

## استفاده از روش DTA-XRD جهت تعیین محدوده خود به خودی فرآیند KRH جهت تولید $\gamma$ -TiAl

علیرضا کمالی<sup>۱\*</sup>، سید محمد مهدی هادوی<sup>۲</sup> و حکمت رضوی زاده<sup>۳</sup>

۱- تهران - نارمک - دانشگاه علم و صنعت ایران - دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

۲- تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

### چکیده

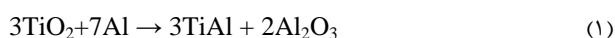
فرآیند KRH یک روش جدید جهت تولید ترکیب بین فلزی آلومیناید تیتانیم بر مبنای یک فرآیند پیچیده سنتز احتراقی میان مواد اولیه شامل  $Ca$ ،  $Al$ ،  $TiO_2$  و  $KClO_4$  می باشد. در این مقاله با استفاده از سنجش دما در محفظه واکنش و همچنین استفاده از تجزیه های DTA و XRD پدیده های روی داده در محدوده های مختلف دمایی بررسی و محدوده ای از دما که فرآیند دارای رفتار خود به خودی می باشد، مشخص شده است. واکنش میان ماده پراثرژی  $KClO_4$  و  $Ca$  منجر به اشتعال فرآیند و آغاز حالت خودپیش روندگی می شود.

واژه های کلیدی: فرآیند KRH، سنتز احتراقی، آلومیناید تیتانیم، محدوده خود به خودی، دمای احتراق

### ۱. مقدمه

فرآیند سنتز احتراقی<sup>۱</sup> نخستین بار تحت عنوان فرآیند آلومینوترمیک برای احیاء فلزات از اکسید آنها بوسیله آلومینیم اجرا شد [۱]. ویژگی این فرآیند گرمای زیاد آزاد شده در خلال فرآیند است [۲]. امروزه این فرآیند مفهوم بسیار وسیع تری یافته و روش شناخته شده ای برای تولید فلزات [۳]، سرامیک ها [۴] و همچنین ترکیب های بین فلزی [۵-۷] هستند. ترکیب بین فلزی آلومیناید تیتانیم (TiAl) که در توسعه ادوات هوایی از نقش حائز اهمیتی برخوردار می باشد [۸-۹]، به روش سنتز احتراقی قابل

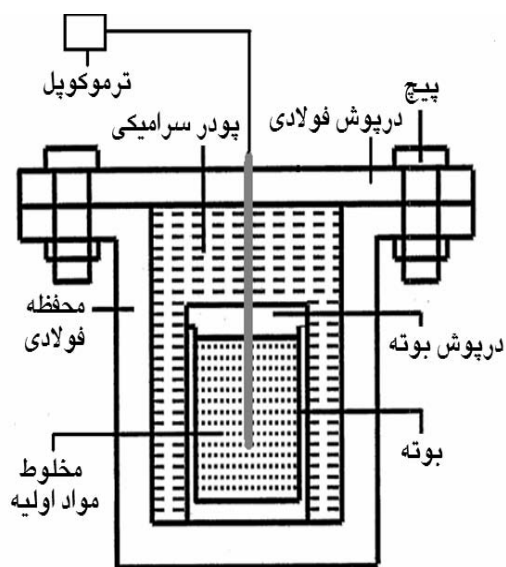
تولید است. در این روش از پودر عنصری تیتانیم و آلومینیم استفاده می شود [۱۰]. همچنین پودر کامپوزیتی آلومیناید تیتانیم-آلومینا بوسیله واکنش آلومینوترمیک<sup>۲</sup> زیر تولید شده است [۱۱]:



اخیراً یک روش جدید بر مبنای واکنش زیر موسوم به فرآیند KRH<sup>۳</sup> جهت تولید شمش غیر کامپوزیتی آلومیناید تیتانیم از  $TiO_2$  ابداع شده است [۱۲]:

2- Aluminothermic Reaction  
3- Kamali-Razavizadeh-Hadavi  
\* Email: alirezakam@yahoo.com

