

УДК 666.3

СИНТЕЗ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ LaB_6 И NbB_2 КАРБОБОРОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СМЕСИ ГИДРОКСИДОВ

© 2021 г. И. В. Шаталкина¹, С. В. Вихман¹, Д. Д. Несмелов^{1,*}, Е. С. Новоселов¹, С. С. Орданьян¹¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: ceramic-department@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.03.2020 г.

После доработки 25.12.2020 г.

Принята к публикации 29.12.2020 г.

Проведен синтез порошка эвтектического состава в системе LaB_6 – NbB_2 карбоборотермическим восстановлением смеси $\text{La}(\text{OH})_3$ и $\text{NbO}_{0,5-2}(\text{OH})_{4-1}$ в вакууме при температуре изотермической выдержки 1650°C . Смесь гидроксидов получали обратным осаждением в суспензии аморфных бора и углерода из водных растворов нитрата лантана, фторида и оксифторида ниобия. Исследовано влияние соотношения бора и углерода на фазовый и элементный составы смеси боридов. Средний диаметр частиц синтезированных боридов составил 200–250 нм. Порошки спекали при 1700°C до относительной плотности 87% и переплавляли в электрической дуге. Полученные эвтектические структуры стержневого типа характеризовались диаметром стержней NbB_2 около 600 нм. С использованием методов РЭМ, МРСА и РФА исследована структура закристаллизованных образцов и уточнена эвтектическая концентрация компонентов (58 мол. % LaB_6).

Ключевые слова: совместное осаждение, порошок, дисперсность, карбоборотермическое восстановление, эвтектика, гексаборид лантана, диборид ниобия

DOI: 10.31857/S0002337X21060099

ВВЕДЕНИЕ

Гексаборид лантана как основа передовых функциональных материалов является одним из наиболее востребованных среди тугоплавких соединений. Монокристаллические и спеченные катоды из LaB_6 благодаря низкой работе выхода электронов и высокой плотности эмиссионного тока широко применяются в термоэмиссионной технике от катодов-компенсаторов стационарных плазменных двигателей до микрокатодов растровых электронных микроскопов [1–8]. Благодаря проявлению локализованного поверхностного плазмонного резонанса наноразмерные гексабориды РЗМ обладают выраженным эффектом смещения максимума поглощения в ближнюю ИК-область спектра [9–13]. Однако постоянное повышение уровня требований к функциональным материалам вынуждает усложнять их химический и фазовый составы. Эвтектические композиты в квазибинарных системах LnB_6 – MB_2 (Ln – лантаноиды, M – переходные металлы IV–VI групп) обладают высоким уровнем термоэмиссионных [1–8] и физико-механических свойств [6, 14–19].

Квазибинарные системы LnB_6 – MB_2 [20–27] и близкие к ним системы LnB_6 – M_2B_5 [28, 29] описываются диаграммами состояния эвтектического типа с небольшими (до 2–3%) областями существования твердых растворов (рис. 1). Снижение температуры появления жидкой фазы по отношению к температуре плавления диборида достигает $\sim 800^\circ\text{C}$ в системах LaB_6 – HfB_2 и LaB_6 – ZrB_2 , а в системе LaB_6 – NbB_2 составляет 570°C . Столь существенное снижение температуры появления жидкой фазы позволяет не только активировать уплотнение при горячем прессовании [19, 30, 31] или электроимпульсном спекании (SPS) [32–35], но и реализовывать метод свободного спекания без приложения внешнего давления [36, 37], а также получать направленно закристаллизованные эвтектики [1–3, 14–18, 38–42].

Однако для получения высокоплотных керамических материалов со структурой “модели эвтектики” на основе систем LnB_6 – MB_2 с равномерным распределением частиц фаз диборида и гексаборида необходимо использовать нано- и субмикроструктурные порошковые смеси с высокой степенью гомогенизации в объеме [43]. Попытки обеспечить необходимую степень го-

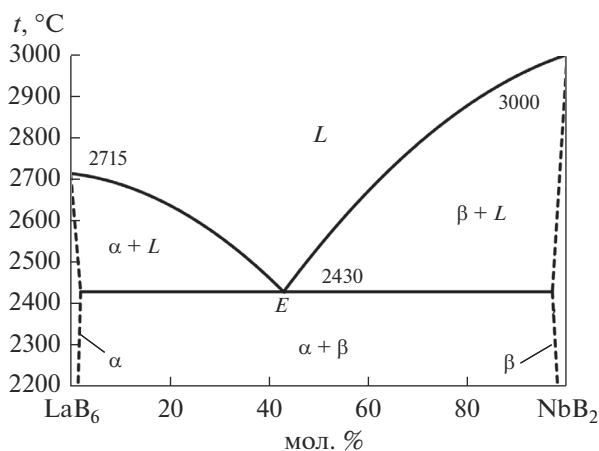


Рис. 1. Диаграмма состояния системы LaB₆-NbB₂, построенная по данным [20].

