

بررسی تغییرات فشار نیتروژن با پیشرفت واکنش نیتروراسیون در اثر آسیاب کاری در کامپوزیت $TiN-Al_2O_3$

مهران گودرزی^{*}، علی سعیدی^۲

۱- کارشناس ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد الیگودرز، باشگاه پژوهشگران جوان، الیگودرز، ایران

۲- استاد، دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، گروه مهندسی مواد، اصفهان، ایران

^{*}m.godarzi1365@yahoo.com

(تاریخ دریافت: ۹۰/۰۶/۲۸، تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۷/۲۸)

چکیده

در سال‌های اخیر، تحقیقات زیادی در زمینه استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی برای سنتز مواد پیشرفت‌های صورت گرفته است. در این تحقیق، کامپوزیت $TiN-Al_2O_3$ به روش آلیاژسازی مکانیکی تولید گردید. از پودر اکسید تیتانیوم و آلومینیوم به عنوان مواد اولیه استفاده شد و آسیاب کاری در آتمسفر نیتروژن با فشار ۵ آتمسفر انجام شد. نتایج حاصل از آلیاژسازی مکانیکی نشان داد در اولین مرحله از فرآیند سنتز، اکسید تیتانیوم بوسیله آلومینیوم احیا می‌شود و در ادامه‌ی فرآیند، تیتانیوم تولیدی با نیتروژن واکنش انجام می‌دهد. در صورتی که نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیوم برابر $1/2$ و $1/3$ باشد، پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری، پیک‌های نیترید تیتانیوم در نتایج XRD نمایان می‌شود. هم‌چنین، نتایج بررسی تغییرات فشار نیتروژن با پیشرفت واکنش نیتروراسیون در اثر آسیاب کاری، افت شدید فشار نیتروژن با تزدیک شدن به انتهای واکنش را نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی:

کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی، کامپوزیت $TiN-Al_2O_3$ ، آلیاژسازی مکانیکی، نیترید تیتانیوم

۱- مقدمه

کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی می‌توان به اجزای موتورهای دمای بالا، اجزای مقاوم در برابر سایش، نازل موشک‌ها، لوله‌های مبدل گرم‌ها و هوایپما اشاره کرد [۱-۳]. با توجه به مطالعات صورت گرفته، مشخص شد که آلومینا و نیترید تیتانیوم بیشتر به عنوان فاز تقویت کننده در کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی به کار می‌روند. زبرجد و همکارش بر روی ریزساختار کامپوزیت آلومینیوم-اکسید آلومینیوم تولید شده بوسیله آلیاژسازی مکانیکی تحقیق نمودند. نتایج آزمایشات بیانگر ایجاد پودرهای

کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی یکی از مواد شناخته شده مهندسی است که روز به روز کاربردهای وسیع‌تری در صنایع پیدا می‌کند. این کامپوزیت‌ها، به دلیل مقاومت عالی در برابر اکسایش در دمای بالا، برای استفاده در دمای بالا و تنش‌های شدید، بویژه در قطعات موتور خودرو و توربین‌های گازی خلی مطلوب می‌باشند. هدف از تولید کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی افزایش چرمه‌گی سرامیک می‌باشد. تقویت با ذرات و رشته‌های پیوسته موجب افزایش تافنس می‌شود. از کاربردهای

است که در حالت عادی مثل ذوب و ریخته گری، قابل ترکیب و آمیزش نیستند. مزایای دیگر آلیاژسازی مکانیکی عبارت است از: ایجاد پراکنده‌گی ریز از ذرات فاز ثانویه، ایجاد دانه‌های با اندازه نانومتر، تشکیل فازهای کریستالی و نیمه کریستالی، ایجاد فازهای آمورف، امکان آلیاژسازی عناصری که آلیاژ کردن آن‌ها مشکل است و امکان انجام واکنش‌های شیمیایی در دمای پایین. خواص محصول نهایی پودرهای آسیاب شده نظیر توزیع اندازه ذره، درجه بینظمی یا آمورف به نوع آسیاب، زمان آسیاب کاری، مشخصات محفظه آسیاب و سرعت گردش آن بستگی دارد [۸-۱۱]. امروزه از انجام واکنش‌های شیمیایی در داخل آسیاب (فرآیند مکانوشیمیایی) برای تولید درجای بسیاری از کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. لذا در این تحقیق مطالعه ساختار و استحاله فازها و تغییرات فشار نیتروژن با پیشرفت واکنش نیتروراسیون در حین آسیاب کاری و شرایط تولید کامپوزیت Al_2O_3 - TiN از مواد اولیه Al و TiO_2 به جای استفاده از تیتانیوم خالص که گرانقیمت می‌باشد (جزء نوآوری‌های این تحقیق محسوب می‌شود)، به روش آلیاژسازی مکانیکی بررسی می‌گردد.

