



*Solidification of samples, interface of TiH<sub>2</sub> powder in contact with melt was studied. The results showed that P<sub>H<sub>2</sub></sub>-time curves had three regions. In the first and second regions, the rate of reaction conforms to zero and first order, respectively. In the third region, hydrogen gas pressure remains constant and the rate of reaction becomes zero order. In the first and second regions, the main factors controlling the rate of reaction are diffusion of hydrogen atoms within titanium lattice and chemical reaction of titanium with aluminum melt, respectively. Based on the main factors controlling the rate of reaction, three temperature ranges can be considered for reaction mechanism, a) 700-750°C, b) 750-800°C and c) 800-1000°C. In the temperature range (a), the reaction is mostly chemical reaction control. In the temperature range (b), the reaction is diffusion and chemical reaction control, and in the temperature range (c), the reaction is mostly diffusion control.*

**Keywords:** kinetics, titanium hydride, aluminum melt, chemical reaction, interface reactions.

## ۱- مقدمه

حرارت داده شده، و نتایج در تجزیه و تحلیل سینتیکی فرایند مورد استفاده قرار گرفته است. در صورتی که در روش آلپوراس [۸]، پودر مستقیماً به درون مذاب آلومینیم وارد شده و با مذاب آلومینیم واکنش کرده و گاز هیدروژن تولید می‌شود. بنابراین بررسی سینتیکی و تعیین مکانیزم واکنش هیدراید تیتانیم با مذاب، در تعیین شرایط و کنترل فرایند فوم‌سازی ذوبی بسیار مهم تلقی می‌شود.

با توجه به اینکه در طی واکنش پودر هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم، گاز هیدروژن تولید می‌شود، فشار گاز هیدروژن آزاد شده، یکی از عوامل مهم رشد حباب در مذاب است [۱۰]، در این تحقیق، سینتیک واکنش پودر هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم، با استفاده از اندازه‌گیری مستقیم فشار گاز هیدروژن آزاد شده، مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- روش آزمایش

از پودر هیدراید تیتانیم مرک آلمان با اندازه ذرات بین ۲ تا ۱۲ میکرون و خلوص ۹۸٪+، استفاده شد. مشخصات ظاهری پودر با کمک تصویر SEM تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلیپس مدل XL30 ساخت هلند مورد مطالعه قرار گرفت و برای تعیین ناخالصی پودر، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) تهیه شد. از شمش آلومینیم خالص تجاری (خلوص ۹۹/۹٪) با ترکیب شیمیایی مطابق جدول (۱) برای تهیه مذاب استفاده شد.

برای اندازه‌گیری مستقیم فشار گاز هیدروژن آزاد شده در اثر واکنش هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم، سیستمی به صورت

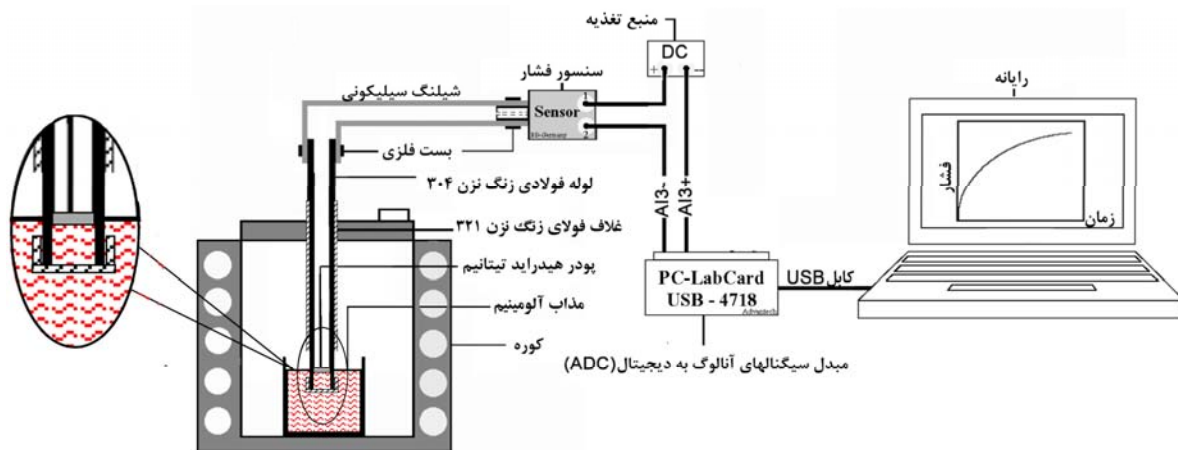
فومهای فلزی یک گروه از مواد جدید با چگالی بسیار پایین و خواص منحصر به فرد فیزیکی، مکانیکی، حرارتی و شیمیایی اند که پتانسیلهای زیادی برای توسعه در سالهای آینده خواهند داشت [۵-۱]. فومهای فلزی به روشهای مختلفی تولید می‌شوند [۵-۷]. یکی از روشهای تولید، روش آلپوراس است [۸]. در این روش، پودر هیدراید تیتانیم به عنوان ماده حباب‌زا به درون مذاب وارد، و بعد از واکنش پودر با مذاب، گاز هیدروژن درون مذاب تولید شده و فوم تشکیل می‌شود. تولید فوم با ساختار و مورفولوژی یکنواخت به نیروهای فعال در فوم‌سازی مانند فشار اتمسفر خارجی، فشار گاز داخل حباب، نیروی جاذبه زمین، نیروهای مکانیکی و نیروهای برشی درون مایع بستگی دارد [۹]. فشار گاز داخل حباب، یکی از عوامل مهم در این روش بوده [۱۰] که به سینتیک تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم بستگی دارد [۱۱-۱۶].

اگر چه تحقیقات متعددی در مورد هیدراید تیتانیم (TiH<sub>2</sub>) انجام شده است [۱۷-۲۴]، گزارشات زیادی در مورد روش فوم‌سازی ذوبی با مواد حباب‌زا وجود ندارد [۹]. در مورد روش فوم‌سازی ذوبی با مواد حباب‌زا، در مقایسه با روش پودر تحقیقات کمتری انجام شده است [۱۱-۱۶]. در تحقیقی که توسط دوآرتی و بنهارت در مورد سینتیک تجزیه پودر در روش فوم‌سازی پودری گزارش شده، سینتیک فرایند توسط اندازه‌گیری میزان انبساط فوم بررسی و تحلیل شده است [۲۵].

در این تحقیقات [۱۱-۱۶] و [۱۷-۲۲]، پودر هیدراید تیتانیم از دمای محیط تا دماهای بالا (مثلاً دمای ذوب آلیاژ) به تدریج

جدول ۱- ترکیب شیمیایی شمش آلومینیم خالص تجاری

عنصر	Zn	Cu	Fe	Si	Al
ترکیب (درصد وزنی)	٪۰/۰۱	٪۰/۰۴	٪۰/۱۲	٪۰/۱۲	٪۹۹/۷



شکل ۱- تصویر طرح‌واره سیستم طراحی شده برای اندازه‌گیری فشار گاز حاصل از واکنش پودر هیدراید تیتانیم با مذاب.

برای بررسی مکانیزم واکنش پودر هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم خالص (بعد از ثابت شدن تغییرات فشار گاز)، لوله و غلاف از درون مذاب خارج و بعد از انجماد مذاب درون غلاف، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تهیه شد. تحلیل EDAX از نقاط مختلف اطراف ذرات پودر انجام شد. به منظور بررسی فازهای تشکیل شده حاصل از واکنش پودر هیدراید تیتانیم، در تماس با مذاب آلومینیم، بعد از انجماد مذاب درون غلاف الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) تهیه شد.

### ۳- نتایج

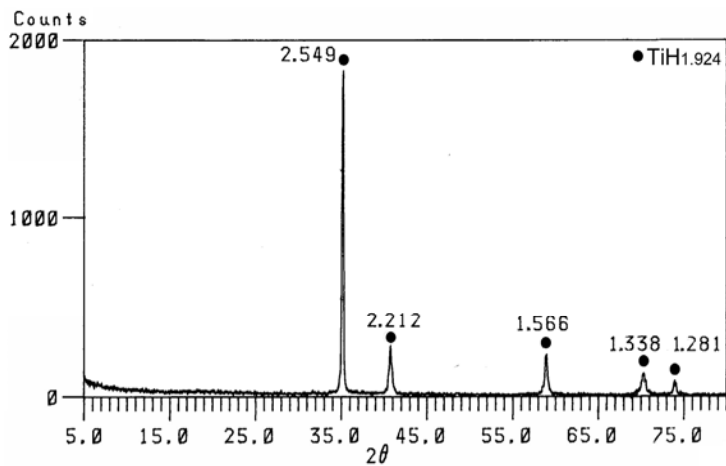
شکل (۲)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر هیدراید تیتانیم را نشان می‌دهد. بر اساس الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، بر طبق کارت شماره ۲۵-۹۸۳، ترکیب شیمیایی پودر هیدراید تیتانیم  $TiH_{1.924}$  تعیین شد.

