

УДК 666.3

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-38-45

Анизотропия предела прочности при изгибе реакционно-горячепрессованной керамики $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$

© 2021 г. Д.Д. Несмелов, Е.С. Новоселов, С.С. Орданьян

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
г. Санкт-Петербург, Россия

Статья поступила в редакцию 16.12.20 г., доработана 08.02.21 г., подписана в печать 16.02.21 г.

Аннотация: Тугоплавкий композиционный керамический материал в системе $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ с соотношением компонентов 50 : 50 об.% был получен методом реакционного горячего прессования в графитовой пресс-форме. В качестве исходной реакционной смеси был использован предварительно подвергнутый вибрационному измельчению в течение 20 ч вольфрамовыми мелющими телами гетерофазный порошок, содержащий гексаборид лантана, металлический вольфрам и аморфный бор. Средний размер частиц измельченной смеси составлял 2,9 мкм. При температуре 1800 °С с изотермической выдержкой в течение 15 мин при давлении прессования 30 МПа в среде аргона достигнута относительная плотность 92 %. Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа исследованы структура и состав материала $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$. Состав керамики представлен двумя фазами – кубическим гексаборидом лантана LaB_6 и гексагональным пентаборидом дивольфрама W_2B_5 . Структура керамики характеризуется упорядоченным расположением пластинчатых частиц W_2B_5 в поликристаллической матрице LaB_6 . В процессе реакционного горячего прессования смеси $\text{LaB}_6\text{--W}$ наблюдается преимущественный рост кристаллов W_2B_5 вдоль атомных плоскостей (101). Образующиеся при этом пластинчатые частицы W_2B_5 ориентированы в матрице LaB_6 перпендикулярно нагрузке прессования. С использованием снимков, полученных с помощью электронной микроскопии, построена трехмерная визуализация структуры материала. Проведено измерение предела прочности образцов размерами 3×3×30 мм при трехточечном изгибе. Установлена зависимость предела прочности от направления приложенной разрушающей нагрузки. При воздействии разрушающей нагрузки перпендикулярно поверхности пластинчатых частиц W_2B_5 предел прочности составляет 420 МПа, тогда как при нагружении вдоль плоскости частиц предел прочности возрастает до 540 МПа. Коэффициент анизотропии предела прочности составляет 0,78.

Ключевые слова: гексаборид лантана, пентаборид дивольфрама, горячее прессование, синтез, керамика, предел прочности при изгибе, анизотропия.

Несмелов Д.Д. – канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (СПбГТИ (ТУ)) (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26). E-mail: dnesmelov@yandex.ru.

Новоселов Е.С. – инженер кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ (ТУ). E-mail: lehmann330@gmail.com.

Орданьян С.С. – докт. техн. наук, профессор кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ (ТУ). E-mail: ceramic-department@yandex.ru.

Для цитирования: Несмелов Д.Д., Новоселов Е.С., Орданьян С.С. Анизотропия предела прочности при изгибе реакционно-горячепрессованной керамики $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$. Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2021. Т. 15. № 4. С. 38–45. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-38-45.

Anisotropy of the bending strength of $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ reactive hot-pressed ceramics

D.D. Nesmelov, E.S. Novoselov, S.S. Ordanyan

Saint-Petersburg State Institute of Technology (SPSIT), Saint-Petersburg, Russia

Received 16.12.2020, revised 08.02.2021, accepted for publication 16.02.2021

Abstract: Refractory composite ceramic material in the $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ system with a component ratio of 50 : 50 vol.% was obtained by reactive hot pressing in a graphite mold. A heterophase powder containing lanthanum hexaboride, metallic tungsten, and amorphous boron preliminarily ball-milled for 20 h with tungsten balls was used as the initial reaction mixture. The average particle

size of the milled mixture was 2.9 μm . A relative density of 92 % was achieved at a temperature of 1800 °C with isothermal holding for 15 min at 30 MPa in an argon atmosphere. The structure and composition of the $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ material were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. The composition of the ceramics contained two phases – cubic LaB_6 lanthanum hexaboride and hexagonal W_2B_5 tungsten pentaboride. The ceramic structure featured by ordered lamellar W_2B_5 particles in a LaB_6 polycrystalline matrix. During the reactive hot pressing of the $\text{LaB}_6\text{--W--B}$ mixture, the predominant growth of W_2B_5 crystals along (101) atomic planes was observed. Resulting lamellar W_2B_5 particles were oriented in the LaB_6 matrix perpendicular to the pressing load. Images obtained with electron microscopy were used for the three-dimensional visualization of the $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ structure. Three-point bending tests were conducted on $3\times 3\times 30$ mm samples. The dependence of bending strength on the direction of applied breaking load was established. When a breaking load was applied perpendicular to the surface of the lamellar W_2B_5 particles, the ultimate strength was 420 MPa, while when loaded along the plane of the particles, bending strength increases to 540 MPa. The anisotropy coefficient of ultimate strength was 0.78.

