

## بررسی تاثیر افزودن نیوبیوم بر مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت Ti-48Al/Ti<sub>2</sub>AlC

هادی کریمی<sup>۱\*</sup>، علی قاسمی<sup>۱</sup>، مرتضی هادی<sup>۱</sup>، محسن صادقی محمدی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۶/۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۱۲/۲۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۳/۹

**چکیده** در این تحقیق کامپوزیت Ti-48Al/Ti<sub>2</sub>AlC و Ti-48Al(8Nb)/Ti<sub>2</sub>AlC به روش آلیاژسازی مکانیکی و پرس گرم سنتز شد. ابتدا مخلوط پودری عناصر به مدت ۷۵ ساعت تحت عملیات آلیاژسازی مکانیکی قرار گرفتند و سپس به منظور تولید قطعات بالک، عملیات پرس گرم در دمای ۱۰۰۰ °C به مدت ۱ ساعت بر روی پودرها انجام پذیرفت. آزمون اکسیداسیون در دمای ۱۰۰۰ °C در هوا به منظور مقایسه رفتار اکسیداسیون نمونه‌ها انجام گرفت. نمونه‌های سنتز شده و اکسیداسیون توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنج انرژی اشعه ایکس و دستگاه پراش سنخ پرتو ایکس مورد مطالعه قرار گرفتند. مطابق با نتایج الگوی پراش پرتوی ایکس، فازهای تشکیل شده برای هر دو نمونه تولیدی، گاما - آلومیناید تیتانیم و Ti<sub>2</sub>AlC شناسایی شد و هیچ فازی بر پایه نیوبیوم تشکیل نشد. نتایج آزمون اکسیداسیون نشان داد که مقاومت به اکسیداسیون نمونه آلیاژی با افزودن نیوبیوم بهبود یافته است. رشد اکسید تیتانیم به دلیل جایگزین شدن اتم‌های نیوبیوم با اتم‌های تیتانیم کاهش یافت. همچنین ترکیب شیمیایی پوسته اکسیدی با افزودن نیوبیوم در نمونه تغییر کرد که دلیل آن پایدار شدن لایه نیتریدی می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** کامپوزیت TiAl/Ti<sub>2</sub>AlC، آلیاژسازی مکانیکی، پرس گرم، اکسیداسیون، نیوبیوم.

## Investigation of Niobium Addition Effect on Oxidation Resistance of Ti-48Al/Ti<sub>2</sub>AlC Composite

Hadi Karimi<sup>\*1</sup>, Ali Ghasemi<sup>1</sup>, Morteza Hadi<sup>1</sup>, Mohsen Sadeghi Mohammadi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Malek-Ashtar University of Technology, Department of Materials Engineering Shahin Shahr, Isfahan, Iran

**Abstract** In this research, the Ti-48Al/Ti<sub>2</sub>AlC and Ti-48Al(8Nb)/Ti<sub>2</sub>AlC composites were synthesized by means of mechanical alloying and hot pressing. Firstly, the mixture of elemental powders were subjected to mechanical alloying for 75 h and then to produce bulk samples, the milled powders were hot pressed for 1 h at 1000°C. Oxidation tests were carried out in air at 1000 °C to compare the oxidation behavior of samples. Synthesized and oxidized samples were studied by scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffractometry (XRD). According to X-ray diffraction patterns, the presence of  $\gamma$ -TiAl and Ti<sub>2</sub>AlC phases were detected for produced samples and no phases on the base of Nb were formed. The results showed that the oxidation resistance of alloy was improved by niobium addition. The growth of rutile was suppressed by substitution Nb for Ti in TiO<sub>2</sub> lattice. Furthermore, scale composition changed with addition of niobium that was related to the stabilization of nitride layer.

**Keywords:** Ti-48Al/Ti<sub>2</sub>AlC composite, Mechanical alloying, Hot pressing, Oxidation, Niobium.

\*عهده دار مکاتبات

نشانی: اصفهان، شاهین شهر، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مهندسی مواد

تلفن: ۰۹۱۳۳۰۹۱۱۰۹، دورنگار: ۰۳۱۴۵۹۱۸۵۳۰، پیام نگار: hadi.karimi1987@yahoo.com

## ۱- مقدمه

نقطه نظر مقاومت به اکسیداسیون و استحکام بخشی می‌باشد. از آنجایی که برخلاف سایر عناصر آلیاژی، نیوبیوم قابلیت انحلال پذیری بالایی در ترکیبات گاما-آلومیناید تیتانیم دارد، این عنصر آلیاژی را می‌توان در حجم قابل توجهی به این ترکیبات اضافه کرد [۱۰]. پیلنه و همکاران [۱۱] سه ترکیب متفاوت Ti-48Al-2Cr-XNb درصد اتمی (که در آن X برابر با ۱/۵، ۳ و ۶ است) را مورد بررسی قرار داده‌اند. این آلیاژها به روش ذوب القایی تحت گاز آرگون تولید و آزمایش اکسیداسیون در دماهای ۹۰۰ و ۱۰۰۰ °C نیز بر روی آنها انجام شده است. نتایج نشان داده ترکیب شیمیایی پوسته اکسیدی با افزایش در مقدار نیوبیوم تغییر می‌کند، یعنی با افزایش مقدار نیوبیوم، چسبندگی پوسته افزایش یافته که در نتیجه باعث افزایش مقاومت به اکسیداسیون این ترکیبات شده است. هاین و همکاران [۱۲] نمونه‌های تولید شده به روش متالورژی پودر با ترکیب‌های Ti-50Al-5Nb و Ti-50Al-10Nb درصد مولی را مورد بررسی قرار دادند. آزمایش اکسیداسیون در دمای ۹۰۰ °C انجام شده است. آن‌ها نتیجه گرفتند که نمونه با مقادیر ۱۰ درصد مولی نیوبیوم مقاومت به اکسیداسیون بهتری از خود نشان می‌دهد.

از طرف دیگر رایج‌ترین روش‌های تولید قطعات از جنس ترکیبات گاما - آلومیناید تیتانیم ریخته‌گری دقیق، متالورژی شمش و متالورژی پودر می‌باشد. یکی از چالش‌های مربوط به تولید قطعات از جنس ترکیبات گاما - آلومیناید تیتانیم در مقایسه با ابرآلیاژهای پایه نیکل هزینه تولید بالای آن‌ها می‌باشد. این چالش تا حد زیادی مربوط به این واقعیت است که روش‌های تولید برای مواد با انعطاف‌پذیری پایین وجود ندارد [۱۳، ۱۴]. علاوه بر آن، با توجه به وجود نظم بلند دامنه برای ترکیبات گاما-آلومیناید تیتانیم تا نقطه ذوب آن‌ها، دمای تولید برای این ترکیبات نسبتاً بالا است، همچنین به دلیل واکنش‌پذیری ذاتی بالای عنصر تیتانیم با مواد نسوز و اتمسفر، ذوب و ریخته‌گری این ترکیبات مشکل است [۱۵]. به کمک روش‌های متالورژی پودر می‌توان بسیاری از مشکلات مربوط به تولید شمش را برطرف کرد و همچنین هزینه‌های مربوط به ساخت قطعات گاما-آلومیناید تیتانیم را نیز کاهش داد. بسیاری از مشکلات مربوط به متالورژی شمش این ترکیبات نظیر

