

## HfB<sub>2</sub>-SiC-HfC 陶瓷相组成与相成分定量分析的对比研究

胡冬力<sup>1,2</sup>, 邢娟娟<sup>1</sup>, 郑强<sup>3</sup>, 顾辉<sup>1</sup>, 倪德伟<sup>1,2</sup>, 张国军<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden, Germany)

**摘 要:** 以两种不同 WC 含量、不同球磨介质的无压烧结 HfB<sub>2</sub>-SiC-HfC 超高温陶瓷为研究对象, 对比了两套集成式相组成和相成分定量分析方法, 发现基于 X 射线衍射和扫描电镜分析的 HfB<sub>2</sub>、SiC 和 HfC 相组成和固溶度测量结果相互符合, 都适用于复相陶瓷的综合性定量分析。基于扫描电镜的分析还进一步发现和测量出痕量 WB 相的含量; XRD-K 值法被成功应用于测量固溶度低的相组成。两个对比样品的定量分析结果表明: 烧结助剂含量和球磨介质的改变都不影响 W 在 HfB<sub>2</sub> 和 HfC 相中的固溶度, 支持了反应致密过程中液相起关键作用的观点; SiC 球磨会造成 W 的损失, 因此 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 是更合适的球磨介质。

**关 键 词:** 超高温陶瓷; X 射线衍射; 扫描电镜; 相组成-相成分定量; 球磨介质

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Comparative Study on Quantitation of Phase Component and Phase Composition of HfB<sub>2</sub>-SiC-HfC Ceramics

HU Dong-Li<sup>1,2</sup>, XING Juan-Juan<sup>1</sup>, ZHENG Qiang<sup>3</sup>, GU Hui<sup>1</sup>, NI De-Wei<sup>1,2</sup>, ZHANG Guo-Jun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden, Germany)

**Abstract:** Phase component and phase composition of two pressureless-sintered HfB<sub>2</sub>-SiC-HfC ultra-high temperature ceramic samples were quantitatively analyzed. The results obtained by two different methods were compared. The phase component and phase composition for HfB<sub>2</sub>, SiC and HfC phases are in consistence, suggesting that the two methods respectively based on X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) are both applicable to the phase quantification for ceramic composites. Trace WB phase was also detected and further quantified by the backscattered electron (BSE) method. XRD-K value method was successfully extended to quantify the low-solution phase components. Quantitative results of stable W solute levels in HfB<sub>2</sub> and HfC phases in both samples, which were prepared with different milling media and WC contents, indicate that the liquid phase plays a key role in the reactive-densification process. The loss of W by the SiC milling makes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> to be more suitable milling medium.

**Key words:** UHTCs; XRD; SEM; quantitative analysis; milling media

HfB<sub>2</sub> 具有高的电导和热导、良好的抗氧化性能<sup>[1]</sup>, 结性能、机械性能和高温抗氧化性, 因此 HfB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷在航空航天领域有着良好的应用前景<sup>[2]</sup>。使用添加 20vol% SiC 作为第二相可以进一步提高其烧

收稿日期: 2014-02-10; 收到修改稿日期: 2014-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(51172255, 51202272) National Natural Science Foundation of China (51172255, 51202272)

