

УДК 546.32.33.881:546.62:669.094.3

ВЛИЯНИЕ V_2O_5 НА МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКА АСД-4

В. Г. Шевченко¹, В. Н. Красильников¹, Д. А. Еселевич¹, А. В. Конюкова¹,
А. И. Анчаров^{2,3}, Б. П. Толочко²

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, shevchenko@ihim.uran.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128 Новосибирск

³Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в условиях нагрева на воздухе до 1250 °С со скоростью 10 град/мин получены термокинетические данные об окислении порошка АСД-4, модифицированного пропиткой гелем V_2O_5 . Рентгенодифракционным методом с использованием источника синхротронного излучения изучен процесс фазообразования непосредственно в ходе окисления модифицированного порошка АСД-4. На основе литературных данных и анализа результатов проведенных исследований предложен механизм влияния V_2O_5 на окисление АСД-4.

Ключевые слова: порошкообразный алюминий, ванадийсодержащие гидрогели, активация окисления, полнота окисления, in-situ исследование структурного превращения.

DOI 10.15372/FGV20150508

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий по своим энергетическим параметрам, стоимости и доступности является одним из наиболее перспективных металлических горючих для энергетических конденсированных систем различного назначения. Однако высокие защитные свойства оксидной пленки на поверхности алюминия и низкая температура плавления металла не позволяют полностью реализовать его потенциальные возможности. В связи с этим продолжают поиски путей и разработка методов модификации дисперсного алюминия с целью активации его окисления [1]. Наиболее распространенными считаются следующие методы: получение высокодисперсных порошков, в том числе наноразмерных [2–5]; защита и активация дисперсного алюминия с применением органических модификаторов, включая тефломирование [4, 6–9]; активация путем легирования алюминия активными металлами или использования смесей металлов [6, 10–16]; капсулирование частиц порошка алюминия *d*-металлами, позволяющее снизить агломерацию [17, 18]; введение добавок оксидантов (WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , Ta_2O_5 , In_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , CuO), являющихся сильными окислителями, направляющими реакцию на поверхности по термитному типу [9, 13, 19–

27]; добавка низкоплавких поливанадатов щелочных металлов и оксидной ванадиевой бронзы $Na_2V_{12}O_{30}$, которые рассматриваются как эффективные переносчики кислорода через барьерный слой оксида и катализаторы окисления Al [28].

Для увеличения энергетической эффективности алюминия предложен способ активации порошка типа АСД путем пропитки оксидного слоя на его поверхности гидрогелем V_2O_5 [29]. Разработанный способ позволил сместить начало активного взаимодействия в низкотемпературную область, повысить скорость и полноту окисления микроразмерных частиц алюминия при взаимодействии с кислородом воздуха.

Настоящая работа посвящена исследованию термокинетических закономерностей процесса окисления модифицированного порошка АСД-4 и выяснению механизмов влияния оксида ванадия (V) на кинетику его окисления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В эксперименте использовали порошок алюминия марки АСД-4, полученный методом распыления расплавленного металла азотом. Удельная поверхность порошка 0.4 ± 0.04 м²/г, содержание активного металла 98.7 ± 0.5 %, форма частиц практически сферическая. Методика нанесения активатора на поверхность частиц сводилась к пропитке порошка метал-

ла гидрогелем V_2O_5 . Концентрацию ванадия регулировали упариванием гидрогеля, а содержанием ванадия в порошке управляли за счет повторений операции пропитки. При однократной пропитке получены образцы с содержанием ванадия $0.5 \div 0.8$ %. Подробно методика получения геля номинального состава $V_2O_5 \cdot nH_2O$ и нанесения покрытий описана в [29].

