

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 546.62:669.094.3:548.73

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛА,  
ПОЛУЧЕННОГО ПРЕССОВАНИЕМ И СПЕКАНИЕМ ПОРОШКА Al,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

© 2022 г. В. Г. Шевченко<sup>1</sup>, \*, В. Н. Красильников<sup>1</sup>, Д. А. Еселевич<sup>1</sup>, А. В. Конюкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 18.01.2021 г.

После доработки 20.09.2021 г.

Принята к публикации 29.09.2021 г.

Методами рентгеновского анализа и электронной микроскопии изучены фазовый состав и морфология синтезированного материала на основе порошка алюминия, модифицированного различной концентрацией V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (3, 5, 10 мас. %), компактированного в виде таблеток и спеченного при температурах 820 и 900°C в среде He и воздуха. Показано, что фазовые составляющие равномерно распределяются в плоскости шлифа, а их соотношение определяется температурой и временем отжига таблеток. Установлено, что за счет активизации процессов на поверхности модифицированных частиц порошка алюминия появляется возможность управления свойствами межфазных границ в окислительной и инертной средах.

*Ключевые слова:* алюминиевый порошок, модификация, пентоксид ванадия, фазовый анализ, морфология, микроструктура, композиты

DOI: 10.31857/S0044185622010181

## ВВЕДЕНИЕ

Интерес к сплавам системы Al–V, обладающим легкой металлической матрицей и высоким модулем упругости [1], появился еще в первой половине двадцатого века и не ослабевает в настоящее время, что вызвано перспективами их коммерческого применения при производстве изделий для военной и аэрокосмической техники [2], а также биоматериалов с высокими механическими характеристиками [3, 4]. Развитие передовых отраслей промышленности невозможно без создания современных материалов, особенно композитов, необходимых для производства деталей с легким весом и гибкостью, высокой прочностью и стойкостью к истиранию. Поэтому большое значение приобретает создание металломатричных композитов [5] для автомобилестроения, железнодорожного транспорта, космической и авиационной индустрии [6]. Кроме того, сплавы Al–V являются наиболее важными лигатурами, которые широко используются для производства как жаропрочных, так и некоторых специальных сплавов [7, 8]. Добавление ванадия и алюминия позволяет значительно повысить механические свойства титановых сплавов: износостойкость, сопротивление к усталости, коррозионную и термическую стойкость, улучшает процесс холодной обработки сплавов [8, 9]. Однако очень большая

разница в температурах плавления компонентов системы Al–V (Al – 660°C и V – 1910°C) приводит к трудностям прямого синтеза сплавов даже при использовании современных методов термической обработки. В связи с этим в последние годы большое внимание уделяется созданию альтернативных методов получения Al–V сплавов и композитных материалов, среди которых особое место занимают методы, основанные на алюминотермическом восстановлении ванадия при нагревании смесей алюминия и пентоксида ванадия [6, 7, 10]. Не смотря на очевидную эффективность и универсальность в производстве алюминий-ванадиевых сплавов, эти методы имеют общий недостаток, заключающийся в необходимости использования высокоэнергетических методов физического воздействия, например, высокоэнергетического размола для гомогенизации компонентов системы Al–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [7, 9–11]. Использование этих методов сопряжено с вероятностью загрязнения материала нежелательными примесями, а также необходимостью строгой корректировки режима смешения реагентов из-за возможности их самовозгорания при механическом воздействии [8, 10].

Нами [12] разработан способ модифицирования алюминиевых порошков пентоксидом ванадия, позволяющий обеспечить непосредствен-

ный контакт  $V_2O_5$  с поверхностью частиц Al без изменения их первоначальной формы и внесения нежелательных примесей, неизбежных при использовании смесителей и атриторов. Пентоксид ванадия добавляется к порошку алюминия в виде гидрогеля  $V_2O_5 \cdot nH_2O$ , обладающего высокой покрывающей способностью по отношению к поверхностям оксидов и металлов [13, 14]. Полнота сгорания модифицированного порошка достигается за счет смешения компонентов системы Al– $V_2O_5$  на молекулярном уровне.

Разработанный способ был предложен нами с целью активации окисления порошков алюминия, как компонентов металлических горючих в энергетических конденсированных системах [13, 15–17]. Регулируя концентрацию  $V_2O_5$  в геле, можно получать дисперсные системы с различным количеством пентоксида ванадия, как и других оксидов переходных металлов [18]. В этой связи представляет интерес использование разработанного подхода не только для управления реакционной активностью горючих на основе порошкообразного алюминия, но и для синтеза алюминий-ванадиевых сплавов и композиционных материалов.