作者简介: 胡冬力(1986-), 男, 博士. E-mail: dlhu@student.sic.ac.cn

通讯作者: 顾辉, 研究员. E-mail: gu@mail.sic.ac.cn

烧结助剂,可以进一步解决无压烧结  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  陶瓷难以致密化的问题,并满足超高温陶瓷(UHTCs)部件大型化和形状复杂等要求<sup>[1,3-4]</sup>。 $\text{WC}$  作为一种效果较好的烧结助剂,既可促进  $\text{HfB}_2\text{-SiC}$  致密化,又可提高陶瓷在  $1600^\circ\text{C}$  以上的抗氧化性<sup>[4-6]</sup>。但是人们对于  $\text{WC}$  促进陶瓷致密化并致使陶瓷相中形成  $\text{W}$  固溶体的作用机制有着不同的解释:有研究者认为  $\text{WC}$  是直接固溶进主相  $\text{HfB}_2$  中形成固溶体<sup>[5-7]</sup>;也有研究者认为  $\text{WC}$  与  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{HfB}_2$  发生除氧反应并生成多余的  $\text{W}$ 、 $\text{WB}$  后,再进入主相与新生成的  $\text{HfC}$  相形成固溶体<sup>[4]</sup>。我们近期研究提出  $\text{WC}$  是通过溶入液相扩散进入主相或与  $\text{HfC}$  共析出两种途径形成这些固溶体,同时液相过程也促进了致密化过程<sup>[8]</sup>。

在前期研究中,本课题组采用透射能谱精确测量了相成分( $\text{W}$  的固溶度),通过  $\text{SEM}$  图像定量测量各相含量(相组成)。结合这些定量关系,发现球磨介质( $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )会影响陶瓷相含量, $\text{SiC}$  球磨可以抑制对抗氧化性能有害的  $\text{WB}$  相。但是,单纯依赖  $\text{SEM}$  方法难以评估测量精度和可靠性,也无法综合分析相成分与相组成对材料制备和性能的影响。

与  $\text{SEM}$  方法一样,  $\text{XRD}$  分析也可以获得复相陶瓷的相组成定量结果,这在  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$  超高温陶瓷中得到了展示和验证<sup>[9]</sup>。 $\text{Vegard}$  定律表明  $\text{XRD}$  同样能测量陶瓷的固溶度<sup>[8,10]</sup>。本工作选择了两种不同  $\text{WC}$  含量和不同球磨介质的样品,它们均是  $\text{HfB}_2\text{-SiC-HfC}$  复相陶瓷,且  $\text{XRD}$  结果显示都不含  $\text{WB}$  相。采用  $\text{XRD}$  和  $\text{SEM}$  两种方法来对比相成分和相组成的定量分析方法,并进一步研究  $\text{WC}$  助剂和球磨介质对  $\text{HfB}_2\text{-SiC-HfC}$  复相陶瓷形成机理的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

以  $80\text{vol}\%$   $\text{HfB}_2\text{-}20\text{vol}\%$   $\text{SiC}$  为初始原料,分别添加  $5\text{wt}\%$ 、 $10\text{wt}\%$   $\text{WC}$  作为烧结助剂,并分别使用  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$  作为球磨介质,在  $2200^\circ\text{C}$  无压烧结出  $\text{HSW5-N}$  及  $\text{HSW10-C}$  两种  $\text{HfB}_2\text{-SiC-HfC}$  复相陶瓷,相对密度分别为  $98.9\%$  和  $99.1\%$ ,详细制备过程参照文献<sup>[4]</sup>。

### 1.2 材料表征方法

采用粉末  $\text{XRD}$  衍射,将块体样品研磨成粉体并加入  $1/3$  体积分数的  $\alpha\text{-Si}$  粉作为内标,在高强度、 $\text{Cu K}\alpha_1$  发射源的  $\text{HUBER G670 imaging plate Guinier Camera X}$  射线衍射仪( $\text{Huber Diffractionstechnik}$

$\text{GmbH, Germany}$ )上,以  $0.005^\circ$  为步长进行粉末  $\text{XRD}$  衍射数据采集。表面抛光的块体样品在场发射  $\text{Supra 55 型 SEM(Carl Zeiss SMT, Germany)}$  上进行微结构观察,该仪器配备角度选择背散射( $\text{AsBSE}$ )探头及能谱( $\text{EDS}$ )分析仪( $\text{AZTEC, Oxford Instrument, UK}$ )。

分别采用两套方法对  $\text{HfB}_2\text{-SiC-HfC}$  复相陶瓷的相组成及各相成分(固溶度)进行定量分析。采用  $\text{Vegard}$  定律法和  $\text{EDS}$  分析法进行相成分分析;采用  $\text{XRD-K}$  值法和  $\text{BSE}$  图像分析法进行相组成分析。

