

## بررسی سینتیکی تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم ( $TiH_2$ ) در دماهای بالا

علی رسولی<sup>(۱)\*</sup> حمیدرضا شاهوردی<sup>(۲)</sup> مهدی دیواندری<sup>(۳)</sup> سید محمدعلی بوترابی<sup>(۴)</sup>

(۱) دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۲) استادیار، گروه نانو تکنولوژی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

(۳) استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

(۴) استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۸۶/۷/۲۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۸۷/۷/۸، تاریخ پذیرش: ۸۷/۷/۲۴

**چکیده** پودر هیدراید تیتانیم به عنوان ماده حباب‌زا در تولید فوم‌های فلزی (به ویژه فوم‌های فلزی آلومینیمی) مورد استفاده قرار می‌گیرد. در اثر تجزیه حرارتی هیدراید تیتانیم در دمای بالا، مقدار زیادی گاز هیدروژن آزاد می‌شود. چنانچه گاز هیدروژن آزاد شده در درون آلومینیم به خوبی کنترل گردد و مذاب جامد شود، حباب‌های تولید شده در مذاب منجر به تولید فوم می‌گردد. دستیابی به معادله سرعت و تعیین مکانیزم تجزیه برای تعیین شرایط و کنترل فرآیند فومسازی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این تحقیق، با اندازه‌گیری مستقیم و لحظه‌ای فشار گاز هیدروژن آزاد شده در دماهای بین  $673K-1273K$ ، سینتیک تجزیه هیدراید تیتانیم بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که در دماهای بین  $673K-873K$ ، تجزیه پودر تحت کنترل نفوذ داخلی اتم‌های هیدروژن از لایه اکسید تیتانیم ( $Ti_2O_3$ ) است. در دماهای بالاتر، یعنی بین  $973K-1273K$ ، پودر هیدراید تیتانیم طی دو مرحله تجزیه می‌شود. در مرحله اول، معادله سرعت به صورت پارابولیکی بوده و تجزیه تحت کنترل نفوذ داخلی است. پس از ثابت شدن فشار گاز هیدروژن برای مدت خاص، مرحله دوم شروع می‌شود. در این مرحله، معادله سرعت تجزیه پودر هیدراید تیتانیم، در آغاز از درجه صفر بوده و سپس از معادله سرعت پارابولیکی پیروی می‌کند. هیدراید تیتانیم طی دو مرحله به صورت  $TiH_2 \rightarrow TiH_x \rightarrow \alpha-Ti$  تجزیه می‌شود. مرحله اول تحت کنترل نفوذ اتم‌های هیدروژن از درون لایه  $TiH_x$  بوده و مرحله دوم تحت کنترل واکنش شیمیایی است. انرژی اکتیواسیون در مرحله اول تقریباً  $59/112KJ$  بوده و در مرحله دوم معادل  $81/388KJ$  است.

**واژه‌های کلیدی** سینتیک، هیدراید تیتانیم، تجزیه حرارتی، فوم آلومینیم، نفوذ داخلی، اکسید تیتانیم.

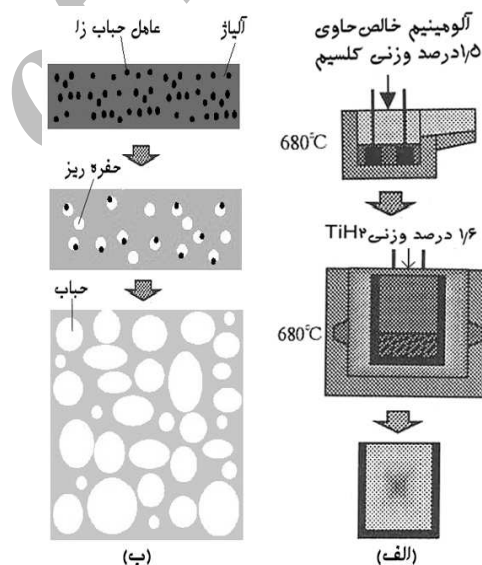
\*عهده دار مکاتبات

نشانی: تهران، میدان رسالت، خیابان هنگام، خیابان علم و صنعت ایران، کد پستی ۱۶۸۸۴

تلفن: ۷۷۲۵۰۸۲ - ۰۲۱ پست الکترونیکی: Ali\_Rasooli@Iust.ac.ir

## ۱- مقدمه

فوم‌های فلزی (Metal Foams)، گروهی از مواد جدید با خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی منحصر به فرد هستند که به روش‌های مختلفی تولید می‌شوند [۱-۱۱]. از پودر هیدراید تیتانیم افزون بر کاربردهای مختلف (مانند نسوزها، به عنوان ماده گاززدا (Getter) در الکترونیک، کاهش دهنده اتمسفر کوره‌ها، منبع هیدروژن خالص و...)، به عنوان ماده حباب‌زا (Blowing Agent) در تولید فوم‌های فلزی (بخصوص در فوم‌های آلومینیمی) استفاده می‌شود [۱-۹]. پودر هیدراید تیتانیم برای تولید فوم با سلول‌های بسته در روش فوم‌سازی ذوبی (Melt Foaming) و پودری (Powder Foaming) به کار می‌رود (شکل ۱) [۱، ۵، ۱۰].



شکل ۱ (الف) فوم‌سازی ذوبی و (ب) فوم‌سازی پودری [۱، ۵، ۱۰].

تولید فوم با ساختار و مورفولوژی یکنواخت، به نیروهای فعال در فوم مانند فشار اتمسفر خارجی و فشار گاز داخلی، جاذبه زمین، نیروهای مکانیکی و نیروهای برشی درون مذاب بستگی دارد [۹]. مرحله تولید گاز یا ایجاد حباب درون مذاب نقش مهمی در فوم‌سازی ذوبی ایفا می‌کند؛ زیرا در این مرحله فوم

فلزی مایع شکل می‌گیرد.

