



УДК 669.719

<https://doi.org/10.17073/1997-308X.2025.579P.1049>

Научная статья

Research article



Фазообразование на начальных стадиях алюминотермического синтеза ВЭС из смеси оксидов TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 и Nb_2O_5

А. С. Русских[✉], Е. М. Жилина, Р. И. Гуляева, А. А. КрыловИнститут металлургии им. академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук
Россия, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101 russkih_a_s@mail.ru

Аннотация. Повышенный интерес к созданию материалов с исключительными свойствами – таких, как высокоэнтропийные сплавы, требует разработки способов их получения, одним из которых является алюминотермический синтез. В настоящей работе исследованы процессы, сопутствующие получению легкого тугоплавкого высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{1,5}\text{TiZr}_{0,25}\text{VNb}$, для последующего его синтеза алюминотермическим способом из смеси TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 и Nb_2O_5 . В неизотермических условиях изучено фазообразование при низких температурах (нагрев до 1500°C) на начальных стадиях восстановления в инертной атмосфере. Методами дифференциально-термического и рентгенографического анализов исследованы взаимодействия в системе с соотношением реагентов, мас. %: $30\text{Al}-18\text{TiO}_2-14\text{ZrO}_2-15\text{V}_2\text{O}_5-23\text{Nb}_2\text{O}_5$ – при использовании порошков алюминия различной крупности ($\leq 0,160$ и $\leq 0,630$ мкм). Показано, что при непрерывном нагреве порошковой смеси TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 и Nb_2O_5 с алюминием крупностью $\leq 0,630$ мкм процесс восстановления протекает не полно. На рентгенограмме продуктов зафиксированы исходные ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , непрореагировавший алюминий, а также промежуточные оксиды TiO , V_2O_3 , следы NbO_2 и интерметаллическое соединение Al_3Ti . Уменьшение размера частиц алюминия ($\leq 0,160$ мкм) в реакционной смеси повышает полноту протекания экзотермических реакций, снижая температуру их начала. При этом взаимодействие реагентов приводит к образованию в продуктах нагрева интерметаллидов AlTi , AlV_3 , AlNb_3 , промежуточных оксидов TiO , V_2O_3 , а также непрореагировавшего ZrO_2 . Выявлен стадийный характер процесса, для завершения которого необходимо повышение температуры нагрева или проведение изотермической выдержки. Оценка адиабатической температуры показала возможность получения высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{1,5}\text{TiZr}_{0,25}\text{VNb}$ методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, алюминотермический синтез, начальные стадии восстановления, дифференциально-термический анализ, фазообразование

Благодарности: Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП «Урал-М».

Для цитирования: Русских А.С., Жилина Е.М., Гуляева Р.И., Крылов А.А. Фазообразование на начальных стадиях алюминотермического синтеза ВЭС из смеси оксидов TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 и Nb_2O_5 . *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2026;20(3):25–33. <https://doi.org/10.17073/1997-308X.2025.579P.1049>

Phase formation at the initial stages of synthesis of HEA from a mixture of oxides TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 and Nb_2O_5

A. S. Russkih[✉], E. M. Zhilina, R. I. Gulyaeva, A. A. Krylov

Vatolin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
 101 Amundsen Str., Ekaterinburg 620016, Russia

✉ russkih_a_s@mail.ru

Abstract. Increased interest in the creation of materials with exceptional properties, such as high-entropy alloys, necessitates the development of production methods, one of which is aluminothermic synthesis. This study investigates the processes involved in the production of the lightweight refractory high-entropy alloy $\text{Al}_{1.5}\text{TiZr}_{0.25}\text{VNb}$, for subsequent synthesis of this alloy via the joint aluminothermic reduction from a mixture of TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 and Nb_2O_5 . Under non-isothermal conditions, phase formation at low temperatures (heating up to 1500 °C) in the initial stages of reduction in an inert atmosphere was examined. Differential thermal analysis and X-ray diffraction analysis were employed to study the interactions in the system with a reactant ratio of $30\text{Al}-18\text{TiO}_2-14\text{ZrO}_2-15\text{V}_2\text{O}_5-23\text{Nb}_2\text{O}_5$ by weight, using aluminum powders of different grain sizes (≤ 0.160 and ≤ 0.630 μm). The results indicate that during continuous heating of a powder mixture of TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , and Nb_2O_5 with aluminum particles sized ≤ 0.630 μm , the reduction process remains incomplete. The X-ray diffraction pattern of the products reveals the presence of initial charge components ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 , unreacted aluminum, as well as intermediate oxides TiO , V_2O_3 , traces of NbO_2 , and the intermetallic compound Al_3Ti . Reducing the aluminum particle size to ≤ 0.160 μm enhances the completeness of exothermic reactions and lowers their onset temperature. Furthermore, the interaction of reactants leads to the formation of intermetallic compounds AlTi , AlV_3 , AlNb_3 , intermediate oxides TiO , V_2O_3 , and unreacted ZrO_2 among the heating products. Joint aluminothermic reduction going through several stages and requiring an increase in heating temperature or isothermal holding to complete. An adiabatic temperature assessment demonstrated the feasibility of obtaining the high-entropy $\text{Al}_{1.5}\text{TiZr}_{0.25}\text{VNb}$ alloy using self-propagating high-temperature synthesis (SHS) methods.

Keywords: high entropy alloy, aluminothermic synthesis, initial stages reduction, differential thermal analysis, phase formation

Acknowledgements: The work was carried out according to the state assignment for IMET UB RAS using equipment of the Collaborative usage centre “Ural-M”.

