

سینتیک اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم در شرایط غیرهمدما

محمد سلطانی، امیر سیفالدینی* و سعید حسنی دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

(دریافت مقاله: ۸/۹۸۸– دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۲/۲۰)

چکیده- در این پژوهش، تأثیر نرخ حرارتدهی بر سینتیک فرایند اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم در شرایط غیرهمدما مورد مطالعه قرار گرفت. به این منظور، آزمون گرماسنجی افتراقی (DTA) و آزمون وزنسنجی حرارتی (TGA) در سه نرخ حرارتدهی ۵، ۱۰ و ۲۰ کلوین بر دقیقه تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد تحت اتمسفر هوا، روی ذرات پودری منیزیم انجام شد. همچنین برای درک بهتر فرایند اکسیداسیون پودر منیزیم، با توجه به منحنی DTA اکسیداسیون پودر منیزیم در سرعت حرارتدهی ۲۰ کلوین بر دقیقه، سه دمای مشخصه انتخاب شد. سپس نمونههایی از پودر منیزیم تا این سه دما با نرخ ۲۰ کلوین بر دقیقه حرارتدهی ۲۰ کلوین بر دقیقه، سه دمای مشخصه ریزساختاری بهتر تیب تحت آزمونهای پراش پرتو ایکس (XRD) و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (BEM) قرار گرفتند. سپس با استفاده از روشهای همتبدیلی استارینک و فریدمن و همچنین روشهای انطباقی مستقیم و غیرمستقیم بررسیهای سینتیکی انجام شد. انرژی فعالسازی (E) و ضریب پیشنمایی (Ina) بهدست آمده برای فرایند اکسیداسیون پودر منیزیم به تریم به ترسی (SEM) قرار گرفتند. سپس با مول و ۲۵ مریب پیشنمایی (Ina) بهدست آمده برای فرایند اکسیداسیون پودر منیزیم به تریم به ترسی (SEM) میند و برای بردسی مای فرزی بود مول و ۲۵ مریب پیشنمایی (Ina) بهدست آمده برای فرایند اکسیداسیون پودر منیزیم به ترتیب در محدوده ۶۵۶–۳۳۷ کیلوژول بر مول و ۲۵ – ۲۵ بر دقیقه قرار داشت. مدل واکنش برای نرخهای حرارتدهی ۵، ۱۰ و ۲۰ کلوین بر دقیقه، به ترتیب (A3/ مینین

واژههای کلیدی: اکسیداسیون، سینتیک، آزمون غیرهمدما، پودر منیزیم، مکانیزم.

Oxidation Kinetics of Magnesium Powder Particles in Non-Isothermal Condition

M. Soltani, A. Seifoddini^{*} and S. Hasani

Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.

Abstract: In this research, the effect of heating rate on oxidation kinetics of magnesium powder particles under nonisothermal conditions was studied. For this purpose, differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry analysis (TGA) was done on magnesium powder particles at three heating rates of 5, 10 and 20 K min⁻¹ up to 1000 °C under air atmosphere. Also, in order to better understand the oxidation process of magnesium powder, three temperatures were selected according to the DTA curve at a heating rate of 20 K min⁻¹. Then, samples of magnesium powder were heated up to these three temperatures with heating rate of 20 K min⁻¹ and were subjected to X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) for phase and microstructural analysis. Then, kinetic studies were performed using some isoconversional methods such as Starink and

* : مسئول مكاتبات، يست الكترونيكي: seifoddini@yazd.ac.ir

Friedman as well as direct and indirect fitting methods. The activation energy (E) and pre-exponential factor (lnA) for oxidation of magnesium powder were in the range of $327-956 \text{ kJ mot}^{-1}$ and $45-135 \text{ min}^{-1}$, respectively. The reaction models for heating rates of 5, 10 and 20 K min-1 were obtained to be A3/2, R2 and D1, respectively.

Keywords: Oxidation, Kinetic, Non-isothermal analysis, Magnesium powder, Mechanism.

بهکار برد که به چگالی انرژی کم نیاز باشد [۱۱]. تعیین مکانیزم احتراق آهسته و پارامترهای سینتیکی آن از اهمیت بالایی برخوردار است. نتایج بررسیهای انجام شده نشان میدهد که فرایند آسیاکاری بهشدت میتواند بر سینتیک فرایند اکسیداسیون تأثیر گذار باشد [۱۳]. چانمیاوو و همکاران [۱۴] از پودر منیزیم با اندازه ذرات شش میکرومتر استفاده کرده و آزمایش های وزنسنجی حرارتی (TGA) از دمای محیط تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد با سرعتهای حرارتدهی از ینج تا ۲۰ كلوين بر دقيقه تحت اتمسفر مخلوط گازى اكسيژن/نيتروژن (O2/N2) انجام دادند. همچنین در بررسیهای محدودی که انجام شده است انرژی فعالسازی اکسیداسیون ذرات پودری منيزيم تنها با استفاده از روش همتبديلي ^۲ KAS محاسبه شده است و مقدار ۲۳۴ کیلوژول بر مول برای آن گزارش شده است. همچنین انرژی فعالسازی فرایند اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم با استفاده از روش همتبدیلی ویازوکین^۴ مورد بررسی قرار گرفت و مقدار ۱۴۸ کیلوژول بر مول برای آن گزارش شده است [10]. علت این اختلاف در تحقیقات انجام شده دیگری مورد توجه قرارگرفت و نشان داده شد که اندازه ذرات بهشدت می تواند بر انرژی فعالسازی این واکنش تأثیرگذار باشد، به گونهای که انرژی فعالسازی برای ذرات پودری منیزیم با اندازههای ۵۰–۲۰ و ۷۱–۵۰ میکرومتر بهترتیب معادل با ۱۴۶/۱ و ۲۹۰ کیلوژول بر مول محاسبه شد [۱۶]. این درحالی است که بیشتر این تحقیقات در سرعتهای حرارتدهی پایین (۵–۱ کلوین بر مول) انجام شده است و از سوی دیگر به دو پارامتر سینتیکی دیگر شامل ضریب پیش نمایی و مکانیزم واکنش توجهی نشده است. بنابراین در این پژوهش، با استفاده از آزمونهای گرماسنجی افتراقی^۵ (DTA) و وزنسنجی حرارتی روی پودر منیزیم در سرعتهای حرارتدهی بالاتر سعی میشود تا