могенизации традиционными для керамической технологии (порошковой металлургии) способами механического перемешивания высокотвердых компонентов приводят к неизбежному возникновению локальных отклонений от заданной концентрации. В результате этого формируются агломераты, состоящие из частиц одной фазы. Наличие последних может служить причиной нежелательного роста крупных зерен в структуре композиционного материала за счет вторичной рекристаллизации в процессе спекания.

Следовательно, необходимо искать альтернативные способы гомогенизации многокомпонентных смесей. Один из перспективных способов – совместное осаждение катионов La³⁺ и M⁴⁺ из водных растворов в виде гидроксидов, карбонатов или иных нерастворимых форм с последующим восстановлением до соответствующих боридов бором или смесью бора с углеродом. Этот способ обеспечивает гомогенизацию смеси гидроксидов в осадке за счет равномерного распределения катионов La³⁺ и M⁴⁺ в водном растворе, а также, при условии верного подбора условий осаждения, позволяет получать наноразмерные порошки оксидов [44–46]. Однако и в этом случае перемешивание полученного осадка с бором осуществляется меха-

нически, что может негативно влиять на распределение компонентов в объеме.

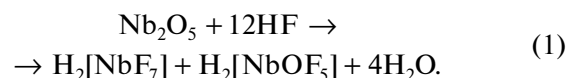
Целью работы было экспериментальное получение высокодисперсной смеси боридов лантана и ниобия, высокая степень гомогенизации которой позволит с помощью электродуговой плавки получить закристаллизованные сплавы LaB₆-NbB₂ с равномерным взаимным распределением фаз в структуре эвтектики. Для этого предложена схема совместного осаждения гидроксидов лантана и ниобия непосредственно на высокодисперсные частицы элементарного бора и углерода в водной суспензии. Этот способ полностью исключает необходимость механического смешения продуктов осаждения с бором и углеродом. Представляет интерес также исследование влияния условий получения осадка в суспензии бора и температуры термообработки реакционной смеси на полноту синтеза LaB₆ и NbB₂, чистоту и дисперсность синтезируемого продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошки Nb₂O₅ (99.9 мас. %) и La(NO₃)₃ · 6H₂O квалификации “х. ч.” с содержанием кристаллогидрата 99.0 мас. %. В качестве источников бора и углерода использовали аморфный бор марки Б-99В (99% В) и углерод технический марки П-803. Осадителем служил водный 25%-ный раствор аммиака.

Схема получения порошковой смеси в системе LaB₆-NbB₂, соответствующей составу эвтектики (57 мол. % LaB₆), показана на рис. 2.

На первой стадии готовили 10%-ный раствор соли лантана в воде и растворяли оксид ниобия Nb₂O₅ в 45%-ном растворе плавиковой кислоты при температуре 50–60°C, в результате чего получали раствор фторида и оксифторида ниобия по реакции



Нитрат лантана растворяли в дистиллированной воде, поддерживая рН 3 добавлением азотной кислоты. Обратное осаждение проводили следующим образом: водные растворы солей охлажда-

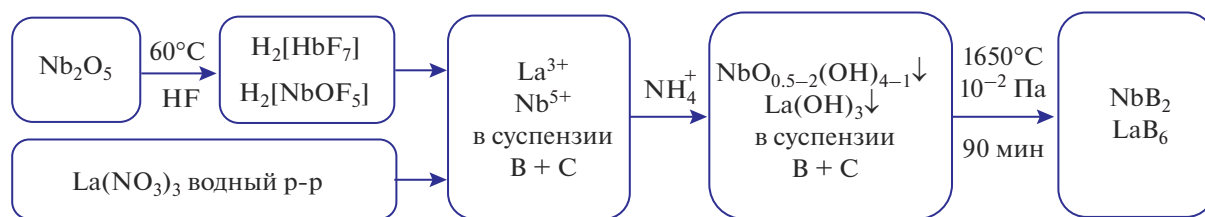


Рис. 2. Схема получения смеси LaB₆ + ZrB₂.