۲- مواد و روش تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق، پودرهای اکسید تیتانیوم و آلمینیوم می‌باشند. جزئیات بیشتر مواد اولیه در جدول شماره (۱) آورده شده است. با توجه به نسبت‌های مولی برای تولید کامپوزیت مورد نظر، ۳٪ مخلوط پودری در شرایط مختلف طبق جدول (۱) تهیه و آسیاب کاری شد. در تمام موارد از آسیاب گلهای سیارهای مدل FP2 با ۵ گله ۱۰ میلی‌متری در محفوظه‌ای از جنس فولاد سخت کرم‌دار با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه تحت آتمسفر نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ استفاده شد. آنالیز فازی نمونه‌ها توسط دیفراکتومتر اشعه X فیلیپس مدل XPERT-MPD صورت گرفت. ولتاژ مورد استفاده در دستگاه ۳۰ کیلوولت و جریان اعمالی ۳۰ میلی‌آمپر بود. در کلیه آزمایش‌ها از اشعه ایکس تک موج $\text{CuK}\alpha$ با طول موج ۱/۵۴۰۵ آنگستروم استفاده شد. اندازه گام روش ۰/۰۵ درجه انتخاب

ریز آلمینیا با توزیع یکنواخت در زمینه آلمینیوم، با افزایش زمان آسیاب می‌باشد [۴]. تشکیل درجای کامپوزیت آلمینیوم-اکسید آلمینیوم از طریق ذوب مجدد کامپوزیت آلمینیوم-اکسید مس و ارزیابی واکنش شیمیایی و سطوح شکست کامپوزیت، توسط فان و همکارانش مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آن‌ها حاکی از این است که اکسید آلمینیوم به طور درجا توسط اضافه کردن اکسید مس به آلمینیوم تشکیل شده است [۵]. زانگ و همکارانش تاثیر آسیاب گلهای بر روی ریزساختار و خواص کامپوزیت‌های آلیاژ آلمینیوم تقویت شده با ذرات نیترید تیتانیوم که توسط پاشش سرد ایجاد شده‌اند را مطالعه نمودند. نتایج آزمایشات بیانگر این است که استفاده از آسیاب گلهای، باعث عملکرد بهتر پوشش کامپوزیتی پاشش سرد شده نسبت به کامپوزیت پاشش داده شده بدون استفاده از آسیاب گلهای می‌شود [۶]. راجینیکانت و همکارانش ساخت کامپوزیت‌های آلمینیوم-نیترید تیتانیوم را با استفاده از زینتر کردن با امواج ماکروویو بررسی کردند. نتایج بدست آمده، شامل زمان بهینه ۲ دقیقه برای زینتر با امواج ماکروویو و نقش قابل توجه نیترید تیتانیوم موجود در مرزدانه‌ها در بهبود تراکم و خواص مکانیکی کامپوزیت می‌باشد [۷]. در حالت کلی، کامپوزیت‌ها می‌توانند از روش‌های متنوعی تولید شوند که روش آلیاژسازی مکانیکی، دارای اهمیت بیشتری می‌باشد. آلیاژسازی مکانیکی برای اولین بار در سال ۱۹۶۶ توسط بنجامین مطرح شد و از آن زمان تا کنون آلیاژها و کامپوزیتها و نانوکامپوزیت‌های زیادی با این روش تولید شده است. آلیاژسازی مکانیکی به وسیله جوش سرد و شکست‌های متوالی بین ذرات انجام می‌گیرد. تغییرات میکروساختاری در حین آلیاژسازی مکانیکی متأثر از رفتار مکانیکی اجزاء پودری و متغیرهای آلیاژسازی مکانیکی است [۸-۱۴]. آلیاژسازی مکانیکی یک فرآیند تولید در حالت جامد برای ایجاد مواد هموژن و یک روش ساده و مفید برای ترکیب فازهای تعادلی و فازهای غیر تعادلی از مواد تجاری است. یکی از بزرگ‌ترین مزایای آلیاژسازی مکانیکی، سنتز و به دست آوردن مواد نوینی

گرفت. اندازه متوسط دانه‌ها به وسیله‌ی روش ویلیامسون-هال و با استفاده از الگوهای پراش اشعه ایکس محاسبه شد.