Основная цель настоящей работы заключается в оценке возможностей применения модифицирования частиц алюминия гидрогелями пентоксида ванадия для получения композиционных материалов. В качестве модификатора был использован концентрированный гель, содержащий 5.5–6.0 мас. %  $V_2O_5$ . В рамках общей задачи работы было предпринято исследование влияния концентрации  $V_2O_5$  и условий термообработки на морфологию и фазовый состав спеченного материала.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез модификатора осуществляли согласно следующей методике. Берут 10 г пентоксида ванадия квалификации “ч. д. а.” и сплавляют в платиновом тигле при температуре  $750^\circ\text{C}$ , образовавшийся гомогенный расплав выливают в фарфоровую кружку емкостью 1000 мл с дистиллированной водой (900 мл) при интенсивном перемешивании. Полученный коллоидный раствор с концентрацией ванадия около 6.5 г/л выпаривают до образования геля с содержанием пентоксида ванадия 5.5–6 мас. %, который используют далее в качестве модификатора. Смешение исходного порошка алюминия с модификатором при заданной концентрации оксида ванадия (V) проводили в фарфоровой ступе, полученную массу просушивали при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, затем нагревали при  $350^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч для полного обезвоживания материала, которое лимитировано дегидратацией  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  [19]. Типично, для

получения модифицированного порошка, содержащего 5.0 мас. %  $V_2O_5$ , 9.5 г порошка алюминия марки АСД-4 в фарфоровой ступе смешивали с 8.4 г геля номинального состава  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  с содержанием пентоксида ванадия 5.96 мас. %. Полученную смесь просушивали при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 1 ч при перемешивании и окончательно нагревали при  $350^\circ\text{C}$  в течение 0.5 ч. Точка эффективного горения полученного образца на воздухе составляет  $776^\circ\text{C}$ , что на  $265^\circ\text{C}$  ниже значения данного параметра для немодифицированного порошка АСД-4 (рис. 1). Затем порошки запрессовывались в таблетки диаметром 10 мм (0.7 г порошка) при давлении прессования 3.92 МПа (40 кг/см<sup>2</sup>). На всех таблетках получали зеркальную плоскую поверхность. Согласно описанной выше схеме были получены компактированные образцы с содержанием 3, 5 и 10 мас. %  $V_2O_5$ .

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) с использованием картотеки Powder Diffraction File YCPDSDICDD (PDF2). Морфологию поверхности синтезированного материала изучали на растровом микроскопе YEOL JSM-6390LA, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX). Плотность и объем образцов определялась на гелиевом пикнометре AccuPyc II 340.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты рентгеновского полнопрофильного анализа методом Ритвельда [20] компактированных порошков (таблеток) после отжига в течении одного часа в He при температуре  $820^\circ\text{C}$ . Анализу подверглись реальные (внешние) поверхности таблеток после отжига и внутренние сечения с глубины 0.5–0.7 мм, подвергнутые шлифовке и полировке.

Из табл. 1 следует, что после спекания в He с торцевой (внешней) поверхности таблетки наблюдается снижение содержания металлического алюминия при увеличении концентрации пентоксида ванадия. Одновременно происходит образование оксидов алюминия обеих модификаций ( $\gamma$ - и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), суммарная концентрация которых растет с ростом концентрации  $V_2O_5$ . Наряду с этим, формируются интерметаллиды состава  $\text{Al}_3\text{V}$ ,  $\text{Al}_{10}\text{V}$ , соответствующие области диаграммы Al–V, богатой алюминием [21]. По мере увеличения содержания  $V_2O_5$  падает концентрация интерметаллидов, но растет количество фазы  $V_2O_3$  от 0.8 до 4 мас. % при добавке модификатора 10 мас. %.

