

## بررسی سینتیکی و تعیین مکانیزم خروج هیدروژن از پودر هیدراید تیتانیم در هوا

علی رسولی\*، مهدی دیوانداری\*\*، حمیدرضا شاهوردی\*\*\* و محمد علی بوترابی\*\*\*\*

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

دانشکده فنی، دانشگاه تربیت مدرس

(دریافت مقاله: ۱۳۸۸/۸/۲۳ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۹/۹/۱۳)

چکیده -  
TGA DTA  
°C/min  
XRD  
°C - °C °C °C/min DTA  
°C  
واژگان کلیدی:

## Kinetics and Mechanism of Hydrogen Emission from Titanium Hydride Powder in Air

A. Rasooli, M. Divandari, H. R. Shahverdi and M. A. Boutorabi

Department of Materials and Metallurgy, Iran University of Science and Technology  
Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University

**Abstract:** In this research, DTA and TGA curves of titanium hydride powder in air with the heating rates of 5, 10, 20, 25, 30°C/min were drawn, and XRD patterns of titanium hydride powder during heating rate 10°C/min were prepared. Results showed that hydrogen comes out of titanium hydride in air during seven stages. And, by increasing heating rate, the mechanism

\*\*\*\* - استاد

\*\*\* - استادیار

\*\* - دانشیار

\* - دانشجوی دکتری

of hydrogen emission from titanium hydride is almost fixed. Upon computation of activation energy of these stages, it was revealed that the mechanism does change at different temperatures. According to DTA curve at 10°C/min, at temperatures lower than 460°C, the mechanism is controlled by internal diffusion, at temperatures between 460-650°C, it is controlled by physicochemical process, and at temperatures higher than 650°C, it is controlled by chemical reaction. By increasing heating rate, the mechanism is changed at higher temperatures.

**Keywords:** Kinetics, Titanium hydride, Hydrogen, Thermal analysis.

## ۱- مقدمه

پودر هیدراید تیتانیم به عنوان حامل هیدروژن کاربردهای مختلفی (مانند هسته‌ای، عملیات گرمای، نسوزها، ماده گاززدا<sup>۱</sup> در الکترونیک، منبع هیدروژن خالص، ماده حباب‌زا<sup>۲</sup> در تولید فومهای فلزی و ...) در صنعت دارد [۱].

تولید گاز هیدروژن از هیدرایدهای فلزی تحت تاثیر فرایندهای مختلفی مانند تجزیه فاز هیدراید، نفوذ هیدروژن در درون شبکه فلز و فازهای مختلف هیدرایدی، و ترکیب مجدد آن روی سطح فلز قرار دارد [۲]. لایه اکسید روی سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم پیش گرم شده در هوا در محدوده دمایی ۴۰۰°C الی ۵۰۰°C تشکیل شده و باعث کاهش سرعت آزادسازی هیدروژن می‌شود [۳ و ۴]. تشکیل اکسید در چند مرحله گرمازا اتفاق می‌افتد. ابتدا اکسی هیدراید<sup>۳</sup> تشکیل شده و سپس در طی گرمادهی  $Ti_3O$  و  $TiO_2$  تشکیل می‌شود [۳ و ۴]. عملیات گرمای پودر  $TiH_2$ ، استوکیومتری هیدراید را کاهش داده و سرعت خروج هیدروژن می‌تواند به وسیله اکسیداسیون کاهش یابد [۳ و ۴]. لایه اکسید تشکیل شده روی سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم در طی عملیات گرمای، دمای آزادسازی گاز را افزایش می‌دهد، زیرا لایه اکسید به عنوان مانع در برابر نفوذ هیدروژن عمل می‌کند [۵ و ۶]. فاز  $\delta$  هیدراید تیتانیم با یک لایه اکسید ( $TiO$  و  $TiO_2$ ) با ضخامت ۱۰nm پوشیده می‌شود و خروج هیدروژن طی چند مرحله پی در پی اتفاق می‌افتد [۷]. مقدار هیدروژن آزاد شده تحت تاثیر فرایند اکسیداسیون قرار داشته و خروج هیدروژن از  $TiH_2$  به لحاظ سینتیکی از قانون سرعت درجه یک تبعیت می‌کند [۷]. در طی گرما دادن پودر هیدراید تیتانیم در هوا، لایه سطحی روی ذرات پودر هیدراید تیتانیم گسترش پیدا کرده و از نفوذ

هیدروژن طی آنیل کردن جلوگیری می‌کند. از این رو این پدیده در فرایند فوم‌سازی به عنوان مانعی در برابر خروج گاز هیدروژن عمل می‌کند [۸].

هنگامی که تحولی در پودر هیدراید تیتانیم رخ می‌دهد، تغییر در محتوی گرمایی و خواص گرمایی به صورت قله در منحنی DTA ظاهر می‌شود [۹]. اگر سرعت تحولات درونی هیدراید تیتانیم به دما وابسته باشد، در صورت ثابت بودن متغیرهای آزمایش، محل قله وابسته به سرعت گرمادهی خواهد بود [۱۰] و به عبارت دیگر با تغییر سرعت گرمادهی، محل قله در منحنی تغییر می‌کند که از آن برای تعیین انرژی اکتیواسیون تحولات استفاده می‌شود [۱۱]. حداکثر تغییرات منحنی DTA در دمایی رخ می‌دهد که سرعت واکنش در آن حداکثر است [۱۲].

سرعت اغلب واکنشها را می‌توان با معادله (۱) تحلیل کرد [۱۱ و ۱۲].

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1)$$

که در آن؛  $\frac{dx}{dt}$  سرعت واکنش،  $x$  کسر ماده واکنش کرده،  $n$  درجه تجربی معادله سرعت واکنش،  $T$  دمای مطلق واکنش،  $E$  انرژی اکتیواسیون واکنش،  $R$  ثابت جهانی گازها و  $A$  مقدار ثابت است.

حداکثر سرعت واکنش در دمای  $T_m$  (دمای قله در منحنی DTA) رخ می‌دهد، مقدار  $T_m$  طبق معادله (۲) به دست می‌آید [۱۱].

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = An(1-x)_m^{n-1} e^{-\frac{E}{RT_m}} \quad (2)$$

که در آن  $\beta$  سرعت گرمادهی است.