For citation: Russkih A.S., Zhilina E.M., Gulyaeva R.I., Krylov A.A. Phase formation at the initial stages of synthesis of HEA from a mixture of oxides TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 and Nb_2O_5 . *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2026;20(3):25–33.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X.2025.579P.1049>

Введение

Легкие тугоплавкие высокоэнтروпийные сплавы (ТВЭС) активно изучаются учеными всего мира [1–6]. Алюминийсодержащие ТВЭС представляют интерес благодаря сочетанию низкой плотности, высокой температуры плавления, а также исключительных механических свойств [7–10]. Одним из возможных путей получения таких сплавов является алюминотермический синтез из оксидов металлов [11–15]. Использование оксидов в качестве недорогого сырья, низкое энергопотребление и высокая производительность – основные преимущества этого процесса при получении дорогостоящих ТВЭС. В процессе алюминотермического синтеза размер частиц, величина реакционной поверхности и уплотнение смеси реагентов являются важными факторами, влияющими на скорость распространения реакций и температуры горения [16].

Процессы алюминотермического восстановления отдельных оксидов достаточно хорошо исследованы [17–21]. Однако процессы совместного восстановления металлов, в том числе и тугоплавких, из смесей оксидов мало изучены и требуют более детального исследования. Исследование фазовых превращений, протекающих на начальных (низкотемпературных) стадиях совместного восстановления металлов Ti, Zr, V, Nb, важно для понимания механизма алюминотермического синтеза высокоэнтропийных сплавов [15; 22–24].

Цель настоящей работы – определение последовательности фазовых превращений и влияния крупности частиц алюминия на начальные (низкотемпературные) стадии процесса совместного алюминотермического восстановления металлов для последующего получения легкого тугоплавкого высокоэнтропийного сплава.

Методика исследований

В работе использованы порошкообразные образцы алюминия марок АПЖ, а также реактивы

Таблица 1. Исходные реактивы и их характеристики

Table 1. Initial reagents and their characteristics

Реагент	Марка	Кристаллическая структура	Плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Влажность, %
TiO ₂	ЧДА	$P4_2/mnm$ (136), тетрагональная	4,53	7,3	0,78
ZrO ₂	Ч	$P2_1/c$ (14), моноклинная	5,68	4,7	0,19
V ₂ O ₅	Ч	$Pmnm$ (59), орторомбическая	3,36	6,7	0,92
Nb ₂ O ₅	ОСЧ (8-2)	$Pbam$ (55) орторомбическая	4,47	11,0	0,34

оксидов титана, циркония, ванадия и ниобия (табл. 1). Наличие адсорбированной влаги на поверхности реагентов в количестве 0,19–0,92 % указывает на необходимость предварительного их обезвоживания.

Исследования удельной поверхности порошков реагентов проводили на анализаторе адсорбции газов «NOVA 1200-е» (Quantachrome Instruments, США) методом БЭТ. Влажность используемых материалов оценивали на анализаторе МХ-50 (А&Д, Япония).

Взаимодействия в смеси реагентов на начальных этапах совместного алюминотермического восстановления изучали на термоанализаторе NETZSCH STA 449 C Jupiter (Германия) при нагреве от 30 до 1500 °С и охлаждении до 550 °С со скоростью 20 °С/мин в потоке (30 мл/мин) аргона высокой чистоты (99,9998 % Ar). Температуры фазовых превращений определяли с погрешностью ± 3 °С. Компоненты реакционных смесей после сушки взвешивали на аналитических весах, тщательно перемешивали и уплотняли в алундовом тигле с крышкой. Масса навески составляла около 25–28 мг. В опытах использовали, согласно результатам моделирования [25], следующие соотношения компонентов, мас. %: 30Al–18TiO₂–14ZrO₂–15V₂O₅–23Nb₂O₅.

Фазовый состав исходных материалов и продуктов взаимодействия анализировали на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) в CuK α -излучении методом порошковой дифракции; съемку осуществляли непрерывно с шагом 0,021° по 2 θ и со скоростью 1°/мин. Идентификацию фазового состава материалов выполняли с использованием базы данных PDF2 (ICDD, USA, release 2018) [26].

Для термодинамической оценки вероятности реализации реакций алюминотермического восстановления металлов и расчета адиабатической температуры применяли программный комплекс HSC 6.12 Chemistry [27]. Термодинамические свойства соединений, отсутствующие в базе данных, введены на основании расчетов.

используемых реактивов, напрямую влияющих на процесс восстановления (см. табл. 1). Так, увеличение удельной поверхности порошков приводит к интенсификации химических и физико-химических процессов, протекающих во время алюминотермических реакций. Из табл. 1 видно, что удельная поверхность разных оксидных соединений сопоставима.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (РФА) исходных образцов оксидов, представленным на рис. 1, кристаллическая структура реагентов соответствует карточкам дифракционных данных для чистых веществ: TiO₂ (рутил) – № 01-075-6082; ZrO₂ – № 01-077-5342; V₂O₅ – № 00-041-1426; Nb₂O₅ – № 00-030-0873.