Анализ методом термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на термоанализаторе NETZSCH STA 409 PC/PE, образцы одинаковой исходной массы 15 мг помещали в тонкостенные корундовые тигли тарельчатого типа и нагревали в воздухе со скоростью 10 °С/мин. Рентгенофазовый анализ осуществляли с помощью рентгеновского порошкового автодифрактометра STADI P (STOE, Германия) в $Cu K_{\alpha 1}$ -излучении при использовании библиотеки рентгеноструктурных данных РФС-2 (Release 2009). ИК-спектры регистрировали ИК-фурье-спектрометром Tensor 27 в частотном диапазоне $4000 \div 400$ cm^{-1} при таблетировании порошков с KBr. На приборе JSM-6390LA (JEOL, США) методом сканирующей электронной микроскопии определяли форму и размер частиц порошков, а также содержание ванадия в исследуемых образцах (методом атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивно связанной плазмой JY-48 и локально — методом IDX). Удельную поверхность оценивали путем низкотемпературной сорбции азота методом БЭТ на автоматическом анализаторе TriStar 3000 (Micromeritics, США).

Особенности химического взаимодействия при окислении на воздухе исходного порошка алюминия и модифицированного гидрогелем $V_2O_5 \cdot nH_2O$ изучали рентгенодифракционным методом с использованием синхротронного излучения от накопителя ВЭПП-3 на станции 4-го канала СИ [30]. Монохроматическое излучение ($\lambda = 0.368$ Å) проходило сквозь тонкий слой образца, а дифракционная картина регистрировалась плоским двумерным детектором, представляющим собой систему напоминающих экранов Mag345 фирмы «Magreasech». Образец порошка, устанавливаемый в отверстие держателя из оксида алюминия, нагревался со скоростью 10 °С/мин до температуры 1100 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным элементного анализа со-

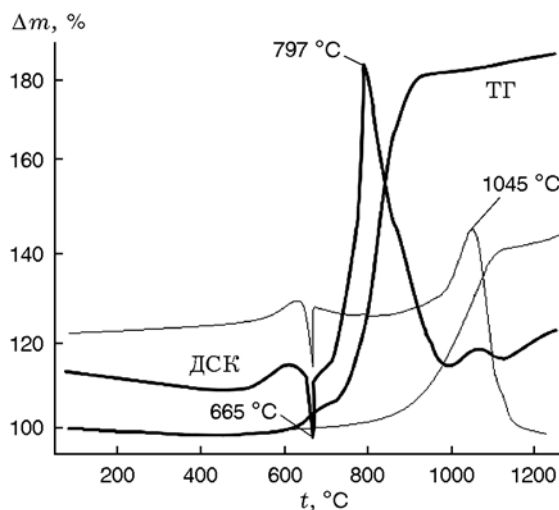


Рис. 1. Кривые ТГ и ДСК алюминия исходного (тонкая линия) и модифицированного гидрогелем V_2O_5 (толстая линия)

держание ванадия в образце, полученном пропиткой порошка АСД-4 ванадийсодержащим гидрогелем с последующим просушиванием, составляет 0.78 ± 0.08 % (по массе). На его дифрактограмме присутствуют линии, принадлежащие исключительно металлическому алюминию, что согласуется с рентгеноаморфным состоянием ксерогеля, образующегося вследствие частичной дегидратации гидрогеля на стадии просушивания [31]. Присутствие ванадия в виде ксерогеля подтверждается наличием на ИК-спектре образца полос с максимумами поглощения в диапазонах $1010 \div 1005$, $770 \div 750$ и $510 \div 505$ cm^{-1} , отвечающих частотам колебаний связей $V-O$ в структуре полимерной фазы ксерогеля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ [31, 32]. На присутствие воды также указывает незначительная убыль массы образца при температуре ниже 400 °С (рис. 1). Из этого ясно, что полученный образец представляет собой систему, в которой образовавшийся после просушивания ксерогель зафиксирован на реальной поверхности покрытых оксидным слоем частиц алюминия. Известно, что ксерогели $V_2O_5 \cdot nH_2O$, полученные дегидратацией соответствующих гелей, имеют квазидвумерную слоистую структуру, позволяющую интеркалировать в межслоевое пространство молекулы воды и различных органических соединений, катионы металлов [32–34], а также эффективно пропитывать высокодисперсные материалы, в том числе металлы, и формировать на их поверхности