مقدار  $(1-x)_m^{n-1}$  طبق رابطه (۳) تعیین می‌شود [۱۱].

$$n(1-x)_m^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (۳)$$

در معادله (۳) سرعت گرمادهی ( $\beta$ ) وجود ندارد زیرا  $T_m$  با سرعت گرمادهی تغییر می‌کند. با جایگزین کردن عبارت  $(1-x)_m^{n-1}$  از معادله (۳) در معادله (۲) و مشتق‌گیری و ساده‌سازی داریم [۱۲]:

$$\frac{d \left( \ln \frac{\beta}{T_m^2} \right)}{d \left( \frac{1}{T_m} \right)} = - \frac{E}{R} \quad (۴)$$

معادله (۴) به رابطه کسینجر<sup>۴</sup> معروف است. این معادله مستقل از درجه واکنش است. طبق این معادله، با تعیین منحنیهای DTA با سرعتهای مختلف گرمادهی می‌توان انرژی اکتیواسیون ( $E$ ) را برای یک واکنش بدون نیاز به درجه واکنش به دست آورد. اگرچه معادله کسینجر (مانند معادله آرنوس یا رابطه اهم) در سالهای قبل مطرح شده است، اما هم‌اکنون به‌عنوان معادله ساده و مناسب برای محاسبه انرژی تحولات استفاده می‌شود [۱۳ و ۳۵]

یکی از کاربردهای مهم پودر هیدراید تیتانیم ( $TiH_2$ )، استفاده آن به عنوان ماده حباب‌زا در تولید فومهای فلزی آلومینیمی است [۳۶ و ۳۷]. در تولید فوم فلزی آلومینیمی به روش آلپوراس<sup>۵</sup>، پودر هیدراید تیتانیم مستقیماً به درون مذاب وارد می‌شود. در اثر تجزیه پودر هیدراید تیتانیم، گاز هیدروژن تولید شده و فوم تشکیل می‌شود [۳۷]. بنابراین، دستیابی به سینتیک و مکانیزم خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم در هوا و بررسی و شناخت اثر سرعت گرما دادن بر روی تجزیه پودر هیدراید تیتانیم نقش مهمی در تولید فوم با ساختارهای منظم و بی‌عیب خواهد داشت. در این تحقیق، سینتیک و مکانیزم خروج هیدروژن از پودر هیدراید تیتانیم در هوا با استفاده از دستگاه تحلیل گرمایی مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- روش انجام تحقیق

در این تحقیق، از پودر هیدراید تیتانیم با خلوص تقریبی

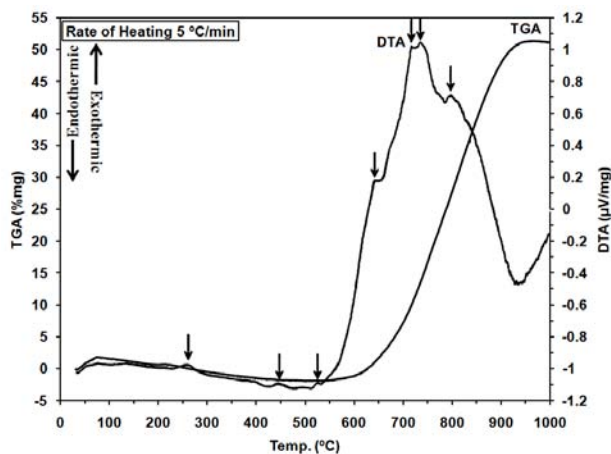
+۹۸٪ محصول شرکت مرک آلمان استفاده شد. مقدار معینی (تقریباً ۵mg) پودر هیدراید تیتانیم با سرعتهای گرمادهی ۵، ۱۰، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه بر دقیقه از دمای محیط تا دمای ۱۰۰۰°C در هوا گرما داده شد. نمودارهای DTA و TGA با استفاده از دستگاه تحلیل گرمایی شیمادزو<sup>۶</sup> با دکتور DTG60H با سل پلاتین ساخت ژاپن رسم شد (شکل (۱)).

در بررسی اولیه منحنیهای DTA با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min تشخیص داده شد که در حضور هوا، خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم در طی هفت مرحله به ترتیب در دماهای ۲۸۵، ۴۶۰، ۵۵۰، ۶۵۰، ۷۲۰، ۷۵۰، ۸۲۵ درجه سانتیگراد رخ می‌دهد. برای تعیین ترکیبات یا فازهای تشکیل شده در دماهای مربوط به قله‌های ظاهر شده در منحنیهای DTA، الگوهای XRD پودر هیدراید تیتانیم در هوا با استفاده از دستگاه فیلیپس مدل PW3710 سل پلاتین ساخت هلند تهیه شد (شکل (۲)). برای تهیه الگوهای XRD، مقدار ۵mg پودر هیدراید تیتانیم با سرعت ۱۰°C/min گرما داده شد و در هر دما به مدت ۱۰min نگه داشته شد.

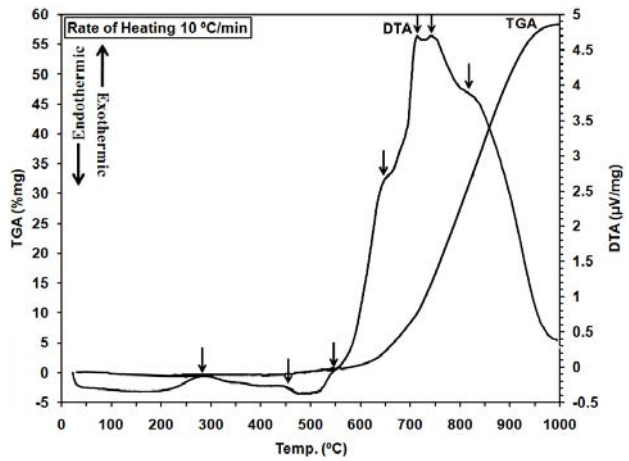
## ۳- تجزیه و تحلیل نتایج

همان‌طوری که در شکل (۱) مشاهده می‌شود منحنیهای DTA دارای قله‌های پهن هستند که با افزایش سرعت گرمادهی قله‌ها تیزتر می‌شوند. با توجه به شکلهای (۱) و (۲)، این موضوع می‌تواند به دلیل ورود هم‌زمان اتمهای اکسیژن و خروج اتمهای هیدروژن از شبکه تیتانیم باشد که باعث تشکیل اکسیدهای مختلف تیتانیم روی سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم می‌شود. بنابراین به تدریج با ورود اتمهای اکسیژن به درون شبکه تیتانیم، اکسیدهای تیتانیم با ضریب استوکیومتری بالاتر نسبت به اکسیژن روی سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم تشکیل می‌شود در نتیجه با قرار گرفتن قله‌های اکسیدهای تیتانیم در کنار یکدیگر، قله‌های پهن در منحنی DTA ظاهر می‌شود.