1- Combustion Synthesis



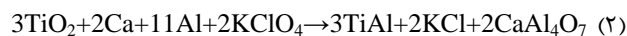
شکل ۱- محفظه واکنش

### ۲-۳- روش کار

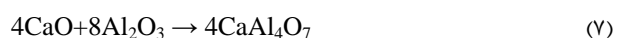
در فرآیند KRH جهت تولید  $\gamma$ -TiAl، مواد اولیه  $\text{TiO}_2$  (۲۴۰ گرم) و  $\text{Al}$  (۲۹۷ گرم) و  $\text{Ca}$  (۸۰ گرم) و  $\text{KClO}_4$  (۲۷۷ گرم) با یکدیگر مخلوط شده و در داخل یک بوته از جنس آلومینا با خلوص ۹۹/۵ درصد ریخته و کوبیده می شود. پس از گذاشتن در پوش بر روی بوته فاصله بین بوته و محفظه با یک پودر سرامیکی نظیر آلومینا پر شده و سپس درب محفظه واکنش (شکل (۱)) از محل فلنج به بدنه پیچ می گردد. محفظه واکنش در داخل یک کوره درب از بالا قرار می گیرد. جزئیات بیشتر این فرآیند که به فرآیند KRH موسوم است در مرجع [۱۲] تشریح شده است. جهت شناسایی دمای واکنش های انجام شده از تجزیه گرمایی تفاضلی<sup>۳</sup> با استفاده از یک دستگاه DTA تحت جریانی از گاز آرگون با خلوص آزمایشگاهی با نرخ حرارت دهی  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  استفاده شد.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  به عنوان ماده مرجع موجود در دستگاه انتخاب شد. جهت شناسایی نوع واکنش، مواد خروجی از دستگاه DTA تحت تجزیه فازی قرار گرفت. تجزیه فازی مواد با استفاده از تکنیک پراش اشعه ایکس و با استفاده از یک دستگاه XRD مجهز به آند مسی با قدرت  $40\text{ kV}$  و  $30\text{ mA}$  انجام شد.

### ۳. یافته ها

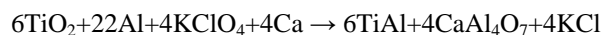
محصول بدست آمده از فرآیند KRH در شکل (۲) مشاهده می شود. این محصول شامل ترکیب بین فلزی  $\text{TiAl}$  و سرباره  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  است.



محصولات این فرآیند شامل ترکیب بین فلزی آلومیناید تیتانیوم ( $\text{TiAl}$ ) و گروزیت<sup>۱</sup> ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ) بصورت دو فاز جداگانه است [۱۳]. مراحل انجام فرآیند فوق به صورت زیر پیشنهاد شده است [۱۴]:



واکنش کلی: (۸)



جهت انجام واکنش فوق بایستی مواد اولیه تا دمای آغاز واکنش خود به خودی گرمادهی شوند. بنابراین شناسایی محدوده دمای خود به خودی فرآیند فوق حائز اهمیت است. در این تحقیق این محدوده به کمک تجزیه DTA و XRD مشخص شده است.

### ۲. مواد و روش تحقیق

#### ۲-۱- مواد

مواد اولیه  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{Al}$  و  $\text{KClO}_4$  بصورت پودر و در اندازه ذرات کوچکتر از  $10\ \mu\text{m}$  همگی با خلوص بالاتر از ۹۹/۹٪ و کلسیم نیز به شکل گرانول با درجه خلوص بالاتر از ۹۹/۹٪ همگی از شرکت مرک تهیه شدند. جهت انجام فرآیند از یک محفظه واکنش از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶ به قطر داخلی ۱۵ و ارتفاع ۲۵cm استفاده شد.