利用  $\text{WinCSD}$  软件包<sup>[11]</sup>对含  $\text{Si}$  内标的粉末  $\text{XRD}$  数据进行物相分析和晶胞精修,得到各物相晶胞参数。依据  $\text{Vegard}$  定律<sup>[10]</sup>,利用试样中各物相精修所得晶胞参数和相应纯相的标准晶胞参数的差值,计算出固溶度。

用  $\text{EDS}$  对物相成分进行定量分析。使用  $15\text{ kV}$  加速电压,利用  $\text{Hf}$  和  $\text{W}$  元素的  $\text{L}$  线系对这两种元素进行定量分析。

基于内标法,采用  $\text{Chung}^{[12-14]}$  创立的  $\text{K}$  值法则简单快捷且无需标样,其基本原理可以表达为:

$$\frac{W_i}{W_j} = \frac{I_i / K_c^i}{I_j / K_c^j} \quad (1)$$

公式(1)展示了物相质量分数  $W$ 、最强衍射峰强度  $I$ 、物相参考强度值  $K$  之间的关系。该方法所需  $K$  值,即各物相的参考强度值( $\text{RIR}$  值)均可从  $\text{PDF-2 Database}$  或相关文献中查得,这也决定了该方法的关键在于寻找合适准确的  $\text{RIR}$  值。

$\text{BSE}$  图像衬度对试样中各物相组成元素的原子序数比较敏感,可以很好地区分组成元素原子序数差别较大的物相,但是若物相组成元素太过接近,则需要  $\text{EDS}$  来辅助区分。本工作中  $\text{HfB}_2$  和  $\text{HfC}$  相衬度相近,但由于固溶了不同浓度的高原子序数的  $\text{W}$  元素使得这两相在  $\text{BSE}$  图像中也能够很好的区分。因此,  $\text{BSE}$  图像分析法可以有效地对复相陶瓷试样进行物相定量分析,只需得到足够大且有代表性区域中各物相的面积,即对应各物相在试样中的体积含量<sup>[15]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

在相组成和相成分的定量分析之前,对  $\text{HSW5-N}$ 、 $\text{HSW10-C}$  两组试样进行物相分析。图1为样品的粉末  $\text{XRD}$  图谱,从中看出,  $\text{HSW5-N}$  样品同  $\text{HSW10}$  样品均只有  $\text{HfB}_2$ 、 $6\text{H-SiC}$  和  $\text{HfC}$  三相,没有发现  $\text{WB}$  相。以  $\text{HfB}_2$  相最强峰( $2\theta=42.1^\circ$ )对图1进行归一化处理,可以发现  $\text{HfC}$  相的含量随  $\text{WC}$  添加量的增大而增加。

2.2 相成分定量分析

前期研究发现 W 在 HfB<sub>2</sub> 和 HfC 相中形成均匀的固溶, 因此对本样品的物相固溶度进行定量分析有助于推测固溶体形成的过程以及在特定烧结温度下固溶体是否存在固溶度极限等问题。

