

Synthesis and Characterization of Zr nanoparticles and investigation of the effect of Ball Mill on particle size distribution

Mobin Nazari¹, *Mahdi Simiari², Rasul Omid³, Mohammad Rezaei⁴, Saeed Ovaysi⁵

1- M. Sc. Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Razi, Kermanshah, Iran.

2- Assistant Professor, University of Imam Ali Officer, Tehran, Iran

3- M. Sc. Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Razi, Kermanshah, Iran.

4- Assistant Professor, Nezaja Self-Sufficiency Research and Jihad Organization, Tehran, Iran.

5- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Razi, Kermanshah, Iran.

Citation: Nazari M, Simiari M, Omid R, Rezaei M, Ovaysi S. Synthesis and Characterization of Zr nanoparticles and investigation of the effect of Ball Mill on particle size distribution. *Metallurgical Engineering* 2021; 24(3): 228-235 <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2023.553392.1353>

doi : <http://dx.doi.org/10.22076/ME.2023.553392.1353>

ABSTRACT

In this paper, due to the unique capabilities of nanomaterials such as homogeneity in mixing and surface - to - volume ratio, the synthesis and characterization of Zr nanoparticles and the investigation of the milling time on size distribution of the prepared nanoparticles have been investigated. To prepare zirconium dioxide nanoparticles, sol-gel method was used as the basic synthesis method and zirconium tetrachloride precursor was used. The synthesis of pure zirconium powder was carried out using the two-step reduction method of the synthesis of ZrO_2 nanoparticles in nitrogen atmosphere. In the first stage of synthesis, ZrO_2 powder was calcined with magnesium metal powder after milling in a thermal furnace at 800°C. Then, in the final stage of synthesis, calcium metal was used for further refining the powder during milling. The results of EDX analysis at each stage of synthesis show that, after adding a small amount of Ca metal, the oxygen concentration was successfully reduced to about 0.043% by weight, which is in accordance with the standard specifications of zirconium sponge (ASTM B349 / B349M-16). Also, the results of DLS analysis show that the optimal milling time of nanoparticles is 12 hours. This research presents a new process for the production of high-purity metal zirconium nanopowder with the ability to replace the conventional industrial process.

Keywords: Zirconium nanoparticles, Zirconium dioxide, Particle size distribution, Sol-gel, Ball mill.

Received: 10 May 2022

Accepted: 1 January 2023

■ ■
* *Corresponding Author:*

Mahdi Simiari, PhD

Address: University of Imam Ali Officer, Tehran, Iran.

Tel: +98 (21) 88390496

E-mail: simieari@iamu.ac.ir

سنتز و مشخصه یابی نانوذرات زیر کونیوم و بررسی تاثیر آسیاکاری بر توزیع اندازه ذرات

مبین نظری^۱، مهدی سیمپاری^۲، رسول امیدی^۳، محمد رضایی^۴، سعید اویسی^۵

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران.

۲- استادیار، دانشگاه افسری امام علی (ع)، تهران، ایران.

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران.

۴- استادیار، سازمان تحقیقات و جهاد خودکفایی نژاد، تهران، ایران.

۵- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران.

چکیده

در این مقاله با توجه به قابلیت های منحصر به فرد نانومواد نظیر همگنی در اختلاط و نسبت سطح به حجم زیاد، سنتز و مشخصه یابی نانوذرات زیر کونیوم و بررسی مدت زمان آسیاکاری بر توزیع اندازه نانوذرات تهیه شده، مورد بررسی قرار گرفته است. برای تهیه نانوذرات زیر کونیوم دی اکساید، از روش سُل-ژل به عنوان روش پایه سنتز و از پیش ماده زیر کونیوم تراکلراید استفاده شده است. سنتز پودر خالص زیر کونیوم، با استفاده از روش احیا دو مرحله ای از سنتز نانوذرات ZrO_2 در جو نیتروژن انجام شد. در مرحله اول سنتز، پودر ZrO_2 به همراه پودر فلزی منیزیم پس از آسیاکاری، در کوره حرارتی تا دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد. سپس در مرحله نهایی سنتز برای تصفیه بیشتر پودر حین آسیاکاری، از فلز کلسیم استفاده شد. نتایج آنالیزهای EDX در هر مرحله از سنتز نشان می دهد، پس از اضافه کردن مقدار کمی از فلز کلسیم، غلظت اکسیژن با موفقیت به حدود ۰/۰۴۳ درصد وزنی کاهش یافت که مطابق با مشخصات استاندارد اسفنج زیر کونیوم (ASTM B349/ B349M-16) است. همچنین نتایج آنالیز DLS نشان می دهد، زمان بهینه آسیاب شدن نانوذرات، ۱۲ ساعت می باشد. این پژوهش، فرایند جدیدی را برای تولید نانوپودر زیر کونیوم فلزی با خلوص بالا با قابلیت جایگزینی برای فرایند مرسوم صنعتی ارائه می دهد.

واژه های کلیدی: نانوذرات زیر کونیوم، زیر کونیوم دی اکساید، توزیع اندازه ذرات، سُل-ژل، آسیاب سیاره ای.

دریافت: ۱۴۰۱/۰۲/۲۰ | پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۱۱

۱. مقدمه

بخش عمومی برای تولید انواع مواد آتش بازی و نمایشی و در بخش نظامی، برای تولید انواع «دودزاها»^۱، «آتش افروزها»^۲، «آتشزنه ها»^۳، عناصر تاخیری^۴ و چاشنی های ضربتی^۵ [۲-۶] به کار می روند.

