

УДК 669.055:669.71

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ
Ti, Nb, Gd (Y) ИЗ ОКСИДОВ****© 2023 г. Т. В. Осинкина^a, Е. М. Жилина^a, С. А. Красиков^{a, b, *},
А. С. Русских^a, Л. Б. Ведмидь^a, Е. А. Вязникова^a**^aИнститут металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия^bУральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: sankr@mail.ru

Поступила в редакцию 17.12.2022 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 15.01.2023 г.

Сплавы на основе титана и алюминия с добавками ниобия и редкоземельных металлов (РЗМ) обладают уникальными механическими и жаропрочными свойствами, также вероятно повышенная коррозионная стойкость таких сплавов. Методом термодинамического моделирования с использованием программы HSC изучена система с расходом алюминия, варьирующимся в интервале от 0 до 100% к массе исходной шихты. Исследованы особенности фазообразования в системах Al–[50TiO₂–5Nb₂O₅–1Y₂O₃ (Gd₂O₃)]. Расчет теплового баланса процесса при 1600°C и расходе 44% Al составил – 0.196 МДж на 1 кг шихты, что указывает на возможность его протекания только за счет реализации алюминотермических реакций. Восстановление титана и ниобия может протекать по реакциям через образование их оксидов низкой валентности – TiO, NbO₂, NbO. Алюминотермическое восстановление гадолиния термодинамически возможно только при температурах менее 1200°C. Восстановление иттрия через взаимодействие Y₂O₃ с алюминием с образованием соединений AlY, Al₂Y₃, AlY₂ для интервала 1000–1800°C термодинамически невозможно. Результаты термодинамического моделирования взаимодействий хорошо коррелировали с данными дифференциально-термического и рентгенофазового анализов при использовании синхронного термического анализа, выполненного с помощью прибора STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) и дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu) с автоматическим программным управлением, соответственно. Найдено, что процесс вступает в активную фазу после появления жидкого алюминия и, видимо, сопровождается экзотермическими эффектами с образованием двойных и тройных интерметаллических соединений алюминия с редкими (Nb, Ti) и редкоземельными (Gd, Y) металлами. Трансформация диоксида титана и пентаоксида ниобия в процессе превращений, вероятно, осуществляется через последовательные и параллельные стадии образования простых и сложных оксидов с низкими степенями окисления. На начальных этапах взаимодействия алюминия с оксидами, в основном, образуются алюминиды ниобия и титана. На последующих стадиях наблюдается формирование более сложных соединений. При температурах выше 1300°C образуются тройные интерметаллические соединения Al₄₃Nb₄Gd₆, Ti₄Al₂₀Gd и Ti₄Al₃Y₆, Al₃Ti, Al_{0,23}Nb_{0,07}Ti_{0,7}. Гадолиний и иттрий в таких системах склонны к образованию сложных интерметаллидов.

Ключевые слова: фазообразование, алюминотермическое восстановление, интерметаллические соединения, алюминотермия

DOI: 10.31857/S0235010623020093, **EDN:** MHQWBS

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе титана и алюминия широко применяются в авиастроении и других областях ввиду уникальных механических и жаропрочных свойств [1–14]. Добавление ниобия в такие сплавы улучшает как коррозионную стойкость, так и физико-механические свойства (прочность, пластичность и др.). Вследствие этого титановые сплавы перспективны для замены более тяжелых никелевых сплавов, применяемых в авиа- и космической технике [1, 2]. Прочность и пластичность алюминий-титановых сплавов могут быть улучшены за счет уменьшения размера зерен, что может достигаться как термообработкой, так и изменением структуры с помощью добавок редкоземельных элементов (РЗЭ) [4, 5, 15]. Редкоземельные металлы (РЗМ), например, гадолиний и иттрий способны образовывать интерметаллиды, которые влияют на структуру сплава и размер зерен [3]. Алюминотермическое взаимодействие позволяет совместно восстанавливать металлы из нескольких оксидов [15–21], и получать сплавы и лигатуры менее затратными способами, чем при получении их из чистых металлов. В настоящей работе при использовании методов термодинамического моделирования (ТМ), дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА) изучены особенности фазообразования в системах алюминий–титан–ниобий–кислород при добавлении в шихты оксидов иттрия и гадолиния.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термодинамическое моделирование систем $\text{Al}-[50\text{TiO}_2-5\text{Nb}_2\text{O}_5-1\text{Y}_2\text{O}_3 (\text{Gd}_2\text{O}_3)]$ проведено с применением программы HSC 6.1 [22], основанной на минимизации свободной энергии Гиббса исследуемой замкнутой системы, и позволяющей рассмотреть равновесное состояние многокомпонентной композиции с оценкой возможного макромеханизма формирования металлической фазы. В прямом направлении для интервала температур 1000–1800°C возможно протекание реакций (табл. 1), характеризующихся отрицательными значениями энергии Гиббса (1)–(8). Образование соединений титана и ниобия может происходить, вследствие протекания реакций (1)–(7). Подобным образом, видимо, происходит и образование алюминидов AlNb_2 , AlNb_3 . Восстановление титана и ниобия может протекать по реакциям через образование их оксидов низшей валентности TiO (4), NbO_2 (6), NbO (7) соответственно. Алюминотермическое восстановление гадолиния по реакции (8) термодинамически возможно только при температурах менее 1200°C. Восстановление иттрия через взаимодействие Y_2O_3 с алюминием с образованием соединений AlY , Al_2Y_3 , AlY_2 для интервала 1000–1800°C термодинамически невозможно.

