

## Non-Isothermal Kinetic Analysis of Oxidation of Mg-0.15Al Alloy Powder

Mehran Shafi Hosseini<sup>1</sup>, \*Saeed Hasani<sup>2</sup>

1- MSc, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.

2- Assistant professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.

**Citation:** Shafi Hosseini M, Hasani S. Non-Isothermal Kinetic Analysis of Oxidation of Mg-0.15Al Alloy Powder. Metallurgical Engineering 2020; 23(1): 16-27 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2020.118339.1273>

**doi:** <http://dx.doi.org/10.22076/me.2020.118339.1273>

### ABSTRACT

In the present study, kinetic of oxidation process in Mg-0.15Al powders under non-isothermal condition was studied to determine the empirical kinetic triplets (activation energy (E), pre-exponential factor (A), and kinetic models of reaction ( $f(\alpha)$ )). In order to determine the mechanism of this process, the phase and structural studies were done by using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) methods, respectively. The obtained results showed that magnesium oxide (MgO) and spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) phases were formed from the initial Mg and Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub> phases during the oxidation process. Microstructural observation confirmed the phenomena occurring during oxidation by the evolution of morphology of particles. Also, the isoconversional, invariant kinetic parameters (IKP) and fitting models were used to investigate the kinetic of this process and to determine the kinetic parameters. The obtained results revealed that this reaction is controlled by a nucleation and growth mechanism with the activation energy ( $E_{\alpha}$ ) in the range of 150-320 kJ/mol.

**Keywords:** Mg-0.15Al alloy powder; Kinetic; Oxidation; Activation energy; Mechanism.

Received: 13 December 2019 | Accepted: 30 May 2020

■ ..... ■

\* **Corresponding Author:**

Saeed Hasani, PhD

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

Tel: +98 (35) 31232601

E-mail: hasani@yazd.ac.ir

## بررسی سینتیکی فرایند اکسیداسیون پودر آلیاژی Mg-0.15Al تحت شرایط حرارت‌دهی غیرهم‌دما

مهران شفیع حسینی<sup>۱</sup>، سعید حسینی<sup>۲</sup>

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران.  
۲- استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران.

### چکیده

در این پژوهش سینتیک فرایند اکسیداسیون پودر Mg-0.15Al تحت شرایط حرارت‌دهی غیر هم‌دما با هدف تعیین متغیرهای سه‌گانه شامل (انرژی فعالساز، ضریب پیش‌نمایی و مدل واکنش) مورد بررسی قرار گرفت. جهت تعیین مکانیزم این تحول، محصولات حاصل از این فرایند با استفاده از آزمون پراش پرتوی ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به ترتیب مورد بررسی‌های فازشناسی و ریزساختاری قرار گرفتند. نتایج حاصل نشان دادند که در طی این فرایند، فازهای اولیه منیزیم (Mg) و گاما ( $Al_{12}Mg_{17}$ ) به فازهای اکسید منیزیم (MgO) و اسپینل ( $MgAl_2O_4$ ) تبدیل می‌شوند. وقوع تحولات مختلف در حین فرایند اکسیداسیون نیز از طریق تغییرات شکل ظاهری ذرات در طی مشاهدات ریزساختاری به خوبی تایید شد. همچنین به منظور تعیین متغیرهای سینتیکی این فرایند از روش‌های هم‌تبدیلی و انطباقی معکوس و مستقیم استفاده شد. نتایج حاصل نشان داد که مکانیزم این واکنش تحت کنترل جواهرزنی و رشد بوده و انرژی فعالساز آن در محدوده ۱۵۰ kJ/mol تا ۳۲۰ kJ/mol محاسبه شد.

واژه‌های کلیدی: پودر Mg-0.15Al؛ سینتیک؛ اکسیداسیون؛ انرژی اکتیواسیون؛ مکانیزم.

دریافت: ۱۳۹۸/۰۹/۲۲ | پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۱۰

### ۱. مقدمه

پوسته خارج می‌شود و در نتیجه آن یک اکسیداسیون شدید رخ می‌دهد [۵]. این در حالی است که حتی در این شرایط نیز تنها درصد محدودی از آلومینیم اکسید می‌شود و بلافاصله بعد از پاشش مذاب به خارج پوسته، به سرعت اکسید شده و مسیر خروج مذاب مسدود می‌گردد [۳،۴].

در مقایسه با پودر آلومینیم، پودر منیزیم در حین احتراق از این نظر شرایط مطلوب‌تری دارند اما از ارزش حرارتی به مراتب کمتری نسبت به آلومینیم برخوردار هستند، به گونه‌ای که گرمای احتراق پودرهای آلومینیم و منیزیم به ترتیب برابر با ۸۳۴/۹ و ۶۰۷/۶ kJ/mol می‌باشد [۶]. از سوی دیگر اکسیداسیون ذرات منیزیم نیز به دلیل شکل‌گیری لایه هیدروکسیدی  $Mg(OH)_2$  در دماهای کمتر از ۴۵۰ °C می‌تواند با مشکلاتی روبرو شود [۷]. این لایه هیدروکسیدی روی سطح ذرات منیزیم رفتاری مشابه با لایه آلومینا روی سطح ذرات آلومینیم را از خود نشان می‌دهد با این تفاوت که در دماهای بالاتر از ۴۵۰ °C این لایه هیدروکسیدی به اکسید منیزیم

ذرات آلومینیم به دلیل چگالی بالای انرژی در حین اکسیداسیون، آنتالپی احتراق بالا و سازگاری با محیط‌زیست به طور گسترده در تولید سوخت‌های جامد پیش‌ران‌ها، مواد منفجره، مواد آتش‌بازی و تولید هیدروژن استفاده می‌شود [۱،۲]. این در حالی است که علی‌رغم مزایای متعدد، به دلیل نقش مخرب لایه اکسیدی موجود روی سطح این ذرات در حین اکسیداسیون، در عمل کاربرد آنها با مشکلات زیادی همراه است [۳،۴]. نتیجه بررسی‌های آنالیز تنش نشان می‌دهد که استحکام لایه اکسیدی موجود بر روی ذرات آلومینیم به حدی است که در ذراتی با اندازه ۱۰۰-۲۰۰ μm این پوسته می‌تواند در دماهای بالا از مذاب آلومینیم داخل خود به خوبی محافظت کند و آغاز اکسیداسیون را تا محدوده دمای ۹۵۰ °C به تعویق بیندازد. در این دما بواسطه انبساط قابل توجه مذاب آلومینیمی که در دمای ۶۶۰ °C در داخل پوسته اکسیدی تشکیل شده است پوسته اکسیدی شکسته شده و مذاب از

\* نویسنده مسئول:  
دکتر سعید حسینی

نشانی: یزد، دانشگاه یزد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، گروه مهندسی مواد و متالورژی.  
تلفن: ۳۱۲۳۲۶۰۱ (۳۵) ۰۹۸

پست الکترونیکی: hasani@yazd.ac.ir

جدول ۱. ترکیب شیمیایی پودر آلیاژی منیزیم-آلومینیم مورد استفاده در این پژوهش.

عنصر	Mg	Al	Fe	Si	Ca	C	P
درصد وزنی (%wt.)	۸۴/۵	۱۴	۰/۵۸	۰/۵۴	۰/۴	۰/۱۸۵	۰/۰۵۶

بالاتر از ۹۸/۵% مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بررسی صحت ترکیب شیمیایی پودر، از آنالیز عنصری پلاسما (ICP-OES) استفاده شد که نتایج حاصل از آن در جدول (۱) ارائه شده است.

همچنین جهت انجام بررسی‌های فازشناسی، از روش پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه Philips PW17۳۰ و با استفاده از لامپ Cu-k $\alpha$  (۱ $\lambda$ =۵۴ Å) در محدوده ۸۰-۲۰ $^{\circ}$  با گام پراش ۰/۰۵ $^{\circ}$  و با زمان به ازای هر گام ۱ استفاده شد. فازبندی این الگوها نیز با استفاده از برنامه X<sup>2</sup>Pert HighScore (نسخه ۴/۸/۰) انجام گرفت. برای انجام بررسی‌های سینتیکی این فرایند از دستگاه آنالیز حرارتی TG-DSC<sup>۲</sup> (NETZSCH STA ۴۰۹ PC/PG) تحت اتمسفر هوا با بوتله‌ای از جنس آلومینا (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) با نرخ‌های گرمایش ۵، ۱۰ و ۲۰ $^{\circ}$ C/min استفاده شد. برای انجام آزمون‌های آنالیز حرارتی ۳۰ mg از پودر اولیه مورد استفاده قرار گرفت. سپس برای بررسی گام به گام مراحل اکسیداسیون، نمونه‌هایی از پودر اولیه (به میزان ۳۰ mg) در داخل بوتله‌هایی مشابه بوتله‌های آنالیز حرارتی تا دماهای بحرانی (که از نتایج حاصل از آزمون آنالیز حرارتی به دست آمدند) در کوره تیوبی با اتمسفر هوا و نرخ گرمایش ۲۰ $^{\circ}$ C/min حرارت‌دهی شدند. این نمونه‌ها تحت بررسی‌های فازشناسی و ریزساختاری قرار گرفتند. به منظور مشاهده و بررسی تغییرات شکل ظاهری ذرات در حین واکنش اکسیداسیون از میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM<sup>۳</sup>, MIRA<sup>۳</sup>-TESCAN) استفاده گردید.

