

УДК 666.3 + 544.01

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-55-62

## Уточнение эвтектического состава в системе $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$

© 2022 г. **Е.С. Новоселов<sup>1</sup>, В.И. Альмяшев<sup>2</sup>, Д.Д. Несмелов<sup>1</sup>, Д.П. Данилович<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (СПбГТИ (ТУ)), г. Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Научно-исследовательский технологический институт (НИТИ) им. А.П. Александрова, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл., Россия

Статья поступила в редакцию 29.04.2022 г., доработана 14.07.2022 г., подписана в печать 18.07.2022 г.

**Аннотация:** Сплав с эвтектической структурой системы  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$  был получен индукционной плавкой методом холодного тигля с последующей кристаллизацией. Молярное соотношение компонентов в исходной порошковой смеси составляло 35 : 65. Методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа исследованы структура и состав материала  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$ . Состав сплава представлен двумя фазами боридов – кубическим  $\text{LaB}_6$  и гексагональным  $\text{VB}_2$ . Двухфазные эвтектические области размером до 500 мкм представляют собой матрицу  $\text{LaB}_6$ , наполненную волокнами  $\text{VB}_2$  (нитевидными, стержневыми кристаллами) толщиной 0,8–2,0 мкм, которые преимущественно ориентированы вдоль направления температурного градиента, возникшего при охлаждении расплава, т.е. от внешней поверхности образца к его центру. С помощью метода анализа интегральной площади фаз установлен состав эвтектики:  $42 \pm 1$  мол. %  $\text{LaB}_6$  и  $58 \pm 1$  мол. %  $\text{VB}_2$ .

**Ключевые слова:** гексаборид лантана, диборид ванадия, эвтектика, метод холодного тигля, анизотропия.

**Новоселов Е.С.** – инженер кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов (ХТТНСМ), СПбГТИ (ТУ) (190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26). E-mail: lehmann330@gmail.com.

**Альмяшев В.И.** – начальник отдела исследований тяжелых аварий, НИТИ им. А.П. Александрова (188540, Ленинградская обл., г. Сосновый Бор, Копорское шоссе, 72). E-mail: vac@mail.ru.

**Несмелов Д.Д.** – доцент кафедры ХТТНСМ, СПбГТИ (ТУ). E-mail: dnesmelov@yandex.ru.

**Данилович Д.П.** – доцент кафедры ХТТНСМ, СПбГТИ (ТУ). E-mail: dmitrydanilovich@gmail.com.

**Для цитирования:** Новоселов Е.С., Альмяшев В.И., Несмелов Д.Д., Данилович Д.П. Уточнение эвтектического состава в системе  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$ . Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 3. С. 55–62. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-55-62.

## Refinement of the eutectic composition in the $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$ system

**E.S. Novoselov<sup>1</sup>, V.I. Almjashv<sup>2</sup>, D.D. Nesmelov<sup>1</sup>, D.P. Danilovich<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Saint-Peterburg State Institute of Technology (SPSIT), Saint-Petersburg, Russia<sup>2</sup> Alexandrov NITI, Leningrad Region, Sosnovy Bor, Russia

Received 29.04.2022, revised 14.07.2022, accepted for publication 18.07.2022

**Abstract:** The  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$  alloy with the eutectic structure was obtained by cold crucible induction melting followed by crystallization. The mole ratio of components in the initial powder mixture was 35 : 65. The structure and composition of the  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$  material were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and X-ray microanalysis. The composition of the alloy is represented by two boride phases — cubic  $\text{LaB}_6$  and hexagonal  $\text{VB}_2$ . Two-phase eutectic regions up to 500  $\mu\text{m}$  in size represent a  $\text{LaB}_6$  matrix filled with 0.8–2.0  $\mu\text{m}$  thick  $\text{VB}_2$  fibers (filamentary, rod crystals).  $\text{VB}_2$  fibers are predominantly oriented along the direction of the temperature gradient that appeared when cooling the melt, i.e. from the outer surface of the sample to its center. The integrated phase area analysis was used to determine the eutectic composition:  $42 \pm 1$  mol%  $\text{LaB}_6$  and  $58 \pm 1$  mol%  $\text{VB}_2$ .

**Keywords:** lanthanum hexaboride, vanadium diboride, eutectic, cold crucible method, anisotropy.

**Novoselov E.S.** – Engineer, Department of chemical technology of high-melting and silicate materials (CTHSM), Saint-Peterburg State Institute of Technology (SPSIT) (190013, Russia, Saint-Petersburg, Moskovskii pr., 26). E-mail: lehmann330@gmail.com.