В металлотермических реакциях температурные изменения в интервале от 100 до 1800°C не существенно влияют на вероятность их протекания [9–11]. Поэтому выполненное ТМ было направлено на выявление зависимостей образования соединений от изменения расхода алюминия (рис. 1–4) по отношению к массе оксидных смесей в диапазоне от 0 до 80% Al для $T = 1600^\circ\text{C}$ и общего давления 1 атм. Как видно из рис. 1–4, при малых содержаниях Al в металлической фазе будут, преимущественно, формироваться интерметаллиды ниобия NbAl_3 и Nb_2Al , при более высоких содержаниях Al – алюминиды титана AlTi и Al_3Ti . Интерметаллиды гадолиния и иттрия, в основном, образуются при малых содержаниях алюминия и представлены в виде Al_2Y_3 , AlY_2 , AlY , GdAl_2 . В оксидной фазе процессы должны протекать с образованием оксида алюминия и низших оксидов ниобия и титана – Nb_2O_3 , TiO , Ti_2O_3 . База данных программы HSC 6.1 позволяет прогнозировать образование только двойных интерметаллических соединений, но гипотетически можно предположить, что, например, переход в металлическую фазу РЗЭ возможен и через образование их тройных интерметаллидов [23, 24].

Таблица 1. Реакции, характеризующиеся отрицательными значениями энергии Гиббса

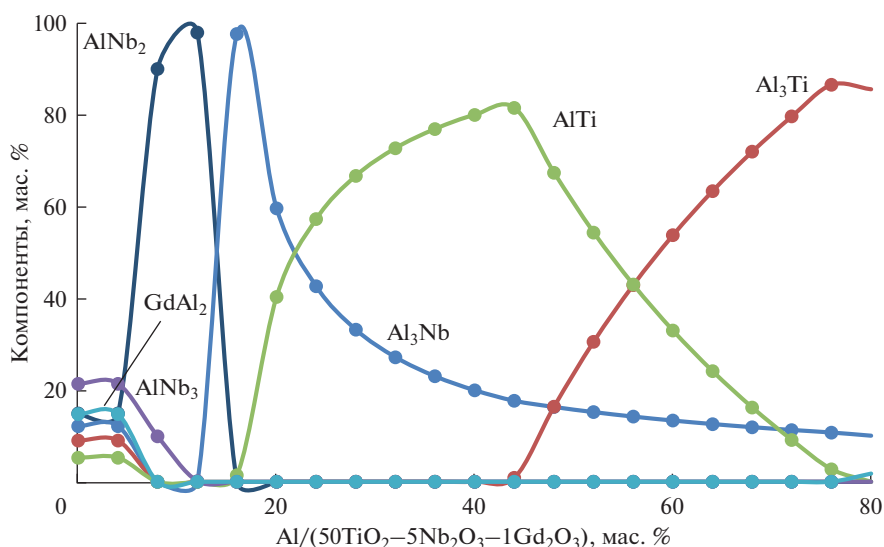
№	Реакция	Температурный интервал возможного протекания реакций, °С	Значение изменения энергии Гиббса при $T = 1600^{\circ}\text{C}$, кДж/моль
1	$3.5\text{Al} + 1.5\text{TiO}_2 = 1.5\text{AlTi} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1000–1800	–235.3
2	$6.5\text{Al} + 1.5\text{TiO}_2 = 1.5\text{Al}_3\text{Ti} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1000–1800	–258.0
3	$2\text{Al} + 6\text{TiO}_2 = 3\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	1000–1800	–480.2
4	$2\text{Al} + 3\text{TiO}_2 = 3\text{TiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1000–1800	–357.3
5	$9.333\text{Al} + \text{Nb}_2\text{O}_5 = 2\text{NbAl}_3 + 1.667\text{Al}_2\text{O}_3$	1000–1800	–3155.7
6	$2\text{Al} + 3\text{Nb}_2\text{O}_5 = 6\text{NbO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	1000–1800	–546.8
7	$2\text{Al} + \text{Nb}_2\text{O}_5 = 2\text{NbO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1000–1800	–470.5
8	$6\text{Al} + \text{Gd}_2\text{O}_3 = 2\text{GdAl}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	1200	–9.5

Расчет теплового баланса [22] при нагреве шихты от 25 до 1800°C показал, что за счет тепла экзотермических реакций возможно протекание процесса до температуры 1711.1°C . Избыток выделяющегося тепла (энтальпии) для систем $44\text{Al} - [50\text{TiO}_2 - 5\text{Nb}_2\text{O}_5 - 1\text{Y}_2\text{O}_3 (\text{Gd}_2\text{O}_3)]$ при 1600°C составил около -0.2 МДж на 1 кг шихты. Потери тепла для реактора, охлаждаемого воздухом рассчитывали по формуле:

$$H_{\text{loss}} = (6.8 + 0.046 \cdot T_2) \cdot (T_2 - T_1) \cdot A,$$

где A – площадь внешней поверхности реактора, m^2 ; T_2 – температура поверхности реактора, $^{\circ}\text{C}$; T_1 – комнатная температура, $^{\circ}\text{C}$.