جهت انجام محاسبات سینتیکی، ابتدا با استفاده از نتایج آزمون‌های آنالیز حرارتی و رابطه (۱) کسر انجام واکنش ( $\alpha$ ) محاسبه گردید.

رابطه (۱)

$$\alpha = \frac{A_0^T}{A_0^\infty}$$

که در این رابطه  $A_0^T$  مساحت پیک گرم‌زا یا گرم‌گیر از دمای شروع تا دمای T و  $A_0^\infty$  مساحت زیر کل پیک می‌باشد [۲۲].

با استفاده از روش‌های هم‌تبدیلی می‌توان بدون فرض یا تعیین مدل خاصی از واکنش، مقادیر انرژی فعالسازی را

1. X-ray Diffraction
2. Thermogravimetry
3. Differential Scanning Calorimetry
4. Field Emission Scanning Electron Microscope

تجزیه می‌شود و نقش محافظتی خود را از دست می‌دهد. لذا ذرات منیزیم در دماهای بالاتر از ۴۵۰ $^{\circ}$ C مشکلی در برابر اکسیداسیون ندارند [۷]. در این راستا محققین سعی کردند تا مشکل احتراق در پودر آلومینیم را با افزودن منیزیم و آلیاژی کردن آن حل کنند [۸]. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که با آلیاژی شدن این پودرها، عملکرد حرارتی به مراتب بهبود می‌یابد [۹].

در سال‌های اخیر امکان استفاده از پودرهای فلزی به ویژه پودر آلومینیم و منیزیم به عنوان سوخت مورد توجه قرار گرفته است [۱۰، ۱۱]. به عنوان مثال متغیرهایی نظیر دمای اشتعال [۱۲]، زمان سوختن ذرات منیزیم [۱۳]، سرعت سوختن [۱۴] و دمای شعله [۱۵] مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین مطالعه‌های محدودی در خصوص جنبه‌های سینتیکی و مکانیزم احتراق سریع پودرهای فلزی انجام شده است [۱۶، ۱۷]. در این بین پژوهش‌هایی در خصوص بررسی روند اکسیداسیون در پودر آلیاژی آلومینیم-منیزیم با نسبت ۵۰-۵۰ انجام شده است [۲، ۱۸]. نتایج این بررسی‌ها نشان می‌دهد که در حین اکسیداسیون این ذرات آلیاژی، علاوه بر تشکیل اکسیدهای آلومینیم و منیزیم (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و MgO)، ترکیب اسپینل (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) نیز مشاهده می‌شود [۱۹، ۲۰]. همچنین پژوهش‌های صورت گرفته بر روی این ذرات نشان می‌دهد که این فرایند در طی دو مرحله اتفاق می‌افتد که در مرحله اول، اکسیداسیون انتخابی منیزیم اتفاق می‌افتد و در مرحله دوم، فاز اسپینل تشکیل می‌شود [۱۹]. در این بین افزایش منیزیم می‌تواند بهبود عملکرد حرارتی پودرهای آلیاژی آلومینیم-منیزیم را به دنبال داشته باشد [۸، ۲۱]. این در حالی است که تاکنون تنها تحقیقات محدودی بر روی فرایند اکسیداسیون پودر آلومینیم-منیزیم با نسبت ۵۰:۵۰ انجام شده است و با توجه به اهمیت پودرهای با درصدهای بالاتر منیزیم جهت مصرف در منورها و مواد آتش‌بازی به نظر می‌رسد انجام یک مطالعه جامع در خصوص مکانیزم اکسیداسیون آنها ضروری است. لذا در این تحقیق سعی می‌شود تا مکانیزم و سینتیک فرایند اکسیداسیون پودر آلیاژی Mg-0.15Al از دیدگاه تجربی و نظری مورد بررسی قرار گیرد.

## ۲. مواد و روش تحقیق

در این پژوهش پودر آلیاژی تجاری منیزیم-آلومینیم با اندازه ذرات کمتر از ۳۰۰  $\mu$ m و خلوص (مجموع منیزیم و آلومینیم)

جدول ۲. روش‌های هم‌تبدیلی انتگرالی مورد استفاده در این پژوهش.

معادله	مقادیر B و C	روش
$\ln(\beta) = \text{Const.} - 1.052 \left( \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \right)$	B=0 C=1.052	فلاین - وال - اوزاوا (FWO) <sup>۱</sup>
$\ln \left( \frac{\beta}{T_\alpha} \right) = \text{Const.} - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha}$	B=2 C=1	کسینجر - آکاهیرا - سونس (KAS) <sup>۲</sup>
$\ln \left( \frac{\beta}{T_\alpha^{1.92}} \right) = \text{Const.} - 1.0008 \left( \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \right)$	B=1.92 C=1.0008	استارینک <sup>۳</sup>
$\ln \left( \frac{\beta}{T_\alpha^{1.894661}} \right) = \text{Const.} - 1.00145033 \left( \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \right)$	B=1.894661 C=1.00145033	تانگ <sup>۴</sup>

فعالسازی و فاکتور پیش‌نمایی استفاده نمود، تعیین می‌گردد [۲۲]. گاهی اوقات می‌توان مدل واکنش و فاکتور پیش‌نمایی را با استفاده ترکیب نتایج روش‌های هم‌تبدیلی با برخی روش‌های انطباقی برای یک نرخ حرارت‌دهی، تعیین نمود. به عنوان مثال در روش پارامترهای سینتیکی غیرمستقیم (IKP<sup>۵</sup>) مقادیری از انرژی فعالسازی ( $E_{g(\alpha)}$ ) و ضریب پیش‌نمایی ( $A_{g(\alpha)}$ ) مرتبط با مدل‌های سینتیکی متفاوت به دست می‌آید [۲۹]. در این روش مقادیر  $E_{g(\alpha)}$  و  $\ln A_{g(\alpha)}$  برای هر نرخ حرارت‌دهی و هر مدل سینتیکی ( $g(\alpha)$ )، با استفاده از روش انطباقی کوتز-ردفرن (C-R) طبق رابطه (۴) محاسبه می‌گردند [۳۲]:

رابطه (۴)

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

در روش کوتز-ردفرن با رسم نمودار سمت چپ معادله فوق (که  $g(\alpha)$  شکل انتگرالی مدل واکنش می‌باشد) بر حسب  $1/T$ ، انرژی فعالسازی و فاکتور پیش‌نمایی به ترتیب از شیب و عرض از مبدا به دست می‌آید. نکته حائز اهمیت در این روش آن است که در مکانیزم صحیح، مقادیر  $\ln A_{g(\alpha)}$  و  $E_{g(\alpha)}$  باید برای هر نرخ حرارت‌دهی به دست آمده با یکدیگر برابر باشند و خطوط  $\ln A_{g(\alpha)}$  بر حسب  $E_{g(\alpha)}$  در این نقطه با هم تقاطع داشته باشند [۲۹].

در روشی انطباقی دیگر می‌توان به روش منحنی‌های انطباقی مرجع اشاره نمود. در این روش مستقیماً با استفاده از برقراری انطباق بین نتایج تجربی و نتایج حاصل از روابط تئوری، مکانیزم انجام واکنش مشخص می‌گردد و علاوه بر آن دو متغیر سینتیکی انرژی فعالسازی و ضریب پیش‌نمایی واکنش نیز مشخص می‌گردد. در یکی از متداول‌ترین این روش‌ها رابطه‌ای به فرم زیر برای تطبیق نتایج تجربی و تئوری ارائه می‌شود [۲۵، ۳۳]:

محاسبه نمود. بدین صورت که آزمون مورد نظر در نرخ‌های حرارت‌دهی مختلف (حداقل ۳ نرخ) انجام می‌شود و مقادیر انرژی فعالسازی ( $E_\alpha$ ) برای هر کسر از واکنش تعیین می‌شود [۲۳، ۲۴]. به طور کلی روش‌های محاسباتی هم‌تبدیلی به دو دسته دیفرانسیلی و انتگرالی تقسیم می‌شوند [۲۵]. رایج‌ترین روش هم‌تبدیلی دیفرانسیلی، روش فریدمن [۲۶] می‌باشد که انرژی فعالسازی در این روش از رابطه (۲) به دست می‌آید:

رابطه (۲)

$$\ln \left[ \beta \left( \frac{d\alpha}{dT} \right)_\alpha \right] = \text{Const.} - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha}$$

که در این رابطه  $\beta$  نرخ حرارت‌دهی و  $E_\alpha$  انرژی فعالسازی در کسر انجام واکنش  $\alpha$  می‌باشد که توسط شیب نمودار  $\ln[\beta(d\alpha/dT)_\alpha]$  بر حسب  $1/T_\alpha$  تعیین می‌گردد. فرم کلی معادلات روش‌های هم‌تبدیلی انتگرالی به صورت رابطه (۳) می‌باشد [۲۷]:

