

# بررسی تغییرات فشار نیتروژن با پیشرفت واکنش نیتروراسیون در اثر آسیاب کاری در کامپوزیت TiN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

مهران گودرزی<sup>۱\*</sup>، علی سعیدی<sup>۲</sup>

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: ۹۰/۰۶/۰۶، تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۷/۲۸)

## چکیده

درسال‌های اخیر، تحقیقات زیادی در زمینه استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی برای سنتز مواد پیشرفته صورت گرفته است. در این تحقیق، کامپوزیت Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN 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 ۱/۲ و ۱/۳ باشد، پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری، پیک‌های نیتريد 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 نزدیک شدن به انتهای واکنش را نشان می‌دهند.

## واژه‌های کلیدی:

کامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی، کامپوزیت TiN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، آلیاژسازی مکانیکی، نیتريد تیتانیوم

## ۱- مقدمه

کامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی می‌توان به اجزای موتورهای دمای بالا، اجزای مقاوم در برابر سایش، نازل موشک‌ها، لوله‌های مبدل گرما و هواپیما اشاره کرد [۱-۳]. با توجه به مطالعات صورت گرفته، مشخص شد که آلومینا و نیتريد 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 زمینه‌سرامیکی یکی از مواد شناخته شده مهندسی است که روز به روز کاربردهای وسیع‌تری در صنایع پیدا می‌کنند. 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 خیلی مطلوب می‌باشند. هدف از تولید کامپوزیت‌های زمینه‌سرامیکی افزایش چقرمگی سرامیک می‌باشد. تقویت با ذرات و رشته‌های پیوسته موجب افزایش تافنس می‌شود. از کاربردهای

است که در حالت عادی مثل ذوب و ریخته‌گری، قابل ترکیب و آمیزش نیستند. مزایای دیگر آلیاژسازی مکانیکی عبارت است از: ایجاد پراکندگی 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 آسیاب‌کاری، مشخصات محفظه آسیاب و سرعت گردش آن بستگی دارد [۸ و ۱۰-۱۱]. 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 آسیاب‌کاری و شرایط تولید کامپوزیت  $Al_2O_3-TiN$  از مواد اولیه  $Al$  و  $TiO_2$  به جای استفاده از تیتانیوم خالص که گرانبه‌تر 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 آلومینیوم 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 آسیاب‌کاری شد. در تمام موارد از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای مدل FP2 با ۵ گلوله ۱۰ میلی‌متری در محفظه‌ای از جنس فولاد سخت کرم‌دار با سرعت ۶۰۰ دور در دقیقه تحت آتمسفر نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹ استفاده شد. آنالیز فازی نمونه‌ها توسط دیفرانکتومتر 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  $CuK\alpha$  با طول موج ۱/۵۴۰۵ آنگستروم استفاده شد. اندازه گام روبش ۰/۰۵ درجه انتخاب

ریز آلومینا با توزیع یکنواخت در زمینه آلومینیوم، با افزایش زمان آسیاب می‌باشد [۴]. تشکیل درجای کامپوزیت آلومینیوم-اکسید آلومینیوم از طریق ذوب مجدد کامپوزیت آلومینیوم-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 آلومینیوم به‌طور درجا توسط اضافه کردن اکسید مس به آلومینیوم تشکیل شده است [۵]. زانگ و همکارانش تاثیر آسیاب گلوله‌ای بر روی ریزساختار و خواص کامپوزیت‌های آلیاژ آلومینیوم تقویت شده با ذرات نیتريد تیتانیوم که توسط پاشش سرد ایجاد شده‌اند را مطالعه نمودند. نتایج آزمایشات بیانگر این است که استفاده از آسیاب گلوله‌ای، باعث عملکرد بهتر پوشش کامپوزیتی پاشش سرد شده نسبت به کامپوزیت پاشش داده شده بدون استفاده از آسیاب گلوله‌ای می‌شود [۶]. راجینیکانت و همکارانش ساخت کامپوزیت‌های آلومینیوم-نیتريد 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 نیتريد تیتانیوم موجود در مرزخانه‌ها 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 نانو کامپوزیت‌های 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 [۴ و ۸-۹]. آلیاژسازی مکانیکی یک فرآیند تولید در حالت جامد برای ایجاد مواد هموزن 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 Xpert HighScore 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٪	تجاری
Al	< ۲۰۰ $\mu m$	> ۹۵٪	تجاری