در فوم‌سازی ذوبی (روش آلپوراس (Alporas) [۵، ۱۰])، پودر هیدراید تیتانیم بلافاصله در دمای بالا ( $680^{\circ}\text{C}$ ) قرار می‌گیرد و در اثر تجزیه حرارتی، گاز هیدروژن آزاد شده و فوم تولید می‌شود. با توجه به اینکه تغییرات فشار گاز داخلی رابطه مستقیمی با سینتیک تجزیه عامل حباب‌زا دارد، در این تحقیق، سینتیک تجزیه حرارتی عامل حباب‌زای هیدراید تیتانیم ( $\text{TiH}_2$ ) در دمای بالا با استفاده از فشار گاز هیدروژن آزاد شده مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- تجزیه حرارتی هیدراید تیتانیم

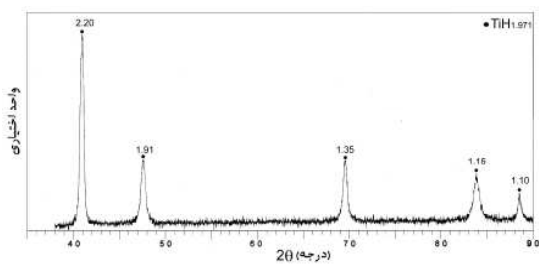
در سال‌های اخیر بر روی هیدراید تیتانیم و سایر هیدرایدها تحقیقات مختلفی انجام شده است [۱۱-۱۵]. تولید گاز هیدروژن از هیدرایدهای فلزی ممکن است تحت تأثیر فرآیندهای مختلفی از قبیل تجزیه فاز هیدراید، نفوذ هیدروژن در درون فلز و فازهای مختلف هیدرایدی، و ترکیب مجدد آن روی سطح فلز، قرار داشته باشد [۱۶]. تحقیق انجام شده توسط باسل (Bhosle) و همکارانش حاکی از آن است که تجزیه هیدراید تیتانیم طی دو مرحله انجام می‌شود: در مرحله اول، در دمای حدود  $350^{\circ}\text{C}$  تا  $390^{\circ}\text{C}$  هیدراید تیتانیم به  $\text{TiHx}$  تبدیل شده و سپس در دمای حدود  $470^{\circ}\text{C}$  تا  $500^{\circ}\text{C}$  به تیتانیم آلفا ( $\alpha\text{-Ti}$ ) تبدیل می‌گردد. مقدار  $x$  بین  $0/7$  تا  $1/1$  متغیر بوده و به اندازه ذرات پودر بستگی دارد [۱۷].

تحقیقات بیشتر بر روی هیدراید تیتانیم در رابطه با تولید فوم‌های فلزی نکات دیگری را در رابطه با کاربرد این ماده روشن ساخته است [۱۸-۲۱]. اختلاف بین دمای تجزیه هیدراید تیتانیم و نقطه ذوب آلیاژ عامل اصلی تشکیل تخلخل‌های بی‌قاعده، معیوب و ترک‌دار در فوم‌های فلزی است. تحقیقی توسط متی‌جاسویک - لاکس (Matijasevic-Lux) در مورد عملیات حرارتی پودر هیدراید تیتانیم برای افزایش دمای تجزیه هیدراید تیتانیم ارائه شده است که در آن پودر هیدراید تیتانیم در دماهای مختلف تحت اتمسفرهای مختلف حرارت داده

تیتانیم از دمای محیط تا دمای بالا و تحت اتمسفر خاص، انجام شده است. با توجه به اینکه در فومسازی ذوبی فشار گاز هیدروژن، حاصل از تجزیه هیدراید تیتانیم در دمای مذاب، باعث ایجاد حباب مذاب می‌شود بنابراین بررسی سینتیک تجزیه حرارتی هیدراید تیتانیم در دماهای بالا، بر اساس فشار گاز هیدروژن آزاد شده، امکان دستیابی به مکانیزمی دقیقتر را فراهم می‌سازد.

### ۳- روش انجام آزمایش

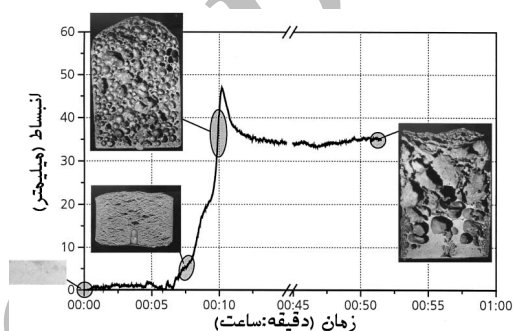
در این تحقیق از پودر خالص هیدراید تیتانیم، تولید شرکت مرک (Merck) آلمان با خلوص تقریبی ۹۸٪+ استفاده شد. با استفاده از دستگاه تفرق اشعه ایکس فیلیپس مدل X'Pert الگوی XRD مطابق شکل (۴) به دست آمد و فرمول شیمیایی پودر هیدراید تیتانیم به صورت  $TiH_{1.971}$  تعیین شد.



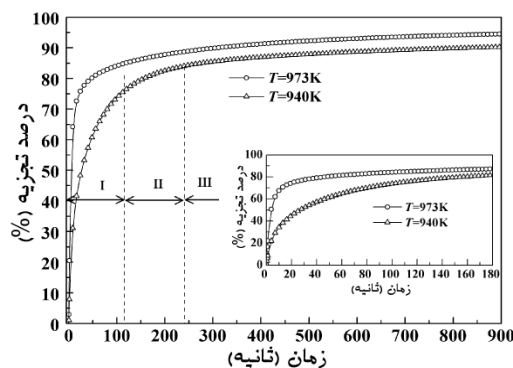
شکل ۴ الگوی XRD از پودر هیدراید تیتانیم

تصویر SEM از پودر هیدراید تیتانیم بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی فیلیپس مدل XL30 مجهز به سیستم آنالیز EDAX تهیه شد. با استفاده از دستگاه LPS ( Laser Particle Sizer, analysette 22, Germany) ساخت آلمان توزیع اندازه متوسط ذرات پودر  $1.0\mu m$  تعیین شد، (شکل ۵).