Результаты термоанализа смеси реагентов при использовании алюминия с крупностью частиц менее 0,630 мкм приведены на рис. 2, а. На кривой ДСК нагрева выявлен совмещенный эндотермический пик плавления Al и V₂O₅, начало которого соответствует температуре 651 °С. Согласно [17], появление жидкой фазы интенсифицирует процесс восстановления V₂O₅, протекающего по ступенчатому механизму

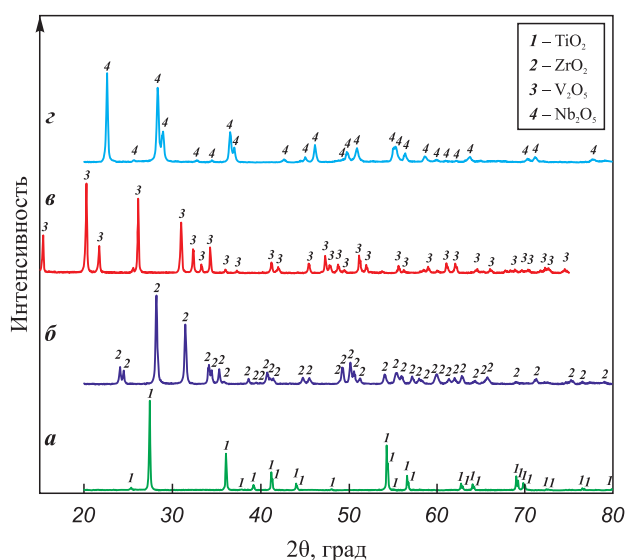


Рис. 1. Результаты РФА исходных реагентов TiO₂ (а), ZrO₂ (б), V₂O₅ (в), Nb₂O₅ (г)

Fig. 1. X-ray results of the initial reagents TiO₂ (a), ZrO₂ (b), V₂O₅ (c), Nb₂O₅ (d)

Результаты и их обсуждение

Перед проведением экспериментов было выполнено измерение удельной поверхности и влажности

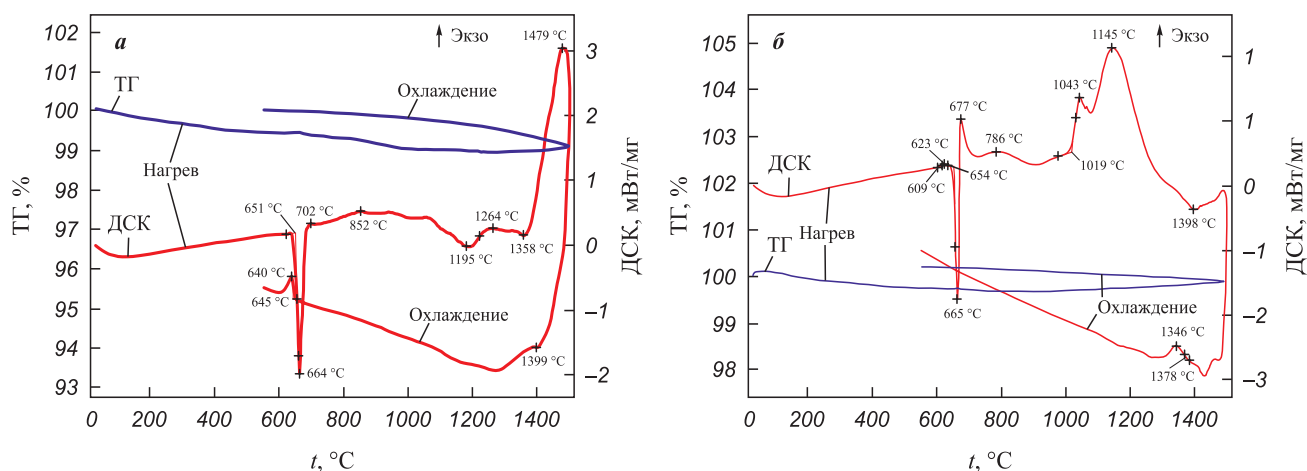


Рис. 2. Изменение массы (ТГ) и теплового потока (ДСК) при нагреве смеси реагентов состава, мас. %: $30\text{Al}-18\text{TiO}_2-14\text{ZrO}-15\text{V}_2\text{O}_5-23\text{Nb}_2\text{O}_5$ до $t = 1500^\circ\text{C}$ при использовании алюминия $<0,630\text{ мкм}$ (а) и $<0,160\text{ мкм}$ (б)

Fig. 2. Change in mass (TG) and heat flux (DSC) when heating a mixture of reagents with P , wt. % composition: $30\text{Al}-18\text{TiO}_2-14\text{ZrO}_2-15\text{V}_2\text{O}_5-23\text{Nb}_2\text{O}_5$ to $t = 1500^\circ\text{C}$ aluminum particles size $<0.630\text{ }\mu\text{m}$ (a) and $<0.160\text{ }\mu\text{m}$ (b)

с образованием промежуточных оксидов, что проявляется на линии ДСК неявными экзотермическими пиками при $t = 702$ и 852°C .

Необходимо отметить, что по результатам РФА (рис. 3) в продуктах нагрева смеси реагентов до $t = 1500^\circ\text{C}$ не обнаружено остаточного соединения V_2O_5 , при этом наблюдается образование соединения V_2O_3 , свидетельствующее о неполном восстановлении ванадия. Согласно данным [28], при $t = 1050^\circ\text{C}$ происходит частичное восстановление TiO_2 до TiO ,

что подтверждается результатами РФА (см. рис. 3). Экзотермический эффект с началом при $t = 1358^\circ\text{C}$ и пиком при $t = 1479^\circ\text{C}$, по-видимому, соответствует одной из стадий восстановления Nb_2O_5 [29]. Наряду с Al_2O_3 выявлено соединение $\text{Al}_{2,072}\text{Ti}_{0,928}\text{O}_5$, образующееся в результате взаимодействия оксидов титана и алюминия при нагреве до $t = 1500^\circ\text{C}$ [30].