Keywords: lanthanum hexaboride, ditungsten pentaboride, hot pressing, synthesis, ceramics, bending strength, anisotropy.

Nesmelov D.D. – Cand. Sci. (Eng.), assistant professor, Department of chemical technology of high-melting and silicate materials, Saint-Petersburg State Institute of Technology (SPSIT) (190013, Russia, Saint-Petersburg, Moskovskii pr., 26). E-mail: dnesmelov@yandex.ru.

Novoselov E.S. – engineer, Department of chemical technology of high-melting and silicate materials, SPSIT. E-mail: lehmann330@gmail.com.

Ordan'yan S.S. – Dr. Sci. (Eng.), professor, Department of chemical technology of high-melting and silicate materials, SPSIT. E-mail: ceramic-department@yandex.ru.

For citation: Nesmelov D.D., Novoselov E.S., Ordan'yan S.S. Anisotropy of the bending strength of $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ reactive hot-pressed ceramics. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 4. P. 38–45 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-4-38-45.

Введение

Тугоплавкие бориды d - и f -металлов широко востребованы в современной технике благодаря своим высоким температурам плавления и фазовой стабильности при высоких температурах, а также из-за комплекса их механических свойств: твердости, модуля упругости и прочности [1–6]. Разнообразие функциональных свойств — таких, как сверхпроводимость [7–9], магнетосопротивление [9–11], проявление эффекта Кондо [12, 13] и др., существенно расширяет потенциальные области применения боридов.

Гексаборид лантана является эффективным эмиттером электронов, благодаря чему сегодня является основным материалом для создания термокатодов [1–3]. Кроме того, LaB_6 демонстрирует интересные функциональные свойства, связанные с эффектом локализованного поверхностного плазмонного резонанса в наночастицах гексаборида: смещение максимума поглощения электромагнитных волн в ближнюю инфракрасную область спектра [14–17].

В композициях с боридом d -металлов гексаборид лантана образует эвтектики [18–26], что позволяет регулировать свойства материала с помощью целенаправленного создания эвтектической структуры. Один из наиболее хорошо исследованных способов получения специальных структур

на основе LaB_6 — направленная кристаллизация методом зонной плавки [24, 25, 27–42]. Сплавы в системах $\text{LaB}_6\text{--MeB}_2$ и $\text{LaB}_6\text{--Me}_2\text{B}_5$, полученные таким способом, представляют собой монокристаллическую матрицу LaB_6 , в которой равномерно распределены нитевидные или стержневые монокристаллы MeB_2 или ламели (пластинчатые монокристаллы) Me_2B_5 . Таким образом, формируется «самоармированная» анизотропная структура. В работах [27–35, 42] показано, что по сравнению с монокристаллическим LaB_6 и поликристаллической керамикой на основе LaB_6 направленно закристаллизованные материалы демонстрируют более высокие как термоэмиссионные, так и механические характеристики. Предел прочности при изгибе поликристаллического горячепрессованного LaB_6 без добавок других фаз составляет не более 195 МПа [43], что близко к значениям прочности монокристалла LaB_6 ($\sigma_{\text{изг}} = 200\div 250$ МПа). Более высокую прочность имеют горячепрессованные поликристаллические материалы в системах $\text{LaB}_6\text{--MeB}_2$ ($\sigma_{\text{изг}} = 330\div 506$ МПа) [43, 44]. Значительно выше значения изгибной прочности направленно закристаллизованных материалов в системах $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$ ($\sigma_{\text{изг}} = 620\div 1320$ МПа) [27, 29, 31, 34], $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$ ($\sigma_{\text{изг}} = 350\div 650$ МПа) [32] и $\text{LaB}_6\text{--HfB}_2$ ($\sigma_{\text{изг}} = 1150\div 1250$ МПа) [42].

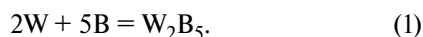
Однако с технологической точки зрения метод зонной плавки имеет ряд ограничений. Получение регулярной «самоармированной» структуры возможно только в узком концентрационном диапазоне, соответствующем эвтектике. Для создания закристаллизованных объектов систему необходимо расплавить, что требует нагревания до температуры выше эвтектической точки. Кроме того, метод имеет ограничения по размеру и форме получаемых образцов.