شد. برای شناسایی فازها از نرم افزار HighScore Xpert، استفاده شد. بررسی ساختاری محصولات نیز به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی Seron technology مدل AIS-2100 انجام

جدول (۱): مشخصات مواد اولیه مورد استفاده

ماده	دانه بندی	درصد خلوص	محل تهیه
TiO_2	< ۳۰۰ nm	> ۹۵%	تجاري
Al	< ۲۰۰ μm	> ۹۵%	تجاري

جدول (۲): شرایط آسیاب و فازهای تولیدی

نمونه	آسیاب	زمان	نسبت گلوله	نسبت مولی	فشار	فازهای موجود در محصول
۰	۰ ساعت	۲۰	۱/۳	Al / TiO_2	-	TiO_2 Al
۱	۱۰ ساعت	۲۰	۱/۳	Al / TiO_2	۵ آتمسفر	TiO_2 Al Al_2O_3
۲	۲۰ ساعت	۲۰	۱/۳	Al / TiO_2	۵ آتمسفر	Al_2O_3 Ti_4N_{3-x} TiN
۳	۲۰ ساعت	۲۰	۱/۲	Al / TiO_2	۵ آتمسفر	Al_2O_3 Ti_4N_{3-x} TiN

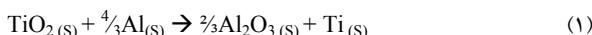
(Ti_4N_{3-x} و TiN) به ترتیب دارای ساختار مکعبی با وجوده مرکزدار و رومبوهدرال می‌باشد. به جز نیترید تیتانیوم، اکسید آلمینیوم نیز در محصول، تشکیل شده است. حضور فازهای اکسید تیتانیوم و آلمینیوم در نمونه ۱۰ ساعت آسیاب شده بیانگر این مطلب می‌باشد که واکنش به طور کامل انجام نشده و پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری، اکسید آلمینیوم تشکیل شده و آسیاب کاری در زمان بالاتر (۲۰ ساعت)، باعث پیشرفت واکنش و تشکیل نیترید تیتانیوم می‌شود. پس می‌توان نتیجه گرفت حداقل زمان آسیاب مورد نیاز برای تشکیل نیترید تیتانیوم، ۲۰ ساعت می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

نتایج فازشناسی نمونه‌ها در جدول (۲) خلاصه شده است. طبق جدول (۲) مخلوط پودرهای اکسید تیتانیوم و آلمینیوم با نسبت مولی آلمینیوم به اکسید تیتانیوم برابر $1/3$ و $1/2$ تهیه و در زمان‌های ۱۰ و ۲۰ ساعت تحت آتمسفر نیتروژن با فشار ۵ آتمسفر آسیاب گردیدند. الگوی پراش اشعه X نمونه‌ها با نسبت مولی آلمینیوم به اکسید تیتانیوم برابر $1/3$ در شکل (۱) و با نسبت مولی برابر $1/2$ در شکل (۲) آورده شده است. با شناسایی فازهای موجود در محصولات، مشخص شد که نیترید تیتانیوم از مواد واکنش دهنده سنتز شده است. نیترید تیتانیوم حاصل

