



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

<https://jmme.um.ac.ir>



Iron&Steel
Society of Iran

Investigation of the oxidation resistance of the four-component composite $\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C}$

Research Article

Parisa Chenari¹, Zohre Balak² , Vahideh shahedifar³

DOI: [10.22067/jmme.2025.89633.1155](https://doi.org/10.22067/jmme.2025.89633.1155)

1- Introduction

Compounds such as diborides, carbides, and nitrides of transition metals from groups 4 and 5 of the periodic table that have melting temperatures above 3000°C are known as ultra-high temperature ceramics (UHTCs). Among the family of ultra-high temperature ceramics, diborides such as zirconium diboride (ZrB_2) and hafnium diboride (HfB_2) have a unique combination of mechanical and physical properties including high melting point (melting point above 3000 °C), high electrical and thermal conductivity, chemical neutrality towards molten metals, and high thermal shock resistance. Hence, they are more attractive options for high temperature structural applications at temperatures greater than or equal to 2000 °C. Given that on the one hand, transition metal diborides such as HfB_2 are an attractive choice for very high temperature applications and on the other hand, their carbides have a very high melting point (about 3900 °C), this study investigated the oxidation resistance of the four-component boride-carbide composite $\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C}$ with and without the presence of niobium additive. For this purpose, four composites with molar ratios of 1:1:1:1 and 7:1:1:1 were sintered with and without the addition of 2 wt.% niobium using spark plasma. Since one of the methods for evaluating the oxidation resistance of ceramics is to measure their weight changes, the oxidation resistance of the sintered samples was evaluated using simultaneous thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) up to 1200 °C.

2- Experimental Procedure

In this study, initial powders of HfB_2 (with an average particle size of 1 μm), HfC (with a particle size smaller than 1 μm), TiC (with a particle size smaller than 10 μm), B_4C (with an average particle size of 10 μm), and Nb (with a particle size of 15 μm) were prepared. Then, four composites with chemical composition of 70 vol% HfB_2 -10 vol% HfC -10 vol% TiC -10 vol% B_4C , 25 vol% HfB_2 -

25 vol% HfC -25 vol% TiC -25 vol% B_4C , 70 vol% HfB_2 -10 vol% HfC -10 vol% TiC -10 vol% B_4C with 2 wt% niobium and 25 vol% HfB_2 -25 vol% HfC -25 vol% TiC -25 vol% B_4C with 2 wt.% niobium were sintered by spark plasma method and named as 7HHTB, HHTB, 7HHTB/Nb and HHTB/Nb respectively. After weighing the initial powders, the milling process was carried out for three hours in wet form. The samples were sintered using spark plasma at 2000 °C for 20 min and under a pressure of 40 MPa in a graphite mold with a diameter of 15 mm. The relative density of the samples was measured by the Archimedes method. To evaluate the thermal behavior of the samples, simultaneous thermal analysis (STA) including thermogravimetric and differential temperature tests in air atmosphere with a flow rate of 10 ml/min was used. For this purpose, the samples were heated from 50 to 1200 °C at a heating rate of 15 °C/min and then held at the final temperature for 20 min. Also, the microstructure of the samples before and after oxidation was studied by scanning electron microscopy (SEM). In addition, X-ray diffraction (XRD) analysis was used to identify the oxide phases formed. The prediction and probability of thermodynamic reactions were also investigated by HSC software.

3- Results and Discussion

Figure 1 shows the microstructure of all composite samples after the sintering process. As can be seen, the HHTB/Nb sample has a denser microstructure than the other composites, which is consistent with the relative density values obtained for it (Table 1).

*Manuscript received August 30, 2024, Revised February 16, 2025, Accepted June 27, 2025.

¹ P.hd Student, Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran.

² Corresponding Author: Associate Professor, Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran. Email: zbalak1983@gmail.com

³ Assistant Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Urmia University, Urmia, Iran.

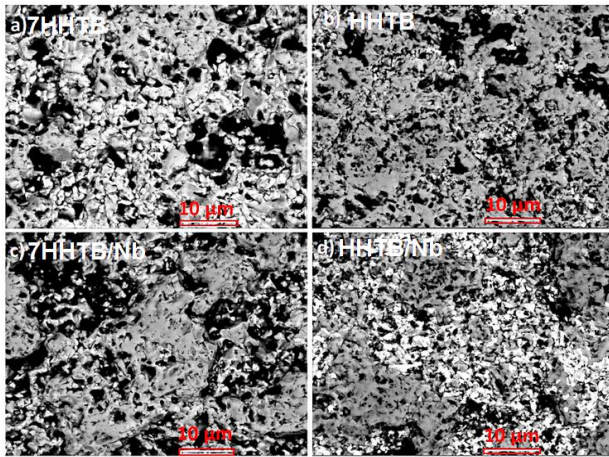


Figure 1: Scanning electron microscope images of the microstructure of composite samples sintered at 2000 °C.

Table 1: Relative density values of sintered samples at 2000 °C

HfTB/Nb	7HfTB/Nb	HfTB	7HfTB	Sample
99.4±0.2	98.8±0.5	97.7±0.5	97.1±0.3	R.D%

The XRD patterns of all samples after oxidation to 1200 °C and holding at this temperature for 20 minutes are presented in Figure 2. It can be seen that in all four samples, the identified phases include hafnium oxide and boron oxide. According to thermodynamic studies using HSC software, the initial phases HfB_2 , HfC , TiC , B_4C and Nb in the mentioned temperature range, during reactions (1) to (7), cause the formation of oxide phases HfO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , Nb_2O_3 or Nb_2O_5 and carbon monoxide or carbon dioxide gas. It should be noted that the presence of the aforementioned initial phases in the sintered samples has been confirmed by XRD analysis in the authors' previous paper [4]. While, in the XRD patterns obtained after oxidation, only the oxide phase of HfO_2 and a small amount of the B_2O_3 phase were detected, and none of the TiO_2 , Nb_2O_3 or Nb_2O_5 phases were detected. According to reaction (8), B_2O_3 is evaporated at temperatures above 1100°C [5] and as a result, the oxide phase of B_2O_3 does not remain in the microstructure of the samples or remains in a small amount.

In the case of the oxide phases Nb_2O_3 or Nb_2O_5 , due to the small amount of niobium raw material (2 wt.%), it is not possible to identify these phases by XRD analysis. The oxide phase TiO_2 is also not detected by XRD analysis, since TiC penetrates into the crystal lattice of HfB_2 and HfC and forms a solid solution [4]. Therefore, during the oxidation process, the solid solution is actually oxidized and the titanium oxide phase is dissolved in hafnium oxide and cannot be identified.

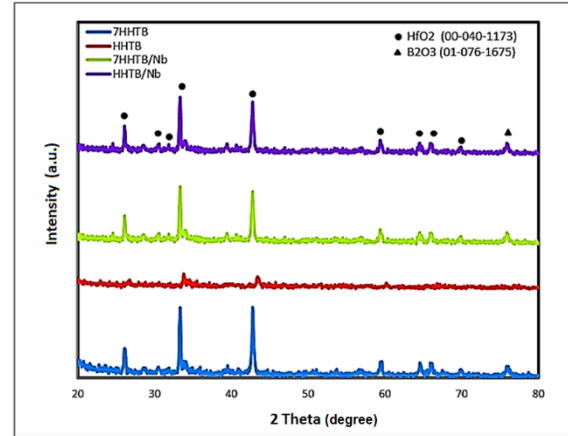


Figure 2: X-ray diffraction patterns of composite samples after oxidation at 1200 °C for 20 minutes.

On the one hand, the formation and growth of protective oxide layers cause an increase in the weight of the oxidized sample, and on the other hand, the formation of gas phases that exit the sample causes a decrease in the sample. The result of this increase and decrease in weight is given in the form of curves of percentage changes in weight depending on temperature in Figure 3. As is clear from Figure 3, in the equal molar ratio of the components, an increase in weight occurred, and in the ratio of 7:1:1:1, a weight decrease occurred during heating in the presence of an oxidizing atmosphere. It seems that in the HfTB and HfTB/Nb samples, the oxidation resistance has improved with the formation of protective oxide layers. Also, in the ratio of 7:1:1:1, the presence of niobium has improved the oxidation resistance. In this way, in the 7HfTB/Nb sample, the weight loss has decreased compared to the 7HfTB sample.

Figure 4 presents the weight change curves and their derivatives with respect to temperature. In the 7HfTB and 7HfTB/Nb samples, a weight loss is observed at a temperature of about 750 °C, which, according to the results reported by Aifer [6], is related to the oxidation of B_4C and the formation of the CO_2 gas phase. A similar trend occurs during the oxidation of HfB_2 . This means that HfB_2 reacts with oxygen according to equation (1) and produces HfO_2 and B_2O_3 . The formed B_2O_3 evaporates and leaves the sample, similar to what was said for B_4C , and as a result, causes a weight loss. In general, it can be concluded that in compounds containing boron (such as HfB_2 and B_4C) and during their oxidation process, the volatile compound B_2O_3 is formed, the oxidation of the sample is accompanied by a weight loss.