شکل (۳)، نمودارهای فشار گاز هیدروژن بر حسب زمان ناشی از واکنش هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم در دماهای

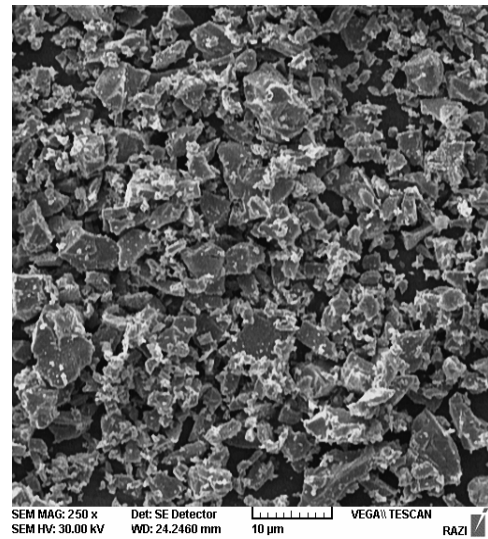
شکل (۱) طراحی و مورد استفاده قرار گرفت. در این سیستم، برای ساخت غلاف از لوله ۱۰ به طول ۴۰ سانتی‌متر از جنس فولاد زنگ نزن ۳۲۱ و برای لوله داخلی از لوله ۸ به طول ۴۵ سانتی‌متر از جنس فولاد زنگ نزن ۳۰۴ و از شیلنگ سیلیکونی مناسب لوله ۸ به طول ۷۰ سانتی‌متر استفاده شد.

در مرحله اول، لوله فولادی ته بسته بدون پودر هیدراید تیتانیم حدود ۱ تا ۲ سانتی‌متر به درون مذاب وارد شده و نمودار فشار هوای گرم شده درون لوله فولادی ( $P_{air}$ ) اندازه‌گیری شد. در مرحله دوم، مقدار ۰/۱g پودر هیدراید تیتانیم داخل لوله فولادی قرار داده شد. در این مرحله، ابتدا غلاف فولادی حدود ۲ تا ۳ سانتی‌متر وارد مذاب شده و سپس لوله حاوی پودر هیدراید تیتانیم به درون مذاب وارد شد و به طور لحظه‌ای فشار گاز ( $P_{total}$ ) اندازه‌گیری شد. طبق رابطه (۱)، فشار گاز هیدروژن به طور لحظه‌ای محاسبه شد. نمودار فشار گاز هیدروژن بر حسب زمان برای مذاب آلومینیم خالص با دماهای ۷۵۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۸۵۰، ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد رسم شد.

$$P_{H_2} = P_{total} - P_{air} \quad (1)$$

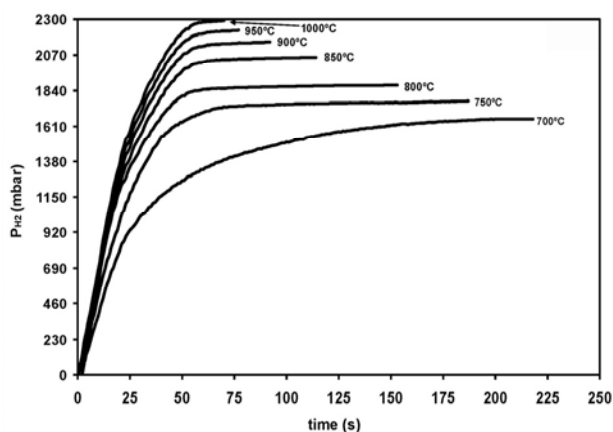


(ب)

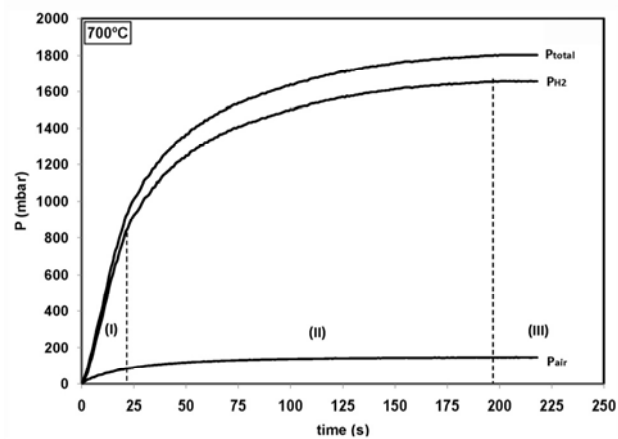


(الف)

شکل (۲- الف) تصویر میکروسکوپی الکترون روبشی (SEM) و (ب) الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر هیدراید تیتانیم



(ب)



(الف)

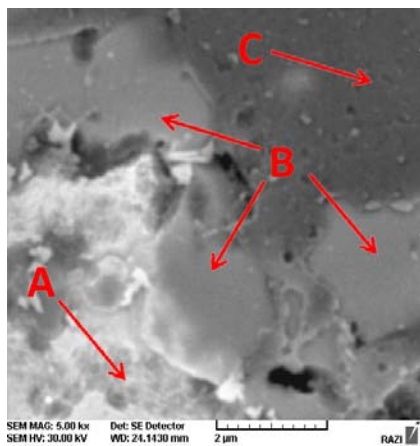
شکل (۳- الف) نمودارهای فشار گاز هیدروژن حاصل از تجزیه پودر هیدراید تیتانیم برحسب زمان در دماهای مختلف مذاب آلومینیم خالص

یک دما در شکل (۵) آورده شده است.

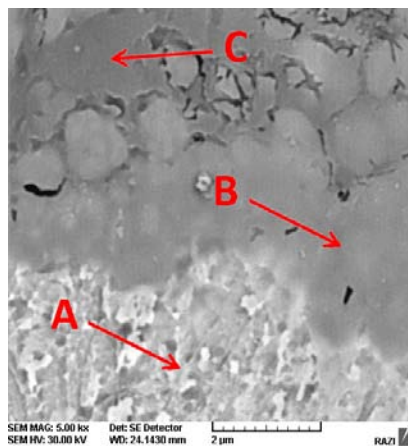
به دلیل اینکه در الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) تمام نمونه‌ها پیکهای  $TiAl_3$  (طبق کارت شماره: ۰۰۳۹-۲۶)،  $Al$  (طبق کارت شماره: ۰۴-۰۷۸۷) و فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ (طبق کارت شماره: ۰۳۹۷-۳۳) شناسایی شد، فقط یک الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مذاب منجمد شده در تماس با پودر هیدراید تیتانیم در شکل (۶) ارائه شده است.

۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰، ۸۵۰، ۹۰۰، ۹۵۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد.

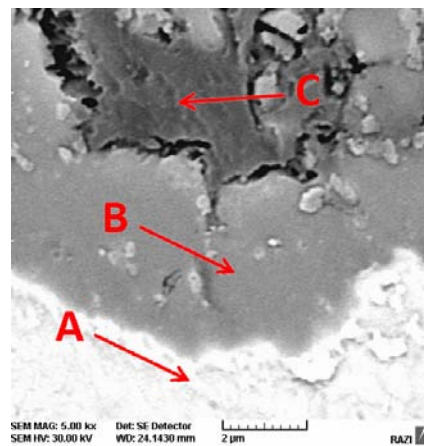
شکل (۴)، تصاویر SEM اطراف ذره پودر هیدراید تیتانیم بعد از انجماد مذاب از دماهای ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰، ۸۵۰، ۹۰۰ و ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه طیف EDAX برای مناطق مختلف در تصاویر SEM مشابه بوده فقط طیف EDAX نقاط A، B و C مناطق برای



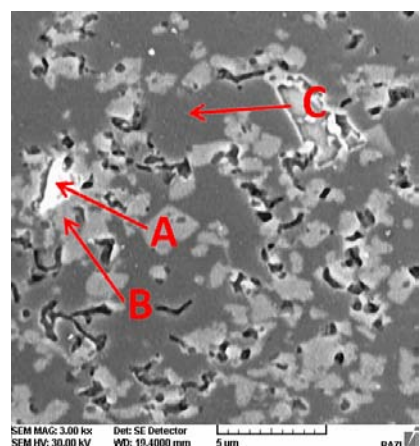
الف (T= 700°C)