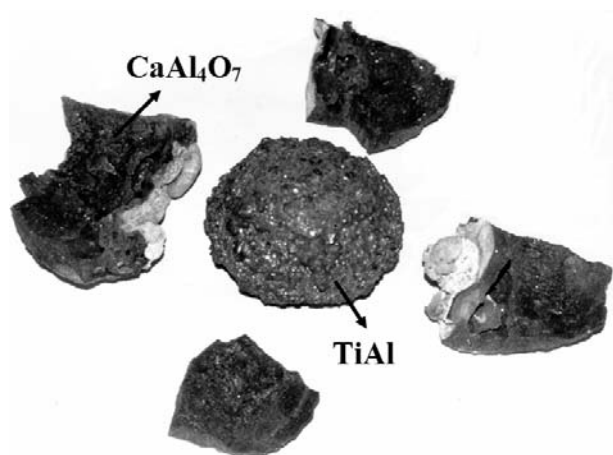
#### ۲-۲- دستگاهها

جهت انجام فرآیند سنتز احتراقی و تولید ترکیب بین فلزی آلومیناید تیتانیوم و همچنین رسم نمودار دما- زمان در فرآیند مزبور از محفظه واکنش نشان داده شده در شکل (۱) استفاده شد. محفظه واکنش شامل یک محفظه فولادی فلنج دار است. جهت اندازه گیری دما در مخلوط شارژ از یک ترموکوپل نوع C مدل بوفالوکنکاس<sup>۲</sup> با المان های تنگستن- رنیم دارای غلاف زیرکونیا-آلومینا به قطر ۸mm استفاده شد.

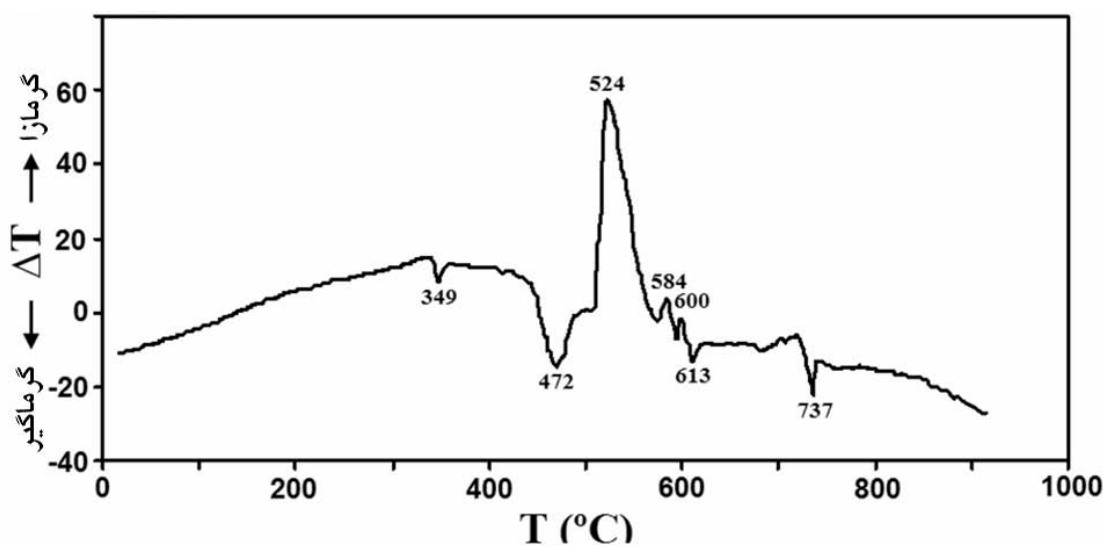
1- Grosite

2- Conax Buffalo

3- Differential Thermal Analysis



شکل ۲- محصول فرآیند KRH

شکل ۳- نمودار ترموگرام واکنش بین مواد اولیه  $3\text{TiO}_2+2\text{Ca}+11\text{Al}+2\text{KClO}_4$ 

همانگونه که از شکل (۴) مشاهده میشود، شیب منحنی در دمای  $505^\circ\text{C}$  به شدت افزایش یافته و بیشینه دمای بدست آمده  $1950^\circ\text{C}$  است. ایجاد تغییر ناگهانی در شیب منحنی مزبور نشانگر وقوع تحولات گرمای در سیستم می باشد.