В связи с этим возникает задача поиска методов, позволяющих получать тугоплавкие материалы с «самоармированной» структурой, но с помощью доступной технологии порошковой металлургии (керамической технологии). В настоящей работе предложен альтернативный подход к созданию материалов в системе $\text{LaB}_6\text{—W}_2\text{B}_5$ с анизотропной структурой — реакционное горячее прессование. Этот подход не привязан к эвтектической концентрации компонентов и не требует образования расплава, что исключает необходимость применения высоких температур. Процесс получения поликристаллического композиционного материала $\text{LaB}_6\text{—W}_2\text{B}_5$ протекает при обычных для твердофазного синтеза температурах — около 1800 °С.

Целью данной работы является исследование условий формирования анизотропной структуры композита $\text{LaB}_6\text{—W}_2\text{B}_5$ в соотношении 50 : 50 об.% методом реакционного горячего прессования исходных компонентов ($\text{LaB}_6 + \text{W} + \text{B}$). Представляет интерес изучение влияния анизотропной структуры на одно из ключевых механических свойств — предел прочности при изгибе материала.

Методика исследования

При изготовлении образцов использовались коммерческие порошки LaB_6 (чистота 99,0 мас.%), металлического вольфрама (чистота 99,9 мас.%) и аморфного бора (чистота 99,0 мас.%). Средний размер частиц порошков LaB_6 , W и B, определенный с помощью лазерной дифракции, составлял 12, 60 и 1,1 мкм соответственно. Борид вольфрама синтезировался *in situ* по реакции



Реакция (1) является экзотермической ($\Delta H = 176$ кДж/моль), что способствует дополнительному подогреву спекаемого материала за счет выделяющегося тепла.

Порошки смешивали и измельчали в вибро-

мельнице мелющими телами из вольфрама в среде бензина-растворителя БР-2 в течение 20 ч до достижения среднего размера частиц 2,9 мкм. За счет износа мелющих тел в смесь было дополнительно внесено 7 мас.% вольфрама, что учитывали при приготовлении навесок. Смешение порошков проводили в соотношении, мас.%, 26,5 LaB_6 —64,1W—9,4B — для получения итогового состава LaB_6 —50об.% W_2B_5 . Далее порошковую смесь помещали в графитовую пресс-форму с защитным покрытием из гексагонального нитрида бора с внутренним диаметром 35 мм и спекали с помощью горячего пресса HP20-3560-20 (Thermal Technology, США) при температуре изотермической выдержки 1800 °С и давлении 30 МПа в течение 15 мин в среде аргона. После горячего прессования полученные таблетки разрезали на алмазном отрезном станке на призматические образцы размерами 3×3×30 мм. Предел прочности определяли с использованием схемы трехточечного изгиба при помощи универсальной разрывной машины AG-50kNXD (Shimadzu, Япония).

Рентгенофазовый анализ исходных порошков и горячепрессованных образцов (с шлифованной поверхности) проводили на многофункциональном порошковом дифрактометре «SmartLab 3» (Rigaku, Япония) в диапазоне углов $2\theta = 10\div 80^\circ$ (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, шаг 0,01°). Расшифровку дифрактограмм осуществляли с использованием программы «Crystallographica Search-Match 3.1» и базы дифракционных стандартов ICDD PDF-2.

Анализ микроструктуры горячепрессованных материалов и морфологии изломов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа «Vega 3SBH» (Tescan, Чехия); микрорентгеноспектральный анализ элементного состава образцов выполняли на рентгеновском энергодисперсионном микроанализаторе «Aztec X-Act» (Oxford Instruments, Великобритания).

Результаты и их обсуждение

В результате реакционного горячего прессования были получены плотные керамические образцы (относительная плотность 92 % от теоретического значения, по данным гидростатического взвешивания).

На рис. 1 представлены спектры рентгеновской дифракции исходной порошковой смеси $\text{LaB}_6\text{—W—B}$ после вибрационного измельчения и реак-

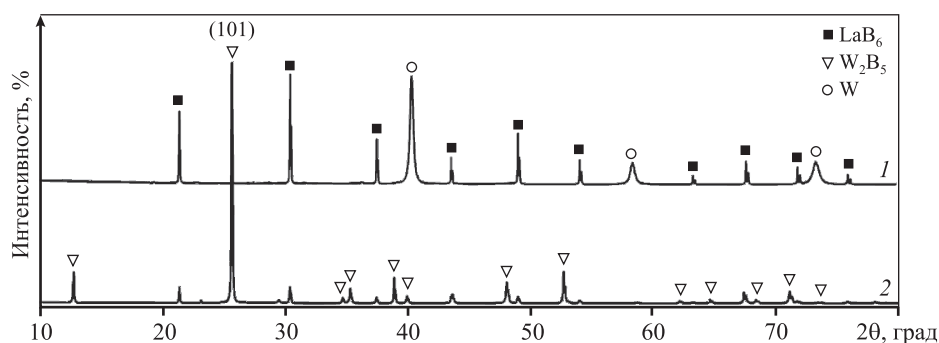


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции совместно измельченной смеси $\text{LaB}_6\text{--W--B}$ (1) и реакционно-горячепрессованной керамики $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ (2)