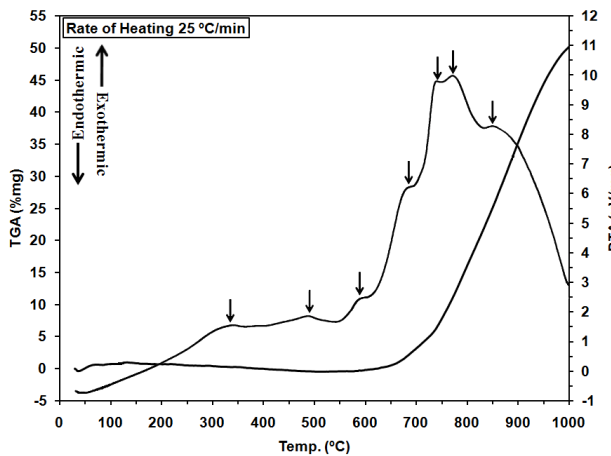
با توجه به وابستگی شکل منحنی DTA به مکانیزمهای درونی سیستم [۱۱ و ۱۲] و مقایسه منحنیهای DTA با



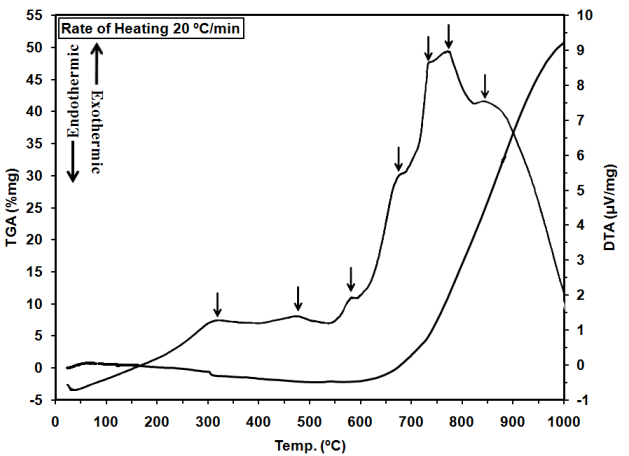
۱ °C/min (ب)



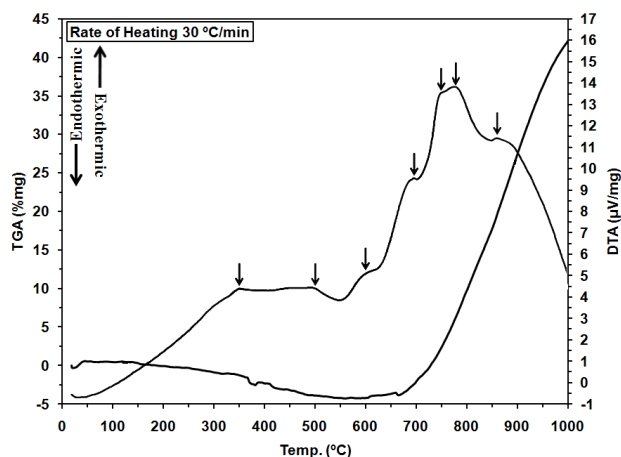
۵ °C/min (الف)



۲۵ °C/min (د)



۲۰ °C/min (ج)



۳۰ °C/min (ذ)

شکل ۱- منحنیهای TGA و DTA پودر هیدراید تیتانیم با سرعتهای گرمادهی مختلف

(الف) ۵، (ب) ۱۰، (ج) ۲۰، (د) ۲۵ و (ذ) ۳۰ درجه بر دقیقه.

جدول ۱- دمای قله‌های ظاهر شده در منحنیهای DTA با سرعت گرمادهی مختلف

دمای قله‌ها (°C)							سرعت گرمادهی °C/min
۷	۶	۵	۴	۳	۲	۱	
۷۹۵	۷۳۵	۷۱۵	۶۴۰	۵۲۵	۴۴۰	۲۶۰	۵
۸۲۵	۷۵۰	۷۲۰	۶۵۰	۵۵۰	۴۶۰	۲۸۵	۱۰
۸۴۵	۷۶۵	۷۳۵	۶۷۵	۵۸۰	۴۸۵	۳۲۰	۲۰
۸۵۰	۷۷۰	۷۴۵	۶۸۵	۵۹۰	۴۹۰	۳۳۵	۲۵
۸۶۰	۷۸۰	۷۵۰	۷۰۰	۶۰۰	۵۰۰	۳۵۰	۳۰

مربوط به هفت قله ظاهر شده در منحنی DTA با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min مشاهده می‌شود که ابتدا لایه  $\delta\text{-TiH}_x$  روی سطح ذرات پودر تشکیل می‌شود بنابراین تعدادی از اتمهای هیدروژن از شبکه تیتانیم خارج می‌شوند و وزن پودر کاهش می‌یابد. با افزایش دما، لایه  $\text{Ti}_3\text{O}$  روی سطح ذرات پودر تشکیل می‌شود زیرا علاوه بر خروج اتمهای هیدروژن از شبکه تیتانیم، تعداد اندکی اتمهای اکسیژن به درون شبکه تیتانیم وارد می‌شود. با ادامه افزایش دما، اکسیدهای تیتانیم مختلف با ضریب استوکیومتری بالاتر روی سطح ذرات پودر تشکیل می‌شود. زیرا تعداد بیشتری اتمهای هیدروژن از شبکه تیتانیم خارج شده و تعداد بیشتری اتمهای اکسیژن وارد شبکه تیتانیم می‌شود.

برای تعیین انرژی اکتیواسیون مراحل مختلف خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم، دمای قله‌های ظاهر شده در منحنی DTA با سرعت‌های گرمادهی ۵، ۱۰، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه تعیین شد، جدول (۱).

همان طوری که از جدول (۱) مشاهده می‌شود با افزایش سرعت گرمادهی دمای قله‌ها افزایش پیدا می‌کند که حاکی از وابستگی تحولات درونی پودر هیدراید تیتانیم با دماست. حداکثر شدت قله‌ها در منحنیهای DTA مربوط به قله‌های ۵ و ۶ هستند که با افزایش سرعت گرمادهی، حداکثر سرعت واکنش در دمای بالاتر اتفاق می‌افتد.