روی پودر، باعث تشکیل چگالی بالایی از نابجایی‌ها در ذرات پودر می‌شود. تشکیل نابجایی‌ها و سایر نواقص کریستالی، اتم‌ها را از وضعیت تعادلی خود در شبکه کریستالی خارج می‌کند. بنابراین شبکه کریستالی تغییر شکل الاستیک داده و فاصله صفحات اتمی آن تغییر می‌کند. بدین ترتیب یک صفحه کریستالی مشخص، با زوایای پراش متفاوت اما نزدیک به هم در رابطه برآگ صدق می‌کند و برای یک صفحه، پیک‌های نزدیک به هم گرفته می‌شود که برآیند آن‌ها به صورت یک پیک پهن ظاهر می‌شود. کاهش در اندازه دانه‌ها یکی از عوامل موثر در پهن شدن پیک‌ها می‌باشد. وقتی اندازه دانه‌ها کوچک می‌شود، تعداد صفحات کریستالی در دانه کم می‌شود. به عبارتی تعداد صفحاتی که باید تداخل غیرسازنده بسازند، کم می‌شود و نمی‌تواند زاویه‌هایی که در رابطه صدق نمی‌کند را حذف کند. بدین ترتیب زوایای مربوط به زاویه برآگ هم پراش خواهد داشت و در نتیجه پیک بصورت پهن ظاهر خواهد شد [۱۱]. با توجه به نتایج XRD، مکانیزم تولید کامپوزیت Al_2O_3 - TiN توسط آسیاب کاری را می‌توان به مراحل زیر تقسیم نمود.

۱- در اولین مرحله از فرآیند، اکسید تیتانیوم بوسیله آلومینیوم احیا شده که حاصل این واکنش، همراه با آزاد شدن $173/13 \text{ kJ}$ گرم‌ما به ازای تولید ۱ مول Ti می‌باشد (رابطه ۱).



$$\Delta H_f^{298} = -173.13 \text{ (kJ)}$$

$$\Delta G_f^{298} = -173130 + 23.72 T \text{ (j)}$$

$$\Delta G_f^{298} = -166062.78 \text{ (j)}$$

۲- در مرحله دوم، تیتانیوم تولیدی در مرحله قبل با آتمسفر نیتروژن واکنش داده و نیترید تیتانیوم همراه با آزاد شدن 337 kJ گرم‌ما تولید می‌شود (رابطه ۲).

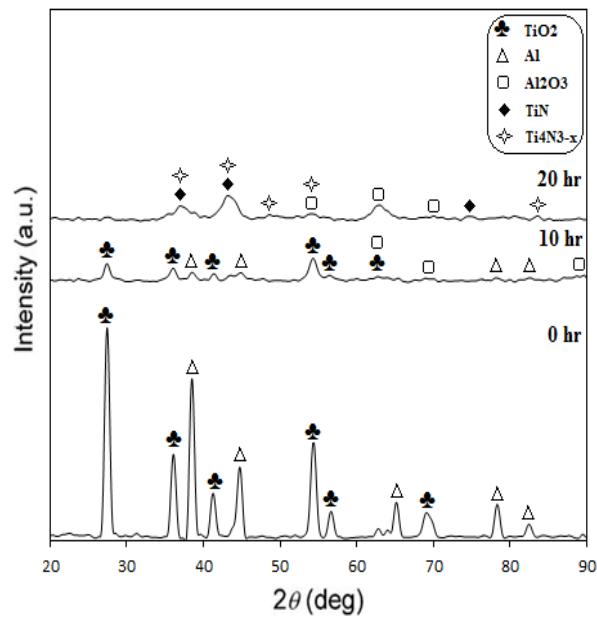


$$\Delta H_f^{298} = -337 \text{ (kJ)}$$

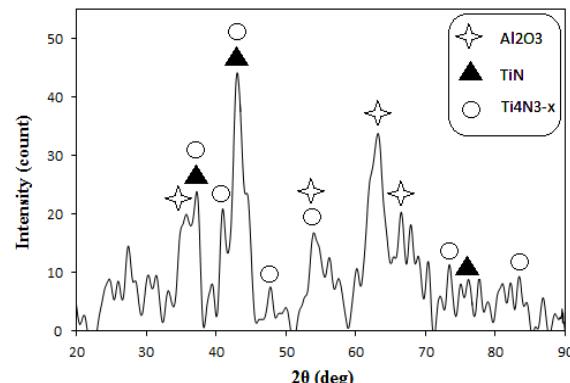
$$\Delta G_f^{298} = -337858 + 96.305 T \text{ (j)}$$