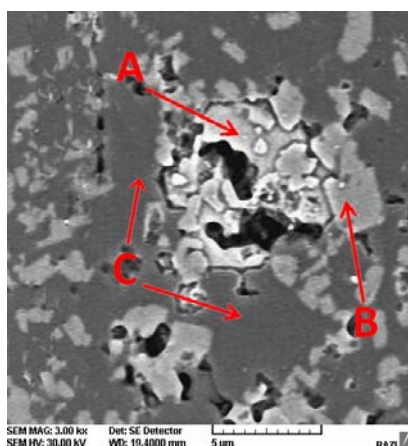
ب (T= 750°C)



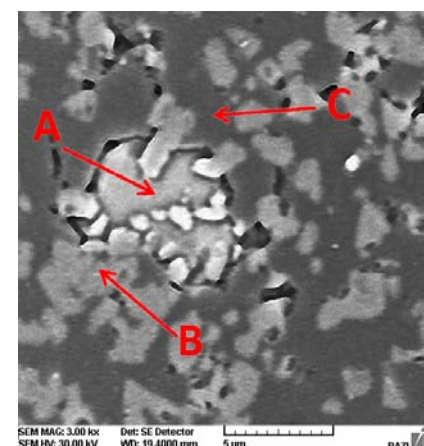
ج (T= 800°C)



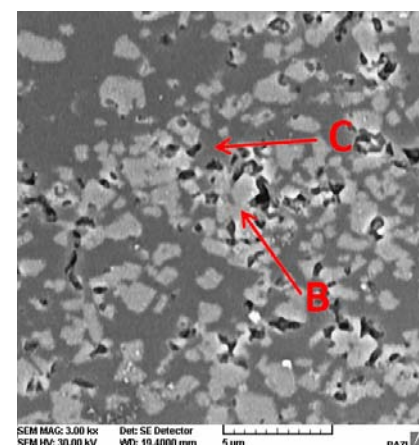
د (T= 950°C)



ه (T= 900°C)

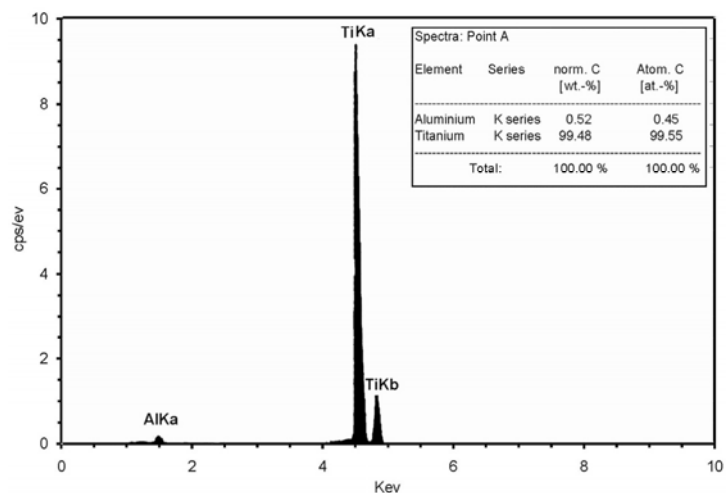


و (T= 850°C)

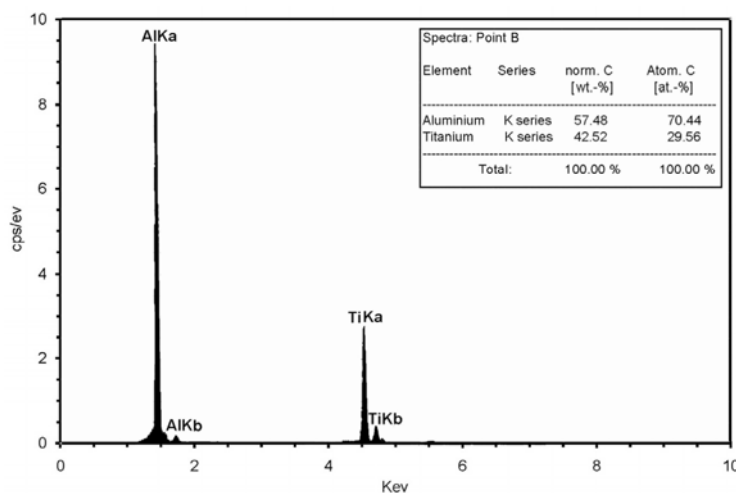


ز (T= 1000°C)

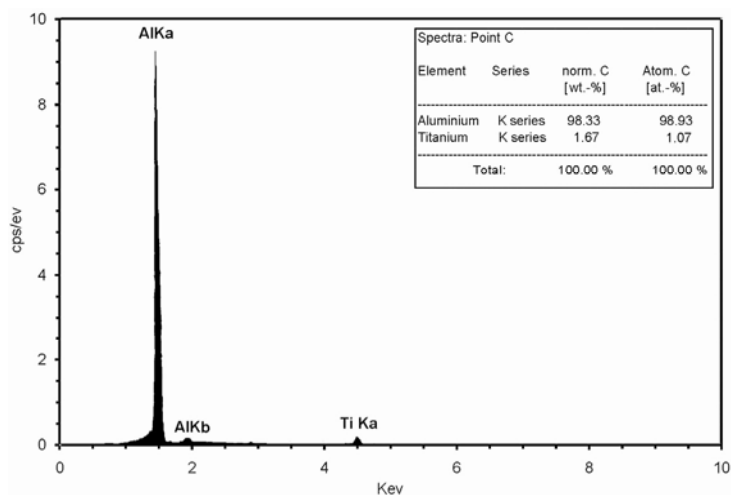
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی SEM اطراف ذرات پودر هیدراید تیتانیم تجزیه شده در مذاب آلومینیم خالص در دماهای 700 تا 1000 درجه سانتی گراد (نقطه A:  $TiH_2$ ، نقطه B:  $TiAl_3$  و نقطه C: Al).



(الف)



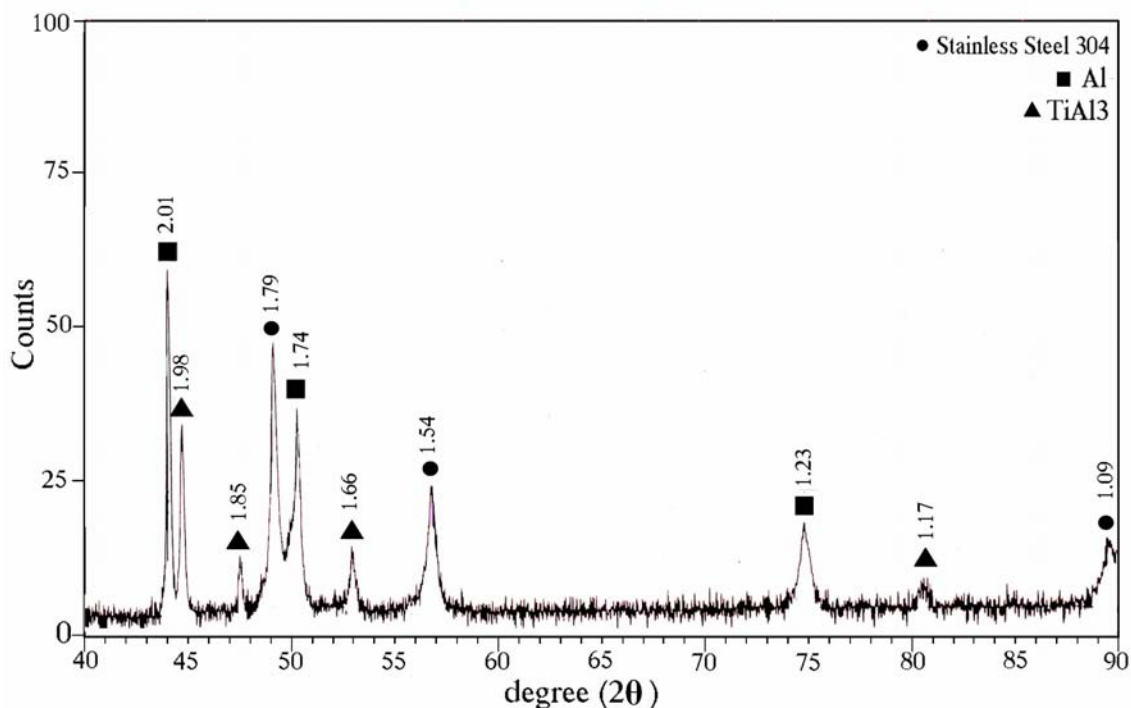
(ب)



(ج)

شکل ۵- طیف EDAX (الف) منطقه A ترکیب شیمیایی Ti، (ب) منطقه B ترکیب شیمیایی  $TiAl_3$  و