На кривой ДСК охлаждения образца (см. рис. 2, а) при $t = 1399^\circ\text{C}$ обнаружен неявный эффект, относящийся, согласно диаграмме $\text{Al}-\text{Ti}$ [31], к кристалли-

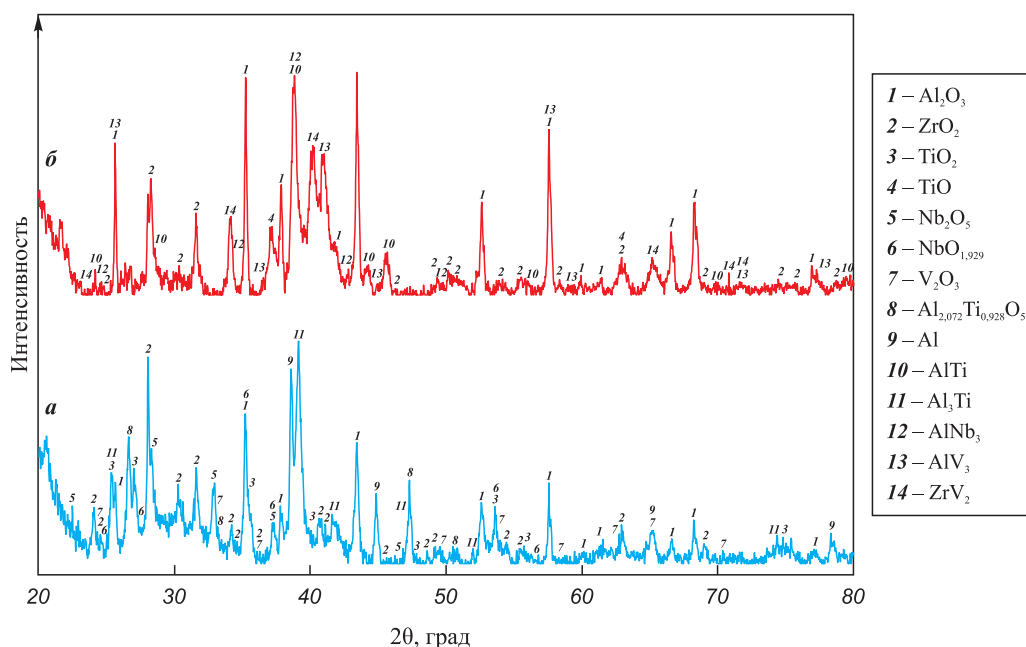


Рис. 3. Результаты РФА при нагреве смеси реагентов состава, мас. %: $30\text{Al}-18\text{TiO}_2-14\text{ZrO}_2-15\text{V}_2\text{O}_5-23\text{Nb}_2\text{O}_5$ до $t = 1500^\circ\text{C}$ при использовании алюминия с размером $<0,630\text{ мкм}$ (а) и $<0,160\text{ мкм}$ (б)

Fig. 3. Results of X-ray analysis when heating a reagents mixture, wt. %: $30\text{Al}-18\text{TiO}_2-14\text{ZrO}_2-15\text{V}_2\text{O}_5-23\text{Nb}_2\text{O}_5$ to $t = 1500^\circ\text{C}$ with aluminum particles size $<0.630\text{ }\mu\text{m}$ (a) and $<0.160\text{ }\mu\text{m}$ (b)

зации Al_3Ti . Экзотермический пик кристаллизации на ДСК при $t = 664^\circ\text{C}$ указывает на наличие в продуктах взаимодействия остаточного алюминия. Выявленное незначительное снижение массы реагентов в ходе нагрева, по-видимому, обусловлено десорбцией адсорбированных газов и наличием незначительного количества летучих примесей в использованных реактивах.

Использование в качестве восстановителя частиц алюминия крупностью $<0,160$ мкм привело к появлению на линии ДСК (см. рис. 2, б) существенно большего количества экзотермических пиков. На начальной стадии процесса взаимодействия реагентов при температуре 623°C наблюдается экзотермический эффект, характерный для системы $\text{V}_2\text{O}_5\text{--Al}$ [32–34]. Начало совмещенного эндотермического эффекта плавления Al и V_2O_5 выявлено при температуре $t = 654^\circ\text{C}$. Образование жидкой фазы интенсифицирует экзотермические реакции, что выражается на линии ДСК появлением пиков с максимумами при $t = 677, 786$ и 1043°C , соответствующих, по-видимому, взаимодействию V_2O_5 с Al с образованием промежуточных оксидов ванадия.

Отсутствие экзотермического пика при $t = 940^\circ\text{C}$, выявленного в работах [35; 36], указывает на то, что процесс восстановления Zr прошел не полностью и по более сложному механизму с формированием интерметаллида ZrV_2 (см. рис. 3). Согласно данным работы [29], взаимодействие Nb_2O_5 с Al имеет двухстадийный характер. Совмещенный экзотермический эффект с температурой начала 1019°C и максимумами при $t = 1043$ и 1070°C вызван восстановлением ниобия из Nb_2O_5 . Стоит отметить, что взаимодействие TiO_2 с Al также проходит при температуре, близкой к 1043°C [28], и может протекать совместно с первой

стадией восстановления Nb_2O_5 . Экзотермический эффект с максимумом при $t = 1145^\circ\text{C}$ указывает на восстановление металлов промежуточных оксидов низших степеней окисления TiO , VO_2 , V_2O_3 , NbO_2 и других, образовавшихся при меньших температурах. Анализ данных дифрактограммы (см. рис. 3) и двойной диаграммы Al--Ti [31] показал, что эндотермический эффект при $t = 1398^\circ\text{C}$ может быть связан с образованием интерметаллида AlTi .