Одной из важных характеристик композиционных материалов является их удельный вес (плотность), поскольку масса конструкции, в сочетании с прочностными характеристиками ма-

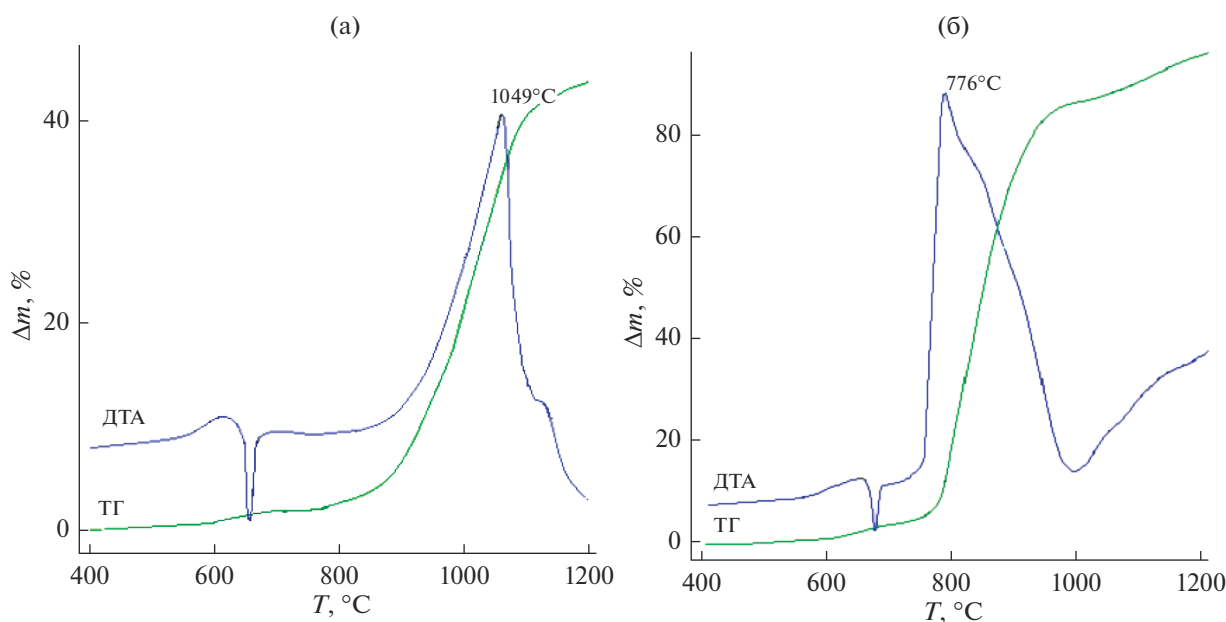


Рис. 1. Кривые ДТА и ТГ исходного порошка АСД-4 (а) и того же порошка с добавлением 5 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  (б), полученные при нагревании на воздухе.

териала, зачастую определяют возможность и перспективность его использования.

В табл. 2 приведены значения объема и плотности некоторых из полученных образцов при различных условиях синтеза: содержание  $\text{V}_2\text{O}_5$  (3–5–10 мас. %), среда ( $\text{O}_2$ , He), продолжительность спекания (1–2 ч), температура  $820^\circ\text{C}$ .

Из табл. 2 следует, что с увеличением продолжительности спекания таблеток в He возрастает их плотность, что связано с изменением соотношения фазовых составляющих в материале (см. табл. 1 и последующий текст). При синтезе в воздушной среде ( $\text{O}_2$ ) плотность меняется в меньшей

мере (образец Al–3%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Из справочных данных [22] только плотность  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $3.362 \text{ г/см}^3$ ) уступает плотности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $3.96 \text{ г/см}^3$ ). Остальные фазы в композите имеют плотности выше плотности Al ( $2.699 \text{ г/см}^3$ ) и плотности его оксида. Максимальное увеличение плотности полученных материалов не превышает 7.5%.

Результаты рентгеновского фазового анализа после шлифовки и полировки показали, что в аналогичных условиях отжига в инертной среде, как и в первом случае, падает концентрация металлического алюминия. Но в этом случае фиксируется лишь  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а по мере увеличения кон-

Таблица 1. Результаты фазового анализа образцов, спеченных в He при температуре  $820^\circ\text{C}$