آلیاژهای بین‌فلزی پایه گاما-آلومیناید تیتانیم ( $\gamma$ -TiAl) از خواص منحصربه‌فردی نظیر نقطه ذوب بالا، چگالی پایین، مقاومت سایشی مناسب، ضریب اصطکاک کم، استحکام ویژه بالا و حفظ استحکام تا دماهای بالا برخوردارند که به عنوان گزینه مناسبی برای کاربرد در دماهای بالا مورد توجه صنایع مختلف از جمله هوافضا و خودروسازی در چند دهه اخیر قرار گرفته‌اند [۱]. در کنار این خواص مطلوب، مشکل اصلی محدود کننده کاربرد این ترکیبات انعطاف‌پذیری پایین در دمای اتاق، چقرمگی شکست پایین و مقاومت به اکسیداسیون کم در دماهای بالای ۸۰۰ °C می‌باشد [۲]. خصوصیات اکسیداسیون ترکیبات گاما-آلومیناید تیتانیم یکی از مهمترین موضوعات مورد بحث برای این ترکیبات به عنوان مواد با پتانسیل بالا برای کاربرد در دماهای بالا است. در کنار خواص مکانیکی مطلوب، کاربرد این ترکیبات در دماهای بالا نیاز به مقاومت به اکسیداسیون خوب در این دماها را الزامی می‌کند [۳]. به‌طور کلی مقاومت به اکسیداسیون خوب مواد مختلف، بر روی تشکیل یک پوسته اکسیدی محافظ در شرایط اکسیداسیون تکیه دارند که پایدارتر از فلز پایه بوده و مقاومت کافی در برابر حملات محیطی را داشته باشد [۴]. مقاومت به اکسیداسیون ترکیبات گاما-آلومیناید تیتانیم در دماهای بالاتر از ۸۰۰ °C ضعیف بوده و دلیل آن تشکیل پوسته اکسیدی ترکیبی از آلومینا ( $Al_2O_3$ ) و روتیل ( $TiO_2$ ) در حین اکسیداسیون است که اثر محافظتی کافی ندارد. برای افزایش محافظت، رشد روتیل باید کاهش و رشد آلومینا افزایش یابد و همچنین تشکیل یک زیرلایه متراکم آلومینا در پوسته انجام گیرد [۵]. تلاش‌های بسیاری برای برطرف کردن و بهبود خواص ترکیبات گاما-آلومیناید تیتانیم از طریق روش‌هایی نظیر افزودن عناصر آلیاژی، اصلاح ریزساختار و کاهش اندازه دانه انجام گرفته است [۶-۸]. خواص اکسیداسیون ترکیبات گاما-آلومیناید تیتانیم با اضافه کردن مقدار اندکی عناصر آلیاژی بهبود چشمگیری داشته که هدف از افزودن عناصر آلیاژی بهبود مقاومت به اکسیداسیون با اصلاح ساختار پوسته اکسیدی است تا این پوسته بتواند حفاظت بیشتری را ایجاد کند [۹]. نیوبیوم عنصر آلیاژی بسیار مهم برای ترکیبات گاما-آلومیناید تیتانیم از

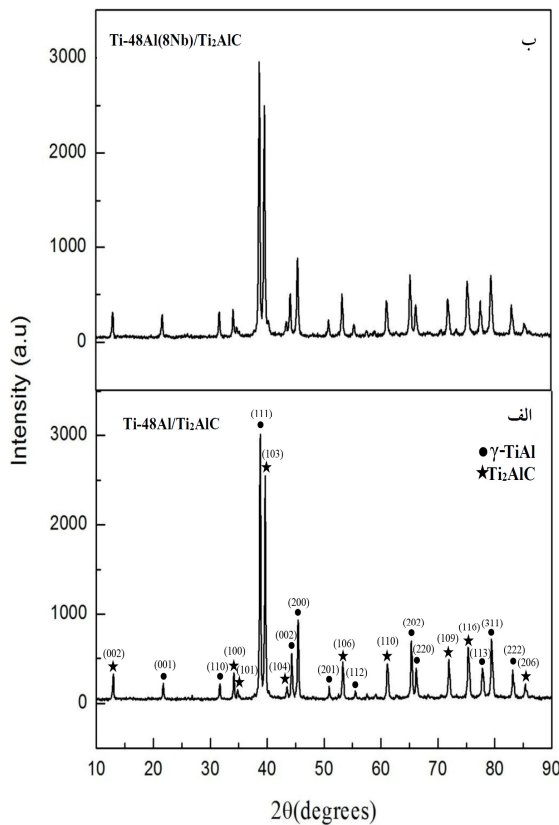
بهینه‌سازی این ترکیبات که در دماهای بالا کارایی مناسب داشته باشند، کمک بسیاری برای رفع مشکلات این صنایع بوده و برخی از نیازهای آنها را برآورده می‌سازد. هدف از تحقیق حاضر ارزیابی سنتز کامپوزیت  $Ti-48Al/Ti_2AlC$  به روش آلیاژسازی مکانیکی و پرس گرم و در ادامه بررسی و مقایسه رفتار اکسیداسیون نمونه‌های تولیدی می‌باشد.

## ۲- روش تحقیق

مواد اولیه استفاده شده در این تحقیق پودرهای تیتانیم (خلوص ۹۸ درصد، اندازه ذره کمتر از  $150\mu m$ ، شرکت مرک)، آلومینیوم (اندازه ذره کمتر از  $100\mu m$ ، شرکت مرک) و نیوبیوم (خلوص ۹۹/۸ درصد، اندازه ذره کمتر از  $100\mu m$ ، شرکت آلدريج) است. پودرهای فلزی مطابق با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول (۱) مخلوط و سپس تحت عملیات قرار گرفتند. عملیات آلیاژسازی مکانیکی در یک آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای به مدت ۷۵ ساعت به کمک ۱۳ گلوله با قطر ۱ سانتی‌متر و نسبت وزنی ۱۰:۱ انجام شد. لازم به ذکر است پارامترهای ذکر شده برای انجام عملیات آلیاژسازی مکانیکی با توجه به تحقیقات قبلی [۲۵] انتخاب شده و محفظه آسیاب و گلوله‌ها از جنس کاربید تنگستن بوده است. محیط تر (هگزان) برای جلوگیری از اکسید شدن نمونه‌ها در حین عملیات آلیاژسازی مکانیکی و همچنین ورود کربن به سیستم برای تشکیل فاز  $Ti_2AlC$  استفاده شد. برای تولید قطعات بالک، پودرهای آلیاژسازی مکانیکی شده تحت عملیات پرس گرم قرار گرفتند. بدین منظور از دستگاه پرس گرم مجهز به کوره مقاومتی و قالب گرافیتی با قطر داخلی ۱۳ میلی‌متر استفاده شد. عملیات پرس گرم برای هر دو نمونه در دمای  $1000^\circ C$  در محیط خلا  $10^{-3}$  torr و به مدت ۱ ساعت در فشار  $30 MPa$  انجام گرفت. چگالی نمونه‌های پرس گرم شده به روش غوطه‌وری براساس استاندارد ASTM C 20-92 محاسبه گردید. آزمون اکسیداسیون توسط دستگاه اکسیداسیون دما بالای پیوسته در دمای  $1000^\circ C$  و به مدت ۸ ساعت انجام شد (این دستگاه بر طبق استاندارد ASTM E1131-03 [۲۶] در دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی مالک اشتر با شماره ثبت ۱۳۸۷/۸/۲۱-۵۴۵۴۴ طراحی شده است). در آزمون اکسیداسیون ابتدا نمونه‌ها به مدت ۹۰ دقیقه از دمای محیط به

