

سینتیک اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم در شرایط غیرهمدما

محمد سلطانی، امیر سیف‌الدینی* و سعید حسینی

دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۹/۸ - 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 سانتی‌گراد 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 شدند و برای بررسی‌های فازشناسی و ریزساختاری به ترتیب تحت آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) 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) به دست آمده برای فرایند اکسیداسیون پودر منیزیم به ترتیب در محدوده ۹۵۶-۳۲۷ کیلوژول بر مول و ۱۳۵-۴۵ بر دقیقه قرار داشت. مدل واکنش برای نرخ‌های حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و ۲۰ کلوین بر دقیقه، به ترتیب R2، A3/2، و D1 تعیین شد.

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 non-isothermal 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 مکاتبات، پست الکترونیکی: 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 kJ mol⁻¹ and 45-135 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.

۱- مقدمه

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 [۳-۵]. به‌گونه‌ای که محاسبات ترمودینامیکی ناشی از احتراق این پودرها نشان می‌دهد که مقدار انرژی حجمی سوخت‌های فلزی می‌تواند 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 می‌شود [۳، ۴ و ۷]. در این روش مقدار زیاد حرارت آزاد شده برای مواردی که به چگالی انرژی بالا نیاز دارند (همچون حمل‌ونقل و پیشران‌ها) 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 می‌توان

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 تأثیرگذار باشد [۱۳]. چانمیاوو و همکاران [۱۴] از پودر منیزیم با اندازه ذرات شش میکرومتر استفاده کرده و آزمایش‌های وزن‌سنجی حرارتی^۱ (TGA) از دمای محیط تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت‌های حرارت‌دهی از پنج تا ۲۰ کلوین بر دقیقه تحت اتمسفر مخلوط گازی اکسیژن/نیتروژن (O₂/N₂) انجام دادند. همچنین در بررسی‌های محدودی که انجام شده است انرژی فعالسازی اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم تنها با استفاده از روش هم‌تبدیلی^۲ KAS^۳ 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 و یازوکین^۴ مورد بررسی قرار گرفت و مقدار ۱۴۸ کیلوژول بر مول برای آن گزارش شده است [۱۵]. علت این اختلاف در تحقیقات انجام شده دیگری مورد توجه قرارگرفت و نشان داده شد که اندازه ذرات به‌شدت می‌تواند بر انرژی فعالسازی این واکنش تأثیرگذار باشد، به‌گونه‌ای که انرژی فعالسازی برای ذرات پودری منیزیم با اندازه‌های ۵۰-۷۱ و ۵۰-۷۱ 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 پیش‌نمایی 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

جدول ۱- ترکیب شیمیایی پودر منیزیم اولیه

عنصر	منیزیم	کلسیم	پتاسیم	آلومینیم	سیلیسیم	آهن
درصد وزنی	۹۹/۶۵۶	۰/۱۲	۰/۰۹۴	۰/۰۷	۰/۰۴	۰/۰۲

علاوه بر محاسبه هر سه پارامتر سینتیکی فرایند اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم، تأثیر سرعت حرارت‌دهی نیز مورد بررسی قرار گیرد.

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

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 به روش میکرومکانیزه حرارتی با اندازه ذرات $63 \mu\text{m}$ و با خلوص ۹۹/۶ درصد شد. به منظور تعیین دقیق ترکیب شیمیایی پودر منیزیم 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 بررسی قرار گرفت. این آزمون‌ها تحت اتمسفر هوا و در بوته‌هایی از جنس آلومینا ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) انجام شد. به منظور 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 پرتو ایکس^۷ (XRD) و دستگاه Philips PW1730 انجام شد. الگوی پراش پرتو ایکس توسط لامپ $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) در محدوده $2\theta = 20-80^\circ$ با گام پراش ۰/۰۵ درجه و با زمان به ازای هر گام برابر یک ثانیه به دست آمد. همچنین شناسایی پیک‌ها با استفاده از نرم‌افزار X'Pert HighScore 3.0 انجام

۲-۲- محاسبات سینتیکی

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

$$\alpha = \frac{A_0^T}{A_0^\infty} \quad (1)$$

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

به منظور تعیین دقیق پارامترهای سه‌گانه سینتیکی (انرژی فعالسازي (E)، ضریب برخورد (A) و مکانیزم واکنش ($f(\alpha)$) از روش‌های هم‌تبدیلی به همراه روش‌های انطباقی مستقیم و غیرمستقیم استفاده می‌شود [۱۸] که در ادامه هر کدام از آنها مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