(ج) منطقه C ترکیب شیمیایی Al در دمای  $800^\circ C$



شکل ۶- الگوی XRD مذاب منجمد شده در تماس با پودر هیدراید تیتانیوم در دمای ۸۰۰°C

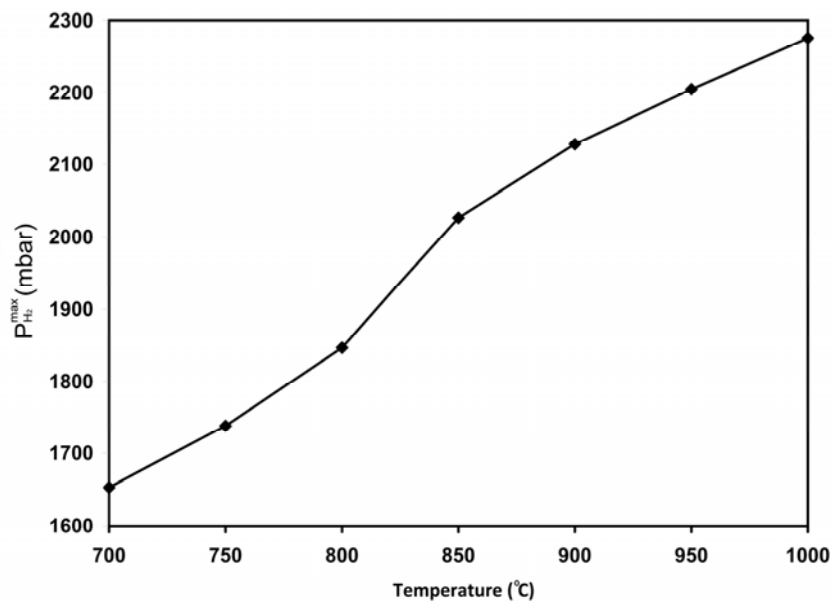
جدول ۲- حداکثر فشار گاز هیدروژن و نیز بازه زمانی مناطق اول، دوم و سوم نمودار فشار گاز هیدروژن در دماهای مختلف

دما (°C)	منطقه اول (I)		منطقه دوم (II)		منطقه سوم (III)	
	بازه زمانی sec	حداکثر فشار mbar	بازه زمانی Sec	حداکثر فشار mbar	بازه زمانی sec	حداکثر فشار mbar
۷۰۰	۰-۲۰	۸۷۰	۲۱-۱۹۰	۱۶۵۳	t > ۱۹۰	~ ۱۶۵۵
۷۵۰	۰-۳۰	۱۳۲۶	۳۱-۷۰	۱۷۳۸	t > ۷۰	~ ۱۷۴۰
۸۰۰	۰-۳۵	۱۵۴۰	۳۵-۵۹	۱۸۴۷	t > ۵۹	~ ۱۸۵۳
۸۵۰	۰-۴۰	۱۸۲۰	۴۰-۵۶	۲۰۲۷	t > ۵۶	~ ۲۰۳۰
۹۰۰	۰-۴۲	۱۹۵۰	۴۲-۵۴	۲۱۲۸	t > ۵۴	~ ۲۱۳۰
۹۵۰	۰-۴۴	۲۱۰۰	۴۴-۵۲	۲۲۰۵	t > ۵۲	~ ۲۲۱۰
۱۰۰۰	۰-۴۸	۲۲۴۰	۴۸-۵۰	۲۲۷۶	t > ۵۰	~ ۲۲۷۶

#### ۴- تجزیه و تحلیل نتایج

همان طوری که در شکل (۳-الف) مشاهده می شود با بررسی دقیق داده های حاصل از نمودارهای  $P_{H_2}$  بر حسب زمان برای سایر دماها، می توان نمودارهای فشار گاز هیدروژن را بر حسب زمان به سه منطقه مختلف تقسیم کرد.

در منطقه اول (I) فشار گاز هیدروژن به صورت خطی و در منطقه دوم (II) به صورت سهمی گون افزایش می یابد و در منطقه سوم (III) بدون تغییر می ماند. حداکثر فشار گاز هیدروژن و نیز بازه زمانی مناطق اول، دوم و سوم، با افزایش دمای مذاب، مطابق جدول (۲)، تغییر می کند.



شکل ۷- نمودار حداکثر فشار گاز هیدروژن ناشی از واکنش پودر هیدراید تیتانیم در تماس با مذاب آلومینیم بر حسب دمای مذاب در انتهای منطقه دوم (II).

(۲) می‌توان اظهار کرد که از دمای  $850^{\circ}\text{C}$  به بعد بازه زمانی منطقه دوم (II) کاهش بیشتری پیدا کرده و به نظر می‌رسد که این کاهش می‌تواند به دلیل تغییر در واکنشهای فصل مشترک پودر هیدراید تیتانیم و مذاب آلومینیم در دماهای بالاتر از  $800^{\circ}\text{C}$  باشد.

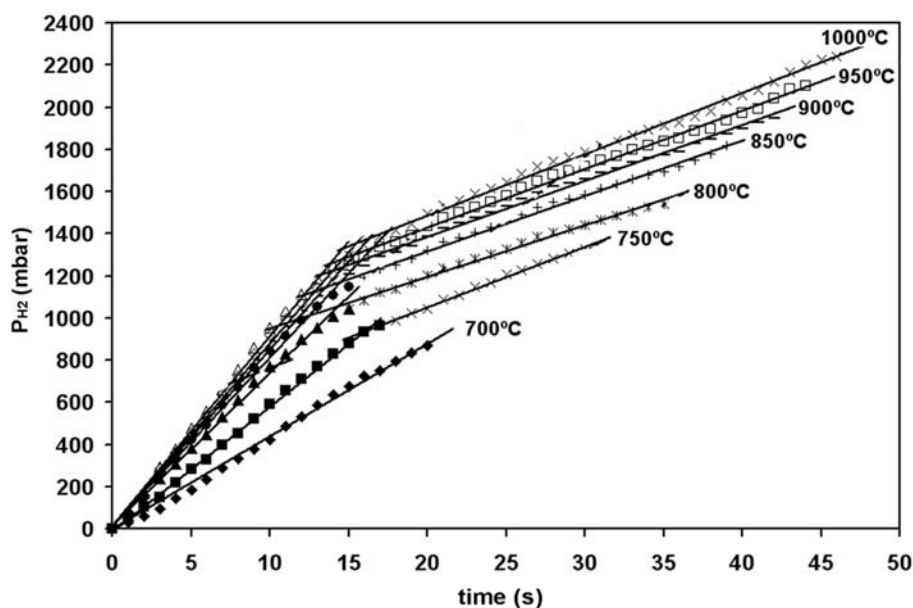
در منطقه اول (I)، با رسم نمودارهای فشار گاز هیدروژن مشاهده می‌شود که فشار گاز هیدروژن به صورت خطی افزایش می‌یابد، شکل (۸). در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  و بالاتر از  $750^{\circ}\text{C}$ ، فشار گاز هیدروژن با دو شیب مختلف افزایش پیدا می‌کند و مقدار شیب دوم از شیب اول کمتر است. با توجه به اینکه تغییرات فشار به صورت خطی است در نتیجه معادله سرعت واکنش پودر هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم از درجه صفر بوده و مقدار شیب خط معادل ثابت سرعت واکنش خواهد بود. ثوابت سرعت واکنش پودر هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم مطابق جدول (۳) قابل ارائه است.

بر طبق داده‌های جدول (۳)، در منطقه اول و در دمای  $700^{\circ}\text{C}$ ، فشار گاز هیدروژن با یک سرعت و در دماهای بالاتر  $750^{\circ}\text{C}$ ، فشار گاز هیدروژن با دو سرعت مختلف افزایش

بر طبق جدول (۲)، در منطقه اول، با افزایش دمای مذاب، بازه زمانی و حداکثر فشار گاز هیدروژن افزایش می‌یابد. در منطقه دوم (II): حداکثر فشار گاز هیدروژن افزایش یافته ولی بازه زمانی کاهش می‌یابد. در منطقه سوم (III): فشار نسبت به منطقه دوم (II) ثابت بوده و تقریباً معادل حداکثر فشار در منطقه دوم است. به علاوه، زمان شروع منطقه سوم کاهش پیدا می‌کند. بنابراین با افزایش دمای مذاب، بازه زمانی منطقه اول (I) بزرگ شده و بازه زمانی منطقه دوم (II) کوچک می‌شود. از طرفی، با توجه به تفاوت بین حداکثر فشار در مناطق اول (I) و دوم (II)، در دماهای مختلف، مشاهده می‌شود که با افزایش دمای مذاب، تغییرات فشار گاز هیدروژن در منطقه دوم (II) کاهش می‌یابد. این نتیجه حاکی از این است که بیشترین مقدار واکنش پودر هیدراید تیتانیم با مذاب در منطقه اول (I) انجام می‌شود.