تخلخل، غیرهمگن بودن ترکیب شیمیایی، مناطق با چگالی متفاوت و ریزساختار نامطلوب را می‌توان به وسیله متالورژی پودر مرتفع نمود [۱۶]. سنتز ترکیب بین‌فلزی گاما - آلومیناید تیتانیم به کمک فرایند متالورژی پودر مخصوصاً آلیاژسازی مکانیکی صورت گرفته است که با این فرایند می‌توان ترکیبی از استحکام و انعطاف‌پذیری مطلوب را به دست آورد. در تحقیقی که مازیارز و همکاران [۱۷] انجام دادند، پودرهای  $Ti-48Al-2Cr$  و  $Ti-47Al-5Cr$  (درصد اتمی) را به وسیله مخلوط‌سازی پودرهای عنصری در یک آسیاب سیاره‌ای و تحت محیط گاز آرگون خالص، سنتز کردند. در ادامه با انجام جداگانه دو عملیات پرس گرم و تف‌جوشی پلازما توانستند به فاز گاما برای هر دو روش دست یابند. همچنین کامبارا و همکاران [۱۸] توانستند تشکیل ترکیب بین‌فلزی گاما- آلومیناید تیتانیم را با آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودر  $Ti-50Al$  (درصد اتمی) و در ادامه انجام عملیات حرارتی در دمای  $700^\circ C$  با موفقیت انجام دهند. تولید کامپوزیت زمینه گاما - آلومیناید تیتانیم روشی دیگر است که توانسته با موفقیت خواص این ترکیبات را بهبود بخشد. با توجه به نوع ذرات تقویت کننده مورد استفاده، خواصی نظیر انعطاف‌پذیری و چقرمگی شکست در دمای اتاق و همچنین استحکام در دمای بالا و مقاومت به اکسیداسیون و خزش بهبود می‌یابد [۱۹، ۲۰]. ذرات تقویت کننده نظیر  $Al_2O_3$ ،  $TiB_2$ ،  $Ti_5Si_3$ ،  $SiC$ ،  $Si_3N_4$ ،  $Ti_2AlN$ ،  $Ti_2AlC$  و ... برای تولید کامپوزیت زمینه گاما-آلومیناید تیتانیم با موفقیت استفاده شده است [۲۱، ۲۲].  $Ti_2AlC$  به دلیل دارا بودن ترکیبی از خواص مطلوب نظیر قابلیت ماشین‌کاری فوق‌العاده، مقاومت به شوک حرارتی، چگالی پایین، هدایت الکتریکی و حرارتی خوب و مقاومت به اکسیداسیون بالا به عنوان ذرات مفید در نظر گرفته می‌شود. علاوه بر آن، چگالی و ضریب انبساط گرمایی فازهای گاما-آلومیناید تیتانیم و  $Ti_2AlC$  بسیار نزدیک به هم می‌باشند که این خواص ذرات  $Ti_2AlC$  را گزینه بسیار عالی برای کامپوزیت زمینه گاما-آلومیناید تیتانیم معرفی می‌کند [۲۳، ۲۴]. با توجه به خواص منحصر به فرد آلیاژهای بر پایه گاما - آلومیناید تیتانیم (که به آنها اشاره شد) و از آنجایی که نیاز به قطعات سبک و مقاوم در دماهای بالا مورد نیاز صنایع مختلف از جمله صنایع هوافضا و نیروگاهی است، تولید و

می‌باشد. حلالیت‌پذیری عنصر نیوبوم در شبکه گاما-آلومیناید تیتانیوم به دلیل نزدیک بودن اندازه شعاع اتمی عنصر نیوبوم ( $1/46 \text{ \AA}$ ) و تیتانیوم ( $1/47 \text{ \AA}$ ) به یکدیگر می‌باشد که موجب جانشینی عنصر نیوبوم با عنصر تیتانیوم در شبکه گاما-آلومیناید تیتانیوم می‌شود. در دماهای اعمال شده برای تشکیل ترکیبات بین‌فلزی Ti-Al توسط پرس گرم، واکنش غالب در سیستم سه‌تایی Ti-Al-Nb بین اتم‌های آلومینیوم و تیتانیوم بوده و اتم‌های نیوبوم تشکیل ترکیبی با اتم‌های تیتانیوم و آلومینیوم را نمی‌دهد. با تشکیل ترکیبات گاما - آلومیناید تیتانیوم اتم‌های نیوبوم به سمت زمینه نفوذ کرده و به صورت محلول جامد در شبکه ترکیبات گاما - آلومیناید تیتانیوم قرار می‌گیرد.



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تولید شده حاصل از فرآیند پرس گرم پودرهای ۷۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده.

شکل (۲) تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه‌های تولیدی را نشان می‌دهد. ساختار بدست آمده برای هر دو نمونه نشان‌دهنده یک ساختار همگن با توزیع یکنواخت ذرات حاصل از عملیات آلیاژسازی مکانیکی و پرس گرم می‌باشد. این تصاویر شامل یک زمینه است که ذرات  $Ti_2AlC$  به صورت یکنواخت در آن توزیع شده‌اند. از آنجایی‌که در عملیات پرس گرم قطعه علاوه بر فشار، در محیط کنترل‌شده

دمای  $1000^\circ C$  رسیدند و سپس به مدت ۸ ساعت در این دما باقی ماندند. محیط داخل کوره هوای معمولی بوده و نمونه‌ها از طریق اکسیژن هوا تحت اکسیداسیون قرار گرفتند. جهت شناسایی فازهای تشکیل شده در نمونه‌های پرس گرم و نمونه‌های اکسید شده از دستگاه پراش سنج پرتو ایکس ساخت شرکت فیلیپس دارای آند مسی با طول موج  $\lambda_{K\alpha} = 1/542 \text{ \AA}$  ولتاژ  $40 \text{ kV}$ ، جریان  $30 \text{ mA}$ ، اندازه گام  $0/05$  درجه استفاده شد. مطالعات ریزساختار حاصل از پرس گرم و ریخت‌شناسی پوسته‌های اکسیدی ایجاد شده بر روی نمونه‌های اکسیداسیون توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک مجهز به آنالیزگر طیف‌سنج انرژی اشعه ایکس انجام پذیرفت.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی کامپوزیت  $Ti-48Al/Ti_2AlC$  به کار رفته در این تحقیق.