جدول (۲): شرایط آسیاب و فازهای تولیدی

نمونه	زمان آسیاب	نسبت گلوله به پودر	نسبت مولی $Al / TiO_2$	فشار نیتروژن	فازهای موجود در محصول
۰	۰ ساعت	۲۰	۱/۳	-	$TiO_2Al$
۱	۱۰ ساعت	۲۰	۱/۳	۵ آتمسفر	$TiO_2Al$ $Al_2O_3$
۲	۲۰ ساعت	۲۰	۱/۳	۵ آتمسفر	$Al_2O_3$ $Ti_4N_{3-x}$ $TiN$
۳	۲۰ ساعت	۲۰	۱/۲	۵ آتمسفر	$Al_2O_3$ $Ti_4N_{3-x}$ $TiN$

### ۳- نتایج و بحث

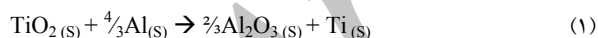
( $Ti_4N_{3-x}$  و  $TiN$ ) به ترتیب دارای ساختار مکعبی با وجوه مرکزدار و رومبوهدرال می‌باشد. به جز نیتريد تیتانیوم، اکسید آلومینیوم نیز در محصول، تشکیل شده است. حضور فازهای اکسید تیتانیوم و آلومینیوم در نمونه ۱۰ ساعت آسیاب شده بیانگر این مطلب می‌باشد که واکنش به‌طور کامل انجام نشده و پس از ۱۰ ساعت آسیاب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

نتایج فازشناسی نمونه‌ها در جدول (۲) خلاصه شده است. طبق جدول (۲) مخلوط پودرهای اکسید تیتانیوم و آلومینیوم با نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیوم برابر ۱/۳ و ۱/۲ 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 آلومینیوم به اکسید تیتانیوم برابر ۱/۳ در شکل (۱) و با نسبت مولی برابر ۱/۲ در شکل (۲) آورده شده است. با شناسایی فازهای موجود در محصولات، مشخص شد که نیتريد تیتانیوم از مواد واکنش دهنده سنتز شده است. نیتريد تیتانیوم حاصل

روی پودر، باعث تشکیل چگالی بالایی از نابعاییها در ذرات پودر می شود. تشکیل نابعاییها و سایر نواقص کریستالی، اتمها را از وضعیت تعادلی خود در شبکه کریستالی خارج می کند. بنابراین شبکه کریستالی تغییر شکل الاستیک داده و فاصله صفحات اتمی آن تغییر می کند. بدین ترتیب یک صفحه کریستالی مشخص، با زوایای پراش متفاوت اما نزدیک به هم در رابطه براگ صدق می کند و برای یک صفحه، پیکهای نزدیک به هم گرفته می شود که برآیند آنها به صورت یک پیک پهن ظاهر می شود. کاهش در اندازه دانهها یکی از عوامل موثر در پهن شدن پیکها می باشد. وقتی اندازه دانهها کوچک می شود، تعداد صفحات کریستالی در دانه کم می شود. به عبارتی تعداد صفحاتی که باید تداخل غیرسازنده بسازند، کم می شود و نمی تواند زاویههایی که در رابطه صدق نمی کند را حذف کند. بدین ترتیب زوایای مربوط به زاویه براگ هم پراش خواهند 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 می توان 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  $173/13$  kJ گرما به ازای تولید ۱ مول Ti می باشد (رابطه ۱).



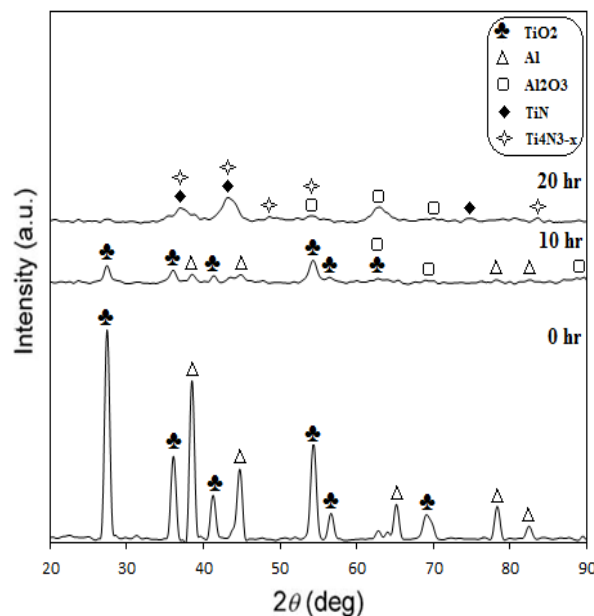
$$\begin{aligned} \Delta H_f^{298} &= -173.13 \text{ (kJ)} \\ \Delta G_f &= -173130 + 23.72 T \text{ (j)} \\ \Delta G_f^{298} &= -166062.78 \text{ (j)} \end{aligned}$$