۲-۲-۱- روش‌های هم‌تبدیلی

از روش‌های هم‌تبدیلی بیشتر به منظور تعیین E و وابستگی آن به α استفاده می‌شود [۱۹]. این روش‌ها به روش‌های بدون مدل نیز معروف‌اند و علت این موضوع آن است که به منظور استفاده از این روش‌ها نیازی به اطلاع از مدل واکنش نیست. این روش‌ها خود به دو دسته انتگرالی و دیفرانسیلی تقسیم می‌شوند [۲۰-۲۲] که در بین آنها روش استارینک^۹ و روش فریدمن^{۱۰} به ترتیب به عنوان روش‌های انتگرالی و دیفرانسیلی از دقت بالاتری برخوردارند [۲۳]. رابطه استارینک به صورت زیر است [۲۴]:

$$\ln \frac{\beta}{T^{1.92}} = \text{const.} - 1.0008 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

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 $\ln(\beta/T^{1.92})$ برحسب $1/T$ می‌توان برای هر α از روی شیب منحنی انرژی فعالسازی را محاسبه کرد.

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

$$\ln \left[\beta \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \right] = \ln [A f(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

که در این رابطه $f(\alpha)$ همان مدل واکنش است و با توجه به اینکه در عرض از مبدأ منحنی $\ln[\beta(d\alpha/dT)]$ برحسب $1/T$ قرار گرفته است از این رو بدون اطلاع از آن و از روی شیب منحنی می‌توان E را محاسبه کرد.

۲-۲-۲- روش انطباقی غیرمستقیم

این روش را بیشتر با نام پارامترهای سینتیکی ثابت^{۱۱} (IKP) می‌شناسند. در این روش، پارامترهای سینتیکی ثابت برای مقادیر انرژی فعالسازی (E_{inv}) و ضریب برخورد (A_{inv}) به‌ازای انتخاب یک مدل سینتیکی مناسب به‌دست می‌آید. به این منظور در ابتدا مقادیر $E_{g(\alpha)}$ و $\ln A_{g(\alpha)}$ برای هر سرعت حرارت‌دهی و هر مدل سینتیکی، با استفاده از روش انطباقی کوتز-ردفرن^{۱۲} (معادله ۴) به‌دست می‌آیند:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} \cong \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

روش IKP بر اساس وجود یک رابطه خطی بین $E_{g(\alpha)}$ و $\ln A_{g(\alpha)}$ به‌دست آمده از روش کوتز-ردفرن و مدل‌های سینتیکی تئوری برای هر سرعت حرارت‌دهی استوار است (معادله ۵):

$$\ln A_{g(\alpha)} = a + b \times E_{g(\alpha)} \quad (5)$$

a و b پارامترهای اثر جبرانی نامیده می‌شوند.

باید توجه داشت که $g(\alpha)$ همان شکل انتگرالی مدل واکنش است. حال این خطوط در صورت 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 در نظر 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 [۲۱]. معمولاً از روش‌های انطباقی مستقیم، به‌منظور تأیید نتایج به‌دست آمده از روش‌های هم‌تبدیلی، IKP و دستیابی به مدل واکنش استفاده می‌شود [۲۷].

در یکی از این روش‌های انطباقی می‌توان مدل واکنش را با رسم $g(\alpha)$ بر اساس داده‌های تئوری و تجربی و یافتن بهترین تطابق بین آنها، شناسایی کرد. بنابراین نتایج به‌دست آمده توسط این روش می‌تواند چگونگی تغییر مکانیزم واکنش طی یک تحول را تعیین کند. منحنی‌های تئوری $g(\alpha)$ برحسب α بر اساس عبارت‌های جبری $g(\alpha)$ که برای تشریح واکنش‌های حالت جامد استفاده می‌شود، رسم می‌شوند. این روابط جبری در مراجع عنوان شده‌اند [۲۸]. درحالی که برای رسم منحنی تجربی $g(\alpha)$ برحسب α از معادله (۶) استفاده می‌شود [۲۷]:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (6)$$

انتگرال دما در معادله (۶) $\left(\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT\right)$ به‌وسیله معادله (۷) که با تخمین گورباچف^{۱۳} به‌دست آمده تعیین می‌شود [۲۷]:

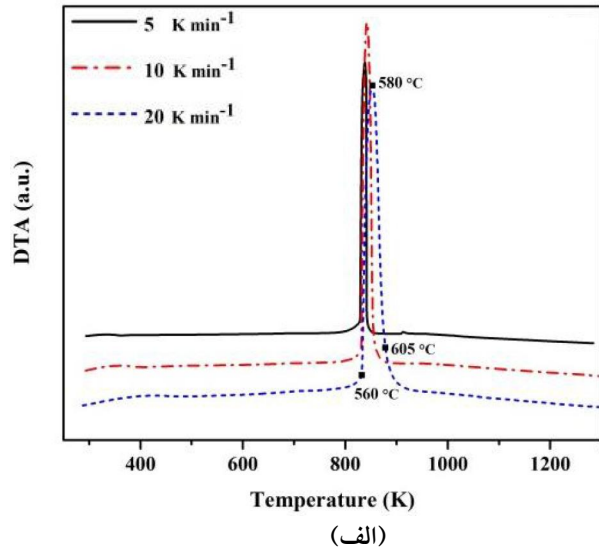
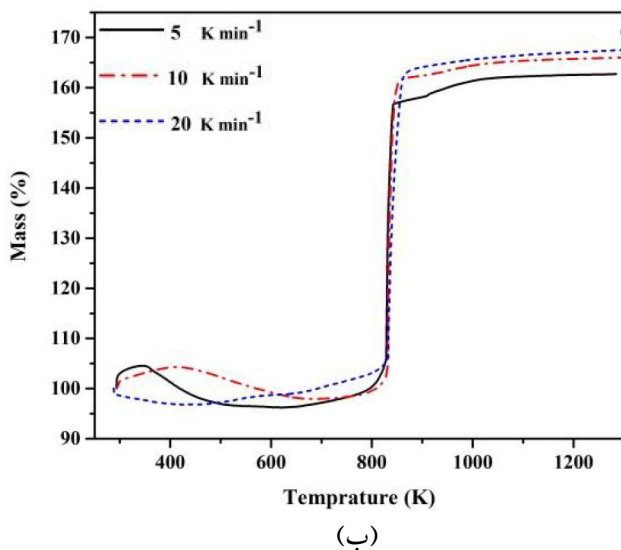
$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{RT^2}{E + 2RT} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مکانیزم اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم

۳-۱-۱- بررسی‌های آزمون حرارتی

منحنی‌های آزمون حرارتی افتراقی و وزن‌سنجی حرارتی مربوط



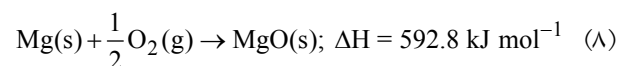
شکل ۱- الف) منحنی‌های آزمون حرارتی افتراقی و ب) وزن‌سنجی حرارتی مربوط به اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم در اتمسفر هوا با سه سرعت حرارت‌دهی مختلف

به‌منظور درک بهتر پدیده‌های مربوط به اکسیداسیون این ذرات پودری، با استفاده از منحنی آزمون حرارتی افتراقی مربوط به سرعت 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.

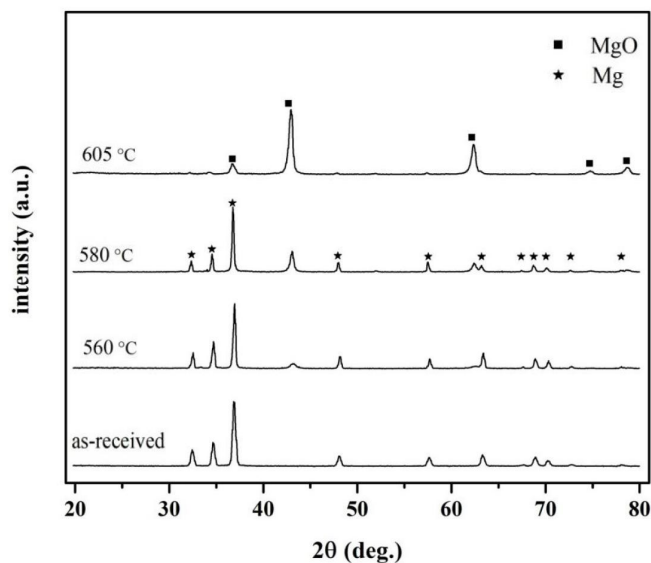
۳-۱-۲- بررسی‌های فازشناسی

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 به سرعت حرارت‌دهی ۲۰ کلوین بر دقیقه تعیین شد که در شکل (۱-الف) این دماها نشان داده شده است. نتایج پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه‌های حرارت‌دهی 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 ۵۶۰ و ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد اکسیداسیون تنها به‌صورت جزئی انجام شده است. به‌عبارت دیگر در دمای ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد

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 می‌شود یک پیک گرمایزا در محدوده دمایی ۵۵۰-۶۰۵ درجه سانتی‌گراد برای سرعت‌های حرارت‌دهی مختلف وجود دارد که این پیک گرمایزا با یک افزایش وزن شدید در منحنی‌های وزن‌سنجی حرارتی تطابق خوبی دارد. این موضوع به‌خوبی وقوع اکسیداسیون را در این محدوده دمایی اثبات می‌کند. این درحالی است که نقطه ذوب منیزیم ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد است، اما هیچ پیک در این محدوده دمایی مشاهده نمی‌شود. از سوی دیگر از آنجایی که بعد از این دما نیز پیک گرمایزا و یا افزایش وزنی به‌ترتیب در منحنی‌های آزمون حرارتی افتراقی و وزن‌سنجی حرارتی مشاهده نمی‌شود، می‌توان این نتیجه‌گیری 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]:



مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۹، شماره ۱، بهار ۱۳۹۹



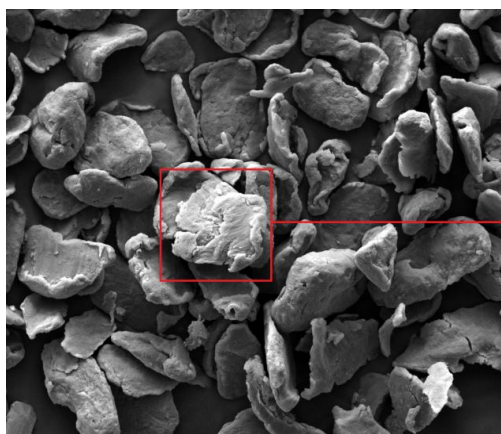
شکل ۲- الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه اولیه و نمونه‌های حرارت داده شده تا دماهای بحرانی

الکترونی روبشی مربوط به ذرات حرارت‌دهی شده تا دماهای ۵۶۰، ۵۸۰ و ۶۰۵ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. با مقایسه تصاویر ارائه شده در شکل‌های (۳) و (۴) مشاهده می‌شود که با حرارت‌دهی پودر منیزیم تا دمای ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد، تنها جوانه‌هایی از فاز اکسید منیزیم (MgO) روی سطح ذرات پودری شکل می‌گیرد 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 لایه اکسیدی برخی از ذرات به‌وجود آمده است که با فاز اکسیدی مسدود شده‌اند. با مقایسه تصاویر ارائه شده در شکل‌های (۵) و (۶) مشخص می‌شود که با افزایش دما تا ۶۰۵ درجه سانتی‌گراد 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 می‌توان 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

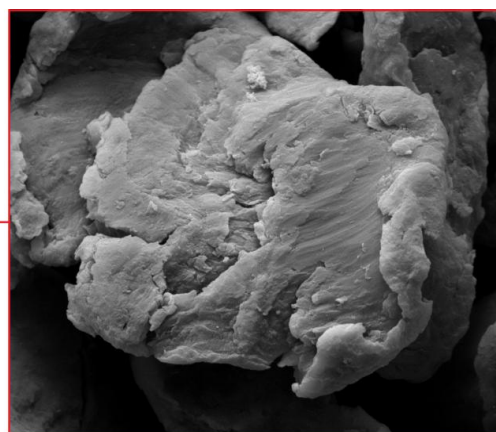
اولین پیک‌های اکسید منیزیم آشکار می‌شوند که به‌معنی اکسیداسیون جزئی پودر منیزیم تا این دما است. در دمای ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد که دمای میانی پیک آزمون حرارتی افتراقی است مطابق آنچه انتظار می‌رود مقدار اکسید منیزیم افزایش یافته است، اما هنوز مقدار قابل توجهی منیزیم اکسید نشده باقی مانده است. در دمای ۶۰۵ درجه سانتی‌گراد که پایان فرایند اکسیداسیون شدید منیزیم است تقریباً تمام منیزیم به اکسید منیزیم تبدیل شده و تنها مقادیر ناچیزی از منیزیم به‌صورت اکسید نشده باقی مانده است. این موضوع نشان می‌دهد که بر خلاف آلومینیم که به‌دلیل وجود پوسته اکسیدی محافظ، فرایند اکسیداسیون تا دماهای بالای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند به تأخیر بیفتد و روند اکسیداسیون با اختلال شدیدی روبه‌رو شود [۲۲ و ۲۹]، لایه اکسیدی منیزیم نقش محافظتی محسوسی ندارد و منیزیم به‌طور 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