精修后各物相晶胞参数列于表 1 中。因为固溶体均维持原晶体结构不变, 假设 W 在两种固溶体中均以替代 Hf 原子位的形式存在。依据 Vegard 定律, 利用纯相 HfB<sub>2</sub> 和 WB<sub>2</sub> 的晶胞参数计算 W 在 Hf(W)B<sub>2</sub> 中的固溶度。HfC(立方)与 WC(六方)晶型不同, 不能直接使用 Vegard 定律, 因此采用 Hf(W)C 晶胞参数随 WC 含量变化的实验值(0 时,  $a=0.4624$  nm; 10mol%时,  $a=0.4596$  nm; 30mol%时,  $a=0.4538$  nm)计算 W 的固溶度, 计算结果列于表 2。采用 SEM 配备的能谱仪对各物相成分进行微区定量分析, 所获结果皆由超过 20 个晶粒的测量统计而成(见表 2)。对比 XRD 和 SEM 两种分析结果发现: 对于 HfB<sub>2</sub> 相, 两种分析结果比较相近, 差值也均小于 SEM 结果的标准方差; 对于 HfC 相, 两种分析结果相差也很少, 差值稍大于 SEM 结果的标准方差。这是由于计算所用的实验值与本工作中的物相有所差异, 并且在烧结降温过程中产生的残余应力也会导致物相晶胞参数的变化。这也解释了为何非固溶体 SiC 的晶胞参数( $a=0.30816$ 、 $0.3080$  nm)与标准值( $a=0.3073$  nm)之间存在差异。综上, 虽然 XRD 结合 Vegard 定律法计算固溶度方便快捷, 但受限于是否能找到合适的相关参数, 加之晶胞参数还受到应力影响, 因此不能广泛适用于高精度的定量分析。

2.3 相组成定量分析

为了分析 WC 含量及球磨介质对 HfB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷的影响, 除了上面对物相的定性区分及固溶的定量分析, 还需要对其相组成进行准确的定量分析。HfB<sub>2</sub>、

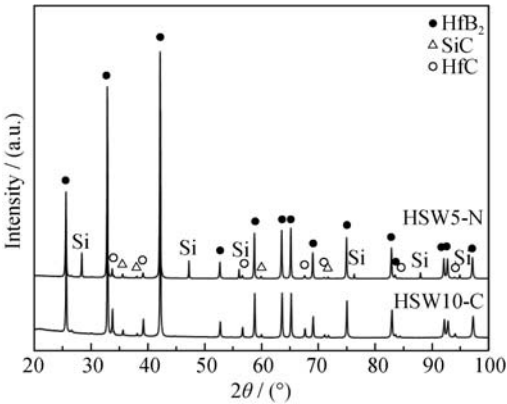


图 1 两种样品的粉末 XRD 图谱  
Fig. 1 Powder XRD patterns of the samples

表 1 精修后各物相晶胞参数及最强峰强度  
Table 1 Refined cell parameters (R. C. P.) and intensity of strongest reflection (I. S. R.) of the phases for the samples

Phase		R. C. P. / nm		I. S. R.	
		HSW5-N	HSW10-C	HSW5-N	HSW10-C
HfB <sub>2</sub>	<i>a</i>	0.31374(2)	0.31372(2)	5263996	3613367
	<i>c</i>	0.34678(3)	0.34675(2)		
SiC	<i>a</i>	0.30816(4)	0.3080(4)	43397	45603.5
	<i>c</i>	1.5106(8)	1.510(2)		
HfC	<i>a</i>	0.45899(2)	0.45866(3)	246251	416280

表 2 样品复相中固溶度的定量结果  
Table 2 Quantitative results of *M*(*M*=W, Hf) solute levels in composite phases

Sample	Method	<i>M</i> Solute level ( <i>M</i> =W, Hf) / mol%		
		Hf(W)B <sub>2</sub>	Hf(W)C	W(Hf)B
HSW5-N	XRD	3.77	12.10	—
	SEM	3.79±0.89	13.62±0.81	6.38±1.96
HSW10-C	XRD	3.93	13.24	—
	SEM	3.74±1.09	14.26±0.69	6.47±1.74

6H-SiC、HfC 的最强衍射峰及其对应的  $2\theta$  分别为((011),  $42.1^\circ$ )、((006), (102),  $35.7^\circ$ )、((111),  $33.4^\circ$ ), 从 PDF-2 DataBase 查得三相的 RIR 值分别为 13.88、1.33、16.99<sup>[17]</sup>。使用各相最强峰积分强度(表 1), 依据公式(1)计算出各相重量百分比, 再换算成体积百分含量, 列于表 3。