۲- در مرحله دوم، تیتانیوم تولیدی در مرحله قبل با آتمسفر نیتروژن واکنش داده و نیتريد تیتانیوم همراه با آزاد شدن  $337$  kJ گرما تولید می شود (رابطه ۲).

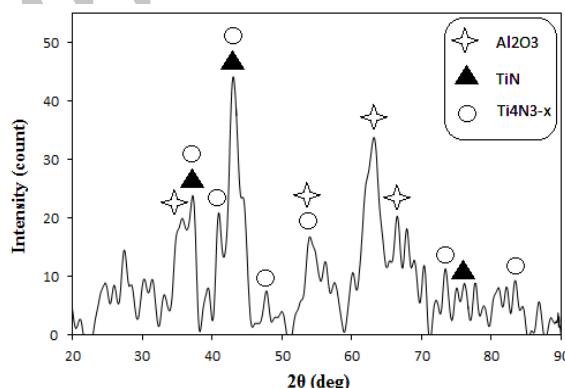


$$\begin{aligned} \Delta H_f^{298} &= -337 \text{ (kJ)} \\ \Delta G_f &= -337858 + 96.305 T \text{ (j)} \\ \Delta G_f^{298} &= -309159.11 \text{ (j)} \end{aligned}$$

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

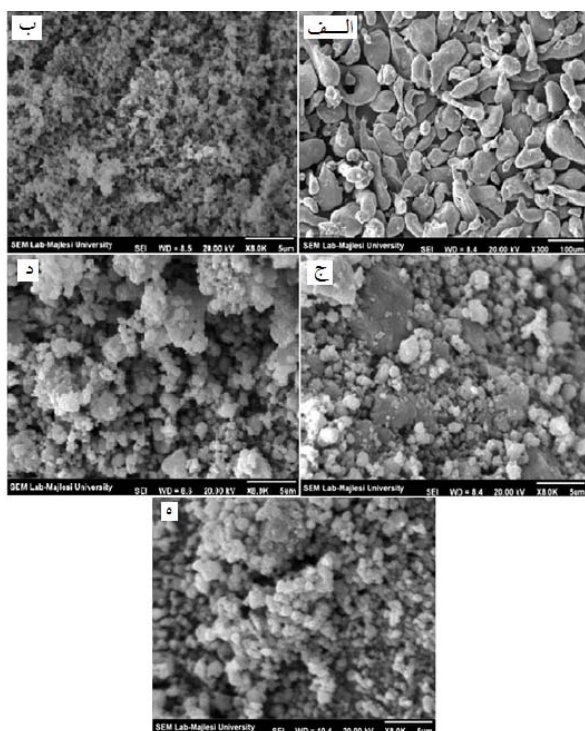


شکل (۱): الگوی XRD نمونه های شماره ۰، ۱ و ۲ (۰، ۱۰ و ۲۰ ساعت آسیاب کاری)



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

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



شکل (۳): تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی نمونه‌های شماره ۱، ۲ و ۳ پس از آسیاب کاری در زمان‌های 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 نابجایی‌های زیاد است که برای کاهش انرژی خود به صورت مرزهای فرعی شکل می‌گیرند و یک ساختار سلولی تشکیل می‌دهند. با افزایش زمان آسیاب کاری، به تدریج مرزهای فرعی افزایش یافته و به صورت مرزدانه ظاهر می‌شوند [۱۳]. استفاده از رابطه ویلیامسون- هال نیز این کاهش در اندازه دانه‌ها را با افزایش زمان آسیاب، تصدیق می‌نماید. طبق رابطه ویلیامسون- هال، اندازه متوسط دانه‌ها پس از ۱۰ ساعت آسیاب کاری، ۳۲ نانومتر و برای نمونه‌های 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 می‌گردند ولی با ادامه