При охлаждении смеси реагентов на кривой ДСК видны (см. рис. 2, б) экзотермические эффекты, которые могут относиться к кристаллизации образованных соединений AlTi и ZrV_2 . Отсутствие пика кристаллизации при температуре около 665°C указывает на то, что весь элементный алюминий прореагировал.

На рис. 3 представлены дифрактограммы продуктов взаимодействия смеси после термического анализа (нагрев до $t = 1500^\circ\text{C}$) с использованием частиц алюминия различной крупности. Результаты РФА подтвердили ранее установленные закономерности. Восстановление смеси реагентов с более крупными частицами Al прошло частично. Свидетельством этому является наличие на рентгенограмме исходных реагентов ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 и Al , а также промежуточных оксидов в виде TiO , V_2O_3 и следов NbO_2 . Образовавшийся при восстановлении оксид алюминия, по-видимому, частично взаимодействует с оксидом титана с формированием соединения $\text{Al}_{2,072}\text{Ti}_{0,928}\text{O}_5$. Из металлических фаз, кроме алюминия, выявлено только образование интерметаллида Al_3Ti . По результатам рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия можно выделить основные, протекающие при взаимодействии реакции (1)–(4) (табл. 2).

Таблица 2. Изменение энергии Гиббса (ΔG) реакций алуминотермического восстановления металлов из оксидов при нагреве в интервале $t = 600\div 1500^\circ\text{C}$

Table 2. Gibbs energy change (ΔG) of aluminothermic reduction reactions of metals from oxides upon heating in the range of $t = 600\div 1500^\circ\text{C}$

№ реакции	Реакции	Изменение энергии Гиббса, кДж
1	$1,5\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{Al} = 1,5\text{V}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_1 = 0,1766t - 1243,8$
2	$3\text{TiO}_2 + 2\text{Al} = 3\text{TiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_2 = 0,0655t - 458,6$
3	$3\text{TiO} + 11\text{Al} = 3\text{Al}_3\text{Ti} + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_3 = 0,2491t - 564,45$
4	$3\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{Al} = 6\text{NbO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_4 = 0,0791t - 710,2$
5	$1,5\text{V}_2\text{O}_3 + 4\text{Al} = \text{AlV}_3 + 1,5\text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_5 = 0,1375t - 755,1$
6	$\text{V}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{V} + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_6 = 0,0874t - 466,8$
7	$1,5\text{ZrO}_2 + 2\text{Al} = 1,5\text{Zr} + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_7 = 0,0544t - 36,0$
8	$1,5\text{TiO}_2 + 3,5\text{Al} = 1,5\text{TiAl} + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_8 = 0,0785t - 388,0$
9	$\text{Zr} + 2\text{V} = \text{ZrV}_2$	$\Delta G_9 = -0,0024t + 11,667$
10	$3\text{NbO}_2 + 5\text{Al} = \text{Nb}_3\text{Al} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_{10} = 0,172t - 1066,0$
11	$1,5\text{ZrO}_2 + 6,5\text{Al} = 1,5\text{ZrAl}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	$\Delta G_{11} = 0,0913t - 334,7$

На рентгенограмме (см. рис. 3) продуктов нагрева смеси с использованием восстановителя (Al) крупностью $<0,160$ мкм остаточного алюминия обнаружено не было, как и на данных ДСК, что указывает на полноту протекания реакций. Алюминий вступил в реакцию с TiO_2 , V_2O_5 и Nb_2O_5 , образовав интерметаллиды AlTi , AlV_3 и AlNb_3 соответственно. Хотя на кривой ДСК не обнаружено явного эффекта взаимодействия алюминия с ZrO_2 , образование интерметаллида ZrV_2 свидетельствует о частичном восстановлении циркония. Наличие промежуточного оксида TiO говорит о неполном восстановлении TiO_2 . Снижение восстановимости титана, предположительно, может быть связано с образованием промежуточного соединения $\text{Al}_{2,072}\text{Ti}_{0,928}\text{O}_5$. Уменьшение крупности алюминия приводит к более полному восстановлению металлов с образованием интерметаллидов. Наряду с реакциями (1)–(4) возможно восстановление металлов из промежуточных оксидов согласно реакциям (5)–(10) (см. табл. 2). Однако процесс восстановления происходит по более сложному механизму. Например, восстановление циркония при высоких температурах наиболее вероятно через образование ZrAl_3 по реакции (11), согласно энергии Гиббса, чем по реакции (7).

Основным преимуществом алюминотермических реакций является то, что они протекают со значительным выделением тепла. Расчетная оценка максимальной температуры (адиабатической температуры – $t_{\text{ад}}$), развиваемой в ходе взаимодействия алюминия со смесью оксидов ZrO_2 , TiO_2 , Nb_2O_5 и V_2O_5 , без учета тепловых потерь, составляет 2054°C , что значительно превышает рассчитанную в работе [25] температуру плавления целевого сплава ($\sim 1670^\circ\text{C}$). Полученное значение $t_{\text{ад}}$ свидетельствует о возможности получения высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{1,5}\text{TiZr}_{0,25}\text{VNb}$ методом СВС-металлургии, что позволит увеличить масштабируемость процесса без использования дорогостоящего оборудования.