**Almjashev V.I.** – Head of the Severe Accidents Research Department, Alexandrov NITI (188540, Russia, Leningrad Reg., Sosnovyj Bor, Koporskoe sh., 72). E-mail: vac@mail.ru.

**Nesmelov D.D.** – Associated professor, Department of CTHSM, SPSIT. E-mail: dnesmelov@yandex.ru.

**Danilovich D.P.** – Associated professor, Department of CTHSM, SPSIT. E-mail: dmitrydanilovich@gmail.com.

**For citation:** Novoselov E.S., Almjashev V.I., Nesmelov D.D., Danilovich D.P. Refinement of the eutectic composition in the  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$  system. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 3. P. 55–62 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-3-55-62.

## Введение

Материалы на основе квазибинарных систем, образованных гексаборидами редкоземельных металлов (в первую очередь —  $\text{LaB}_6$ ) и диборидами переходных металлов ( $\text{MB}_2$ , где М — Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, V, Cr, W, Mo) уже несколько десятилетий являются объектом внимания исследователей благодаря своим выдающимся термоэмиссионным характеристикам [1–4]. По сравнению с традиционно применяемым для создания термоэмиссионных катодов поли- или монокристаллическим  $\text{LaB}_6$  материалы на основе эвтектических систем  $\text{LaB}_6\text{--MB}_2$  демонстрируют более низкие значения работы выхода электронов и более высокую плотность эмиссионного тока при одинаковых рабочих температурах. Как показано в работах [2, 5, 6], способ получения катода в значительной степени влияет на его термоэмиссионные характеристики: направленно-закристаллизованные катоды на основе систем  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$  и  $\text{LaB}_6\text{--ZrB}_2$  способны обеспечивать более высокие эмиссионные токи, чем их спеченные поликристаллические аналоги. Получаемые методом зонной плавки направленно-закристаллизованные катодные материалы обладают двухфазной структурой, где матричная фаза  $\text{LaB}_6$  упорядоченно «армирована» стержневыми или пластинчатыми кристаллами фазы диборида.

Связанное с формированием специфической структуры повышение термоэмиссионных характеристик имеет большое значение для термокатодных материалов, однако для более широкого круга материалов важен еще один эффект, проявляемый направленно-закристаллизованными материалами на основе систем  $\text{LaB}_6\text{--MB}_2$ : существенное повышение физико-механических характеристик по сравнению с монокристаллическими и спеченными аналогами [7–13].

Для создания материалов на основе эвтектических систем  $\text{LaB}_6\text{--MB}_2$  необходимо иметь достоверные данные о фазовых равновесиях в системах, составе и температуре эвтектики [14–23]. Так как экспериментальное получение этих данных для высокотемпературных систем бескислородных соединений представляет технически сложную задачу, имеющиеся литературные сведения немногочисленны. Кроме того, они требуют проверки, поскольку получены с использованием устаревших методик. Так, противоречивые данные об эвтектике между  $\text{LaB}_6$  и  $\text{VB}_2$  сообщаются в работах [14, 15], что, вероятно, связано с ошибкой пересчета молярных концентраций в массовые.

Целью настоящего исследования было экспериментальное уточнение состава эвтектики в системе  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$ . Также в задачи работы входило получение эвтектических композиций методом индукционной плавки без применения специальных установок для направленной кристаллизации, что представляет интерес в связи с более высокой доступностью этого способа в промышленности по сравнению с методом зонной плавки. В отличие от нее индукционная плавка не обеспечивает единства температурного градиента в объеме материала. Поэтому представляет интерес оценка упорядоченности структуры — формирования непрерывной эвтектической структуры или образования отдельных эвтектических областей с различной ориентацией.

## Методика исследования

Бориды лантана и ванадия синтезировали боротермическим восстановлением оксидов с использованием коммерческих порошков  $\text{La}_2\text{O}_3$  (чистота

99,99 %),  $V_2O_5$  (99,0 %) и аморфного бора (99,0 %). Синтез проводили в вакуумной печи сопротивления при температурах 1650 °C ( $LaB_6$ ) и 1200 °C ( $VB_2$ ) с изотермической выдержкой 1 ч при давлении остаточных газов 0,1–10 Па.