Таблица 1. Соотношение исходных компонентов в четырех сериях эксперимента

Компонент	Кол-во относительно расчетного по уравнению (2), мас. %			
	1	2	3	4
С	100	70	70	85
В	100	140	130	115
С + В	100	105	100	100

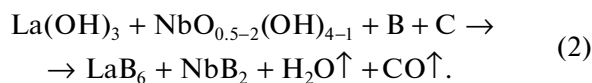
ли и смешивали в пластиковой таре, после чего постепенно приливали полученный раствор к суспензии углерода и бора в водном растворе аммиака. При этом рН получаемой суспензии поддерживали равным 9–10.

После осаждения раствор отстаивали 72 ч, затем промывали на вакуумном фильтре дистиллированной водой с целью удаления азот- и фторсодержащих соединений и высушивали при температуре 110°C. Для контроля полноты осаждения гидроксидов лантана и ниобия в отфильтрованный маточный раствор добавляли азотную кислоту до значения рН 4, а затем проводили нейтрализацию водным раствором аммиака до рН 10, что не приводило к помутнению раствора. Выпаривание с последующей прокалкой показало практическое отсутствие в растворе продуктов гидролиза соединений лантана и ниобия.

Далее из полученного порошка полусухим одноосным прессованием в цилиндрической пресс-форме получали заготовки для синтеза. Давление прессования подбирали исходя из необходимого значения относительной плотности прессовок: $\rho_{\text{отн}} = 40\text{--}50\%$. Это связано с тем, что при значениях $\rho_{\text{отн}} < 40\%$ слишком малая площадь соприкосновения частиц в брикете может ограничивать скорость твердофазной реакции при синтезе, тогда как при $\rho_{\text{отн}} > 50\%$ недостаточная газопроницаемость поровой системы брикета также может ограничивать скорость прямой реакции за счет трудности удаления газообразного СО.

Для оценки влияния соотношения количества углерода и бора в суспензии с количеством гидроксидов на чистоту конечного продукта были проведены четыре серии эксперимента (табл. 1).

Высокотемпературный синтез смеси боридов проводили карбоборотермическим восстановлением оксидов по условной реакции



Термообработку смеси гидроксидов и бора проводили в вакуумной печи сопротивления СШВЛ 1.2.5/25 с изотермической выдержкой в течение 1.5 ч при давлении остаточных газов не более 10^{-2} Па при $t = 1650^\circ\text{C}$.

Полученные порошки боридов компактировали полусухим прессованием аналогично заготовкам для синтеза и затем спекали в вакуумной печи с изотермической выдержкой в течение 1 ч при давлении остаточных газов не более 10^{-2} Па при $t = 1700^\circ\text{C}$. Полученные спеченные образцы подвергали плавлению в электрической дуге в защитной среде аргона. Быструю кристаллизацию с фиксированием структуры эвтектики обеспечивали интенсивной продувкой образца аргоном. Закристаллизованные объекты полировали для последующего анализа структуры и состава.

Рентгенофазовый анализ полученных в результате синтеза порошков проводили на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab 3 в диапазоне углов 2θ $20^\circ\text{--}80^\circ$ (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, шаг 0.01°). Анализ дисперсности и морфологии порошков проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3SBH; микрорентгеноспектральный анализ химического состава осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Aztec X-Act (Oxford Instruments).

Объемную концентрацию компонентов в эвтектике определяли с помощью статистической обработки СЭМ-снимков эвтектических областей закристаллизованных образцов. Площадь фазовых составляющих измеряли с помощью программного комплекса анализа изображений Thixomet Lite.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате всех четырех серий эксперимента были получены высокодисперсные порошки характерного фиолетово-серого оттенка, содержащие фазы кубического LaB_6 и гексагонального NbB_2 (рис. 3). Профиль всех дифракционных максимумов боридов свидетельствует о высокой степени кристалличности и практическом отсутствии уширения, связанного с дефектностью или аморфизацией их кристаллической структуры.