زیر کونیوم به طور خالص در طبیعت یافت نمی شود و عمدتاً از ماسه زیر کون به دست می آید. زیر کونیوم یک ماده با سطح مقطع جذب نوترون حرارتی کوچک و مقاومت مکانیکی عالی

مواد پرانرژی توسط واکنش های خود به خودی و به شدت گرمازا تهیه می شوند. همچنین، مقدار انرژی آزاد شده به وسیله مواد پرانرژی همواره برای تسهیل تحریک جهش الکترونی کافی می باشد، بنابراین سبب ظاهر شدن آثار درخشنده ای مانند سرخ شدن، جرقه و شعله می شوند. در جدول (۱) طبقه بندی این مواد به همراه برخی خواص آنها ارائه شده است. [۱].

یک ترکیب پیروتکنیک، ماده یا ترکیبی از مواد است که برای تولید انرژی از طریق گرما، نور، صدا، گاز، دود یا ترکیبی از این ها (به عنوان اثری از واکنش های شیمیایی گرمازا خود پایدار غیر قابل انفجار)، به کار می رود. مواد پیروتکنیک در دو بخش عمومی و نظامی کاربرد دارند. مواد پیروتکنیک در

1. Smokes
2. Firebugs
3. Tinders
4. Delay elements
5. Impact detonators

* نویسنده مسئول:

دکتر مهدی سیمپاری

نشانی: تهران، دانشگاه افسری امام علی (ع).

تلفن: ۸۸۳۹۰۴۹۶ (۲۱) +۹۸

پست الکترونیکی: simieari@iamu.ac.ir

جدول ۱. طبقه بندی مواد پراثری [۱]

نوع ماده:	منفجره	پیشرانه	پیروتکنیک
فرآیند:	انفجار	سوزش شدید	سوختن
سرعت واکنش:	مافوق صوت $>> 1000 \text{ m/s}$	مادون صوت $1000 - 1 \text{ m/s}$	مادون صوت $< 1 \text{ m/s}$
محصولات واکنش:	عمدتا گازی	عمدتا گازی	عمدتا پسماند جامد
آنتالپی احتراق:	$5 - 15 \text{ kJ/g}$	$5 - 10 \text{ kJ/g}$	$1 - 30 \text{ kJ/g}$
محدوده چگالی:	$< 2 \text{ g/cm}^3$	$1/5 - 2 \text{ g/cm}^3$	$2 - 10 \text{ g/cm}^3$
مثال:	دینامیت، TNT	پیشرانه های موشکی، باروت سیاه	مواد تاخیری، ترکیبات دودزای رنگی، مواد منور

است. به همین خاطر زیرکونیوم به طور ویژه در راکتورهای هسته ای و صنایع شیمیایی اسیدی استفاده می شود. از دیگر کاربردهای زیرکونیوم می توان به صنایع نظامی، لوازم جراحی پزشکی، صنعت الکترونیک، مخازن راکتورها، دیگ های بخار و خطوط لوله انتقال سوخت اشاره کرد. [۱-۷]

معروف ترین روش تجاری تولید زیرکونیوم، فرآیند کرول است [۸]. این فرآیند به دو مرحله اصلی طبقه بندی می شود. در مرحله اول، شن و ماسه زیرکون به ZrO_2 تبدیل می شود و سپس با استفاده از فرایندهای هیدرومتالورژی به ZrO_2 خالص تصفیه می شود. در مرحله دوم، ZrO_2 به تتراکلرید زیرکونیوم تبدیل می شود و سپس توسط منیزیم مذاب به فلز زیرکونیوم احیا می شود. در مقیاس صنعتی، این فرآیند عملکرد ناپیوسته دارد که از تعداد زیادی مرحله جداگانه تشکیل شده است. به عنوان مثال، تولید ۱۰ تن زیرکونیوم خالص از ماسه زیرکون به دلیل تعداد زیاد مراحل، ۱۰ روز طول می کشد [۹]. با این پیش زمینه، توسعه جایگزینی برای فرآیند کرول به یک نیاز اساسی در صنعت تبدیل شده است.

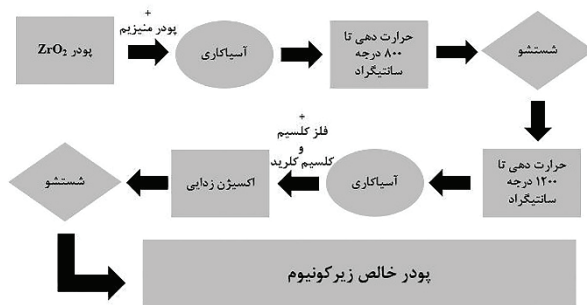
در سال ۲۰۱۳ مقصودی پور و همکاران [۱۰]، تاثیر استیل استون در سنتز نانوپودر زیرکونیا از طریق فرآیند سُل-ژل را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که علی رغم کنترل فرآیند هیدرولیز و تاخیر قابل توجه در تشکیل ژل مورد نظر در اثر افزایش غلظت استیل استون، تاثیر قابل ملاحظه ای در اندازه و مورفولوژی ذرات و به طور کلی کیفیت پودر زیرکونیای تتراگونال سنتز شده مشاهده نشد. در مطالعه بعدی گنجعلی و همکاران [۱۱]، نانوکامپوزیت $Al_2O_3-ZrO_2$ را به روش سنتز خود تکثیرشونده مکانیکی با دمای بالا^۶ (MASHS) با استفاده از پرتو لیزر با اندازه بلور کوچکتر از ۵۰ نانومتر تولید کردند. نتایج الگوهای XRD نشان داد که نمونه ها دارای فاز α -Alumina و همچنین فازهای اکسید زیرکونیوم مکعبی و مونوکلینیک^۷ هستند.