شد [۱۸]. در تحقیقی که توسط دوآرتی (Duarte) و بنهارت (Banhart) در مورد سینتیک فرآیند تولید گاز (فومسازی) گزارش شد، سینتیک تجزیه به صورت غیرمستقیم با اندازه‌گیری انبساط فوم مورد بررسی قرار گرفت، (شکل ۲) [۱۹]. یانگ (Yang) و همکارانش گزارشی در مورد تجزیه هیدراید تیتانیم و تأثیر آن بر روی فرآیند فومسازی و ساختمان سلول‌های فوم ارائه داده‌اند، (شکل ۲) [۲۰-۲۱].

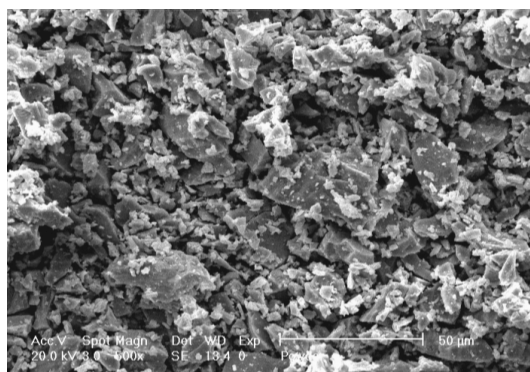


شکل ۲ نمودار مراحل مختلف انبساط فوم آلومینیمی (سینتیک فرآیند تجزیه حرارتی هیدراید تیتانیم) [۱۹]

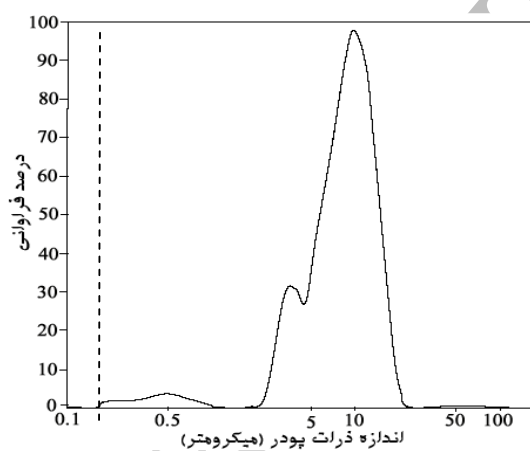


شکل ۳ نمودار درصد هیدراید تیتانیم تجزیه شده در دمای  $940\text{ K}$  و  $973\text{ K}$  [۲۰-۲۱]

بیشتر این تحقیقات بر اساس تغییر وزن پودر [۱۷]، تغییر حجم فوم [۱۸-۱۹] و درصد تجزیه پودر [۲۰-۲۱]، طی عملیات حرارت دادن پودر هیدراید

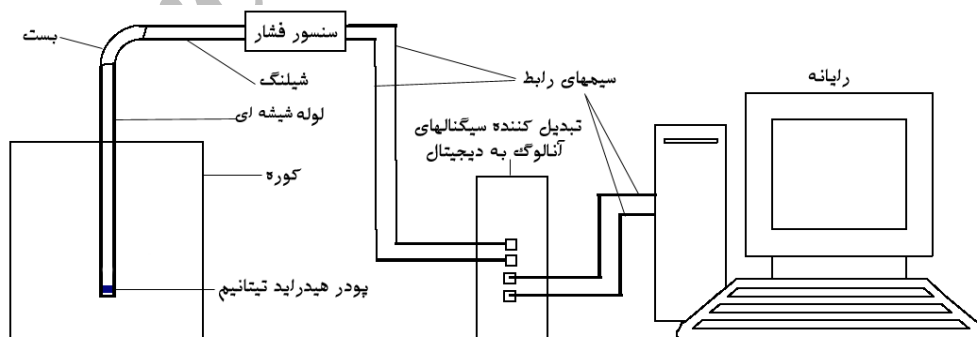


(الف)

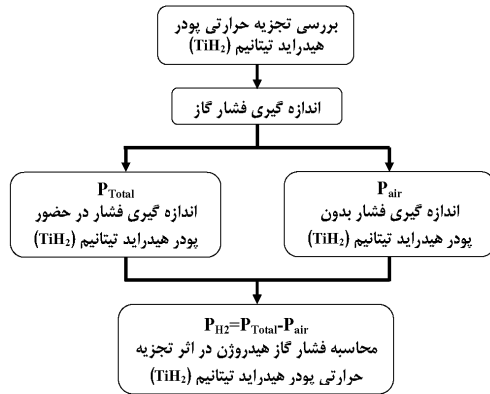


(ب)

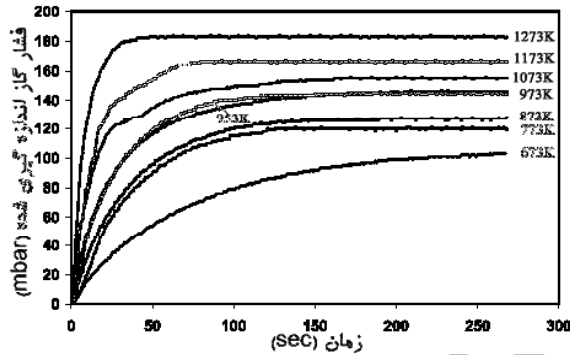
شکل ۵ (الف) تصویر SEM و (ب) توزیع اندازه دانه پودر هیدراید تیتانیم



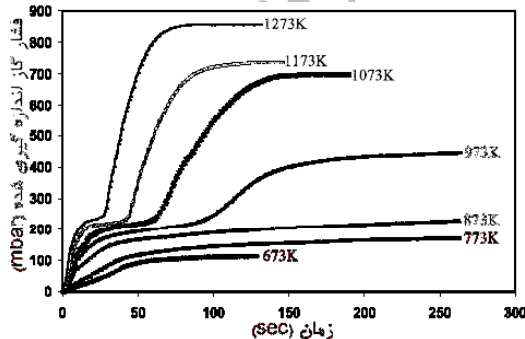
شکل ۶ تصویر شماتیک سیستم طراحی شده برای اندازه‌گیری فشار گاز هیدروژن حاصل از تجزیه هیدراید تیتانیم.