$$\Delta G_f^{298} = -309159.11 \text{ (j)}$$

به طور کلی، در حین آسیاب کاری و آلیاژسازی مکانیکی،

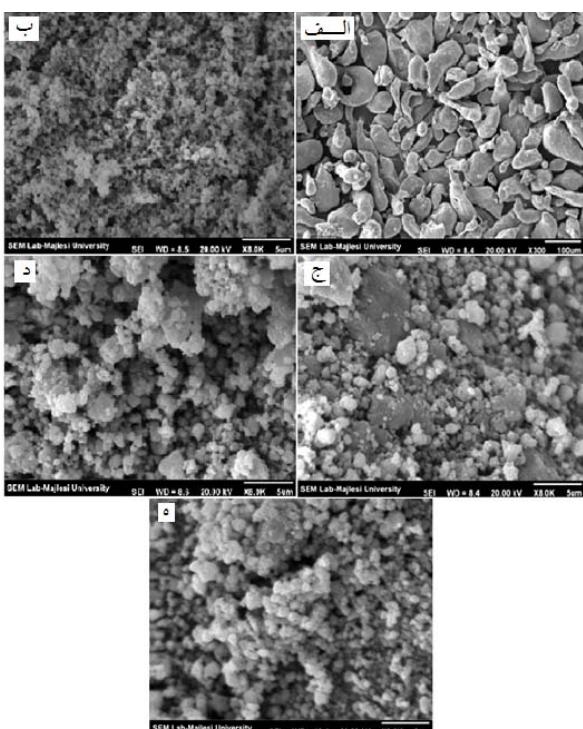


شکل (۱): الگوی XRD نمونه‌های شماره ۰، ۱ و ۲۰ (۰، ۱۰ و ۲۰ ساعت آسیاب کاری)



شکل (۲): الگوی XRD نمونه شماره ۳ (۲۰ ساعت آسیاب کاری)

نکته قابل ذکر دیگر در شکل‌های (۱) و (۲)، افزایش پهنای پیک‌ها با افزایش زمان آسیاب کاری بوده که بیانگر ریزتر شدن دانه‌ها می‌باشد. به طور کلی، میزان پهن شدن پیک‌ها از پارامترهای مهمی می‌باشد که در بررسی نمونه‌های آسیاب شده، از کاربرد فراوانی برخوردار است و با کاهش اندازه دانه‌ها بر اثر آسیاب کاری، کرنش شبکه در نمونه‌های پودر افزایش یافته و رابطه معکوسی با اندازه دانه‌ها دارد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت با افزایش زمان آسیاب کاری، کرنش شبکه‌ای در نمونه‌های آسیاب کاری شده، افزایش یافته است. انجام عملیات مکانیکی



شکل (۳): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های شماره ۱، ۲ و ۳ پس از آسیاب کاری در زمان های مختلف؛ (الف) نمونه اولیه پودر آلومینیوم، (ب) نمونه اولیه پودر اکسید تیتانیوم، (ج) نمونه شماره ۱ که به مدت ۱۰ ساعت آسیاب شده، (د) نمونه شماره ۲ که به مدت ۲۰ ساعت آسیاب شده و (ه) نمونه شماره ۳ که به مدت ۲۰ ساعت آسیاب شده

علت کاهش اندازه دانه حین آسیاب کاری، ایجاد نابجایی های زیاد است که برای کاهش انرژی خود به صورت مرزهای فرعی شکل می گیرند و یک ساختار سلولی تشکیل می دهند. با افزایش زمان آسیاب کاری، به تدریج مرزهای فرعی افزایش یافته و به صورت مرزدانه ظاهر می شوند [۱۳]. استفاده از رابطه ویلیامسون- هال نیز این کاهش در اندازه دانه ها را با افزایش زمان آسیاب، تصدیق می نماید. طبق رابطه ویلیامسون- هال، اندازه متوسط دانه ها پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری، ۳۲ نانومتر و برای نمونه های شماره ۲ و ۳ که به مدت ۲۰ ساعت آسیاب شدند، به ترتیب ۳ و ۱۲ نانومتر بدست آمد. علاوه بر این، پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری، ذرات کامپوزیتی با توزیع غیر یکنواخت و مورفولوژی نامنظم تولید می گردند ولی با ادامه

هنگامی که تغییر فرم به حد بحرانی برسد، جوش سرد اتفاق می افتد. در اثر وجود ذرات سرامیکی که نسبت به ذرات فلزی از سختی بیشتری برخوردارند، در حین جوش خوردن، تغییر فرم موضعی پودر در زمینه اطراف ذرات سرامیکی افزایش می یابد که فرآیند جوش خوردن ذرات را بهبود می بخشند. از طرفی تغییر فرم موضعی شدید و به دنبال آن سخت شدن بیشتر، منجر به تسهیل در فرآیند شکست می شود. به همین علت در حضور ذرات سرامیکی سخت، فرآیند آلیازسازی مکانیکی به زمان کمتری نیاز دارد. دلیل دیگری که می توان برای کوتاه شدن فرآیند آلیازسازی در حضور ذرات سرامیکی بیان کرد این است که ذرات ترد در فرآیند به عنوان گلوله های آسیاب کوچک عمل می کنند که انرژی سیستم را بهبود می دهد و در نتیجه زمان لازم برای رسیدن به حالت پایدار کاهش می یابد [۱۲].

شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های شماره ۱، ۲ و ۳ پس از آسیاب کاری در زمان های ۱۰ و ۲۰ ساعت را نشان می دهد. با توجه به این شکل، تغییر مورفولوژی پودرهای در حین آسیاب کاری قابل تشخیص می باشد.

شکل های (۳-الف) و (۳-ب) به ترتیب مورفولوژی پودرهای آلومینیوم و اکسید تیتانیوم را نشان می دهد. همان طور که در این شکل ها ملاحظه می شود، پودرهای اکسید تیتانیوم دارای شکل کروی بوده و پودرهای آلومینیوم دارای شکل میله ای می باشند. مورفولوژی نمونه های شماره ۱، ۲ و ۳ پس از آسیاب کاری نیز به ترتیب در شکل های (۳-ج)، (۳-د) و (۳-ه) آورده شده است. طبق شکل (۳-ج)، اندازه ذرات پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری زیر ۶۰۰ نانومتر ارزیابی شد. طبق شکل های (۳-د) و (۳-ه)، اندازه ذرات پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری نیز به ترتیب زیر ۲۰۰ و ۳۰۰ نانومتر تخمین زده می شود که بیانگر ریزتر شدن اندازه ذرات با افزایش زمان آسیاب می باشد.

می شود)، از رابطه ۵ محاسبه شده که برای $\frac{3}{5}$ گرم پودر اکسید تیتانیوم، برابر 0.04 mol می باشد.

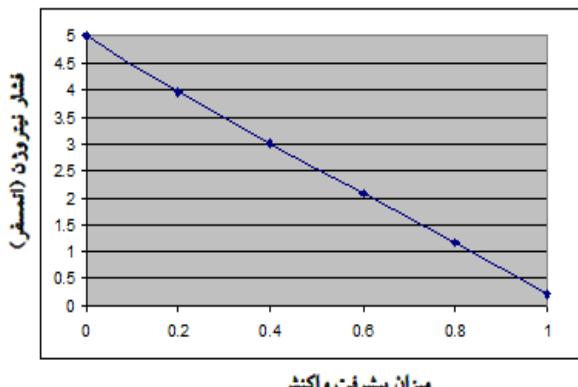
$$n_{Ti} = n_{TiO_2} = \frac{m_{TiO_2}}{M_{TiO_2}} = \frac{3.5}{80} = 0.04 \quad (5)$$

در این رابطه n_{Ti} تعداد مول تیتانیوم اولیه، m_{TiO_2} جرم اکسید تیتانیوم مصرفی در واکنش بر حسب گرم و M_{TiO_2} جرم مولکولی اکسید تیتانیوم مصرفی در واکنش بر حسب گرم می باشد. اکنون، تعداد مول نیتروژن باقیمانده در کاپ در هر مرحله از پیشرفت واکنش را می توان از فرمول ۶ که در زیر بیان شده محاسبه کرد.

$$n_{N_2} = (n_5 - \frac{1}{2}n_{TiN}) \quad (6)$$

که در این رابطه n_{N_2} تعداد مول نیتروژن باقیمانده در کاپ با پیشرفت واکنش، n_5 تعداد مول نیتروژن در فشار ۵ آتمسفر و n_{TiN} تعداد مول نیترید تیتانیوم تولید شده می باشد. در نهایت، با استفاده از رابطه ۷، می توان فشار نیتروژن داخل کاپ را با پیشرفت واکنش و در هر مرحله از واکنش بر حسب آتمسفر، بدست آورد.