При стехиометрическом отношении массы углерода и бора к массе гидроксидов в исходной смеси (состав 1) в спектрах присутствуют интенсивные рефлексы тетрагональной фазы борокарбида лантана LaB_2C_2 . Менее заметные дифракционные максимумы LaB_2C_2 присутствуют и в спек-

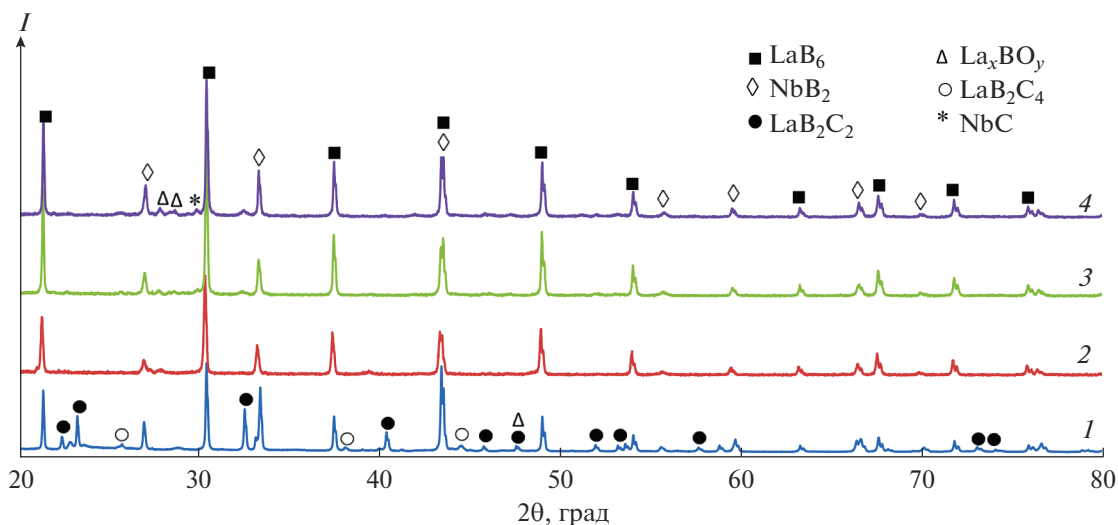


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции порошковых смесей $\text{LaB}_6 + \text{NbB}_2$.

трах порошков 3 и 4, в которых масса бора в суспензии была увеличена на 30 мас. % (состав 3) и 15 мас. % (состав 4), а масса углерода снижена на аналогичную величину. В спектре порошка 2, где масса углерода была снижена на 30 мас. %, а масса бора увеличена на 40 мас. %, пики фазы LaB_2C_2 не фиксируются, что свидетельствует о полном связывании углерода в CO и его удалении через газовую фазу. Слабые рефлексы обедненно-бором борокарбида LaB_2C_4 присутствуют только в спектрах порошка 1. Борокарбидные фазы характеризуются высокой реакционной способ-

ностью к влаге воздуха, в связи с чем их присутствие в составе продуктов реакции нежелательно.

Слабые пики боратов лантана LaBO_3 и La_2BO_6 присутствуют в спектрах всех порошков. Наименьшая интенсивность пиков боратов наблюдается в спектре порошка 2, содержавшего в исходной смеси максимальное количество бора (40% сверх стехиометрического).

Также зафиксированы слабые рефлексы фазы карбида ниобия в порошке 4, что, вероятно, связано с локальной расщиповкой, поскольку в порошке 1, где содержание углерода выше, появление карбида ниобия не отмечено.

Морфология и дисперсность синтезированных порошков не зависела от соотношения бора и углерода в исходной смеси. На рис. 4 приведен СЭМ-снимок смеси боридов в порошке 2. Порошок представлен изометричными частицами со слабо выраженной огранкой. Средний диаметр частиц составляет 200–250 нм, однако некоторые агломераты, состоящие из частиц менее 100 нм, достигают диаметра около 1–2 мкм.

По данным микрорентгеноспектрального анализа, весовое соотношение La/Nb в синтезированных смесях в пересчете на бориды составляло 57.5 мол. % LaB_6 и 42.5 мол. % NbB_2 . Наименьшая концентрация примеси кислорода (2.1 мас. %) зафиксирована в порошке 2, что коррелирует с данными рентгеновской дифрактометрии. На основании этих данных для спекания керамических образцов использован порошок 2.