احیای مستقیم زیرکونیا برای تولید فلز زیرکونیوم به عنوان یک روش استخراج موثرتر، یک مسیر توسعه ضروری برای متالورژی زیرکونیوم است. روشی برای الکترولیز مستقیم اکسید فلز برای آماده سازی فلز، که فرآیند FFC نامیده می شود، پیشنهاد شده و برای اولین بار برای کاهش تیتانیوم به کار گرفته شد [۱۲]. با توجه به شاخص های اقتصادی عالی، تحقیق در مورد فرآیند FFC نیز برای بهبود متالورژی زیرکونیوم حائز اهمیت است [۱۳، ۱۴]. با این حال، این فرآیند در مقیاس صنعتی در مرحله دوم الکترولیز ناکارآمد است [۱۵، ۱۶]. براساس آنالیزهای ترمودینامیکی آلومینیوم، منیزیم و کلسیم سه عامل احیاکننده زیرکونیوم هستند. اما تحقیقات پرشین نشان داد که زیرکونیوم احیا شده و آلومینیوم اضافی می توانند یک آلیاژ آلومینیوم-زیرکونیوم را تشکیل دهند که شستشو و جداسازی عناصر ناخالصی را دشوار می سازد [۱۷]. عبدالکادر و همکاران [۱۸]، احیا ZrO_2 تجاری را با استفاده از کلسیم مایع و کلسیم کلرید مذاب را مورد بررسی قرار دادند. این مطالعه بر تاثیر مقدار ماده احیا کننده، زمان واکنش، مقدار $CaCl_2$ و دما بر روند کاهش متمرکز شده است. پودر زیرکونیوم با میزان اکسیژن کمتر از ۸۰۰ ppm در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد پس از ۳ ساعت و با استفاده از دو برابر مقدار نظری کلسیم و چهار برابر $CaCl_2$ به دست آمد. در کار بعدی پارک [۱۹] سعی کرد با استفاده از تکنیک احتراق و فلز منیزیم به عنوان عامل احیا زیرکونیوم، ریزگره های^۸ متخلخل تولید کند. نتایج آنها نشان داد که بهترین فاصله دمایی برای تشکیل ریزگره ها، ۱۴۰۰-۱۵۰۰ درجه سانتی گراد است. نرسیسیان و همکارانش [۲۰] ادعا کرده اند که نانوپودر Zr با اندازه ذرات ۱۰۰-۵۰۰ نانومتر و سطح اکسیژن ۰/۹ درصد وزنی از طریق احتراق در یک سیستم پراثری ZrO_2-KClO_4-Mg سنتز شده است. با این حال، میزان اکسیژن (۰/۱۴ درصد وزنی) بسیار بیشتر از مشخصات استاندارد اسفنج زیرکونیوم (ASTM B349/B349M-16) بود.

6. Mechanical activated self propagating high-temperature synthesis

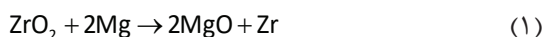
7. Monoclinic

8. Microsphere



شکل ۱. نمودار جریان اصلی سنتز زیرکونیوم خالص

پودر زیرکونیا سنتز شده و پودر فلز منیزیم با نسبت معینی به مدت ۱۰ ساعت در دستگاه آسیا سیاره‌ای با گلوله‌هایی از جنس زیرکونیا و نسبت وزنی ۱:۱۰ با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه تحت گاز خنثی نیتروژن مخلوط و به صورت همگن درآورده شدند. مخلوط برای انجام واکنش احیا در دمای ۶۴۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در گاز نیتروژن خالص با سرعت جریان ۱ لیتر در دقیقه کلسینه شد و سپس تا دمای اتاق خنک گردید. واکنش احیا در این مرحله، به صورت زیر است:



پس از این مرحله نانوذرات زیرکونیوم به رنگ قهوه‌ای در مخلوط ظاهر می‌شوند. از آنجایی که مواد واکنش نکرده، ناخالصی‌ها و محصولات جانبی مثل زیرکونیم دی‌اکساید در مخلوط وجود دارد و باید خالص سازی شود؛ از این رو مرحله اسیدشویی و جداسازی با ترکیبی از آب و هیدروکلریک اسید ۳۷٪ با نسبت ۱:۲ در نظر گرفته شد و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد شستشو داده شد. پس از شستشو با اسید، پودر احیا شده با آب و اتانول تیمار شده و در دمای اتاق خشک می‌شود. محصول خشک شده در یک ظرف مخصوص کوره‌های حرارتی (بوته آهنگری) قرار گرفت و در دمای بین ۱۰۰۰ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در گاز نیتروژن خالص به مدت ۳ ساعت کلسینه شد. پس از خنک شدن در دمای اتاق با هیدروژن، نمونه در دستگاه آسیا سیاره‌ای برای اکسیژن زدایی بیشتر برای ۲ ساعت آسیاکاری شد. در حین اکسیژن زدایی، پودر کلسینه شده، کلسیم کلرید و فلز کلسیم با نسبت معین در یک بوته آهنگری بارگیری شده و مجدد در گاز نیتروژن خالص تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه می‌شود و به مدت ۶ ساعت نگه داشته می‌شود. سپس نمونه تا دمای اتاق خنک شد. پس از اکسیژن زدایی، یک مرحله شستشو دیگر توسط هیدروکلریک اسید و اتانول برای حذف CaO و Ca (محصولات اضافی) انجام شد و پودر نهایی پس از خشک شدن به دست آمد.

