

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAGEM TERMODINÂMICA DO SISTEMA Al-Hf-Ti

Jéssica Vicente Luiz

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Carvalho Coelho

1 Introdução e Justificativa

As superligas são um grupo de materiais desenvolvido para diversas aplicações, dentre estas, a indústria aeroespacial, sendo utilizada para, por exemplo, a confecção de turbinas militares a gás (produzidas inicialmente em 1950) e desde então esta classe de materiais está em constante desenvolvimento. Estas ligas são utilizadas para aplicações em elevadas temperaturas e, dentre as suas empregabilidades estão os motores a jato de foguetes, que tendem a alcançar temperaturas de 1200 e 1400 °C (Strandridge, 2014, Yurtkuran, 2021).

As aplicações das superligas em altas temperaturas demanda elevada resistência à oxidação nas condições que são expostas em trabalho. Com o intuito de conferir melhor resistência à corrosão nestas ligas, são adicionados elementos como o alumínio (Al) e háfnio (Hf). A adição de alumínio promove a formação de Al_2O_3 para a proteção do material e o háfnio propicia melhoria da resistência à corrosão, pois ocorre a oxidação seletiva do Al e desta forma, aumenta a resistência à corrosão destas ligas (Caplan e Cohen, 1961; Muzyka e. Sims, 1972; Yurtkuran, 2021).

No contexto de aplicações em altas temperaturas, as superligas de Ti tendem a alcançar o estado de equilíbrio termodinâmico quando são submetidas às condições de operação. Desta forma, estudos de sistemas ternários são ferramentas válidas para conhecer as relações de equilíbrio de fases e determinar as composições químicas apropriadas para a produção destas ligas.

Sendo assim, um dos sistemas ternários de interesse para o estudo das superligas de Ti é o Al-Hf-Ti, para o qual existe duas seções isotérmicas reportadas, uma a 1100 °C e a outra incompleta a 1000 °C, bem como não há informações sobre projeção *liquidus* disponíveis na literatura.

2 Objetivos

2.1 Objetivos gerais

Investigar experimentalmente e termodinamicamente, usando o método *CALPHAD*, o ternário Al-Hf-Ti, com o intuito de determinar as relações de fases neste sistema complementando os dados disponíveis na literatura.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar a projeção *liquidus* do sistema Al-Hf-Ti, para a qual não há informações na literatura;
- Determinar as relações de fases na seção isotérmica a 1000°C do sistema Al-Hf-Ti, com o intuito de verificar e complementar as informações disponíveis na literatura para o equilíbrio de fases nesta temperatura, que fora reportado por Ezekiel *et al.* 1980;
- Modelar o sistema ternário Al-Hf-Ti com base nas modelagens reportadas na literatura de seus binários limítrofes e nos dados experimentais desse sistema ternário disponíveis na literatura e que serão obtidos no presente trabalho.

3 Revisão Bibliográfica

Para se investigar experimentalmente as relações de fases em um sistema ternário é importante conhecer, além das informações disponíveis para esse ternário, os estudos disponíveis na literatura a respeito dos binários limítrofes que o compõem. As informações mais relevantes sobre os binários e o ternário Al-Hf-Ti são apresentadas nas próximas seções, em que são também citadas as informações sobre modelagens termodinâmicas mais recentes.