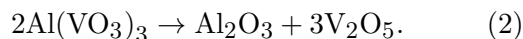
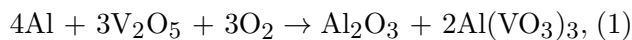
сти устойчивые пленки. Слоистая структура ксерогеля обуславливает увеличение удельной поверхности модифицированного порошка алюминия более чем в два раза ($0.873 \pm 0.009 \text{ м}^2/\text{г}$) и значительное повышение его сыпучести по сравнению с исходным материалом.

По данным термогравиметрического анализа и ДСК (см. рис. 1) участку активного окисления исходного порошка АСД-4 при нагревании в воздухе соответствует пик экзотермического эффекта при температуре $1045 \text{ }^\circ\text{C}$, степень превращения при $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет 45.9 %. Модифицированный путем пропитки ванадийсодержащим гидрогелем порошок начинает заметно взаимодействовать с кислородом воздуха при температуре около $500 \text{ }^\circ\text{C}$, т. е. ниже точек плавления Al ($660 \text{ }^\circ\text{C}$) и V_2O_5 ($678 \text{ }^\circ\text{C}$, получена по кривой ДСК $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). В целом процесс смещается в низкотемпературную область: температура максимума скорости тепловыделения (ДСК) модифицированного порошка АСД-4 составляет $797 \text{ }^\circ\text{C}$, что почти на $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ниже, чем у исходного порошка ($1045 \text{ }^\circ\text{C}$), степень превращения модифицированного порошка при температуре $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ превышает 90 %, а степень превращения исходного образца при той же температуре достигает лишь 45.9 %.

Анализируя данные термоаналитических исследований, можно сделать вывод, что пропитка микроразмерного порошка марки АСД-4 ванадийсодержащим гелем благоприятно влияет на его окисление при нагревании в воздушной среде. При температуре выше точки плавления алюминия наблюдается сильный экзотермический эффект с максимумом при $797 \text{ }^\circ\text{C}$, а степень превращения в ходе этого процесса достигает 80 %, что значительно больше, чем для исходного порошка алюминия ($\approx 5 \text{ } \%$), как показано на рис. 1. Эффективность влияния добавок V_2O_5 и поливанадатов щелочных элементов на окисление алюминия кислородом воздуха описана ранее в [19, 28]. Известны также примеры использования V_2O_5 в качестве компонента термитных смесей [15, 23, 35]. Однако на данный момент в литературе отсутствуют достоверная информация и единое мнение о механизме активирующего влияния добавок соединений ванадия.

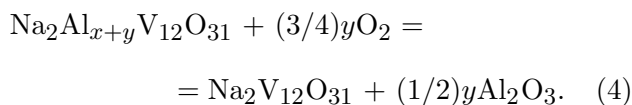
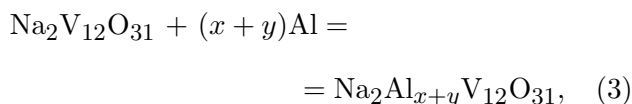
Так, авторы [19] считают, что расплав V_2O_5 при контакте с частицами алюминия способен за счет капиллярных сил проникать непосредственно к границе раздела фаз ме-

талл — оксид, где возможны следующие реакции, обеспечивающие непрерывность его участия в окислительном процессе:



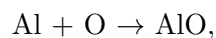
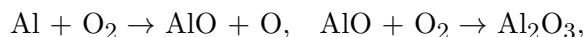
Оксид ванадия (V), регенерированный по реакции (2), вновь вступает во взаимодействие с алюминием. Следует отметить, что реакции (1), (2) являются умозрительными, поскольку в работе [19] отсутствует их экспериментальное подтверждение для реальных условий протекания активированных процессов. Кроме того, в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_5$ образуется единственное соединение состава AlVO_4 , плавящееся incongruently при $740 \text{ }^\circ\text{C}$ согласно перитектической реакции $\text{AlVO}_4 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{L}$ (L — расплав, насыщенный ванадием) [36].