پودر منیزیم بهطور گسترده بهعنوان یک افزودنی با چگالی انرژی بالا در ساخت پیشرانها، مواد منفجره و آتشبازی استفاده میشود [۱ و ۲]. همچنین بهدلیل احتمال کمبود سوختهای فسیلی در سالهای آینده و گرم شدن کره زمین در سالهای اخیر مطالعات روی منابع انرژی تجدیدپذیر جدید افزایش یافته است که در این میان پودرهای فلزی همچون پودر منیزیم بهعنوان یک گزینه مناسب مطرح شدهاند [۵-۳]، به گونهای که محاسبات ترمودینامیکی ناشی از احتراق این پودرها نشان میدهد که مقدار انرژی حجمی سوختهای فلزی می تواند از سوختهای هیدروکربنی نیز بیشتر شود [۶].

یکی از روشهای تولید انرژی از پودرهای فلزی، احتراق آنها با استفاده از یک شعله است که احتراق سریع نامیده می شود [۳، ۴ و ۷]. در این روش مقدار زیاد حرارت آزاد شده برای مواردی که به چگالی انرژی بالا نیاز دارند (همچون حمل ونقل و پیشران ها) مناسب است [۴]. در این بین تحقیقات متعددی روی فرایند احتراق ذرات پودری منیزیم برای استفاده در سوخت جامد موشک انجام گرفته است. همچنین در سالهای اخیر امکان استفاده از پودرهای فلزی بهویژه پودر آلومینیم و منیزیم بهعنوان سوخت مورد توجه قرار گرفته است [۳ و ۴]. بهعنوان مثال پارامترهایی نظیر دمای اشتعال [۸]، زمان سوختن ذرات منیزیم [۷]، سرعت سوختن [۹] و دمای شعله [۱۰] مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین مطالعههای محدودی درخصوص جنبههای سینتیکی و مکانیزم احتراق سریع ذرات پودری فلزی انجام شده است [۱۱ و ۱۲]. روش دیگر تولید انرژی با استفاده از ذرات پودری فلزی، اکسیداسیون آهسته آنها است. با توجه به کمتر بودن انرژی آزاد شده در این روش نسبت به احتراق سریع، احتراق آهسته را در مواردی می توان

جدول ۱- ترکیب شیمیایی پودر منیزیم اولیه

آهن	سيليسيم	آلومينيم	پتاسيم	كلسيم	منيزيم	عنصر
۰/۰۲	•/•¥	۰/۰V	٥/٥٩۴	۰/۱۲	99/909	درصد وزنى

پذیرفت. علاوه بر این بهمنظور انجام مشاهدات ریزساختاری از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۸ (MIRA3 TESCAN) SEM استفاده شد.

۲–۲– محاسبات سینتیکی

مقادیر کسر انجام واکنش (۵) در هر دما و هر سرعت حرارتدهی با توجه به منحنی آزمون حرارتی افتراقی و با استفاده از رابطه زیر محاسبه می شود [۱۷]:

 $\alpha = \frac{A_0^{\mathrm{T}}}{A_0^{\infty}} \tag{1}$

که در این رابطه A_0^{T} مساحت زیر پیک از دمای شروع واکنش تا دمای T و X_0^{T} مساحت زیر کل پیک است.

به منظور تعیین دقیق پارامترهای سه گانه سینتیکی (انرژی فعالسازی (E)، ضریب برخورد (A) و مکانیزم واکنش ((f(α))) از روش های هم تبدیلی به همراه روش های انطباقی مستقیم و غیر مستقیم استفاده می شود [۱۸] که در ادامه هر کدام از آنها مورد بررسی قرار گرفته اند.

۲–۲–۱– روش،های هم تبدیلی

از روش های هم تبدیلی بیشتر به منظور تعیین E و وابستگی آن به α استفاده می شود [۱۹]. این روش ها به روش های بدون مدل نیز معروف اند و علت این موضوع آن است که به منظور استفاده از این روش ها نیازی به اطلاع از مدل واکنش نیست. این روش ها خود به دو دسته انتگرالی و دیفرانسیلی تقسیم می شوند [۲۲–۲۰] که در بین آنها روش استارینک^۹ و روش فریدمن^{۱۰} بهترتیب به عنوان روش های انتگرالی و دیفرانسیلی از دقت بالاتری بهترتیب به عنوان روش های انتگرالی و دیفرانسیلی از دقت بالاتری بهترودارند [۲۳]. رابطه استارینک به صورت زیر است [۲۴]: اn $\frac{\beta}{T^{1.92}} = \text{const.-1.0008} \frac{E}{RT}$ علاوه بر محاسبه هر سه پارامتر سینتیکی فرایند اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم، تأثیر سرعت حرارتدهی نیز مورد بررسی قرار گیرد.