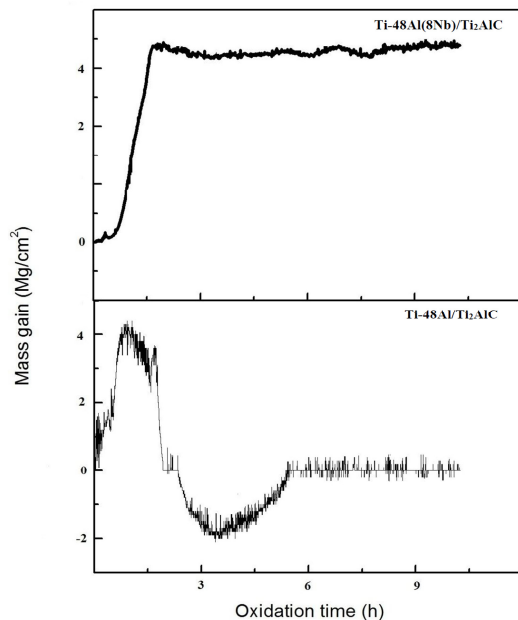
ترکیب (درصد اتمی)			
آلومینیوم	نیوبوم	تیتانیوم	
۴۸	۰	۵۲	Ti-48Al/Ti <sub>2</sub> AlC
۴۸	۸	۴۴	Ti-48Al(8Nb)/Ti <sub>2</sub> AlC

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- ارزیابی ساختاری قطعات تولیدی

شکل (۱) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های تولید شده حاصل از فرآیند پرس گرم پودرهای ۷۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شده را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۱-الف) مشاهده می‌شود برای نمونه  $Ti-48Al/Ti_2AlC$  فازهای گاما-آلومیناید تیتانیوم و  $Ti_2AlC$  در الگوی پراش شناسایی شده است. نتایج الگوی ارائه شده برای نمونه حاوی نیوبوم در شکل (۱-ب) نشان می‌دهد که افزودن نیوبوم نیز تغییری در الگوی پراش ایجاد نکرده و برای این نمونه نیز همانند نمونه قبلی فازهای گاما-آلومیناید تیتانیوم و  $Ti_2AlC$  شناسایی شده است. به دلیل نفوذ عنصر آلیاژی نیوبوم به زمینه گاما-آلومیناید تیتانیوم و تشکیل محلول جامد در این ترکیبات، هیچ فازی برپایه نیوبوم تشکیل نشده و تقریباً شدت و موقعیت پیک‌های الگوی پراش برای هر دو نمونه یکسان

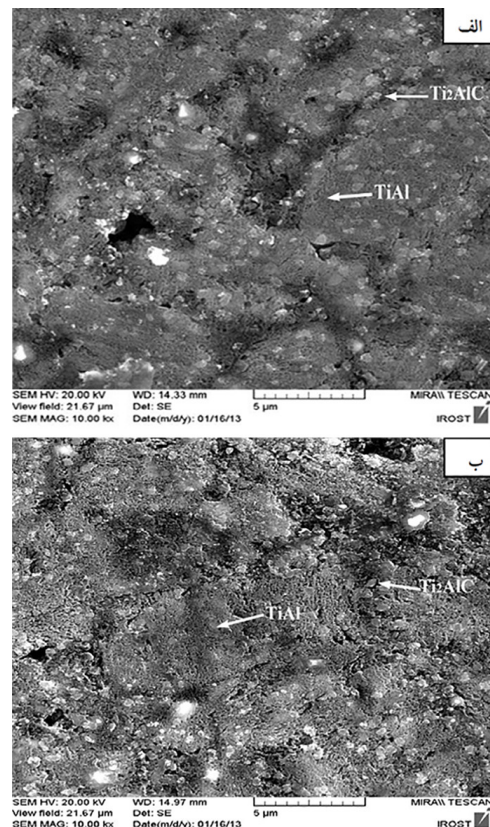
گرم کردن نمونه از دمای اتاق برای رسیدن به دمای آزمایش، تا دمای  $800^{\circ}\text{C}$  افزایش جرمی در حدود ۴ میلی گرم حاصل شده است. پس از آن و با افزایش بیشتر دما، کاهش وزن در منحنی اکسیداسیون اتفاق می افتد که دلیل آن می تواند ایجاد ترک و ریزش پوسته اکسیدی باشد. با افزایش زمان اکسیداسیون مجدداً پوسته اکسیدی روی سطح نمونه تشکیل شده و در زمان های بیشتر به یک حالت پایدار رسیده است. با توجه به نمودار مربوط به تغییرات وزن نمونه  $\text{Ti-48Al(8Nb)/Ti}_2\text{AlC}$  (شکل ۳) می توان مشاهده کرد که در حین فرآیند اکسیداسیون ابتدا با افزایش زمان اکسیداسیون برای رسیدن از دمای اتاق به دمای آزمایش، نمودار اکسیداسیون این نمونه افزایش جرم پیوسته ای را نشان می دهد و پس از رسیدن به دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  نمودار به یک حالت پایدار رسیده و جرم نمونه تقریباً تا انتهای آزمون اکسیداسیون ثابت باقی مانده است. برخلاف نمونه قبلی، این نمونه هیچ کاهش جرمی در حین اکسیداسیون از خود نشان نداده که این موضوع می تواند بیانگر تشکیل پوسته اکسیدی عاری از عیوب باشد که توانسته به عنوان یک پوسته محافظ از اکسیداسیون بیشتر نمونه جلوگیری کند.



شکل ۳. نمودار اکسیداسیون نمونه هایی کامپوزیتی در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ .

دلایل متفاوتی برای ایجاد ترک و ریزش پوسته اکسیدی وجود دارد که یکی از دلایل ایجاد تنش در پوسته است. همان طور که قبلاً بیان شد، با توجه به شرایط و ترکیب شیمیایی، ترکیبات گاما - آلومیناید تیتانیوم در تماس با هوا و در

تحت حرارت نیز قرار می گیرد به کمک این روش می توان قطعات با چگالی زیاد و ریزساختار کنترل شده تولید نمود. با توجه به تصاویر ارائه شده در شکل (۲) و میزان کم درصد تخلخل می توان مشاهده کرد که با انجام عملیات پرس گرم در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت نمونه هایی با چگالش مطلوب بدست آمده است. نمونه های تولیدی به روش پرس گرم تحت عملیات چگالی سنجی قرار گرفتند و چگالی بدست آمده برای نمونه های  $\text{Ti-48Al/Ti}_2\text{AlC}$  و  $\text{Ti-48Al(8Nb)/Ti}_2\text{AlC}$  به ترتیب برابر با  $3/89$  و  $4/04 \text{ gr/cm}^3$  محاسبه شد. از آنجایی که وزن اتمی نیوبوم ( $92/906$ ) نسبت به وزن اتمی تیتانیوم ( $47/9$ ) بیشتر می باشد در نتیجه قرارگیری اتم های نیوبوم به صورت جانشینی در ساختار کریستالی آلیاژ  $\text{TiAl}$  به جای اتم های تیتانیوم منجر به افزایش دانسیته نمونه حاوی نیوبوم شده است.