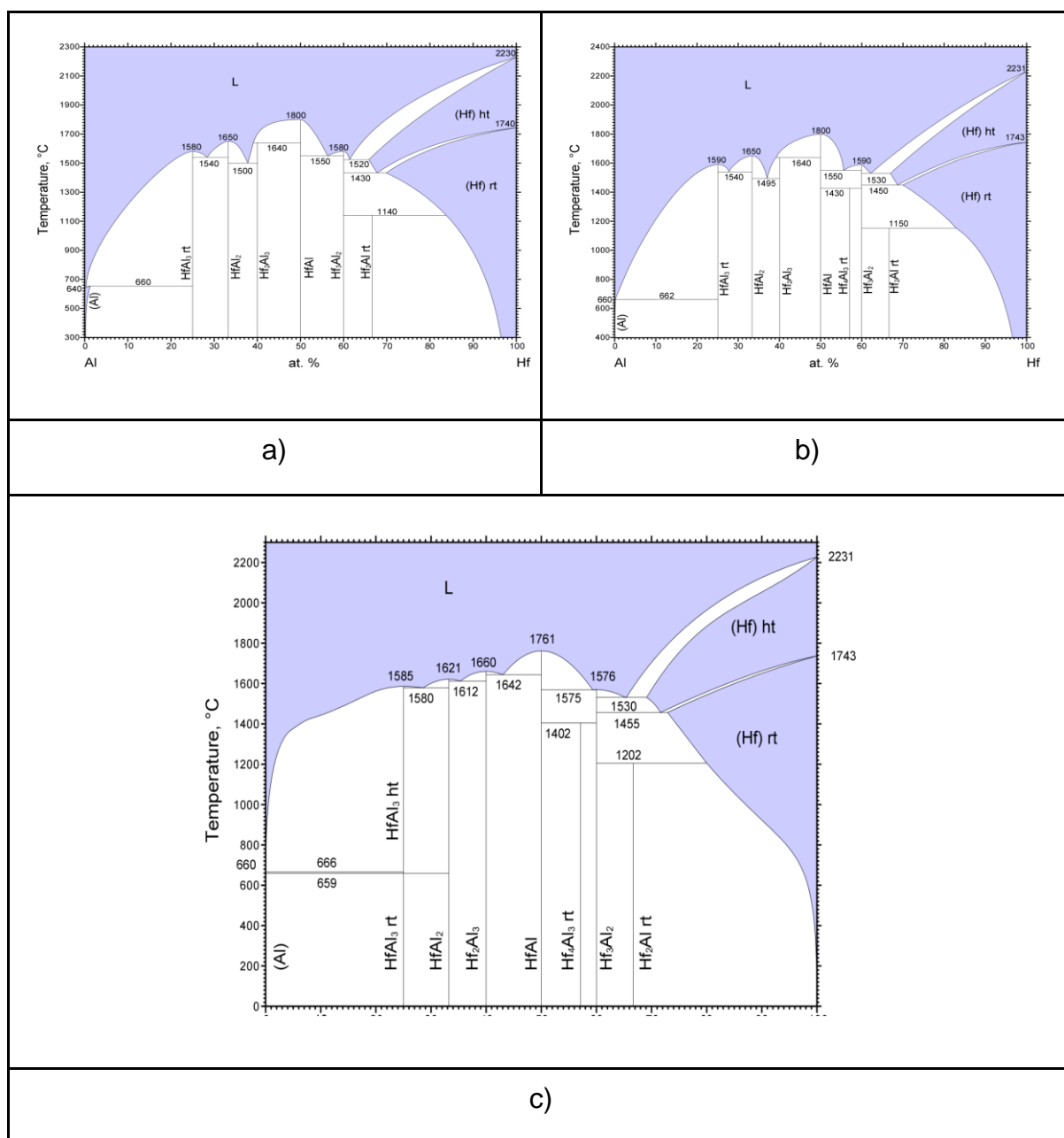
3.1 Sistema Al-Hf

As fases e relações de equilíbrio para o sistema Al-Hf foi investigado experimentalmente por Tsyganova, Tylkina e Savitskii (1970), que propôs o diagrama de fases apresentado na Figura 1 a). O sistema Al-Hf foi modelado termodinamicamente por Zhang *et al.* (1997) (Figura 1 b)), J.L. Murray, McAlister e Kahan (1998), Jin e Zhao (2002), e possui seis compostos intermetálicos estáveis, sendo estes, HfAl_3 rt, HfAl_2 , Hf_2Al_3 , HfAl , Hf_3Al_2 e Hf_2Alrt . Observa-se

uma notável solubilidade de Al no (Hf)ht (~ 33 %at. Al) e (Hf)rt (~29 %at. Al). Porém, o Al apresenta uma solubilidade máxima de ~2 %at. Hf em sua estrutura.

O diagrama proposto por Jin e Zhao (2002) está apresentado na Figura 1 c) e as informações cristalográficas das fases utilizadas na modelagem estão apresentados na Tabela 1 proposto por J.L. Murray, McAlister e Kahan (1998), Jin e Zhao (2002).

Figura 1: Diagramas propostos do sistema Al-Hf.



Fonte: a) Tsyganova, Tylkina e Savitskii (1970), b) Zhang et al. (1997) e c) Jin e Zhao (2002).

Tabela 1: Dados cristalográficos do sistema Al-Hf.

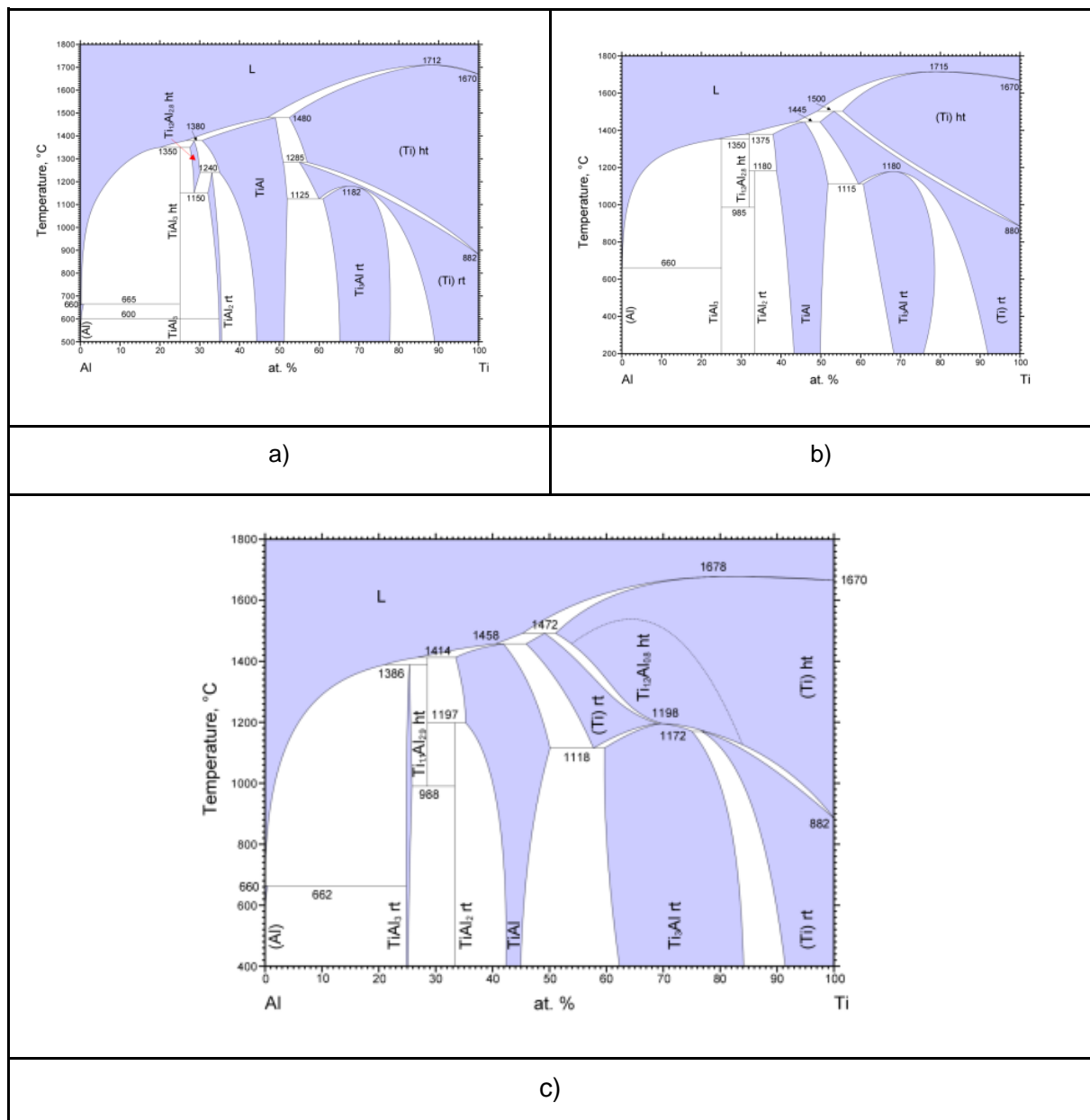
Fase	Símbolo Pearson	Grupo espacial	Protótipo	
(β Hf)	cI2	Im-3m	W	Duwez, 1951
(α Hf)	hP2	P63/mmc	Mg	Duwez, 1951
Hf ₂ Al	tI12	I4/mcm	CuAl ₂	Nowotny, Schob, Benesovsky, 1961
Hf ₃ Al ₂	tP20	P42/mnm	Al ₂ Zr ₃	Edshammar, 1960
Hf ₄ Al ₃	hP7	P6	Al ₃ Zr ₄	Schuster, Nowotny, 1980
HfAl	oC8	Cmcm	CrB	Edshammar, 1961
Hf ₂ Al ₃	oF40	Fdd2	Al ₃ Zr ₂	Poetschke, Manfred; Schubert, Konrad, 1962
HfAl ₂	hP12	P63/mmc	MgZn ₂	Dwight, 1961
β HfAl ₃	tI16	I4/mmm	AlZr ₃	Boller, Nowotny, Wittmann, 1960
α HfAl ₃	tI8	I4/mmc	AlTi ₃	Poetschke <i>et al.</i> 1962
(Al)	cI2	Fm-3m	Cu	Didier <i>et al.</i> 2020

