

---

---

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СТРУКТУР В СИСТЕМЕ $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5\text{--NbB}_2$

© 2022 г. Д. Д. Несмелов<sup>1</sup>, \*, Е. С. Новоселов<sup>1</sup>, С. В. Вихман<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

\*e-mail: dnesmelov@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

После доработки 05.10.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

Плавлением в электродуговом разряде и быстрым охлаждением в потоке инертного газа (Ar) получены закристаллизованные сплавы в системе  $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5\text{--NbB}_2$ . Характерные эвтектические структуры ламеллярного и стержневого типа исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии. С помощью рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа установлено, что фазовый состав закристаллизованных объектов представлен гексаборидом лантана,  $\alpha$ -твердым раствором  $(\text{W}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{B}_5$  и  $\beta$ -твердым раствором  $(\text{Nb}_x\text{W}_{1-x})_2\text{B}_2$ . Сделано предположение о существовании тройной фазы в системе  $\text{Nb--W--B}$ , близкой к составу  $\text{Nb}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{B}_4$ . Методами рентгено-спектрального микроанализа и статистического анализа площади фазовых составляющих определены концентрации компонентов в эвтектических областях.

**Ключевые слова:** гексаборид лантана, пентаборид дивольфрама, диборид ниобия, твердый раствор, эвтектика, расплав, кристаллизация, керамика

**DOI:** 10.31857/S0132665122010097

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря наличию жестких связей с выраженной ковалентной составляющей бориды металлов обладают уникальным комплексом ценных для практики свойств – тугоплавкости, высокой твердости, химической стойкости, высокой тепло- и электропроводности. Такой набор характеристик делает бориды перспективными кандидатами для создания материалов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации – в элементах реактивных двигателей, тепловой защиты летательных аппаратов, установок для электролиза расплавов, систем защиты АЭС и др.

$\text{LaB}_6$  – один из наиболее широко распространенных в технике гексаборидов. Благодаря низкой работе выхода электронов и высокой плотности эмиссионного тока он широко применяется в термоэмиссионной технике от катодов-компенсаторов стационарных плазменных двигателей до микрокатодов растровых электронных микроскопов [1–8]. В последние десятилетия установлен важный с точки зрения оптики эффект “красного смещения” (red shift): сдвиг максимума поглощения в ближнюю инфракрасную область спектра электромагнитного излучения в нанодисперсных твердых растворах на основе  $\text{LaB}_6$  [9–13]. Вместе с тем, одним из направлений развития материалов на основе  $\text{LaB}_6$  является усложнение их химического и фазового состава, в частности – исследование эвтектических систем в квазибинарных системах  $\text{LnB}_6\text{--MeB}_2$  (где Ln – лантаноиды, Me – переходные металлы IV–VI групп) [1–8, 14–19].

Квазибинарные системы  $\text{LnB}_6\text{--MeB}_2$  [20–27] и близкие к ним системы  $\text{LnB}_6\text{--Me}_2\text{B}_5$  [28, 29] описываются диаграммами состояния эвтектического типа с ограниченными (до 2–3 мол. %) областями существования твердых растворов. Следует отметить, что снижение температуры появления жидкой фазы по отношению к температуре плавления диборида достигает  $\sim 800^\circ\text{C}$  в системах  $\text{LaB}_6\text{--HfB}_2$  и  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ , а в системе  $\text{LaB}_6\text{--NbB}_2$  составляет  $570^\circ\text{C}$ . Таким образом, становится возможной активация твердофазной диффузии при гомологической температуре  $\sim 0.8 T_{\text{пл}}$ , что в данном случае составляет около  $2000^\circ\text{C}$ . Этот факт позволяет активировать уплотнение при горячем прессовании [19, 30, 31] или электроимпульсном спекании (SPS) [32–35], а также реализовывать метод свободного спекания без приложения внешнего давления [36, 37] и осуществлять получение направленно закристаллизованных эвтектик [1–3, 14–18, 38–42].

Дальнейшее усложнение фазового состава композиционных материалов на основе  $\text{LaB}_6$  предопределяет переход к исследованию эвтектических систем с числом компонентов  $n = 3$ . Ранее нами были исследованы квазитройные системы  $\text{LaB}_6\text{--SiC--W}_2\text{B}_5$ ,  $\text{LaB}_6\text{--B}_4\text{C--W}_2\text{B}_5$ ,  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2\text{--W}_2\text{B}_5$  [17–20]. Методами расчетной термодинамики в работах [43, 44] были исследованы системы  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2\text{--W}_2\text{B}_5$  и  $\text{LaB}_6\text{--NbB}_2\text{--W}_2\text{B}_5$ , оценен состав и температура тройной эвтектики. До сих пор не были экспериментально получены закристаллизованные эвтектики в системах тугоплавких боридов, структура которых представлена не только совокупностью областей различных двойных эвтектик, но и, собственно, трехфазными эвтектическими областями. В настоящей работе предпринята попытка экспериментального получения закристаллизованной тройной эвтектики в границах квазитройного сечения  $\text{LaB}_6\text{--NbB}_2\text{--W}_2\text{B}_5$  (рис. 1) методом быстрой кристаллизации расплава, полученного электродуговым плавлением предварительно спеченных образцов. Представляет интерес исследование структуры эвтектических областей, определение концентрации компонентов в эвтектике и сравнение полученных значений с расчетными данными работы [44].