Для расхода 44% Al в табл. 2 представлен химический состав элементов при 1600°C и в табл. 3 приведено распределение элементов по продуктам для этих условий. Видно


Рис. 1. Зависимость равновесного состава металлической фазы от расхода восстановителя – алюминия (мас. %) при его взаимодействии со смесью $50\text{TiO}_2 - 5\text{Nb}_2\text{O}_5 - 1\text{Gd}_2\text{O}_3$ при температуре 1600°C .

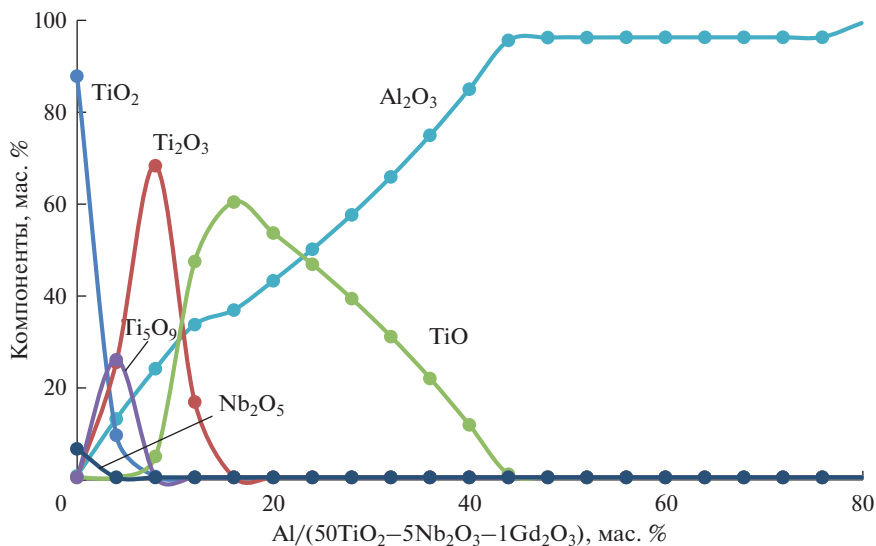


Рис. 2. Зависимость равновесного состава оксидной фазы от расхода восстановителя — алюминия (мас. %) при его взаимодействии со смесью $50\text{TiO}_2-5\text{Nb}_2\text{O}_5-1\text{Gd}_2\text{O}_3$ при температуре 1600°C .

(табл. 3), что для систем как с Gd, так и с Y титан и ниобий, в основном, переходят в металлическую фазу, гадолиний и иттрий практически полностью остаются в оксидной фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифференциально-термический анализ систем $44\text{Al}-50\text{TiO}_2-5\text{Nb}_2\text{O}_5-1\text{Gd}_2\text{O}_3$ (Y_2O_3) выполнялся на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH), позволяющего проводить термогравиметрические (ТГ) и калориметрические (ДСК) исследования на одном образце в идентичных условиях. Для измерения использовали тигли из Al_2O_3 с крышками. Продукты восстановления подвергались рентгенофазовому анализу при помощи дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu) с авто-

Таблица 2. Химический состав металлической и оксидной фаз при 1600°C для расхода Al 44 мас. %

Шихта		Химический состав в системе с Gd, мас. %			Химический состав в система с Y, мас. %		
соединение	мас. %	соединение	металл	шлак	соединение	металл	шлак
Al	44	NbAl_3	17.63	—	NbAl_3	12.3	
TiO_2	50	Al_3Ti	0.88	—	AlTi	87.7	
Nb_2O_5	5	AlTi	81.46	—	Al_2O_3		97.73
$\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$	1	Al_2O_3	—	96.17	TiO		0.13
		TiO	—	0.70	Y_2O_3		2.14
		$\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	—	3.12			