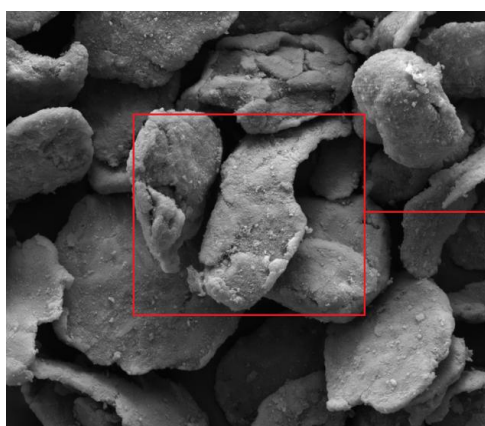


200 μm

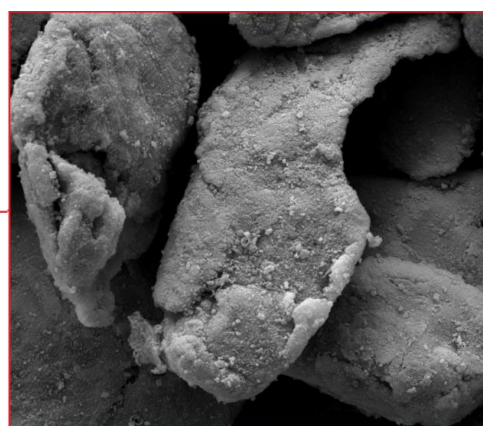


50 μm

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

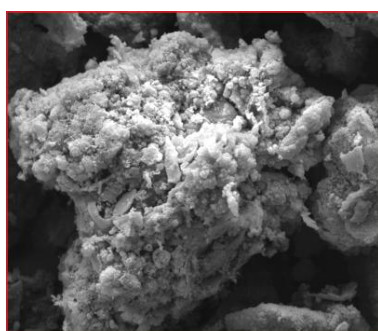


100 μm

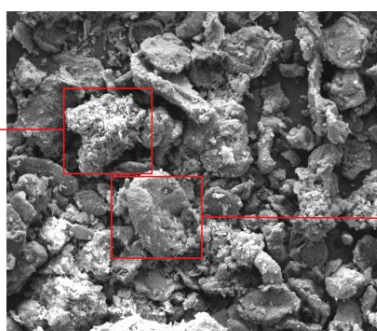


50 μm

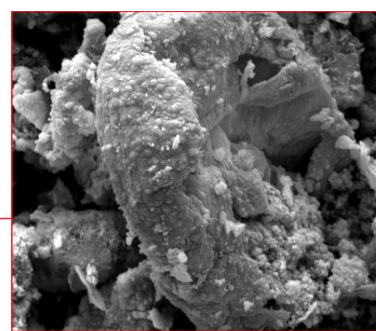
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ذرات منیزیم حرارت‌دهی شده تا دمای ۵۶۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت حرارت‌دهی ۲۰ کلوین بر دقیقه با دو بزرگنمایی متفاوت



50 μm

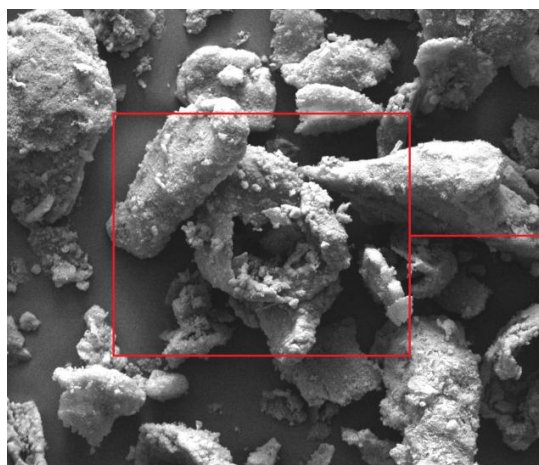


100 μm

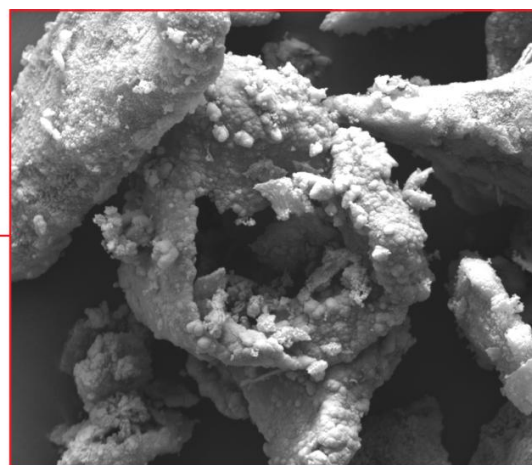


50 μm

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



100 μm



50 μm

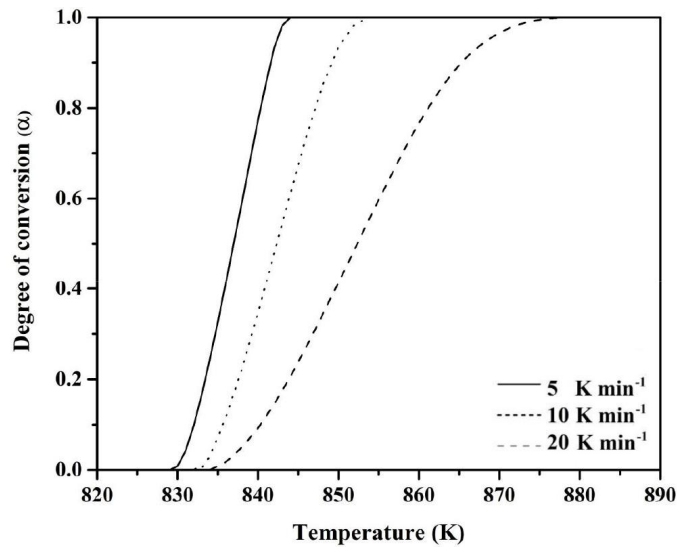
شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی رویشی ذرات منیزیم بعد از اکسید شدن و حرارت‌دهی تا دمای ۶۰۵ درجه سانتی‌گراد با سرعت حرارت‌دهی ۲۰ کلوین بر دقیقه با دو بزرگنمایی متفاوت