Fig. 1. X-ray diffraction spectra of $\text{LaB}_6\text{--W--B}$ jointly milled mixture (1) and $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ reactive hot-pressed ceramics (2)

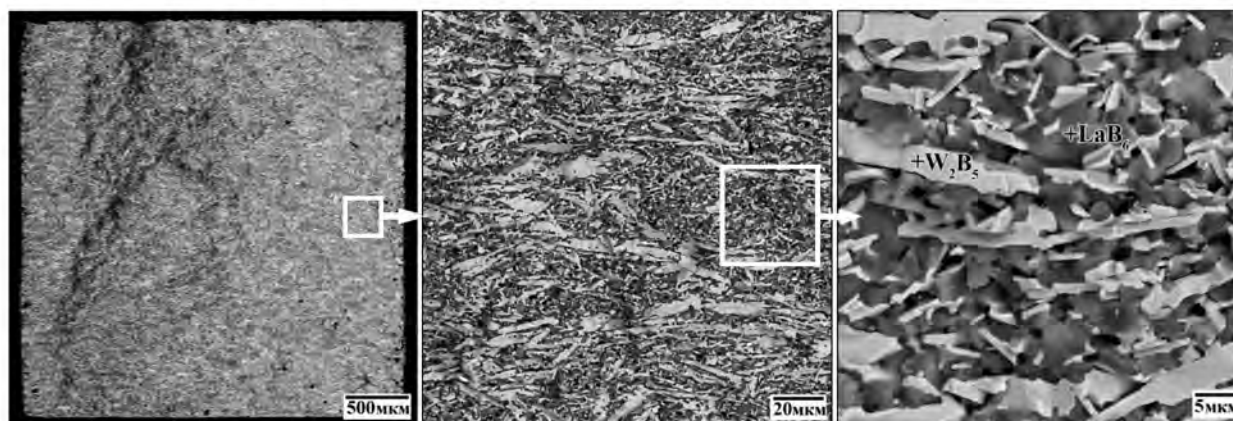


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии излома керамики $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$

Fig. 2. SEM micrographs of $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ ceramics fracture

ционно-горячепрессованной керамики $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ — соответственно спектры 1 и 2.

Спектр 1 содержит дифракционные максимумы металлического вольфрама и гексаборида лантана. Пики LaB_6 острые, с хорошим расщеплением дублетов $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$, тогда как пики W демонстрируют заметное уширение. Это вызвано уменьшением размеров кристаллитов, внесением дефектов в решетку W и возникновением микронапряжений, обусловленных механическим воздействием в процессе вибрационного измельчения. Рефлексы бора практически незаметны, так как их интенсивность чрезвычайно мала вследствие его аморфизованной структуры. Спектр 2 содержит рефлексы двух фаз — кубического гексаборида лантана LaB_6 и гексагонального пентаборида дивольфрама W_2B_5 . Непропорциональное увеличение интенсивности рефлекса (101) W_2B_5 связано с текстурированием след-

ствие анизотропного роста зерен борид вольфрама и возникновением ориентированной структуры керамики, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 2 и 3).

Как видно из СЭМ-микрофотографий на рис. 2 и 3, структура материала неоднородна, состоит из поликристаллической матрицы LaB_6 с размерами зерен 3–7 мкм и пластинчатых частиц W_2B_5 широкого размерного диапазона. Наиболее крупные пластинчатые частицы W_2B_5 имеют размер до нескольких десятков микрометров вдоль атомной плоскости (101) и толщину до 10 мкм. Между крупными частицами W_2B_5 в матрице LaB_6 равномерно распределены более мелкие частицы борид вольфрама. Их размер составляет от 0,5 до 10 мкм. Мелкие частицы ориентированы в объеме материала хаотически, тогда как крупные пластинчатые