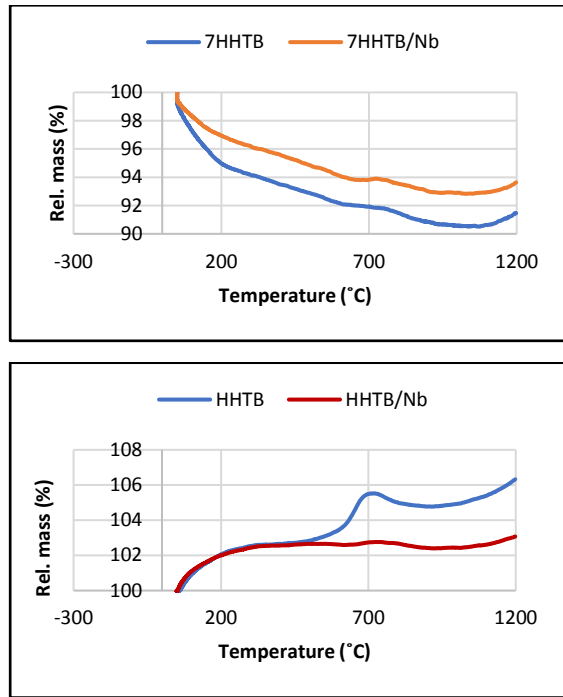


Figure 3: Percentage weight change curves of oxidized samples depending on temperature.

DTA tests were performed from 50 to 1200 °C at a heating rate of 15 °C/min in an oxidizing atmosphere. The DTA curves show that the exothermic reaction of B_4C oxidation and the formation of B_2O_3 (liquid) and CO_2 (gas) occurs at low temperatures (about 650 to 750 °C). Also, according to the temperature difference curves in Figure 5, in the sample containing 25 mol% B_4C , the heat of oxidation reaction is much higher than that of the sample containing 10 mol%. The values of the heat of reaction, or in other words, the heat released due to the oxidation reaction, are calculated from the area under the peak related to the exothermic reactions. In the DTA curves in Figure 5, the baseline is not flat before the thermal event is due to the difference in heat capacity and thermal conductivity of the unknown sample and the control sample during the temperature difference test. By choosing a suitable control sample, this deviation from the baseline can be minimized.

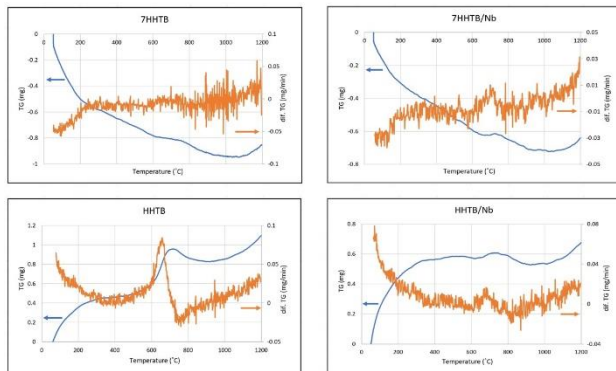


Figure 4: Weight change curves and derivative of weight change of oxidized samples with respect to temperature.

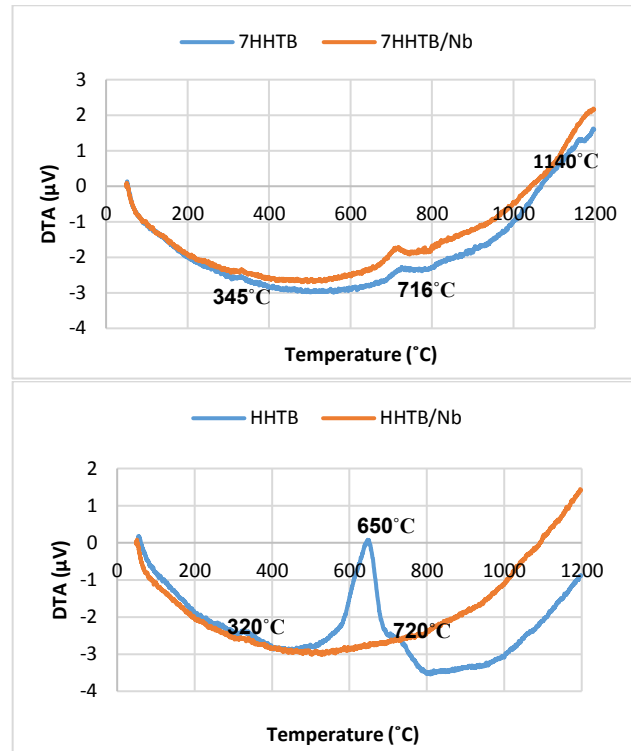


Figure 5: Differential thermal analysis curves of oxidized samples according to temperature.

4- Conclusion

- 1- In samples with a molar ratio of 7:1:1:1, due to the higher amount of boride compounds, the weight change trend is decreasing and in samples with an equal ratio, it is increasing.
- 2- Considering the amount of weight change in samples with an equal ratio (HHTB is 1.6% and in the HHTB/Nb sample is 3%) compared to samples with a molar ratio of 7:1:1:1, (8.5% in the 7HHTB sample and 6.2% in the 7HHTB/Nb sample), it was concluded that the oxidation resistance is higher in equal ratios.
- 3- It is clear that the presence of niobium in both series of samples (equal ratio of compounds and ratio 7:1:1:1) has improved the oxidation resistance.
- 4- The sample containing niobium with an equal molar ratio (HHTB/Nb) showed the highest oxidation resistance.
- 5- In all samples, an exothermic peak was observed in the range of 650 to 800 °C, which is due to the oxidation of HfC and B_4C compounds.



بررسی مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت چهار جزئی $\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C}$ *

مقاله پژوهشی

وحیده شاهدی فر^(۳)



زهرا بلک^(۲)

پریسا چناری^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2025.89633.1155

چکیده در این پژوهش به بررسی مقاومت به اکسایش کامپوزیت‌های چهار جزئی $\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C}$ با نسبت مولی برابر (۱:۱:۱:۱) و نسبت ۷:۱:۱:۱ با دو درصد وزنی نایوبیوم و بدون آن پرداخته شده است. برای این منظور چهار کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C}$ ، $\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C/Nb}$ ، $\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C}$ و $\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C/Nb}$ به روش پلاسمای جرقه‌ای در دمای 2000°C ، زمان نگهداری ۲۵ دقیقه و فشار ۳۵ مگاپاسکال تفریق شدند. بررسی مقاومت به اکسایش نمونه‌ها در دمای 1200°C و زمان ماندگاری ۲۰ دقیقه، به روش TG و DTA همزمان انجام شد. شناسایی فاز و بررسی‌های ریزساختاری به ترتیب با روش‌های تفریق اشعه X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. نتایج نشان داد که پوسته اکسیدی تشکیل شده در تمامی نمونه‌ها HfO_2 می‌باشد. مشخص شد که نمونه‌های با نسبت مولی برابر دارای مقاومت به اکسایش بالاتری نسبت به نمونه‌های با نسبت ۷:۱:۱:۱ می‌باشند. حضور نایوبیوم نیز سبب تشکیل پوسته اکسیدی چگال‌تر در مقایسه با نمونه بدون نایوبیوم شده و از این رو مقاومت به اکسایش را بهبود می‌بخشد.

واژه‌های کلیدی مقاومت به اکسایش، آنالیز حرارتی همزمان، سرامیک‌های فوق دما بالا، تفریق پلاسمای جرقه‌ای.

Investigation of Oxidation Resistance of the $\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C}$ Quaternary Composite

Parisa Chenari

Zohre Balak

Vahideh shahedifar

Abstract In this research, the oxidation resistance of $\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C}$ four-component composites with equal ratio (1:1:1:1) and 7:1:1:1 ratio with 2 wt% niobium and without it has been investigated. For this purpose, four composites $70\text{HfB}_2\text{-}10\text{HfC-}10\text{TiC-}10\text{B}_4\text{C}$, $70\text{HfB}_2\text{-}10\text{HfC-}10\text{TiC-}10\text{B}_4\text{C/Nb}$, $25\text{HfB}_2\text{-}25\text{HfC-}25\text{TiC-}25\text{B}_4\text{C}$, and $25\text{HfB}_2\text{-}25\text{HfC-}25\text{TiC-}25\text{B}_4\text{C/Nb}$ were sintered by the spark plasma (SPS) method at a temperature of 2000°C , holding time of 25 min, under the pressure of 35 MPa. The oxidation resistance of the samples was investigated simultaneously at 1200°C and 20 min holding time by Thermo-gravimetric analysis (TG) and DTA methods. Phase identification and microstructural investigations were done using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) methods. The results showed that the oxide scale formed in all samples is the HfO_2 phase. It was found that samples with an equal ratio (1:1:1:1) have higher oxidation resistance than samples with a 7:1:1:1 ratio. The presence of niobium also causes the formation of a denser oxide shell rather than without niobium, and thus improves oxidation resistance.

Keywords Oxidation resistance, Simultaneous thermal analysis, Ultra high temperature ceramic, Spark plasma sintering.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۶/۹ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۴/۷ می‌باشد.

(۱) دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز.

(۳) استادیار، گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه.