3.2 O Sistema Al-Ti

A primeira revisão crítica do sistema Al-Ti foi realizada por Murray (1988) que utilizou os dados experimentais de Manchot e Leber (1926), Bumps, Kessler e Hansen (1952), Cisse e Boiling (1974), Heckler (1974), Collings (1979), Shibata, Sato e Ohira (1978), Shull, McAlister e Reno (1983) apresentado da Figura 2 a). Posteriormente Spencer (1996) (Figura 2b)) modelou o sistema, apresentando um campo de solubilidade para a fase Ti_{1.2}Al_{2.8}ht.

O sistema foi reavaliado por Wang, Gebelin e Warnken (2012) utilizando o método Calphad e cálculo de primeiros princípios, investigando a transformação da fase B2 ($\text{Ti}_{1.2}\text{Al}_{0.8}$)ht, que apresenta uma transformação na temperatura de 1198 °C na composição de aproximadamente 71 %at. Ti. Os autores também reportam a solubilidade da fase TiAl_3 e a TiAl_2 estequiométrica. O diagrama proposto pelos autores está apresentado na Figura 2 c), em que é possível identificar possui seis compostos intermetálicos estáveis, sendo estes, TiAl_3 , $\text{Hf}_{1.1}\text{Al}_{2.9}$ ht, TiAl_2 , TiAl e Ti_3Alrt e $\text{Ti}_{1.2}\text{Al}_{0.8}$. As informações cristalográficas das fases utilizadas na modelagem estão apresentadas na Tabela 2 respectivamente.

Figura 2: Diagramas binários do sistema Al-Ti.



Fonte: a) Murray (1988), b) Spencer (1996) e c) Gebelin e Warnken (2012).

Tabela 2: Dados cristalográficos do sistema binário Al-Ti.

Fase	Símbolo Pearson	Grupo espacial	Protótipo	Referências
(Al)	cl2	Fm-3m	Cu	Didier <i>et al.</i> 2020
TiAl ₃	tl8	I 4/m m m	TiAl ₃	Norby e Christensen, 1986
Ti ₃ Al	hP8	P 63/mmc	Ni ₃ Sn	Penaloza, e Houska, 1983.
TiAl ₂	oS12	C m m m	ZrGa ₂	Schuster e Ipser, 1990.
TiAl	tP2	P 4/m m m	CuAu	Duweez, e Taylor, 1952
HCP(Ti)	hP2	P 63/m m c	Mg	Sabeena <i>et al.</i> 2017
BCC(Ti)	cl2	I m -3 m	W	Wyckoff, 1983