شکل ۷ فلوجارت انجام آزمایش‌ها برای تعیین فشار گاز هیدروژن حاصل از تجزیه پودر هیدراید تیتانیم



شکل ۸ نمودار فشار هوای درون لوله بر حسب زمان در اثر گرم شدن لوله فولادی در کوره از دمای ۶۷۳K تا دمای ۱۲۷۳K



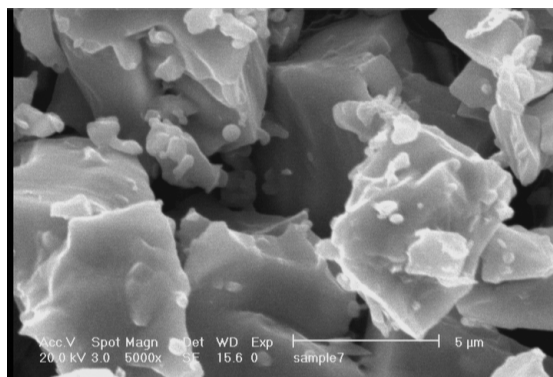
شکل ۹ نمودار فشار گاز اندازه‌گیری شده بر حسب زمان برای تجزیه حرارتی ۰/۱ گرم پودر از دمای ۶۷۳K تا دمای ۱۲۷۳K

برای اندازه‌گیری مستقیم فشار گاز هیدروژن آزاد شده، در اثر تجزیه حرارتی هیدراید تیتانیم، سیستمی به صورت شکل (۶) طراحی گردید. با توجه به اینکه لوله فولادی حاوی مقدار هوا است، برای تعیین فشار گاز هیدروژن در طی تجزیه پودر هیدراید تیتانیم، آزمایش‌ها مطابق فلوجارت نشان داده شده در شکل (۷) انجام شد. روش کار به این صورت است که بعد از رسیدن کوره به دمای معین، لوله فولادی حاوی مقدار خاصی پودر هیدراید تیتانیم (۰/۱g) به درون کوره وارد می‌شود. در اثر تجزیه پودر گاز هیدروژن آزاد شده از شیلنگ سیلیکونی به سنسور فشار (مدل DMP343 ساخت شرکت BD SENSORS آلمان) هدایت می‌شود. با ورود لوله به درون کوره، تغییرات فشار گاز هیدروژن به طور لحظه‌ای توسط سنسور فشار اندازه‌گیری شده و اطلاعات از طریق سیم‌های رابط به دستگاه ساخت شرکت (Analog to Digital Converter) (ADC) (ساخت شرکت فارس اسکات) منتقل می‌شود. بعد از تبدیل سیگنال‌های آنالوگ به دیجیتال، داده‌ها به رایانه منتقل شده و توسط نرم‌افزاری که به همین منظور طراحی شده است، نمودار فشار هیدروژن بر حسب زمان رسم می‌شود.

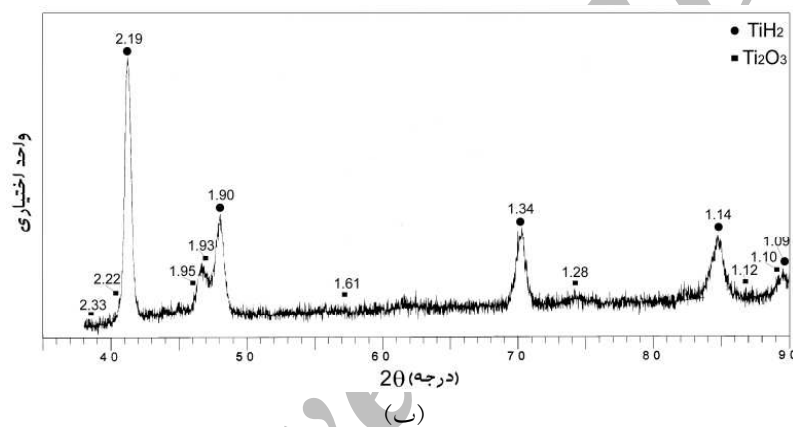
#### ۴- نتایج

بعد از نصب و کالیبره کردن سیستم، در مرحله اول آزمایش، ابتدا لوله فولادی خالی (بدون پودر) به درون کوره با دماهای مختلف وارد شد و نمودار فشار هوای گرم شده بر حسب زمان رسم گردید، (شکل ۸). در مرحله دوم آزمایش، لوله فولادی حاوی ۰/۱g پودر هیدراید تیتانیم به درون کوره در دماهای مختلف وارد شد و نمودار فشار هوای گرم شده بر حسب زمان رسم گردید، (شکل ۹).

بعد از انجام آزمایش مرحله دوم، از پودر باقیمانده در درون لوله تصاویر SEM و الگوهای XRD تهیه شد که تصویر SEM و الگوی XRD برای پودر تجزیه شده در دمای ۱۰۷۳K در شکل (۱۰) نشان داده شده است.



(الف)



(ب)

شکل ۱۰ (الف) تصویر SEM و (ب) الگوی XRD برای پودر تجزیه شده در دمای ۱۰۷۳K.

### ۵- تجزیه و تحلیل نتایج

با قرار دادن لوله خالی درون کوره، ابتدا فشار هوای درون لوله به صورت خطی افزایش می‌یابد. با افزایش دمای کوره، شیب خط زیاد می‌شود؛ به طوری که از دمای ۶۷۳K تا ۱۲۷۳K به ترتیب شیب خط از  $1/4$  (mbar/sec) تا  $21/7$  (mbar/sec) افزایش می‌یابد. سپس فشار هوای درون لوله، به صورت لگاریتمی مطابق رابطه (۱) افزایش پیدا می‌کند. مقدار  $K$  از دمای ۶۷۳K تا ۱۲۷۳K به ترتیب از  $34/4$  (mbar/sec) تا  $62/8$  (mbar/sec) افزایش می‌یابد و در انتها مقدار فشار ثابت می‌شود.

$$P_{\text{air}} = K \times \ln(t) - b \quad (1)$$

حداکثر فشار هوای درون لوله با افزایش دمای کوره،

مطابق رابطه (۲) افزایش می‌یابد.