۲-۳- محاسبات سینتیکی

۳-۲-۱- روش‌های هم‌تبدیلی

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 روش‌های هم‌تبدیلی استارینک و فریدمن استفاده شد. انرژی‌های فعالسازی محاسبه شده از دو روش هم‌تبدیلی استارینک و فریدمن در جدول (۲) ارائه شده است. همان‌طور 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 می‌شود انرژی فعالسازی حاصل از روش استارینک از مقدار ۹۵۶ کیلوژول بر مول در $\alpha=0/1$ تا مقدار ۳۲۶ کیلوژول بر مول در $\alpha=0/9$ 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 کاهش می‌یابد.

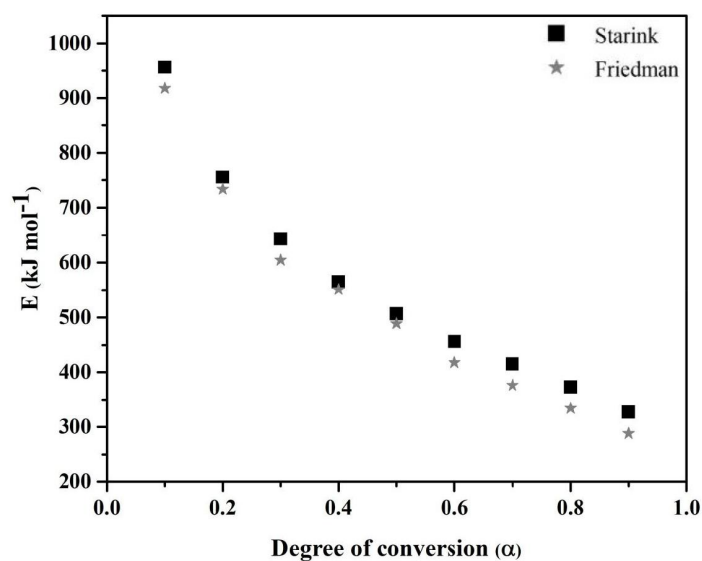
سانتی‌گراد فاصله دارد. که این اختلاف دما می‌تواند در نتیجه تمرکز حرارتی ناشی از اکسیداسیون بخشی از منیزیم در حالت جامد تأمین شود و در این شرایط منیزیم باقی‌مانده به حالت مذاب پس از پاره کردن پوسته اکسیدی، اکسید شود. لازم به ذکر است که هیدروکسید منیزیم $(Mg(OH)_2)$ با نسبت پیلینگ-بدورث^{۱۴} ۱/۷۶ بر خلاف اکسید منیزیم با نسبت پیلینگ-بدورث ۰/۸۴ 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 می‌شود 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 فرایند اکسیداسیون منیزیم به‌آسانی انجام می‌شود.



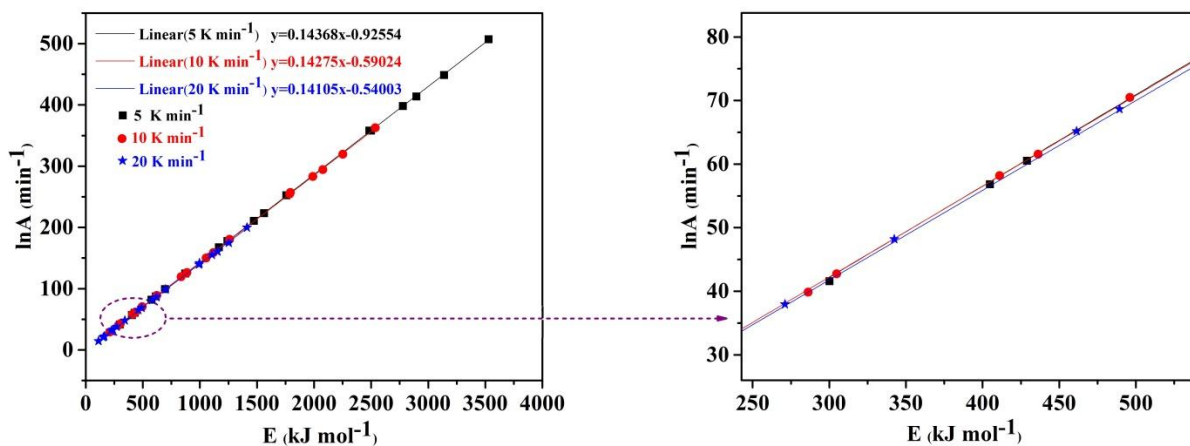
شکل ۷- منحنی‌های کسر انجام واکنش بر حسب درجه حرارت برای سه سرعت حرارت‌دهی (به‌دست آمده بر اساس منحنی‌های آزمون حرارتی افتراقی در شکل ۱)