Характер поверхности, время отжига (час)	Содержание $\text{V}_2\text{O}_5$ в исходных образцах, мас. %		
	3	5	10
	фазовый состав образцов после отжига, мас. %		
До полировки, 1 ч	Al – 98.3	Al – 86.3	Al – 79.8
	$\text{Al}_2\text{O}_3$ – 0.0	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 1.7	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 1.7
	$\text{Al}_3\text{V}$ – 0.7	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 9.3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 14.3
	$\text{Al}_{10}\text{V}$ – 0.2	$\text{Al}_3\text{V}$ – 0.4	$\text{Al}_3\text{V}$ – 0.2
	$\text{V}_2\text{O}_3$ – 0.8	$\text{V}_2\text{O}_3$ – 2.3	$\text{V}_2\text{O}_3$ – 4.0
После полировки, 1 ч	Al – 91.2	Al – 88.6	Al – 84.8
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 7.7	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 10.1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 12.9
	$\text{Al}_3\text{V}$ – 0.5	$\text{Al}_3\text{V}$ – 0.4	$\text{VO}_{1.15}$ – 2.3
	$\text{V}_2\text{O}_3$ – 0.6	$\text{V}_2\text{O}_3$ – 0.9	

**Таблица 2.** Объем и плотность изученных образцов

Образец и условия синтеза	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Объем, см <sup>3</sup>
Al–3% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , He, 1 ч	2.7969	0.2342
Al–3% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , He, 2 ч	2.8486	0.2960
Al–3% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , O <sub>2</sub> , 1 ч	2.7909	0.3989
Al–5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , He, 1 ч	2.8008	0.2927
Al–5% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , He, 2 ч	2.8899	0.2819
Al–10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , He, 1 ч	2.7769	0.2532
Al–10% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , He, 2 ч	2.9360	0.2653

центрации V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, после отжига, падает содержание интерметаллида. При 10% пентоксида интерметаллические фазы отсутствуют, но фиксируется оксид VO<sub>1.15</sub> (2.3%).

Из полученных результатов следует, что отжиг образцов в атмосфере He сопровождается появлением интерметаллических и оксидных фаз. Причиной их появления является термитная реакция:



в ходе которой выделяется большое количество теплоты (915.6 кДж/моль) [23]. Свой вклад в процесс формирования структуры и свойств конечных продуктов отжига образцов вносит взаимодействие оксидов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в результате которого появляется оксидная фаза AlVO<sub>4</sub> [23], а также образование в процессе нагрева печи и теплоты реакции (1) атомарного V и его взаимодействие с алюминием, в результате которого образуются интерметаллические соединения Al–V определенного состава.

В процессе нагрева V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> теряет часть кислорода, образуя оксидные фазы, в которых ванадий находится в более низких степенях окисления (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и VO<sub>1.15</sub>). Количество этих фаз, при повышении содержания V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в исходных порошках, увеличивается. Одновременно происходит снижение содержания интерметаллидов. По-видимому, в течении часовой выдержки процесс разложения оксидов ванадия не происходит до конца.

Результаты двухчасовой выдержки в He при температуре 820°C показали снижение количества металлического алюминия, увеличение концентрации оксида алюминия и интерметаллида. Так, в образце, содержащем 5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, после выдержки в He в течении двух часов количество Al составляет 75.4%, суммарное содержание γ- и

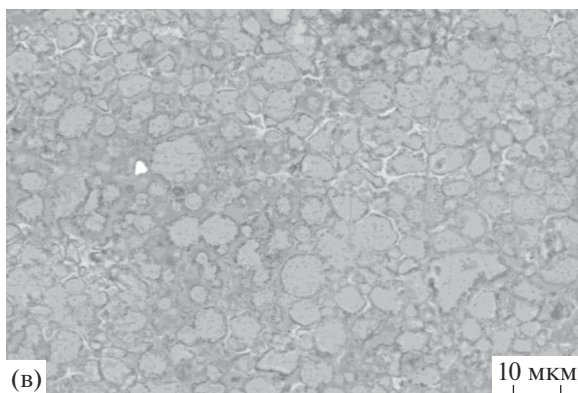
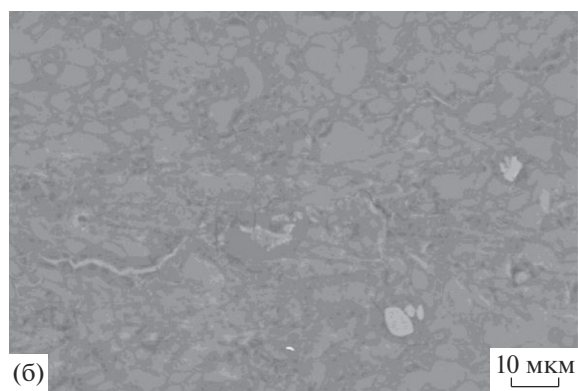
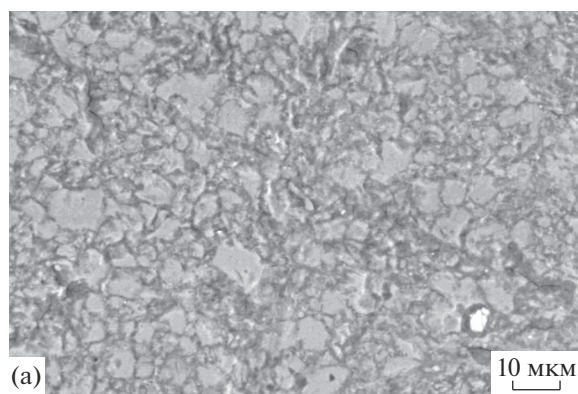
α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 22.5%, Al<sub>3</sub>V – 2.1%, а оксидные фазы на основе V отсутствуют.