#### ۴. بحث

به منظور شناسایی نوع واکنش های انجام شده در محل پیکهای حاصل از تجزیه حرارتی DTA (شکل ۳)، نمونه ها در دستگاه DTA تا دماهای قبل و بعد از پیکها (دماهای  $400^\circ\text{C}$ ،  $500^\circ\text{C}$ ،  $573^\circ\text{C}$ ،  $591^\circ\text{C}$  و  $700^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$ )

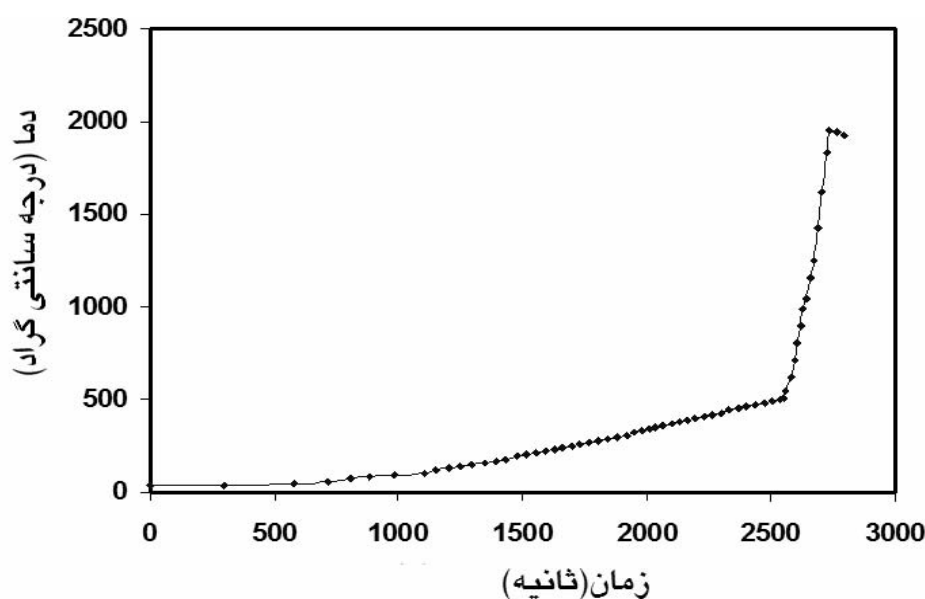
جهت شناسایی دمای واکنشهای انجام شده، مخلوط مواد اولیه تحت تجزیه حرارتی DTA قرار گرفت (شکل ۳). مطابق با شکل مزبور دو پیک گرماگیر در دماهای  $349^\circ\text{C}$  و  $472^\circ\text{C}$  وجود دارد. سپس یک پیک گرمای در دمای  $524^\circ\text{C}$  و به دنبال آن دو پیک گرمای در دماهای  $584^\circ\text{C}$  و  $600^\circ\text{C}$  و یک پیک گرماگیر در دمای  $613^\circ\text{C}$  و در نهایت یک پیک گرماگیر در دمای  $737^\circ\text{C}$  مشاهده می شود.

به منظور سنجش دمای سیستم در زمان های مختلف از سیستم نشان داده شده در شکل (۱) استفاده شد. نمودار دما- زمان در شکل (۴) نشان داده شده است.