В работе [28] высказано мнение, что при взаимодействии компонентов смесей $\text{Al} + \text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Al} + \text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31}$ наиболее вероятно образование оксидных ванадиевых бронз $\text{Al}_x\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{Al}_7\text{V}_{17}\text{O}_{30}$. Для системы $\text{Al} + \text{Na}_2\text{V}_{12}\text{O}_{31}$ на границе раздела фаз предполагаются следующие реакции:



Механизм ускоряющего действия поливанадатов щелочных металлов на кинетику окисления алюминия рассматривается как каталитический, при котором образуется неустойчивый жидкий промежуточный комплекс состава $\text{Na}_2\text{Al}_{x+y}\text{V}_{12}\text{O}_{31}$, химическая природа алюминия в котором не ясна.

Подробно механизм взаимодействия компонентов термитной смеси состава 33 % Al + 67 % V_2O_5 в среде аргона и в воздухе исследован в работе [37]. На основании полученных данных горение порошка алюминия в контакте с оксидом ванадия (V) представляет собой двухволновый процесс: первая волна —



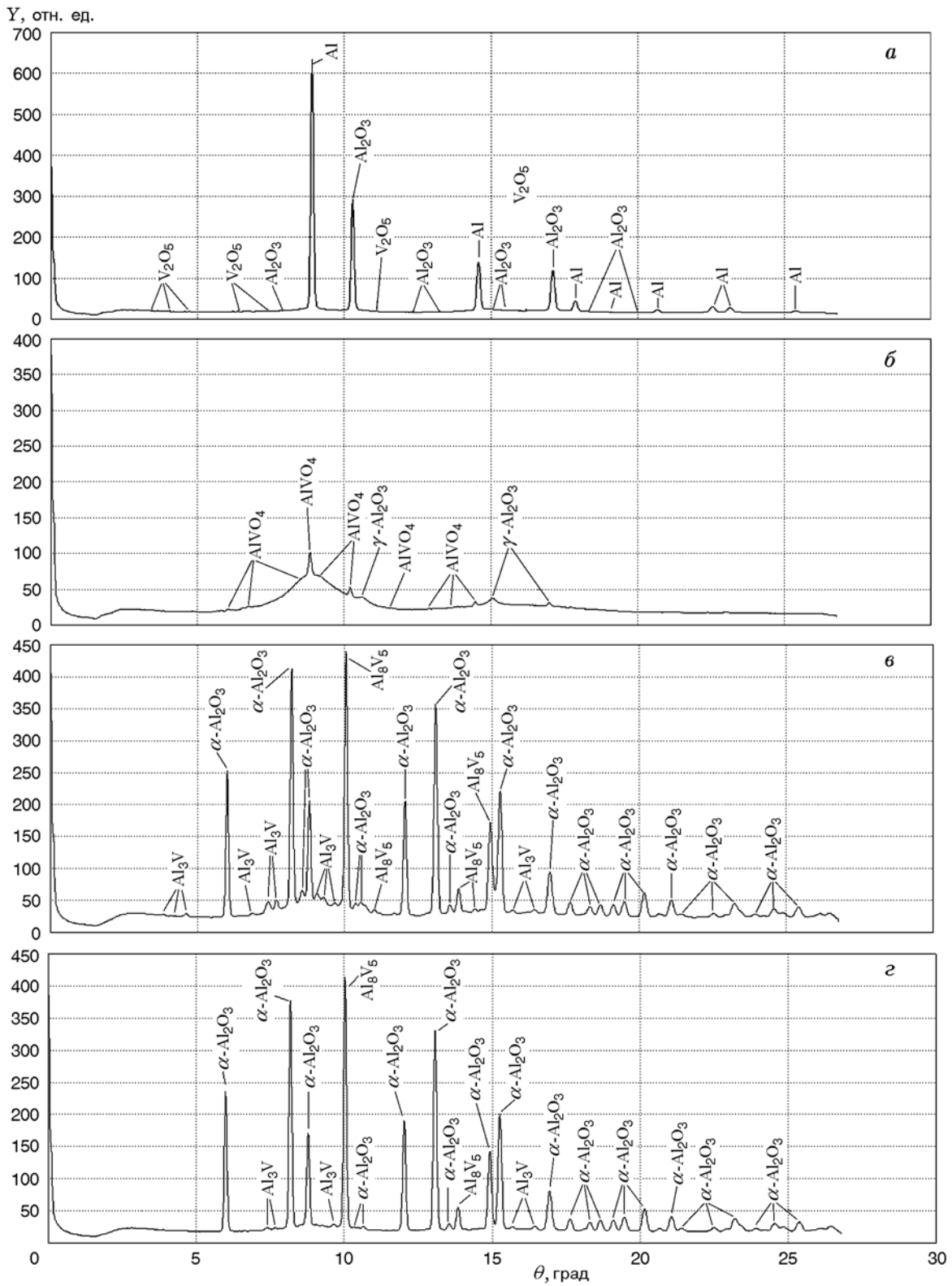
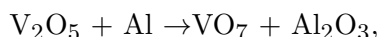
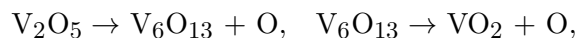
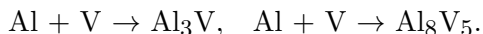
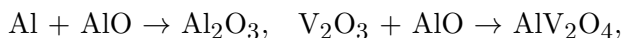
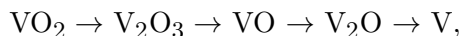