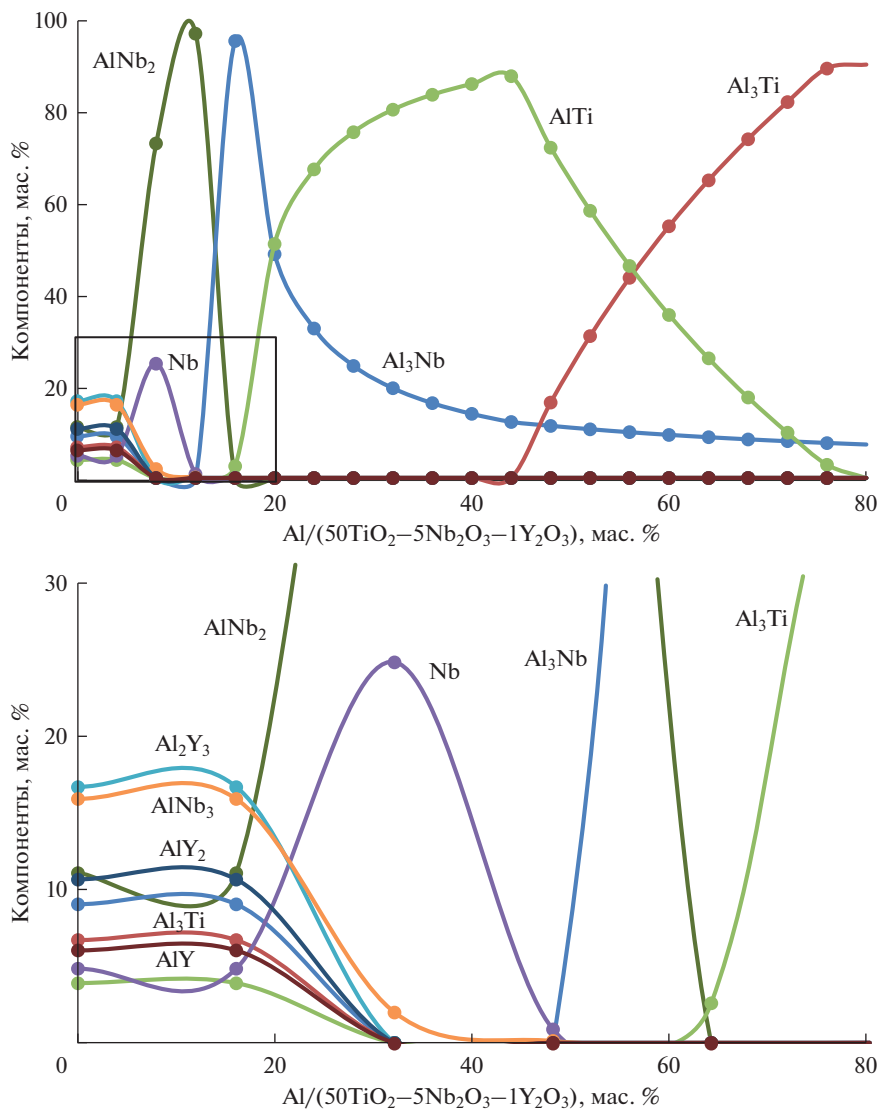


Рис. 3. Зависимость равновесного состава металлической фазы от расхода восстановителя – алюминия (мас. %) при его взаимодействии со смесью 50TiO₂-5Nb₂O₅-1Y₂O₃ при температуре 1600°C.

матическим программным управлением, в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Термический анализатор обеспечивал нагрев шихт от комнатной температуры до 1450°C со скоростью 5°/мин в атмосфере аргона, расход газа составлял 30 мл/мин. Масса навесок шихт составляла 50 мг. Идентификация рентгенограмм проведена с использованием карточек JCPDS (International Centre For Diffraction Data) и ASTM (American Society for Testing and Materials).

По результатам ДТА (рис. 5, 6) на начальных этапах взаимодействия алюминия с оксидами титана, ниобия и гадолиния (иттрия) при нагреве шихт 50TiO₂-5Nb₂O₅-

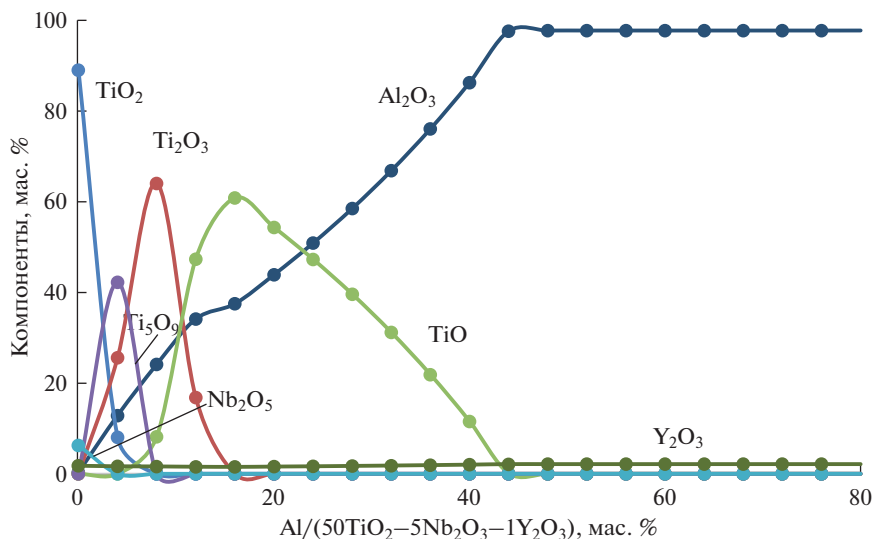


Рис. 4. Зависимость равновесного состава оксидной фазы от расхода восстановителя — алюминия (мас. %) при его взаимодействии со смесью $50\text{TiO}_2-5\text{Nb}_2\text{O}_5-1\text{Y}_2\text{O}_3$ при температуре 1600°C .

$1\text{Gd}_2\text{O}_3$ (Y_2O_3) (мас. %) на кривой ДСК выявлен эндоэффект с пиком при температуре 664°C , который указывает на плавление алюминия. После появления жидкого алюминия процесс вступает в активную фазу и, видимо, сопровождается экзотермическими эффектами с образованием двойных и тройных интерметаллических соединений алюминия с редкими (Nb, Ti) и редкоземельными (Gd, Y) металлами. Превращение диоксида титана и пентаоксида ниобия в процессе восстановления, вероятно, осуществляется через последовательные и параллельные стадии образования простых и сложных оксидов с низкими степенями окисления, о чем могут свидетельствовать пики при температурах 876 , 878°C . При температуре 1292°C (рис. 7), возможно, происходит образование оксида $\text{Al}_3\text{Gd}_3\text{O}_{12}$. С ростом температуры, видимо, вследствие окисления алюминия кислородом газовой атмосферы наблюдается увеличение массы образца.