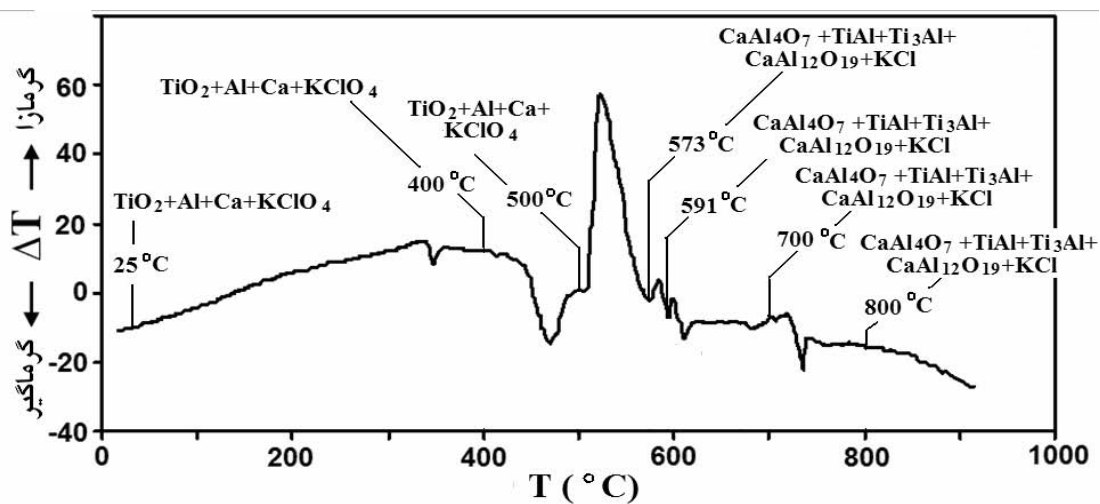
در نهایت آخرین پیک در دمای  $737^{\circ}\text{C}$  مرتبط با ذوب KCl می باشد [۱۴]. از شکل (۵) قابل مشاهده است که پس از وقوع پیک گرمازا در دمای  $524^{\circ}\text{C}$ ، نتایج تجزیه های XRD انجام شده در تمامی دماها یکسان بوده و عبارت از محصولات نهایی فرآیند یعنی  $\text{CaAl}_4\text{O}_7\text{-TiAl-Ti}_3\text{Al-CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  می باشند. به عبارت دیگر پس از وقوع پیک گرمازا در دمای  $524^{\circ}\text{C}$  متوقف کردن گرمایش، تاثیری در فرآیند نداشته و فرآیند به صورت خود به خودی پیشرفت می کند. همانگونه که از شکل (۴) بر می آید دمای اشتعال (Ignition Temperature) فرآیند معادل  $505^{\circ}\text{C}$  بوده و در این دما واکنش آغاز می شود. دمای احتراق (Combustion Temperature) نیز  $1950^{\circ}\text{C}$  است. در شکل ۶-الف محدوده زمانی بین دمای اشتعال و دمای احتراق سیستم نشان داده شده است. در شکل (۶-ب)، منحنی DTA از حرارت دهی مواد اولیه بر حسب زمان نشان داده شده است. همانگونه که از شکل ۶ بر می آید محدوده زمانی میان دمای اشتعال و دمای احتراق سیستم که در آن محدوده سیستم در حالت خود به خودی می باشد، معادل ۱۹۲ ثانیه می باشد. از سوی دیگر محدوده زمانی وقوع پیک های گرمازا در نمودار DTA معادل ۲۲۸ ثانیه می باشد. با توجه به تطابق مناسب محدوده های زمانی فوق، محدوده پیک گرمای اول تا پیک گرمای سوم را در منحنی DTA، در محدوده دمایی  $505^{\circ}\text{C}$  تا  $1950^{\circ}\text{C}$  معادل محدوده زمانی ۲۵۵۲ الی ۲۷۴۴ ثانیه از شروع واکنش در محفظه واکنش، محدوده خود به خودی فرآیند KRH می باشد. در این محدوده، انجام واکنش نیاز به انرژی خارجی نداشته و فرآیند به صورت خود به خود انجام می پذیرد.

حرارت دهی شده و سپس نمونه از دستگاه خارج شده و مورد مطالعه XRD قرار گرفتند.