Средний размер частиц синтезированных порошков  $LaB_6$  и  $VB_2$ , определенный с помощью лазерной дифракции, составлял 5–10 мкм. Порошки содержали только целевые фазы кубического  $LaB_6$  и гексагонального  $VB_2$  без содержания исходных компонентов и других кристаллических фаз. Элементный анализ показал наличие кислорода, адсорбированного по поверхности частиц в количестве 1,2 мас.%. Смешение и измельчение порошков до достижения среднего размера частиц 1,5 мкм проводили в атриторе UnionProcess HD-1 («Union Process», США) мелющими телами из карбида кремния в среде бензина-растворителя БР-1 в течение 6 ч. За счет износа мелющих тел в смесь было внесено около 0,7 мас.% SiC.

Концентрация компонентов в смеси была выбрана в соответствии с точкой эвтектики, по данным [14, 15]. В работе [14] приводится мольное содержание  $VB_2$  в эвтектике, равное 69 мол.%, что соответствует массовой концентрации  $VB_2$  44 мас.%. Однако согласно [14, 15] массовое содержание  $VB_2$  составляет 40 мас.%. Вероятно, это расхождение является следствием ошибки при пересчете концентраций в работе [14], поэтому для приготовления экспериментальной смеси нами было выбрано ее значение 40 мас.% (65 мол.%)  $VB_2$ .

После сушки из полученного порошка с помощью гидравлического пресса формовали образцы в форме цилиндров диаметром 40 мм и высотой 40 мм. Индукционную плавку образцов осуществляли методом холодного тигля в потоке аргона по методике, примененной в [22], с использованием установок Расплав 2 и Расплав 3 (Россия).

Полученный закристаллизованный слиток был разрезан в двух взаимно перпендикулярных направлениях с помощью алмазного отрезного диска.

Анализ микроструктуры отполированных шлифов сплавов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 3SBH (Чехия).

Рентгенофазовый анализ исходных компонентов, синтезированных порошков и закристаллизованных сплавов выполняли на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku

SmartLab 3 (Япония) в диапазоне углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$  ( $CuK_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, шаг съемки  $0,01^\circ$ ). Оценку фазового состава и параметров элементарной ячейки фаз осуществляли с использованием программы SmartLab Studio 3 и базы дифракционных стандартов ICDD PDF-2.

Определение концентрации компонентов в эвтектическом сплаве проводили тремя альтернативными способами:

— микрорентгеноспектральным анализом (EDX) элементного состава на рентгеновском энергодисперсионном микроанализаторе Aztec X-Act («Oxford Instruments», Великобритания);

— методом полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (FP XRD) с помощью программы SmartLab Studio 3;

— по интегральной площади фаз (IAP) на СЭМ-снимках шлифов с использованием программного комплекса анализа изображений Thixomet Lite (Россия).