رابطه (۳)

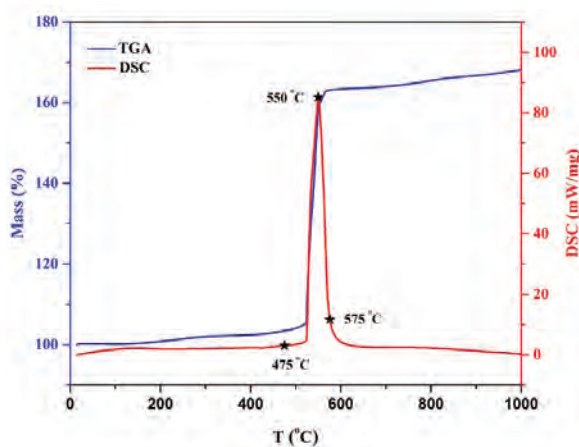
$$\ln \left( \frac{g(\alpha)}{RT} \right) = \text{Const.} - C \left( \frac{E_\alpha}{RT} \right)$$

تفاوت انواع روش‌های هم‌تبدیلی انتگرالی در تخمین متغیرهای B و C می‌باشد که نمونه‌هایی از معتبرترین این روش‌ها در جدول (۲) ارائه شده‌اند. در این روش‌ها نیز انرژی فعالسازی توسط شیب نمودار  $\ln(\beta/T_\alpha^B)$  بر حسب  $1/T_\alpha$  محاسبه می‌شود.

از آنجا که روش‌های هم‌تبدیلی قادر به ارائه مدل واکنش نیستند، استفاده از روش‌های انطباقی برای محاسبه فاکتور پیش‌نمایی و ارزیابی مدل واکنش ضروری می‌باشد [۲۸-۳۱]. در این روش‌ها، مدل‌های مختلفی با داده‌های تجربی منطبق شده و مدلی که بهترین تطابق آماری را به همراه داشته باشد به عنوان مدلی که می‌توان از آن برای محاسبه انرژی

5. Invariant Kinetic Parameters

همانگونه که ملاحظه می‌شود با افزایش نرخ حرارت‌دهی، فرایند اکسیداسیون در محدوده دماهای بالاتری اتفاق می‌افتد به گونه‌ای که واکنش اکسیداسیون برای سه نرخ حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و ۲۰ °C/min به ترتیب در دماهای ۵۱۰، ۵۲۰ و ۵۴۳ °C آغاز و به ترتیب در دماهای ۵۱۷، ۵۴۳ و ۵۷۴ °C به پایان می‌رسد. همچنین با افزایش نرخ حرارت‌دهی، سطح زیر منحنی‌های DSC بیشتر می‌شود که نشان‌دهنده گرمای آزادشده بیشتر در طی فرایند اکسیداسیون می‌باشد، به گونه‌ای که نسبت مساحت سطح زیر منحنی DSC برای نرخ‌های ۱۰ و ۲۰ °C/min به ترتیب ۳/۴۴ و ۵/۹۳ برابر مساحت سطح زیر منحنی برای نرخ ۵ °C/min محاسبه شد. از سوی دیگر این منحنی‌ها نشان‌دهنده انجام فرایند اکسیداسیون در یک مرحله می‌باشد. همچنین به منظور تعیین مکانیزم تحولات صورت گرفته در حین حرارت‌دهی به صورت غیرهم‌دما، نخست دماهای بحرانی با استفاده از منحنی‌های DSC-TG تعیین شدند. به این منظور سه دمای مربوط به نقاط شروع، میانی و پایانی پیک مطابق با آنچه که در شکل (۲) نشان داده شده است، انتخاب شد و ۳۰ mg از پودر آلایزی منیزیم-آلومینیم در اتمسفر هوا و با نرخ حرارت‌دهی ۲۰ °C/min تا هر کدام از دماهای شروع، میانی و پایانی پیک حرارت داده شدند و پس از سرد شدن تحت آنالیز XRD قرار گرفته‌اند.



شکل ۲. منحنی DSC-TG اکسیداسیون پودر آلایزی Mg-0.15Al در اتمسفر هوا با نرخ حرارت‌دهی ۲۰ °C/min.

نتایج XRD نمونه‌های فوق در شکل (۳) ارائه شده است. به منظور مقایسه بهتر، آنالیز فازی نمونه اولیه پودر آلایزی منیزیم-آلومینیم (Mg-0.15Al) نیز در این شکل ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، در ابتدا پودر شامل دو فاز منیزیم (Mg) و فاز  $\gamma$   $(Al_{12}Mg_{17})$  می‌باشند، ولی با افزایش دما تا ۵۵۰ °C پیک‌های اکسید منیزیم (MgO) و فاز اسپینل  $(MgAl_2O_4)$  شکل می‌گیرند و پیک‌های مربوط به فازهای اولیه از بین می‌روند. بنابراین واکنش‌های تشکیل اکسید

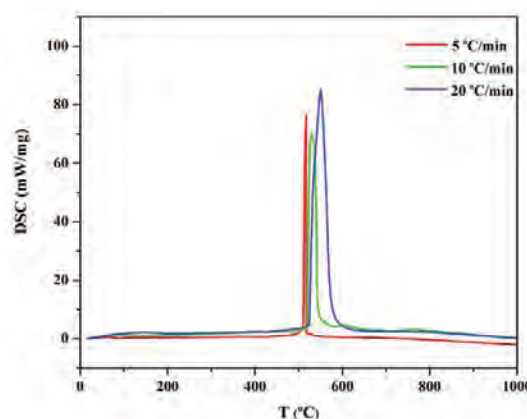
رابطه (۵)

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha \exp\left(\frac{E}{RT_\alpha}\right) = Af(\alpha)$$

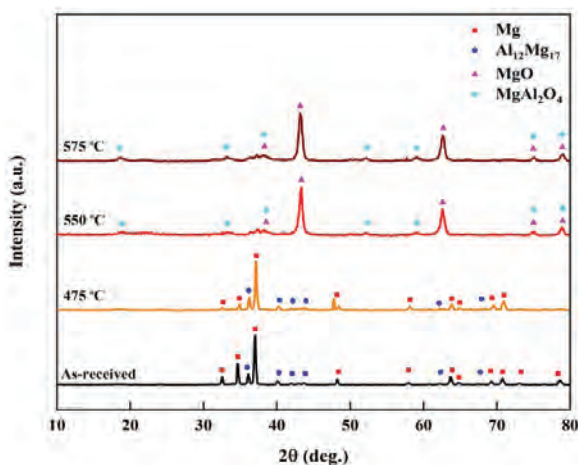
در این روش با استفاده از نتایج آزمایشگاهی می‌توان منحنی‌های  $f(\alpha)$  بر حسب  $\alpha$  را در هر نرخ حرارت‌دهی رسم نمود. به این منظور از انرژی فعالسازی به دست آمده از روش‌های هم‌تبدیلی و معادلات حاصل از روش IKP بین انرژی فعالسازی و ضریب پیش‌نمایی، برای جایگذاری مقادیر  $A$  و  $E$  در رابطه (۵) استفاده می‌شود [۲۹]. به عبارت دیگر در روش انطباقی مستقیم از مقادیر انرژی فعالسازی به دست آمده از روش استارینک استفاده می‌شود و معادله خطوط به دست آمده از روش انطباقی غیر مستقیم برای محاسبه فاکتور پیش‌نمایی ( $A$ ) مورد استفاده قرار می‌گیرند. از سوی دیگر با توجه به روابط ارائه شده برای مدل‌های سینتیکی [۲۵] می‌توان برای هر مدل یک منحنی  $f(\alpha)$  بر حسب  $\alpha$  به صورت تئوری رسم نمود. لذا با انطباق دو منحنی حاصل از نتایج تجربی و روابط تئوری می‌توان مکانیزم انجام واکنش را مشخص کرد. البته باید توجه داشت که چنانچه واکنش مورد بررسی یک واکنش ساده (تک مرحله‌ای) باشد می‌توان از میانگین انرژی‌های فعالسازی که برای کسرهای مختلف با استفاده از روش‌های هم‌تبدیلی (مانند استارینک) به دست آمده است، استفاده نمود. این در حالی است که در واکنش‌های پیچیده به دلیل دامنه نوسان انرژی‌های فعالسازی که برای کسرهای مختلف واکنش به دست آمده است، عملاً نمی‌توان انرژی فعالسازی میانگین ارائه نمود و لذا در این موارد برای هر کسر مشخص از واکنش، از انرژی فعالسازی همان کسر واکنش در رابطه (۵) استفاده می‌شود که اصطلاحاً به آن انرژی فعالسازی موضعی می‌گویند.

### ۳. نتایج و بحث

نتایج مربوط به آزمون‌های آنالیز حرارتی DSC-TG پودر آلایزی Mg-0.15Al برای سه نرخ حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و ۲۰ °C/min در شکل (۱) ارائه شده است.