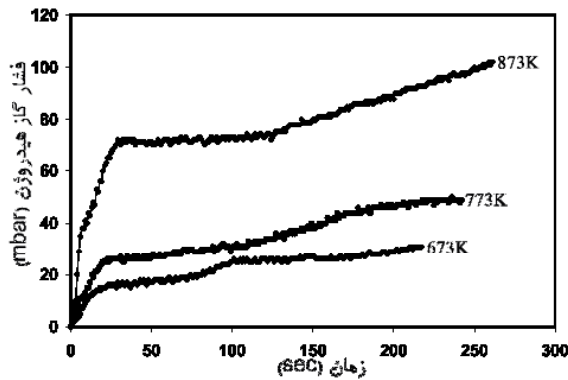
$$P_{\text{air}}^{\text{max}} = 0.1241 \times T + 22.689 \quad (2)$$

که در آن  $P_{\text{air}}^{\text{max}}$  بر حسب میلی‌بار و  $T$  بر حسب درجه کلون است.

با توجه به معادله حالت گازهای ایده‌آل، به نظر می‌رسد هوای درون لوله فولادی در دماهای بین ۶۷۳K تا ۱۲۷۳K، تقریباً از قانون عمومی گازهای ایده‌آل پیروی می‌کند.

با توجه به اینکه در مرحله دوم آزمایش (وارد کردن لوله حاوی پودر هیدراید تیتانیم)، فشار گاز اندازه‌گیری شده معادل مجموع فشار گاز هیدروژن حاصل از تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم و فشار هوای درون لوله فولادی است، بنابراین با کم کردن

دمای تجزیه، به دلیل تبدیل  $TiH_x \rightarrow \alpha-Ti$  در دماهای بالاتر، کاهش ضخامت لایه  $TiH_x$  و معیوب یا ترک‌دار شدن لایه اکسید تیتانیم ( $Ti_2O_3$ )، زمان ثابت بودن فشار گاز هیدروژن کاهش می‌یابد.



شکل ۱۲ نمودار فشار گاز هیدروژن حاصل از تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم بر حسب زمان در دماهای  $673K$  تا  $873K$

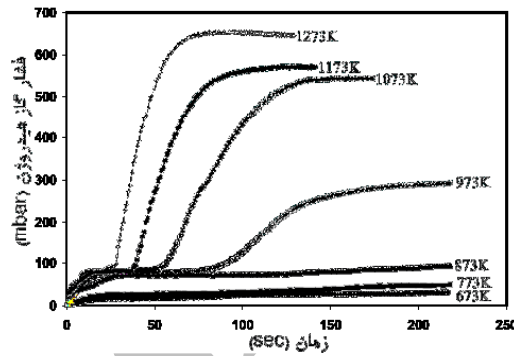
در دماهای کمتر از  $973K$ ، مقدار قابل توجهی از پودر هیدراید تیتانیم تجزیه نمی‌شود؛ زیرا حداکثر فشار گاز هیدروژن در این محدوده دمایی  $110\text{ mbar}$  است که تقریباً فشار ایجاد شده در اثر گرم شدن هوای درون لوله است.

همان طوری که در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود، در دماهای بالاتر از  $973K$ ، تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم در طی دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول، تجزیه پودر در همه دماها تقریباً با سرعت یکسان صورت می‌گیرد. در این مرحله فشار گاز هیدروژن تقریباً به صورت پارابولیک (Parabolic)، مطابق رابطه (۳) با زمان افزایش می‌یابد.

$$(P_{H_2})^2 = K_2 \times tK_2 \quad (3)$$

بر اساس مدل هسته کاهنده (Shrinking-Core Model) و مکانیزیم‌های مطرح شده در مدل مزت (Mazet Model) [۲۲]، و همچنین تغییرات پارابولیکی فشار گاز هیدروژن با زمان، به نظر می‌رسد

فشار هوای درون لوله از فشار اندازه‌گیری شده، فشار گاز هیدروژن حاصل از تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم، مطابق شکل (۱۱) به دست می‌آید.



شکل ۱۱ نمودار فشار گاز هیدروژن حاصل از تجزیه پودر هیدراید تیتانیم بر حسب زمان در دماهای مختلف کوره.

همان طوری که در شکل (۱۱) مشاهده می‌شود، در دماهای کمتر و بیشتر از  $973K$ ، تجزیه پودر هیدراید تیتانیم تحت کنترل مکانیزیم‌های متفاوتی قرار دارد.

در دماهای کمتر از  $973K$ ، نمودار فشار گاز هیدروژن بر حسب زمان، تقریباً شبیه نمودار فشار هوای درون لوله بدون پودر هیدراید تیتانیم است؛ با این تفاوت که فشار گاز هیدروژن با سرعت بیشتری افزایش پیدا می‌کند. همان طوری که در شکل (۱۲) مشاهده می‌شود بعد از افزایش فشار گاز هیدروژن، تغییرات فشار با زمان ثابت می‌شود و سپس با شیب بسیار کمی افزایش می‌یابد. به نظر می‌رسد، ابتدا مقداری از  $TiH_2$  به  $TiH_x$  تبدیل می‌شود [۱۱-۱۷] که به خاطر این تبدیل مقداری گاز هیدروژن آزاد می‌گردد و فشار گاز هیدروژن تا حدودی افزایش پیدا می‌کند. با تشکیل لایه  $TiH_x$  روی پودر هیدراید تیتانیم، به دلیل کاهش نفوذ اتم‌های هیدروژن در لایه  $TiH_x$  فشار گاز هیدروژن برای مدتی ثابت می‌ماند. سپس با تشکیل لایه نازک اکسید تیتانیم ( $Ti_2O_3$ ) در اطراف پودر هیدراید تیتانیم سرعت تشکیل گاز هیدروژن صفر می‌شود. با افزایش

پایه معادله آرنیوس (Arenius Equation)، انرژی اکتیواسیون (Activation Energy) در این حالت معادل ۵۹/۱۱۲ کیلوژول تعیین شد.