۳. نتایج و بحث

نانوذرات زیرکونیوم دی‌اکساید

جهت تعیین ترکیب و ساختار کریستالی نانوذرات زیرکونیوم

میشل اشد و همکاران [۲۱]، سنتز و شناسایی نانوذرات زیرکونیوم فلزی را با استفاده از روش RAPET (واکنش تحت فشار اتوژنیک در دمای بالا) بررسی کردند. پودر زیرکونیوم، با واکنش زیرکونیا تجاری و پودر منیزیم در یک سلول اتوکلاو در دمای ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد. نویسندگان یک روش ساده و سریع را برای سنتز نانوذرات زیرکونیوم فلزی با اندازه ذرات ۶۳ نانومتر گزارش دادند. کیم و همکاران [۲۲]، رفتار اکسیداسیون پودر زیرکونیوم با استفاده از احیا کننده منیزیم را مورد بررسی قرار دادند. پودر اصلی زیرکونیوم توسط روش هیدرید-دهیدراید (HDH) تولید شد. نویسندگان مشاهده کردند که میزان اکسیژن در پودر زیرکونیوم خام و اکسیده شده به دلیل کاهش لایه سطحی اکسیداسیون و محتوای اکسیژن پودر زیرکونیوم، به ترتیب از ۵۹۵/۰ به ۳۳۸/۰ درصد وزنی کاهش یافته است.

این مقاله روشی نوین برای تولید فلز زیرکونیوم با خلوص بالا طی یک فرآیند احیا دو مرحله‌ای را گزارش می‌دهد. در این مقاله برای دستیابی به نتایج مطلوب، پیش ماده ZrO_2 به روش سُل-ژل سنتز شد. در مرحله اول احیا ZrO_2 سنتز شده، با استفاده از پودر منیزیم اکسیژن زدایی انجام می‌شود. با توجه به این نکته که پودر منیزیم، توانایی اکسیژن زدایی ضعیف‌تری دارد؛ برای مرحله دوم احیا، از فلز کلسیم استفاده شد. همچنین در این مقاله برای اولین بار تاثیر مدت زمان دستگاه آسیا سیاره‌ای بر توزیع اندازه نانوذرات زیرکونیوم در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

۲. مواد و روش تحقیق

نانوذرات زیرکونیوم دی‌اکساید

در این پژوهش، روش پایه سنتز نانوذرات ZrO_2 به روش سُل-ژل انجام شد [۲۳-۲۵]. برای سنتز زیرکونیوم دی‌اکساید از پیش ماده زیرکونیوم تتراکلراید استفاده شد که برای محلول سازی به آن اتانول و آب دیونیزه اضافه گردید. سپس برای قلیایی کردن محلول شفاف به دست آمده، آمونیاک به محیط اضافه شد و به مدت ۲ ساعت تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفت. پس از رسوب گذاری محلول و به منظور خالص سازی، محصول به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت تجزیه حرارتی قرار داده شد.

نانوذرات زیرکونیوم

سنتز نانوذرات زیرکونیوم از نانوذرات دی‌اکسید زیرکونیوم سنتز شده و پودر فلز منیزیم، برای اولین بار با روش احیاء دو مرحله‌ای انجام شد. نمودار جریان اصلی فرآیند سنتز زیرکونیوم خالص به صورت طرحواره در شکل (۱) نشان داده شده است.

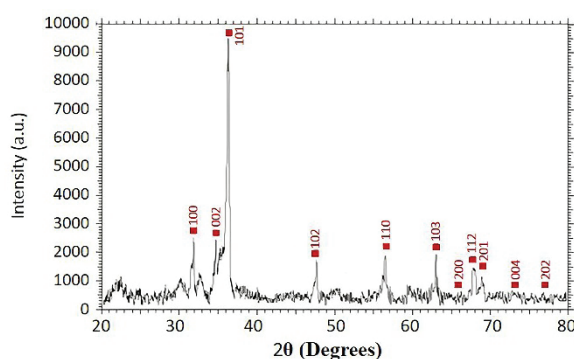
9. Reaction under Autogenic Pressure at Elevated Temperatures