$$P_{N_2} = \frac{nRT}{V} \quad (7)$$



شکل (۴): تغییرات فشار نیتروژن با پیشرفت واکنش در اثر آسیاب کاری

محاسبات حجم نیتروژن موجود در کاپ و بررسی تغییرات فشار نیتروژن با پیشرفت واکنش در اثر آسیاب کاری به طور خلاصه در جدول (۳) آورده شده است. در این جدول R بیانگر میزان پیشرفت واکنش بوده که در واقع، تعداد مول نیترید تیتانیوم تولید

آسیاب کاری تا ۲۰ ساعت، ذرات کروی هم محور و ریز با سایز یکواخت ایجاد می شوند. اکنون، به بررسی تغییرات فشار نیتروژن با پیشرفت واکنش نیتروراسیون در اثر آسیاب کاری پرداخته می شود. در آزمایشات سنتر نیترید تیتانیوم توسط آسیاب کاری، اگرچه در شروع آزمایش، کاپ بوسیله گاز نیتروژن با فشار ۵ آتمسفر پر می شود، ولی با پیشرفت واکنش و مصرف شدن نیتروژن، فشار نیتروژن کاهش می یابد که این مسئله از نظر ترمودینامیکی روی نیروی محركه واکنش موثر است. لذا توسط محاسبات ساده زیر روند کاهش فشار نیتروژن در کاپ بر حسب میزان پیشرفت واکنش نیتروراسیون محاسبه گردید. روند کار به این صورت می باشد که اعداد فرضی برای میزان پیشرفت واکنش در نظر گرفته شده و با توجه به آن، تعداد مول نیترید تیتانیوم و سپس تعداد مول نیتروژن در هر مرحله از واکنش بدست می آید. در مرحله آخر نیز فشار نیتروژن در هر مرحله از واکنش محاسبه می گردد. در ابتدا باید حجم کاپ و گلوله های مورد استفاده در آسیاب را برای تعیین حجم مفید کاپ، محاسبه کرد که در رابطه ۳ بیان شده است. در اینجا از حجم پودرهای واکنش دهنده به علت ناچیز بودن، صرف نظر می شود.

$$V = V_C - V_B = 125 - 20 = 105 \text{ cc} = 0.105 \text{ lit} \quad (3)$$

که در این رابطه V_C حجم کاپ، V_B حجم گلوله ها و V حجم مفید کاپ می باشد. تعداد مول نیتروژن موجود در کاپ در فشار ۵ آتمسفر از رابطه ۴ که مربوط به گاز ایده آل است، محاسبه شده که برابر 0.021 mol مول می باشد.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{5 \times 0.105}{0.082 \times 298} = 0.021 \text{ mol} \quad (4)$$

که در این رابطه P فشار گاز بر حسب آتمسفر، V حجم گاز بر حسب لیتر، T دما بر حسب کلوین، R ثابت جهانی گاز که مقدارش برابر $\frac{Lit \cdot atm}{mol \cdot K} = 0.082$ می باشد و n تعداد مول گاز نیتروژن است. تعداد مول تیتانیوم اولیه (طبق رابطه ۱ به ازای مصرف ۱ مول اکسید تیتانیوم، ۱ مول تیتانیوم تولید می شود و بنابراین برای محاسبه مول تیتانیوم از مول اکسید تیتانیوم استفاده

واکنش، فشار به نصف کاهش یافته و با نزدیک شدن به انتهای واکنش، فشار عملاً ناچیز می‌باشد. بنابراین به نظر می‌رسد برای تامین نیروی محرکه کافی تا انتهای واکنش لازم است در فاصله زمان‌های معین، محفظه آسیاب توسط گاز نیتروژن شارژ شود.

شده تقسیم بر مول اولیه تیتانیوم می‌باشد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با پیشرفت واکنش، فشار نیتروژن موجود در کاپ کاهش می‌باید که به‌طور خلاصه در شکل (۴) آورده شده است، همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با انجام ۵۰ درصد از

جدول (۳): تغییرات فشار نیتروژن با پیشرفت واکنش در اثر آسیاب کاری

n_{TiN}	0	0.008	0.016	0.024	0.032	0.04
$R = \frac{n_{TiN}}{n_{Ti}}$	$0 = \frac{0}{0.04}$	$0.2 = \frac{0.008}{0.04}$	$0.4 = \frac{0.016}{0.04}$	$0.6 = \frac{0.024}{0.04}$	$0.8 = \frac{0.032}{0.04}$	$1 = \frac{0.04}{0.04}$
n_{N2}	0.021	0.017	0.013	0.009	0.005	0.001
P_{N2}	5	3.95	3.02	2.09	1.16	0.23