Рис. 2. Дифрактограммы алюминия, модифицированного гидрогелем V_2O_5 , при температуре 500 (*a*), 650 (*б*), 900 (*в*), 1100 °C (*г*)



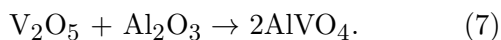
вторая волна —



Как видно, каждая волна горения является сложным многостадийным процессом, включающим в себя образование большого числа соединений, в том числе интерметаллидов Al_3V и Al_8V_5 . Однако фундаментом этого механизма во всех случаях служит, на наш взгляд, способность ванадия менять степень окисления, т. е. быть эффективным переносчиком кислорода. Упрощенная модель переноса кислорода от среды к металлу может быть представлена следующими гипотетическими реакциями:



Реакция (5) лежит в основе известного термитного процесса с использованием оксида ванадия (V) в качестве окислителя [15, 23, 35]. На наш взгляд, низкотемпературная активация окисления Al, вызванная добавками ванадийсодержащих гелей, связана с разрушением оксидной пленки, покрывающей зёрна металла, например, согласно реакции



Результаты дифракционного исследования с использованием синхротронного излучения при нагреве образца модифицированного порошка АСД-4 до 650 °С показали, что на начальной стадии окислительного процесса фазовый состав представлен Al, Al_2O_3 и V_2O_5 (рис. 2,а). Выше этой температуры, т. е. после перехода алюминия и модификатора V_2O_5 в жидкое состояние (рис. 2,б), на дифракционных спектрах появляются линии $AlVO_4$ при одновременном исчезновении линий, соответствующих всем кристаллическим формам оксидов металлов (Al_2O_3 , V_2O_5). Дальнейший рост температуры приводит к появлению на дифрактограмме интенсивных максимумов, соответствующих оксиду алюминия ($\alpha-Al_2O_3$), и

слабых рефлексов, обусловленных образованием интерметаллидов Al_3V и Al_8V_5 (рис. 2,в), присутствующих на фазовой диаграмме системы Al—V [38]. На дифрактограммах образцов, снятых при максимально возможной температуре в условиях эксперимента 1 100 °С, интенсивность линий, принадлежащих металлическим фазам, заметно снижается, исчезает гало от жидкой фазы (рис. 2,г). Полученные результаты согласуются с приведенными выше данными [37] о процессах взаимодействия в термитной системе на основе металлического алюминия и V_2O_5 .