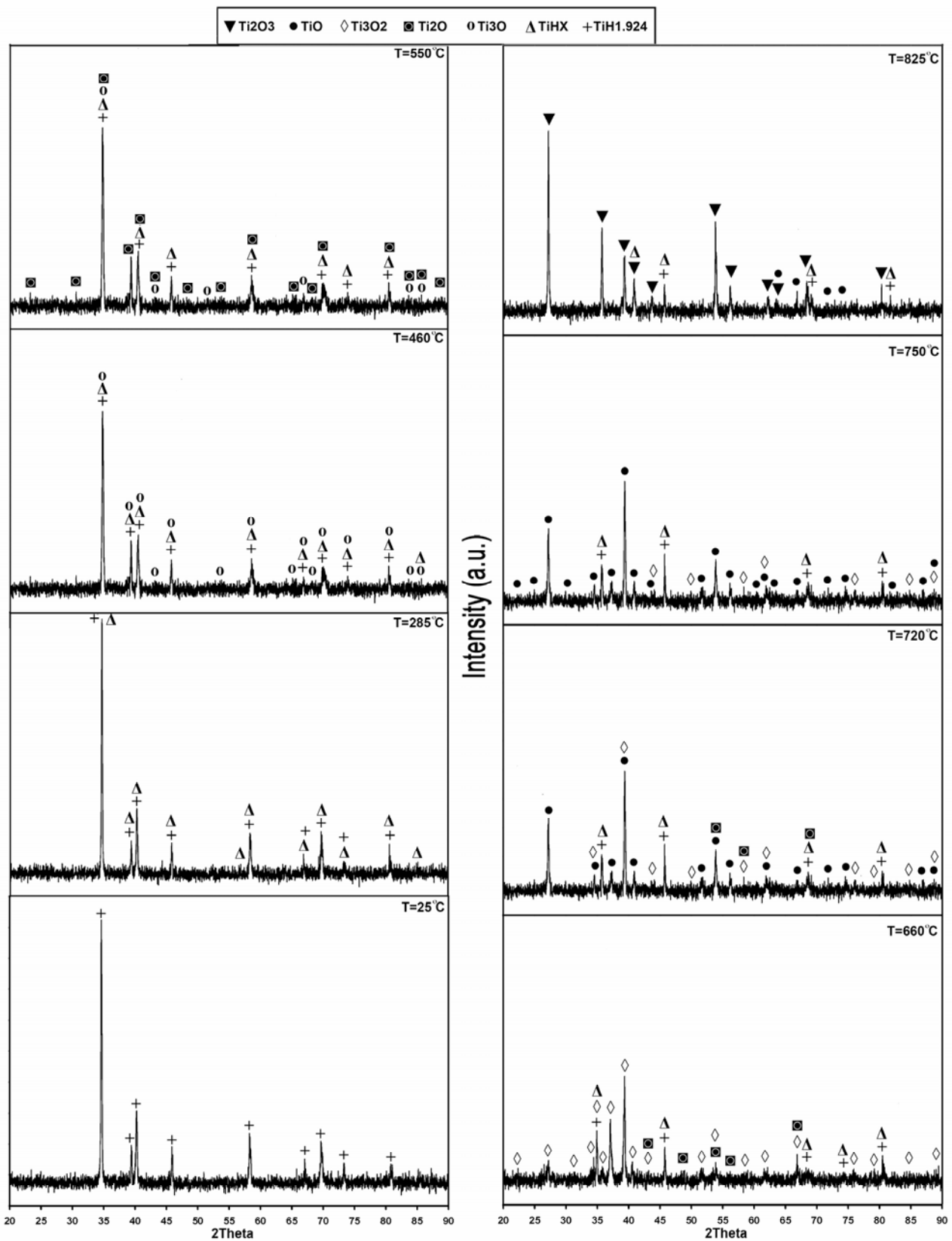
برای تعیین انرژی اکتیواسیون تحولات صورت گرفته در طی گرمایش هیدراید تیتانیم در هوا طبق معادله (۴)، نمودار

سرعت‌های گرمادهی مختلف، شکل (۱) مشخص می‌شود که مکانیزم خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم با افزایش سرعت گرم کردن تقریباً ثابت بوده و تغییر چندانی نمی‌کند. ولی مکانیزم خروج هیدروژن تقریباً در محدوده دمایی ۶۴۰°C تا ۷۰۰°C تغییر می‌کند. حداکثر شدت قله‌ها در محدوده دمایی ۷۸۰°C-۷۳۵°C درجه سانتیگراد قرار دارند که حاکی از حداکثر سرعت واکنش اکسیداسیون در این محدوده دمایی است.

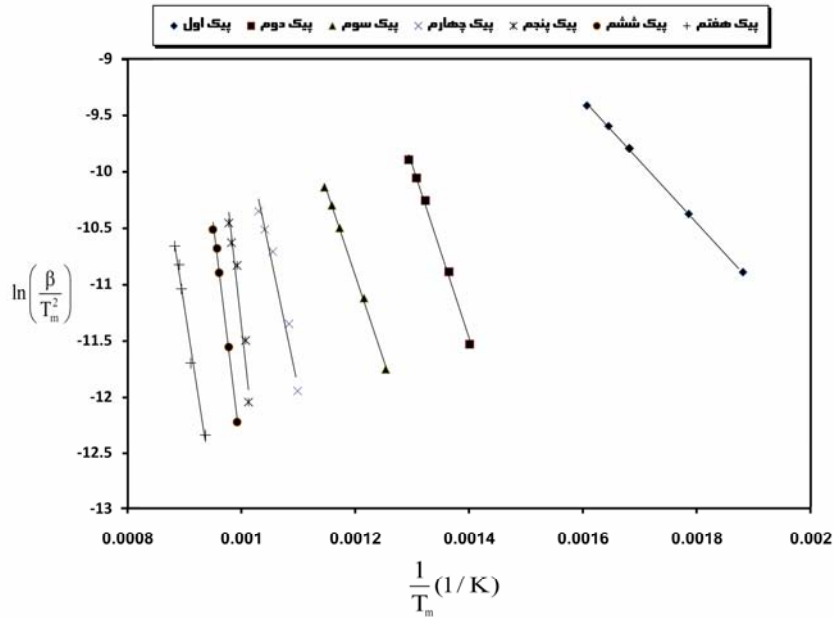
با بررسی منحنیهای DTA با سرعت‌های گرمادهی مختلف، شکل (۱)، هفت قله تشخیص داده شد که حاکی از خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم در طی هفت مرحله است.

در بررسی نمودارهای TGA با سرعت‌های گرمادهی مختلف مشاهده می‌شود در سرعت گرمادهی ۵°C/min تقریباً تا دمای ۶۴۰°C وزن پودر تغییر نمی‌کند و بعد از دمای ۶۴۰°C افزایش وزن پودر آغاز شده و تقریباً تا دمای ۹۰۰°C ادامه می‌یابد و سپس ثابت می‌شود. در سرعت گرمادهی ۱۰°C/min، وزن پودر از دمای ۲۸۵°C اندکی کاهش پیدا می‌کند و بعد از دمای ۴۶۰°C، وزن پودر کاهش پیدا نکرده بلکه اندکی افزایش می‌یابد. بعد از دمای ۶۵۰°C، وزن پودر با سرعت بیشتری افزایش می‌یابد و تقریباً در نزدیکی دمای ۱۰۰۰°C ثابت می‌شود. با افزایش سرعت گرمادهی، ابتدا وزن پودر کاهش می‌یابد و سپس وزن پودر تا دمای ۱۰۰۰°C افزایش پیدا می‌کند.

در بررسی الگوهای XRD پودر، شکل (۲) در دماهای



شکل ۲- الگوهای XRD پودر  $TiH_2$  در هوا در دماهای ۲۵، ۲۸۵، ۴۶۰، ۵۵۰، ۶۵۰، ۷۲۰، ۷۵۰ و ۸۲۵ درجه سانتیگراد.