هنگامی که تغییر فرم به حد بحرانی برسد، جوش سرد اتفاق می‌افتد. 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 می‌یابد که فرآیند جوش خوردن ذرات را بهبود می‌بخشد. از طرفی تغییر فرم موضعی شدید و به دنبال آن سخت شدن بیشتر، منجر به تسهیل در فرآیند شکست می‌شود. به همین علت در حضور ذرات سرامیکی سخت، فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به زمان کمتری نیاز دارد. دلیل دیگری که می‌توان برای کوتاه شدن فرآیند آلیاژسازی در حضور ذرات سرامیکی بیان کرد این است که ذرات ترد در فرآیند به عنوان گلوله‌های آسیاب کوچک عمل می‌کنند که انرژی سیستم را بهبود می‌دهد و در نتیجه زمان لازم برای رسیدن به حالت پایدار کاهش می‌یابد [۱۲].

شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی نمونه‌های شماره ۱، ۲ و ۳ پس از آسیاب کاری در زمان‌های ۱۰ و ۲۰ ساعت را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، تغییر مورفولوژی پودرها در حین آسیاب کاری قابل تشخیص می‌باشد.

شکل‌های (۳-الف) و (۳-ب) به ترتیب مورفولوژی پودرهای آلومینیوم و اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل‌ها ملاحظه می‌شود، پودرهای اکسید تیتانیوم دارای شکل کروی بوده و پودرهای آلومینیوم دارای شکل میله‌ای می‌باشند. مورفولوژی نمونه‌های شماره ۱، ۲ و ۳ پس از آسیاب کاری نیز به ترتیب در شکل‌های (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 شکل‌های (۳-د) و (۳-ه)، اندازه ذرات پس از ۲۰ ساعت آسیاب کاری نیز به ترتیب زیر ۲۰۰ و ۳۰۰ نانومتر تخمین زده می‌شود که بیانگر ریزتر شدن اندازه ذرات با افزایش زمان آسیاب می‌باشد.

می‌شود)، از رابطه ۵ محاسبه شده که برای ۳/۵ گرم پودر اکسید تیتانیوم، برابر ۰/۰۴ مول می‌باشد.

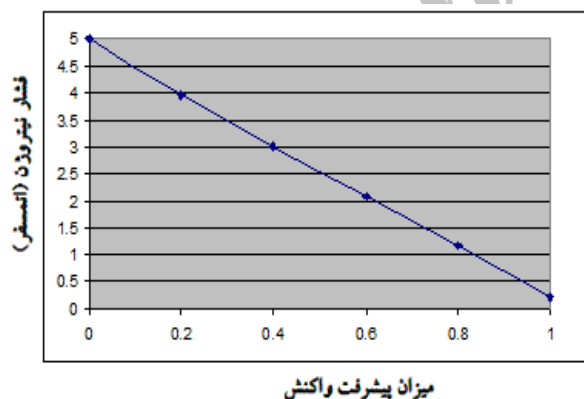
$$n_{Ti} = n_{TiO_2} = \frac{m_{TiO_2}}{M_{TiO_2}} = \frac{3.5}{80} = 0.04 \quad (5)$$

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 می‌باشد. اکنون، تعداد مول نیتروژن باقیمانده در کاپ در هر مرحله از پیشرفت واکنش را می‌توان 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 اتمسفر و  $n_{TiN}$  تعداد مول نیتريد تیتانیوم تولید شده می‌باشد. در نهایت، با استفاده از رابطه ۷، می‌توان فشار نیتروژن داخل کاپ را با پیشرفت واکنش و در هر مرحله از واکنش بر حسب اتمسفر، 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 به‌طور خلاصه در جدول (۳) آورده شده است. در این جدول  $R$  بیانگر میزان پیشرفت واکنش بوده که در واقع، تعداد مول نیتريد تیتانیوم تولید