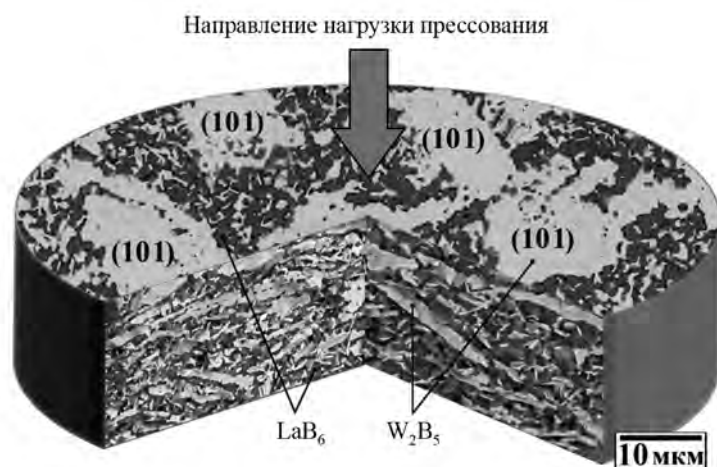


Рис. 3. 3D-визуализация структуры реакционно-горячепрессованной керамики $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$

Fig. 3. 3D visualization of $\text{LaB}_6\text{--W}_2\text{B}_5$ hot-pressed ceramics structure

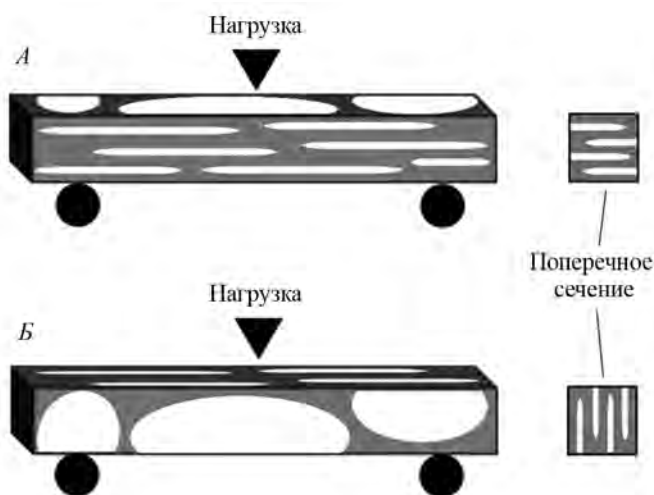


Рис. 4. Схема расположения образцов при испытании прочности

Fig. 4. Diagram of sample arrangement at strength tests

частицы W_2B_5 преимущественно ориентированы плоскостью (101) перпендикулярно направлению приложенной при горячем прессовании нагрузки (см. рис. 3).

Для определения влияния анизотропной структуры материала на его механические свойства определяли предел прочности при трехточечном изгибе, располагая образцы на опорах разрывной машины, как это показано на схеме на рис. 4.

Белым цветом на рис. 4 обозначены пластинчатые частицы W_2B_5 , серым — поликристаллическая матрица LaB_6 . Таким образом, при размещении образца по схеме А приложенная разрушающая нагрузка была направлена перпендикулярно плоско-

стям (101) пластинчатых частиц W_2B_5 , а при размещении по схеме В — вдоль плоскостей (101).

Среднее значение предела прочности при расположении образца по схеме А составило $\sigma_{\text{изг}}^{\perp} = 420 \pm 30$ МПа. При размещении по схеме В значение этого показателя оказалось выше: $\sigma_{\text{изг}}^{\parallel} = 540 \pm 40$ МПа, что подтверждает влияние сформировавшейся анизотропной структуры на механические свойства полученного материала. Вероятно, можно говорить о совокупном вкладе кристаллической анизотропии, обусловленной ориентацией кристаллов W_2B_5 , и связанной с ней механической анизотропии, вызванной пластинчатой структурой и упорядоченным расположением

крупных пластинчатых частиц W_2B_5 . Количественно анизотропию предела прочности при изгибе керамического материала LaB_6-MeB_2 можно описать коэффициентом анизотропии: $K_G = \sigma_{изг}^{\perp} / \sigma_{изг}^{\parallel} = 0,78$.

Выводы

1. Получена плотная (92 % от теоретической плотности) керамика в системе $LaB_6-W_2B_5$, структура которой характеризуется упорядоченным расположением пластинчатых частиц W_2B_5 . В процессе реакционного горячего прессования смеси LaB_6-W-B наблюдается преимущественный рост кристаллов W_2B_5 вдоль атомных плоскостей (101). Образующиеся при этом пластинчатые частицы W_2B_5 ориентированы в поликристаллической матрице LaB_6 перпендикулярно нагрузке прессования.