مقدمه

ترکیب‌هایی چون دی‌بوراید‌ها، کاربیدها و نیتريد‌های فلزات واسطه گروه چهارم و پنجم جدول تناوبی که دمای ذوب بالای $^{\circ}C$ ۳۰۰۰ دارند، با نام سرامیک‌های فوق دما بالا (UHTCs) شناخته می‌شوند. در میان خانواده سرامیک‌های فوق دما بالا، دی بوراید‌هایی مانند زیرکونیم دی بوراید (ZrB_2) و هافنیوم دی بوراید (HfB_2) دارای ترکیب منحصر به فردی از خواص مکانیکی و فیزیکی شامل نقطه ذوب بالا (دمای ذوب بالای $^{\circ}C$ ۳۰۰۰)، هدایت الکتریکی و حرارتی زیاد، خنثایی شیمیایی در مقابل فلزات مذاب و مقاومت به شوک حرارتی بالا می‌باشند. از این رو گزینه‌های جذاب‌تری برای کاربردهای سازه‌ای دما بالا در دماهای بالاتر یا مساوی $^{\circ}C$ ۲۰۰۰ هستند [1-3]. از بین دی بوراید‌های فلزات انتقالی، HfB_2 و ZrB_2 به عنوان مناسب‌ترین کاندیدها برای کاربردهای دما بالا مانند کلاهک موشک، لبه‌های هدایت کننده تیز (Sharp leading edges)، تیغه‌ها و اهداف مشابه برای استفاده در جنگنده‌های سریع یا نسل‌های آینده آنها شناسایی شده‌اند [3-5]. پیوندهای کوالانسی قوی علت ایجاد نقطه ذوب بالا، مدول و سختی زیاد UHTC هاست. انرژی‌های آزاد منفی و با مقدار قدر مطلق بزرگ، همچنین موجب می‌شود تا پایداری شیمیایی و گرمایی HUTC ها، تحت بسیاری از شرایط محیطی افزایش یابد. مقاومت به اکسایش نسبتاً خوب ترکیبات دیرگداز دی بورایدی، در مقایسه با سایر ترکیبات بین فلزی دیرگداز در بسیاری از تحقیقات مورد توجه قرار گرفته است. مطالعات قبلی نشان می‌دهد که اکسایش هم دمای ZrB_2 بین $^{\circ}C$ ۸۰۰ و $^{\circ}C$ ۱۱۰۰ نشان دهنده تشکیل ZrO_2 و یک لایه محافظ بیرونی B_2O_3 (مایع) است که نفوذ آنیون‌های اکسیژن به داخل را محدود می‌کند. البته در دماهای بیش از $^{\circ}C$ ۱۱۰۰، فشار بخار B_2O_3 به سرعت افزایش یافته و سبب تبخیر آن و تسریع نرخ اکسایش ZrB_2 و HfB_2 می‌شود. از آن جایی که ZrO_2 و HfO_2 نیمه هادی‌های آنیونی ناکارا با تهی جاهای اکسیژنی هستند، نفوذ آنیون‌های اکسیژنی در این اکسیدها می‌تواند قابل توجه و مهم باشد. از این رو، ZrB_2 و HfB_2 به صورت تک جزء برای کاربردهای دما بالا در سیستم‌های احتراق هواپیما به دلیل مقاومت به اکسایش نسبتاً کم آنها، مناسب نیستند. تقویت این سرامیک‌ها با B_4C [6]، TiC [7]، HfC [8] و SiC [9] مقاومت به اکسایش و خواص مکانیکی آنها را به طور قابل توجهی بهبود می‌دهد. حضور تقویت کننده SiC در کامپوزیت‌های سرامیکی پایه HfB_2 سبب کاهش نرخ اکسایش

آن می‌شود. این امر در اثر تشکیل پوسته شیشه‌ای $B_2O_3-SiO_2$ رخ می‌دهد که در مقایسه با B_2O_3 تنها، ویسکوزتر و پایدارتر بوده و فشار بخار کمتری دارد [10-12]. نفوذ اکسیژن در این پوسته آمورف غنی از سیلیکا، به دلیل ویسکوزیته بالای آن، کم بوده و تا حداقل دمای $^{\circ}C$ ۱۶۰۰ در محیط‌های اکسیدکننده مقاوم می‌باشد [13,14]. یک مزیت دیگر این پوسته، سیالیت کافی آن برای پر کردن خلل و فرج‌ها یا ناپیوستگی‌ها (فضاهای خالی) موجود در بدنه ZrO_2 و HfO_2 و در نتیجه پوشش کامل سطح نمونه به دلیل قابلیت ترشوندگی عالی آن می‌باشد [15,16]. نفوذ اکسیژن حل شده در امتداد $B_2O_3-SiO_2$ نیمه جامد موجود در ZrO_2 یا HfO_2 متخلخل و محصولات اکسایش، به عنوان مرحله محدود کننده اکسایش تا دمای $^{\circ}C$ ۱۴۰۰ پیشنهاد شده است. در کامپوزیت‌های HfB_2-SiC ، آزادسازی محصولات فرار نقش مهمی را تا دمای $^{\circ}C$ ۱۳۵۰ دارد، در حالی که تقویت کننده SiC در دماهای بیش از $^{\circ}C$ ۱۴۰۰ مفید می‌باشد [17].

با توجه به اینکه از سویی دی‌بوراید‌های فلزات واسطه همچون HfB_2 انتخاب جذابی برای کاربردهای بسیار دما بالا هستند و از سوی دیگر کاربردهای آنها دارای نقطه ذوب بسیار بالا (حدود $^{\circ}C$ ۳۹۰۰) می‌باشند، در این پژوهش به بررسی مقاومت به اکسایش کامپوزیت بورایدی-کاربیدی چهارجزئی $HfB_2-HfC-TiC-B_4C$ با و بدون حضور افزودنی نایوبیوم پرداخته شده است. برای این منظور چهار کامپوزیت با نسبت‌های مولی ۱:۱:۱:۱ و ۷:۱:۱:۱ با افزودن ۲ درصد وزنی نایوبیوم و بدون افزودن آن به روش پلاسما جرقه ای تفجوشی شدند. از آنجا که یکی از روش‌های ارزیابی مقاومت به اکسایش سرامیک‌ها، اندازه‌گیری تغییرات وزن آنها است، مقاومت به اکسایش نمونه‌های تفجوشی شده به روش گرماوزن سنجی (TGA) (Thermogravimetric analysis) و آنالیز افتراق دمایی (DTA) (Differential thermal analysis) همزمان، تا دمای $^{\circ}C$ ۱۲۰۰ مورد ارزیابی قرار گرفت.

براساس اطلاعات نویسندگان این کامپوزیت چهار جزئی برای اولین بار ساخته شده و مقاومت به اکسایش آن مورد ارزیابی قرار گرفته است.

فعالیت‌های تجربی

برای انجام این پژوهش، ابتدا پودرهای اولیه HfB_2 (با میانگین

اندازه ذرات ۱ میکرومتر)، HfC (با اندازه ذرات کوچکتر از ۱ میکرومتر)، TiC (با اندازه ذرات کوچکتر از ۱۰ میکرومتر)، و B₄C (با میانگین اندازه ذرات ۱۰ میکرومتر) و Nb (با اندازه ذرات ۱۵ میکرومتر) تهیه شدند. جزئیات بیشتر در مورد مواد اولیه در مقاله قبلی نویسندگان ارائه شده است [18]. سپس چهار کامپوزیت با ترکیب شیمیایی HfB₂-10 vol% HfC-70 vol% TiC-25 vol% B₄C، HfB₂-25 vol% HfC-10 vol% TiC-25 vol% B₄C، HfB₂-10 vol% HfC-25 vol% TiC-25 vol% B₄C و HfB₂-25 vol% HfC-25 vol% TiC-25 vol% B₄C با ۲ درصد وزنی نایوبوم و ۱۰ vol% TiC-10 vol% B₄C با ۲ درصد وزنی نایوبوم به روش پلاسمای جرقه‌ای تفجوشی شدند و به ترتیب به نام‌های 7HHTB/Nb، HHTB، و 7HHTB/Nb نامگذاری شدند (جدول ۱). پس از توزین پودرهای اولیه، فرآیند آسیاکاری به مدت سه ساعت در آسیای پرانرژی سیاره‌ای با محفظه و گلوله‌های از جنس کاربید تنگستن به صورت تر انجام شد. برای خشک کردن مخلوط پودری، دوغاب حاصل به مدت ۱۲ ساعت در خشک‌کن در دمای ۸۰°C قرار گرفت. فرآیند تفجوشی نمونه‌ها با استفاده از روش پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۲۰۰۰°C، مدت زمان ماندگاری ۲۰ دقیقه و تحت فشار ۴۰ مگاپاسکال در قالب گرافیتی به قطر ۱۵ میلیمتر انجام شد. سپس برای ارزیابی‌های ریزساختاری و مقاومت به اکسایش، نمونه‌ها توسط سیم برش داده شدند. چگالی نسبی نمونه‌ها به روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. برای محاسبه چگالی تئوری نمونه‌ها با استفاده از چگالی تئوری هر فاز که در جدول (۱) ارائه شده است (اعداد چگالی تئوری از نرم افزار HSC استخراج شده است) و قانون اختلاط کامپوزیت‌ها، چگالی تئوری هر کامپوزیت محاسبه شد. سپس با تقسیم کردن چگالی بالک (که با استفاده از روش ارشمیدس به دست آمده است) بر چگالی تئوری، چگالی نسبی به دست آمد. برای ارزیابی رفتار حرارتی نمونه‌ها، از آنالیز حرارتی همزمان (STA) (Simultaneous thermal analysis) شامل آزمون‌های گرماوزن سنجی و افتراق دمایی در اتمسفر هوا با نرخ جریان ۱۰ ml/min استفاده شد.