> ۲– مواد و روش تحقیق ۲–۱– مواد و روند آزمایش

در این پژوهش، از پودر منیزیم تجاری ساخت شرکت متالورژی پودر یزد تولید شده بهروش میکرومکانیزه حرارتی با اندازه ذرات ۶۳ میکرومترکے و با خلوص ۹۹/۶ درصد شد. بهمنظور تعيين دقيق تركيب شيميايي يودر منيزيم مورد استفاده از آزمون عنصری پلاسمای جفتشده القایی^۶ (ICP-OS) استفاده شد که نتایج آن در جدول (۱) ارائه شده است. همچنین رفتار حرارتی پودر منیزیم در حین حرارتدهی با استفاده از یک دستگاه آزمون حرارتی همزمان (NETZSCH STA 409) PC/PG) در سرعتهای حرارتدهی ۵، ۱۰ و ۲۰ کلوین بر مول مورد بررسي قرار گرفت. اين آزمونها تحت اتمسفر هوا و در بوتههایی از جنس آلومینا (α-Al₂O₃) انجام شد. بهمنظور بررسی دقیق تحولات صورت گرفته در حین فرایند اکسیداسیون، دماهای بحرانی با استفاده از منحنی آزمون گرماسنجی افتراقی در سرعت حرارتدهی ۲۰ کلوین بر مول مشخص شد و نمونههایی تا این دما در شرایط مشابه حرارتدهی شدند و سپس تحت آزمونهای فازشناسی و ریزساختاری قرار گرفتند. آزمون فازشناسی با استفاده از پراش یرتو ایکس (XRD) و دستگاه Philips PW1730 انجام شد. (λ= 1/۵۴ °A) Cu-kα الگوى پراش پرتو ايكس توسط لامپ در محدوده ۸۰–۲۰= ۲۵ با گام پرش ۵۰/۰ درجه و با زمان بهازای هر گام برابر یک ثانیه بهدست آمد. همچنین شناسایی پیکها با استفاده از نرمافزار X'Pert HighScore 3.0 انجام

که در آن β سرعت حرارتدهی (کلوین بر دقیقه)، T دما (کلوین)، R ثابت جهانی گازها (ژول بر مول بر کلوین) و E انرژی فعالسازی (کیلوژول بر مول) است. در این روش با رسم نمودارهای ($\beta/T^{1.92}$) ایرحسب 1/T میتوان برای هر α از روی شیب منحنی انرژی فعالسازی را محاسبه کرد.

روش همتبدیلی دیفرانسیلی فریدمن از معادله زیر پیروی میکند [۲۵]:

$$\ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right] = \ln\left[Af(\alpha)\right] - \frac{E}{RT}$$
(°)

که در این رابطه (β(α) همان مدل واکنش است و با توجه به اینکه در عرض از مبدأ منحنی [(β(dα/dT برحسب 1/۲ قرار گرفته است از اینرو بدون اطلاع از آن و از روی شیب منحنی می توان E را محاسبه کرد.

۲–۲–۲– روش انطباقی غیرمستقیم

این روش را بیشتر با نام پارامترهای سینتیکی ثابت^{۱۱} (IKP) می شناسند. در این روش، پارامترهای سینتیکی ثابت برای مقادیر انرژی فعالسازی (Einv) و ضریب برخورد (Ainv) بهازای انتخاب یک مدل سینتیکی مناسب به دست می آید. به این منظور در ابتدا مقادیر (۵) Eg و (۵) InA برای هر سرعت حرارت دهی و هر مدل سینتیکی، با استفاده از روش انطباقی کو تز – ردفرن^{۱۲} (معادله ۴) به دست می آیند:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} \cong \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT}$$
(*)

روش IKP بر اساس وجود یک رابطه خطی بین (Eg(a و InAg(a) بهدست آمده از روش کوتز– ردفرن و مدلهای سینتیکی تئوری برای هر سرعت حرارتدهی استوار است (معادله ۵):

$$\ln A_{g(\alpha)} = a + b \times E_{g(\alpha)}$$
 (a)

a و b پارامترهای اثر جبرانی نامیده میشوند.

باید توجه داشت که g(a) همان شکل انتگرالی مدل واکنش است. حال این خطوط درصورت وجود یک مکانیزم ثابت در یک نقطه مشخص با یکدیگر برخورد میکنند که این نقطه

انرژی فعالسازی و ضریب برخورد واکنش را ارائه میدهد و مدلی نیز که این مقادیر با درنظر گرفتن آن مدل بهدست آمدهاند بهعنوان مکانیزم واکنش معرفی میشوند [۲۱ و ۲۶].

۲–۲–۳– روش انطباقی مستقیم

از آنجا که روشهای همتبدیلی تنها انرژی فعالسازی را بدون تعیین مدل واکنش و ضریب پیشنمایی ارزیابی میکنند، برای مشخص کردن این پارامترهای سینتیکی از ترکیب نتایج روشهای همتبدیلی و برخی روشهای انطباقی استفاده میشود [11]. معمولاً از روشهای انطباقی مستقیم، بهمنظور تأیید نتایج بهدست آمده از روشهای همتبدیلی، IKP و دستیابی به مدل واکنش استفاده میشود [27].