در حالت دوم: تغییرات مجذور فشار گاز هیدروژن با زمان به صورت خطی زیاد می‌شود بنابراین معادله سرعت به صورت پارابولیکی تغییر می‌کند. ثابت سرعت در این حالت، از دمای ۹۷۳K تا ۱۲۷۳K به ترتیب از مقدار  $2/\text{sec}(\text{mbar})^2$  تا  $1042/8(\text{mbar})^2/\text{sec}$  افزایش می‌یابد. بر طبق معادله آرنیوس، انرژی اکتیواسیون معادل  $81/388$  کیلوژول تعیین شد. نکته مهم این است که در دمای ۹۷۳K، معادله سرعت به طور کامل از معادله سرعت پارابولیکی پیروی نمی‌کند، بلکه معادله سرعت به ترتیب از درجه ۱ به ۲ تغییر کرده و سپس پارابولیکی می‌شود.

در انتهای مرحله تجزیه پودر هیدراید تیتانیم، تغییرات فشار گاز هیدروژن به صورت پارابولیکی با ثابت سرعت کمتری نسبت به حالت قبل کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد تغییر ثابت سرعت می‌تواند به دلیل افزایش ضخامت لایه اکسید تیتانیم در اطراف پودر و یا بسته شدن کانال‌های خروج گاز در لایه اکسید تیتانیم ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) باشد.

یکی دیگر از عوامل مهم تأثیرگذار بر مکانیزم واکنش‌های گاز-جامد اندازه قطعه است [۲۳]. به نظر می‌رسد تغییر اندازه ذرات پودر هیدراید تیتانیم به دو صورت باعث تغییر مکانیزم تجزیه می‌شود: الف) با کاهش اندازه ذرات پودر، به دلیل سهولت انتقال گاز از محل واکنش، تجزیه تحت کنترل واکنش شیمیایی است. ب) با افزایش اندازه ذرات پودر، تجزیه تحت کنترل نفوذی خواهد بود، به شرطی که فاز جامد دوم روی سطح ذرات پودر تشکیل نشود. اگر فاز دوم تشکیل شود، با توجه به متراکم یا متخلخل بودن فاز دوم مکانیزم متفاوت خواهد بود. اگر فاز جامد دوم متراکم باشد کنترل نفوذی عامل اصلی خواهد بود زیرا اتم‌های هیدروژن باید از درون لایه حاصل از فاز دوم عبور کنند

عامل کنترل کننده سرعت فرآیند تجزیه، نفوذ داخلی (Internal Diffusion) باشد. در ابتدای تجزیه هیدراید تیتانیم به دلیل نازک بودن لایه اکسید تیتانیم روی ذرات پودر، فشار گاز با زمان افزایش می‌یابد. بعد از گذشت زمانی کوتاه، به دلیل افزایش ضخامت لایه اکسید تیتانیم، فشار گاز هیدروژن به صورت پارابولیکی تغییر می‌کند، زیرا تولید گاز هیدروژن به نفوذ اتم‌های هیدروژن از درون لایه اکسیدی بستگی دارد. با افزایش دمای کوره، سرعت نفوذ اتم‌های هیدروژن از درون لایه اکسیدی زیاد می‌شود. مقدار ثابت سرعت ( $K_2$ )، از دمای ۹۷۳K تا دمای ۱۲۷۳K به ترتیب از  $360/1(\text{mabr})^2/\text{sec}$  تا  $560/8(\text{mbar})^2/\text{sec}$  افزایش می‌یابد. سپس فشار گاز هیدروژن تقریباً بین ۸۰ تا ۸۳ میلی بار ثابت می‌ماند. مدت زمان ثابت بودن فشار، با افزایش دما از ۹۷۳K تا ۱۲۷۳K به ترتیب از ۶۴ ثانیه تا ۱۵ ثانیه کاهش می‌یابد.

در مرحله دوم، با افزایش سرعت تغییرات فشار گاز هیدروژن نسبت به مرحله اول با سرعت بیشتری افزایش می‌یابد. در این مرحله واکنش تجزیه از درجه متغیر است. بررسی‌های دقیق در بازه‌های زمانی کوتاه حاکی از آن است که درجه معادله سرعت به ترتیب ۰، ۱، ۲ افزایش پیدا کرده و در انتها معادله سرعت به صورت پارابولیکی تغییر می‌کند. به طور کلی با انجام محاسبات ریاضی و آنالیز داده‌های سینتیکی، می‌توان نتیجه گرفت که در مرحله دوم تجزیه پودر هیدراید تیتانیم، ابتدا معادله سرعت از درجه صفر است و سپس به صورت پارابولیکی در می‌آید. بنابراین در این مرحله می‌توان دو حالت برای معادله سرعت در نظر گرفت.