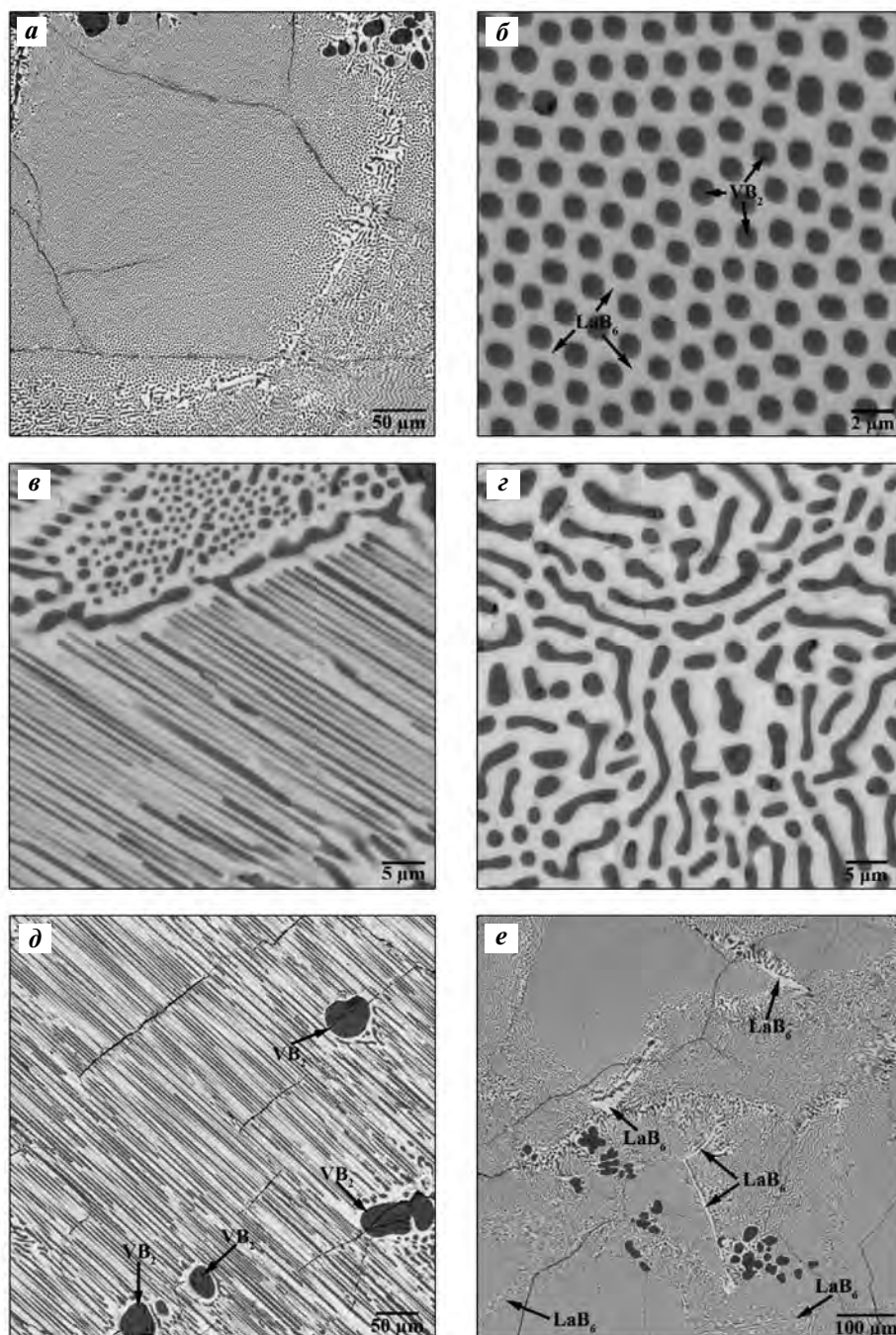
## Результаты и их обсуждение

Результаты СЭМ-анализа структуры закристаллизованного сплава  $LaB_6\text{--}VB_2$  показаны на рис. 1. Сплав в основном состоит из обширных (до 500 мкм) двухфазных эвтектических областей, в которых протяженные в направлении кристаллографической оси «с» волокна (нитевидные, стержневые кристаллы) гексагонального  $VB_2$  располагаются в матрице  $LaB_6$  (рис. 1, а, б). Волокна  $VB_2$  преимущественно ориентированы вдоль направления температурного градиента, возникшего при охлаждении расплава, т.е. от внешней поверхности образца к его центру, однако встречаются и локальные отклонения от преимущественного направления (рис. 1, в). Степень упорядоченности структуры ожидаемо ниже, чем у материалов, полученных методом зонной плавки [2–13].

Однако в сравнении со сплавом  $LaB_6\text{--}NbB_2\text{--}W_2B_5$ , полученным нами ранее путем электродуговой плавки [23], в образце  $LaB_6\text{--}VB_2$ , полученном методом холодного тигля, взаимное расположение эвтектических областей является более упорядоченным. В зависимости от скорости охлаждения расплава в локальной области диаметр волокон  $VB_2$  варьируется в пределах 0,8–2,0 мкм, и при превышении 2 мкм волокна приобретают склонность к объединению (рис. 1, г). В ряде случаев, вероятно в местах отклонения от заданной концентрации

в процессе шихтовки, образовались крупные (до 100 мкм) однофазные области  $VB_2$  с характерными округлыми контурами (рис. 1, д). Кроме кон-

центрационных отклонений это могло стать следствием присутствия примесей оксидов ванадия на поверхности  $VB_2$ , препятствующих контактному



**Рис. 1.** Структура сплава  $LaB_6-VB_2$  (СЭМ)

*a* – общий вид структуры сплава; *б* – область упорядоченной квазибинарной эвтектики; *в* – область квазибинарной эвтектики с различной ориентацией стержней; *г* – область эвтектики грубого конгломерата; *д, е* – области квазибинарной эвтектики с крупными однофазными включениями  $VB_2$  и  $LaB_6$

**Fig. 1.**  $LaB_6-VB_2$  alloy structure (SEM)

*a* – general view of alloy structure; *б* – area of ordered quasibinary eutectic; *в* – area of quasibinary eutectic with different rod orientation; *г* – area of coarse conglomerate eutectic; *д, е* – areas of quasibinary eutectic with large single-phase  $VB_2$  and  $LaB_6$  inclusions

взаимодействию боридов La и V в расплаве. Между некоторыми эвтектическими областями также наблюдаются протяженные криволинейные «пленки»  $\text{LaB}_6$  (рис. 1, е) толщиной до 10 мкм.