После спекания синтезированной порошковой смеси были получены двухфазные образцы керамики $\text{LaB}_6\text{--NbB}_2$ с относительной плотностью 87%. Существенного увеличения размера зерен в структуре керамики не отмечено (средний

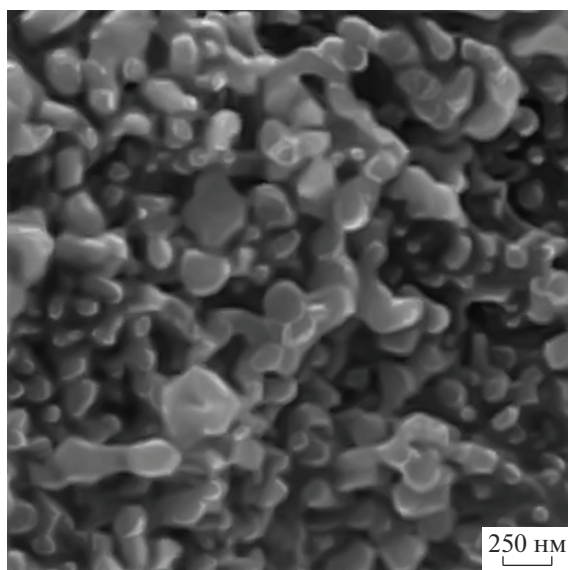


Рис. 4. СЭМ-изображение порошка $\text{LaB}_6\text{--NbB}_2$ состава 2.

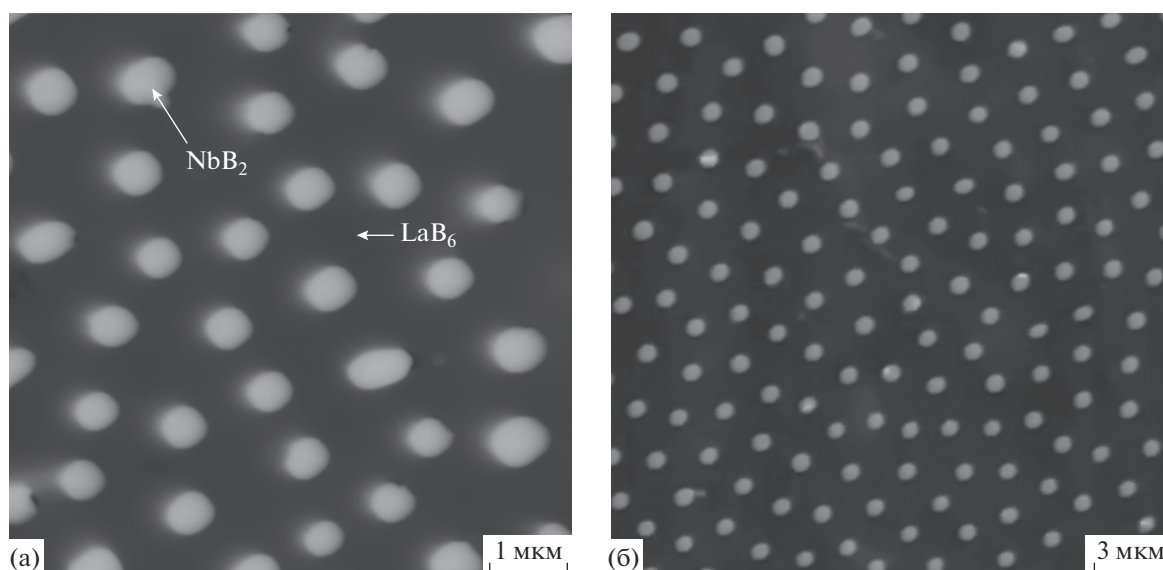


Рис. 5. СЭМ-изображения образца $\text{LaB}_6\text{-NbV}_2$ после плавления в электрической дуге.