Таблица 3. Распределение элементов между металлической и оксидной фазами при 1600°C для расхода Al 44 мас. %

Элемент	Извлечение элемента в системе с Gd		Извлечение элемента в системе с Y	
	в металлической фазе, %	в оксидной фазе, %	в металлической фазе, %	в оксидной фазе, %
Al	42.57	57.43	41.91	58.09
Ti	99.01	0.99	99.83	0.17
Nb	100.00	0.00	100.00	0.00
Gd	10.00	90.00	—	—
Y	—	—	10.00	90.00

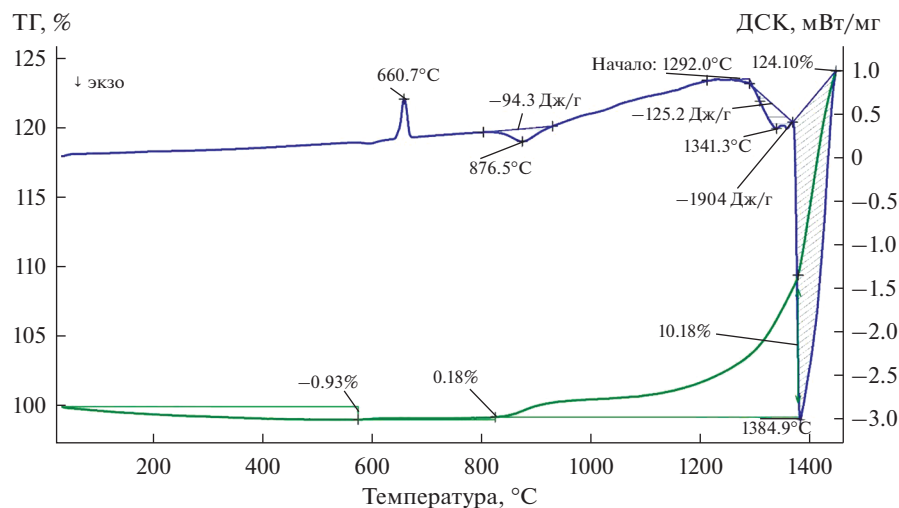


Рис. 5. Дифференциально-термический и гравиметрический анализ системы 44Al–50TiO₂–5Nb₂O₅–1Gd₂O₃.

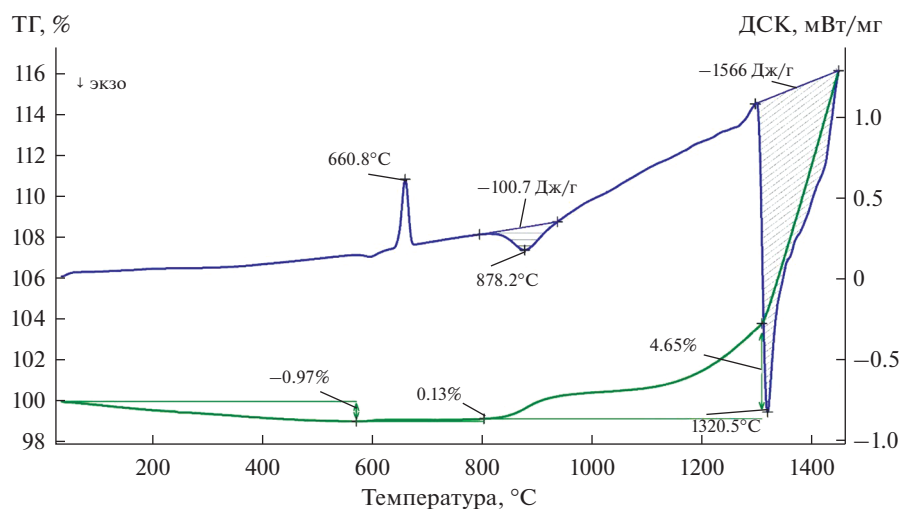


Рис. 6. Дифференциально-термический и гравиметрический анализ системы 44Al–50TiO₂–5Nb₂O₅–1Y₂O₃.

Результаты ДТА показали наличие в исследуемых системах сложных пиков (образуются при наложении нескольких пиков друг на друга) при температурах 1320, 1384°C. Согласно РФА, на конечной стадии эксперимента образуются интерметаллиды Al₄₃Nb₄Gd₆, Ti₄Al₂₀Gd, Ti₄Al₁₃Y₆, Al₃Ti, Al_{0.23}Nb_{0.07}Ti_{0.7} (рис. 7, 8) и оксидный продукт Al₂O₃. Это коррелирует с термодинамическими расчетами (рис. 1–4) и показывает,