به این منظور نمونه‌ها از ۵۰ تا ۱۲۰۰°C با سرعت گرمادهی

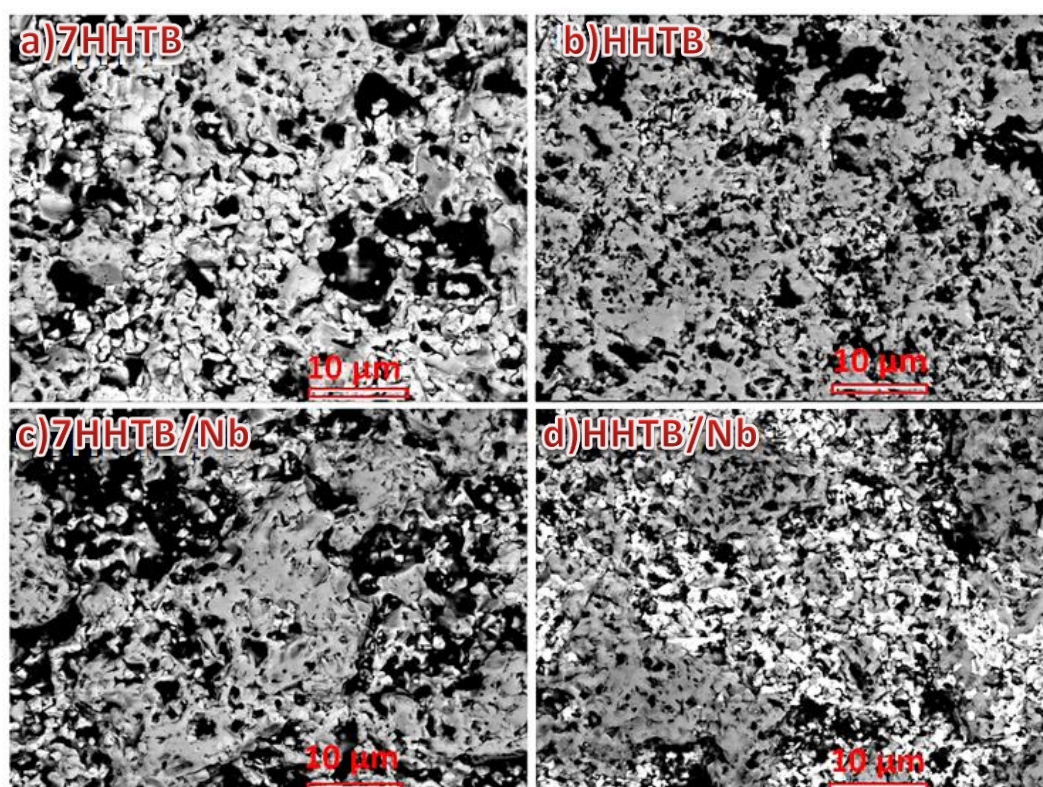
جدول ۱ کدگذاری نمونه‌ها براساس ترکیب شیمیایی

کد نمونه	ترکیب شیمیایی	چگالی تئوری فازها (g/cm ³)
HHTB	25 vol% HfB ₂ -25 vol% HfC-25 vol% TiC-25 vol% B ₄ C	HfB ₂ : ۱۰/۵
7HHTB	70 vol% HfB ₂ -10 vol% HfC-10 vol% TiC-10 vol% B ₄ C	HfC: ۱۲/۲
HHTB/Nb	25 vol% HfB ₂ -25 vol% HfC-25 vol% TiC-25 vol% B ₄ C-2 wt% Nb	TiC: ۴/۹۳
7HHTB/Nb	70 vol% HfB ₂ -10 vol% HfC-10 vol% TiC-10 vol% B ₄ C-2 wt% Nb	B ₄ C: ۲/۵

نتایج و بحث

در شکل (۱) ریزساختار تمامی نمونه‌های کامپوزیتی پس از فرآیند تفجوشی نشان داده شده است. مقادیر چگالی نسبی نمونه‌ها به روش ارشمیدس محاسبه و در جدول (۲) آورده شد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه HHTB/Nb نسبت به سایر کامپوزیت‌ها دارای ریزساختار متراکم تری بوده که با مقادیر چگالی نسبی به دست آمده برای آن همخوانی دارد (جدول ۲).

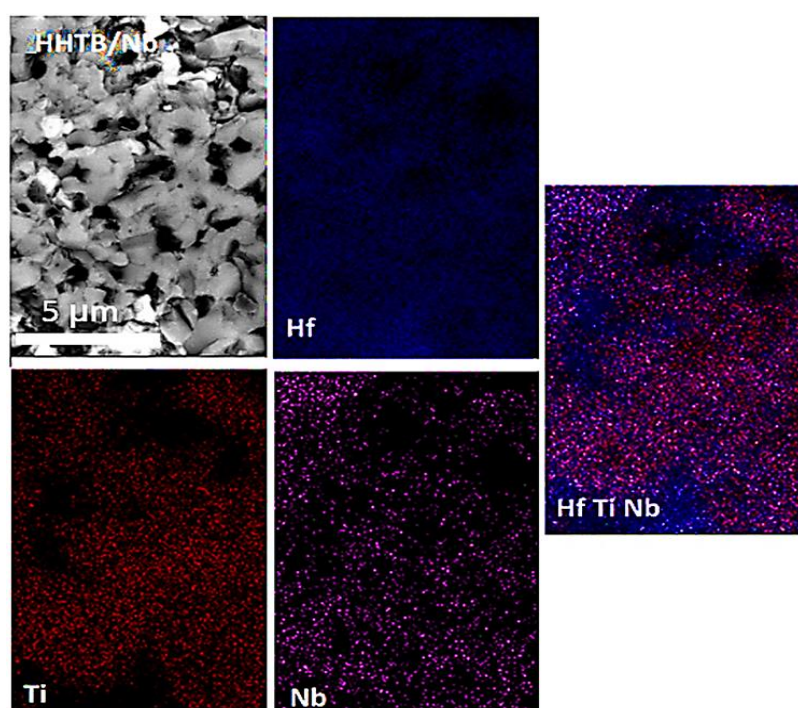
در شکل (۲) نیز تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه HHTB/Nb به همراه نقشه توزیع عنصری عناصر هافنیوم، تیتانیوم، نایوبوم و مخلوط آنها ارائه شده است. به وضوح مشاهده می‌شود که عناصر تیتانیوم و هافنیوم در ساختار بلوری یکدیگر نفوذ کرده و تشکیل محلول جامد داده‌اند.



شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه‌های کامپوزیتی تفجوشی شده در ۲۰۰۰°C

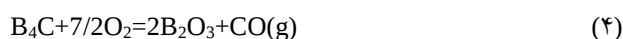
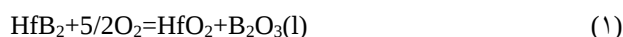
جدول ۲ مقدار چگالی نسبی نمونه‌های تفجوشی شده در ۲۰۰۰°C

نمونه	7HHTB	HHTB	7HHTB/Nb	HHTB/Nb
چگالی نسبی (%)	۹۷/۱±۰/۳	۹۷/۷±۰/۵	۹۸/۸±۰/۵	۹۹/۲±۰/۴



شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه HHTB/Nb به همراه نقشه توزیع عناصر hafnium، titanium، niobium و مخلوط آنها

هافنیوم حل شده و قابل شناسایی نمی‌باشد.

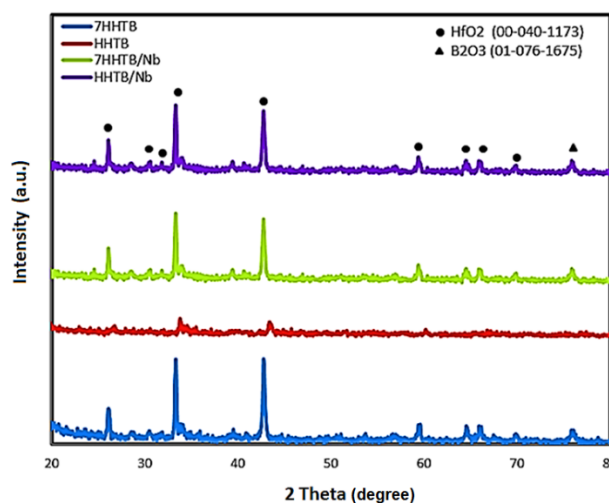


در شکل (۴) تصاویر SEM سطح مقطع نمونه‌ها پس از قرارگیری در معرض اتمسفر اکسید کننده به مدت ۲۰ دقیقه در دمای 1200°C ، در دو بزرگنمایی مختلف ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در نمونه 7HHTB با نسبت ۷:۱:۱:۱ (شکل ۴-الف و ب) نسبت به نمونه با نسبت حجمی برابر مقادیر زیادی تخلخل وجود دارد (با فلش های سفید رنگ در شکل مشخص شده‌اند) که ناشی از ریزساختار متخلخل تر تشکیل شده در نمونه 7HHTB نسبت به HHTB می‌باشد که در ادامه با جزئیات بیشتر بحث شده است.