در منطقه دوم (II)، با رسم نمودار حداکثر فشار گاز هیدروژن بر حسب دما مشاهده می‌شود که روند افزایش حداکثر فشار در انتهای منطقه دوم (II) یکنواخت نبوده و در دمای بین  $800$  تا  $850^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد اختلاف محسوسی ظاهر می‌شود، شکل (۷). همچنین با بررسی داده‌های جدول

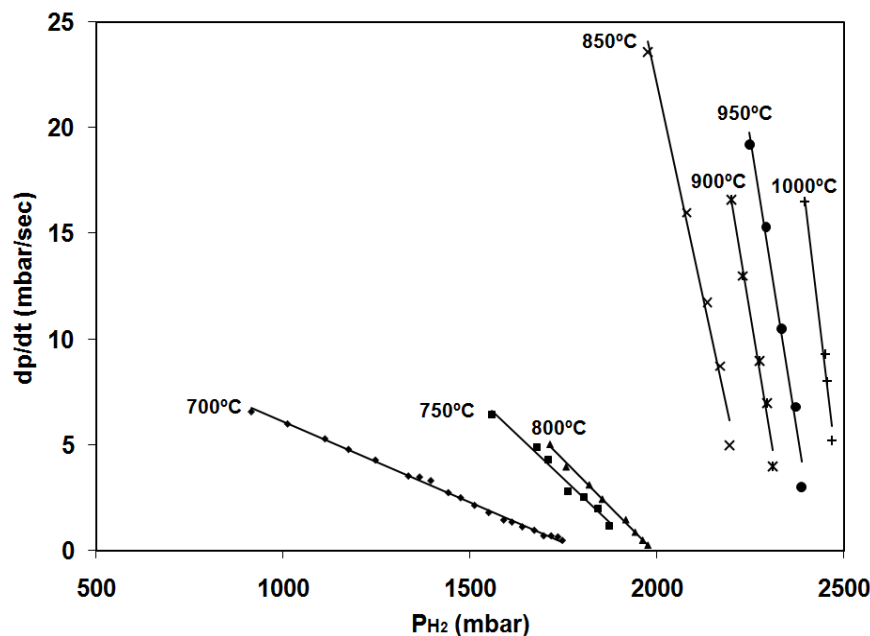




شکل ۸- نمودار فشار گاز هیدروژن ناشی از واکنش پودر هیدراید تیتانیم در تماس با مذاب آلومینیم در دماهای مختلف در منطقه اول (I).

جدول ۳- مقادیر ثابتهای سرعت در مناطق اول (I) و دوم (II) در دماهای مختلف مذاب.

دما (°C)	ثوابت سرعت در منطقه اول (I): منطقه خطی (mbar/sec)		ثوابت سرعت در منطقه دوم (II): منطقه سهمی گون (1/sec)
	ثابت سرعت اول	ثابت سرعت دوم	ثابت سرعت
	R-squared value	R-squared value	R-squared value
۷۰۰	۴۶/۰۲۹	----	-۰/۰۰۷۶
	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۷۵		R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۶۹
۷۵۰	۵۹/۳۵۷	۲۸/۶۷۴	-۰/۰۱۶۷
	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۸۴	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۶۴	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۲۶
۸۰۰	۷۲/۵۲۵	۲۴/۴۹۳	-۰/۰۱۷۸
	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۵۵	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۲۸	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۶۵
۸۵۰	۷۹/۷۷۸	۲۶/۳۲	-۰/۰۸۱۴
	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۶۵	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۴۴	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۷۳
۹۰۰	۸۳/۶۱۷	۲۶/۵۵۵	-۰/۱۰۱۴
	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۵۸	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۳۵	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۰۵
۹۵۰	۸۶/۵۱۸	۲۷/۷۵۶	-۰/۱۱۱۲
	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۴۵	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۴۶	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۱۶
۱۰۰۰	۸۹/۹۸۸	۲۹/۰۹۷	-۰/۱۴۸۱
	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۵۲	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۵۹	R <sup>2</sup> = ۰/۹۹۱۴



شکل ۹- نمودار سرعت تغییر فشار گاز هیدروژن بر حسب فشار گاز هیدروژن ناشی از واکنش پودر هیدراید تیتانیم در تماس با مذاب آلومینیم در دماهای مختلف در منطقه دوم (II).

کنترل واکنش شیمیایی (یعنی واکنش هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم) است.

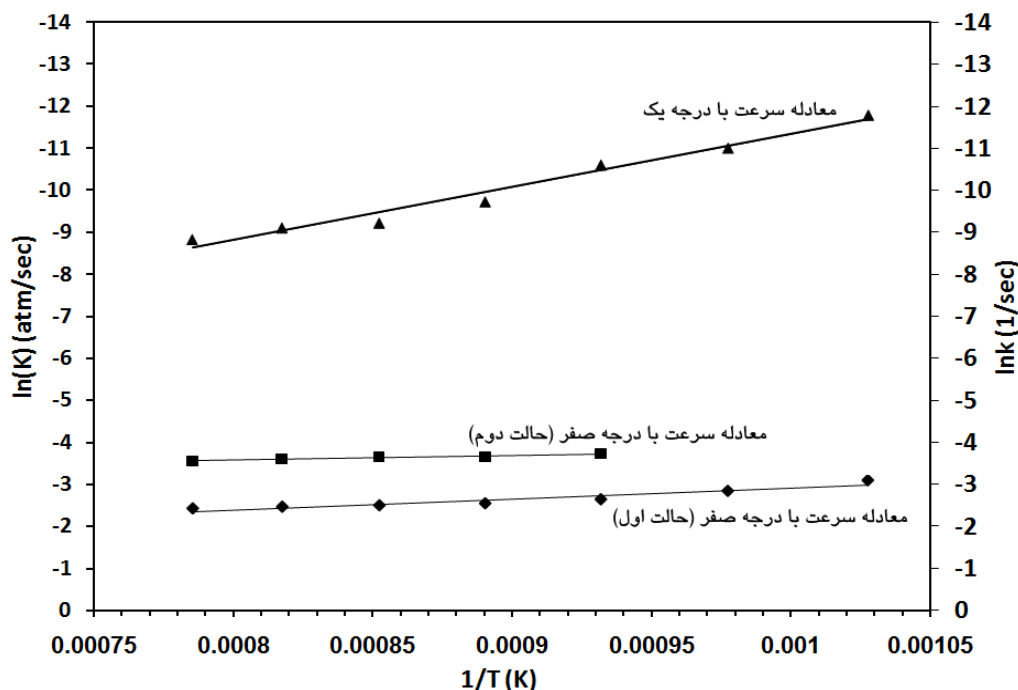
$$K = A \times \exp\left(-\frac{Q}{R \times T}\right) \quad (2)$$

که در آن، K ثابت سرعت، A فاکتور فرکانس، Q انرژی تحریک یا اکتیواسیون واکنش، R ثابت جهانی گازها و T دمای مطلق است.

با توجه به موارد زیر:

- کوچک بودن اندازه ذرات پودر هیدراید تیتانیم (تقریباً بین  $10 \mu\text{m}$  تا  $8 \mu\text{m}$ ).
- افزایش سریع دمای پودر به دلیل تماس با مذاب.
- حجم کم مذاب در تماس (تقریباً  $5 \text{mm}^3$ ) با مقدار زیادی پودر هیدراید تیتانیم ( $5/1 \text{g}$ ) نسبت به روش آلپوراس (در روش آلپوراس مقدار پودر  $1/6$  وزنی مذاب است [۸]).
- بالا بودن دمای مذاب نسبت به دمای تجزیه هیدراید تیتانیم (حداقل اختلاف دما  $300^\circ\text{C}$  است).
- بالا بودن دمای مذاب نسبت به دمای تحولات درونی

می‌یابد. در دماهای بالاتر از  $750^\circ\text{C}$ ، مقدار ثابت سرعت دوم اندکی کمتر از ثابت سرعت اول است که حاکی از کاهش سرعت خروج گاز هیدروژن از هیدراید تیتانیم با گذشت زمان است. در منطقه دوم (II)، بعد از گذشت تقریبی زمانهای ۲۱، ۳۱، ۳۵، ۴۰، ۴۲، ۴۴ و ۴۸ ثانیه به ترتیب در دماهای  $750^\circ\text{C}$ ،  $800^\circ\text{C}$ ،  $850^\circ\text{C}$ ،  $900^\circ\text{C}$  و  $950^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، فشار گاز هیدروژن به صورت سهمی‌گون افزایش پیدا می‌کند. با استفاده از روش مشتق، درجه معادله سرعت واکنش پودر هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم برابر یک تعیین شد، شکل (۹). بر طبق معادله آرنیوس، معادله (۲)، در منطقه اول (I)، انرژی اکتیواسیون واکنش هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم خالص، برای حالت اول و دوم به ترتیب تقریباً معادل  $22 \text{kJ/mol}$  و  $9 \text{kJ/mol}$  تعیین شد. در منطقه دوم (II)، انرژی اکتیواسیون تقریباً معادل  $105 \text{kJ/mol}$  محاسبه شد، شکل (۱۰). با توجه به مقادیر به دست آمده برای انرژی اکتیواسیون، به نظر می‌رسد که در منطقه اول (I)، مکانیزم واکنش تحت کنترل نفوذ اتمهای هیدروژن و در منطقه دوم (II)، مکانیزم واکنش تحت



شکل ۱۰- نمودار تغییرات لگاریتم ثابت سرعت بر حسب معکوس دما برای حالت اول و دوم در منطقه اول (I) و برای منطقه دوم (II).