Исходя из анализа полученных экспериментальных и литературных данных, схему механизма воздействия добавок V_2O_5 на окисление порошка АСД-4 можно представить следующим образом. При плавлении жидкий алюминий разрушает оксидную оболочку и вступает в контакт с V_2O_5 , который при температуре ≈ 680 °С также переходит в жидкое состояние и взаимодействует с оксидом алюминия по реакции (7), образуя $AlVO_4$. Одновременно протекающее интенсивное окисление алюминия, сопровождающееся ростом температуры образца, приводит к плавлению $AlVO_4$ [36]. Многообразие практически одновременно протекающих процессов в объеме и на поверхности образца, связанное с поливалентностью ванадия, способствует эффективному переносу кислорода в зону реакции, что приводит к интенсивному саморазогреву системы.

ВЫВОДЫ

Впервые в условиях программируемого нагрева в воздухе со скоростью 10 °С/мин до 1 200 °С изучено окисление порошка АСД-4, поверхность которого модифицирована гелем V_2O_5 .

Экспериментально установлено, что пропитка гелем поверхности порошка приводит к смещению активных участков взаимодействия в низкотемпературную область и к значительной активации процесса окисления в области выше температуры плавления Al.

Методом рентгеновской дифракции с использованием источника синхротронного излучения в условиях, аналогичных термоаналитическим исследованиям, получена информация о ходе фазообразования при нагреве в воздушной среде.