Таким образом, исходя из результатов рентгеновского фазового анализа, после отжига при 820°C основными фазами являются оксиды алюминия γ- и α-модификации Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, металлический алюминий, интерметаллические фазы системы Al–V и оксиды ванадия с более низкой валентностью (V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, VO<sub>1.15</sub>). Соотношение этих фаз определяется температурой и временем отжига таблеток.

Дополнительная информация о процессах, протекающих в ходе высокотемпературного отжига таблеток с различным содержанием модификатора, была получена при анализе микроструктуры спеченных материалов. На рис. 2 представлены изображения поверхности шлифов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, после часового спекания таблеток в среде He.

Из рис. 2 следует, что с увеличением концентрации V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> меняется не только форма частиц, но и контраст в изображениях структурных элементов, связанный с увеличением концентрации оксидов алюминия, образующихся в процессе термитного взаимодействия (уравнение 1). Это связано с зарядкой поверхности при снижении стока электронов с диэлектрической поверхности оксидных фаз. Морфологический анализ, с одновременным элементным анализом поверхности шлифов, показал, что наиболее светлые области представляют собой фазу Al<sub>3</sub>V.

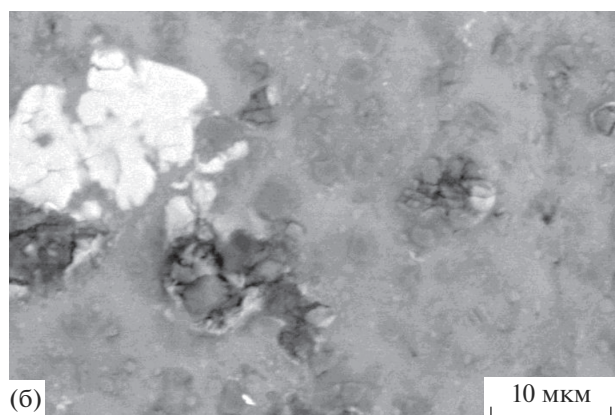
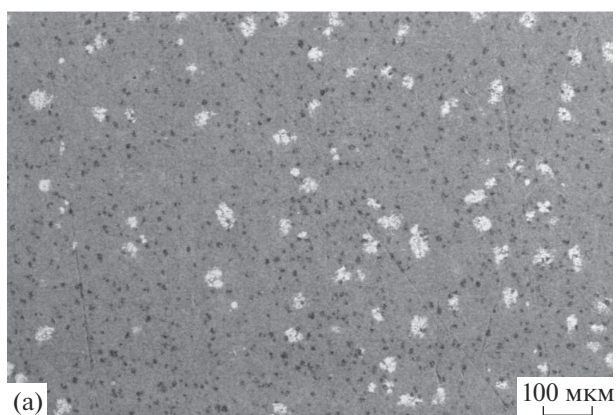
В качестве примера, на рис. 3 представлены изображения поверхности шлифов, полученные методом СЭМ после спекания образцов в инертной атмосфере при температуре 900°C в течение 1 ч. Видно, что фазовые составляющие достаточно равномерно распределены в плоскости шлифа.



**Рис. 2.** Изображения поверхности шлифов материалов, полученные методом СЭМ: (а) Al + 3%  $V_2O_5$ ; (б) Al + 5%  $V_2O_5$ ; (в) Al + 10%  $V_2O_5$ .