10. Hydride-dehydride

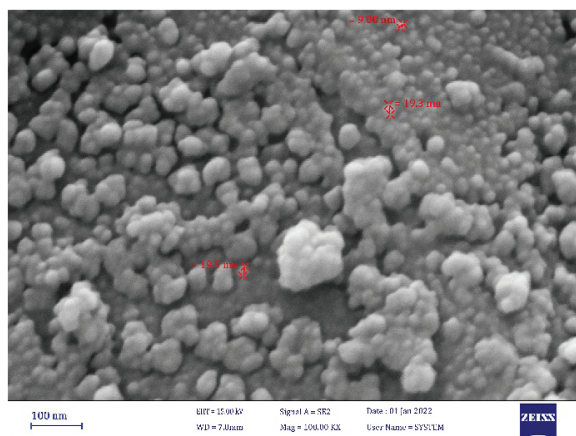
نانوذرات زیرکونیوم

شکل (۵) الگوی XRD پودر زیرکونیوم سنتز شده در زوایای ۲۰ تا ۸۰ درجه با ساختار هگزاگونال را نشان می‌دهد. مطابق شکل (۵)، پیک‌های به‌دست آمده با الگوی استاندارد زیرکونیوم به شماره فایل مرجع ۰۱-۰۸۹-۳۰۴۵ مشابهت زیادی دارد. پیک‌های زیرکونیا در این شکل مشاهده نمی‌شود. همچنین با بررسی اندیس‌های میلر مشخص گردید که صفحات کریستالی عمدتاً در جهت پیک ۱۰۱ رشد کرده‌اند.

شکل (۶) تصویر FE-SEM نانوپودر زیرکونیوم سنتز شده را نشان می‌دهد. ابعاد پودر سنتز شده ۲۰ نانومتر است. به دلیل تجمع یا هم‌پوشانی ذرات کوچکتر، برخی ذرات بزرگتر هم وجود دارد. شکل (۶) به وضوح نشان می‌دهد که ذرات به طور تصادفی به اندازه‌های کوچک‌تر توزیع می‌شوند. برای ارزیابی شکل، اندازه و مورفولوژی نانوذرات زیرکونیوم، از آنالیز TEM استفاده شد. شکل (۷) نشان می‌دهد که شکل ذرات، شبه کروی است و اندازه ذرات با نتایج آنالیز FE-SEM مطابقت دارد.



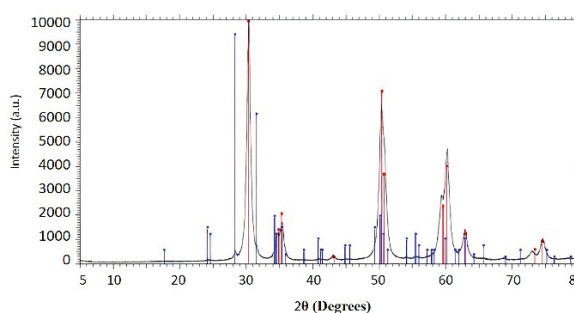
شکل ۵. الگوی پراش اشعه X نانوذرات زیرکونیوم



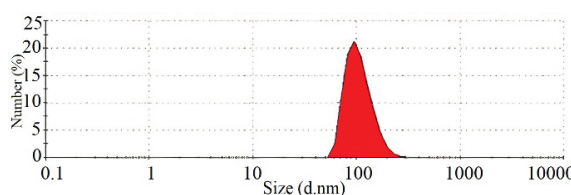
شکل ۶. تصویر FE-SEM نانو پودر زیرکونیوم

شکل (۸) میزان اکسیژن محصول را براساس نتایج آنالیز EDX در هر مرحله از سنتز نشان می‌دهد. میزان اکسیژن

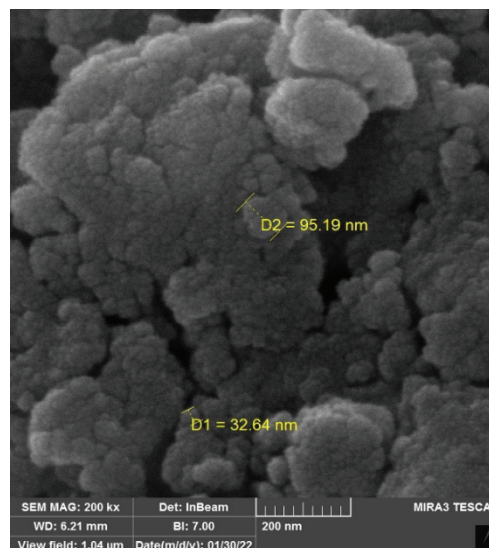
دی اکساید، بر روی نمونه پودری سنتز شده، آنالیز پراش اشعه ایکس در زوایای ۵ تا ۸۰ درجه انجام گرفت. مطابق با شکل (۲)، خطوط قرمز مربوط به الگوهای استاندارد زیرکونیا با فاز کریستالی تتراگونال و خطوط آبی رنگ مربوط به الگوی استاندارد زیرکونیا به فاز کریستالی مونوکلینیک می‌باشد. مطابقت محصول سنتز شده با این دو فاز خصوصاً فاز تتراگونال نشان داده شده است. مطابق شکل‌های (۳) و (۴)، برای تعیین اندازه و توزیع اندازه ذرات زیرکونیا سنتز شده، از نمونه پودر تهیه شده آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM) و تفرق سنجی پویا (DLS) گرفته شد. نتایج آنالیز DLS نشان می‌دهد، میانگین اندازه ذرات در محدوده ۱۱۱ نانومتر می‌باشد اما سائز اکثر ذرات ۹۵ نانومتر است.