شکل ۲. تصویر میکروسکوپی الکترونی روشی از نمونه های تولیدی

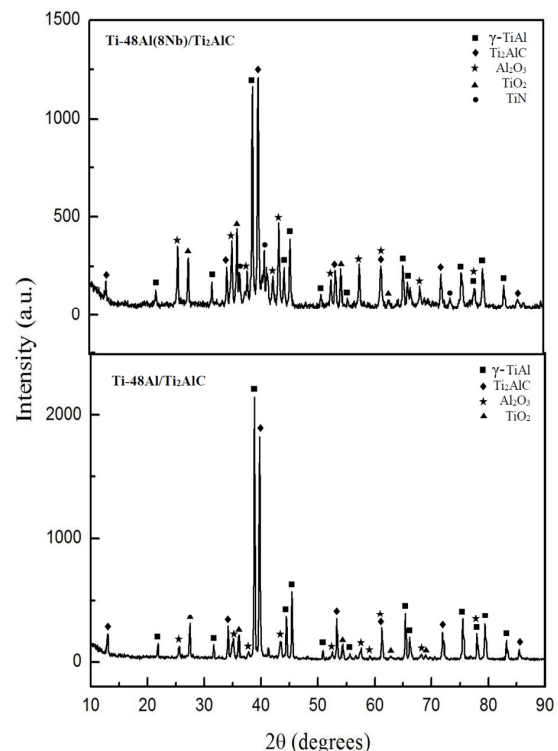
الف)  $\text{Ti-48Al/Ti}_2\text{AlC}$  ب)  $\text{Ti-48Al(8Nb)/Ti}_2\text{AlC}$ .

### ۳-۲- ارزیابی نتایج اکسیداسیون نمونه های کامپوزیتی

شکل (۳) تغییرات وزن نمونه های کامپوزیتی در حین فرآیند اکسیداسیون را برحسب زمان نشان می دهد. با توجه به نمودار نمونه  $\text{Ti-48Al/Ti}_2\text{AlC}$  مشاهده می شود در حین

خالی اکسیژن به عنوان عمده‌ترین عیب در شبکه روتیل می‌باشد و این اکسید بیشتر مواقع با نفوذ اکسیژن از طریق پوسته اکسیدی به کمک سازوکار جای خالی رشد می‌کند. غلظت جاهای خالی اکسیژن تعیین کننده سرعت اکسیداسیون روتیل خواهد بود و هر عاملی که بتواند غلظت این مکان‌های خالی را کاهش دهد منجر به افت سرعت اکسیداسیون می‌شود. جایگزینی یون نیوبیوم به جای تیتانیم در شبکه روتیل موجب ایجاد بار مثبت اضافی می‌گردد که برای جبران این افزایش، باتوجه به الکترون‌خنثایی (Electroneutrality) غلظت جاهای خالی اکسیژن (که عامل نفوذ اکسیژن و رشد روتیل می‌باشد) کاهش می‌یابد و در نتیجه پوسته اکسیدی با کاهش رشد روتیل همراه خواهد بود [۱۱، ۲۷]. تفاوت دیگر در الگوی پراش دو نمونه اکسید شده، حضور فاز نیتريدی در نمونه حاوی نیوبیوم است. زمانی که اکسیداسیون ترکیبات گاما-آلومیناید تیتانیم در هوا انجام می‌گیرد علاوه بر اکسید شدن، واکنش نیتريد شدن نیز اتفاق می‌افتد. اکسیداسیون بیشتر مواقع بر نیتريد شدن در فشار اکسیژن نسبتاً بالا مقدم است و این شرایط زمانی که ماده در تماس با هوا است اتفاق می‌افتد. بعد از پوشش کامل سطح فلز با پوسته اکسیدی، واکنش‌های بعدی به وسیله نفوذ داخلی اکسیژن و نیتروژن کنترل می‌شود. اکتیویته اکسیژن و نیتروژن با افزایش عمق نفوذ آنها کاهش می‌یابد ولی به دلیل اکسیداسیون ترجیحی و زودتر مصرف شدن اکسیژن، اکتیویته اکسیژن در عمق پوسته سریع‌تر کاهش می‌یابد. زمانی که اکتیویته اکسیژن به کمتر از یک مقدار برسد یعنی در عمق مشخصی از ناحیه اکسید شده، شرایط برای نیتريد شدن فراهم می‌شود. در نتیجه پوسته اکسیدی ترکیبات گاما - آلومیناید تیتانیم شامل یک اکسید خارجی (آلومینا و روتیل) و یک نیتريد داخلی هستند. نیتريد داخلی تشکیل شده در زیر پوسته اکسیدی به صورت فاز نیتريد تیتانیم تشکیل می‌شود که در مراحل بعدی به روتیل اکسید شده و از توسعه پوسته آلومینا پیوسته جلوگیری می‌کند. همچنین تبدیل این فاز نیتريدی به روتیل در فصل مشترک پوسته/ زیرلایه باعث ایجاد تنش می‌شود که ترک خوردن پوسته را در مراحل بعدی به دنبال خواهد داشت [۲۷، ۲۸]. یکی دیگر از اثرات مفید افزودن نیوبیوم پایدارسازی فاز نیتريدی است. نیوبیوم باعث پایدار شدن فاز نیتريدی تشکیل شده در فصل مشترک پوسته/ زیرلایه

دماهای بالا، اکسید تیتانیم یا اکسید آلومینوم تشکیل می‌دهند. برای داشتن مقاومت به اکسیداسیون خوب، تشکیل یک لایه پیوسته آلومینا لازم است و بایستی تشکیل اکسید تیتانیم (که به سرعت رشد کرده و محافظت ناچیز ایجاد می‌کند) متوقف شود. شکل (۴) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های کامپوزیتی اکسید شده به مدت ۸ ساعت را نشان می‌دهد. باتوجه به الگوی پراش نمونه Ti-48Al/Ti<sub>2</sub>AlC علاوه بر پیک‌های زمینه که به دلیل نازک بودن پوسته اکسیدی حضور دارد، فقط دو فاز اکسیدی روتیل و آلومینا به عنوان محصولات اکسیداسیون مشاهده می‌شود. در الگوی پراش نمونه Ti-48Al(8Nb)/Ti<sub>2</sub>AlC علاوه بر پیک‌های زمینه و دو اکسید روتیل و آلومینا، پیک‌های فاز نیتريد تیتانیم (TiN) در کنار چهار فاز قبلی ظاهر شده است. همچنین تفاوت دیگر موجود بین این دو نمونه، کاهش شدت پیک‌های روتیل نسبت به پیک‌های آلومینا در مقایسه با نمونه بدون نیوبیوم می‌باشد که می‌توان شدت کمتر پیک‌های فاز روتیل را اثر افزودن نیوبیوم بر کاهش رشد آن دانست.