در یکی از این روش های انطباقی می توان مدل واکنش را با رسم (α) یر اساس داده های تئوری و تجربی و یافتن بهترین تطابق بین آنها، شناسایی کرد. بنابراین نتایج به دست آمده توسط این روش می تواند چگونگی تغییر مکانیزم واکنش طی یک تحول را تعیین کند. منحنی های تئوری (α) یر حسب α بر اساس عبارت های جبری (α) که برای تشریح واکنش های حالت جامد استفاده می شود، رسم می شوند. این روابط جبری در مراجع عنوان شده اند [۲۸]. در حالی که برای رسم منحنی تجربی (α) یر حسب α از معادله (۶) استفاده می شود [۲۷]:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp(-\frac{E}{RT}) dT$$
 (9)

انتگرال دما در معادله (۶) (
$$\mathrm{RT}(-rac{\mathrm{E}}{\mathrm{RT}})$$
) بهوسیله معادله
(۷) که با تخمین گورباچف^{۱۳} بهدست آمده تعیین می شود [۲۷]:

$$\int_0^T \exp(-\frac{E}{RT}) dT = \frac{RT^2}{E + 2RT} \exp(-\frac{E}{RT})$$
(V)



شکل ۱– الف) منحنیهای آزمون حرارتی افتراقی و ب) وزنسنجی حرارتی مربوط به اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم در اتمسفر هوا با سه سرعت حرارتدهی مختلف

بهمنظور درک بهتر پدیدههای مربوط به اکسیداسیون این ذرات پودری، با استفاده از منحنی آزمون حرارتی افتراقی مربوط بهسرعت حرارتدهی ۲۰ کلوین بر دقیقه سه دمای بحرانی بهترتیب مربوط به مراحل آغازین، میانی و پایانی فرایند تعیین شد که در شکل (۱-الف) نشان داده شده است.

۳-۱-۲ بررسی های فازشناسی

همانگونه که گفته شد بهمنظور درک بهتر پدیدههای مربوط به اکسیداسیون این ذرات پودری، سه دمای بحرانی مربوط به مراحل آغازین، میانی و پایانی فرایند با استفاده از منحنی آزمون حرارتی افتراقی مربوط بهسرعت حرارتدهی ۲۰ کلوین بر شده است. نتایج پراش پرتو ایکس مربوط به نمونههای حرارتدهی شده تا دماهای بحرانی در شکل (۱- الف) این دماها نشان داده شده تا دماهای بحرانی در شکل (۲) ارائه شده است. همچنین بهمنظور انجام مقایسه بهتر، نتایج مربوط به ذرات پودر منیزیم اولیه نیز در این شکل ارائه شده است. همانگونه که در الگوهای ارائه شده مشاهده میشود نمونههای حرارتدهی شده تا دماهای ۱رائه شده مشاهده میشود نمونههای حرارتدهی شده تا دماهای ۱رائه شده است. بهعبارت دیگر در دمای ۵۶۰ درجه سانتی گراد به حرارتدهی و اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم در اتمسفر هوا و در سه سرعت حرارتدهی ۵، ۱۰ و ۲۰ کلوین بر دقیقه بهترتیب در شکلهای (۱– الف و ۱– ب) ارائه شدهاند. همانگونه که در شکل (۱– الف) مشاهده می شود یک پیک گرمازا در محدوده دمایی ۶۰۵–۵۵۰ درجه سانتی گراد برای سرعتهای حرارتدهی مختلف وجود دارد که این پیک گرمازا با یک افزایش وزن شدید در منحنیهای وزنسنجی حرارتي تطابق خوبي دارد. اين موضوع بهخوبي وقوع اکسیداسیون را در این محدوده دمایی اثبات میکند. این درحالی است که نقطه ذوب منیزیم ۶۵۰ درجه سانتیگراد است، اما هیچ پیکی در این محدوده دمایی مشاهده نمی شود. از سوی دیگر از آنجایی که بعد از این دما نیز پیک گرمازا و یا افزایش وزنی بهترتیب در منحنیهای آزمون حرارتی افتراقی و وزنسنجی حرارتی مشاهده نمیشود، میتوان این نتیجه گیری را داشت که اکسیداسیون تا قبل از رسیدن به دمای ذوب منیزیم و در حالت جامد در طی یک مرحله انجام شده است. واکنش اکسیداسیون منیزیم جامد در حضور اکسیژن هوا بهصورت زیر است [۱۴]:

$$Mg(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow MgO(s); \Delta H = 592.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$
 (A)



شکل ۲– الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه اولیه و نمونههای حرارت داده شده تا دماهای بحرانی

الكتروني روبشي مربوط به ذرات حرارتدهي شده تا دماهاي ۵۶۰، ۵۸۰ و ۵۰۵ درجه سانتی گراد را نشان می دهد. با مقایسه تصاویر ارائه شده در شکلهای (۳) و (۴) مشاهده می شود که با حرارتدهی پودر منیزیم تا دمای ۵۶۰ درجه سانتیگراد، تنها جوانههایی از فاز اکسید منیزیم (MgO) روی سطح ذرات پودری شکل می گیرد که با نتایج آزمون پراش پرتو ایکس مربوط به این نمونه نیز انطباق خوبی دارد. شکل ظاهری مربوط به ذرات حرارتدهی شده تا دمای ۵۸۰ درجه سانتیگراد بهخوبی نشان میدهد که میزان اکسیداسیون در این نمونه افزایش یافته است بهطوری که لایه اکسیدی کاملاً روی سطح ذرات را پوشانده است و در مواردی سوراخهای ریزی نیز در لايه اكسيدى برخى از ذرات بهوجود آمده است كه با فاز اکسیدی مسدود شدهاند. با مقایسه تصاویر ارائه شده در شکلهای (۵) و (۶) مشخص می شود که با افزایش دما تا ۶۰۵ درجه سانتی گراد اکسیداسیون بهمراتب بیشتری در ذرات اتفاق افتاده است، بهگونهای که حتی در برخی از آنها حتی میتوان پارگی و متلاشی شدن ذرات را ملاحظه کرد. انتظار میرود که این نحوه متلاشی شدن را زمانی می توان مشاهده کرد که منیزیم داخل پوسته اکسیدی به حالت مذاب باشد ولی این درحالی است که این دما با دمای ذوب منیزیم حدود ۴۵ درجه اولین پیکهای اکسید منیزیم آشکار میشوند که بهمعنی اکسیداسیون جزئی پودر منیزیم تا این دما است. در دمای ۵۸۰ درجه سانتی گراد که دمای میانی پیک آزمون حرارتی افتراقی است مطابق آنچه انتظار میرود مقدار اکسید منیزیم افزایش یافته است، اما هنوز مقدار قابل توجهی منیزیم اکسید نشده باقی مانده است. در دمای ۵۰۶ درجه سانتی گراد که پایان فرایند اکسیداسیون شدید منیزیم است تقریباً تمام منیزیم به اکسید منیزیم تبدیل شده و تنها مقادیر ناچیزی از منیزیم به صورت اکسید نشده باقی مانده است. این موضوع نشان می دهد که بر خلاف آلومینیم که به دلیل وجود پوسته اکسیدی محافظ، فرایند به تأخیر بیافتد و روند اکسیداسیون با اختلال شدیدی روبه رو شود [۲۲ و ۲۹]، لایه اکسیدی منیزیم نقش محافظتی محسوسی ندارد و منیزیم به طور کامل اکسید میشود.