Из анализа микроструктуры композита методом EDX следует, что имеется три области (белая, серая и черная), которые соответствуют трем фазам в структуре образца, что согласуется с результатами [14], полученными на образцах, подвергнутых совместному размолу порошков алюминия и  $V_2O_5$ . Темные области соответствуют  $\alpha-Al_2O_3$ , белые – интерметаллиду состава  $Al_3V$ , серые – алюминиевая матрица с мелкодисперсными включениями оксидов.

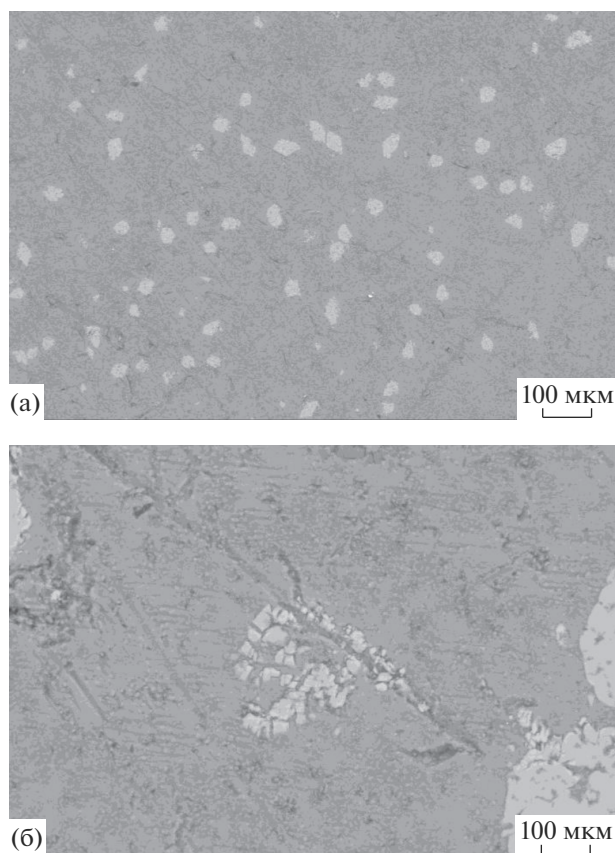
Аналогичная картина наблюдается и в случае отжига образцов в воздушной атмосфере. На рис. 4



**Рис. 3.** СЭМ-изображение поверхности шлифов после отжига в He в течение 1 ч при  $900^\circ C$  (содержание  $V_2O_5$  3 мас. %).

представлено изображение поверхности шлифов после спекания на воздухе в течение 1 ч при температуре  $900^\circ C$  образцов, содержащих 3 мас. %  $V_2O_5$ . Сопоставление с рис. 3 показывает практически идентичность микроструктуры материалов, синтезированных в окислительной и инертной средах.

Подобный результат можно объяснить тем, что интенсификация окисления исходного алюминия наблюдается при температурах около  $600^\circ C$  [22], когда защитные свойства оксидной пленки теряются в результате формирования  $\gamma-Al_2O_3$  и потери сплошности в момент плавления алюминия. Пентоксид ванадия, являясь поставщиком кислорода, после плавления алюминия и термитного взаимодействия консолидирует частицы на поверхности образцов. При отжиге внутри таблетки количество оксидной фазы  $Al_2O_3$  зависит от количества добавки модификатора ( $V_2O_5$ ). В результате процессов, протекающих непосредственно в спрессованном образце, образуется композиционный материал с межфазными границами, формирующимися непосредственно в ходе взаимодействия. Такие условия являются



**Рис. 4.** СЭМ-изображение поверхности шлифов после отжига в воздушной среде в течение 1 ч при 900°C (содержание V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 3 мас. %).