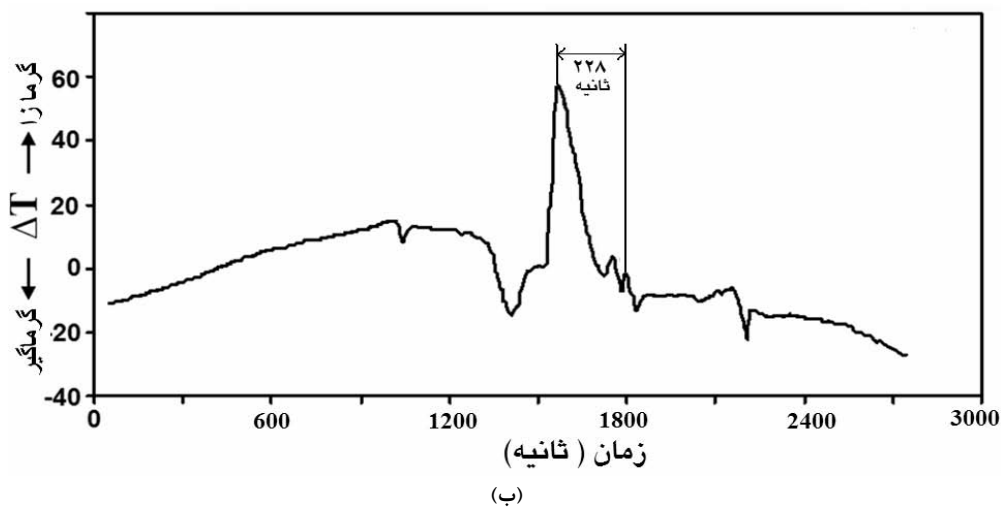
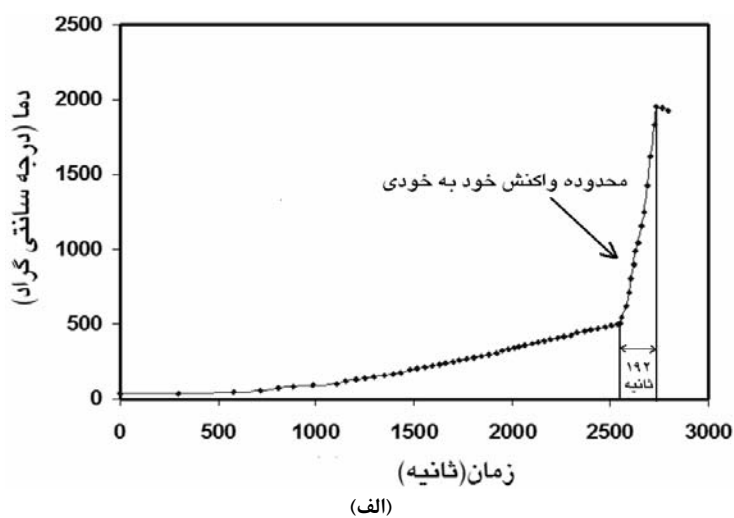
در شکل (۵) منحنی DTA حاصل از گرمایش مواد اولیه و نتایج تجزیه XRD در دماهای مختلف به صورت یک جا نشان داده شده است. مطابق با این شکل با گرمایش مواد تا قبل از پیک گرمازا فاز جدیدی تشکیل نمی شود. قابل مشاهده است که یک پیک گرماگیر در دمای  $349^{\circ}\text{C}$  وجود دارد. این پیک مربوط به استحاله فازی پرکلرات پتاسیم از ساختار رومبیک به ساختار مکعبی است. نتایج تحقیقات لی (Lee) و همکاران [۱۵] مبین وجود این تغییر ساختار در دمای حدود  $300^{\circ}\text{C}$  است. دومین پیک در دمای  $472^{\circ}\text{C}$  مربوط به استحاله فازی Ca از fcc به bcc می باشد. مطابق با تحقیقات انجام شده [۱۶] این استحاله در حالت تعادلی در دمای حدود  $467^{\circ}\text{C}$  روی می دهد. با توجه به مکانیزم پیشنهادی برای این فرآیند (روابط ۳ و ۴) [۱۴]، سومین پیک در دمای  $524^{\circ}\text{C}$  مرتبط با واکنش بین  $\text{KClO}_4$  و Ca بوده که منجر به تشکیل CaO و KCl می گردد. مقادیر اضافه  $\text{KClO}_4$  در همان دما با Al واکنش می دهد. دو پیک گرمازا در دماهای  $584^{\circ}\text{C}$  و  $600^{\circ}\text{C}$  وجود دارد. مطابق با این پیک ها، یک مکانیزم دو مرحله ای متناظر با روابط ۵ و ۶ برای تولید TiAl پیشنهاد شده است [۱۴]. از سوی دیگر، پیک گرماگیر موجود در دمای  $613^{\circ}\text{C}$  مرتبط با واکنش بین  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و CaO می باشد. این واکنش منجر به تشکیل فاز  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  می شود (رابطه ۷) [۱۴]. قابل ذکر است که گرمای تشکیل گروزیت در دمای  $886\text{K}$  معادل  $+928\text{kcal}$  می باشد.



شکل ۴- منحنی دما- زمان در فرآیند KRH.