شکل ۱. منحنی‌های DSC مربوط به اکسیداسیون پودر آلایزی منیزیم-آلومینیم (Mg-0.15Al) در اتمسفر هوا با نرخ‌های حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و ۲۰ °C/min.

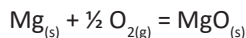


شکل ۳. الگوهای XRD نمونه اولیه و نمونه‌های حرارت داده شده تا دماهای ابتدایی، میانی و پایانی پیک منحنی DSC/TG اکسیداسیون پودر آلیاژی منیزیم-آلومینیم (Mg-0.15Al) در هوا با نرخ حرارت‌دهی ۲۰ °C/min.

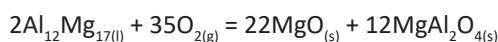
(۴۳۲ °C) می‌باشد. همانگونه که مشاهده می‌شود این تصویر تغییر چندانی با تصویر نمونه اولیه نداشته و تنها می‌توان ذوب شدن فاز  $Al_{12}Mg_{17}$  را در نمونه پودری ملاحظه کرد که با توجه به دمای ذوب این فاز (۴۳۲ °C) این پدیده منطقی به نظر می‌رسد. ذوب این فاز در این مرحله هر چند می‌تواند با اکسیداسیون جزئی همراه باشد ولی به دلیل مقدار کم آن، در الگوهای پراش ارائه شده در شکل (۳) حضور فازهای اکسیدی در نمونه حرارت‌دهی شده تا این دما مشاهده نشد. در شکل (۶) نیز تصویر SEM نمونه پودری حرارت‌دهی شده تا دمای ۵۵۰ °C ارائه شده است. همانگونه که در نتایج آنالیز حرارتی ارائه شده در شکل (۲) مشاهده شد، در این محدوده دمایی

منیزیم و فاز اسپینل به صورت هم‌زمان و طبق واکنش‌های زیر رخ می‌دهند:

رابطه (۶)

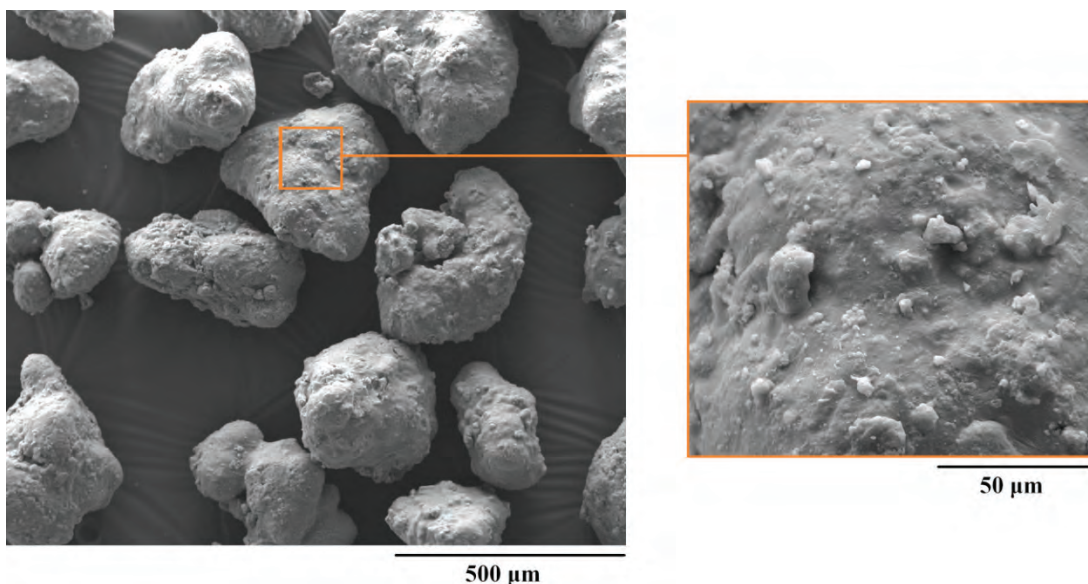


رابطه (۷)

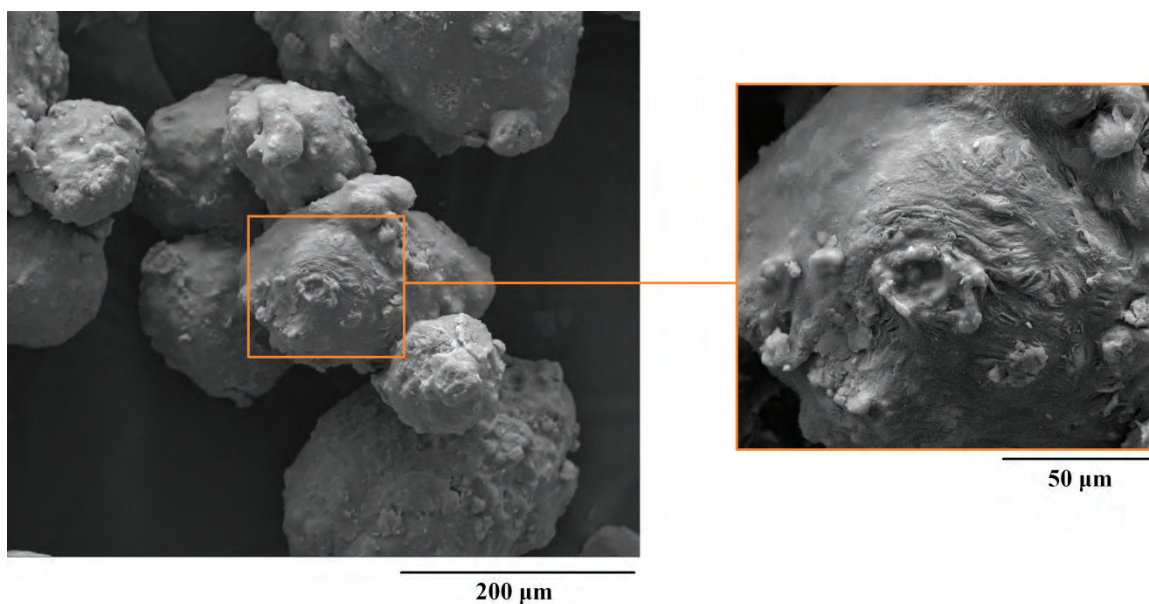


همانگونه که در واکنش‌های فوق مشاهده می‌شود، به دلیل شروع اکسیداسیون در دمای کمتر از نقطه ذوب منیزیم (۶۴۰ °C)، واکنش (۶) در حالت جامد رخ می‌دهد، در حالی که به دلیل نقطه ذوب پایین یک ترکیب یوتکتیک در آلیاژ منیزیم-آلومینیم (۴۳۲ °C) واکنش (۷) در حالت مذاب انجام می‌گیرد.

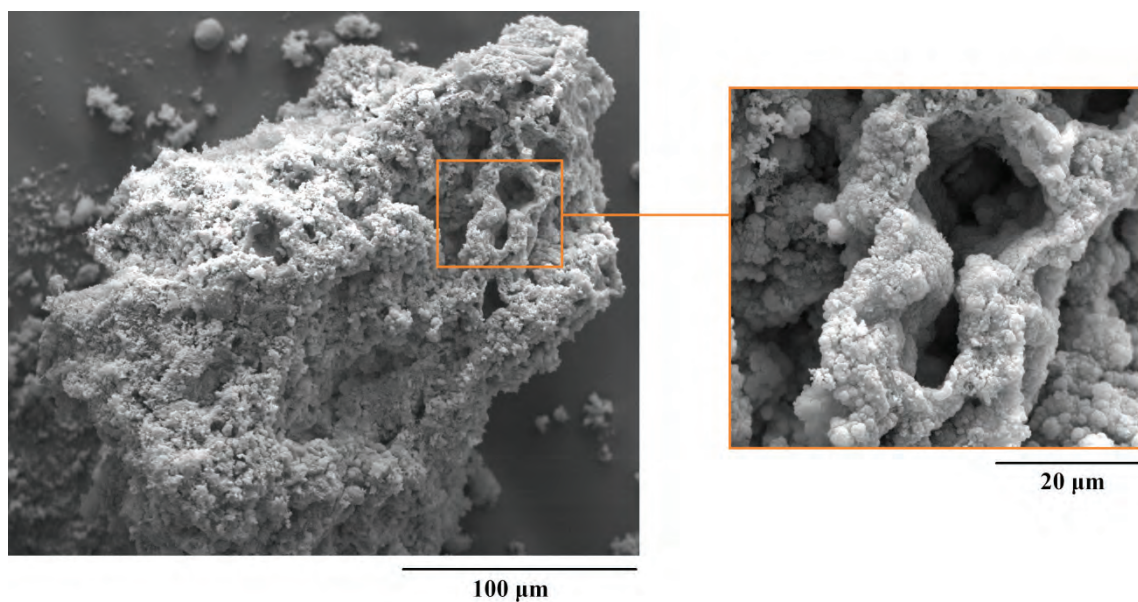
با توجه به شکل (۳) مشاهده می‌شود که در دمای ۵۵۰ °C عمده فرایند اکسیداسیون انجام می‌شود، به گونه‌ای که با افزایش دما تا ۵۷۵ °C تفاوت چندانی در الگوی پراش رخ نمی‌دهد. علت این موضوع می‌تواند به گرمازا بودن این فرایند مرتبط باشد. به عبارت دیگر با شروع و پیشرفت این واکنش تا دمای ۵۵۰ °C، به دلیل آزاد شدن گرمای ناشی از اکسیداسیون تا این مرحله، فرایند اکسیداسیون به صورت خود پیشرونده بدون نیاز به دماهای بالاتر کوره پیش می‌رود. برای مقایسه و بررسی بهتر تغییرات شکل ظاهری ذرات در حین اکسیداسیون، تصویر SEM از ذرات اولیه مورد استفاده در دو بزرگنمایی در شکل (۴) نشان داده شده است. شکل (۵) تصویر SEM نمونه حرارت‌دیده تا دمای ۴۷۵ °C را نشان می‌دهد. این دما بالاتر از دمای ذوب یوتکتیک فاز  $Al_{12}Mg_{17}$