شکل ۳- نمودار  $-\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$  برحسب  $\frac{1}{T_m}$  قله‌های ظاهر شده در منحنیهای DTA

جدول ۲- انرژی اکتیواسیون مربوط هفت تحول صورت گرفته در طی خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم در هوا

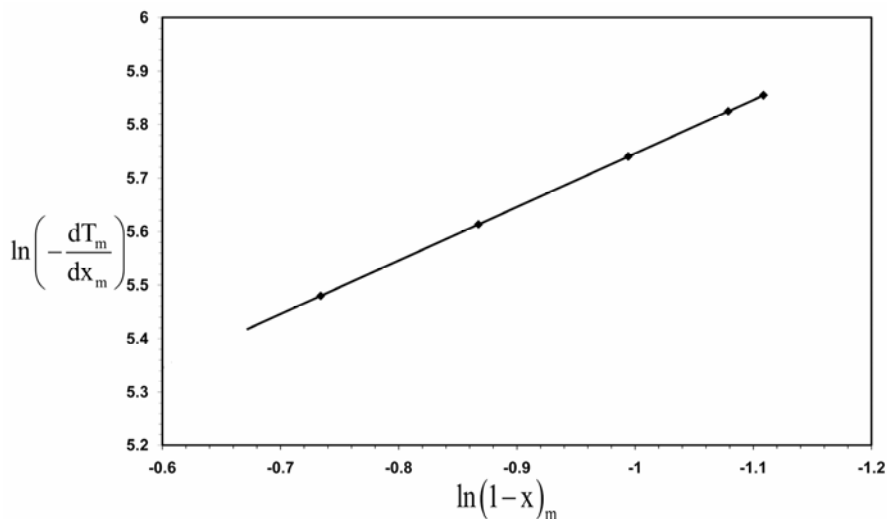
شماره قله	انرژی اکتیواسیون (kJ/mole)	R <sup>2</sup>
۱	۴۵	۰/۹۹۹۳
۲	۱۲۷	۰/۹۹۶۱
۳	۱۲۵	۰/۹۹۸۳
۴	۲۶۱	۰/۹۹۲۱
۵	۳۲۵	۰/۹۸۱۶
۶	۳۴۰	۰/۹۹۴۶
۷	۲۹۲	۰/۹۸۹۰

قله‌های ۱ تا ۷ در نمودارهای DTA می‌تواند به ترتیب مربوط به تشکیل  $\delta$ -TiH<sub>x</sub>، Ti<sub>3</sub>O، Ti<sub>2</sub>O، Ti<sub>3</sub>O<sub>2</sub>، TiO، Ti<sub>1-x</sub>O و Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> روی سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم باشد.

همان طوری که در جدول (۲) مشاهده می‌شود با افزایش دما، انرژی اکتیواسیون فازها یا ترکیبات تشکیل شده روی سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم افزایش می‌یابد که حاکی از تغییر مکانیزم است. بنابراین بر طبق منحنی DTA با سرعت گرمادهی  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ، در دماهای کمتر از  $460^\circ\text{C}$  مکانیزم خروج

$-\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$  برحسب  $\frac{1}{T_m}$  رسم شد، شکل (۳) و مقدار انرژی اکتیواسیون هر تحول مربوط به این قله‌ها محاسبه شد، جدول (۲).

با توجه به اینکه با افزایش سرعت گرمادهی مکانیزم خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم تغییر نمی‌کند، بر اساس الگوهای XRD (شکل ۲) در دماهای قله‌های ظاهر شده در منحنی DTA، شکل (۱)، به نظر می‌رسد که انرژیهای اکتیواسیون



شکل ۴- نمودار  $\ln\left(-\frac{dT_m}{dx_m}\right)$  بر حسب  $\ln(1-x)_m$  برای حداکثر سرعت تجزیه هیدراید تیتانیم برای قله ۶ در منحنیهای DTA

ضرایب خاص، آنتالپی واکنش تشکیل لایه اکسید روی سطح ذرات پودر در سرعتهای گرمادهی ۵، ۱۰، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه بر دقیقه به ترتیب معادل ۴/۴۶، ۶/۶۵، ۵/۶۴، ۵/۲۳ و ۴/۴۷ کیلوژول بر گرم تعیین شد. نکته قابل توجه این است که با افزایش سرعت گرمادهی، ابتدا آنتالپی واکنش یافته و سپس کاهش پیدا می کند. به نظر می رسد افزایش اولیه آنتالپی واکنش به دلیل افزایش تشکیل لایه اکسید روی سطح ذرات هیدراید تیتانیم باشد، شکل (۵).

همان طوری که در شکل (۵) مشاهده می شود ابتدا با افزایش سرعت گرمادهی تا  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، وزن پودر و آنتالپی واکنش افزایش می یابد که حاکی از افزایش ضخامت لایه اکسید روی سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم است. سپس با افزایش سرعت گرمادهی بیش از  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، وزن و آنتالپی تحولات درونی کاهش یافته که مبین کاهش ضخامت لایه اکسید روی سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم است. زیرا در ابتدا با افزایش سرعت گرمادهی تا  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، به دلیل کافی بودن زمان برای نفوذ اتمهای اکسیژن به درون شبکه تیتانیم، مقدار بیشتری اکسید تیتانیم روی سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم نسبت به سرعت گرمادهی بالاتر تشکیل می شود. در سرعتهای گرمادهی بالاتر از  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  زمان لازم کافی نبوده، در نتیجه تعداد کمتری

هیدروژن از هیدراید تیتانیم تحت کنترل نفوذ داخلی اتمهای هیدروژن درون شبکه تیتانیم، در دماهای بین  $460^\circ\text{C} - 650^\circ\text{C}$  مکانیزم تحت کنترل فرایند فیزیکوشیمیایی (تشکیل اکسی هیدراید و اکسید  $\text{TiO}_3$ ) و در دماهای بالاتر از  $650^\circ\text{C}$  تحت کنترل واکنش شیمیایی (اکسیداسیون تیتانیم) است که با افزایش سرعت گرمادهی، مکانیزم در دماهای بالاتر تغییر می کند.

برای تعیین درجه تجربی واکنش شیمیایی، بعد از مشتق گیری و گرفتن لگاریتم از طرفین معادله (۳)، به ترتیب معادلات ۵ و ۶ به دست آمد.