شکل ۵- نمودار DTA به همراه نتایج تجزیه XRD در دماهای مختلف

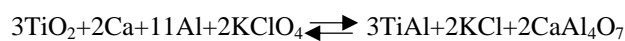


شکل ۶- (الف) منحنی دما- زمان و (ب) منحنی DTA بر حسب زمان گرمایش

- [7]. Hahn, Y.D. and Lee, Y.T., "Combustion Synthesis of Ti-Al Intermetallic Compound", *Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials*, 3, pp.309-318 (2002).
- [8]. Djanarthany, S., Viala, J.C., and Bouix, J., "An overview of monolithic titanium aluminides based on  $Ti_3Al$  and  $TiAl$ ", *Materials Chemistry and physics* 72, pp.301-319 (2001).
- [9]. Lasalmonie, A., "Intermetallics: Why is it so difficult to introduce them in gas turbine Engines", *Intermetallic*, pp. 1-7 (2006).
- [۱۰]. کمالی، علی رضا، رضوی زاده، حکمت، هادوی، محمد مهدی، تولید ترکیبات بین فلزی آلومیناید تیتانیوم به روش متالورژی پودر مجله مهندسی متالورژی، شماره ۲۳، زمستان ۱۳۸۴.
- [11]. Claussen, C., Garcia, D.E. and Janseen, R., "Reaction sintering of alumina-alumina alloys", *Journal of Materials Research*, 11, pp.2884-2888 (1996).
- [12]. Kamali, A.R., Razavizadeh, H. and Hadavi, S.M., "Simultaneous production of gamma titanium aluminide and grossite (KRH process to Produce  $\gamma$ -TiAl and  $CaAl_4O_7$ )", AU Patent No: 2005100278 B4, (2005).
- [13]. Kamali, A.R., Razavizadeh, H. and Hadavi, S.M., "A New Process for Titanium Aluminides Production from  $TiO_2$ ", *J.Mater.Sci.Technol.* Vol.23 (3), pp.467-372 (2007).
- [14]. Kamali, A.R., Razavizadeh, H. and Hadavi, S.M., "A New Process for Production Titanium Aluminide: Mechanism", *International Journal of SHS*, Vol.16 (3), (2007).
- [15]. Lee, J.S., Hsu, C.K. and Jaw, K.S., "The thermal properties of  $KClO_4$  with different particle size", *Thermochimica Acta*, 367-368, pp. 381-385 (2001).
- [16]. ASM Metals Handbook, Volume 2, Ninth Edition, American Society for Metals, Metals Park, Ohio 44073, pp. 721 (1979).

## ۵. نتیجه گیری

واکنش زیر در یک محفظه واکنش ویژه منجر به تولید ترکیب بین فلزی آلومیناید تیتانیوم و گروزیت می شود:



مطابق با بررسی های به عمل آمده فرآیند فوق در اثر واکنش میان  $KClO_4$  و  $Ca$  مشتعل می شود. این فرآیند در محدوده دمایی  $505^\circ C$  تا  $1950^\circ C$  و محدوده زمانی  $2552$  تا  $2744$  ثانیه به صورت خود به خودی صورت گرفته و قطع گرمایش سیستم در این محدوده، تأثیری در نوع محصولات نهایی ندارد. بنابراین استفاده بهینه از انرژی درونی ذرات در افزایش دمای سیستم و عدم نیاز به انرژی خارجی، از مزایای مهم فرآیند KRH می باشد.

## ۶. مراجع

- [1]. Goldschmidt, H. and Vautin, T., "Reduction of Oxides with Aluminum", *J.Soc.Chem.Ind.* 19, pp.543 (1898).
- [2]. Carlson, O.N., "Reduction of Oxides by Metals", *Progress in Extractive Metallurgy*, Vol.1, pp.187-206 (1973).
- [3]. Perfect, F.H., "Aluminothermic Chromium and Chromium Alloys", *Metallurgical Transactions B, Process Metallurgy*, 12B, pp.611-613 (1981).
- [4]. Patil, K.C., Aruna, S.T. and Ekambaram, S., "Combustion Synthesis", *Current Opinion in Solid State Mater Sci*, 2, pp.158-162 (1997).
- [5]. Ge, Z., "Combustion Synthesis of Ternary Carbide  $Ti_3AlC_2$  in Ti-Al-C System", *Journal of the European Ceramic Society* 23, pp.567-574 (2003).
- [6]. Biswas, A., "Porous NiTi by thermal explosion mode of SHS: processing mechanism and generation of Single Phase microstructure", *Acta Materialia* 53, pp. 1415-1425 (2005).