نمونه بهینه و نمونه تجاری

پس از ۱۶ ساعت آسیاکاری پودر جاذب آمورف شده و پیک های کوتاهی از ترکیب Zr_3Co نمایان می گردد. ۲- فرایند آلیاژسازی مکانیکی روشی موفق برای تولید ترکیب بین فلزی نانو ساختار Zr_3Co به واسطه فرایند فعال سازی می باشد. در اثر انجام فرایند فعال سازی بر روی قرص نمونه جاذب در دمای بالا، شرایط برای تشکیل فاز Zr_3Co مهیا شده و میزان

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق سنتز و مشخصه یابی ترکیب بین فلزی Zr_3Co مورد مطالعه قرار گرفته است. با بررسی نتایج بدست آمده می توان به موارد زیر دست یافت. ۱- با انجام فرایند آسیاکاری بر روی نمونه جاذب، پودر ماده جاذب به سمت ریز شدن و نهایتاً آمورف شدن پیش می رود.

- “Hydrogen-induced changes in crystal structure and magnetic properties of the Zr_3MO_x ($M = Fe, Co$) phases”, *J Alloys Compd*, Vol. 386, pp. 26–34, 2005.
- [8] R. Pottgen, M. Lukachuk & R. Hoffmann, “ Re_3B type intermetallics—crystal chemistry, bonding and properties”, *Z Kristallogr*, Vol. 221, pp. 435–44, 2006.
- [9] SF. Matar, “Drastic changes of electronic, magnetic, mechanical and bonding properties in Zr_2Co by hydrogenation”, *Intermetallics*, Vol. 36, pp. 25–30, 2013.
- [10] SF. Matar, “Drastic changes in electronic, magnetic, mechanical and bonding properties from Zr_2CoH_5 to Mg_2CoH_5 ”, *J Solid State Chem*, Vol. 200, pp. 209–214, 2013.
- [11] SAES Getter, “Technical report. St 171 and St 172 sintered porous Getters”.
- [12] SAES Getter, “Technical report. St 101 non-evaporable Getters”.
- [13] SAES Getter, “Technical report. St 707 non-evaporable Getters activatable at low temperatures”.
- [14] M. Coleman, D. Chandra, J. Wermer, TJ. Udovic, “Zirconium iron disproportion during hydriding reactions in nuclear gettering operation”, *Adv Mater Energy Convers II. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)*, 2004.
- [15] EJ. Larson, KJ. Cook, JR. Wermer & DG. Tuggle, “Nitriding reactions with a $Zr-Mn-Fe$ metal getter”, *J Alloys Compd*, Vol. 330–332, pp. 897–901, 2002.
- [16] SAES Getter, “Technical report. CapaciTorr Pumps-MK5 Series”.
- [17] L. Detian & C. Yongjun, “Applications of non evaporable getter pump in vacuum metrology”, *Vacuum*, Vol. 85, pp. 739–743, 2011.
- [18] H. Londer, GR. Myneni, P. Adderley, G. Bartlok & W. Knapp, “New high capacity getter for vacuum insulated mobile LH_2 storage tank systems”, *Vacuum*, Vol. 82, pp. 431–434, 2008.
- [19] G. Valdre, D. Zacchini, R. Berti, A. Costa & A. Alessandrini, “Nitrogen sorption tests, SEM-windowless EDS and XRD analysis of
- تشکیل این ترکیب با افزایش دما و زمان فعال سازی، افزایش می یابد.
- ۳- نتایج بررسی های ساختاری و ریزساختاری نشان داد که با افزایش دما و زمان فعال سازی، کریستالیت های Zr_3Co با سطح ویژه بالا تشکیل می گردد.
- ۴- بررسی نتایج آزمون جذب نشان داد که مدت زمان نگهداری خلا توسط نمونه جاذب فعال شده در دمای $330^\circ C$ به مدت ۶۰ دقیقه، نسبت به نمونه فعال شده در دمای $280^\circ C$ به مدت ۲۰ دقیقه، بیش از $2/3$ برابر افزایش یافته است.
- ۵- با بررسی نتایج آزمون جذب مشخص گردید که نمونه بهینه تولید شده در کار حاضر (فعال شده در دمای $330^\circ C$ به مدت ۶۰ دقیقه)، نسبت به نمونه تجاری مشابه ($st787$ فعال شده در دمای $330^\circ C$ به مدت ۶۰ دقیقه)، بیش از $4/3$ برابر زمان نگهداری خلا را بهبود بخشیده است.
- ### ۵- مراجع
- [1] C. Benvenuti, “Non-evaporable getters: from pumping strips to thin film coatings”, In: *Proc. Of EPAC-1998, Stockholm, Sweden*, pp. 200, 1998.
- [2] B. Ferrario, “Chemical pumping in vacuum technology” *Vacuum*, Vol. 47, pp. 363-370, 1998.
- [3] C. Benvenuti, P. Chiggiato, F. Cicoira & V. Ruzinov, “Nitriding decreasing surface outgassing by thin film getter coatings”, *Vacuum*, Vol. 50, pp. 57–63, 1998.
- [4] Y. Zhang, XY. Wei, CH. Mao, TF. Li & P. Yuan, “Preparation and pumping characteristics of $Ti-7.5$ wt. % Mo getter”, *J Alloys Compd*, Vol. 485, pp. 200–203, 2009.
- [5] B. Chabot & E. Parthe, “ Sc_3Co , a new structure type related to Fe_3C and Re_3B by periodic unit-cell twinning”, *Acta Cryst*, Vol. B34, pp. 3173–3177, 1978.
- [6] AE. Dwight & TE. Klippert, “Variants of Zr_3Co and their superconducting critical temperature”, *Mat Res Bull*, Vol. 13, pp. 595–598, 1978.
- [7] IY. Zavaliy, RV. Denys, R. Cěrný, IV. Koval’chuck, G. Wiesinger & G. Hilscher,