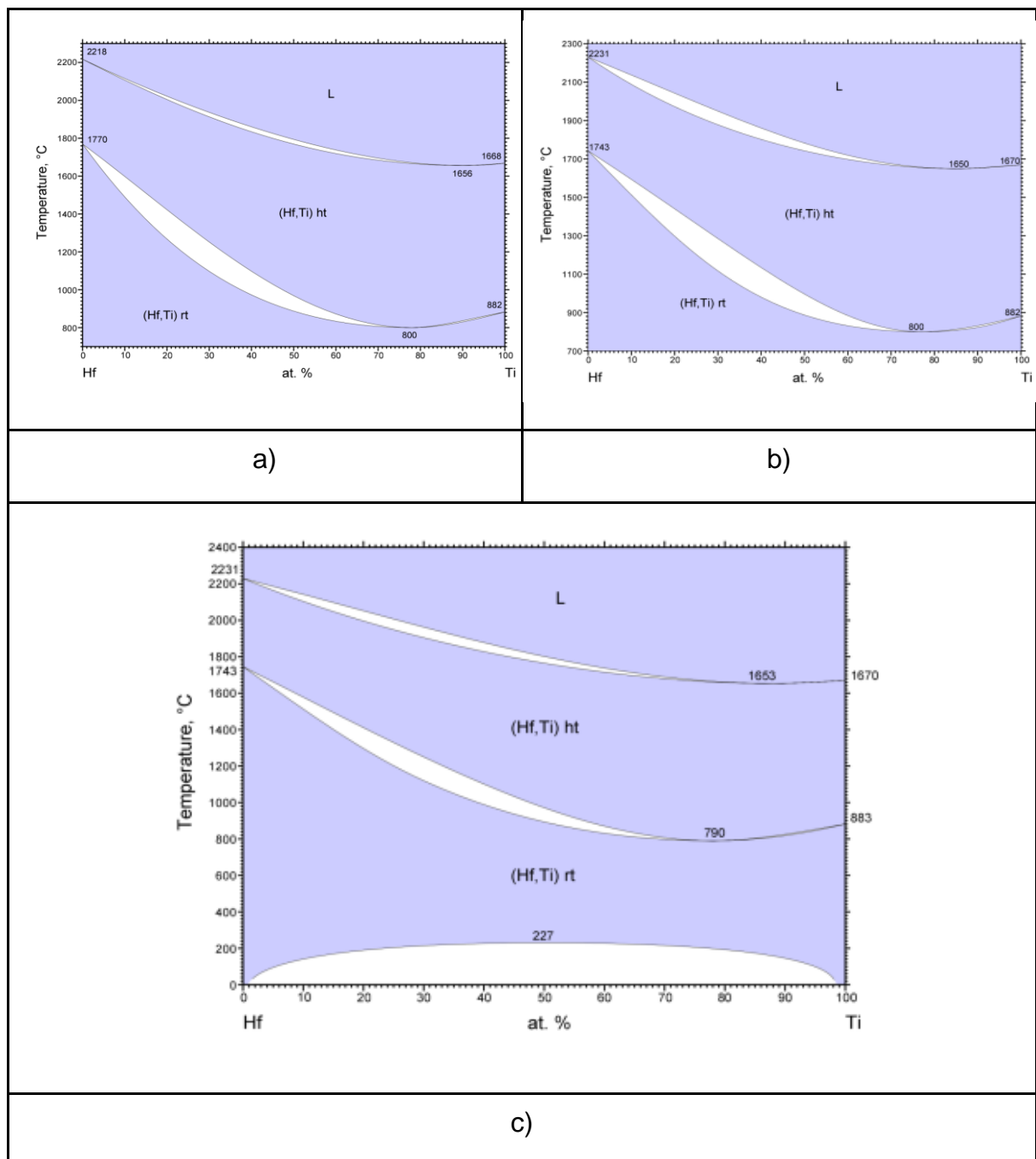
3.3 O Sistema Hf-Ti

O sistema Hf-Ti apresenta completa solubilidade dos seus componentes na estrutura das fases cúbica de corpo centrado (CCC), hexagonal compacta (HC) e líquida. Rudy (1969) (Figura 3 a)) realizou uma investigação do sistema, por meio de experimentos realizados através de amostras fundidas a arco e as análises foram feitas por meio de MO e DRX. O diagrama proposto pelo autor apresenta uma decomposição da fase (Hf,Ti)_{ht} em (Hf,Ti)_{rt} e apresentando um ponto de fusão congruente em ~800 °C em 60 %at. Ti.

Murray (1981 e 1990) Figura 2b) modelou termodinamicamente o sistema com base nos dados experimentais realizados por Hayes e Deardorff (1957) e Rudy (1969), investigando a transformação congruente de (Hf,Ti)_{ht} em (Hf,Ti)_{rt}. O autor reporta o ponto de mínimo em aproximadamente 800 °C em ~77 %at. Ti. Okamoto (1997) também investigou o sistema binário e diferente dos sistemas reportados anteriormente o autor propõe uma lacuna de miscibilidade em aproximadamente 227 °C em 50 %at. Ti.

Bandyopadhyay e Sharma (2000) modelou termodinamicamente o sistema com base nos dados experimentais realizados por Okamoto (1997) e Murray (1990) que apresentou resultados semelhantes aos estudos realizados anteriormente, apresentando completa solubilidade das três fases e dois pontos de fusão congruente ($L \rightarrow (Hf,Ti)_{ht}$ na temperatura de 1623 °C em 88 %at. Ti, $(Hf,Ti)_{ht} \rightarrow (Hf,Ti)_{rt}$ na temperatura 790 °C em 78 %at. Ti e a lacuna de miscibilidade em 227 °C em 50 %at. Ti.

Figura 3: Diagramas binários do sistema Hf-Ti.



Fonte: a) Rudy (1969), Murray (1981 e 1990 e c) Bandyopadhyay e Sharma (2000).