2. Установлена зависимость величины предела прочности при изгибе от направления приложенной разрушающей нагрузки. При воздействии разрушающей нагрузки перпендикулярно частицам W_2B_5 предел прочности составляет 420 МПа, тогда как при нагружении вдоль плоскости частиц предел прочности возрастает до 540 МПа. Установленная зависимость может быть использована при проектировании конструкционных материалов с заданными механическими характеристиками с учетом направления статических и динамических механических воздействий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ № 19-73-10180.

Acknowledgments: The research was funded under Grant № 19-73-10180 of the Russian Science Foundation.

Литература/References

1. Levine J.B., Tolbert S.H., Kaner R.B. Advancements in the search for superhard ultra-incompressible metal borides. *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. No. 22. P. 3519–3533. DOI: 10.1002/adfm.200901257.
2. Akopov G., Pangilinan L.E., Mohammadi R., Kaner R.B. Perspective: Superhard metal borides: A look forward. *APL Mater.* 2018. Vol. 6. No. 7. Art. 070901. DOI: 10.1063/1.5040763.
3. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. ZrB_2/HfB_2-SiC ceramics modified by refractory carbides: An overview. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64. No. 14. P. 1697–1725. DOI: 10.1134/S0036023619140079.
4. 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. *Adv. Sci. Tech.* 2014. Vol. 89. P. 47–56. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.89.47.
5. Murthy T.S.R.C., Sonber J.K., Sairam K., Bedse R.D., Chakravarty J.K. Development of refractory and rare earth metal borides & carbides for high temperature applications. *Mater. Today: Proc.* 2016. Vol. 3. No. 9. P. 3104–3113. DOI: 10.1016/j.matpr.2016.09.026.
6. Murthy T.S.R.C., Sonber J.K., Sairam K., Majumdar S., Kain V. Boron-based ceramics and composites for nuclear and space applications: synthesis and consolidation. In: *Handbook of advanced ceramics and composites: Defense, security, aerospace and energy applications*. 2020. P. 703–738. DOI: 10.1007/978-3-030-16347-1_22.
7. Shein I.R., Ivanovskii A.L. Band structure of ZrB_2 , VB_2 , NbB_2 , and TaB_2 hexagonal diborides: comparison with superconducting MgB_2 . *Phys. Solid State*. 2002. Vol. 44. No. 10. P. 1833–1839. DOI: 10.1134/1.1514768.
8. Liu P.-F., Lu Z., Xiao Y.-G., Tang M.-H., Wang B.-T. Novel structures of two-dimensional tungsten boride and their superconductivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. Vol. 21. No. 28. P. 15327–15338. DOI: 10.1039/C9CP02727K.
9. Gabani S., Flachbart K., Siemensmeyer K., Mori T. Magnetism and superconductivity of rare earth borides. *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 821. Art. 153201. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153201.
10. Scheifers J.P., Zhang Y., Fokwa B.P.T. Boron: Enabling exciting metal-rich structures and magnetic properties. *Acc. Chem. Res.* 2017. Vol. 50. No. 9. P. 2317–2325. DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00268.
11. Mori T. Thermoelectric and magnetic properties of rare earth borides: Boron cluster and layered compounds. *J. Solid State Chem.* 2019. Vol. 275. P. 70–82. DOI: 10.1016/j.jssc.2019.03.046.
12. Thalmeier P., Akbari A., Shiina R. Multipolar order and excitations in rare-earth boride Kondo systems. <http://arXiv:1907.10967> (2019).
13. Weng H., Zhao J., Wang Z., Fang Z., Dai X. Topological crystalline Kondo insulator in mixed valence ytterbium borides. *Phys. Rev. Lett.* 2014. Vol. 112. No. 1. Art. 016403. DOI: 10.1103/PhysRevLett.112.016403.
14. Mattox T.M., Urban J.J. Tuning the surface plasmon resonance of lanthanum hexaboride to absorb solar heat: A review. *Materials*. 2018. Vol. 11. No. 12. Art. 2473. DOI: 10.3390/ma11122473.
15. Mattox T.M., Coffman D.K., Roh I., Sims C., Urban J.J. Moving the plasmon of LaB_6 from IR to near-IR via Eu-doping. *Materials*. 2018. Vol. 11. No. 2. Art. 226. DOI: 10.3390/ma11020226.