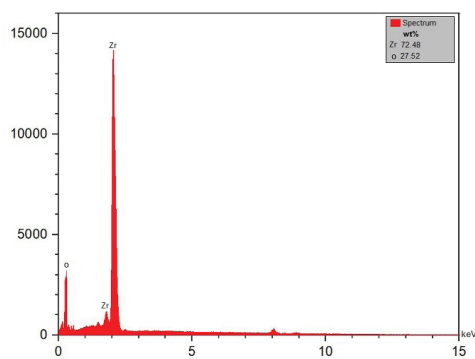
شکل ۲. آنالیز پراش اشعه X نانوذرات زیرکونیا سنتز شده



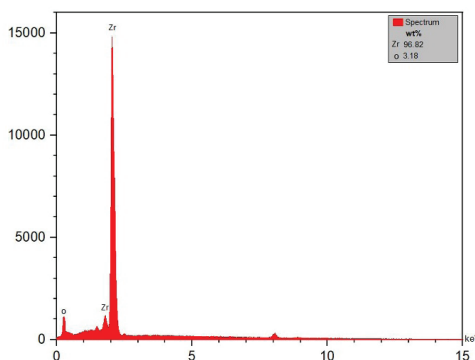
شکل ۳. نمودار DLS نانوذرات زیرکونیا سنتز شده



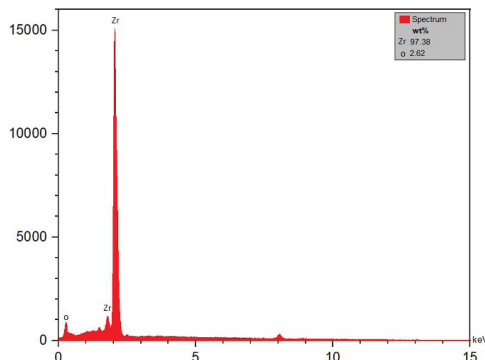
شکل ۴. تصویر FE-SEM نانوذرات زیرکونیا سنتز شده



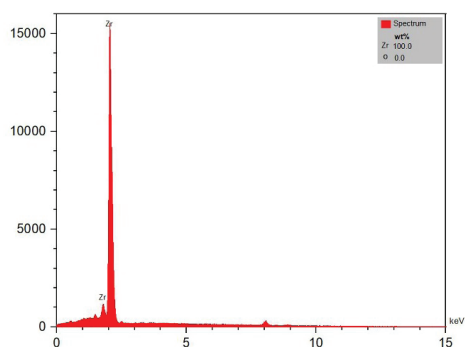
(الف)



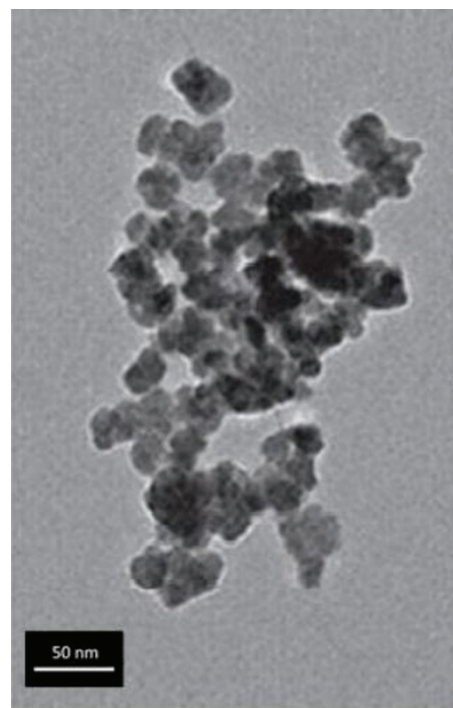
(ب)



(ج)



(د)



شکل ۷. تصویر TEM نانوپودر زیرکونیوم

پودر زیرکونیا سنتز شده با روش سل-ژل، ۲۷/۵۲ درصد وزنی است. پس از آسیاکاری اولیه و حرارت‌دهی تا 800°C ، میزان اکسیژن پودر زیرکونیوم احیا شده، به حدود ۳/۱۸ درصد وزنی کاهش یافت. روند کاهشی میزان اکسیژن پس از عملیات حرارت‌دهی تا 1200°C در حضور گاز خنثی نیتروژن نیز حفظ شد و بر اساس نتایج آنالیز EDX، به ۲/۶۲ درصد وزنی کاهش یافت. در نهایت پس از دومین مرحله از آسیاکاری و حرارت‌دهی مجدد پودر زیرکونیوم تا 800°C (اکسیژن‌زدایی نهایی)، غلظت اکسیژن با موفقیت به ۰/۴۳ درصد وزنی کاهش یافت که مطابق با مشخصات استاندارد اسفنج زیرکونیوم (ASTM B349/ B349M-16) است.

شکل (۹) تاثیر افزایش مدت زمان دستگاه آسیا سیاره‌ای بر توزیع اندازه ذرات زیرکونیوم سنتز شده را در ۴ زمان مختلف (۴، ۸، ۱۲ و ۱۶ ساعت) نشان می‌دهد. مطابق نتایج آنالیز DLS روند کاهش اندازه نانوذرات زیرکونیوم در سه زمان ۴، ۸ و ۱۲ ساعت مشهود است اما در زمان ۱۶ ساعت به دلیل پدیده جوش سرد، ذرات به یکدیگر چسبیده و اندازه آنها افزایش یافته است.

جدول (۲) روند تاثیر افزایش مدت زمان دستگاه آسیا سیاره‌ای بر توزیع اندازه نانوذرات زیرکونیوم را با جزئیات بیشتر نشان می‌دهد.