Tabela 3: Dados cristalográficos do sistema binário Hf-Ti

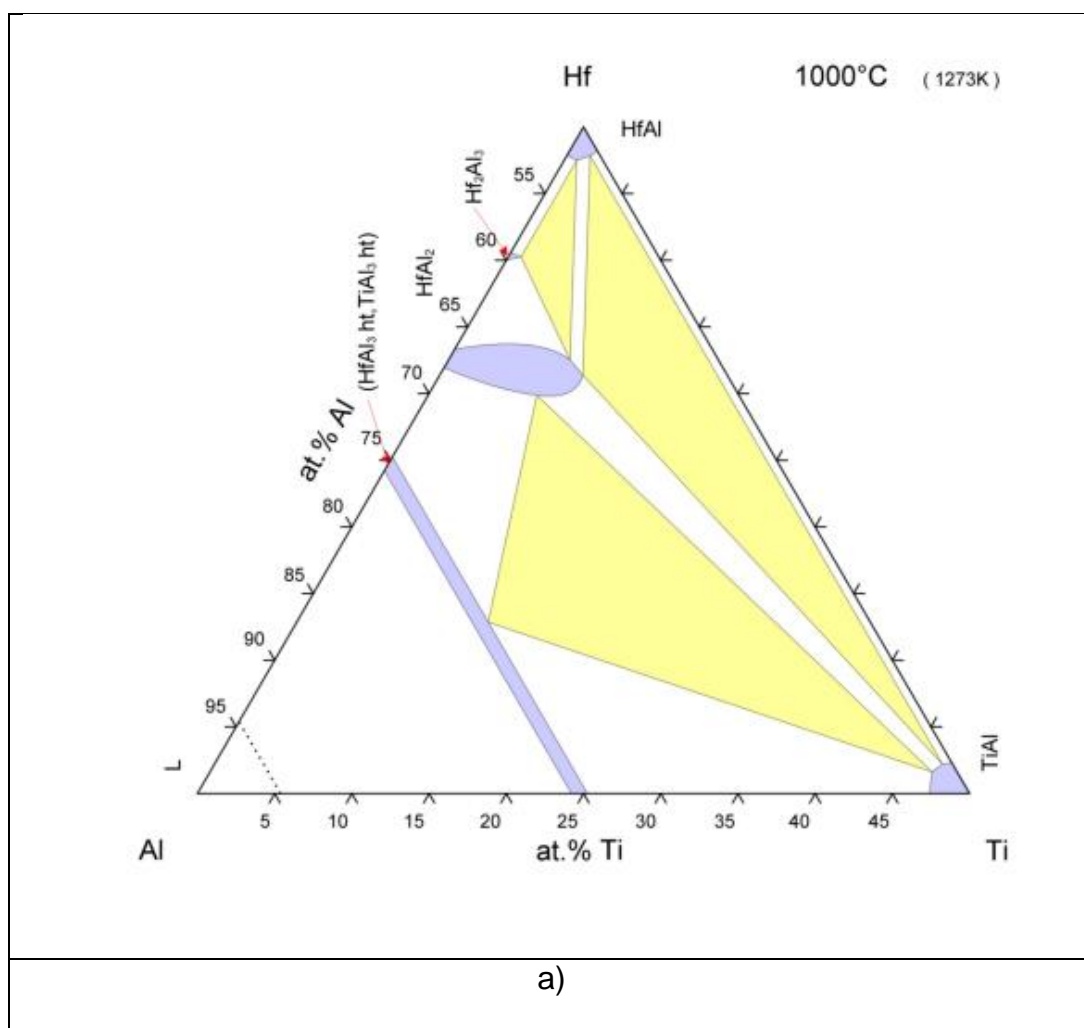
Fase	Símbolo Pearson	Grupo espacial	Protótipo	Referências
(β Hf,Ti)	<i>cI2</i>	Im-3m	W	Romans, Paasche, O.G. e Kato, 1965.
(α Hf,Ti)	<i>hP2</i>	P63/mmc	Mg	Tylkina, Pekarev, Savitskii, 1959