Заключение

Изучение взаимодействия смеси порошковых оксидов с алюминием при соотношении, мас. %: $30\text{Al}-18\text{TiO}_2-14\text{ZrO}_2-15\text{V}_2\text{O}_5-23\text{Nb}_2\text{O}_5$ – в условиях неизотермического нагрева показало, что процесс на начальных этапах восстановления в низкотемпературной (до 1500°C) области протекает через ряд промежуточных стадий, включающих последовательное снижение степени окисления титана (TiO_2 , TiO), ниобия (Nb_2O_5 , NbO_2) и ванадия (V_2O_5 , V_2O_3) с последующим образованием интерметаллидов состава AlTi , AlV_3 , AlNb_3 , ZrV_2 .

Выявлена зависимость фазообразования в реакционной смеси от крупности восстановителя при нагреве до 1500°C . Уменьшение крупности порош-

ков алюминия $<0,160$ мкм в смеси повышает степень восстановления металлов, что проявляется в снижении количества промежуточных оксидов или их отсутствии в конечных продуктах восстановления. Показано, что при уменьшении крупности порошка алюминия улучшается его реакционная способность, что приводит к смещению взаимодействия в область более низких температур.

Полученные данные могут быть использованы для обоснования синтеза легкого тугоплавкого высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{1,5}\text{TiZr}_{0,25}\text{VNb}$ методами СВС-металлургии.

Список литературы / References

- Li G., Wu Z., Dong Y., Hu Z., Jia Y., Wu S., Mu Y., Sun K., Jia Y., Wang G. Microstructures, properties and preparations of lightweight refractory high-entropy alloys: A review. *Journal of Materials Research and Technology*. 2025;35:3183–3204. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.02.003>
- Gao K., Chu Y., Zhou W., Tian Y., Zhang Y., Li Y. Phase inversion in a lightweight high Al content refractory high-entropy alloy. *Journal of Materials Science and Technology*. 2023;150:124–137. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.11.042>
- Chen W., Li X. A lightweight NbMoZrTi refractory high entropy alloy with high specific strength. *Materials Letters*. 2024;354:135330. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135330>
- Gao F., Deng C., Sun Y., Hu L., Ba M. Lightweight refractory high entropy alloys with excellent specific strength and enhanced malleability by *in-situ* heterogeneous structure. *Materials Characterization*. 2023;203:113127. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113127>
- Yurchenko N., Panina E., Tojibaev A., Novikov V., Salishchev G., Zhrebtsov S., Stepanov N. Tuning the grain and domain sizes to achieve superior room-temperature tensile ductility in a B2-ordered refractory $\text{Al}_{15}\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{40}\text{V}_5$ medium-entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*. 2023;874:145073. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145073>
- Zhilina M., Kapustin D., Mishunina E., Nozdracheva E., Stepanov N., Yurchenko N. Effect of Al on the structure, mechanical properties, and oxidation behaviour of a refractory NbTiZr complex concentrated alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2025;1031:181051. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.181051>
- Ouyang G., Singh P., Su R., Johnson D.D., Kramer M.J., Perepezko J.H., Senkov O.N., Miracle D., Cui J. Design of refractory multi-principal-element alloys for high-temperature applications. *npj Computational Materials*. 2023;9:141. <https://doi.org/10.1038/s41524-023-01095-4>
- Chang Y., Cheng H., Jin X., Li Z., Zhao Q., Wang X., Luo H. Effect of Si on the corrosion resistance of AlZrNbTi lightweight refractory high-entropy alloys in acidic environment. *Corrosion Science*. 2024;238:112377. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112377>