آسیاب کاری تا ۲۰ ساعت، ذرات کروی هم محور و ریز با سایز یکنواخت ایجاد می‌شوند. اکنون، به بررسی تغییرات فشار نیتروژن با پیشرفت واکنش نیتروراسیون در اثر آسیاب کاری پرداخته می‌شود. در آزمایشات سنتز نیتريد تیتانیوم توسط آسیاب کاری، اگرچه در شروع آزمایش، کاپ بوسیله گاز نیتروژن با فشار ۵ اتمسفر پر می‌شود، ولی با پیشرفت واکنش و مصرف شدن نیتروژن، فشار نیتروژن کاهش می‌یابد که این مسئله از نظر ترمودینامیکی روی نیروی محرکه 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 می‌باشد که اعداد فرضی برای میزان پیشرفت واکنش در نظر گرفته شده و با توجه به آن، تعداد مول نیتريد تیتانیوم و سپس تعداد مول نیتروژن در هر مرحله از واکنش بدست می‌آید. در مرحله آخر نیز فشار نیتروژن در هر مرحله از واکنش محاسبه می‌گردد. در ابتدا باید حجم کاپ و گلوله‌های 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 می‌شود.

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

که در این رابطه  $V_C$  حجم کاپ،  $V_B$  حجم گلوله‌ها و  $V$  حجم مفید کاپ می‌باشد. تعداد مول نیتروژن موجود در کاپ در فشار ۵ اتمسفر از رابطه ۴ که مربوط به گاز ایده آل است، محاسبه شده که برابر ۰/۰۲۱ مول می‌باشد.

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

که در این رابطه  $P$  فشار گاز بر حسب اتمسفر،  $V$  حجم گاز بر حسب لیتر،  $T$  دما بر حسب کلونین،  $R$  ثابت جهانی گاز که مقدارش برابر  $0.082 \frac{\text{Lit} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$  می‌باشد 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 می‌شود 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 کاب کاهش می‌یابد 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
$R = \frac{n_{TiN}}{n_{Ti}}$	$0 = \frac{0}{0.04}$	$0.2 = \frac{0.008}{0.04}$	$0.4 = \frac{0.016}{0.04}$	$0.6 = \frac{0.024}{0.04}$	$0.8 = \frac{0.032}{0.04}$	$1 = \frac{0.04}{0.04}$
$n_{N_2}$	0.021	0.017	0.013	0.009	0.005	0.001
$P_{N_2}$	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. Zabarjad, S.A. Sajjadi, "Microstructure evaluation of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al Composite via Remelting", Journal of Materials Processing Technology, No.142, pp.556-561, 2003.
- [6] W. YLi, G. Zhang, C. Zhang, O. Elkedim, 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. Rajinikanth, R. Kumar Sahu, A. Kumar Ray, "Synthesis of TiN Reinforced Aluminium Metal Matrix Composites Through Microwave Sintering", Journal of Materials Engineering and Performance, 2009.

#### ۴- نتیجه گیری

نتایج منتج شده از این تحقیق شامل موارد زیر می‌باشد:

- ۱- پودر کامپوزیتی TiN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به روش آلیاژسازی مکانیکی و با استفاده از ماده اولیه ارزان قیمت TiO<sub>2</sub> با موفقیت تولید گردید.
- ۲- در اثر آسیاب کاری مخلوط TiO<sub>2</sub>-Al با نسبت مولی آلومینیوم به اکسید تیتانیوم برابر ۱/۲ و ۱/۳ در آتمسفر نیتروژن به مدت حداقل ۲۰ ساعت، اکسید تیتانیوم احیا شده و کامپوزیت TiN + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تولید می‌شود.
- ۳- با توجه به محاسبات حجم نیتروژن موجود در کاب و بررسی تغییرات فشار نیتروژن با پیشرفت واکنش نیتروآسیون 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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. آزادبه، "تولید کامپوزیت پایه آلومینیوم 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. شفیع، "اثر مقدار آلومینیوم مصرفی بر تولید کامپوزیت زمینه آلومینیوم تقویت شده با ذرات Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiN به روش الیازسازی مکانیکی"، فصلنامه علمی پژوهشی مهندسی مواد مجلسی، سال پنجم، شماره اول، بهار ۱۳۹۰.
- [8] M. Sherif, El. Eskandarany, "Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials", Noyes Publications, William Andrew publishing Norwich-New York-U.S.A, 2001.
- [9] 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.
- [10] C. Suryanarayana, "Mechanical Alloying and Milling", Progress in Materials Science, No.46, pp. 1-184, 2001.

Archive of SID