диаметр 400–600 нм), что обусловлено относительно невысокой температурой спекания (1700°C). Спеченные образцы были переплавлены в электрической дуге. СЭМ-снимки полированных поперечных сечений закристаллизованных образцов показаны на рис. 5. В заданных условиях охлаждения структура эвтектических областей относится к стержневому типу. В монокристаллической матрице LaB_6 равномерно распределены параллельные друг другу стержни (нитевидные монокристаллы) NbV_2 со средним диаметром около 600 нм. Размер эвтектических колоний достигает нескольких десятков микрометров в диаметре. Преимущественной ориентации эвтектических колоний в объеме материала не наблюдается, поскольку градиент температуры в разных частях капли расплава в процессе кристаллизации имел различное направление. Согласно статистической оценке площади фаз, концентрация LaB_6 в эвтектике $\text{LaB}_6 + \text{NbV}_2$ составляет 79 об. %, или 58 мол. %, что хорошо согласуется с данными [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При температуре изотермической выдержки 1650°C методом карбо-боротермического восстановления смеси гидроксидов $\text{La}(\text{OH})_3$ и $\text{NbO}_{0.5-2}(\text{OH})_{4-1}$ в вакууме 10^{-2} Па получены смеси боридов $\text{LaB}_6 + \text{NbV}_2$ в соотношении, близком к эвтектическому (~ 57 мас. % LaB_6). Гидроксиды получали методом совместного обратного осаждения из водных растворов соответствующих нитратов гидроксидом аммония непосредственно в суспензии бора и углерода. Состав смесей $\text{LaB}_6 + \text{NbV}_2$ представлен основными фазами

LaB_6 и NbV_2 ; в смесях, синтезированных в соответствии с расчетом по уравнению реакций, присутствует фаза LaB_2C_2 . Наименьшее количество примесей содержит порошок, полученный из смеси с недостатком углерода 30 мас. % и избытком бора 40 мас. %.

Из синтезированных смесей спеканием без приложения давления получен двухфазный керамический образец $\text{LaB}_6\text{-NbV}_2$ с относительной плотностью 87% и размером зерен 400–600 нм.

Плавлением керамических образцов в электрической дуге и последующей быстрой кристаллизацией получены типичные стержневые эвтектические структуры, содержание LaB_6 , по данным анализа изображений, составило 58 мол. %.

Использование совместно осажденных гидроксидов для синтеза смеси боридов позволяет получать гетерофазные порошки с высокой степенью гомогенизации, что облегчает формирование эвтектической структуры с равномерным распределением нитевидных кристаллов NbV_2 диаметром ~ 600 нм в матрице LaB_6 при кристаллизации из расплава за счет отсутствия концентрационных флуктуаций и агломерации компонентов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 18-33-20221 мол_a_вед.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taran A., Voronovich D., Oranskaya D. et al. Thermionic Emission of $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ Quasi Binary Eutectic Alloy with Different ZrB_2 Fibers Orientation // *Funct. Ma-*