جدول ۲- مقادیر پارامترهای سینتیکی به‌دست آمده از روش‌های هم‌تبدیلی، IKP و روش انطباقی مستقیم

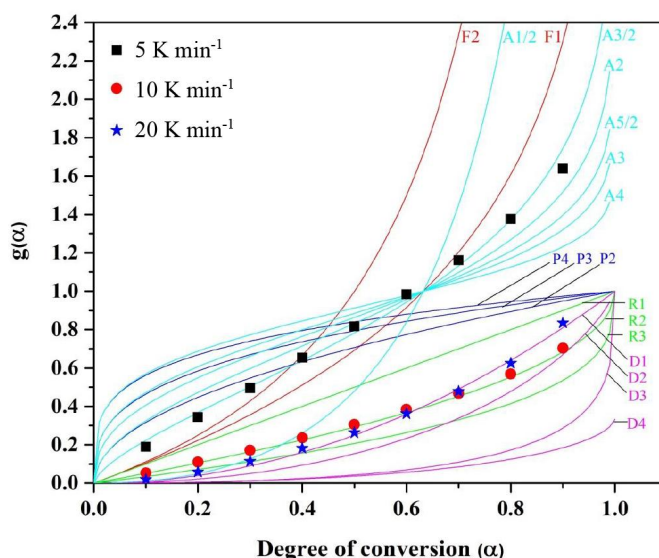
روش انطباقی مستقیم			روش انطباقی غیرمستقیم		روش‌های هم‌تبدیلی E (کیلوژول بر مول)		محدوده دمایی (درجه سانتی‌گراد)
مدل واکنش			lnA (بر دقیقه)		فریدمن	استارینک	
۲۰	۱۰	۵	۴۵-۱۳۵	۴۶-۱۳۵	۲۸۸-۹۱۸	۳۲۷-۹۵۶	۵۵۰-۶۰۵
D1	R2	A3/2					



شکل ۸- تغییرات انرژی فعالسازی بر حسب کسر انجام واکنش به‌دست آمده از روش‌های هم‌تبدیلی استارینک و فریدمن



شکل ۹- خطوط رسم شده برای سه سرعت حرارت‌دهی با استفاده از روش IKP مربوط به اکسیداسیون پودر منیزیم (رنگی در نسخه الکترونیکی)



شکل ۱۰- منحنی‌های $g(\alpha)$ تئوری و تجربی برحسب α برای فرایند اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم (رنگی در نسخه الکترونیکی)

نشان‌دهنده تغییر مکانیزم واکنش در نتیجه پیشرفت واکنش و یا تغییر سرعت حرارت‌دهی است. از این‌رو در این شرایط نمی‌توان یک انرژی فعالسازی و ضریب پیش‌نمایی مشخص را برای واکنش به‌دست آورد. بنابراین نتایج به‌دست آمده از روش‌های هم‌تبدیلی مبنی بر ثابت نبودن انرژی فعالسازی، با نتایج حاصل از روش IKP کاملاً با یکدیگر مطابقت دارند. مقادیر $\ln A$ به‌دست آمده از این روش در جدول (۲) ارائه شده است.

۳-۲-۲- روش انطباقی غیرمستقیم

همانگونه که در بخش (۲-۲-۲) اشاره شد برای به‌دست آوردن ارتباط خطی بین E و $\ln A$ در روش IKP برای هر سرعت حرارت‌دهی از انرژی‌های فعالسازی و ضریب‌های پیش‌نمایی به‌دست آمده از روش کوتاه‌تر- ردفرن استفاده می‌شود. ارتباط خطی بین E و $\ln A$ برای هر سرعت حرارت‌دهی در شکل (۹) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود خطوط رسم شده برای سرعت‌های حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و ۲۰ کلوین بر دقیقه در یک نقطه یکدیگر را قطع نمی‌کنند که این موضوع