Таким образом, помимо эвтектических участков в структуре исследуемого сплава присутствуют области кристаллизации как  $\text{VB}_2$ , так и  $\text{LaB}_6$ , что не позволяет однозначно утверждать, относится ли выбранный состав (эвтектический, согласно [14, 15]) к доэвтектической или заэвтектической области квазибинарного сечения  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$ .

Результаты рентгенофазового анализа подтвердили двухфазный состав сплава (рис. 2). Кроме гексагонального  $\text{VB}_2$  и кубического  $\text{LaB}_6$  кристаллических фаз не зафиксировано. Дифрактограммы, полученные при съемке с двух взаимно перпендикулярных сечений закристаллизованных сплавов, различаются соотношением интенсивности рефлексов от различных семейств атомных плоскостей. Следует отметить, что анализируемая поверхность шлифов *A* и *B* содержала как поперечные, так и продольные сечения, но с различным соотношением их площадей. Кроме того, вследствие уже отмеченной направленности температурных градиентов при кристаллизации сплава неизбежным является присутствие в структуре эвтектических областей, ориентиро-

ванных под произвольными углами к поверхности шлифа.

Аномально высокая интенсивность рефлексов (100) и (200)  $\text{LaB}_6$  сильно выражена на дифрактограмме *B*, в отличие от *A*, где в меньшей степени, но присутствует их превышение над пиком (110) (см. рис. 2), который в картотке стандарта обладает 100 %-ной интенсивностью. Для  $\text{VB}_2$  можно отметить аномальную интенсивность рефлекса (100) на дифрактограмме *B*. Отмеченные отклонения от кристаллографических стандартов связаны с анизотропным строением сплава и преимущественным отражением от соответствующих атомных плоскостей.

Параметры элементарной ячейки фаз  $\text{LaB}_6$  и  $\text{VB}_2$  близки к их стандартным значениям (табл. 1). Отсутствие значительных искажений кристаллической решетки подтверждает вывод авторов [14, 15] о незначительной растворимости  $\text{LaB}_6$  и  $\text{VB}_2$  в твердом состоянии.

Результаты определения концентрации компонентов в эвтектическом сплаве методами микро-рентгеноспектрального анализа (EDX), анализа интегральной площади фаз (IAP) и полнопрофильного рентгеноструктурного анализа (FP XRD) представлены в табл. 2. Там же для сравнения приводятся данные работ [14, 15].

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки фаз  $\text{LaB}_6$  и  $\text{VB}_2$  в закристаллизованном сплаве

Table 1. Unit cell parameters of  $\text{LaB}_6$  and  $\text{VB}_2$  phases in the crystallized alloy

| Фаза           | Эксперимент         |                     | Стандарт |         |
|----------------|---------------------|---------------------|----------|---------|
|                | $a$ , Å             | $c$ , Å             | $a$ , Å  | $c$ , Å |
| $\text{LaB}_6$ | $4,1562 \pm 0,0005$ | —                   | 2,1569   | —       |
| $\text{VB}_2$  | $2,9974 \pm 0,0005$ | $3,0560 \pm 0,0005$ | 2,9976   | 3,0562  |