如图 2 所示, 利用 BSE 图像对样品进行物相分析: 相比其它相, SiC 相组成元素最轻, 因此其在 BSE 图像中的衬度为黑色; 由于 W 元素在 HfB<sub>2</sub> 和 HfC 两相中的固溶度不同, 使其表现为灰和浅灰两种可分辨衬度(W 固溶度越高, 衬度越白); 在 XRD 中没有检测到的 WB 相在 BSE 图像中存在三叉晶界处, 因其组成元素最重, 衬度表现为白亮。上述对物相的分辨方法还可通过 EDS 分析验证<sup>[8]</sup>。选取至少 5 处面积与图 2 相当的区域, 对每个区域分别统计上述物相的面积并转换为体积含量, 所得结果列于表 3。事实上, HSW10-C 中还存在部分 WSi<sub>2</sub>, 它也属于富 W 相<sup>[8]</sup>, 因此进行上述面积统计时将其归于 WB 相中。

除 WB 相含量在两个样品中均过少从而超出 XRD 检测极限外, 其它相由 XRD-K 值法和 BSE 法所得结果均比较一致, 其差别均小于 SEM 结果的标准方差。比较两种方法可以发现, 虽然 XRD-K 值法中所用的 K 值均取自纯相, 但应用于本工作中固溶体 Hf(W)B<sub>2</sub> 和 Hf(W)C 所得结果也能如实反映实际相组成, 说明低固溶度对 K 值影响很小, 可以忽略不计。这可能主要归因于两方面: 一是 W 在 HfB<sub>2</sub> 和 HfC 相中皆为替换性固溶; 二是 W 与 Hf 原子序

表 3 样品中物相组成的定量结果

Table 3 Quantitative results of phase components of the samples

Sample	Method	Phase component / vol%			
		HfB <sub>2</sub>	SiC	HfC	WB
HSW5-N	XRD	75.2	22.3	2.5	0
	SEM	75.8±1.3	20.6±1.7	3.0±0.3	0.6±0.2
HSW10-C	XRD	65.0	29.6	5.4	0
	SEM	67.0±5.0	27.0±4.7	5.3±0.8	0.7±0.5

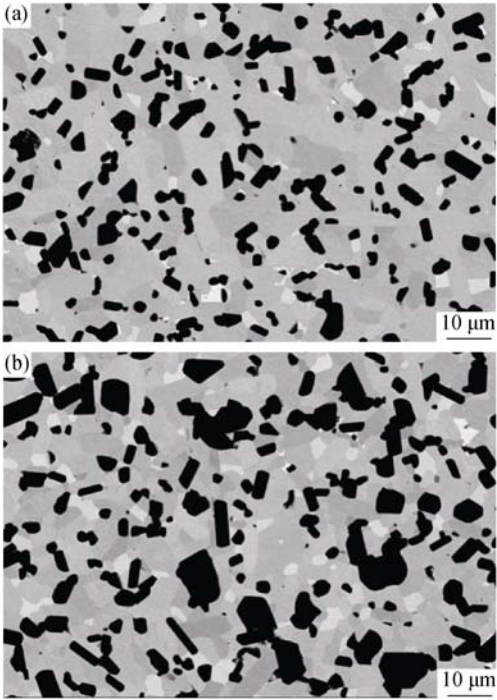


图 2 (a) HSW5-N 和 (b) HSW10-C 样品抛光面的 BSE 照片  
Fig. 2 BSE images of the polished surface for (a) HSW5-N and (b) HSW10-C samples

数相近, 固溶对相密度影响不显著, 但该结论是否适合于其它体系还需进一步验证。

2.4 助剂和球磨介质的影响

表 2 中结果显示, 当 WC 添加量 $\geq 5\text{wt}\%$ 时, W 在 HfB<sub>2</sub> 和 HfC 相中的固溶度变化很小, 这说明不同的球磨介质对固溶度没有影响。W 在两相中均有稳定的固溶度表明, 在这一烧结条件下达到了 W 的固溶度极限值, 这同时支持了液相在两种固溶体形成模式中起不同作用的想法<sup>[8]</sup>。