همچنین مشاهده می‌شود که با افزودن نایوبیوم در نمونه 7HHTB/Nb نسبت به نمونه بدون نایوبیوم، میزان تخلخل‌ها به طور قابل توجهی کاهش یافته است (شکل ۴-ب و د). به نظر می‌رسد که حضور نایوبیوم سبب پر شدن تخلخل‌ها و تشکیل پوسته‌های اکسیدی چگال‌تر و مقاوم به اکسایش بیشتر شده است که در ادامه به آن پرداخته شده است.

از سویی تشکیل و رشد لایه های اکسیدی محافظ سبب افزایش وزن نمونه اکسید شده می‌شوند و از سوی دیگر تشکیل فازهای گازی که از نمونه خارج می‌شوند، کاهش نمونه را به همراه دارند. برآیند این افزایش و کاهش وزن صورت گرفته، به صورت منحنی‌های درصد تغییرات وزن برحسب دما در شکل (۵) آورده شده است. همانطور که از شکل (۵) مشخص است، در نسبت مولی برابر ترکیبات، افزایش وزن اتفاق افتاده و در نسبت ۷:۱:۱:۱ کاهش وزن در طی گرمادهی در حضور اتمسفر اکسیدکننده روی داده است. به نظر می‌رسد در نمونه های HHTB و HHTB/Nb با تشکیل لایه های اکسیدی محافظ مقاومت به اکسایش بهبود یافته است. همچنین در نسبت ۷:۱:۱:۱ حضور نایوبیوم سبب بهبود مقاومت به اکسایش شده است. به اینصورت

الگوهای XRD تمامی نمونه‌ها پس از اکسایش تا 1200°C و نگهداری به مدت ۲۰ دقیقه در این دما در شکل (۳) ارائه شده اند. مشاهده می‌شود که در هر چهار نمونه، فازهای شناسایی شده شامل اکسید هافنیوم و اکسید بور می‌باشند. طبق مطالعات ترمودینامیکی توسط نرم افزار HSC، فازهای اولیه HfC ، HfB_2 ، TiC ، Nb_2O_3 و Nb_2O_5 در محدوده دمایی ذکر شده، طی واکنش‌های (۱) تا (۷) سبب تشکیل فازهای اکسیدی HfO_2 ، TiO_2 ، B_2O_3 ، Nb_2O_3 یا Nb_2O_5 و گاز مونواکسیدکربن یا دی اکسیدکربن می‌شوند. لازم به ذکر است که وجود فازهای اولیه مذکور در نمونه های تفجوشی شده، در مقاله قبلی نویسندگان با آنالیز XRD تایید شده است [18]. در حالی که، در الگوهای XRD به دست آمده پس از اکسایش تنها فاز اکسیدی HfO_2 و به میزان اندکی فاز B_2O_3 شناسایی شد و هیچ یک از فازهای TiO_2 ، Nb_2O_3 یا Nb_2O_5 تشخیص داده نشدند. با توجه به واکنش (۸) B_2O_3 ، در دماهای بالاتر از 1100°C تبخیر شده [9] و در نتیجه در ریزساختار نمونه‌ها، فاز اکسیدی B_2O_3 باقی نمانده و یا به میزان اندکی باقی می‌ماند.

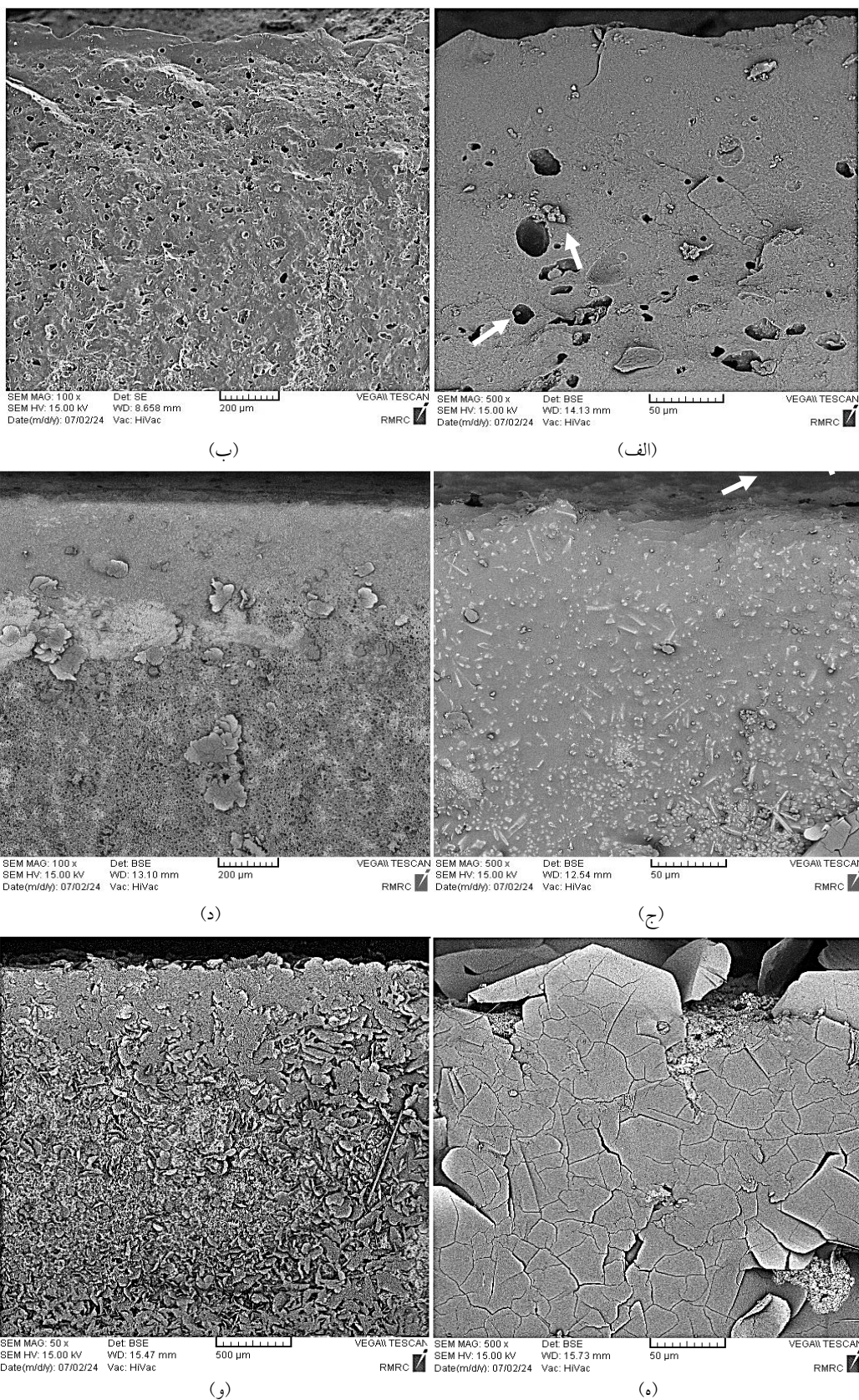


شکل ۳ الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های کامپوزیتی پس از اکسایش در دمای 1200°C زمان نگهداری ۲۰ دقیقه

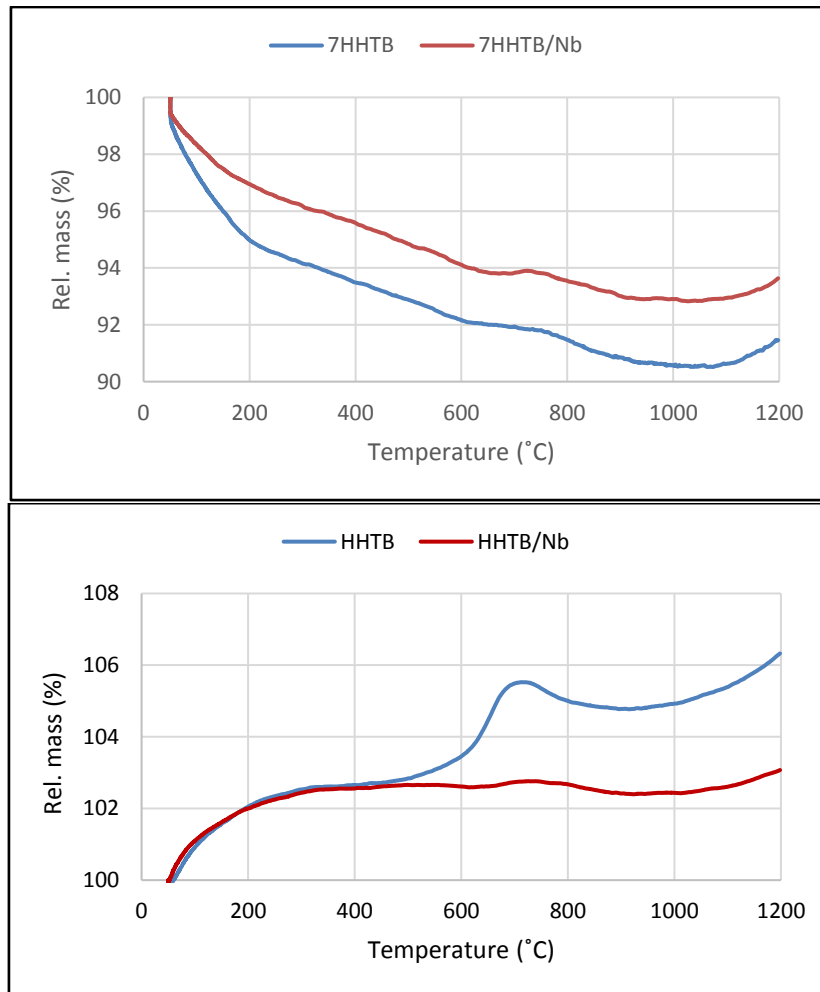
در مورد فازهای اکسیدی Nb_2O_3 یا Nb_2O_5 نیز با توجه به مقدار اندک ماده اولیه نایوبیوم (۲ درصد وزنی) امکان شناسایی این فازها با آنالیز XRD وجود ندارد. فاز اکسیدی TiO_2 نیز با توجه به اینکه TiC در شبکه بلوری HfB_2 و HfC نفوذ کرده و تشکیل محلول جامد می‌دهد [18]، از این رو طی فرآیند اکسایش در واقع محلول جامد اکسید شده و فاز اکسید تیتانیوم در اکسید