благоприятными с точки зрения исключения влияния реальной поверхности порошков при обычных методах спекания в системах, где не происходит термитное взаимодействие компонентов.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0 (Структурное подразделение № 2).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вол А.Е. Структура и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз. Наука. 1959. 3306 с.
2. Omran A.M. Preparation of Al–V master alloys from reduction of vanadium pentoxide by aluminum // Al-Azhar University Eng. J. Jaues. 2007. V. 2. № 6. P. 36–44.
3. Stolecki B., Borodziuk-Kulpa A., Zahorowski W. Thin vanadium-aluminum alloys film resistivity saturation // J. Materials Science. 1987. V. 22. № 8. P. 2933–2936.
4. Rahmati B., Sarhan Ahmed A.D., Basirun W.J., Abas W.A.B.W., Ceramic tantalum oxide thin film coating to enhance the corrosion and wear characteristics of Ti–6Al–4V alloy // J. Alloys and Compounds 676 (2016) 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.188>
5. Woo K.D., Lee H.B. Fabrication of Al Matrix Composite Reinforced with Submicrometr-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles Formed by Combustion Reaction between HEMM Al and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Composite Particles during Sintering // Met. Mater. Int. 2010. V. 16. № 2. P. 213–218.
6. Omran A.M. Fabrication and characterization of Al-based in situ composites reinforced by Al<sub>3</sub>V intermetallic compounds // E3 Journal of Scientific Research. 2014. V. 2. № 2. P. 026–034.
7. de Souza D.A., Nunes C.A. The effect of excess Al and fabrication environment on the composition and microstructure of V-Al alloys // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2000. V. 18. № 1. P. 55–60.
8. Wan H., Xu B., Li L., Yang B., Li D., Dai Y., A Novel Method of Fabricating Al-V Intermetallic Alloy through Electrode Heating, Metals 2019, 9, 558. <https://doi.org/10.3390/met9050558>
9. Liu Y., Wang D., Deng C., Huo L., Wang L., Fang R., Novel method to fabricate Ti–Al intermetallic compound coatings on Ti–6Al–4V alloy by combined ultrasonic impact treatment and electrospark deposition // J. Alloys and Compounds 628 (2015) 208–212. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.144>
10. Keller J.G., Douglasst D.L. The High-Temperature Oxidation Behavior of Vanadium–Aluminum Alloys // Oxidation of Metals. V. 36. № 5/6. 1991. P. 439–464.
11. Yang Liu, Dongpo Wang, Caiyan Deng, Lixing Huo, Lijun Wang, Rui Fang. Novel method to fabricate Ti–Al intermetallic compound coatings on Ti–6Al–4V alloy by combined ultrasonic impact treatment and electrospark deposition // J. Alloys and Compounds 628. 2015. P. 208–212. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.144>
12. Пат. РФ № 2509790. Способ активации порошка алюминия / В.Г. Шевченко, Д.А. Еселевич, А.В. Конюкова, В.Н. Красильников. Опубл. 20.03.2014. Бюл. № 8.
13. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Красильников В.Н. Влияние ванадийсодержащих активирующих добавок на окисление порошков алюминия // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 10. С. 10–17.
14. Еселевич Д.А. Исследование активности и полноты окисления дисперсного алюминия, модифицированного ПАВ различной природы (Са, Ва, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>): дис. ...к-та хим. наук: специальность 02.00.04 “Физическая химия” / Д.А. Еселевич; Институт химии твердого тела УрО РАН. Екатеринбург, 2016. 121 с.
15. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. Влияние Са, Ва и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на стабильность оксидной пленки и механизм окисления дисперсного алюминия // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 1–6.
16. Shevchenko V.G., Eselevich D.A., Ancharov A.I., Tolochko B.P. In Situ Investigation of Oxidation of Aluminum Alloy Powders with Calcium and Barium by Synchrotron // Universal journal and Application. 2017. V. 11. № 4. P. 115–120.
17. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Винокуров З.С., Конюкова А.В. Влияние скорости нагрева порошков

- АСД-4 и модифицированного  $V_2O_5$  на динамику изменения фазового состава продуктов окисления // *Физика горения и взрыва*. 2019. Т. 55. № 3. С. 50–56.
18. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В. Окисление порошкообразного алюминия после модификации поверхности формиатами Mn, Fe, Co и Ni // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55. № 1. С. 25–32.
19. Wang Y., Shang H., Chou T., Cao G., Effects of Thermal Annealing on the  $Li^+$  Intercalation Properties of  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  Xerogel Films // *J. Phys. Chem. B* 2005. 109. P. 11361–11366.  
<https://doi.org/10.1021/jp051275+>
20. A. Rietveld extended program to perform the combined analysis: diffraction, fluorescence and reflectivity data using X-ray, neutron, TOF or electrons // Access mode: <http://maud.radiographema.eu> (10.02.2020).
21. Okamoto H. Al–V (Aluminum-Vanadium) // *J. Phase Equilibrium and Diffusion*. 2012. V. 33. № 6. P. 491.
22. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленинград: Изд. “Химия”, 1977. 376 с.
23. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Попов Н.А. и др. Окисление порошка АСД-4, модифицированного  $V_2O_5$  // *Физика горения и взрыва*. 2018. Т. 54. № 1. С. 65–71.