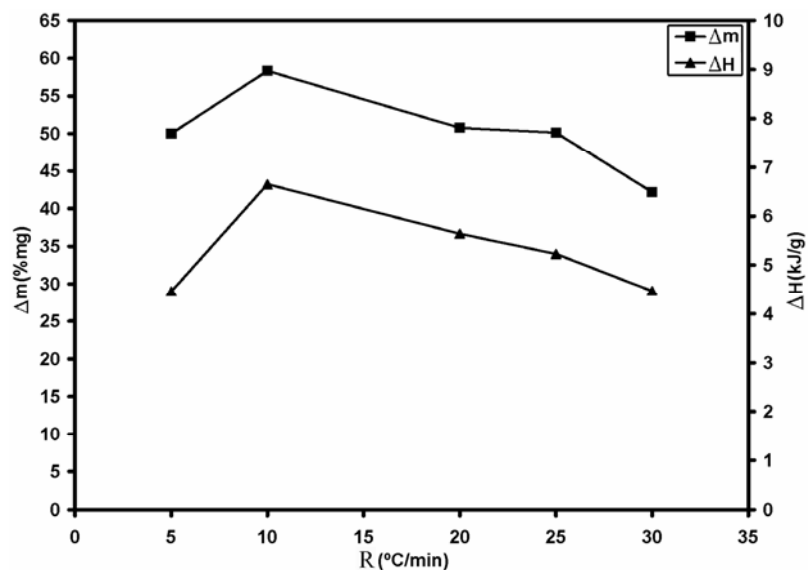
$$-\frac{dT_m}{dx_m} = C \cdot (1-x)_m^{n-2} \quad (5)$$

$$\ln\left(-\frac{dT_m}{dx_m}\right) = (n-2) \cdot \ln(1-x)_m + C_1 \quad (6)$$

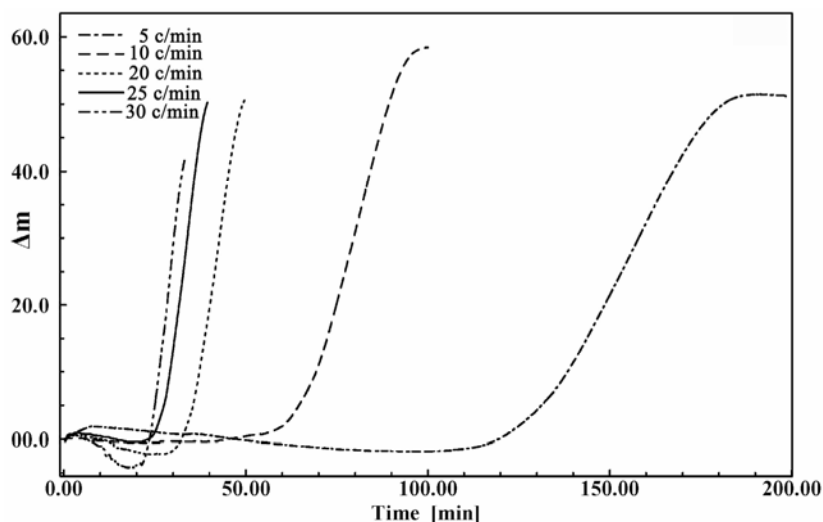
در انتها بعد از تعیین درصد پودر واکنش کرده (x) با استفاده از منحنیهای DTA، با رسم نمودار  $\ln\left(-\frac{dT_m}{dx_m}\right)$  بر حسب  $\ln(1-x)_m$  برای بلندترین قله در منحنیهای DTA (قله ۶) با سرعتهای گرمادهی ۵، ۱۰، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه بر دقیقه، درجه واکنش شیمیایی تقریباً یک تعیین شد [۸]، شکل (۴).

با محاسبه سطح زیر منحنی قله DTA و بعد از اعمال





شکل ۵- نمودار درصد نهایی تغییر وزن و انتالپی کلی تحولات درونی پودر هیدراید تیتانیم برحسب سرعت‌های گرم کردن مختلف در هوا.

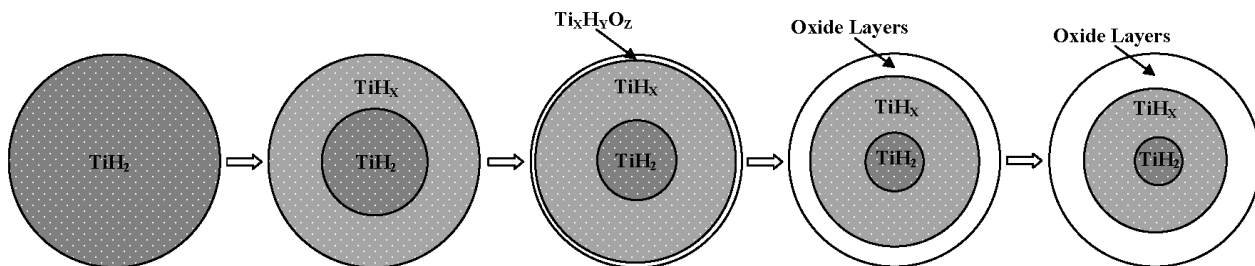


شکل ۶- نمودار تغییر وزن پودر هیدراید تیتانیم بر حسب زمان در سرعت‌های گرم کردن ۵، ۱۰، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه بر دقیقه تا دمای ۱۰۰۰°C.

گرمای (DTA) با افزایش سرعت گرمادهی کاهش می‌یابد. مطابق شکل (۶)، به نظر می‌رسد در سرعت‌های گرمایش ۵ و ۱۰ درجه بر دقیقه زمان لازم برای نفوذ اتم‌ها درون لایه اکسید تقریباً کافی بوده و لایه اکسید تشکیل شده روی سطح ذرات پودر به عنوان مانع در برابر خروج اتم‌های هیدروژن از شبکه تیتانیم عمل می‌کند. در نتیجه لایه اکسید باعث متوقف شدن افزایش وزن پودر می‌شود. در سرعت‌های گرمایش بیشتر از ۱۰°C/min، به دلیل کاهش زمان، برای نفوذ اتم‌های اکسیژن

اتم‌های اکسیژن به درون شبکه تیتانیم وارد شده و مقدار کمتری اکسید روی سطح ذرات تشکیل می‌شود. با رسم منحنی‌های TGA برحسب زمان در سرعت‌های گرم کردن مختلف این موضوع آشکار می‌شود، شکل (۶).

همان طوری که در شکل (۶) مشاهده می‌شود زمان لازم برای رسیدن دمای پودر به ۱۰۰۰°C، برای گرمایش با سرعت گرمادهی ۵، ۱۰، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه بر دقیقه به ترتیب ۲۰۰، ۱۰۰، ۵۰، ۴۰ و ۳۳ دقیقه است بنابراین زمان آزمایش تحلیل



شکل ۷- مدل پیشنهادی برای خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم در هوا از دمای محیط تا دمای ۱۰۰۰°C

[۳ و ۸]، مدل کاسترو مایر [۳۸] و مدل هسته کاهنده [۳۹] می‌توان مدلی مطابق شکل (۷) برای خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم پیشنهاد کرد.