کاهش یافته است.

که در نمونه 7HHTB/Nb افت وزنی نسبت به نمونه 7HHTB



شکل ۴ تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های اکسید شده در دمای 1200°C به مدت ۲۰ دقیقه در دو بزرگنمایی مختلف، (الف) و (ب) نمونه 7HHTB، (ج) و (د) نمونه 7HHTB/Nb، (ه) و (و) نمونه HHTB



شکل ۵. منحنی‌های درصد تغییرات وزن نمونه‌های اکسید شده برحسب دما

در شکل (۶) منحنی‌های تغییرات وزن و مشتق آنها برحسب دما ارائه شده است. در نمونه‌های 7HHTB و 7HHTB/Nb در دمای حدود 750°C افت وزنی دیده می‌شود که با توجه به نتایج گزارش شده توسط آیفار [19] مربوط به اکسایش B_4C و تشکیل فاز گازی CO_2 می‌باشد.

مشابه این روند، طی فرآیند اکسایش HfB_2 رخ می‌دهد. به این معنی که HfB_2 طی معادله (۱) با اکسیژن واکنش داده و سبب تولید HfO_2 و B_2O_3 می‌شود. B_2O_3 تشکیل شده مشابه آنچه که برای B_4C گفته شد، تبخیر شده و از نمونه خارج می‌شود و در نتیجه کاهش وزن را موجب می‌شود. به طور کلی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در ترکیباتی که حاوی بور می‌باشند (مانند HfB_2 و B_4C) و طی فرآیند اکسایش آنها، ترکیب فرار B_2O_3 تشکیل می‌شود، اکسایش نمونه با کاهش وزن همراه است.

به گزارش ژانگ (Zhang) و همکاران [20] اکسایش HfC

برای بررسی علت روند افزایشی تغییرات وزن در نمونه‌های با نسبت مولی برابر نسبت به نمونه‌های با نسبت ۷:۱:۱، در ادامه به روند اکسایش سرامیک‌های HfC ، HfB_2 و B_4C و TiC به صورت تک جزئی پرداخته شده است. آیفار (Ayfar) و همکاران [19] مقاومت به اکسایش کاربید بور را در دماهای 600°C ، 650°C و 700°C مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که کاربید بور در دمای حدود 750°C طی واکنش‌های (۴) و (۵) شروع به اکسید شدن می‌کند (البته واکنش ۵ نسبت به واکنش ۴ مقدار ΔG کمتری دارد و قابل انجام‌تر است) و سبب تولید اکسید بور به همراه گاز CO یا CO_2 می‌شود. از آنجایی که اکسید بور دارای فشار بخار پایینی می‌باشد و جزء ترکیبات فرار است، شروع به تبخیر شدن نموده و از نمونه خارج می‌شود. تبخیر شدن اکسید بور کاهش وزن نمونه را طی فرآیند اکسایش به همراه دارد.

افزایش ترکیبات کاربردی نسبت داد.

با توجه به درصد تغییرات وزن (شکل ۵)، در نمونه های با نسبت مولی برابر، (۱/۶٪) در نمونه HHTB و ۳٪ در نمونه (HHTB/Nb) در مقایسه با نمونه های با نسبت ۱:۱:۱:۷، (۵/۸٪) در نمونه 7HHTB و ۲/۶٪ در نمونه (7HHTB/Nb) مشخص است که ترکیبات با نسبت مولی برابر دارای مقاومت به اکسایش بالاتری می باشند. علت این امر را می توان ناشی از دو موضوع دانست: ۱) در ترکیبات با نسبت ۱:۱:۱:۷ به دلیل تشکیل ترکیب فرار B_2O_3 ، لایه اکسیدی HfO_2 تشکیل شده نسبت به نمونه های با ترکیب برابر متخلخل تر بوده و در نتیجه مسیرهای بیشتری برای نفوذ اکسیژن به سطح نمونه فراهم می باشد و در نتیجه طبق نظریه واگنر [23] سبب اکسایش بیشتر نمونه می شود. ۲) بیشتر بودن میزان محلول جامد تشکیل شده در نمونه های با نسبت مولی برابر نسبت به ترکیبات با نسبت ۱:۱:۱:۷.

به علاوه، در نسبت مولی ۱:۱:۱:۷ حضور نایوبوم سبب بهبود مقاومت به اکسایش شده است، به این صورت که در نمونه 7HHTB/Nb افت وزنی نسبت به نمونه 7HHTB کاهش یافته است. در نسبت های مولی برابر نیز همین روند مشاهده می شود به نحوی که حضور نایوبوم سبب کاهش تغییرات وزنی و بهبود مقاومت به اکسایش شده است. به نظر می رسد حضور نایوبوم در اکسیدهای تشکیل شده (HfO_2 ، TiO_2 و B_2O_3) در دو مورد اول سبب ایجاد پوسته اکسیدی چگال تر و در مورد سوم سبب جلوگیری از تبخیر شدن B_2O_3 می شود. طی فرآیند تفجوشی، نایوبوم در ساختار بلوری HfB_2 ، HfC و TiC نفوذ کرده و سبب تشکیل محلول های جامد $(Hf,Nb)B_2$ ، $(Hf,Nb)C$ و $(Ti,Nb)C$ می شود. از این رو در مقایسه با نمونه های بدون نایوبوم، پوسته های اکسیدی چگال تری تشکیل می شود که بهبود مقاومت به اکسایش را سبب می شود.

در مقایسه نمونه های حاوی نایوبوم با یکدیگر، نمونه حاوی نایوبوم با نسبت مولی برابر در مقایسه با نمونه با نسبت ۱:۱:۱:۷ مقاومت به اکسایش بهتری را از خود نشان می دهد به طوری که تغییرات وزنی آن برابر ۳٪ و در نمونه با نسبت ۱:۱:۱:۷ برابر ۲/۶٪ است. علت این موضوع را نیز می توان به میزان محلول جامد تشکیل شده بیشتر در نمونه با نسبت مولی برابر نسبت داد.