۵- مراجع

- [1] Schwartz, "Composite Materials Hand Book – Second Edition", 1992.
- [2] B. Cantor, "Metal and Ceramic Matrix Composites: Chapter 1", Institute of physics, 2004.
- [3] O. Pierson, "Handbook of refractory Carbides and Nitrides", Noyes Publications Westwood, New Jersey, U.S, 1996.
- [4] S.M. Zebarjad, S.A. Sajjadi, "Microstructure evaluation of $Al-Al_2O_3$ Composite Produced by Mechanical Alloying Method", Materials and Design, No.27, pp.684-688, 2006.
- [5] T. Fan, D. Zhang, G. Yang, T. Shibayanag, M. Naka, "Fabrication of in situ Al_2O_3/Al Composite via Remelting", Journal of Materials Processing Technology, No.142, pp.556-561, 2003.
- [6] W. YLi, G. Zhang, C. Zhang, O. Elkedi, H. Liao, C. Coddet, "Effect of Ball Milling of Feedstock Powder on Microstructure and Properties of TiN Particle-Reinforced Al Alloy-Based Composites Fabricated by Cold Spraying", Journal of Thermal Spray Technology, Vol.17(3), pp. 316-322, 2008.
- [7] K. Venkateswarlu, S. Saurabh, V. Rajnikanth, R. Kumar Sahu, A. Kumar Ray, "Synthesis of TiN Reinforced Aluminium Metal Matrix Composites Through Microwave Sintering", Journal of Materials Engineering and Performance, 2009.

۶- نتیجه گیری

نتایج منتج شده از این تحقیق شامل موارد زیر می‌باشد:

- ۱- پودر کامپوزیتی $TiN-Al_2O_3$ به روش آلیاژسازی مکانیکی و با استفاده از ماده اولیه ارزان قیمت TiO_2 با موفقیت تولید گردید.
- ۲- در اثر آسیاب کاری مخلوط TiO_2-Al با نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیوم برابر $1/2$ و $1/3$ در آتمسفر نیتروژن به مدت حداقل ۲۰ ساعت، اکسید تیتانیوم احیا شده و کامپوزیت تولید می‌شود.
- ۳- با توجه به محاسبات حجم نیتروژن موجود در کاپ و بررسی تغییرات فشار نیتروژن با پیشرفت واکنش نیتروراسیون در اثر آسیاب کاری، مشخص گردید فشار نیتروژن با پیشرفت واکنش در اثر آسیاب کاری کاهش یافته و با نزدیک شدن به انتهای واکنش، فشار عملاً ناچیز می‌باشد. بنابراین به نظر می‌رسد برای تامین نیروی محرکه کافی تا انتهای واکنش لازم است در فاصله زمان‌های معین، محفظه آسیاب توسط گاز نیتروژن شارژ شود.

- [۱۱] م. گودرزی، "تولید کامپوزیت Al₂O₃-TiN در زمینه Al به روش الیازسازی مکانیکی و سنتز احتراقی"، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد نجف آباد، زمستان ۱۳۸۹.
- [۱۲] م. عباسی، س.ع. سجادی، م. آزادیه، "تولید کامپوزیت پایه آلمینیوم با روش آسیاب کاری مکانیکی و مطالعه خواص آن"، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی، سال سوم، شماره دوم، تابستان ۱۳۸۸.
- [۱۳] م. گودرزی، ع. سعیدی، ع. شفیقی، "اثر مقدار آلمینیوم مصرفی بر تولید کامپوزیت زمینه آلمینیوم تقویت شده با ذرات Al₂O₃-TiN به روش الیازسازی مکانیکی"، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی، سال پنجم، شماره اول، بهار ۱۳۹۰.
- [۸] M. Sherif, El. Eskandarany, "Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials", Noyes Publications, William Andrew publishing Norwich-New York-U.S.A, 2001.
- [۹] J.B. Fogagnolo, F. Velasco, M.H. Robert, J.M. Torralba, "Effect of Mechanical Alloying on the Morphology, Microstructure and Properties of Aluminium Matrix Composite Powders", Materials Science and Engineering, No.A342, pp.131-143, 2003.
- [۱۰] C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling", Progress in Materials Science, No.46, pp. 1-184, 2001.