شکل ۸. آنالیز EDX نانوپودر زیرکونیوم پس از هر مرحله از سنتز (الف): نانوپودر زیرکونیا، (ب): احیا زیرکونیوم با منیزیم، (ج): حرارت‌دهی، (د): اکسیژن‌زدایی با کلسیم

۴. نتیجه گیری

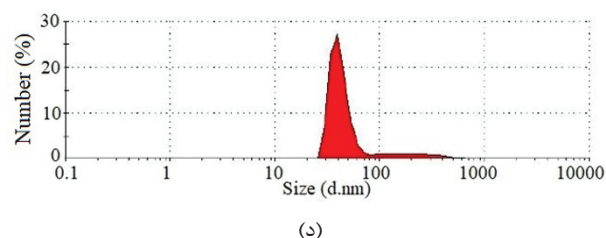
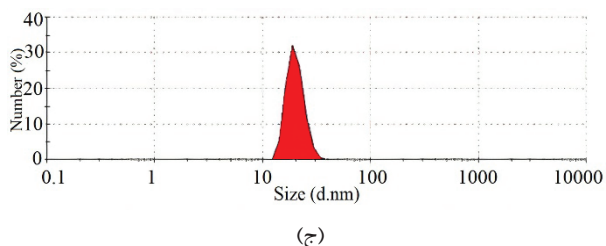
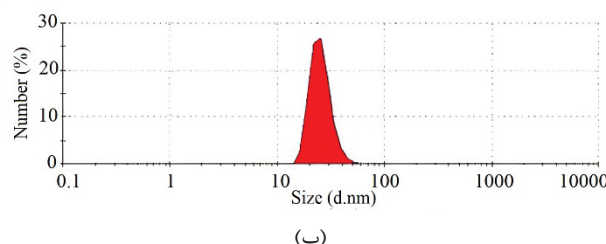
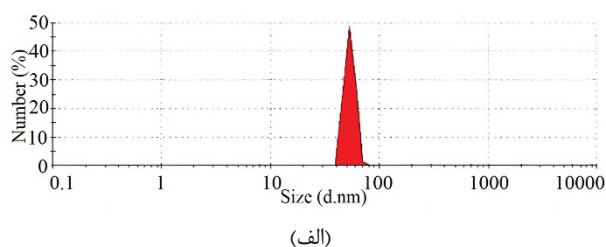
در این پژوهش، هدف سنتز نانوذرات دی اکسید زیرکونیوم به روش سُل-ژل و سنتز نانوپودرهای زیرکونیوم طی دو مرحله به روش متالوترمال می باشد. نتایج مربوط به آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM)، فاز کریستالی هگزاگونال و اندازه ذرات زیرکونیوم سنتز شده را در حدود ۲۰ نانومتر تایید می نماید.

سپس با استفاده از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) غلظت اکسیژن در تمام مراحل سنتز نانوذرات زیرکونیوم اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که میزان اکسیژن موجود در ذرات سنتز شده به کمتر از ۰/۰۵ درصد کاهش یافت و با مشخصات استاندارد زیرکونیوم مطابقت دارد و محصول زیرکونیوم خالص با موفقیت سنتز شده است.

همچنین اثر افزایش زمان آسیاکاری در سنتز نانوذرات زیرکونیوم بر توزیع اندازه نانوذرات با استفاده از آنالیز DLS اندازه گیری شد. روند کاهش اندازه نانوذرات زیرکونیوم در سه زمان ۴، ۸ و ۱۲ ساعت مشهود بود. اما پس از ۱۶ ساعت آسیاکاری نانوذرات به دلیل پدیده جوش سرد به یکدیگر چسبیده و اندازه آنها به ۴۰ نانومتر افزایش یافته است. در نتیجه ۱۲ ساعت، زمان بهینه برای آسیاکاری نانوذرات در دستگاه آسیا سیاره ای می باشد.

سپاسگزاری

نویسندگان لازم می دانند بدینوسیله از همکاری و حمایت مسئولین و همکاران در دانشگاه رازی کرمانشاه، دانشگاه افسری امام علی (ع) و سازمان تحقیقات و جهاد خودکفایی نذاجا قدردانی و تشکر نمایند.



شکل ۹. نمودار DLS نانوپودر زیرکونیوم پس از آسیاب شدن (الف): ۴ ساعت، (ب): ۸ ساعت (ج): ۱۲ ساعت، (د): ۱۶ ساعت

جدول ۲. اندازه و توزیع اندازه نانوذرات زیرکونیوم در زمان های مختلف

آزمایش	زمان (h)	توزیع اندازه (nm)	میانگین اندازه (nm)	سایز اکثر ذرات (nm)
۱	۴	۳۹-۱۸۰	۹۵	۷۰
۲	۸	۳۰-۱۷۰	۸۰	۵۰
۳	۱۲	۱۴-۵۰	۳۸	۲۰
۴	۱۶	۲۵-۵۰۰	۲۹۰	۴۰