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали порошок  $\text{NbB}_2$  (ОАО “ДЗХР”) с содержанием основной фазы 99 мас. % и средним размером частиц  $d_{50} = 7$  мкм, порошок  $\text{LaB}_6$  (99 мас. %,  $d_{50} = 3$  мкм), полученный боротермическим восстановлением  $\text{La}_2\text{O}_3$  (ЛАО-Д, 99.999 мас. %) в вакууме при  $1650^\circ\text{C}$  и порошок  $\text{W}_2\text{B}_5$  (99.9 мас. %,  $d_{50} = 15$  мкм), полученный взаимодействием металлического вольфрама (ПВ1, 99.986–99.987 мас. %) и аморфного бора (Б-99А, 99 мас. %) в вакууме при температуре  $1600^\circ\text{C}$ .

Порошки боридов смешивали в соотношении расчетной эвтектики по данным работы [44]: 13 мол. %  $\text{LaB}_6$ , 29 мол. %  $\text{NbB}_2$  и 58 мол. %  $\text{W}_2\text{B}_5$ . Смешение и измельчение компонентов проводили в атриторе Union Process HD-01 при частоте вращения вала 300 об./мин в течение 4 ч в среде высокоочищенного бензина БР-2 с использованием мелющих тел из SiC. За счет износа мелющих тел в смесь было внесено 0.3–0.5 мас. % примеси карбида кремния, что было определено по изменению массы мелющих тел после помола. Со всеми компонентами системы  $\text{LaB}_6\text{--NbB}_2\text{--W}_2\text{B}_5$  карбид кремния образует эвтектики, однако с учетом низкой концентрации SiC влияние его примеси на свойства системы можно считать незначительным.

После измельчения средний размер частиц гетерофазной порошковой смеси составлял 0.8 мкм. Измельченный порошок пластифицировали парафином (1.5 мас. %) и гранулировали протиркой через сетку с размером ячейки 50 мкм. Из полученного пресс-порошка одноосным прессованием формовали таблетки диаметром 10 и высотой 10 мм. Отформованные заготовки спекали в вакуумной печи сопротивления

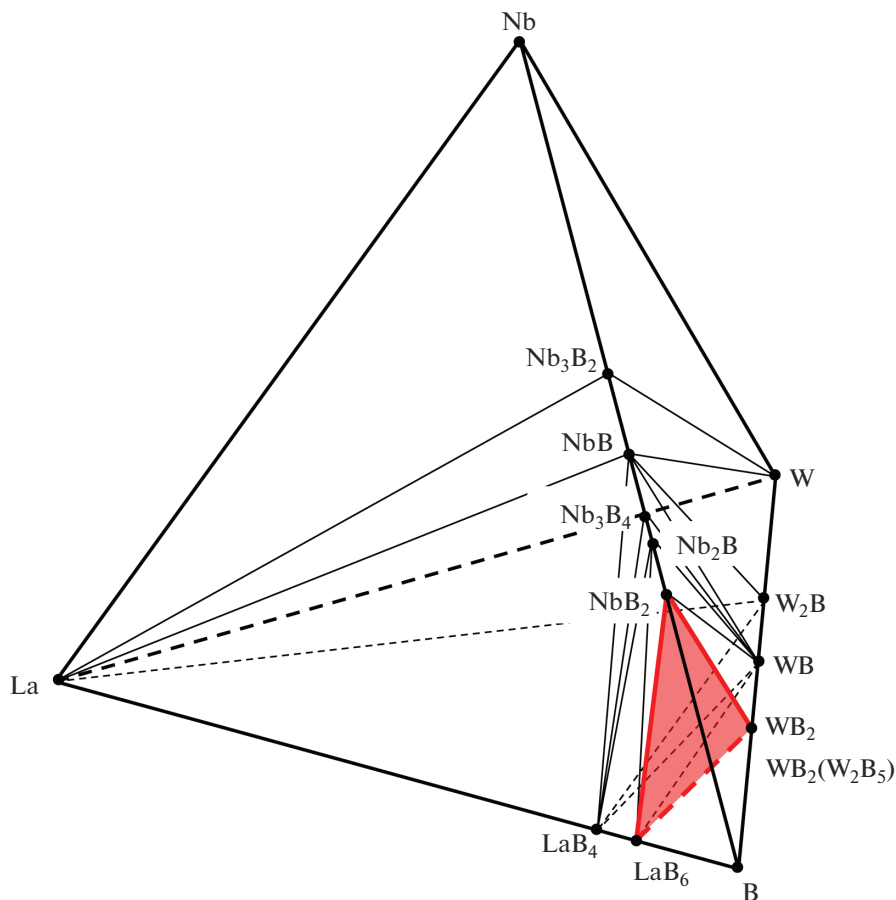


Рис. 1. Система La–Nb–W–B с выделенным квазитройным сечением  $\text{LaB}_6\text{–NbB}_2\text{–W}_2\text{B}_5$ .