تحول (۱) (یعنی تحول اول خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم [۱۴-۱۶ و ۱۹]) باشد و انرژی اکتیواسیون محاسبه شده  $9 \text{ kJ/mol}$  برای مرحله دوم می‌تواند مربوط به تحول (۲) (یعنی تحول دوم خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم باشد) [۲۰-۲۲].

**تحول (۱):**  $\text{TiH}_2 \rightarrow \text{TiH}_x$ : نفوذ اتمهای هیدروژن از مکانهای تراگونال به مکانهای اوکتاهدراال در شبکه تیتانیم [۱۴-۱۶ و ۱۹].  
**تحول (۲):**  $\text{TiH}_x \rightarrow \alpha\text{-Ti}$ : نفوذ اتمهای هیدروژن از مکانهای اوکتاهدراال به خارج از شبکه تیتانیم [۲۰-۲۲].

منطقه دوم (II)، انرژی اکتیواسیون معادل  $105.01 \text{ kJ/mol}$  تعیین شد که می‌تواند مربوط به واکنش تیتانیم با مذاب آلومینیم باشد که با انرژی اکتیواسیون گزارش شده توسط وایازوکین<sup>۱</sup> ( $97 \text{ kJ/mol}$ ) [۲۷] و وانگ<sup>۲</sup> ( $109 \text{ kJ/mol}$ ) [۲۸]، تقریباً مشابه است. طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، شکل (۴)، طیف تحلیل EDAX، شکل (۵) و الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)، شکل (۶) مشاهده می‌شود که هنگام تماس پودر هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم با دماهای مختلف، تغییراتی در واکنشهای فصل مشترک به شرح ذیل رخ می‌دهد:

هیدراید تیتانیم (دمای تحول اول:  $53^\circ\text{C}$  و دمای تحول دوم:  $64^\circ\text{C}$ ) [۱۷-۲۰].

- حجم بالای گاز هیدروژن تولید شده (در این تحقیق، فشار گاز هیدروژن در دمای  $70^\circ\text{C}$  و  $100^\circ\text{C}$  به ترتیب  $1655 \text{ mbar}$  و  $2276 \text{ mbar}$  است).

- افزایش فشار گاز هیدروژن در مدت زمان کوتاه (حداکثر زمان ثابت شدن فشار برای مذاب با دمای  $70^\circ\text{C}$  برابر ۱۹۰ ثانیه) به نظر می‌رسد عواملی از قبیل؛ انتقال گاز در مذاب و فاز گازی، واکنشهای جذب و دفع سطحی اتمهای هیدروژن، واکنش تبدیل اتمهای هیدروژن به مولکول هیدروژن تحولات سریعی اند [۲۶]. بنابراین، بر اساس انرژیهای اکتیواسیون به دست آمده، می‌توان چنین پیش‌بینی کرد که در ابتدا مکانیزم واکنش تحت کنترل نفوذ اتمهای هیدروژن درون شبکه تیتانیم است [۱۴-۱۶] و [۱۹-۲۳] و در مرحله بعد، کنترل کننده سرعت واکنش شیمیایی خواهد بود.

در منطقه اول (I)، برای مرحله اول انرژی اکتیواسیون معادل  $22 \text{ kJ/mol}$  تعیین شد که به نظر می‌رسد، می‌تواند مربوط به

**الف)** در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  (مطابق شکل (۴-الف): لایه پیوسته از  $\text{TiAl}_3$  تقریباً با ضخامت  $3\mu\text{m}$  روی سطح ذرات پودر مشاهده می‌شود. به دلیل انجام واکنش مذاب آلومینیم با هیدراید تیتانیم، لایه  $\text{TiAl}_3$  روی سطح ذرات پودر تشکیل می‌شود. با ادامه واکنش، ضخامت لایه  $\text{TiAl}_3$  روی سطح ذرات پودر افزایش یافته و نفوذ اتمهای هیدروژن از درون این لایه کاهش می‌یابد. در نتیجه سرعت واکنش کاهش می‌یابد. در انتها، با افزایش ضخامت لایه  $\text{TiAl}_3$ ، تغییرات فشار گاز هیدروژن ثابت می‌شود و سرعت واکنش صفر خواهد شد.

**ب)** در دمای  $750^{\circ}\text{C}$  طبق شکل (۴-ب): لایه پیوسته از  $\text{TiAl}_3$  تقریباً با ضخامت  $1/5\mu\text{m}$  روی سطح ذرات پودر مشاهده می‌شود. سطح لایه  $\text{TiAl}_3$  یکنواخت نبوده و به نظر می‌رسد که لایه  $\text{TiAl}_3$  در حال متلاشی شدن است. سطح ذرات پودر نیز به گونه‌ای است که به نظر می‌رسد پودر حالت نیمه متلاشی دارد. بنابراین نفوذ اتمهای هیدروژن درون لایه  $\text{TiAl}_3$  افزایش می‌یابد.

**ج)** در دمای  $800^{\circ}\text{C}$  طبق شکل (۴-ج): لایه  $\text{TiAl}_3$  تشکیل شده روی سطح ذرات پودر، تقریباً متلاشی شده و در حال جدا شدن از سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم است. در درون ذرات پودر حفره مشاهده می‌شود که به نظر می‌رسد ناشی از تولید گاز در حجم پودر به دلیل تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم باشد. در این دما، به دلیل متلاشی شدن لایه  $\text{TiAl}_3$  روی سطح ذرات پودر، می‌توان بیان کرد که مکانیزم واکنش تقریباً کمتر به نفوذ اتمهای هیدروژن درون لایه  $\text{TiAl}_3$  و یا به عبارت دیگر به واکنش شیمیایی بستگی خواهد داشت.

**د)** در دماهای بالاتر از  $800^{\circ}\text{C}$  طبق شکل‌های (۴-د)، (۴-ذ)، (۴-ر) و (۴-ز): لایه  $\text{TiAl}_3$  تشکیل شده روی سطح ذرات پودر متلاشی شده و از سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم جدا شده است. در دماهای بین  $800$  تا  $1000$  درجه سانتی‌گراد، سطح ذرات پودر حالت تلاشی را نشان می‌دهد که به نظر می‌رسد به دلیل تولید مقدار زیادی گاز هیدروژن در حجم ذرات پودر موجود باشد. با توجه به اینکه لایه  $\text{TiAl}_3$  روی سطح ذرات پودر تقریباً متلاشی شده و تقریباً اتصال این لایه با سطح

ذرات پودر قطع شده است. مکانیزم واکنش تقریباً به واکنش شیمیایی بستگی ندارد.

با توجه به نتایج و تحلیل‌های انجام شده، براساس نمودارهای فشار گاز هیدروژن برحسب زمان، شکل (۳) و حداکثر فشار گاز هیدروژن بر حسب دمای مذاب در انتهای منطقه دوم، شکل (۷) و تصاویر SEM فصل مشترک پودر هیدراید تیتانیم با مذاب، شکل (۴)، به نظر می‌رسد می‌توان مکانیزم خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم در اثر واکنش پودر هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم خالص را به سه بازه دمایی (الف)  $700-750$  درجه سانتی‌گراد، (ب)  $750-800$  سانتی‌گراد و (ج)  $800-1000$  درجه سانتی‌گراد تقسیم کرد.