9. Jiang W., Wang Y., Wang X., Jiang B., Ma T., Kang H., Zhu D. Effect of Al on microstructure and mechanical properties of lightweight $\text{Al}_x\text{Nb}_{0.5}\text{TiV}_2\text{Zr}_{0.5}$ refractory high entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2023;865:144628.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.144628>
10. Zhu C., Li X., Dilixiati N. Phase evolution, mechanical properties, and corrosion resistance of $\text{Ti}_2\text{NbVA}_{0.3}\text{Zr}_x$ lightweight refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*. 2024;173:108433.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2024.108433>
11. Бобожанов А.Р., Рогачев А.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокоэнтروпийных материалов: Обзор. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024;18(6):5–16.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-5-16>
Bobozhanov A.R., Rogachev A.S. Self-propagating high-temperature synthesis of high-entropy materials: A review. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2024;18(6):5–16.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-5-16>
12. Санин В.Н., Икорников Д.М., Сивакова А.О., Ковалев Д.Ю., Силяков С.Л., Панова М.Д. Синтез высокоэнтروпийных сплавов на основе тугоплавких металлов Mo–Nb–Ta–(Cr, V, Zr, Hf) методами центробежной СВС-металлургии и исследование их окислительной стойкости. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2025;19(5):17–35.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-17-35>
Sanin V.N., Ikornikov D.M., Sivakova A.O., Kovalev D.Yu., Silyakov S.L., Panova M.D. Synthesis of refractory high-entropy alloys based on Mo–Nb–Ta–(Cr, V, Zr, Hf) using centrifugal SHS metallurgy and investigation of their oxidation resistance. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2025;19(5):17–35.
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2025-5-17-35>
13. Kaya F., Dizdar K.C., Aliakbarlu S., Selimoglu G.I., Derin B. Self-propagating high-temperature synthesis of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiMo}_y$ high-entropy alloys: thermochemical modelling, microstructural evaluation and high temperature oxidation behaviour. *Materials Chemistry and Physics*. 2024;318:129304.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129304>
14. Dastjerdi Z., Sharifitabar M., Afarani M.S. Effect of Cr_2O_3 purity on the microstructure and hardness of AlTiVCr high entropy alloy prepared by self-propagating high-temperature synthesis. *Materials Chemistry and Physics*. 2025;341:130942.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130942>
15. Жилина Е.М., Русских А.С., Красиков С.А., Осинкина Т.В., Ремпель А.А. Синтез высокоэнтропийного сплава AlTiZrVNb алуминотермией. *Журнал неорганической химии*. 2022;67(6):825–828.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622060249>
Zhilina E.M., Russkikh A.S., Krasikov S.A., Osinkina T.V., Rempel A.A. Synthesis of high-entropy alloy AlTiZrVNb by aluminothermic reaction. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022;67(6):888–891.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622060249>
16. Moore J.J., Feng H.J. Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. *Progress in Materials Science*. 1995;39(4-5):243–273.
[https://doi.org/10.1016/0079-6425\(94\)00011-5](https://doi.org/10.1016/0079-6425(94)00011-5)
17. Шарипова Н.С., Ксандопуло Г.И. Фазовые и структурные превращения и механизм развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в смеси V_2O_5 –Al. *Физика горения и взрыва*. 1997;33(6):36–47.
Sharipova N.S., Kсандopulo G.I. Phase and structural transformations and mechanism of propagation of self-propagating high-temperature synthesis in a V_2O_5 –Al mixture. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 1997;33:659–668. <https://doi.org/10.1007/BF02671798>
18. Zhu H., Min J., Li J., Ai Y., Ge L., Wang H. In situ fabrication of $(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}_3\text{Zr})/\text{Al}$ composites in an Al–ZrO₂ system. *Composites Science and Technology*. 2010;70(15):2183–2189.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.08.021>
19. Мансурова А.Н., Чумаров В.М., Леонтьев Л.И., Гуляева Р.И., Сельменских Н.И. Фазовые превращения при взаимодействии Ta_2O_5 и MnTa_2O_6 с алюминием. *Приволжский научный вестник*. 2013;28(12-1):8–14.
Mansurova A.N., Chumarev V.M., Leont'ev L.I., Gulyaeva R.I., Sel'menskikh N.I. Phase transformations during the interaction of Nb_2O_5 and FeNb_2O_6 with aluminum. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2012;2012(11):929–934.
<https://doi.org/10.1134/s0036029512110110>
20. De Lazzari C.P., Cintho O.M., Capocchi J.D.T. Kinetics of the non-isothermal reduction of Nb_2O_5 with aluminium. *ISIJ International*. 2005;45(1):19–22.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.45.19>
21. Feng C.F., Froyen L. Formation of Al_3Ti and Al_2O_3 from an Al–TiO₂ system for preparing in-situ aluminium matrix composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2000;31(4):385–390.
[https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00041-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00041-X)
22. Жилина Е.М., Русских А.С., Осинкина Т.В., Игнатьева Е.В., Петрова С.А., Красиков С.А., Долматов А.В., Ремпель А.А. О возможности получения тугоплавких высокоэнтропийных сплавов AlTiZrVNb из оксидов металлов. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2023;72(4):895–901.
Zhilina E.M., Russkikh A.S., Osinkina T.V., Ignatieva E.V., Petrova S.A., Krasikov S.A., Dolmatov A.V., Rempel A.A. Possibility of obtaining refractory high-entropy AlTiZrVNb alloys from metal oxides. *Russian Chemical Bulletin*. 2023;72:895–901.
<https://doi.org/10.1007/s11172-023-3852-7>
23. Dastjerdi Z., Sharifitabar M., Afarani M.S. Preparation of a hard AlTiVCr compositionally complex alloy by self-propagating high-temperature synthesis. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2024;122:106694.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2024.106694>
24. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Лаппо С.И. Алуминотермия. М.: Металлургия, 1978. 423 с.
25. Zhilina E., Russkikh A., Osinkina T., Oleinik K., Trofimov E. A novel method for developing lightweight refractory aluminum-based high-entropy alloys: Effects of heat