- ter. 2013. V. 20. № 4. P. 485–488.
<https://doi.org/10.15407/fm20.04.485>
2. *Paderno Y.B., Taran A.A., Voronovich D.A. et al.* Thermionic Properties of $\text{LaB}_6-(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{B}_2$ Material // *Funct. Mater.* 2008. V. 15. № 1. P. 63.
 3. *Berger M.H., Back T.C., Soukiassian P. et al.* Local Investigation of the Emissive Properties of $\text{LaB}_6-\text{ZrB}_2$ Eutectics // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. № 10. P. 5537–5543.
<https://doi.org/10.1007/s10853-017-0816-0>
 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. Appl. Phys.* 1983. V. 54. № 2. P. 1076–1081.
<https://doi.org/10.1063/1.332114>
 5. *Back T.C., Schmid A.K., Fairchild S.B. et al.* Work Function Characterization of Directionally Solidified LaB_6-VB_2 Eutectic // *Ultramicroscopy.* 2017. V. 183. P. 67–71.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.05.006>
 6. *Yang X., Wang P., Wang Z. et al.* Microstructure, Mechanical and Thermionic Emission Properties of a Directionally Solidified LaB_6-VB_2 Eutectic Composite // *Mater. Design.* 2017. V. 133. P. 299–306.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.069>
 7. *Hasan M.M., Cuskelly D., Sugo H. et al.* Low Temperature Synthesis of Low Thermionic Work Function ($\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}$) B_6 // *J. Alloys Comp.* 2015. V. 636. P. 67–72.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.105>
 8. *Voronovich D.A., Taran A.A., Shitsevalova N.Y. et al.* Thermionic Properties of Lutetium Borides Single Crystals // *Funct. Mater.* 2014. V. 3. P. 266–273.
<https://doi.org/10.15407/fm21.03.266>
 9. *Xiao L., Su Y., Zhou X. et al.* Origins of High Visible Light Transparency and Solar Heat-Shielding Performance in LaB_6 // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 101. № 4. P. 041913.
<https://doi.org/10.1063/1.4733386>
 10. *Yoshio S., Maki K., Adachi K.* Optical Properties of Group-3 Metal Hexaboride Nanoparticles by First-Principles Calculations // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. № 23. P. 234702.
<https://doi.org/10.1063/1.4953849>
 11. *Mattox T.M., Coffman D., Roh I. et al.* Moving the Plasmon of LaB_6 from IR to Near-IR via Eu-Doping // *Materials.* 2018. V. 11. № 2. P. 226.
<https://doi.org/10.3390/ma11020226>
 12. *Qi X., Bao L., Chao L. et al.* Experimental and Theoretical Investigation on Tunable Optical Property of Nanocrystalline Ca-Doped CeB_6 // *Phys. B: Condens. Matter.* 2018. V. 530. P. 312–316.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.12.003>
 13. *Sani E., Mercatelli L., Meucci M. et al.* Lanthanum Hexaboride for Solar Energy Applications // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 718.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-00749-w>
 14. *Deng H., Dickey E.C., Paderno Y. et al.* Crystallographic Characterization and Indentation Mechanical Properties of $\text{LaB}_6-\text{ZrB}_2$ Directionally Solidified Eutectics // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. № 19. P. 5987–5994.
<https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041695.40772.56>
 15. *Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O. et al.* High-Temperature Strength of Directionally Reinforced $\text{LaB}_6-\text{TiB}_2$ Composite // *J. Alloys Comp.* 2010. V. 505. № 1. P. 130–134.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.003>
 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. Eur. Ceram. Soc.* 2014. V. 34. № 14. P. 3399–3405.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.018>
 17. *Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Y. et al.* The Bending Strength Temperature Dependence of the Directionally Solidified Eutectic $\text{LaB}_6-\text{ZrB}_2$ Composite // *J. Alloys Comp.* 2011. V. 509. № 20. P. 6123–6129.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.176>
 18. *Paderno Y.B.* A New Class of “In-Situ” Fiber Reinforced Boride Composite Ceramic Materials // *Advanced Multilayered and Fibre-Reinforced Composites.* Netherlands: Springer, 1998. P. 353–369.
https://doi.org/10.1007/978-94-007-0868-6_23
 19. *Min G.H., Gao R., Yu H.S.* Mechanical Properties of $\text{LaB}_6-\text{ZrB}_2$ Composites // *Key Eng. Mater.* 2005. V. 297. P. 1630–1638.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.297-300.1630>
 20. *Орданьян С.С.* О закономерностях взаимодействия в системах $\text{LaB}_6-\text{M}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ // *Неорган. материалы.* 1988. Т. 24. № 2. С. 235–238.
 21. *Kondrashov A.I.* Reactions of Lanthanum Hexaboride with Carbides and Borides of Refractory Metals // *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1974. Т. 13. № 11. С. 911–913.
<https://doi.org/10.1007/BF00803196>
 22. *Ordan'yan S.S., Paderno Y.B., Khoroshilova I.K. et al.* Interaction in the $\text{LaB}_6-\text{ZrB}_2$ System // *Powder Metall. Met. Ceram.* 1983. V. 22. № 11. P. 946–948.
 23. *Ordan'yan S.S., Paderno Y.B., Khoroshilova I.K. et al.* Interaction in the $\text{LaB}_6-\text{HfB}_2$ System // *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1984. V. 23. № 2. P. 157–159.
<https://doi.org/10.1007/BF00792275>
 24. *Ordan'yan S.S., Paderno Y.B., Nikolaeva E.E. et al.* Interaction in the $\text{LaB}_6-\text{CrB}_2$ System // *Powder Metall. Met. Ceram.* 1984. Т. 23. № 5. P. 387–389.
 25. *Лобода П.И., Кислая Г.П., Богомол Ю.И. и др.* Взаимодействие в системе $\text{LaB}_6-\text{MoB}_2$ // *Неорган. материалы.* 2009 Т. 45. № 3. С. 288–291.
 26. *Kysla G., Loboda P.* Ceramic Materials of the Quasi-Binary $\text{LaB}_6-\text{MoB}_2$ System // *Proc. Appl. Ceram.* 2007. V. 1. № 1–2. P. 19–22.
<https://doi.org/10.2298/PAC0702019K>
 27. *Kysla G.P., Loboda P.I., Geshmati L.* Structure of the Eutectic in the $\text{LaB}_6-\text{ScB}_2$ System // *Powder Metall. Met. Ceram.* 2014. V. 53. № 7–8. P. 479–484.
<https://doi.org/10.1007/s11106-014-9640-0>
 28. *Лобода П.И., Кисла Г.П., Сисоев М.О. и др.* Евтектичні сплави систем $\text{LaB}_6-\text{Me}_2\text{B}_5$ // *Металознавство та обробка металів.* 2010. № 3. С. 29.
 29. *Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Вихман С.В.* Взаимодействие в системе $\text{LaB}_6-\text{W}_2\text{B}_5$ // *Неорган. материалы.* 2009. Т. 45. № 7. С. 1–4.