در حالت اول: فشار گاز هیدروژن به صورت خطی افزایش می‌یابد، بنابراین معادله سرعت از درجه صفر است. در این حالت، ثابت سرعت تجزیه هیدراید تیتانیم از دمای ۹۷۳K تا ۱۲۷۳K به ترتیب از مقدار  $3/7(\text{mbar}/\text{sec})$  به  $20/4(\text{mbar}/\text{sec})$  افزایش می‌یابد. بر



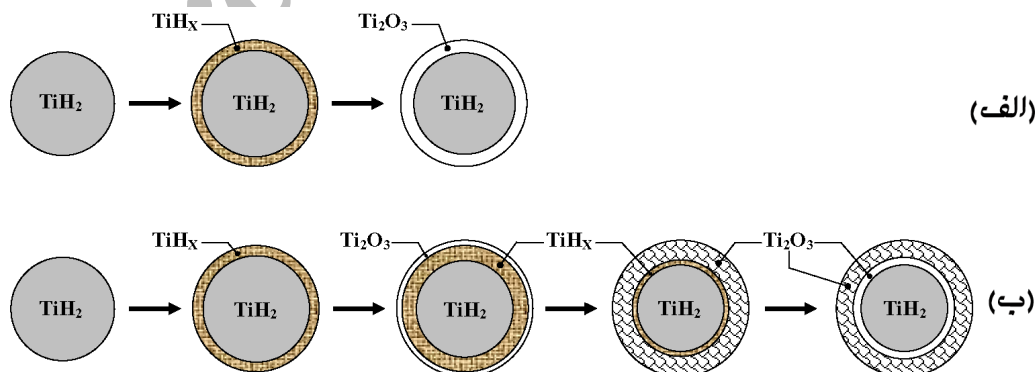
حدود ۲۰ تا ۲۵ ثانیه با افزایش ضخامت لایه  $TiH_x$ ، سرعت فشار آزاد شدن گاز هیدروژن به صورت پارابولیگی کاهش می‌یابد و با تشکیل لایه اکسید تیتانیم ( $Ti_2O_3$ ) گاز هیدروژن با سرعت خیلی کم تولید می‌شود. در انتها فشار گاز هیدروژن ثابت شده و سیستم به حالت تعادل سینتیکی می‌رسد.

**حالت دوم: دمای بین  $973K-1273K$**  با قرار گرفتن پودر در دمای بالاتر از  $973K$ ، مشابه با حالت اول، ابتدا لایه نازک  $TiH_x$  روی پودر هیدراید تیتانیم تشکیل می‌شود. بعد از مدت زمانی کوتاه تبدیل  $TiH_x \rightarrow \alpha-Ti$  انجام شده و لایه‌ای از اکسید تیتانیم روی سطح تشکیل می‌گردد، بنابراین فشار گاز هیدروژن در حدود ۸۰ میلی‌بار ثابت می‌ماند. تجمع اتم‌های هیدروژن در لایه اکسید تیتانیم، باعث معیوب یا ترک‌دار شدن لایه اکسید تیتانیم می‌شود و در نتیجه فشار گاز هیدروژن با سرعت زیاد به صورت خطی افزایش پیدا می‌کند. با افزایش ضخامت لایه اکسید تیتانیم ( $Ti_2O_3$ ) سرعت تغییرات فشار گاز هیدروژن به صورت پارابولیگی کاهش پیدا کرده و صفر می‌شود و سیستم به حالت تعادل سینتیکی می‌رسد.

و پس از رسیدن به سطح گاز هیدروژن آزاد شود. اگر فاز دوم متخلخل باشد کنترل شیمیایی عامل اصلی خواهد بود، زیرا مانعی در برابر خروج گاز هیدروژن وجود ندارد. در دماهای کمتر از  $973K$ ، به دلیل تشکیل اکسید تیتانیم متراکم بر روی سطح ذرات پودر، تجزیه تحت کنترل نفوذ داخلی است. در دماهای بالاتر از  $973K$ ، به دلیل ایجاد کانال در لایه اکسید تیتانیم بر روی سطح ذرات پودر، تجزیه تحت کنترل واکنش شیمیایی است. به نظر می‌رسد تأثیر افزایش دما مشابه تأثیر کاهش اندازه ذرات بر سینتیک تجزیه پودر هیدراید تیتانیم است.

بر اساس نتایج این پژوهش و گزارش سایر پژوهشگران [۱۶-۱۷]، می‌توان مکانیزم تجزیه حرارتی در دماهای بالا را به دو حالت تقسیم نمود و برای تجزیه پودر هیدراید تیتانیم در دماهای بالا مدلی مطابق شکل (۱۳) در نظر گرفت.

**حالت اول: دمای بین  $773K-973K$**  با قرار گرفتن پودر در دمای کمتر از  $973K$ ، به دلیل تبدیل « $TiH_2 \rightarrow TiH_x$ » لایه نازک  $TiH_x$  روی پودر هیدراید تیتانیم تشکیل می‌شود و فشار گاز هیدروژن به صورت خطی افزایش پیدا می‌کند. بعد از گذشت زمان



شکل ۱۳ مدل پیشنهادی برای تجزیه پودر  $TiH_2$  در دماهای بالا. (الف) بازه دمایی  $773K-973K$  و (ب) بازه دمایی  $973K-1273K$

### ۶- نتیجه گیری

روی ذرات پودر، تحت کنترل نفوذ داخلی اتم‌های هیدروژن در لایه اکسیدی است.

۶- تغییرات فشار هوای درون لوله تقریباً از قانون عمومی گازهای کامل پیروی می‌کند، بنابراین می‌توان از قانون برای محاسبات فوم استفاده کرد.

۷- تجزیه پودر هیدراید تیتانیم در دو مرحله شامل  $\alpha - \text{Ti} \xrightarrow{(2)} \text{TiH}_x \xrightarrow{(1)} \text{TiH}_2$  انجام می‌شود. معادله سرعت در مرحله اول پارابولیکی بوده و در مرحله دوم از درجه صفر است. انرژی اکتیواسیون مرحله اول تقریباً  $59/112 \text{ KJ}$  و مرحله دوم تقریباً  $81/388 \text{ KJ}$  است.

۸- اگر چه کاهش اندازه ذرات پودر هیدراید، به دلیل افزایش سطح ذرات، فشار گاز هیدروژن را افزایش می‌دهد ولی به نظر می‌رسد به دلیل تشکیل فاز دوم خروج گاز تابع نفوذ اتم‌های هیدروژن درون لایه اکسید تیتانیم است.

۱- تجزیه حرارتی هیدراید تیتانیم در دماهای بالا یک واکنش پیچیده و با درجه متغیر است.