۳-۱-۳- مشاهدات میکروسکوپی

شکل (۳) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی مربوط به ذرات پودری منیزیم اولیه را نشان میدهد. همانگونه که مشاهده میشود ذرات پودری منیزیم اولیه دارای شکل ورقهای و نامنظم هستند. شکلهای (۴)، (۵) و (۶) نیز تصاویر میکروسکوپی



200 µm

50 µm

شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از ذرات پودری منیزیم اولیه با بزرگنماییهای متفاوت



100 µm



50 µm

شکل ۴. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ذرات منیزیم حرارتدهی شده تا دمای ۵۶۰ درجه سانتیگراد با سرعت حرارتدهی ۲۰ کلوین بر دقیقه با دو بزرگنمایی متفاوت



50 µm

شکل ۵– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ذرات منیزیم حرارتدهی شده تا دمای ۵۸۰ درجه سانتیگراد با سرعت حرارتدهی ۲۰ کلوین بر دقیقه و بزرگنمایی های متفاوت از آن



شکل ۶– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ذرات منیزیم بعد از اکسید شدن و حرارتدهی تا دمای ۶۰۵ درجه سانتیگراد با سرعت حرارتدهی ۲۰ کلوین بر دقیقه با دو بزرگنمایی متفاوت

> ۲-۳– محاسبات سینتیکی ۲-۳–۱– روشهای هم تبدیلی

شکل (۷) نمودار α برحسب T برای سرعتهای حرارتدهی مختلف (۵، ۱۰ و ۲۰ کلوین بر دقیقه) مربوط به اکسیداسیون پودر منیزیم را در اتمسفر هوا نشان میدهد. لازم به ذکر است که این منحنیها با استفاده از منحنیهای آزمون حرارتی افتراقی مربوطه رسم شدهاند. بهمنظور محاسبه انرژی فعالسازی از روش های هم تبدیلی استارینک و فریدمن استفاده شد. انرژیهای فعالسازی محاسبه شده از دو روش همتبدیلی استارینک و فریدمن در جدول (۲) ارائه شده است. همان طور که مشاهده میشود انرژیهای فعالسازی بهدست آمده از دو روش استارینک و فریدمن تطابق خوبی با یکدیگر دارند. همچنین تغییرات E برحسب α در شکل (۸) نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود انرژی فعالسازی حاصل از روش استارینک از مقدار ۹۵۶ کیلوژول بر مول در ۵/۰=۳ تا مقدار ۳۲۶ کیلوژول بر مول در ۹/۰=۵ تغییر میکند، که این موضوع نشاندهنده وابستگی شدید انرژی فعالسازی به کسر انجام واکنش و تغییر مکانیزم با پیشرفت واکنش است. در این واکنش، انرژی فعالسازی از آغاز تا پایان در حدود ۶۵ درصد كاهش مى يابد. سانتیگراد فاصله دارد. که این اختلاف دما میتواند درنتیجه تمرکز حرارتی ناشی از اکسیداسیون بخشی از منیزیم در حالت جامد تأمین شود و در این شرایط منیزیم باقیمانده به حالت مذاب پس از پاره کردن پوسته اکسیدی، اکسید شود. لازم بهذکر است که هیدروکسید منیزیم (Mg(OH)) با نسبت پیلینگ– بدورث^{۱۴} ۱/۷۶ بر خلاف اکسید منیزیم با نسبت پیلینگ-بدورث ۸۴٪• میتواند بهعنوان یک لایه محافظ عمل کند و مانع از نفوذ عوامل اکسیدکننده و پیشرفت واکنش اکسیداسیون منیزیم شود. با وجود این نتایج، تحقیقات صورت گرفته نشان میدهد که هیدروکسید منیزیم در دماهای کمتر از ۴۵۰ درجه سانتیگراد پایدار است و در دماهای بالاتر ناپایدار است و به اکسید منیزیم تبدیل می شود که قابلیت محافظت از منیزیم داخل خود را ندارد [۳۰]. همچنین روی ذرات پودری منیزیم در دمای اتاق نیز مقداری هیدروکسید منیزیم شکل میگیرد و در واقع شکلگیری این فاز مانع از ادامه اکسیداسیون ذرات منیزیم میشود. اما بههر حال بهدلیل نازک بودن و کسر حجمی بسیار پایین این فاز امکان رصد آن در الگوهای پراش پرتو ایکس وجود ندارد. با افزایش دما هیدروکسید منیزیم به اکسید منیزیم تجزیه میشود و از آنجا که اکسید منیزیم نقش محافظتی ندارد فرايند اكسيداسيون منيزيم بهأساني انجام مي شود.