- treatment on microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*. 2025;1037:182239. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.182239>
26. Gates-Rector S., Blanton T. The powder diffraction file: a quality materials characterization database. *Powder Diffraction*. 2019;34(4):352–360. <https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
 27. Roine A. HSC Chemistry 6.0. Pori: Outokumpu Research Oy, 2006. 548 p.
 28. Гуляева Р.И., Пикулин К.В., Мансурова А.Н., Пикалов С.М., Леонтьев Л.И. Фазообразование при алюминотермическом восстановлении титана из его оксидов со структурами анатаза и рутила. *Неорганические материалы*. 2023;59(2):139–149. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23020069>
Gulyaeva R.I., Pikulin K.V., Mansurova A.N., Pikalov S.M., Leont'ev L.I. Phase formation during aluminothermic reduction of titanium from its oxides with the anatase and rutile structures. *Inorganic Materials*. 2023;59(2):139–149. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/s0002337x23020069>
 29. Мансурова А.Н., Чумарев В.М., Леонтьев Л.И., Гуляева Р.И., Сельменских Н.И. Фазовые превращения при взаимодействии Nb_2O_5 и $FeNb_2O_6$ с алюминием. *Металлы*. 2012;(6):15–22.
Mansurova A.N., Chumarev V.M., Leont'ev L.I., Gulyaeva R.I., Sel'menskikh N.I. Phase transformations during the interaction of Nb_2O_5 and $FeNb_2O_6$ with aluminum. *Metals*. 2012;(6):15–22. (In Russ.).
 30. Skala R.D., Li D., Low I.M. Diffraction, structure and phase stability studies on aluminium titanate. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29(1):67–75. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.037>
 31. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
 32. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Анчаров А.И., Толочко Б.П. Влияние V_2O_5 на механизм окисления порошка АСД-4. *Физика горения и взрыва*. 2015;51(5):70–76. <https://doi.org/10.15372/FGV20150508>
Shevchenko V.G., Krasil'nikov V.N., Eselevich D.A., Konyukova A.V., Ancharov A.I., Tolochko B.P. Effect of V_2O_5 on the oxidation mechanism of ASD-4 powder. *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2015;51:572–577. <https://doi.org/10.1134/S0010508215050081>
 33. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Красильников В.Н. Влияние ванадийсодержащих активирующих добавок на окисление порошков алюминия. *Химическая физика*. 2014;33(10):10. <https://doi.org/10.7868/S0207401X14100112>
Shevchenko V.G., Eselevich D.A., Konyukova A.V., Krasil'nikov V.N. Effect of vanadium-containing activating additives on the oxidation of aluminum powders. *Russian Journal of Physical Chemistry B*. 2014;8:634–640. <https://doi.org/10.1134/S1990793114050224>
 34. Streletskii A.N., Kolbanev I.V., Vorobieva G.A., Degtyarev Y.N., Leonov A.V., Kokorin A.I., Konstantinova E.A. Mechanochemical activation of Al/V_2O_5 composites: Thermal transformations. *Materials Chemistry and Physics*. 2022;292:126798. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126798>
 35. Чумарев В.М., Мансурова А.Н., Гуляева Р.И., Трубацев М.В., Ларионов А.В. Особенности начальных стадий алюминотермического восстановления циркония из ZrO_2 . *Металлы*. 2015;(5):52–59.
Chumarev V.M., Mansurova A.N., Gulyaeva R.I., Trubachev M.V., Larionov A.V. Features of the initial stages of aluminothermic reduction of zirconium from ZrO_2 . *Metals*. 2015;(5):52–59. (In Russ.).
 36. Агафонов С.Н., Красиков С.А., Ведмидь Л.Б., Жидовинова С.В., Понаморенко А.А. Металлотермическое восстановление циркония из оксидов. *Цветные металлы*. 2013;(12):66–70.
Agafonov S.N., Krasikov S.A., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V., Ponomorenko A.A. Metallothermic reduction of zirconium from oxides. *Non-Ferrous Metals*. 2013;(12):66–70. (In Russ.).

Сведения об авторах



Information about the Authors

Андрей Сергеевич Русских – мл. науч. сотрудник Института металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН)

 **ORCID:** 0000-0003-3418-0911

 **E-mail:** russkih_a_s@mail.ru

Екатерина Михайловна Жилина – к.х.н., ст. науч. сотрудник ИМЕТ УрО РАН

 **ORCID:** 0000-0002-0539-143X

 **E-mail:** ezhilina@bk.ru

Роза Иосифовна Гуляева – к.х.н., ст. науч. сотрудник ИМЕТ УрО РАН

 **ORCID:** 0000-0003-2860-0377

 **E-mail:** gulroza@mail.ru

Алексей Андреевич Крылов – к.х.н., науч. сотрудник ИМЕТ УрО РАН

 **ORCID:** 0000-0002-1760-2193

 **E-mail:** a020294@mail.ru

Andrey S. Russkih – Junior Research Scientist, Vatin Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IMET UB RAS)

 **ORCID:** 0000-0003-3418-0911

 **E-mail:** russkih_a_s@mail.ru

Ekaterina M. Zhilina – Cand. Sci. (Chem.), Senior Research Scientist, IMET UB RAS

 **ORCID:** 0000-0002-0539-143X

 **E-mail:** ezhilina@bk.ru

Roza I. Gulyaeva – Cand. Sci. (Chem.), Senior Research Scientist, IMET UB RAS

 **ORCID:** 0000-0003-2860-0377

 **E-mail:** gulroza@mail.ru

Alersey A. Krylov – Cand. Sci. (Chem.), Research Scientist, IMET UB RAS

 **ORCID:** 0000-0002-1760-2193

 **E-mail:** a020294@mail.ru

Вклад авторов**Contribution of the Authors**

А. С. Русских – приготовление смесей и исходных образцов, определение цели работы, проведение экспериментов, написание статьи.

Е. М. Жилина – участие в постановке задачи и обсуждении результатов, коррекция статьи.

Р. И. Гуляева – проведение термогравиметрического анализа, участие в обсуждении результатов, коррекция статьи.

А. А. Крылов – проведение рентгенофазового анализа, участие в обсуждении результатов.

A. S. Russkih – prepared mixtures and initial samples, determined the purpose of the work, conducted experiments, wrote the article.

E. M. Zhilina – participated in setting the problem, discussing the results, and editing the article.

R. I. Gulyaeva – conducted thermogravimetric analysis, participated in the discussion of the results and edited the article

A. A. Krylov – conducted X-ray phase analysis and participated in the discussion of the results.

Статья поступила 28.11.2025 г.
Доработана 03.04.2026 г.
Принята к публикации 28.04.2026 г.

Received 28.11.2025
Revised 03.04.2026
Accepted 28.04.2026