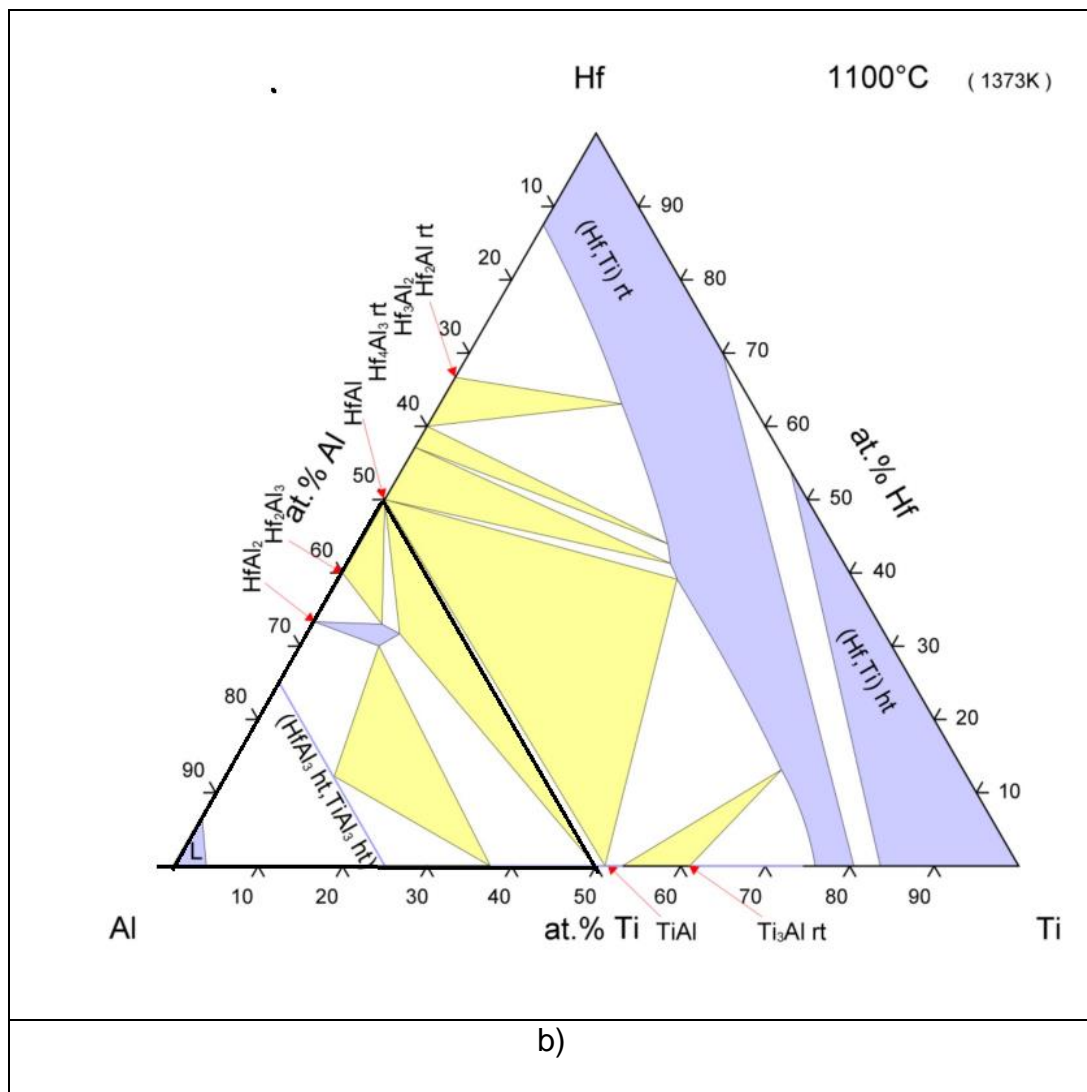
3.4 O Ternário Al-Hf-Ti

O primeiro estudo do sistema ternário Al-Hf-Ti foi realizado por Ezekiel, Kazakova, Sokolovskaya (1980) que propôs uma seção isotérmica parcial a 1000 °C, apresentado na Figura 4 a), indicando um intervalo de composição dos elementos de Al (50-95), Hf (0-50) e Ti (0-50), podendo ser observado a estabilidade das fases HfAl₃ht, TiAl₃ht, HfAl₂, Hf₂Al₃, HfAl, TiAl. Uma nova avaliação do sistema na temperatura 1100 °C proposta por Hayes (1993), apresentado na Figura 4 b), encontra a estabilidade das fases HfAl₃ht, TiAl₃ht, HfAl₂, HfAl₂, Hf₂Al₃, HfAl, Hf₄Al₃rt, Hf₃Al₂, Hf₂Alrt, Ti₃Alrt, (Hf,Ti)rt e TiAl. Observa-se que a fase (HfAl₃ht, TiAl₃) ht se apresenta de maneira estequiométrica na seção reportada a 1100 °C, o que difere do observado na seção a 1000 °C. Além disso, na seção a 1000 °C não se tem conhecimento do equilíbrio de fases nas regiões ricas em Hf e Ti.

Desta forma, é importante uma investigação mais aprofundada das regiões não reportadas da seção a 1000 °C não analisadas. Também, é necessário a avaliação da projeção *liquidus*, a qual não se tem dados reportados na literatura, objetivando a melhor compreensão das relações de equilíbrio para as fases do sistema Al-Hf-Ti.

Figura 4: Seções isotérmicas a 1000 e 1100 °C propostas pelo sistema Al-Hf-Ti.





Fonte: a) Ezekiel, Kazakova, Sokolovskaya (1980) e b) Hayes (1993),

3.5O Método *Calphad*

As relações de equilíbrio de fases são importantes para a determinação das microestruturas e propriedades mecânicas dos materiais. O estudo experimental de sistemas multicomponentes requer tempo e custos, desta forma, uma das maneiras de otimizar o desenvolvimento de novos materiais é o uso das ferramentas computacionais, como o método *Calphad* (*CAL*culacion of *PH*ase *D*iagrams) (LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2006; KROUPA, 2012).

Este método é baseado na descrição das fases de um sistema por meio do modelamento matemático da energia livre de Gibbs, em função da pressão, temperatura e composição, utilizando a descrição usual da termodinâmica clássica. Para a realização da modelagem termodinâmica pelo método CALPHAD é importante a realização de alguns passos, tais como:

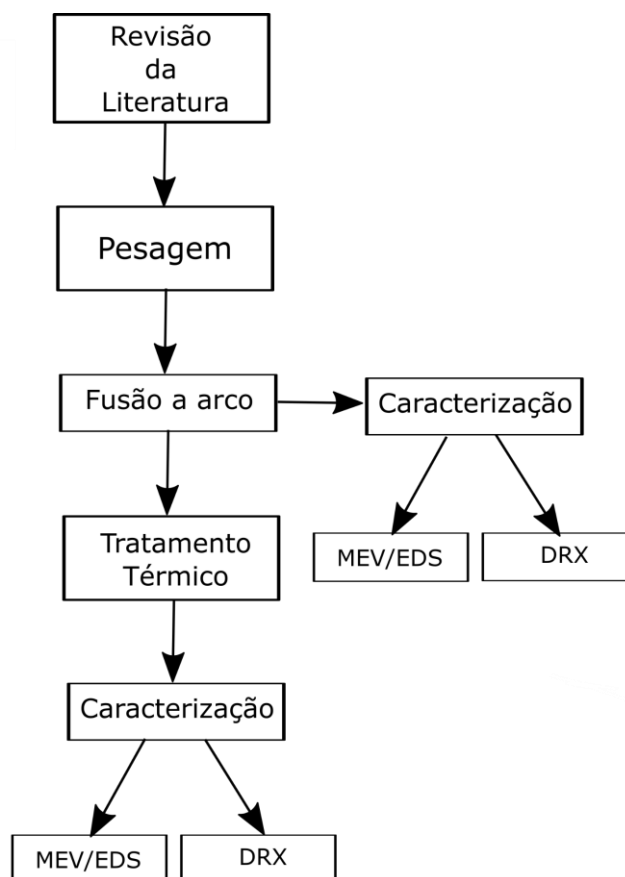
- Seleção das informações que serão representadas;
- Seleção do modelo termodinâmico para cada fase do sistema;
- Ajuste dos parâmetros do modelo objetivando uma melhor representação da informação;
- Compilação de todos os parâmetros em uma base de dados;

Com o auxílio do método CALPHAD pode-se realizar a investigação experimental de sistemas ternários e posterior extrapolação para sistemas multicomponentes, otimizando o estudo e desenvolvimento das superligas de Ti, podendo determinar as composições onde há a maior probabilidade de formação de uma solução sólida desordenada (KAUFMAN; AGREN, 2014).