#### **الف) بازه دمایی $700$ تا $750$ درجه سانتی‌گراد**

در این شرایط، هنگام تماس پودر هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم، دمای پودر  $\text{TiH}_2$  به سرعت افزایش پیدا می‌کند. به دلیل وابستگی تحولات درونی پودر هیدراید تیتانیم ( $534^{\circ}\text{C TiH}_2 \rightarrow \alpha\text{-Ti } 645^{\circ}\text{C TiH}_x$ ) به دما [۲۹]، با افزایش سرعت حرارت‌دهی، دمای این تحولات افزایش می‌یابد [۳۰-۳۱] به نظر می‌رسد که دمای تحول دوم از  $700^{\circ}\text{C}$  بیشتر شده و در نتیجه فقط تحول اول ( $\text{TiH}_2 \rightarrow \text{TiH}_x$ ) رخ می‌دهد و فشار گاز هیدروژن به صورت خطی با یک شیب افزایش می‌یابد. با دور شدن گاز هیدروژن از اطراف ذرات پودر و تماس با مذاب، انرژی اکتیواسیون واکنش مذاب آلومینیم با تیتانیم تامین شده و لایه  $\text{TiAl}_3$  روی سطح ذرات پودر تشکیل می‌شود. با ادامه واکنش و افزایش ضخامت لایه  $\text{TiAl}_3$ ، خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم به نفوذ اتمهای هیدروژن از درون لایه سطحی بستگی پیدا می‌کند و در نتیجه فشار به صورت سهمی‌گون افزایش می‌یابد. بنابراین، عامل اصلی کنترل‌کننده خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم، واکنش شیمیایی خواهد بود. در انتها، با افزایش ضخامت لایه  $\text{TiAl}_3$ ، واکنش شیمیایی کاهش یافته و سیستم به حالت تعادل سینتیکی می‌رسد و سرعت واکنش صفر می‌شود.

## ب) بازه دمایی ۷۵۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد

در این شرایط، هنگام تماس پودر هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم، خروج هیدروژن طی فرایند نفوذ افزایش می‌یابد زیرا افزایش فشار گاز هیدروژن در منطقه اول نسبت به بازه دمایی قبل (۷۰۰-۷۵۰ درجه سانتی‌گراد) بیشتر است. در منطقه اول، فشار گاز هیدروژن به صورت خطی با دو شیب مختلف افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد دو تحول الف)  $TiH_2 \rightarrow TiH_x$  و ب)  $TiH_x \rightarrow \alpha-Ti$  به صورت پی در پی اتفاق می‌افتد. در این بازه دمایی، پودر هیدراید تیتانیم حالت نیمه متلاشی پیدا می‌کند زیرا طی فرایند نفوذ، مقداری گاز در حجم ذرات پودر تولید می‌شود. با دور شدن گاز هیدروژن از اطراف ذرات پودر و تماس با مذاب، لایه  $TiAl_3$  روی سطح ذرات پودر تشکیل می‌شود. به دلیل ادامه خروج گاز هیدروژن از هیدراید تیتانیم طی فرایند نفوذ، سطح لایه  $TiAl_3$  یکنواخت نبوده و به نظر می‌رسد در حال متلاشی شدن است. بنابراین خروج هیدروژن نسبت به بازه دمایی قبل (۷۰۰-۷۵۰ درجه سانتی‌گراد)، به واکنش شیمیایی کمتر بستگی داشته و در نتیجه بازه زمانی منطقه دوم کاهش می‌یابد. بنابراین، مکانیزم واکنش تحت کنترل مخلوط بوده و با دو عامل نفوذ و واکنش شیمیایی کنترل می‌شود. با ادامه واکنش شیمیایی و افزایش ضخامت لایه پیوسته  $TiAl_3$  در فصل مشترک  $TiH_2/TiAl_3$ ، نفوذ اتمها در لایه  $TiAl_3$  کاهش یافته و سیستم به حالت تعادل سینتیکی می‌رسد و سرعت واکنش صفر می‌شود.

## حالت سوم: بازه دمایی ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد.

این شرایط، مشابه بازه دمایی قبل (۷۵۰-۸۰۰ درجه سانتی‌گراد)، فشار گاز به صورت خطی با دو شیب مختلف افزایش می‌یابد که حاکی از خروج هیدروژن طی دو مرحله است. به دلیل حداکثر مقدار گاز هیدروژن در منطقه اول آزاد می‌شود. بنابراین، مکانیزم واکنش تقریباً تحت کنترل نفوذ است. از طرفی، به دلیل ادامه خروج هیدروژن طی فرایند نفوذ، به نظر می‌رسد که در هنگام تماس مذاب با ذرات پودر، لایه پیوسته

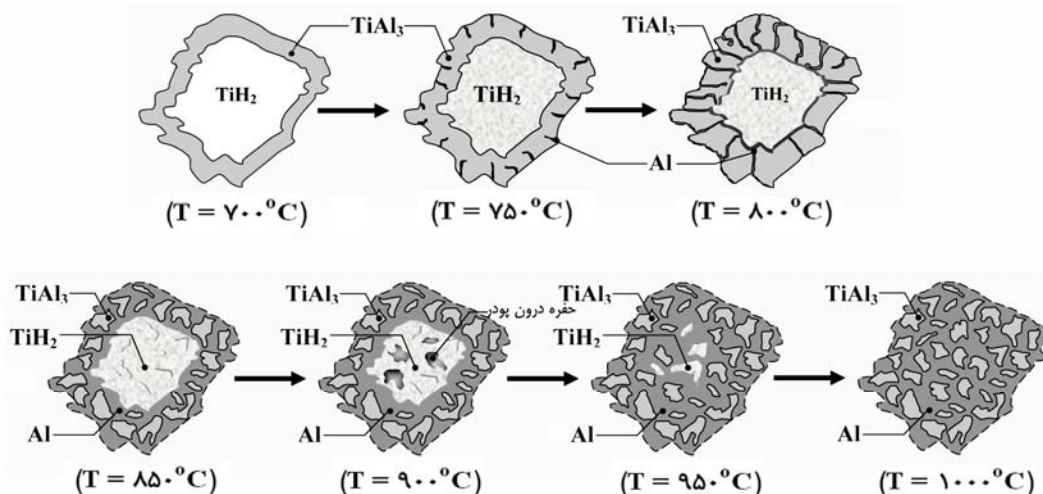
$TiAl_3$  روی سطح ذرات پودر تشکیل نشده و لایه  $TiAl_3$  از سطح ذرات پودر جدا می‌شود. بنابراین مکانیزم خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم به واکنش شیمیایی بستگی نداشته و یا اینکه بستگی آن اندک است. در نتیجه، مکانیزم تحت کنترل نفوذ خواهد بود. با افزایش دما، شرایط فوق تشدید می‌شود و علاوه بر متلاشی شدن لایه  $TiAl_3$  و پخش ذرات آنها درون مذاب، ذرات پودر متلاشی می‌شود زیرا مقدار زیادی گاز در حجم ذرات پودر آزاد می‌شود. به نظر می‌رسد که در دماهای بالاتر از  $800^\circ C$ ، واکنش پودر هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم از نوع تجزیه حرارتی است.

بر اساس نتایج این تحقیق، می‌توان مدلی به صورت شکل (۱۱) برای واکنش پودر هیدراید تیتانیم با مذاب برای دماهای  $700^\circ C$ ،  $750^\circ C$ ،  $800^\circ C$ ،  $850^\circ C$ ،  $900^\circ C$  و  $1000^\circ C$  درجه سانتی‌گراد پیشنهاد کرد.

همان‌طوری که در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود بر طبق این مدل، در دمای  $700^\circ C$ ، لایه پیوسته روی سطح ذرات پودر تشکیل می‌شود. در دمای  $750^\circ C$ ، سطح لایه  $TiAl_3$  یکنواخت نبوده و لایه در حال متلاشی شدن است. در دمای  $800^\circ C$  لایه  $TiAl_3$  تقریباً متلاشی شده و در حال جدا شدن از سطح ذرات پودر است. در دماهای بالاتر از  $850^\circ C$ ، لایه  $TiAl_3$  متلاشی شده و به درون مذاب پخش شده است. بر اساس این مدل می‌توان سه بازه دمایی الف)  $700^\circ C$  تا  $750^\circ C$  درجه سانتی‌گراد، ب)  $750^\circ C$  تا  $800^\circ C$  درجه سانتی‌گراد و ج)  $800^\circ C$  تا  $1000^\circ C$  درجه سانتی‌گراد برای واکنش پودر هیدراید تیتانیم و مذاب در نظر گرفت که معادلات سرعت واکنش و مکانیزم حاکم بر آن در این بازه‌های دمایی متفاوت است.

## ۵- نتیجه‌گیری

- ۱- معادله سرعت واکنش پودر هیدراید تیتانیم و مذاب آلومینیم ابتدا از درجه صفر و سپس از درجه یک پیروی می‌کند.
- ۲- مکانیزم واکنش پودر هیدراید تیتانیم در تماس با مذاب آلومینیم تحت کنترل نفوذ اتمهای هیدروژن در شبکه تیتانیم



شکل ۱۱- مدل پیشنهادی برای واکنش پودر هیدراید تیتانیم و مذاب آلومینیم با دماهای ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰، ۸۵۰، ۹۰۰، ۹۵۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد.