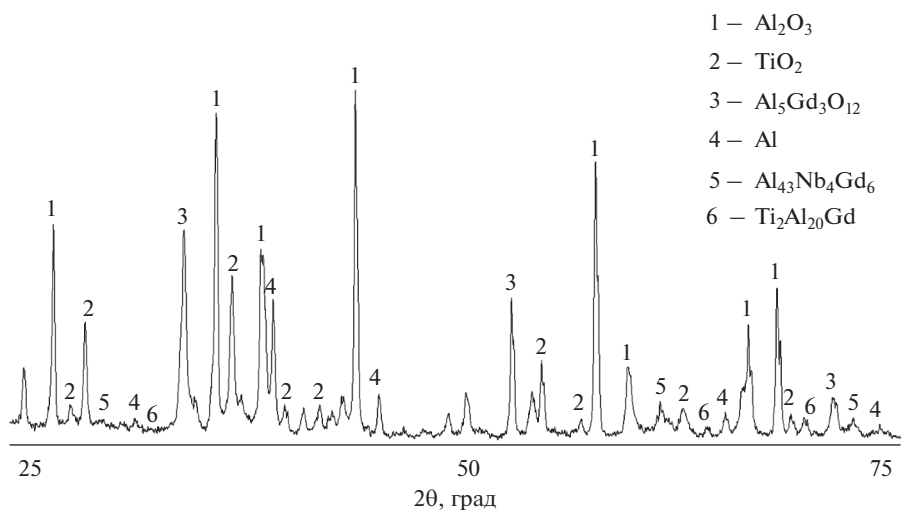


Рис. 7. Результаты РФА продуктов в системе $44\text{Al}-50\text{TiO}_2-5\text{Nb}_2\text{O}_5-1\text{Gd}_2\text{O}_3$.

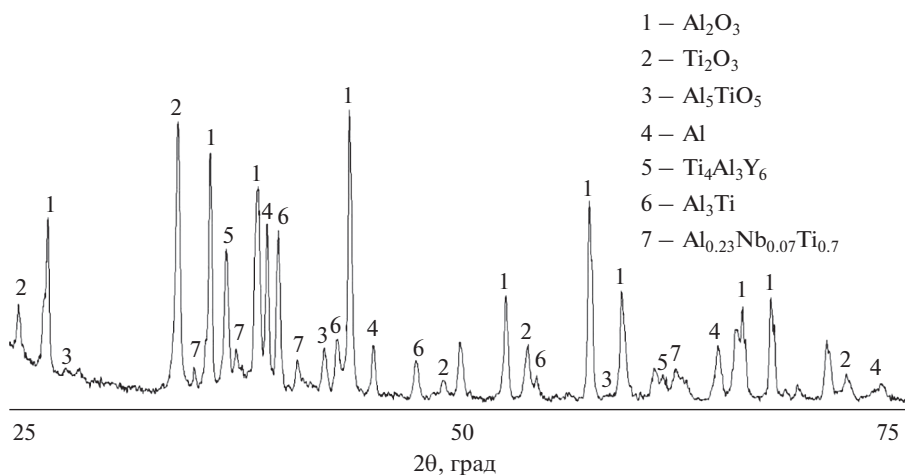


Рис. 8. Результаты РФА продуктов в системе $44\text{Al}-50\text{TiO}_2-5\text{Nb}_2\text{O}_5-1\text{Y}_2\text{O}_3$.

что переход гадолиния и иттрия в металлическую фазу будет происходить с образованием сложных тройных интерметаллических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фазообразования при совместном алюминотермическом восстановлении Ti, Nb, Gd (Y) из их оксидов методами термодинамического, дифференциально – термического и рентгенофазового анализа выявило, что процесс протекает, преимущественно, с образованием алюминидов этих металлов. Восстановление редкоземельных элементов происходит при температурах свыше 1300°C с образованием сложных ин-