4. Metodologia Experimental

Inicialmente os metais Al, Hf e Ti, com elevada pureza, serão pesados em uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. Posteriormente, as matérias-primas serão encaminhadas para a fusão a arco. Após a etapa de fusão, as amostras de aproximadamente 2 g serão seccionadas em quatro partes em uma cortadeira de precisão *Isomet*. Um dos pedaços será encaminhado para a preparação metalográfica e analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a outra pulverizada para a caracterização por difratometria de raios X (DRX). As duas partes restantes serão tratadas termicamente a 1000 °C objetivando analisar o equilíbrio de fases nesta temperatura. O fluxograma ilustrativo da metodologia experimental que será empregada para a realização das atividades do presente trabalho está apresentado na Figura 5.

Figura 5: Fluxograma ilustrativo da metodologia experimental que será empregada



Fonte: (O autor)

4.1 Fusão a arco

A fusão das amostras será realizada em um forno a arco voltaico utilizando eletrodo não consumível de tungstênio em um cadinho de cobre refrigerado a água, sob atmosfera de argônio. Antes da fusão de cada amostra, será realizado o procedimento de purga (vácuo e injeção de argônio de elevada pureza) por quatro vezes, com o intuito de minimizar o teor de oxigênio/nitrogênio no interior do forno.

As amostras serão, então, fundidas por cinco vezes, girando-as por 180° horizontalmente entre cada etapa de fusão, de maneira a maximizar sua homogeneidade composicional.

Para minimizar contaminações residuais no interior do forno, será fundido um *getter* de titânio antes de cada etapa de fusão. Destas ligas confeccionadas, para a determinação da projeção *liquidus* serão encaminhadas para a etapa de preparação metalográfica, enquanto as ligas desenvolvidas para a seção isotérmica a 1100 °C serão enviadas para o tratamento térmico.

4.2 Tratamento térmico

Após a etapa de fusão, as amostras serão cortadas com o auxílio de uma máquina de corte de precisão (*Isomet*) e as frações seccionadas separadas e envolvidas em folhas de zircônio para proteção contra oxidação durante o tratamento. Posteriormente, serão encapsuladas a vácuo em tubo de sílica e tratados termicamente pelo período de 240 horas (10 dias) na temperatura de 1000 °C em um forno da marca *Thermal Technology*, modelo Lindberg.

4.3 Preparação metalográfica

As amostras para a análise no estado bruto de fusão e tratadas termicamente serão embutidas a quente utilizando resina fenólica para melhor manuseio durante a preparação. Posteriormente, serão lixadas utilizando lixas de carbetto de silício de 300, 500, 800, 1200 e 2400 *mesh*, em rotações de 300 RPM. O polimento da superfície também será feito com o auxílio da politriz em rotações de 600 RPM utilizando suspensão de sílica coloidal com granulometria de 0,05 µm.

4.4 Caracterização microestrutural: MEV e EDS

Após a etapa de preparação metalográfica, as amostras serão caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando um equipamento modelo TM3000 da marca HITACHI e do MEV-FEG Tescan, em que as imagens serão obtidas pelo modo *backscattering* e de elétrons retroespalhados. Nesta técnica, os diferentes tons de cinza presentes nas amostras são associados ao número atômico médio de cada fase.

Microanálises eletrônicas via espectroscopia de energia dispersiva (EDS) serão realizadas para as medidas das composições globais das amostras e das fases presentes em suas microestruturas. As medidas de composição global serão realizadas em 3 regiões distintas de cada amostra, no modo área, enquanto as medidas de composição das fases serão feitas no modo pontual.

4.5 Caracterização microestrutural: DRX

Para a identificação das fases presentes, também serão realizados ensaios de difratometria de raios X. As amostras serão cominuídas com o auxílio de um pilão de aço. Posteriormente, as amostras em pó serão levadas para o difratômetro modelo *Empyrean* da marca *Panalytical*, usando radiação de Cu-K α

e adotando as seguintes condições: ângulo de varredura variando de 10 a 90°, passo angular de 0,02° e tempo de 150 segundos por passo. Os difratogramas obtidos serão analisados por meio do *software PowderCell* (Kraus; Nolze, 1996).

Após a metodologia empregada para a execução deste trabalho espera-se determinar *tie-lines* nos campos bifásicos da seção isotérmica a 1000 °C. Bem como determinar o campos de precipitação primária na projeção *liquidus* do sistema ternário.

5. Cronograma de Atividades

Atividade	Trimestre															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Pesquisa bibliográfica	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Disciplinas	X	X	X	X												
Confecção das ligas		X	X	X												
Tratamentos térmicos					X	X										
MEV/EDS				X	X	X	X	X								
Difratometria de Raios X				X	X	X	X	X								
Modelagem termodinâmica									x	x	x	x				
Elaboração de artigos para congressos e publicações em periódicos													X	X	X	X
Elaboração e defesa da tese													X	X	X	X

5 Referências

BOLLER, H.; NOWOTNY, H.; WITTMANN, A. Kristallstruktur einiger Hafnium-haltiger Phasen. **Monatshefte fuer Chemie**. v. 91. p. 1174-1184, 1960.

BUMPS, E.S; KESSLER, H.D; HANSEN, M Liquidus temperatures in the Ti-Al system. **Metallurgical Transactions A**. v. 194, p. 609-14, 1993.

CAPLAN, D, COHEN, M. The Volatilization of Chromium Oxide. The Electrochemical Society. **Journal of The Electrochemical Society**. v.108, 1961.

CISSE, J; KERR, HW;; BOILING, GF. The nucleation and solidification of Al-Ti alloys. **Metallurgical and Materials Transactions B**. v. 5. p. 633-41, 1974.

COLLINGS, E. W. Magnetic studies of phase equilibria in Ti-Al (30 to 57 At. Pct) alloys. **Metallurgical Transactions A**. v. 10. p. 463-474, 1979.