تحت کنترل واکنش شیمیایی است.

۶- در بازه دمایی ۷۵۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، به دلیل تلاشی لایه  $TiAl_3$  روی سطح ذرات پودر، مکانیزم واکنش تحت کنترل نفوذ و واکنش شیمیایی است.

۷- در بازه دمایی ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، به دلیل جدایش لایه  $TiAl_3$  از روی سطح ذرات پودر و پراکنده شدن آن در مذاب، مکانیزم واکنش تحت کنترل نفوذ اتمهای هیدروژن در شبکه تیتانیم است

۸- به نظر می‌رسد در دماهای بالاتر از  $800^{\circ}C$ ، واکنش پودر هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم از نوع تجزیه حرارتی است.

و واکنش شیمیایی مذاب آلومینیم با تیتانیم است.

۳- در هنگام تماس پودر هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم، نفوذ اتمهای هیدروژن در شبکه تیتانیم طی دو مرحله صورت می‌گیرد و انرژی اکتیواسیون تحول اول و تحول دوم به ترتیب تقریباً ۲۲ و ۹ کیلوژول بر مول تعیین شد.

۴- در طی واکنش هیدراید تیتانیم با مذاب آلومینیم، لایه  $TiAl_3$  در اطراف پودر تشکیل می‌شود انرژی واکنش شیمیایی تقریباً ۱۰۵ کیلوژول بر مول تعیین شد.

۵- در بازه دمایی ۷۰۰ تا ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد، به دلیل تشکیل لایه پیوسته  $TiAl_3$  روی سطح ذرات پودر، مکانیزم واکنش

## واژه نامه

1. Vyazovkin

2. Wang

## مراجع

1. Ashby, M. F., *Metal Foam: A Design Guide*, Butterworth-Heinemann, London, 2000.
2. Srivastava, V. C., and Sahoo, K. L., "Metallic Foams: Current Status and Future Prospects," *IIM METAL NEWS*, Vol. 9, No. 4, August 2006.
3. Banhart, J., and Weaire, D., "On the Road Again: Metal Foams Find Favor," *Physics Today*, Vol. 55, pp. 37-42, 2002.
4. Banhart, J., *Metallic Foams: Challenges and*

- Opportunities*, Eurofoam 2000, MIT-Verlag Bremen, pp. 13-20, 2000.
5. Banhart, J., "Manufacture, Characterisation and Application of Cellular Metals and Metal Foams," *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 559-632, 2001.

۶. دیواندری، م.، وحیدگلپایگانی، ع.ر. و شاهوردی، ح.ر.، "فومهای فلزی"، از مجموعه مواد و فرایندهای پیشرفته؛

انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، شماره ۴۵۳، تهران، ۱۳۸۵.

۷. رسولی، ع.، دیواندری، م.، شاهوردی، ح.ر. و بوتراپی، م.ع.، "تولید فومهای فلزی به روش ذوبی با استفاده از مواد حباب‌زا"، دومین همایش فن آوریهای بومی ایران، دانشگاه علم و صنعت ایران، ۲۹-۳۰ اردیبهشت ماه ۱۳۸۸.

8. Miyoshi, T., Itoh, M., Akiyama, S., and Kitahara, A., "ALPORAS Aluminum Foam: Production Process, Properties, and Applications," *Advanced Engineering Materials*, Vol. 2, No.4, pp. 179-183, 2000.
9. Banhart, J., "Metal Foams: Production and Stability," *Advanced Engineering Materials*, Vol. 8, No.9, pp. 781-794, 2006.
10. Gergely, V., Curran, D. C., and Clyne, T.W., "Advance in The Melt Route Production of Closed Cell Aluminum Foams Using Gas-Generating Agents," *Global Symposium on Materials Processing & Manufacturing, Processing & Manufacturing, Processing & Properties of Lightweight Cellular Metals & Structures*, TMS ANNUAL MEETING, Seattle, Washington, 17-21 February, 2002.
11. Yang, D., and Hur, B., "The Relationship Between Thermal Decomposition Properties of Titanium Hydride and the Al Alloy Melt Foaming Process," *Materials Letters*, Vol. 60, pp. 3635-3641, 2006.
12. Yang, D. H., Hur, B. Y., He, D. P., and Yang, S. R., "Effect of Decomposition Properties of Titanium Hydride on the Foaming Process and Pore Structures of Al Alloy Melt Foam," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 445-446, pp. 415-426, 2007.
13. Matijasevic, B., and Banhart, J., "Improvement of Aluminum Foam Technology by Tailoring of Blowing Agent," *Scripta Materialia*, Vol. 54, pp. 503-508, 2006.
14. Matijasevic-Lux, B., Banhart, J., Fiechter, S., Gorke, O., and Wanderka, N., "Modification of Titanium Hydride for Improved Aluminium Foam Manufacture," *Acta Materialia*, Vol. 54, pp. 1887-1900, 2006.
15. Zeppelin, F., Hirscher, M., Stanzick, H., and Banhart, J., "Desorption of Hydrogen from Blowing Agents Used for Foaming Metals," *Composites Science and Technology*, Vol. 63, pp. 2293-2300, 2003.
16. Kennedy, A. R., "The Effect of TiH<sub>2</sub> Heat Treatment on the Gas Release and Foaming in Al-TiH<sub>2</sub> Preforms," *Scripta Materialia*, Vol. 47, pp. 763-767, 2002.
17. Matijasevic, B., Fiechter, S., Zizak, I., Gorke, O., Wanderka, N., Schubert-Bischoff, P., and Banhart, J., "Decomposition Behaviour of As-Received and Oxidized TiH<sub>2</sub> Powder," *Powder Metallurgy World Congress, Vienna: European Powder Metallurgy*

*Association*, 2004.

18. Gabis, J. E., Voit, A.P., Evard, E. A., Zaika, Yu., V., Chernov, I. A., and Yartys, V. A., "Kinetics of Hydrogen Desorption from the Powders of Metals Hydrides," *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406, pp. 312-316, 2005.
19. Bhosle, V., Baburaj, E. G., Miranova, M., and Salama, K., "Dehydrogenation of TiH<sub>2</sub>," *Materials and Engineering A356*, pp. 190-199, 2003.
20. Kennedy, A. R., and Lopez, V. H., "The Decomposition Behavior of As-Received and Oxidized TiH<sub>2</sub> Foaming-Agent Powder," *Materials Science and Materials*, Vol. 357, pp. 258-263, 2003.
21. Sandim, H. R. Z., Morante, B. V., and Suzuki, P. A., "Kinetics of Thermal Decomposition of Titanium Hydride Powder Using in Situ High-Temperature X-Ray Diffraction (HTXRD)," *Materials Research*, Vol. 8, No. 3, pp. 293-297, 2005.
22. Tsuchiya, B., Nagata, S., Ohtsu, N., Toh, K., and Shikama, T., "Thermal Desorption of Hydrogen at the Titanium Hydride- Oxide Interface," *The Japan Institute of Metals*, Vol. 46, No. 2, pp. 196-198, 2005.
23. Padurets, L. N., Dobrokhotova, Zh. V., and Shilov, A. L., "Transformations in Titanium Dihydride Phase," *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 24, pp. 153-156, 1999.
24. Bobet, J. L., Even, C., and Quenisset, J. M., "On the Production of Ultra-Fine Titanium Hydride Powder at Room Temperature," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 348, pp. 247-251, 2003.
25. Duarte, I., and Banhart, J., "A Study of Aluminum Foam Formation Kinetics and Microstructure," *Acta Materialia*. Vol. 48, pp. 2349-2362, 2000.
۲۶. صدرنژاد، خ.، "فرایندهای سینتیکی در مهندسی مواد و متالورژی"، انتشارات امیرکبیر، تهران، صفحه ۲۹۰، ۱۳۷۲.
27. Vyazovkin, S., *Thermochimica Acta*, Vol. 236, 1994.
28. Wang, T., and Zhang, J., "Thermoanalytical and Metallographical Investigations on the Synthesis of TiAl<sub>3</sub> from Elementary Powders," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 99, pp. 20-25, 2006.
۲۹. رسولی، ع.، دیواندری، م.، شاهوردی، ح.ر. و بوتراپی، م.ع.، اثر اتمسفر و سرعت حرارت‌دهی بر رفتار تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم، نشریه مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه فردوسی مشهد، سال ۲۱، شماره ۱، ص ۴۹-۶۱، ۱۳۸۸.
30. Kissinger, H. E., "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Analytical Chemistry*, Vol. 29, No. 11, Nov. 1957.
31. Kissinger, H. E., "Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis," *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 57, No. 4, Oct. 1956.