شکل ۴. تصاویر SEM با دو بزرگنمایی متفاوت از سطح نمونه اولیه پودر آلیاژی منیزیم-آلومینیم (Mg-0.15Al).



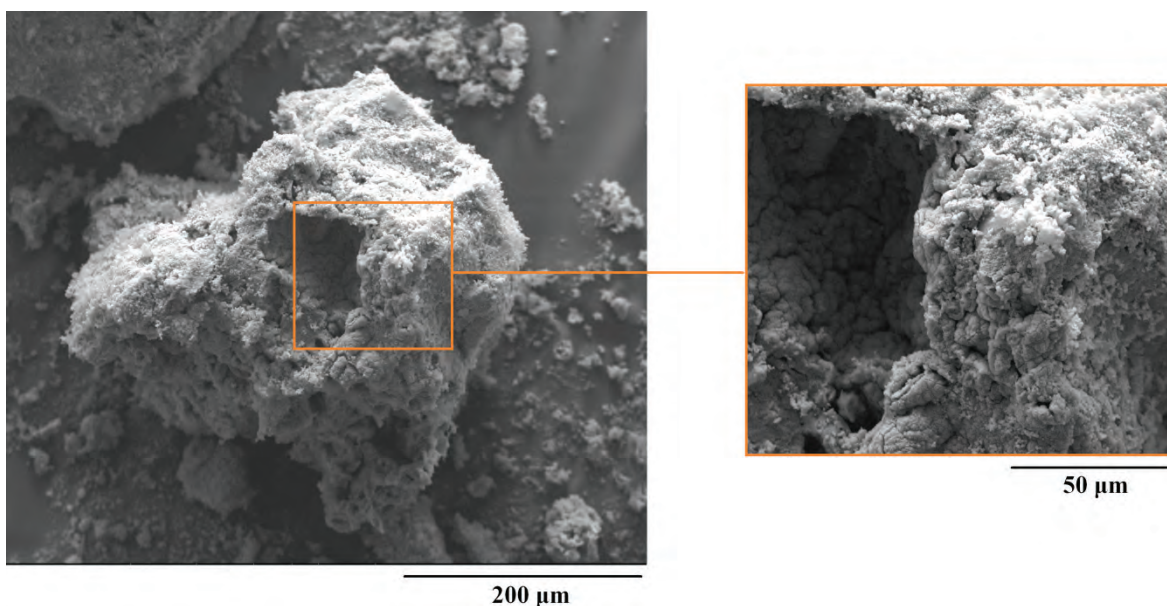
شکل ۵. تصاویر SEM با دو بزرگنمایی متفاوت از سطح نمونه پودر آلیاژی منیزیم-آلومینیم (Mg-0.15Al) حرارت‌دیده تا دمای °C ۴۷۵.



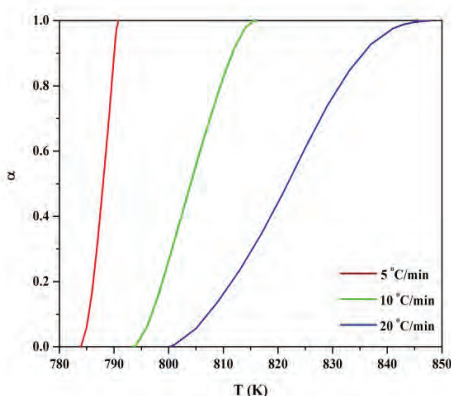
شکل ۶. تصاویر SEM با دو بزرگنمایی متفاوت از نمونه پودر آلیاژی منیزیم-آلومینیم (Mg-0.15Al) حرارت‌دیده تا دمای °C ۵۵۰.

پودری حرارت‌دهی شده تا دمای °C ۵۵۰ به طور کامل انجام شده است که این موضوع در الگوهای پراش پرتو ایکس ارائه شده در شکل (۳) نیز تایید می‌شود. همانگونه که ذکر گردید علت این موضوع به گرمازا بودن شدید این واکنش برمی‌گردد. در واقع با آغاز واکنش و پیشرفت بخشی از آن تا محدوده دمایی °C ۵۵۰، حرارت آزاد شده ناشی از آن واکنش را از هر گونه منبع حرارتی خارجی بی‌نیاز می‌کند و لذا در همین شرایط نیز واکنش تا انتها به پیش می‌رود. به منظور تعیین سه متغیر اصلی سینتیکی شامل انرژی

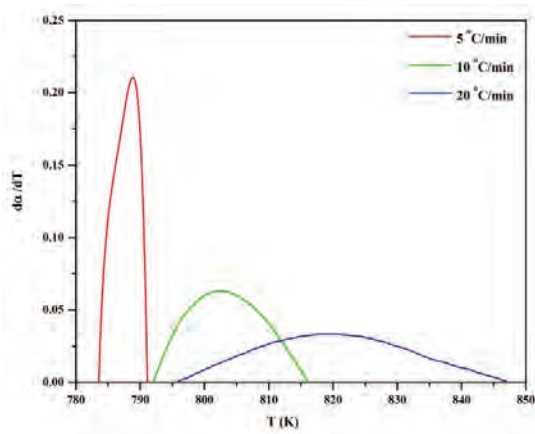
انتظار می‌رود فرایند اکسیداسیون آغاز شود که این موضوع به خوبی در تصاویر ریزساختاری ارائه شده در شکل (۶) مشاهده می‌شود. حضور فازهای اکسیدی بر روی سطح ذرات و از سوی دیگر تلاشی شدن ذرات حرارت‌دهی شده تا این محدوده دمایی، انجام فرایند اکسیداسیون را تایید می‌کند. در شکل (۷) نیز تصاویر SEM مربوط به نمونه پودری حرارت‌دهی شده تا دمای °C ۵۷۵ ارائه شده است که همانگونه که مشاهده می‌شود تغییر چندانی با تصاویر ارائه شده در شکل (۶) ندارد و این بدان معناست که این فرایند اکسیداسیون در نمونه



شکل ۷. تصاویر SEM با دو بزرگنمایی متفاوت از نمونه پودر آلایژی منیزیم-آلومینیم (Mg-0.15Al) حرارت دیده تا دمای ۷۵۵ °C.



شکل ۸. منحنی‌های کسر انجام واکنش بر حسب درجه حرارت در سه نرخ حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و ۲۰ °C/min محاسبه شده بر اساس منحنی‌های شکل (۱).



شکل ۹. منحنی‌های  $d\alpha/dT$  بر حسب درجه حرارت در سه نرخ حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و ۲۰ °C/min محاسبه شده بر اساس منحنی‌های شکل (۸).