СНВГ-1.2.1 в вакууме (давление остаточных газов  $10\text{--}10^{-1}$  Па) с изотермической выдержкой при  $T = 1900^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Спеченные образцы плавил в электродуговом разряде в инертной среде аргона на водоохлаждаемой медной подложке. Благодаря резкому охлаждению расплава в потоке аргона происходила быстрая кристаллизация гетерофазного поликристалла. Закристаллизованные объекты полировали для последующего анализа структуры и состава.

Рентгенофазовый анализ полученных в результате синтеза порошков боридов  $\text{LaB}_6$  и  $\text{W}_2\text{B}_5$ , а также закристаллизованных образцов в системе  $\text{LaB}_6\text{–NbB}_2\text{–W}_2\text{B}_5$  проводили на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab 3 в диапазоне углов  $2\theta$   $20^\circ\text{--}80^\circ$  ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, шаг  $0.01^\circ$ ). Анализ микроструктуры проводили с помощью СЭМ Tescan Vega 3SBH; микрорентгеноспектральный анализ химического состава осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Aztec X-Act (Oxford Instruments). Элементный состав фаз вычисляли как среднее значение по не менее чем 10 однотипным участкам в различных частях образца.

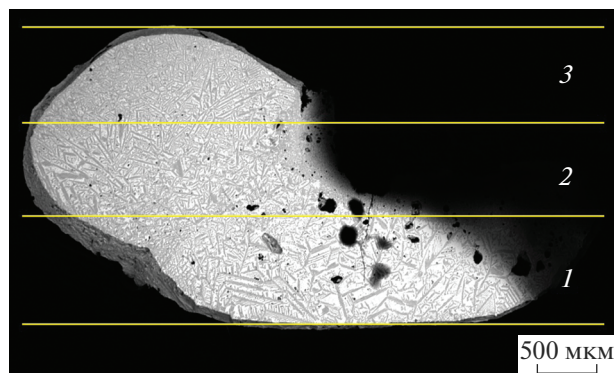


Рис. 2. Общий вид сечения закристаллизованного образца с условно выделенными зонами кристаллизации 1, 2 и 3 в порядке удаления от охлаждаемой подложки.

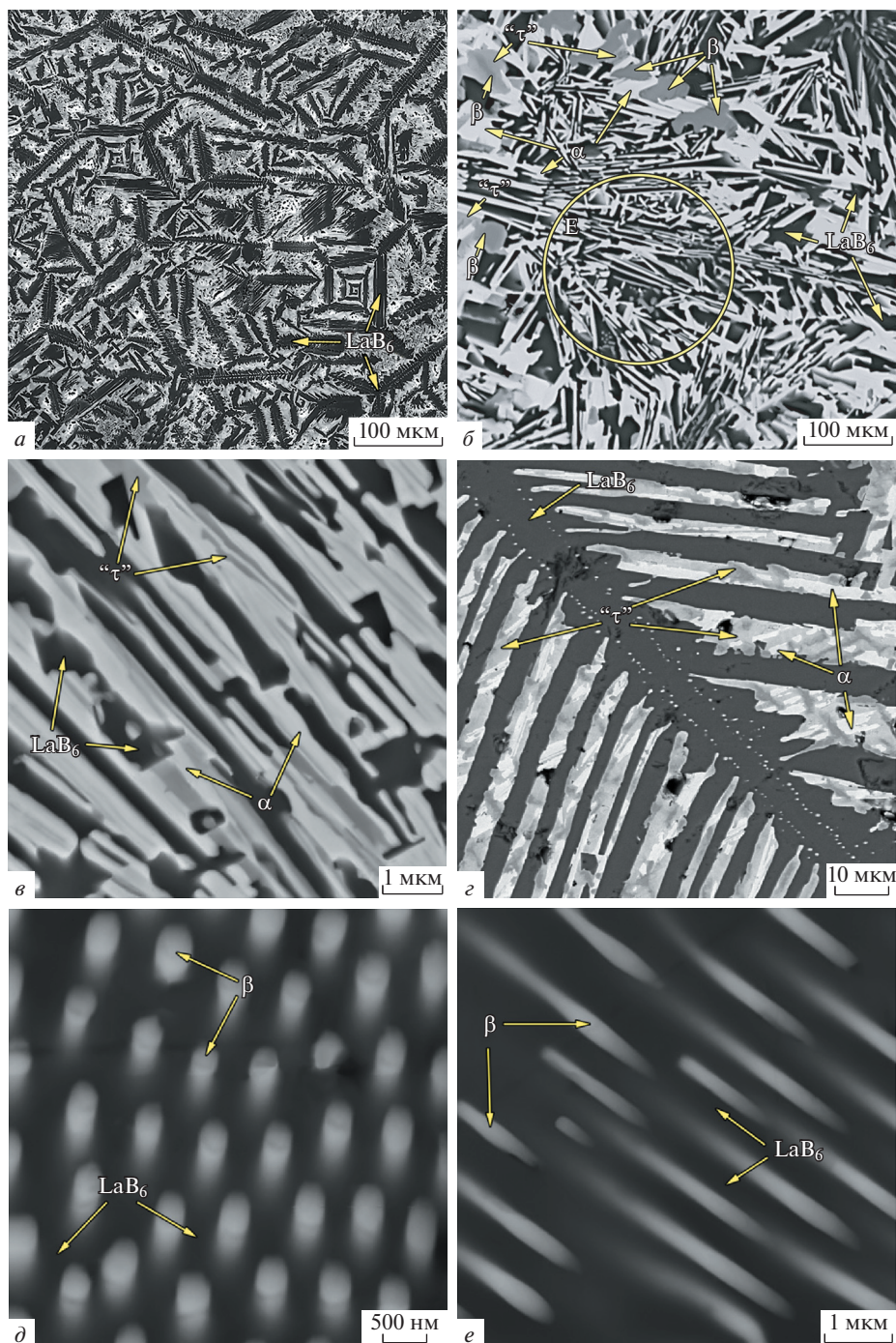
Объемную концентрацию компонентов в эвтектике определяли с помощью статистической обработки интегральной площади фаз на СЭМ-снимках эвтектических областей закристаллизованных образцов не менее чем по 10 снимкам. Измерение площади фаз проводили с помощью программного комплекса анализа изображений Thixomet Lite. Мольные проценты пересчитывали с использованием справочных данных о рентгеновской плотности фаз.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После “импульсного” плавления в дуговом разряде расплав удерживался на поверхности медной водоохлаждаемой подложки за счет сил поверхностного натяжения. При отсутствии внешних воздействий стремление расплава сформировать поверхность с минимальной энергией приводило бы к формированию сферической поверхности с градиентом температуры, в каждой точке направленной к ней по нормали. Поскольку капля расплава под действием дугового разряда имела сложную неправильную форму, а поток аргона не являлся стационарным, то градиент температуры не имел преимущественного направления, за исключением областей капли, непосредственно контактировавших с медной подложкой. Условий для направленной кристаллизации эвтектики во всем объеме образца не создавалось, и его кристаллизация происходила в виде поликристалла (рис. 2), состоящего из первично закристаллизованных областей (условно выделенная зона 1 на рис. 2), и различно ориентированных эвтектических областей (зоны 2 и 3). В зоне 1, непосредственно контактировавшей с охлаждаемой подложкой, на фоне обширных полей кристаллизации  $W_2B_5$  хорошо заметны эвтектические колонии грубого конгломерата и дендриты  $LaB_6$ . При переходе к зоне 2 площадь полей кристаллизации  $W_2B_5$  постепенно снижается, что сопровождается уменьшением размеров структурных элементов эвтектики и дендритов. Наконец, типично эвтектическая структура наблюдается в зоне 3. Этот фрагмент образца был использован для дальнейшего анализа структуры и морфологии закристаллизованных эвтектик в системе  $LaB_6-NbB_2-W_2B_5$  (рис. 3).