به منظور تعیین مدل و مکانیزم واکنش از روش انطباقی مستقیم استفاده می‌شود. شکل (۱۰) منحنی‌های $g(\alpha)$ تئوری و تجربی را برحسب α برای سه سرعت حرارت‌دهی متفاوت نشان می‌دهد. همچنین نتایج به دست آمده از این روش در جدول (۲) ارائه شده است. با توجه به تغییرات شدید انرژی فعالسازی به دست آمده از روش‌های هم‌تبدیلی، انتظار می‌رود واکنش در این سه سرعت حرارت‌دهی از مکانیزم ثابتی پیروی نکند که این موضوع با نتایج به دست آمده در شکل (۱۰) مطابقت دارد. همانگونه که مشاهده می‌شود با تغییر سرعت حرارت‌دهی، مکانیزم واکنش اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم از مدل اورامی-ایروفیو^{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 به خوبی تطابق دارد. لازم به ذکر 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 به شدت تغییر می‌کند. به گونه‌ای که در سرعت‌های حرارت‌دهی پایین، فرایند اکسیداسیون توسط سرعت رشد جوانه‌های MgO کنترل می‌شود که با توجه به مقدار توان مدل اورامی-ایروفیو ($n=1/5$)، متناسب با نفوذ تک‌بعدی است. از سوی دیگر در مدل‌های انقباض هندسی فرض می‌شود که جوانه‌زنی به سرعت روی سطح کریستال شکل می‌گیرد و در این شرایط سرعت فرایند توسط حرکت فصل مشترک به سمت مرکز کریستال کنترل می‌شود. در این شرایط اگر فاز شکل گرفته استوانه‌ای شکل باشد مدل واکنش، انقباض سطحی ($R2$) و اگر کرووی یا مکعبی شکل باشد مدل واکنش، انقباض حجمی^{۱۷} ($R3$) خواهد بود [۳۱]. شکل ظاهری ذرات اکسیدی شکل

گرفته روی سطح ذرات منیزیم به خوبی با این مکانیزم در تطابق است. این درحالی است که در سرعت حرارت‌دهی ۲۰ کلوین بر دقیقه نفوذ یک‌بعدی به عنوان مکانیزم واکنش به دست می‌آید. در سرعت‌های حرارت‌دهی بالا، شکل‌گیری فاز محصول به عبارت دیگر اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم با سرعت به نسبت بالایی اتفاق می‌افتد که در این شرایط یک شیب غلظتی شدیدی از اکسیژن می‌تواند در بستر ذرات پودری منیزیم ایجاد شود و نفوذ اکسیژن در این بستر به صورت یک‌بعدی می‌تواند کنترل‌کننده واکنش اصلی باشد.

۴- نتیجه‌گیری

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

- ۱- این فرایند طی یک مرحله و در محدوده دمایی ۶۰۵-۵۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود. لذا به خوبی ثابت شد که فرایند اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم در دماهای کمتر از دمای ذوب این فلز (۶۵۰ درجه سانتی‌گراد) آغاز می‌شود.
- ۲- در واقع اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم در حالت جامد آغاز می‌شود و گرمای آزاد شده ناشی از همان مرحله اول باعث افزایش دمای موضعی ذرات می‌شود و این موضوع اکسیداسیون کامل ذرات را به دنبال دارد.
- ۳- از سوی دیگر نتایج آزمون پراش پرتو ایکس به خوبی نشان داد که در نتیجه اکسیداسیون ذرات پودری منیزیم در شرایط غیرهمدمای در محدوده دمایی ۶۰۵-۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، منیزیم به طور کامل اکسید می‌شود.
- ۴- نمودار تغییرات انرژی فعالسازی برحسب کسر انجام واکنش نشان داد که انرژی فعالسازی در محدوده $0/1 \leq \alpha \leq 0/9$ با پیشرفت واکنش به شدت تغییر می‌کند؛ بنابراین این واکنش در این محدوده سرعت حرارت‌دهی (۲۰-۵ کلوین بر دقیقه) مکانیزم ثابتی نمی‌تواند داشته باشد.
- ۵- با استفاده از روش‌های انطباقی مشخص شد که این واکنش

آقای علی اصغر 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، به جای می آورند.

در سرعت های حرارت دهی ۵، ۱۰ و ۲۰ کلوین بر دقیقه به ترتیب از مدل های A3/2، R2 و D1 تبعیت می کند.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از جناب

واژه نامه

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

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 volume plasma electrolytic oxidation

مراجع

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Garra, P., Leysens, 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.
5. 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", *37th Joint Propulsion Conference and Exhibit, Salt Lake City, USA*, Vol. 1, pp. AIAA-2001-3919, 2001.
7. 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.
8. Friedman, R., and Maček, A., "Ignition and Combustion of Aluminium Particles in Hot Ambient Gases", *Combustion and Flame*, Vol. 6, pp. 9-19, 1962.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
14. 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 Brillhac, 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.
 18. 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.
 21. 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.