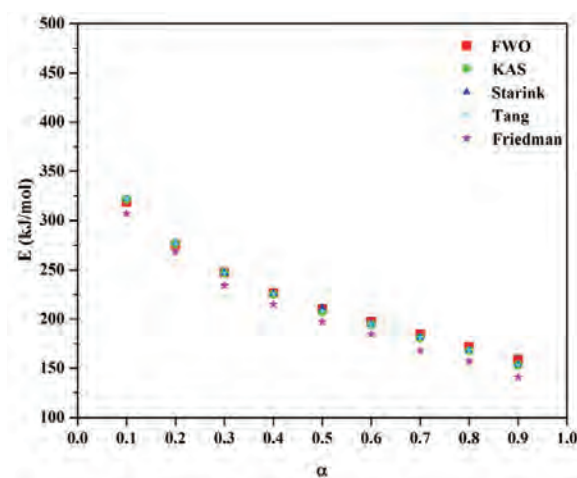
اکتیواسیون، فاکتور پیش‌نمایی و مدل واکنش برای این فرایند پودر آلایژی Mg-0.15Al، ابتدا با استفاده از منحنی‌های DSC ارائه شده در شکل (۱) کسر انجام واکنش ( $\alpha$ ) در سه نرخ حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و ۲۰ °C/min برای پیک اکسیداسیون پودر آلایژی Mg-0.15Al محاسبه شد. منحنی‌های کسر انجام واکنش بر حسب درجه حرارت برای سه نرخ حرارت‌دهی در شکل (۸) ارائه شده است. با استفاده از شکل (۸)، دما در هر کسر انجام واکنش مشخص برای نرخ‌های حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و ۲۰ °C/min به دست می‌آید. سپس با جایگذاری دما و نرخ حرارت‌دهی در معادلات مربوط به روش‌های هم‌تبدیلی انتگرالی FWO، KAS، استارینک و تانگ (جدول (۲)) و رسم منحنی سمت چپ این معادلات بر حسب  $1/T$  مقدار انرژی فعالسازی در همان کسر انجام واکنش از روی شیب نمودارهای رسم شده به دست آمد. برای محاسبه انرژی فعالسازی از روش هم‌تبدیلی دیفرانسیلی فریدمن نیز ابتدا مقادیر مشتق کسر انجام واکنش بر حسب دما ( $d\alpha/dT$ ) محاسبه شده و سپس منحنی‌های  $d\alpha/dT$  بر حسب دما برای نرخ‌های حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و ۲۰ °C/min مطابق شکل (۹) رسم می‌شوند. در ادامه با جایگذاری مقادیر  $d\alpha/dT$  و نرخ حرارت‌دهی در معادله مربوط به روش فریدمن (معادله (۲)) و رسم سمت چپ این معادله بر حسب  $1/T$ ، مقدار انرژی فعالسازی در همان کسر انجام واکنش از روی شیب نمودار رسم شده به دست آمده است.

نمودار تغییرات مقادیر انرژی فعالسازی حاصل از روش‌های هم‌تبدیلی بر حسب کسر انجام واکنش نیز در شکل (۱۰) نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل مشاهده می‌شود، مقادیر انرژی فعالسازی به دست آمده از



این دو پارامتر مهم سینتیکی، از محل برخورد بین منحنی‌های خطی IKP در سرعت‌های مختلف به دست می‌آیند. به عبارت دیگر اگر چنانچه واکنش مورد بررسی ساده باشد و دارای انرژی اکتیواسیون ثابت باشد با رسم منحنی‌های خطی  $\ln A$  بر حسب انرژی فعالسازی می‌توان انرژی اکتیواسیون و فاکتور پیش‌نمایی را برای آن واکنش به دست آورد. به عبارت دیگر هر گاه هدف از استفاده از روش‌های هم‌تبدیلی یا IKP تعیین انرژی فعالسازی باشد حتما باید توجه داشت که نه تنها واکنش در هر سرعت حرارت‌دهی مکانیزم ثابتی داشته باشد، بلکه در تمام سرعت‌های حرارت‌دهی مورد بررسی نیز کماتان واکنش از یک مکانیزم پیروی کند [۲۵]. در این شرایط تمام منحنی‌های خطی مربوط به سرعت‌های حرارت‌دهی مختلف در یک نقطه یکدیگر را قطع خواهند کرد که این نقطه انرژی فعالسازی و ضریب پیش‌نمایی واکنش را نشان می‌دهد و علاوه بر آن مکانیزمی که این مقادیر با استفاده از آن به دست آمده است به عنوان مکانیزم واکنش معرفی می‌شود [۳۴، ۳۵]. اما در مورد واکنش‌هایی که با توجه به نتایج روش‌های هم‌تبدیلی پیچیده بودن آنها اثبات شده است از روش IKP نیز تنها جهت تایید پیچیده بودن واکنش استفاده می‌شود. در این واکنش‌ها در هنگام استفاده از روش IKP، منحنی‌های خطی در سرعت‌های حرارت‌دهی مختلف در یک نقطه منحصر به فرد با یکدیگر برخورد نمی‌کنند و لذا انرژی فعالسازی و فاکتور پیش‌نمایی نیز نمی‌توان برای آنها ارائه نمود. در این شرایط تنها پیچیده بودن واکنش را می‌توان نتیجه‌گیری نمود. در واکنش مورد بررسی در این مطالعه نیز چنین شرایطی مشاهده می‌شود.

به منظور تعیین دقیق مکانیزم این فرایند نیاز به روش‌های انطباقی مستقیم وجود دارد. در روش انطباقی مستقیم ابتدا مقادیر  $f(\alpha)$  تجربی در نرخ‌های حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و  $20^\circ\text{C}/\text{min}$

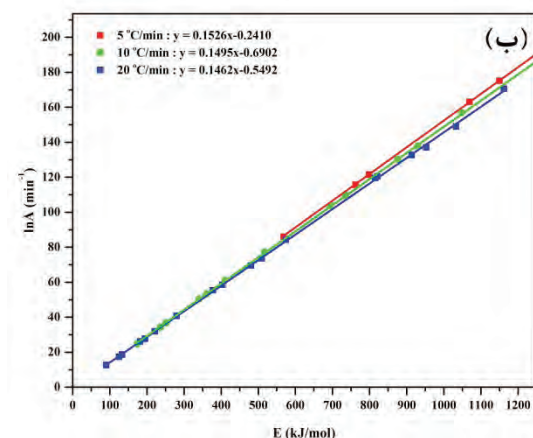
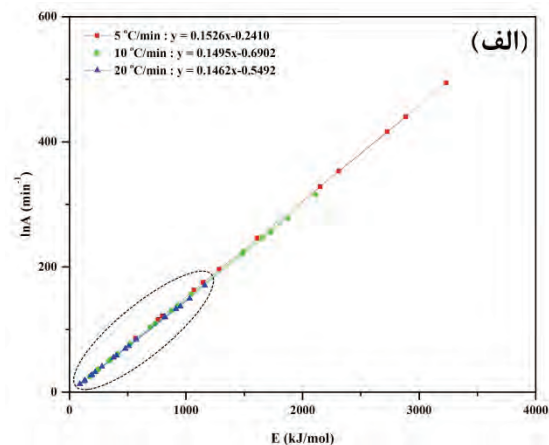


شکل ۱۰. تغییرات انرژی فعالسازی بر حسب کسر انجام واکنش فرایند اکسیداسیون پودر آلایزی منیزیم-آلومینیم (Mg-0.15Al) به دست آمده از روش‌های هم‌تبدیلی.

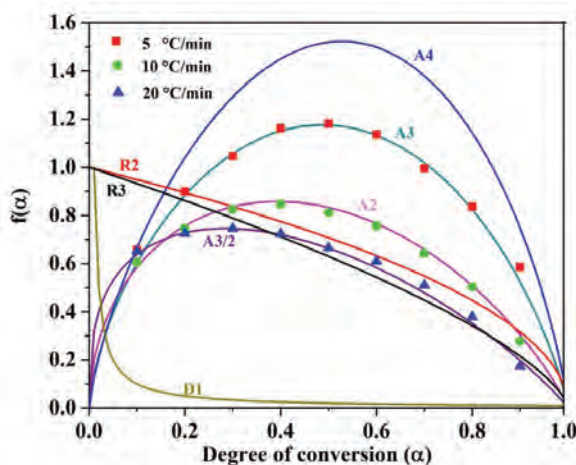
روش‌های هم‌تبدیلی انتگرالی با مقادیر به دست آمده از روش هم‌تبدیلی دیفرانسیلی فریدمن تطابق خوبی دارد. علاوه بر این موضوع، نتایج ارائه شده در شکل (۱۰)، وابستگی شدید انرژی فعالسازی به کسر انجام واکنش را نیز نشان می‌دهد، به طوری که انرژی فعالسازی در  $\alpha=0/1$  با مقدار متوسط  $317 \text{ kJ/mol}$  تا مقدار  $151 \text{ kJ/mol}$  در  $\alpha=0/9$  تغییر می‌کند که منجر به کاهش ۴۷٪ مقدار انرژی فعالسازی با پیشرفت واکنش می‌شود. این کاهش انرژی فعالسازی نشان دهنده تغییر مکانیزم واکنش اکسیداسیون پودر آلایزی منیزیم-آلومینیم (Mg-0.15Al) می‌باشد. البته لازم به ذکر است که علت این موضوع می‌تواند ناشی از تغییر مکانیزم واکنش با پیشرفت واکنش نیز باشد که تعیین دلیل دقیق این موضوع نیاز به بکارگیری روش‌های انطباقی دارد. ذکر این نکته حائز اهمیت است که روش‌های هم‌تبدیلی با هدف تعیین ساده یا پیچیده بودن واکنش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند و تنها در صورت ساده بودن واکنش، قابلیت تعیین انرژی فعالسازی را نیز دارند [۲۵]. در این موارد میانگین انرژی‌های فعالسازی به دست آمده برای  $\alpha$ های مختلف، به عنوان انرژی فعالسازی واکنش معرفی می‌گردد، اما باید توجه داشت که در مورد واکنش‌های پیچیده، امکان ارائه میانگین انرژی‌های فعالسازی وجود ندارد و لذا در این موارد، از این روش تنها برای تعیین ساده یا پیچیده بودن واکنش استفاده می‌شود. به عبارت دیگر هر گاه هدف از استفاده از روش‌های هم‌تبدیلی، تعیین انرژی فعالسازی باشد، دامنه نوسان انرژی فعالسازی در طول پیشرفت واکنش نباید از ۲۰٪ تجاوز کند [۲۵]. در این مطالعه نیز نتایج حاصل از روش هم‌تبدیلی نشان می‌دهد که واکنش فوق یک واکنش پیچیده است.