综合相成分和相组成的定量分析结果, 可以进一步分析与估算 WC 助剂含量和球磨介质对 HfB<sub>2</sub>-SiC-HfC 复相陶瓷制备的整体性影响。排除 SiC 相后, 含 W 相的 mol% 含量列于表 4。两样品中 HfC 与 WC 的含量之比相同, 即球磨介质不影响 HfC 的产率, 液相中析出的 HfC 相含量取决于烧结助剂的多少。

将表 2 中各相的固溶度(SEM)与表 4 中对应的相含量乘积后相加, 可得到样品中 W 的总量(表 4)。HSW5-N 中理论值与实验值很接近, 说明本工作对相组成、相成分的测量准确; 但 HSW10-C 中理论值与实验值相差较多, 后者与 X 射线荧光光谱分析(XRF)结果接近(5.7%)<sup>[8]</sup>, 说明该样品确实有多达~40% W 的损失。因此, 在多增加一倍的 WC 助剂后存留更少量的 WB 相, 推测经过 SiC 球磨的样品在烧结过程中 W 可能与其它元素结合成为某种易挥发物质, 如 WSi<sub>2</sub>(熔点为 2160℃<sup>[18]</sup>), 在 2200℃ 的真空状态下可能存在一定程度的挥发。

另外, 对比初始粉体的名义组成(18.8vol% SiC)和陶瓷中相组成(表 3)发现, HSW10-C 样品中 SiC 含量有~10vol% 的增加。由于 HfB<sub>2</sub> 和 WC 的硬度都高于 SiC 球磨介质, 这会导致过多的 SiC 球磨介质损耗并混入样品中。通过图 2 发现, HSW10-C 样品中的 SiC 晶粒尺寸明显要大于 HSW5-N 样品, 而第二相晶粒尺寸过大又不利于陶瓷的抗弯强度和断裂韧性的提升<sup>[19-20]</sup>。此外, HSW10-C 中的 SiC 含量偏离了能使体系拥有最好的机械和抗氧化性能的设计值 20vol%。尽管 SiC 球磨介质能减少不利于抗氧化性的 WB 相, 但这可以通过 WC 助剂含量来调控。因此与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相比, SiC 不是理想的球磨介质。

3 结论

使用 XRD-K 值法、BSE 图像、XRD-Vegard 定律、EDS 分析对 HfB<sub>2</sub>-SiC-WC 复相陶瓷的相组成及其成分进行定量分析, 发现不论是基于 XRD 的 K 值法、Vegard 定律还是基于 SEM 的 BSE 图像、EDS 分析, 所得结果皆互相符合, 都适合复相陶瓷的综合性定量分析。XRD-Vegard 定律关键在于寻找合适准确的标准晶胞参数; 对于有固溶体物相的陶瓷体系, 在固溶度不高且物相密度改变不显著时, XRD-K 值法依然适用于相组成的定量分析。多种方法互相印证补充, 可以最大限度地获得样品的多种信息, 对如何根据相组成及微结构设计超高温陶瓷有重要意义。

表 4 样品中物相理论值与实际值的比较

Table 4 Comparison between theoretical and virtual results of phases in the samples

Phase	HSW5-N / mol%		HSW10-C / mol%	
	Theoretical	SEM	Theoretical	SEM
HfB <sub>2</sub>	94.8	94.5	90.1	90.1
WC	5.2	—	9.9	—
HfC	—	4.5	—	8.5
WB	—	1.0	—	1.4
W (sum)	5.2	5.1	9.9	5.9

两个对比样品的定量分析结果表明, 烧结助剂含量和球磨介质的改变都不影响 W 在  $\text{HfB}_2$  和 HfC 相中的固溶度, 支持了固溶体形成和反应致密过程中液相起关键作用的想法; SiC 球磨造成 W 的损失并主要表现为更少的 WB 相含量; 但 SiC 磨损对体系可能产生的不利影响使其不适合作为球磨介质。