16. Yuan H., Zhang X., Li B., Li M., Shi Q., Wang Y., Li L. Size dependent optical properties of LaB₆ nanoparticles enhanced by localized surface plasmon resonance. *J. Rare Earths*. 2013. Vol. 31. No. 11. P. 1096–1101. DOI: 10.1016/S1002-0721(12)60410-4.
17. Chen C.J., Chen D.H. Preparation of LaB₆ nanoparticles as a novel and effective near-infrared photothermal conversion material. *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 180. P. 337–342. DOI: 10.1016/j.cej.2011.11.035.
18. Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системах LaB₆–Me^{IV-VI}B₂. *Неорган. материалы*. 1988. Т. 24. No. 2. С. 235–238.
Ordan'yan S.S. On the patterns of interaction in LaB₆–Me^{IV-VI}B₂ systems. *Neorganicheskie materialy*. 1988. Vol. 24. No. 2. P. 235–238 (In Russ.).
19. Кондрашов А.И. Взаимодействие гексаборида лантана с карбидами и бориды тугоплавких металлов. *Порошк. металлургия*. 1974. No. 11 (143). С. 58–60.
Kondrashov A.I. Reactions of lanthanum hexaboride with carbides and borides of refractory metals. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1974. Vol. 13. No. 11. P. 911–913.
20. Орданьян С.С., Падерно Ю.Б., Хорошилова И.К., Николаева Е.Е., Максимова Е.В. Взаимодействие в системе LaB₆–ZrB₂. *Порошк. металлургия*. 1983. No. 11(87). С. 87–90.
Ordan'yan S.S., Paderno Y.B., Khoroshilova I.K., Nikolaeva E.E., Maksimova E.V. Interaction in the LaB₆–ZrB₂ system. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1983. Vol. 22. No. 11. P. 946–948. DOI: 10.1007/BF00805556.
21. Орданьян С.С., Падерно Ю.Б., Хорошилова И.К., Николаева Е.Е. Взаимодействие в системе LaB₆–HfB₂. *Порошк. металлургия*. 1984. No. 2 (254). С. 79–81.
Ordan'yan S.S., Paderno Y.B., Khoroshilova I.K., Nikolaeva E.E. Interaction in the LaB₆–HfB₂. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1984. P. 23. No. 2. P. 157–159. DOI: 10.1007/BF00792275.
22. Орданьян С.С., Падерно Ю.Б., Николаева Е.Е., Хорошилова И.К. Взаимодействие в системе LaB₆–CrB₂. *Порошк. металлургия*. 1984. Т. 257. No. 5. С. 64–66.
Ordan'yan S.S., Paderno Y.B., Nikolaeva E.E., Khoroshilova I.K. Interaction in the LaB₆–CrB₂ system. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1984. Vol. 23. No. 5. P. 387–389. DOI: 10.1007/BF00796605.
23. Лобода П.И., Кисла Г.П., Богомол И.И., Сысоев М.А., Карасевская О.П. Фазовые равновесия в системе LaB₆–MoB₂. *Неорган. материалы*. 2009. Т. 45. No. 3. С. 288–291.
Loboda P.I., Kysla G.P., Bogomol I.I., Sysoev M.A., Karasevskaya O.P. Phase relations in the LaB₆–MoB₂ system. *Inorg. Mater.* 2009. Vol. 45. No. 3. P. 246–249. DOI: 10.1134/S0020168509030042.
24. Kysla G., Loboda P. Ceramic materials of the quasi-binary LaB₆–MoB₂ system. *Process. Appl. Ceram.* 2007. Vol. 1. No. 1–2. P. 19–22. DOI: 10.2298/PAC0702019K.
25. Kysla G.P., Loboda P.I., Geshmati L. Structure of the eutectic in the LaB₆–ScB₂ system. *Powder Metall. Met. Ceram.* 2014. P. 53. No. 7–8. P. 479–484. DOI: 10.1007/s11106-014-9640-0.
26. Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Вихман С.В. Взаимодействие в системе LaB₆–W₂B₅. *Неорган. материалы*. 2009. Т. 45. No. 7. С. 1–4.
Ordan'yan S.S., Nesmelov D.D., Vikhman S.V. Phase relations in the LaB₆–W₂B₅ system. *Inorg. Mater.* 2009. Vol. 45. No. 7. P. 754–757. DOI: 10.1134/S0020168509070097.
27. Taran A., Voronovich D., Oranskaya D., Filipov V., Podshyvalova O. Thermionic emission of LaB₆–ZrB₂ quasi binary eutectic alloy with different ZrB₂ fibers orientation. *Funct. mater.* 2013. Vol. 20. No. 4. P. 485–488. DOI: 10.15407/fm20.04.485.
28. Paderno Y.B., Taran A.A., Voronovich D.A., Paderno V.N., Filipov V.B. Thermionic properties of LaB₆–(Ti_{0.6}Zr_{0.4})B₂ material. *Funct. Mater.* 2008. Vol. 15. No. 1. P. 63. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/137229>.
29. Berger M.H., Back T.C., Soukiasian P., Martinotti D., Douillard L., Fairchild S.B., Boeckl J.J., Filipov V., Sayir A. Local investigation of the emissive properties of LaB₆–ZrB₂ eutectics. *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. No. 10. P. 5537–5543. DOI: 10.1007/s10853-017-0816-0.
30. Yang X., Wang P., Wang Z., Hu K., Cheng H., Li Z., Zhang J. Microstructure, mechanical and thermionic emission properties of a directionally solidified LaB₆–VB₂ eutectic composite. *Mater. Design.* 2017. Vol. 133. P. 299–306. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.07.069.
31. Deng H., Dickey E.C., Paderno Y., Paderno V., Filippov V., Sayir A. Crystallographic characterization and indentation mechanical properties of LaB₆–ZrB₂ directionally solidified eutectics. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. No. 19. P. 5987–5994. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000041695.40772.56.
32. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature strength of directionally reinforced LaB₆–TiB₂ composite. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 505. No. 1. P. 130–134. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.05.003.
33. Volkova H., Filipov V., Podrezov Y. The influence of Ti addition on fracture toughness and failure of directionally solidified LaB₆–ZrB₂ eutectic composite with monocrystalline matrix. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. Vol. 34. No. 14. P. 3399–3405. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.018.
34. Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Y., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. The bending strength tempera-