30. *Gao R., Min G., Yu H. et al.* Fabrication and Oxidation Behavior of $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ Composites // *Ceram. Int.* 2005. V. 31. № 1. P. 15–19.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.02.006>
31. *Chen C.M., Zhang L.T., Zhou W.C. et al.* Microstructure, Mechanical Performance and Oxidation Mechanism of Boride in situ Composites // *Compos. Sci. Technol.* 2001. V. 61. № 7. P. 971–975.
[https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00187-1](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00187-1)
32. *Wang X., Zhang J.X., Yang X.Y. et al.* Spark Plasma Sintering of $\text{LaB}_6\text{-(Ti,Zr)B}_2$ Composites // *Adv. Appl. Ceram.* 2017. V. 116. № 3. P. 132–137.
<https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1264139>
33. *Yang X., Wang X., Wang P. et al.* Spark Plasma Sintering of SiC-LaB_6 Composite // *J. Alloys Comp.* 2017. V. 704. P. 329–335.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.033>
34. *Demirskiy D., Sakka Y.* Fabrication, Microstructure and Properties of in situ Synthesized $\text{B}_4\text{C-NbB}_2$ Eutectic Composites by Spark Plasma Sintering // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2015. V. 123. № 1433. P. 33–37.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.123.33>
35. *Demirskiy D., Vasylykiv O.* Mechanical Properties of SiC-NbB_2 Eutectic Composites by in situ Spark Plasma Sintering // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 16. P. 19372–19385.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.110>
36. *Ordanyan S.S., Vikhman S.V., Nesmelov D.D. et al.* Nonoxide High-Melting Point Compounds as Materials for Extreme Conditions // *Adv. Sci. Technol.* 2014. V. 89. P. 47–56.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.89.47>
37. *Орданьян С.С., Несмелов Д.Д.* Рост зерен при свободном спекании керамик на основе тугоплавких боридов LaB_6 , TiB_2 и W_2B_5 // *Огнеупоры и техническая керамика.* 2014. № 3. С. 24–31.
38. *Chen C.M., Zhang L.T., Zhou W.C.* Characterization of $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ Eutectic Composite Grown by the Floating Zone Method // *J. Cryst. Growth.* 1998. V. 191. № 4. P. 873–878.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00358-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00358-3)
39. *Chen W.T., White R.M., Goto T. et al.* Directionally Solidified Boride and Carbide Eutectic Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. № 6. P. 1837–1851.
<https://doi.org/10.1111/jace.14287>
40. *Падерно Ю.Б., Падерно В.Н., Филлипов В.Б.* Направленно-закристаллизованные керамические волокнисто-упрочненные боридные композиты // *Огнеупоры и техническая керамика.* 2000. № 11. С. 2–7.
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.
<https://doi.org/10.4018/978-1-4666-4066-5.ch010>
42. *Deng H., Dickey E.C., Paderno Y. et al.* Interface Crystallography and Structure in $\text{LaB}_6\text{-ZrB}_2$ Directionally Solidified Eutectics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. № 8. P. 2603–2609.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01812.x>
43. *Орданьян С.С., Румянцев В.И., Несмелов Д.Д., Кораблев Д.В.* Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации // *Новые огнеупоры.* 2012. № 3. С. 153–157.
44. *Thangadurai P., Bose A.C., Ramasamy S.* Phase Stabilization and Structural Studies of Nanocrystalline $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ // *J. Mater. Sci.* 2005. V. 40. № 15. P. 3963–3968.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-2831-9>
45. *Gonell F., Portehault D., Julián-López B. et al.* One Step Microwave-Assisted Synthesis of Nanocrystalline $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ acid catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. № 23. P. 8257–8267.
<https://doi.org/10.1039/C6CY01082B>
46. *Aghaenejad N., Bahari A., Riazian M. et al.* Fabrication and Nano Structural Study on $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ Composite // *Int. J. Nano Dimension.* 2015. V. 6. P. 39–44.