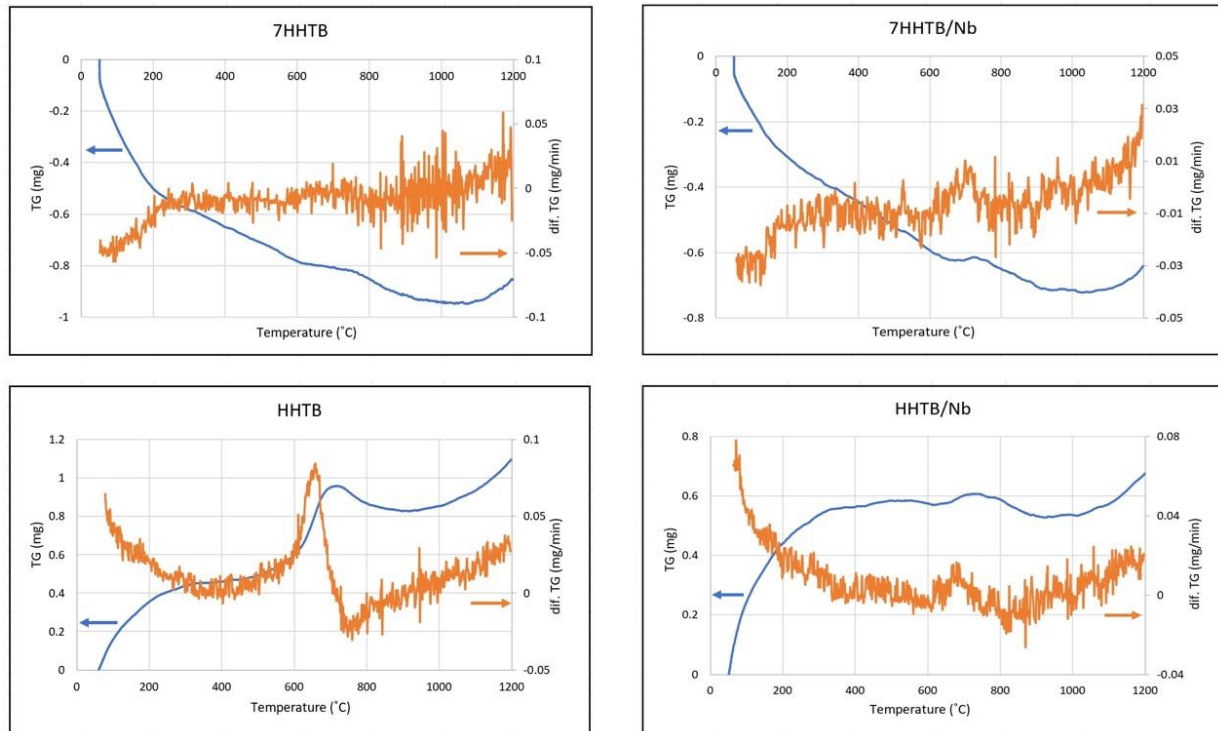
از $800^{\circ}C$ طی واکنش (۲) شروع می شود و افزایش وزن آن تدریجی است. در درجه اکسایش کم، HfC توانایی جذب اکسیژن را بدون تبدیل به اکسید هافنیوم دارد. به این صورت که اکسیژن های حل شده در جاهای خالی کربن قرار می گیرند و یک لایه اکسی-کاربیدی تشکیل می شود. در حالی که، در درجه اکسایش زیاد تبدیل HfC به HfO_2 رخ داده و این تبدیل با تغییر حجم زیادی همراه نمی باشد [20]. برای بررسی این موضوع نمودار تغییرات فشار جزیی اکسیژن برحسب دما برای HfC که با استفاده از نرم افزار HSC رسم شده، در شکل (۷) ارائه شده است. در تایید نظریه فوق، شیمادا (Shimada) نیز بیان می کند که در درجه اکسایش کمتر از $1000^{\circ}C$ درصد، فاز اکسی کاربردی HfC یا HfO_x بی شکل تشکیل می شود که فاز بی شکل در درجه اکسایش $1000^{\circ}C$ درصد به HfO_2 بلوری تبدیل می شود [21]. همچنین شیمادا ادعا می کند که افزایش درجه اکسایش به بیشتر از $1000^{\circ}C$ درصد به این معنی است که مقدار قابل توجهی کربن آزاد در محصولات اکسایش باقی مانده است. یعنی طبق واکنش زیر مقداری کربن اکسید نشده وجود دارد که باعث مشاهده افزایش وزن در منحنی های TGA می شود [21].



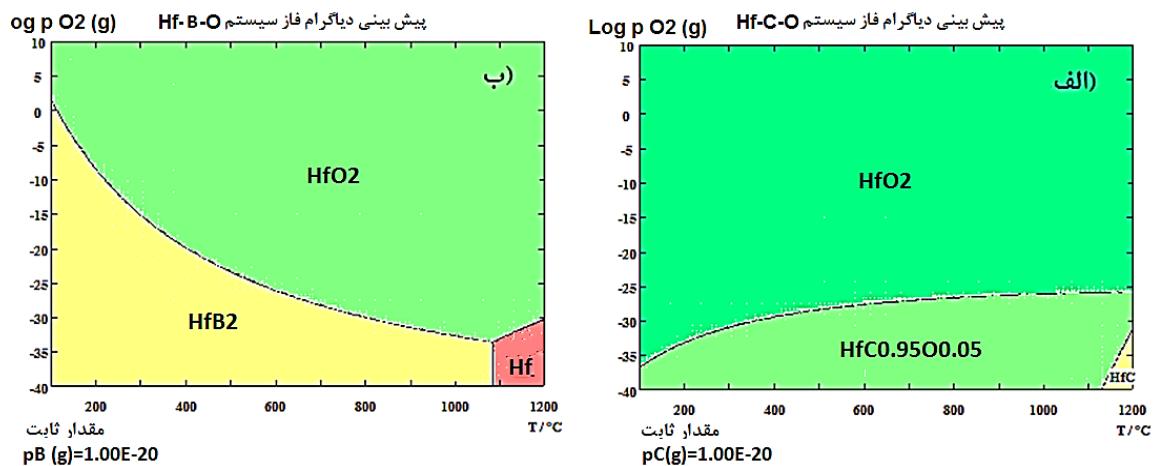
انرژی تشکیل HfO_2 از Hf برابر با $\Delta H^{\circ} = -1136 \text{ kJ/mol}$ در $800^{\circ}C$ درجه کلین و انرژی تشکیل CO_2 از C برابر با $\Delta H^{\circ} = -395 \text{ kJ/mol}$ است.

دو قله گرمازا در منحنی های DTA کاربرد هافنیم مشاهده شد که قله در محدوده $580^{\circ}C$ مربوط به واکنش اکسایش HfC و تشکیل HfO_2 و C است و قله دما بالاتر ($750^{\circ}C$) مربوط به تشکیل CO_2 به خاطر اکسایش کربن آزاد است [21].

اکسایش TiC نیز با افزایش وزن همراه بوده و واکنش گرمازای آن در $500^{\circ}C$ طی واکنش (۳) با تشکیل فاز اکسیدی TiO_2 (روتایل) انجام می شود [22]. البته از آنجایی که در نتایج XRD اکسید تیتانیم شناسایی نشده است، پس نمی توان قله های مشاهده شده در منحنی های DTA را به تشکیل TiO_2 نسبت داد. روند کاهشی تغییرات وزن در نمونه ها با نسبت ۱:۱:۱:۷ را به مقدار زیاد ترکیبات بورایدی (۷۰ درصد حجمی HfB_2 و ۱۰ درصد حجمی B_4C)، تشکیل فاز B_2O_3 و تبخیر آن و روند افزایشی در نمونه های با نسبت برابر به کاهش میزان این ترکیبات بورایدی از مجموع $80^{\circ}C$ درصد حجمی به $50^{\circ}C$ درصد حجمی و



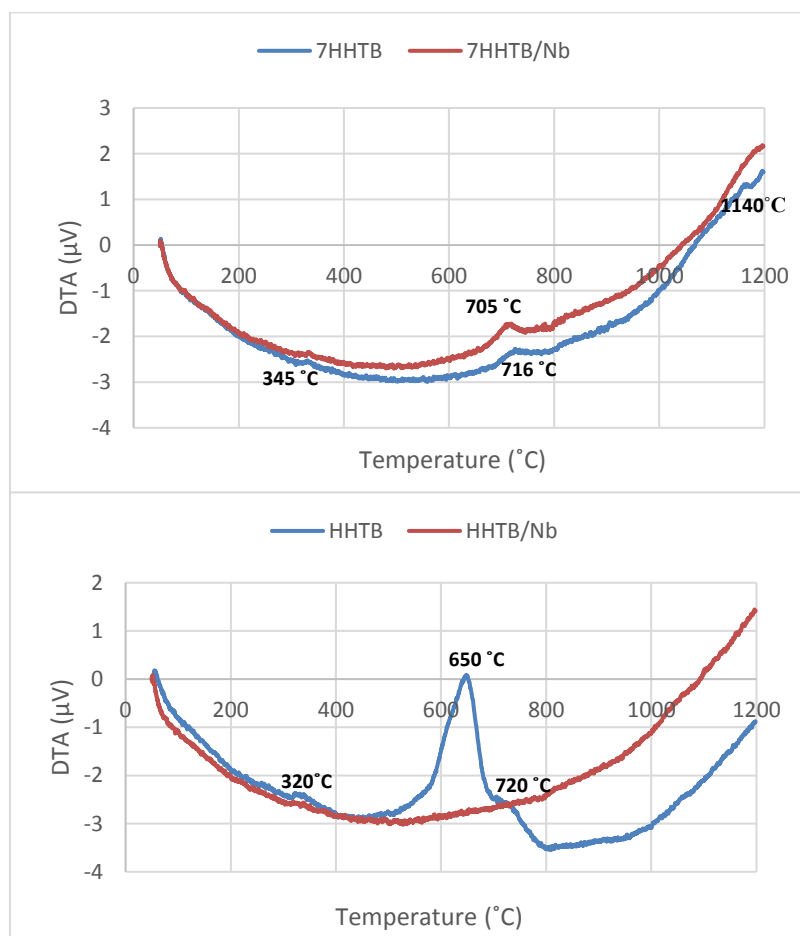
شکل ۶ منحنی‌های تغییرات وزن و مشتق تغییرات وزن نمونه‌های اکسید شده بر حسب دما



شکل ۷ نمودار لگاریتم تغییرات فشار جزئی اکسیژن بر حسب دما، (الف) HfC، (ب) HfB₂

شده ناشی از واکنش اکسایش از سطح زیر قله مربوط به واکنش‌های گرمازا محاسبه می‌شوند. در منحنی‌های DTA شکل (۸) اینکه خط پایه پیش از انجام رویداد حرارتی صاف نیست به دلیل اختلاف ظرفیت حرارتی و هدایت حرارتی نمونه مجهول و نمونه شاهد هنگام انجام آزمون افتراق دمایی می‌باشد. با انتخاب نمونه شاهد مناسب می‌توان این انحراف از خط پایه را به حداقل رساند.