DIDIER, C; PANG, W. K; GUO, Z. S. SIEGBERT, P; VANESSA K. P. Phase evolution and intermittent disorder in electrochemically lithiated graphite determined using in operando neutron diffraction. **Chemistry of Materials**. v. 32. p. 2518-2531, 2020.

DUWEZ, P. The allotropic transformation of hafnium. **Journal of Applied Physics**. v. 22, p. 1174-1175, 1952.

DUWEZ, P.; TAYLOR, J.L. Crystal structure of Ti Al. **Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers**. v. 194. p. 70-71, 1952.

Dwight, A.E. Factors controlling the occurrence of Laves phases and AB₅ compounds among transition elements. **Transactions of the American Society for Metals**. v.53. p. 479-500, 1963.

Edshammar, L.E. The crystal structure of Al Hf. **Acta Chemica Scandinavica**. v. 15, p. 403-406, 1961.

EZEKIEL U.N., KAZAKOVA E.F., SOKOLOVSKAYA E.M.: Isothermal cross section of the Al-TiAl-HfAl system at 1000 °C. Moscow University Chemistry Bulletin (translated from **Vestnik Moskovskogo Universiteta**, Ser.2. v. 35. p. 82-84, 1980.

HAKAN, Y. An Evaluation on Machinability of Titanium Alloy and Nickel Based Superalloys Used in Aerospace Industry. **Manufacturing Technologies and Applications**. v. 2. p. 10-29, 2021.

HAY: Hayes, E.T.; DEARDORFF, D.K.. The Phase Diagram of the Ti-Hf System. **USBM**. v.345, 1957.

HAYES, F.H. Aluminium-Hafnium-Titanium. Ternary Alloys. VCH **Verlagsgesellschaft, Weinheim**. v. 6. p. 205-207, 1993.

HECKLER, M. Solubility of Titanium in Liquid Aluminum. **Aluminum**.v. 50. p. 405-407, 1974.

KAUFMAN, L.; AGREN, J. CALPHAD, First and Second Generation-Birth of the Materials Genome. Scripta Materialia. v. 70, p. 3-6, 2014.

KRAUS, W.; NOLZE, G. Powdercell for Windows, version 2.4, POWDERCELL – A Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the Resulting X-Ray Powder Patterns. **J. Appl. Crystallogr**, v. 29, n. 5, p.301-303, 1996.

KROUPA, A.; DINSDALE, A.; WATSON, A.; VREŠTAL, J.J.; ZEMANOVA, A.; BROZ, P. The thermodynamic database COST MP0602 for materials for high-temperature lead-free soldering. **Journal of Mining and Metallurgy**. Section B: Metallurgy. v.48. p339-346, 2012.

LUKAS, H. L.; FRIES, S. G.; SUNDMAN, B. Computational Thermodynamics: **The Calphad Method**. New York, United States: Cambridge University Press, 2006.

MURRAY J.L., Calculation of the Titanium-Aluminum Phase Diagram. **Metall. Trans**. v. 19. p. 243-247, 1988.

MUZYKA, D.R. in: The Superalloys, Wiley, NewYork,. C.T. Sims, W.C. Hagel (Eds.). p. 113, 1972.

NORBY, P.; Christensen, A.N. Preparation and structure of Al_3Ti . **Acta Chemica Scandinavica, Series A**. v. 40, p. 157-159, 1986.

NOWOTNY, H.N.; SCHOB, O.; BENESOVSKY, F. Die Kristallstruktur von Zr_2Al und Hf_2Al Monatshefte fuer Chemie. Chemical Monthly. v.92. p. 1301-1303, 1961.

Penaloza, A.; Houska C. R. Refinements on the X-ray intensities from Ti_3Al . **Anales del Congreso Nacional de Metalurgia**. v.3. p.54-59, 1983.

POETZSCHKE, M; SCHUBERT, K; Zum, A. Einiger zu T(4)-B(3) homologer und quasihomologer Systeme.II Die Systeme Titan-Aluminium, Zirkonium-Aluminium, Hafnium-Aluminium, Molybdaen-Aluminium, und einige ternaere Systeme. **Zeitschrift fuer Metallkunde**. V. 53. p. 548-561, 1962.

ROMANS, P.A.; PAASCHE, O.G.; KATO, H. The transformation temperature of hafnium. **Journal of the Less-Common Metals**. v. 8. p. 2013-2015, 1965.

SABEENA, M.; MURUGESAN, S.; Anees, P.; MOHANDAS, E.; VIJAYALAKSHMI, M. Crystal structure and bonding characteristics of transformation products of bcc beta in Ti-Mo alloys. **Journal of Alloys and Compounds**. v.705. p.769-781, 2017.

SCHUSTER, J. C.; Nowotny, Hans. Investigations of the ternary systems (Zr, Hf, Nb,Ta) -Al-C and studies on complex carbides. **Zeitschrift fuer Metallkunde**. v.6. p. 341-346, 1980.

SHIBATA, K; T. Sato, and G. Ohira: J. The solute distributions in dilute Al-Ti alloys during unidirectional solidification. **Journal of Crystal Growth**. v. 44. p. 435-445, 1978.

SHULL, R, D.; MCALISTER, A, J.; RENO, R. Proc. Fifth Internatl. Conf. on Titanium, G. Lfitjering, U. Zwicker, and W. Bunk, eds., Munich, Sept. 10-14, 1983. Spencer, P. J. Development of Thermodynamic Databases and Their Relevance for the Solution of Technical Problems. **Proceedings Materials Science and Technology**. v. 149. p. 411-422, 2018.

STRANDRIDGE, M. Aerospace Materials—Past, Present and Future, *Aerosp. Manuf. Des.* p.13: 2014.

W. Manchot and A. Leber: Z. Calculation of the titanium-aluminum phase diagram. **Metallurgical Transactions A**. v. 1950. p. 26-34, 1980.

WYCKOFF, R.W.G. Crystal structures I. **Manganese gamma**. v.1. p.7-83, 1963.