Предложен механизм влияния V_2O_5 на процесс окисления АСД-4, основанный на по-

ливалентности ванадия, обеспечивающей эффективный перенос кислорода в зону реакции, и на способности его расплава образовывать AlVO_4 при взаимодействии с поверхностным слоем Al_2O_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко В. Г. Направления модифицирования дисперсного алюминия для энергетических конденсированных систем // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Машиностроение. — 2012. — № 33 (292). — С. 101–106.
2. Pivkina A., Streletskii A., Kolbanov I., Ul'yanova P., Frolov Yu., Butyagin P., Schoonman J. Mechanochemically activated nano-aluminium: oxidation behaviour // J. Mater. Sci. — 2004. — V. 39. — P. 5451–5453.
3. Streletskii A. N., Kolbanov I. V., Borunova A. B., Butyagin P. Yu. Mechanochemically activated aluminium: preparation, structure, and chemical properties // J. Mater. Sci. — 2004. — V. 39. — P. 5175–5179.
4. Стрелецкий А. Н., Долгобородов А. Ю., Колбанов И. В., Махов М. Н., Ломаева С. Ф., Борунова А. Б., Фортов В. Е. Структура механически активированных высокоэнергетических нанокомпозитов Al + политетрафторэтилен // Коллоид. журн. — 2009. — Т. 71. — С. 835–843.
5. Федоров С. Г., Гусейнов Ш. Л., Стороженко П. А. Нанодисперсные порошки металлов в энергетических конденсированных системах // Рос. нанотехнологии. — 2010. — Т. 5. — С. 27–39.
6. Jones D. E. G., Turcotte R., Fouchard R. C., Kwok Q. S. M., Turcotte A.-M., Abdel-Qader Z. Hazard characterization of aluminum nanopowder compositions // Propel., Explos., Pyrotech. — 2003. — V. 28. — P. 120–131.
7. Watson K. W., Pantoya M. L., Levitas V. I. Fast reactions with nano- and micrometer aluminum: a study on oxidation versus fluorination // Combust. Flame. — 2008. — V. 155. — P. 619–634.
8. Walley S. M., Proud W. G. Particle size effect on strength, failure, and shock behavior in polytetrafluoroethylene-Al-W granular composite materials // J. Appl. Phys. — 2008. — V. 104. — 103903.
9. Martirosyan K. S. Nanoenergetic gas-generators: principles and applications // J. Mater. Chem. — 2011. — V. 21. — P. 9400–9405.
10. Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Чураев А. В., Павловец Г. Я. Перспектива применения редкоземельных элементов для ускорения окисления порошкообразного алюминия // Хим. физика. — 2005. — Т. 24, № 6. — С. 1–4.
11. Pivkina A., Ivanov D., Frolov Yu., Mudgetsova S., Nickolskaya A., Schoonman J. Plasma synthesized nano-aluminum powders: structure, thermal properties and combustion behavior // J. Therm. Anal. Calorimetry. — 2006. — V. 86. — P. 733–738.
12. Gangopadhyay S., Apperson S., Gangopadhyay K., Bezmelnitsyn A., Thiruvengathan R., Kraus M., Shende R., Hossain M., Subramanian S., Bhattachacharya S., Gao Y. Shock Wave and Power Generation Using on-Chip Nanoenergetic Material: US Pat. N 20090152873 A1. — Publ. 18.06.2009.
13. Zeuner S., Hofmann A., Schropp A., Rodig K.-H. Guanidine-thermite igniter composition for use in gas generators: US Pat. N 6,599,380 B2. — Pub. 29.07.2003.
14. Gan Y., Qiao L. Combustion characteristics of fuel droplets with addition of nano and micron-sized aluminum particles // Combust. Flame. — 2011. — V. 158. — P. 354–368.
15. Yen N. H., Wang L. Y. Reactive metals in explosives // Propel., Explos., Pyrotech. — 2012. — V. 37. — P. 143–155.
16. Aly Y., Schoenitz M., Dreizin E. L. Ignition and combustion of mechanically alloyed Al–Mg powders with customized particle sizes // Combust. Flame. — 2013. — V. 160. — P. 835–842.
17. Hahma A., Gany A., Polovuori K. Combustion of activated aluminum // Combust. Flame. — 2006. — V. 145. — P. 464–480.
18. Thiruvengadathan R., Bezmelnitsyn A., Apperson S., Staley C., Redner P., Balas W., Nicolich S., Kapoor D., Gangopadhyay K., Gangopadhyay S. Combustion characteristics of novel hybrid nanoenergetic formulations // Combust. Flame. — 2011. — V. 158. — P. 964.
19. Ромоданова Л. Д., Похил П. Ф., Каданер Э. С. О механизме действия добавки V_2O_5 на скорость горения составов на основе перхлората аммония и металлических горючих // Физика горения и взрыва. — 1968. — Т. 3, № 3. — С. 330–333.
20. Puszynski J. A., Bulian C. J., Swiatkiewicz J. J. Processing and ignition characteristics of aluminum-bismuth trioxide nanothermite system // J. Propul. Power. — 2007. — V. 23. — P. 698–706.
21. Shende R., Subramanian S., Hasan S., Apperson S., Thiruvengadathan R., Gangopadhyay K., Gangopadhyay S. Nanoenergetic composites of CuO nanorods, nanowires, and Al-nanoparticles // Propel., Explos., Pyrotech. — 2008. — V. 33. — P. 122–130.
22. Piercey D. G., Klapotke T. M. Nanoscale aluminum — metal oxide (thermite) reactions for application in energetic materials // Centr. Eur. J. Energ. Mater. — 2010. — V. 7. — P. 115–129.