Между эвтектическими областями (характерная квазитройная эвтектическая область выделена окружностью Е на рис. 3б) хорошо заметны крупные, до нескольких сотен микрометров в длину, скелетные дендриты  $LaB_6$  (рис. 3а, в).

Наличие дендритов в структуре может быть связано как с избыточной концентрацией гексаборида лантана в опытном составе, так и с различными относительными



**Рис. 3.** SEM-фотографии образцов в системе  $\text{LaB}_6\text{-NbB}_2\text{-W}_2\text{B}_5$  после кристаллизации: общий вид микро-структуры (а), область между дендритами  $\text{LaB}_6$  (б), область квазитройной эвтектики (в), дендрит  $\text{LaB}_6$  и локальные области квазичинарной эвтектики “ $\tau$ -фаза- $\alpha$ -твердый раствор” (г), локальная область квазичинарной эвтектики “ $\text{LaB}_6$ - $\beta$ -твердый раствор” (д, е).

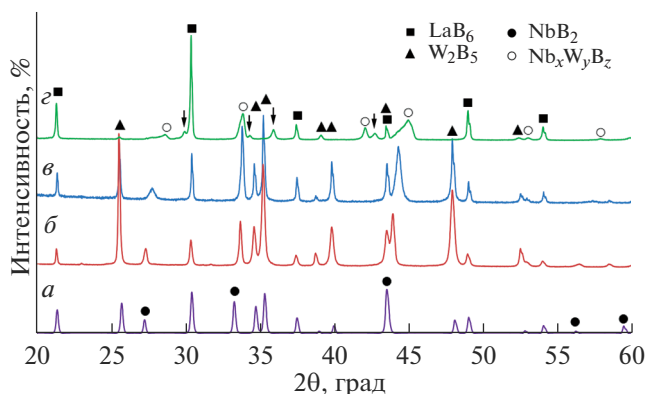


Рис. 4. Дифрактограммы порошковой смеси  $\text{LaB}_6\text{--NbB}_2\text{--W}_2\text{B}_5$  (а), спеченной керамики (б) и взаимно перпендикулярных сечений закристаллизованного образца (в, г).