همانگونه که ذکر گردید با استفاده از روش‌های هم‌تبدیلی تنها می‌توان مقادیر انرژی فعالسازی را به دست آورد، در حالی که برای تعیین فاکتور پیش‌نمایی (A) و مکانیزم واکنش  $f(\alpha)$  یا  $g(\alpha)$  باید از روش‌های انطباقی استفاده نمود. بدین منظور با بکارگیری معادله کوتر-درفن (معادله (۴))، برای برخی از مدل‌های رایج سینتیکی در هر نرخ حرارت‌دهی مقادیر E و  $\ln A$  محاسبه می‌شوند. شکل (۱۱) نقاط و خطوط رسم شده برای مقادیر E و  $\ln A$  برای نرخ‌های حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، خطوط رسم شده در هیچ نقطه یکدیگر را قطع نمی‌کنند که بیانگر عدم وجود یک مقدار انرژی فعالسازی ثابت برای اکسیداسیون پودر آلایزی Mg-0.15Al در سه نرخ حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  می‌باشد. بنابراین نتایج به دست آمده از روش‌های هم‌تبدیلی مبنی بر تغییر انرژی فعالسازی با نتایج حاصل از روش انطباقی غیر مستقیم مبنی بر عدم برخورد خطوط مربوط به سه نرخ حرارت‌دهی در یک نقطه کاملاً با یکدیگر مطابقت دارند. به عبارت دیگر یکی از مهم‌ترین اهداف استفاده از روش IKP تعیین  $A_{inv}$  و  $E_{inv}$  است و

A2 و A3/2 مطابقت می‌کند. بنابراین فرایند اکسیداسیون این پودر آلیاژی در تمام نرخ‌های حرارت‌دهی مورد بررسی از مدل اورامی-ایروفیو پیروی می‌کند. این نکته حائز اهمیت است که در مدل اورامی-ایروفیو ضرایب ۱، ۲، ۳ و ۴ برای زمانی است که سرعت رشد جوانه توسط فصل مشترک کنترل می‌شود اما ضرایب ۰/۵، ۱/۵ و ۲/۵ نشان می‌دهد فرایند جوانه‌زنی و رشد تحت کنترل نفوذ است [۳۹]. این موضوع به خوبی با نتایج حاصل از این پژوهش نیز همخوانی دارد به گونه‌ای که در نرخ‌های حرارت‌دهی پایین مکانیزم جوانه‌زنی و رشد توسط نفوذ کنترل می‌شود، در حالیکه با افزایش سرعت حرارت‌دهی نفوذ به عنوان عامل تعیین‌کننده سرعت واکنش را کنترل می‌کند از همین رو انرژی اکتیواسیون نیز در محدوده مشخصی در حال تغییر است. از سوی دیگر نتایج حاصل از این بخش به خوبی دلیل تغییر انرژی‌های فعالسازی به دست آمده با استفاده از روش‌های هم‌تبدیلی را در مقادیر مختلف کسر انجام واکنش نشان می‌دهد. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که انرژی فعالسازی فرایند اکسیداسیون پودر آلیاژی منیزیم-آلومینیم با انرژی فعالسازی مربوط به فرایند اکسیداسیون پودر آلومینیم ( $160 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [۳، ۴] و منیزیم ( $148 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [۴۰] تفاوت چندانی ندارد و در این شرایط برخلاف پودر آلومینیم فرایند بطور کامل به پیش می‌رود به گونه‌ای که بعد از اکسیداسیون هیچ اثری از مواد اولیه در بین محصولات اکسیدی مشاهده نمی‌شود.



شکل ۱۱. الف) نقاط و خطوط رسم شده برای سه نرخ حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و ۲۰ °C/min با استفاده از روش IKP مربوط به اکسیداسیون پودر آلیاژی منیزیم-آلومینیم (Mg-0.15Al) و (ب) تصویر بزرگ شده از منطقه مشخص شده شکل الف).



شکل ۱۲. منحنی‌های  $f(\alpha)$  آزمایشگاهی و تئوری بر حسب  $\alpha$  برای اکسیداسیون پودر آلیاژی منیزیم-آلومینیم (Mg-0.15Al).

#### ۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش سعی شد تا سینتیک فرایند اکسیداسیون پودر آلیاژی Mg-0.15Al تحت شرایط حرارت‌دهی غیر هم‌دما مورد بررسی قرار گیرد. نتایج حاصل نشان داد که فرایند اکسیداسیون پودر آلیاژی آلومینیم-منیزیم در یک مرحله و در محدوده دمایی  $575-510 \text{ }^\circ\text{C}$  انجام می‌شود. به گونه‌ای که

با استفاده از معادله (۵) به دست می‌آیند. البته باید توجه داشت که با توجه به پیچیده بودن واکنش مورد بررسی و به دلیل تغییرات زیاد انرژی فعالسازی در کسرهای مختلف، عملاً امکان ارائه انرژی فعالسازی میانگین وجود ندارد و لذا در این شرایط برای هر کسر مشخص از واکنش ( $\alpha$ )، از انرژی فعالسازی همان کسر (انرژی فعالسازی موضعی) باید استفاده شود و بر این اساس مقالات متعددی [۳۶-۳۸] نیز با هدف بررسی سینتیک واکنش‌های پیچیده از این روش استفاده کرده‌اند. همانگونه که اشاره گردید در این روش در هر نرخ حرارت‌دهی، مقادیر  $f(\alpha)$  آزمایشگاهی محاسبه شده بر حسب  $\alpha$  رسم و با منحنی‌های  $f(\alpha)$  تئوری مقایسه می‌شوند. مدلی که بیشترین تطابق را با  $f(\alpha)$  آزمایشگاهی رسم شده دارد به عنوان مدل سینتیکی واکنش در آن نرخ حرارت‌دهی تعیین می‌گردد. نتایج این مقایسه در شکل (۱۲) نشان داده شده است. همانگونه که در این شکل مشاهده می‌شود فرایند اکسیداسیون پودر آلیاژی Mg-0.15Al در نرخ‌های حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و ۲۰ °C/min به ترتیب با مدل‌های A3،

## References

- [1] Shoshin, Y.L., Mudryy, R.S., Dreizin, E.L., "Preparation and characterization of energetic Al-Mg mechanical alloy powders", *Combustion and Flame*, Vol. 128, pp. 259-269, 2002.
- [2] Schoenitz, M., Dreizin, E.L., "Structure and properties of Al-Mg mechanical alloys", *Journal of Materials Research*, Vol. 18, pp. 1827-1836, 2003.
- [3] Hasani, S., Panjepour, M., Shamanian, M., "Non-isothermal kinetic analysis of oxidation of pure aluminum powder particles", *Oxidation of Metals*, Vol. 81, pp. 299-313, 2014.
- [4] Hasani, S., Panjepour, M., Shamanian, M., "The oxidation mechanism of pure aluminum powder particles", *Oxidation of Metals*, Vol. 78, pp. 179-195, 2012.
- [5] Hasani, S., Soleymani, A.P., Panjepour, M., Ghaei, A., "A tension analysis during oxidation of pure aluminum powder particles: Non-isothermal condition", *Oxidation of Metals*, Vol. 82, pp. 209-224, 2014.
- [6] Aly, Y., Hoffman, V.K., Schoenitz, M., Dreizin, E.L., "Reactive, mechanically alloyed Al-Mg powders with customized particle sizes and compositions", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 30, pp. 96-104, 2014.
- [7] Karimpour, M., Eatezadi, S.R., Hasani, S., Ghaei, A., "The oxidation mechanism of pure magnesium powder particles: a mathematical approach", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 50, pp. 1597-1607, 2019.
- [8] Zou, H., Li, L., Cai, S., "Effect of magnesium-rich phase on oxidation properties of atomized aluminum-magnesium powders", *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 32, pp. 32-37, 2016.
- [9] Huang, H.-T., Zou, M.-S., Guo, X.-Y., Yang, R.-J., Li, Y.-K., Jiang, E.-Z., Li, Z.-S., "Study of different Al/Mg powders in hydroreactive fuel propellant used for water ramjet", *Journal of Energetic Materials*, Vol. 32, pp. S83-S93, 2014.
- [10] Bergthorson, J.M., Goroshin, S., Soo, M.J., Julien, P., Palecka, J., Frost, D.L., Jarvis, D.J., "Direct combustion of recyclable metal fuels for zero-carbon heat and power", *Applied Energy*, Vol. 160, pp. 368-382, 2015.
- [11] Garra, P., Leyssens, G., Allgaier, O., Schönnenbeck, C., Tschamber, V., Brilhac, J.-F., Tahtouh, T., Guézet, O., et al., "Magnesium/air combustion at pilot scale and subsequent PM and NO<sub>x</sub> emissions", *Applied Energy*, Vol. 189, pp. 578-587, 2017.
- [12] Friedman, R., Maček, A., "Ignition and combustion of aluminum particles in hot ambient gases", *Combustion and Flame*, Vol. 6, pp. 9-19, 1962.
- [13] Wang, S., Corcoran, A.L., Dreizin, E.L., "Combustion of magnesium powders in products of an air/acetylene flame", *Combustion and Flame*, Vol. 162, pp. 1316-1325, 2015.
- [14] Julien, P., Whiteley, S., Soo, M., Goroshin, S., Frost, D.L., Bergthorson, J.M., "Flame speed measurements in aluminum suspensions using a counterflow burner", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 36, pp. 2291-2298, 2017.
- [15] Lomba, R., Bernard, S., Gillard, P., Mounaïm-Rousselle, C., Halter, F., Chauveau, C., Tahtouh, T., Guézet, O., "Comparison of combustion characteristics of magnesium and aluminum powders", *Combustion Science and Technology*, Vol. 188, pp. 1857-1877, 2016.
- [16] Gol'dshleger, U.I., 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.