- ture dependence of the directionally solidified eutectic $\text{LaB}_6\text{—ZrB}_2$ composite. *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. No. 20. P. 6123—6129. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.02.176.
35. Paderno Y.B. A new class of «in-situ» fiber reinforced boride composite ceramic materials. In: *Advanced multilayered and fibre-reinforced composites*. Springer Netherlands, 1998. P. 353—369. DOI: 10.1007/978-94-007-0868-6_23.
 36. 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. Vol. 191. No. 4. P. 873—878. DOI: 10.1016/S0022-0248(98)00358-3.
 37. Chen W.T., White R.M., Goto T., Dickey E.C. Directionally solidified boride and carbide eutectic ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2016. Vol. 99. No. 6. P. 1837—1851. DOI: 10.1111/jace.14287.
 38. Падерно Ю.Б., Падерно В.Н., Филиппов В.Б. Направленно-закристаллизованные керамические волокнисто-упрочненные боридные композиты. *Огнеуп. техн. керам.* 2000. No. 11. С. 2—7.
Paderno Y.B., Paderno V.N., Filippov V.B. Directionally crystallized ceramic fiber-reinforced boride composites. *Refract. Ind. Ceram.* 2000. Vol. 41. No. 11. P. 373—378. DOI: 10.1023/A:1011334230820.
 39. Bogomol I., Loboda P. Directionally solidified ceramic eutectics for high-temperature applications. In: *MAX phases and ultra-high temperature ceramics for extreme environments*. 2013. P. 303—322. DOI: 10.4018/978-1-4666-4066-5.ch010.
 40. Deng H., Dickey E.C., Paderno Y. Interface crystallography and structure in $\text{LaB}_6\text{—ZrB}_2$ directionally solidified eutectics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2007. Vol. 90. No. 8. P. 2603—2609. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01812.x.
 41. Soloviova T.O., Karasevska O.P., Loboda P.I. Structure, residual stresses and mechanical properties of $\text{LaB}_6\text{—TiB}_2$ ceramic composites. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. No. 7. P. 8677—8683. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.01.189.
 42. Падерно Ю.Б., Падерно В.Н., Филиппов В.Б., Мильман Ю.В., Мартыненко А.Н. Особенности структурообразования эвтектических сплавов боридов d- и f-переходных металлов. *Порошк. металлургия*. 1992. Т. 356. No. 8. С. 73—80.
Paderno Y.B., Paderno V.N., Filippov V.B., Mil'man Y.V., Martynenko A.N. Structure features of the eutectic alloys of borides with the d- and f-transition metals. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1992. Vol. 31. No. 8. P. 700—706.
 43. Min G.H., Gao R., Yu H.S., Han J. Mechanical properties of $\text{LaB}_6\text{—ZrB}_2$ composites. *Key Eng. Mater.* 2005. Vol. 297. P. 1630—1638. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.297-300.1630.
 44. Spring A., Guo W.M., Zhang G.J., Wang P.L., Krstic V.D. Fabrication and characterization of ZrB_2 -based ceramic using synthesized $\text{ZrB}_2\text{—LaB}_6$ powder. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. No. 8. P. 2763—2765. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02509.x.