терметаллических соединений $\text{Al}_4\text{Nb}_4\text{Gd}_6$, $\text{Ti}_4\text{Al}_{20}\text{Gd}$ и $\text{Ti}_4\text{Al}_3\text{Y}_6$, Al_3Ti , $\text{Al}_{0.23}\text{Nb}_{0.07}\text{Ti}_{0.7}$. Полученные в результате термодинамического расчета данные коррелируют с данными, полученными при использовании ДТА и РФА.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ государственной регистрации темы: 122020100404-2) с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toshimitsu T. // *Intermetallics*. 2002. **10**. № 3. P. 239–245.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00121-2](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00121-2)
2. Zixiang L., Baohua C., Yinan C. et al. // *Materials & Design*. 2022. **215**. P. 110509.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110509>
3. Li W., Inkson B., Horita Z., Xia K. // *Intermetallics*. 2000. **8**. № 5–6. P. 519–523.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00156-9)
4. Zhilina E.M., Russkikh A.S., Krasikov S.A. et al. Synthesis of high-entropy alloy AlTiZrVNb by aluminothermic reaction // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2022. **67**. № 6. P. 888–891.
5. Balakirev V.F., Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. // *Russian J. Non-Ferrous Metals*. 2021. **62**. № 2. P. 190–196.
<https://doi.org/10.3103/S1067821221020024>
6. Egry I., Brooks R., Holland-Moritz D., Novakovich R., Matsushita T., Ricci E., Seetharaman S., Wunderlich R., Jarvis D. Thermophysical properties of γ -titanium aluminide: the European impress project // *Int. J. Thermophys.* 2007. **№ 28**. P. 1026–1036.
7. Novakovic R., Giuranno D., Ricci E., Tuissi A., Wunderlich R., Fecht H.-J., Egry I. Surface, dynamic and structural properties of liquid Al-Ti alloys // *Applied Surface Science*. 2012. **№ 258**. P. 3269–3275.
8. Asta M. De Fontaine D., Van Schilfgaarde M. First-principles study of phase stability of Ti–Al intermetallic compounds // *J. Materials Research*. 1993. **8**. P. 2554.
9. Boehlert C. J. Part III. The tensile behavior of Ti–Al–Nb O + Bcc orthorhombic alloys // *Metal. Trans. A*. 2001. **32A**. P. 1977–1988.
10. Popille F., Douin J. The dislocation microstructure in orthorhombic O Ti_2AlNb deformed between room temperature and 800°C // *Phil. Mag. A*. 1996. **73**. № 5. P. 1401–1418.
11. Zhou Ch., Xu H., Kim K.Y. The influence of additions of Nb and Cr on the aluminizing behavior of TiAl alloy // *Met. Mater. Trans. A*. 2000. **31A**. № 10. P. 2391–2394.
12. Chen W., Li J.W., Xu L., Lu B. Development of Ti_2AlNb alloys: opportunities and challenges // *Advanced Materials & Processes*. 2014. P. 24–27.
13. Peng J., Li S., Mao Y., Sun X. Phase transformation and microstructures in Ti–Al–Nb–Ta system // *Materials Letters*. 2002. **№ 53**. P. 57–62.
14. Ye L.-H., Wang H., Zhou G., Hu Q.-M., Yang R. // *J. Alloys Compd*. 2020, **819**. P. 153291.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153291>
15. Сергеева С.В., Гуляева Р.И., Удоева Л.Ю., Петрова С.А., Тюшняков С.Н. // *Расплавы*. 2022. **№ 3**. С. 226–240.
<https://doi.org/10.31857/S0235010622030094>
16. Гуляева Р.И., Удоева Л.Ю., Петрова С.А [и др.]. Изучение фазовых превращений при металлотермическом восстановлении танталита // *Металлург*. 2022. **2**. С. 75–85.
17. Гуляева Р.И., Сергеева С.В., Петрова С.А., Удоева Л.Ю. // *Перспективные материалы*. 2021. **№ 10**. С. 56–64.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2021-10-56-64>
18. Krasikov S.A., Zhilina E.M., Pichkaleva O.A., Ponomarenko A.A., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V., Chentsov V.P. Effect of the intermetallic compound composition of the character of interphase interactions during aluminothermic coreduction of titanium, nickel, and molybdenum from their oxides // *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2016. **№ 4**. P. 771–775.
19. Мурач Н.Н., Лисиенко В.Т. *Алюминотермия титана*. М.: ЦНИИцветмет, 1958.
20. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. *Теория и технология производства ферросплавов*. М.: Металлургия, 1988.
21. Vedmid' L.B., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Nikitina E.V., Evdokimova I.V., Merkushev A.G. Evolution of phase formation during the aluminothermic reduction of titanium and zirconium from oxides // *Russian metallurgy (Metally)*. 2018. **№ 8**. P. 733–736.
22. Roine A. *Outokumpu HSC Chemistry for Windows*. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.
23. Wolff M.W., Niemann S., Ebel T., Jeitschko W. // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2001. **223**. № 1. P. 1–15.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00536-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00536-9)

24. Jackson A.G., Mahajan Y.R., Kirchoff S.D. // Scripta Metallurgica. 1986. **20**. № 9. P. 1247–1250. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(86\)90041-4](https://doi.org/10.1016/0036-9748(86)90041-4)

PHASE FORMATION DURING ALUMINOTHERMAL REDUCTION OF Ti, Nb, Gd (Y) FROM OXIDES

T. V. Osinkina¹, E. M. Zhilina¹, S. A. Krasikov^{1, 2}, A. S. Russkikh¹,
L. B. Vedmid'¹, E. A. Vyaznikova¹

¹*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia*

Alloys based on titanium and aluminum with additions of niobium and rare-earth metals have unique mechanical and heat-resistant properties, and also it likely that such alloys would have increased corrosion resistance. The method of thermodynamic modeling using the HSC program was used to study a system with aluminum consumption varying in the range from 0 to 100% of the mass of the initial charge. The features of phase formation in Al–[50TiO₂–5Nb₂O₅–1Y₂O₃ (Gd₂O₃)] systems have been studied. The calculation of the heat balance of the process at 1600°C and 44% of Al was – 0.196 MJ per 1 kg of charge, which indicates the possibility of its occurrence with only the aluminothermic reactions. The reduction of titanium and niobium can proceed by reactions through the formation of their oxides of lower valency – TiO, NbO₂, NbO. The aluminothermic reduction of gadolinium is thermodynamically possible only at temperatures below 1200°C. The reduction of yttrium through the interaction of Y₂O₃ with aluminum with the formation of AlY, Al₂Y₃ AlY₂ compounds for the range of 1000–1800°C is thermodynamically impossible. The results of thermodynamic modeling of interactions correlated well with the data of differential thermal and X-ray phase analysis using STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) synchronous thermal analysis and XRD-7000 diffractometer (Shimadzu) with automatic program control, respectively. It was found that the process enters the active phase after the appearance of liquid aluminum and, apparently, is accompanied by exothermic effects with the formation of double and triple intermetallic compounds of aluminum with rare (Nb, Ti) and rare earth (Gd, Y) metals. Transformation of titanium dioxide and niobium pentoxide in the process of transformations is likely carried out through successive and parallel stages of formation of simple and complex oxides with low oxidation states. At the initial stages of the interaction of aluminum with oxides, niobium and titanium aluminides are mainly formed. At subsequent stages, the formation of more complex compounds is observed. At temperatures above 1300°C, ternary intermetallic compounds Al₄₃Nb₄Gd₆, Ti₄Al₂₀Gd and Ti₄Al₃Y₆, Al₃Ti, Al_{0.23}Nb_{0.07}Ti_{0.7} are formed. Gadolinium and yttrium tend to form complex intermetallic compounds in such systems.