скоростями кристаллизации фаз, т.е. высокой скоростью роста кристаллов дендритов  $\text{LaB}_6$  по одной оси. Трехфазные эвтектические области по структуре можно отнести к ламеллярному типу (рис. 3б, в). Локальные области с ламеллярной бинарной эвтектической структурой расположены между параллельными пластинами крупных скелетных кристаллов  $\text{LaB}_6$  (рис. 3г). В данных областях заметны включения третьей фазы, т.е. эти области фактически не являются двухфазными вследствие взаимодействия между компонентами, что будет обсуждено ниже.

В структуре локально присутствуют эвтектические области  $\text{LaB}_6\text{--NbB}_2$  стержневого типа со средним диаметром стержней (нитевидных кристаллов  $\text{NbB}_2$ ) около 300–500 нм (рис. 3д, е).

Наличие двойных эвтектик может быть связано как с отклонениями от гомогенного распределения компонентов на стадии подготовки образца, так и с неравновесными условиями кристаллизации. Быстрый рост первичных кристаллов  $\text{LaB}_6$  может приводить к обогащению расплава боридами ниобия и вольфрама и последующей их кристаллизации в виде псевдобинарной эвтектики.

Фазовый состав как двойных, так и тройных эвтектических областей существенно отличался от состава исходной порошковой смеси и спеченной керамики (рис. 4). По данным рентгенофазового анализа, единственной фазой, в кристаллической решетке которой межплоскостные расстояния практически не изменились после спекания и последующего плавления, был гексаборид лантана.

Несмотря на то, что бориды вольфрама и ниобия имеют различный тип гексагональной кристаллической решетки (пространственные группы  $P63/mmc$  и  $P6/mmm$ ), они обладают достаточно близкими значениями параметра  $a$  элементарной ячейки ( $a_{\text{W}} = 2.9856$ ,  $a_{\text{Nb}} = 3.1113$  Å) и практически одинаковыми атомными радиусами металлов ( $r_{\text{W}} = 210$  пм,  $r_{\text{Nb}} = 207$  пм). Это создает условия для формирования заметных областей взаимной растворимости в системе  $\text{NbB}_2\text{--W}_2\text{B}_5$  в твердом состоянии при высоких температурах.

Смещение по оси  $2\theta$  дифракционных максимумов  $\text{W}_2\text{B}_5$  и, в особенности,  $\text{NbB}_2$ , наблюдается уже в спектре спеченного образца (рис. 4б), что говорит о начале формирования твердого раствора. В спектрах закристаллизованных образцов смещение пиков выражено значительно сильнее. Форма пиков  $\text{W}_2\text{B}_5$  и  $\text{NbB}_2$  также претерпевает изменения: после плавления и кристаллизации увеличивается ширина пиков и снижает-

**Таблица 1.** Фазовый и элементный состав закристаллизованных образцов

Метод определения	Концентрация фаз в эвтектике, $X_{эвт}$ , мол. %										
	LaB <sub>6</sub>	β-твердый раствор (Nb <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> )B <sub>2</sub>			τ-фаза Nb <sub>0,5</sub> W <sub>0,5</sub> B <sub>4</sub>			α-твердый раствор (W <sub>x</sub> Nb <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> B <sub>5</sub>			
По площади фаз	29.0 ± 1.7	23.5 ± 2.9						47.5 ± 2.2			
По данным МРСА	28.2 ± 0.8	30.2 ± 1.7						41.6 ± 1.3			
	Элементный состав фазы, вес.% ±0.5*										
	La	B	Nb	W	B	Nb	W	B	W	Nb	B
	31.0	69.0	67.7	14.8	17.5	28.7	46.4	24.9	84.6	2.3	13.1

\* Для атомной концентрации бора во всех фазах, кроме τ-фазы погрешность ±3 вес. %; для τ-фазы ±20 вес. %.

ся степень расщепления дублетов  $K\alpha_1$  и  $K\alpha_2$ , что может указывать на незавершенное формирование твердых растворов. Смещение максимумов NbB<sub>2</sub> по оси 2θ на различный угол при съемке с взаимно перпендикулярных плоскостей говорит о фактической перестройке кристаллической структуры с непропорциональным изменением параметров *a* и *c* элементарной ячейки. На дифрактограмме закристаллизованного образца присутствуют рефлексы, которые нельзя отнести ни к одной из фаз системы, или объяснить смещением пиков в результате образования твердых растворов (показаны стрелками на рис. 4з). Перечисленные факты позволяют сделать предположение не только о существовании заметных областей твердых растворов на основе NbB<sub>2</sub> и W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, но и об образовании новых фаз в процессе плавления и кристаллизации.

Помимо смещения пиков, наблюдается эффект текстуризации W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. Непропорциональный рост интенсивности рефлексов, соответствующих различным семействам атомных плоскостей, свидетельствует о формировании анизотропной структуры, что подтверждается снимками микроструктуры (рис. 3).

Состав эвтектических областей и отдельных фазовых составляющих представлен в табл. 1.