References

- [۱] م. مشتاقی، بررسی حرارتی و آنالیز سینتیکی برخی ترکیبات معدنی پیروتکنیکی تولید کننده نور رنگی، کارشناسی ارشد، دانشگاه قم، (۱۳۹۸).
- [2] K. Brauer, Handbook of Pyrotechnics, Chem. Publ. Co. INC., 1974, pp. 1-18.
- [3] D. Northwood, The development and applications of zirconium alloys, J. Mater. Design., 1985, Vol. 6, No. 2, pp. 58-70.
- [4] J. Akhavan, The chemistry of explosive, 2nd Edition, Roy. Soc. Chem., 2004, pp. 157-163.
- [5] J. P. Agrawal, High energy materials propellants, explosives and pyrotechnics, J. John Wiley & Sons, 2010, pp. 10-79.
- [6] J. A. Conkling and C. Mocella, Chemistry of Pyrotechnics, 2nd Edition, Chem. Indust., 1985, pp. 125-140.
- [7] R. Meyer, J. Köhler and A. Homburg, Explosives, Fifth Edition, J. John Wiley & Sons, 2002, pp. 76-85.
- [8] W. J. Kroll, A. W. Schlechten and L. A. Yrekes, Ductil zirconium from zircon sand, Trans. Electrochem. Soc., 1946, Vol. 89, No. 1, pp. 263-276.
- [9] W. J. Kroll, A.W. Schlechten, W. R. Carmody, L. A. Yrekes, H. P. Holmes, H. L. Gilbert, Recent progress in the metallurgy of malleable zirconium, Trans. Electrochem. Soc., 1947, Vol. 92, No. 1, pp. 99-113.
- [10] A. Nozad, A. Maghsodipour, The effect of acetyl acetone on the sol-gel synthesis of tetragonal zirconia nanopowder, J. Mater. Technol., 2013, Vol. 2, No. 2, pp. 1-10.
- [11] M. Ganjali, M. R. Vaezi, S. A. Tayebifard, S. Asgharpour, synthesis of Al_2O_3 - ZrO_2 nanocomposite by mechanical activated self-propagating high temperature synthesis and ignited via laser, Int. J. Eng., 2014, Vol. 27, No. 4, pp. 615-620.
- [12] G. Z. Chen, D. J. Fray and T. W. Farthing, Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride, Nature, 2000, Vol. 407, No. 6802, pp. 361-364.
- [13] Q. Y. Li, J. H. Li and Z. P. Xi, Preparation of zirconium by electro-deoxidization in molten salt, Trans. Nonfer. Met. Soc., 2007, Vol. 17, No. A01, pp. 560-566.
- [14] J. Peng, K. Jiang, W. Xiao, D. Wang, X. Jin, G. Z. Chen, Electrochemical conversion of oxide precursors to consolidated Zr and Zr-2.5 nb tubes, Chem. Mater., 2008, Vol. 20, No. 23, pp. 74-80.
- [15] K. E. Johnson, An appraisal of mantle metasomatism based upon oxidation states, trace element and isotope geochemistry, and fluid/rock ratios in spinel lherzolite xenoliths, Ph.D Thesis, Northwestern University, 1990, pp. 1-24.
- [16] K. S. Mohandas and D. J. Fray, FFC cambridge process and removal of oxygen from metal-oxygen systems by molten salt electrolysis: an overview, Trans. Indian Inst., 2004, Vol. 57, No. 6, pp. 579-592.
- [17] P. S. Pershin, A. A. Kataev, A. Filatov, A. V. Suzdaltsev, Y. P. Zaikov, Synthesis of Al-Zr alloys via ZrO_2 aluminum-thermal reduction in $KF-AlF_3$ -Based melts, Miner. Met. Mater. Soc. ASM Int., 2017, Vol. 48, No. 4, pp. 1962-1969.
- [18] A. M. Abdelkader and E. El-Kashif, Calciothermic reduction of zirconium oxide in molten $CaCl_2$, ISIJ Int., 2007, Vol. 47, No. 1, pp. 25-31.
- [19] K. T. Park, H. Nersisyan, B. S. Chun, J. H. Lee, Preparation of porous zirconium microspheres by magnesiothermic reduction and their microstructural characteristics, J. Mater. Res. Soc., 2011, Vol. 26, No. 16, pp. 17-22.
- [20] H. Nersisyan, B. U. Yoo, S. C. Kwon, D. Y. Kim, S. K. Han, J. H. Choi, J. Lee, Zr fine powder synthesized from a ZrO_2 -Mg-additives system and its burning stability when printed in thin layers, J. Combust. Flame., 2017, Vol. 183, No. 1, pp. 22-29.
- [21] M. Eshed, S. Pol, A. Gedanken, M. Balasubramanian, Zirconium nanoparticles prepared by the reduction of zirconium oxide using the RAPET method, J. Nanotechnol., 2011, Vol. 2, No. 1, pp. 198-203.
- [22] H. L. Kim, C. Yun, J. Ju, H. J. Jun, H. J. Lee, H. HA, Deoxidation behavior of Zr powder manufactured by using self-propagating high-temperature synthesis with Mg reducing agent, Metall. Mater. Trans., 2020, Vol. 51, No. 3, pp. 1070-1078.
- [23] M. Picquart, T. Lopez, R. Gomez, E. Torres, A. Moreno, J. Garcia, Dehydration and crystallization process in sol-gel zirconia, J. Therm. Analysis., 2004, Vol. 76, No. 3, pp. 755-761.
- [24] S. Somya and R. Roy, Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, B. Mater. Sci., 2003, Vol. 23, No. 6, pp. 453-460.
- [25] G. F. Gao, B. Zao, D. H. Xiang, Q. H. Kong, Research on the surface characteristics in ultrasonic grinding nano-zirconia ceramics, J. Mater. Process. Technol., 2009, Vol. 209, No. 1, pp. 32-37.