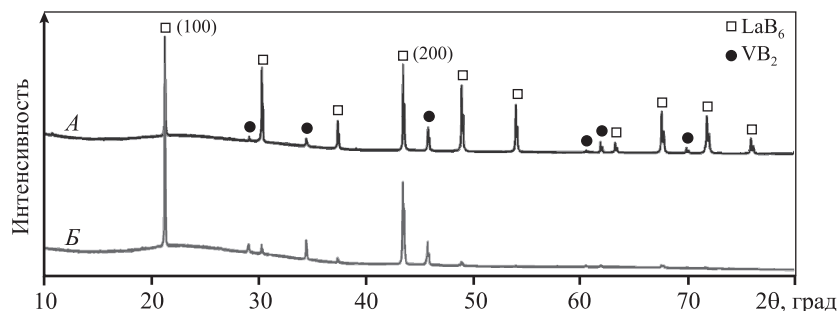
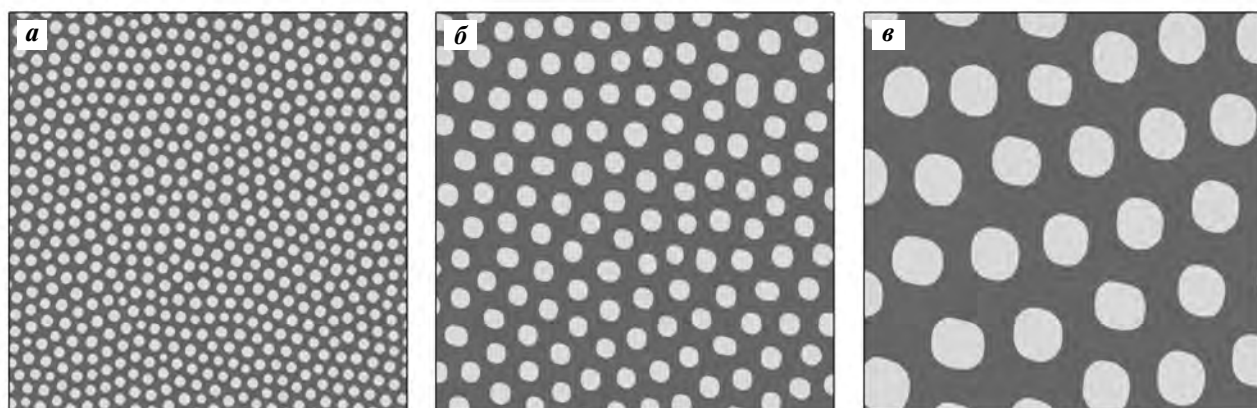


Рис. 2. Дифрактограмма сплава  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$

*A* и *B* – шлифы с преимущественным содержанием поперечных (*A*) и продольных (*B*) сечений волокон  $\text{VB}_2$

Fig. 2. XRD pattern of  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$  alloy

*A* and *B* – polished sections with predominant content of transverse (*A*) and longitudinal (*B*)  $\text{VB}_2$  fiber sections



**Рис. 3.** Пример бинаризации микрофотографий эвтектических областей сплава  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$   
 а — увеличение  $4500\times$ , б —  $12000\times$ , в —  $20000\times$

**Fig. 3.** Example of micrograph binarization for  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$  alloy eutectic areas  
 а —  $4500\times$ , б —  $12000\times$ , в —  $20000\times$  magnification

**Таблица 2. Содержание компонентов (мол.%) в эвтектическом сплаве  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$**

**Table 2. Contents of components (mol.%) in  $\text{LaB}_6\text{--VB}_2$  eutectic alloy**

| Метод определения | $\text{LaB}_6$ | $\text{VB}_2$ |
|-------------------|----------------|---------------|
| IAP               | $42 \pm 1$     | $58 \pm 1$    |
| EDX               | $38 \pm 4$     | $62 \pm 4$    |
| FP XRD            | $35 \pm 5$     | $65 \pm 5$    |
| По данным [14]    | 31             | 69            |
| По данным [15]    | 35             | 65            |

Обнаруженную на этапе синтеза порошков боридов примесь кислорода в закристаллизованных образцах метод EDX не выявил. Это может быть связано с удалением кислорода в виде летучего субоксида бора ( $\text{B}_2\text{O}_2$ ) как в процессе спекания опытных образцов, так и в ходе эксперимента по плавлению. Примесь карбида кремния, содержание которой после проведения совместного измельчения порошков боридов достигало  $0,7 \text{ мас.}\%$ , зафиксирована локально в периферийных областях закристаллизованного сплава, что может быть связано с гравитационным расслоением сплава вследствие различия плотностей фаз.

Рентгеноструктурный анализ не позволяет избирательно исследовать поверхность образца, поэтому полученный результат характеризует концентрации компонентов не только в эвтектике, но также и в крупных однофазных областях (см.

рис. 1, г—е), что существенно снижает точность данного способа применительно к нашим задачам. Методы IAP и EDX позволяют выбирать конкретную область образца для исследования, поэтому их использовали для анализа непосредственно в эвтектических областях. Однако вследствие большого содержания в исследуемой системе легких атомов бора погрешность (среднеквадратическое отклонение) измерения концентраций компонентов методом EDX также оказывается высокой.