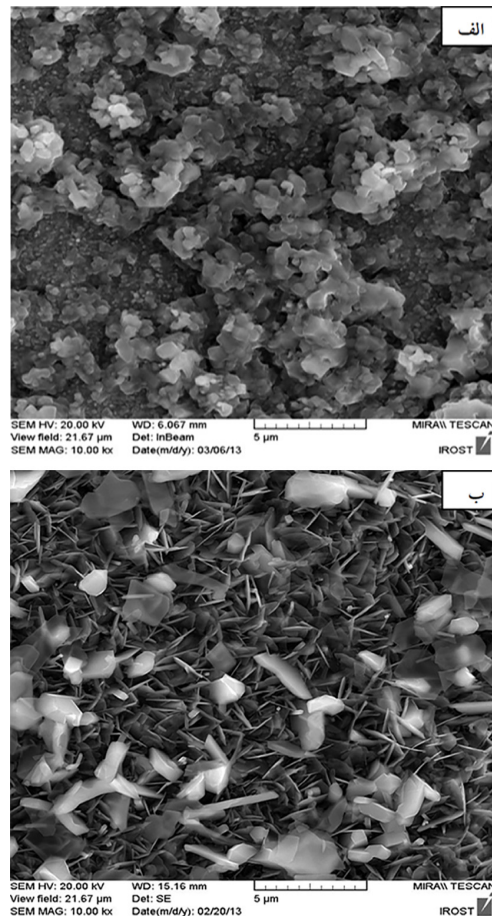


شکل ۴. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های کامپوزیتی اکسید شده در دمای ۱۰۰۰ °C.

مهمترین تاثیر نیوبیوم بر کاهش رشد روتیل مربوط به اثر جایگزین شدن (Doping) آن است که در این حالت یون Nb<sup>5+</sup> به جای یون Ti<sup>4+</sup> در شبکه روتیل قرار می‌گیرد. جاهای

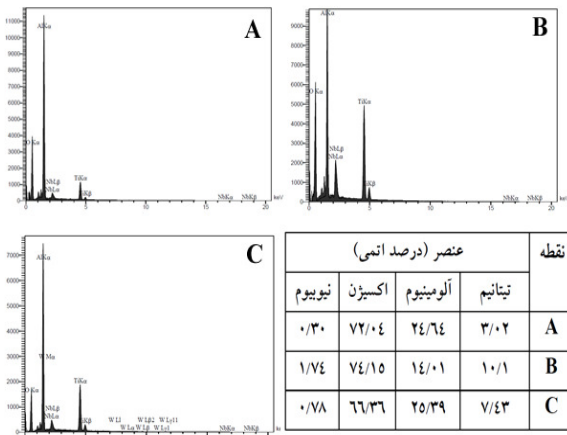
شکل (۵) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح نمونه‌های اکسید شده کامپوزیتی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از تصویر (۵-الف) مربوط به نمونه Ti-48Al/Ti<sub>2</sub>AlC مشاهده می‌شود پوسته اکسیدی به صورت کاملاً غیریکنواخت و ناپیوسته با برآمدگی‌های فراوان شکل گرفته و هیچ پوسته پیوسته‌ای سطح را نپوشانده است. دلیل این ناپیوستگی و برآمدگی پوسته اکسیدی در نقاط مختلف سطح می‌تواند جداشدن و ریزش پوسته و تشکیل مجدد دانه‌های اکسیدی باشد. تصویر (۵-ب) از سطح نمونه Ti-48Al(8Nb)/Ti<sub>2</sub>AlC نشان می‌دهد پوسته اکسیدی تشکیل شده در شرایط اکسیداسیون عاری از هرگونه برآمدگی و غیریکنواختی سطحی ناشی از ریزش پوسته اکسیدی بوده و در نتیجه محصولات اکسیداسیون به صورت نسبتاً یکنواخت تمامی سطح نمونه را پوشانده‌اند. با توجه به این تصویر، پوسته اکسیدی پیوسته با دانه‌های اکسیدی در اندازه‌های متفاوت مشاهده می‌شود. تفاوت این پوسته اکسیدی با نمونه قبلی در یکنواختی و عدم وجود دانه‌های اکسیدی مجزا در سطح نمونه بوده که می‌تواند به دلیل عدم ریزش پوسته اکسیدی مربوط باشد. به منظور تعیین ترکیب شیمیایی و نحوه تجمع عناصر در دانه‌ها برای نمونه Ti-48Al(8Nb)/Ti<sub>2</sub>AlC آنالیز طیف‌سنجی توزیع انرژی به صورت نقشه آنالیز عنصری و نقطه‌ای بر روی شکل (۶) انجام گرفت. با توجه به نقشه آنالیز عنصری می‌توان مشاهده کرد که دانه‌های اکسیدی بزرگتر مربوط به مناطقی است که در آن غلظت آلومینیوم بیشتر و در نتیجه این دانه‌ها مربوط به اکسید آلومینیوم می‌باشد، همچنین در مناطق مربوط به اکسید تیتانیم که غلظت تیتانیم بیشتر بوده غلظت اکسیژن کمتر و غلظت نیوبیم بیشتر است. پس می‌توان مشاهده کرد دانه‌های روتیل در برابر دانه‌های آلومینا رشد کمی داشته‌اند. همچنین جهت تعیین ترکیب شیمیایی دانه‌های اکسیدی با کنتراست متفاوت و پوسته اکسیدی تشکیل شده بر سطح نمونه Ti-48Al(8Nb)/Ti<sub>2</sub>AlC، آنالیز طیف‌سنجی توزیع انرژی به صورت نقطه‌ای بر روی دانه‌ها در تصویر (۶) انجام گرفت و نتایج آن در شکل (۷) نشان داده شده است.

می‌شود و مانع تبدیل این فاز به روتیل در ادامه اکسیداسیون می‌گردد. تشکیل یک لایه نیتریدی پایدار با ضریب نفوذ پایین کاتیونی و آنیونی که نفوذ هر دو یون اکسیژن و تیتانیم را کاهش دهد برای افزایش مقاومت به اکسیداسیون ترکیبات نیوبیم‌دار مفید می‌باشد. در نمونه Ti-48Al/Ti<sub>2</sub>AlC حضور فاز نیتریدی در الگوی پراش پرتو ایکس شناسایی نشده ولی در نمونه Ti-48Al(8Nb)/Ti<sub>2</sub>AlC این فاز مشاهده می‌شود که ترک خوردن کمتر پوسته اکسیدی در این نمونه را می‌توان به عدم تبدیل فاز نیترید تیتانیم به روتیل مربوط دانست. به نظر می‌رسد وجود ذرات Ti<sub>2</sub>AlC در نمونه‌ها منجر به افزایش مقاومت به اکسیداسیون ترکیبات کامپوزیتی شود. فاز Ti<sub>2</sub>AlC دارای مقاومت به اکسیداسیون بسیار خوبی در دمای ۱۰۰۰ °C بوده که دلیل آن تشکیل پوسته آلومینا در محیط‌های اکسید کننده است. در فاز Ti<sub>2</sub>AlC وجود پیوندهای قوی Ti-C و پیوندهای ضعیف بین لایه‌های TiC و Al منجر به اکسیداسیون ترجیحی آلومینیوم می‌شود [۲۹].



شکل ۵. تصاویر میکروسکوپی روبشی از سطح نمونه‌های اکسید شده

کامپوزیتی الف) Ti-48Al/Ti<sub>2</sub>AlC ب) Ti-48Al(8Nb)/Ti<sub>2</sub>AlC.