۲- سرعت تجزیه هیدراید تیتانیم در بازه‌ی دمایی  $673\text{K} - 873\text{K}$  و  $973\text{K} - 1273\text{K}$  متفاوت است.

۳- در دماهای بین  $673\text{K} - 873\text{K}$ ، سرعت تجزیه ابتدا از درجه صفر بوده و سپس به صورت پارابولیکی تغییر می‌کند.

۴- در دماهای بین  $973\text{K} - 1273\text{K}$ ، تجزیه در دو مرحله صورت می‌گیرد. بعد از مرحله اول، فشار گاز هیدروژن در حدود  $83 - 80$  میلی‌بار ثابت می‌ماند و سپس مرحله دوم شروع می‌شود. مدت زمان ثابت بودن فشار با افزایش دمای تجزیه از  $64$  ثانیه به  $15$  ثانیه کاهش می‌یابد.

۵- به نظر می‌رسد، دمای شروع تجزیه حرارتی هیدراید تیتانیم در هوا، به دلیل تشکیل لایه اکسید تیتانیم تا حدود  $873\text{K}$  افزایش می‌یابد. تجزیه حرارتی پودر هیدراید تیتانیم بعد از تشکیل لایه اکسید تیتانیم

### مراجع

۱. دیواندری، مهدی، شاهوردی، حمیدرضا و وحیدگلپایگانی، علیرضا، فوم‌های فلزی، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۵.
2. Keller H. and Frb U., "Dictionary of Engineering Materials", John Willy and Sons, New Jersey, pp: 1170, (2004).
3. Babcsan, N., Leitmeier, D., Degischer, H. P., and Banhart, J., "The Role of Oxidation in Blowing Particle-Stabilised Aluminum Foams", Advanced Engineering Materials, Vol. 6, No.6, (2004).
4. Banhart, J., "Manufacture, Characterisation and Application of Cellular Metals and Metal foams", Progress in Materials Science, Vol. 46. PP. 559-632, (2001).
5. Tetsuji Miyoshi, Masao Itoh, Shigeru Akiyama, and Akira Kitahara, "ALPORAS Aluminum Foam: Production Process, Properties, and Applications", Advanced Engineering Materials, 2, No.4, (2000).
6. Frank Baumgärtner, Isabel Duarte and John Banhart, "Industrialization of Powder Compact Foaming Process", Advanced Engineering Materials, Vol. 2, No.4, (2000).
7. F. Behrendt, J. Banhart and H. Schubert, "Characterisation and Optimisation of Blowing Agent for Making Improved Metal Foams", (2006).

8. A. Albou, "Comparison between Aluminium Foams issued by different Powder Metallurgical Process", Engineer Report, Supervisor: F. G. Moreni (France) and J. Banhart (Germany), April-August (2005).
9. M. F. Ashby et. al, "Metal. Foam: A Design Guide", Butterworth- Heinenman, London, (2000).
10. J. Banhart, "Metal Foams: Production and Stability", Advanced Engineering Materials, Vol. 8, No.9, (2006).
11. L. N. Padurets, Zh. V. Dobrokhotova, A. L. Shilov, "Transformations in titanium dihydride phase", International Journal of Hydrogen Energy 13, Vol 24, pp. 153-156, (1999).
12. B. Tsuchiya, M. Teshigawara, S. Nagata, K. Konashi, R. Yasuda, Y. Nishino, T. Nakagawa, M. Yamawaki, "Hydrogen analyses of titanium hydride by ERD and NRG Methods", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 190, pp. 699-703, (2002).
13. J. L. Bobet, Christophe Even, Jean-Michel Quenisset, "On the production of ultra-fine titanium hydride powder at room temperature", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 348, PP. 247-251, (2003).
14. F. Garcia-Moreno, N. Babcsan, J. Banhart, "X-ray radioscropy of liquid metalfoams: influence of heating profile, atmosphere and pressure", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 263, pp. 290-294, (2005).
15. D. Setoyama, J. Matsunaga, M. Ito, H. Muta, K. Kurosaki, M. Uno, S. Yamanaka, "Thermal properties of titanium hydrides", Journal of Nuclear Materials Vol. 344, pp. 298-300, (2005).
16. J. E. Gabis, A. P. Voit, E. A. Evard, Yu. V. Zaika, I. A. Chernov and V. A. Yartys, "Kinetics of Hydrogen Desorption from the Powders of Metals Hydrides", Journal of Alloys and Compounds, 404-406, pp. 312-316, (2005).
17. V. Bhosle, E. G. Baburaj, M. Miranova and K. Salama, "Dehydrogenation of TiH<sub>2</sub>", Materials and Engineering A356, pp. 190-199, (2003).
18. B. Matijasevic-Lux, J. Banhart, S. Fiechter, O. Gorke and N. Wanderka, "Modification of Titanium Hydride for Improved Aluminium Foam Manufacture", Acta Materialia, Vol. 54, pp. 1887-1900, (2006).
19. I. Duarte and J. Banhart, "A Study of Aluminium Foam Formation Kinetics and Microstructure", Acta Materialia. Vol. 48, pp. 2349-2362, (2000).
20. D. Yang and B. Hur, "The Relation Between Thermal Decomposition Properties of Titanium Hydride and The Al Alloy Melt Foaming Process", Materials Letters, Vol.60, PP. 3635-3641, (2006).

21. D. H. Yang, B.Y. Hur, D.P. He and S.R. Yang, "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).

۲۲. رسولی، علی و صدرنژاد، خطیب الاسلام، " شبیه‌سازی سرعت واکنشهای گاز- جامد (غیر متخلخل) با استفاده از مدل مزت"، مجله دانشکده فنی - دانشگاه تبریز، تبریز، تیرماه (۱۳۸۲).

۲۳. صدرنژاد، خطیب الاسلام، فرآیندهای سینتیکی در مهندسی مواد و متالورژی، انتشارات امیر کبیر، تهران، ایران، (۱۳۷۲).

Archive of SID