جدول ۲– مقادیر پارامترهای سینتیکی بهدست آمده از روشهای هم تبدیلی، IKP و روش انطباقی مستقیم روش انطباقي روش های هم تبدیلی E روش انطباقي مستقيم (کیلوژول بر مول) غيرمستقيم محدوده دمايي مدل واكنش (درجه سانتی گراد) lnA lnA سرعت حرارتدهي فريدمن استارينک (بر دقيقه) (بر دقيقه) (كلوين بر دقيقه) ۱۰ ۲۰ ۵ 40-120 49-120 ۵۵ - ۶ - ۵ 2774-414 377-909 D1 R2 A3/2



شکل ۸- تغییرات انرژی فعالسازی برحسب کسر انجام واکنش بهدست آمده از روش های هم تبدیلی استارینک و فریدمن





شکل ۱۰- منحنی های (g(a) تئوری و تجربی برحسب a برای فرایند اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم (رنگی در نسخه الکترونیکی)

۳-۲-۲- روش انطباقی غیرمستقیم همانگونه که در بخش (۲-۲-۲) اشاره شد برای بهدست آوردن ارتباط خطی بین IAA و E در روش IKP برای هر سرعت حرارتدهی از انرژیهای فعالسازی و ضریبهای پیش نمایی بهدست آمده از روش کوتز - ردفرن استفاده می شود. ارتباط بهدست آمده از روش کوتز - ردفرن استفاده می شود. ارتباط نطی بین IAA و E برای هر سرعت حرارت دهی در شکل (۹) ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود خطوط رسم شده برای سرعت های حرارت دهی ۵، ۱۰ و ۲۰ کلوین بر دقیقه در یک نقطه یکدیگر را قطع نمی کنند که این موضوع

نشاندهنده تغییر مکانیزم واکنش درنتیجه پیشرفت واکنش و یا تغییر سرعت حرارتدهی است. از اینرو در این شرایط نمی توان یک انرژی فعالسازی و ضریب پیش نمایی مشخص را برای واکنش بهدست آورد. بنابراین نتایج بهدست آمده از روش های هم تبدیلی مبنی بر ثابت نبودن انرژی فعالسازی، با روش های هم تبدیلی مبنی از ثابت نبودن انرژی فعالسازی، با مقادیر IAP بهدست آمده از این روش در جدول (۲) ارائه شده است.

۳–۲–۳– روش انطباقی مستقیم

گرفته روی سطح ذرات منیزیم بهخوبی با این مکانیزم در تطابق است. این درحالی است که در سرعت حرارتدهی ۲۰ کلوین بر دقیقه نفوذ یکبعدی بهعنوان مکانیزم واکنش بهدست می آید. در سرعتهای حرارتدهی بالا، شکل گیری فاز محصول و بهعبارت دیگر اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم با سرعت بهنسبت بالایی اتفاق می افتد که در این شرایط یک شیب غلظتی شدیدی از اکسیژن می تواند در بستر ذرات پودری منیزیم ایجاد شود و نفوذ اکسیژن در این بستر به صورت یک بعدی می تواند کنترل کننده واکنش اصلی باشد.

۴- نتیجهگیری

در این پژوهش، سینتیک و مکانیزم فرایند اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم در شرایط غیرهمدما بررسی شد. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد که:

۱- این فرایند طی یک مرحله و در محدوده دمایی ۶۰۵-۵۵۵
درجه سانتی گراد انجام می شود. لذا به خوبی ثابت شد که فرایند
اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم در دماهای کمتر از دمای
ذوب این فلز (۶۵۰ درجه سانتی گراد) آغاز می شود.

۲- در واقع اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم در حالت جامد آغاز می شود و گرمای آزاد شده ناشی از همان مرحله اول باعث افزایش دمای موضعی ذرات می شود و این موضوع اکسیداسیون کامل ذرات را به دنبال دارد.

۳- از سوی دیگر نتایج آزمون پراش پرتو ایکس بهخوبی نشان داد که درنتیجه اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم در شرایط غیرهمدما در محدوده دمایی ۶۰۵–۵۵۰ درجه سانتی گراد، منیزیم بهطور کامل اکسید می شود.

۴- نمودار تغییرات انرژی فعالسازی برحسب کسر انجام
واکنش نشان داد که انرژی فعالسازی در محدوده ۹/۰≥ Ω ≥۱/۰
با پیشرفت واکنش بهشدت تغییر میکند؛ بنابراین این واکنش در
این محدوده سرعت حرارتدهی (۲۰–۵ کلوین بر دقیقه)
مکانیزم ثابتی نمی تواند داشته باشد.