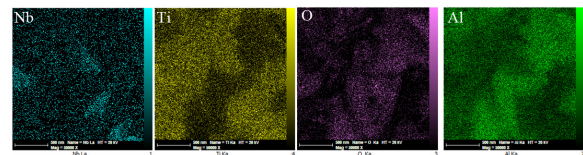
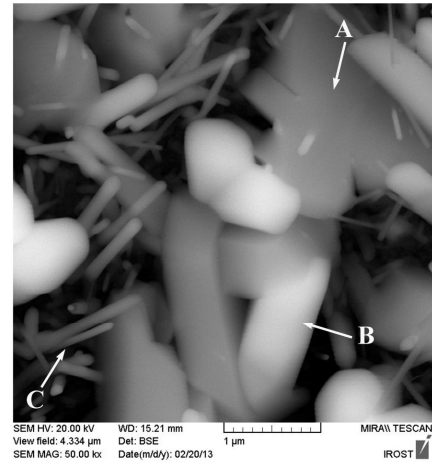
شکل ۷. نتایج حاصل از طیف‌سنجی توزیع انرژی از سطح اکسید شده نمونه Ti-48Al(8Nb)/Ti<sub>2</sub>AlC در دمای ۱۰۰۰ °C در نقاط مختلف.

علاوه بر آن مقدار نیوبیم کمتر برای دانه‌های مربوط به اکسید آلمینیوم نشان‌دهنده جایگزین شدن کمتر این عنصر در دانه‌های آلمینا می‌باشد. نتایج آنالیز طیف‌سنجی توزیع انرژی و الگوی پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که پوسته اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه Ti-48Al(8Nb)/Ti<sub>2</sub>AlC عمدتاً شامل اکسید آلمینیوم بوده و افزودن نیوبیم به این ترکیب منجر به کاهش رشد روتیل شده است. علاوه بر آن تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشان‌دهنده پوسته اکسیدی عاری از هرگونه ناپیوستگی و ریزش پوسته اکسیدی برای نمونه حاوی نیوبیم می‌باشد که همه این موارد افزایش مقاومت به اکسیداسیون این نمونه نسبت به نمونه بدون نیوبیم را منجر شده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش نمونه‌های کامپوزیتی Ti-48Al/Ti<sub>2</sub>AlC به روش آلیاژسازی مکانیکی و پرس گرم تولید و مقاومت به اکسیداسیون این ترکیبات در دمای ۱۰۰۰ °C مورد ارزیابی قرار گرفت. مهمترین نتایجی که در این پژوهش بدست آمد را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

۱. با آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودر آلمینیوم و تیتانیم در هگزان به مدت ۷۵ ساعت و انجام عملیات پرس گرم در دمای ۱۰۰۰ °C نمونه بالک کامپوزیتی Ti-48Al/Ti<sub>2</sub>AlC با موفقیت تولید شد. همچنین با اضافه کردن عنصر آلیاژی نیوبیم و آلیاژسازی مکانیکی و پرس گرم مخلوط پودر، فاز



شکل ۶. تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و نتایج حاصل از طیف‌سنجی توزیع انرژی به صورت نقشه آنالیز عنصری از سطح اکسید شده نمونه Ti-48Al(8Nb)/Ti<sub>2</sub>AlC در دمای ۱۰۰۰ °C.

با توجه به آنالیز انجام گرفته بر روی دانه A می‌توان مشاهده کرد که مقدار آلمینیوم برای این دانه ۲۴/۶۴ درصد اتمی و مقدار تیتانیم برابر با ۳/۰۲ درصد اتمی می‌باشد. با توجه به مقدار بالاتر آلمینیوم برای این دانه می‌توان نتیجه گرفت که این دانه مربوط به اکسید آلمینیوم است. علاوه بر آن مقدار نیوبیم برای این دانه بسیار کم و در حدود ۰/۳ درصد اتمی بوده که با نتایج قبلی که نیوبیم بیشتر در دانه‌های روتیل جایگزین می‌شود، مطابقت دارد. آنالیز انجام گرفته بر روی دانه B نتایج متفاوتی را نشان می‌دهد به طوری که مقدار آلمینیوم برای این دانه ۱۴/۰۱ درصد اتمی و برای تیتانیم ۱/۰۱ درصد اتمی و مقدار نیوبیم ۱/۷۴ درصد اتمی است. وجود مقادیر بالاتر تیتانیم و نیوبیم برای این دانه نشان‌دهنده حضور اکسید تیتانیم در این نقطه می‌باشد. آنالیز انجام گرفته بر روی نقطه C نشان می‌دهد مقدار آلمینیوم و تیتانیم به ترتیب برابر با ۲۵/۳۹ و ۷/۴۳ درصد اتمی و مقدار نیوبیم برابر با ۰/۷۸ درصد اتمی است. این نتایج بیانگر این است که پوسته اکسیدی تشکیل شده بر روی این نمونه عمدتاً شامل اکسید آلمینیوم می‌باشد. وجود مقادیر بالاتر نیوبیم برای دانه‌های روتیل در مقایسه با آلمینا نشان‌دهنده اثر جایگزین شدن این عنصر در دانه‌های روتیل و اثر مفید آن بر کاهش رشد این اکسید است.