23. Woo K. D., Kim J. H., Kwon E. P., Moon M. S., Lee H. B., Sato T., Liu Z. Fabrication of Al matrix composite reinforced with submicrometer-sized Al_2O_3 particles formed by combustion reaction between HEMM Al and V_2O_5 composite particles during sintering // *Met. Mater. Intern.* — 2010. — V. 16. — P. 213–218.
24. Stamatidis D., Zhu X., Schoenitz M., Dreizin E. L., Redner P. Consolidation and mechanical properties of reactive nanocomposite powders // *Powder Technol.* — 2011. — V. 208. — P. 637–642.
25. Ilunga K., Fabbro O., Yapi L., Focke W. W. The effect of Si— Bi_2O_3 on the Al—CuO thermite // *Powder Technol.* — 2011. — V. 205. — P. 97–102.
26. Yeh C. L., Wang H. J. Formation of Ta—Al intermetallics by combustion synthesis involving Al-based thermite reactions // *J. Alloys and Compounds.* — 2010. — V. 491. — P. 153–158.
27. Poda A. R., Moser R. D., Cuddy M. F., Doorenbos Z., Lafferty B. J., Weiss C. A., Harmon A., Chappell M. A., Steevens J. A. Nano-aluminum thermite formulations: characterizing the fate properties of a nanotechnology during use // *J. Nanomater. Mol. Nanotechnol.* — 2013. — V. 2. — 100105.
28. Шевченко В. Г., Волков В. Л., Кононенко В. И., Захарова Г. С., Чупова И. А. Влияние поливанадатов натрия и калия на процесс окисления порошка алюминия // *Физика горения и взрыва.* — 1996. — Т. 32, № 4. — С. 91–94.
29. Шевченко В. Г., Еселевич Д. А., Кононова А. В., Красильников В. Н. Способ активации порошка алюминия: пат. РФ № 2509790. — Оpubл. 20.03.2014, бюл. № 8.
30. Ancharov A. I., Manakov A. Yu., Mezentssev N. A., Tolochko V. P., Sheromov M. A., Tsukanov V. M. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storagering // *Nucl. Inst. Meth. A.* — 2001. — V. 470, N 1-2. — P. 80–83.
31. Avansi W., Ribeiro C., Leite E. R., Mastelaro V. R. Vanadium pentoxide nanostructures: an effective control of morphology and crystal structure in hydrothermal conditions // *Crystal Growth Design.* — 2009. — V. 9. — P. 3626–3631.
32. Волков В. Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987.
33. Zhao J., Wang G., Li X., Li C. Intercalation of conducting poly(*N*-propane sulfonic acid aniline) in V_2O_5 xerogel // *J. Appl. Polymer Sci.* — 2007. — V. 103. — P. 2569–2574.
34. Lee C.-Y., Marschilok A. C., Subramanian A., Takeuchi K. J., Takeuchi E. S. Synthesis and characterization of sodium vanadium oxide gels: the effects of water (*n*) and sodium (*x*) content on the electrochemistry of $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2011. — V. 13. — P. 18047–18054.
35. Kumar S., Krishnamurthy N. Synthesis of V—Ti—Cr alloys by aluminothermy co-reduction of its oxides // *Proc. Appl. Ceram.* — 2011. — V. 5. — P. 181–186.
36. Dabrowska G., Tabero P., Kurzawa M. Phase relations in the Al_2O_3 — V_2O_5 — MoO_3 system in the solid state. The crystal structure of AlVO_4 // *J. Phase Equilibria and Diffusion.* — 2009. — V. 30, N 3. — P. 220–229.
37. Шарипова Н. С., Ксандопуло Г. И. Фазовые и структурные превращения и механизм развития СВС при горении смеси V_2O_5 —Al // *Физика горения и взрыва.* — 1997. — Т. 33, № 6. — P. 36–47.
38. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник, в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — Т. 1.

Поступила в редакцию 10/V 2014 г.,
в окончательном варианте — 20/VI 2014 г.