Учитывая результаты анализа микроструктуры и данные РФА нельзя однозначно описать равновесный состав квазитройной эвтектики в системе LaB<sub>6</sub>–W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>–NbB<sub>2</sub>. Во всех исследованных характерных областях тройной эвтектики в качестве компонентов присутствуют гексаборид лантана и α-твердый раствор на основе W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. Однако в качестве третьего компонента локально зафиксированы β-твердый раствор на основе NbB<sub>2</sub> и тройная фаза (τ-фаза), элементный состав которой соответствует формуле Nb<sub>0,5</sub>W<sub>0,5</sub>B<sub>4</sub>. В ряде областей наблюдалось одновременное присутствие в структуре эвтектики как β-твердого раствора, так и τ-фазы. Можно предположить, что вариации состава третьего компонента эвтектики связаны с протеканием двух процессов. Первый заключается в образовании β-твердого раствора замещения на базе решетки NbB<sub>2</sub>, что было зафиксировано еще на стадии спекания. Второй связан с высокотемпературным химическим взаимодействием в расплаве между боридами ниобия и вольфрама, которое в условиях быстрого цикла плавления–кристаллизации в дуговом разряде было ограничено кинетически и не приводило к образованию равновесного состава, в результате чего фиксировали присутствие как “промежуточного” β-твердого раствора на основе NbB<sub>2</sub>, так и богатой бором тройной фазы. Это предположение не объясняет отсутствия обедненной бором фазы, которая должна была также образоваться в подобных условиях. Следует отметить, что в равновесных условиях NbB<sub>2</sub> и W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>, согласно справочным данным, плавятся без разложения, но характер их плавления в условиях дугового разряда специально не изучался.

Еще один аспект определения элементного состава  $\tau$ -фазы методом рентгеноспектрального микроанализа связан с относительно небольшой площадью ее областей кристаллизации (менее 3–5 мкм). Объекты такого размера не позволяют с высокой точностью определить концентрацию легких элементов, и в частности бора. В связи с этим достоверно измеренным можно считать только эквипомное соотношение Nb и W в  $\tau$ -фазе.

Состав характерных областей тройной эвтектики (рис. 3б, выделена окружностью E; рис. 3е), определенный по интегральной площади фаз, несколько отличается от состава, полученного с помощью рентгеноспектрального микроанализа. Незначительное различие концентраций  $\text{LaB}_6$  можно объяснить погрешностью измерения, тогда как более заметное несовпадение концентраций всех остальных фаз вызвано методической погрешностью анализа по площади фаз, связанной с отсутствием справочных данных о плотности твердых растворов и  $\tau$ -фазы. Состав тройной эвтектики закономерно обогащен наиболее легкоплавким компонентом –  $\text{W}_2\text{B}_5$ , его содержание ( $41.6 \pm \pm 1.3$  мол. % по данным МРСА) значительно ниже, чем в исходном составе (58 мол. %), подготовленном в соотношении расчетной эвтектики. Этот факт объясняется первичной кристаллизацией избыточного  $\text{W}_2\text{B}_5$  в зоне, контактировавшей с охлаждаемой подложкой (зона I на рис. 2). Пропорционально снижению концентрации  $\text{W}_2\text{B}_5$  наблюдается повышение экспериментального значения концентрации  $\text{LaB}_6$  в областях тройной эвтектики ( $28.2 \pm 0.8$  мол. %) по отношению к его содержанию в исходном составе (13 мол. %).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плавлением спеченной керамики в системе  $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5\text{--NbB}_2$  в электродуговом разряде и быстрым охлаждением в потоке аргона получены закристаллизованные эвтектические структуры. Структура трехфазных областей относится к ламеллярному типу. Локально вследствие расшихтовки и несоответствия скоростей кристаллизации фаз наблюдаются двойные эвтектики стержневого и ламеллярного типа. Фазовый состав областей тройной эвтектики представлен гексаборидом лантана,  $\alpha$ -твердым раствором  $(\text{W}_x\text{Nb}_{1-x})_2\text{B}_5$ ,  $\beta$ -твердым раствором  $(\text{Nb}_x\text{W}_{1-x})\text{B}_2$  и, предположительно, тройной фазой в системе Nb–W–B, состав которой наиболее близко соответствует формуле  $\text{Nb}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{B}_4$ . Состав тройной эвтектики закономерно обогащен наиболее легкоплавким компонентом –  $\text{W}_2\text{B}_5$ , однако его содержание значительно ниже, чем в исходном составе, подготовленном в соотношении расчетной эвтектики. Этот факт объясняется первичной кристаллизацией избыточного  $\text{W}_2\text{B}_5$  в зоне, контактировавшей с охлаждаемой подложкой (зона I на рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-10180.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taran A., Voronovich D., Oranskaya D., Filipov V., Podshyvalova O. Thermionic emission of  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$  quasi binary eutectic alloy with different  $\text{ZrB}_2$  fibers orientation // Functional materials. 2013. T. 20. №. 4. С. 485–488.
2. Paderno Yu.B., Taran A.A., Voronovich D.A., Paderno V.N., Filipov V.B. Thermionic properties of  $\text{LaB}_6\text{--}(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{B}_2$  material // Functional Materials. 2008. V. 15. № 1. P. 63.
3. Berger M.H., Back T.C., Soukiassian P., Martinotti D., Douillard L., Fairchild S.B., Boeckl J.J., Filipov V., Sayir A. Local investigation of the emissive properties of  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$  eutectics // J. Materials Science. 2017. V. 52. № 10. P. 5537–5543.
4. Storms E.K. Thermionic emission and vaporization behavior of the ternary systems of lanthanum hexaboride containing molybdenum boride, molybdenum diboride, zirconium diboride, gadolinium hexaboride, and neodymium hexaboride // J. Applied Physics. 1983. V. 54. № 2. P. 1076–1081.