- and properties of TiAl alloys”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 345, pp. 255-261, 2003.
7. Cao, G., Fu, L., Lin, J., Zhang, Y., Chen, C., “The relationships of microstructure and properties of a fully lamellar TiAl alloy”, *Intermetallics*, vol. 8, 647-653, 2000.
  8. Yun, J.H., Oh, M.H., Nam, S.W., Wee, D.M., Inui, H., Yamaguchi, M., “Microalloying effects in TiAl-Mo alloys”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 239-240, pp. 702-708, 1997.
  9. Niewolak, L., Shemet, V., Thomas, C., Lersch, P., Singheiser, L., Quadackers, W.J., “Oxidation behaviour of Ag-containing TiAl-based intermetallics”, *Intermetallics*, vol. 12, pp. 1387-1396, 2004.
  10. Liu, Q., Nash, P., “The effect of Ruthenium addition on the microstructure and mechanical properties of TiAl alloys”, *Intermetallics*, vol. 19, pp. 1282-1290, 2011.
  11. Piloni, D., Felli, F., “Isothermal oxidation behaviour of TiAl-Cr-Nb-B alloys produced by induction melting”, *Intermetallics*, vol. 26, pp. 36-39, 2012.
  12. Huiren, J., Zhonglei, W., Wenshuai, M., Xiaoran, F., Ziqiang, D., Liang, Z., Yong, L., “Effects of Nb and Si on high temperature oxidation of TiAl”, *Transactions of Nonferrous Metals society*, vol. 18, pp. 512-517, 2008.
  13. Chen, Y.Y., Yua, H.B., Zhang, D.L., Chaia, L.H., “Effect of spark plasma sintering temperature on microstructure and mechanical properties of an ultrafine grained TiAl Intermetallic Alloy”, *Materials Science and Engineering*, vol. A525, pp. 166-173, 2009.
  14. Fu, E., Rawlings, R.D., McShane, H.B., “Reaction synthesis of titanium Aluminides”, *Materials Science*, vol. 36, pp. 5537-5542, 2001.
  15. Hitoshi, H., Sun, Z., “Fabrication of TiAl alloys by MA-PDS process and the mechanical properties”, *Intermetallics*, vol. 11, pp. 825-834, 2003.
  16. Seetharaman, V., Semiatin, S. L., “Intermetallic Compounds-Principles and Practice”, vol. 3, Chapter 30, *Powder metallurgy*, pp. 643-658, 2002.
  17. Maziarz, W., Michalski, A., Kurtyka, p., Dutkiewicz, J., “Structure and mechanical properties of ball milled TiAl-Cr intermetallics consolidated by hot pressing and pulse plasma sintering”, *Advanced Materials and Science*, vol. 8, pp. 158-163, 2004.
  18. Kambara, M., Uenishi, K., Kobayashi, K.F., “Nano-structured intermetallic compound TiAl obtained by crystallization of mechanically alloyed amorphous TiAl and its subsequent grain growth”, *Materials and Science*, vol. 35, pp. 2897-2905, 2000.
  19. Ramaseshan, R., Kakitsuji, A., Seshadri, S.K., Nair, N.G., Mabuchi, H., Tsuda, H., Matsui, T., Morii, K., “Microstructure and some properties of TiAl-Ti<sub>2</sub>AlC composites produced by reactive processing”, *Intermetallics*, vol. 7, pp. 571-577, 1999.
  20. Zhu, J., Yang, W., Yang, H., Wang, F., “Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the microstructure and mechanical properties of TiAl based composites produced by hot pressing” *Materials Science and Engineering A*, vol. 528, pp. 6642-6646, 2011.
  21. Alamolhoda, S., Heshmati-Manesh, S., Ataie, A., “Role of intensive milling in mechano-thermal processing of TiAl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite”, *Advanced Powder Technology*, vol.23, pp. 343-348, 2012.
  22. Mei, B., Miyamoto, Y., “Investigation of TiAl/Ti<sub>2</sub>AlC composites prepared by spark plasma sintering”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 75, pp. 291-295, 2002.
  23. Hashimoto, S., Nishina, N., Hirao, K., Zhou, Y., Hyuga, H., Honda, S., Iwamoto, Y., “Formation mechanism of Ti<sub>2</sub>AlC under the self-propagating high-temperature
- جدیدی در سیستم تشکیل نگرديد و فازهای شناسایی شده برای هر دو نمونه یکسان بود.
۲. منحنی‌های اکسیداسیون برای نمونه‌های کامپوزیتی نشان داد که در ابتدا افزایش جرمی در حدود ۴ میلی‌گرم برای هر دو نمونه حاصل شد ولی در ادامه کاهش وزن در منحنی اکسیداسیون فقط برای نمونه بدون نیوبوم اتفاق افتاد که دلیل آن جدایش پوسته اکسیدی است.
  ۳. نتایج حاصل از الگوی پراش پرتو ایکس از پوسته اکسیدی تشکیل شده بر روی نمونه‌های کامپوزیتی نشان داد که شدت پیک‌های روتیل نسبت به پیک‌های آلومینا در نمونه حاوی نیوبوم در مقایسه با نمونه بدون نیوبوم کمتر است. همچنین حضور فاز نیتريدی در نمونه حاوی نیوبوم تفاوت دیگر موجود در الگوی پراش پرتو ایکس دو نمونه بود.
  ۴. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و آنالیز طیف‌سنجی توزیع انرژی از سطح اکسید شده نمونه حاوی نیوبوم نشان داد که پوسته اکسیدی تشکیل شده عمدتاً شامل اکسید آلومینیوم است و غلظت نیوبوم در مناطقی که مربوط به اکسید تیتانیم بود بیشتر شده است.
  ۵. مهمترین تاثیر نیوبوم بر کاهش رشد روتیل مربوط به اثر جایگزین شدن آن است که در این حالت یون Nb<sup>5+</sup> به جای یون Ti<sup>4+</sup> در شبکه روتیل قرار گرفت و منجر به کاهش غلظت جاهای خالی اکسیژن در شبکه روتیل گردید. همچنین نیوبوم با پایدارسازی فاز نیتريد تیتانیم در نمونه، مقاومت به اکسیداسیون را بهبود بخشید.
- ### مراجع
1. Yamaguchi, M., Inui, H., Ito, K., “High temperature structural intermetallics”, *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 307-322, 2000.
  2. Tetsui, T., Shindo, K., Kaji, S., Kobayashi, S., Takeyama, M., “Fabrication of TiAl components by means of hot forging and machining”, *Intermetallics*, vol. 13, pp. 971-978, 2005.
  3. Lee, D., “Effect of Cr, Nb, Mn, V, W and Si on high temperature oxidation of TiAl alloys”, *Metals and Materials International*, vol. 11, pp.141-147, 2005.
  4. Wu, Y., Hwang, S.K., Nam, S.W., Kim, N.J., “The effect of yttrium addition on the oxidation resistance of EPM TiAl-based intermetallics”, *Scripta Materialia*, vol. 48, pp. 1655-1660, 2003.
  5. Perez, P., Jimenez, J.A., Frommeyer, G., Adeva, P., “Oxidation behaviour of a Ti-46Al-1Mo-0.2Si alloy: the effect of Mo addition and alloy microstructure”, *Materials Science and Engineering A*, vol. 284, pp. 138-147, 2000.
  6. Sun, F., Froes, F.H., “Effect of Mg on the microstructure

27. Vojtech, D., Popela, T., Kubásek, J., Maixner, J., Novak, P., "Comparison of Nb- and Ta-effectiveness for improvement of the cyclic oxidation resistance of TiAl-based intermetallics", *Intermetallics*, vol. 19, pp.493-501, 2011.
28. Schutze, M., Hald, M., "Improvement of the oxidation resistance of TiAl alloys by using the chlorine effect", *Materials Science and Engineering A*, vol. 239, pp. 847-858, 1997.
29. Basu, S., Obando, N., Gowdy, A., Karaman, I., Radovic, M., "Long-Term Oxidation of Ti<sub>2</sub>AlC in Air and Water Vapor at 1000-1300°C Temperature Range", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 159, pp. 90-96, 2012.
- synthesis (SHS) mode", *Materials Research Bulletin*, vol. 47, pp. 1164-1168, 2012.
24. Shu, S., Qiu, F., Lü, S., Jin, S., Jiang, Q., "Phase transitions and compression properties of Ti<sub>2</sub>AlC/TiAl composites fabricated by combustion synthesis reaction", *Materials Science and Engineering A*, vol. 539, pp. 344-348, 2012.
25. Farhang, M., Kamali, A., Nazarian-Samani, M., "Effects of mechanical alloying on the characteristics of a nanocrystalline Ti-50at. %Al during hot pressing consolidation" *Materials Science and Engineering B*, vol. 168, pp. 136-141, 2010.
26. ASTM E 1131-03, "Standard test method for compositional analysis by thermogravity", *ASTM international*, 2003.