Для многократных измерений с использованием IAP было подготовлено 20 бинаризованных микрофотографий эвтектических областей с поперечными сечениями волокон  $\text{VB}_2$  из разных участков образцов (рис. 3). В результате статистической обработки полученных данных установлено, что в эвтектике содержится  $42 \text{ мол.}\% \text{ LaB}_6$  и  $58 \text{ мол.}\% \text{ VB}_2$  (среднеквадратическое отклонение  $1 \%$ ).

## Заключение

В результате эксперимента по индукционной плавке и последующей кристаллизации образцов, предварительно отформованных из смеси порошков боридов  $\text{LaB}_6$  и  $\text{VB}_2$ , получены сплавы с характерной эвтектической структурой. Двухфазные эвтектические области размером до  $500 \text{ мкм}$  представляют собой матрицу  $\text{LaB}_6$ , наполненную волокнами (нитевидными, стержневыми кристаллами)  $\text{VB}_2$  толщиной  $0,8\text{--}2,0 \text{ мкм}$ . Волокна  $\text{VB}_2$  преимущественно ориентированы вдоль направ-

ления температурного градиента, возникшего при охлаждении расплава, т.е. от внешней поверхности образца к его центру.

Фазовый состав сплавов представлен только двумя фазами боридов — кубическим  $\text{LaB}_6$  и гексагональным  $\text{VB}_2$ , без фиксируемой рентгено-структурными методами взаимной растворимости в твердом состоянии.

В результате сравнения результатов определения концентраций компонентов сплава различными способами метод анализа интегральной площади фаз был выбран как наиболее адекватный задачам измерения концентрации компонентов в эвтектике. С его помощью установлен состав эвтектики:  $42 \pm 1$  мол.%  $\text{LaB}_6$  и  $58 \pm 1$  мол.%  $\text{VB}_2$ . Расхождение с литературными данными составляет 11 мол.% [14] и 7 мол.% [15].

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

**Acknowledgments:** The research was funded by Russian Science Foundation Grant № 19-73-10180.

## Литература/References

1. Paderno Y.B., Taran A.A., Voronovich D.A., Paderno V.N., Filipov V.B. Thermionic properties of  $\text{LaB}_6$ — $(\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4})\text{B}_2$  material. *Funct. Mater.* 2008. Vol. 15. No. 1. P. 63. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/137229>.
2. 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. *Funct. mater.* 2013. Vol. 20. No. 4. P. 485—488. DOI: 10.15407/fm20.04.485.
3. Yang X., Wang P., Wang Z., Hu K., Cheng H., Li Z., Zhang J. Microstructure, mechanical and thermionic emission properties of a directionally solidified  $\text{LaB}_6$ — $\text{VB}_2$  eutectic composite. *Mater. Design.* 2017. Vol. 133. P. 299—306. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.07.069.
4. 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. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. No. 10. P. 5537—5543. DOI: 10.1007/s10853-017-0816-0.
5. Paderno Y.B., Taran A.A., Ostrovski E.K., Paderno V.N., Filipov V.B. Manufacturing, structure and thermionic properties of lanthanum hexaboride based composite cathode materials. *Funct. mater.* 2001. Vol. 8. No. 4. P. 714—717.
6. Taran A., Voronovich D., Plankovsky S., Paderno V., Filipov V. Review of  $\text{LaB}_6$ , Re—W dispenser and  $\text{BaHfO}_3$ —W cathode development. *IEEE Trans. Electr. Devic.* 2009. Vol. 56. No. 5. P. 760—765. DOI: 10.1109/TED.2009.2015615.
7. 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. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. No. 19. P. 5987—5994. DOI: 10.1023/B:JMSS.0000041695.40772.56.
8. Bogomol I., Nishimura T., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. High-temperature strength of directionally reinforced  $\text{LaB}_6$ — $\text{TiB}_2$  composite. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 505. No. 1. P. 130—134. DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.05.003.
9. 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. Vol. 34. No. 14. P. 3399—3405. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.018.
10. Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Y., Vasylykiv O., Sakka Y., Loboda P. The bending strength temperature 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.
11. 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.
12. 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. DOI: 10.4018/978-1-4666-4066-5.ch010.
13. 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.
14. Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системах  $\text{LaB}_6$ — $\text{Me}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$ . *Неорган. материалы*. 1988. Т. 24. No. 2. С. 235—238.
15. Орданьян С.С. About regulations of interaction in  $\text{LaB}_6$ — $\text{Me}^{\text{IV-VI}}\text{B}_2$  systems. *Neorgan. materialy*. 1988. Vol. 24. No. 2. P. 235—238 (In Russ.).
16. Орданьян С.С. Взаимодействие в системах  $\text{LaB}_6$ — $\text{Me}^{\text{V}}\text{B}_2$ . *Неорган. материалы*. 1984. Т. 20. No. 11. С. 1821—1824.
17. Орданьян С.С. Interaction in  $\text{LaB}_6$ — $\text{Me}^{\text{V}}\text{B}_2$  systems. *Neorgan. materialy*. 1984. Vol. 20. No. 11. P. 1821—1824 (In Russ.).
18. Орданьян С. С., Падерно Ю. Б., Хорошилова И. К., Николаева Е.Е., Максимова Е.В. Взаимодействие в системе