- [30] R. Ashiri, "A Mechanistic study of nanoscale structure development, phase transition, morphology evolution, and growth of ultrathin barium titanate nanostructured films", *Metall Mat Trans A*, Vol. 45, pp. 4138–4154, 2014.
- [31] R. Ashiri, "From inorganic/organic nanocomposite based on chemically hybridized CdS–TGA to pure CdS nanoparticles", *J Ind Eng Chem*, DOI: 0.1016/j.jiec.2014.05.002.
- [32] R. Ashiri, A. Moghtada & R. Ajami, "Sonochemical synthesis of SrTiO₃ nanocrystals at low temperature", *Int J Appl Ceram Technol*, DOI:10.1111/ijac.12315, in press.
- mechanically alloyed nanocrystalline getter materials", *Nanostruc Mater*, Vol. 11, pp. 821–829, 1999.
- [20] D. Petti, M. Cantoni, M. Leone, R. Bertacco & E. Rizzi, "Activation of Zr–Co–rare earth getter films: An XPS study" *Appl Surf Sci*, Vol. 256, pp. 6291–6296, 2010.
- [21] JG. Bu, CH. Mao, Y. Zhang, XY. Wei & J. Du, "Preparation and sorption characteristics of Zr–Co–RE getter films", *J Alloys Compd*, Vol. 529, pp. 69–72, 2012.
- [22] Y. Hongyan, W. Jinku & G. Chuxi, "The improvement of the volume ratio measurement method in static expansion vacuum system", *Physics Procedia*, Vol. 32, 492–497, 2012.
- [23] P. Jeshin, W. Kim & M. Won, "Hydrogen sorption in zirconium and relevant surface phenomena", *Mater Trans*, Vol. 48, pp. 1012–1016, 2007.
- [24] H. Okamoto, "Co-Zr (Cobalt-Zirconium)", *JPEDAV*, Vol. 32, pp. 169–170, 2011.
- [25] NC. Abhik, R. Vivek, V. Udhayabanu & BS. Murty, "Influence of heat of formation of B2/L12 intermetallic compounds on the milling energy for their formation during mechanical alloying", *J Alloys Compd*, Vol. 465, pp. 106–112, 2008.
- [26] EIC. Suryanarayana & VV. Boldyrev, "The science and technology of mechanical alloying", *Mater Sci Eng A*, Vol. 304–306, pp. 151–158, 2001.
- [27] M. Alizadeh, G. Mohammadi, GHA. Fakhrabadi & MM. Aliabadi, "Investigation of chromium effect on synthesis behavior of nickel aluminide during mechanical alloying process", *J Alloys Compd*, Vol. 505, pp. 64–69, 2010.
- [28] AH. Molladavoudi, S. Amirkhanlou, M. Shamanian & F. Ashrafizadeh, "The production of nanocrystalline cobalt titanide intermetallic compound via mechanical alloying", *Intermetallics*, Vol. 29, pp. 104–109, 2012.
- [29] AH. Taghvaei, M. Stoica, G. Vaughan, M. Ghaffari, S. Maleksaeedi & K. Janghorban, "Microstructural characterization and amorphous formation in Co₄₀Fe₂₂Ta₈B₃₀ powders produced by mechanical alloying", *J Alloys and Compd*, Vol. 512, pp. 85–93, 2012.

۶- پی نوشت

- [1] Getters
- [2] Evaporable Getter
- [3] Non Evaporable Getter
- [4] Trigonal prismatic voids
- [5] Solar parabolic receiver
- [6] Micro electro mechanic systems (MEMS)
- [7] Chemical pumping
- [8] Sigma Aldrich
- [9] Glove Box
- [10] Crystallite
- [11] Flattend
- [12] Cold weld
- [13] Fracture
- [14] Reweld
- [15] Cauliflower-like
- [16] Static method
- [17] Scherrer