5. *Back T.C., Schimid A.K., Fairchild S.B., Boeckl J.J., Cahay M., Derkink F., Gong C., Sayir A.* Work function characterization of directionally solidified  $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$  eutectic // *Ultramicroscopy*. 2017. V. 183. P. 67–71.
6. *Yang X., Wang P., Zhenghong W., Hu K., Cheng H., Lo Z., Zhang J.* Microstructure, mechanical and thermionic emission properties of a directionally solidified  $\text{LaB}_6\text{-VB}_2$  eutectic composite // *Materials & Design*. 2017. V. 133. P. 299–306.
7. *Hasan M.M., Cuskelly D., Sugo H., Kisi E.H.* Low temperature synthesis of low thermionic work function  $(\text{La}_x\text{Ba}_{1-x})\text{B}_6$  // *J. Alloys and Compounds*. 2015. V. 636. P. 67–72.
8. *Voronovich D.A., Taran A.A., Shitsevalova N.Yu., Levchenko G.V., Filipov V.B.* Thermionic properties of lutetium borides single crystals // *Functional materials*. 2014. V. 3. P. 266–273.
9. *Xiao L., Su Y., Zhou X., Chen H., Tan J., Hu T., Yan J., Peng P.* Origins of high visible light transparency and solar heat-shielding performance in  $\text{LaB}_6$  // *Applied Physics Letters*. 2012. V. 101. № 4. P. 041913.
10. *Yoshio S., Maki K., Adachi K.* Optical properties of group-3 metal hexaboride nanoparticles by first-principles calculations // *J. Chemical Physics*. 2016. V. 144. № 23. P. 234702.
11. *Mattox T. M., Coffman D.K., Roh I., Sims C., Urban J.J.* Moving the Plasmon of  $\text{LaB}_6$  from IR to Near-IR via Eu-Doping // *Materials*. 2018. V. 11. № 2. P. 226.
12. *Qi X., Bao L., Chao L., Tegus O.* Experimental and theoretical investigation on tunable optical property of nanocrystalline Ca-doped  $\text{CeB}_6$  // *Physica B: Condensed Matter*. 2018. V. 530. P. 312–316.
13. *Sani E., Mercatelli L., Zoli L., Sciti D.* Lanthanum hexaboride for solar energy applications // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. № 1. P. 718.
14. *Deng H., Dickey E.C., Paderno Y., Paderno V., Filipov V., Sayir A.* Crystallographic characterization and indentation mechanical properties of  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  directionally solidified eutectics // *J. Materials Science*. 2004. V. 39. № 19. P. 5987–5994.
15. *Bogomol I., Nishimura T., Vasyukiv O., Sakka Y., Loboda P.* High-temperature strength of directionally reinforced  $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$  composite // *J. Alloys and Compounds*. 2010. V. 505. № 1. P. 130–134.
16. *Volkova H., Filipov V., Podrezov Y.* The influence of Ti addition on fracture toughness and failure of directionally solidified  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  eutectic composite with monocrystalline matrix // *J. European Ceramic Society*. 2014. V. 34. № 14. P. 3399–3405.
17. *Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Yu., Vasyukiv O., Sakka Y., Loboda P.* The bending strength temperature dependence of the directionally solidified eutectic  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  composite // *J. Alloys and Compounds*. 2011. V. 509. № 20. P. 6123–6129.
18. *Paderno Y.B.* A New Class of “In-Situ” Fiber Reinforced Boride Composite Ceramic Materials // *Advanced Multilayered and Fibre-Reinforced Composites*. Springer Netherlands. 1998. P. 353–369.
19. *Min G.H., Gao R., Yu S.H., Han J.* Mechanical properties of  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  composites // *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications. 2005. V. 297. P. 1630–1638.
20. *Орданьян С.С.* О закономерностях взаимодействия в системах  $\text{LaB}_6\text{-Me}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$  // *Неорганические материалы*. 1988. Т. 24. № 2. С. 235–238.
21. *Kondrashov A.I.* Reactions of lanthanum hexaboride with carbides and borides of refractory metals // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1974. Т. 13. № 11. С. 911–913.
22. *Ordan'yan S.S., Paderno Yu. B., Khoroshilova I.K., Nikolaeva E.E., Maksimova E.V.* Interaction in the  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  system // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1983. V. 22. № 11. P. 946–948.
23. *Ordan'yan S.S., Paderno Yu.B., Khoroshilova I.K., Nikolaeva E.E.* Interaction in the  $\text{LaB}_6\text{-HfB}_2$  system // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1984. V. 23. № 2. P. 157–159.
24. *Ordan'yan S.S., Paderno Yu.B., Nikolaeva E.E., Khoroshilova I.K.* Interaction in the  $\text{LaB}_6\text{-CrB}_2$  system // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1984. V. 23. № 5. P. 387–389.
25. *Loboda P.I., Kisla G.P., Bogomol I.I., Sysoev M.A., Karasevskaya O.P.* Phase relations in the  $\text{LaB}_6\text{-MoB}_2$  system // *Inorganic Materials*. 2009. V. 45. № 3. P. 246–249.
26. *Kysla G., Loboda P.* Ceramic materials of the quasi-binary  $\text{LaB}_6\text{-MoB}_2$  system // *Processing and Application of Ceramics*. 2007. V. 1. № 1–2. P. 19–22.
27. *Kysla G.P., Loboda P.I., Geshmati L.* Structure of the eutectic in the  $\text{LaB}_6\text{-ScB}_2$  system // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2014. V. 53. № 7–8. P. 479–484.
28. *Лобода П.И., Кисла Г.П., Сисоев М.О., Богомол Ю.И.* Евтектичні сплави систем  $\text{LaB}_6\text{-Me}_2\text{B}_5$  // *Металознавство та обробка металів*. 2010. № 3. С. 29.
29. *Ordan'yan S.S., Nesmelov D.D., Vikhman S.V.* Phase relations in the  $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$  system // *Inorganic Materials*. 2009. V. 45. № 7. P. 754–757.
30. *Gao R., Min G., Yu H., Zheng S., Lu Q., Han J., Wang W.* Fabrication and oxidation behavior of  $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$  composites // *Ceramics International*. 2005. V. 31. № 1. P. 15–19.
31. *Chen C.M., Zhang L.T., Zhou W.C., Hao Z.Z., Jiang Y.J., Yang S.L.* Microstructure, mechanical performance and oxidation mechanism of boride in situ composites // *Composites Science and Technology*. 2001. V. 61. № 7. P. 971–975.
32. *Wang X., Zhang J.X., Yang X.Y., Hu K., Zhang J.W.* Spark plasma sintering of  $\text{LaB}_6\text{-(Ti,Zr)B}_2$  composites // *Advances in Applied Ceramics*. 2017. V. 116. № 3. P. 132–137.