- LaB<sub>6</sub>—ZrB<sub>2</sub>. 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 LaB<sub>6</sub>—ZrB<sub>2</sub> system. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1983. Vol. 22. No. 11. P. 946—948. DOI: 10.1007/BF00805556.
17. Орданьян С.С., Падерно Ю.Б., Хорошилова И.К., Николаева Е.Е. Взаимодействие в системе LaB<sub>6</sub>—HfB<sub>2</sub>. 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 LaB<sub>6</sub>—HfB<sub>2</sub> system. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 1984. P. 23. No. 2. P. 157—159. DOI: 10.1007/BF00792275.
18. Орданьян С.С., Падерно Ю.Б., Николаева Е.Е., Хорошилова И.К. Взаимодействие в системе LaB<sub>6</sub>—CrB<sub>2</sub>. 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 LaB<sub>6</sub>—CrB<sub>2</sub> system. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1984. Vol. 23. No. 5. P. 387—389. DOI: 10.1007/BF00796605.
19. Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Вихман С.В. Взаимодействие в системе LaB<sub>6</sub>—W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. Неорган. материалы. 2009. Т. 45. No. 7. С. 1—4.
- Ordan'yan S.S., Nesmelov D.D., Vikhman S.V. Phase relations in the LaB<sub>6</sub>—W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> system. *Inorg. Mater.* 2009. Vol. 45. No. 7. P. 754—757. DOI: 10.1134/S0020168509070097.
20. Лобода П.И., Кисла Г.П., Богомол И.И., Сысоев М.А., Карасевская О.П. Фазовые равновесия в системе LaB<sub>6</sub>—MoB<sub>2</sub>. Неорган. материалы. 2009. Т. 45. No. 3. С. 288—291.
- Loboda P.I., Kisla G.P., Bogomol I.I., Sysoev M.A., Karasevskaya O.P. Phase relations in the LaB<sub>6</sub>—MoB<sub>2</sub> system. *Inorg. Mater.* 2009. Vol. 45. No. 3. P. 246—249. DOI: 10.1134/S0020168509030042.
21. Kysla G., Loboda P. Ceramic materials of the quasi-binary LaB<sub>6</sub>—MoB<sub>2</sub> system. *Process. Appl. Ceram.* 2007. Vol. 1. No. 1-2. P. 19—22. DOI: 10.2298/PAC0702019K.
22. Бешта С.В., Крушинов Е.В., Альмяшев В.И., Витоль С.А., Мезенцева Л.П., Петров Ю.Б., Лопух Д.Б., Хабенский В.Б., Баррачин М., Хеллманн З., Гусаров В.В. Фазовые соотношения в системе ZrO<sub>2</sub>—FeO. Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. No. 2. С. 367—374.
- Beshta S.V., Krushinov E.V., Al'myashev V.I., Vitol' S.A., Mezentseva L.P., Petrov Yu.B., Lopukh D.B., Khabenskii V.B., Barrachin M., Hellmann S., Gusarov V.V. Phase relations in the ZrO<sub>2</sub>—FeO system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. Vol. 51. No. 2. P. 325—331. DOI: 10.1134/S0036023606020227.
23. Несмелов Д.Д., Новоселов Е.С., Вихман С.В. Кристаллизация эвтектических структур в системе LaB<sub>6</sub>—W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>—NbB<sub>2</sub>. Физика и химия стекла. 2022. Vol. 48. No. 1. P. 34—43. DOI: 10.31857/S0132665122010097.
- Nesmelov D.D., Novoselov E.S., Vikhman S.V. Crystallization of eutectic structures in the LaB<sub>6</sub>—W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>—NbB<sub>2</sub> system. *Glass Phys. Chem.* 2022. Vol. 1. No.1. P. 23—29. DOI: 10.1134/S1087659622010096.