#### ۴- نتیجه گیری

۱. به نظر می‌رسد در دماهای کمتر از ۴۶۰°C مکانیزم خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم تحت کنترل نفوذ داخلی اتمهای هیدروژن درون شبکه تیتانیم، در دماهای بین ۴۶۰°C - ۶۵۰°C مکانیزم تحت کنترل فرایند فیزیکوشیمیایی (تشکیل اکسی هیدراید و اکسید  $TiO_3$ ) و در دماهای بالاتر از ۶۵۰°C تحت کنترل واکنش شیمیایی (اکسیداسیون تیتانیم) است.
۲. با افزایش دمای پودر، بعد از خروج هیدروژن از هیدراید تیتانیم و تشکیل لایه محلول جامد ( $\delta-TiH_2$ ) روی سطح ذرات پودر، به تدریج با ورود اکسیژن به درون شبکه تیتانیم اکسیدهای مختلفی از تیتانیم روی سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم تشکیل می‌شود.
۳. با افزایش سرعت گرمادهی میزان تشکیل لایه اکسید روی سطح ذرات هیدراید تیتانیم ابتدا افزایش و سپس کاهش پیدا می‌کند که حاکی از تشکیل اکسید تیتانیم توسط فرایند نفوذی (یعنی نفوذ اتمهای اکسیژن به درون شبکه تیتانیم) است.
۴. به نظر می‌رسد درجه تجربی اکسیداسیون پودر هیدراید تیتانیم در هوا یک بوده و انرژی اکتیواسیون برابر  $340/533 \text{ kJ/mole}$  است.

درون لایه اکسید و ورود به شبکه تیتانیم، مقدار اکسید کمتری روی سطح پودر هیدراید تیتانیم تشکیل می‌شود. در نتیجه به نظر می‌رسد که لایه اکسید مانع جدی در برابر نفوذ اتمها نباشد. در صورتی که زمان بیشتری به پودر داده شود به نظر می‌رسد تا زمانی که ضخامت لایه اکسید به حدی برسد که به عنوان مانع در برابر ورود اتمهای اکسیژن و خروج اتمهای هیدروژن از شبکه تیتانیم عمل نکند، وزن پودر افزایش پیدا می‌کند.

نکته قابل توجه این است که با افزایش سرعت گرمادهی، کاهش وزن اولیه پودر افزایش پیدا می‌کند که حاکی خروج تعداد بیشتری از اتمهای هیدروژن از شبکه تیتانیم است و در نتیجه مقدار بیشتری  $\delta-TiH_x$  روی سطح ذرات پودر تشکیل می‌شود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش سرعت گرمادهی، ابتدا تعدادی از اتمهای هیدروژن از شبکه تیتانیم خارج می‌شوند و لایه از گاز هیدروژن در اطراف ذرات پودر تشکیل می‌شود و با دور شدن گاز هیدروژن از اطراف ذرات پودر، هوا با ذرات پودر تماس پیدا کرده و با ورود اتمهای اکسیژن به درون شبکه تیتانیم، لایه اکسید روی سطح ذرات پودر تشکیل می‌شود و وزن پودر با سرعت بیشتری افزایش پیدا می‌کند. سرعت افزایش وزن پودر به میزان نفوذ اتمهای اکسیژن به شبکه تیتانیم بستگی دارد و به دلیل اینکه فرایندهای نفوذی کند و زمان‌بر هستند و نیز با افزایش سرعت گرمادهی زمان آزمایش کاهش می‌یابد، در نتیجه مقدار کمتری اکسید روی سطح ذرات پودر هیدراید تیتانیم تشکیل شده و وزن پودر کاهش می‌یابد.

بر اساس نتایج این تحقیق، نتایج حاصل از سایر محققان

- |                  |               |             |
|------------------|---------------|-------------|
| 1. getter        | 3. oxyhydride | 5. Alporas  |
| 2. blowing Agent | 4. Kissinger  | 6. Shimadzu |

## مراجع

- Keller H., Frb U., *Dictionary of Engineering Materials*, John Willy and Sons, New Jersey, PP. 1170, 2004.
- Gabis, J.E., Voit, A. P., Evard, E. A., Zaika, Yu. V., Chernov, I. A., and Yartys, V. A. "Kinetics of Hydrogen Desorption from the Powders of Metals Hydrides," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 404-406, PP. 312-316, 2005.
- Kennedy, A. R. and Lopez, V. H., "The Decomposition Behavior of as-Received and Oxidized TiH<sub>2</sub> Foaming-Agent Powder," *Materials Science and Materials*, Vol. 357, PP. 258-263, 2003.
- Kennedy, A. R. "The Effect of TiH<sub>2</sub> Heat Treatment on the Gas Release and Foaming in Al-TiH<sub>2</sub> Preforms," *Scripta Materiala*, Vol. 47, PP. 763-767, 2002.
- Matijasevic-Lux, B., Banhart, J., Fiechter, S., Gorke, O., and Wanderka, N. "Modification of Titanium Hydride for Improved Aluminum Foam Manufacture," *Acta Materialia*, Vol. 54, PP. 1887-1900, 2006.
- Matijasevic, B., Fiechter, S., Zizak, I., Gorke, O., Wanderka, N., Schubert-Bischoff, P., and Banhart, J. "Decomposition Behaviour of As-received and Oxidized TiH<sub>2</sub> powder," *Powder Metallurgy World Congress, Vienna: European Powder Metallurgy Association*, 2004.
- Tsuchiya, B., Nagata, S., Ohtsu, n., Toh, N., and Shikama, T. "Thermal Desorption of Hydrogen at the Titanium Hydride-Oxide Interface," *The Japan Institute of Metals*, Vol. 46, No. 2, PP. 196-198, 2005.
- Lehmhus, D., and Rausch, G. "Tailoring Titanium Hydride Decomposition Kinetics by Annealing in various Atmospheres," *Advanced Engineering Materials*, Vol. 6, No.5, PP. 313-330, 2004.
- Smallman, R. E., and Ngan, A. H. W. *Physical Metallurgical and Advanced Materials*, Seventh Edition, 2003.
- Criado, J.M., and Ortega, A., "Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Metals Glasses, Simultaneous Determination of both the Activation Energy and the exponent of the JMA Kinetic law," *Acta Metall.*, Vol. 35, No. 7, PP. 1715-1721, 1987.
- Kissinger, H.E., "Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis," *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 57, No. 4, PP. 217-221, Oct. 1956.
- Kissinger, H. E., "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Analytical Chemistry*, Vol. 29, No. 11, PP. 1702-1706, Nov. 1957.
- Meisel, L.V., and Cote, P.J., "Non-Isothermal Transformation Kinetics: Application to Metastable Phases," *Acta Metall.*, Vol. 31, No. 7, PP. 1053-1059, 1983.
- Gao, Y.Q., and Wang, W., "On the Activation Energy of Crystallization in Metallic Glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 81, PP. 129-134, 1986.
- Altizar, P., and Valenzuela, R., "Avrami and Kissinger Theories for Crystallization of Metallic Amorphous Alloys," *Materials Letters*, Vol. 11, No. 3, 4, PP. 101-104, May 1991.
- Minhui, L., and Deshan, L., "Study on the Phase Transition Kinetics of Thermotropic Liquid Crystalline Aromatic-Aliphatic Copolyester," *Chinese Journal of Polymer Science*, Vol. 9, No. 1, PP. 14-18, 1991.
- Yilmaz, S., Ozkan, O.T., and Gunay, V., "Crystallization Kinetics of Basalt Glass," *Ceramics International*, Vol. 22, PP. 477-481, 1996.
- Cho, Y.S., Shim, M.J., and Kim, S.W., "Thermal Degradation Kinetics of PE by the Kissinger Equation," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 52, PP. 94-97, 1998.
- Vazquez, J., Lopez-Aleman, Y.S., Villares, P., and Jimenez-Ga, R., "Generalization of the Avrami equation for the Analysis of Non-Isothermal Transformation Kinetics: Application to the Crystallization of the Cu<sub>0.20</sub>As<sub>0.30</sub>Se<sub>0.50</sub> Alloy," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 61, PP. 493-500, 2000.
- Saxena, M., and Bhatnagar, P.K., "Crystallization Study of Te-Bi-Se Glasses," *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 26, No. 5, PP. 547-551, August 2003.
- Vyazovkin, S., and Sbirrazzuoli, N., "Isoconversional Analysis of Calorimetric Data on Nonisothermal Crystallization of a Polymer Melt," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 107, PP. 882-888, 2003.
- Wang, V.Z., Wang, J., and Dang, L., "Thermal, Phase Transition and Spectral Studies in Erythromycin Pseudopolymorphs: Dehydrate and Acetone Solvate," *Cryst. Res. Tech.*, Vol. 41, No. 12, PP. 1219-1225, 2006.
- Heireche, L., and Belhadji, L., "The Methods Matusita, Kissinger and Ozawa in the Study of the Crystallization of Glasses, The case of Ge-Sb-Te Alloys," *Chalcogenide Letters*, Vol. 4, No. 2, PP. 23-33, February 2007.
- Sánchez-Jiménez, P.E., Criado, J.M., and Pérez-