33. Yang X., Wang X., Wang P., Hu K., Li Z., Zhang J. Spark plasma sintering of SiC–LaB<sub>6</sub> composite // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 704. P. 329–335.
34. Demirskiy D., Sakka Y. Fabrication, microstructure and properties of in situ synthesized B<sub>4</sub>C–NbB<sub>2</sub> eutectic composites by spark plasma sintering // J. Ceramic Society of Japan. 2015. V. 123. № 1433. P. 33–37.
35. Demirskiy D., Vasyukiv O. Mechanical properties of SiC–NbB<sub>2</sub> eutectic composites by in situ spark plasma sintering // Ceramics International. 2016. V. 42. № 16. P. 19372–19385.
36. Ordanyan S.S., Vikhman S.V., Nesmelov D.D., Danilovich D.P., Pantelev I.B. Nonoxide High-Melting Point Compounds as Materials for Extreme Conditions // Advances in Science and Technology. 2014. V. 89. P. 47–56.
37. Орданьян С.С., Несмелов Д.Д. Рост зерен при свободном спекании керамик на основе тугоплавких боридов LaB<sub>6</sub>, TiB<sub>2</sub> и W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 3. С. 24–31.
38. Chen C.M., Zhang L.T., Zhou W.C. Characterization of LaB<sub>6</sub>–ZrB<sub>2</sub> eutectic composite grown by the floating zone method // J. Crystal Growth. 1998. V. 191. № 4. P. 873–878.
39. Chen W.T., White R.M., Goto T., Dickey E.C. Directionally Solidified Boride and Carbide Eutectic Ceramics // J. American Ceramic Society. 2016. V. 99. № 6. P. 1837–1851.
40. Paderno Yu.B., Paderno V.N., Filipov V.B. Directionally Crystallized Ceramicfiber-Reinforced Boride Composites // Refractories and Industrial Ceramics. 2000. V. 41. № 11. P. 373–378.
41. Bogomol I., Loboda P. Directionally Solidified Ceramic Eutectics for High-Temperature Applications // MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments. 2013. P. 303.
42. Deng H., Dickey E.C., Paderno Y., Paderno V., Filipov V. Interface Crystallography and Structure in LaB<sub>6</sub>–ZrB<sub>2</sub> Directionally Solidified Eutectics // J. American Ceramic Society. 2007. V. 90. № 8. P. 2603–2609.
43. Новоселов Е.С., Удалов Ю.П., Несмелов Д.Д., Орданьян С.С. Моделирование поверхности ликвидус в системе LaB<sub>6</sub>–W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>–VB<sub>2</sub> // Огнеупоры и техническая керамика. 2018. № 10. С. 32–35.
44. Новоселов Е.С., Удалов Ю.П., Орданьян С.С., Шевчик А.П. Моделирование поверхности ликвидус в системе LaB<sub>6</sub>–W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>–NbB<sub>2</sub> // Огнеупоры и техническая керамика. 2019. № 6. С. 3–6.