آزمون‌های DTA از دمای ۵۰ تا ۱۲۰۰°C با سرعت گرمادهی ۱۵ °C/min در اتمسفر اکسیدکننده انجام شدند. منحنی‌های DTA نشان می‌دهند که واکنش گرمای اکسایش B₄C و تشکیل B₂O₃ (مایع) و CO₂ (گاز) در دماهای پایین (حدود ۶۵۰ تا ۷۵۰°C) رخ می‌دهد. همچنین مطابق با منحنی‌های افتراق دمایی شکل (۸)، در نمونه شامل ۲۵ درصد مولی B₄C گرمای واکنش اکسایش بسیار بیشتر از نمونه حاوی ۱۰ درصد مولی می‌باشد. مقادیر گرمای واکنش یا به عبارتی گرمای آزاد



شکل ۸ منحنی‌های آنالیز حرارتی افتراقی نمونه‌های اکسید شده برحسب دما

مشاهده شده که ناشی از اکسید شدن ترکیبات HfC و B_4C می‌باشد.

واژه نامه

Spark plasma sintering (SPS)	تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای
	سرامیک‌های فوق دما بالا
Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs)	
Sintering	تفجوشی
Oxidation Resistance	مقاومت به اکسیداسیون
Thermal gravimetry Analysis	گرمایوزن سنجی
Differential Thermal Analysis	آنالیز افتراق دمایی همزمان
Bulk Density	چگالی بالک
Solid solution	محلول جامد
Diffusion	نفوذ
Densification	چگالش

نتیجه‌گیری

- در نمونه‌های با نسبت مولی ۷:۱:۱:۱ به دلیل مقدار بیشتر ترکیبات بورایدی، روند تغییرات وزن کاهشی و در نمونه‌های با نسبت برابر به صورت افزایشی است.
- با توجه به میزان تغییرات وزن در نمونه‌های با نسبت برابر (HHTB برابر ۶/۱٪ و در نمونه HHTB/Nb برابر ۳/۱٪) در مقایسه با نمونه‌های با نسبت مولی ۷:۱:۱:۱، (۸/۵٪ در نمونه 7HHTB و ۶/۲٪ در نمونه 7HHTB/Nb) نتیجه‌گیری شد که در نسبت‌های برابر مقاومت به اکسایش بیشتر است.
- مشخص که حضور نایوبوم در هر دو سری نمونه‌ها (نسبت برابر ترکیبات و نسبت ۷:۱:۱:۱) سبب بهبود مقاومت به اکسایش شده است.
- نمونه حاوی نایوبوم با نسبت مولی برابر (HHTB/Nb) بیش‌ترین مقاومت به اکسایش را از خود نشان داد.
- در تمامی نمونه‌ها در محدوده ۶۵۰ تا ۸۰۰°C یک قله گرمازا

آنالیز پراش اشعه پرتو ایکس	Open porosity	تخلخل باز
X-ray diffraction analysis (XRD)	Identify phases	شناسایی فازها
طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس	Microstructure	ریزساختار
Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDS)	ability Sinter	قابلیت تفجوشی
Thermal Shock Resistance	Sharp Leading Edge	لبه‌های هدایت کننده تیز
Exothermic	Holding time	زمان نگهداری
گرمازا	milling	آسیاکاری
تقدیر و تشکر	Scanning electron microscope (SEM)	میکروسکوپ الکترونی روبشی

مراجع

- [1] M. Kheyrollazadeh, Z. Balak, M. Azizieh, and M. S. Asl, "Effect of TaC and graphene nanoplatelets on the microstructure and mechanical properties of ZrB₂," *Diamond and Related Materials*, vol. 139, p. 110345, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110345>
- [2] V. Savari, Z. Balak, and V. Shahedifar, "Combined and alone addition effect of nano carbon black and SiC on the densification and fracture toughness of SPS-sintered ZrB₂ ," *Diamond and Related Materials*, vol. 128, p. 109244, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109244>
- [3] E. Dodi, Z. Balak, and H. Kafashan, "HfB₂ -doped ZrB₂ -30 vol.% SiC composites: Oxidation resistance behavior," *Materials Research Express*, vol. 8, no. 4, p. 045605, 2021. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abdf1a>
- [4] A. Hanifi and Z. Balak, "Effect of microstructure, chemical composition, and open porosity on oxidation resistance of ZrB₂ -based composites," *Advanced Ceramics Progress*, vol. 6, no. 4, pp. 37–44, 2020. <https://doi.org/10.30501/acp.2020.204582.1043>
- [5] M. Ghasilzadeh Jarvand and Z. Balak, "Oxidation response of ZrB₂ –SiC–ZrC composites prepared by spark plasma sintering," *Synthesis and Sintering*, vol. 2, no. 4, pp. 191–197, 2022. <https://doi.org/10.53063/synsint.2022.24134>
- [6] T. Rong, L. Nian, L. Qizhong, Z. Song, Z. Lianmeng, and G. Takashi, "Effect of microstructure on mechanical, electrical and thermal properties of B₄ C–HfB₂ composites prepared by arc melting," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, no. 16, pp. 3929–3937, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.049>
- [7] N. Abdel-Karim, Z. Balak, and M. Shahedi Asl, "Fabrication and characterization of HfB₂ -based composites in the presence of TiC and CNT," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 287, p. 126244, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126244>
- [8] W. Sun, Y. Tian, S. Xu, L. Liu, and Y. Lu, "Powder synthesis, densification, microstructure, and mechanical properties of HfB₂ –HfC ceramic composites," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 21, no. 1, pp. 195–206, 2024. <https://doi.org/10.1111/ijac.14283>
- [9] M. Mallik, K. K. Ray, and R. Mitra, "Oxidation behavior of hot pressed ZrB₂ –SiC and HfB₂ –SiC composites," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 1, pp. 199–215, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.018>
- [10] W. G. Fahrenholtz, "The ZrB₂ volatility diagram," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 12, pp. 3509–3512, 2005. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00599.x>

- [11] M. M. Opeka, I. G. Talmy, E. J. Wuchina, J. A. Zaykoski, and S. J. Causey, "Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, no. 13, pp. 2405–2414, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00129-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00129-3)
- [12] D. Sciti, M. Brach, and A. Bellosi, "Long-term oxidation behavior and mechanical strength degradation of a pressurelessly sintered ZrB_2-MoSi_2 ceramic," *Scripta Materialia*, vol. 53, no. 11, pp. 1297–1302, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.07.026>
- [13] M. Opeka, I. Talmy, and J. Zaykoski, "Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience," *Journal of Materials Science*, vol. 39, pp. 5887–5904, 2004. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041686.21788.77>
- [14] E. Wuchina, M. Opeka, S. Causey, K. Buesking, J. Spain, A. Cull, J. Routbort, and F. Guitierrez-Mora, "Designing for ultrahigh-temperature applications: The mechanical and thermal properties of HfB_2 , HfC_x , HfN_x , and $\alpha Hf(N)$," *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 19, pp. 5939–5949, 2004. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041690.06117.34>
- [15] P. Hu, W. Guolin, and Z. Wang, "Oxidation mechanism and resistance of ZrB_2-SiC ," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 11, pp. 2724–2732, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.005>
- [16] J. Li, T. J. Lenosky, C. J. Först, and S. Yip, "Thermochemical and mechanical stabilities of the oxide scale of ZrB_2+SiC and oxygen transport mechanisms," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 5, pp. 1475–1480, 2008. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02319.x>
- [17] T. A. Parthasarathy, R. A. Rapp, M. Opeka, and R. J. Kerans, "A model for the oxidation of ZrB_2 , HfB_2 and TiB_2 ," *Acta Materialia*, vol. 55, no. 17, pp. 5999–6010, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.027>
- [18] P. Chenari, Z. Balak, and V. Shahedifar, "Investigation of microstructure and mechanical properties of $HfB_2-HfC-TiC-B_4C$ composites," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 341, p. 130927, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.130927>
- [19] A. Kılıçarslan, F. Toptan, I. Kerti, and S. Piskin, "Oxidation of boron carbide particles at low temperatures," *Materials Letters*, vol. 128, pp. 224–226, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.138>
- [20] C. Zhang, A. Loganathan, B. Boesl, and A. Agarwal, "Thermal analysis of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions from room temperature to 1400 °C," *Coatings*, vol. 7, no. 8, p. 111, 2017. <https://doi.org/10.3390/coatings7080111>
- [21] S. Shimada, "A thermoanalytical study on the oxidation of ZrC and HfC powders with formation of carbon," *Solid State Ionics*, vol. 149, no. 3, pp. 319–326, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00180-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00180-7)
- [22] S. Shimada, "A thermoanalytical study of oxidation of TiC by simultaneous TGA-DTA-MS analysis," *Journal of Materials Science*, vol. 31, no. 3, pp. 673–677, 1996. <https://doi.org/10.1007/BF00367884>
- [23] N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, *Introduction to the high temperature oxidation of metals*, Cambridge University Press, 2006. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139163903>