- Maqueda, L.A., "Kissinger Kinetics Analysis of Data Obtained under Different Heating Schedules," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 94, No. 2, PP. 427-432, 2008.
25. Chander, R., and Thangaraj, R., "Study of Thermal Parameters of  $\text{Sn}_{10}\text{Sb}_{20}\text{Se}_{70-X}\text{Te}_X$  ( $0 \leq X \leq 12$ ) Chalcogenide Glasses," *Chalcogenide Letters*, Vol. 5, No. 10, PP. 229-237, October 2008.
26. Na, Y.H., Kim, Y.S., Lee, K.H., Kim, T.H., Jung, Y.J., Kim, N.J., Yim, S.H., and Ryu, B.K., "Crystallization Kinetics for the Synthesis of Hyper-Structures in  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  Glass Ceramic Composite," *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 10, No. 2, PP. 230-234, 2009.
27. Hai-Yan, W., Yan, C., Yu-Wen, L., Fei, L., Jian-Hua, L., Gui-Rong, P., and Wen-Kui, W., "Pressure Effects on Solid State Phase Transformation of Aluminum Bronze in Cooling Process," *Chin. Phys. Lett.*, Vol. 26, No. 10, 2009.
28. Noisong, P., Danvirutai, C., and Boonchom, B., "Thermodynamic and Kinetic Properties of the Formation of  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  by Thermal Decomposition of  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ," *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 54, PP. 871-875, 2009.
29. Bayri, N., Izgi, T., Gencer, H., Sovak, P., Gunes, M., and Atalay, S., "Crystallization Kinetics of  $\text{Fe}_{73.5-x}\text{Mn}_x\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$  ( $x = 0, 1, 3, 5, 7$ ) Amorphous Alloys," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 355, PP. 12-16, 2009.
30. Jin, D., Yu, X., Yue, L., and Wang, L., "Decomposition Kinetics Study of  $\text{AlOOH}$  Coated Calcium Carbonate," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 115, PP. 418-422, 2009.
31. Chrissafis, K., "Kinetics of Thermal Degradation of Polymers Complementary use of Isoconversional and Model-fitting Methods," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 95, No. 1, PP. 273-283, 2009.
32. Kubuki, S., Tomota, Y., Yoshimura, R., Homonnay, Z., Sinkó, K., Kuzmann, E., and Nishida, T., "Electrical Conductivity and Local Structure of Iron-containing Lithium Barium Vanadate Glass," *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 217, 2010.
33. Silva, G., Iha, K., Cardoso, A.M., Mattos, E.C., and Dutra, R.C.L., "Study of the Thermal Decomposition of 2,2', 4,4', 6,6'- Hexanitrostilbene," *Journal of Aerospace Technology and Management*, Vol. 2, No. 1, PP. 41-46, Jan. - Apr. 2010.
34. Cheng, Y., "A Kinetic Method in Simultaneous Thermal Analysis," *Analytical Methods*, impress, 2010.
35. Robinson, P.P., Arun, V., Manju, S., Aniz, C.U., and Yusuff, K.K.M., "Oxidation Kinetics of Nickel Nano Crystallites obtained by Controlled Thermolysis of Diaquabis (Ethylenediamine) Nickel (II) Nitrate," *J. Therm. Anal. Calorim* Vol. 100, PP. 733-740, 2010.
۳۶. دیواندری، م.، شاهوردی، ح.ر. و وحیدگلپایگانی ع.ر.، "مفومیهای فلزی"، انتشارات دانشگاه علم و صنعت ایران، ۱۳۸۵
37. Miyoshi, T., Itoh, M., Akiyama, and S., Kitahara, A. "ALPORAS Aluminum Foam: Production Process, Properties, and Applications," *Advanced Engineering Materials*, Vol. 2, No.4, PP. 179-183, 2000.
38. Castro, F., and Meyer, G. "Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) method for Hydrogen Desorption Characterization (I): Theoretical Aspects," *J. of Alloys and Compounds*, Vol. 330, PP. 59-63, 2002.
۳۹. رسولی، ع. و صدرنژاد، خ.ا.، "شبیه سازی سرعت واکنشهای گاز - جامد (غیر متخلخل) با استفاده از مدل مزت"، مجله دانشکده فنی - دانشگاه تبریز، تیرماه ۱۳۸۲.