۵- با استفاده از روش های انطباقی مشخص شد که این واکنش

بهمنظور تعيين مدل و مكانيزم واكنش از روش انطباقي مستقيم استفاده می شود. شکل (۱۰) منحنی های g(a) تئوری و تجربی را برحسب α برای سه سرعت حرارت هی متفاوت نشان میدهد. همچنین نتایج بهدست آمده از این روش در جدول (۲) ارائه شده است. با توجه به تغییرات شدید انرژی فعالسازی بهدست آمده از روشهای همتبدیلی، انتظار میرود واکنش در این سه سرعت حرارتدهی از مکانیزم ثابتی پیروی نکند که این موضوع با نتایج بهدست آمده در شکل (۱۰) مطابقت دارد. همانگونه که مشاهده میشود با تغییر سرعت حرارتدهی، مکانیزم واکنش اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم از مدل اورامی⊣یروفیو^{۱۵} (A3/2) برای سرعت حرارتدهی پنج کلوین بر دقیقه به مدل انقباض هندسی سطحی^{۱۶} (R2) در سرعت حرارتدهی ۱۰ کلوین بر دقیقه و مدل نفوذی (D1) در سرعت حرارتدهی ۲۰ کلوین بر دقیقه تغییر میکند. این نتایج با نتایج ارائه شده در پژوهشهای قبلی [۱۶] که این فرایند را در سرعتهای حرارتدهی پایین (پنج کلوین بر دقیقه) مورد بررسی قرار داده بودند بهخوبی تطابق دارد. لازم بهذکر است که آنها نیز برای سرعتهای حرارتدهی پایین مکانیزم اورامی-ایروفیو را پیشنهاد داده بودند. اما نتایج این پژوهش نشان میدهد که با افزایش سرعت حرارتدهی مکانیزم این تحول بهشدت تغییر میکند. بهگونهای که در سرعتهای حرارتدهی پایین، فرایند اکسیداسیون توسط سرعت رشد جوانههای MgO کنترل میشود که با توجه به مقدار توان مدل اورامی– ایروفیو (n= 1/۵)، متناسب با نفوذ تکبعدی است. از سوی دیگر در مدلهای انقباض هندسی فرض میشود که جوانهزنی بهسرعت روی سطح کریستال شکل میگیرد و در این شرایط سرعت فرايند توسط حركت فصل مشترك بهسمت مركز كريستال کنترل میشود. در این شرایط اگر فاز شکل گرفته استوانهای شکل باشد مدل واکنش، انقباض سطحی (R2) و اگر کروی یا مکعبیشکل باشد مدل واکنش، انقباض حجمی^{۱۷} (R3) خواهد بود [۳۱]. شکل ظاهری ذرات اکسیدی شکل

آقای علیاصغر باقری ریاست محترم شرکت متالورژی پودر یزد و مرحوم دکتر حمیدرضا کریمی زارچی عضو هیئت علمی فقید بخش مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه یزد بابت همراهی در تأمین مواد اولیه مورد نیاز برای این پژوهش، بهجای می آورند. در سرعتهای حرارتدهی ۵، ۱۰ و ۲۰ کلوین بر دقیقه بهترتیب از مدلهای A3/2، R2 و D1 تبعیت میکند.

تشکر و قدردانی نویسندگان این مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از جناب

- 1. thermogravimetry
- 2. Kissinger-Akahira-Sunose
- 3. isoconversional method
- 4. Vyazovkin
- 5. differential thermal analysis
- 6. inductively coupled plasma optical spectroscopy
- 7. x-ray diffraction
- 8. scanning electron microscopy
- 9. Starink
- Gang, L., Chunmiao, Y., Peihong, Z., and Baozhi, C., "Experiment-Based Fire and Explosion Risk Analysis for Powdered Magnesium Production Methods", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 21, pp. 461-465, 2008.
- Sabatini, J. J., Nagori, A. V., Latalladi, E. A., Poret, J. C., Chen, G., Damavarapu, R., and Klapötke, T. M., "Applications of High-Nitrogen Energetics in Pyrotechnics: Development of Perchlorate-Free Red Star M126A1 Hand-Held Signal Formulations with Superior Luminous Intensities and Burn Times", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 36, pp. 373-378, 2011.
- Bergthorson, J. M., Goroshin, S., Soo, M. J., Julien, P., Palecka, J., Frost, D. L., and Jarvis, D. J., "Direct Combustion of Recyclable Metal Fuels for Zero-Carbon Heat and Power", *Applied Energy*, Vol. 160, pp. 368-382, 2015.
- Garra, P., Leyssens, G., Allgaier, O., Schönnenbeck, C., Tschamber, V., Brilhac, J. -F., Tahtouh, T., Guézet, O., and Allano, S., "Magnesium/Air Combustion at Pilot Scale and Subsequent PM and NO_x Emissions", *Applied Energy*, Vol. 189, pp. 578-587, 2017.
- Bergthorson, J. M., Yavor, Y., Palecka, J., Georges, W., Soo, M., Vickery, J., Goroshin, S., Frost, D. L., and Higgins, A. J., "Metal-Water Combustion for Clean Propulsion and Power Generation", *Applied Energy*, Vol. 186, pp. 13-27, 2017.
- 6. Goroshin, S., Higgins, A., and Kamel, M., "Powdered Metals as Fuel for Hypersonic Ramjets",

- 10. Friedman
- 11. invariant kinetic parameter
- 12. Coats-Redfern
- 13. Gorbachev
- 14. pilling-bedworth ratio
- 15. Avrami-Erofeev
- 16. geometrical contraction area
- 17. geometrical contraction volumeplasma electrolytic oxidation

مراجع

واژەنامە

37th Joint Propulsion Conference and Exhibit, Salt Lake City, USA, Vol. 1, pp. AIAA-2001-3919, 2001.