Keywords: phase formation, aluminothermic reduction, intermetallic compounds

REFERENCES

1. Toshimitsu T. // Intermetallics. 2002. **10**. № 3. P. 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00121-2](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00121-2)
2. Zixiang L., Baohua C., Yinan C. et al. // Materials & Design. 2022. **215**. P. 110509. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110509>
3. Li W., Inkson B., Horita Z., Xia K. // Intermetallics. 2000. **8**. № 5–6. P. 519–523. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00156-9)
4. Zhilina E.M., Russkikh A.S., Krasikov S.A. et al. Synthesis of high-entropy alloy AlTiZrVNb by aluminothermic reaction // Russian J. Inorganic Chemistry. 2022. **67**. № 6. P. 888–891.
5. Balakirev V.F., Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2021. **62**. № 2. P. 190–196. <https://doi.org/10.3103/S1067821221020024>
6. Egry I., Brooks R., Holland-Moritz D., Novakovich R., Matsushita T., Ricci E., Seetharaman S., Wunderlich R., Jarvis D. Thermophysical properties of γ -titanium aluminide: the European impress project // Int. J. Thermophys. 2007. № 28. P. 1026–1036.

7. Novakovic R., Giuranno D., Ricci E., Tuissi A., Wunderlich R., Fecht H.-J., Egry I. Surface, dynamic and structural properties of liquid Al–Ti alloys // *Applied Surface Science*. 2012. № 258. P. 3269–3275.
8. Asta M. De Fontaine D., Van Schilfgaarde M. First-principles study of phase stability of Ti–Al intermetallic compounds // *J. Materials Research*. 1993. **8**. P. 2554.
9. Boehlert C. J. Part III. The tensile behavior of Ti–Al–Nb O + Bcc orthorhombic alloys // *Metal. Trans. A*. 2001. **32A**. P. 1977–1988.
10. Popille F., Douin J. The dislocation microstructure in orthorhombic O Ti₂AlNb deformed between room temperature and 800°C // *Phil. Mag. A*. 1996. **73**. № 5. P. 1401–1418.
11. Zhou Ch., Xu H., Kim K.Y. The influence of additions of Nb and Cr on the aluminizing behavior of TiAl alloy // *Met. Mater. Trans. A*. 2000. **31A**. № 10. P. 2391–2394.
12. Chen W., Li J.W., Xu L., Lu B. Development of Ti₂AlNb alloys: opportunities and challenges // *Advanced Materials & Processes*. 2014. P. 24–27.
13. Peng J., Li S., Mao Y., Sun X. Phase transformation and microstructures in Ti–Al–Nb–Ta system // *Materials Letters*. 2002. № 53. P. 57–62.
14. Ye L.-H., Wang H., Zhou G., Hu Q.-M., Yang R. // *J. Alloys Compd*. 2020. **819**. P. 153291. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153291>
15. Sergeeva S.V., Gulyaeva R.I., Udоеva L.Yu., Petrova S.A., Tyushnyakov S.N. // *Rasplavy*. 2022. № 3. P. 226–240. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0235010622030094>
16. Gulyaeva R.I., Udоеva L.Yu., Petrova S.A. [et al.]. Izucheniye fazovykh prevrashcheniy pri metal-lotermicheskom vosstanovlenii tantalita [Study of phase transformations during metallothermic reduction of tantalite] // *Metallurg*. 2022. **2**. P. 75–85. [In Russian].
17. Gulyaeva R.I., Sergeeva S.V., Petrova S.A., Udоеva L.Yu. // *Perspektivnyye materialy*. 2021. № 10. P. 56–64. [In Russian]. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2021-10-56-64>
18. Krasikov S.A., Zhilina E.M., Pichkaleva O.A., Ponomarenko A.A., Vedmid' L.B., Zhidovina S.V., Chentsov V.P. Effect of the intermetallic compound composition of the character of interphase interactions during aluminothermic coreduction of titanium, nickel, and molybdenum from their oxides // *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2016. № 4. P. 771–775
19. Murach N.N., Lisienko V.T. Alyuminotermiya titana [Aluminothermy of Titanium]. Moscow: TsNIITsvetmet, 1958 [In Russian].
20. Gasik M.I., Lyakishev I.L., Emlin B.I. Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov [Theory and technology of the ferroalloy production]. M.: Metallurgiya, 1988. [In Russian].
21. Vedmid' L.B., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Nikitina E.V., Evdokimova I.V., Merkushev A.G. Evolution of phase formation during the aluminothermic reduction of titanium and zirconium from oxides // *Russian metallurgy (Metally)*. 2018. № 8. P. 733–736.
22. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.
23. Wolff M.W., Niemann S., Ebel T., Jeitschko W. // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2001. **223**. № 1. P. 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00536-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00536-9)
24. Jackson A.G., Mahajan Y.R., Kirchoff S.D. // *Scripta Metallurgica*. 1986. **20**. № 9. P. 1247–1250. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(86\)90041-4](https://doi.org/10.1016/0036-9748(86)90041-4)