با افزایش دما تا محدوده °C ۵۰۰ به تدریج پیک‌های اکسید منیزیم (MgO) و فاز اسپینل (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) تشکیل شدند و با رسیدن دما به محدوده °C ۵۵۰ واکنش به صورت خود پیش‌رونده تا پایان اکسیداسیون انجام شد. نتایج بررسی‌های سینتیکی حاصل از روش‌های هم‌تبدیلی و انطباقی به خوبی در تطابق با یکدیگر بودند و نشان دادند که انرژی فعالسازی وابستگی شدیدی به کسر انجام واکنش دارد، به طوری که انرژی فعالسازی در ابتدای واکنش با مقدار ۳۱۷ kJ/mol تا مقدار ۱۵۱ kJ/mol در پایان فرایند تغییر می‌کند. همچنین با استفاده از روش‌های انطباقی می‌توان نتیجه گرفت که فرایند اکسیداسیون پودر آلیاژی Mg-0.15Al در نرخ‌های حرارت‌دهی ۵، ۱۰ و ۲۰ °C/min به ترتیب با مدل‌های A<sub>۳</sub>، A<sub>۲</sub> و A<sub>۳</sub>/A<sub>۳</sub> تطابق دارد. بنابراین فرایند اکسیداسیون در تمام نرخ‌های حرارت‌دهی مورد بررسی از مدل اورامی-ایروفیو پیروی می‌کند و لذا تحت کنترل جوانه‌زنی و رشد است. همچنین نتایج بررسی‌ها نشان داد که سینتیک فرایند اکسیداسیون پودر آلیاژی Mg-0.15Al به شدت وابسته به نرخ حرارت‌دهی است.

## تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از جناب 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 به دلیل همراهی جهت تامین مواد اولیه مورد نیاز برای این پژوهش به جای می‌آورند.

- [17] Markstein, G.H., "Magnesium-oxygen dilute diffusion flame", Symposium (International) on Combustion, Vol. 9, pp. 137-147, 1963.
- [18] Scudino, S., Sakaliyska, M., Surreddi, K.B., Eckert, J., "Mechanical alloying and milling of Al-Mg alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 483, pp. 2-7, 2009.
- [19] Nie, H., Schoenitz, M., Dreizin, E.L., "Oxidation of differently prepared Al-Mg alloy powders in oxygen", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 685, pp. 402-410, 2016.
- [20] Lumley, R.N., Sercombe, T.B., Schaffer, G.M., "Surface oxide and the role of magnesium during the sintering of aluminum", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30, pp. 457-463, 1999.
- [21] Schoenitz, M., Dreizin, E.L., "Oxidation processes and phase changes in metastable Al-Mg alloys", Journal of Propulsion and Power, Vol. 20, pp. 1064-1068, 2004.
- [22] Khawam, A., Flanagan, D.R., "Basics and Applications of Solid-State Kinetics: A Pharmaceutical Perspective", Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 95, pp. 472-498, 2006.
- [23] Vyazovkin, S., Sbirrazzuoli, N., "Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers", Macromolecular Rapid Communications, Vol. 27, pp. 1515-1532, 2006.
- [24] Vyazovkin, S., Chrissafis, K., Di Lorenzo, M.L., Koga, N., Pijolat, M., Roduit, B., Sbirrazzuoli, N., Suñol, J.J., "ICTAC kinetics committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations", Thermochemica Acta, Vol. 590, pp. 1-23, 2014.
- [25] Vyazovkin, S., Burnham, A.K., Criado, J.M., Pérez-Maqueda, L.A., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N., "ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data", Thermochemica Acta, Vol. 520, pp. 1-19, 2011.
- [26] 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.
- [27] Starink, M., "The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods", Thermochemica Acta, Vol. 404, pp. 163-176, 2003.
- [28] Jaafari, Z., Seifoddini, A., Hasani, S., Rezaei-Shahreza, P., "Kinetic analysis of crystallization process in [(Fe<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>)<sub>77</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>9</sub>C<sub>7.5</sub>B<sub>1.5</sub>]<sub>100-x</sub>Cu<sub>x</sub> (x = 0.1 at.%) BMG", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 134, pp. 1565-1574, 2018.
- [29] Rezaei-Shahreza, P., Seifoddini, A., Hasani, S., "Non-isothermal kinetic analysis of nano-crystallization process in (Fe<sub>41</sub>Co<sub>7</sub>Cr<sub>15</sub>Mo<sub>14</sub>Y<sub>2</sub>C<sub>15</sub>)<sub>94</sub>B<sub>6</sub> amorphous alloy", Thermochemica Acta, Vol. 652, pp. 119-125, 2017.
- [30] Ansariniya, M., Seifoddini, A., Hasani, S., "(Fe<sub>0.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>)<sub>77</sub>Mo<sub>5</sub>P<sub>9</sub>C<sub>7.5</sub>B<sub>1.5</sub> bulk metallic glass matrix composite produced by partial crystallization: The non-isothermal kinetic analysis", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 763, pp. 606-612, 2018.
- [31] Rajabi, A., Mashreghi, A.R., Hasani, S., "Non-isothermal kinetic analysis of high temperature oxidation of Ti-6Al-4V alloy", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 815, pp. 151948, 2020.
- [32] Khawam, A., Flanagan, D.R., "Solid-State Kinetic Models: Basics and Mathematical Fundamentals", The Journal of Physical Chemistry B, Vol. 110, pp. 17315-17328, 2006.
- [33] Málek, J., "The kinetic analysis of non-isothermal data", Thermochemica Acta, Vol. 200, pp. 257-269, 1992.
- [34] Budrugaec, P., Criado, J.M., Gotor, F.J., Malek, J., Pérez-Maqueda, L.A., Segal, E., "On the evaluation of the nonisothermal kinetic parameters of (GeS<sub>2</sub>)<sub>0.3</sub>(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>0.7</sub> crystallization using the IKP method", International Journal of Chemical Kinetics, Vol. 36, pp. 309-315, 2004.
- [35] Hasani, S., Rezaei-Shahreza, P., Seifoddini, A., "The effect of Cu minor addition on the non-isothermal kinetic of nano-crystallites formation in Fe<sub>41</sub>Co<sub>7</sub>Cr<sub>15</sub>Mo<sub>14</sub>Y<sub>2</sub>C<sub>15</sub>B<sub>6</sub> BMG", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020.
- [36] Joraid, A.A., Abu-Sehly, A.A., El-Oyoun, M.A., Alamri, S.N., "Nonisothermal crystallization kinetics of amorphous Te<sub>51.3</sub>As<sub>45.7</sub>Cu<sub>3</sub>", Thermochemica Acta, Vol. 470, pp. 98-104, 2008.
- [37] Lu, X., Li, H., Xiao, P., Wu, R., Li, D., "The kinetic analysis of the non-isothermal crystallization process of (Zr<sub>46</sub>Cu<sub>42</sub>Al<sub>7</sub>Y<sub>5</sub>)<sub>95</sub>Be<sub>5</sub> metallic glass", Thermochemica Acta, Vol. 570, pp. 27-32, 2013.
- [38] Janković, B., Adnadić, B., Jovanović, J., "Application of model-fitting and model-free kinetics to the study of non-isothermal dehydration of equilibrium swollen poly (acrylic acid) hydrogel: Thermogravimetric analysis", Thermochemica Acta, Vol. 452, pp. 106-115, 2007.
- [39] Vrandečić, N.S., Erceg, M., Jakić, M., Klarić, I., "Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight", Thermochemica Acta, Vol. 498, pp. 71-80, 2010.
- [40] Chunmiao, Y., Lifu, Y., Chang, L., Gang, L., Shengjun, Z., "Thermal analysis of magnesium reactions with nitrogen/oxygen gas mixtures", Journal of Hazardous Materials, Vol. 260, pp. 707-714, 2013.