## 参考文献:

- [1] FAHRENHOLTZ W G, HILMAS G E, TALMY I G, *et al.* Refractory diborides of zirconium and hafnium. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(5): 1347–1364.
- [2] ENNETI R K, CARNEY C, PARK S J, *et al.* Taguchi analysis on the effect of process parameters on densification during spark plasma sintering of  $\text{HfB}_2$ -20SiC. *Int. J. Refract. Met. H.*, 2012, **31**: 293–296.
- [3] SILVESTRONI L, SCITI D. Effects of  $\text{MoSi}_2$  additions on the properties of Hf- and Zr-B<sub>2</sub> composites produced by pressureless sintering. *Scripta. Mater.*, 2007, **57**(2): 165–168.
- [4] NI D W, LIU J X, ZHANG G J. Pressureless sintering of  $\text{HfB}_2$ -SiC ceramics doped with WC. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**(13): 3627–3635.
- [5] ZHANG S C, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G. Improved oxidation resistance of zirconium diboride by tungsten carbide additions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(11): 3530–3535.
- [6] ZHANG S C, HILMAS G E, FAHRENHOLTZ W G. Oxidation of zirconium diboride with tungsten carbide additions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**(4): 1198–1205.
- [7] CARNEY C M, PARTHASARATHY T A, CINIBULK M K. Oxidation resistance of hafnium diboride ceramics with additions of silicon carbide and tungsten boride or tungsten carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, **94**(8): 2600–2607.
- [8] HU D L, ZHENG Q, GU H, *et al.* Role of WC additive on reaction, solid-solution and densification in  $\text{HfB}_2$ -SiC ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, **34**(3): 611–619.
- [9] ZHENG Q, WANG X H, XING J J, *et al.* Quantitative analysis for phase compositions of  $\text{ZrB}_2$ -SiC-ZrC ultra-high temperature ceramic composites. *J. Inorg. Mater.*, 2013, **28**(4): 358–362.
- [10] DENTON A R, ASHCROFT N W. Vegard's law. *Phys. Rev. A*, 1991, **43**(6): 3161–3164.
- [11] AKSELRUD L G, ZAVALII P Y, GRIN Y N, *et al.* Use of the CSD program package for structure determination from powder data. *Mater. Sci. Forum*, 1993, **133**: 335–342.
- [12] CHUNG F H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, 1974, **7**(6): 519–525.
- [13] CHUNG F H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. *J. Appl. Crystallogr.*, 1974, **7**(6): 526–531.
- [14] CHUNG F H. Quantitative interpretation of X-ray-diffraction patterns of mixtures. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. *J. Appl. Crystallogr.*, 1975, **8**(1): 17–19.
- [15] ZARUBOVA N, WOLF P, CERMAK J, *et al.* Quantitative phase analysis of metastable structure in a laser melted Fe-C alloy: Part I Structural analysis of single melted tracks by SEM and TEM. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**(1): 137–143.
- [16] ECKERLIN P, KANDLER H. Structure Data of Elements and Intermetallic Phases, first edition. New York: Springer Berlin Heidelberg, 1971: 94–109.
- [17] PDF-2 Data Base: No. 65-3387, 73-1663 and 65-0975.
- [18] ZOU J, ZHANG G J, KAN Y M, *et al.* Pressureless densification of  $\text{ZrB}_2$ -SiC composites with vanadium carbide. *Scripta. Mater.*, 2008, **59**(3): 309–312.
- [19] MONTEVERDE F, BELLOSI A. Microstructure and properties of an  $\text{HfB}_2$ -SiC composites for ultra high temperature application. *Adv. Eng. Mater.*, 2004, **6**(5): 331–336.
- [20] WACHTMAN J B, CANNON W R, MATTHEWSON M J. Mechanical Properties of Ceramics, second edition. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009: 151–176.