- Wang, S., Corcoran, A. L., and Dreizin, E. L., "Combustion of Magnesium Powders in Products of an Air/Acetylene Flame", *Combustion and Flame*, Vol. 162, pp. 1316-1325, 2015.
- Friedman, R., and Maček, A., "Ignition and Combustion of Aluminium Particles in Hot Ambient Gases", *Combustion and Flame*, Vol. 6, pp. 9-19, 1962.
- Julien, P., Whiteley, S., Soo, M., Goroshin, S., Frost, D. L., and Bergthorson, J. M., "Flame Speed Measurements in Aluminum Suspensions using a Counterflow Burner", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 36, pp. 2291-2298, 2017.
- Lomba, R., Bernard, S., Gillard, P., Mounaïm-Rousselle, C., Halter, F., Chauveau, C., Tahtouh, T., and Guézet, O., "Comparison of Combustion Characteristics of Magnesium and Aluminum Powders", *Combustion Science and Technology*, Vol. 188, pp. 1857-1877, 2016.
- Gol'dshleger, U. I., and Amosov, S. D., "Combustion Modes and Mechanisms of High-Temperature Oxidation of Magnesium in Oxygen", *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, Vol. 40, pp. 275-284, 2004.
- Markstein, G. H., "Magnesium-Oxygen Dilute Diffusion Flame", Symposium (International) on Combustion, Vol. 9, pp. 137-147, 1963.
- 13. Huang, H., Zou, M., Guo, X., Yang, R., and Li, Y., "Study of Reactions of Activated Mg-Based Powders

in Heated Steam", *Journal of Power Sources*, Vol. 246, pp. 960-964, 2014.

- Chunmiao, Y., Lifu, Y., Chang, L., Gang, L., and Shengjun, Z., "Thermal Analysis of Magnesium Reactions with Nitrogen/Oxygen Gas Mixtures", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 260, pp. 707-714, 2013.
- 15. Nie, H., Schoenitz, M., and Dreizin, E. L., "Oxidation of Magnesium: Implication for Aging and Ignition", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, pp. 974-983, 2016.
- 16. Moser, G., Tschamber, V., Schönnenbeck, C., Brillard, A., and Brilhac, J. -F., "Non-Isothermal Oxidation and Kinetic Analysis of Pure Magnesium Powder", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 136, pp. 2145-2155, 2019.
- 17. Khawam, A., and Flanagan, D. R., "Basics and Applications of Solid-State Kinetics: A Pharmaceutical Perspective", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, Vol. 95, pp. 472-498, 2006.
- Lesnikovich, A. I., and Levchik, S. V., "A Method of Finding Invariant Values of Kinetic Parameters", *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 27, pp. 89-93, 1983.
- 19. Ledeti, A., Olariu, T., Caunii, A., Vlase, G., Circioban, D., Baul, B., Ledeti, I., Vlase, T., and Murariu, M., "Evaluation of Thermal Stability and Kinetic of Degradation for Levodopa in Non-Isothermal Conditions", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 131, pp. 1881-1888, 2018.
- 20. Rezaei-Shahreza, P., Seifoddini, A., and Hasani, S., "Thermal Stability and Crystallization Process in a Fe-Based Bulk Amorphous Alloy: The Kinetic Analysis", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 471, pp. 286-294, 2017.
- Rezaei-Shahreza, P., Seifoddini, A., and Hasani, S., "Non-Isothermal Kinetic Analysis of Nano- Crystallization Process in (Fe41Co7Cr15Mo14Y2C15)94B6 Amorphous Alloy", *Thermochimica Acta*, Vol. 652, pp. 119-125, 2017.
- 22. Hasani, S., Panjepour, M., and Shamanian, M., "Non-Isothermal Kinetic Analysis of Oxidation of Pure Aluminum Powder Particles", *Oxidation of Metals*, Vol. 81, pp. 299-313, 2014.

- 23. Campostrini, R., Abdellatief, M., Leoni, M., and Scardi, P., "Activation Energy in the Thermal Decomposition of MgH₂ Powders by Coupled TG-MS Measurements", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 116, pp. 225-240, 2014.
- 24. Starink, M., "The Determination of Activation Energy from Linear Heating Rate Experiments: A Comparison of the Accuracy of Isoconversion Methods", *Thermochimica Acta*, Vol. 404, pp. 163-176, 2003.
- 25. Friedman, H. L., "Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic", *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, Vol. 6, pp. 183-195, 2007.
- 26. Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, J. M., Pérez-Maqueda, L. A., Popescu, C., and Sbirrazzuoli, N., "ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Performing Kinetic Computations on Thermal Analysis Data", *Thermochimica Acta*, Vol. 520, pp. 1-19, 2011.
- 27. Jaafari, Z., Seifoddini, A., Hasani, S., and Rezaei-Shahreza, P., "Kinetic Analysis of Crystallization Process in [(Fe_{0.9}Ni_{0.1})77Mo5P9C_{7.5}B_{1.5}]_{100-x}Cu_x (x = 0.1 at.%) BMG", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 134, pp. 1565-1574, 2018.
- 28. Vyazovkin, S., Chrissafis, K., Di Lorenzo, M. L., Koga, N., Pijolat, M., Roduit, B., Sbirrazzuoli, N., and Suñol, J. J., "ICTAC Kinetics Committee Recommendations for Collecting Experimental Thermal Analysis Data for Kinetic Computations", *Thermochimica Acta*, Vol. 590, pp. 1-23, 2014.
- 29. Hasani, S., Panjepour, M., and Shamanian, M., "The Oxidation Mechanism of Pure Aluminum Powder Particles", *Oxidation of Metals*, Vol. 78, pp. 179-195, 2012.
- 30. Karimpour, M., Eatezadi, S. R., Hasani, S., and Ghaei, A., "The Oxidation Mechanism of Pure Magnesium Powder Particles: A Mathematical Approach", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 50, pp. 1597-1607, 2019.
- 31. Khawam, A., and Flanagan, D. R., "Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, pp. 17315-17328, 2006.